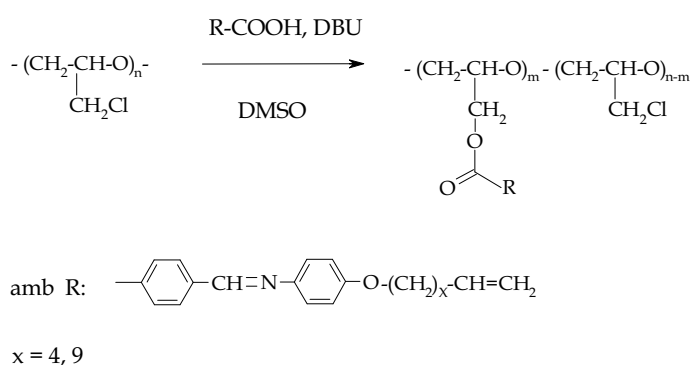


### 3.3.- INTRODUCCIÓ DEL GRUP IMINA

#### 3.3.1.- MODIFICACIÓ QUÍMICA DE LA PECH AMB ELS IMINOÀCIDS AMB EL MÈTODE DEL DBU

La introducció dels mesògens amb el grup imina va ser assajada en un primer moment, de manera anàloga a la ja exposada per als altres mesògens. En la reacció es va utilitzar una dissolució de la PECH en DMSO, els iminoàcids com a nucleòfil en un petit excés (relació molar àcid/PECH = 1.5) i el DBU com a base voluminosa, a 90°C i a dos dies de reacció.



**Esquema 3.6.**

Un cop passat el temps de reacció, es va obtenir un polímer groguenc de tipus cautxú. Es va intentar purificar el polímer per successives reprecipitacions, però no va ser del tot possible, ja que només arribava a unflar-se, mostrant així el seu caracter entrecruat.

Calia saber què havia passat durant la reacció de modificació sabent que en qualsevol cas, es devia a la presència de l'iminoàcid, sia per la inestabilitat relativa del grup imina, sia per la presència del doble enllaç terminal en la cadena flexible de l'àcid mesogen que es volia introduir.

### 3.3.2.- MODIFICACIÓ DE LA PECH AMB LA IMINA SENSE CADENA ALIFÀTICA

Per confirmar que el polímer que s'obtenia no s'entrecruava per la presència del doble enllaç terminal en la cadena alifàtica de l'àcid mesogen, es va decidir sintetitzar un iminoàcid model sense aquesta cadena alifàtica, derivat de l'àcid 4-aminobenzoic i del 4-hidroxibenzaldehyd. Així doncs, es va realitzar la reacció de modificació en les mateixes condicions que les esmentades en l'apartat anterior, però utilitzant l'àcid 4-(benzilidenamino)benzoic (DBU, DMSO, 2 dies, 90°C, relació molar àcid/PECH = 1.5).

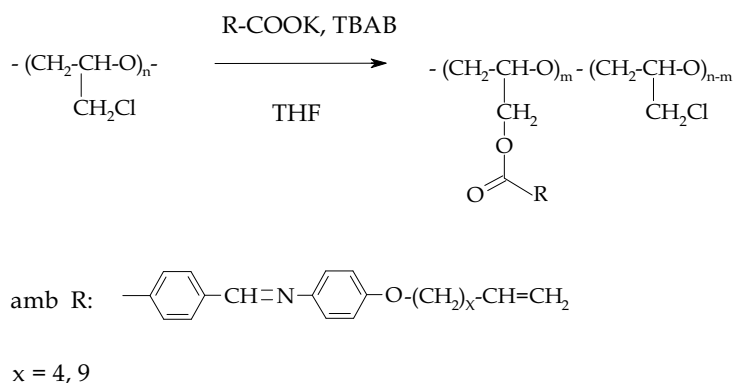
Es va aconseguir aïllar un polímer entrecruat que va poder ésser caracteritzat malgrat la seva limitada capacitat d'unflament per RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ , observant que l'única unitat incorporada al polímer havia estat l'àcid 4-aminobenzoic.

Per tant, sembla que durant la reacció de modificació es va produir la hidròlisi del grup imina probablement per reacció amb l'aigua que es troba en el DMSO. Reacció que molt probablement va estar catalitzada pels protons que proporciona el propi iminoàcid. D'altra banda, el caracter entrecruat d'aquests polímers pot ésser entès si es té en compte que els grups amino a que condueix la hidròlisi, també poden donar lloc, com a mínim en una petita extensió, a la substitució dels àtoms de clor de la PECH.

### 3.3.3.- MODIFICACIÓ QUÍMICA DE LA PECH AMB ELS IMINOÀCIDS PEL MÈTODE DE TRANSFERÈNCIA DE FASE

Així doncs, la modificació de la PECH amb els iminoàcids en presència de DBU no va conduir a l'obtenció dels polímers desitjats. Una possible ruta alternativa, seria la reacció de la PECH amb les sals potàssiques dels iminoàcids treballant sota condicions de transferència de fase, ja que d'aquesta manera s'evitava la presència de protons en el medi, cosa que probablement dificultaria la hidròlisi del grup imino.

D'aquesta manera, les sals potàssiques van ser sintetitzades per tal de poder assajar la modificació amb les sals dels iminoàcids **3a** i **3b**, i emprant les condicions de reacció utilitzades en l'estudi de la reacció de modificació esmentat en l'apartat anterior, és a dir, una dissolució de la PECH en THF, la sal potàssica de l'àcid en un petit excés (relació molar àcid/PECH de 1.5), TBAB, a 60°C i 4 dies de reacció.



**Esquema 3.7.**

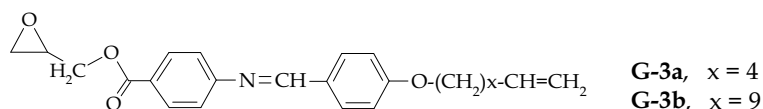
Tampoc en aquest cas el producte recuperat corresponia al polímer esperat. Amb una mostra del polímer cru precipitat en metanol es va observar per RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  com si hi hagués una petita modificació, donada la intensitat dels senyals, però un cop va ser purificat per reprecipitacions successives, els espectres mostraren com es tractava majoritàriament del polímer sense modificar i d'alguna part modificada amb l'àcid 4-aminobenzoic.

### 3.3.4.- MODIFICACIÓ AMB L'ÀCID 4-AMINOBENZOIC

Es van realitzar intents de modificació de la PECH amb l'àcid 4-aminobenzoic per tal de formar posteriorment la imina sobre el polímer. L'àcid 4-aminobenzoic és més soluble en el medi de reacció i es pensava en minimitzar l'entrecruament del polímer si la reacció era més ràpida. Però tampoc es van obtenir resultats satisfactoris.

### 3.3.5.- SÍNTESI DELS DERIVATS GLICIDILESTERS I PROVES DE POLIMERITZACIÓ

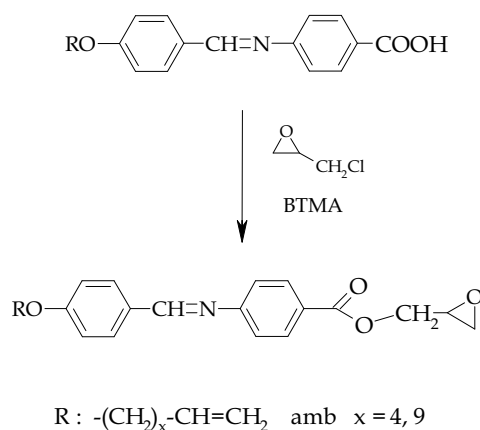
Després d'observar que la dificultat per introduir la unitat mesògena imina per modificació química de la poliepiclorohidrina amb els iminoàcids no és deu a l'existència de la cadena flexibilitzant ni al doble enllaç terminal, sinó que la causa es troba en la sensibilitat del grup imina, es va pensar en assajar l'obtenció del mateix polímer però per la via de polimerització dels derivats glicídils dels iminoàcids. Va ser necessària doncs, la preparació dels glicidilesters dels iminoàcids ja sintetitzats, és a dir, el glicidilester de l'àcid 4-(4'-(5-hexenoxi)-benzilidenamino)benzoic (**G-3a**) i el glicidilester de l'àcid 4-(4'-(10-undecenoxi)-benzilidenamino)benzoic (**G-3b**).



**Esquema 3.8.**

En la literatura poden trobar-se diferents mètodes per la síntesi de glicidilesters.<sup>150</sup> En aquest cas, tal com es pot veure en l'**Esquema 3.9.**, els glicidilesters van ser obtinguts per reacció d'un excés d'epiclorohidrina (40/1 ECH/àcid) amb l'àcid corresponent utilitzant el clorur de benziltrimetilamoni (BTMA) com a catalitzador de transferència de fase.<sup>151</sup> El BTMA, a més de la funció catalítica, és una sal amb un catió molt voluminós que deixa l'anió de l'àcid més lliure per donar l'atac a l'anell oxirànic, iniciant així la reacció. Una reacció secundària és la formació de l'halohidrina. Per evitar la seva existència, es posa un excés d'ECH que actuarà tant com a dissolvent com a captador del clorur d'hidrogen que es vagi alliberant.<sup>152</sup> Per tal d'obtenir el glicidilester final, s'extreu el BTMA de la mescla de reacció amb aigua. A continuació l'extracte és reduït a 1/3 del volum original i s'addiciona a una mescla d'èter etílic/hexà,

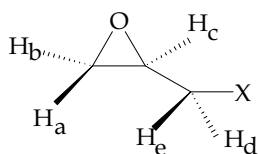
aconseguint la precipitació del producte en la nevera. El producte així obtingut no va necessitar una posterior recristal·lització.



**Esquema 3.9.**

Aquests derivats glicídics han estat caracteritzats estructuralment per espectrofotometria IR i RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ , veure en l'annex les **Figures 8.13 - 8.14**, i les assignacions s'han fet per càlculs empírics i per comparació amb altres productes anàlegs.<sup>110,153,154</sup> En els espectres d'IR es va observar la intensificació de la banda de tensió de l'enllaç C-O al voltant de  $1250\text{ cm}^{-1}$  i com el senyal del grup carbonil es desplaçava cap a  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Pel que fa als senyals de RMN de  $^1\text{H}$ , s'observava la desaparició dels senyals dels protons dels àcids al mateix temps que apareixien els senyals característics dels protons de l'anell oxirànic ja que la resta no sofreix cap variació.

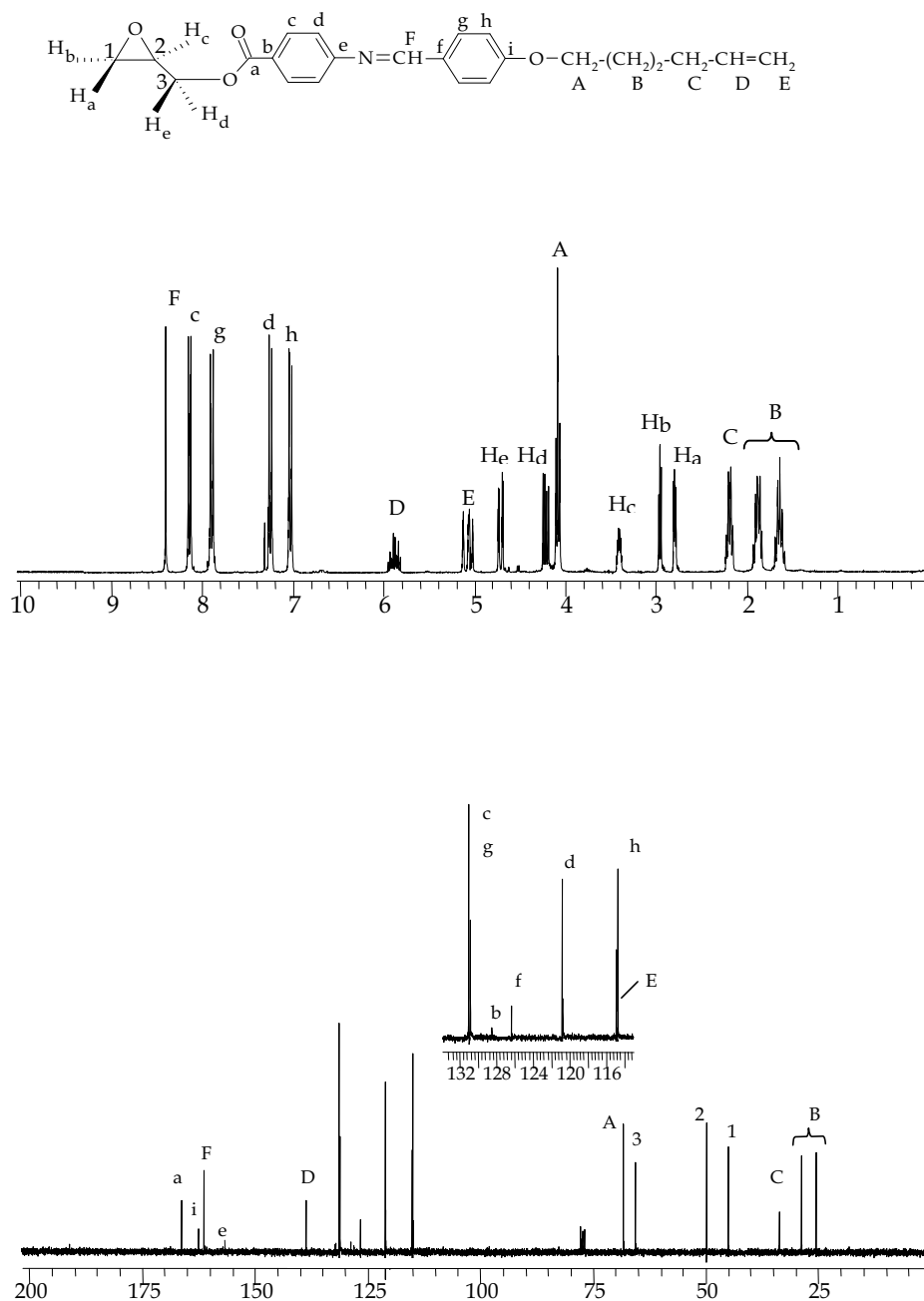
En la **Taula 3.11**, es mostren els valors dels desplaçaments químics dels protons del glicidilester. La proximitat del grup ester a l'anell oxirànic influeix en les constants d'acoblament, descrites en la **Taula 3.12**.



**Esquema 3.10.** Protons del grup glicidil.

**Taula 3.11.** Desplaçaments químics (ppm) dels protons glicídics.

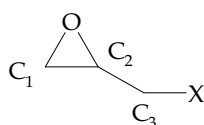
X	H <sub>a</sub> (dd)	H <sub>b</sub> (dd)	H <sub>c</sub> (m)	H <sub>d</sub> (dd)	H <sub>e</sub> (dd)
-COO-	2.74	2.90	3.35	4.16	4.65

**Figura 3.12.** Espectres de RMN de <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C del glicidilester de l'àcid 4[4'-(5-hexenoxi)benzilidenamino]benzoic (**G-3a**) en CDCl<sub>3</sub>.

**Taula 3.12.** Valors de les constants d'acoblament (Hz) dels protons glicídics.

X	J <sub>ab</sub>	J <sub>ac</sub>	J <sub>bc</sub>	J <sub>de</sub>	J <sub>de</sub>	J <sub>ec</sub>
-COO-	4.9	2.7	4.4	6.0	12.1	2.7

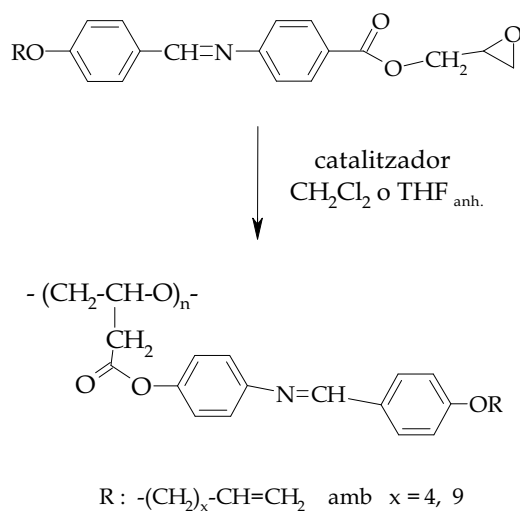
En els espectres de RMN de <sup>13</sup>C s'observen els tres senyals de l'anell oxirànic, i també es veu l'efecte de la proximitat del grup ester:

**Esquema 3.11.** Carbonis del grup glicidil.**Taula 3.13.** Desplaçaments químics (ppm) dels carbonis del grup glicídilic.

X	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
-COO-	44	50	65

Els monòmers que interessava polimeritzar, els glicidilesters, contenen un anell heterocíclic en la seva molècula. És conegut que la via per polimeritzar aquests monòmers cíclics per donar lloc a polímers lineals és l'anomenada polimerització per obertura d'anell.<sup>12,155,156</sup> L'anell oxirànic presenta una alta reactivitat i facilitat a donar l'obertura de l'anell, sobretot per la tensió angular que suporta. Aquesta facilitat també ve controlada per la reactivitat dels grups funcionals que conté i els substituents en l'anell. La polimerització per obertura d'anell en monòmers heterocíclics es pot classificar en diferents mecanismes segons sigui la natura dels monòmers i les espècies propagadores: catiònic, aniònic o iònic-coordinatiu.

En la polimerització dels glicidilesters es va plantejar l'estudi de tres iniciadors diferents, així, van ser utilitzats l'hexafluorofosfat (V) de tritil  $[(C_6H_5)_3CPF_6]^{135}$  (catiònic), el tert-butòxid potàssic (t-BuOK)<sup>62</sup> (aniònic), i el sistema iniciador fosfacè (base (t-Bu-P<sub>4</sub>)) i 3,5-di-terc-butilfenol<sup>157</sup> (aniònic).



Esquema 3.12.

El  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CPF}_6$  ja havia estat utilitzat en l'obtenció de la PECH de baix pes molecular i es va seguir doncs, la mateixa metòdica però treballant a la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . Es va utilitzar  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  com a dissolvent perquè el tetrahidrofurà podia polimeritzar en presència d'aquest iniciador. Aquesta espècie allibera el carbocatió trítol  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$ , que ataca a l'epòxid i inicia així la reacció, seguint un mecanisme catiònic. L'anió hexafluorofostat és mal nucleòfil i molt voluminós, i no accedeix a l'anell oxirànic. Les polimeritzacions catiòniques es caracteritzen per la seva baixa regioselectivitat, però en aquest cas, interessa més l'èxit de la polimerització que la regioselectivitat del producte final.

En la polimerització utilitzant el t-BuOK, es segueix un mecanisme aniònic, doncs, l'anió t-butòxid obre l'anell oxirànic i es va propagant així la reacció, fins que no queda monòmer o fins que l'espècie activa capta algun protó del medi. En aquest cas, la reacció és regioselectiva, perquè l'anió ataca preferentment a la posició menys substituïda, com en tota reacció nucleòfila de tipus  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Es va seguir la mateixa metòdica que en l'assaig amb l'iniciador catiònic.



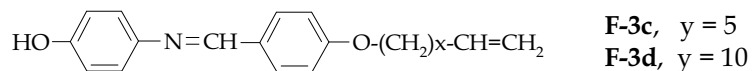
El darrer dels assajos va ser amb el sistema iniciador fosfacè (base (t-Bu-P<sub>4</sub>)), tal com es descriu en la part experimental. En aquest darrer s'addiciona el 3,5-di-terc-butilfenol que actua tant com a espècie iniciadora de la reacció de polimerització com de referència per poder quantificar els grups finals de cadena. L'espècie activa (RO<sup>-</sup>[t-Bu-P<sub>4</sub>]H<sup>+</sup>), en aquest cas es genera *in situ*, doncs el fenol afegit és desprotonat en el medi de reacció per la base de fosfacè, coneguda per ser una base molt forta i alhora molt voluminosa. Aquest fenolat serà qui iniciarà l'obertura de l'anell i la propagació de la polimerització.

En els tres casos cal treballar en condicions d'atmosfera inert per evitar la desactivació dels iniciadors. Dels diferents assajos de polimerització amb els glicidilesters, cap d'ells va conduir al polímer esperat. Així doncs, sembla ser o bé, que el grup ester conjugat amb l'anell aromàtic (en la literatura es troba descrita la polimerització<sup>68</sup> i copolimerització<sup>158</sup> de glicidilesters no aromàtics) en certa manera modifica la reactivitat del grup oxirànic davant els agents de polimerització que normalment originen una obertura de l'anell, o bé, que la presència del grup imina central o d'algun grup funcional de la molècula desactiva el monòmer o l'iniciador. Per tant, en cap de les dues possibilitats no s'aconsegueix una cadena polimèrica derivada de l'epiclorohidrina que contingui com a cadenes laterals les unitats mesògenes desitjades amb nexes imina.

### 3.3.6.- SÍNTESI DELS IMINOFENOLS ANÀLEGS I DELS DERIVATS GLICIDÍLICS I PROVES DE POLIMERITZACIÓ

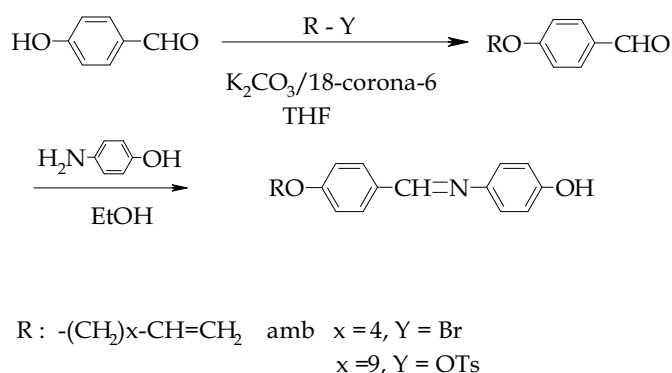
Per tal d'esbrinar si aquesta pèrdua de reactivitat podia ser assignada a l'existència de l'agrupació imina en el centre de la unitat a polimeritzar o a la diferent reactivitat deguda al grup ester, van ser sintetitzats els compostos anàlegs als glicidilesters però amb el grup fenol substituït a l'àcid carboxílic. Així, prèviament a la síntesi dels glicidilèters calia preparar els iminofenols: el

4-[4'-(5-hexenoxi)-benzilidenamino]fenol (**F-3c**) i el 4-[4'-(10-undecenoxi)-benzilidenamino]fenol (**F-3d**).



**Esquema 3.13.**

El mètode seguit va ser el mateix que va haver estat emprat en l'obtenció dels iminoàcids tal com es veu en l'**Esquema 3.14**. Així, primer van ser sintetitzats els 4-( $\omega$ -alquenoxi)benzaldehids mitjançant l'alquilació del 4-hidroxibenzaldehyd, per continuar posteriorment amb una condensació dels productes sintetitzats amb el 4-aminofenol per obtenir els iminofenols. En aquest cas sí que va ser necessària la catàlisi àcida amb unes gotes d'àcid acètic. Va ser obtingut un rendiment moderat per **F-3c** de 60% (per **F-3d** va ser del 98%), ja que aquest iminofenol és molt soluble en el medi de reacció, i per tant, el rendiment no és massa elevat degut probablement a que l'equilibri no es veu totalment desplaçat.

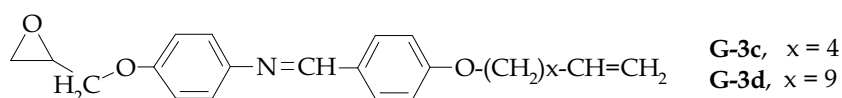


**Esquema 3.14.**

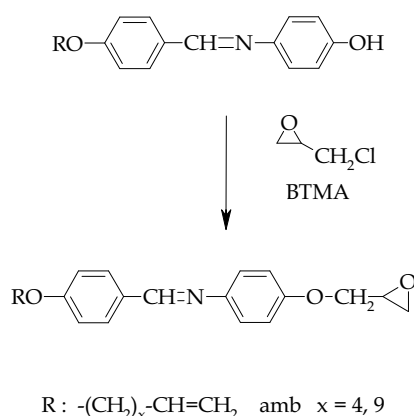
Aquests compostos han estat caracteritzats per les tècniques d'espectrofotometria IR de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  (veure les **Figures 8.11 - 8.12**. en

l'annex). En la formació dels iminofenols, per RMN de  $^1\text{H}$  s'observa el protó del grup imino a 8.5 ppm i l'augment de protons en la zona d'aromàtics. El protó del grup fenol apareix a 9.5 ppm. En els espectres de RMN de  $^{13}\text{C}$  també hi apareixen més carbonis en la zona d'aromàtics, a banda del carboni del grup imina a 156-157 ppm. En la caracterització dels iminofenols per espectrofotometria d'IR, es troben com a bandes més significatives la vibració de tensió del grup OH a  $3380\text{ cm}^{-1}$ , la del doble enllaç (C=C) a  $1640\text{ cm}^{-1}$  i la del grup imino entre  $1630\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ . En la completa assignació dels espectres de RMN de  $^{13}\text{C}$  d'aquests compostos van ser emprats càlculs empírics dels desplaçaments químics com s'ha explicat en l'apartat 2.1.3. (veure Taula 2.1.).

En l'Esquema 3.15. es mostren els corresponents derivats glicídics sintetitzats a partir d'aquests compostos.



**Esquema 3.15.**



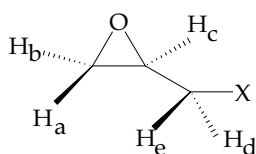
**Esquema 3.16.**

La síntesi (Esquema 3.16.) dels derivats glicídics va ser realitzada per la mateixa via sintètica comentada per als glicidilesters, és a dir, per reacció de

l'iminofenol amb un excés d'epiclorohidrina i emprant el clorur de benziltrimetilamoni (BTMA) com a catalitzador de transferència de fase.<sup>151</sup> Els compostos recuperats de la mescla hexà/èter etílic mostraren una elevada puresa i no va ser necessari una purificació per recristal·lització.

Aquests derivats glicídics van ser caracteritzats<sup>110,153,154</sup> estructuralment per espectrofotometria IR i RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  (**Figures 8.15 - 8.16.** en l'annex). En els espectres d'IR es va observar la intensificació de la banda de tensió de l'enllaç C-O al voltant de  $1023\text{ cm}^{-1}$  i l'aparició de la banda corresponent a l'anell oxirànic a  $837\text{ cm}^{-1}$  i la desaparició de la banda corresponent a l'enllaç OH del fenol.

Pel que fa als senyals de RMN de  $^1\text{H}$ , s'observava la desaparició dels senyals dels protons dels fenols al mateix temps que apareixien els senyals característics dels protons de l'anell oxirànic ja que la resta no sofreix variació. En la **Taula 3.14.** es mostren els valors dels desplaçaments químics dels protons del glicidilester i del glicidilèter, de manera comparativa, podent-se observar que la proximitat al grup ester i al grup èter també influeix en les constants d'acoblament (**Taula 3.15.**).



**Esquema 3.17.** Protons del grup glicidil.

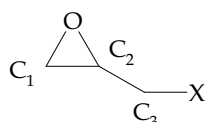
**Taula 3.14.** Desplaçaments químics (ppm) dels protons glicídics.

X	H <sub>a</sub> (dd)	H <sub>b</sub> (dd)	H <sub>c</sub> (m)	H <sub>d</sub> (dd)	H <sub>e</sub> (dd)
-O-	2.75	2.90	3.36	3.93	4.23
-COO-	2.74	2.90	3.35	4.16	4.65

**Taula 3.15.** Valors de les constants d'acoblament (Hz) dels protons glicídics.

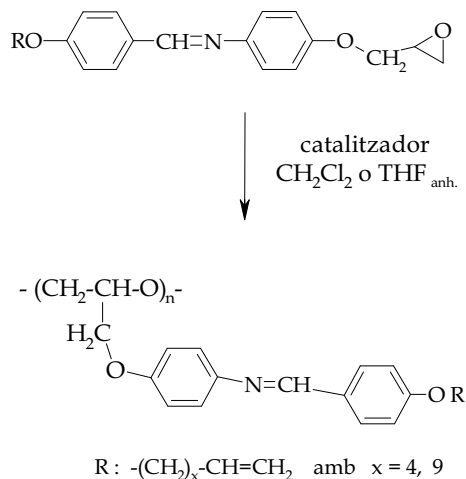
X	J <sub>ab</sub>	J <sub>ac</sub>	J <sub>bc</sub>	J <sub>dc</sub>	J <sub>de</sub>	J <sub>ec</sub>
-O-	4.9	2.7	4.4	6.0	10.9	2.7
-COO-	4.9	2.7	4.4	6.0	12.1	2.7

En els espectres de RMN de <sup>13</sup>C s'observen els tres senyals de l'anell oxirànic, i es recull també a mode comparatiu, l'efecte de la proximitat del grup èter o ester a l'anell oxirànic en la **Taula 3.16**.

**Esquema 3.18.** Carbonis del grup glicidil.**Taula 3.16.** Desplaçaments químics (ppm) dels carbonis del grup glicídilic.

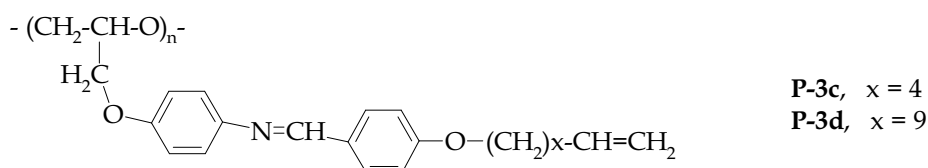
X	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
-O-	44	50	69
-COO-	44	50	65

Aleshores, es va continuar amb la polimerització dels iminofenols (**Esquema 3.19**).

**Esquema 3.19.**

Els catalitzadors i els mètodes emprats van ser els mateixos que en els assajos de la polimerització dels glicidilesters, és a dir, el  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CPF}_6$ , el  $t\text{-BuOK}$ , i el fosfacè (base  $(t\text{-Bu-P}_4)$ ).

En aquest cas, sí que es van obtenir els polímers esperats, però únicament utilitzant el fosfacè (base  $(t\text{-Bu-P}_4)$ ) i el 3,5-di-terc-butilfenol com a sistema iniciador. Aquests polièters, **P-3c** i **P-3d** (vegeu l'Esquema 3.20.), un cop purificats per reprecipitacions successives en el sistema diclorometà/metanol, eliminant el monòmer sense reaccionar i petits oligòmers, van ser caracteritzats per espectrofotometria IR i per RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ , confirmant així l'estructura esperada per als mateixos i assignant els diferents senyals dels espectres per comparació amb els compostos anteriors.



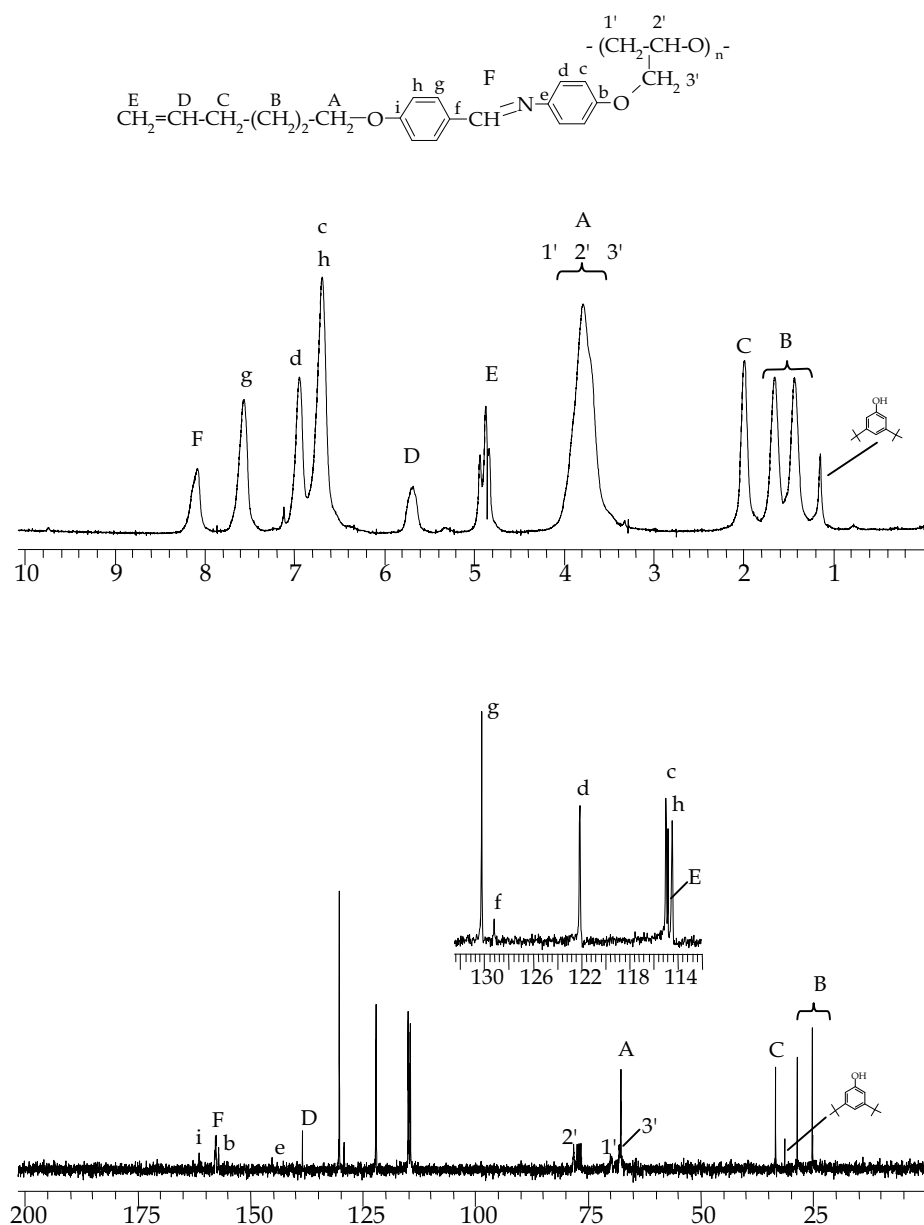
Esquema 3.20.

En els espectres de IR no es van observar canvis significatius excepte la desaparició de la banda a  $837\text{ cm}^{-1}$  del grup oxirànic i un augment del senyal de l'enllaç C-O a  $1022\text{ cm}^{-1}$ .

Els canvis més importants van ser observats en la RMN de  $^1\text{H}$  i de  $^{13}\text{C}$  (veure les **Figures 8.17 - 8.18**. en l'annex). Així, en RMN de  $^1\text{H}$  es produïa la desaparició dels senyals característics dels protons del grup glicidil per observar senyals amples, un d'ells al voltant de 4.0 ppm que engloba als protons de la cadena de polièter i el metilè contigu al grup èter del mesogen. La resta de senyals corresponents a la cadena alifàtica del mesogen es mantenien. També en RMN de  $^{13}\text{C}$  es visualitza la polimerització per obertura de l'anell per l'aparició dels senyals de la cadena de polièter, mantenint-se els senyals

provinents del mesogen. En ambdós casos s'observa la presència del senyal corresponent als grups terc-butil del 3,5-di-t-butilfenol, possiblement unit a l'inici de la cadena.

**Figura 3.13.** Espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  del polímer **P-3c** obtingut en la polimerització de **G-3c** amb t-Bu-P<sub>4</sub> en  $\text{CDCl}_3$ .



El 3,5-di-t-butilfenol, a més d'iniciador generat *in situ*, conté tres grups metil equivalents i va permetre quantificar el grau de polimerització del

polímer obtingut a través de la quantificació de grups finals. Així, ha estat possible obtenir el pes molecular promig en número del polímer, mitjançant un càlcul que relaciona les àrees dels protons assignables al doble enllaç terminal i les àrees dels protons inclosos en el senyal del grup t-butil (**Taula 3.17**).

**Taula 3.17.** Pesos moleculars dels polímers derivats dels iminofenols.

polímer	grau de polimerització	$\bar{M}_n$
<b>P-3c</b>	36	12630
<b>P-3d</b>	30	12640

Cal esbrinar si aquesta quantificació per grups finals s'adiu al pes molecular promig en número real del polímer, atès que poden haver esdevingut durant la polimerització altres processos que comportin la presència del 3,5-di-terc-butil-fenol en cadenes més curtes, o altres reaccions secundàries. Aquests polímers són insolubles en tetrahidrofurà (THF), no essent així possible realitzar la mesura del pes molecular promig en pes per cromatografia d'exclusió (SEC). Tampoc no ha estat possible fer mesures de la viscositat dels polímers perquè també presenten insolubilitat en N-metil-2-pirrolidona. Es va intentar fer un fraccionament d'aquests polímers per filtració utilitzant THF com a dissolvent, però es donava la hidròlisi del grup imino durant el procés, recollint-se només l'aldehid corresponent.

Per tant, sembla que la manca de reacció dels glicidilesters no es deuria a la presència del grup central imina sinó que es trobaria relacionada amb la funció ester.



## 3.3.7.-ESTUDI TÈRMIC DELS DERIVATS AMB L'AGRUPACIÓ IMINA

Abans de treballar amb cadascun dels compostos sintetitzats, van ser caracteritzats tèrmicament els derivats glicidílics dels àcids carboxílics, els fenols insaturats i els seus derivats glicidílics, que contenien tots ells el grup central imina. En primer lloc es van detectar les transicions tèrmiques per DSC. En la **Taula 3.18**, es troben les diferents mesofases dels compostos preparats.

Tal i com s'ha vist, en els iminoàcids es formen estructures dimèriques<sup>27</sup> a través de la formació d'enllaços d'hidrogen que permeten mesofases més ordenades. El comportament dels iminofenols és diferent ja que no presenten característiques de cristall líquid. Els compostos amb grup hidroxil terminal són també capaços de formar enllaços d'hidrogen, però la disposició que adopten no afavoreix l'ordenació necessària per a comportar-se com a cristall líquid. No obstant, els seus derivats glicidílics sí que presenten transicions de cristall líquid.

**Taula 3.18.** Propietats tèrmiques dels diferents iminoàcids i iminofenols i els seus derivats glicidílics.

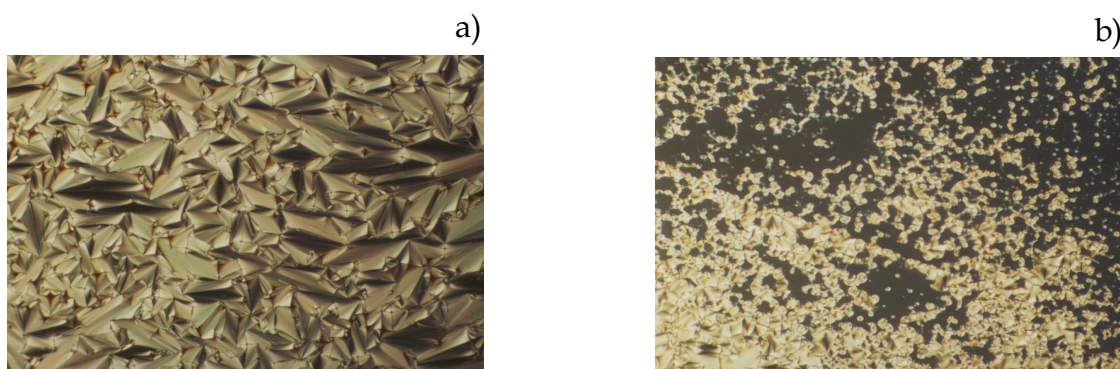
compost	transicions tèrmiques <sup>a</sup> (°C)
<b>3a</b>	K 148 (12.0) S <sub>C</sub> 171 (1.2) N 251 (7.4) I
<b>3b</b>	K <sub>1</sub> 103 (0.6) K <sub>2</sub> 120 (12.3) S <sub>C</sub> 225 (2.6) N 234 (5.2) I
<b>F-3c</b>	K 126 I
<b>F-3d</b>	K 94 I
<b>G-3a</b>	K 52 (13.5) S <sub>A</sub> 60 (1.8) N 62 (0.1) I
<b>G-3b</b>	K 59 (37.2) S <sub>A</sub> 71 (1.6) N 74 (0.6) I
<b>G-3c</b>	K 90 (24.0) N 104 (0.7) I
<b>G-3d</b>	K 100 (43.9) N 106 (0.8) I

<sup>a</sup> Transicions tèrmiques observades per DSC en el segon escalfament. Les fases s'han reconegut per MOP i difracció de raigs X. K: fase cristal·lina, S<sub>A</sub>, S<sub>C</sub>: mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotròpic. En el cas de comportament de cristall líquid es dona el canvi en l'entalpia (kJ/mol) al costat de la transició i el tipus de fase.

En els iminofenols i en els iminoàcids, el fet de tenir una cadena alifàtica de longitud més gran disminueix la temperatura de la primera transició de cristall líquid o de fusió segons el cas. Malgrat això, en els derivats glicídics, són els de cadena llarga els que presenten els valors de la primera transició de cristall líquid més alta.

Tots aquests compostos van ser estudiats per MOP. Pel que fa als glicidilesters (veure la **Figura 3.14.**), l'observació va ser més difícil donat el petit interval d'existència de les mesofases. En ambdós casos, van ser observades textures homeòtropes tant per la mesofase nemàtica com per la mesofase esmèctica A (aquesta amb algun petit domini on s'observaven ventalls cònics). La textura homeòtropa s'origina si les molècules es troben alineades amb una orientació perpendicular a la superfície del portamostres,<sup>123</sup> i es pot detectar perquè en la mostra degut al moviment brownià o per un breu contacte s'origina l'aparició d'una mena de reflex que desapareix instantàniament. En els glicidilèters va ser observada una textura nemàtica a fils que anava desapareixent en escalfar la mostra.

**Figura 3.14.** Fotografies (100x) de les textures observades al MOP de a) **G-3a** a 60°C, b) **G-3b** a 60°C.



Per caracteritzar les mesofases cristall líquid i confirmar l'assignació realitzada per DSC i MOP, es van determinar els espaiats  $d_{hkl}$  de les mesofases d'aquests compostos (**Taula 3.19.**) per DRX a temperatura variable.

Les mesofases esmèctiques mostraren un pic estret a angles baixos assignable a la distància entre capes de mesògens. En algun cas s'observa més d'una reflexió de la mateixa família de plans. A angles alts, s'observava tant en mesofases esmèctiques com en nemàtiques la difracció ampla que correspon a la distància lateral entre mesògens. En el cas de **G-3a**, les mesofases tenen un interval d'existència tan petit que no es detecten canvis importants en l'espectre de difracció a temperatura variable i per tant, no és possible mesurar els espaiats  $d_{hkl}$  pertanyents a les diferents mesofases. En el compost **G-3d** es va observar una difracció ampla a angles baixos, que per comparació amb l'espectre de difracció a temperatura ambient, corresponia a una de les reflexions del sòlid cristal·lí, que per tant, encara estava en coexistència amb la mesofase de cristall líquid.

**Taula 3.19.** Espaiats  $d_{hkl}$  (Å) de les fases cristall líquid en els iminoàcids i en els derivats glicidílics.<sup>a</sup>

compost	mesofase	regió d'angles baixos	regió d'angles grans
<b>3a</b>	S <sub>C</sub>	24.6 (3.6), 12.2 (7.2)	4.5 (19.1) <sup>b</sup>
	N		4.5 (19.1) <sup>b</sup>
<b>3b</b>	S <sub>C</sub>	33.5 (2.6)	4.6 (19.3) <sup>b</sup>
	N		4.6 (19.3) <sup>b</sup>
<b>G-3a</b>	S <sub>A</sub>	<sup>c</sup>	
	N		4.8 (18.4) <sup>b</sup>
<b>G-3b</b>	S <sub>A</sub>	32.5 (2.7), 15.9 (5.5)	4.5 (19.5) <sup>b</sup>
	N		4.5 (19.5) <sup>b</sup>
<b>G-3c</b>	N		4.5 (19.5) <sup>b</sup>
<b>G-3d</b>	N	27.6 (3.2) <sup>b</sup>	4.5 (19.4) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Els valors de  $\Delta\theta$  es troben entre parèntesi.

<sup>b</sup> Aquestes difraccions són amples.

<sup>c</sup> No s'observen les transicions per DRX a temperatura variable.

També van ser estudiades les longituds teòriques d'aquests compostos pel programa de modelització molecular Cerius2 (veure la **Taula 3.20.**). En tots els casos, l'amplària del mesogen és de 4.3-4.4 Å. En la conformació més estable d'aquests compostos, els anells aromàtics situats en cadascun dels extrems de l'agrupació imina es troben disposats amb un angle entre ells de 15°.

Amb la introducció del grup oxirànic al mesogen, s'observa en els glicidilesters com aquest grup es situa per sobre dels àtoms que l'uneixen amb el grup carboxilat (veure la **Figura 3.15.**).

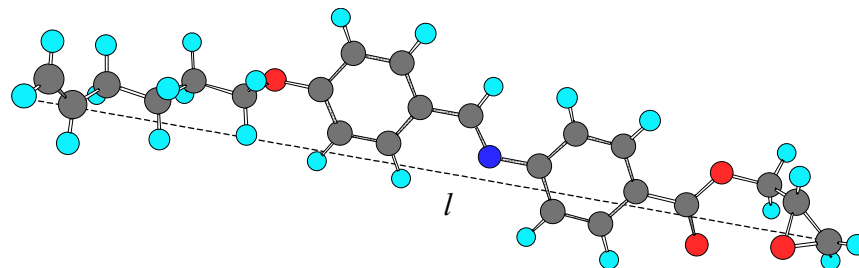
**Taula 3.20.** Espaiats (Å) de les reflexions esmèctiques en comparació amb la longitud teòrica calculada pels àcids i glicidils per Cerius2.

compost	reflexions esmèctiques ( <i>d</i> )	longitud monòmer ( <i>l</i> )
<b>3a</b>	24.6, 12.2	21.0 (28.0 <sup>a</sup> )
<b>3b</b>	33.5	27.3 (28.1 <sup>a</sup> )
<b>G-3a</b>	-	23.9
<b>G-3b</b>	32.5, 15.9	28.7
<b>G-3c</b>	-	23.6
<b>G-3d</b>	-	29.2

<sup>a</sup> Longitud del mesogen central en la forma dimèrica.

Com es pot observar en la **Taula 3.20.**, en **G-3b** la distància real entre capes és més gran que la longitud calculada; per microscòpia havia estat assignada una mesofase esmèctica A, on les molècules en promig es troben alineades amb el vector director de l'apilament. Així el que pot passar, és que en el Cerius2 la molècula es troba aïllada i mostra una superposició de l'epòxid al grup carbonil, i en el compost, durant l'existència de la mesofase, es pot donar

una interacció entre els anells oxirànics que estiri la molècula, donant l'espaiat reticular que observem per DRX.



**Figura 3.15.** Conformació més estable per a **G-3a** segons la modelització en Cerius2.

Els polièters (**P-3c**, **P-3d**) obtinguts en la polimerització dels glicidilèters utilitzant el fosfacè (base (t-Bu-P<sub>4</sub>)) com a iniciador, van ser caracteritzats tèrmicament. El comportament de cristall líquid va ser estudiat per DSC i posteriorment per MOP. En la taula següent es mostren les diferents transicions d'aquests polímers. Aquests polímers tenen una T<sub>g</sub> elevada, i tal com s'observa en la **Taula 3.21.**, l'interval d'existència de la mesofase és ample.

**Taula 3.21.** Propietats tèrmiques dels polièters obtinguts per polimerització dels glicidilèters amb l'agrupació imina.

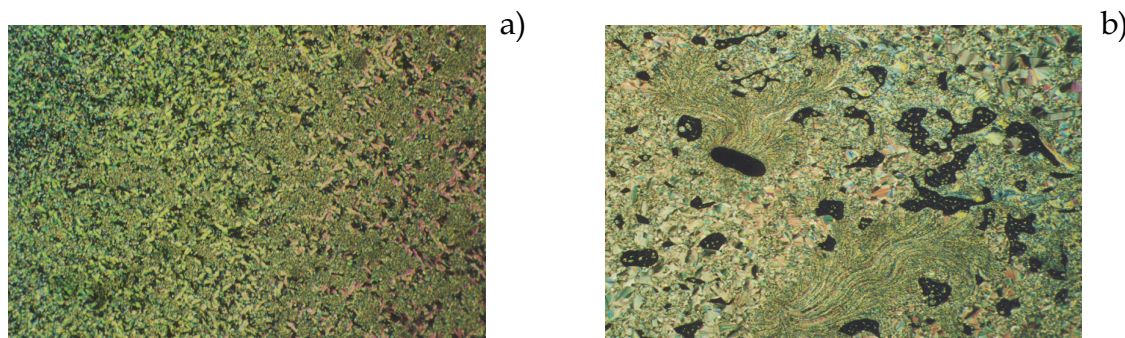
compost	transicions tèrmiques <sup>a</sup> (°C)
<b>P-3c</b>	G 141 S <sub>Cd</sub> 177 (3.5) I
<b>P-3d</b>	G 118 S <sub>Cd</sub> 190 (4.2) I

<sup>a</sup> Transicions tèrmiques observades per DSC en el segon escalfament. Les fases s'han reconegut per MOP i difracció de raigs X. G: estat vitri, S<sub>Cd</sub>: mesofase esmèctica, I: líquid isotròpic. Es dona el canvi en l'entalpia (kJ/mol) al costat de la transició i el tipus de fase.

En l'observació de les mostres d'aquests polímers en el microscopi (**Figura 3.16.**), al refredar des del líquid isòtrop, apareixien petits bastonets que a l'agrupar-se formaven una textura de ventalls amb gradació de color, com

l'observada normalment per a mesofases que presenten un angle d'inclinació respecte al vector normal dels plans d'apilament. La mesofase d'aquests polímers va ser assignada així a una esmèctica de tipus C.

**Figura 3.16.** Fotografies (100x) de les textures observades al MOP de a) **P-3c** a 163°C, b) **P-3d** a 171°C.



Les fases cristall líquid d'aquests polímers van ser caracteritzades per DRX a partir de mostres orientades mecànicament. Aquesta orientació mecànica va ser aconseguida estirant el polímer a una temperatura dins l'interval d'existència de la mesofase i refredant fins a temperatura inferior a la  $T_g$  del polímer. En la **Taula 3.22.** es troben els espaiats que caracteritzen aquests polímers.

**Taula 3.22.** Espaiats  $d_{hkl}$  (Å) de les fases cristall líquid en els polímers que contenen el nexa imina.<sup>a</sup>

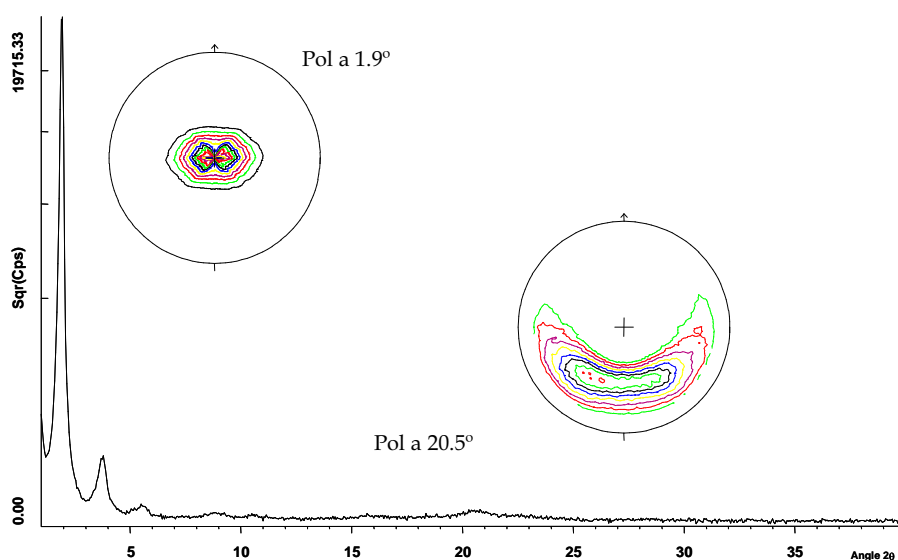
compost	mesofase	regió d'angles baixos	regió d'angles grans
<b>P-3c</b>	$S_{Cd}$	39.7 (2.2), 19.7 (4.5), 12.9 (6.9)	4.3 (20.5) <sup>b</sup>
<b>P-3d</b>	$S_{Cd}$	45.3 (1.9), 23.4 (3.7), 15.8 (5.6)	4.3 (20.6) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Els valors de  $\Delta\theta$  es troben entre parèntesi.

<sup>b</sup> Aquestes difraccions són amples.

En la zona d'angles baixos de l'espectre de difracció, es va veure que era possible l'observació de més d'una reflexió pertanyent a la mateixa família de plans. En la zona d'angles alts, apareixia la reflexió corresponent als plans que caracteritzen la distància lateral entre els mesògens. Les figures de pol de les mostres orientades s'han enregistrat en cadascun dels pics pertanyents a famílies de plans diferents. En aquest cas, es va observar un angle inferior a  $90^\circ$  entre els màxims de densitat de cada figura texturitzada i per tant, es va poder afirmar que els polièters derivats dels iminofenols presentaven una mesofase esmèctica de tipus C (veure la **Figura 3.17**).

**Figura 3.17.** Espectre de difracció i figures de pol (direcció d'orientació mecànica // nord ( $\phi=0$ )) del polímer P-3d.



També en aquest cas, es va modelitzar la conformació energèticament més favorable per al monòmer un cop polimeritzat. La longitud formada pel mesogen i la cadena de polièter es pot observar en la **Taula 3.23**.

A partir d'aquestes dades semblava adient pensar que l'ordenació en el polièter presentava una doble capa, ja que l'espaiat (001) en els polímers era inferior al doble de la longitud de la unitat lateral en la conformació més estable. Aquesta diferència és coherent amb el fet de que en la mesofase

esmèctica C l'angle d'inclinació del mesogen respecte la normal fa reduir la distància entre capes i amb la idea de que la cadena flexible del mesogen pot estar més replegada en el polímer que en l'estudi teòric (on es pren la conformació *all-anti*).

**Taula 3.23.** Espaiats (Å) de les reflexions esmèctiques en comparació amb la longitud calculada per Cerius2.

compost	reflexions esmèctiques ( <i>d</i> )	longitud fenol unit al polímer ( <i>l</i> )	longitud unitat mesògena unida al polímer ( <i>l<sub>m</sub></i> )
<b>P-3c</b>	39.7, 19.7, 12.9	22.1	14.6
<b>P-3d</b>	45.3, 23.4, 15.8	27.7	14.6