

## 6.1.- REACTIUS I DISSOLVENTS

Els dissolvents d'ús comú al laboratori, abans de la seva utilització, van ser assecats sobre dessecants adients i van ser destil.lats. El dimetilsulfòxid (DMSO) (Fluka), el 1,1,2,2-tetracloroetà (Fluka) i la N-metil-2-pirrolidona (NMP) (Fluka) van ser utilitzats sense purificació prèvia. Els dissolvents anhidres tetrahidrofurà (THF) i hexà han estat preassecats amb hidrur de calci i després destil.lats sobre sodi. Aquestes operacions es van realitzar en un equip estàndard per a la preparació de dissolvents anhidres i treballant sota atmosfera d'argó. El seu ús va ser immediat a la seva destil.lació.

El 6-bromo-1-hexè (Fluka), el 10-undecen-1-ol (Fluka), el bromur d'al.lil (Probus), el 4-hidroxibenzoat de metil (Fluka), el 4-fenilfenol (Fluka), el 6-bromo-2-naftol (Aldrich), l'àcid acètic (Panreac), l'anhidrid acètic (Panreac), el 18-corona-6 (Aldrich), el 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-7-undecè (Fluka), el bromur de tetrabutilamoni (Fluka), el clorur de p-toluensulfonil (Fluka), el 4-hidroxibenzaldehyd (Aldrich), el benzaldehyd (Panreac), l'àcid 4-aminobenzoic (Fluka), el sulfur de di(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) (Aldrich) conegut com a Santonox®, el peròxid de dicumil (Aldrich), el peròxid de benzoil (Aldrich), el peròxid de lauroil (Aldrich), el  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutironitril (AIBN) (Fluka), el benzil (Aldrich), l'òxid de difenil-(2,4,6)-trimetilbenzoilfosfina (DPTO) (Aldrich), la 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (Fluka), la N,N-dimetilanilina (DMA) (Aldrich), i el 4-dimetilaminotoluè (DMT) (Fluka), van ser utilitzats sense purificació prèvia.

El 3,5-di-terc-butilfenol (Aldrich), el clorur de trimetilbenzilamoni (BTMA) (Fluka), la ( $\pm$ )-epiclorohidrina (ECH) (Fluka), l'hexafluorofosfat (V) de tritil  $[(C_6H_5)_3CPF_6]$  (Acros) l'hexacloroantimoniat (V) de tritil  $[(C_6H_5)_3CSbCl_6]$  (Aldrich), la base de poliiminofosfacè t-Bu-P<sub>4</sub> (1M en hexà) (Fluka), el t-BuOK (Fluka), l'àcid 4-bifenilcarboxílic (Aldrich), l'àcid 2-naftalencarboxílic (Aldrich),

el 4-aminofenol (Fluka), el 1-bromohexà (Fluka) i el 11-bromoundecà (Fluka) també van ser utilitzats sense purificació prèvia.

Els reactius inorgànics (hidròxid de potassi, àcid sulfúric, clorur de sodi, sulfat de magnesi, carbonat de potassi, carbonat de sodi, àcid clorhídric, cianur de coure (I), clorur de ferro (III) i brom, foren subministrats indistintament per les firmes Probus i Panreac i utilitzades sense purificació prèvia.

La poliepiclorohidrina (PECH) fou subministrada per la firma Aldrich. El copolímer epiclorohidrina-òxid d'etilè 1:1 (PECH-PEO) per la firma Zeon Chemicals.

## 6.2.- TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ

### 6.2.1.- ANÀLISI ELEMENTAL

Les anàlisis quantitatives del contingut en carboni i hidrogen es van realitzar en un microanalitzador Carlo Erba EA 1106.

El contingut en clor dels polímers es va determinar mitjançant el mètode de Schöninger,<sup>208</sup> que implica la combustió de la mostra sobre un filament de platí en un recipient tancat.

### 6.2.2.- PUNTS DE FUSIÓ

Els punts de fusió van ser determinats en un aparell Büchi 510 Melting Point, utilitzant capilars oberts.

### 6.2.3.- REVELADOR D'EPÒXIDS TERMINALS<sup>209</sup>

La solució reveladora es va preparar en dissoldre 5 g d'iodur de sodi i 0.5 g de vermell de metil en 100 ml de n-butanol sec. El revelat de les plaques s'aconseguí per pulverització de la solució sobre la placa i posterior escalfament d'aquesta fins a 120-180°C. Els senyals corresponents a l'epòxid terminal destaquen en groc sobre el fons rosat.

### 6.2.4.- ESPECTROFOTOMETRIA D'INFRAROIG

Els espectres d'infraroig van ser enregistrats en un espectrofotòmetre Midac Prospect-IR. Les mostres van ser preparades sobre bromur potàssic en forma de pastilla o de film.

## 6.2.5.- ESPECTROSCÒPIA DE RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$ I $^{13}\text{C}$

Els diferents espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  van ser enregistrats en un aparell Varian Gemini 300 amb transformada de Fourier, operant a 300 MHz per  $^1\text{H}$  i a 75.4 MHz per  $^{13}\text{C}$ . Els dissolvents emprats van ser cloroform deuterat ( $\text{CDCl}_3$ ) i dimetilsulfòxid deuterat ( $\text{DMSO-d}_6$ ). Els desplaçaments van ser indicats en ppm prenent com a referència interna el tetrametilsilà (TMS).

Els espectres de  $^1\text{H}$  dels polímers es van registrar a partir de dissolucions de 100 mg del polímer en el dissolvent corresponent i utilitzant els paràmetres d'adquisició estàndard, excepte el temps de relaxació (D1) de 5 s i un número d'acumulacions de 100.

Amb la intenció de millorar la sensibilitat del senyal, els espectres de  $^{13}\text{C}$  dels polímers es van realitzar utilitzant els següents paràmetres: D1=0 i temps d'adquisició (AT) de 0.5.

## 6.2.6.- VISCOSITATS

Les viscositats inherents dels polímers es van determinar mitjançant la mesura dels temps de caiguda en un viscosímetre tipus Ubbelohde (DIN 52510/I), connectat a un sistema de mesura automàtic Schott Geräte AVS310. Es van utilitzar dissolucions del polímer de concentració 2 g/l en NMP, les quals es van mantenir submergides en un bany a  $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$  durant tot el procés de mesura.

El càlcul de la viscositat inherent es va realitzar a partir de la següent expressió:

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln(t/t_0)}{c}$$

a on  $t$  i  $t_0$  són els temps de caiguda de la dissolució i del dissolvent respectivament, i  $c$  és la concentració expressada en g/dl.

#### 6.2.7.- CROMATOGRAFIA D'EXCLUSIÓ (SEC-MALLS)<sup>210</sup>

La determinació dels pesos moleculars promig en pes ( $\overline{M}_w$ ) es va realitzar utilitzant un sistema format per una bomba Waters 510, un detector de dispersió de llum miniDAWN amb un fotòmetre làser de Wyatt Technology Corporation, i un detector d'índex de refracció Shimadzu RID-6A. El sistema cromatogràfic estava format per una precolumna Shodex K-800 P, i tres columnes en sèrie: la primera, una columna lineal Shodex K-80M (47300 plats teòrics/m), la segona, una columna lineal PLgel 5 $\mu$  MIXED-D (70800 plats teòrics/m), i la tercera, una columna lineal PLgel 3 $\mu$  MIXED-E (97200 plats teòrics/m) de la firma Polymer Laboratories. El tractament matemàtic de les dades es va realitzar amb el programa ASTRette Versió 1.2 per McIntosh de Wyatt Technology.

El dissolvent de treball fou el tetrahidrofurà MALLINCKRODT ChromAR HPLC prèviament desgasificat amb heli, que va ser bombejat a un flux de 1.0 ml/min. En cada assaig es van injectar de l'ordre de  $2.5 \cdot 10^{-4}$  g de mostra a través d'un loop de 100  $\mu$ l. Totes les mostres van ser filtrades a través d'un filtre MILLEX-FG de 0.2  $\mu$ m i es van injectar per triplicat.

L'índex de refracció es va calibrar amb un patró de poliestirè de  $1.8 \times 10^5$  Da, i el detector de dispersió de la llum amb toluè de grau HPLC. El retard entre detectors va ser ajustat amb el mateix patró de poliestirè i la normalització dels tres detectors del detector de dispersió de la llum va ser realitzada amb un patró de poliestirè de  $2.8 \times 10^3$  Da. Donat que el  $dn/dc$  dels polímers preparats no és una constant coneguda, els pesos moleculars van ser determinats mitjançant el mètode de la massa.

#### 6.2.8.- CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRAT (DSC)

Els estudis calorimètrics es van realitzar amb un equip Mettler TA4000 amb un calorímetre DSC-30. El tractament de les dades es va realitzar amb el Graphware TA72AT.5. Es va treballar amb 5 mg de mostra aproximadament, utilitzant càpsules d'alumini perforades i sota atmosfera inert (N<sub>2</sub>).

Les experiències dinàmiques per determinar les temperatures de transició vítria (T<sub>g</sub>) i les temperatures de les diferents transicions de cristall líquid dels polímers es van realitzar en tractaments dinàmics realitzats a 20°C/min. Per la determinació de les diferents temperatures de transicions cristalls líquid dels monòmers es van realitzar escombrats dinàmics a 10°C/min.

Les mescles de polímer i iniciador de radicals que van ser emprades en els estudis d'entrecreuament van ser preparades mesclant solucions en diclorometà de cadascun dels components, essent eliminat posteriorment el dissolvent a pressió reduïda a temperatura ambient. Les mescles així obtingudes van ser conservades protegides de la llum a 0-5°C.

La temperatura del sistema es va calibrar utilitzant mostres estàndard d'indi (p. f. = 156.6°C), plom (p. f. = 327.4°C), i zinc (p. f. = 419.5°C). El flux de calor ( $\Delta T$ ) es va calibrar amb una mostra d'indi.

L'estudi isoconversional de les mostres en el procés d'entrecreuament es va realitzar en un analitzador tèrmic Mettler DSC821<sup>e</sup>, emprant el tractament matemàtic de Mettler STAR<sup>e</sup> SW v 6.0. Es va treballar amb mostres de 2 mg en càpsules d'alumini sota atmosfera inert (N<sub>2</sub>) a diferents velocitats d'escalfament entre 5-20°C/min.

#### 6.2.9.- TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Les anàlisis termogravimètriques es van realitzar en una termobalança Perkin-Elmer TGA-7. Les mostres de polímer (3 mg aproximadament) es van

escalfar en una càpsula de platí sota atmosfera inert ( $N_2$ ) en l'interval de 50-800°C a una velocitat de 10°C/min.

La calibració de la temperatura es va realitzar emprant dos estàndards d'alumel (p. Curie = 154°C) i perkallo (p. Curie = 596°C). La calibració de la balança es va realitzar amb una pesa de 100 mg.

#### 6.2.10.- MICROSCÒPIA ÒPTICA DE LLUM POLARITZADA (MOP)

Els estudis de microscòpia de llum polaritzada per a l'observació de les transicions entre mesofases i l'anàlisi de les textures es van efectuar en un microscopi amb llum polaritzada AXIOLAB ZEISS. Aquest constava de tres objectius ZEISS CP ACHROMAT 5x/0.12 i 10x/0.25, un altre ZEISS LD ACHROPLAN 40x/0.60 i un ocular PI 10x/18, d'una platina LINKAM THMS 600 amb portamostres THMS/CC i adaptador per a AXIOLAB ZEISS, d'un programador de temperatures TP-92 i d'un adaptador per càmera reflex.

#### 6.2.11.-DIFRACCIÓ DE RAIGS X CONVENCIONAL I DIFRACCIÓ DE RAIGS X A TEMPERATURA VARIABLE

Els espectres de difracció de raigs X (DRX) van ser enregistrats utilitzant un difractòmetre Siemens D5000 (geometria parafocal Bragg-Brentano i goniòmetre vertical  $\theta$ - $\theta$ ) provist d'un monocromador corbat de grafit de feix difractat, finestres Soller de feix incident i difractat, finestres d'entrada al detector de 0.03° i un comptador de centelleig com a detector. L'interval de la difracció angular  $2\theta$  estava entre 1-40° i una finestra d'obertura de 0.3°. Les dades van ser enregistrades amb un pas angular de 0.05° a 3s per pas. La radiació  $Cu\ \alpha$  (1.5148 Å) s'ha obtingut mitjançant un tub de coure de raigs X operant a 40 kV i 30 mA.

Les mesures de difracció de raigs X a temperatura variable van ser fetes equipant el difractòmetre Siemens amb una cambra de temperatura Anton-Parr HTK10 amb una làmina de platí amb placa calefactora en atmosfera estàtica.

Els espaiats reticulars ( $d_{hkl}$ ) van ser calculats mitjançant la relació de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

on  $\lambda$  és la longitud d'ona de la radiació emprada i  $n = 0, 1, 2, \dots$ . En el tractament dels espectres de difracció es va utilitzar el programa DIFFRAC AT V3.0 de Socabim.

#### 6.2.12.-DIFRACCIÓ DE RAIGS X DE TEXTURES

Les figures de pol (o espectres de difracció de textures) van ser enregistrades en un difractòmetre Siemens D5000 (geometria parafoval Bragg-Brentano i goniòmetre horitzontal  $\theta$ - $2\theta$  amb un cercle obert tipus Eulerià) provist d'un colimador llarg proper a la mostra (70 mm de longitud) i una finestra d'entrada al detector de  $0.03^\circ$ . L'angle d'inclinació  $\chi$  va anar canviant de  $0^\circ$  a  $80^\circ$  en passos de  $3^\circ$  i l'angle  $\phi$  va anar girant de  $0^\circ$  a  $360^\circ$  en passos de  $3^\circ$  i en períodes de 3s d'enregistrament. S'ha utilitzat la radiació Cu  $K\alpha$  (30 mA, 40 kV) filtrada per una placa de Ni i com a detector s'ha emprat un comptador de centelleig. Les mesures de la intensitat van ser realitzades en un tub de Cu de focus puntual.

Les mostres polimèriques estudiades per difracció de raigs X van ser orientades per estirament mecànic del polímer dins la mesofase sobre plaques de monocristall de silici (5 1 0), i l'ordenació d'aquesta mesofase va ser retinguda per un descens sobtat de la temperatura de la mostra a temperatures inferiors a la  $T_g$ .

En el tractament de les figures de pol es va utilitzar el programa TEXTUR-AT V 2.08 de Socabim.



### 6.2.13.- LÀMPADA DE VAPOR DE MERCURI D'ALTA PRESSIÓ

En la reacció d'entrecreuament per iniciació fotoquímica va ser utilitzada com a font d'irradiació una bombeta de vapor de mercuri d'alta pressió Philips HPL-N-6A 400W HG, situada a una distància de 10 cm per sobre la mostra. La fotoirradiació es va realitzar en un interval de  $\lambda = 360-580$  nm, que correspon a l'espectre d'emissió de la bombeta, essent de màxima intensitat les radiacions a  $\lambda = 360, 430, 525$  i  $580$  nm.

Es van preparar les mescles de polímer i fotoiniciador radicalari al 10% mesclant solucions en diclorometà de cadascun dels components, essent eliminat posteriorment el dissolvent a pressió reduïda a temperatura ambient. Les mescles així obtingudes van ser conservades protegides de la llum a  $0-5^{\circ}\text{C}$ .

Les mostres abans de ser sotmeses a la irradiació van ser orientades mecànicament dins la mesofase sobre portamostres de vidre prèviament tractat amb una solució al 5% de clorur de dimetilsilil ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ) en 1,1,1-tricloroetà, i conservada aquesta mesofase per descens ràpid a temperatures inferiors a la  $T_g$ .

### 6.3.- PREPARACIÓ DELS PRODUCTES INICIALS

#### 6.3.1.-ÀCID 4-(2-PROPENOXI)BENZOIC<sup>75</sup>

En un matràs de fons rodó de 500 ml i de tres boques, provist de refrigerant de reflux i agitació magnètica, van ser introduïts 4.5 g (0.030 mol) de 4-hidroxibenzoat de metil, 4.6 g (0.034 mol) de bromur d'al.lil, 0.4 g (1.50 mmol) de 18-corona-6, 12.4 g (0.090 mol) de carbonat de potassi i 350 ml d'acetona. La mescla de reacció es va portar a ebullició sota agitació magnètica.

La reacció va ser controlada per cromatografia en capa fina, emprant com a eluent hexà/acetat d'etil 3/1. El temps de reacció va ser de 20 hores.

Un cop passat aquest temps, la mescla de reacció es va deixar refredar. Les sals van ser eliminades per filtració i l'acetona va ser eliminada en el rotavapor, recuperant-se un oli de color groc. Aquest oli va ser trasvassat a un matràs de 500 ml i va ser tractat amb 200 ml de KOH 2M etanòlica, controlant-se la reacció per CCF, essent l'eluent emprat hexà/acetat d'etil 3/1. El temps de reacció per a la saponificació va ser de 20 hores.

Acabada la reacció, l'etanol va ser eliminat en el rotavapor. El sòlid obtingut va ser dissolt en aigua, tractant aquesta dissolució amb un excés d'àcid clorhídric, produint-se la precipitació d'un sòlid blanc que va ser aïllat per filtració, rentat amb aigua i assecat al buit.

El producte cru va ser purificat per recristal.lització en etanol.

RENDIMENT: 96%

PUNT DE FUSIÓ: 167-168 °C

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3200-2400 ( $\nu$  OH àcid), 1680 ( $\nu$  C=O àcid aromàtic), 1600 i 1507 ( $\nu$  C-C aromàtics)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 4.6 (m, 2H), 5.4 (m, 2H), 6.1 (m, 1H), 7.0 (m, 2H), 8.1 (m, 2H), 12.6 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 68.9(t), 114.4(d), 118.2(t), 121.7(s), 132.3(d), 132.4(d), 163.0(s), 171.4(s)

### 6.3.2.- SALS SÒDIQUES I POTÀSIQUES ANHIDRES DE L'ÀCID 4-(2-PROPENOXI)BENZOIC

En un matràs tipus schlenk de 100 ml, provist d'agitació magnètica i treballant en condicions d'atmosfera inert d'argó, van ser introduïts aproximadament 15 mmol de NaH o KH, i amb successius rentats amb hexà anhidre, es va aconseguir l'hidrur exempt de l'oli amb el que es troba envasat.

Un cop coneguda la quantitat d'hidrur que teníem per pesada, va ser afegit hexà anhidre i tot seguit, va ser afegida poc a poc i controladament, la quantitat estequiomètrica més un 1% d'excés de l'àcid 4-(2-propenoxi)benzoic dissolt en THF anhidre. A continuació es va mantenir l'agitació durant 18 hores més a temperatura ambient.

Un cop transcorregut el temps de reacció, la solució va ser filtrada sota atmosfera inert d'argó aïllant la sal sòdica o potàssica. Aquesta sal va ser rentada amb THF anhidre i assecada a buit.

La sal sòdica o potàssica de l'àcid 4-(2-propenoxi)benzoic es conserva sota argó.

#### 4-(2-PROPENOXI)BENZOAT DE SODI

RENDIMENT: 71%

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  (ppm)): 4.40 (m, 2H), 5.15 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 12.1$  Hz), 5.25 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 19.1$  Hz), 5.85 (1H, m), 6.80 (2H, m), 7.70 (2H, m)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  (ppm)): 68.90(t), 114.40(d), 119.00(t), 129.10(s), 131.00(d), 133.30(d), 160.00(s), 175.40(s)

4-(2-PROPENOXI)BENZOAT DE POTASSI

RENDIMENT: 91%

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  (ppm)): 4.40 (m, 2H), 5.15 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10.9$  Hz), 5.24 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 19.1$  Hz), 5.85 (1H, m), 6.80 (2H, m), 7.70 (2H, m)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  (ppm)): 68.90(t), 114.40(d), 119.00(t), 129.10(s), 131.00(d), 133.30(d), 160.00(s), 175.40(s)

6.3.3- TOSILAT DE 10-UNDECENIL<sup>104</sup>

En un matràs de fons rodó de 250 ml provist d'agitació magnètica, van ser introduïts 25.9 g (0.150 mol) de 10-undecen-1-ol, 12.7 ml (0.160 mol) de piridina, 30 ml de diclorometà sec i 32 g (0.170 mol) de clorur de p-toluensulfonil i la mescla es va mantenir en agitació magnètica a temperatura ambient per 1 dia.

A continuació es van afegir 5 ml d'aigua i la mescla es va mantenir en agitació durant 1 dia més.

A continuació el diclorometà va ser eliminat en el rotavapor i van ser afegides quantitats adients d'aigua i tetrahidrofurà fins que es van obtenir dues capes. La fase orgànica va ser separada, rentada amb aigua, assecada sobre sulfat de magnesi anhidre i el dissolvent evaporat, obtenint-se un producte oliós groc pàllid que es va conservar aïllat de la llum i es va utilitzar sense ulterior purificació.

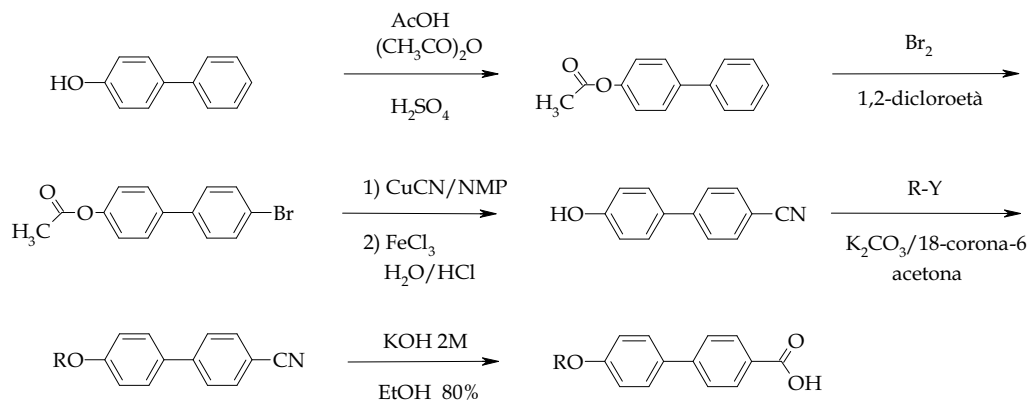
RENDIMENT: 93%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3071 ( $\nu$  C-H aromàtic i alquè), 2926 i 2855 ( $\nu$  C-H alquil), 1643 ( $\nu$  C=C alquè terminal), 1600 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1181 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.22 (m, 12H), 1.62 (m, 2H), 2.01 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 4.01 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 4.92 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10.4$  Hz), 4.98 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 19.2$  Hz), 5.78 (m, 1H), 7.32 (d, 2H), 7.76 (d, 2H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 21.47(q), 25.13(t), 28.75(t), 28.84(t), 28.99(t), 29.26(t), 29.36(t), 28.50(t), 33.64(t), 70.63(t), 114.17(t), 127.90(d), 129.83(d), 133.14(s), 139.19(d), 144.70(s)

### 6.3.4.- ÀCIDS 4'-( $\omega$ -ALQUENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLICS



R:  $-(\text{CH}_2)_x\text{-CH=CH}_2$  amb  $x = 4, Y = \text{Br}$   
 $x = 9, Y = \text{OTs}$

#### 6.3.4.1.- ACETAT DE 4-BIFENIL<sup>103</sup>

En un matràs de fons rodó d'un litre i tres boques provist de refrigerant de reflux, van ser introduïts 170.0 g (1.000 mol) de 4-hidroxibifenil en 700 ml d'anhidrid acètic, en 170 ml d'àcid acètic i 2-3 gotes d'àcid sulfúric concentrat. La mescla de reacció va ser portada a ebullició i va ser mantinguda en agitació magnètica.

La reacció va ser controlada per cromatografia en capa fina utilitzant com a eluent hexà/acetat d'etil 3/1. El temps de reacció va ser de 2 hores. Un cop transcorregut aquest temps, la mescla reaccionant es va deixar refredar i va ser addicionada sobre un gran excés d'aigua i gel. El precipitat obtingut va ser filtrat i rentat amb aigua i finalment recristallitzat en una mescla etanol/aigua 3/1.

RENDIMENT: 92%

PUNT DE FUSIO: 85-86 °C

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2930 (ν C-H metil), 1747 (ν C=O ester), 1600 (ν C-C aromàtic), 1180 (ν C-O)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 2.33 (s, 3H), 7.16 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.30-7.66 (m, 7H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 21.14(q), 122.01(d), 127.00(d), 127.50(d), 128.13(d), 128.85(d), 139.00(s), 141.00(s), 150.00(s), 169.50(s)

#### 6.3.4.2.- ACETAT DE 4'-BROMO-4-BIFENIL<sup>103</sup>

En un matràs de fons rodó de 500 ml, provist de refrigerant de reflux i termòmetre de contacte van ser introduïts 15.0 g (0.071 mol) d'acetat de 4-bifenil i 22.5 g (0.212 mol) de sulfit de sodi anhidre en 25 ml de 1,2-dicloroetà. La mescla de reacció va ser mantinguda a 60°C i mitjançant un embut d'addició va ser afegida gota a gota una solució de brom (5.2 ml, 0.100 mol) en 25 ml de 1,2-dicloroetà durant 6 hores. Un cop acabada l'addició, la mescla reaccionant es va mantenir a la mateixa temperatura i en agitació 4 hores més. La mescla de reacció es va deixar refredar i es van eliminar les sals per filtració. El dissolvent va ser eliminat en el rotavapor, obtenint-se un sòlid groc que es va recristal·litzar en una mescla toluè/hexà 1/2.

RENDIMENT: 99%

PUNT DE FUSIÓ: 127-128 °C

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2930 (ν C-H metil), 1747 (ν C=O ester), 1600 (ν C-C aromàtic), 1207 (ν C-O), 676 (ν C-Br)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 2.32 (s, 3H), 7.17 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.42 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.55 (m, 4H)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 21.14(q), 121.62(s), 122.01(d), 127.98(d), 128.66(d), 131.87(d), 137.71(s), 139.19(s), 150.25(s), 169.56(s)

6.3.4.3.- 4'-HIDROXI-4-BIFENILCARBONITRIL<sup>103</sup>

En un matràs de fons rodó de 500 ml de tres boques, provist d'agitació magnètica, refrigerant de reflux i termòmetre de contacte van ser introduïts 23.5 g (0.081 mol) d'acetat de 4'-bromo-4-bifenil i 10.0 g (0.112 mol) de CuCN i 70 ml de NMP seca. La mescla de reacció es va mantenir en agitació i a 200°C durant sis hores sota atmosfera inert d'argó. El cru de reacció es va deixar refredar fins a 70°C i va ser addicionada una mescla de 31.7 g (0.112 mol) de clorur de ferro (III), 8 ml d'àcid clorhídric concentrat i 47 ml d'aigua. Es va mantenir l'agitació i la temperatura durant vint minuts.

El producte cru va ser extret diverses vegades amb èter etílic, els extractes eteris van ser rentats amb aigua, i finalment, assecats sobre sulfat de magnesi anhidre. L'èter va ser eliminat al rotavapor, recuperant un sòlid lleugerament groc.

Aquest sòlid va ser recristal·litzat en metanol/cloroform 1/4.

RENDIMENT: 89%

PUNT DE FUSIÓ: 187-188 °C

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3430 (ν O-H), 2223 (ν C≡N), 1600 (ν C-C aromàtic), 1274 (ν C-O)

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 6.87 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.58 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.77 (m, 4H), 7.80 (d, 2H, J= Hz), 9.80 (s, 1H)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 108.73(s), 115.99(d), 119.07(s), 126.54(d), 128.32(d), 128.78(s), 132.70(d), 144.62(s), 158.35(s)

6.3.4.4.- 4'-(ω-ALQUENOXI)-4-BIFENILCARBONITRIL<sup>211</sup> I ÀCIDS 4'-(ω-ALQUENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLICS

En un matràs de fons rodó de 500 ml de tres boques, provist d'agitació magnètica i de refrigerant de reflux van ser introduïts 15.8 g (0.081 mol) de 4'-hidroxi-4-bifenilcarbonitril, 0.097 mol de bromur o tosilat d'alquenil, 1.1 g (4.05

mmol) de 18-corona-6, 33.6 g (0.243 mol) de carbonat de potassi i 500 ml d'acetona. La mescla de reacció va ser portada a ebullició i es va mantenir en agitació.

La reacció va ser controlada per CCF, emprant com a eluent cloroform/metanol 10/1. Els temps de reacció van oscil·lar entre 20 i 24 hores. Un cop transcorregut aquest temps, la mescla de reacció es va deixar refredar, les sals van ser eliminades per filtració, l'acetona eliminada al rotavapor, recollint-se un sòlid de baix punt de fusió, corresponent als diferents 4'-( $\omega$ -alquenoxi)-4-bifenilcarbonitril.

Aquest producte va ser trasvassat a un matràs de 500 ml i va ser tractat amb una solució d'hidròxid de potassi 2M en etanol al 80%, a reflux, controlant-se la reacció per CCF essent l'eluent emprat cloroform/metanol 10/1. Els temps de reacció per a la hidròlisi foren de 4-6 hores.

Un cop acabada la reacció, part de l'etanol va ser eliminat al rotavapor. A la solució restant se li va afegir aigua i àcid clorhídric concentrat fins que es va produir la precipitació d'un sòlid, que va ser recuperat per filtració, rentat amb aigua i assecat al buit. Els àcids obtinguts van ser purificats per recristal·lització en acetona.

#### 4'-(5-HEXENOXI)-4-BIFENILCARBONITRIL

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 37 N 56 I

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3075 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2938 i 2869 ( $\nu$  C-H alifàtic), 2226 ( $\nu$  C $\equiv$ N), 1640 ( $\nu$  C=C), 1604 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1180 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.60 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 4.00 (t, 2H,  $J= 6.6$  Hz), 4.98 (d, 1H,  $J_{\text{cis}}= 10.9$  Hz), 5.02 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}= 19.1$  Hz), 5.85 (m, 1H), 7.05 (d, 2H,  $J= 8.8$  Hz), 7.50 (d, 2H,  $J= 8.8$  Hz), 7.65 (m, 4H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.00(t), 28.50(t), 33.50(t), 68.00(t), 110.00(s), 114.50(t), 115.00(d), 119.50(s), 127.00(d), 128.50(d), 131.50(s), 132.50(d), 138.50(d), 145.00(s), 159.50(s)



## 4'-(10-UNDECENOXI)-4-BIFENILCARBONITRIL

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 57 S<sub>A</sub> 74 N 75 I

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3072 (ν C-H alquè terminal i aromàtic), 2913 i 2869 (ν C-H alifàtic), 2226 (ν C≡N), 1640 (ν C=C), 1604 (ν C-C aromàtic), 1180 (ν C-O)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 1.30 (m, 12H), 1.80 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), 4.00 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 4.94 (d, 1H, J<sub>cis</sub>= 14.1 Hz), 5.01 (d, 1H, J<sub>trans</sub>= 20.1 Hz), 5.80 (m, 1H), 7.00 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.55 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.65 (m, 4H)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 25.68(t), 29.06(t), 29.14(t), 29.31(t), 29.36(t), 29.45(t), 29.59(t), 33.76(t), 68.06(t), 109.88(s), 114.09(t), 114.98(d), 119.09(s), 126.99(d), 128.25(d), 131.12(s), 132.49(d), 139.15(d), 145.20(s), 159.71(s)

ÀCID 4'-(5-HEXENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1a**)

RENDIMENT: 91 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 207 S<sub>A</sub> 238 N 269 I

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3075 (ν C-H alquè terminal i aromàtic), 2937 i 2867 (ν C-H alifàtic), 1678(ν C=O àcid aromàtic), 1640 (ν C=C), 1601 (ν C-C aromàtic), 1247 i 1195 (ν C-O)

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 1.60 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 4.00 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 4.95 (dd, 1H, J<sub>gem</sub>= 2.0 Hz, J<sub>cis</sub>= 16.0 Hz), 5.05 (dd, 1H, J<sub>gem</sub>= 2.0 Hz, J<sub>trans</sub>= 24.0 Hz), 5.85 (m, 1H), 7.05 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.66 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.74 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.95 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 12.9 (s, 1H)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 24.30(t), 27.70(t), 32.12(t), 67.33(t), 114.10(t), 114.77(d), 125.19(d), 127.41(d), 129.19(d), 129.50(s), 131.38(s), 137.96(d), 143.00(s), 158.45(s), 166.83(s)

(Veure **Figura 8.1.** de l'annex)ÀCID 4'-(10-UNDECENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1b**)

RENDIMENT: 80 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 124 S<sub>E</sub> 162 S<sub>A</sub> 247 I

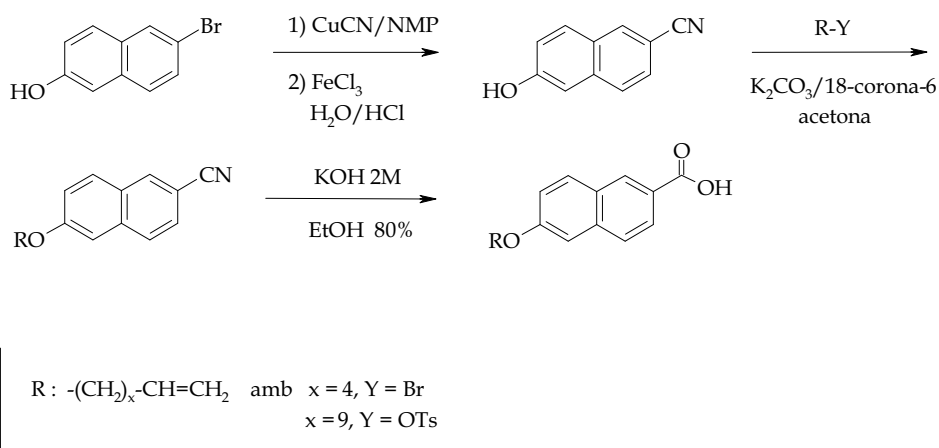
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3079 (ν C-H alquè terminal i aromàtic), 2924 i 2853 (ν C-H alifàtic), 1687 (ν C=O àcid aromàtic), 1643 (ν C=C), 1604 (ν C-C aromàtic), 1190 (ν C-O)

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.30 (m, 12H), 1.80 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), 4.00 (t, 2H,  $J=6.6$  Hz), 4.92 (dd, 2H,  $J_{\text{gem}}=2.0$  Hz,  $J_{\text{cis}}=15.0$  Hz), 5.00 (dd, 2H,  $J_{\text{gem}}=2.0$  Hz,  $J_{\text{trans}}=19.9$  Hz), 5.80 (m, 1H), 7.00 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.66 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.74 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.95 (d, 2H), 12.9 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 24.30(t), 27.70(t), 32.12(t), 67.33(t), 114.10(t), 114.77(d), 125.19(d), 127.41(d), 129.19(d), 129.50(s), 131.38(s), 137.96(d), 143.00(s), 158.45(s), 166.83(s)

(Veure **Figura 8.2.** de l'annex)

### 6.3.5.- ÀCIDS 6-( $\omega$ -ALQUENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLICS



#### 6.3.5.1.- 6-HIDROXI-2-NAFTALENCARBONITRIL

En la síntesi del 6-hidroxi-2-naftalencarbonitril es va seguir el procediment descrit en l'apartat 6.3.4.3, però utilitzant 18.1 g (0.081 mol) de 2-bromo-6-naftol.

Un sòlid lleugerament groc va ser recuperat i posteriorment va ser recristal·litzat en aigua.

RENDIMENT: 93%

PUNT DE FUSIÓ: 162-163 °C

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3358 ( $\nu$  O-H), 2230 ( $\nu$   $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1623 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1192 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 7.20 (m, 2H), 7.60 (dd, 1H,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 1.6$  Hz), 7.85 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz), 7.90 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz), 8.40 (s, 1H,  $J =$  Hz), 10.4 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 104.81(s), 109.18(d), 119.91(s), 120.62(d), 126.74(s), 126.75(d), 127.59(d), 130.70(d), 134.33(d), 136.66(s), 158.53(s)

### 6.3.5.2.- 6-( $\omega$ -ALQUENOXI)-2-NAFTALENCARBONITRIL I ÀCIDS 6-( $\omega$ -ALQUENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLICS

En l'obtenció d'aquests compostos es va seguir el mètode descrit en l'apartat 6.3.4.4., utilitzant com a productes inicials 13.7 g (0.081 mol) de 6-hidroxí-2-naftalencarbonitril, 0.097 mols de bromur o tosilat d'alquenil, 1.1 g (4.05 mmols) de 18-corona-6, 33.6 g (0.243 mol) de carbonat de potassi i 500 ml d'acetona. Els àcids obtinguts van ser purificats per recristal·lització en una mescla de toluè/heptà 1/3.

#### 6-(5-HEXENOXI)-2-NAFTALENCARBONITRIL

PUNT DE FUSIÓ ( $^{\circ}\text{C}$ ): 42-43

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2924 ( $\nu$  C-H alifàtic), 2221 ( $\nu$   $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1619 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1160 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.62 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 2.18 (m, 2H), 4.10 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 4.98 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 11.4$  Hz), 5.04 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17.0$  Hz), 5.84 (m, 1H), 7.13 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 7.25 (dd, 1H,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.2$  Hz), 7.53 (dd, 1H,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 1.6$  Hz), 7.76 (m, 2H), 8.12 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.09(t), 28.31(t), 33.22(t), 67.92(t), 106.43(s), 106.44(d), 114.90(t), 119.68(s), 120.92(d), 126.99(d), 127.60(s), 127.75(d), 129.92(d), 133.76(d), 136.44(s), 138.42(d), 159.55(s)

#### 6-(10-UNDECENOXI)-2-NAFTALENCARBONITRIL

PUNT DE FUSIÓ ( $^{\circ}\text{C}$ ): 60-61

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2924 i 2870 ( $\nu$  C-H alifàtic), 2222 ( $\nu$  C $\equiv$ N), 1619 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1185 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.30 (m, 12H), 1.80 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), 4.10 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 4.95 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 11.2$  Hz), 5.01 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 19.6$  Hz), 5.84 (m, 1H), 7.13 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 7.25 (dd, 1H,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.2$  Hz), 7.53 (dd, 1H,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 1.65$  Hz), 7.76 (m, 2H), 8.12 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.91(t), 28.77(t), 28.95(t), 28.98(t), 29.23(t), 29.30(t), 29.38(t), 33.68(t), 68.2(t), 106.45(s), 106.50(d), 114.18(t), 119.73(s), 120.98(d), 127.03(d), 127.64(s), 127.79(d), 129.86(d), 133.84(d), 135.54(d), 139.28(d), 159.67(s)

#### ÀCID 6-(5-HEXENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (2a)

RENDIMENT: 96%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $K_1$  126  $K_2$  141 N 186 I

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3070 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2934 i 2865 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1682 ( $\nu$  C=O àcid aromàtic), 1623 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1208 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.50 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), 4.10 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 4.95 (dd, 1H,  $J_{\text{gem}} = 2.0$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 16.0$  Hz), 5.05 (dd, 1H,  $J_{\text{gem}} = 2.0$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 23.9$  Hz), 5.80 (m, 1H), 7.20 (dd, 1H,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.2$  Hz), 7.35 (s, 1H), 7.85 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz), 7.90 (dd, 1H,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 1.6$  Hz), 8.00 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz), 8.50 (s, 1H), 12.9 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 24.75(t), 28.04(t), 32.85(t), 67.58(t), 106.66(d), 115.14(t), 119.79(d), 125.78(s), 125.90(d), 127.04(d), 127.59(s), 130.56(d), 131.06(d), 136.94(s), 138.73(d), 158.70(s), 167.82(s)

(Veure **Figura 8.3.** de l'annex)

#### ÀCID 6-(10-UNDECENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (2b)

RENDIMENT: 99%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ( $^{\circ}\text{C}$ ): K 120  $S_c$  146 N 176 I

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3075 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2937 i 2850 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1682 ( $\nu$  C=O àcid aromàtic), 1624 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1209 ( $\nu$  C-O)

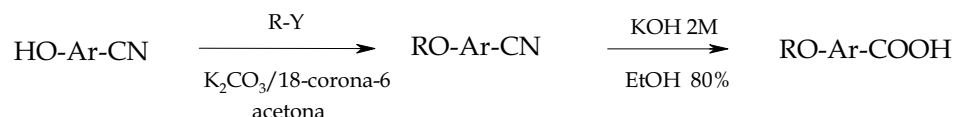
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.30 (m, 12H), 1.75 (m, 2H), 2.00 (m, 2H), 4.05 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 4.96 (dd, 1H,  $J_{\text{gem}} = 2.0$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 11.0$  Hz), 5.02 (dd, 1H,  $J_{\text{gem}} = 2.0$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 21.0$  Hz), 5.75 (m,

1H), 7.20 (dd, 1H, J= 8.8 Hz, J= 2.2 Hz), 7.35 (d, 1H, J=2.2 Hz), 7.85 (d, 1H, J= 8.8 Hz), 7.90 (dd, 1H, J= 8.8 Hz, J= 1.6 Hz), 8.00 (d, 1H, J= 8.8 Hz), 8.50 (s, 1H), 12.9 (s, 1H)

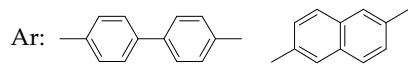
RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 25.52(t), 28.27(t), 28.53(t), 28.57(t), 28.77(t), 28.83(t), 28.98(t), 33.20(t), 67.75(t), 106.63(d), 114.75(t), 119.77(d), 125.80(s), 125.90(d), 127.02(d), 127.57(s), 130.56(d), 131.03(d), 136.95(s), 139.00(d), 158.73(s), 167.82(s)

(Veure **Figura 8.4.** de l'annex)

### 6.3.6.- OBTENCIÓ DELS ÀCIDS 4'-ALCOXI-4-BIFENILCARBOXÍLICS I 6-ALCOXI-2-NAFTALENCARBOXÍLICS



R :  $-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$  amb  $x = 5, 10$  i  $\text{Y} = \text{Br}$



Per a la síntesi d'aquests àcids es va seguir el mateix procediment esmentat en els apartats 6.3.4.4. i 6.3.5.2., utilitzant però com a cadena alifàtica a introduir el 1-bromohexà i el 11-bromoundecà. Els derivats amb la unitat bifeníl van ser recristal·litzats en acetona, mentre que els derivats amb la unitat naftalè ho van ser en metanol.

#### 4'-HEXANOXI-4-BIFENILCARBONITRIL

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 43 N 65 I

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3075 (ν C-H aromàtic), 2938 i 2869 (ν C-H alifàtic), 2223 (ν C≡N), 1604 (ν C-C aromàtic), 1389 (δ CH<sub>3</sub>), 1271 (ν C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 0.92 (m, 3H), 1.36 (m, 6H), 1.80 (m, 2H), 4.00 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 7.05 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.50 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.65 (m, 4H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 13.89(q), 22.45(t), 25.54(t), 29.03(t), 31.43(t), 68.00(t), 110.00(s), 115.05(d), 119.18(s), 127.07(d), 128.34(d), 131.19(s), 132.59(d), 145.31(s), 159.85(s)

#### 4'-UNDECANOXI-4-BIFENILCARBONITRIL

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $\text{K}_1$  64  $\text{K}_2$  71  $\text{S}_A$  85 I

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 ( $\nu$  C-H aromàtic), 2920 i 2851 ( $\nu$  C-H alifàtic), 2226 ( $\nu$   $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1603 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1394 ( $\delta$   $\text{CH}_3$ ), 1258 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 0.89 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 1.27 (m, 16H), 1.81 (m, 2H), 4.00 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 7.00 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.55 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.65 (m, 4H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 13.05(q), 21.34(t), 24.89(t), 28.97(t), 29.06(t), 29.14(t), 29.31(t), 29.36(t), 29.45(t), 30.63(t), 68.06(t), 109.88(s), 114.98(d), 119.09(s), 126.99(d), 128.25(d), 131.12(s), 132.49(d), 145.20(s), 159.71(s)

#### 6-HEXANOXI-2-NAFTALENCARBONITRIL

PUNT DE FUSIÓ ( $^{\circ}\text{C}$ ): 49-50

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 ( $\nu$  C-H aromàtic), 2919 ( $\nu$  C-H alifàtic), 2223 ( $\nu$   $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1619 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1372 ( $\delta$   $\text{CH}_3$ ), 1270 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 0.84 (m, 3H), 1.62 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 2.18 (m, 2H), 4.10 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 7.13 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 7.24 (dd, 1H,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.2$  Hz), 7.55 (dd, 1H,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 1.6$  Hz), 7.76 (m, 2H), 8.12 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 14.01(q), 22.57(t), 25.09(t), 28.31(t), 31.79(t), 68.25(t), 106.43(s), 119.68(s), 121.01(d), 127.01(d), 127.60(s), 127.75(d), 129.92(d), 133.86(d), 135.44(s), 159.65(s)

#### 6-UNDECANOXI-2-NAFTALENCARBONITRIL

PUNT DE FUSIÓ ( $^{\circ}\text{C}$ ): 71-72

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 ( $\nu$  C-H aromàtic), 2924 i 2859 ( $\nu$  C-H alifàtic), 2222 ( $\nu$   $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1621 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1389 ( $\delta$   $\text{CH}_3$ ), 1271 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 0.88 (t, 3H,  $J=6.6$  Hz), 1.27 (m, 16H), 1.83 (m, 2H), 4.10 (t, 2H,  $J=6.6$  Hz), 7.13 (d, 1H,  $J=2.2$  Hz), 7.25 (dd, 1H,  $J=8.8$  Hz,  $J=2.2$  Hz), 7.53 (dd, 1H,  $J=8.8$  Hz,  $J=1.6$  Hz), 7.76 (m, 2H), 8.12 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 14.01(q), 22.57(t), 25.94(t), 28.06(t), 28.97(t), 29.09(t), 29.22(t), 29.34(t), 29.49(t), 31.79(t), 68.25(t), 106.52(s), 119.72(s), 121.01(d), 127.04(d), 127.64(s), 127.80(d), 129.95(d), 133.84(d), 135.54(s), 159.67(s)

#### ÀCID 4'-HEXANOXI-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1a'**)

RENDIMENT: 91%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ( $^{\circ}\text{C}$ ): K 208 S<sub>A</sub> 241 N 265 I

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3075 ( $\nu$  C-H aromàtic), 2935 i 2861 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1682 ( $\nu$  C=O àcid aromàtic), 1602 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1391 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>), 1250 i 1194 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 0.86 (t, 3H,  $J=6.6$  Hz), 1.29 (m, 4H), 1.40 (m, 2H), 1.70 (m, 2H), 4.00 (t, 2H,  $J=6.6$  Hz), 7.02 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.65 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.73 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.97 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 12.9 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 13.95(q), 22.14(t), 25.24(t), 28.67(t), 31.07(t), 67.64(t), 115.17(d), 126.18(d), 128.34(d), 129.01(s), 130.16(d), 131.26(s), 144.22(s), 159.27(s), 166.50(s)

(Veure **Figura 8.5.** de l'annex)

#### ÀCID 4'-UNDECANOXI-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1b'**)

RENDIMENT: 93%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ( $^{\circ}\text{C}$ ): K 152 S<sub>G</sub> 169 S<sub>C</sub> 251 I

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3079 ( $\nu$  C-H aromàtic), 2918 i 2848 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1686 ( $\nu$  C=O àcid aromàtic), 1604 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1392 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>), 1275 i 1190 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 0.86 (m, 3H), 1.27 (m, 16H), 1.71 (m, 2H), 4.05 (t, 2H,  $J=6.6$  Hz), 7.05 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.65 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.73 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.97 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 12.9 (s, 1H)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 13.95(q), 21.34(t), 24.89(t), 27.99(t), 28.11(t), 28.17(t), 28.29(t), 28.32(t), 28.41(t), 30.63(t), 67.53(t), 114.95(d), 125.66(d), 127.66(d), 128.84(s), 129.45(d), 131.54(s), 143.78(s), 158.89(s), 166.72(s)

(Veure **Figura 8.6.** de l'annex)

#### ÀCID 6-HEXANOXI-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**2a'**)

RENDIMENT: 90%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K<sub>1</sub> 125 K<sub>2</sub> 145 N 200 I

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3070 (ν C-H aromàtic), 2934 i 2865 (ν C-H alifàtic), 1675 (ν C=O àcid aromàtic), 1622 (ν C-C aromàtic), 1389 (δ CH<sub>3</sub>), 1207 i 1026 (ν C-O)

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 0.86 (t, 3H, J= 6.6 Hz), 1.30 (m, 8H), 1.76 (m, 2H), 4.00 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 7.21 (dd, 1H, J= 8.8 Hz, J= 2.2 Hz), 7.36 (d, 1H, J= 2.2 Hz), 7.84 (d, 1H, J= 8.8 Hz), 7.91 (dd, 1H, J= 8.8 Hz, J= 1.6 Hz), 7.98 (d, 1H, J= 8.8 Hz), 8.49 (s, 1H), 12.9 (s, 1H)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 13.87(q), 22.07(t), 25.23(t), 28.57(t), 31.03(t), 67.75(t), 106.63(d), 119.77(d), 125.78(s), 125.90(d), 127.04(d), 127.57(s), 130.54(d), 131.03(d), 136.95(s), 158.70(s), 167.82(s)

(Veure **Figura 8.7.** de l'annex)

#### ÀCID 6-UNDECANOXI-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**2b'**)

RENDIMENT: 98%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 120 S<sub>C</sub> 131 S<sub>C</sub> 163 N 181 I

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3075 (ν C-H aromàtic), 2937 i 2850 (ν C-H alifàtic), 1682 (ν C=O àcid aromàtic), 1623 (ν C-C aromàtic), 1387 (δ CH<sub>3</sub>), 1209 (ν C-O)

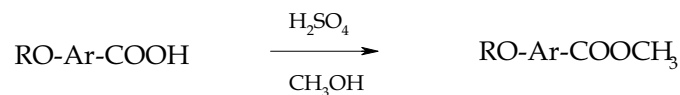
RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 0.81 (m, 3H), 1.20 (m, 16H), 1.74 (m, 2H), 4.05 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 7.21 (dd, 1H, J= 8.8 Hz, J= 2.2 Hz), 7.36 (d, 1H, J= 2.2 Hz), 7.84 (d, 1H, J= 8.8 Hz), 7.91 (dd, 1H, J= 8.8 Hz, J= 1.6 Hz), 7.98 (d, 1H, J= 8.8 Hz), 8.49(s, 1H), 12.9 (s, 1H)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 13.83(q), 22.02(t), 25.48(t), 28.27(t), 28.55(t), 28.67(t), 28.73(t), 28.83(t), 28.98(t), 31.25(t), 67.73(t), 106.63(d), 119.70(d), 125.70(s), 125.83(d), 126.95(d), 126.99(s), 130.47(d), 130.96(d), 136.90(s), 158.66(s), 167.74(s)

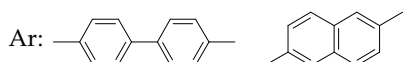
(Veure **Figura 8.8.** de l'annex)



### 6.3.7.- PREPARACIÓ DELS ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS 4'-( $\omega$ -ALQUENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLICS I 6-( $\omega$ -ALQUENOXI)-2-NAFTALEN CARBOXÍLICS



R:  $-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}_2$  amb  $x = 4, 9$



En un matràs de fons rodó de 100 ml provist d'agitació magnètica, van ser introduïts 0.020 mol de l'àcid, 60 ml de MeOH i unes gotes d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  (conc.). La mescla es va portar a ebullició i es va mantenir en agitació magnètica.

La reacció va ser controlada per CCF, emprant com a eluent cloroform/metanol 10/1. Els temps de reacció van oscil·lar entre 20 i 24 hores.

Un cop transcorregut aquest temps, la mescla de reacció es va deixar refredar, i es va abocar el contingut sobre gel. El producte obtingut es va filtrar al buit, recuperant-se un sòlid blanc. Aquest es va purificar recristal·litzant-lo en metanol.

ESTER METÍLIC DE L'ÀCID 4'-(5-HEXENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**E-1a**)

RENDIMENT: 99%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 100 S<sub>B</sub> 137 I

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2930 i 2859 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1719 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1642 ( $\nu$  C=C), 1604 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1390 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>), 1285 i 1192 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.60 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 4.01 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 4.96 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10.9$  Hz), 5.04 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17.0$  Hz), 5.84 (m, 1H), 6.98 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.56 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.61 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 8.07 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.30(t), 28.78(t), 33.54(t), 52.18(q), 67.95(t), 114.91(t), 114.98(d), 126.51(d), 128.24(s), 128.42(d), 130.19(d), 132.24(s), 138.59(d), 145.34(s), 159.45(s), 167.18(s)

ESTER METÀLIC DE L'ÀCID 4'-(10-UNDECENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**E-1b**)

RENDIMENT: 94%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ( $^{\circ}\text{C}$ ): K 110  $S_E$  114  $S_A$  118 I

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2922 i 2850 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1719 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1640 i 1604 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1391 ( $\delta$   $\text{CH}_3$ ), 1285 i 1194 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.31 (m, 12H), 1.80 (m, 2H), 2.04 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.99 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 5.03 (m, 2H), 5.81 (m, 1H), 6.97 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.56 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.61 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 8.07 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 26.00(t), 28.89(t), 29.09(t), 29.21(t), 29.35(t), 29.40(t), 29.49(t), 33.79(t), 52.05(q), 68.07(t), 114.11(t), 114.86(d), 126.38(d), 128.08(s), 128.27(d), 130.05(d), 132.06(s), 139.19(d), 145.22(s), 159.37(s), 167.06(s)

ESTER METÀLIC DE L'ÀCID 6-(5-HEXENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**E-2a**)

RENDIMENT: 35%

PUNT DE FUSIÓ ( $^{\circ}\text{C}$ ): 49-50

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3062 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2924 i 2857 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1717 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1631 i 1615 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1381 ( $\delta$   $\text{CH}_3$ ), 1285 i 1196 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.62 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 3.96 (s, 3H), 4.08 (m, 2H), 5.01 (m, 2H), 5.84 (m, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.17 (m, 1H), 7.72 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz), 7.82 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz), 8.00 (m, 1H), 8.52 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.29(t), 28.53(t), 33.39(t), 52.08(q), 67.84(t), 106.23(d), 114.82(t), 119.86(d), 124.97(s), 125.81(d), 126.74(d), 127.72(s), 130.81(d), 130.82(d), 137.15(s), 138.43(d), 158.97(s), 167.42(s)

ESTER METÀLIC DE L'ÀCID 6-(10-UNDECENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**E-2b**)

RENDIMENT: 99%

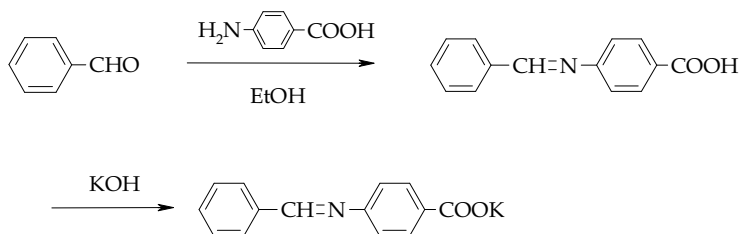
PUNT DE FUSIÓ (°C): 70-71

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3073 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2923 i 2851 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1719 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1627 i 1604 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1387 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>), 1287 i 1205 ( $\nu$  C-O)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)): 1.31 (m, 10H), 1.50 (m, 2H), 1.84 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), 3.96 (s, 3H), 4.08 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 4.95 (d, 1H, J<sub>is</sub>=10.9 Hz), 5.05 (d, 1H, J<sub>trans</sub>= 17.6 Hz), 5.85 (m, 1H), 7.13 (d, 1H, J= 2.2 Hz), 7.20 (dd, 1H, J= 8.8 Hz, J= 2.2 Hz), 7.73 (d, 1H, J= 8.8 Hz), 7.82 (d, 1H, J= 8.8 Hz), 8.01 (dd, 1H, J= 8.8 Hz, J= 1.6 Hz), 8.52 (s, 1H)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)): 26.05(t), 28.89(t), 29.12(t), 29.25(t), 29.36(t), 29.41(t), 29.50(t), 33.79(t), 52.04(q), 68.07(t), 106.26(d), 114.12(t), 119.88(d), 124.98(s), 125.81(d), 126.73(d), 127.72(s), 130.77(d), 130.78(d), 137.17(s), 139.16(d), 158.04(s), 167.36(s)

## 6.3.8.-ÀCID 4-(BENZILIDENAMINO)BENZOIC I SAL POTÀSSICA DEL MATEIX ÀCID



En un matràs de 500 ml van ser mesclats 10.6 g (0.100 mol) de benzaldehyd i 13.7 g (0.100 mol) d'àcid 4-aminobenzoic i 200 ml d'etanol. La reacció va ser mantinguda a temperatura ambient, amb agitació magnètica, essent controlada per CCF, emprant com a eluent cloroform/metanol 10/1. El temps de reacció va ser de 4-6 hores.

Un cop acabada la reacció, la solució va ser introduïda en la nevera afavorint-se la precipitació de l'iminoàcid que va ser aïllat posteriorment per

filtració. El sòlid obtingut va ser purificat per recristal·lització en isopropanol, obtenint-se un producte cristal·lí de color crema.

RENDIMENT: 53%

PUNT DE FUSIÓ (°C): 192-193

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3068 ( $\nu$  C-H aromàtic), 1681 ( $\nu$  C=O àcid aromàtic), 1624 ( $\nu$  C=N imina), 1593 i 1575 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1246 i 1159 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 7.31 (m, 2H), 7.52 (m, 3H), 7.96 (m, 4H), 8.64 (s, 1H), 12.67 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 121.17(d), 128.13(s), 129.10(d), 129.16(d), 130.82(s), 131.44(s), 132.16(d), 135.89(s), 162.68(d), 167.28(s)

Per tal d'obtenir la seva sal, en un matràs esfèric de 250 ml de tres boques provist de refrigerant de reflux, i agitació magnètica es van dissoldre 4.4 g (0.019 mmol) de l'aminoàcid en 150 ml d'acetona. La mescla de reacció es va portar a reflux i lentament es va afegir 1.1 g (0.019 mol) de KOH (dissolts en 15 ml d'etanol), que anava provocant la precipitació d'un producte blanc. La reacció es va controlar per CCF amb el sistema  $\text{CHCl}_3$ /metanol 10/1.

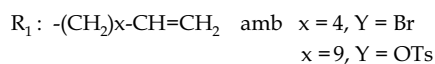
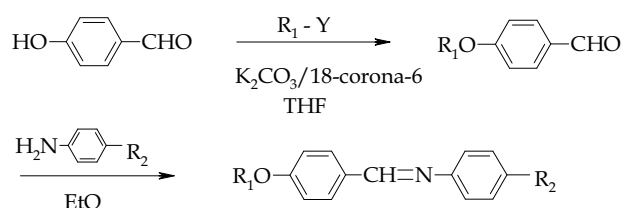
A les dues hores es va aturar la reacció. Un cop freda la mescla de reacció, es va filtrar el precipitat blanc obtingut, i es va rentar amb etanol i acetona. El producte blanc es va assecar al buit.

4-(BENZILIDENAMINO)BENZOAT DE POTASSI

RENDIMENT: 87%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3050 ( $\nu$  C-H aromàtic), 1624 ( $\nu$  C=N imina), 1593 i 1575 ( $\nu$  C-C aromàtic i COO)

6.3.9.- ÀCIDS 4-[4'-( $\omega$ -ALQUENOXI)BENZILIDENAMINO]BENZOICS I LES SALS POTÀSSIQUES RESPECTIVES, I 4-[4'-( $\omega$ -ALQUENOXI)BENZILIDENAMINO]FENOLS.



6.3.9.1.- 4-( $\omega$ -ALQUENOXI)BENZALDEHID

En un matràs de fons rodó de 500 ml de tres boques, provist d'agitació magnètica i de refrigerant de reflux van ser introduïts 12.6 g (0.100 mol) de 4-hidroxibenzaldehyd, 0.120 mols de bromur o tosilat d'alquenil, 1.3 g (5.00 mmol) de 18-corona-6, 41.5 g (0.300 mol) de carbonat de potassi i 500 ml de tetrahidrofurà. La mescla de reacció va ser portada a ebullició i es va mantenir en agitació.

La reacció va ser controlada per CCF, emprant com a eluent cloroform/metanol 10/1. Els temps de reacció van oscil.lar entre 20 i 24 hores. Un cop transcorregut aquest temps, la mescla de reacció es va deixar refredar, les sals van ser eliminades per filtració i el tetrahidrofurà eliminat al rotavapor, recollint-se un oli marró, corresponent al derivat del 4-hidroxibenzaldehyd amb la cadena alquenílica.

#### 4-(5-HEXENOXI)BENZALDEHID

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2934 i 2850 ( $\nu$  C-H alifàtic), 2835 i 2739 ( $\nu$  C-H aldehyd), 1689 ( $\nu$  C=O aldehyd aromàtic), 1640 ( $\nu$  C=C), 1599 ( $\nu$  C-C aromàtic)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.50 (m, 2H), 1.70 (m, 2H), 2.10 (m, 2H), 4.00 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 4.97 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10.4$  Hz), 5.03 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 19.1$  Hz), 5.8 (m, 1H), 6.95 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.80 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 9.80 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 24.88(t), 28.16(t), 33.5(t), 67.94(t), 114.59(d), 114.79(t), 129.63(s), 131.86(d), 138.21(d), 164.13(s), 190.78(s)

#### 4-(10-UNDECENOXI)BENZALDEHID

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3073 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2926 i 2857 ( $\nu$  C-H alifàtic), 2835 i 2735 ( $\nu$  C-H aldehyd), 1693 ( $\nu$  C=O aldehyd aromàtic), 1640 ( $\nu$  C=C), 1600 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1258 i 1165 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.25 (m, 12H), 1.75 (m, 2H), 1.95 (m, 2H), 3.95 (t, 2H,  $J = \text{Hz}$ ), 4.93 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10.9$  Hz), 5.02 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 19.2$  Hz), 5.70 (m, 1H), 6.90 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.75 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 9.80 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.61(t), 28.43(t), 28.53(t), 28.71(t), 28.97(t), 29.03(t), 29.16(t), 33.50(t), 68.11(t), 114.00(t), 114.53(d), 129.65(s), 131.79(d), 138.93(d), 164.14(s), 190.64(s)

#### 6.3.9.2.- ÀCIDS 4-[4'-( $\omega$ -ALQUENOXI)BENZILIDENAMINO]BENZOICS

L'oli obtingut en el pas anterior va ser trasvassat a un matràs de 500 ml a on van ser addicionats 13.7 g (0.100 mol) d'àcid 4-aminobenzoic i 300 ml etanol. La reacció realitzada a temperatura ambient va ser controlada per CCF essent l'eluent cloroform/metanol 10/1. Els temps de reacció per a la formació de l'iminòacid foren de 4-6 hores.

Un cop acabada la reacció, el cru de reacció es va introduir en la nevera fins aconseguir la completa precipitació de l'iminòacid que va ser aïllat posteriorment per filtració.

El sòlid obtingut va ser purificat per recristal·lització en isopropanol, obtenint-se un producte cristal·lí de color groc en el cas del compost amb la cadena alquenílica més curta, i un producte cristal·lí de color blanc en el cas del compost amb la cadena alquenílica més llarga.

ÀCID 4-[4'-(5-HEXENOXI)BENZILIDENAMINO]BENZOIC ( **$\beta$ a**)

RENDIMENT: 73%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 148 S<sub>C</sub> 171 N 251 I

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3075 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2938 i 2863 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1681 ( $\nu$  C=O àcid aromàtic), 1640 ( $\nu$  C=C), 1631 ( $\nu$  C=N imina), 1599 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1258 i 1165 ( $\nu$  C-O)

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  (ppm)): 1.49 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 2.06 (m, 2H), 4.03 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 4.96 (d, 1H, J<sub>cis</sub>= 9.9 Hz), 5.05 (d, 1H, J<sub>trans</sub>= 17.0 Hz), 5.85 (m, 1H), 7.11 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.28 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.86 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.97 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.52 (s, 1H), 12.81 (s, 1H)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  (ppm)): 24.69(t), 28.06(t), 32.86(t), 67.67(t), 114.66(d), 114.92(t), 120.90(d), 127.44(s), 128.38(s), 130.55(d), 130.77(d), 138.44(d), 155.72(s), 161.74(d), 161.38(s), 161.64(s), 167.35(s)

(Veure **Figura 8.9.** de l'annex)

ÀCID 4-[4'-(10-UNDECENOXI)BENZILIDENAMINO]BENZOIC ( **$\beta$ b**)

RENDIMENT: 98%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K<sub>1</sub>103 K<sub>2</sub> 120 S<sub>C</sub> 225 N 234 I

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3073 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2924 i 2853 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1685 ( $\nu$  C=O àcid aromàtic), 1642 ( $\nu$  C=C), 1622 ( $\nu$  C=N imina), 1599 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1246 i 1159 ( $\nu$  C-O)

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  (ppm)): 1.30 (m, 12H), 1.70 (m, 2H), 1.95 (m, 2H), 4.03 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 4.97 (d, 1H, J<sub>cis</sub>= 10.9 Hz), 5.04 (d, 1H, J<sub>trans</sub>= 18.0 Hz), 5.85 (m, 1H), 7.11 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.28 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.86 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.97 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.52 (s, 1H), 12.81 (s, 1H)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm)): 25.49(t), 28.34(t), 28.57(t), 28.63(t), 28.79(t), 28.86(t), 29.00(t), 33.22(t), 67.84(t), 114.59(t), 114.77(d), 120.96(d), 127.59(s), 128.53(s), 130.61(d), 130.84(d), 139.85(d), 155.80(s), 161.37(d), 161.79(s), 167.07(s)

(Veure **Figura 8.10.** de l'annex)

Per tal d'obtenir les seves sals, es va seguir el procediment descrit en l'apartat 6.3.8.

#### 4-[4'-(5-HEXENOXI)BENZILIDENAMINO]BENZOAT DE POTASSI

RENDIMENT: 75%

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3075 (ν C-H alquè terminal i aromàtic), 2933 i 2866 (ν C-H alifàtic), 1622 (ν C=N imina), 1594 (ν C-C aromàtic i COO<sup>-</sup>), 1399 (δ COO<sup>-</sup>), 1248 i 1168 (ν C-O)

#### 4-[4'-(10-UNDECENOXI)BENZILIDENAMINO]BENZOAT DE POTASSI

RENDIMENT: 86%

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3076 (ν C-H alquè terminal i aromàtic), 2924 i 2852 (ν C-H alifàtic), 1622 (ν C=N imina), 1593 (ν C-C aromàtic i COO<sup>-</sup>), 1399 (δ COO<sup>-</sup>), 1247 i 1195 (ν C-O)

#### 6.3.9.3.- 4-[4'-(ω-ALQUENOXI)BENZILIDENAMINO]FENOLS

L'oli del corresponent 4-(ω-alquenoxi)benzaldehyd obtingut va ser trasvassat a un matràs de 500 ml a on van ser adicionats 10.9 g (0.100 mol) de 4-aminofenol, 200 ml etanol i 5 gotes d'àcid acètic glacial. La reacció realitzada a temperatura ambient va ser controlada per CCF essent l'eluent cloroform/metanol 10/1. Els temps de reacció per a la formació de l'iminofenol foren de 21-27 hores.

Un cop acabada la reacció, el cru de reacció es va introduir en la nevera fins aconseguir la completa precipitació de l'iminofenol que va ser aïllat posteriorment per filtració, obtenint-se un producte de color groguenc.



4-[4'-(5-HEXENOXI)BENZILIDENAMINO]FENOL (**F-3c**)

RENDIMENT: 60%

PUNT DE FUSIÓ (°C): 126-127

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3380 ( $\nu$  OH), 3073 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2924 i 2853 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1642 ( $\nu$  C=C), 1622 ( $\nu$  C=N imina), 1599 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1246 i 1159 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.58 (m, 2H), 1.81 (m, 2H), 2.18 (m, 2H), 4.05 (t, 2H,  $J=6.6$  Hz), 4.96 (d, 1H,  $J_{\text{cis}}=10.4$  Hz), 5.02 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=17.0$  Hz), 5.85 (m, 1H), 6.68 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.00 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.15 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.85 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 8.48 (s, 1H), 9.47 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 24.97(t), 28.25(t), 33.15(t), 68.03(t), 114.66(d), 114.89(t), 116.29(d), 122.45(d), 129.70(s), 131.98(d), 138.31(d), 143.29(s), 156.16(s), 156.76(d), 161.13(s)

(Veure **Figura 8.11.** de l'annex)4-[4'-(10-UNDECENOXI)BENZILIDENAMINO]FENOL (**F-3d**)

RENDIMENT: 98%

PUNT DE FUSIÓ (°C): 94-95

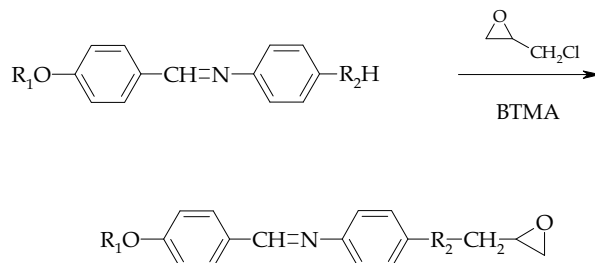
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3381 ( $\nu$  OH), 3073 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 2924 i 2853 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1642 ( $\nu$  C=C), 1622 ( $\nu$  C=N imina), 1599 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1246 i 1159 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.25 (m, 12H), 1.62 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), 4.01 (t, 2H,  $J=$  Hz), 4.93 (d, 1H,  $J_{\text{cis}}=10.4$  Hz), 5.00 (d, 1H,  $J_{\text{trans}}=17.0$  Hz), 5.80 (m, 1H), 6.77 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.00 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.13 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.79 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 8.47 (s, 1H), 9.47 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.28(t), 28.11(t), 28.35(t), 28.43(t), 28.61(t), 28.67(t), 28.81(t), 33.03(t), 67.84(t), 114.43(t), 114.45(d), 115.19(d), 122.19(d), 129.16(s), 129.90(d), 138.78(d), 142.78(s), 155.92(s), 156.48(d), 160.91(s)

(Veure **Figura 8.12.** de l'annex)

6.3.10.- DERIVATS GLICIDÍLICS<sup>151</sup> DELS ÀCIDS 4-[4'-(ω-ALQUENOXI)BENZILIDENAMINO]BENZOICS I DELS 4-[4'-(ω-ALQUENOXI)BENZILIDENAMINO]FENOLS



$R_1$  :  $-(CH_2)_x-CH=CH_2$  amb  $x = 4, 9$

$R_2$  :  $-O-$ ,  $-COO-$

En un matràs de fons rodó de 250 ml de tres boques, provist d'agitació magnètica i de refrigerant de reflux s'addicionen 0.015 mols de l'àcid o el fenol corresponent, 55.5 g (0.600 mols) d'epiclorohidrina i 0.1 g (0.750 mmols) de clorur de benziltrimetilamoni (BTMA). La mescla de reacció va ser portada a ebullició i es va mantenir en agitació magnètica.

La reacció va ser controlada per CCF, emprant com a eluent cloroform/metanol 10/1 i fent ús d'una dissolució reveladora d'epòxids. Els temps de reacció van oscil.lar entre 1 i 2 hores.

Un cop transcorregut aquest, la mescla de reacció es va deixar refredar, per després addicionar-hi aigua i mantenir-la en agitació durant 30 minuts. Mitjançant una extracció la fase orgànica es separa de la fase aquosa, s'asseca sobre sulfat de magnesi anhidre i s'elimina el dissolvent fins 1/3 del volum original.

Finalment s'addiciona èter etílic i hexà i s'introdueix al congelador per aconseguir la completa precipitació del producte, que va ser aïllat

posteriorment per filtració, obtenint-se un producte cristal·lí de color groc en el cas del compost amb la cadena alquenílica més curta, i un producte cristal·lí de color blanc en el cas del compost amb la cadena alquenílica més llarga.

GLICIDILESTER DE L'ÀCID 4[4'-(5-HEXENOXI)BENZILIDENAMINO] BENZOIC (**G-3a**)

RENDIMENT: 77%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 52 S<sub>A</sub> 60 N 62 I

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3075 (ν C-H alquè terminal i aromàtic), 3025 (ν C-H anell oxirànic), 2936 i 2864 (ν C-H alifàtic), 1706 (ν C=O ester aromàtic), 1640 (ν C=C), 1631 (ν C=N imina), 1582 (ν C-C aromàtic), 1264 i 1152 (ν C-O)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm): 1.58 (m, 2H), 1.83 (m, 2H), 2.13 (m, 2H), 2.74 (dd, 1H, J= 2.7 Hz, J= 4.9 Hz), 2.90 (dd, 1H, J= 4.4 Hz, J= 4.9 Hz), 3.35 (m, 1H), 4.03 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 4.16 (dd, 1H, J= 6.0 Hz, J= 12.1 Hz), 4.65 (dd, 1H, J= 2.7 Hz, J= 12.1 Hz), 4.97 (d, 1H, J<sub>is</sub>= 10.4 Hz), 5.03 (d, 1H, J<sub>trans</sub>= 17.0 Hz), 5.85 (m, 1H), 6.97 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.19 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.83 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.09 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.34 (s, 1H)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm): 25.06(t), 28.38(t), 32.23(t), 44.59(t), 49.42(d), 65.26(t), 67.87(t), 114.73(t), 114.91(d), 120.80(d), 126.38(s), 128.57(s), 130.89(d), 131.05(d), 138.43(d), 156.93(s), 161.12(d), 162.32(s), 166.13(s)

(Veure **Figura 8.13.** de l'annex)

GLICIDILESTER DE L'ÀCID 4[4'-(10-UNDECENOXI)BENZILIDENAMINO] BENZOIC (**G-3b**)

RENDIMENT: 79%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 60 S<sub>A</sub> 71 N 74 I

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3073 (ν C-H alquè terminal i aromàtic), 3019 (ν C-H anell oxirànic), 2922 i 2857 (ν C-H alifàtic), 1714 (ν C=O ester aromàtic), 1642 (ν C=C), 1622 (ν C=N imina), 1578 (ν C-C aromàtic), 1297 i 1154 (ν C-O)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm): 1.40 (m, 12H), 1.8 (m, 2H), 2.02 (m, 2H), 2.73 (dd, 1H, J= 2.7 Hz, J= 4.9 Hz), 2.90 (dd, 1H, J= 4.4 Hz, J= 4.9 Hz), 3.35 (m, 1H), 4.01 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 4.18 (dd, 1H, J= 6.0 Hz, J= 12.1 Hz), 4.67 (dd, 1H, J= 2.7 Hz, J= 12.1 Hz), 4.97 (d, 1H, J<sub>cis</sub>= 10.4 Hz), 5.02 (d, 1H,

$J_{\text{trans}} = 17.2$  Hz), 5.85 (m, 1H), 6.97 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.19 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.83 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 8.08 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 8.34 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.83(t), 28.76(t), 28.98(t), 29.20(t), 29.26(t), 29.34(t), 29.39(t), 33.67(t), 44.62(t), 49.45(d), 65.28(t), 68.15(t), 114.16(t), 114.77(d), 120.83(d), 126.40(s), 128.57(s), 130.90(d), 131.09(d), 139.25(d), 156.99(s), 161.15(d), 162.41(s), 166.17(s)

(Veure **Figura 8.14.** de l'annex)

#### GLICIDILÈTER DEL 4-[4'-(5-HEXENOXI)BENZILIDENAMINO]FENOL (**G-3c**)

RENDIMENT: 75%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ( $^{\circ}\text{C}$ ): K 90 N 104 I

IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3075 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 3020 ( $\nu$  C-H anell oxirànic), 2929 i 2867 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1640 ( $\nu$  C=C), 1631 ( $\nu$  C=N imina), 1610 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1244 i 1023 ( $\nu$  C-O), 842 ( $\nu$  C-O-C anell oxirànic)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.60 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 2.13 (m, 2H), 2.75 (dd, 1H,  $J = 2.7$  Hz,  $J = 4.9$  Hz), 2.90 (dd, 1H,  $J = 4.4$  Hz,  $J = 4.9$  Hz), 3.36 (m, 1H), 3.93 (dd, 1H,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 10.9$  Hz), 4.03 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 4.23 (dd, 1H,  $J = 2.7$  Hz,  $J = 10.9$  Hz), 4.98 (d, 1H,  $J_{\text{is}} = 10.4$  Hz), 5.04 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17.6$  Hz), 5.85 (m, 1H), 6.94 (m, 4H), 7.20 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.80 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 8.38 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.12(t), 28.48(t), 33.23(t), 44.56(t), 50.01(d), 67.77(t), 68.86(t), 114.10(t), 114.55(d), 115.06(d), 122.02(d), 129.11(s), 130.01(d), 138.35(d), 145.64(s), 156.63(s), 158.14(d), 161.55(s)

(Veure **Figura 8.15.** de l'annex)

#### GLICIDILÈTER DEL 4-[4'-(10-UNDECENOXI)BENZILIDENAMINO]FENOL (**G-3d**)

RENDIMENT: 81%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ( $^{\circ}\text{C}$ ): K 100 N 106 I

IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3075 ( $\nu$  C-H alquè terminal i aromàtic), 3024 ( $\nu$  C-H anell oxirànic), 2923 i 2860 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1640 ( $\nu$  C=C), 1631 ( $\nu$  C=N imina), 1601 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1242 i 1022 ( $\nu$  C-O), 841 ( $\nu$  C-O-C anell oxirànic)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 1.31 (m, 12H), 1.82 (m, 2H), 2.04 (m, 2H), 2.76 (dd, 1H,  $J = 2.7$  Hz,  $J = 4.9$  Hz), 2.90 (dd, 1H,  $J = 4.4$  Hz,  $J = 4.9$  Hz), 3.36 (m, 1H), 3.92 (dd, 1H,  $J = 6.0$  Hz,  $J = 10.9$  Hz),

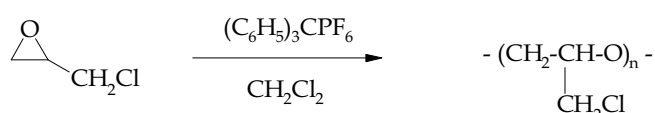
4.00 (t, 2H, J= 6.6 Hz), 4.23 (dd, 1H, J= 2.7 Hz, J= 10.9 Hz), 4.95 (d, 1H,  $J_{is}$ = 10.4 Hz), 5.04 (d, 1H,  $J_{trans}$ = 17.3 Hz), 5.81 (m, 1H), 6.95 (m, 4H), 7.20 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 7.80 (d, 2H, J= 8.8 Hz), 8.39 (s, 1H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm): 25.85(t), 28.73(t), 28.95(t), 28.99(t), 29.19(t), 29.25(t), 29.33(t), 33.65(t), 44.56(t), 50.03(d), 68.03(t), 68.88(t), 114.15(t), 114.60(d), 115.06(d), 122.09(d), 129.13(s), 130.27(d), 139.24(d), 145.79(s), 156.80(s), 158.30(d), 161.71(s)

(Veure **Figura 8.16.** de l'annex)

## 6.4.- REACCIONS DE POLIMERITZACIÓ

### 6.4.1.- PREPARACIÓ DE LA POLIEPICLOROHIDRINA DE BAIX PES MOLECULAR<sup>135</sup>



La ( $\pm$ )-ECH va ser assecada sobre  $\text{CaH}_2$ , després sotmesa a reflux i destil·lada a pressió atmosfèrica. El destil·lat ( $113\text{-}114^\circ\text{C}$ ) va ser guardat en un matràs tipus schlenk i sota atmosfera inert.

En un matràs de fons rodó de 250 ml i provist d'agitació magnètica, i sota corrent d'argó, van ser introduïts 154.0 g de ( $\pm$ )-ECH (1.7 mol), que foren mantinguts a la temperatura de  $-5^\circ\text{C}$  durant l'addició del catalitzador. Van ser dissolts 17.0 mmol d'hexafluorofosfat (V) de trítol  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CPF}_6]$  o d'hexacloroantimoniat (V) de trítol  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6]$ , en 130 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidre i van ser afegits al matràs amb l'ajuda d'una xeringa i sota corrent d'argó. Es deixa la mescla de reacció durant quatre dies a temperatura ambient.

El polímer va ser recuperat per precipitació de la mescla de reacció sobre metanol. Va ser purificat per successives reprecipitacions en el sistema diclorometà/metanol i posteriorment assecat al buit.

RENDIMENT: 60%

$\overline{M}_w = 22600$   $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CPF}_6]$ ,  $16600$   $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CPF}_6]$ ,  $10400$   $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6]$

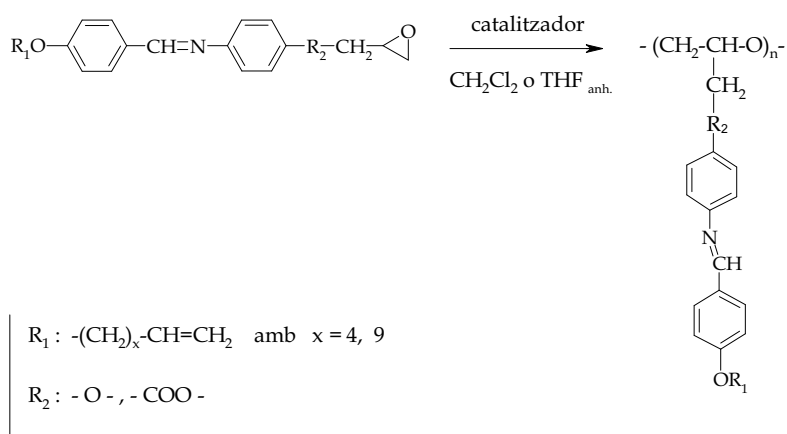
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3000\text{-}2750$  ( $\nu$  C-H alifàtic),  $1115$  ( $\nu$  C-O),  $745$  ( $\nu$  C-Cl)

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm)): senyal complex a 3.7

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 44.14(t), 68.72(t), 68.84(t), 78.20(d), 78.25(d) i altres senyals menys intenses degudes a irregularitats en 44.40, 44.50, 69.20, 69.30, 70.30, 70.63, 77.07, 77.28 i 77.55 i a grups finals a 47.05 i 7221

(Veure **Figura 8.19.** de l'annex)

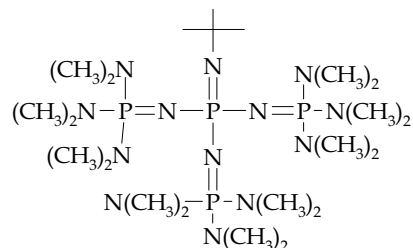
#### 6.4.2.- POLIMERITZACIÓ DELS DERIVATS GLICIDÍLICS DELS ÀCIDS 4-[4'-( $\omega$ -ALQUENOXI)BENZILIDENAMINO)BENZOICS I DELS 4-[4'-( $\omega$ -ALQUENOXI)BENZILIDENAMINO]FENOLS



En la taula següent es resumeixen els catalitzadors emprats en el procediment de polimerització.

**Taula 6.1.** Condicions de reacció en la polimerització dels monòmers glicídics mesògens **G-3a**, **G-3b**, **G-3c**, **G-3d**).

catalitzador	relació cat/monòmer	dissolvent	temp. (°C)	temps (dies)
Base t-Bu-P <sub>4</sub> ) <sup>155</sup>	2/100	THF	60	1
t-BuOK <sup>62</sup>	1/100	THF	60	4
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CPF <sub>6</sub> <sup>135</sup>	1/100	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF	40/60	4

6.4.2.1.- POLIMERITZACIÓ AMB FOSFACÈ (t-Bu-P<sub>4</sub>)<sup>155</sup>

En un matràs tipus Schlenk prèviament sec i tractat amb una solució al 5% de clorur de dimetilsilil ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) en 1,1,1-tricloroetà, i treballant sota atmosfera inert, es va pesar 1.0 g de cada monòmer i la quantitat de 3,5-di-terc-butilfenol corresponent a la relació molar monòmer/iniciador de 100/2. Per tal d'eliminar gasos dissolts, la mescla es va fondre a pressió reduïda, i a continuació es passà un corrent d'argó. Es repeteix aquesta operació més d'una vegada. Encara la mescla fosa, es va afegir la quantitat suficient de THF<sub>anh</sub> per tenir una concentració de monòmer 2M. Amb l'ajuda d'una xeringa es va anar addicionant lentament la quantitat de fosfacè (base t-Bu-P<sub>4</sub>) equimolar al 3,5-di-terc-butilfenol. La mescla es va deixar sota agitació i a una temperatura de 60°C durant un dia.

Passat el temps de reacció, es va addicionar metanol a l'interior del matràs observant-se la precipitació d'un producte blanc. Un cop aïllat aquest i després de succesives reprecipitacions de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en MeOH, el producte es va assecar a buit. Pel que fa a la reacció de polimerització dels glicidilèters, el producte obtingut es va identificar com el polímer esperat, no així pels glicidilesters, en els que es va recuperar el monòmer inicial.

POLÍMER DERIVAT DEL GLICIDILÈTER DEL 4[4'-(5-HEXENOXI) BENZILIDENAMINO]FENOL (P-3c)

RENDIMENT: 85%



IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3071 i 3037 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2936 i 2869 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1623 ( $\nu$  C=N imina), 1607 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1247 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): senyals amples a 1.18, 1.54, 1.78, 2.10, 3.92, 5.00, 5.81, 6.82, 7.08, 7.70, 8.22.

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.21(t), 28.52(t), 31.40(q), 33.33(t), 67.81(t), 68.07(t), 70.06(t), 78.23(d), 114.40(t), 114.82(d), 114.93(d), 122.02(d), 129.11(s), 130.20(d), 138.32(d), 145.15(s), 157.05(s), 157.73(d), 161.32(s)

(Veure **Figura 8.17.** de l'annex)

POLÍMER DERIVAT DEL GLICIDILÈTER DEL 4[4'-(10-UNDECENOXI) BENZILIDENAMINO]FENOL (**P-3d**)

RENDIMENT: 82%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2922 i 2851 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1640 ( $\nu$  C=C), 1623 ( $\nu$  C=N imina), 1607 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1250 ( $\nu$  C-O)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): senyals amples a 1.30, 1.78, 2.05, 3.90, 5.00, 5.85, 6.95, 7.12, 7.75, 8.25

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.91(t), 28.82(t), 29.03(t), 29.11(t), 29.35(t), 29.44(t), 29.56(t), 31.38(q), 33.73(t), 68.01(t), 68.10(t), 70.11(t), 78.21(d), 114.14(t), 114.52(d), 115.03(d), 122.02(d), 129.11(s), 130.20(d), 139.12(d), 145.15(s), 156.95(s), 157.73(d), 161.42(s)

(Veure **Figura 8.18.** de l'annex)

#### 6.4.2.2.- POLIMERITZACIÓ AMB t-BuOK

En un tub de polimerització ben sec i treballant en condicions d'atmosfera inert es va pesar 1.0 g de monòmer, que va ser dissolt en  $\text{THF}_{\text{anh}}$  fins tenir una concentració de monòmer 2M. Lentament, es va anar afegint amb l'ajuda d'una xeringa una solució de terc-butòxid potàssic (t-BuOK) d'igual concentració, sent la proporció molar monòmer/catalitzador de 100/1. El tub es va mantenir en agitació i sota atmosfera d'argó durant 4 dies i a 60°C.

Passat el temps de reacció, es va addicionar metanol a l'interior del tub observant la precipitació d'un producte blanc. Un cop aïllat aquest i després de successives reprecipitacions de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en MeOH, el producte es va assecar a buit. La seva caracterització per RMN va permetre identificar-lo com el monòmer inicial, tant en el cas dels iminofenols com en els iminoàcids.

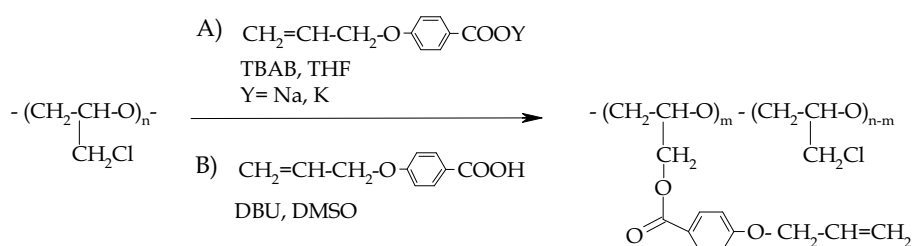
#### 6.4.2.3.- POLIMERITZACIÓ AMB $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CPF}_6$

Seguint el procediment de l'apartat anterior, però utilitzant com a catalitzador l'hexafluorofosfat (V) de trítol  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CPF}_6]$ , es va obtenir en aquest cas també el monòmer inicial, tant pels iminofenols com en els aminoàcids. Es va repetir l'experiència utilitzant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  com a dissolvent i treballant a  $40^\circ\text{C}$ . Després de tot el tractament posterior com en l'apartat anterior, la identificació dels productes obtinguts ens indicava que s'havien recuperat els monòmers inicials en ambdós casos.

## 6.5.-REACCIONS DE MODIFICACIÓ

### 6.5.1.- MODIFICACIÓ DE LA POLIEPICLOROHIDRINA COMERCIAL

#### 6.5.1.1.- MODIFICACIÓ AMB L'ÀCID 4-(2-PROPENOXI)-BENZOIC I LES SEVES SALS SÒDICA I POTÀSSICA



#### A) REACCIÓ PER TRANSFERÈNCIA DE FASE<sup>75,76</sup>

En un matràs de fons rodó de 100 ml provist d'agitació magnètica i refrigerant de reflux van ser dissolts 0.9 g (10 mmol) de poliepiclorohidrina en 20 ml de tetrahidrofurà anhidre. El tetrahidrofurà va ser eliminat al rotavapor, obtenint la poliepiclorohidrina en forma de pel·lícula dins del matràs, el que va facilitar l'assecat a pressió reduïda de la mateixa amb pentòxid de fòsfor. A continuació es va afegir 15 o 12 mmol de 4-(2-propenoxi)benzoat sòdic o potàssic i 3.2 g (10 mmol) de bromur de tetrabutilamoni (TBAB) sec, treballant en condicions d'atmosfera inert. La mescla de reacció es va mantenir en agitació i protegida de la llum a la temperatura de 60°C, evitant el contacte amb l'exterior mitjançant un sèptum i a diferents temps de reacció.

Un cop transcorregut el temps de reacció es va precipitar el polímer addicionant-lo sobre aigua. El producte cru va ser purificat per successives reprecipitacions de THF en aigua, i va ser assecat a buit a 60°C.

**Taula 6.2.** Reaccions de modificació de la PECH amb l'àcid 4-(2-propenoxi)benzoic.<sup>a</sup>

exp.	temp. (°C)	relació àcid/ECH	agent nucleòfil	temps reacció (dies)	grau <sup>a</sup> de substitució (% mol)	rendiment (%)
I	60	1.5	sal potàssica	2	61	-
II	60	1.5	sal potàssica	4	96	-
III	60	1.5	sal sòdica	4	74	96
IV	60	1.2	sal sòdica	4	68	97
V	60	1.5	sal sòdica	7	79	85
VI	60	1.5	sal potàssica	4	91	94
VII	60	1.5	sal potàssica	7	98	99
VIII	60	1.5	àcid	4	79	85
IX	90	1.5	àcid	2	99	83
X	90	1.5	àcid	4	98	82
XI	90	1.2	àcid	2	95	89

<sup>a</sup> Les experiències I-VII van ser realitzades sota condicions de transferència de fase, emprant TBAB com agent de transferència de fase i THF com a dissolvent i a més, les experiències III-VII sota condicions estrictament anhidres. Les experiències VIII-XI van realitzar-se en DMSO i en presència de DBU.

<sup>b</sup> Calculat per mesures d'anàlisi elemental de clor.

## B) REACCIÓ DE L'ÀCID EN PRESENCIA DE DBU<sup>86,87</sup>

En un matràs de fons rodó de 100 ml provist d'agitació magnètica i refrigerant de reflux van ser dissolts 0.9 g (10 mmol) de poliepiclorohidrina en 20 ml de dimetilsulfòxid. A continuació van ser introduïts 15 mmol d'àcid 4-(2-propenoxi)benzoic i 2.3 g (15 mmol) de 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-7-undecè (DBU).

La mescla de reacció es va mantenir en agitació i protegida de la llum a diferents temperatures i temps de reacció. Un cop transcorregut el temps de reacció el polímer va ser precipitat addicionant-lo sobre aigua.

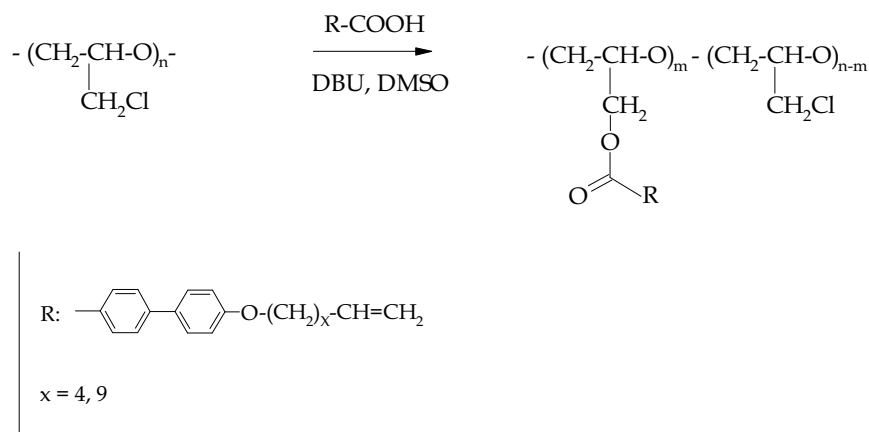
El producte cru va ser purificat per successives reprecipitacions de THF en aigua, i va ser assecat al buit a 60°C. Els graus de modificació es troben a la **Taula 6.2**.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1714 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1650 ( $\nu$  C=C alquè terminal), 1606 i 1509 ( $\nu$  C-C aromàtic).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 3.7 (m), 4.3 (m), 5.3 (m), 6.0 (m), 6.8 (m), 7.9 (m)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 43.60(t), 63.70(t), 68.70(t), 69.70(m), 77.70(d), 78.90(d), 114.30(d), 118.00(t), 122.30(s), 131.50(d), 132.50(d), 162.39(s), 165.88(s)

#### 6.5.1.2.- MODIFICACIÓ AMB ELS ÀCIDS 4'-(5-HEXENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1a**) I 4'-(10-UNDECENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1b**)



En un matràs de fons rodó de 100 ml provist d'agitació magnètica i refrigerant de reflux van ser dissolts 0.9 g (10 mmol) de poliepiclorohidrina en 50 ml dimetisulfòxid. A continuació van ser introduïts 12 o 15 mmol de l'àcid i la quantitat equimolecular de DBU.

La mescla de reacció es va mantenir en agitació i protegida de la llum a diferents temperatures i temps de reacció. Un cop transcorregut el temps de reacció el polímer va ser precipitat mitjançant l'addició d'aigua.

El producte cru va ser purificat per reprecipitacions successives de 1,1,2,2-tetracloroetà en metanol/àcid acètic 95/5, i una darrera de 1,1,2,2-tetracloroetà en heptà. En el darrer medi de precipitació es posa un 0.1% molar de sulfur de di(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil) com a estabilitzant. Els polímers van ser assecats a buit a 60°C.

En la **Taula 6.3.** es troben els graus de modificació obtinguts i les condicions de reacció per a cada polímer.

**Taula 6.3.** Reacció de substitució de la PECH d'alt pes molecular amb els àcids mesògens amb grups vinílics finals (**1a**, **1b**, **2a** i **2b**).

exp.	àcid mesogen	relació àcid/ECH	temp. (°C)	temps reacció (dies)	grau <sup>a</sup> de substitució (% mol)	rendiment (%)
<b>1</b>	<b>1a</b>	1.5	90	2	92	84
<b>2</b>	<b>1a</b>	1.2	90	1	77	57
<b>3</b>	<b>1a</b>	1.2	60	7	72	73
<b>4</b>	<b>1b</b>	1.5	90	2	80	93
<b>5</b>	<b>1b</b>	1.2	90	1	61	98
<b>6</b>	<b>1b</b>	1.5	90	4	80	80
<b>7</b>	<b>2a</b>	1.5	90	2	98	93
<b>8</b>	<b>2b</b>	1.5	90	2	71	94
<b>9</b>	<b>2b</b>	1.5	90	4	75	71
<b>10</b>	<b>2b</b>	1.5	90	7	99	76

<sup>a</sup> Determinat per anàlisi elemental de clor.

POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 4'-(5-HEXENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC

RENDIMENT: 57-84%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3078 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2925 i 2857 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1720 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1642 ( $\nu$  C=C alquè terminal), 1607 i 1511 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1275 i 1101 ( $\nu$  C-O), 911 ( $\delta$  C-H alquè terminal)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): senyals amples situats a 1.52, 1.74, 2.08, 3.82, 4.46, 4.98(m), 5.79(m), 6.76, 7.32, 7.89

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.16(t), 28.59(t), 33.35(t), 43.58(t), 64.13(t), 67.65(t), 69.73(t), 77.70(d), 114.73(d), 114.80(t), 126.28(d), 127.8(s), 128.22(d), 130.12(d), 131.86(s), 138.54(d), 145.04(s), 159.32(s), 166.19(s)

POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 4'-(10-UNDECENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC

RENDIMENT: 93-98%

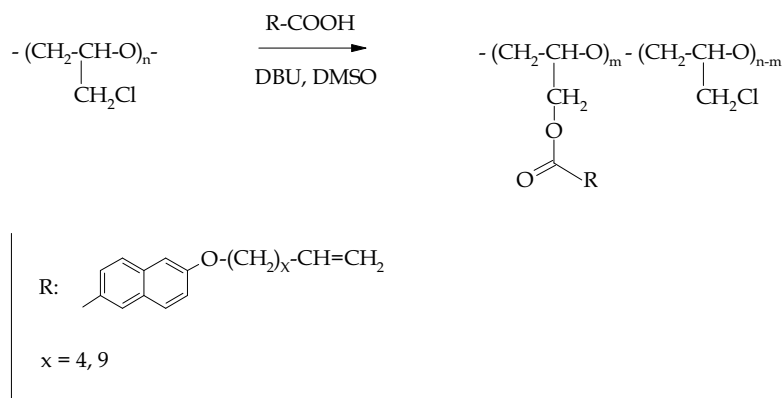
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3075 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2925 i 2857 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1716 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1642 ( $\nu$  C=C alquè terminal), 1607 i 1511 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1275 i 1101 ( $\nu$  C-O), 910 ( $\delta$  C-H alquè terminal)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): senyals amples situats a 1.31, 1.76, 2.03, 3.87, 4.35(m), 4.95(m), 5.80, 6.82, 7.42, 7.94

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.93(t), 28.68(t), 28.82(t), 29.01(t), 29.19(t), 29.33(t), 29.41(t), 33.67(t), 43.59(t), 64.07(t), 68.00(t), 69.81(t), 77.80(d), 114.18(t), 114.87(d), 126.37(d), 128.25(d), 130.16(d), 130.69(s), 132.00(s), 139.24(d), 145.04(s), 159.53(s), 166.8(s)

En les experiències amb grau de modificació superior al 95% el senyal de 43.6(t) en RMN de  $^{13}\text{C}$  no s'observa.

6.5.1.3.- MODIFICACIÓ AMB ELS ÀCIDS 6-(5-HEXENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (2a) I 6-(10-UNDECENOXI)-2-NAFTALEN CARBOXÍLIC (2b)



Es va seguir el procediment descrit en 6.5.1.2., introduint 15 mmol de l'àcid i 2.3 g (15 mmol) de DBU.

El producte cru va ser purificat per reprecipitacions successives de 1,1,2,2-tetracloroetà en metanol/àcid acètic 95/5, de tetrahidrofurà en metanol/àcid acètic 95/5 i de tetrahidrofurà en heptà. Va ser assecats a buit a 60°C. En el darrer medi de precipitació es posa un 0.1% en mol de sulfur de di(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil).

En la **Taula 6.3.** es troben els graus de modificació obtinguts i les condicions de reacció per a cada polímer.

POLÍMER DERIVAT DE L'ÀCID 6-(5-HEXENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC

RENDIMENT: 93%

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3069 (ν C-H alquè i aromàtic), 2925 i 2857 (ν C-H alifàtic), 1713 (ν C=O ester aromàtic), 1627 i 1604 (ν C-C aromàtic), 1277 i 1198 (ν C-O), 909 (δ C-H alquè terminal)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): senyals amples situats a 1.50, 1.75, 2.10, 3.80, 4.40, 5.00(m), 5.80(m), 6.80, 6.90, 7.40, 7.60 7.80, 8.35



RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.14(t), 28.42(t), 33.31(t), 43.57(t), 63.96(t), 67.61(t), 70.02(t), 77.70(d), 106.17(d), 114.85(t), 119.63(d), 124.70(s), 125.66(d), 126.69(d), 127.60(s), 130.80(d), 130.81(d), 137.05(s), 138.48(d), 158.86(s), 166.45(s)

#### POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 6-(10-UNDECENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC

RENDIMENT: 94%

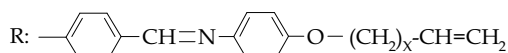
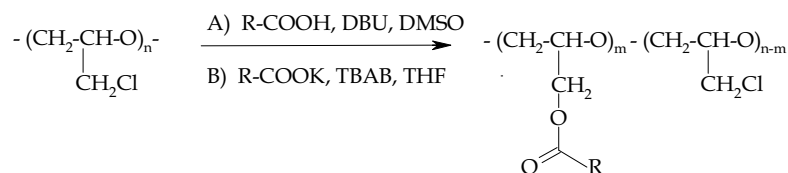
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2925 i 2857 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1713 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1627 i 1604 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1277 i 1198 ( $\nu$  C-O), 911 ( $\delta$  C-H alquè terminal)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): senyals amples a 1.28, 1.76, 2.01, 3.76, 4.40, 4.95(m), 5.80(m), 7.00, 7.60, 7.80, 8.32

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.95(t), 28.64(t), 28.80(t), 28.92(t), 29.01(t), 29.33(t), 29.42(t), 33.69(t), 43.57(t), 63.86(t), 67.94(t), 69.59(t), 77.74(d), 78.89(d), 106.14(d), 114.20(t), 119.75(d), 124.72(s), 125.70(d), 126.76(d), 127.64(s), 130.85(d), 130.86(d), 137.18(s), 139.24(d), 159.03(s), 166.54(s)

En les experiències amb grau de modificació superior al 95% el senyal de 43.57(t) en RMN de  $^{13}\text{C}$  no s'observa.

#### 6.5.1.4.- MODIFICACIÓ AMB ELS ÀCIDS 4-[4'-(5-HEXENOXI)BENZILIDENAMINO]BENZOIC, 4-[4'-(10-UNDECENOXI)BENZILIDENAMINO]BENZOIC I 4-(BENZILIDENAMINO)BENZOIC



$x = 4, 9$

Per a aquesta reacció es va seguir dos procediments:

A) Segons el mètode descrit en l'apartat 6.5.1.2., van ser introduïts 15 mmol de l'àcid i 2.3 g (15 mmol) de DBU. Es va fer precipitar la mescla de reacció sobre H<sub>2</sub>O, i després de la purificació, no es va obtenir el polímer desitjat.

B) Segons el procediment descrit en l'apartat 6.5.1.1. Així, van ser dissolts 0.9 g (10 mmol) de PECH en 50 ml de THF, als quals se'ls va afegir 15 mmol de la sal potàssica de l'iminoàcid corresponent i 3.2 g (10 mmol) de TBAB. La mescla de reacció es va mantenir en agitació, aïllada de la llum, i a la temperatura de 60°C durant quatre dies. Es va fer precipitar la mescla de reacció sobre metanol, i després de la purificació de tetracloroetà en metanol, no es va obtenir el polímer desitjat.

## 6.5.2.- MODIFICACIÓ DE LA POLIEPICLOROHIDRINA SINTETITZADA DE BAIX PES MOLECULAR

6.5.2.1.- MODIFICACIÓ AMB ELS ÀCIDS 4'-(5-HEXENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1a**), 4'-(10-UNDECENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1b**), 6-(5-HEXENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**2a**) I 6-(10-UNDECENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**2b**)

Es va seguir el mateix procediment que a l'apartat 6.5.1.2. però utilitzant 70 ml. de DMSO com a dissolvent. La mescla de reacció es va mantenir en agitació magnètica, a diferents temps (2 o 4 dies) de reacció i a la temperatura de 90°C.

Un cop transcorregut el temps de reacció els polímers van ser precipitats sobre metanol, i purificats per reprecipitacions successives de diclorometà en metanol. Els polímers van ser assecats al buit.

Els espectres d'IR (en KBr) de tots els polímers van mostrar absorpcions característiques de les cadenes laterals introduïdes, totes elles anàlogues a les ja indicades pels polímers derivats de la PECH comercial (apartats 6.5.1.2. i 6.5.1.3.).

Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) i de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) van presentar per a cada polímer els senyals assignables a la unitat lateral introduïda, situats als mateixos desplaçaments químics dels pics observats en els polímers anàlegs obtinguts en la modificació de la PECH comercial.

(Veure **Figures 8.20-8.23.** de l'annex)

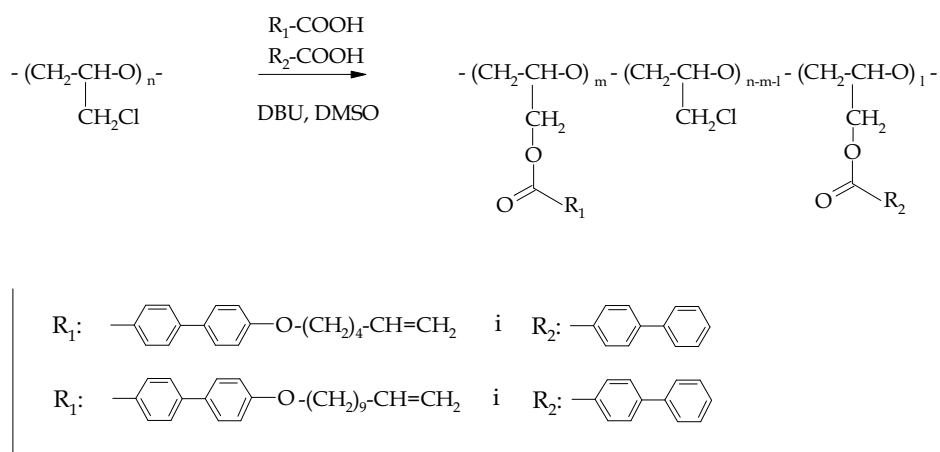
Els rendiments es van trobar entre 70-89% en els derivats amb la unitat bifenílica i 45-86% pels derivats amb la unitat naftalènica.

**Taula 6.4.** Reacció de substitució de la PECH de baix pes molecular amb els àcids mesògens amb grups vinílics finals (**1a**, **1b**, **2a** i **2b**), treballant a la temperatura de 90°C.

exp.	àcid mesogen	relació àcid/ECH	temps reacció (dies)	grau <sup>a</sup> de substitució (% mol)	rendiment (%)
<b>11</b>	<b>1a</b>	1.5	2	84	77
<b>12</b>	<b>1a</b>	1.2	2	81	70
<b>13</b>	<b>1a</b>	1.5	4	97	89
<b>14</b>	<b>1b</b>	1.5	4	96	89
<b>15</b>	<b>2a</b>	1.5	2	91	45
<b>16</b>	<b>2a</b>	1.5	4	93	47
<b>17</b>	<b>2b</b>	1.5	2	89	86
<b>18</b>	<b>2b</b>	1.5	4	99	83

<sup>a</sup> Determinat per anàlisi elemental de clor.

6.5.2.2.- MODIFICACIÓ AMB ELS ÀCIDS 4'-(5-HEXENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1a**) I 4'-(10-UNDECENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1b**) JUNT AMB L'ÀCID 4-BIFENILCARBOXÍLIC (**A**)



Es va seguir el mateix procediment que a l'apartat 6.5.2.1. però utilitzant 15 mmol de l'àcid total afegit (introduint diferents proporcions (50/50, 35/65 i 25/75) de l'àcid que conté la cadena lateral i el que no la conté) i 2.3 g (15 mmol) de DBU. La mescla de reacció es va mantenir en agitació magnètica, durant 4 dies i a la temperatura de 90°C.

Un cop transcorregut el temps de reacció el polímer va ser precipitat sobre metanol, i purificat per reprecipitacions successives de diclorometà en metanol. Els polímers van ser assecats al buit.

POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 4'-(5-HEXENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC i L'ÀCID 4-BIFENILCARBOXÍLIC

RENDIMENT: 72-76%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3064 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2909 i 2857 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1714 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1641 ( $\nu$  C=C alquè terminal), 1607 i 1584 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1275 i 1101 ( $\nu$  C-O), 909 ( $\delta$  C-H alquè terminal)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): senyals amples situats a 1.56, 1.78, 2.13, 3.65, 3.89, 4.06, 4.37, 4.50, 5.02(m), 5.85(m), 6.83, 7.32, 7.42, 7.96

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.13(t), 28.52(t), 33.31(t), 43.65(t), 63.99(t), 67.64(t), 69.64(t), 77.67(d), 114.71(d), 114.82(t), 126.28(d), 126.93(d), 127.16(d), 127.84(s), 128.02(d), 128.19(d), 128.59(s), 128.83(d), 130.09(d), 131.85(s), 138.51(d), 139.71(s), 145.07(s), 145.40(s), 159.29(s), 166.14(s), 166.15(s)

(Veure **Figura 8.24.** de l'annex)

POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 4'-(10-UNDECENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC I L'ÀCID 4-BIFENILCARBOXÍLIC

RENDIMENT: 68-83%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3066 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2941 i 2879 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1715 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1640 ( $\nu$  C=C alquè terminal), 1608 i 1566 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1276 i 1097 ( $\nu$  C-O), 911 ( $\delta$  C-H alquè terminal)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): senyals amples situats a 1.31, 1.75, 2.04, 3.63, 3.85, 4.35, 4.95(m), 5.81, 6.81, 7.31, 7.40, 7.96

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.87(t), 28.75(t), 28.96(t), 29.10(t), 29.127(t), 29.36(t), 29.41(t), 33.65(t), 43.65(t), 63.95(t), 67.88(t), 69.59(t), 77.64(d), 114.14(t), 114.71(d), 126.26(d), 126.92(d), 127.14(d), 127.80(s), 128.02(d), 128.18(d), 128.5(s), 128.81(d), 130.07(d), 131.80(s), 139.24(d), 139.71(s), 145.39(s), 145.40(s), 159.33(s), 166.08(s), 166.09(s)

(Veure **Figura 8.25.** de l'annex)

En les experiències amb grau de modificació superior al 95% el senyal de 43.65(t) en RMN de  $^{13}\text{C}$  no s'observa.

En la **Taula 6.5.** es troben els graus de modificació obtinguts i les condicions de reacció per a cada polímer.

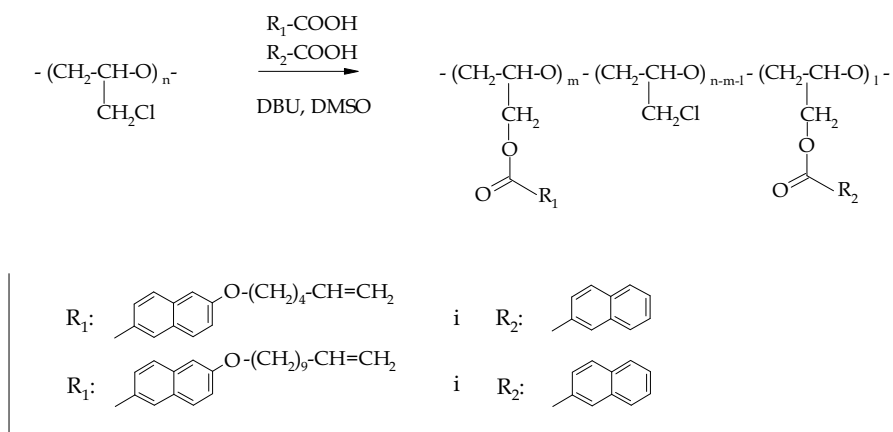
**Taula 6.5.** Reacció de substitució de la PECH de baix pes molecular amb àcids mesògens amb grup vinil terminal (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) i amb els àcids bifenilcarboxílic (**A**) i 2-naftoic (**B**).

exp.	àcid mesogen vinil/no vinil	relació àcids	grau <sup>a</sup> de modificació		rendiment (%)
			% (=) <sup>b</sup>	% (ϕ)	
<b>19</b>	<b>1a/A</b>	50/50	58	42	75
<b>20</b>	<b>1a/A</b>	35/65	37	63	76
<b>21</b>	<b>1a/A</b>	25/75	32	66	72
<b>22</b>	<b>1b/A</b>	50/50	44	53	77
<b>23</b>	<b>1b/A</b>	35/65	37	62	83
<b>24</b>	<b>1b/A</b>	25/75	31	63	68
<b>25</b>	<b>2a/B</b>	50/50	50	49	67
<b>26</b>	<b>2a/B</b>	35/65	33	67	51
<b>27</b>	<b>2a/B</b>	25/75	27	72	55
<b>28</b>	<b>2b/B</b>	50/50	51	43	76
<b>29</b>	<b>2b/B</b>	35/65	38	61	55
<b>30</b>	<b>2b/B</b>	25/75	27	68	57

<sup>a</sup> Expressat com % en mols i calculat a partir de mesures de RMN d<sup>1</sup>H i confirmat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> El % (=) expressa el percentatge de substitució de l'àcid amb la cadena alifàtica amb doble enllaç terminal, mentre el % (ϕ) expressa el percentatge de substitució amb l'àcid anàleg sense cadena alifàtica.

6.5.2.3.- MODIFICACIÓ AMB ELS ÀCIDS 6-(5-HEXENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**2a**) I 6-(10-UNDECENOXI)-2-NAFTALEN CARBOXÍLIC (**2b**) JUNT AMB L'ÀCID 2-NAFTOIC (**B**)



Es va seguir el mateix procediment que a l'apartat 6.5.2.2.

En la **Taula 6.5.** es troben els graus de modificació obtinguts i les condicions de reacció per a cada polímer.

POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 6-(5-HEXENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC I L'ÀCID 2-NAFTOIC

RENDIMENT: 51-67%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2909 i 2857 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1715 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1627 i 1600 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1279 i 1197 ( $\nu$  C-O), 910 ( $\delta$  C-H alquè terminal)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): senyals amples situats a 1.55, 1.76, 2.12, 3.76, 4.43, 5.00(m), 5.81(m), 6.82, 6.97, 7.39, 7.59 7.71, 7.83, 8.39

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.14(t), 28.40(t), 33.29(t), 43.58(t), 63.93(t), 67.61(t), 69.81(t), 77.73(d), 106.05(d), 114.85(t), 119.67(d), 124.69(s), 125.02(d), 126.49(s), 126.64(d), 126.72(d), 127.02(d), 127.58(d), 128.07(d), 128.08(s), 129.31(d), 130.79(d), 130.81(d), 131.04(d), 132.27(s), 135.34(s), 137.07(s), 138.50(d), 158.88(s), 166.46(s), 166.47(s)

(Veure **Figura 8.26.** de l'annex)

POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 6-(10-UNDECENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC I L'ÀCID 2-NAFTOIC

RENDIMENT: 55-76%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3061 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2902 i 2853 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1715 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1628 i 1599 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1281 i 1193 ( $\nu$  C-O), 909 ( $\delta$  C-H alquè terminal)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): senyals amples a 1.30, 1.74, 2.03, 3.84, 4.42, 4.95(m), 5.81(m), 6.82, 6.97, 7.39, 7.59, 7.71, 7.83, 8.32

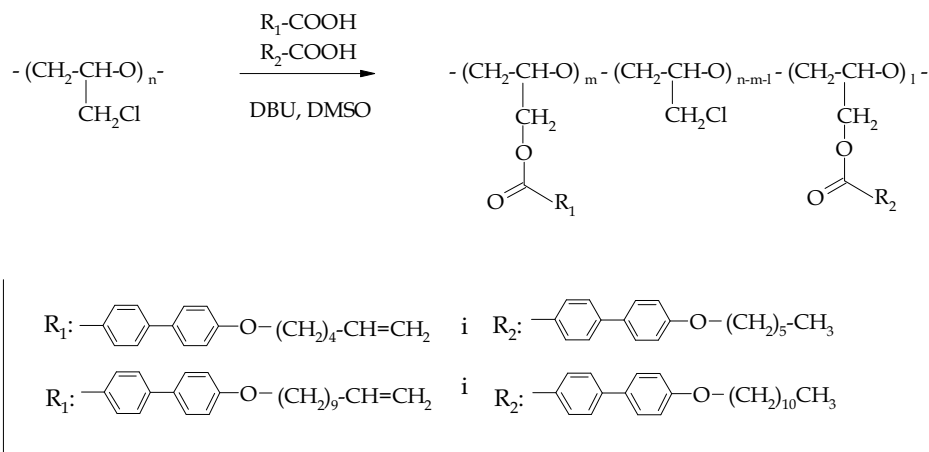
RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 25.94(t), 28.78(t), 28.92(t), 29.01(t), 29.24(t), 29.33(t), 29.41(t), 33.68(t), 43.59(t), 63.95(t), 67.88(t), 69.73(t), 77.74(d), 106.06(d), 114.18(t), 119.72(d), 124.67(s), 125.03(d), 125.66(d), 126.49(d), 126.72(d), 127.04(s), 127.60(s), 128.08(d), 128.09(s), 129.33(d), 130.79(d), 131.06(d), 132.30(s), 135.35(s), 137.11(s), 139.25(d), 158.9(s), 166.51(s), 166.52(s)

(Veure **Figura 8.27**. de l'annex)

En les experiències amb grau de modificació superior al 95% el senyal de 43.59(t) en RMN de  $^{13}\text{C}$  no s'observa.



6.5.2.4.- MODIFICACIÓ AMB ELS ÀCIDS 4'-(5-HEXENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1a**) I 4'-(10-UNDECENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1b**) JUNT AMB ELS ÀCIDS 4'-HEXANOXI-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1a'**) I 4'-UNDECANOXI-4-BIFENILCARBOXÍLIC (**1b'**) RESPECTIVAMENT



Es va seguir el mateix procediment que a l'apartat 6.5.2.2. En aquest van ser introduïdes diferents proporcions (50/50, 25/75, 10/90 i 0/100) de l'àcid que conté el grup vinil terminal a la cadena lateral i l'homòleg saturat, per tenir 15 mmol d'àcid en total.

En la **Taula 6.6.** es troben els graus de modificació obtinguts i les condicions de reacció per a cada polímer.

**Taula 6.6.** Reacció de substitució de la PECH de baix pes molecular amb àcids mesògens amb grup vinil terminal (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) i els mateixos sense el grup vinil terminal (**1a'**, **1b'**, **2a'**, **2b'** respectivament).

exp. <sup>a</sup>	àcid mesogen vinil/no vinil	relació àcids	grau <sup>a</sup> de modificació		rendiment (%)
			% (=) <sup>b</sup>	% (ϕ)	
<b>31</b>	<b>1a/1a'</b>	50/50	44	55	77
<b>32</b>	<b>1a/1a'</b>	25/75	34	64	84
<b>33</b>	<b>1a/1a'</b>	10/90	14	83	85
<b>34</b>	<b>1a'</b>	100		91	62
<b>35</b>	<b>1b/1b'</b>	50/50	49	32	94
<b>36</b>	<b>1b/1b'</b>	25/75	22	66	98
<b>37</b>	<b>1b/1b'</b>	10/90	10	84	98
<b>38</b>	<b>1b'</b>	100		84	87
<b>39</b>	<b>2a/2a'</b>	50/50	47	53	70
<b>40</b>	<b>2a/2a'</b>	25/75	26	70	87
<b>41</b>	<b>2a/2a'</b>	10/90	12	88	76
<b>42</b>	<b>2a'</b>	100		100	62
<b>43</b>	<b>2b/2b'</b>	50/50	39	53	77
<b>44</b>	<b>2b/2b'</b>	25/75	27	72	81
<b>45</b>	<b>2b/2b'</b>	10/90	9	87	78
<b>46</b>	<b>2b'</b>	100		94	96

<sup>a</sup> Expressat com % en mols i calculat a partir de mesures de RMN d<sup>1</sup>H i confirmat per anàlisi elemental de clor.

<sup>b</sup> El % (=) expressa el percentatge de substitució de l'àcid amb la cadena alifàtica amb doble enllaç terminal, mentre el % (ϕ) expressa el percentatge de substitució amb l'àcid anàleg sense doble enllaç terminal.

POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 4'-(5-HEXENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC I DE L'ÀCID 4'-HEXANOXI-4-BIFENILCARBOXÍLIC

RENDIMENT: 62-85%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2934 i 2857 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1716 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1641 ( $\nu$  C=C alquè terminal), 1604 i 1581 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1393 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>), 1273 i 1187 ( $\nu$  C-O), 908 ( $\delta$  C-H alquè terminal)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)): senyals amples situats a 0.91, 1.34, 1.43, 1.54, 1.75, 2.11, 3.62, 3.85, 4.06, 4.34, 4.98(m), 5.81(m), 6.81, 7.33, 7.38, 7.93

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)): 13.92(q), 22.47(t), 25.14(t), 28.57(t), 28.58(t), 29.10(t), 33.34(t), 43.49(t), 64.10(t), 67.64(t), 67.89(t), 69.68(t), 77.69(d), 114.70(d), 114.71(t), 126.26(d), 127.84(s), 128.21(d), 130.12(d), 131.79(s), 138.53(d), 145.04(s), 159.35(ε), 166.19(s)

(Veure **Figura 8.28.** de l'annex)

POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 4'-(10-UNDECENOXI)-4-BIFENILCARBOXÍLIC I DE L'ÀCID 4'-UNDECANOXI-4-BIFENILCARBOXÍLIC

RENDIMENT: 87-98%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3074, 3041 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2919 i 2850 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1716 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1640 ( $\nu$  C=C alquè terminal), 1602 i 1580 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1396 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>), 1275 i 1101 ( $\nu$  C-O), 911 ( $\delta$  C-H alquè terminal)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)): senyals amples situats a 0.88, 1.27, 1.75, 1.92, 2.03, 3.65, 3.87, 4.35, 4.47, 4.95 (m), 5.80 (m), 6.82, 7.40, 7.94

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)): 13.99(q), 22.56(t), 25.91(t), 28.78(t), 28.82(t), 29.01(t), 29.16(t), 29.34(t), 29.51(t), 31.79(t), 33.68(t), 43.49(t), 64.01(t), 67.91(t), 69.73(t), 77.77(d), 114.17(t), 114.73(d), 126.29(d), 127.80(s), 128.21(d), 130.26(d), 131.79(s), 139.24(d), 145.14(s), 159.38(s), 166.22(s)

(Veure **Figura 8.29.** de l'annex)

En les experiències amb grau de modificació superior al 95% el senyal de 43.49(t) en RMN de <sup>13</sup>C no s'observa.

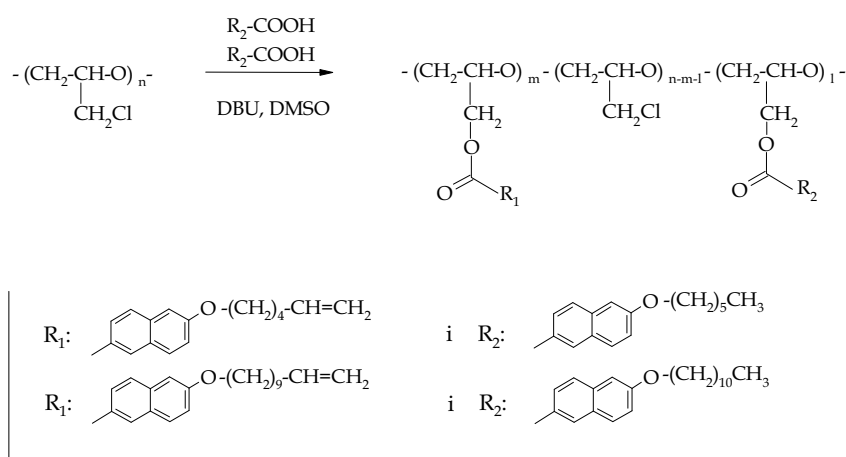
HOMOPOLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 4'-HEXANOXI-4-BIFENIL CARBOXÍLIC O DE L'ÀCID 4'-UNDECANOXI-4-BIFENILCARBOXÍLIC

Els espectres d'IR (en KBr) d'aquests polímers van mostrar absorcions característiques de les cadenes laterals introduïdes, totes elles anàlogues a les ja indicades pels polímers derivats de la PECH en l'apartat 6.5.1.2., tenint en compte que en aquests no es troba la vibració del doble enllaç terminal i apareix la vibració del grup metil terminal.

Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i de  $^{13}\text{C}$  (en  $\text{CDCl}_3$ ) van presentar en tots els casos senyals situats als mateixos desplaçaments químics de les dels polímers anàlegs obtinguts en la modificació de la PECH en els apartats 6.5.1.2, però amb la presència del senyal del grup metil terminal i sense els pics característics del doble enllaç.

(Veure **Figures 8.32.** i **8.33** de l'annex)

6.5.2.5.- MODIFICACIÓ AMB ELS ÀCIDS 6-(5-HEXENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**2a**) I 6-(10-UNDECENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**2b**) JUNT AMB ELS ÀCIDS 6-HEXANOXI-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**2a'**) I 6-UNDECANOXI-2-NAFTALENCARBOXÍLIC (**2b'**) RESPECTIVAMENT



Es va seguir el mateix procediment que a l'apartat 6.5.2.4.

En la **Taula 6.6.** es troben els graus de modificació obtinguts i les condicions de reacció per a cada polímer.

POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 6-(5-HEXENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC I DE L'ÀCID 6-HEXANOXI-2-NAFTALENCARBOXÍLIC

RENDIMENT: 62-87%

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3072 (ν C-H alquè i aromàtic), 2913 i 2850 (ν C-H alifàtic), 1714 (ν C=O ester aromàtic), 1626 i 1603 (ν C-C aromàtic), 1390 (δ CH<sub>3</sub>), 1233 i 1167 (ν C-O), 911 (δ C-H alquè terminal)

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): senyals amples situats a 0.91, 1.32, 1.53, 1.74, 2.11, 3.84, 4.42, 5.00 (m), 5.81 (m), 6.80, 6.97, 7.41, 7.57, 7.80, 8.23

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 19.31(q), 22.45(t), 25.14(t), 25.60(t), 28.43(t), 28.98(t), 31.48(t), 33.32(t), 43.58(t), 63.96(t), 67.59(t), 67.85(t), 69.70(t), 77.72(d), 106.00(d), 114.84(t), 119.63(d), 124.65(s), 125.63(d), 126.69(d), 127.57(s), 130.77(d), 130.78(d), 137.04(s), 138.50(d), 158.89(s), 166.45(s)

(Veure **Figura 8.30.** de l'annex)

#### POLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 6-(10-UNDECENOXI)-2-NAFTALENCARBOXÍLIC I DE L'ÀCID 6-UNDECANOXI-2-NAFTALENCARBOXÍLIC

RENDIMENT: 77-96%

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3065 ( $\nu$  C-H alquè i aromàtic), 2922 i 2857 ( $\nu$  C-H alifàtic), 1714 ( $\nu$  C=O ester aromàtic), 1628 i 1605 ( $\nu$  C-C aromàtic), 1391 ( $\delta$   $\text{CH}_3$ ), 1279 i 1200 ( $\nu$  C-O), 907 ( $\delta$  C-H alquè terminal)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): senyals amples a 0.88, 1.26, 1.73, 2.04, 3.83, 4.42, 4.95(m), 5.80(m), 6.79, 6.96, 7.41, 7.57, 7.79, 8.29

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 14.00(q), 22.56(t), 25.95(t), 28.78(t), 28.92(t), 29.06(t), 29.33(t), 29.42(t), 29.53(t), 31.80(t), 33.70(t), 43.57(t), 63.96(t), 67.86(t), 69.56(t), 77.72(d), 105.97(d), 114.17(t), 119.66(d), 124.64(s), 125.63(d), 126.69(d), 127.57(s), 130.77(d), 130.78(d), 137.07(s), 139.24(d), 158.92(s), 166.48(s)

(Veure **Figura 8.31.** de l'annex)

En les experiències amb grau de modificació superior al 95% el senyal de 43.57(t) en RMN de  $^{13}\text{C}$  no s'observa.

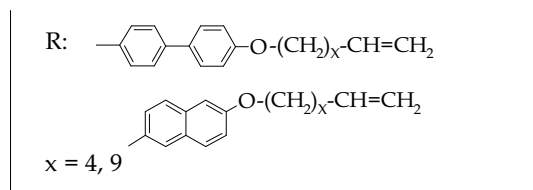
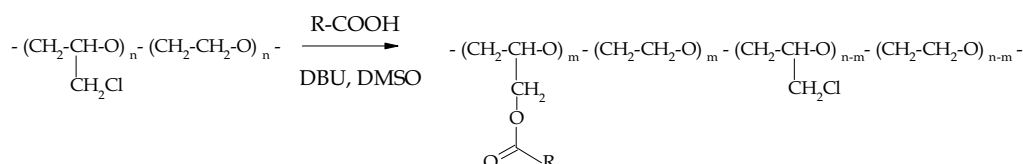
#### HOMOPOLÍMERS DERIVATS DE L'ÀCID 6HEXANOXI-2-NAFTALENCARBOXÍLIC O DE L'ÀCID 6-UNDECANOXI-2-NAFTALENCARBOXÍLIC

Els espectres d'IR (en KBr) d'aquests polímers van mostrar absorcions característiques de les cadenes laterals introduïdes, totes elles anàlogues a les ja indicades pels polímers derivats de la PECH en l'apartat 6.5.1.3., tenint en compte que en aquests no hi ha el doble enllaç terminal i apareix la banda assignable al grup metil terminal.

Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i de  $^{13}\text{C}$  (en  $\text{CDCl}_3$ ) van presentar en tots els casos senyals situats als mateixos desplaçaments químics de les dels polímers anàlegs obtinguts en la modificació de la PECH, però amb la presència del senyal del grup metil terminal i sense els pics característics del doble enllaç.

(Veure Figures 8.34. i 8.35 de l'annex)

### 6.5.3.- MODIFICACIÓ DEL COPOLÍMER EPICLOROHIDRINA-ÒXID D'ETILÈ (PECH-PEO) AMB ELS ÀCIDS **1a**, **1b**, **2a** i **2b**



En un matràs de fons rodó de 100 ml provist de refrigerant de reflux i agitació magnètica van ser dissolts 1.4 g (10 mmol) del copolímer epiclorohidrina-òxid d'etilè 1:1 en 50 o 70 ml de dimetilsulfòxid. Tot seguit van ser afegits 15 mmol d'àcid i 2.3 g (15 mmol) de DBU.

La mescla de reacció es va mantenir en agitació i protegida de la llum a la temperatura de  $90^\circ\text{C}$  durant dos o quatre dies.

Un cop transcorregut el temps de reacció, el polímer obtingut després de dos dies va ser precipitat afegint-lo sobre aigua. El producte cru obtingut va ser purificat per reprecipitacions successives de 1,1,2,2-tetracloroetà en metanol/àcid acètic 95/5, de tetrahidrofurà en metanol/àcid acètic 95/5 i de tetrahidrofurà en heptà, per ser assecat a buit a  $60^\circ\text{C}$ . Els polímers obtinguts en

la modificació del copolímer PECH-PEO en quatre dies, després de ser precipitats sobre metanol, van ser purificats per reprecipitacions successives en el sistema diclorometà/metanol. Els polímers van ser assecats al buit.

Els rendiments es van trobar entre 62-91% en els derivats amb la unitat bifenílica i entre 86-94% en els derivats amb la unitat naftalènica.

**Taula 6.7.** Reacció de substitució del copolímer PECHPEO amb els àcids mesògens amb grups vinílics finals (**1a**, **1b**, **2a** i **2b**) treballant a la temperatura de 90°C i amb una relació àcid/ECH de 1.5.

exp.	àcid mesogen	temps de reacció (dies)	grau <sup>a</sup> de substitució (% mol)	rendiment (%)
<b>47</b>	<b>1a</b>	2	85	62
<b>48</b>	<b>1a</b>	4	91	75
<b>49</b>	<b>1b</b>	2	81	63
<b>50</b>	<b>1b</b>	4	86	91
<b>51</b>	<b>2a</b>	2	79	86
<b>52</b>	<b>2a</b>	4	95	89
<b>53</b>	<b>2b</b>	2	91	75
<b>54</b>	<b>2b</b>	4	94	94

<sup>a</sup> Determinat per anàlisi elemental de clor

Els espectres d'IR (en KBr) de tots els polímers van mostrar absorcions característiques de les cadenes laterals introduïdes, totes elles anàlogues a les ja indicades pels polímers derivats de la PECH amb els mateixos àcids (apartats 6.5.1.2. i 6.5.1.3.).



Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  (en  $\text{CDCl}_3$ ) van presentar en tots els casos bandes amples situades als mateixos desplaçaments químics de les dels polímers anàlegs obtinguts en la modificació de la PECH.

Els espectres de RMN de  $^{13}\text{C}$  (en  $\text{CDCl}_3$ ) van mostrar per a cada polímer pics assignables als carbonis de les unitats laterals introduïdes, els quals apareixien localitzats als mateixos desplaçaments químics que en els polímers anàlegs derivats de la PECH. Els carbonis de la cadena principal, així com els que es troben directament units a aquesta, van donar lloc en tots els casos a senyals amples o desdoblats.

(Veure **Figures 8.36-8.39.** de l'annex)