

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. La N,N-dimetilformamida (DMF) va ser destil·lada a buit a partir del producte comercial després d'ésser assecada sobre BaO. El diclorometà anhidre va ser destil·lat sobre pentòxid de fòsfor en atmosfera inerta. L'epiclorohidrina (Scharlau) va ser assecada amb sulfat de magnesi anhidre, destil·lada i recollida sobre tamís molecular de 4Å.

El 1,3-dibromopropà (Aldrich), 1,4-dibromobutà (Fluka), 1,5-dibromopentà (Aldrich), 1,6-dibromohexà (Fluka), 1,7-dibromoheptà (Aldrich), 1,8-dibromooctà (Merck), 1,10-dibromodecà (Aldrich), 1,12-dibromododecà (Aldrich), bis(2-cloroetil)èter (Aldrich), 1,2-bis(2-cloroetoxi)età (Aldrich), 4-hidroxibenzaldehyd (Aldrich), àcid 4-formilbenzoic (Fluka), 4-aminofenol (Fluka), àcid 4-aminobenzoic (Fluka), N-(4-hidroxifenil)acetamida (Fluka), clorur de benziltrimetilamoni (BTMA) (Fluka), 18-corona-6 (Fluka), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octà (Fluka), 4-dimetilaminopiridina (Aldrich), 2,4-diaminotoluè (Aldrich), sulfanilamida (Aldrich), diaminodifenilsulfona (Aldrich) i 2,4-toluendiisocianat (Fluka) han estat utilitzats sense purificació prèvia.

Els reactius inorgànics i agents dessecants, K_2CO_3 , KOH, Na_2CO_3 , NaOH i $MgSO_4$ anhidre subministrats per Panreac també van ser utilitzats sense purificació prèvia.

6.2. Tècniques de caracterització

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear de ^1H i ^{13}C

Els espectres de RMN de ^1H i de ^{13}C van ser enregistrats en un espectròmetre Varian Gemini 300 amb transformada de Fourier, operant a 300 MHz per ^1H i a 75.4 MHz per ^{13}C . Els dissolvents emprats foren cloroform, 1,1,2,2-tetracloroetà i dimetilsulfòxid deuterats. Els dos primers contenien tetrametilsilà com a referència interna.

Anàlisi elemental

Les anàlisis quantitatives del contingut de carboni, hidrogen i nitrogen van ser realitzats amb un microanalitzador Carlo Erba EA 1106.

Punts de fusió

Els punts de fusió van ser determinats en un aparell Büchi 510 Melting Point, utilitzant capil.lars oberts i per calorimetria diferencial d'escombrat en els compostos mesomorfs.

Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

Les anàlisis calorimètriques foren enregistrades en un analitzador tèrmic Mettler DSC821e, o bé DSC822, emprant software Mettler Star. Mostres de 1-10 mg foren analitzades en càpsules d'alumini de 40 μl sota atmosfera inerta (N_2) a una velocitat d'escalfament de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

Després del curat dinàmic, les temperatures de transició vítria (T_g) foren determinades refredant les mostres a temperatura ambient i escalfant-les amb una velocitat de 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

La calibració de temperatures es va dur a terme 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 es va calibrar amb una mostra d'indi.

Anàlisi termogravimètrica (TGA)

L'anàlisi termogravimètrica es va portar a terme en una termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA851e, emprant software Mettler Star. El pes de les mostres analitzades, tant de monòmer pur com del material curat, es trobava entre 4 i 10 mg. L'interval de treball es trobava entre 50 i 600°C essent 10 °C/min la velocitat d'escalfament emprada, sota atmosfera de nitrogen amb un flux de 100 ml/min. Les dades foren analitzades per mitjà del programari Mettler STAR.

Es van mesurar les temperatures d'inici del procés de degradació així com les temperatures en les que la velocitat d'aquest procés era màxima a més del residu carbonós a 600°C.

La calibració de temperatures es va dur a terme utilitzant mostres estàndard d'indi (p.f. = 156.6°C), zinc (p.f. = 419.5°C), i alumini (p.f. = 659.7°C).

Microscòpia de llum polaritzada (POM)

L'observació de les transicions entre mesofases i l'estudi de les diferents textures es va fer amb un microscopi de llum polaritzada AXIOLAB ZEISS. Aquest constava de tres objectius (dos CP Achromat 5x/0.12 i 10x/0.25 i un LD ACROPLAN 40x/0.60), d'una platina LINKAM model THMS 600 amb portamostres THMS/CC, d'un adaptador per a AXIOLAB ZEISS, d'un programador de temperatures TP-92 i d'un adaptador per a una càmera reflex.

Revelador d'epòxids terminals²³⁵

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

Revelador de brom

La solució reveladora es prepara en dissoldre AgNO₃ en etanol. Convé guardar la solució en una ampolla fosca impedit el pas de la llum. El revelat de les plaques es va fer mullant les plaques en la solució reveladora i observant a la llum ultraviolada. Els senyals corresponents als compostos bromats destaquen en blanc sobre un fons negre.

Difracció de Raigs-X (DRX)

Les mesures de DRX han estat realitzades utilitzant un difractòmetre Siemens D5000 (geometria parafoval Bragg-Brentano i goniòmetre vertical θ - θ) proveït d'un monocromador corbat de grafit de feix difractat, finestres de feix incident i difractat Soller, finestres de recepció de 0.03° i un comptador de centelleig com a detector. Les mesures de difracció de Raigs-X a temperatura han estat fetes equipant el difractòmetre Siemens amb una cambra de control de temperatura amb una làmina de platí amb placa calefactora Anton-Parr HTK10. L'interval de la difracció angular 2θ estava entre 1 i 40°. Les dades han estat enregistrades amb un pas angular de 0.05 a 3 segons per pas. La radiació Cu K α s'ha obtingut mitjançant un tub de coure de Raigs-X operant a 40 kV i 30 mA.

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

²³⁵ J.C. Buchanan, J. C. Schwartz, *J. Chem. Soc.*, 4773, (1962)

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

on λ 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.

Difracció de Raigs-X de textures

L'anàlisi de textures ha estat efectuat emprant un difractòmetre Siemens D5000 (geometria parafoval Bragg-Brentano i goniòmetre horitzontal θ - 2θ amb un cercle obert tipus Eulerià) proveït d'un colimador llarg proper a la mostra (70 mm de longitud) i 0.03° de finestra oberta. L'angle d'inclinació χ ha estat variat des de 0 a 80° en passos de 3° i l'angle Φ ha estat variat de 0 a 360° en pas de 3° i 3 segons de temps d'enregistrament. S'ha utilitzat radiació Cu $k\alpha$ (30 mA, 40 kV) filtrada amb una placa de Ni i un detector de centelleig. Les mesures d'intensitat s'han dut a terme en un tub de Cu de focus puntual.

Com a portamostres s'han utilitzat vidres silanitzats amb una solució al 5% de clorur de trimetilsilil (p/p) en 1,1,1-tricloroetà.

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

Orientació macroscòpica dels polímers cristall líquid

Les mostres orientades es van obtenir entrecreuant els monòmers en presència d'un camp magnètic de 7.1 T en un aparell Varian Gemini 300. Les mostres es van introduir dins el camp magnètic en tubs de ressonància de 10 mm amb silicona. La mostra es trobava dins un altre tub de vidre degudament silanitzat, d'uns 4 mm de diàmetre a temperatures que oscil·len entre els 140 i els 180°C , durant períodes de temps entre 2 i 5 hores. Un cop curades totes les mostres van ser post-curades en una estufa a 180°C durant 3 hores més.

Anàlisi termodinamomecànic (DMTA)

Els assajos dinamomecànics van ser realitzats en un aparell TA DMA 2928, treballant amb les fixacions de flexió en tres punts per a mesurar els mòduls d'emmagatzematge i de pèrdua (E' i E''), a més de la $\tan \delta$ en un interval de temperatures entre 40 i 250°C, treballant a una velocitat d'escalfament de 5°C/min, utilitzant la freqüència de 1 Hz. Les mostres analitzades eren de geometria cilíndrica i tenien un diàmetre al voltant de 4 mm. Van ser comparades les mostres curades en presència i en absència de camp magnètic, així com també les mostres curades en l'estat isòtrop.

Per a les mesures dels coeficients lineals d'expansió tèrmica (CTE) es va treballar amb la fixació de penetració utilitzant una força d'1 N, en un interval de temperatures entre 30 i 150°C, la freqüència utilitzada en les anàlisis fou de 1 Hz.

Les dades obtingudes foren analitzades mitjançant el programari subministrat per TA Instruments.

Talladora de mostres per l'anàlisi de DRX

Les mostres per a difracció de Raigs-X es van preparar a partir del cilindre obtingut en el procés de curat, tallant làmines de 2 mm de gruix amb una talladora Struers amb un disc de diamant de 20 mm de diàmetre.

Talladora de mostres per l'anàlisi de dicromisme infraroig

Les mostres es van tallar en un microtom de la casa Reixhert-Jung model: Ultracut E i van ser tallades en forma de làmines de 6 μm amb un prisma de vidre.

Dicroïsme d'infraroig

Les mesures de dicroïsme es van dur a terme en un espectrofotòmetre d'infraroig amb transformada de Fourier de Perkin Elmer 2000 en un portamostres amb polaritzador. Els espectres van ser enregistrats en la direcció de màxima absorció i en la direcció perpendicular a aquesta. El paràmetre d'ordre fou calculat a partir de la relació d'absorbàncies en les dues direccions de la banda escollida.

El paràmetre d'orientació es va calcular a partir de les mesures d'absorbància dels espectres d'infraroig mitjançant la següent expressió:

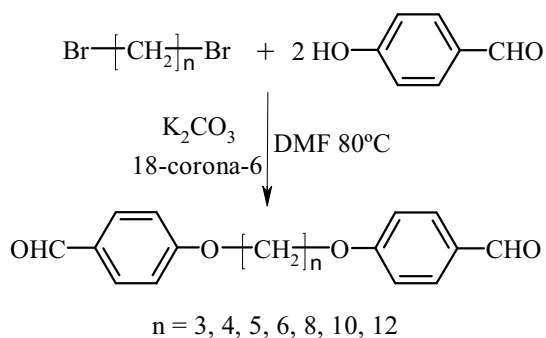
$$\text{Paràmetre d'orientació} = (A_{\text{max}} - A_{90^\circ}) / (A_{\text{max}} + 2A_{90^\circ})$$

6.3. Síntesi dels monòmers

L'obtenció dels diferents productes es va fer a partir dels reactius necessaris i fent ús de la reacció adient en cada pas. Per això s'explica de manera general el procediment que es du a terme i després es donen les dades concretes per cada un dels productes. Així mateix en l'annex estan recollits els espectres de RMN de ^{13}C i ^1H d'alguns dels compostos sintetitzats, com a representatius de les seves famílies de compostos. Només els espectres de RMN de ^{13}C i ^1H de tots els monòmers finals estan exposats en el mateix annex.

6.3.1. Síntesi dels dialdehids

6.3.1.1. Síntesi de dialdehids amb espaiadors alifàtics a partir del 4-hidroxibenzaldehyd



En un matràs de fons rodó de 250 ml i tres boques proveït d'agitació magnètica i entrada d'argó s'afegeixen 1 mmol de α,ω -dibromoalcà, 2.4 mmol de l'aldehyd, 0.1 mmols de 18-corona-6, i 6 mmols de K_2CO_3 en 100 ml de DMF. Es fa passar argó durant 5 minuts i la barreja de reacció s'escalfa fins a 80°C . La reacció es controla per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 9:1 v/v. Després de 5 hores la barreja de reacció s'addiciona sobre aigua/gel per fer precipitar el producte. Es filtra el sòlid obtingut i es dissol en diclorometà, es renta diverses vegades amb una solució al 8% de KOH en un embut d'extracció. La fase orgànica s'asseca amb MgSO_4 anhidre, es filtra i es rotavapora el

dissolvent, per obtenir-se un sòlid suficientment pur per poder utilitzar-lo directament en el pas següent de la síntesi.

1,3-bis(4-formilfenoxi)propà

RENDIMENT: 76 %

PUNT DE FUSIÓ: 132-134°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 9.88 (s, 2H), 7.83 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.26 (t, 4H), 2.35 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 190.74 (d), 163.67 (s), 131.94 (d), 129.94 (s), 114.65 (d), 64.41 (t), 28.84 (t).

1,4-bis(4-formilfenoxi)butà

RENDIMENT: 87 %

PUNT DE FUSIÓ: 108-110°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 9.88 (s, 2H), 7.82 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.14 (t, 4H), 2.04 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 190.70 (d), 163.87 (s), 131.90 (d), 129.79 (s), 114.60 (d), 67.64 (t), 25.66 (t).

1,5-bis(4-formilfenoxi)pentà

RENDIMENT: 89 %

PUNT DE FUSIÓ: 82-84°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 9.88 (s, 2H), 7.83 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.09 (t, 4H), 1.93 (t, 4H), 1.71 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 190.79 (d), 164.01 (s), 131.96 (d), 129.75 (s), 114.64 (d), 67.99 (t), 28.72 (t), 22.60 (t).

1,6-bis(4-formilfenoxi)hexà

RENDIMENT: 94%

PUNT DE FUSIÓ: 104-106°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 9.90 (s, 2H), 7.85 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.07 (t, 4H), 1.87 (t, 4H), 1.56 (t, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 190.99 (d), 164.19 (s), 132.03 (d), 129.75 (s), 114.68 (d), 68.06 (t), 28.80 (t), 25.60 (t).

1,8-bis(4-formilfenoxi)octà

RENDIMENT: 95 %

PUNT DE FUSIÓ: 80-81°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 9.90 (s, 2H), 7.83 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.04 (t, 4H), 1.83 (t, 4H), (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 190.95 (d), 164.28 (s), 132.02 (d), 129.75 (s), 114.71 (d), 68.23 (t), 29.06 (t), 28.86 (t), 25.73 (t).

(Veure **Figura 1** de l'annex)

1,10-bis(4-formilfenoxi)decà

RENDIMENT: 90 %

PUNT DE FUSIÓ: 108-110°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 9.88 (s, 2H), 7.83 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.04 (t, 4H), 1.82 (t, 4H), 1.47 (t, 4H) 1.34 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 190.79 (d), 164.17 (s), 131.94 (d), 129.67 (s), 114.67 (d), 68.33 (t), 29.40 (t), 29.26 (t), 28.99 (t), 25.90 (t).

1,12-bis(4-formilfenoxi)dodecà

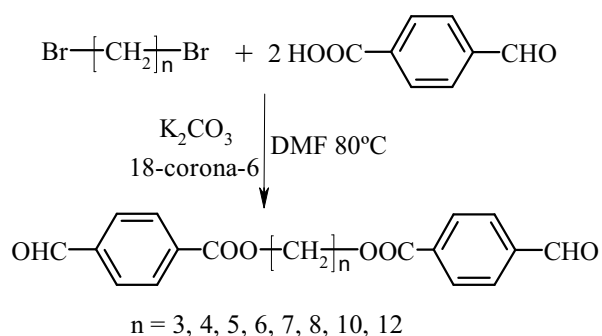
RENDIMENT: 92 %

PUNT DE FUSIÓ: 78-80°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 9.90 (s, 2H), 7.84 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.06 (t, 4H), 1.89 (t, 4H), 1.45 (t, 4H), 1.35 (m, 12H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 190.94 (d), 164.27 (s), 132.02 (d), 129.75 (s), 114.69 (d), 68.17 (t), 29.42 (t), 29.30 (t), 29.08 (t), 28.60 (t), 25.63 (t).

6.3.1.2. Síntesi de dialdehids amb espaiadors alifàtics a partir de l'àcid 4-formilbenzoic



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.1.1.

1,3-bis(4-formilbenzoiloxi)propà

RENDIMENT: 72 %

PUNT DE FUSIÓ: 123-127°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 10.11 (s, 2H), 8.19 (d, 4H), 7.95 (d, 4H), 4.56 (t, 4H), 2.32 (t, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 191.55 (d), 165.40 (s), 139.18 (s), 134.83 (s), 130.15 (d), 129.48 (d), 62.19 (t), 28.04 (t).

1,4-bis(4-formilbenzoiloxi)butà

RENDIMENT: 76 %

PUNT DE FUSIÓ: 103-107°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 10.11 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 4.47 (t, 4H), 2.00 (t, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 191.59 (d), 165.44 (s), 139.07 (s), 135.02 (s), 130.09 (d), 129.48 (d), 64.94 (t), 25.36 (t).

1,5-bis(4-formilbenzoiloxi)pentà

RENDIMENT: 77 %

PUNT DE FUSIÓ: 93-96°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 10.11 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.95 (d, 4H), 4.41 (t, 4H), 1.91 (t, 4H), 1.66 (t, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 191.73 (d), 165.65 (s), 139.21 (s), 135.31 (s), 130.22 (d), 129.60 (d), 65.34 (t), 28.37 (t), 22.66 (t).

1,6-bis(4-formilbenzoiloxi)hexà

RENDIMENT: 93 %

PUNT DE FUSIÓ: 83-86°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 10.11 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 4.38 (t, 4H), 1.85 (t, 4H), 1.56 (t, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 191.83 (d), 165.71 (s), 139.16 (s), 135.38 (s), 130.18 (d), 129.57 (d), 65.40 (t), 28.43 (t), 25.60 (t).

(Veure **Figura 2** de l'annex)

1,7-bis(4-formilbenzoiloxi)heptà

RENDIMENT: 70 %

PUNT DE FUSIÓ: 80-83°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 10.11 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.95 (d, 4H), 4.37 (t, 4H), 1.82 (t, 4H), 1.49 (m, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 191.64 (d), 165.56 (s), 139.02 (s), 135.32 (s), 130.08 (d), 129.46 (d), 65.55 (t), 28.86 (t), 28.52 (t), 25.86 (t).

1,8-bis(4-formilbenzoiloxi)octà

RENDIMENT: 93 %

PUNT DE FUSIÓ: 86-91°C

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 10.11 (s, 2H), 8.21 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 4.37 (t, 4H), 1.79 (t, 4H), 1.44 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 192.24 (d), 166.09 (s), 139.48 (s), 135.80 (s), 130.54 (d), 129.92 (d), 65.95 (t), 29.36 (t), 28.81 (t), 26.14 (t).

1,10-bis(4-formilbenzoiloxi)decà

RENDIMENT: 80 %

PUNT DE FUSIÓ: 80-82°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.11 (s, 2H), 8.20 (d, 4H), 7.95 (d, 4H), 4.35 (t, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.42 (m, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 191.61 (d), 165.50 (s), 138.92 (s), 135.30 (s), 130.01 (d), 129.38 (d), 65.61 (t), 29.30 (t), 29.10 (t), 28.49 (t), 25.85 (t).

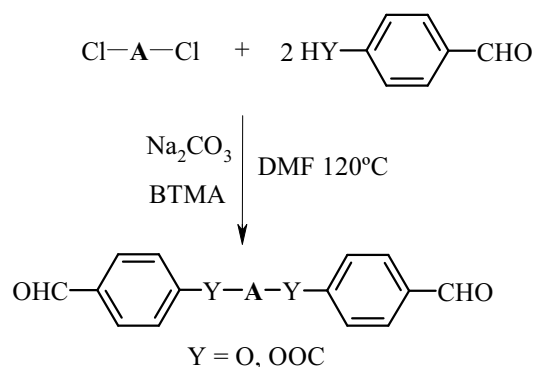
1,12-bis(4-formilbenzoiloxi)dodecà

RENDIMENT: 78 %

PUNT DE FUSIÓ: 80-82°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.11 (s, 2H), 8.21 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 4.37 (t, 4H), 1.80 (t, 4H), 1.40 (m, 4H), 1.30 (m, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 192.14 (d), 165.99 (s), 139.18 (s), 135.80 (s), 130.46 (d), 129.63 (d), 65.53 (t), 29.30 (t), 28.85 (t), 25.73 (t).

6.3.1.3. Síntesi dels dialdehids amb espaiadors d'oxid d'etilè

En un matràs de fons rodó de 250 ml i tres boques proveït d'agitació magnètica, entrada i sortida d'argó s'afegeixen 1 mmol del corresponent diclorur, 2.4 mmol de l'aldehid, 0.05 mmols de clorur de benziltrimetilamoni (BTMA), i 6 mmols de Na₂CO₃ en 50 ml de DMF. Es fa passar argó durant 5 minuts i la barreja s'escalfa fins a 120°C. La reacció es controla per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 9:1 v/v. Després de 8 hores la barreja

de reacció s'addiciona sobre aigua/gel per fer precipitar el producte. Es filtra i es dissol en diclorometà i s'extreu diverses vegades amb una solució al 10% de NaOH. La fase orgànica s'asseca amb MgSO₄ anhidre, es filtra i es rotavapora el dissolvent, per obtenir-se un sòlid suficientment pur per ser utilitzat en el pas següent de la síntesi.

bis[2-(4-formilfenoxi)etil]èter

RENDIMENT: 79 %

PUNT DE FUSIÓ: 142-144°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.08 (s, 2H), 8.14 (d, 4H), 7.91 (d, 4H), 4.53 (t, 4H), 3.88 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 190.76 (d), 163.63 (s), 131.90 (d), 130.02 (s), 114.77 (d), 69.66 (t), 67.65 (t).

(Veure **Figura 3** de l'annex)

1,2-bis[2-(4-formilfenoxi)etoxi]età

RENDIMENT: 78 %

PUNT DE FUSIÓ: 71-73°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 9.91 (s, 2H), 7.82 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.22 (t, 4H), 3.90 (t, 4H), 3.73 (s, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 190.73 (d), 163.68 (s), 131.84 (d), 129.91 (s), 114.74 (d), 70.80 (t), 69.41 (t), 67.60 (t).

bis[2-(4-formilbenzoiloxi)etil]èter

RENDIMENT: 75 %

PUNT DE FUSIÓ: 66-69°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.09 (s, 2H), 8.15 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 4.53 (t, 4H), 3.89 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 191.57 (d), 165.42 (s), 139.14 (s), 134.84 (s), 130.20 (d), 129.43 (d), 68.97 (t), 64.37 (t).

1,2-bis[2-(4-formibenzoiloxi)etoxi]età

RENDIMENT: 83 %

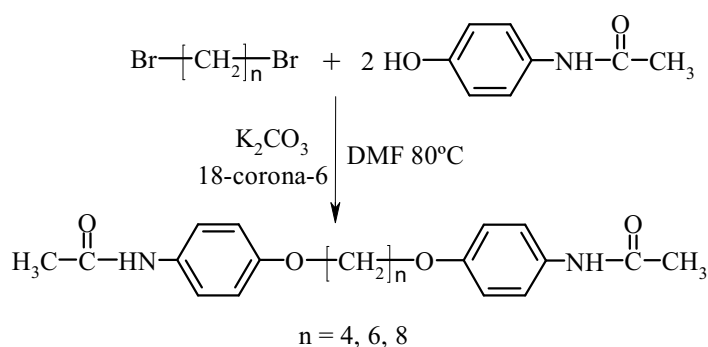
PUNT DE FUSIÓ: 78-80°C

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 10.09 (s, 2H), 8.18 (d, 4H), 7.93 (d, 4H), 4.51 (t, 4H), 3.87 (t, 4H), 3.74 (s, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 191.62 (d), 165.44 (s), 139.09 (s), 134.90 (s), 130.21 (d), 129.44 (d), 70.65 (t), 69.07 (t), 64.52 (t).

(Veure **Figura 4** de l'annex)**6.3.2. Síntesi de les diamines****6.3.2.1. Síntesi de les diamines amb agrupacions èter centrals**

L'obtenció de les diamines amb agrupacions èter centrals s'ha realitzat en dues etapes. Així, en la primera etapa es va partir de la N-acetil-(4-hidroxil)anilina per tal de protegir el grup amina. Posteriorment, aquest grup amida es va hidrolitzar per tal d'obtenir les diamines.

6.3.2.1.1. Síntesi de les diacetamides

En un matràs de fons rodó de 250 ml i tres boques proveït d'agitació magnètica, entrada i sortida d'argó s'afegeixen 1 mmol del α,ω-dibromoalca, 2.4 mmol del fenol, 0.1 mmols de 18-corona-6 i 6 mmols de K₂CO₃ en 100 ml de DMF. Es fa passar argó durant 5 minuts i la barreja s'escalfa fins a 80°C. La reacció es controla per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. Després de 5 hores la barreja de reacció s'addiciona sobre aigua/gel per

fer precipitar el producte. Es filtra i es renta diverses vegades amb aigua. El sòlid que s'obté és suficientment pur per ser utilitzat en la següent etapa de la síntesi.

1,4-bis(4-acetamidofenoxi)butà

RENDIMENT: 86%

PUNT DE FUSIÓ: 232-235°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.81 (s, 2H), 7.47 (d, 4H), 6.86 (d, 4H), 3.96 (m, 4H), 2.00 (m, 6H), 1.82 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 167.73 (s), 154.37 (s), 132.53 (s), 120.49 (d), 114.38 (d), 67.21 (t), 25.50 (t), 23.84 (q).

1,6-bis(4-acetamidofenoxi)hexà

RENDIMENT: 95%

PUNT DE FUSIÓ: 202-203°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.76 (s, 2H), 7.45 (d, 4H), 6.83 (d, 4H), 3.88 (t, 4H), 1.99 (m, 6H), 1.69 (m, 4H), 1.73 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 167.66 (s), 154.41 (s), 132.43 (s), 120.47 (d), 114.33 (d), 67.44 (t), 28.71 (t), 25.34 (t), 23.79 (q).

(Veure **Figura 5** de l'annex)

1,8-bis(4-acetamidofenoxi)octà

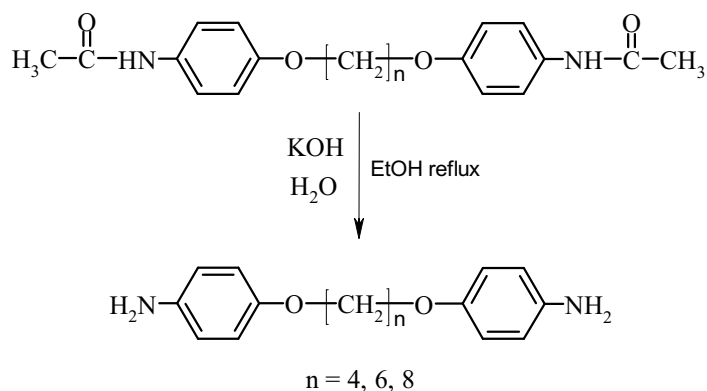
RENDIMENT: 96%

PUNT DE FUSIÓ: 185-187°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.81 (s, 2H), 7.46 (d, 4H), 6.83 (d, 4H), 3.88 (t, 4H), 1.99 (m, 6H), 1.67 (t, 4H), 1.34 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 167.68 (s), 154.40 (s), 132.44 (s), 120.46 (d), 114.23 (d), 67.46 (t), 28.75 (t), 28.71 (t), 25.49 (t), 23.79 (q).

6.3.2.1.2. Síntesi de les diamines per hidròlisi de les diamides



En un matràs de tres boques de fons rodó de 250 ml proveït d'agitació magnètica s'escalfa a reflux 1 mmol de la corresponent diacetamida en una barreja de 12 ml de KOH 10 M en 25 ml d'etanol. La reacció es segueix per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. La reacció es dona per acabada al cap de 6 hores. Es deix refredar, el producte cristal·litza en el medi de reacció i es filtren els cristalls grocs formats, rentant-los diverses vegades amb etanol fred i després amb èter. El producte obtingut és suficientment pur per continuar amb la síntesi.

1,4-bis(4-aminofenoxi)butà

RENDIMENT: 93 %

PUNT DE FUSIÓ: 138-141°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 6.64 (d, 4H), 6.49 (d, 4H), 4.57 (s, 4H), 3.84 (m, 4H), 1.76 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 149.93 (s), 142.34 (s), 115.36 (d), 114.92 (d), 67.65 (t), 25.69 (t).

(Veure **Figura 6** de l'annex)

1,6-bis(4-aminofenoxi)hexà

RENDIMENT: 97 %

PUNT DE FUSIÓ: 143-145°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$): 6.61 (d, 4H), 6.48 (d, 4H), 4.55 (s, 4H), 3.79 (t, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.41 (m, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$): 149.98 (s), 142.25 (s), 115.32 (d), 114.92 (d), 67.83 (t), 28.89 (t), 25.40 (t).

1,8-bis(4-aminofenoxi)octà

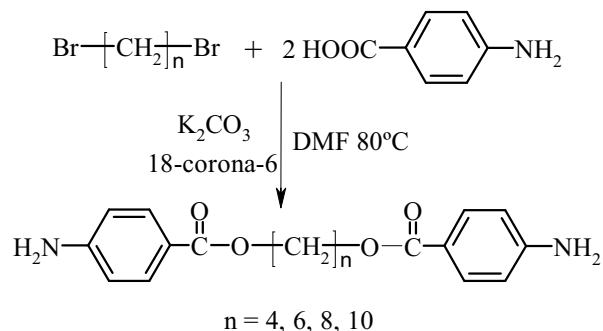
RENDIMENT: 97 %

PUNT DE FUSIÓ: 130-132°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$): 6.62 (d, 4H), 6.48 (d, 4H), 4.57 (s, 4H), 3.78 (t, 4H), 1.62 (t, 4H), 1.32 (m, 8H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$): 149.99 (s), 142.27 (s), 115.29 (d), 114.92 (d), 67.85 (t), 28.93 (t), 28.82 (t), 25.57 (t).

6.3.2.2. Síntesi de les diamines amb agrupacions ester centrals



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.2.1.1.

1,4-bis(4-aminobenzoiloxi)butà

RENDIMENT: 98 %

PUNT DE FUSIÓ: 204-207°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$): 7.64 (d, 4H), 6.55 (d, 4H), 5.99 (s, 4H), 4.20 (t, 4H), 1.77 (t, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.91 (s), 153.52 (s), 131.10 (d), 115.89 (s), 112.65 (d), 63.24 (t), 25.26 (t).

1,6-bis(4-aminobenzoiloxi)hexà

RENDIMENT: 98 %

PUNT DE FUSIÓ: 158-160°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 7.63 (d, 4H), 6.55 (d, 4H), 5.94 (s, 4H), 4.14 (t, 4H), 1.65 (t, 4H), 1.41 (t, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.90 (s), 153.42 (s), 131.02 (d), 116.03 (s), 112.64 (d), 63.43 (t), 28.30 (t), 25.28 (t).

(Veure **Figura 7** de l'annex)

1,8-bis(4-aminobenzoiloxi)octà

RENDIMENT: 98 %

PUNT DE FUSIÓ: 183-185°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 7.62 (d, 4H), 6.54 (d, 4H), 5.96 (s, 4H), 4.12 (t, 4H), 1.63 (t, 4H), 1.31 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.91 (s), 153.45 (s), 131.01 (d), 115.97 (s), 112.62 (d), 63.48 (t), 28.63 (t), 28.35 (t), 25.51 (t).

1,10-bis(4-aminobenzoiloxi)deca

RENDIMENT: 94%

PUNT DE FUSIÓ: 156-158°C

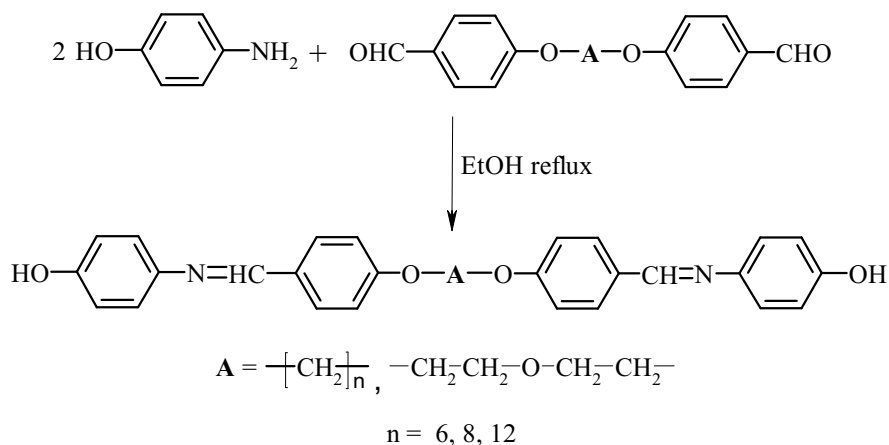
RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 7.61 (d, 4H), 6.54 (d, 4H), 5.95 (s, 4H), 4.11 (t, 4H), 1.62 (t, 4H), 1.29 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.90 (s), 153.44 (s), 131.01 (d), 115.96 (s), 112.61 (d), 63.50 (t), 28.88 (t), 28.68 (t), 28.35 (t), 25.55 (t).

6.3.3. Preparació dels compostos diimínics

6.3.3.1. Síntesi dels diimino-difenols a partir dels dialdehids

6.3.3.1.1. Síntesi dels diimino-difenols amb agrupacions èter



En un matràs de tres boques de fons rodó de 250 ml proveït d'agitació magnètica s'escalfa a reflux 1 mmol del corresponent dialdehid amb 2.4 mmols de 4-aminofenol en 100 ml d'etanol. La reacció es segueix per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. La reacció es dóna per acabada al cap de 5 hores. Es deixa refredar, es filtra el precipitat blanc obtingut i es renta aquest diverses vegades amb metanol i després amb èter. El producte obtingut es fa servir per continuar amb la síntesi sense recristal·litzar.

1,6-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]fenoxi}hexà

RENDIMENT: 74 %

PUNT DE FUSIÓ: 236-239°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 9.13 (s, 2H), 8.47 (s, 2H), 7.78 (d, 4H), 7.10 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 6.79 (d, 4H), 4.06 (t, 4H), 1.77 (m, 4H), 1.49 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 160.90 (s), 156.23 (d), 155.74 (s), 143.10 (s), 129.69 (d), 129.28 (s), 121.85 (d), 115.55 (d), 114.58 (d), 67.54 (t), 28.17 (t), 24.80 (t).

(Veure **Figura 8** de l'annex)

1,8-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]fenoxi}octà

RENDIMENT: 86 %

PUNT DE FUSIÓ: 198-200°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 9.10 (s, 2H), 8.44 (s, 2H), 7.78 (d, 4H), 7.12 (d, 4H), 7.03 (d, 4H), 6.82 (d, 4H), 4.03 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.46 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 160.80 (s), 156.03 (d), 155.58 (s), 143.06 (s), 129.50 (d), 129.23 (s), 121.61 (d), 115.43 (d), 114.48 (d), 67.56 (t), 28.09 (t), 28.01 (t), 24.79 (t).

1,12-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]fenoxi}dodecà

RENDIMENT: 83 %

PUNT DE FUSIÓ: 199-200°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 9.12 (s, 2H), 8.48 (s, 2H), 7.82 (d, 4H), 7.11 (d, 4H), 7.02 (d, 4H), 6.81 (d, 4H), 4.04 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.43 (t, 4H), 1.30 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 160.88 (s), 156.20 (d), 155.72 (s), 143.09 (s), 129.65 (d), 129.25 (s), 121.81 (d), 115.53 (d), 114.56 (d), 67.61 (t), 28.24 (t), 28.01 (t), 25.03 (t).

bis(2-{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]fenoxi}etil)èter

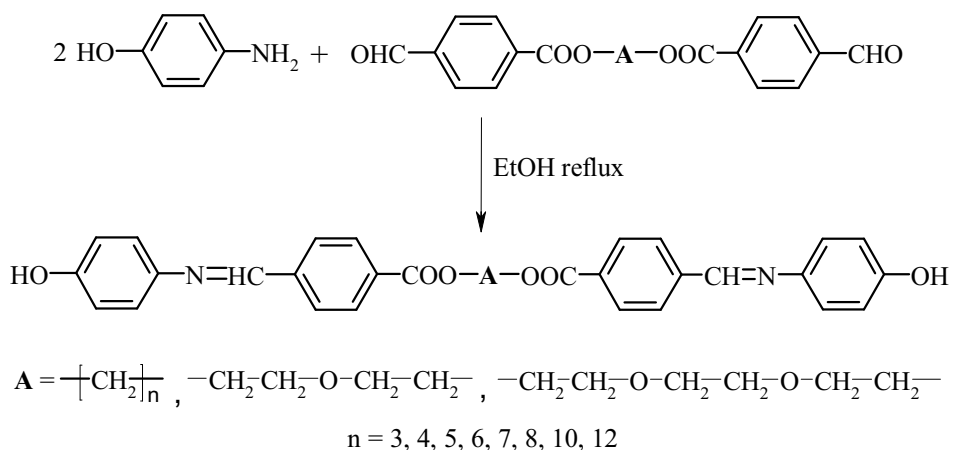
RENDIMENT: 81 %

PUNT DE FUSIÓ: 193-195°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.44 (s, 2H), 8.49 (s, 2H), 7.80 (d, 4H), 7.13 (d, 4H), 7.03 (d, 4H), 6.77 (d, 4H), 4.17 (m, 4H), 3.83 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 160.64 (s), 156.57 (d), 155.88 (s), 142.97 (s), 129.96 (d), 129.42 (s), 122.27 (d), 115.65 (d), 114.68 (d), 68.97 (t), 67.35 (t).

6.3.3.1.2. Síntesi dels diimino-difenols amb agrupacions ester



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.3.1.1.

1,3-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}propà

RENDIMENT: 70 %

PUNT DE FUSIÓ: 145-147°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.64 (s, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.23 (d, 4H), 6.78 (d, 4H), 4.67 (m, 4H), 2.21 (m, 2H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.42 (s), 156.89 (s), 155.85 (d), 142.03 (s), 140.55 (s), 131.16 (s), 129.62 (d), 128.31 (d), 122.92 (d), 115.80 (d), 62.35 (t), 27.71 (t).

1,4-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}butà

RENDIMENT: 95 %

PUNT DE FUSIÓ: 250-251°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 30°C, δ(ppm)): 9.62 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.25 (d, 4H), 6.80 (d, 4H), 4.36 (m, 4H), 1.88 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 30°C, δ(ppm)): 165.41 (s), 156.92 (s), 155.84 (d), 142.03 (s), 140.53 (s), 131.26 (s), 129.58 (d), 128.35 (d), 122.93 (d), 115.81 (d), 64.60 (t), 25.00 (t).

1,5-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}pentà

RENDIMENT: 79 %

PUNT DE FUSIÓ: 138-140°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.65 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.23 (d, 4H), 6.79 (d, 4H), 4.29 (m, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.57 (m, 2H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.41 (s), 156.90 (s), 155.79 (d), 141.98 (s), 140.50 (s), 131.29 (s), 129.52 (d), 128.35 (d), 122.91 (d), 115.79 (d), 64.65 (t), 27.73 (t), 22.02 (t).

1,6-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}hexà

RENDIMENT: 77 %

PUNT DE FUSIÓ: 208-211°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 30°C, δ(ppm)): 9.66 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.26 (d, 4H), 6.82 (d, 4H), 4.27 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.46 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 30°C, δ(ppm)): 165.67 (s), 157.15 (s), 156.05 (d), 142.23 (s), 140.69 (s), 131.51 (s), 129.71 (d), 128.53 (d), 123.10 (d), 115.96 (d), 64.92 (t), 28.09 (t), 25.23 (t).

1,7-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}heptà

RENDIMENT: 75 %

PUNT DE FUSIÓ: 168-171°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.63 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.24 (d, 4H), 6.80 (d, 4H), 4.26 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.40 (m, 6H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.39 (s), 156.91 (s), 155.78 (d), 141.98 (s), 140.48 (s), 131.31 (s), 129.50 (d), 128.33 (d), 122.88 (d), 115.78 (d), 64.86 (t), 28.28 (t), 28.06 (t), 25.34 (t).

(Veure **Figura 9** de l'annex)

1,8-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}octà

RENDIMENT: 79 %

PUNT DE FUSIÓ: 202-204°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.66 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.26 (d, 4H), 6.82 (d, 4H), 4.26 (t, 4H), 1.69 (t, 4H), 1.34 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.65 (s), 157.14 (s), 156.05 (d), 142.22 (s), 140.70 (s), 131.51 (s), 129.70 (d), 128.53 (d), 123.08 (d), 115.95 (d), 64.97 (t), 28.59 (t), 28.12 (t), 25.42 (t).

1,10-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}deca

RENDIMENT: 80 %

PUNT DE FUSIÓ: 185-188°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.62 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.01 (m, 8H), 7.25 (d, 4H), 6.80 (d, 4H), 4.26 (t, 4H), 1.69 (t, 4H), 1.36 (m, 4H), 1.27 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.40 (s), 156.90 (s), 155.51 (d), 142.01 (s), 140.51 (s), 131.33 (s), 129.52 (d), 128.35 (d), 122.89 (d), 115.77 (d), 64.91 (t), 28.85 (t), 28.64 (t), 28.13 (t), 25.46 (t).

1,12-bis{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}dodeca

RENDIMENT: 70 %

PUNT DE FUSIÓ: 169-172°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 9.66 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.00 (m, 8H), 7.26 (d, 4H), 6.81 (d, 4H), 4.27 (t, 4H), 1.79 (t, 4H), 1.40 (m, 4H), 1.30 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 165.72 (s), 157.15 (s), 156.05 (d), 142.23 (s), 140.69 (s), 131.51 (s), 129.70 (d), 128.53 (d), 123.09 (d), 115.96 (d), 64.96 (t), 28.82 (t), 28.63 (t), 28.54 (t), 28.22 (t), 25.53 (t).

bis(2-{4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}etil)èter

RENDIMENT: 74 %

PUNT DE FUSIÓ: 188-189°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 9.65 (s, 2H), 8.65 (s, 2H), 7.99 (d, 4H), 7.92 (d, 4H), 7.21 (d, 4H), 6.78 (d, 4H), 4.44 (t, 4H), 3.84 (t, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 165.35 (s), 156.91 (s), 155.75 (d), 141.97 (s), 140.54 (s), 131.07 (s), 129.56 (d), 128.32 (d), 122.93 (d), 115.79 (d), 68.17 (t), 64.03 (t).

1,2-bis({4-[(4-hidroxifenilimino)metil]benzoiloxi}etoxi)età

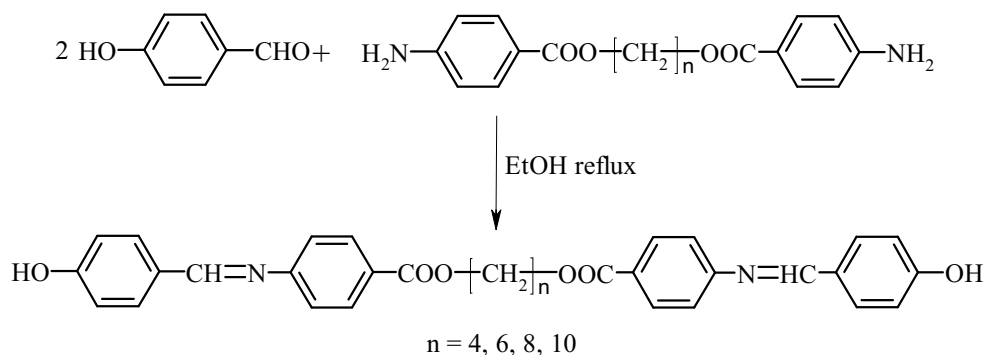
RENDIMENT: 89 %

PUNT DE FUSIÓ: 180-182°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 9.64 (s, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.00 (d, 4H), 7.97 (d, 4H), 7.22 (d, 4H), 6.79 (d, 4H), 4.38 (t, 4H), 3.75 (t, 4H), 3.61 (s, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 165.36 (s), 156.90 (s), 155.79 (d), 142.01 (s), 140.56 (s), 131.11 (s), 129.59 (d), 128.34 (d), 122.91 (d), 115.80 (d), 69.91 (t), 68.34 (t), 64.25 (t).

6.3.3.2. Síntesi dels diimino-difenols, a partir de les diamines



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.3.1.1.

El rendiment d'aquesta etapa de la síntesi dels difenols no s'ha pogut calcular degut a que el producte de la reacció era impur i es va fer servir sense purificar en la següent etapa de la síntesi.

1-4-bis{4-[(4-hidroxibenziliden)amino]benzoiloxi}butà

PUNT DE FUSIÓ: 251-254°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 10.28 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.78 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.88 (d, 4H), 4.33 (m, 4H), 1.87 (m, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, δ (ppm)): 165.51 (s), 161.74 (d), 161.20 (s), 156.33 (s), 131.14 (d), 130.45 (d), 127.10 (s), 126.31 (s), 121.11 (d), 115.75 (d), 64.23 (t), 25.07 (t).

1-6-bis{4-[(4-hidroxibenziliden)amino]benzoiloxi}hexà

PUNT DE FUSIÓ: 229-235°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C, δ (ppm)): 10.25 (s, 2H), 8.43 (s, 2H), 7.94 (d, 4H), 7.77 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 6.88 (d, 4H), 4.25 (t, 4H), 1.72 (t, 4H), 1.46 (t, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, δ (ppm)): 165.45 (s), 161.53 (d), 161.13 (s), 156.21 (s), 131.03 (d), 130.31 (d), 127.06 (s), 126.35 (s), 120.98 (d), 115.68 (d), 64.39 (t), 28.07 (t), 25.19 (t).

(Veure **Figura 10** de l'annex)

1-8-bis{4-[(4-hidroxibenziliden)amino]benzoiloxi}octà

PUNT DE FUSIÓ: 213-220°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C, δ (ppm)): 10.30 (s, 2H), 8.44 (s, 2H), 7.95 (d, 4H), 7.77 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 6.88 (d, 4H), 4.23 (t, 4H), 1.68 (t, 4H), 1.33 (m, 8H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, δ (ppm)): 165.52 (s), 161.72 (d), 161.31 (s), 156.30 (s), 131.14 (d), 130.40 (d), 127.04 (s), 126.37 (s), 121.13 (d), 115.77 (d), 64.53 (t), 28.64 (t), 28.13 (t), 25.53 (t).

1-10-bis{4-[(4-hidroxibenziliden)amino]benzoiloxi}decà

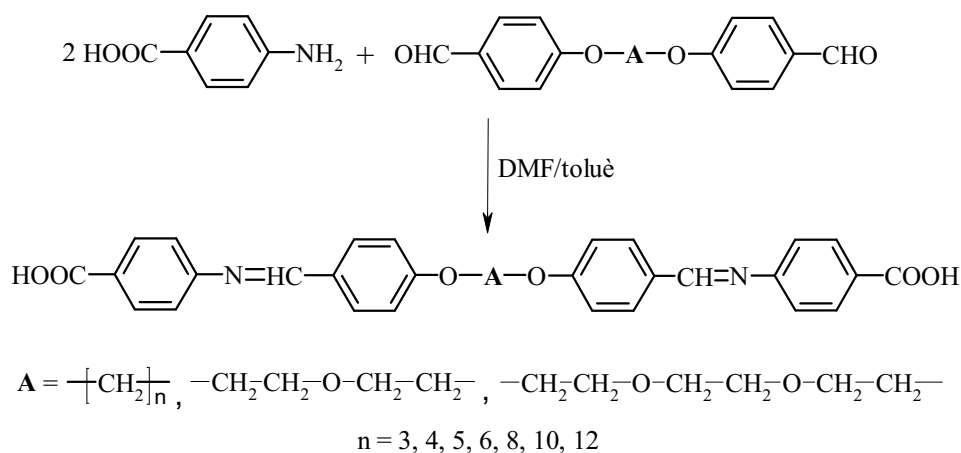
PUNT DE FUSIÓ: 185-190°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C, δ (ppm)): 10.28 (s, 2H), 8.43 (s, 2H), 7.93 (d, 4H), 7.77 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 6.87 (d, 4H), 4.16 (t, 4H), 1.65 (t, 4H), 1.29 (m, 12H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, δ (ppm)): 165.53 (s), 161.73 (d), 161.20 (s), 156.31 (s), 131.17 (d), 130.43 (d), 127.15 (s), 126.41 (s), 121.15 (d), 115.77 (d), 64.56 (t), 28.89 (t), 28.68 (t), 28.21 (t), 25.53 (t).

6.3.3.3. Síntesi dels diimino-diàcids

6.3.3.3.1. Síntesi dels diimino-diàcids amb agrupacions èter



En un matràs de tres boques equipat amb un separador Dean-Stark es posen a reflux 1 mmol del corresponent dialdehid i 2.4 mmols d'àcid 4-aminobenzoic en una barreja de 25 ml de DMF i 75 ml de toluè. L'evolució de la reacció es segueix per CCF emprant com a eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. Al cap de tres dies es dona per acabada la reacció, es rotavapora el toluè i s'afegeix la suspensió sobre metanol. Es filtra el precipitat que es forma, es renta amb metanol i després amb èter. El producte obtingut s'utilitza en l'etapa sintètica següent sense recristal·litzar.

1,3-bis[4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi]propà

RENDIMENT: 96 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 324 N 341 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 11.96 (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.97 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.10 (d, 4H), 4.27 (t, 4H), 2.24 (t, 2H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.38 (s), 161.18 (s), 160.41 (d), 155.31 (s), 130.22 (d), 129.98 (d), 128.55 (s), 127.37 (s), 120.18 (d), 114.59 (d), 64.68 (t), 28.16 (t).

1,4-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}butà

RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K₁ 228 K₂ 334 N 338 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.10 (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.07 (d, 4H), 4.18 (m, 4H), 1.94 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.40 (s), 161.33 (s), 160.48 (d), 155.33 (s), 130.23 (d), 129.98 (d), 128.41 (s), 127.41 (s), 120.21 (d), 114.57 (d), 67.34 (t), 24.92 (t).

1,5-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}pentà

RENDIMENT: 93 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K₁ 256 K₂ 345 N 350 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.18 (s, 2H), 8.48 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.86 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 7.02 (d, 4H), 4.07 (m, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.57 (m, 2H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.54 (s), 161.35 (s), 160.51 (d), 155.35 (s), 131.27 (d), 130.38 (d), 129.86 (s), 128.48 (s), 120.32 (d), 114.65 (d), 67.65 (t), 27.72 (t), 22.02 (t).

1,6-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}hexà

RENDIMENT: 81 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K₁ 256 K₂ 294 N 311 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.15 (s, 2H), 8.50 (s, 2H), 7.97 (d, 4H), 7.86 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.02 (d, 4H), 4.07 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.51 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.64 (s), 161.65 (s), 160.61 (d), 155.55 (s), 131.26 (d), 130.38 (d), 130.15 (s), 128.48 (s), 120.33 (d), 114.66 (d), 67.61 (t), 28.04 (t), 24.66 (t).

1,8-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}octà

RENDIMENT: 90 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 285 N 310 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.20 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 8.00 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 7.27 (d, 4H), 7.12 (d, 4H), 4.07 (t, 4H), 1.78 (t, 4H), 1.41 (m, 8H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.64 (s), 161.66 (s), 160.65 (d), 155.56 (s), 130.38 (d), 130.15 (d), 128.47 (s), 127.53 (s), 120.35 (d), 114.64 (d), 67.68 (t), 28.07 (t), 28.04 (t), 24.81 (t).

1,10-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}deca

RENDIMENT: 94 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 308 N 321 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.18 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.86 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.03 (d, 4H), 4.08 (t, 4H), 1.76 (t, 4H), 1.38 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.64 (s), 161.65 (s), 160.61 (d), 155.55 (s), 130.16 (d), 129.99 (d), 128.22 (s), 127.62 (s), 120.25 (d), 114.56 (d), 67.59 (t), 28.22 (t), 28.14 (t), 28.04 (t), 24.81 (t).

1,12-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}dodeca

RENDIMENT: 92 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 298 N 306 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.24 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 7.95 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 7.02 (d, 4H), 4.07 (m, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.42 (m, 4H), 1.30 (m, 12H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.31 (s), 161.37 (s), 160.34 (d), 155.27 (s), 130.12 (d), 129.99 (d), 128.25 (s), 128.61 (s), 120.09 (d), 114.45 (d), 67.58 (t), 28.42 (t), 28.23 (t), 28.04 (t), 24.82 (t).

bis(2-{4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi}etil)èter

RENDIMENT: 95 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 293 N 312 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.83 (s, 2H), 8.53 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 7.10 (d, 4H), 4.21 (t, 4H), 3.85 (t, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 167.11 (s), 161.62 (s), 161.50 (d), 155.80 (s), 130.87 (d), 130.63 (d), 128.69 (s), 127.55 (s), 121.03 (d), 114.98 (d), 68.97 (t), 67.69 (t).

(Veure **Figura 11** de l'annex)

1,2-bis(4-[(4-carboxifenilimino)metil]fenoxi)età

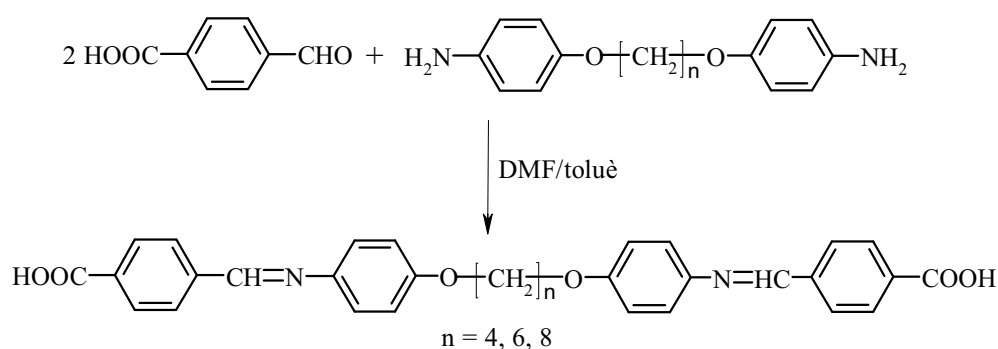
RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^\circ\text{C}$): K_1 207 K_2 285 S_A 302 I

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 12.67 (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.96 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 7.07 (d, 4H), 4.77 (t, 4H), 3.78 (t, 4H), 3.63 (s, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 167.00 (s), 161.47 (s), 161.28 (d), 155.68 (s), 130.76 (d), 130.52 (d), 128.62 (s), 127.54 (s), 120.88 (d), 114.77 (d), 69.94 (t), 68.80 (t), 67.41 (t).

6.3.3.2. Síntesi dels diimino-diàcids a partir de les diamines



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.3.1.

1-4-bis{4-[(4-carboxibenziliden)amino]fenoxi}butà

RENDIMENT: 90 %

PUNT DE FUSIÓ: $342-344^\circ\text{C}$

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 12.30 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.01 (m, 8H), 7.31 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.10 (m, 4H), 1.92 (m, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 166.23 (s), 157.36 (s), 156.53 (d), 143.50 (s), 139.58 (s), 132.45 (s), 129.01 (s), 127.69 (d), 121.91 (d), 114.90 (d), 67.41 (t), 25.05 (t).

1-6-bis{4-[(4-carboxibenziliden)amino]fenoxi}hexà

RENDIMENT: 96 %

PUNT DE FUSIÓ: 320-322°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 12.00 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 7.99 (m, 8H), 7.29 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 4.03 (t, 4H), 1.78 (t, 4H), 1.53 (m, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 166.22 (s), 157.44 (s), 156.46 (d), 143.42 (s), 139.56 (s), 132.46 (s), 128.99 (s), 127.67 (d), 121.91 (d), 114.87 (d), 67.61 (t), 28.16 (t), 24.70 (t).

1-8-bis{4-[(4-carboxibenziliden)amino]fenoxi}octà

RENDIMENT: 97 %

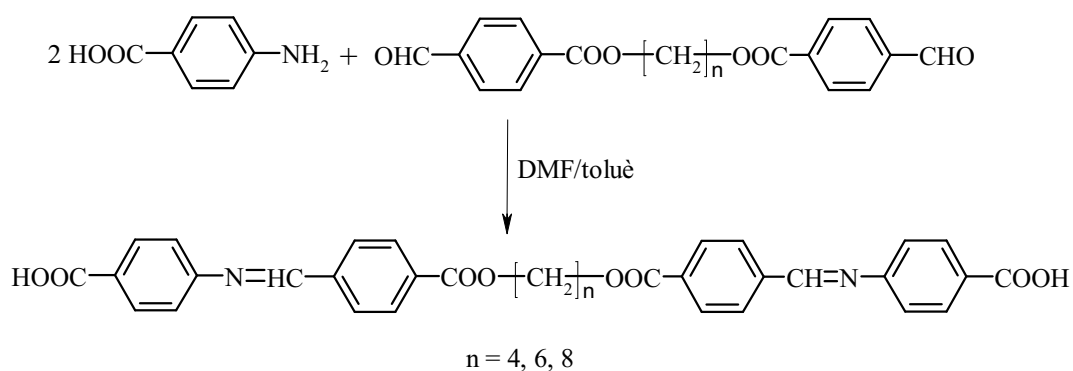
PUNT DE FUSIÓ: 319-321°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 12.30 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.01 (m, 8H), 7.29 (d, 4H), 6.97 (d, 4H), 4.01 (t, 4H), 1.74 (t, 4H), 1.40 (m, 8H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, $\delta(\text{ppm})$): 166.21 (s), 157.44 (s), 156.44 (d), 143.38 (s), 139.55 (s), 132.47 (s), 128.98 (d), 127.66 (d), 121.89 (d), 114.83 (d), 67.66 (t), 28.18 (t), 28.03 (t), 24.84 (t).

(Veure **Figura 12** de l'annex)

6.3.3.3. Síntesi dels diimino-diàcids amb agrupacions ester



Per obtenir aquests compostos es va seguir un procediment similar al descrit en l'apartat 6.3.3.3.1.

1,4-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]benzoiloxi}butà

RENDIMENT: 93 %

PUNT DE FUSIÓ: 337-340°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.86 (s, 2H), 8.72 (s, 2H), 8.06 (m, 8H), 7.97 (d, 4H), 7.33 (d, 4H), 4.38 (m, 4H), 1.91 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.97 (s), 165.27 (s), 161.58 (d), 154.89 (s), 139.58 (s), 132.23 (s), 130.61 (d), 129.81 (d), 129.09 (d), 128.41 (s), 121.13 (d), 64.70 (t), 24.96 (t).

1,6-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]benzoiloxi}hexà

RENDIMENT: 73 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 291 N 319 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.30 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.02-7.98 (m, 12H), 7.29 (d, 4H), 4.32 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.51 (m, 4H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.70 (s), 165.61 (s), 161.02 (d), 154.95 (s), 139.28 (s), 132.36 (s), 130.49 (d), 129.41 (d), 128.89 (d), 128.35 (s), 120.77 (d), 64.77 (t), 27.91 (t), 24.93 (t).

(Veure **Figura 13** de l'annex)

1,8-bis{4-[(4-carboxifenilimino)metil]benzoiloxi}octà

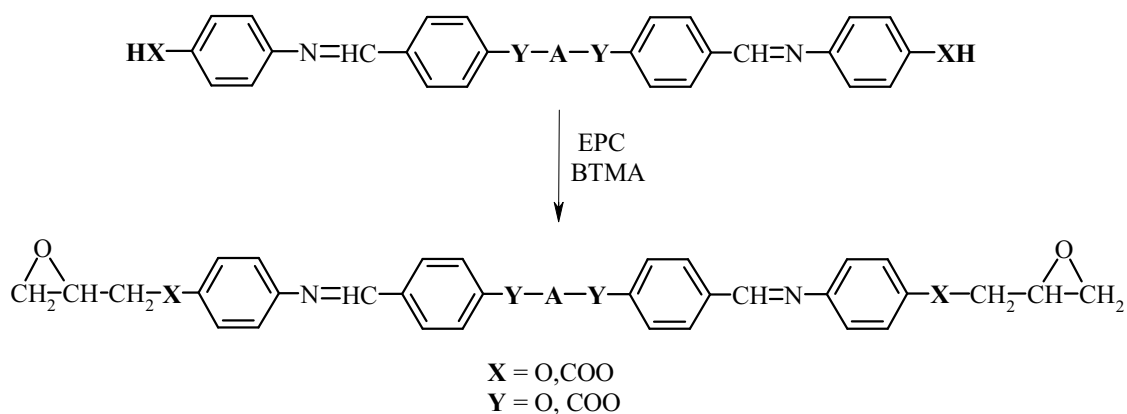
RENDIMENT: 79 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 275 N 304 I

RMN ¹H (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 12.70 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.05-7.97 (m, 12H), 7.33 (d, 4H), 4.27 (t, 4H), 1.71 (t, 4H), 1.36 (m, 8H).

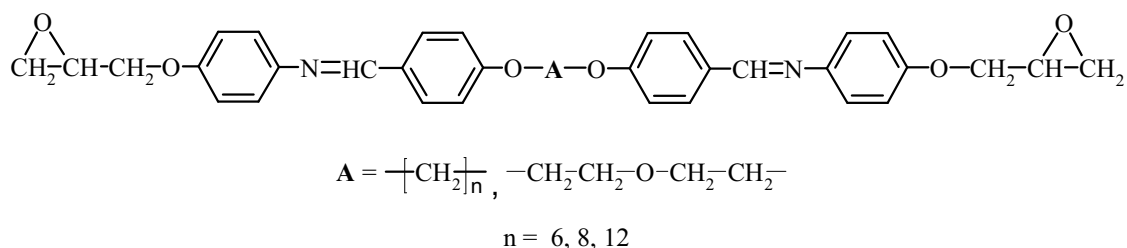
RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100°C, δ(ppm)): 166.56 (s), 165.07 (s), 160.64 (d), 156.00 (s), 139.39 (s), 132.35 (s), 130.14 (d), 129.07 (d), 128.56 (d), 128.38 (s), 120.42 (d), 64.55 (t), 27.70 (t), 27.69 (t), 24.82 (t).

6.3.4. Síntesi dels compostos diglicídics



Per tal d'obtenir els compostos diglicídics es va fer servir en tots els casos el mateix procediment, el qual es detallarà a continuació.

6.3.4.1. Síntesi dels diglicidilèters amb agrupacions fenoxi centrals (IAN)



S'escalfa a reflux en un matràs rodó de tres boques proveït de refrigerant de reflux 1 mmol del corresponent diimino-difenol en 50 mmols d'epiclorohidrina. Un cop la dissolució es troba a reflux s'afegeixen 0.1 mmols de BTMA. L'evolució de la reacció es segueix per CCF amb una dissolució de toluè/acetona 3:1 v/v com a eluent, fent ús d'una dissolució de revelador d'epòxids per determinar el temps de formació del producte. Transcorreguda 1 hora es dona per acabada la reacció. Es deixa refredar a temperatura ambient i es filtra a buit el sòlid format i es renta amb hexà. El producte obtingut es recristal·litza en toluè.

1,6-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]fenoxi}hexà (IA6)

RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 208 N 224 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 73.43 (73.53); N 4.49 (4.51); H 6.82 (6.90).

RMN ¹H (C₂D₂Cl₄, 100°C, δ(ppm)): 8.43 (s, 2H), 7.86 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 7.01 (s, 8H), 4.27 (d, 2H), 4.10 (t, 6H), 3.35 (m, 2H), 2.90 (m, 2H), 2.77 (m, 2H), 1.90 (m, 4H), 1.62 (m, 4H).

RMN ¹³C (C₂D₂Cl₄, 100°C, δ(ppm)): 161.63 (s), 157.56 (d), 156.49 (s), 146.09 (s), 130.05 (d), 129.61 (s), 121.82 (d), 115.54 (d), 114.87 (d), 69.23 (t), 68.06 (t), 49.81 (d), 44.18 (t), 28.77 (t), 25.39 (t).

(Veure **Figura 14** de l'annex)

1,8-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]fenoxi}octà (IA8)

RENDIMENT: 91 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 201 N 209 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 74.22 (74.15); N 4.22 (4.32); H 7.08 (6.94).

RMN ¹H (C₂D₂Cl₄, 100°C, δ(ppm)): 8.43 (s, 2H), 7.85 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 7.01 (s, 8H), 4.28 (d, 2H), 4.10 (t, 6H), 3.36 (m, 2H), 2.90 (m, 2H), 2.77 (m, 2H), 1.87 (m, 4H), 1.54 (m, 8H).

RMN ¹³C (C₂D₂Cl₄, 100°C, δ(ppm)): 161.62 (s), 157.58 (d), 156.71 (s), 146.12 (s), 130.05 (d), 129.61 (s), 121.81 (d), 115.55 (d), 114.88 (d), 69.26 (t), 68.23 (t), 49.82 (d), 44.18 (t), 28.92 (t), 28.83 (t), 25.52 (t).

(Veure **Figura 15** de l'annex)

1,12-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]fenoxi}dodecà (IA12)

RENDIMENT: 75 %

PUNT DE FUSIÓ: 186-188°C

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 75.24 (75.17); N 3.95 (3.97); H 7.92 (7.84).

RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 8.47 (s, 2H), 7.92 (d, 4H), 7.22 (d, 4H), 7.06 (d, 8H), 4.29 (d, 2H), 4.13 (t, 6H), 3.41 (m, 2H), 2.95 (m, 2H), 2.83 (m, 2H), 1.89 (m, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.43 (m, 12H).

RMN ^{13}C ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 161.33 (s), 157.19 (d), 156.49 (s), 146.72 (s), 129.67 (d), 129.21 (s), 121.45 (d), 115.17 (d), 114.52 (d), 68.88 (t), 67.71 (t), 49.44 (d), 43.81 (t), 28.70 (t), 28.51 (t), 25.24 (t).

(Veure **Figura 16** de l'annex)

bis(4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]fenoxi)etil)èter (IAd)

RENDIMENT: 96 %

PUNT DE FUSIÓ: $175\text{-}177^\circ\text{C}$

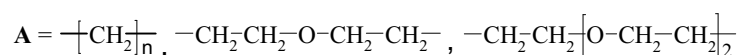
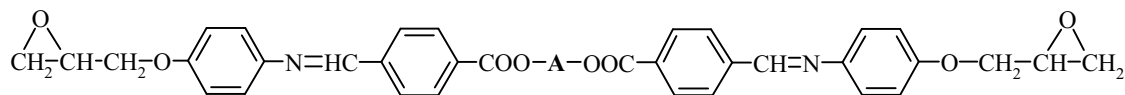
ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 69.68 (69.74); N 4.48 (4.50); H 6.15 (5.96).

RMN ^1H (DMSO-d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 8.50 (s, 2H), 7.82 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 7.04 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 4.30 (dd, 2H), 4.22 (t, 4H), 3.92 (dd, 2H), 3.86 (t, 4H), 3.30 (m, 2H), 2.83 (dd, 2H), 2.71 (dd, 2H).

RMN ^{13}C (DMSO-d_6 , 100°C , $\delta(\text{ppm})$): 160.54 (s), 157.16 (d), 157.08 (s), 156.25 (s), 144.76 (s), 129.52 (d), 129.09 (s), 121.47 (d), 114.98 (d), 114.53 (d), 68.89 (t), 68.56 (t), 67.27 (t), 46.09 (d), 43.24 (t).

(Veure **Figura 17** de l'annex)

6.3.4.2. Síntesi dels diglicidilèters amb agrupacions ester centrals (IBn)



$n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12$

1,3-bis(4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi)propà (IB3)

RENDIMENT: 72%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^\circ\text{C}$): K 149 S_C 159 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 69.91 (70.02); N 4.35 (4.41); H 5.51 (5.40).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.51 (s, 2H), 8.10 (d, 4H), 7.92 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.94 (d, 4H), 4.55 (t, 4H), 4.26 (dd, 2H), 3.96 (dd, 2H), 3.38 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.77 (dd, 2H), 2.31 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.96 (s), 157.49 (s), 156.95 (d), 144.57 (s), 140.22 (s), 131.77 (s), 129.88 (d), 128.33 (d), 122.37 (d), 115.08 (d), 68.91 (t), 62.07 (t), 50.06 (d), 44.61 (t), 28.10 (t).

(Veure **Figura 18** de l'annex)

1,4-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}butà (IB4)

RENDIMENT: 67%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 176 S_A 210 N 212 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.20 (70.36); N 4.21 (4.32); H 5.67 (5.59).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.53 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.95 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 6.96 (d, 4H), 4.44 (t, 4H), 4.27 (dd, 2H), 3.97 (dd, 2H), 3.38 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.99 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.05 (s), 157.52 (s), 157.05 (d), 144.67 (s), 140.21 (s), 132.03 (s), 129.88 (d), 128.38 (d), 122.38 (d), 115.14 (d), 68.95 (t), 64.67 (t), 50.08 (d), 44.65 (t), 25.49 (t).

(Veure **Figura 19** de l'annex)

1,5-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}pentà (IB5)

RENDIMENT: 80%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 107 S_C 149 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.14 (71.09); N 2.15 (4.23); H 5.84 (5.78).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.50 (s, 2H), 8.10 (d, 4H), 7.92 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 6.94 (d, 4H), 4.39 (t, 4H), 4.26 (dd, 2H), 3.95 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.89 (m, 4H), 1.67 (m, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.06 (s), 157.48 (s), 157.00 (d), 144.59 (s), 140.13 (s), 132.11 (s), 129.83 (d), 128.35 (d), 122.37 (d), 115.09 (d), 68.93 (t), 64.83 (t), 50.07 (d), 44.62 (t), 28.24 (t), 22.55 (t).

(Veure **Figura 20** de l'annex)

1,6-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}hexà (IB6)

RENDIMENT: 93 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 151 S_A 181 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.06 (70.99); N 4.05 (4.14); H 6.04 (5.96).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.51 (s, 2H), 8.11 (d, 4H), 7.94 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 6.96 (d, 4H), 4.36 (t, 4H), 4.26 (dd, 2H), 3.96 (dd, 2H), 3.38 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.77 (dd, 2H), 1.82 (m, 4H), 1.56 (m, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.35 (s), 157.71 (s), 157.30 (d), 144.87 (s), 140.31 (s), 132.41 (s), 130.07 (d), 128.57 (d), 122.59 (d), 115.33 (d), 69.14 (t), 65.35 (t), 50.29 (d), 44.68 (t), 28.78 (t), 25.99 (t).

(Veure **Figura 21** de l'annex)

1,7-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}heptà (IB7)

RENDIMENT: 90%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 114 S_C 127 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.21 (71.29); N 3.98 (4.06); H 6.16 (6.13).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.51 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.94 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.96 (d, 4H), 4.35 (t, 4H), 4.25 (dd, 2H), 3.96 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.91 (t, 2H), 2.77 (dd, 2H), 1.80 (m, 4H), 1.48 (m, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.13 (s), 157.50 (s), 157.09 (d), 144.67 (s), 140.08 (s), 132.26 (s), 129.85 (d), 128.34 (d), 122.37 (d), 115.12 (d), 68.93 (t), 65.21 (t), 50.07 (d), 44.63 (t), 28.85 (t), 28.54 (t), 25.87 (t).

(Veure **Figura 22** de l'annex)

1,8-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}octà (IB8)

RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K₁ 133 K₂ 139 S_A 157 N 162 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.61 (71.57); N 3.91 (3.97); H 6.31 (6.29).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.51 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.94 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.96 (d, 4H), 4.32 (t, 4H), 4.24 (dd, 2H), 3.96 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.77 (dd, 2H), 1.80 (t, 4H), 1.43 (m, 8H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.37 (s), 157.71 (s), 157.33 (d), 144.88 (s), 140.29 (s), 132.50 (s), 130.07 (d), 128.56 (d), 122.59 (d), 115.32 (d), 69.14 (t), 65.51 (t), 50.30 (d), 44.87 (t), 29.34 (t), 28.82 (t), 26.14 (t).

(Veure **Figura 23** de l'annex)

1,10-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}decà (IB10)

RENDIMENT: 75 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 131 S_A 138 N 145 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 72.23 (72.11); N 3.75 (3.82); H 6.80 (6.60).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.52 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.94 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.96 (d, 4H), 4.34 (t, 4H), 4.26 (dd, 2H), 3.97 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.79 (t, 4H), 1.45 (t, 4H), 1.35 (m, 8H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.18 (s), 157.52 (s), 157.15 (d), 144.73 (s), 140.08 (s), 132.35 (s), 129.88 (d), 128.35 (d), 122.39 (d), 115.15 (d), 68.96 (t), 65.37 (t), 50.09 (d), 44.67 (t), 29.39 (t), 29.21 (t), 28.64 (t), 25.98 (t).

(Veure **Figura 24** de l'annex)

1,12-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}dodecà (IB12)

RENDIMENT: 85 %

PUNT DE FUSIÓ: 134-135°C

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 72.54 (72.61); N 3.57 (3.68); H 6.94 (6.89).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.55 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.97 (d, 4H), 7.28 (d, 4H), 6.97 (d, 4H), 4.32 (m, 6H), 3.94 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.80 (t, 4H), 1.33 (m, 16H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.45 (s), 156.95 (s), 156.47 (d), 144.01 (s), 139.54 (s), 131.71 (s), 129.22 (d), 127.76 (d), 121.85 (d), 114.56 (d), 68.46 (t), 64.78 (t), 49.50 (d), 43.91 (t), 28.85 (t), 28.63 (t), 28.05 (t), 25.40 (t).

(Veure **Figura 25** de l'annex)

bis(2-{4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}etil)èter (IBd)

RENDIMENT: 83 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 121 S_C 166 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 68.57 (68.66); N 4.19 (4.21); H 5.58 (5.46).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.48 (s, 2H), 8.09 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 6.90 (d, 4H), 4.54 (t, 4H), 4.25 (dd, 2H), 3.95 (dd, 2H), 3.91 (t, 4H), 3.39 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.79 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.98 (s), 157.48 (s), 156.93 (d), 144.52 (s), 140.19 (s), 131.73 (s), 129.95 (d), 128.32 (d), 122.38 (d), 115.07 (d), 68.98 (t), 68.93 (t), 64.01 (t), 50.07 (d), 44.61 (t).

(Veure **Figura 26** de l'annex)

1,2-bis({4-[(2,3-epoxipropoxi)feniliminometiliden]benzoiloxi}etoxi)età (IBt)

RENDIMENT: 78 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 82 S_A 142 I

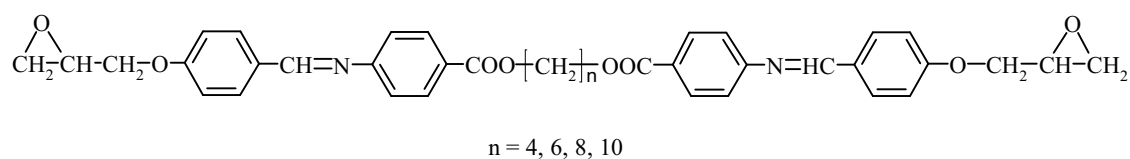
ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 67.79 (67.79); N 3.93 (3.95); H 5.79 (5.69).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.49 (s, 2H), 8.12 (d, 4H), 7.91 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.94 (d, 4H), 4.50 (t, 4H), 4.26 (dd, 2H), 3.95 (dd, 2H), 3.87 (t, 4H), 3.75 (s, 4H), 3.38 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.98 (s), 157.50 (s), 156.98 (d), 144.60 (s), 140.20 (s), 131.84 (s), 129.97 (d), 128.31 (d), 122.37 (d), 115.11 (d), 70.68 (t), 69.17 (t), 68.92 (t), 64.25 (t), 50.05 (d), 44.61 (t).

(Veure **Figura 27** de l'annex)

6.3.4.3. Síntesi dels diglicidilèters invertint el grup imina (BIn)



El rendiment d'aquesta etapa de la síntesi dels monòmers BIn no s'ha pogut calcular, ja que el reactiu limitant de la reacció en la formació del glicidil era impur.

1,4-bis[4-[(2,3-epoxipropoxi)benzilidenamino]benzoiloxi]butà (BI4)

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K1 146 K2 158 S_A 184 N 198 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.42 (70.36); N 3.41 (4.32); H 6.09 (5.59).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.35 (s, 2H), 8.07 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.41 (m, 4H), 4.31 (dd, 2H), 4.00 (dd, 2H), 3.38 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.97 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.32 (s), 161.41 (s), 160.70 (d), 156.47 (s), 130.81 (d), 130.78 (d), 129.29 (s), 127.13 (s), 120.69 (d), 114.85 (d), 68.83 (t), 64.37 (t), 49.91 (d), 44.57 (t), 25.59 (t).

(Veure **Figura 28** de l'annex)

1,6-bis[4-[(2,3-epoxipropoxi)benzilidenamino]benzoiloxi]hexà (BI6)

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 107 S_A 157 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.85 (70.99); N 3.99 (4.14); H 6.16 (5.96).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.35 (s, 2H), 8.05 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.34 (t, 4H), 4.30 (dd, 2H), 3.99 (dd, 2H), 3.38 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.81 (m, 4H), 1.55 (m, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.40 (s), 161.39 (s), 160.66 (d), 156.37 (s), 130.81 (d), 130.76 (d), 129.30 (s), 127.31 (s), 120.66 (d), 114.83 (d), 68.83 (t), 64.80 (t), 49.57 (d), 44.57 (t), 28.66 (t), 25.82 (t).

(Veure **Figura 29** de l'annex)

1,8-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)benzilidenamino]benzoiloxi}octà (BI8)

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 79 S_A 118 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.42 (71.57); N 3.87 (3.97); H 6.46 (6.29).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.35 (s, 2H), 8.05 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.31 (t, 6H), 4.00 (dd, 2H), 3.39 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.79 (t, 4H), 1.43 (m, 8H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.45 (s), 161.39 (s), 160.68 (d), 156.36 (s), 130.82 (d), 130.77 (d), 129.30 (s), 127.39 (s), 120.66 (d), 114.84 (d), 68.83 (t), 64.96 (t), 49.92 (d), 44.60 (t), 29.15 (t), 28.70 (t), 25.97 (t).

(Veure **Figura 30** de l'annex)

1,10-bis{4-[(2,3-epoxipropoxi)benzilidenamino]benzoiloxi}deca (BI10)

PUNT DE FUSIÓ: 158-160°C

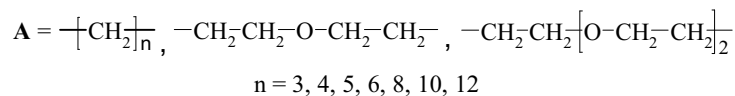
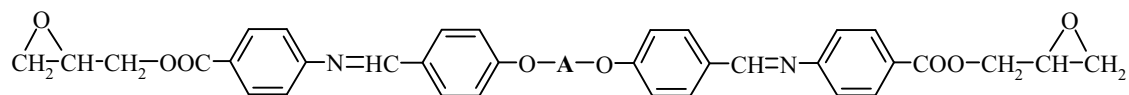
ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 72.23 (72.11); N 3.84 (3.82); H 6.44 (6.60).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.33 (s, 2H), 8.03 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.30 (t, 6H), 3.99 (dd, 2H), 3.35 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.78 (dd, 2H), 1.73 (m, 4H), 1.31 (m, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.44 (s), 161.35 (s), 160.70 (d), 156.37 (s), 130.81 (d), 130.76 (d), 129.23 (s), 127.36 (s), 120.65 (d), 114.83 (d), 68.78 (t), 65.00 (t), 49.91 (d), 44.57 (t), 29.41 (t), 28.71 (t), 26.01 (t).

(Veure **Figura 31** de l'annex)

6.3.4.3. Síntesi dels diglicidilèsters amb agrupacions èter centrals (IIAn)



1,3-bis[4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi]propà (IIA3)

RENDIMENT: 83 %

PUNT DE FUSIÓ: 140-142°C

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.10 (70.02); N 4.33 (4.41); H 5.54 (5.40).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.42 (s, 2H), 7.14 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 4.65 (dd, 2H), 4.18 (t, 4H), 4.08 (dd, 2H), 3.28 (m, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.66 (dd, 2H), 2.26 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.98 (s), 161.82 (s), 160.88 (d), 156.72 (s), 130.99 (d), 130.84 (d), 128.82 (s), 126.38 (s), 120.74 (d), 114.70 (d), 65.32 (t), 64.41 (t), 49.49 (d), 44.68 (t), 29.03 (t).

(Veure **Figura 32** de l'annex)

1,4-bis[4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi]butà (IIA4)

RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 162 N 207 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.15 (70.36); N 4.29 (4.32); H 5.72 (5.59).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.34 (s, 2H), 8.08 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.21 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 4.68 (dd, 2H), 4.12 (dd, 2H), 4.09 (t, 4H), 3.37 (m, 2H), 2.95 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 2.06 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.00 (s), 161.00 (s), 160.93 (d), 156.77 (s), 131.00 (d), 130.85 (d), 128.69 (s), 126.37 (s), 120.75 (d), 114.68 (d), 67.55 (t), 65.32 (t), 49.50 (d), 44.69 (t), 25.82 (t).

(Veure **Figura 33** de l'annex)

1,5-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}pentà (IIA5)

RENDIMENT: 93 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 106 N 130 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.02 (70.09); N 4.20 (4.23); H 5.88 (5.78).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.36 (s, 2H), 8.08 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.22 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.67 (dd, 2H), 4.17 (dd, 2H), 4.09 (t, 4H), 3.36 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.93 (t, 4H), 1.73 (t, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.06 (s), 162.13 (s), 161.00 (d), 156.84 (s), 131.05 (d), 130.87 (d), 128.64 (s), 126.39 (s), 120.78 (d), 114.73 (d), 67.89 (t), 65.36 (t), 49.56 (d), 44.75 (t), 28.88 (t), 22.69 (t).

(Veure **Figura 34** de l'annex)

1,6-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}hexà (IIA6)

RENDIMENT: 83 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 178 N 189 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.84 (70.99); N 4.07 (4.14); H 5.72 (5.96).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.36 (s, 2H), 8.09 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.67 (dd, 2H), 4.16 (dd, 2H), 4.06 (t, 4H), 3.36 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.87 (t, 4H), 1.58 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.26 (s), 162.39 (s), 161.23 (d), 157.04 (s), 131.24 (d), 131.07 (d), 128.78 (s), 126.57 (s), 120.99 (d), 114.92 (d), 68.18 (t), 65.57 (t), 49.75 (d), 44.95 (t), 29.26 (t), 26.01 (t).

(Veure **Figura 35** de l'annex)

1,8-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}octà (IIA8)

RENDIMENT: 84 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 114 N 164 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.61 (71.57); N 3.88 (3.97); H 6.19 (6.29).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.36 (s, 2H), 8.10 (d, 4H), 7.85 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 4.59 (dd, 2H), 4.19 (dd, 2H), 4.09 (t, 4H), 3.34 (m, 2H), 2.86 (t, 2H), 2.73 (dd, 2H), 1.77 (t, 4H), 1.44 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 164.97 (s), 161.71 (s), 160.89 (d), 155.09 (s), 130.41 (d), 130.12 (d), 128.36 (s), 125.96 (s), 120.55 (d), 114.63 (d), 67.67 (t), 64.56 (t), 48.48 (d), 43.42 (t), 28.04 (t), 24.78 (t).

(Veure **Figura 36** de l'annex)

1,10-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}deca (IIA10)

RENDIMENT: 78 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 119 N 158 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.99 (72.11); N 3.80 (3.82); H 6.72 (6.60).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.35 (s, 2H), 8.09 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.19 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 4.66 (dd, 2H), 4.16 (dd, 2H), 4.02 (t, 4H), 3.35 (m, 2H), 2.91 (t, 2H), 2.74 (dd, 2H), 1.81 (t, 4H), 1.48 (t, 4H), 1.35 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.01 (s), 162.23 (s), 161.01 (d), 156.79 (s), 130.99 (d), 130.81 (d), 128.45 (s), 126.30 (s), 120.74 (d), 114.68 (d), 68.13 (t), 65.31 (t), 49.50 (d), 44.68 (t), 29.40 (t), 29.27 (t), 29.06 (t), 25.92 (t).

(Veure **Figura 37** de l'annex)

1,12-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}dodeca (IIA12)

RENDIMENT: 87 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 122 N 149 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 72.52 (72.61); N 3.64 (3.68); H 7.01 (6.89).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.35 (s, 2H), 8.09 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 4.67 (dd, 2H), 4.16 (dd, 2H), 4.02 (t, 4H), 3.35 (m, 2H), 2.91 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.81 (t, 4H), 1.45 (t, 4H), 1.31 (m, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.01 (s), 162.24 (s), 161.03 (d), 156.81 (s), 131.00 (d), 130.81 (d), 128.43 (s), 126.30 (s), 120.75 (d), 114.68 (d), 68.16 (t), 65.32 (t), 49.51 (d), 44.70 (t), 29.49 (t), 29.31 (t), 29.08 (t), 25.94 (t).

(Veure **Figura 38** de l'annex)

**bis(2-{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}etil)èter
(IIAd)**

RENDIMENT: 75 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 57 N 86 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 68.53 (68.66); N 4.27 (4.21); H 5.64 (5.46).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.35 (s, 2H), 8.08 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.66 (dd, 2H), 4.23 (t, 4H), 4.16 (dd, 2H), 3.98 (t, 4H), 3.35 (m, 2H), 2.90 (t, 2H), 2.74 (dd, 2H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.97 (s), 161.74 (s), 160.87 (d), 156.72 (s), 130.99 (d), 130.79 (d), 128.93 (s), 126.40 (s), 120.73 (d), 114.83 (d), 69.79 (t), 67.56 (t), 65.31 (t), 49.49 (d), 44.68 (t).

(Veure **Figura 39** de l'annex)

**1,2-bis({4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]fenoxi}etoxi)età
(IIAt)**

RENDIMENT: 71 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 53 N 94 I

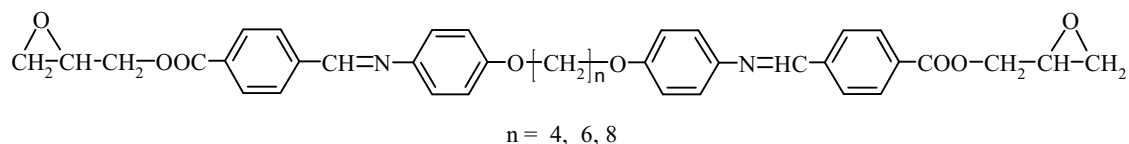
ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 67.92 (67.79); N 4.02 (3.95); H 5.76 (5.69).

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.34 (s, 2H), 8.08 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.19 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 4.66 (dd, 2H), 4.20 (t, 4H), 4.17 (dd, 2H), 3.91 (t, 4H), 3.77 (s, 4H), 3.35 (m, 2H), 2.91 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 166.00 (s), 161.82 (s), 160.88 (d), 156.73 (s), 130.00 (d), 130.79 (d), 128.88 (s), 126.40 (s), 120.74 (d), 114.83 (d), 70.89 (t), 69.60 (t), 67.54 (t), 65.32 (t), 49.50 (d), 44.70 (t).

(Veure **Figura 40** de l'annex)

6.3.4.4. Síntesi dels diglicidilèsters invertint el grup imina (AII n)



1,4-bis[4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)benzilidenamino]fenoxi]butà (AII4)

RENDIMENT: 82 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 196 N 217 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.21 (70.36); N 4.24 (4.32); H 5.68 (5.59).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.55 (s, 2H), 8.15 (d, 4H), 7.97 (d, 4H), 7.28 (d, 4H), 6.95 (d, 4H), 4.69 (dd, 2H), 4.19 (dd, 2H), 4.08 (m, 4H), 3.37 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 2.02 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 165.81 (s), 158.19 (s), 156.61 (d), 144.14 (s), 140.58 (s), 131.39 (s), 130.11 (d), 128.39 (d), 122.45 (d), 115.01 (d), 67.70 (t), 65.71 (t), 49.42 (d), 44.73 (t), 25.99 (t).

(Veure **Figura 41** de l'annex)

1,6-bis[4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)benzilidenamino]fenoxi]hexà (AII6)

RENDIMENT: 80 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 175 N 193 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 70.86 (70.99); N 4.01 (4.14); H 6.05 (5.96).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.54 (s, 2H), 8.15 (d, 4H), 7.97 (d, 4H), 7.28 (d, 4H), 6.95 (d, 4H), 4.70 (dd, 2H), 4.18 (dd, 2H), 4.01 (m, 4H), 3.38 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.76 (dd, 2H), 1.85 (m, 4H), 1.58 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 165.81 (s), 158.21 (s), 156.51 (d), 144.00 (s), 140.58 (s), 131.37 (s), 130.02 (d), 128.37 (d), 122.41 (d), 115.00 (d), 68.02 (t), 65.71 (t), 49.43 (d), 44.73 (t), 29.19 (t), 25.86 (t).

(Veure **Figura 42** de l'annex)

1,8-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)benzilidenamino]fenoxi}octà (AII8)

RENDIMENT: 79 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 170 N 177 I

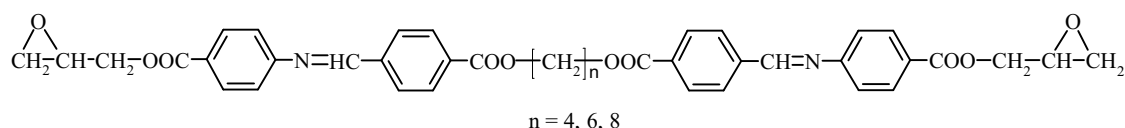
ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 71.52 (71.57); N 3.85 (3.97); H 6.35 (6.29).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.54 (s, 2H), 8.14 (d, 4H), 7.96 (d, 4H), 7.27 (d, 4H), 6.94 (d, 4H), 4.69 (dd, 2H), 4.18 (dd, 2H), 3.99 (t, 4H), 3.37 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.82 (t, 4H), 1.49 (m, 8H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 165.83 (s), 158.38 (s), 156.49 (d), 143.98 (s), 140.62 (s), 131.37 (s), 130.12 (d), 128.38 (d), 122.41 (d), 115.01 (d), 68.21 (t), 65.72 (t), 49.44 (d), 44.75 (t), 29.29 (t), 29.24 (t), 25.97 (t).

(Veure **Figura 43** de l'annex)

6.3.4.5. Síntesi dels diglicidilèsters amb agrupacions èster centrals (IIBn)



1,4-bis{4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]benzoiloxi}butà (IIB4)

RENDIMENT: 85 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 164 N 167 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 68.35 (68.13); N 3.86 (3.97); H 5.26 (5.15).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.49 (s, 2H), 8.12 (m, 8H), 8.00 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 4.67 (dd, 2H), 4.45 (t, 4H), 4.16 (dd, 2H), 3.36 (m, 2H), 2.90 (t, 2H), 2.76 (dd, 2H), 2.00 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 165.90 (s), 165.88 (s), 160.56 (d), 155.88 (s), 139.46 (s), 132.86 (s), 131.09 (d), 129.99 (d), 128.90 (d), 127.29 (s), 120.71 (d), 65.47 (t), 64.79 (t), 49.50 (d), 44.71 (t), 25.50 (t).

(Veure **Figura 44** de l'annex)

1,6-bis[4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]benzoiloxi]hexà (IIB6)

RENDIMENT: 73 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 99 N 138 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 68.63 (68.51); N 3.83 (3.90); H 5.46 (5.33).

RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.49 (s, 2H), 8.15 (d, 4H), 8.12 (d, 4H), 7.98 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 4.69 (dd, 2H), 4.38 (t, 4H), 4.17 (dd, 2H), 3.36 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.84 (m, 4H), 1.57 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 165.96 (s), 165.85 (s), 160.58 (d), 155.88 (s), 139.35 (s), 133.03 (s), 131.08 (d), 129.95 (d), 128.86 (d), 127.24 (s), 120.70 (d), 65.46 (t), 65.23 (t), 49.48 (d), 44.69 (t), 28.58 (t), 25.75 (t).

(Veure **Figura 45** de l'annex)

1,8-bis[4-[(2,3-epoxipropoxycarbonil)feniliminometiliden]benzoiloxi]octà (IIB8)

RENDIMENT: 98 %

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^{\circ}\text{C}$): K 93 N 119 I

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 69.39 (69.46); N 3.73 (3.68); H 5.95 (5.83).

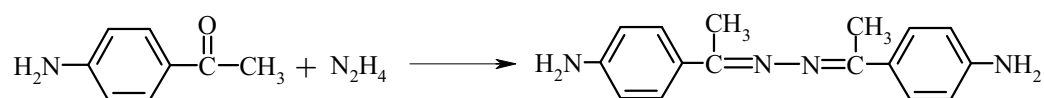
RMN ^1H (CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): 8.48 (s, 2H), 8.16 (d, 4H), 8.12 (d, 4H), 7.98 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 4.68 (dd, 2H), 4.36 (t, 4H), 4.17 (dd, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.91 (t, 2H), 2.75 (dd, 2H), 1.81 (t, 4H), 1.44 (m, 8H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 165.95 (s), 165.82 (s), 160.59 (d), 155.86 (s), 139.29 (s), 133.08 (s), 131.04 (d), 129.92 (d), 128.83 (d), 127.20 (s), 120.69 (d), 65.43 (t), 65.37 (t), 49.45 (d), 44.66 (t), 29.08 (t), 25.57 (t), 25.88 (t).

(Veure **Figura 46** de l'annex)

6.4. Síntesi de l'agent entrecreuant *p*-aminoacetofenona azina

4-aminoacetofenona azina (NA2)¹⁹⁹



En un matràs rodó de tres boques proveït de refrigerant de reflux s'addicionen 1 mmol de 4-aminoacetofenona i 1.1 mmols d'hidrat d'hidrazina en 15 ml d'etanol, mantenint-se a reflux durant 2 hores. La reacció es controla per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. Posteriorment, la barreja es dilueix amb aigua i s'afegeix àcid acètic per neutralitzar. El sòlid obtingut es filtra i es recristal·litza en toluè.

RENDIMENT: 59%

PUNT DE FUSIÓ: 164-166°C

ANÀLISI ELEMENTAL % (valors calculats entre parèntesi): C 72.08 (72.15); N 21.10 (21.03); H 6.85 (6.81).

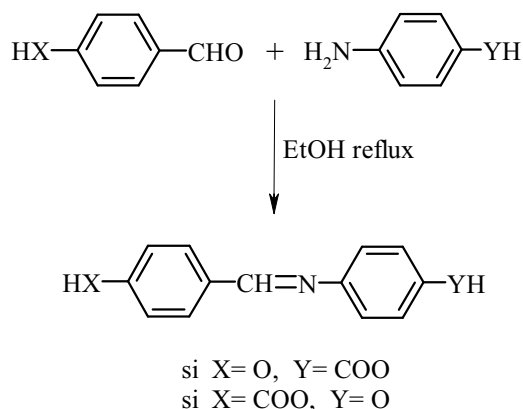
RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 7.63 (d, 4H), 6.59 (d, 4H), 5.49 (s, 4H), 2.24 (s, 6H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 158.14 (s), 150.36 (s), 127.67 (d), 125.84 (s), 113.17 (d), 14.03 (t).

(Veure **Figura 47** de l'annex)

6.5. Síntesi de compostos model

6.5.1. Síntesi dels àcids-fenols



En un matràs de tres boques de fons rodó de 250 ml proveït d'agitació magnètica s'escalfa a reflux 1 mmol de l'aldehid amb 1 mmol d'amina en 100 ml d'etanol. La reacció es segueix per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. La reacció es dóna per acabada al cap de 5 hores. Es deixa refredar, es filtra el precipitat blanc obtingut i es renta aquest diverses vegades amb èter. El producte obtingut es fa servir per continuar amb la síntesi sense recristal·litzar.

Àcid 4-(4-hidrobenzilidenamino)benzoic (A)

RENDIMENT: 97%

PUNT DE FUSIÓ: 242-244°C

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ(ppm)): 12.8 (s, 1H), 10.2 (s, 1H), 8.5 (s, 1H), 7.9 (d, 2H), 7.8 (d, 2H), 7.2 (d, 2H), 6.9 (d, 2H).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ(ppm)): 166.84 (s), 161.27 (d), 160.82 (s), 155.70 (s), 130.78 (d), 130.33 (d), 127.09 (s), 126.90 (s), 120.32 (d), 115.44 (d).

Àcid 4-(4-hidroxifeniliminometil)benzoic (B)

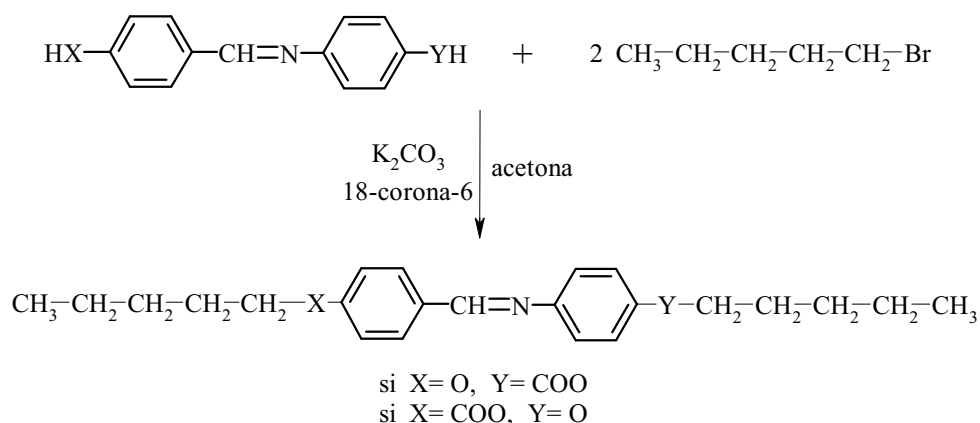
RENDIMENT: 92%

PUNT DE FUSIÓ: 257-258°C

RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ (ppm)): 12.8 (s, 1H), 9.6 (s, 1H), 8.7 (s, 1H), 8.0 (m, 4H), 7.2 (d, 2H), 6.8 (d, 2H).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , δ (ppm)): 166.96 (s), 156.79 (s), 156.01 (d), 142.09 (s), 140.14 (s), 132.44 (s), 129.68 (d), 128.20 (d), 122.81 (d), 115.76 (d).

6.5.2. Introducció de les cadenes alifàtiques



En un matràs de fons rodó de 250 ml i tres boques proveït d'agitació magnètica i entrada d'argó s'afegeixen 1 mmol del corresponent àcid-fenol, 2.2 mmol n-bromopentà, 0.1 mmols de 18-corona-6, i 6 mmols de K_2CO_3 en 100 ml de DMF. Es fa passar argó durant 5 minuts i la barreja de reacció s'escalfa fins a 80°C . La reacció es controla per CCF emprant com eluent una solució de toluè/acetona 3:1 v/v. Després de 5 hores la barreja de reacció es filtra i es renta diverses vegades amb diclorometà. Es rotavapora el dissolvent, per obtenir-se un sòlid que es recristal·litza amb una barreja d'etanol i aigua 90/10.

4-(4-pentiloxibenilidenamino)benzoat de pentil (A5)

RENDIMENT: 75%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID ($^\circ\text{C}$): K 51 S_A 77 I

RMN ^1H (CDCl_3 , δ (ppm)): 8.35 (s, 1H), 8.05 (d, 2H), 7.84 (d, 2H), 7.19 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 4.31 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.41 (m, 8H), 0.94 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.52 (s), 162.25 (s), 160.89 (d), 156.49 (s), 130.79 (d), 130.42 (d), 128.59 (s), 127.30 (s), 120.69 (d), 114.74 (d), 68.20 (t), 65.02 (t), 28.77 (t), 28.45 (t), 28.19 (t), 22.37 (t), 13.95 (q).

(Veure **Figura 48** de l'annex)

4-(4-pentiloxifeniliminometil)benzoat de pentil (B5)

RENDIMENT: 78%

TRANSICIONS DE CRISTALL LÍQUID (°C): K 53 S_A 84 I

RMN ¹H (CDCl₃, δ(ppm)): 8.53 (s, 1H), 8.12 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 4.34 (t, 2H), 3.98 (t, 2H), 1.79 (m, 4H), 1.42 (m, 8H), 0.94 (t, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, δ(ppm)): 166.26 (s), 158.37 (s), 156.68 (d), 144.00 (s), 140.24 (s), 132.28 (s), 129.88 (d), 128.33 (d), 122.38 (d), 115.00 (d), 68.26 (t), 65.35 (t), 28.97 (t), 28.39 (t), 28.19 (t), 22.43 (t), 14.02 (q).

(Veure **Figura 49** de l'annex)

7. Conclusions

1. Les estratègies sintètiques proposades per la preparació de tots els monòmers epoxídics dimèrics ha permès llur obtenció amb alts rendiments i elevada puresa.
2. S'han pogut identificar mesofases nemàtiques per els monòmers diepoxídics dimèrics sintetitzats de les sèries IAn, IIAn, AIIIn i IIBn. D'entre ells, els compostos de la sèrie IIAn presenten millors característiques mesomorfes, donat l'ampli interval d'estabilitat de la mesofase i el major nombre de compostos d'aquesta sèrie amb característiques liquid-cristal.lines
3. Els monòmers diepoxídics de la sèrie IBn i BIn formen mesofases esmèctiques i alguns d'ells formen a més a més mesofases nemàtiques.
4. S'ha observat un notable efecte parell-imparell en els monòmers de la sèrie IBn, tant en els punts de fusió i isotropització com en el tipus de mesofase. El monòmers amb nombre parell de metilens en l'espaiador formen mesofases esmèctiques A i presenten transicions a temperatures més elevades. Els monòmers amb un nombre imparell de metilens formen mesofases esmèctiques C.
5. La determinació de l'espaiat de les capes esmèctiques per difracció de Raigs X i el càlcul dels paràmetres estructurals per Cerius2 ha permès constatar la disposició intercalada de tots els monòmers en les fases esmèctiques amb l'única excepció del monòmer IB3, que es disposa en monocapa.
6. La introducció d'unitats oxoetilèniques com a espaiador comporta una disminució de les característiques mesomorfes que es manifesta en una reducció de l'interval d'estabilitat de la mesofase. A més, tots aquests

compostos tenen temperatures d'isotropització inferiors als seus homòlegs carbonats.

7. S'ha pogut comprovar, en els compostos diglicidílics estudiats, que tant la polaritat del mesogen com la presència d'una unió ester entre el mesogen i l'espaiador central són necessaris per a la generació de mesofases esmèctiques.
8. La presència d'un grup ester, electroatraient, i un grup èter, electrodonador, situats als extrems del mesogen incrementa la polaritat del mateix i l'atracció entre aquestes unitats, afavorint la disposició intercalada de les molècules en les fases esmèctiques.
9. En general, els compostos dimèrics amb espaiadors amb un nombre imparell de metilens presenten pitjors característiques mesomorfe i dificultaven la formació de LCTs en els processos d'entrecreuament estudiats.
10. L'entrecreuament tèrmic dels compostos estudiats, tan sols ha permès l'obtenció d'un LCT en el cas del monòmer AII4. La mesofase fixada ha estat identificada com a esmèctica C. Els altres compostos portaven a materials entrecreuats isòtrops.
11. L'obtenció de LCTs amb amines primàries tan sols ha estat possible en el cas de mesògens amb elevada polaritat (sèries IBn, BIn, IIA_n i AII_n). De les amines assajades la p-aminoacetofenona azina (NA2) ha estat la més efectiva per a l'obtenció de LCTs. Les mesofases fixades són nemàtiques en tots els casos, excepte en els monòmers IBd, IB8 i IB10 que presentaven ordenacions esmèctiques C.
12. S'ha pogut comprovar la validesa de les amines terciàries com a catalitzadors per a l'obtenció de LCTs amb major grau d'ordre. També amb aquests agents de curat s'ha fet palesa la importància de la polaritat del mesògen. Els dímers de la sèrie IBn han portat a LCTs amb

ordenacions esmèctiques C fixades, mentre que les sèries IIA_n i AII_n han permès la fixació d'ordenacions nemàtiques.

13. S'ha fet palesa la necessitat de realitzar el procés de curat en dues etapes quan s'utilitza 2,4-toluendiisocianat, la primera de les quals permet el creixement d'oligòmers, que posteriorment donen lloc a una xarxa entrecreuada amb ordenació nemàtica.
14. L'addició d'una amina terciària com a co-catalitzador en el curat amb diisocianats ha permès l'obtenció, en una sola etapa, de LCTs amb fixació de mesofases nemàtiques (compost IB4 i sèrie AII_n) o esmèctiques C (compostos IB6, IB8 i IB10).
15. Totes les mesofases esmèctiques fixades en els LCTs obtinguts són tipus C i amb disposició en monocapa, independentment del sistema de curat emprat.
16. S'ha comprovat per termogravimetria que l'estabilitat tèrmica dels LCTs obtinguts amb amines terciàries ha estat superior a la dels LCTs obtinguts mitjançant els altres processos de curat.
17. Els LCTs obtinguts per entrecreuament dins d'un camp magnètic de 7.1 T presenten característiques anisotròpiques quant al CTE malgrat que mitjançant dicroïsmes d'IR s'han determinat baixos paràmetres d'ordenació.
18. L'entrecreuament en la mesofase condueix a materials amb un mòdul d'emmagatzematge superior als entrecreuats en l'estat isòtrop. L'efecte del camp magnètic comporta solament un lleuger increment d'aquest valor de mòdul per els materials orientats dins el camp respecte als constituïts per microdominis.