

Anexo A

Parte experimental

Técnicas e instrumentos

➤ *Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier*

Todos los espectros de FTIR se registraron en un espectrómetro Nicolet Avatar 380 o un espectrómetro Bruker Tensor 27 usando pastillas de KBr

➤ *Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y carbono (^1H -RMN y ^{13}C -RMN)*

Los espectros de RMN se realizaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV-400 que opera a 400 MHz para ^1H -RMN y 100 MHz para ^{13}C -RMN.

➤ *Cromatografía SEC*

La caracterización de los polímeros y azidas por SEC se realizó en un equipo Waters 2695 equipado con dos columnas conectadas en serie de Agilent Technologies, Mixed C y Mixed E, un detector de luz evaporativo (ELSD) Waters 2424 y un detector de absorción UV-Vis 2998 Photodiode Array. El eluyente utilizado fue THF de calidad HPLC, con un flujo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$

➤ *Análisis termogravimétrico*

Las medidas termogravimétricas se llevaron a cabo en un equipo TA Instruments Q5000 IR o en un equipo TA Instruments STD 2960 en cápsulas abiertas de platino con 1 a 5 mg de muestra. Las muestras se calentaron a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bajo atmósfera de nitrógeno hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y bajo atmósfera de aire hasta $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

➤ *Calorimetría diferencial de barrido*

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se registró en un equipo Q-20 de TA Instruments en el caso de los compuestos de bajo peso molecular (azidas) o en un equipo Q-2000 de TA Instruments en el caso de los compuestos de alto peso molecular (polímeros), utilizando en ambos casos cápsulas cerradas herméticamente de aluminio con aproximadamente 3 mg de muestra. El programa seguido son 3 ciclos de calentamiento – enfriamiento a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bajo atmósfera de nitrógeno.

➤ *Microscopía óptica de luz polarizada*

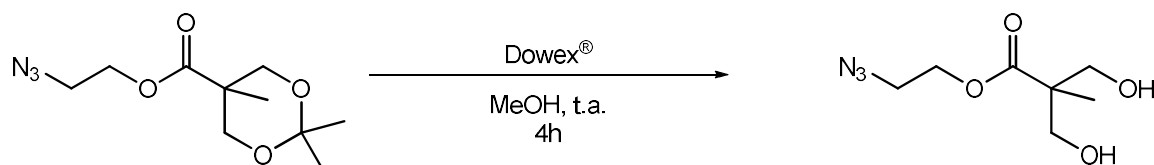
Los estudios de microscopía se llevaron a cabo en un microscopio Olympus BH-2 equipado con luz polarizada, una cámara accesoria Olympus DP-12 y una platina que permite regular la temperatura LINKAM THM600 conectada a un controlador LINKAM TMS91.

➤ *Espectroscopía de absorción UV-Vis*

Los espectros de absorción UV-Vis se registraron en un espectrómetro ATI-Univam UV4-200, tanto en disolución a una concentración de $1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$, utilizando THF de calidad espectroscópica como disolvente, como en película.

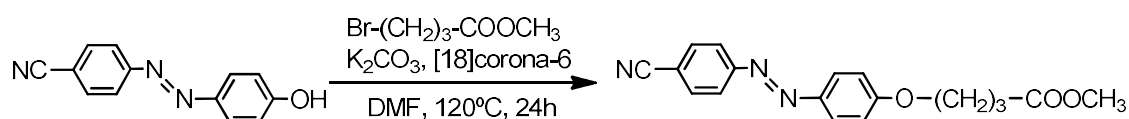
Síntesis y caracterización

Síntesis y caracterización de 2,2-bis(hidroximetil)propionato de 2-azidoetilo (**3**)



Sobre una disolución de 2,2,5-trimetil-1,3-dioxano-5-carboxilato de 2-azidoetilo (5,000 g, 20,55 mmol) en metanol (400 mL) se añade la resina de intercambio iónico ácida DOWEX[®]-50W-S2 (5,000 g) y se agita durante 4 h a temperatura ambiente. La resina se elimina por filtración lavando con metanol y el filtrado se evapora a sequedad para dar el diol **3** como un aceite amarillento (4,055g, cuantitativa). FTIR (NaCl, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3415 (O-H), 2107 (N_3), 1727 (C=O), 1285, 1043 (C-O). RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 4.33 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 3.91 (d, $J = 11.2$ Hz, 2H), 3.73 (d, $J = 11.2$ Hz, 2H), 3.51 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.29 (s ancho, 2 H), 1.10 (s, 3H).

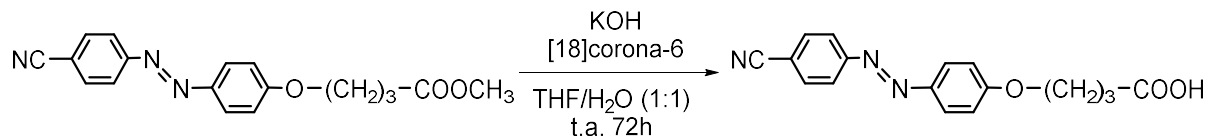
Síntesis y caracterización de 4-ciano-4'-(3-metoxycarbonil-1-propiloxi)azobenceno (**5**)



Sobre una dispersión de 4-ciano-4'-oxiazobenceno (**4**) (3.210 g, 14.40 mmol), [18]-corona-6 (0.160 g, 0.605 mmol) y K_2CO_3 (3.040 g, 22.03 mmol) en DMF (10 mL) a 120 °C se añade una disolución del 3-bromopropanoato de metilo (2.000 g, 11.11 mmol) en DMF (12 mL). La reacción se agita durante 24 h y transcurrido ese tiempo se adiciona agua destilada (200 mL). La mezcla resultante se extrae con diclorometano (3x100 mL), las fases orgánicas se lavan con agua destilada (200 mL) y con disolución saturada de NaCl (200 mL), se secan sobre MgSO_4 anhidro y se evaporan a sequedad. El sólido resultante se evapora a sequedad en rotavapor y se purifica mediante una cromatografía en columna usando diclorometano como eluyente ($R_f = 0.59$) y posterior recristalización en etanol, para dar el ester metílico **5** en forma de cristales naranjas (1.23 g, 27% rendimiento) FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$ st), 1732 (C=O st), 1600, 1499 (C-C Ar st), 1401 ($\text{N}=\text{N}$ st), 1211, 1141 (C-O). RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 7.97 – 7.90 (m, 4H), 7.83 – 7.76 (m, 2H), 7.05 – 6.97 (m, 2H), 4.12 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 3.71 (s, 3H), 2.57 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.21 – 2.12 (m, 2H). RMN ^{13}C [100

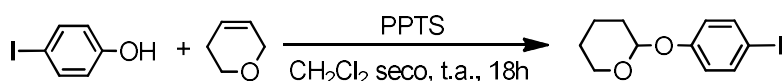
MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 173.65, 159.47, 154.90, 146.99, 133.31, 125.61, 123.23, 118.80, 115.01, 113.34, 67.27, 51.87, 30.53, 24.62.

Síntesis y caracterización de 4-ciano-4'-(3-carboxi-1-propiloxi)azobenceno (6)



Sobre una disolución del éster metílico **5** (0.600 g, 1.9 mmol) y [18]corona-6 (0.06 g, 0.22 mmol) en THF (10 mL) se adiciona una disolución de KOH (1.600 g, 28.51 mmol) en agua (10 mL). La reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 h siguiendo su evolución por CCF utilizando hexano/acetato de etilo (4:1) como eluyente (R_f = 0.05). Transcurrido ese tiempo la mezcla se enfría y se neutraliza con HCl (35% m/m) hasta pH = 3. El sólido naranja que se forma se filtra, se lava con agua destilada y se purifica por recristalización en etanol para dar el ácido carboxílico **6** en forma de cristales naranjas (0.540 g, 93% rendimiento). FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3227 (O-H *st*), 2237 (C $\equiv$ N *st*), 1742 (C=O *st*), 1599, 1500 (C-C Ar *st*), 1419 (N=N *st*), 1251, 1112 (C-O *st*). RMN ¹H [400 MHz, DMSO, δ (ppm)]: 8.19 – 8.00 (m, 2H), 8.00 – 7.88 (m, 4H), 7.20 – 7.07 (m, 2H), 4.12 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.41 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.04 – 1.93 (m, 2H). RMN ¹³C [100 MHz, DMSO, δ (ppm)]: 174.05, 162.26, 154.16, 146.11, 133.76, 125.31, 122.90, 118.53, 115.23, 112.54, 67.79, 39.52, 30.03, 24.12.

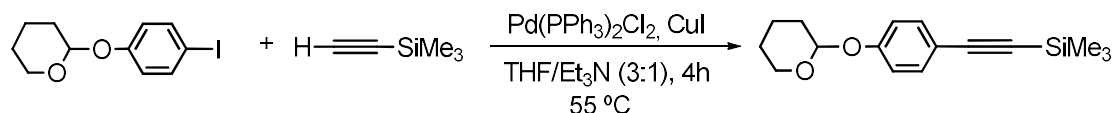
Síntesis y caracterización de 2-(4-yodofenoxi)tetrahidropirano (7)



Sobre una disolución de 4-yodofenol (10.000 g, 58.15 mmol) y dihidropirano (14.670 g, 174.46 mmol) en diclorometano seco (150 mL) se añade PPTS (2.92 g, 11.63 mmol) y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 18 h, siguiendo la reacción por CCF utilizando hexano/acetato de etilo (6:4) como eluyente. A continuación se añade éter etílico (150 mL) y se lava con agua destilada saturada al 50% con NaCl (3x75 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se evapora a sequedad, obteniendo el halogenuro de arilo **7** como un líquido viscoso que precipita en EtOH dando lugar a cristales blancos. (m = 14.25 g, cuantitativo). FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2940 (Csp³ - H), 1580, 1480, 1230 (C-O *st*), 641 (C-I). RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 7.58 – 7.48 (m, 2H), 6.87 – 6.79 (m, 2H), 5.37 (t, J = 2.9 Hz, 1H), 3.93 – 3.79 (m, 1H), 3.63 – 3.55 (m, 1H), 2.07 – 1.92 (m, 1H), 1.89 – 1.81

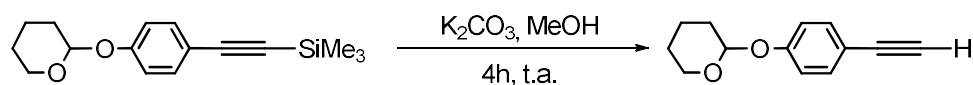
(m, 2H), 1.75 – 1.52 (m, 3H). RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 157.07, 138.32, 118.99, 194.47, 84.07, 77.76, 62.12, 30.36, 25.26, 18.75

Síntesis y caracterización de 2-(4-trimetilsililetinil-fenoxi)-tetrahidropirano (8)



En un matraz Schlenck, previamente flameado, se añade el yoduro de arilo **7** (5.000 g, 16.44 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.230 g, 0.325 mmol) y CuI (0.320 g, 0.650 mmol) bajo atmósfera inerte. Posteriormente se añade TFH/ Et_3N (3:1) (50 mL), ambos secos y desoxigenados, y trimetilsililacetileno (2.440 g, 24.66 mmol), se realizan tres ciclos de vacío-argón y la mezcla se agita durante 4 h a 55°C. La mezcla se evapora a sequedad, se disuelve en hexano (100 mL) y se lava con agua destilada (3x100 mL), secando la fase orgánica sobre MgSO_4 . El sólido obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando hexano/acetato de etilo (9:1) como eluyente, obteniéndose el silano **8** como un aceite amarillento que cristaliza a temperatura ambiente. (m = 3.78 g, 84%). FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2940 ($\text{Csp}^3\text{-H st}$), 2160 ($\text{C}\equiv\text{C st}$), 1201 (C-O-C st asim), 109 (C-O-C st sim), 1239 (Si-CH_3), 1106 (C-O st), 834, 755 (Si-C st). RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 7.42 – 7.37 (m, 2H), 7.00 – 6.93 (m, 2H), 5.41 (t, $J = 3.1$ Hz, 1H), 3.91 – 3.81 (m, 1H), 3.64 – 3.55 (m, 1H), 2.07 – 1.92 (m, 1H), 1.89 – 1.81 (m, 2H), 1.75 – 1.52 (m, 3H). RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 157.35, 133.45, 116.32, 116.23, 105.35, 96.30, 92.57, 62.09, 30.35, 25.25, 18.76, 0.17.

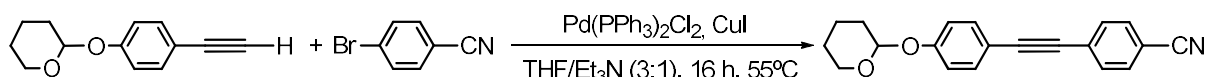
Síntesis y caracterización de 2-(4-etinil-fenoxi)-tetrahidropirano (9)



Una dispersión del silano **8** (2.100 g, 7.652 mmol) y K_2CO_3 (0.423 g, 3.060 mmol) en metanol (70 mL) se deja agita a temperatura ambiente durante 4 h, observándose la desaparición del sólido inicial. Se evapora el disolvente a sequedad y el sólido obtenido se disuelve en hexano (150 mL), se lava con agua destilada (150 mL) y una disolución saturada de NaCl (150 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 y se evapora a sequedad, obteniéndose el alquino **9** como un aceite amarillento que cristaliza a temperatura ambiente. (m = 2.65 g, cuantitativo). FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3280 (Csp-H st), 2940 ($\text{Csp}^3\text{-H st}$), 2160 ($\text{C}\equiv\text{C st}$), 1660, 1510 (C-C Ar st), 1240 (C-O-C st asim), 837 (C-O-C st sim). RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 7.46 – 7.37 (m, 2H), 7.03 – 6.95 (m, 2H), 5.43 (t, $J = 3.1$ Hz, 1H),

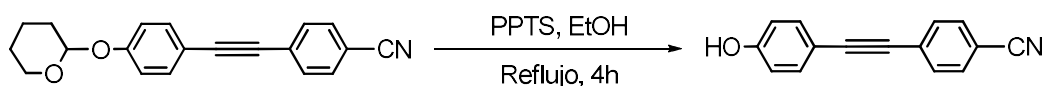
3.91 – 3.81 (m, 1H), 3.64 – 3.55 (m, 1H), 3.00 (s, 1H), 2.07 – 1.92 (m, 1H), 1.89 – 1.81 (m, 2H), 1.75 – 1.52 (m, 3H). RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 157.55, 133.61, 116.45, 115.10, 83.82, 75.97, 62.16, 30.35, 25.25, 18.76

Síntesis y caracterización de 4-ciano-4'-tetrahidropiraniloxi-tolano (10)



En un matraz Schlenk, previamente flameado, se añade el alquino **9** (2.450 g, 12.05 mmol), 4-bromobencenonitrilo (3.290 g, 18.07 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.168 g, 0.241 mmol) y CuI (0.0915 g, 0.482 mmol) y se realizan 3 ciclos vacío-argón. Posteriormente, manteniendo la atmósfera de argón, se añade THF/ Et_3N (3:1) (50 mL), ambos secos y desoxigenados, y se realizan de nuevo tres ciclos vacío-argón. La disolución se deja reaccionar durante 18 h a 55° C. La mezcla se evapora a sequedad, se disuelve en dietil éter (150 mL), se filtra sobre Celite® y se lava con agua destilada (2x150 mL), secando la fase orgánica sobre MgSO_4 . La fase orgánica se evapora a sequedad y el sólido resultante se purifica mediante cromatografía en columna utilizando hexano/acetato de etilo (9:1) como eluyente, obteniéndose el tolano **10** como un sólido blanco. (m = 1.57 g, 52% rendimiento). FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$ st), 2160 ($\text{C}\equiv\text{C}$ st), 1660, 1510 ($\text{C}-\text{C}$ Ar st), 1245 ($\text{C}-\text{O}$ st asim), 1115 ($\text{C}-\text{O}$ sim). RMN ^1H [400 MHz, DMSO, δ (ppm)]: 7.91 – 7.84 (m, 2H), 7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.56 – 7.48 (m, 2H), 7.11 – 7.05 (m, 2H), 5.54 (t, $J = 2.9$ Hz, 1H), 3.78 – 3.69 (m, 1H), 3.61 – 3.53 (m, 1H), 1.94 – 1.69 (m, 3H), 1.67 – 1.47 (m, 3H). RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 157.39, 133.20, 132.55, 131.92, 127.56, 118.49, 116.71, 114.16, 110.57, 95.66, 93.66, 61.66, 29.68, 24.59, 18.50.

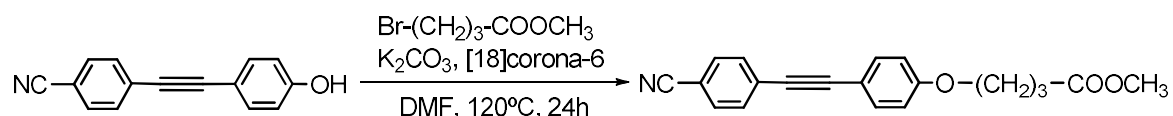
11 Síntesis y caracterización de 4-ciano-4'-oxi-tolano (11)



Sobre una dispersión del tolano **10** (1.800 g, 5.93 mmol) en etanol (300 mL) se añade p-toluensulfonato de piridinio (1.820 g, 7.24 mmol) y se deja reaccionar a temperatura de reflujo durante 4h. La mezcla de reacción se evapora a sequedad, se disuelve el sólido resultante en diclorometano (100 mL) y se lava con agua destilada (2x100 mL) y con una disolución saturada de NaCl (100 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se evapora a sequedad, obteniéndose el tolano **11** como un sólido blanco (1.045 g, 78%

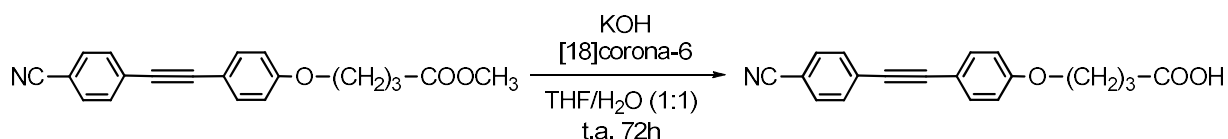
rendimiento). FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3332 (O-H *st*), 3083 ($\equiv\text{C-H}$ *st*), 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$ *st*), 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$ *st*), 1594, 1511 (C-C Ar *st*), 1279 (C-O *st asim*), 1206 (C-O *st sim*). RMN ^1H [400 MHz, DMSO, δ (ppm)]: 10.06 (s, 3H), 7.89 – 7.82 (m, 2H), 7.70 – 7.63 (m, 2H), 7.46 – 7.39 (m, 2H), 6.86 – 6.79 (m, 2H). RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 158.74, 133.45, 132.54, 131.78, 118.55, 115.89, 111.53, 110.29, 94.43, 86.33.

Síntesis y caracterización de 4-ciano-4'-(3-metoxycarbonil-1-propiloxi)tolano (12)



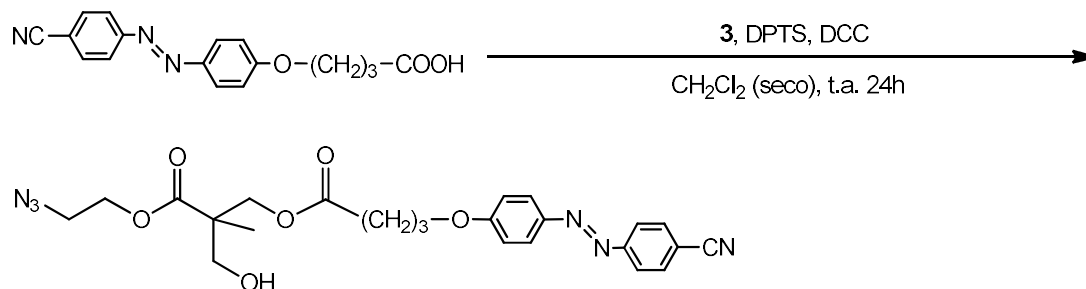
El tolano **12** se obtiene a partir del compuesto **11** y 3-bromopropanoato de metilo mediante un procedimiento análogo al descrito para el ester metílico **5**. La purificación se lleva a cabo mediante cromatografía en columna usando diclorometano como eluyente ($R_f = 0.55$) y una recristalización en etanol (65% rendimiento). FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2221 ($\text{C}\equiv\text{C}$ *st*), 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$ *st*), 1700 (C=O *st*), 1590 (C-C Ar *st*), 1510, 1130 (C-O *st*). (RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 7.65 – 7.54 (m, 4H), 7.51 – 7.43 (m, 2H), 6.90 – 6.84 (m, 2H), 4.08 – 3.99 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 3.70 (s, 3H), 2.58 – 2.50 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.18 – 2.07 (m, 2H). RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 173.65, 159.65, 133.49, 132.14, 131.97, 128.76, 118.76, 114.79, 114.44, 111.17, 94.22, 86.88, 66.93, 51.82, 30.57, 24.64.

Síntesis y caracterización de 4-ciano-4'-(3-carboxi-1-propiloxi)tolano (13)



El ácido carboxílico **13** se obtiene por hidrólisis del éster metílico **12** siguiendo un procedimiento análogo descrito para la síntesis del ácido carboxílico **6** ($R_f = 0.05$ en hexano/acetato de etilo (4:1)) (95% rendimiento). RMN ^1H [400 MHz, DMSO, δ (ppm)]: 7.92 – 7.78 (m, 2H), 7.74 – 7.61 (m, 2H), 7.57 – 7.45 (m, 2H), 7.04 – 6.92 (m, 2H), 4.10 – 3.95 (s, 2H), 2.43 – 2.42 (s, 2H), 2.02 – 1.85 (s, 2H). RMN ^{13}C [100 MHz, DMSO, δ (ppm)]: 174.28, 159.59, 133.48, 132.65, 132.00, 127.77, 118.70, 115.10, 113.28, 110.62, 93.95, 86.97, 66.95, 30.19, 24.28.

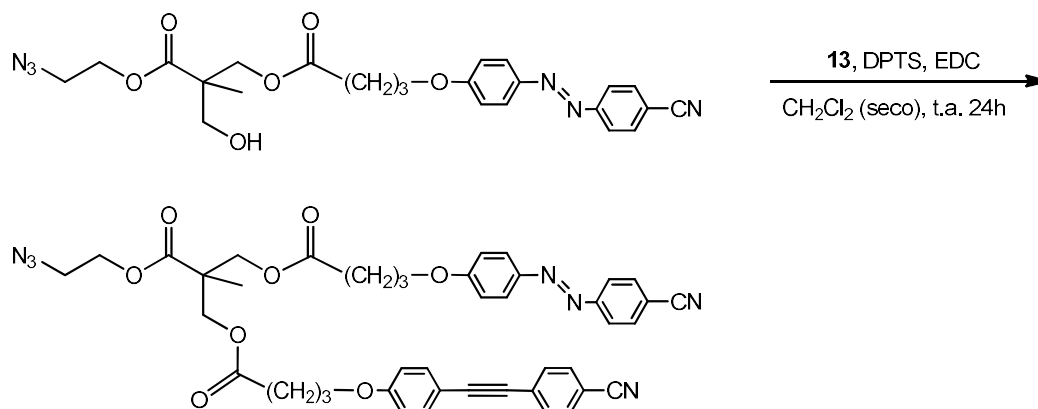
Síntesis y caracterización de 2-(metilen(4-(4-cianofenil-(4'-diazil)feniloxi)propil-1-carboxi))-2'-hidroximetil-propionato de 2-azidoetilo (14)



Una disolución del diol **3** (0.795 g, 3.912 mmol), el ácido carboxílico **6** (1.000 g, 3.236 mmol) y DPTS (0.190 g, 0.645 mmol) en diclorometano seco (15 mL) se enfría con un baño de hielo y sal bajo atmósfera inerte durante 20 min. A continuación se añade, gota a gota, una dispersión de DDC (0.807 g, 3.912 mmol) en diclorometano seco (20 mL) y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 24 h siguiendo la reacción por CCF, utilizando diclorometano/acetato de etilo (9:1) como eluyente ($R_f = 0.20$). Al cabo de ese tiempo, se filtra la mezcla de reacción y se evapora a sequedad. El residuo sólido resultante se purifica mediante cromatografía en columna utilizando un gradiente de elución desde diclorometano/acetato de etilo (9:1) a diclorometano/acetato de etilo (7:3), obteniéndose la azida **14** como un sólido naranja ($m = 0.650$ g, 40% rendimiento). FTIR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2220 (C=N *st*), 2110 (N₃ *st*), 1730 (C=O *st*), 1625, 1579 (C-C Ar *st*), 1498 (N=N *st*), 1245 (C-O *st asim*), 1139 (C-O *st sim*). RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 7.97 – 7.90 (m, 4H), 7.82 – 7.76 (m, 2H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 4.41 – 4.35 (m, 1H), 4.32 – 4.26 (m, 3H), 4.13 – 4.08 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 3.71 (m, 1H) 3.51 – 3.44 (m, 2H), 2.62 – 2.54 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.21 – 2.11 (m, 2H), 1.96 – 1.88 (m, 2H), 1.25 (s, 3H). RMN ¹³C [100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 174.12, 173.24, 162.38, 154.89, 147.03, 133.30, 125.60, 123.23, 118.18, 115.00, 113.34, 67.15, 65.95, 65.11, 63.72, 48.89, 49.59, 48.54, 33.84, 30.64, 25.65, 24.97, 24.56, 17.56.

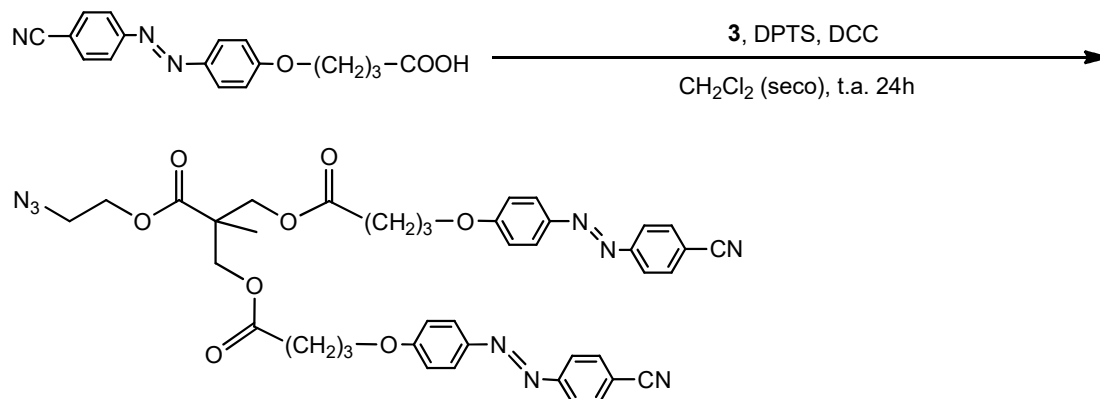
Síntesis y caracterización de 2(metilen(4-(4-cianofenil-(4-diazil)feniloxi)propil-1-carboxi))-2'(metilen(4-(4-ciano-4'-oxitolano)propil-1-carboxi))propionato de 2-azidoetilo

(**N₃-AZO/TOL**)



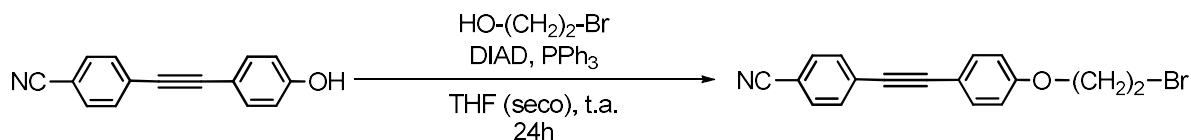
Una disolución de la azida **14** (0.250 g, 0.506 mmol), el ácido carboxílico **13** (0.200 g, 0.658 mmol) y DPTS (0.076 g, 0.256 mmol) en diclorometano seco (20 mL) se enfría en baño de hielo y sal bajo atmósfera inerte durante 20 min. A continuación se añade gota a gota una suspensión de EDC (0.126 g, 0.657 mmol) en diclorometano seco (10 mL). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 h, siguiendo su evolución por CCF, utilizando diclorometano/acetato de etilo (8:2) como eluyente ($R_f = 0.60$). Al cabo de ese tiempo, se diluye en diclorometano, se lava con agua destilada y una disolución saturada de NaCl, se seca sobre $MgSO_4$ anhidro y se evapora a sequedad. El sólido obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando como eluyente hexano/acetato de etilo (8:2), obteniéndose la azida **N₃-AZO/TOL** como un sólido naranja (0.293 g, 75% rendimiento). FTIR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 2220 (C $\equiv$ N *st*), 2108 (N₃ *st*), 1737 (C=O *st*), 1598, 1514 (C-C Ar *st*), 1471 (N=N *st*), 1249 (C-O *st asim*), 1137 (C-O *st sim*). RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 7.96 – 7.87 (m, 4H), 7.82 – 7.76 (m, 2H), 7.64 – 7.52 (m, 4H), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.04 – 6.97 (m, 2H), 6.89 – 6.84 (m, 2H), 4.34 – 4.22 (m, 6H, varias señales), 4.12 – 4.05 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 4.03 – 3.98 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 3.49 – 3.41 (m, 2H), 2.60 – 2.49 (m, 4H), 2.19 – 2.06 (m, 4H), 1.29 (s, 3H). RMN ¹³C [100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 172.63, 172.60, 172.58, 162.38, 159.58, 154.85, 147.00, 133.49, 133.29, 132.14, 131.97, 128.70, 158.58, 123.21, 118.76, 118.74, 114.99, 114.77, 114.51, 113.36, 111.19, 94.14, 86.92, 67.13, 66.79, 65.46, 65.42, 63.95, 49.79, 46.59, 30.59, 30.56, 24.53, 24.52, 17.88.

Síntesis y caracterización de 2,2-bis(metilen(4-(4-cianofenil-(4-diazil)feniloxi)propil-1-carboxi))propionato de 2-azidoetilo (N₃-AZO/AZO)



La azida **N₃-AZO/AZO** se obtiene siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la azida **14**, usando una proporción molar entre el ácido carboxílico **6** y el diol **3** de 2.5:1. La purificación se lleva a cabo mediante cromatografía en columna usando diclorometano/acetato de etilo (9:1) como eluyente ($R_f = 0.73$) (75% rendimiento). FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2220 (C≡N *st*), 2106 (N₃ *st*), 1733 (C=O *st*), 1598, 1496 (C-C Ar *st*), 1450 (N=N *st*), 1253 (C-O *st asim*), 1139 (C-O *st sim*). RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 7.97 – 7.88 (m, 8H), 7.82 – 7.74 (m, 4H), 7.04 – 6.97 (m, 4H), 4.35 – 4.24 (m, 6H), 4.12 – 4.05 (m, 4H), 3.48 – 4.43 (m, 2H), 2.60 - 2.53 (t, $J = 6.2$ Hz, 4H), 2.18 - 2.09 (m, 4H), 1.29 (s, 3H). RMN ¹³C [100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 172.60, 162.38, 154.85, 147.00, 133.30, 125.59, 123.23, 118.77, 114.99, 113.37, 67.72, 65.45, 63.98, 49.79, 46.60, 30.57, 24.52, 17.90.

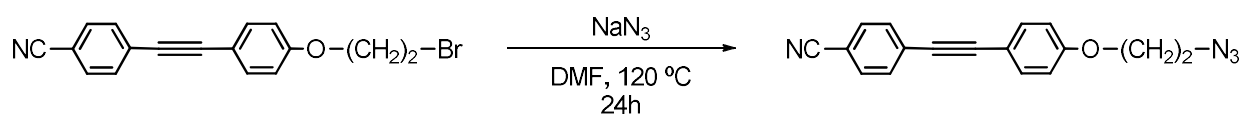
Síntesis y caracterización de 4-ciano-4'-(2-bromo-1-etiloxi)tolano (15)



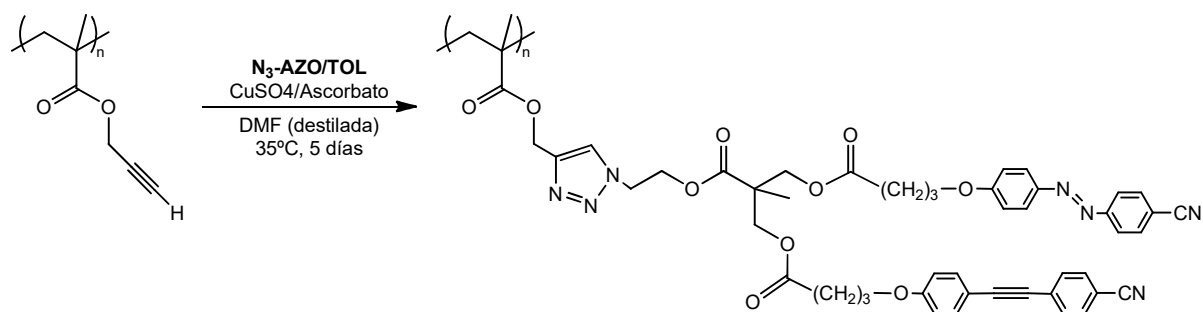
Una disolución del tolano **11** (0.800 g, 3.6489 mmol), 2-bromoetanol (0.456 g, 3.6489 mmol) y DIAD (0.828 g, 3.6489 mmol) en THF seco (5 mL) bajo atmósfera inerte se enfría con un baño de hielo y sal. A continuación se añade, gota a gota, trifenilfosfina (1.074 g, 3.6489 mmol) y se deja reaccionar durante 24 h. Transcurrido ese tiempo, el disolvente se evapora y el residuo sólido se disuelve en hexano/acetato de etilo (7:3) (100 mL), eliminando la

fracción insoluble por filtración. El filtrado se lava con disolución saturada de NaHCO_3 (2x100 mL) y disolución saturada de NaCl (300 mL) y se seca sobre MgSO_4 anhidro. La disolución se evapora a sequedad y el sólido resultante se purifica mediante cromatografía en columna utilizando hexano/acetato de etilo (9:1) como eluyente ($R_f = 0.38$), obteniéndose el compuesto **15** como un sólido blanco (0.842 g, 71% rendimiento). RMN ^1H [400 MHz, DMSO, δ (ppm)]: 7.74 – 7.53 (m, 4H), 7.53 – 7.45 (m, 2H), 6.97 – 6.84 (m, 2H), 4.32 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 3.66 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H). RMN ^{13}C [100 MHz, DMSO, δ (ppm)]: 158.76, 133.50, 132.56, 131.92, 118.49, 115.16, 110.56, 109.52, 93.60, 86.97, 67.90, 31.23.

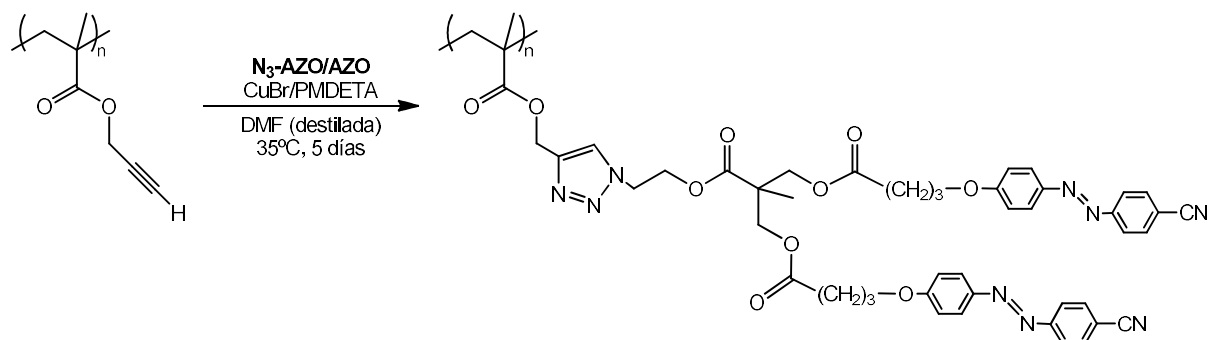
*Síntesis y caracterización de 4-ciano-4'-(2-azido-1-etoxi)tolano (**N₃-TOL**)*



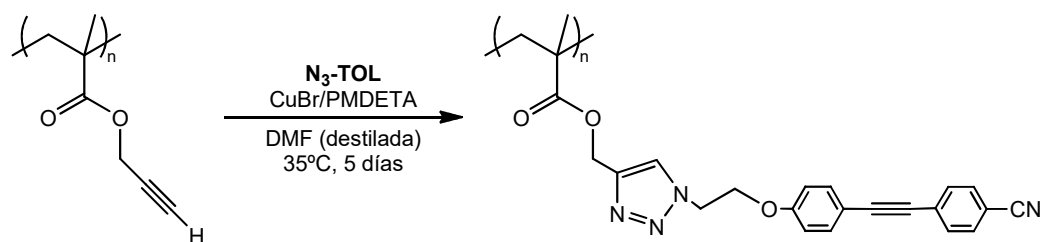
Una dispersión del bromuro **15** (0.220 g, 0.664 mmol) y NaN_3 (129.7, 1.993 mmol) en DMF (5 mL) se calienta a 120 °C y se agita durante 24 h. Al cabo de este tiempo, la mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se añade agua destilada (50 mL) y se extrae con hexano/acetato de etilo (1:1) (3x50 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavan con agua destilada (2x100 mL) y disolución saturada de NaCl (100 mL), se secan sobre MgSO_4 anhidro y se evaporan a sequedad, obteniéndose la azida **N₃-TOL** como un sólido blanco (0.180 g, 94% rendimiento). FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2228 ($\text{C}\equiv\text{C}$ *st*), 2212 ($\text{C}\equiv\text{N}$ *st*), 2092 (N_3 *st*), 1597, 1515 ($\text{C}-\text{C}$ *Ar st*), 1252 ($\text{C}-\text{O}$ *st asim*), 1060 ($\text{C}-\text{O}$ *st asim*). RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 7.77 – 7.70 (m, 2H), 7.69 – 7.63 (m, 2H), 7.48 – 7.41 (m, 2H), 7.01 – 6.93 (m, 2H), 4.22 – 4.16 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 3.67 – 3.61 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H). RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 159.00, 133.57, 132.16, 132.02, 128.65, 118.74, 115.17, 114.89, 111.27, 93.93, 87.8, 77.48, 77.36, 77.16, 76.84, 67.17, 50.21.

Síntesis y caracterización de P-AZO/TOL

En un matraz Schlenk previamente flameado, se añade la azida **N₃-AZO/TOL** (0.293 g, 0.376 mmol), PPMA (0.023 g, 0.188 mmol), CuSO₄ (0.014 g, 0.056 mmol) y ascorbato de sodio (0.022 g, 0.113 mmol) bajo atmósfera inerte. Se adiciona DMF destilada y desoxigenada (3 mL), se realizan 5 ciclos de vacío-argón y la mezcla se agita a 35 °C durante 4 días. Transcurrido ese tiempo, se diluye con THF, se filtra sobre un lecho de alúmina neutra lavando con abundante THF y la disolución obtenida se evapora en el rotavapor hasta casi sequedad, tras lo cual se precipita en MeOH frío. El sólido precipitado se aísla por centrifugación y se disuelve en la mínima cantidad posible de THF. La disolución resultante se purifica mediante SEC preparativa utilizando Bio-Beads® X-1 como fase estacionaria y THF como eluyente. Finalmente, el disolvente se evapora en el rotavapor, el residuo se disuelve en la mínima cantidad de THF posible y se precipita en hexano frío para obtener el polímero **P-AZO/TOL** como un polvo naranja. FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2223 (C≡N), 2173 (C≡C), 1733 (C=O), 1597, 1504 (C-C Ar *st*), 1469 (N=N *st*), 1251 (C-O *st asim*), 1137 (C-O *st sim*). RMN ¹H [400 MHz, CD₂Cl₂, δ (ppm)]: 8.03 – 7.89, 7.88 – 7.77, 7.76 – 7.64, 7.61 – 7.43, 7.40 – 7.31, 7.00 – 6.86, 6.83 – 6.72, 5.18 – 4.94, 4.76 – 4.62, 4.61 – 4.43, 4.29 – 4.07, 4.02 – 3.82, 2.51 – 2.35, 2.08 – 1.90, 1.65 – 1.54, 1.21 – 1.09, 0.99 – 0.38.

Síntesis y caracterización de P-AZO/AZO

En un matraz Schlenck previamente flameado se añade la azida **N₃-AZO/AZO** (0.350 g, 0.445 mmol), PPMA (27.6 mg, 0.222 mmol) y CuBr (3.156 mg, 0.022 mmol) bajo atmósfera inerte. Finalmente se adiciona PMDETA (4.59 uL, 0.022 mmol), DMF destilada y desoxigenada (3 mL), se realizan 5 ciclos de vacío-argón y la mezcla se agita a 35 °C durante 5 días. El tratamiento de reacción es análogo al descrito para el polímero **P-AZO/AZO**. FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2227 (C=N *st*), 1730 (C=O *st*), 1599, 1499 (C-C Ar *st*), 1469 (N=N *st*), 1250 (C=O *st asim*), 1140 (C=O *st sim*). RMN ¹H [400 MHz, CD₂Cl₂, δ (ppm)]: 8.04 – 7.40, 7.00 – 6.78, 5.23 – 4.93, 4.78 – 4.40, 4.32 – 4.07, 4.05 – 3.82, 2.57 – 2.34, 2.10 – 1.89, 1.35 – 1.20, 1.20 – 1.08, 0.98 – 0.52.

Síntesis y caracterización de P-TOL

El polímero **P-TOL** se obtiene a partir de la azida **N₃-TOL** y PPMA mediante un procedimiento análogo al descrito para el polímero **P-AZO/AZO**. FTIR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2215 (C≡N *st*), 2166 (C≡C *st*), 1731 (C=O *st*), 1597, 1514 (C-C Ar *st*), 1245 (C-O *st asim*), 1137 (C-O *st sim*). RMN ¹H [400 MHz, CD₂Cl₂, δ (ppm)]: 8.14 – 7.82, 7.65 – 7.32, 6.91 – 6.73, 5.20 – 4.93, 4.84 – 4.61, 4.45 – 4.20, 1.35 – 1.15, 0.94 – 0.52.

Anexo B

^1H -RMN, ^{13}C -RMN, FTIR

2,2-bis(hidroximetil)propionato de 2-azidoetilo

Figura B1: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

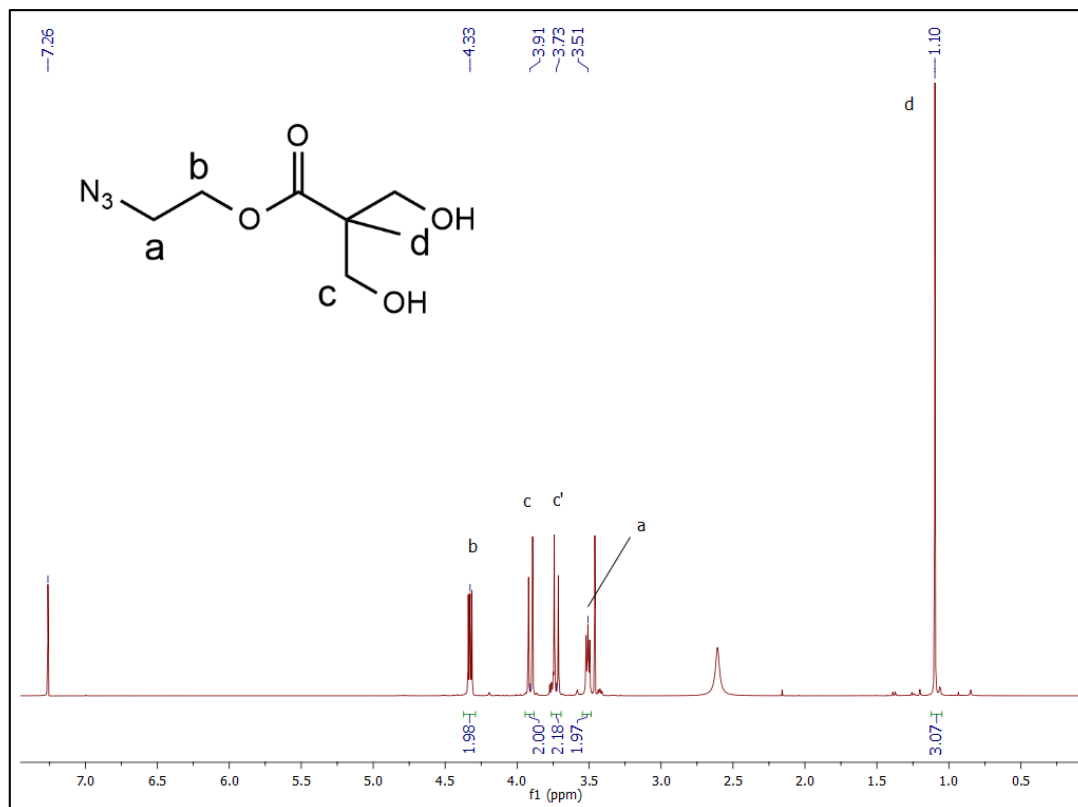
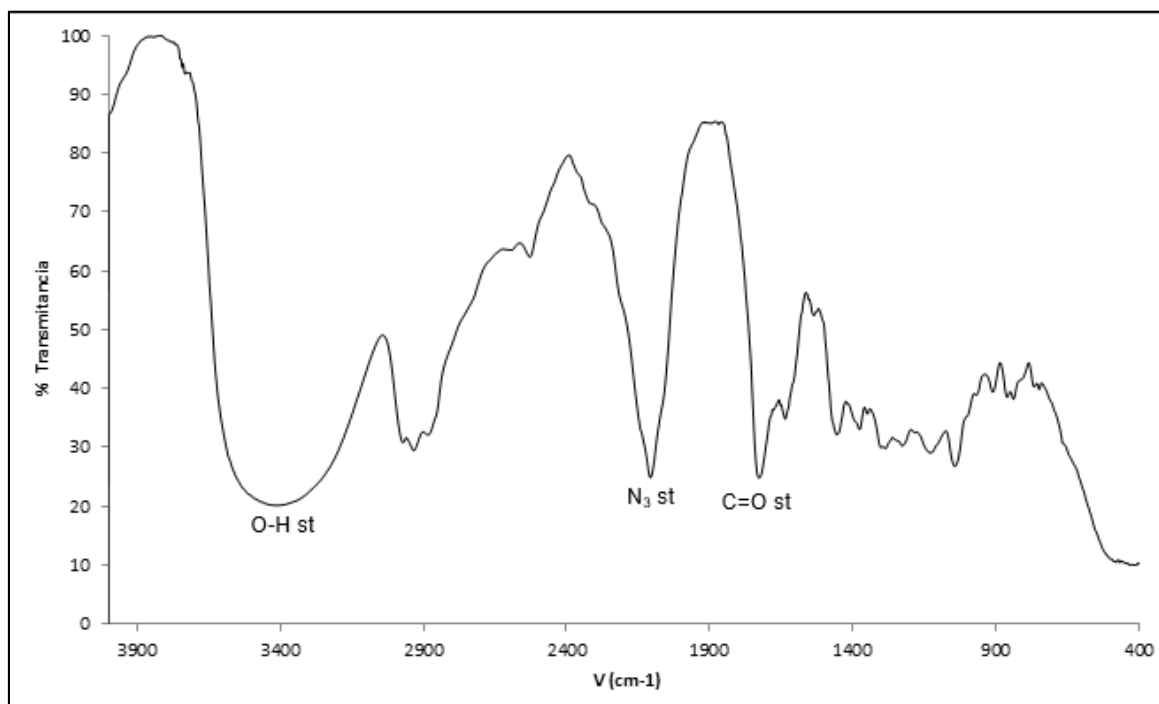


Figura B2: FTIR (KBr)



4-ciano-4'-(3-metoxycarbonil-1-propiloxi)azobenceno

Figura B3: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

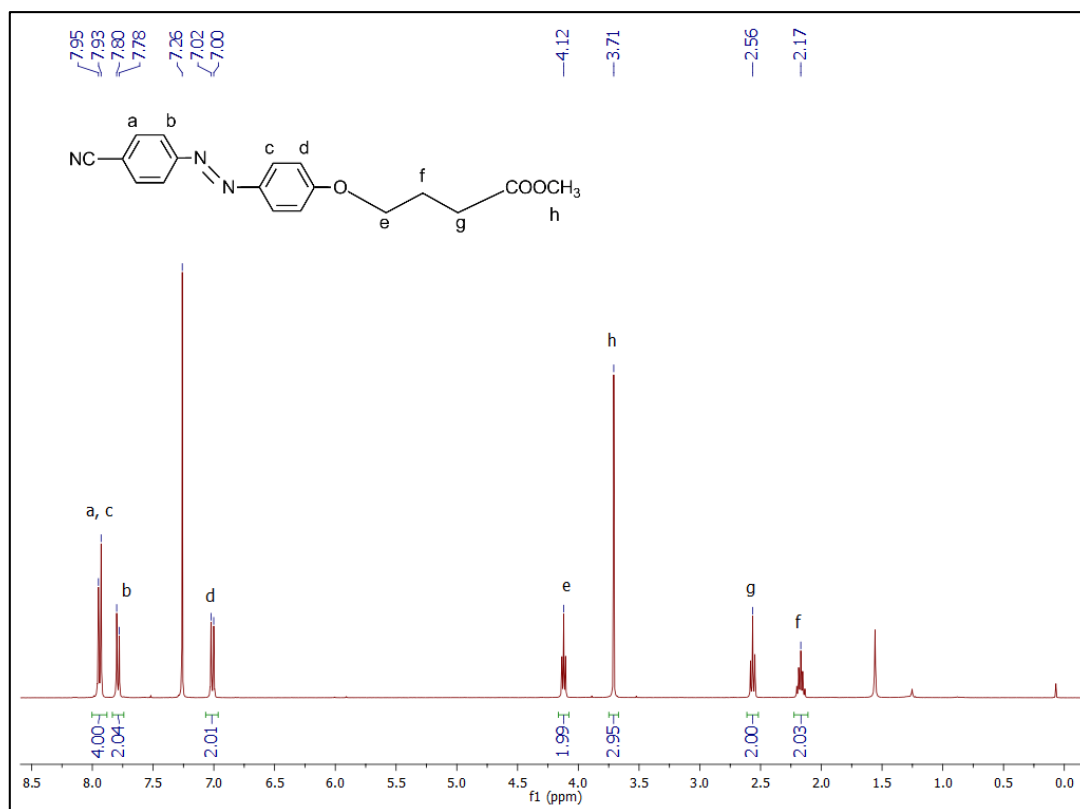


Figura B4: ^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

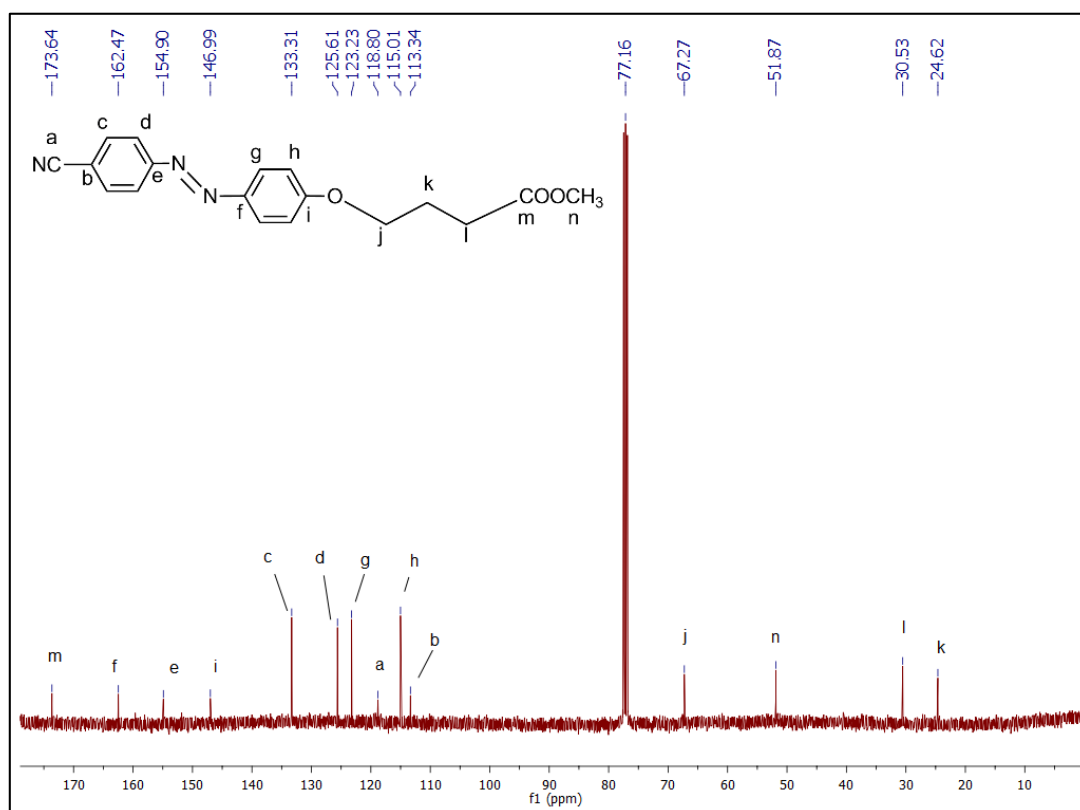
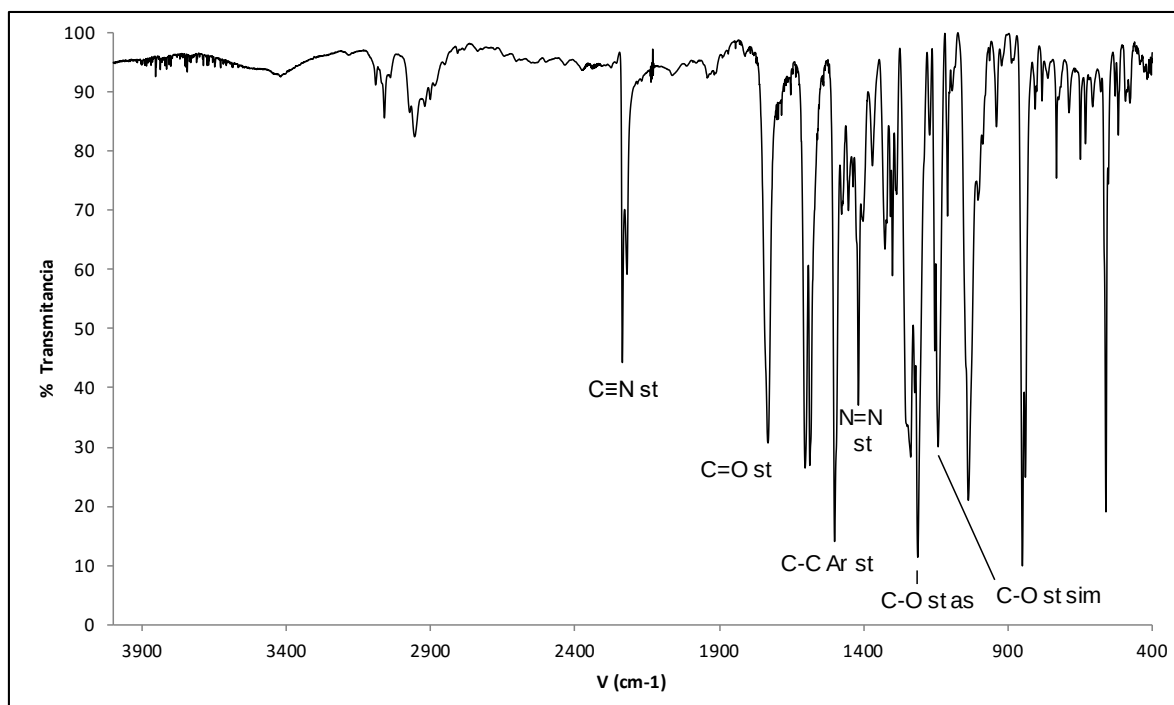


Figura B5: FTIR (KBr)



4-ciano-4'-(3-carboxi-1-propiloxi)azobenceno

Figura B6: ^1H -RMN (400 MHz, DMSO, δ (ppm))

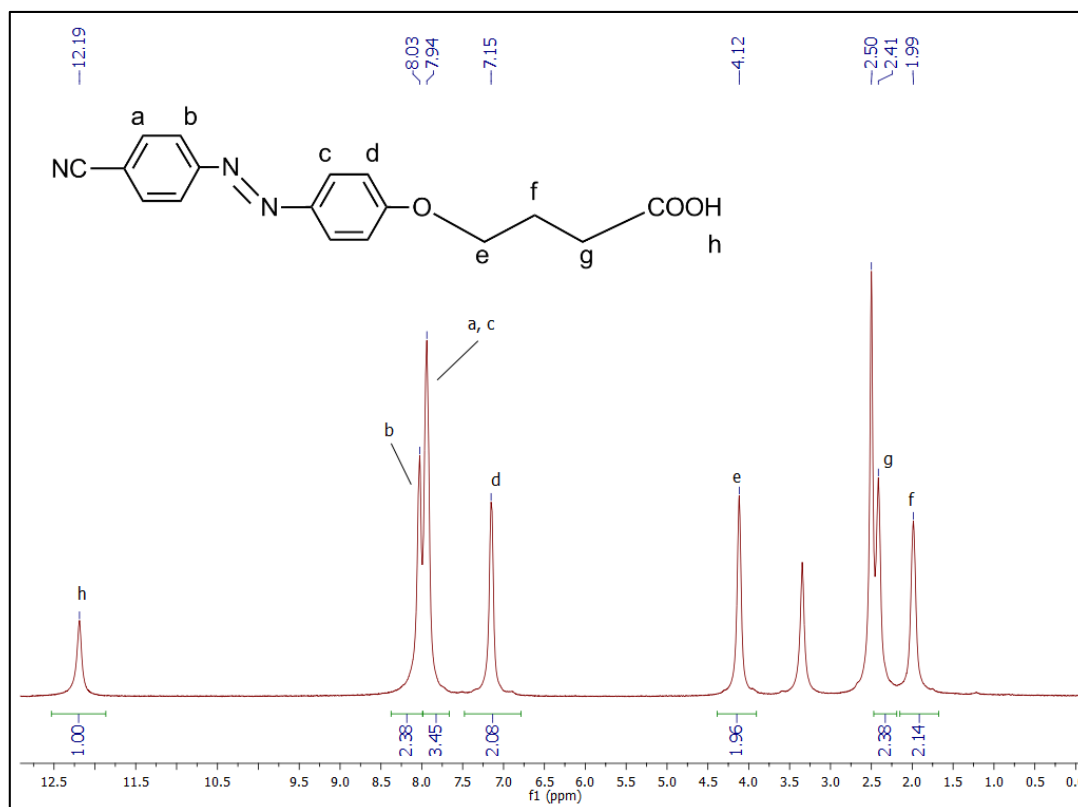


Figura B7: ^{13}C -RMN (100 MHz, DMSO, δ (ppm))

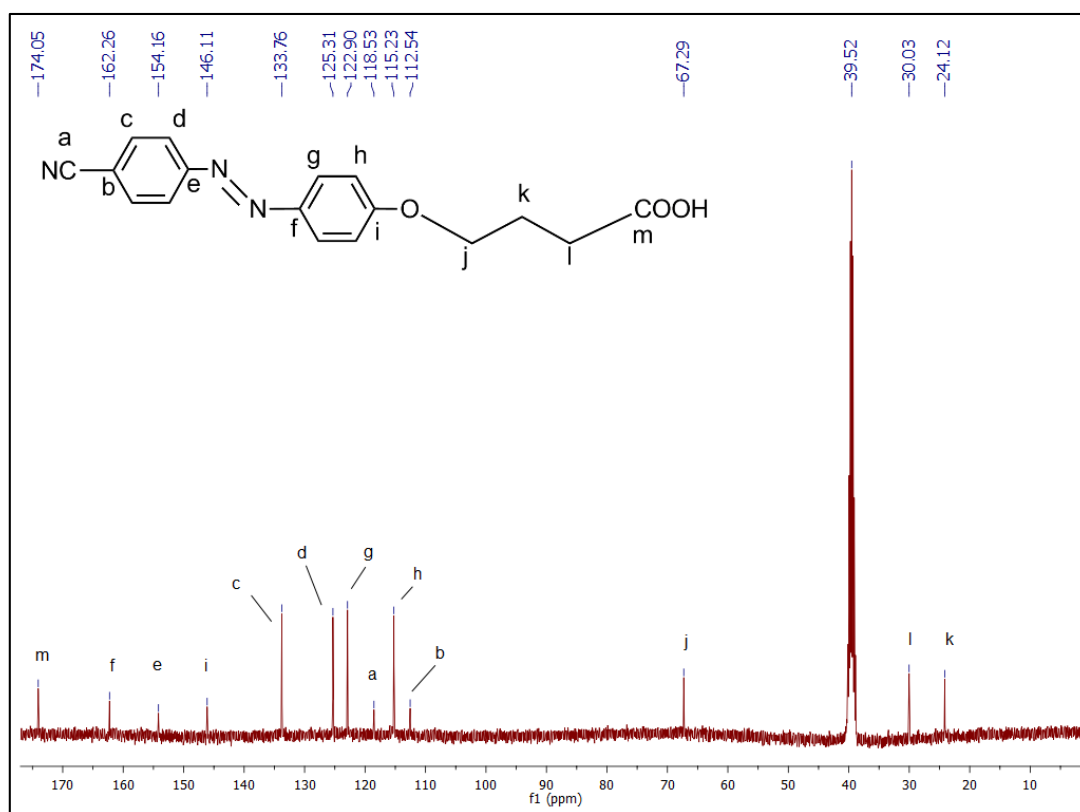
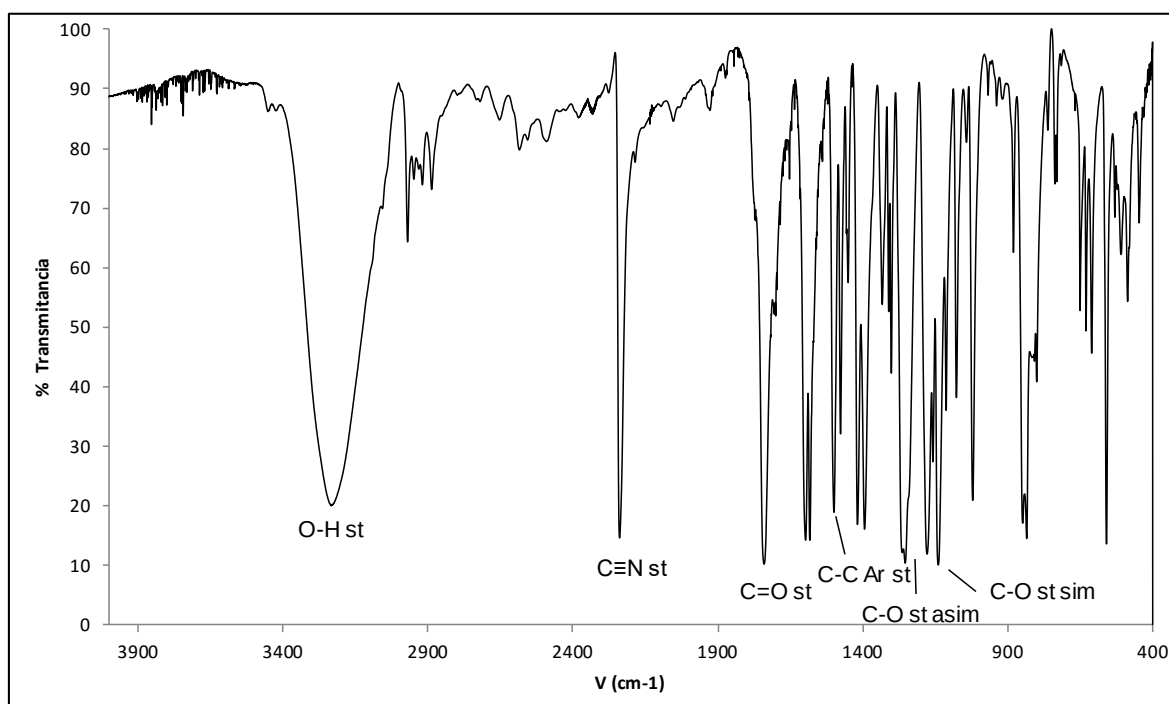


Figura B8: FTIR (KBr)



2-(4-yodofenoxi)tetrahidropirano

Figura B9: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

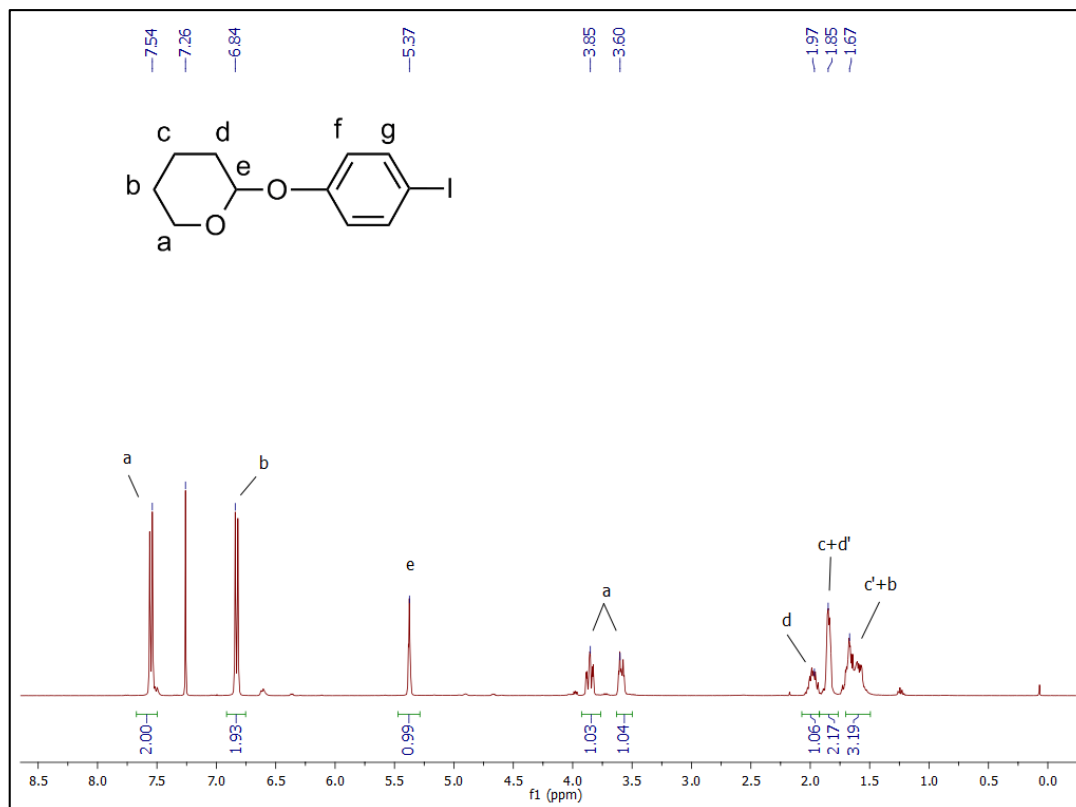


Figura B10: ^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

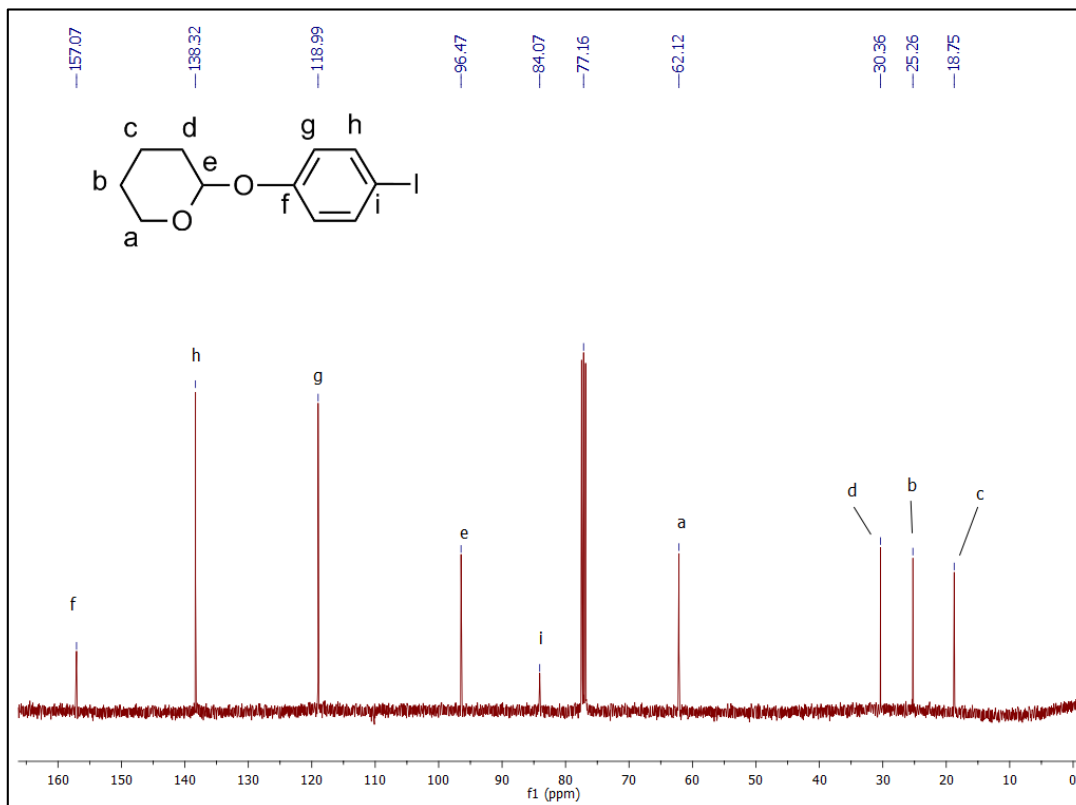
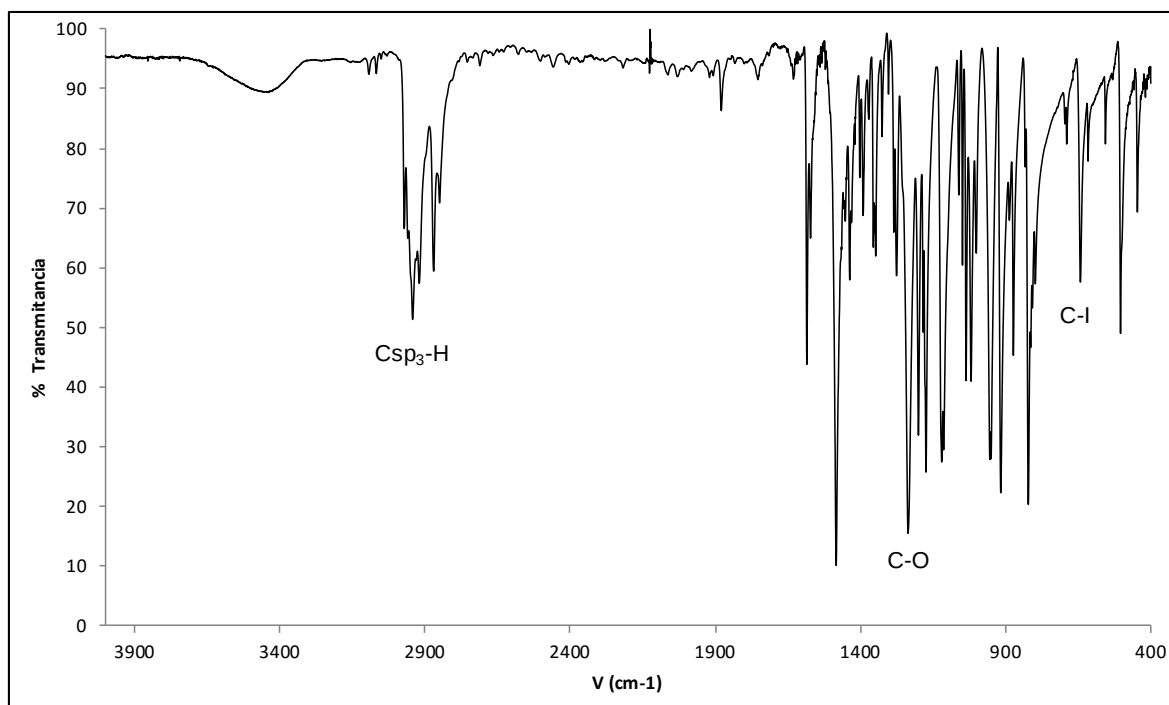
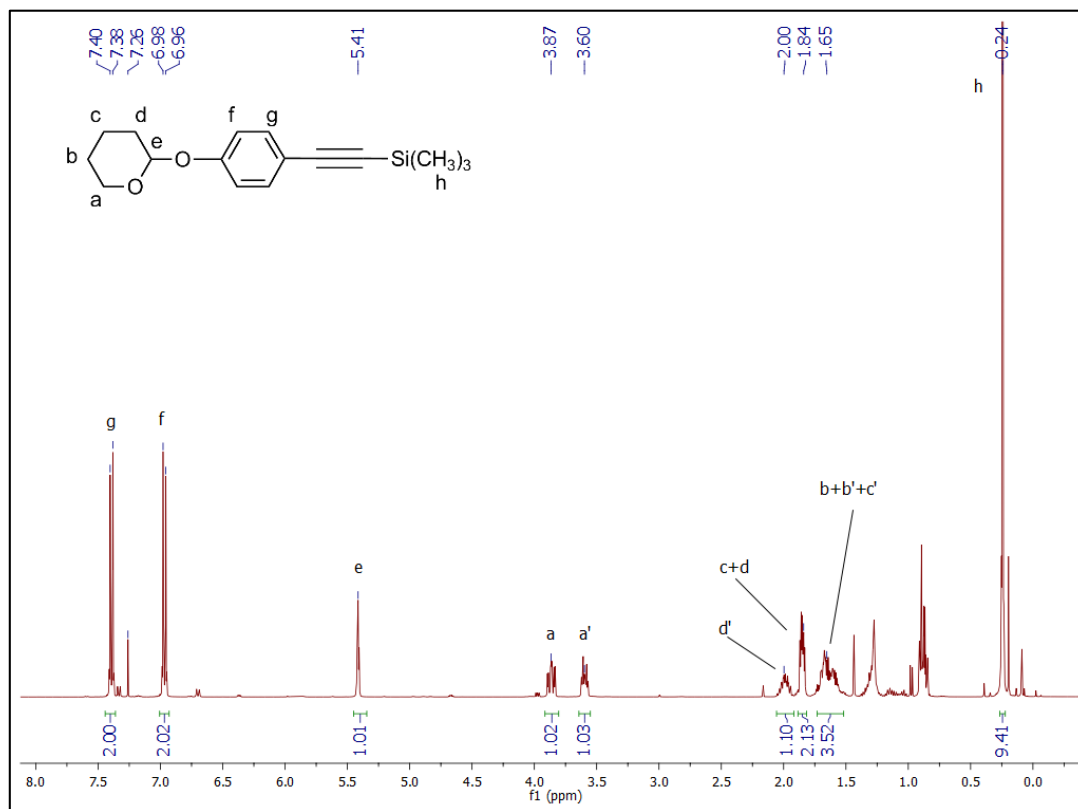


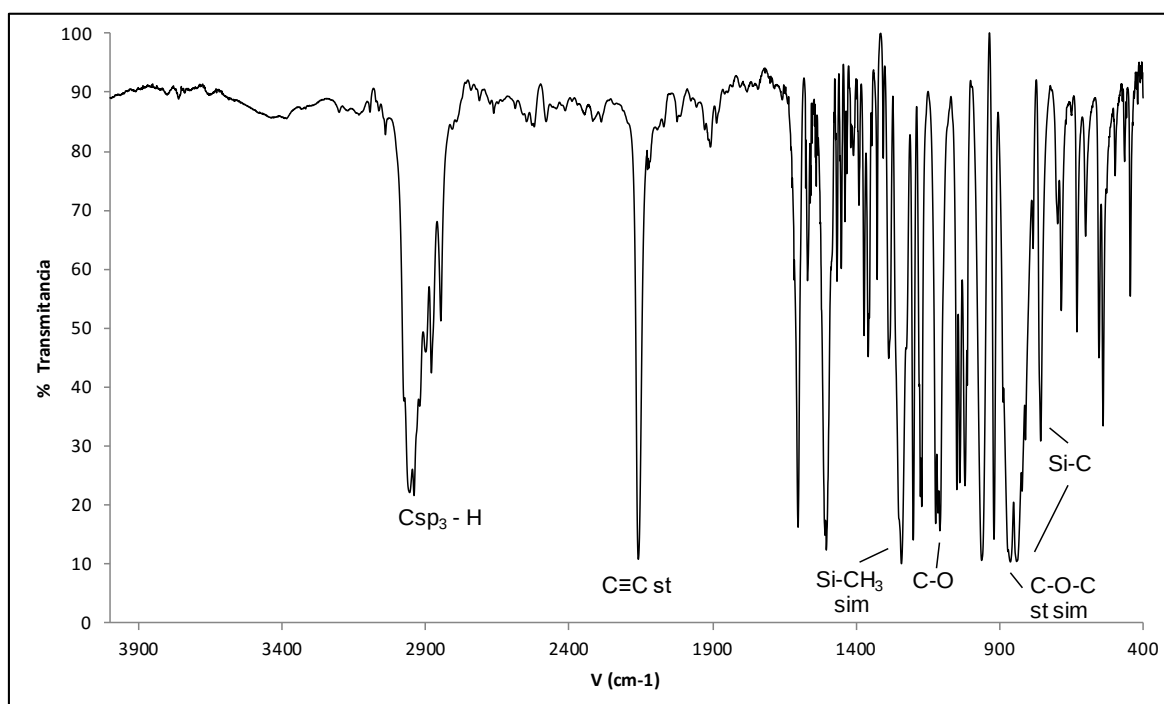
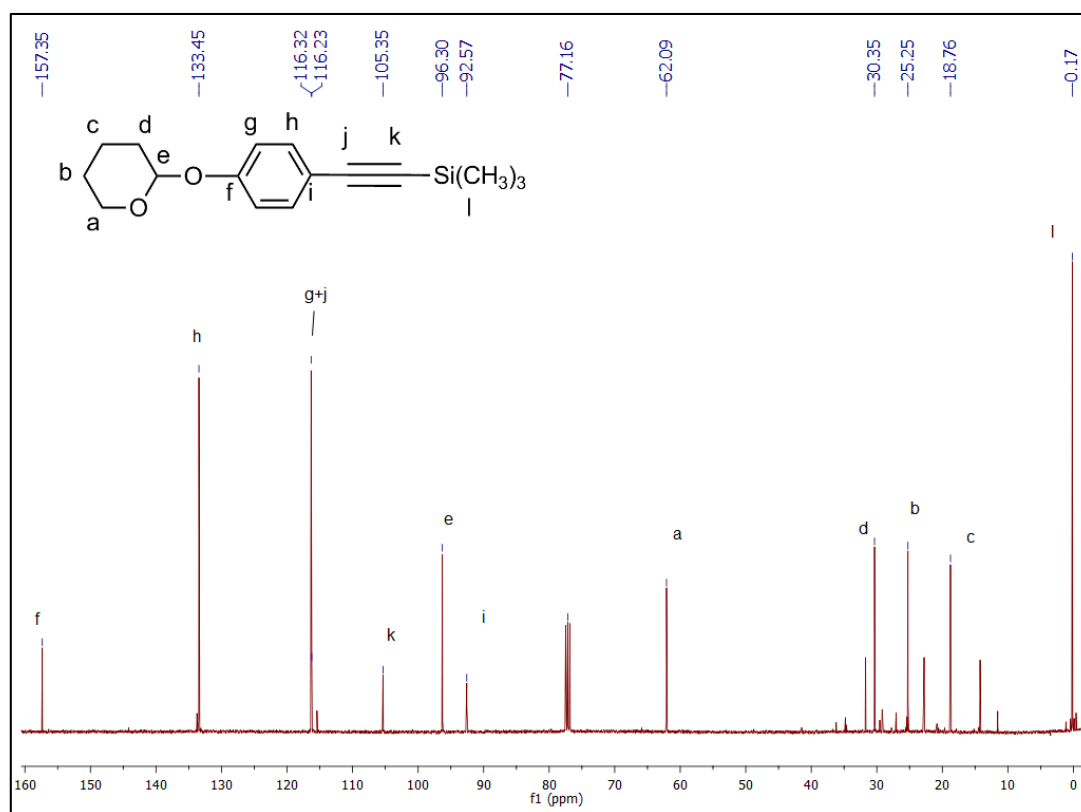
Figura B11: FTIR (KBr)



2-(4-trimetisililetinil-fenoxi)-tetrahidropirano

Figura B12: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))





2-(4-etinil-fenoxi)-tetrahidropirano

Figura B15: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

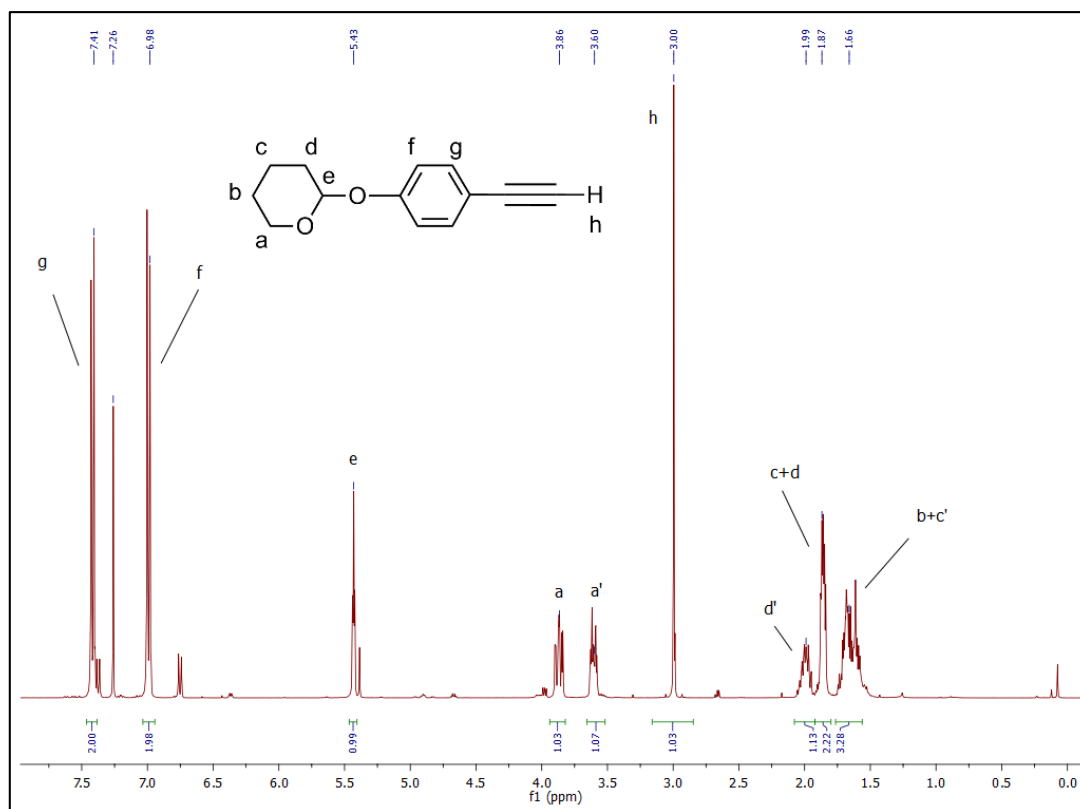


Figura B16: ^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

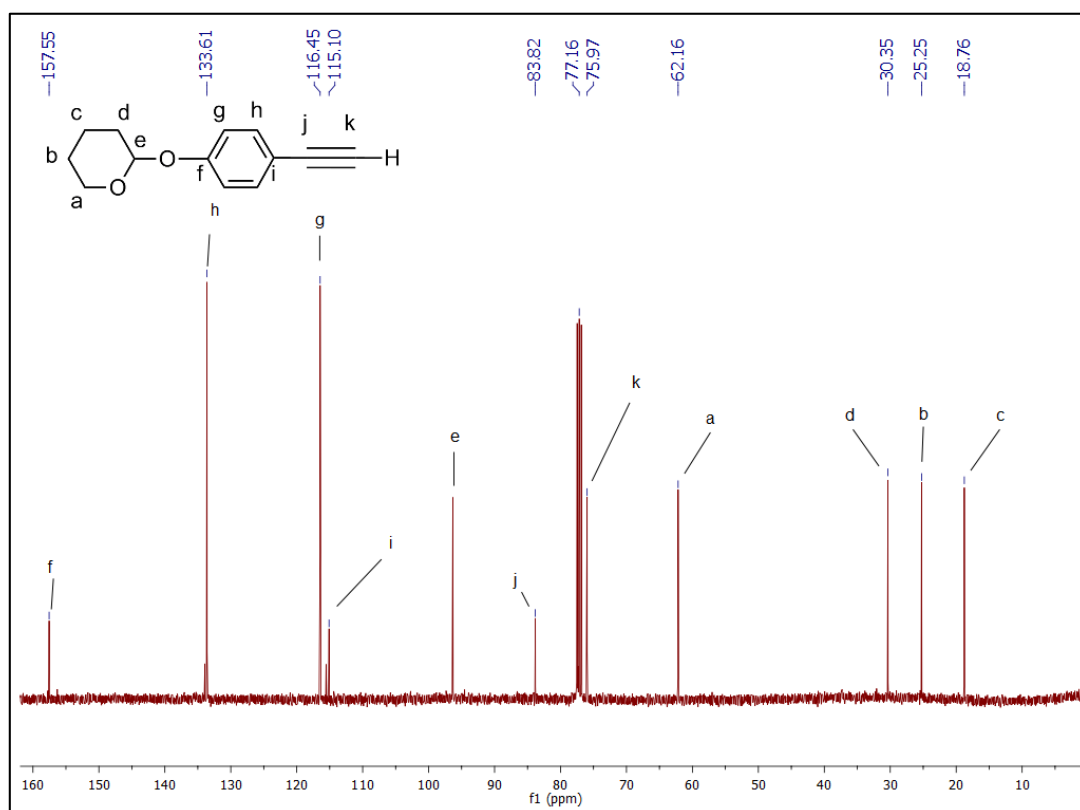
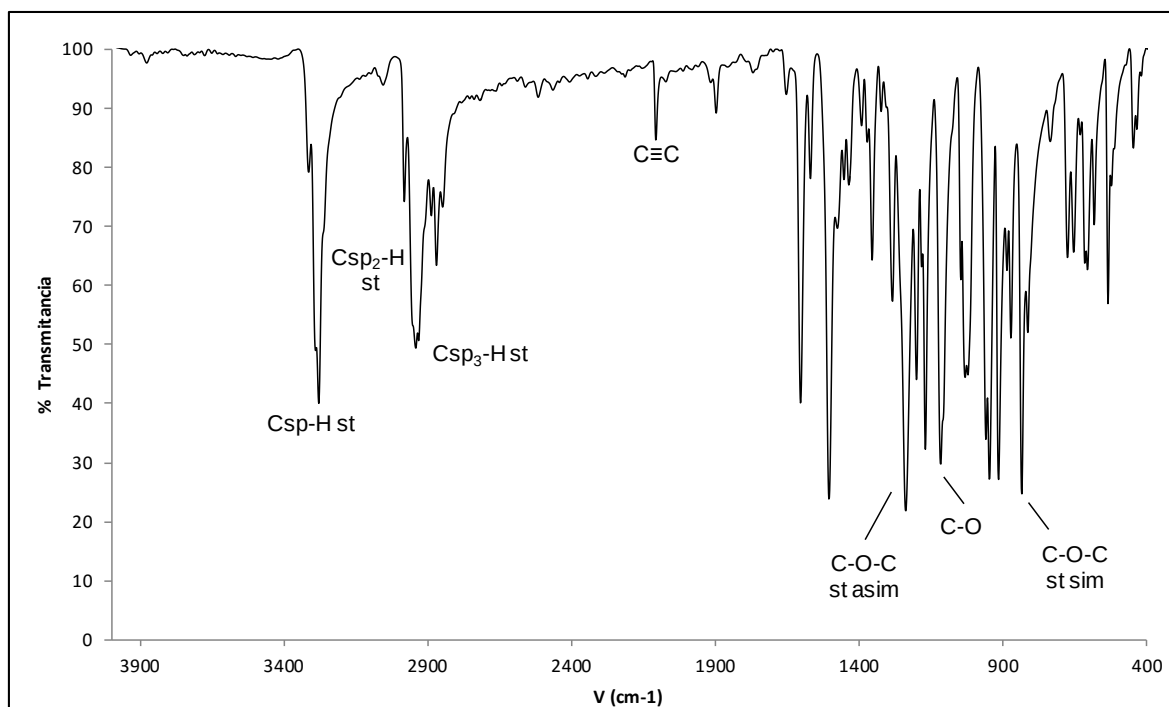


Figura B17: FTIR (KBr)



4-ciano-4'-tetrahidropiraniloxi-tolano

Figura B18: ^1H -RMN (400 MHz, DMSO, δ (ppm))

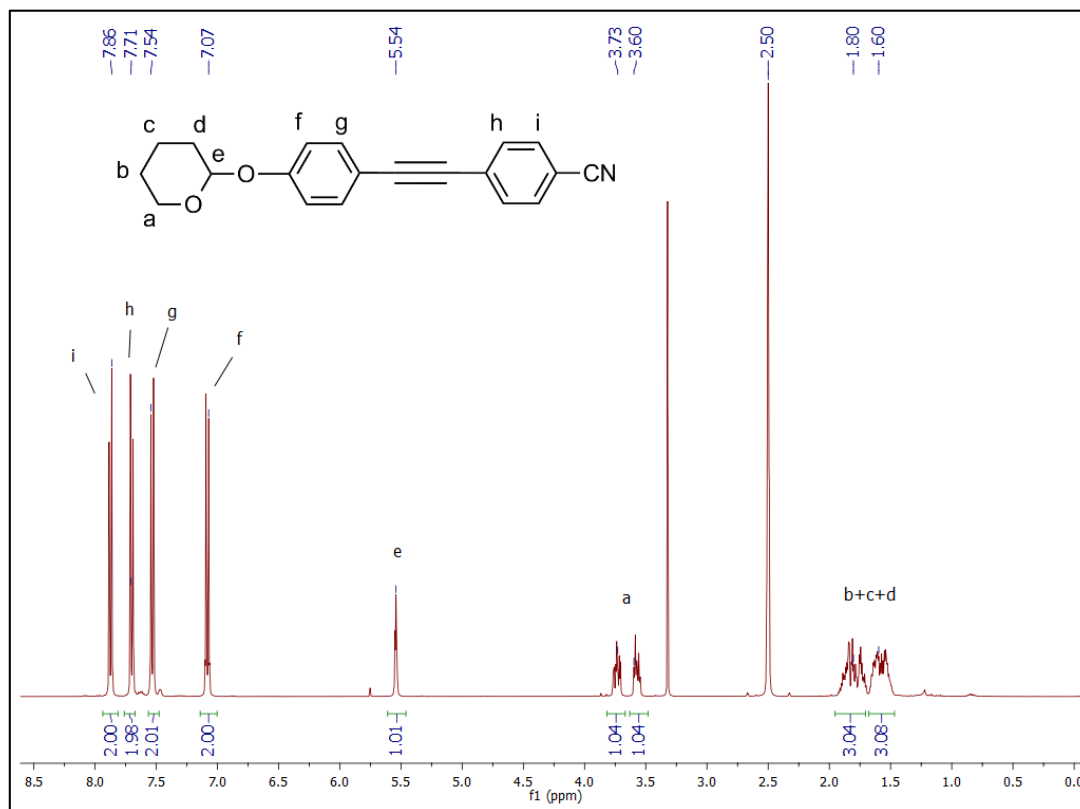


Figura B19: ^{13}C -RMN (100 MHz, DMSO, δ (ppm))

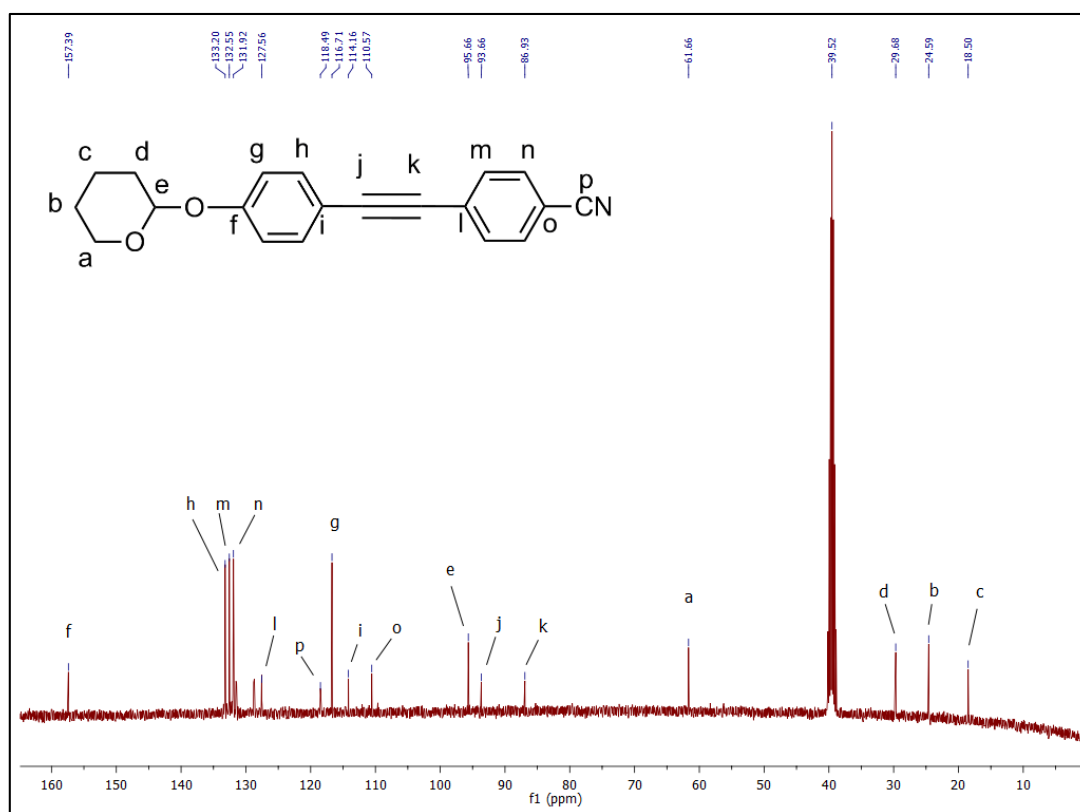
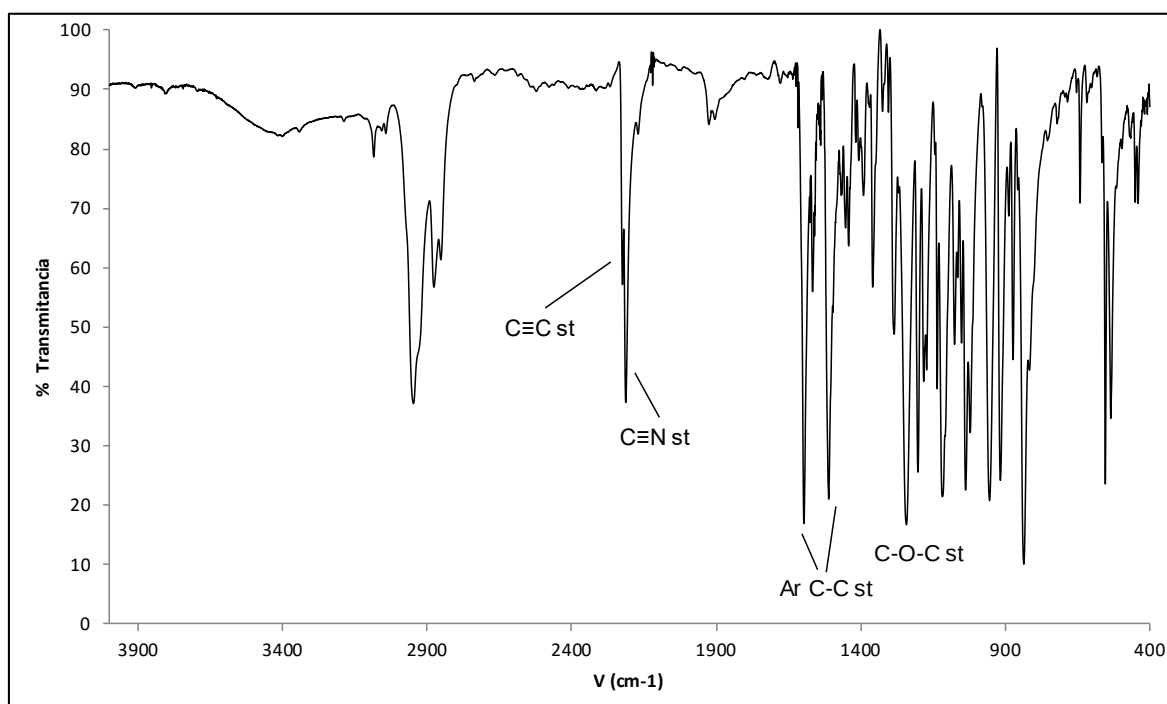


Figura B20: FTIR (KBr)



4-ciano-4'-hidroxi-tolano

Figura B21: ^1H -RMN (400 MHz, DMSO, δ (ppm))

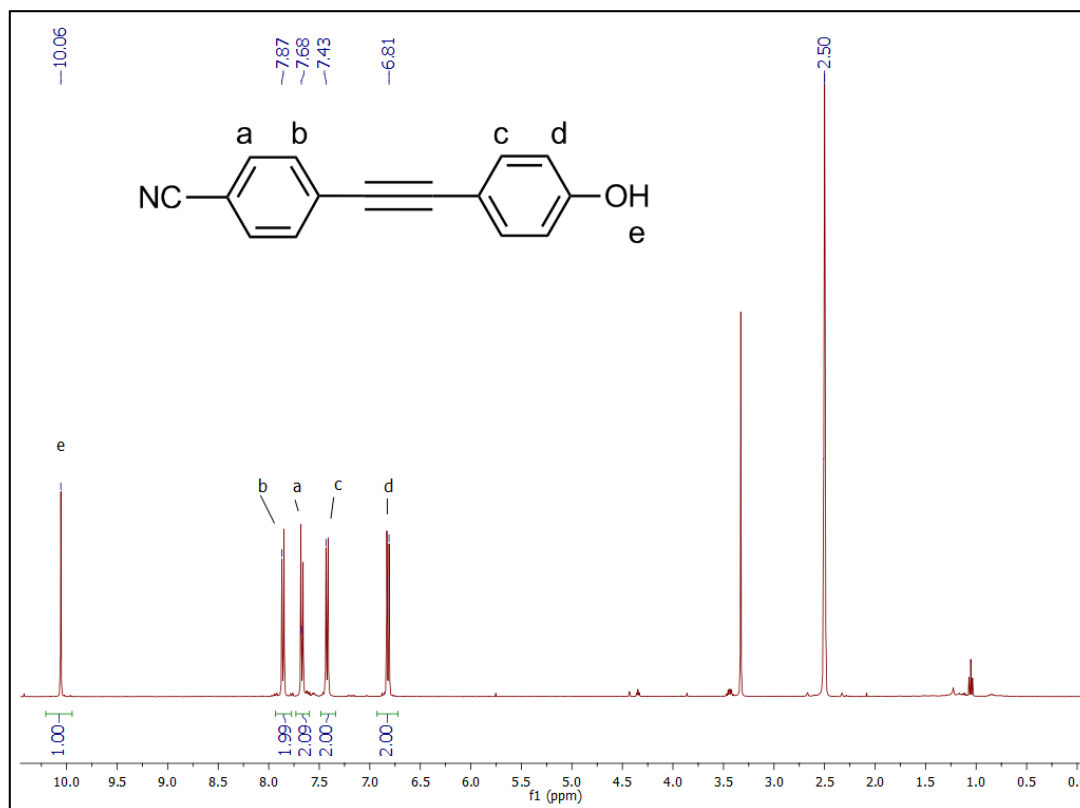


Figura B22: ^{13}C -RMN (100 MHz, DMSO, δ (ppm))

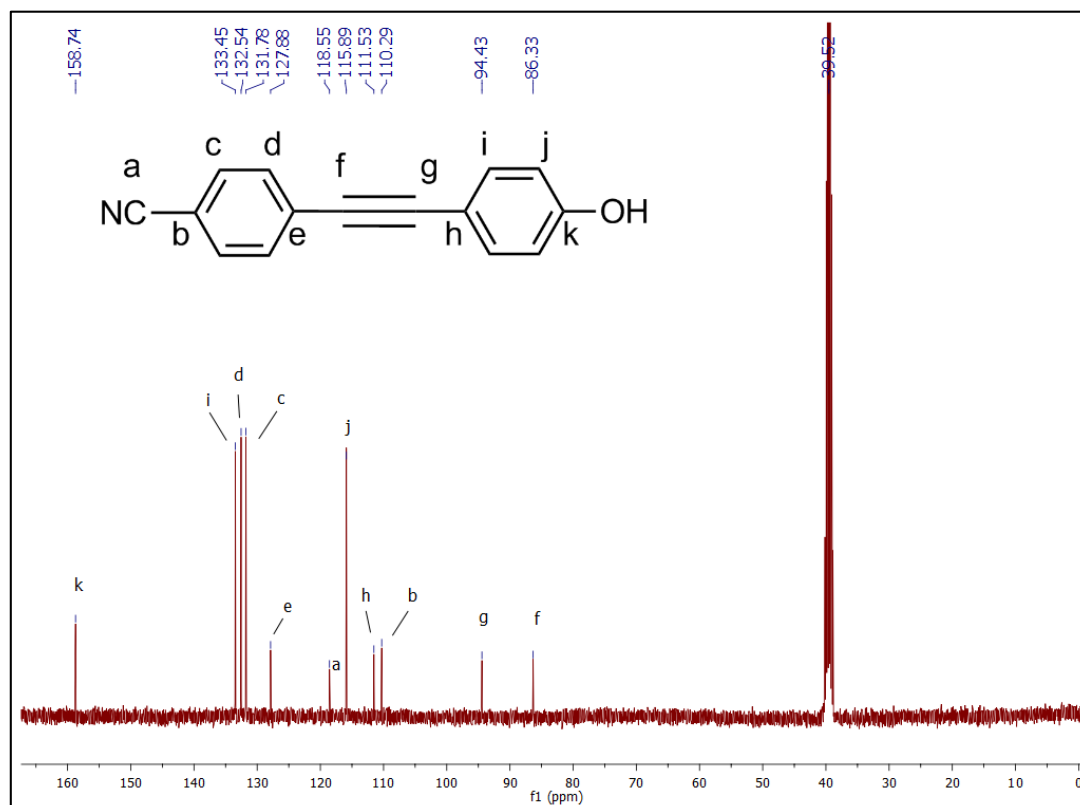
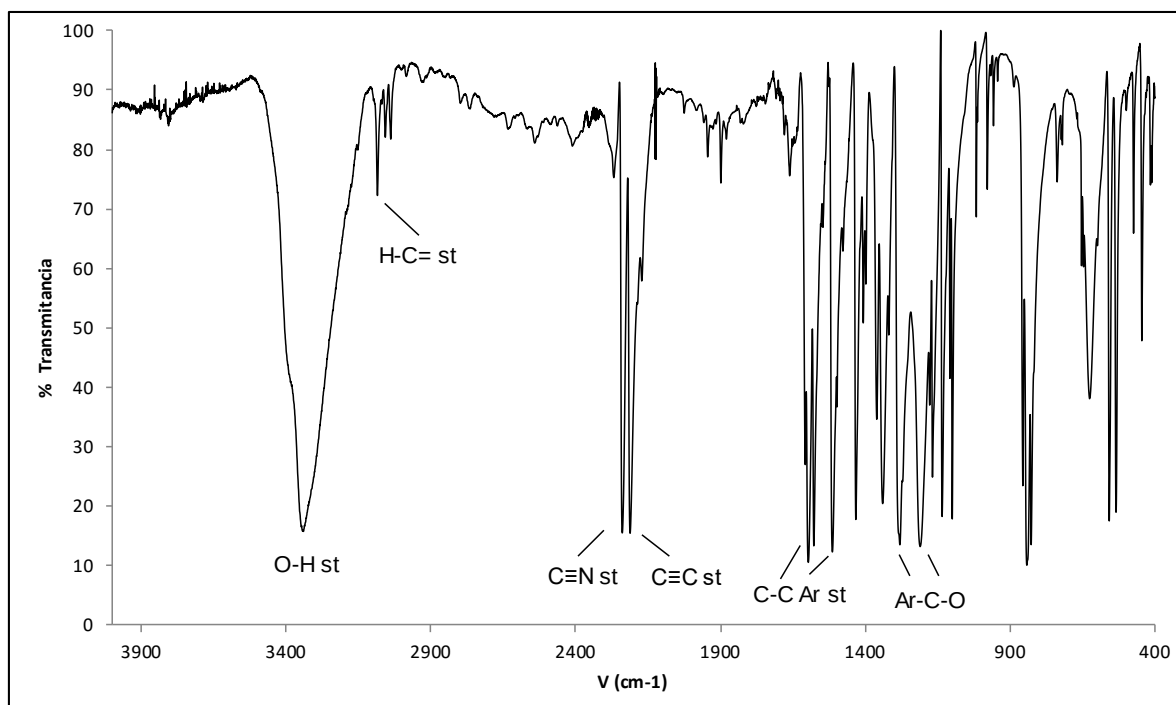


Figura B23: FTIR (KBr)



4-ciano-4'-(3-metoxycarbonil-1-propiloxi)tolano

Figura B24: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

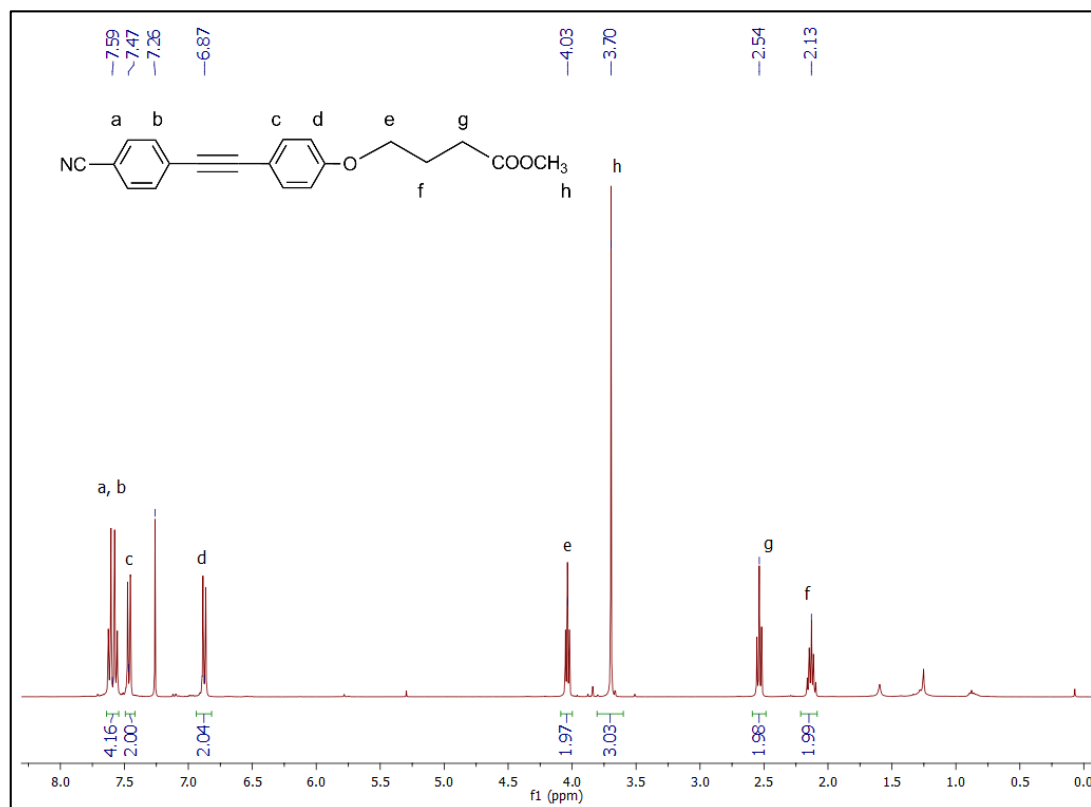


Figura B25: ^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

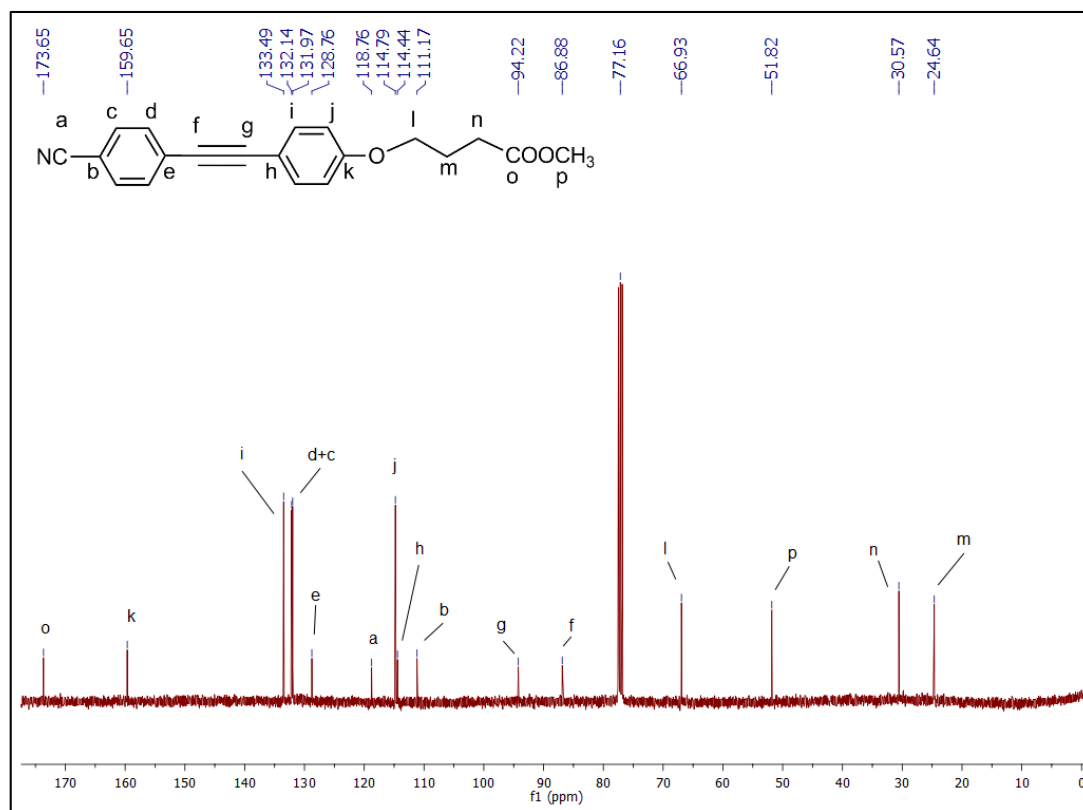
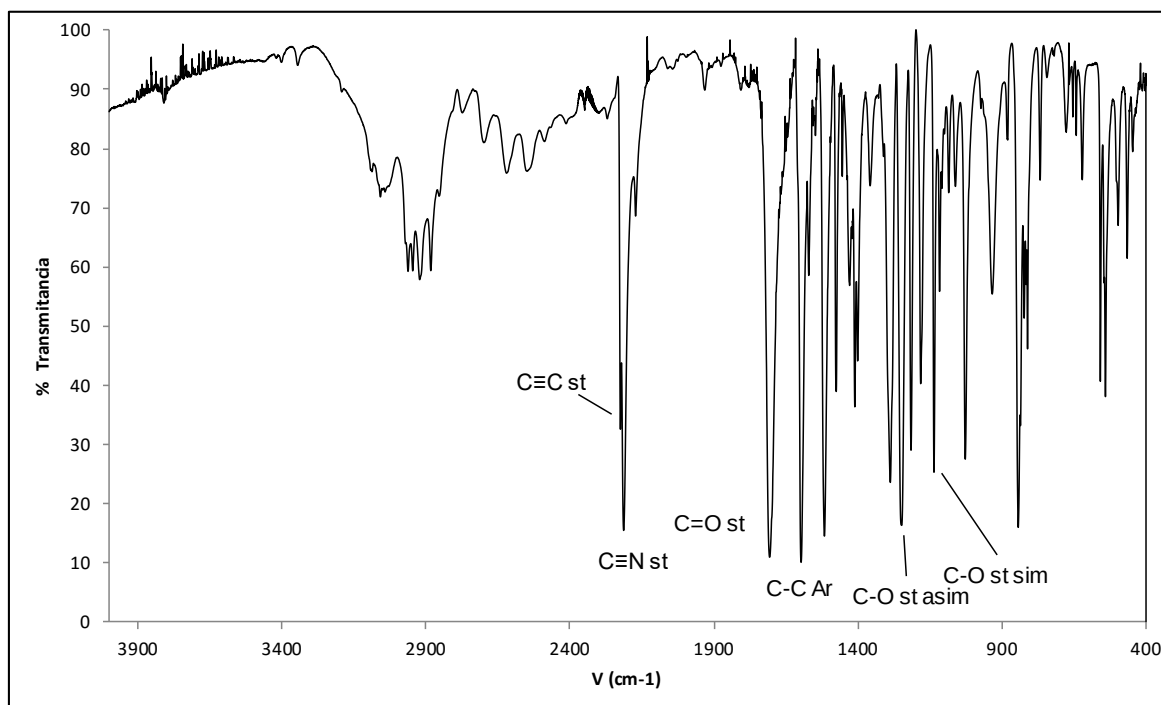


Figura B26: FTIR (KBr)



4-ciano-4'-(3-carboxi-1-propiloxi)tolano

Figura B27: ^1H -RMN (400 MHz, DMSO, δ (ppm))

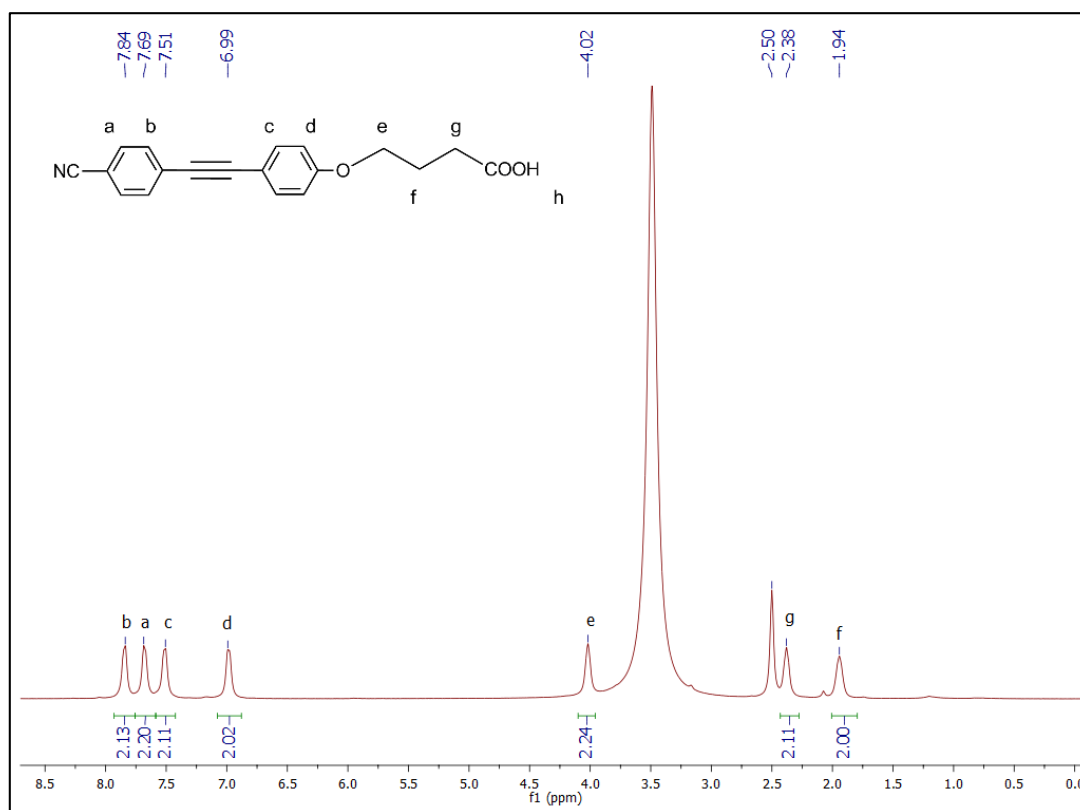
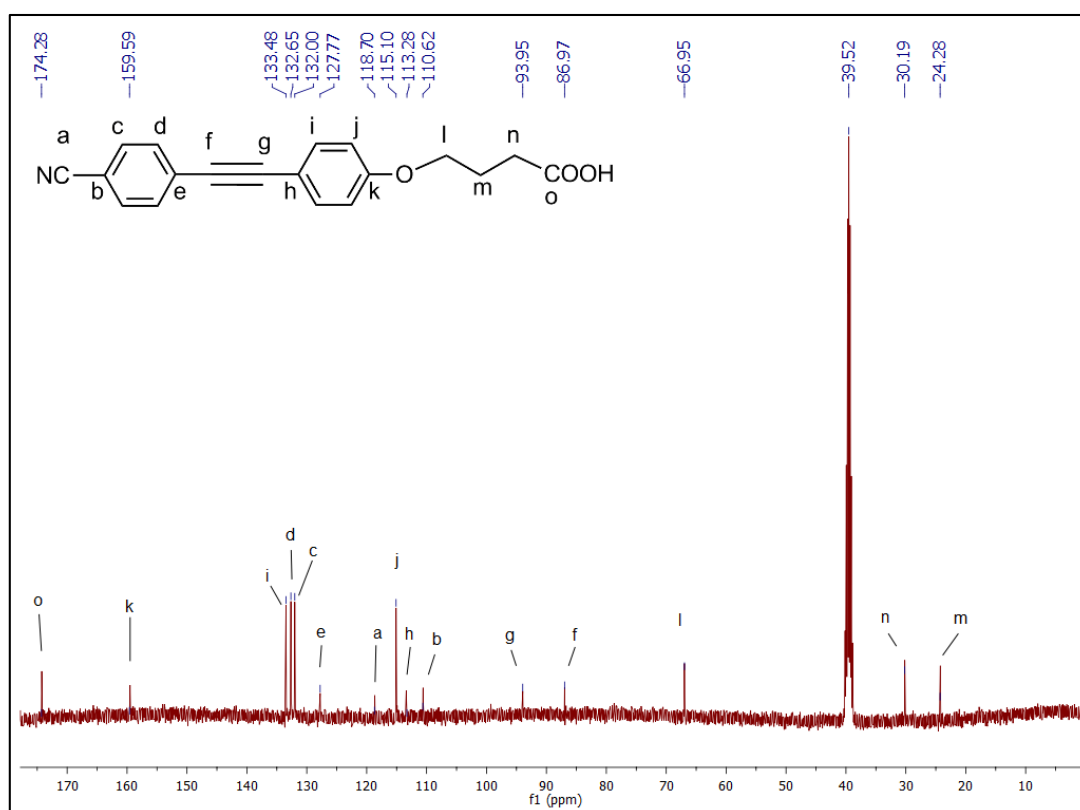


Figura B28: ^{13}C -RMN (100 MHz, DMSO, δ (ppm))



2-(metilen(4-(4-cianofenil-(4-diazil)feniloxi)propil-1-carboxi))-2'-hidroximetil-propionato de 2-azidoetilo

Figura B29: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

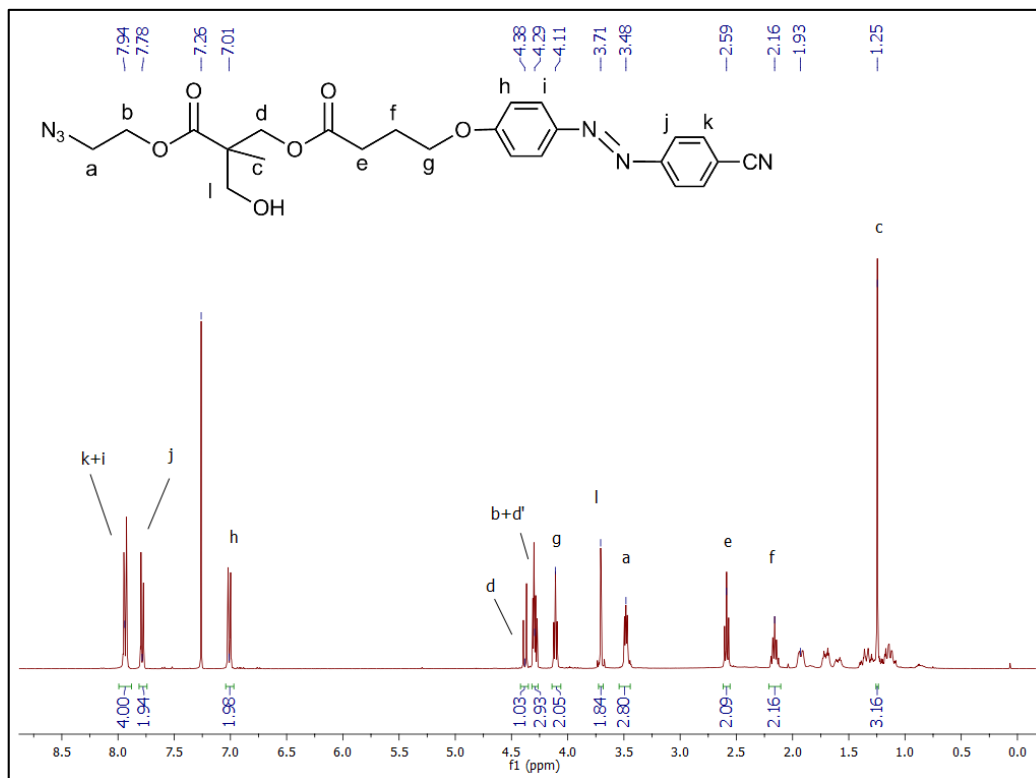


Figura B30: ^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

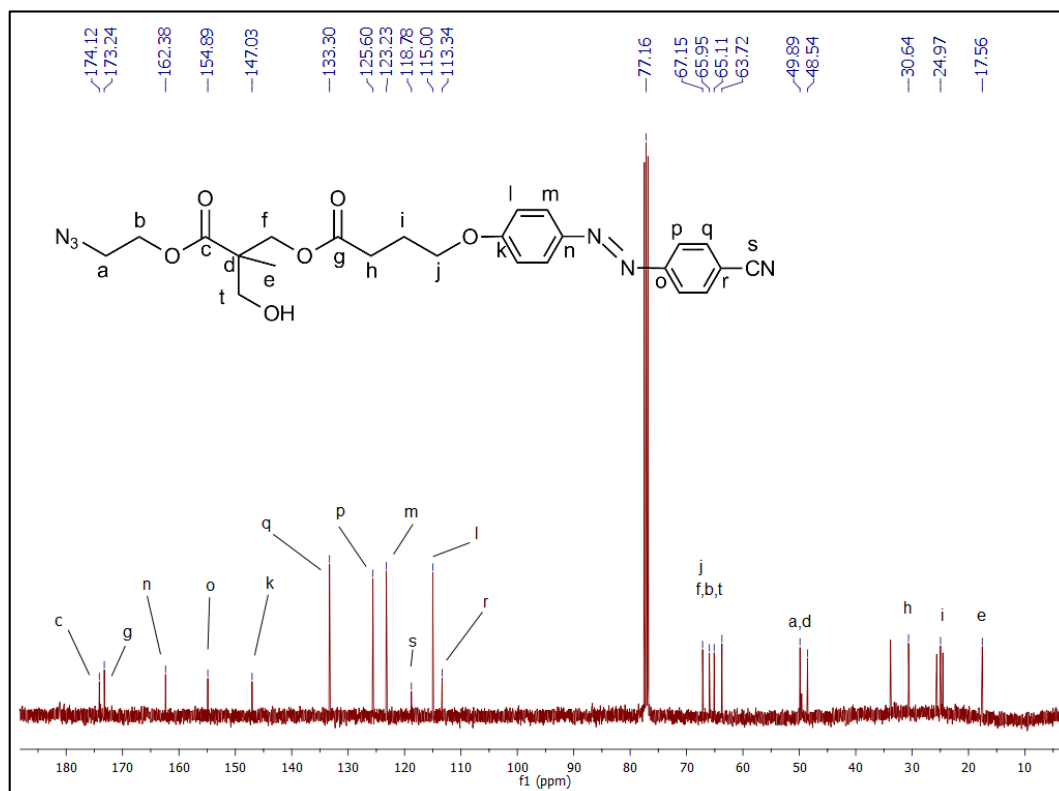
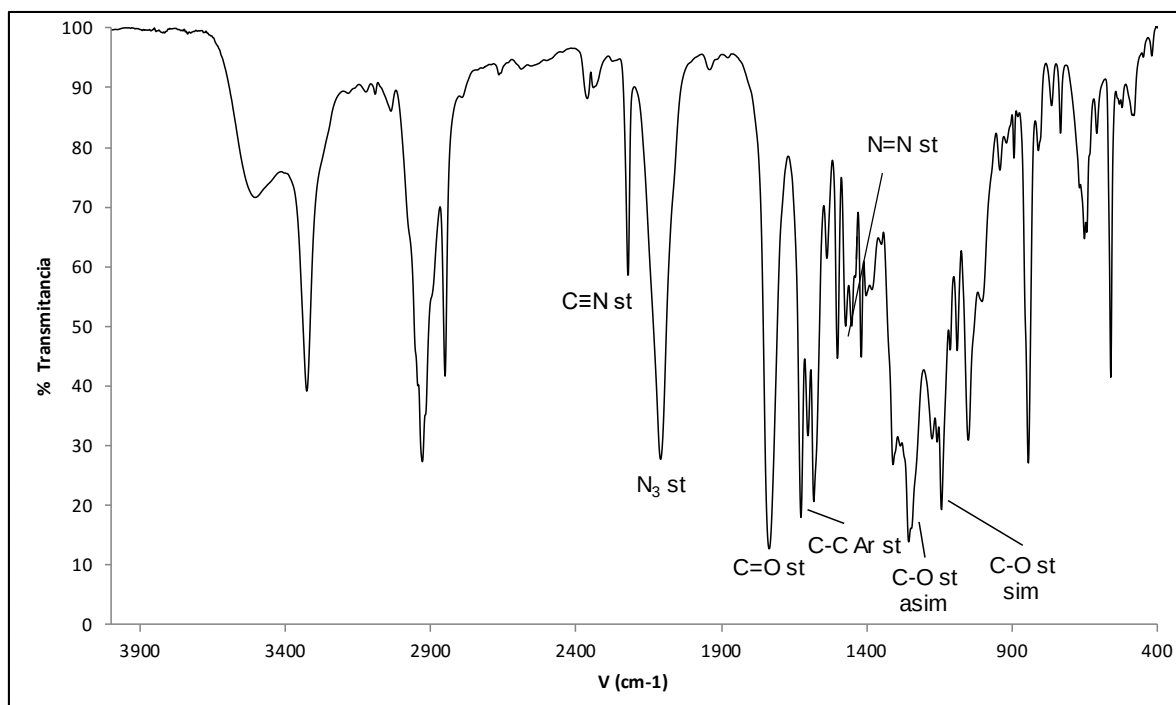
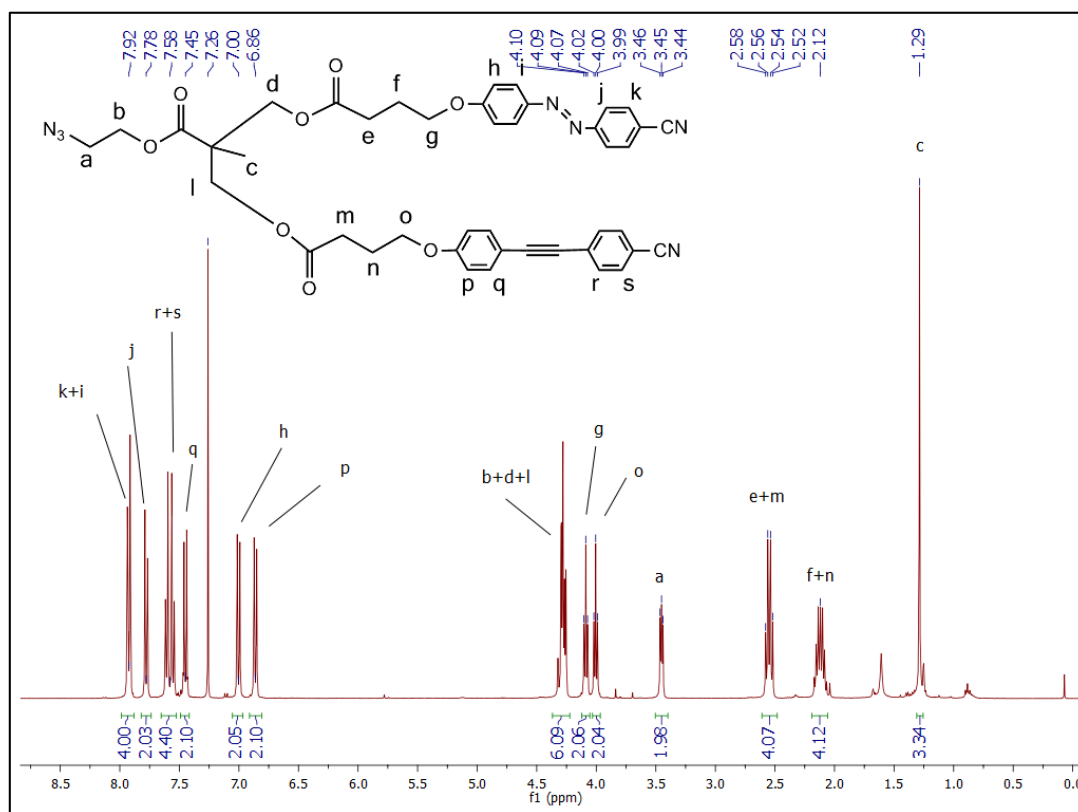


Figura B31: FTIR (KBr)



2(metilen(4-(4-cianofenil-(4-diazil)feniloxi)propil-1-carboxi))-2'(metilen(4-(4-ciano-4'-oxitolano)propil-1-carboxi))propionato de 2-azidoetilo

Figura B32: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))



2,2-bis(metilen(4-(4-cianofenil-(4-diazil)feniloxi)propil-1-carboxi))propionato de 2-azidoetilo

Figura B35: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

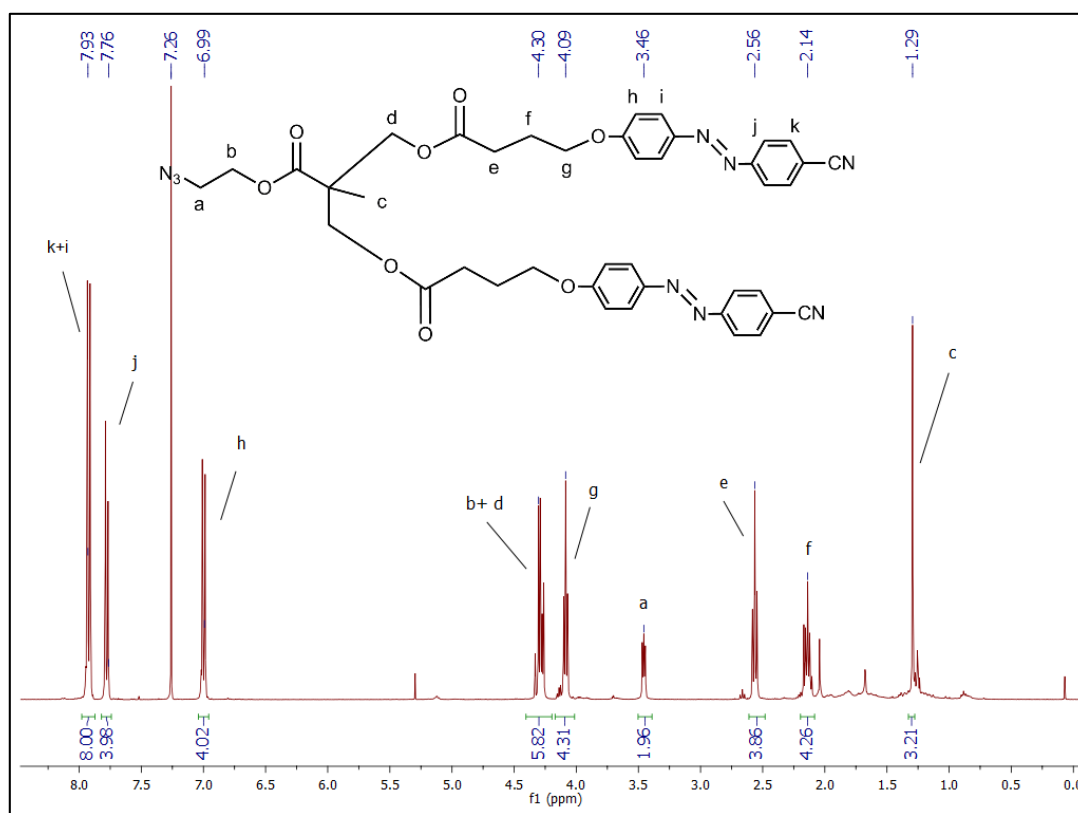


Figura B36: ^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

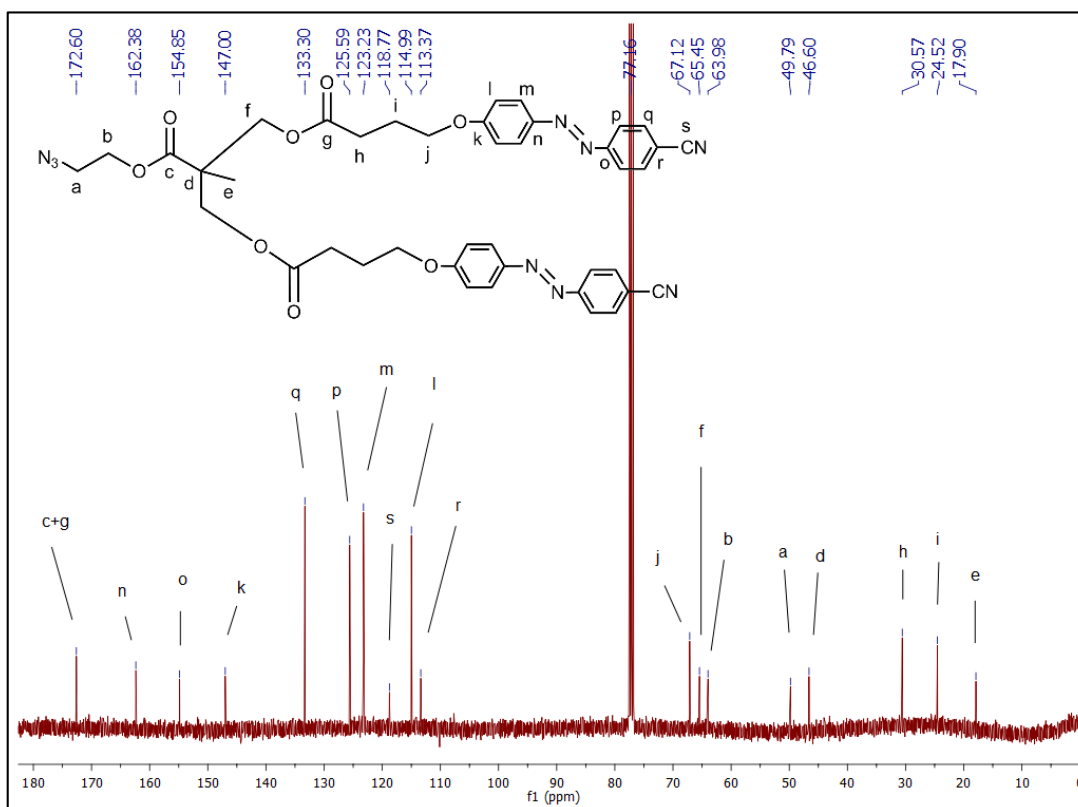
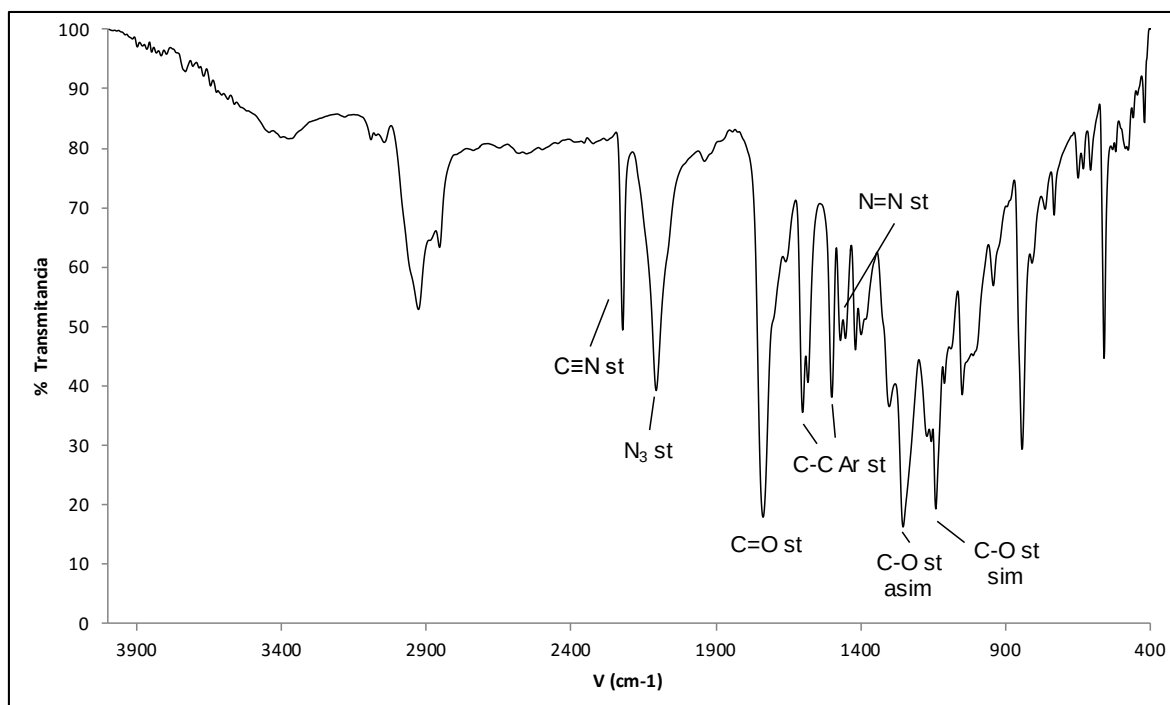


Figura B37: FTIR (KBr)



4-ciano-4'-(2-bromo-1-etoxi)tolano

Figura B38: ^1H -RMN (400 MHz, DMSO, δ (ppm))

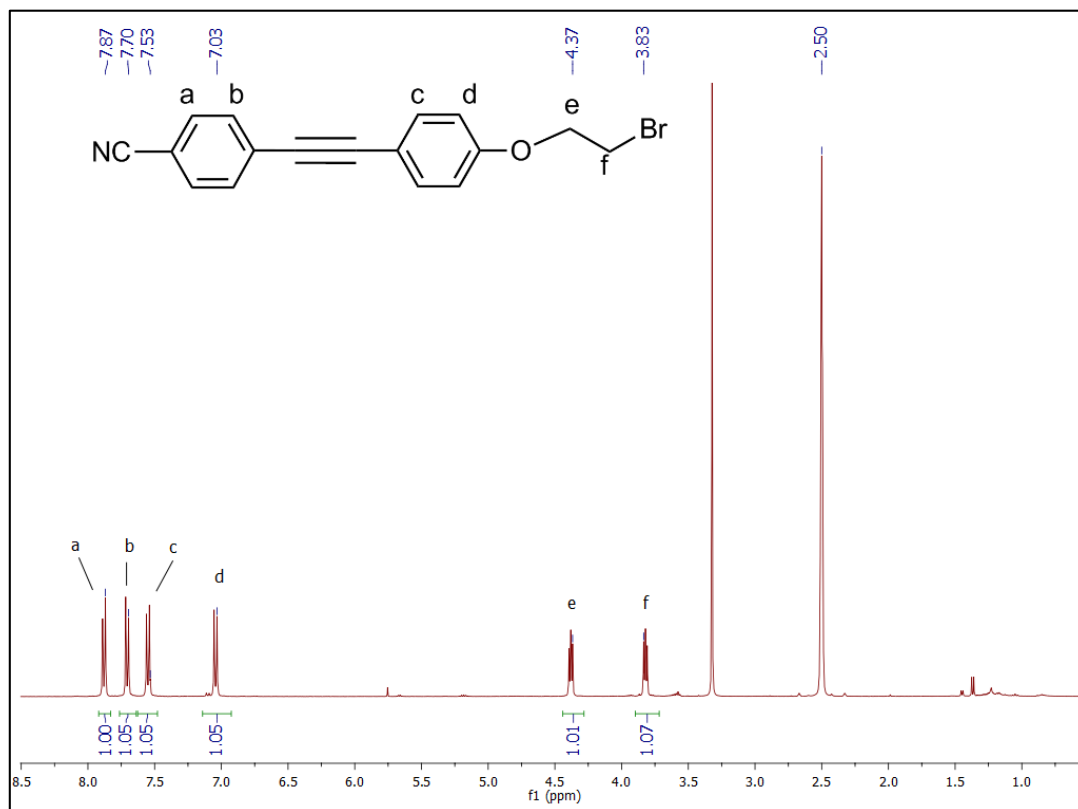
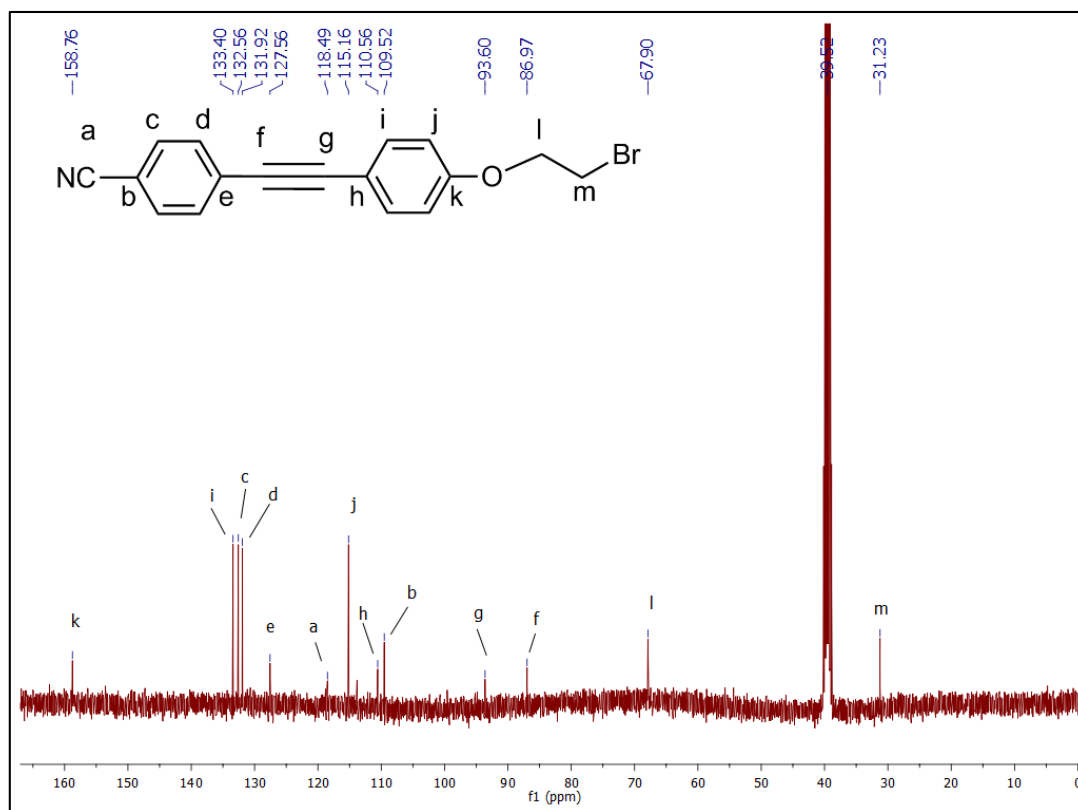


Figura B39: ^{13}C -RMN (100 MHz, DMSO, δ (ppm))



4-ciano-4'-(2-azido-1-etoxi)tolano

Figura B40: ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

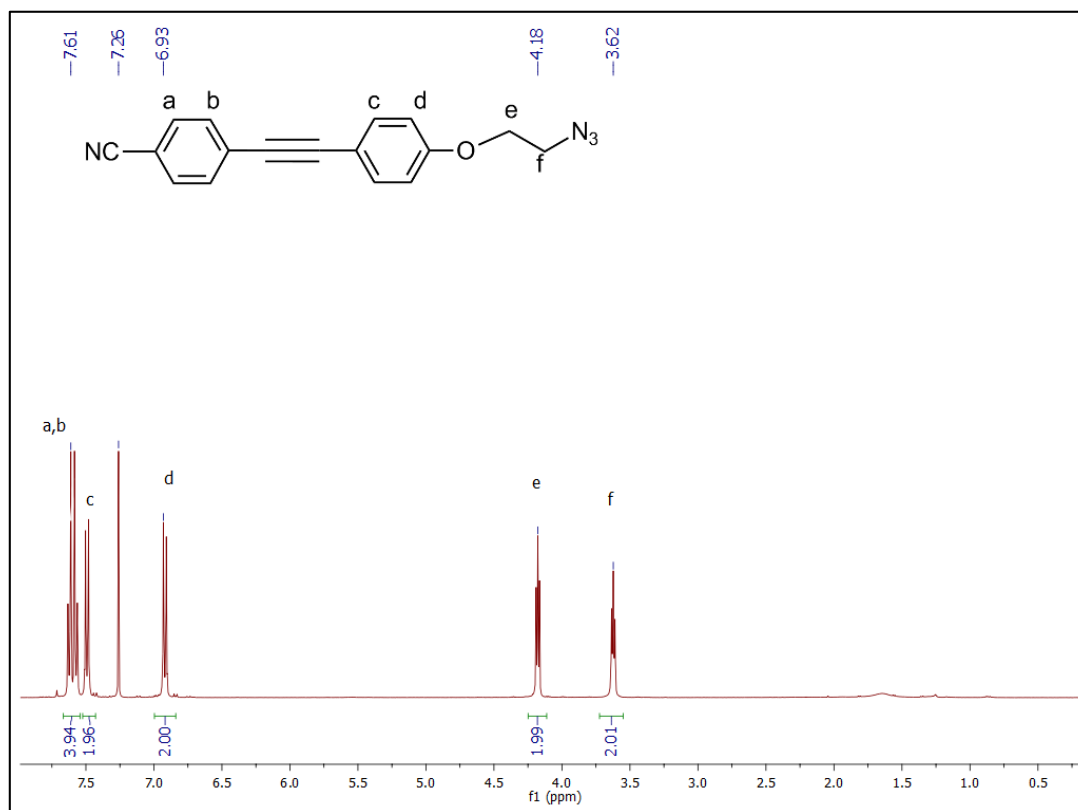


Figura B41: ^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm))

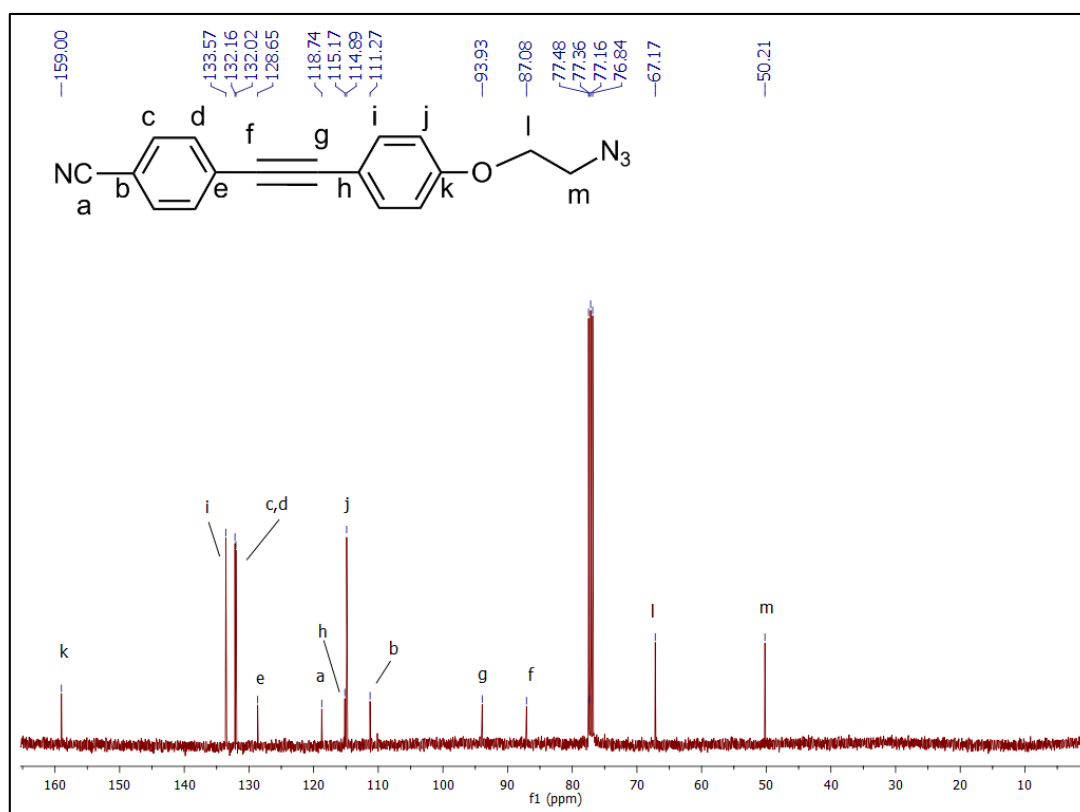
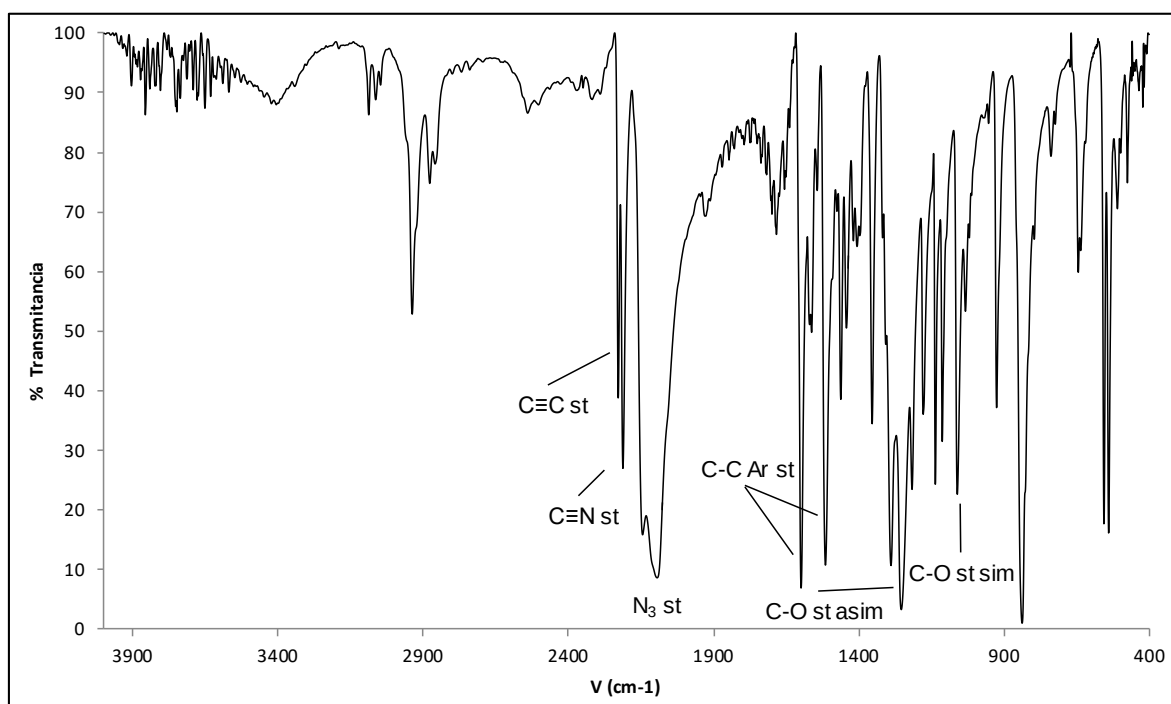


Figura B42: FTIR (KBr)



P-AZO/AZO

Figura B43: ^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ (ppm))

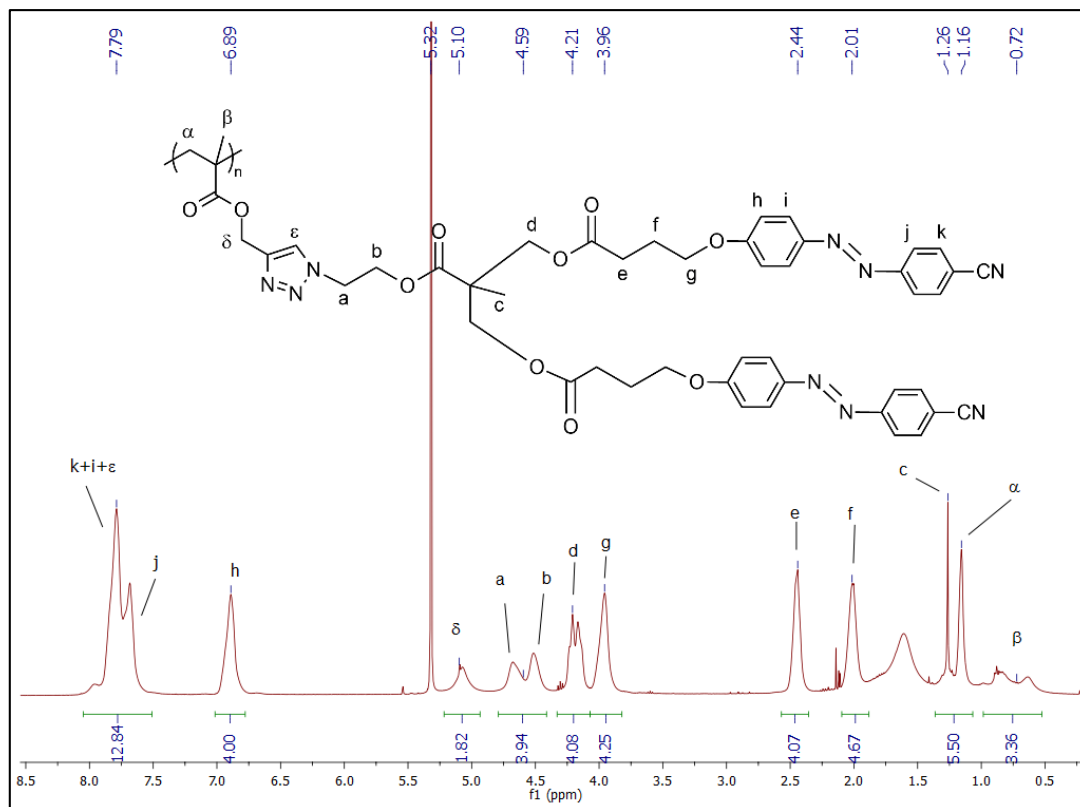
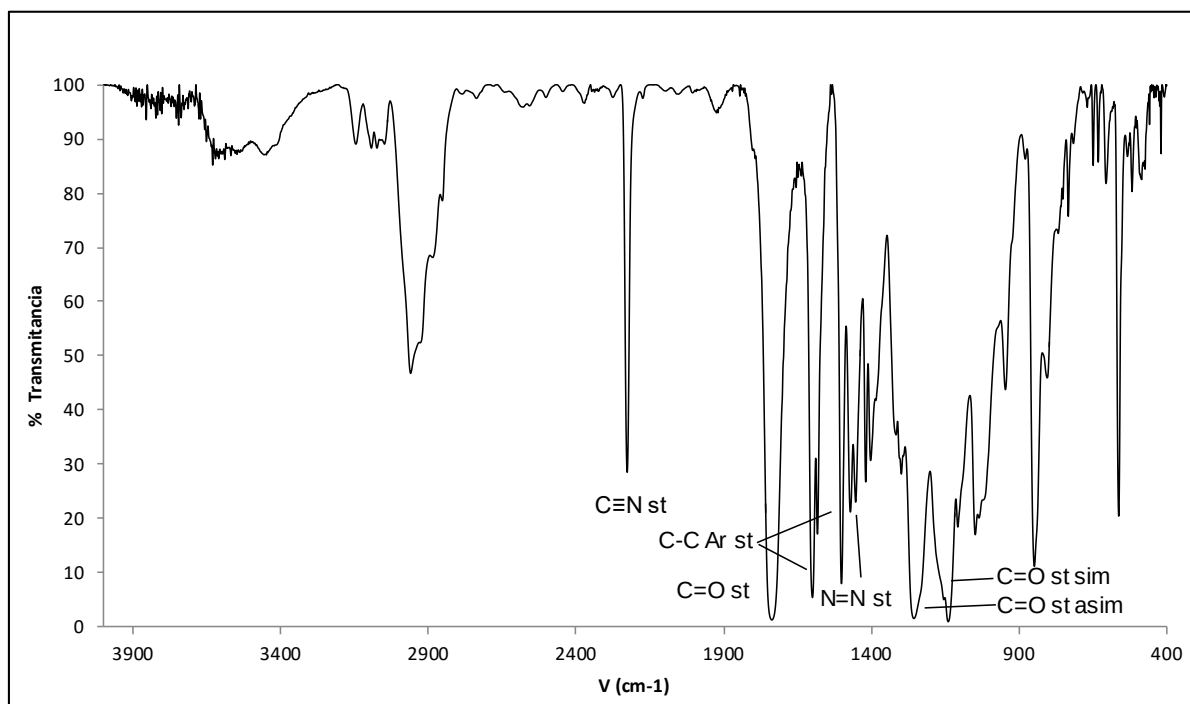


Figura B44: FTIR (KBr)



P-AZO/TOL

Figura B45: ^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ (ppm))

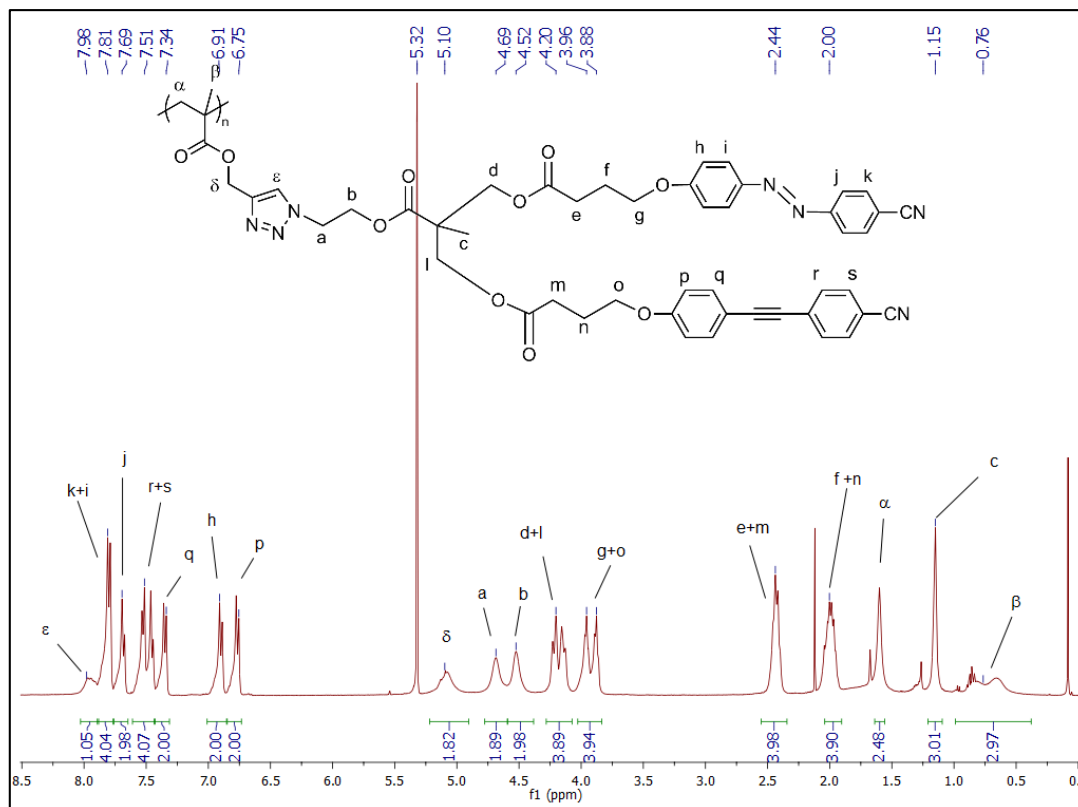
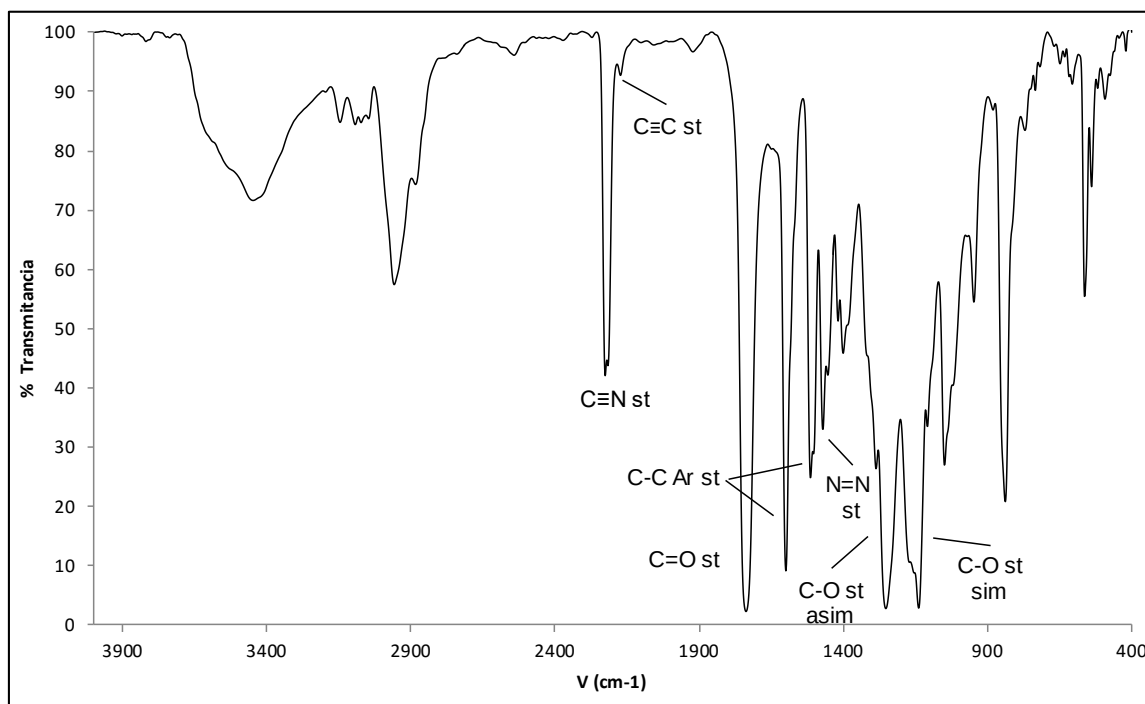


Figura B46: FTIR (KBr)



P-TOL

Figura B47: ^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ (ppm))

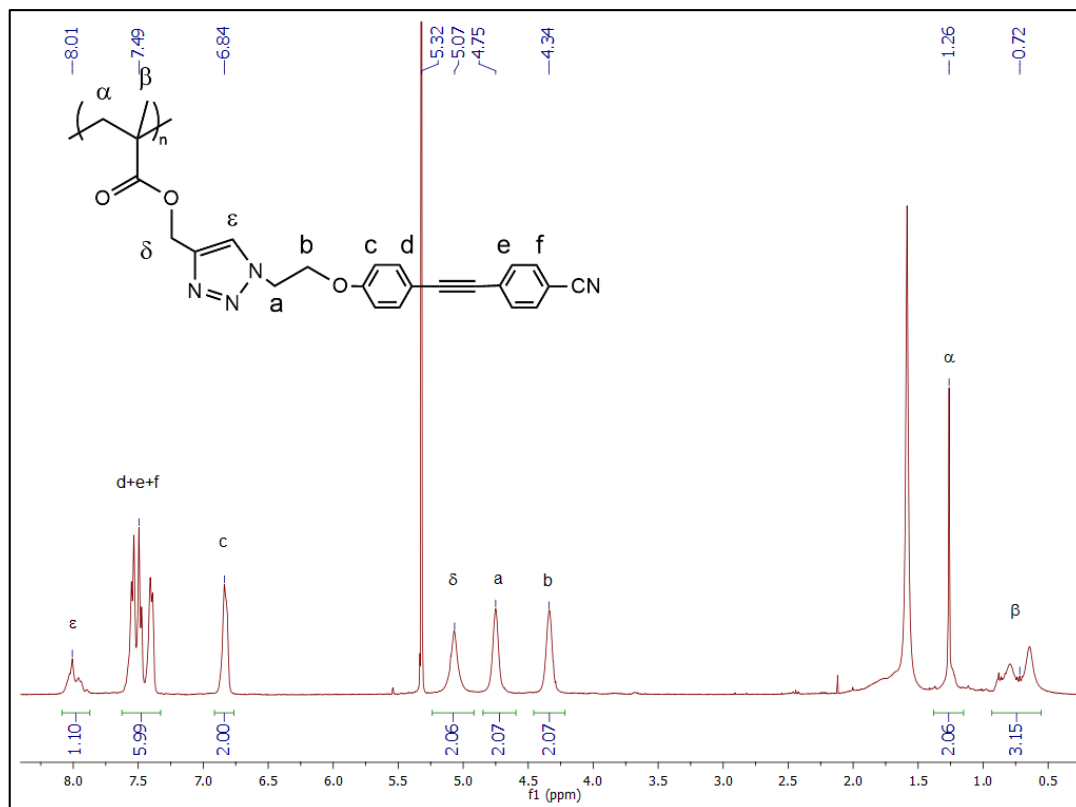
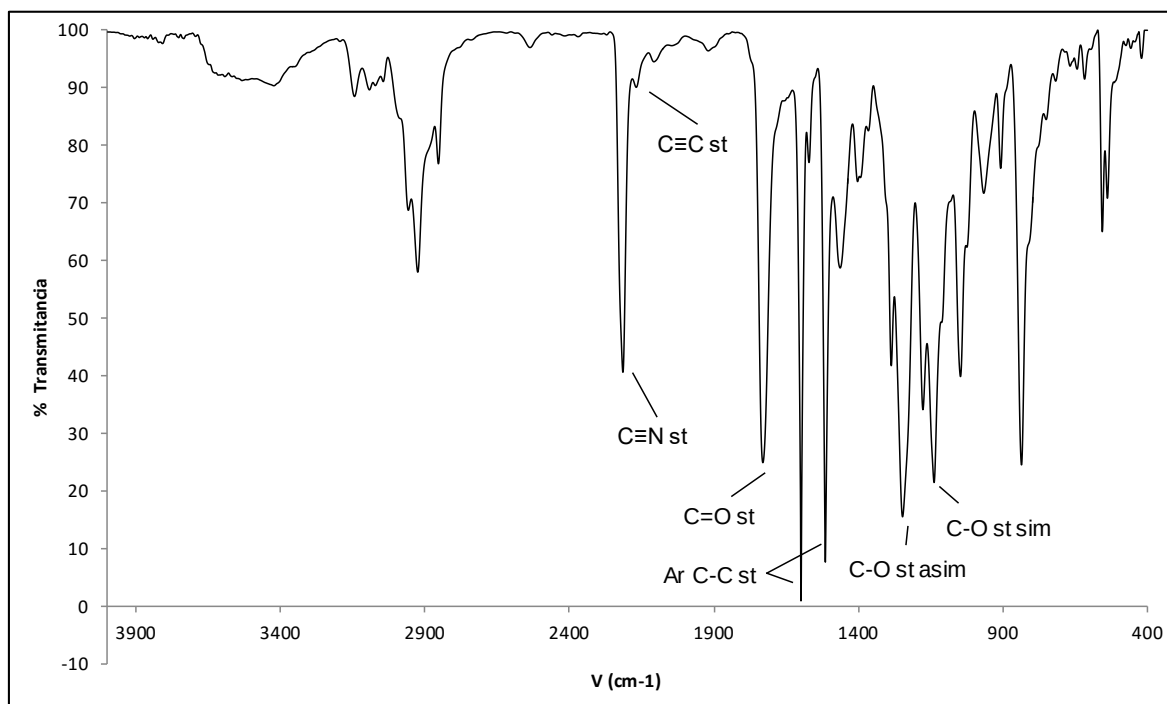


Figura B48: FTIR (KBr)



Anexo C

TGA y DSC

N₃-AZO/AZO

Figura C1: Termogravimetría, 10°C/min, N₂ hasta 600 °C, aire hasta 750 °C

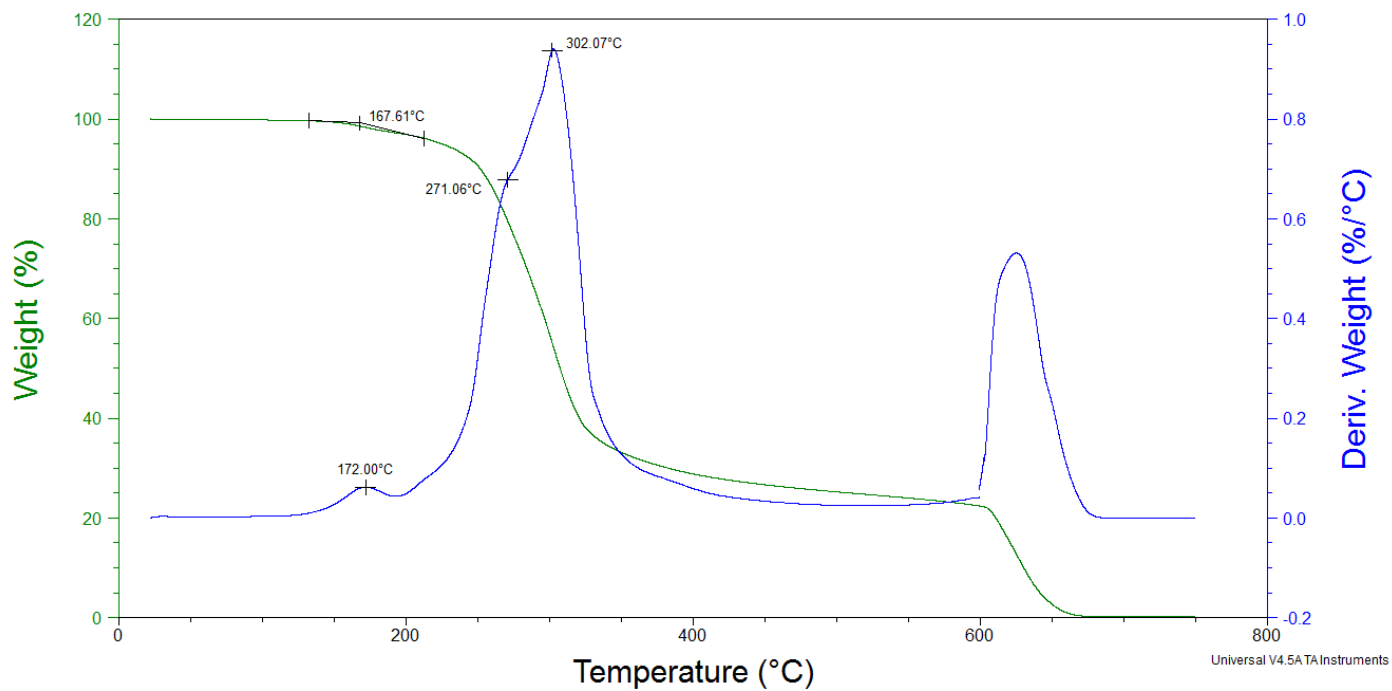
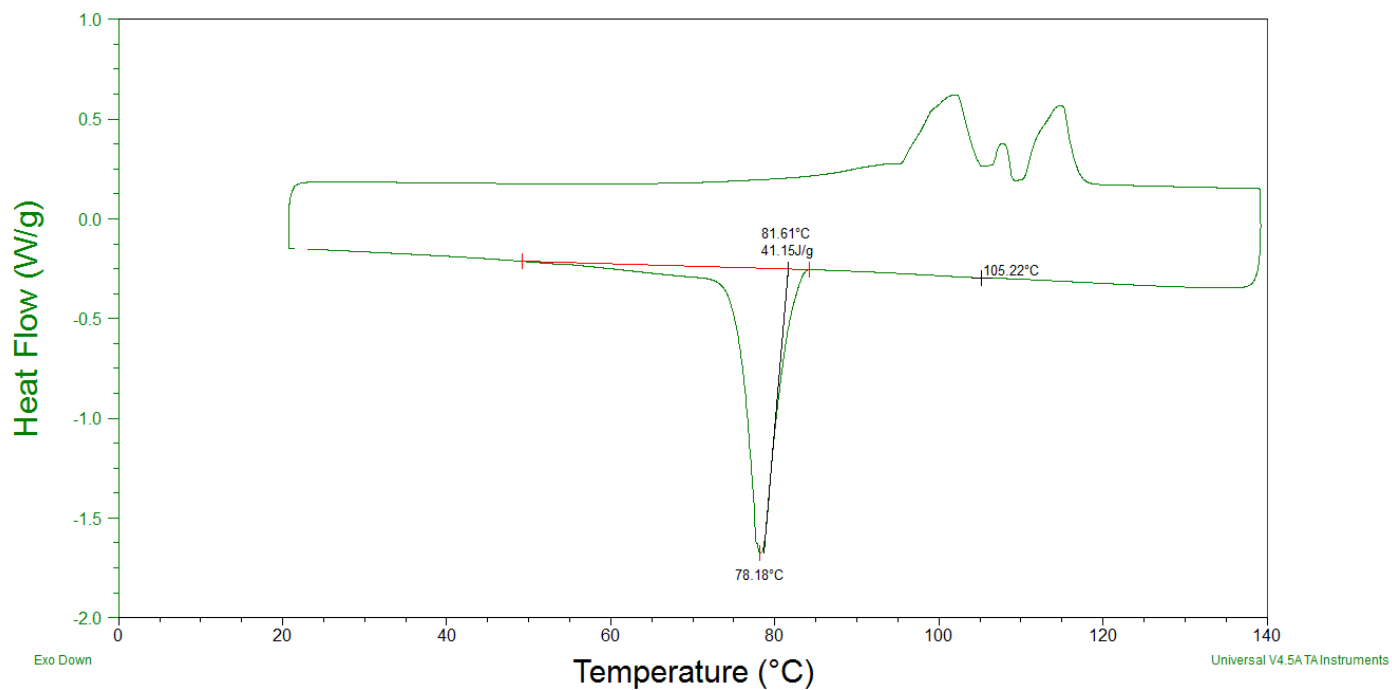


Figura C2: Segunda curva de DSC, 10 °C/min



N₃-AZO/TOL

Figura C3: Termogravimetría, 10°C/min, N₂ hasta 600 °C, aire hasta 750 °C

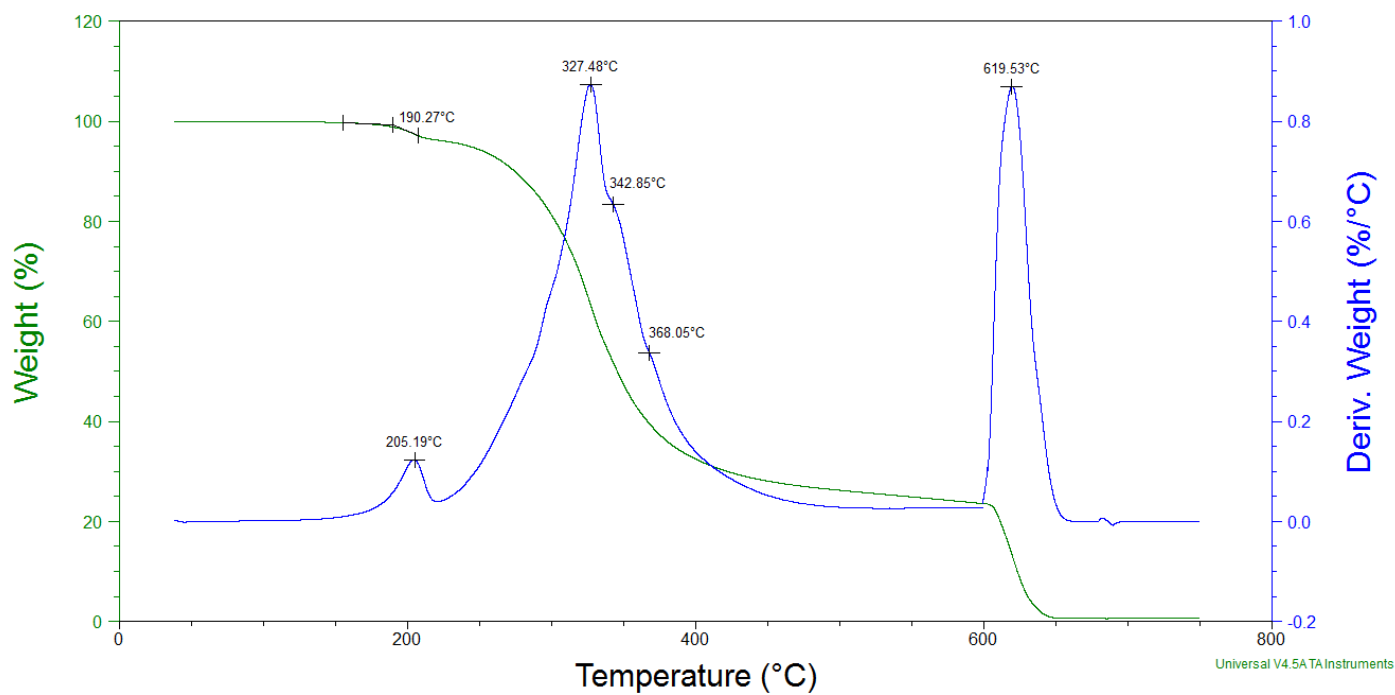
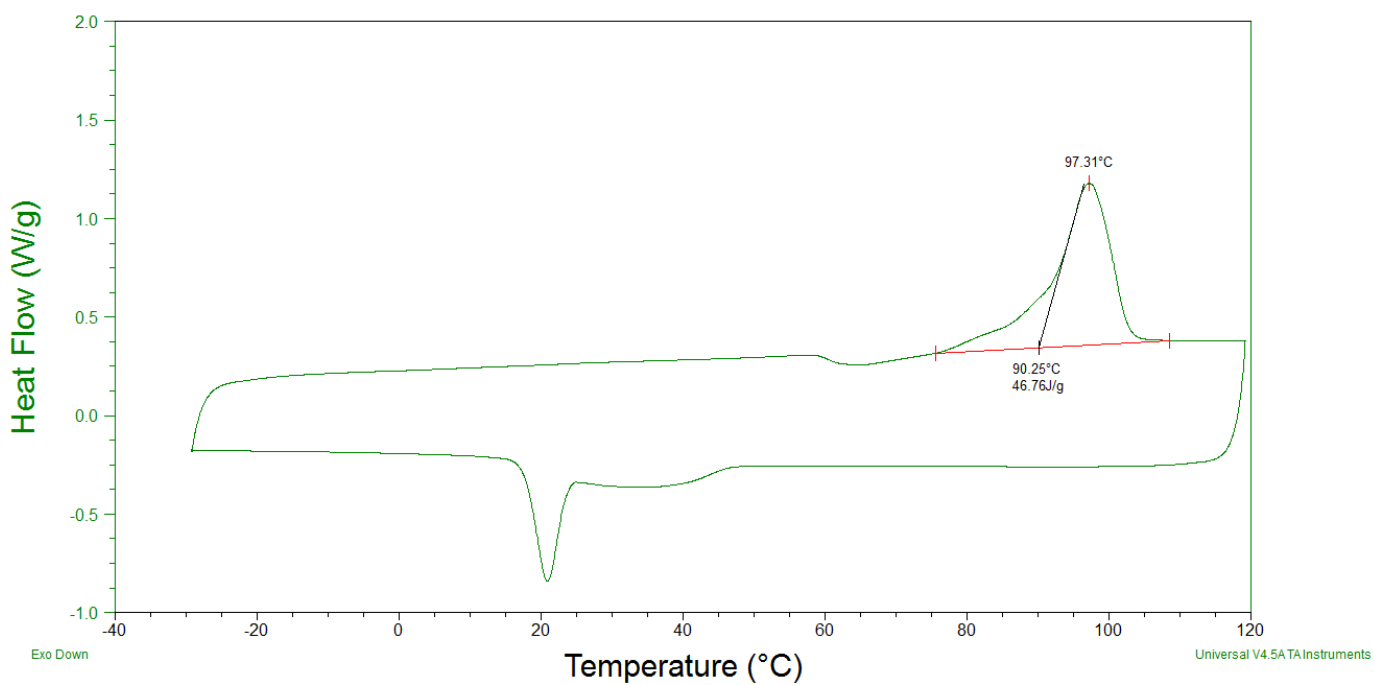


Figura C4: Segunda curva de DSC, 10 °C/min



N₃-TOL

Figura C5: Termogravimetría, 10°C/min, N₂ hasta 600 °C, aire hasta 750 °C

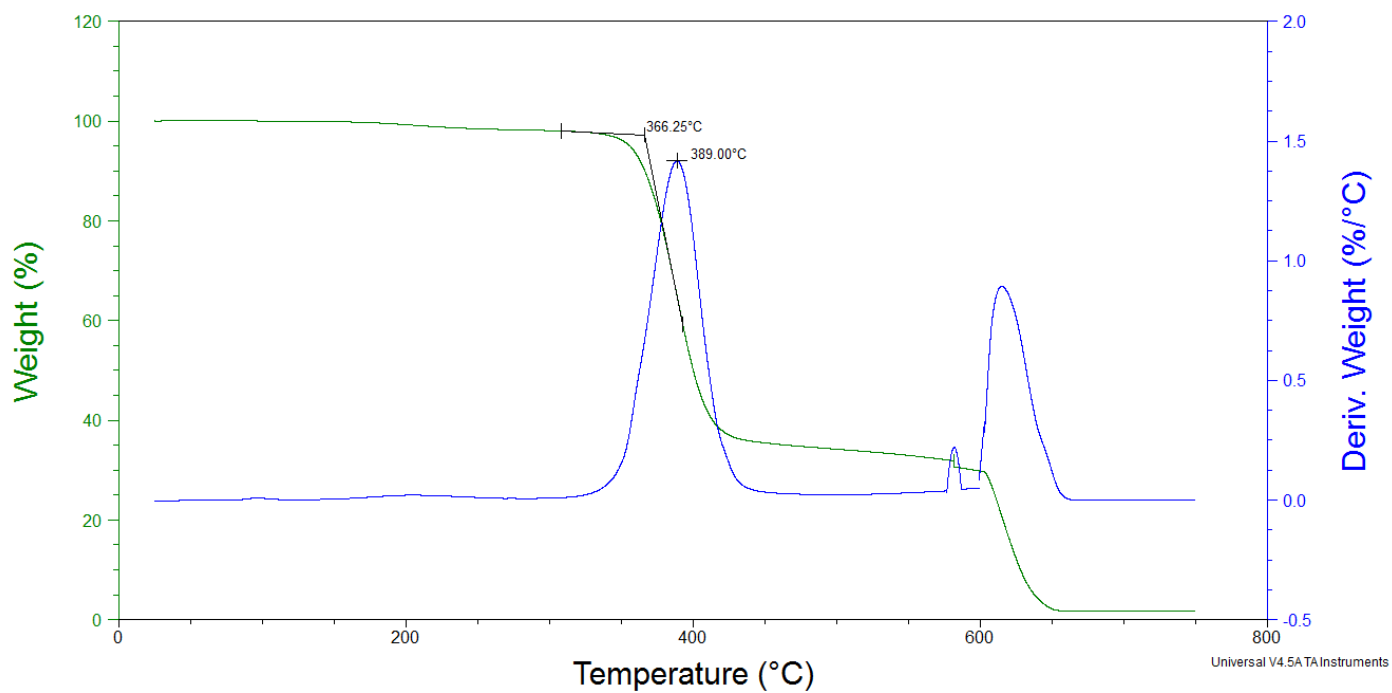
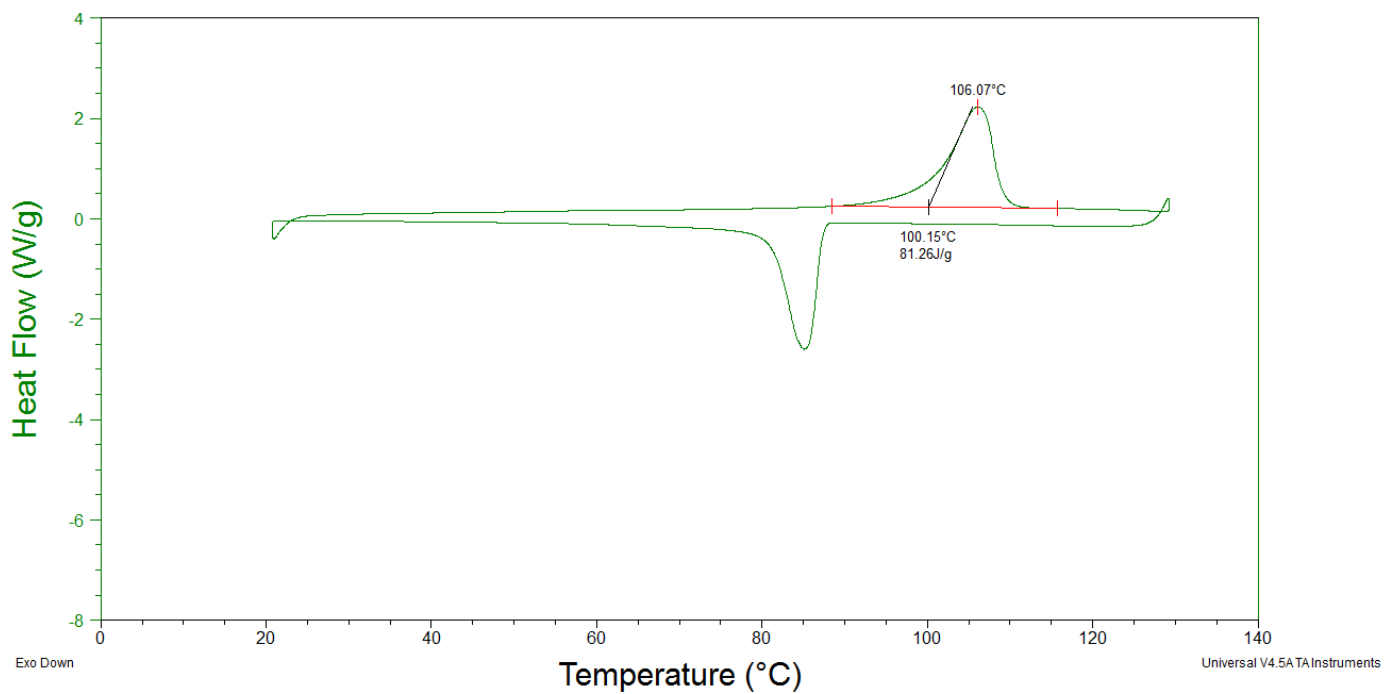


Figura C6: Segunda curva de DSC, 10 °C/min



P-AZO/AZO

Figura C9: Termogravimetría, 10°C/min, N₂ hasta 600 °C, aire hasta 750 °C

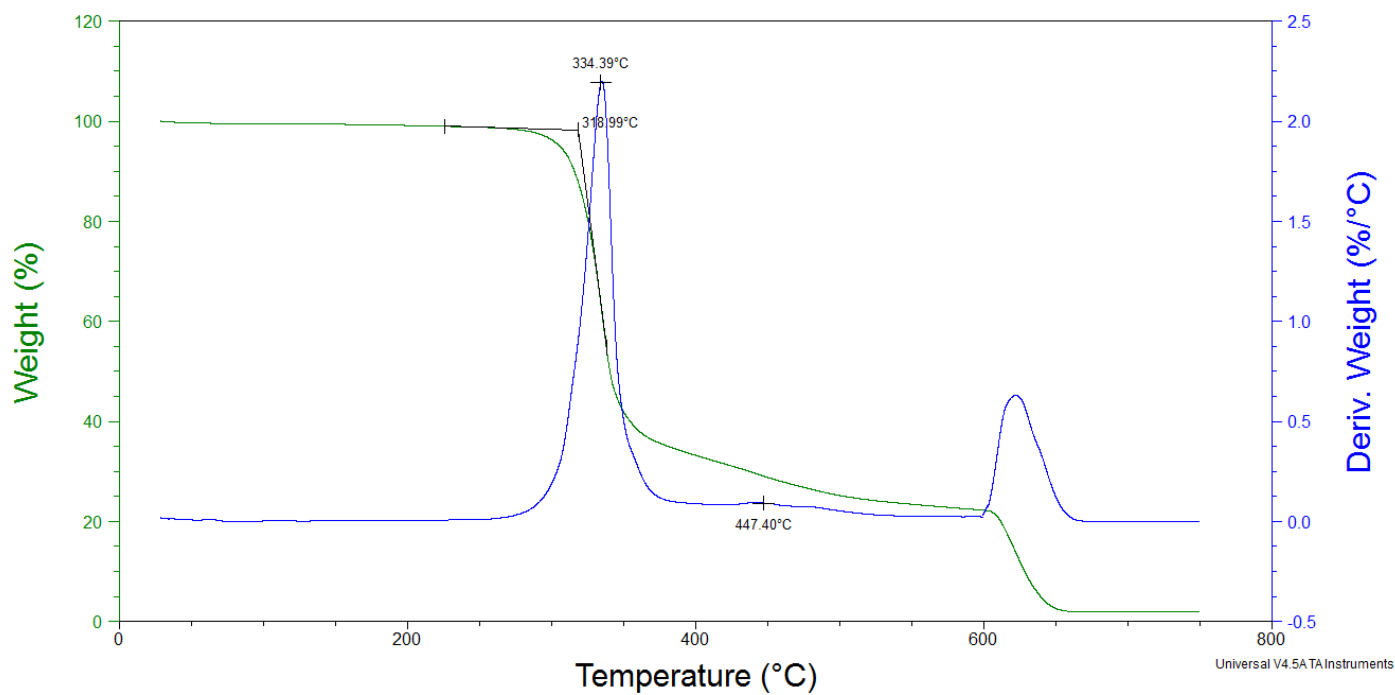
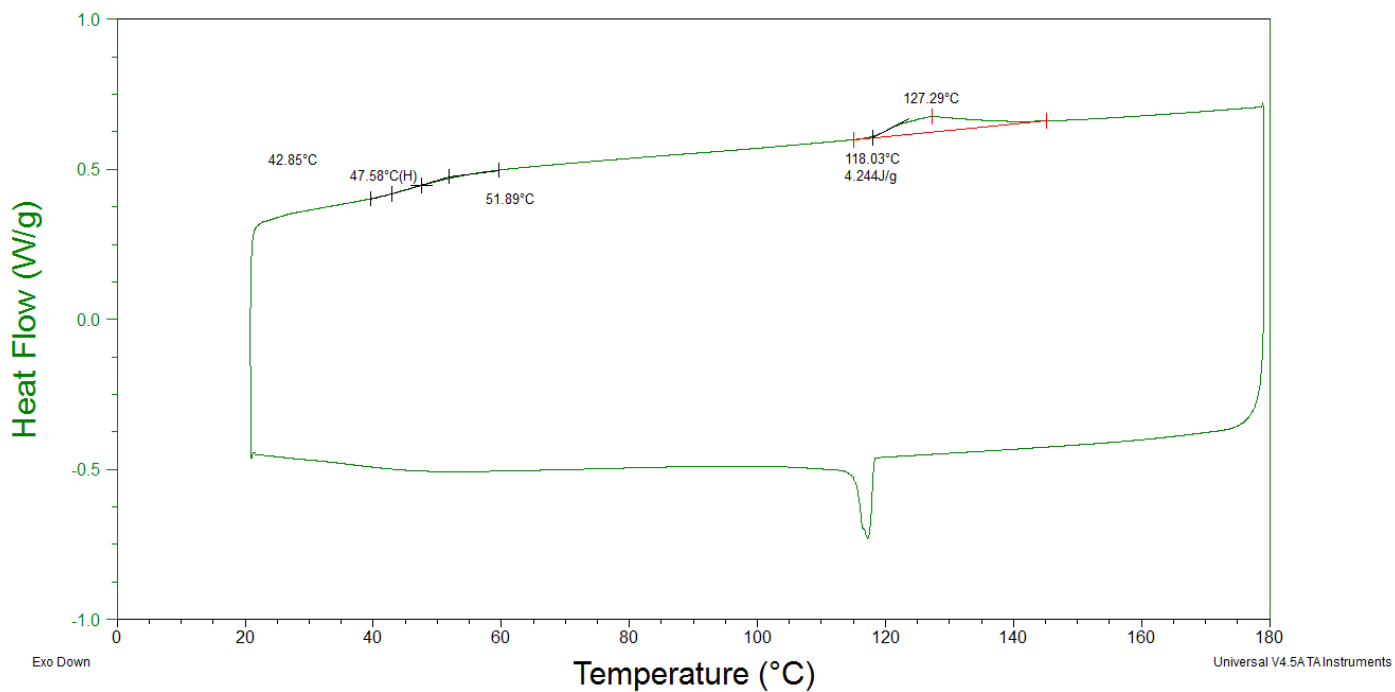


Figura C10: Segunda curva de DSC, 10 °C/min



P-AZO/TOL

Figura C7: Termogravimetría, 10°C/min, N₂ hasta 600 °C, aire hasta 750 °C

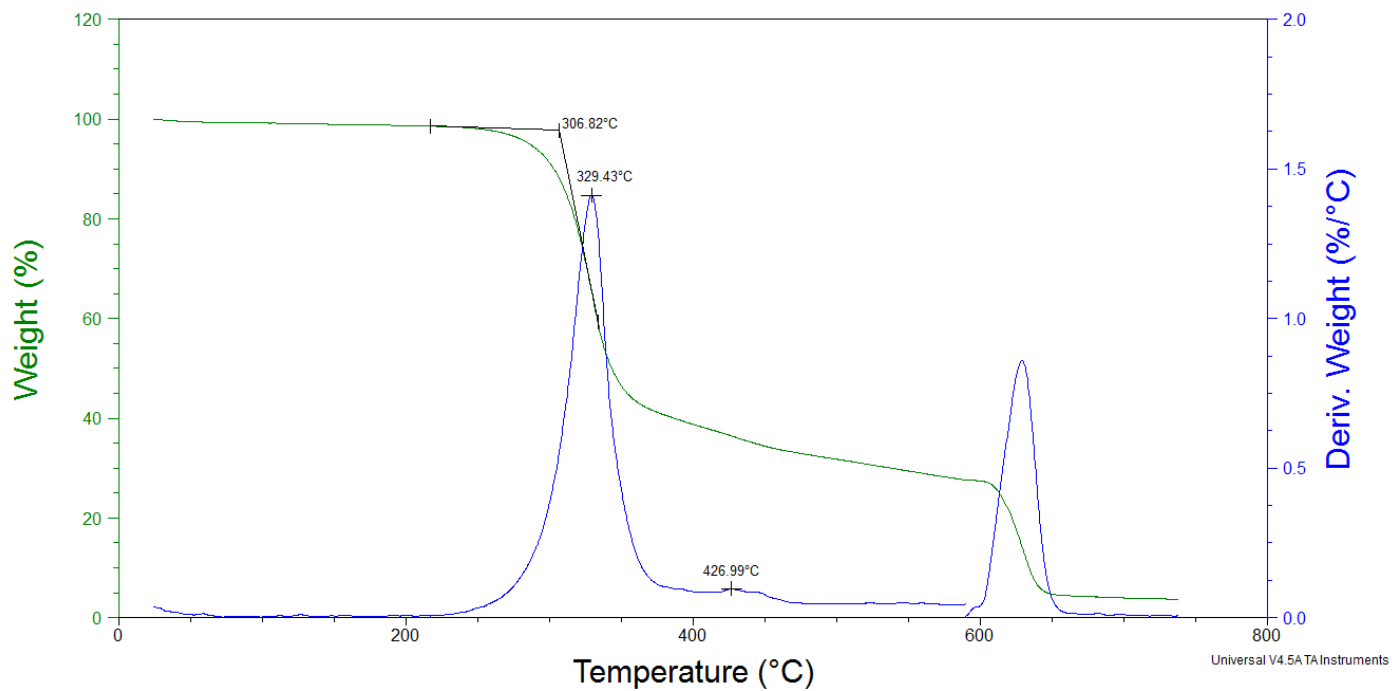
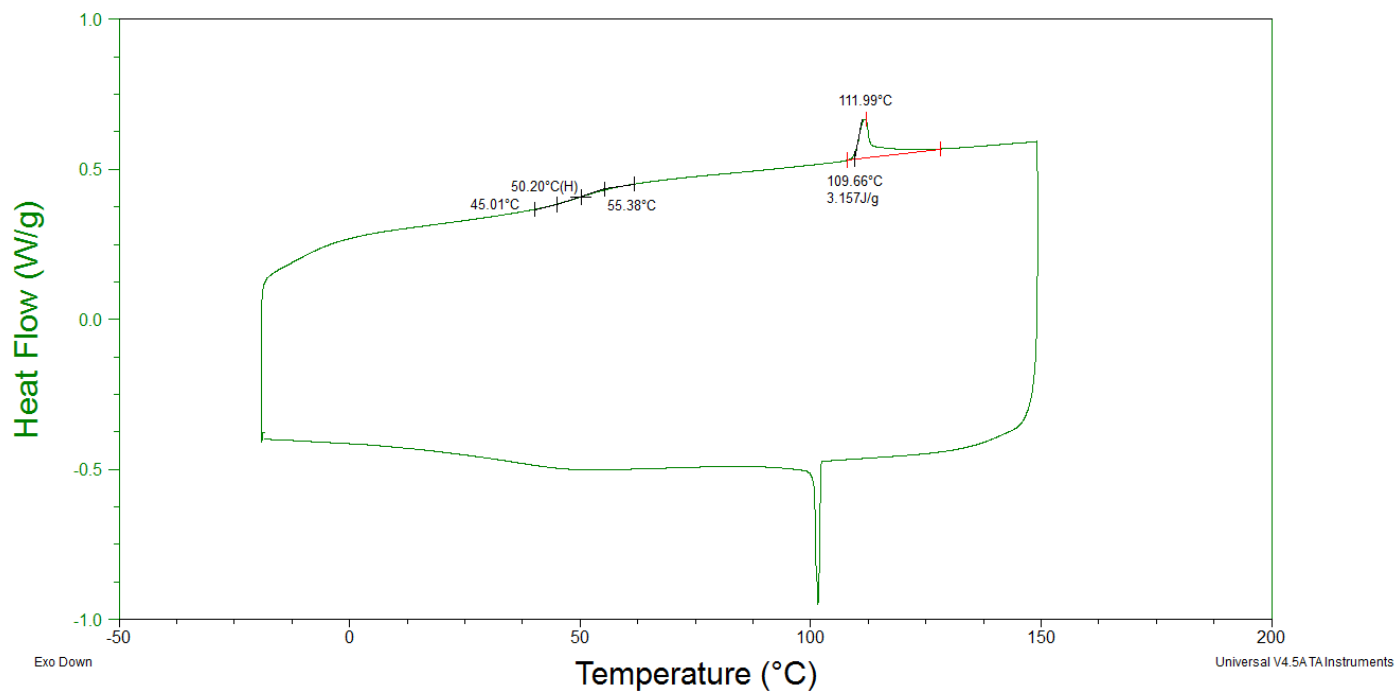


Figura C8: Segunda curva de DSC, 10 °C/min



P-TOL

Figura C11: Termogravimetría, 10°C/min, N₂ hasta 600 °C, aire hasta 750 °C

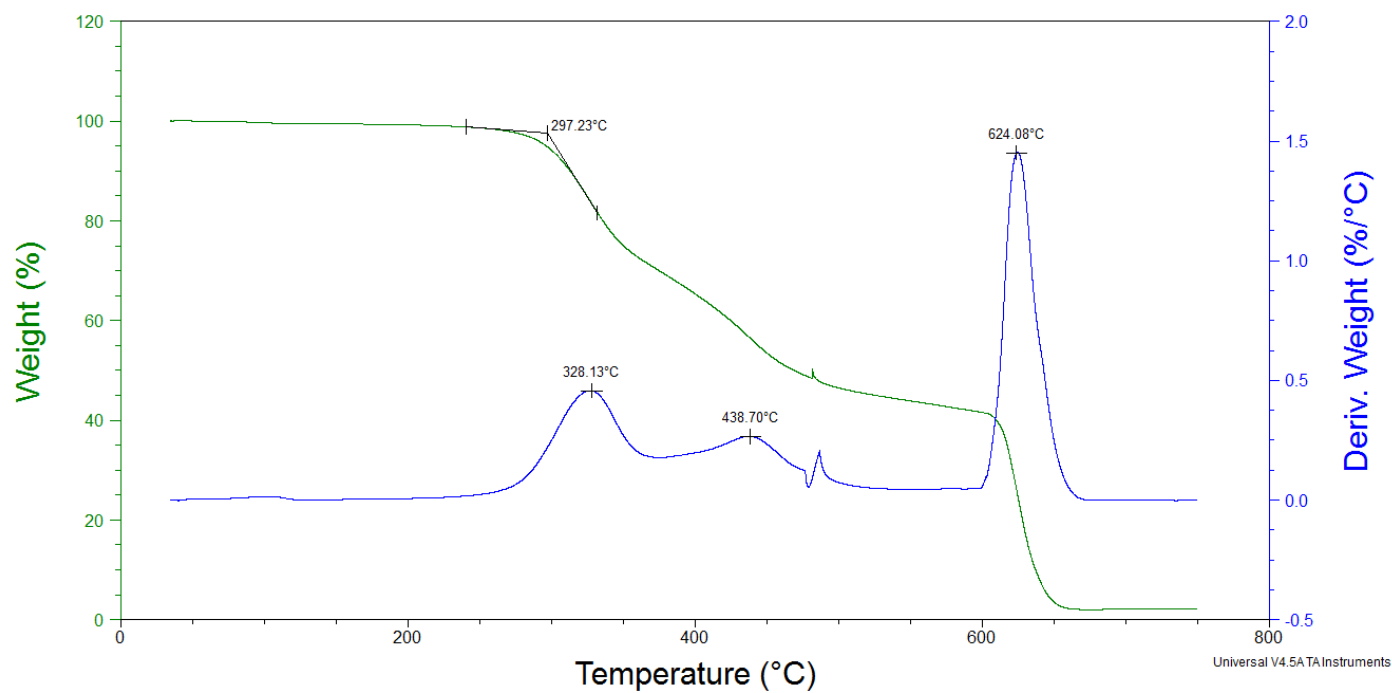
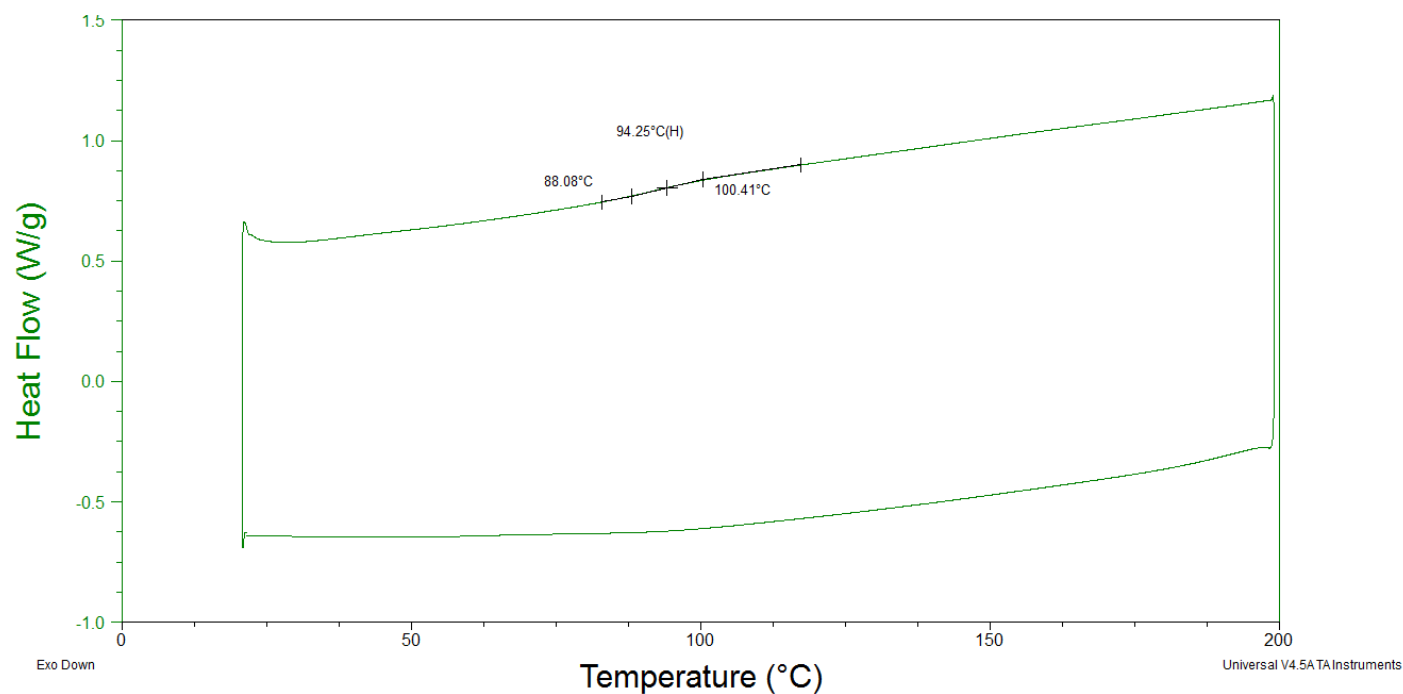


Figura C12: Segunda curva de DSC, 10 °C/min



Anexo D

Cromatogramas SEC

N₃-AZO/AZO

Figura D1: SEC, eluyente THF, 1mL min⁻¹, detector ELSD

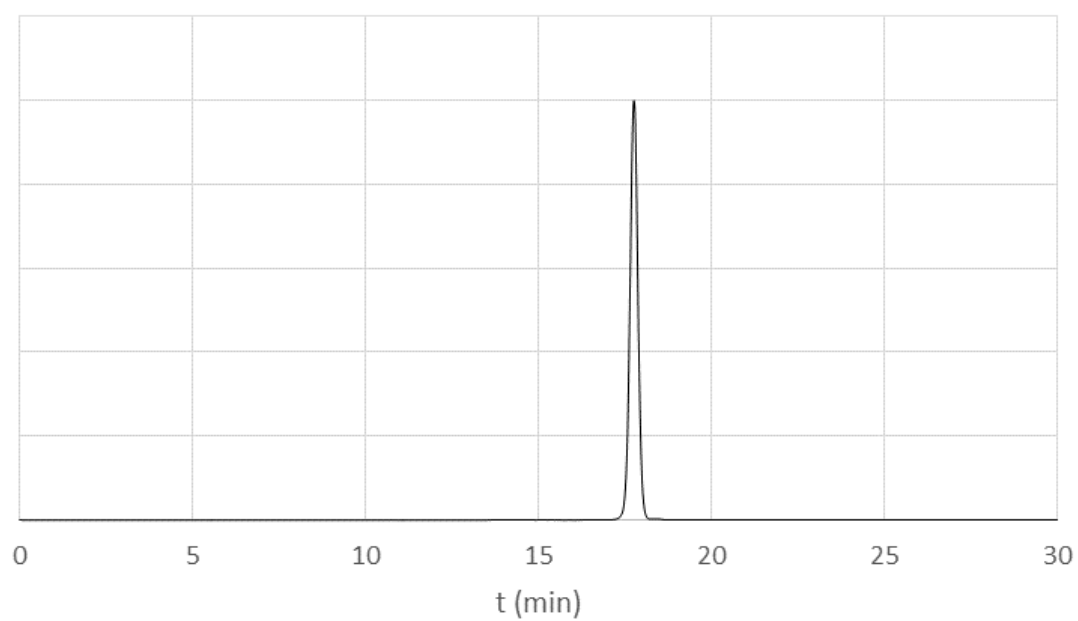
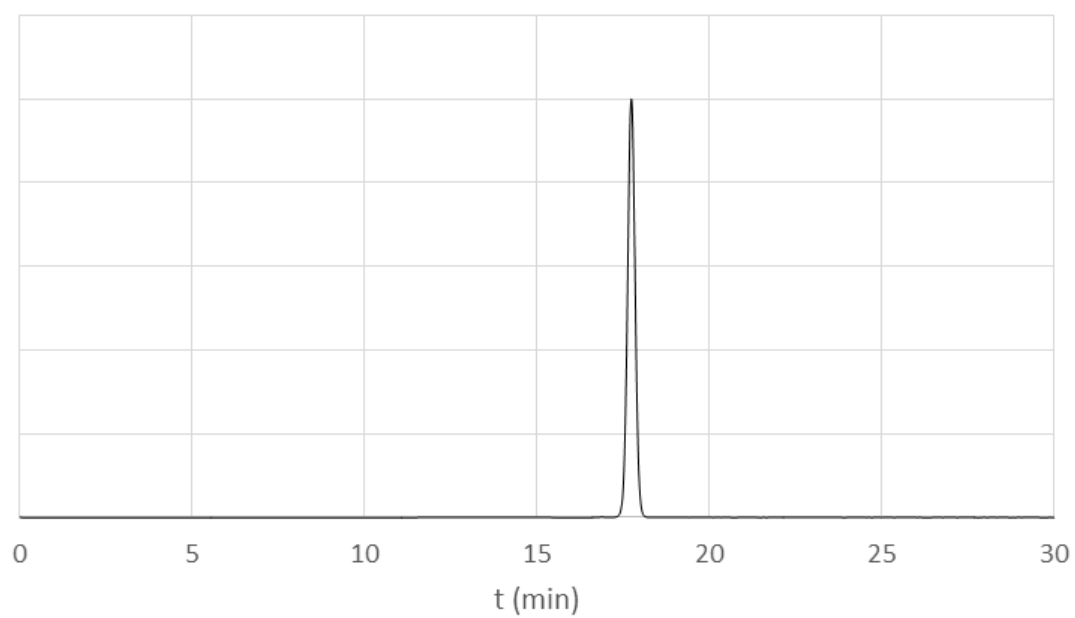
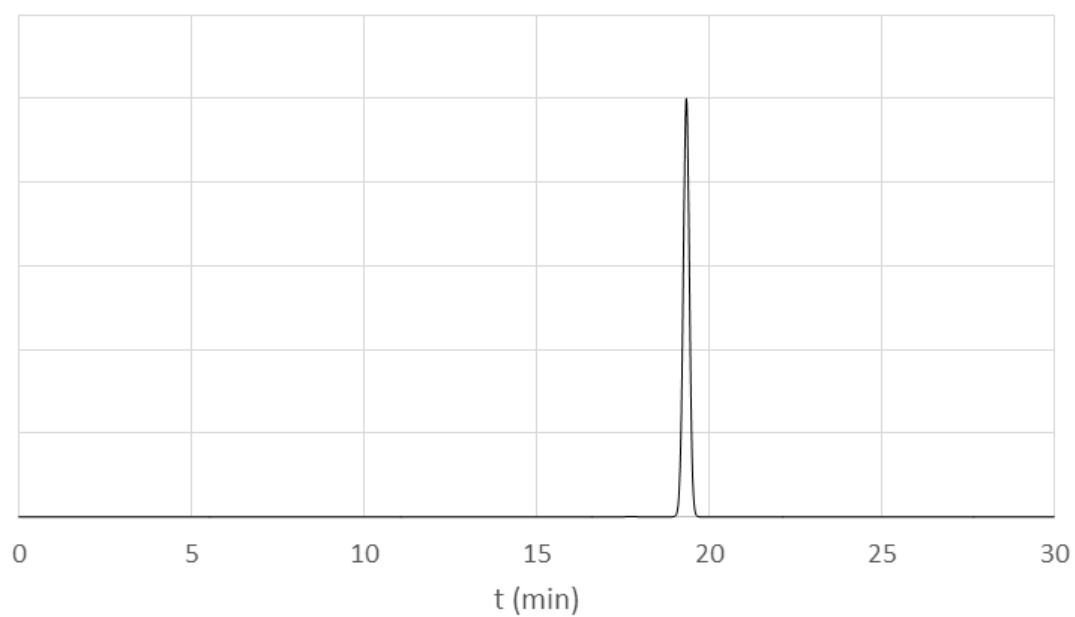
**N₃-AZO/TOL**

Figura D2: SEC, eluyente THF, 1mL min⁻¹, detector ELSD



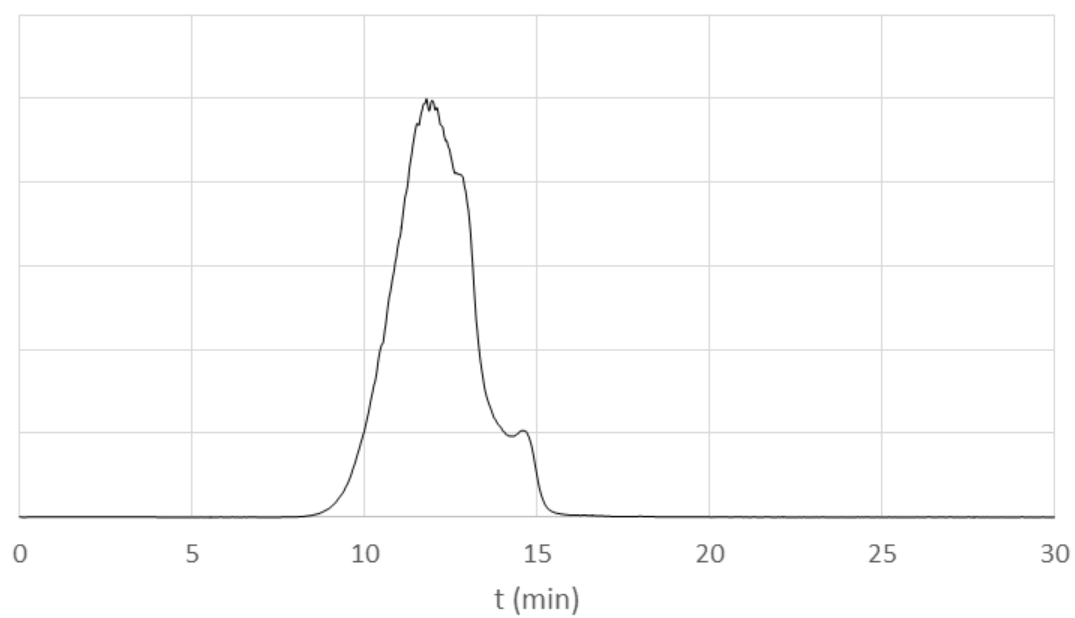
N₃-TOL

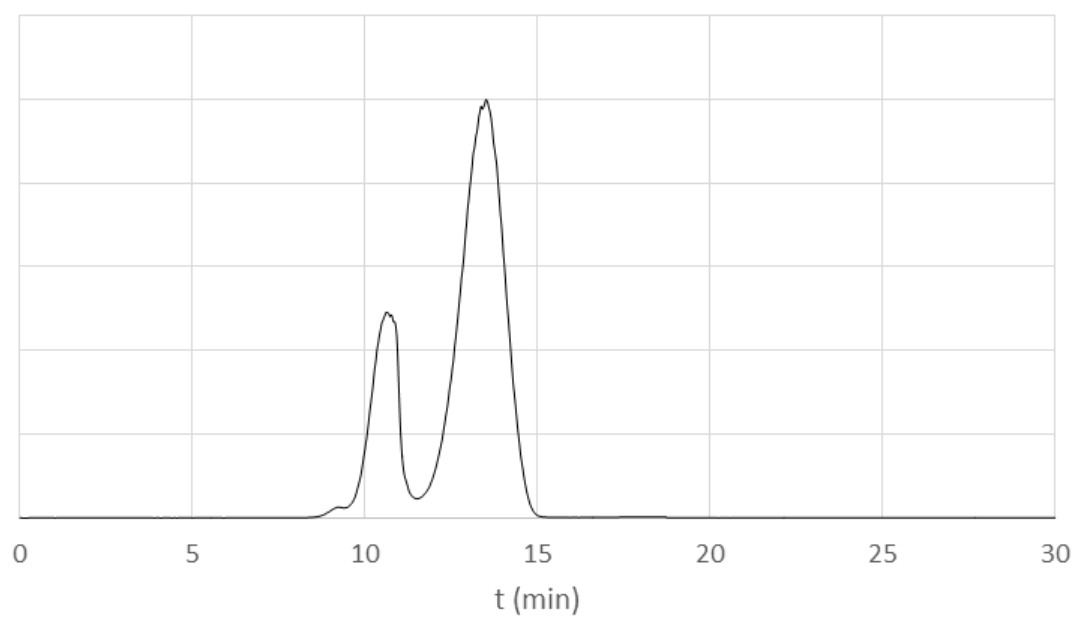
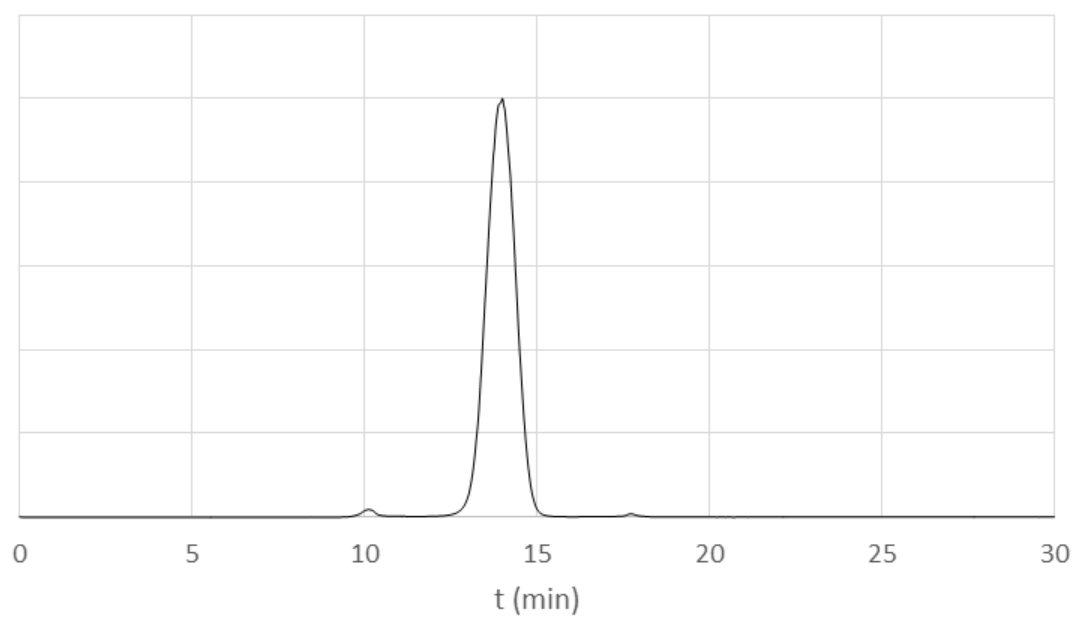
Figura D3: SEC, eluyente THF, 1mL min⁻¹, detector ELSD



P-AZO/AZO

Figura D4: SEC, eluyente THF, 1mL min⁻¹, detector ELSD



P-AZO/TOL*Figura D5: SEC, eluyente THF, 1 mL min^{-1} , detector ELSD***P-TOL***Figura D6: SEC, eluyente THF, 1 mL min^{-1} , detector ELSD*

PPMA

Figura D7: SEC, eluyente THF, 1 mL min^{-1} , detector ELSD

