

1.1. Introducció

El desenvolupament de materials polimèrics amb bones propietats mecàniques va prendre una gran importància en la indústria i l'enginyeria pel seu ús en aplicacions estructurals que tradicionalment realitzaven materials com els metalls, fusta, vidre, llana, etc. L'home ha utilitzat grans quantitats de biopolímers com a materials, com l'ús de la fusta per a la construcció o la llana, seda i cotó per vestir. Alguns biopolímers es van modificar químicament per obtenir uns altres polímers que fossin més resistents als elements externs, per acabar obtenint polímers totalment sintètics. L'aparició dels polímers funcionals va solucionar un ampli ventall d'aplicacions degut a la seva estructura específica que els confereix diferents característiques químiques, fisicoquímiques, biològiques i electròniques, entre d'altres. Dins d'aquest tipus de compostos, els polímers cristall líquid,¹ anomenats també polímers mesomorfs, combinen les propietats inherents als materials polimèrics amb les propietats dels cristalls líquids, aportant una millora de les propietats mecàniques i la possibilitat de ser orientats per l'acció d'un camp extern. Els polímers cristall líquid termostables, normalment anomenats LCTs, combinen les propietats dels polímers cristall líquid i dels polímers entrecreuats, donant lloc a uns materials amb unes interessants propietats mecàniques de forma que poden ésser considerats com materials autoreforçats.

El comportament de cristall líquid va ser descobert per Reinitzer,² que va observar l'any 1888 que en escalfar el benzoat de colesteril, aquest donava dues transicions en la fusió. La primera portava a un líquid tèrbol mentre la segona donava lloc a un líquid isòtrop. Poc temps després, Gattermann³ sintetitzava el

¹ R.W. Dyson ed. *Speciality Polymers*, 2^a edició. Blackie Academic & Professional, UK (1998)

² F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888). Traducció a l'anglès. *Liq. Cryst.* **5**, 7 (1989)

³ L. Gattermann, A. Ritscheke, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **23**, 1738 (1890)

primer compost amb característiques líquid-cristal·lines. Lehmann⁴ va introduir el terme de cristall líquid per anomenar les fases intermèdies entre el sòlid cristal·lí i el líquid isòtrop. És d'aquesta manera com es defineix el cristall líquid: aquella substància que entre l'estat sòlid cristal·lí i l'estat líquid totalment desordenat mostra una o més fases líquides anisòtropses, anomenades *mesofases*, que presenten un cert ordre molecular⁵ (**figura 1.1**).

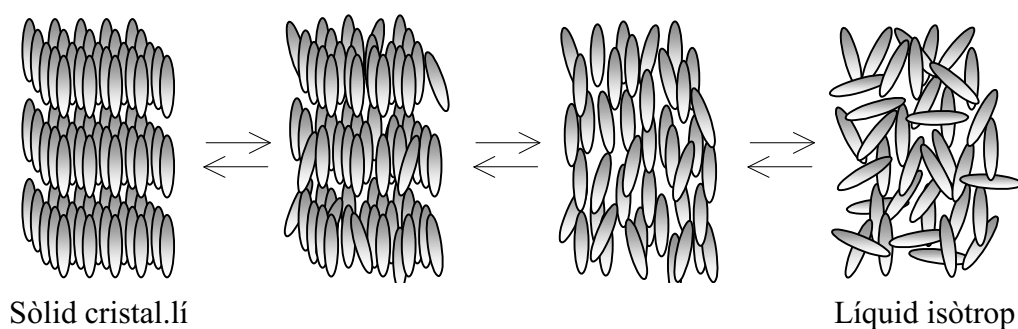


Figura 1.1: Representació de mesofases líquid-cristal·lines intermèdies entre l'estat sòlid cristal·lí i el líquid isòtrop

La característica general de les molècules cristall líquid de baix pes molecular de l'anomenat tipus *calamític* és que contenen una estructura rígida en forma de vareta que és el *grup mesògen*. L'ordenament es dóna per interaccions entre aquests grups degut a forces dipol-dipol, enllaços d'hidrogen o qualsevol interacció que permeti un grau d'organització. Ja el 1949, Onsager⁶ va assenyalar el paper dominant de les forces repulsives en l'ordenació de cristall líquid, basant-se en un model de vares llargues i rígides, mentre Flory⁷, el 1956, va postular que l'estructura i la geometria de les molècules (anisotropia, rigidesa, linealitat i planaritat) eren els factors més importants que induïen el comportament de cristall líquid. A més les molècules cristalls líquids

⁴ O. Lehmann, *Vorhandl. Deutsch. Phys. Ges. Sitz.* **16**, 1 (1900)

⁵ V. Percec i D. Tomazos, *Comprehensive Polym. Sci.* Pergamon Press. Vol.14 (1992)

⁶ L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949)

⁷ P.J. Flory, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **234**, 73 (1956)

normalment contenen una part flexible que dóna més mobilitat i facilita l'ordenació dels grups mesògens.

La majoria de les substàncies que tenen característiques de cristall líquid són aromàtiques.⁵ L'anell aromàtic és polaritzable, pla i rígid. A més, pot tenir substituents fàcilment polaritzables que puguin donar interaccions amb les altres molècules. La posició relativa dels substituents més adequada per la formació de mesofases és la para, ja que així la molècula és lineal i es facilita l'ordenament. També existeixen alguns casos amb molècules que contenen grups menys rígids com cicles alifàtics o bé substàncies que el seu comportament de cristall líquid es degut a la formació de dímers mitjançant la unió per ponts d'hidrogen. Algunes d'aquestes estructures que formen el grup mesogen es mostren a la **figura 1.2**:

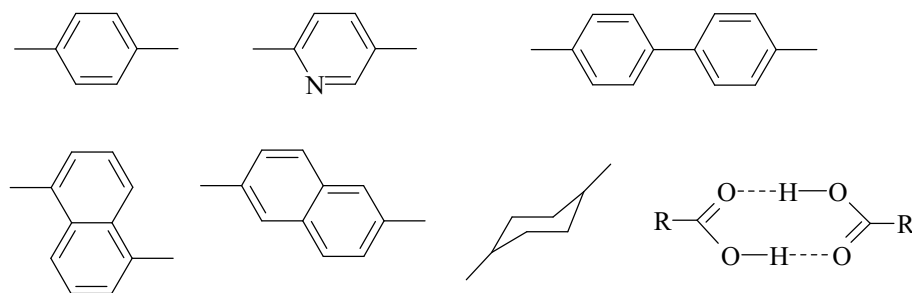


Figura 1.2: Estructures que poden formar part d'un cristall líquid

En moltes de les substàncies cristall líquid es troben dos o més anells aromàtics units entre ells mitjançant dobles enllaços conjugats per tal d'allargar la conjugació, el que permet fer més extens el nucli mesogènic,⁵ com per exemple els grups que es mostren en la següent figura:

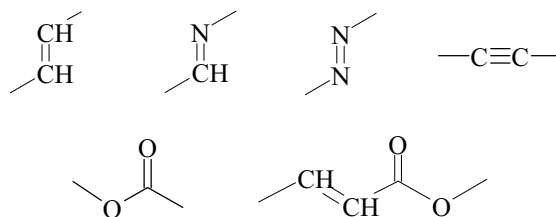


Figura 1.3: Estructures d'unió entre anells aromàtics en compostos cristall líquid

Com hem dit abans, els compostos cristall líquid tenen parts flexibles que estan constituïdes per cadenes alifàtiques, però poden igualment incloure cadenes d'òxid d'etilè o d'altres cadenes flexibles que estableixen les mesofases ja que permeten un millor ordenament dels mesògens i també disminueixen el punt de fusió de la substància. Aquestes parts flexibles solen estar unides al mesogen mitjançant grups funcionals com els grups èter o ester.

Una de les classificacions dels cristalls líquids és en base a les condicions en que es genera la mesofase i així reben els següents noms:

- *termòtrops*, són aquells que formen mesofases quan es canvia la temperatura. Si les mesofases s'observen tant quan s'escalfa com quan es refreda s'anomenen enantiòtrops i si només s'observa en refredar el líquid isòtrop, reben el nom de monòtrops.
- *liòtrops*, els quals necessiten estar en dissolució per mostrar mesofases, són cristall líquid en funció del dissolvent i de la concentració.
- *amfítrops*, els quals presenten característiques de termòtrops i liòtrops.

Les mesofases que presenta un cristall líquid es diferencien depenent del grau d'ordenació. Els tres grups principals són: la fase *nemàtica*, l'*esmèctica* i la *colestèrica*⁸.

⁸ G. Friedel, D. Friedel, *Z. Kristallogr.* **79**, 1 (1931)

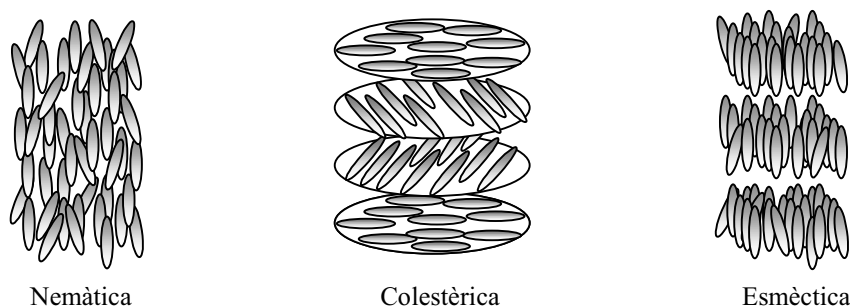


Figura 1.4: Tipus de mesofases en substàncies líquid-cristal·lines

La mesofase nemàtica és el tipus de mesofase menys ordenada, les molècules tendeixen a orientar-se de forma més o menys paral·lela a una direcció, denominada director. La mesofase nemàtica, en disposar-se les molècules aleatòriament paral·leles en una direcció, fa que tingui una viscositat molt baixa.

La mesofase colestèrica també és anomenada nemàtica quiral. Es tracta d'una mesofase que només s'observa en substàncies quirals. La quiralitat fa que es produeixi un apilament en capes on el vector director varia d'una capa a l'altra amb un angle constant, formant-se una estructura helicoidal tridimensional.

En les mesofases esmètiques les molècules s'ordenen segons una direcció i alhora també formen capes (plans esmètics). La diferent ordenació dels monòmers dins de les capes fa que existeixin diferents tipus de mesofases esmètiques. La forta interacció dels mesògens dins d'una capa fa que en fluir el material ho faci per lliscament entre les successives capes. Això comporta una viscositat notablement superior respecte a la fase nemàtica.

S'han pogut identificar fins a 12 tipus diferents de mesofases esmètiques, encara que les més corrents són la A, B, i la C.⁹

⁹ G.W. Gray, J.W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures*. Heyden & Son, Inc. Glasgow (1984)

La mesofase *esmèctica A* (S_A) es caracteritza per tenir el director perpendicular al pla esmèctic. Dins les capes formades, les molècules es distribueixen sense tenir un ordre molt elevat.

La mesofase *esmèctica B* (S_B) és molt semblant a la S_A , però dins de la capa les molècules s'ordenen en hexàgons, essent una estructura més ordenada que la fase anterior.

La mesofase *esmèctica C* (S_C), és similar a la S_A , però no té el director perpendicular al pla esmèctic, sinó que està lleugerament inclinat.

En la figura següent es mostren esquemàticament les estructures de capes de les mesofases esmèctiques:

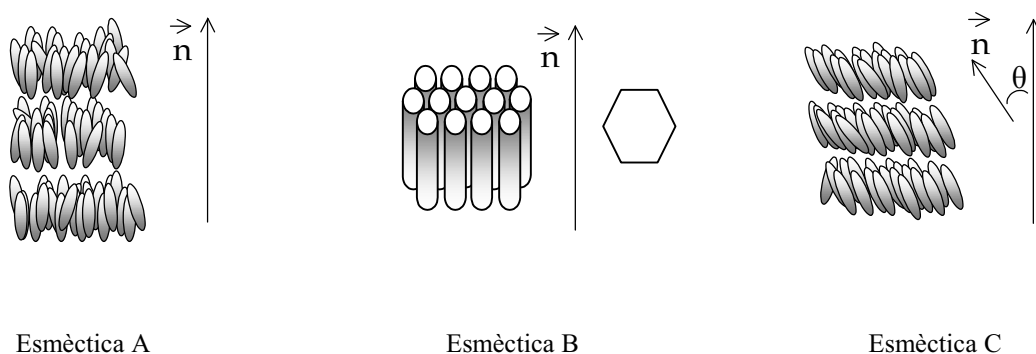


Figura 1.5: Esquema de les mesofases esmèctiques A, B i C

La fase cristall líquid està normalment composta per un conglomerat de microdominis, cadascun d'ells amb un eix director (n). Aplicant un camp de forces extern podem fer que tots aquests microdominis segueixin una única direcció. El grau d'alineament pot estimar-se mitjançant el paràmetre d'ordre S , el valor mitjà del qual pot calcular-se segons l'equació següent:

$$S = (1/2) \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

on θ és l'angle entre els eixos longitudinals dels mesògens i l'eix director.¹⁰

¹⁰ D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*. Verlag Chemie. Weinheim. (1978)

La incorporació de grups mesògens a cadenes polimèriques va portar a l'obtenció de polímers cristall líquid, els quals combinen les propietats dels cristalls líquids amb les dels materials polimèrics, aconseguint-se una millora en les propietats mecàniques dels mateixos.^{11,12}

Els *polímers cristall líquid* (PCL) poden exhibir mesofases termòtropes o liòtropes molt semblants a les mesofases que presenten les molècules cristall líquid de baix pes molecular. Existeixen tres tipus generals de polímers cristall líquid classificats d'acord el lloc on s'incorpora la unitat mesògena⁵, com es representa en la **figura 1.6**.

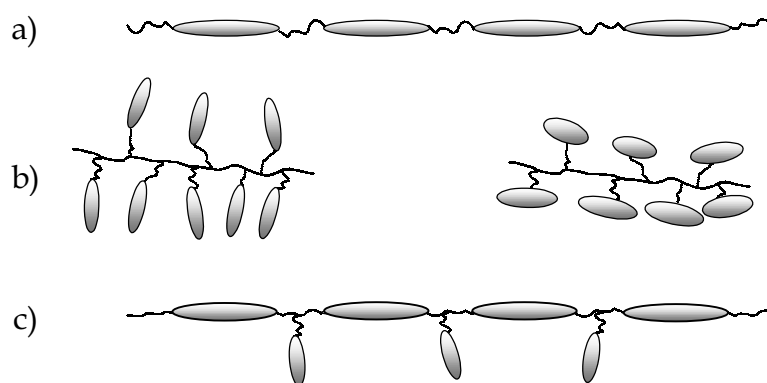


Figura 1.6: Classes de polímers cristall líquid

- a) *Polímers cristall líquid de cadena principal* (PCLCP)¹³: en el qual els grups mesògens estan enllaçats entre ells, normalment mitjançant cadenes flexibles, i formen la cadena polimèrica principal.
- b) *Polímers cristall líquid de cadena lateral* (PCLCL)¹⁴: en el qual els grups mesògens estan units lateralment a la cadena polimèrica principal mitjançant un separador flexible.

¹¹ A. Ciferri, ed. *Liquid Crystallinity in Polymers. Principles and Fundamental Properties*. Verlag Chemie. New York (1991)

¹² C. Wutz, D. Gieseler, T. Maevis, N. Stribeck, *Macromolecules* **30**, 4658 (1999)

¹³ W. J. Jackson, F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **14**, 2043 (1976)

¹⁴ H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, *Makromol. Chem.* **179**, 273 (1978)

- c) *Polímers cristall líquid combinats*: aquesta ordenació és una combinació de les dos anteriors en la qual, els grups mesògens es troben tant en la cadena principal com en la lateral.¹⁵

Els polímers cristall líquid exhibeixen moltes possibilitats en tecnologia degut a les seves característiques i a la possibilitat d'èsser orientats. Així presenten:

- 1) bones propietats mecàniques en la direcció de l'orientació
- 2) excel.lent resistència química i tèrmica
- 3) baix coeficient d'expansió tèrmica
- 4) alta estabilitat tridimensional
- 5) fàcil processabilitat

Malgrat això, els polímers cristall líquid presenten males propietats mecàniques en la direcció perpendicular a l'orientació. Aquesta deficiència es pot solventar mitjançant entrecreuament.

Els polímers cristall líquid entrecreuat ofereixen avantatges sobre els polímers entrecreuat isòtrops com poden ser la millor processabilitat abans del curat, millors propietats mecàniques, alta resistència tèrmica i menor coeficient d'expansió tèrmica.^{16,17} Com s'ha esmentat anteriorment, combinen les propietats dels cristalls líquids i les dels polímers entrecreuat.

Els polímers cristall líquid entrecreuat es divideixen en dues categories depenent del grau d'entrecreuament: *polímers cristall líquid termostables* (LCT) i *elastòmers cristall líquid* (LCE).^{18,19} Els elastòmers cristall líquid estan escasament entrecreuat i presenten un alt grau d'elasticitat, fet que permet que els mesògens s'orientin per esforços mecànics. A més, presenten una temperatura

¹⁵ B.C. Chen, A. Kameyama, T. Nishikubo, *Macromolecules* **32**, 6485 (1999)

¹⁶ Q. Lin, A.F. Yee, H.J. Sue, J.D. Earls, R.E. Hefner, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **35**, 2364 (1997)

¹⁷ J.Y. Lee, J. Jang, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **37**, 419 (1999)

¹⁸ R.A. Weiss, C.K. Ober, *Liquid Crystalline Polymers*, ACS Symposium Series 435, Washington (1990)

¹⁹ H. Finkelmann, H.J. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **2**, 317 (1981)

d'isotropització deguda a la mobilitat de les cadenes.²⁰ En canvi els LCT són rígids, altament entrecreuats, i retenen la mesofase fins a la temperatura de descomposició tèrmica.²¹

Existeixen diferents rutes per l'obtenció de LCTs. La primera ruta és l'entrecreuament tèrmic, químic o mitjançant radiació de polímers d'alt pes molecular a partir de grups reactius presents en el polímer. Aquesta ruta és molt versàtil degut a la gran varietat d'agents entrecreuants que es poden fer servir, així com de la gran quantitat de grups entrecreuables.²²

El segon procediment és la polimerització d'un monòmer funcionalitzat que reacciona amb ell mateix o amb un agent de curat per donar una xarxa tridimensional. Aquest mètode, proposat per De Gennes,²³ té l'avantatge que els monòmers tenen poca viscositat, fet que millora el processat i a més es pot treballar a temperatures més baixes que en el procediment anterior. Així doncs, ja el 1973 Liebert i Strzelecki²⁴ van preparar un dels primers LCTs en entrecreuar bases de Schiff diacríliques en l'estat líquid cristal·lí. Els monòmers generalment emprats tenen grups finals funcionals com epòxid,²⁵ maleimida,²⁶ nadimida,²⁷ cianat,²⁷⁻²⁹ acrilat³⁰⁻³³ i acetilè.^{34,35}

Els LCTs obtinguts a partir de reïnes epoxi són els més estudiats degut al fet que la reacció de curat és molt coneguda i es pot realitzar amb un gran

²⁰ A. Shiota, C.K. Ober, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 975 (1997)

²¹ E. Amendola, C. Carfagna, M. Giamberini, G. Pisaniello, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1577 (1995)

²² M. Li, H. Qiu, X. Chen, E. Zhou, F. Jing, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 834 (1999)

²³ P.G. De Gennes, *Phys. Letters A* **8**, 725 (1969)

²⁴ L. Strzelecki, L. Liebert, *Bull. Soc. Chim. France* **597** (1973)

²⁵ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 1607 (1997)

²⁶ A.E. Hoyt, B.C. Benicewicz, *J. Polym Sci: Part A: Polym Chem.* **28**, 3403 (1990)

²⁷ A.E. Hoyt, B.C. Benicewicz, *J. Polym Sci: Part A: Polym Chem.* **28**, 3417 (1990)

²⁸ G.G. Barclay, C.K. Ober, K.I. Papathomas, D.W. Wang, *Macromolecules* **25**, 2947 (1992)

²⁹ H. Köerner, A. Shiota, T.J. Bunning, C.K. Ober, *Science* **272**, 252 (1996)

³⁰ W. Mormann, J. Zimmermann, *Macromol. Symp.* **93**, 97 (1995)

³¹ D.J. Broer, G.N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **192**, 59 (1991)

³² D.J. Broer, J. Lub, G.N. Mol, *Nature* **378**, 467 (1995)

³³ J.W. Schultz, R.P. Chartoff, *Polymer* **39**, 319 (1998)

³⁴ H.R. Kricheldorf, A. Gerken, *High Perform. Polym.* **9**, 75 (1997)

³⁵ A.J. Gavrin, E.P. Douglas, *Macromolecules* **34**, 5876 (2001)

nombre d'agents de curat. Molts grups de recerca han treballat els últims anys per l'obtenció de LCTs emprant aquests materials.³⁶⁻⁴²

Degut a l'orientació de les molècules en l'estat líquid cristal·lí, la transició cap a la fase sòlida es dona de manera molt ràpida i amb menys moviment de les molècules. Aquest fet comporta una reducció en el coeficient d'expansió tèrmica i en l'encongiment durant el procés de curat, els quals són problemes inherents de les reïnes epoxi convencionals. El problema que presenten aquestes reïnes, però, és que requereixen elevades temperatures en el procés de curat donat el seu elevat punt de fusió.

Malgrat la millora en les propietats que s'aconsegueix respecte a les reïnes convencionals, els LCTs no han aconseguit el grau de desenvolupament comercial que era d'esperar en els seus principis. L'elevat cost dels materials de partença i els processos associats a la seva preparació, ha estat un fre al desenvolupament que van experimentar en un principi. Malgrat això, i gràcies a les seves propietats, continuen essent una bona alternativa en aplicacions molt específiques. La investigació en aquest sentit és, doncs, avui en dia un camp en continu desenvolupament.

Les primeres aplicacions industrials van ser recollides en una patent japonesa l'any 1984.⁴³ Després d'aquesta primera referència, Bayer AG i Dow Chemical Company van publicar una sèrie de patents relacionades amb compostos diglicidílics basats en estructures mesogèniques.⁴⁴⁻⁴⁶ Aquests sistemes estaven formats per monòmers rígids tals com el diglicidilèter del 4-hidroxibenzoat de 4-hidroxifenil, 4,4'-dihidroxibifenil i del 4,4'-dihidroxid- α -

³⁶ D.J. Broer, J.G. Lub, G.N. Mol, *Macromolecules* **26**, 1244 (1993)

³⁷ W. Mormann, M. Bröcher, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 853 (1998)

³⁸ S. Jahromi, W. A. Kuipers, B. Norder, W.J. Mijs, *Macromolecules* **28**, 2201 (1995)

³⁹ C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberrini, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 279 (1994)

⁴⁰ J.J. Mallon, P.M. Adams, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **31**, 2249 (1993)

⁴¹ J.S. Grebowicz, *Macromol. Symp.* **104**, 191 (1996)

⁴² A. Shiota, C.K. Ober, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **34**, 1291 (1996)

⁴³ Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp 58.206.579[83, 206, 579], Agency of Industrial Science and Technology; *Chem. Abstr.* **100**. 13894x (1984)

⁴⁴ R. Dhein, H.P. Moller, H.M. Meier, R. Gipp, *U.S. Pat.* **4**, 762, 901 (1988)

⁴⁵ H.P. Muller, R. Gipp, H. Heine, *U.S. Pat.* **4**, 764, 581 (1988)

⁴⁶ J. Earls, R.E. Hefner, *Eur. Pat. Appl.* EP 379, 057 (1990)

metilestilbè, entrecreuats amb una gran varietat d'agents de curat com són anhídrids, amines i sulfanilamida.

Una de les propietats més interessants dels cristalls líquids és la possibilitat de ser orientats en presència de camps externs. Així una força externa aplicada al material en l'interval de la mesofase permet que els microdominis generats en la fase cristall líquid adoptin una orientació macroscòpica. Aquesta orientació macroscòpica confereix unes propietats especials al material, com pot ser una elevada birefringència, major resistència a la tracció, així com un coeficient d'expansió tèrmica anisòtrop, que disminueix en el sentit longitudinal d'orientació i augmenta en el sentit transvers del mateix. Els polímers que han estat orientats d'aquesta manera posseeixen també una anisotropia òptica, el que els fa importants en el desenvolupament de nous materials.^{38,47}

Generalment s'utilitzen camps elèctrics⁴⁸ o camps magnètics^{49,50} per l'orientació de monòmers mesomorfs. Aquestes tècniques aprofiten la baixa viscositat inicial en la mesofase, que permet el moviment de les molècules i la seva orientació en l'estat líquid.

La utilització de camps magnètics en l'orientació de cristalls líquids ha estat molt estudiada i han estat bastants els grups d'investigació que s'han decantat cap a l'ús d'aquesta tècnica per a obtenir nous materials amb propietats mecàniques millorades. Gràcies a l'aplicació d'aquesta tècnica s'han pogut aconseguir millores substancials en les propietats dels materials entrecreuats, especialment en les propietats mecàniques, en els mòduls d'emmagatzematge⁴⁹ i disminucions en el coeficient d'expansió tèrmica.⁵¹

L'ús de camps elèctrics, en canvi, no està tan estès en l'orientació de cristalls líquids per a l'obtenció de materials anisòtrops. El fet és deu que només

⁴⁷ S. Jahromi, J. Lub, G.N. Mol, *Polymer* **35**, 622 (1994)

⁴⁸ A. Shiota, C.K. Ober, *Macromolecules* **30**, 4278 (1997)

⁴⁹ B.C. Benicewicz, M.E. Smith, J.D. Earls, R.D. Jr. Priester, S.M. Setz, R.S. Duran, E.P. Douglas, *Macromolecules* **31**, 4730 (1998)

⁵⁰ C. Tan, H. Sun, B.M. Fung, B.P. Grady, *Macromolecules* **33**, 6249 (2000)

⁵¹ D.J. Broer, G.N. Mol, *Polym. Eng. Sci.* **31**, 625 (1991)

és aplicable a films i que els camps necessaris han de tenir una intensitat força elevada per a poder observar un canvi en la birefringència del material orientat. Aquesta alta intensitat de corrent, en alguns casos pot arribar a trencar enllaços i fa que la seva utilització sigui més limitada. També, des del punt de vista tecnològic, resulta més complex treballar amb camps elèctrics de corrent continua amb elevada intensitat. Malgrat aquests desavantatges, s'han descrit bons resultats orientant polímers amb camps elèctrics.^{28,52,53}

Una tercera metodologia utilitzada és l'orientació mecànica, per mitjà de forces de tracció. Aquesta tècnica és, però, més útil en el cas de polímers que en l'orientació de monòmers mesomorfs. Aquest mètode es basa en l'aplicació d'una força de tracció a una temperatura superior a la temperatura de transició vítria del material que es tradueix en una orientació macroscòpica,⁵⁴ la qual queda retinguda després de refredar la mostra per sota de la seva temperatura de transició vítria (T_g) mentre es manté aplicada la força.

Encara que les tres tècniques són utilitzades, existeixen diverses avantatges i desavantatges en el seu ús. En el cas dels camps magnètics es requereix molta menys energia que en els camps elèctrics per assolir una orientació similar i permeten l'orientació inclòs a l'interior del material. Els camps mecànics generen millors propietats de tensió que els camps magnètics, però només en el cas de films.^{55,56}

Així doncs, els polímers cristall líquid termostables milloren les propietats que ja tenien els polímers cristall líquid degut a que presenten:

- 1) excel.lents propietats òptiques i mecàniques a més de resistència química
- 2) baixa viscositat durant el processat quan s'utilitza l'entrecreuament de monòmers

⁵² E. Isuza, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **41**, 131 (1985)

⁵³ A. Kozak, G.P. Simon, G. Williams, *Polym. Commun.* **30**, 102 (1989)

⁵⁴ G.C. Barclay, S.G. Mcnamee, C.K. Ober, K.L. Papathomas, D.W. Wang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **30**, 1845 (1992)

⁵⁵ I. Heynderickx, F. Paridaans, *Polymer* **34**, 4068 (1993)

⁵⁶ L.C. Sawyer, M. Jaffe, *J. Mat. Sci.* **21**, 1897 (1986)

- 3) facilitat d'omplir els motlles amb diferents formes geomètriques quan es parteix de monòmers reactius
- 4) possibilitat d'orientar les molècules localment sota l'acció d'un camp elèctric o magnètic
- 5) millors propietats mecàniques que els PCL en la direcció perpendicular a l'orientació

El comportament del curat d'una reïna epoxi cristall líquid depèn de l'estructura del grup mesogen i de la llargada de l'espaiador flexible. Amb la incorporació d'un espaiador flexible s'aconsegueix disminuir la temperatura de curat i augmentar l'estabilitat de la mesofase de la reïna epoxi cristall líquid. No obstant, està descrit⁵⁷ que la incorporació d'un espaiador flexible va en detriment de les propietats mecàniques en el LCT final. Per tal de minimitzar aquest efecte s'han de dissenyar monòmers amb una unitat mesògena llarga i que continguin espaiadors flexibles curts.

En el disseny de monòmers amb espaiadors flexibles s'han descrit dues arquitectures diferents. En la primera existeixen dos espaiadors que connecten el grup mesogen amb els grups reactius (**figura 1.7b**). Es basa en el disseny estructural convencional de compostos mesomorfs (**figura 1.7a**), però amb la incorporació de cadenes flexibles. Aquesta arquitectura s'ha aplicat a molècules cristall líquid reactives, entre elles al disseny de reïnes epoxi cristall líquid.^{36,38,40,58-60}

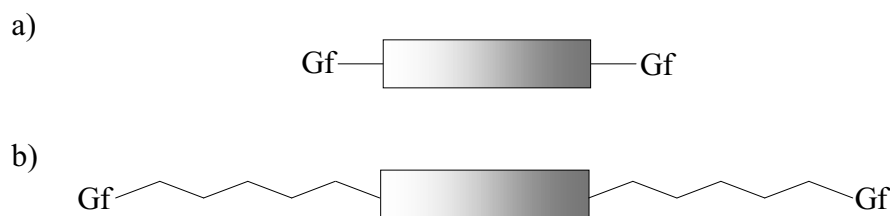


Figura 1.7: Estructura de monòmers reactius amb un mesogen central

⁵⁷ J.Y. Lee, J. Jang, S.S. Hwang, S.M. Hong, K.U. Kim, *Polymer* **39**, 6121 (1998)

⁵⁸ A. Shiota, C.K. Ober, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **28**, 3404 (1990)

⁵⁹ B. Koscielnny, A. Pfitzner, M. Fedtke, *Polym. Bull.* **32**, 529 (1994)

⁶⁰ P. Castell, M. Galià, A. Serra, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1649-1657 (2001)

El segon tipus de disseny inclou dues unitats mesògenes unides per un espaiador flexible central i el grup reactiu directament enllaçat als mesògens (**figura 1.8**). Aquesta estructura trenca amb l'esquema convencional, en el qual el grup mesogen es disposa en el centre de la molècula. Aquest tipus d'estructura en molècules cristall líquid s'anomena *dímer*.^{61,62} S'utilitzen altres noms, com dimesògens o "twin", però no estan recomanats per la IUPAC.^{63,64}

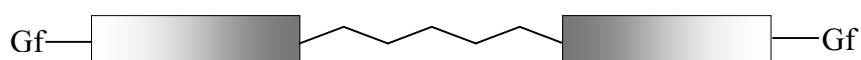


Figura 1.8: Estructura d'un monòmer dimèric

S'han realitzat pocs estudis sobre reïnes epoxi dimèriques,^{42,65,66} i també existeixen pocs estudis de dímers entrecreuables, tots ells funcionalitzats amb dobles enllaços terminals.⁶⁷⁻⁶⁹

Els dímers cristall líquid van ser descrits per Vorländer⁷⁰ l'any 1927, amb l'estudi de la sèrie de compostos següents:

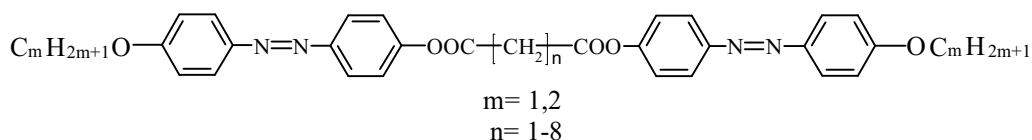


Figura 1.9: Estructura dels primers dímers estudiats

La repercussió del descobriment no va ser molt gran fins que Griffin i Britt⁷¹ van descriure les propietats d'uns altres compostos dimèrics, els quals

⁶¹ C.T. Imrie, G.W. Luckhurst, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, D.Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill ed., Cap. 10, Wiley-VCH. Weinheim (1998)

⁶² C.T. Imrie, *Structure and Bonding*, Vol.95, Cap. 4, Springer Verlag. Heidelberg (1999)

⁶³ M. Barón, *Pure Appl. Chem.* **73**, 845 (2001)

⁶⁴ M. Barón, F.T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **74**, 493 (2002)

⁶⁵ A. Shiota, C.K. Ober, *Polymer* **38**, 5857 (1997)

⁶⁶ E.-J. Choi, H.-K. Ahn, J.K. Lee, J.-I. Jin, *Polymer* **41**, 7617 (2000)

⁶⁷ A. Shiota, C.K. Ober, *Liq. Cryst.* **25**, 199 (1998)

⁶⁸ K. Kürschner, P. Strohhriegl, *Liq. Cryst.* **27**, 1595 (2000)

⁶⁹ K. Kürschner, P. Strohhriegl, P. Van de Witte, J. Lub, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **352**, 301 (2000)

⁷⁰ D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **126**, 449 (1927)

⁷¹ A.C. Griffin, T.R. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4957 (1981)

servien com a model dels polímers cristall líquid de cadena principal semiflexible, ja que la unitat repetitiva d'aquests polímers estava formada per dos grups mesògens units per una cadena flexible central. Els polímers semiflexibles presenten com a característica important, una dependència del comportament líquid-cristal·lí amb la llargada i paritat de l'espaiador que uneix els grups mesògens. Aquest comportament va ser demostrat igualment en els dímers i això va portar a què les estructures dimèriques tinguessin molta rellevància com compostos model per polímers cristall líquid de cadena principal,⁷²⁻⁷⁶ i també de polímers de cadena lateral.⁷⁷⁻⁷⁹

La dependència de les transicions cristall líquid amb la llargada i paritat de l'espaiador flexible ja va ser descrit per Vorländer⁷⁰ en el seu treball i posteriorment són molts els estudis sobre aquest efecte,^{71,74,80-82} incidint en la temperatura de fusió (T_m), la temperatura de la transició nemàtic-isòtrop (T_{N-I}), i en el canvi d'entropia de la transició nemàtic-isòtrop (ΔS_{N-I}). Posteriorment es va trobar que aquest efecte parell-imparell existeix també per les temperatures de transició esmèctic-isòtrop⁸³⁻⁸⁶ i esmèctic-nemàtic.⁸⁴

Tal i com es mostra a la **figura 1.10**, es pot veure que els membres parells de la sèrie tenen valors més grans, tant de T_m com de T_{N-I} , que els membres imparells. A més, quan augmenta la llargària de la cadena flexible central va disminuint els valors de T_m i de T_{N-I} , però aquest decreixement afecta més als membres parells que decauen més ràpidament. Quan la llargada de l'espaiador

⁷² A.C. Griffin, S.J. Havens, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **19**, 951 (1981)

⁷³ R.B. Blumstein, E.M. Stickles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **82**, 151 (1982)

⁷⁴ J.A. Buglione, A. Roviello, A. Sirigu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106**, 169 (1984)

⁷⁵ J.-I. Jin, E.-J. Choi, S.-C. Ryu, R.W. Lenz, *Polym. J.* **18**, 63 (1986)

⁷⁶ Y.G. Lin, R. Zhou, J.C.W. Chien, H.H. Winter, *Polymer* **30**, 2204 (1989)

⁷⁷ C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules* **26**, 545 (1993)

⁷⁸ C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules* **26**, 3803 (1993)

⁷⁹ T. Ganicz, W.A. Stańczyk, E. Bialecka-Florjańczyk, I. Śledzińska, *Polymer* **40**, 4733 (1999)

⁸⁰ J.W. Emsley, G.R. Luckhurst, G.N. Shilstone, I. Sage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **102**, 223 (1984)

⁸¹ J.-I. Jin, J.-H. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **110**, 293 (1984)

⁸² V. Percec, Y. Tsuda, *Polymer* **32**, 661 (1991)

⁸³ C. Aguilera, S. Ahmad, J. Bartulin, H.J. Müller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **162B**, 277 (1988)

⁸⁴ R.W. Date, C.T. Imrie, G.R. Luckhurst, J.M. Seddon, *Liq. Cryst.* **12**, 203 (1992)

⁸⁵ T. Niori, S. Adachi, J. Watanabe, *Liq. Cryst.* **19**, 139 (1995)

⁸⁶ I.L. Rozhanskii, I. Tomita, T. Endo, *Liq. Cryst.* **21**, 631 (1996)

flexible pren valors més grans, la diferència entre els valors de T_m i de T_{N-I} es va aproximant, disminuint l'efecte parell-imparell.

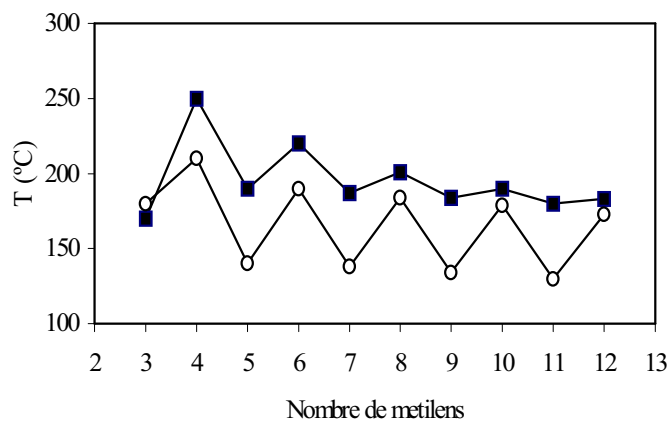


Figura 1.10: Dependència de T_m (O) i de T_{N-I} (■) amb la llargada de l'espaiador flexible en una sèrie de dímers mesomorfs

L'efecte parell-imparell també es pot comprovar quan es comparen els valors de ΔS_{N-I} dels membres parells i imparells de qualsevol sèrie de dímers, tal i com es mostra en la **figura 1.11**. Igualment com passava amb T_m i amb T_{N-I} , els valors més alts corresponen als membres parells de la sèrie. En aquest cas, però, la diferència dels valors de ΔS_{N-I} entre tots els membres parells, o tots els membres imparells, no és molt gran.

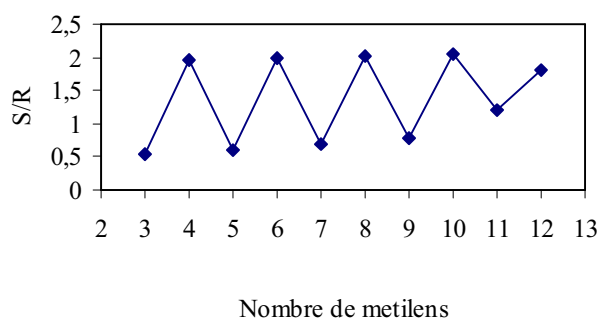


Figura 1.11: Dependència de ΔS_{N-I} amb la llargària de l'espaiador flexible en una sèrie de molècules de dímer.

L'existència de l'efecte parell-imparell suggereix que el grau d'empaquetament de les unitats mesògenes és controlada per la conformació de l'espaiador. L'explicació es troba en la diferent disposició entre les molècules amb una cadena flexible amb nombre parell o imparell d'àtoms. En la **figura 1.12** es mostra la disposició tridimensional de les molècules de dímer amb nombre parell (**figura 1.12a**) i imparell (**figura 1.12b**) d'àtoms en la cadena central, suposant que la cadena alquílica té una conformació principalment en anti en tots els metilens.^{87,88}

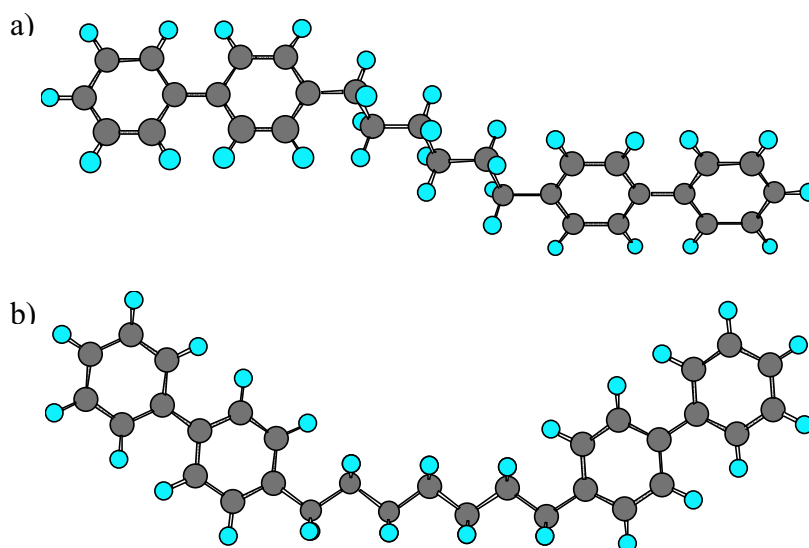


Figura 1.12: Disposició espacial, a) dímer parell i b) dímer imparell

Els dímers amb una cadena flexible amb nombre parell d'àtoms tenen una estructura més lineal que fa que es puguin empaquetar millor i per tant porta a valors més alts de T_m i de T_{NI} i alhora de ΔS_{NI} . Mentre els dímers imparells tenen una forma arquejada que fa que un mesogen estigui inclinat respecte l'altre dificultant l'empaquetament, el que comporta una disminució en els valors anteriors.

⁸⁷ A. Blumstein, O. Thomas, J. Asrar, P. Makris, S.B. Clough, R.B. Blumstein, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **22**, 13 (1984)

⁸⁸ E.T. Samulski, R. Dong, *J. Chem. Phys.* **77**, 5090 (1982)

Donada la importància que té l'espaiador flexible en les propietats de cristall líquid dels dímers, aquest ha estat un dels factors més àmpliament estudiat, essent les més utilitzades les cadenes alquíliques. Les cadenes d'òxid d'etilè⁸⁹⁻⁹¹ o bé de siloxans^{89,92-95} s'han estudiat també per comprovar l'efecte que tindrien en les propietats líquid-cristal·lines.

⁸⁹ D. Creed, J.R.D. Cross, S.L. Sullivan, A.C. Griffin, C.E. Hoyle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **149**, 185 (1987)

⁹⁰ J.C.W. Chien, R. Zhou, C.P. Lillya, *Macromolecules* **20**, 2341 (1987)

⁹¹ H. Hoshino, J.-I. Jin, R.W. Lenz, *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 547 (1984)

⁹² M. Ibn-Elhaj, A. Skoulios, D. Guillon, J. Newton, P. Hodge, H.J. Coles, *Macromolecules* **19**, 373 (1995)

⁹³ B.-W. Jo, J.-K. Choi, M.-S. Bang, B.-Y. Chung, J.-I. Jin, *Chem. Mater.* **4**, 1405 (1992)

⁹⁴ A. Hohmuth, B. Schiewe, S. Heinemann, H. Kresse, *Liq. Cryst.* **22**, 211 (1997)

⁹⁵ B.-W. Jo, T.-D. Lim, J.-I. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.* **157**, 57 (1988)

La cadena espaciadora central està composta d'unitats metilèniques amb diferent nombre d'àtoms de carboni i a més també es pretén estudiar l'efecte que comporta la incorporació de cadenes d'òxid d'etilè en l'espaiador. Dues característiques importants en l'estructura dels dímers són el nexa d'unió entre el mesogen i l'espaiador central, amb el que es pretén examinar el diferent comportament entre un grup èter i un grup ester incorporats a l'estructura dels monòmers, així com la unió èter o ester entre el grup glicidil i el mesogen que permet estudiar el comportament en el procés de curat amb diferents agents d'entrecreuament per tal d'obtenir LCTs.

La presència de grups electrodonadors o electroatracients, èter i ester respectivament, permet estudiar la influència que la polarització del mesogen té sobre les seves característiques mesomorfes. A més es pot estudiar l'efecte d'aquesta polarització en l'obtenció de LCTs.

L'estudi del comportament de cristall líquid s'ha dut a terme mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat (DSC), microscòpia òptica de llum polaritzada (POM) i difracció de raigs-X (DRX). A més l'estabilitat tèrmica dels dímers s'ha avaluat per termogravimetria (TGA).

El fet de què la reacció de curat de les reïnes epoxi sigui molt coneguda i que existeixi un ampli nombre d'agents de curat ha fet que ens plantegéssim l'estudi de l'entrecreuament dels monòmers diepoxídics amb amines primàries, amines terciàries i isocianats, aquests dos últims pràcticament no descrits en l'obtenció de xarxes ordenades. Per tant la utilització de nous agents de curat ens permet estudiar les diferències entre LCTs obtinguts.

L'obtenció de xarxes macroscòpicament orientades, que tenen en l'anisotropia la seva característica més diferenciada, va ser un dels darrers objectius proposats. Dels mètodes descrits per assolir aquest tipus d'orientació macroscòpica del material, es va escollir la utilització d'un camp magnètic mentre el curat es du a terme en les condicions adients. L'estudi de les propietats mecàniques i tèrmiques dels LCTs obtinguts posen fi als objectius del present treball.

2.1. Antecedents i disseny dels monòmers

Davant l'experiència del nostre grup de recerca en el camp de les reïnes epoxi i en polímers cristall líquids i la literatura que assenyalava la idoneïtat d'aquests monòmers per a l'obtenció de LCTs, es va plantejar l'obtenció de monòmers termòtrops amb glicidils com a grups reactius.

Els monòmers epoxídics cristall líquid presenten com a inconvenient els elevats punts de fusió deguts a la rigidesa del mesogen. Això dificulta el processat i fa que el curat s'hagi de dur a terme a elevades temperatures, donant lloc a un entrecruament molt ràpid que fa disminuir el grau d'ordre del polímer cristall líquid obtingut. Per tal de rebaixar els punts de fusió dels monòmers existeixen diferents estratègies: es poden introduir grups laterals en el propi mesogen^{68,96-98} disminuint així les interaccions entre ells o bé introduir cadenes alifàtiques de diferent llargària dins l'estructura.^{40,99} A més, està descrit que la incorporació de cadenes alifàtiques facilita l'ordenament dels mesògens i la formació de mesofases i augmenta l'interval d'estabilitat de les mateixes, tot i que comporta una disminució en l'estabilitat tèrmica i en les propietats mecàniques del material final.^{40,100,101}

Com ja s'ha comentat anteriorment l'estructura convencional dels monòmers cristall líquid és aquella que presenta un mesogen central unit als grups reactius directament o bé mitjançant una cadena alifàtica. Aquest tipus d'estructura és el més estudiat fins al moment. En canvi, el disseny que vam plantejar per als nostres monòmers diferia molt del convencional, ja que es tractava d'una estructura dimèrica. Tot i que es coneix molt bé el comportament

⁹⁶ W. Mormann, M. Brahm, *Polymer* **34**, 187 (1993)

⁹⁷ W. Mormann, M. Bröcher, P. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3615 (1997)

⁹⁸ V.S. Bezbodov, V.F. Pedrov, *Liq. Cryst.* **23**, 771 (1997)

⁹⁹ S. Jahromi, W.A. Kuipers, B. Norder, W.J. Mijs, *Macromolecules* **39**, 1903 (1999)

¹⁰⁰ G. Schnurpfeil, A. Harder, H. Schröder, D. Wöhrle, A. Hartwig, O. Hennemann, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1 (2001)

¹⁰¹ C. Farren, M. Akatsuka, Y. Takezawa, Y. Itoh, *Polymer* **42**, 1507 (2001)

líquid-cristal·lí dels dímers, aquest tipus d'estructura ha estat poc utilitzat per a monòmers reactius. El primer exemple de monòmer diepoxídric amb estructura dimèrica va ser descrit per Shiota i Ober l'any 1996,⁴² però pocs grups de recerca han incorporat aquest nou disseny de monòmers entrecreuables.^{66,68} És degut a això que es desconeix molt sobre el comportament d'aquest tipus de monòmers en el procés de curat per tal d'obtenir LCT's, tot i que ja havien estat publicats bons resultats per Shiota i col., que van descriure que aquest tipus de monòmers entrecreuava per donar un LCT amb mesofases esmèctiques fixades.^{42,102,103} Segons aquests autors, el fet de tenir el grup reactiu directament enllaçat als mesògens fa que aquests quedin a la mateixa distància dels punts d'entrecreuament, afavorint la formació de capes esmèctiques durant el procés de curat.

L'estructura de dímer contempla la incorporació d'una cadena flexible central, el que porta a una disminució del punt de fusió dels monòmers i una millora en el processat. Així, en el present treball, es van estudiar monòmers amb cadenes centrals alifàtiques amb diferent nombre de carbonis, tant parell com imparell, i en alguns casos es va substituir la cadena alifàtica central per cadenes d'òxid d'etilè ja que disminueixen el punt de fusió dels compostos i canvia la polaritat i llibertat conformacional.⁹⁰

Els compostos es van dissenyar contenint una agrupació imina aromàtica, grup molt utilitzat en l'obtenció de mesògens tant en el disseny convencional de monòmers^{97,104} com en molècules cristall líquid amb estructura de dímer.^{84,105-110} L'agrupació imina té una gran versatilitat sintètica i confereix

¹⁰² A. Shiota, C.K. Ober, *Polymer* **38**, 5857 (1997)

¹⁰³ A. Shiota, C.K. Ober, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **36**, 31 (1998)

¹⁰⁴ P. Castell, Tesi Doctoral, Universitat Rovira i Virgili (2001)

¹⁰⁵ A.E. Blatch, I.D. Fletcher, G.R. Luckhurst, *J. Mater. Chem.* **7**, 9 (1997)

¹⁰⁶ J. Watanabe, T. Niori, S.-W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 401 (1998)

¹⁰⁷ Y. Matsunaga, T. Hosoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **326**, 369 (1999)

¹⁰⁸ W. Weissflog, Ch. Lischka, S. Diele, I. Wirth, G. Pelzl, *Liq. Cryst.* **27**, 43 (2000)

¹⁰⁹ V. Prasad, D.S. Shankar, S.K. Prasad, *Liq. Cryst.* **28**, 761 (2001)

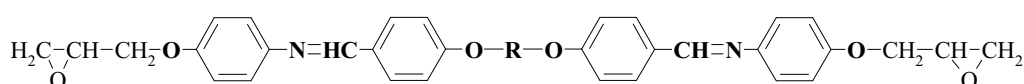
¹¹⁰ P.A. Henderson, O. Niemeyer, C.T. Imrie, *Liq. Cryst.* **28**, 463 (2001)

bones característiques tèrmiques als polímers finals,^{111,112} a més, s'ha descrit que també millora les propietats mesogèniques.¹¹³

Una característica molt important en els dímers és el nexa d'unió entre el mesogen i l'espaiador flexible central. En el nostre cas, aquest nexa es va variar entre un grup èter o un grup ester, estant descrit per alguns autors que aquest últim promou mesofases esmèctiques.^{75,114} Finalment, el grup glicidil està directament enllaçat al mesogen mitjançant un grup ester o èter que proporciona diferent reactivitat a l'epòxid en el procés d'entrecreuament.¹¹⁵

La diferent identitat (èter o ester) dels grups units directament als extrems del mesògen permet variar la polaritat d'aquesta unitat que, segons està descrit, influeix sobre les característiques mesomorfes.⁶¹ En el mateix sentit, s'ha invertit l'agrupació imina central per a poder relacionar el moment dipolar del mesogen amb la capacitat d'ordenació, independentment de la unió amb el grup glicidil o l'espaiador central. A la taula següent es mostren les estructures de tots els dímers sintetitzats amb els acrònims que s'han assignat, per tal de facilitar la lectura d'aquesta memòria.

Taula 2.1: Compostos dimèrics sintetitzats



Compost	Cadena central (R)
IA6	-(CH ₂) ₆ -
IA8	-(CH ₂) ₈ -
IA12	-(CH ₂) ₁₂ -
IAd	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -

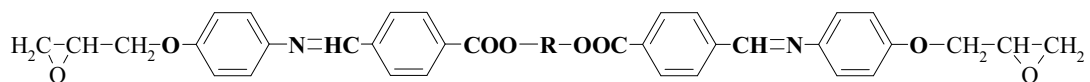
¹¹¹ A. Mija, C.N. Cascaval, Gh. Shioca, D. Rosu, B.C. Simionescu, *Eur. Polym. J.* **32**, 779 (1996)

¹¹² S.M. Aharoni, *Macromolecules* **21**, 1941 (1988)

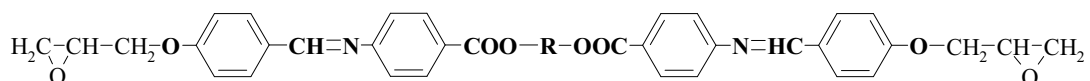
¹¹³ S.J. Sun, T.C. Chang, C. Huil, *Eur. Polym. J.* **29**, 951 (1993)

¹¹⁴ J.-I. Jin, C.-M. Seong, B.-W. Jo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **5**, 40 (1985)

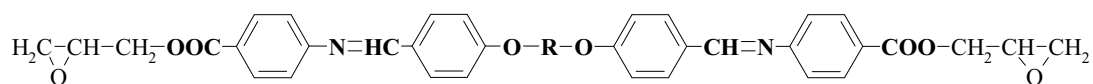
¹¹⁵ J. Y. Lee, J. Jang, S.M. Hong, S. S. Hwang, K.U. Kim, *Polymer* **40** 3197 (1999)



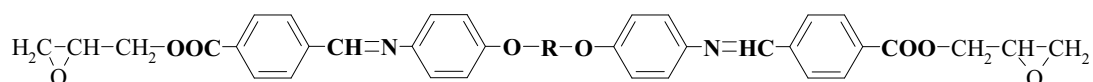
Compost	Cadena central (R)
IB3	-(CH ₂) ₃ -
IB4	-(CH ₂) ₄ -
IB5	-(CH ₂) ₅ -
IB6	-(CH ₂) ₆ -
IB7	-(CH ₂) ₇ -
IB8	-(CH ₂) ₈ -
IB10	-(CH ₂) ₁₀ -
IB12	-(CH ₂) ₁₂ -
IBd	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -
IBt	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -



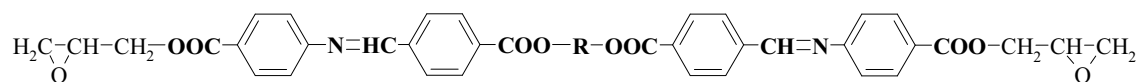
Compost	Cadena central (R)
BI4	-(CH ₂) ₄ -
BI6	-(CH ₂) ₆ -
BI8	-(CH ₂) ₈ -
BI10	-(CH ₂) ₁₀ -



Compost	Cadena central (R)
IIA3	-(CH ₂) ₃ -
IIA4	-(CH ₂) ₄ -
IIA5	-(CH ₂) ₅ -
IIA6	-(CH ₂) ₆ -
IIA8	-(CH ₂) ₈ -
IIA10	-(CH ₂) ₁₀ -
IIA12	-(CH ₂) ₁₂ -
IIAd	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -
IIAt	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -



Compost	Cadena central (R)
AII4	-(CH ₂) ₄ -
AII6	-(CH ₂) ₆ -
AII8	-(CH ₂) ₈ -



Compost	Cadena central (R)
IIB4	-(CH ₂) ₄ -
IIB6	-(CH ₂) ₆ -
IIB8	-(CH ₂) ₈ -

Com es pot veure a la taula, els acrònims estan compostos per un nombre romà **I** o **II**, una lletra **A** o **B** i un altre número o lletra final. El número **I** indica que es tracta d'un glicidilèter i el número **II** d'un glicidilester. La lletra **A** significa que la molècula té un grup èter com a nexa d'unió entre la cadena central i els mesògens, mentre que la lletra **B** seria per un grup ester. En una primera etapa d'aquest treball només estaven previstes la síntesi de quatre famílies de compostos (**IA**, **IB**, **IIA** i **IIB**), però donat els resultats, es va creure convenient afegir-hi dues més. Les noves sèries que es van sintetitzar tenien com a característica principal el sentit contrari de l'agrupació imina, passant els acrònims a tenir l'ordre de les lletres invers (**BI** i **AII**). Finalment, darrera de tot hi ha el número corresponent al nombre de metilens que posseeix la cadena alifàtica o bé les lletres **d** o **t** referint-se al compost que té una cadena d'òxid d'etilè derivada del dietilenglicol o del trietilenglicol, respectivament.

2.2. Síntesi dels monòmers

La síntesi dels monòmers es va dur a terme de manera lineal, començant per la unitat central i fent créixer la molècula cap als extrems. Aquesta estratègia sintètica és la més emprada en l'obtenció de dímers simètrics.

A continuació es mostra la via sintètica emprada per a l'obtenció dels monòmers:

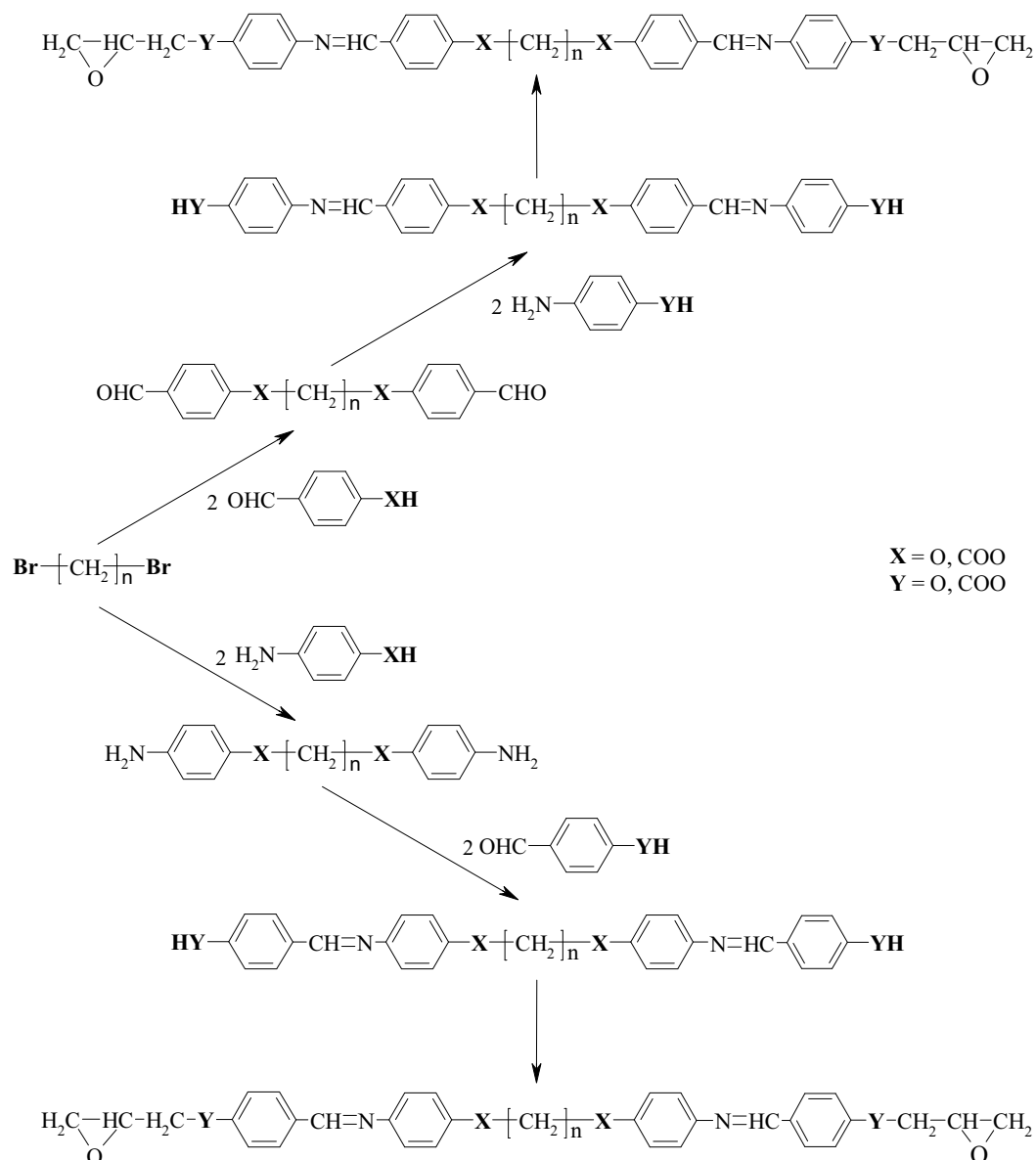


Figura 2.1: Via sintètica adoptada en la síntesi dels compostos epoxídics

La caracterització dels productes finals i de cadascun dels intermedis sintètics s'ha realitzat mitjançant les tècniques espectromètriques de RMN de ^1H i ^{13}C . Els valors dels desplaçaments químics així com els rendiments de les reaccions i els punts de fusió dels productes obtinguts es troben recollits a la part experimental, mentre que els espectres de RMN d'alguns dels precursors de cada sèrie de monòmers així com de tots els monòmers sintetitzats es recullen a l'Annex.

La via sintètica d'obtenció dels monòmers comença amb la preparació dels dialdehids, tant a partir de dibromoalcans com de dicloroetilenglicols, i a més, de les diamines que només s'han obtingut a partir dels dibromoalcans. La substitució dels corresponents dibromoalcans pel corresponent derivat dels dicloroetilenglicols porta a l'obtenció dels diformilderivats que no queden representats explícitament a la figura anterior.

2.2.1. Obtenció dels dialdehids a partir de α,ω -dibromoalcans

Aquesta etapa té lloc per reacció d'un fenolat o benzoat i un derivat alifàtic amb un bon grup sortint. La nucleofília del fenol o de l'àcid es veu augmentada per l'eliminació del protó mitjançant una base (K_2CO_3 en el nostre cas), el que facilita la substitució nucleòfila de l'halogen. L'èter 18-corona-6 facilita la dissolució del carbonat en el dissolvent emprat en actuar com a agent de transferència de fase, alhora que deixa el fenolat o benzoat més lliure per a un posterior atac nucleòfil, per formació del corresponent anió nu.

En l'obtenció d'alcans monosubstituïts s'ha descrit l'utilització d'una base, generalment carbonat potàssic o sòdic, emprant acetona com a dissolvent i fent servir 18-corona-6.^{40,116} Aquest mètode no és gaire emprat en la condensació d'un dihaloalcà donat que en alguns casos s'obté una barreja dels productes de mono i disubstitució, essent necessari l'ús de dimetilformamida

¹¹⁶ P.W. Wojtkowski, *Macromolecules* **20**, 740 (1987)

(DMF) en comptes de l'acetona. L'esquema sintètic que es va dur a terme es mostra en la següent figura:

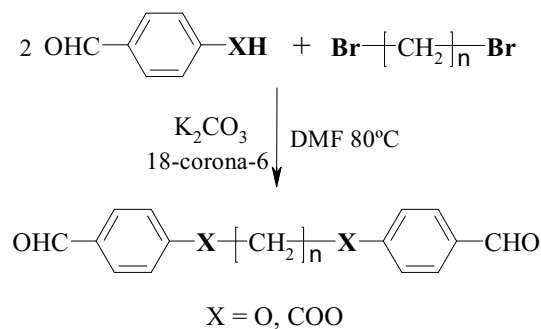


Figura 2.2: Esquema sintètic per l'obtenció dels dialdehids

Mitjançant aquesta reacció es van poder obtenir els dialdehids derivats del 4-hidroxibenzaldehyd i de l'àcid 4-formilbenzoic per reacció amb el corresponent dibromoalcà. Cal destacar que no es van trobar diferències significatives en quant a temps de reacció entre els dos aldehids emprats com a reactius, que en els dos casos va ser al voltant de les 5 hores.

Aquesta metodologia és molt semblant a la que es pot trobar a la literatura per compostos similars,^{66,84,86,117-119} en la qual es treballa emprant DMF a 120°C o fins i tot a reflux i sense la utilització de 18-corona-6. Aquests procediments porten al producte desitjat en un temps comprès entre 3 i 4 hores de reacció, però amb uns rendiments entre el 54 i el 90%. Amb el mètode emprat en el present treball s'assoleixen en tots els casos rendiments entre el 70 i el 95%.

Així mateix, bona part d'aquests compostos ja havien estat descrits anteriorment^{66,84,117,118,120} obtenint-se rendiments lleugerament superiors en el nostre cas i valors de punts de fusió molt similars. El grau de puresa assolit en

¹¹⁷ A.L. Liang, K.Y. Hsu, T.C. Chang, *Eur. Polym. J.* **28**, 783 (1992)

¹¹⁸ J.-I. Jin, J.-H. Park, *Eur. Polym. J.* **23**, 973 (1987)

¹¹⁹ K.I. Aly, A.S. Hammam, *Eur. Polym. J.* **36**, 1933 (2000)

¹²⁰ H.B. Donahue, L.E. Benjamin, L.V. Fennoy, D. Greiff, *J. Org. Chem.* **26**, 474 (1960)

la preparació d'aquests intermedis ens va portar a continuar la síntesi dels monòmers sense procedir a la seva recristal·lització. Tots els dialdehids sintetitzats són sòlids de color blanquinós amb punts de fusió més elevats en els dialdehids α,ω -bis(4-formilfenoxi)alcans que els corresponents α,ω -bis(4-formilbenzoiloxi)alcans.

En els espectres de RMN de ^1H dels dialdehids es va poder comprovar la desaparició del triplet corresponent al metilè $\text{CH}_2\text{-Br}$ a 3.4 ppm i l'aparició del triplet corresponent al metilè $\text{CH}_2\text{-O}$ a 4.0 ppm o del metilè $\text{CH}_2\text{-OOC}$ a 4.4 ppm. Cal destacar el senyal del protó de l'aldehid que apareix a 9.9 ppm, quan en posició para té un grup èter, o bé a 10.1 ppm quan és un grup ester. En els espectres de RMN de ^{13}C els senyals més característics són el carboni del metilè $\text{CH}_2\text{-O}$ a 68 ppm en el cas de l'èter, del metilè $\text{CH}_2\text{-OOC}$ a 65 en el de l'ester, i el corresponent carboni del grup carbonil d'ester a 165 ppm. A més el carboni de l'aldehid presenta un desapantallament d'un ppm quan es canvia el grup èter per un grup ester en la posició para de l'anell.

2.2.2. Obtenció dels dialdehids amb cadenes d'òxid d'etilè

Per tal d'aconseguir els productes de substitució dels derivats de l'etilenglicol amb els corresponents aldehids va ser necessària la modificació de les condicions de reacció fins llavors emprades.

Així en la reacció del bis(2-cloroetil)èter amb l'àcid 4-formilbenzoic emprant la mateixa metodologia que en l'apartat anterior s'assolia el producte desitjat, però amb rendiments al voltant del 50%, mentre que en la reacció del 1,2-bis(2-cloroetoxi)età no s'aconseguia el dialdehid esperat.

Es va plantejar la preparació d'aquests compostos utilitzant el mètode més emprat a la literatura per aquest tipus de preparacions, amb Na_2CO_3 en DMF, però escalfant la barreja de reacció fins a 120°C i sense l'ús l'èter corona. Veient que la reacció no evolucionava, es va pensar en l'addició d'una sal d'amoni quaternari com a agent de transferència de fase, fet que ja havia estat

descriu per reaccions similars.¹²¹ En afegir el clorur de benziltrimetilamoni (BTMA) es va veure l'evolució i la desaparició de la taca corresponent al producte de monosubstitució en la placa de cromatografia de capa fina. Amb aquest procediment es van sintetitzar els dialdehids amb cadenes flexibles d'òxid d'etilè amb temps de reacció de 8 hores on s'assolien rendiments al voltant del 80%. Els productes obtinguts són sòlids de color blanquinós.

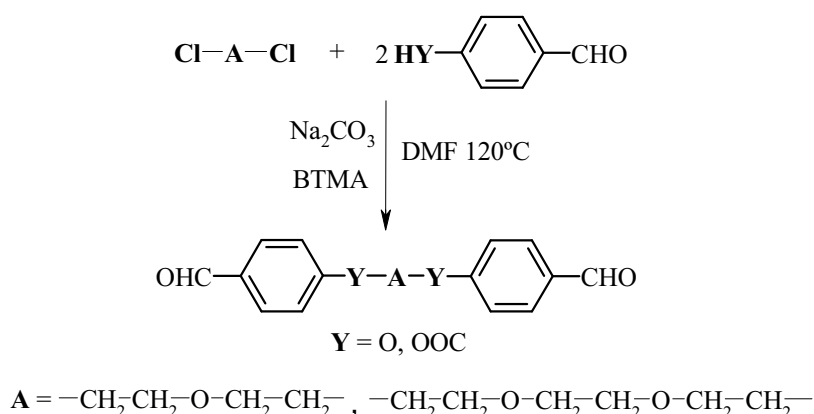


Figura 2.3: Esquema sintètic per l'obtenció dels dialdehids amb cadenes flexibles d'òxid d'etilè

La diferència existent entre aquests dialdehids i els anteriors només radica en un o dos grups metilens que s'han substituït per un grup èter. Així doncs, els compostos derivats del dietilenglicol serien equivalents als derivats polimetilènics amb cinc àtoms de carboni a la cadena alifàtica, mentre que els derivats del trietilenglicol serien semblants als que tenen vuit metilens. La comparació entre els punts de fusió dels compostos de les dues sèries dialdehídiques no porta a cap relació ja que en alguns casos el punt de fusió és més alt en els compostos amb cadenes alifàtiques, mentre que en d'altres és al revés. Cal comentar que en cap cas es va dur a terme la purificació d'aquests productes el que dificulta la seva comparació.

¹²¹ S.K. Asha, K. Kavita, P.K. Das, S. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **11**, 3352 (1999)

En els espectres de RMN de ^1H cal destacar que els únics protons que es veuen afectats pel procés de substitució són els de l'espaiador central que experimenten un desapantallament degut a la formació del grup èter. A més, cal ressaltar el singulet degut als quatre protons equivalents situats en el centre de la molècula dels derivats del trietilenglicol que surt a 3.73 ppm. On la variació és més evident és en els espectres de RMN de ^{13}C , ja que els carbonis alifàtics surten tots entre 64 i 70 ppm, desapantallats degut a la presència de l'oxigen.

2.2.3. Obtenció de les diamines

Per tal de sintetitzar les diamines es van assajar dues metodologies diferents segons el grup format fos èter o ester. Així partint de l'àcid 4-aminobenzoic i el corresponent dibromoalcà, la reacció és directa i es va dur a terme mitjançant un procediment similar a l'emprat en l'obtenció dels dialdehids. És a dir, utilitzant K_2CO_3 i 18-corona-6 en DMF a 80°C . En canvi, si es vol partir del 4-aminofenol la reacció s'ha de realitzar protegint el grup amina en forma d'amida.^{109,110} Aquest fet es deu a un problema de quimioselectivitat, ja que tant el grup amina com el fenolat reaccionen amb un halur d'alquil. Quan es protegeix en forma d'amida disminueix la nucleofília del nitrogen, podent reaccionar el fenolat amb el dibromoalcà. Es va partir, doncs, de la N-acetil-4-hidroxianilina que és un producte comercial i, emprant el mateix mètode anterior, es va assolir el producte desitjat. Posteriorment es va desprotegir l'amina, procediment que es realitzà per hidròlisi de l'amida en medi bàsic, segons un mètode anteriorment utilitzat en el nostre laboratori.¹²²

¹²² L.Callau, J.A. Reina, A. Mantecón, M. Tessier, N. Spassky, *Macromolecules* **32**, 7790 (1999)

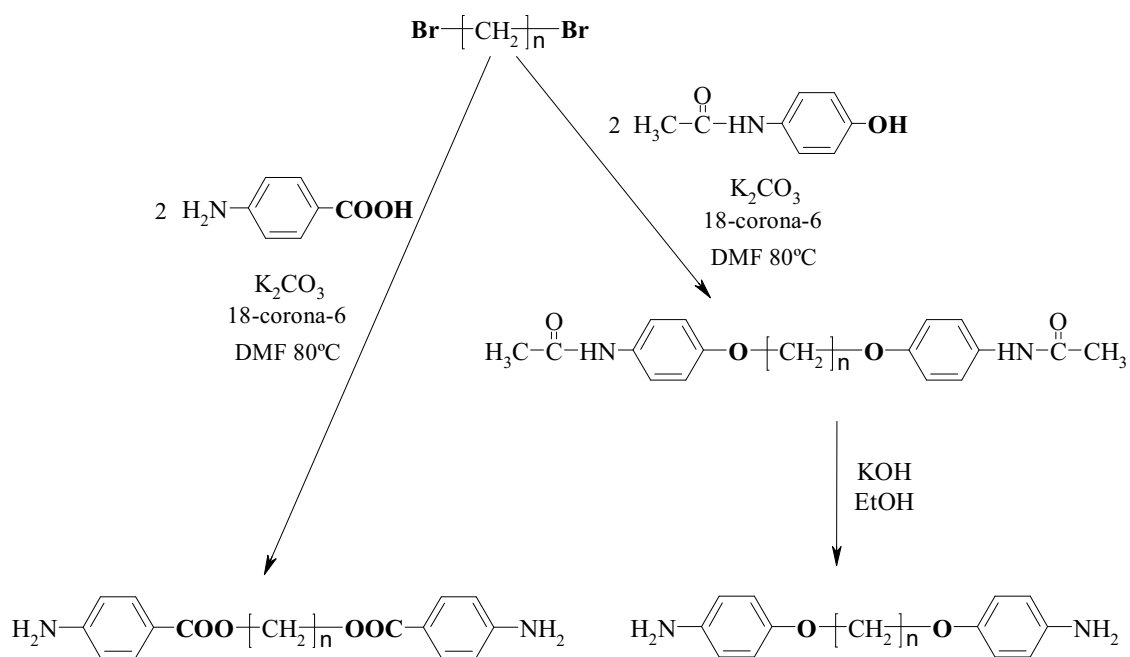


Figura 2.3: Esquema sintètic per l'obtenció de les diamines

La reacció de substitució dels dibromoalcanes amb l'àcid 4-aminobenzoic i amb la N-acetil-4-hidroxianilina té lloc donant uns rendiments molt elevats, gairebé tots superiors al 95%. Els productes de la reacció són sòlids de color blanc, els quals no es van recristal·litzar ja que per RMN es confirmava la seva elevada puresa.

Les diacetamides tenen punts de fusió bastant elevats i en aquests productes es pot observar una disminució del mateix en augmentar el nombre de metilens de la cadena alifàtica

En els espectres de RMN de ^1H de les diacetamides és de destacar el protó de l'amida a 9.76 ppm i el singlet dels protons del grup metil a 1.99 ppm. En RMN de ^{13}C són destacables els senyals del carboni carbonílic a 167.6 ppm i el carboni del metil a 23.8 ppm.

Com s'ha comentat anteriorment, la desprotecció de l'amida es va realitzar per hidròlisi en medi bàsic. Henderson¹¹⁰ va assajar tant la hidròlisi àcida com la bàsica d'acetamides, aconseguint-se en ambdós casos rendiments

més baixos que els assolits en el present treball. Aquest autor, va realitzar la hidròlisi bàsica, un cop acabada la reacció va eliminar part del dissolvent al rotavapor i va precipitar la diamina sobre una barreja d'aigua i gel. Posteriorment va recristal·litzar la diamina amb etanol. En canvi, en el nostre treball, es va aprofitar que el medi de reacció era en bona part etanol, es va deixar que el producte cristal·litzés sol, obtenint-se uns rendiments al voltant del 95% i un punt de fusió pel 1,4-bis(4-aminofenoxi)butà lleugerament superior al descrit.

Amb anterioritat ja havien estat descrites diamines similars preparades per una altra via sintètica,^{123,124} però emprant igualment dues etapes. Es realitzava la substitució del 4-nitrofenol amb els dibromoalcans corresponents, i el compost dinitro es reduïa catalíticament a la corresponent diamina. Tot i que els rendiments eren molt semblants als obtinguts amb el mètode descrit per Henderson¹¹⁰ en el present treball no es va assajar aquesta via.

La reacció d'obtenció de les diamines de forma directa per condensació dels dibromoalcans amb l'àcid 4-aminobenzoic va portar a les diamines esperades amb un rendiments força elevats, superiors al 94% i puresa suficient com per continuar la síntesi dels monòmers.

Quan es van determinar els punts de fusió dels dos tipus de diamines (**taula 2.2**), es va trobar que tenen punts de fusió més elevats en el cas de les diamines amb un grup ester a la molècula que les que contenen grups èter, contràriament al que succeeix amb els dialdehids. Una explicació a aquest fet podria trobar-se en les interaccions per ponts d'hidrogen que es poden establir entre els protons de l'amina i el grup ester.

¹²³ J.N. Ashley, R.R. Collins, M. Davis, N.E. Sirett, *J. Chem. Soc.* 3298 (1958)

¹²⁴ F. Bergel, E. Reiner, *J. Chem. Soc.* 2890 (1959)

Taula 2.2: Punt de fusió de les diamines

Nombre de metilens	- O -	- COO -
4	141°C	207°C
6	145°C	160°C
8	132°C	185°C
10	-	158°C

Comparant els espectres de RMN de ^1H de les dues sèries de diamines, són destacables els senyals corresponents als protons de l'amina a 5.99 ppm en el cas dels productes amb un grup ester i a 4.57 ppm si contenen un grup èter.

2.2.4. Síntesi de les diimines

El següent pas per l'obtenció dels monòmers va ser la síntesi de les diimines. Degut a què com a reactius es va partir dels dialdehids o de les diamines sintetitzats i que a més es volien aconseguir diimino-difenols i diimino-diàcids, els procediments emprats van ser diferents en l'obtenció d'aquestes dues famílies de compostos.

Existeixen a la literatura¹²⁵ diferents mètodes per l'obtenció d'imines o bases de Schiff, de les quals la més senzilla és la condensació d'aldehids o cetones amb amines primàries.¹²⁶ Aquesta reacció consisteix en l'addició de l'amina a un grup carbonil d'aldehid o de cetona. Posteriorment es dona una eliminació d'una molècula d'aigua, per la qual cosa el mecanisme és conegut com addició-eliminació. La reacció és, de fet, un equilibri, el desplaçament del qual s'aconsegueix moltes vegades per la insolubilitat de la base de Schiff formada en el medi de reacció, generalment etanol. Aquesta precipitació es produeix sempre que es condensen amines i aldehids aromàtics. Si fos necessari, també es pot desplaçar l'equilibri per eliminació de l'aigua a mesura

¹²⁵ R.W. Layer, *Chem. Rev.* 489 (1963)

¹²⁶ S. Dayagi, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* Interscience Publishers John Wiley & Sons, London (1970)

que es va formant a la reacció, mitjançant destil·lació azeotròpica emprant un dissolvent adient.

La reacció de condensació normalment es realitza utilitzant catàlisi àcida. En el cas dels aldehids aromàtics poden emprar-se àcids forts com l'àcid sulfúric o bé el p-toluensulfònic. El paper que desenvolupa el protó en el mecanisme de la reacció varia en funció de la força de l'àcid i del caràcter nucleòfil de l'amina utilitzats.¹²⁷ Quan s'utilitzen àcids febles com a catalitzadors i amines amb fort caràcter nucleòfil, el protó facilita preferentment l'etapa d'eliminació de l'aigua, segons el mecanisme següent en l'apartat **a**.

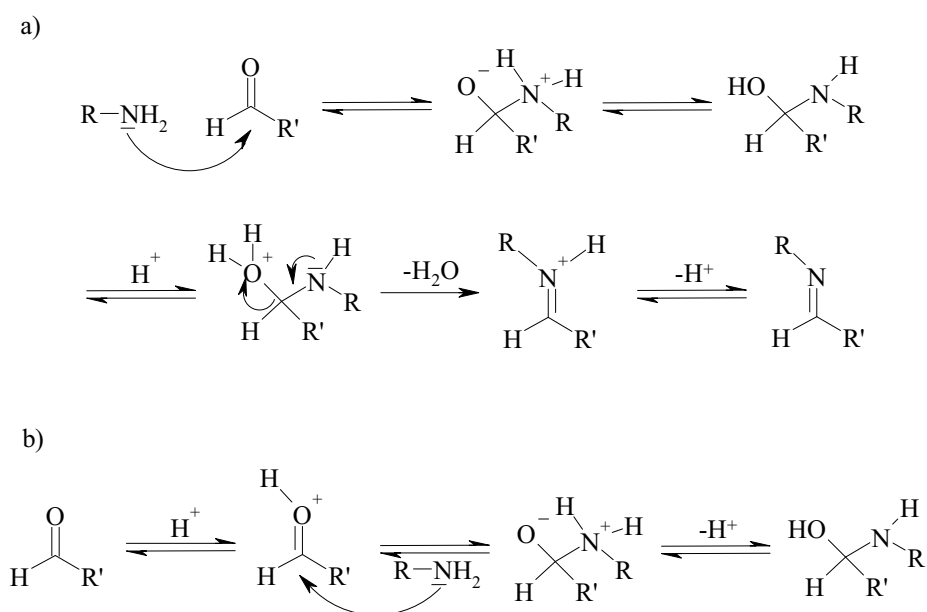


Figura 2.4: Mecanismes d'obtenció d'imines amb catàlisi àcida

En el cas d'àcids forts i amines poc nucleòfiles, predomina la protonació del carbonil augmentant l'electrofilia i facilitant l'atac de l'amina, segons es mostra en la figura anterior en l'apartat **b**. S'ha de tenir en compte que un excés d'àcid o l'ús d'un àcid massa fort porta a la disminució de la proporció de nucleòfil per protonació de l'amina.

¹²⁷ F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, (1990)

En el nostre cas la formació de les diimines es va dur a terme mitjançant dos mètodes diferents. El primer consistia en barrejar els dos reactius en etanol i escalfar la mescla a reflux, mètode que es va fer servir per tal d'obtenir tots els diimino-difenols. El segon procediment es va emprar per l'obtenció dels diimino-diàcids i consistia en la condensació dels corresponents reactius, dissolts en una petita quantitat de DMF afegint toluè per separar l'aigua formada a la reacció com a azeòtrop mitjançant l'ús d'un condensador Dean-Stark. L'aplicació de la primera metodologia a la preparació dels diimino-diàcids va portar a l'obtenció d'una barreja dels productes de mono i dicondensació en un percentatge molt semblant.

Tots els diimino-difenols van ser obtinguts amb rendiments notables (entre 75 i 85%) en temps de reacció de 5 hores, i pureses adients com per continuar la síntesi dels monòmers sense recristal·litzar-los.

Tanmateix, en la sèrie sintetitzada a partir de les diamines i el 4-hidroxibenzaldehyd es van obtenir barreges dels productes de mono i dicondensació, tot i que aquest segon en molta més quantitat. Es va observar, doncs, diferència de reactivitat quan es tracta de la reacció d'un dialdehyd amb una amina i quan reacciona una diamina amb un aldehyd treballant amb les mateixes condicions. Quan es parteix d'una diamina s'observa que la reacció no està totalment desplaçada cap a la formació del producte de dicondensació. Malgrat l'obtenció d'una mescla, es va procedir a la següent etapa sense purificació, donada la dificultat que aquesta presentava. En el fragment d'espectre de RMN de ^1H que es mostra a continuació s'observen els senyals corresponents als protons amínics i aromàtics de l'amina que no ha reaccionat.

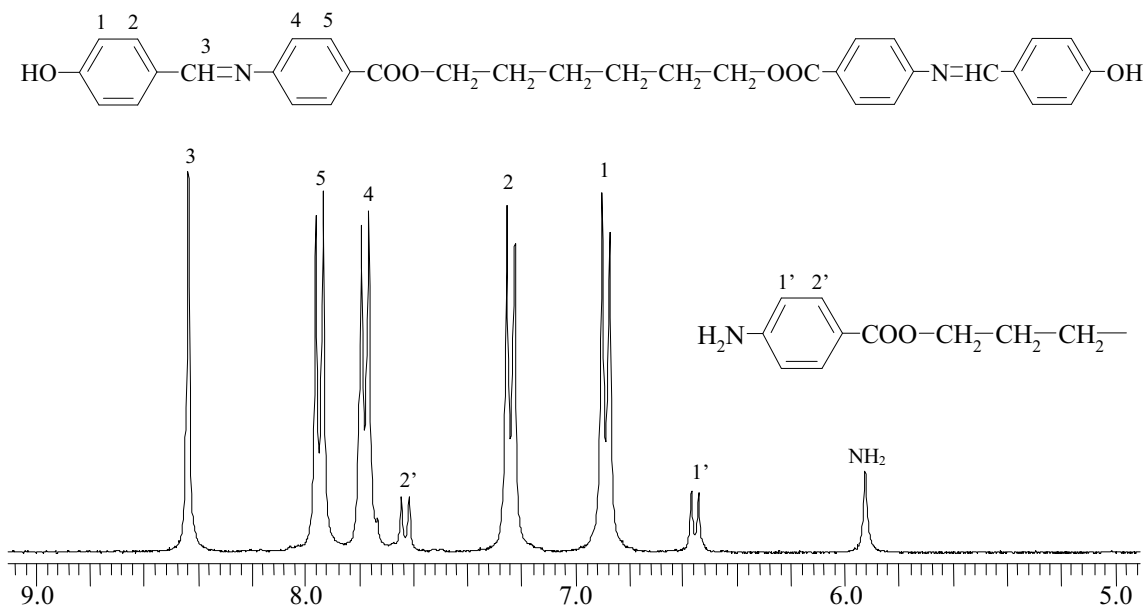


Figura 2.5: Zona de l'espectre de RMN de ^1H del precursor del dímer BI6 en DMSO-d_6

Els punts de fusió dels diimino-difenols disminueixen en augmentar la llargada de l'espaiador tal i com és d'esperar en els compostos dimèrics. A més, es pot apreciar l'efecte parell-imparell en la sèrie de difenols precursors de la família de compostos **IBn**.

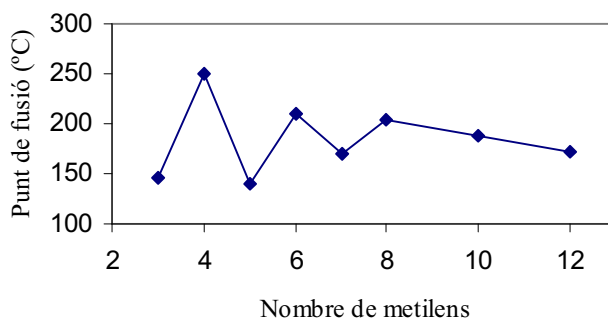


Figura 2.6: Variació dels punts de fusió amb la llargària de l'espaiador alifàtic dels diimino difenols precursors de la sèrie **IBn**

Dos dels diimino-difenols precursors de la sèrie **IAn** ja havien estat sintetitzats anteriorment per Jin¹¹⁸ i per Choi.⁶⁶ Els difenols precursors dels dímers **IA6** i **IA8** es van obtenir en el nostre cas de la mateixa manera que la descrita per Jin i col.laboradors, no observant-se diferències importants en els rendiments ni en els punts de fusió, tot i que Jin havia recristal·litzat els productes. Choi i col.laboradors no esmentaven els punts de fusió d'aquests productes.

Els diimino-difenols obtinguts són sòlids de color blanc o groc depenent de si la molècula té un grup èter o un grup ester, ja que aquest últim continua la conjugació dels enllaços π , exercint un efecte hipercròmic.

Igual que la resta de compostos, les diimines van ser caracteritzades per RMN de ^1H i de ^{13}C essent necessari en alguns casos enregistrar els espectres en DMSO- d_6 i a 100°C degut a la seva baixa solubilitat. En els espectres de RMN de ^1H es pot destacar la desaparició dels senyals dels protons de l'aldehid o de l'amina corresponent, indicant-nos que els reactius de partença havien reaccionat en la seva totalitat, excepte en els precursors de la sèrie **BIn** (figura 2.5). Els senyals més significatius corresponen al protó del grup imina i al protó hidroxílic. En RMN de ^{13}C és de destacar els senyals corresponents al carboni carbonílic, al del grup imina i al del carboni aromàtic directament enllaçat al grup hidroxílic. A continuació es mostren els desplaçaments químics dels senyals més rellevants.

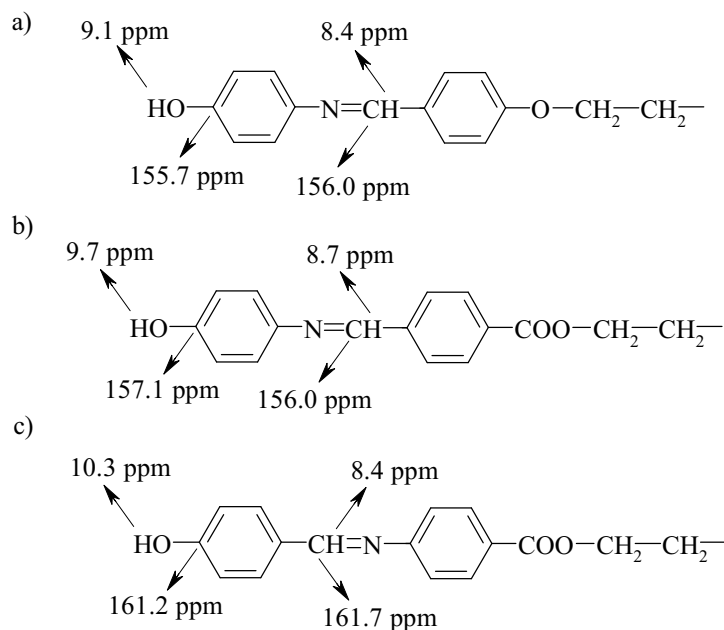


Figura 2.7: Desplaçament químic dels protons i carbonis més característics dels diiminedifenols enregistrats en DMSO-d₆

En els espectres de ¹³C el senyal del grup imina no es veu afectat per la presència en posició para dels grups èter o ester i té un desplaçament químic de 156.0 ppm. En canvi sí que es veu afectat si en para té un -OH.

Els diimino-diàcids es van obtenir amb majors rendiments que els diimino-difenols anteriors. Van resultar ser sòlids blancs-groguencs depenent del grau de conjugació, tal com ja s'ha explicat anteriorment. Tenen punts de fusió molt elevats, en alguns casos molt propers a la temperatura de descomposició del producte, i per això ha estat necessari la seva determinació mitjançant calorimetria diferencial d'escombrat (DSC). En l'apartat d'estudi de les mesofases es discutirà el comportament observat, degut a què els àcids poden dimeritzar per formació de ponts d'hidrogen i presentar mesofases. A més són compostos molt insolubles, per el que va ser necessari realitzar els espectres de RMN en DMSO-d₆ a 100 °C. A continuació es mostren els desplaçaments químics dels senyals més rellevants.

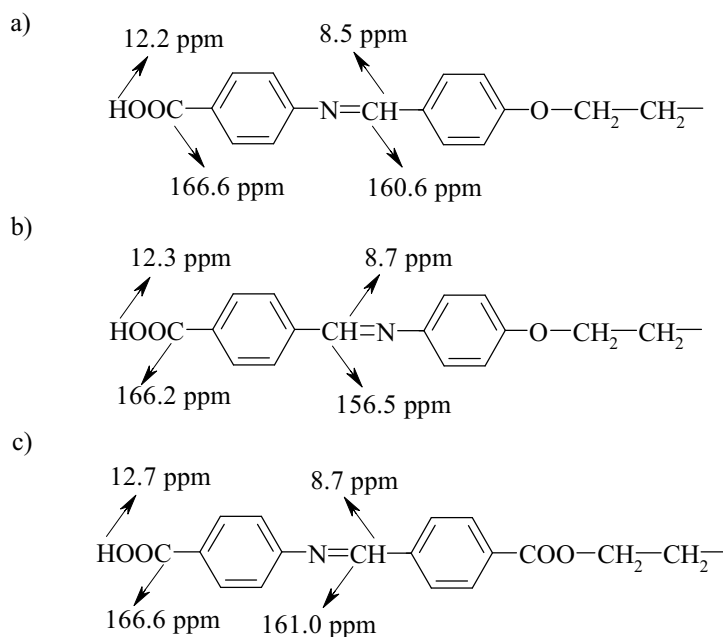


Figura 2.8: Desplaçament químic dels protons i carbonis més característics dels diimino-diàcids enregistrats en DMSO- d_6

2.2.5. Síntesi dels compostos diglicídics

L'última etapa de la síntesi dels monòmers consisteix en la incorporació del grup reactiu de la molècula, el grup glicidil. Existeixen distintes vies sintètiques descrites per la preparació dels glicidilèters,¹²⁸ d'entre les quals en destaquen tres mètodes que tenen en comú la reacció d'un compost hidroxílic amb epiclorohidrina. La primera ruta té lloc en medi bàsic, generalment amb l'ajut d'un catalitzador de transferència de fase. En aquestes condicions la reacció s'inicia amb la formació del corresponent alcoholat o fenolat per reacció del compost hidroxílic amb la base (**figura 2.9**). El nucleòfil generat ataca a l'anell oxirànic de l'epiclorohidrina donant l'obertura del cicle que posteriorment es torna a tancar degut a la presència del grup clorometil en posició β a l'alcòxid.

¹²⁸ G.T. Veulag, *Methode der Organischen Chemie*, Vol. VI/3. Houben Weyl, Georg Thieme Verlag (1965)

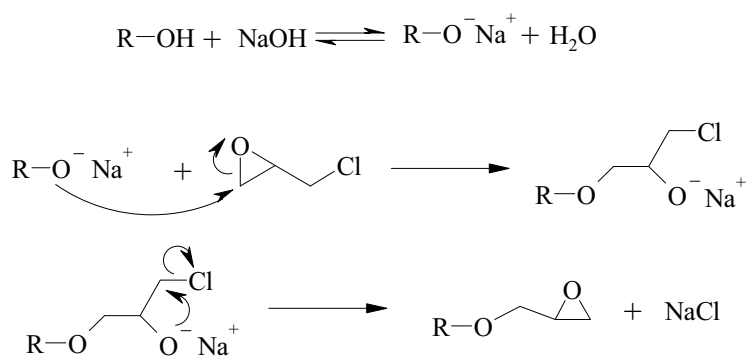


Figura 2.9: Mecanisme de la síntesi de glicidilèters en medi bàsic

Tot i que aquest mètode és àmpliament utilitzat a la indústria per l'obtenció de glicidils senzills, l'ús d'un medi bàsic fort i la presència d'aigua fa que el producte final es trobi sempre contaminat amb halohidrina, diol i oligòmers resultants de la reacció posterior del glicidil amb els nucleòfils presents en el medi. Aquests compostos indesitjats poden constituir un percentatge important del producte final, no essent sempre fàcils d'eliminar. Tanmateix, la limitació principal d'aquesta via és la seva incompatibilitat per reactius de partida sensibles a medis bàsics i hidrolítics.

Un altre dels mètodes consisteix en dur a terme la reacció amb catàlisi àcida, emprant un àcid de Lewis, generalment un protó. En aquest cas, la síntesi transcorre en dues etapes. En la primera, l'alcohol o el fenol reaccionen amb una molècula d'epiclorohidrina per donar la corresponent halohidrina (**figura 2.10a**). El paper desenvolupat per l'àcid de Lewis és el d'augmentar l'electrofilia dels carbonis de l'anell oxirànic mitjançant la formació d'un aducte.

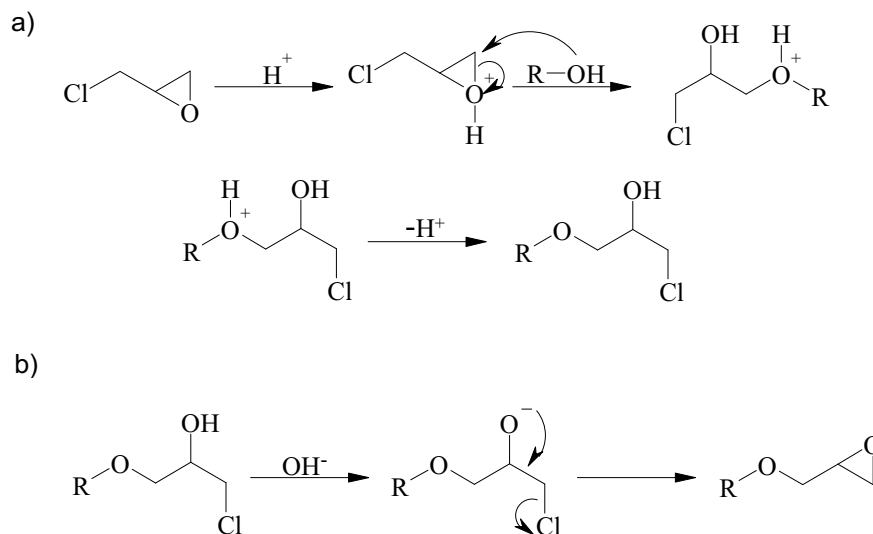


Figura 2.10: Mecanisme de síntesi de glicidilèters en medi àcid

En la segona etapa (**figura 2.10b**), la halohidrina formada es tracta en medi bàsic suau per generar l'epòxid mitjançant un mecanisme de substitució nucleòfila intramolecular.

Finalment, la tercera ruta sintètica és utilitzada només en el cas de fenols i àcids carboxílics, i va ser posada a punt en el nostre grup de recerca.¹²⁹ Aquest procediment consisteix en fer reaccionar un fenol o un àcid carboxílic amb un excés d'epiclorohidrina en presència de quantitats catalítiques d'una sal d'amoni quaternari. Aquest mètode permet l'obtenció de compostos glicídics en condicions suaus, sense la necessitat d'emprar reactius àcids o bàsics i en un medi totalment orgànic sense haver d'utilitzar aigua en cap moment. La sal d'amoni quaternària fa un doble paper. Primerament, aporta un anió nucleòfil (bromur, clorur,...) que ataca a l'epòxid, iniciant-se la reacció. Per altra banda, l'ió amoni quaternari actua de contraió de les espècies aniòniques intermèdies fent que els anions estiguin més lliures, el que porta a un major caràcter nucleòfil. En el nostre cas, la sal d'amoni quaternari emprada ha estat el clorur

¹²⁹ A. Serra, V. Cádiz, A. Mantecón, P.A. Martínez, *Tetrahedron* **41**, 763 (1985)

de benziltrimetilamoni (BTMA), que ha estat àmpliament utilitzada en estudis realitzats amb anterioritat en el nostre laboratori amb excel·lents resultats.^{129,130}

Com ja s'ha esmentat anteriorment, la primera etapa del mecanisme és l'atac d'un nucleòfil, l'ió clorur en el nostre cas, a l'anell oxirànic de l'epiclorohidrina per donar un alcoholat d'amoni quaternari.¹³¹ Aquest alcoholat experimenta un equilibri àcid base amb el reactiu fenòlic desplaçat cap a la formació d'un fenolat d'amoni i una molècula de 1,3-dicloro-2-propanol (**figura 2.11**).

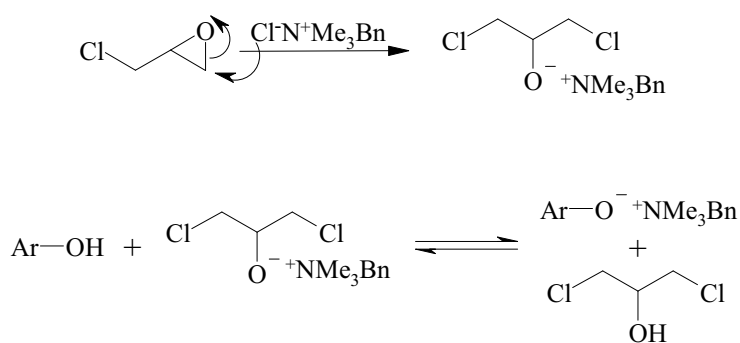


Figura 2.11: Generació d'un fenolat en presència de BTMA

Posteriorment, aquest fenolat reacciona amb l'epiclorohidrina produint l'obertura de l'anell epoxídic, el qual torna a recuperar-se degut a la presència del clor veí (**figura 2.12**). La nucleofília del fenol es veu augmentada en formar-se una sal d'amoni quaternari molt voluminosa, deixant l'anió nu i afavorint la substitució nucleòfila que pot donar-se per dues vies diferents, la substitució nucleòfila del clor i l'atac a l'anell oxirànic. Una reacció que condueix a productes secundaris és l'atac del fenolat al 1,3-dicloro-2-propanol format anteriorment.

¹³⁰ A. Mantecón, V. Cádiz, A. Serra, P.A. Martínez, *Angew. Makromol. Chem.* **156**, 37 (1988)

¹³¹ L.P. Hammet, *Physical Organic Chemistry*, 2^a Ed. McGraw-Hill Book Co. Inc. New York (1970)

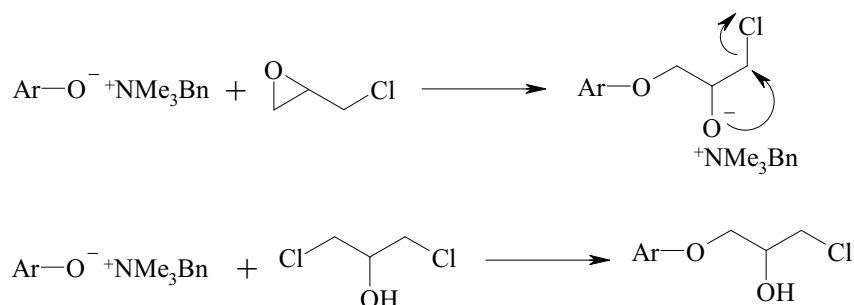


Figura 2.12: Mecanisme d'obtenció de glicidils en medi neutre en presència de BTMA

Cap dels mecanismes anteriors està confirmat, però sembla ser que la sal d'amoni quaternari resulta necessària per a que evolucioni la reacció, ja que en el nostre cas el reactiu inicial no es dissol en l'epiclorohidrina fins que no s'ha afegit el catalitzador.

Un dels subproductes formats en aquest tipus de reacció són les halohidrines provinents de la protonació de l'alcoholat per part del fenol o bé per restes d'humitat presents en el medi, o per reacció amb el 1,3-dicloro-2-propanol. Una forma de minimitzar la formació de les halohidrines consisteix en realitzar la reacció amb un gran excés d'epiclorohidrina, ja que en presència de la sal d'amoni quaternari, existeix un equilibri entre l'halohidrina i la l'epòxid desplaçat cap a la formació d'aquest últim.¹³²

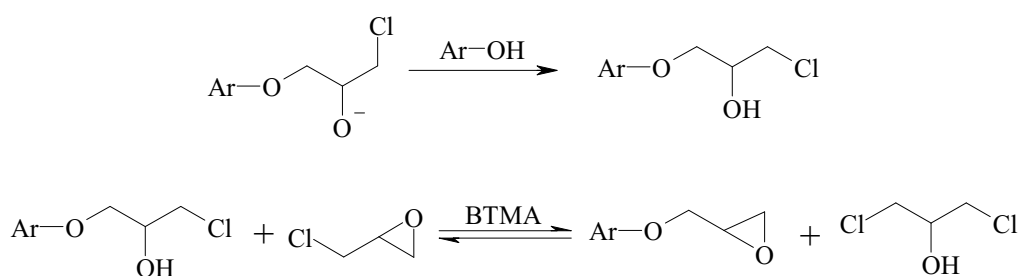


Figura 2.13: Formació d'halohidrina i equilibri entre l'halohidrina i el glicidil

¹³² W. Bradley, J. Forrest, O. Stephenson, *J. Chem. Soc.* 1589 (1951)

En el nostre cas, la reacció per l'obtenció dels diglicidils es va dur a terme segons aquesta última metodologia, emprant un excés d'epiclorohidrina de 50:1 i BTMA com a sal d'amoni quaternari. El temps de reacció va ser sempre el mateix, d'una hora i mitja, després d'haver controlat l'evolució de la reacció per CCF emprant com a eluent una barreja de toluè/acetona 3:1 v/v. La placa de CCF es va revelar amb l'ajuda d'un revelador d'epòxids,¹³³ el qual fa visible la presència dels anells oxirànics amb l'aparició d'una taca groga sobre un fons rosat quan s'escalfa la placa. Els productes obtinguts són solubles en l'epiclorohidrina en calent, però cristal·litzen un cop aquesta es refreda a temperatura ambient, o bé a dins la nevera per als compostos més solubles. Tots els diglicidils es van recristal·litzar amb toluè, excepte els de punt de fusió més baix en els quals es va utilitzar benzè. També es possible realitzar la recristal·lització dels productes amb una barreja de diclorometà/etanol. Aquest mètode es va fer servir en algun dels diglicidils de menor punt de fusió. El rendiment de monòmer així obtingut és bastant bo, al voltant del 80% en tots els casos. Els productes obtinguts són sòlids amb colors que van des del blanc fins al groc. Els compostos amb dos grups ester tenen color groc i els compostos sense aquest grup són blancs.

Si es compara els resultats obtinguts per nosaltres per als monòmers **IA6** i **IA8** amb els obtinguts per Choi,⁶⁶ s'obté en el nostre cas un rendiment més elevat per aquesta reacció ja que ell utilitzava una solució de NaOH per tancar l'halohidrina formada per reacció entre el fenol i l'epiclorohidrina.

La solubilitat d'aquests compostos augmenta si presenten en la seva estructura un grup ester, i sobretot si aquest és el nexa d'unió de la cadena alifàtica central amb els mesògens. També augmenta si el nombre de metilens de la cadena flexible és imparell, si augmenta el nombre de metilens, i si la cadena està formada per derivats del etilenglicol. Engel¹³⁴ ja havia descrit que els dímers amb cadenes d'òxid d'etilè són més flexibles i per tant fa que siguin

¹³³ J.G. Buchanan, J.C.P. Schwartz, *J. Chem. Soc.* 4773 (1962)

¹³⁴ M. Engel, H. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Beck, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, R. Schirner, *Pure Appl. Chem.* **57**, 1009 (1985)

més solubles. La majoria de monòmers sintetitzats són solubles en diclorometà i cloroform, excepte els monòmers de la sèrie **IAn** que no ho són gaire i necessiten dissolvents com la dimetilformamida o el dimetilsulfòxid en calent per a ser solubilitzats.

Els senyals més característics de RMN de ^1H dels monòmers sintetitzats són els protons glicídics, ja que la resta no experimenten variació, només la desaparició del senyal de l'hidroxil o bé de l'àcid. El sistema glicídic pot identificar-se fàcilment mitjançant RMN de ^1H pels desplaçaments i els acoblaments característics dels seus protons. Aquesta agrupació té cinc senyals diferents¹³⁵ que corresponen als cinc protons no equivalents. Aquesta diferència es deu a l'existència d'un carboni asimètric i a l'impediment de lliure gir originat per l'anell oxirànic.

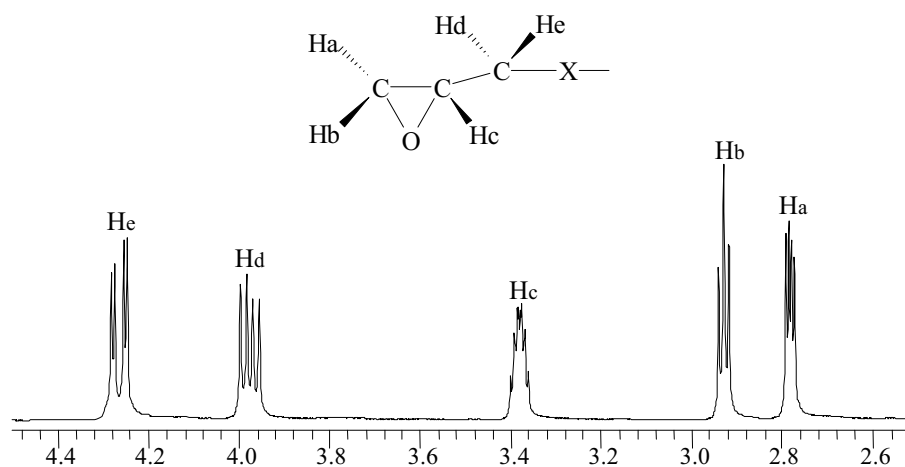


Figura 2.14: Zona de l'espectre de RMN de ^1H dels protons glicídics

A la taula següent es mostren els valors dels desplaçaments químics dels protons glicídics dels compostos de les diferents sèries. Entre uns senyals i els altres existeixen petites diferències de desplaçament, més palesa en els protons **d** i **e**, degut a la seva proximitat al grup èter o ester. El senyal del protó **b** hauria

¹³⁵ W.D. Domke, *Org. Magn. Res.* **18**, 193 (1982)

d'aparèixer com un doble-doblet, però degut a la similitud dels valors de les constants d'acoblament amb els protons veïns, fa que el senyal aparegui com un triplet.

Taula 2.3: Desplaçaments químics (ppm) mesurats en els espectres de ^1H per als grups glicidílics, determinats en solució de CDCl_3

	H_a (dd)	H_b (t)	H_c (m)	H_d (dd)	H_e (dd)
IAn*	2.77	2.90	3.35	4.10	4.27
IBn	2.78	2.92	3.38	3.97	4.27
BIn	2.78	2.93	3.38	4.00	4.31
IIAn	2.75	2.95	3.37	4.16	4.68
AIIn	2.75	2.93	3.37	4.19	4.69
IIBn	2.76	2.90	3.36	4.16	4.45

* Espectre enregistrat en DMSO-d_6

Pel que fa a les constants d'acoblament dels protons glicidílics, recollits a la **taula 2.4**, només s'observa diferència en la **J_{de}**, ja que es veu més influenciada per la proximitat dels grups èter o ester, sense existir diferències entre les diferents sèries. En aquest punt cal esmentar que la baixa resolució dels espectres de RMN dels compostos **IAn**, degut a problemes de solubilitat, no va permetre calcular les constants d'acoblament dels protons glicidílics.

Taula 2.4: Valors de les constants d'acoblament (Hz) dels protons glicidílics, enregistrats en CDCl_3

	J_{ab}	J_{ac}	J_{bc}	J_{dc}	J_{de}	J_{ec}
Glicidilèters	4.9-5.1	2.4-2.7	4.2-4.5	5.7-6.0	11.1-11.4	2.7-3.0
Glicidilesters	4.9-5.1	2.4-2.7	4.2-4.5	5.7-6.0	12.0-12.3	2.7-3.0

Els desplaçaments químics dels senyals de RMN de ^{13}C del grup glicidil es donen a la taula següent.

Taula 2.5: Valors dels desplaçaments químics (ppm) dels carbonis del grup glicidil.

	C_i	C_j	C_k
Glicidilèters	44.6	49.9	68.9
Glicidilesters	44.7	49.5	65.5

Com es pot veure, la substitució d'un grup èter per un grup ester influeix especialment en el carboni **k**, veí a aquests grups i va disminuint en els altres dos carbonis.

