

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE UN POLIÉTER CON PROPIEDADES CRISTAL LÍQUIDO

TRABAJO DE FIN DE GRADO



UNIVERSITAT ROVIRA i VIRGILI
Dept. de Química Analítica
i Química Orgànica

Director: Dr. Xavier Montané Montané

Joaquín Redondo Escribano

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a la Universitat Rovira i Virgili por ofrecerme la oportunidad de colaborar en la realización de este proyecto que me ha enseñado mucho. Un agradecimiento especial a mi tutor académico, el Dr. Xavier Montané, por su dedicación, ayuda y asesoramiento durante todo el proceso y a Meriem por su orientación y soporte en todo momento.

Por último, quiero expresar mi gratitud a todos los compañeros de laboratorio por su paciencia y atención cuando la he necesitado y a mis amigos y familiares por estar siempre a mi lado y, en especial, a Emma que me ha dado mucho apoyo durante las últimas semanas del trabajo.

Abreviaturas y acrónimos

ADN: Ácido desoxirribonucleico

CaH₂: Hidruro de calcio

CL: Cristal líquido

CCF: Cromatografía en capa fina

CH₂Cl₂: Diclorometano

CLL: Cristales líquidos liotrópicos

CLT: Cristales líquidos termotrópicos

CO₂: Dióxido de carbono

Diglima: bis (2-metoxietil) éter

DMF: *N,N*-dimetilformamida

DMFC: “Direct methanol fuel cell”

ECL: Elastómeros de cristal líquido

K₂CO₃: Carbonato de potasio

MCFC: Pilas de combustible de carbonatos fundidos

MgSO₄: Sulfato de magnesio

NaCl: Cloruro de sodio

NaHCO₃: Bicarbonato sódico

PAFC: Pilas de combustible de ácido fosfórico

PCL: Polímeros cristal líquido

PCLCL: Polímeros cristal líquido de cadena lateral

PCLCP: Polímeros cristal-líquido de cadena principal

PCLCP/CL: Polímeros cristal líquido de cadena principal/cadena lateral

PEFC: Pilas de combustible de membrana polimérica

PTSA: Ácido *p*-toluensulfónico

TA: Temperatura ambiente

TAP: Ácido 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoico

TFG: Trabajo de Fin de Grado

SOCl₂: Cloruro de tionilo

SOFC: Pilas de combustible de óxidos sólidos

VMT: Virus del mosaico del tabaco

CDCl₃: Cloroformo deuterado

DMSO-d₆: Dimetilsulfóxido deuterado

RMN: Resonancia magnética nuclear

RMN de ¹H: Resonancia magnética nuclear de protón

s: Singlete

d: Doblete

t: Triplete

c: Cuadruplete

m: Multiplete

MHz: Megahercios

J: Constante de acoplamiento

ppm: Partes por millón

δ: Desplazamiento químico

Resumen

Resumen

Uno de los problemas con mayor trascendencia en el mundo en el que vivimos es la contaminación causada por la emisión de combustibles fósiles a la atmósfera. Como consecuencia de este problema ya lo largo del tiempo, una gran cantidad de actividades de nuestra vida cotidiana están transformándose con el objetivo de reducir su impacto ambiental o, directamente, evitarlo por completo. Uno de estos elementos cotidianos son las pilas de combustible, que están evolucionando progresivamente para que sean cada vez más eficientes para el medio ambiente.

Este Trabajo de Fin de Grado se focaliza en la síntesis y caracterización de una molécula mesogénica (TAP) y en el desarrollo de una metodología sintética de un poliéter lineal que pueda ser modificado lateralmente con el mesógeno TAP. Es de esperar que la unión del TAP al poliéter confiera al polímero resultante propiedades cristal-líquido. Además, estos sistemas podrían usarse para preparar membranas que permiten el transporte de protones en las pilas de combustible generando, de este modo, energía verde.

Summary

One of the most transcendental problems in our world is the contamination of the atmosphere caused by fossil fuel emission. To solve this problematic, everyday procedures are evolving with the objective of reducing partially or completely this type of contamination. One of the examples of this decontamination process is with fuel cells, which usually work with electrolytes that emit greenhouse gases that are harmful to the environment. One of these everyday elements are fuel cells, which are progressively evolving to become more and more efficient for the environment.

This Final Bachelor's Thesis focalizes on the study of the synthesis and characterization of a mesogenic molecule (TAP), and on the synthesis of a polymer with crystal-liquid properties given by the chemically modified mesogenic molecule, given that polymers with this group in their lateral chain can be used as electrolytes in fuel cells, generating green energy.

1. Introducción

1.1. Pilas de combustible

Uno de los principales factores que ha influido en el desarrollo de las pilas de combustible durante estos últimos años es la preocupación que existe por las consecuencias medioambientales causadas por el uso de combustibles fósiles en la producción de electricidad y propulsión de vehículos. La dependencia del petróleo de los países más desarrollados se hizo evidente durante la crisis del petróleo y, recientemente, las bajas reservas de este son una causa de preocupación importante.

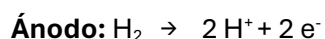
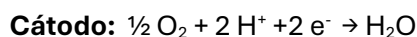
Existen diferentes modos con los que las emisiones causadas por los humanos pueden frenarse y que nuestra dependencia de los combustibles fósiles pueda reducirse sin que baje el nivel de vida. Además del enorme potencial de ahorro de energía, se puede mejorar la eficiencia de los equipos de uso final, de los motores de propulsión de los vehículos, así como de las instalaciones de generación de energía. La combinación de las energías renovables para producir hidrógeno, en combinación con un sistema de conversión de pilas de combustible puede ser una opción para la generación de energía verde en el futuro.

Las pilas de combustible actúan como dispositivos de conversión de energía y cuando se suministran con hidrógeno derivado de energías renovables, tienen la capacidad de impactar sustancial y positivamente en muchas áreas, incluyendo la medioambiental, la económica y la seguridad energética. ^[1]

Las partes que constituyen una pila de combustible son:

- **Cátodo:** Tiene lugar la semirreacción de reducción.
- **Ánodo:** Es donde ocurre la semirreacción de oxidación.
- **Electrolito:** Es el núcleo de la pila de combustible. Está en contacto tanto con el ánodo como con el cátodo.

Las reacciones que tienen lugar en los diferentes compartimentos son las que se muestran a continuación:



Las pilas de combustible se clasifican habitualmente por el electrólito utilizado en la pila. Una excepción de esta clasificación es el DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) que es una pila de combustible en la que el metanol electroquímicamente se oxida y lo hace directamente en la pila de combustible.

En la **Figura 1** se muestra una pila de combustible de metanol directo donde se ven todas las partes mencionadas anteriormente.

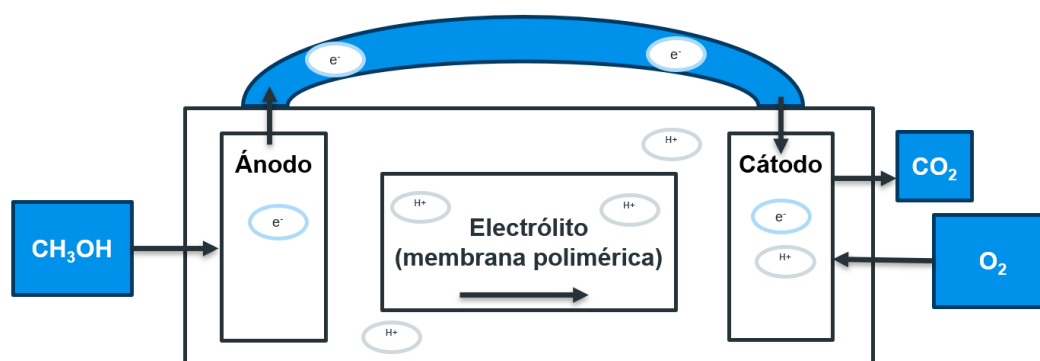


Figura 1. Pila de combustible de metanol directo.

Los procesos que tienen lugar en las pilas de combustible de metanol directo son:

- El combustible introducido en el ánodo (metanol) se fracciona formando protones, electrones y CO_2 .
- Los electrones pasan por un circuito eléctrico hasta que llegan al cátodo.
- Los protones pasan a través de la membrana polimérica del electrólito al cátodo, donde se combinan con el oxígeno para dar agua. Estos protones son los responsables de generar corriente eléctrica.

Una segunda agrupación es por la temperatura de trabajo de las pilas. Las pilas de combustible de baja temperatura son las pilas de combustible alcalinas, las de membrana de intercambio de protón (también llamadas pilas de combustible de membrana polimérica, PEFC). También existen las pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC). Las pilas de combustible de alta temperatura trabajan a $500\text{-}1000^\circ\text{C}$ y se subclasifican en 2 tipos: Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC).^[1]

Las pilas de combustible de membrana polimérica (PEFC) utilizan una membrana de polímero capaz de transportar protones como electrolito.

Un gran avance en el campo de las pilas de combustible de membrana polimérica fue provocado por el uso de las membranas de Nafion®. La estructura química del Nafion® se muestra en la **Figura 2**. Estas membranas poseen una mayor acidez y, consecuentemente una mayor conductividad y, además, son más estables que las membranas de sulfonato de poliestireno. El Nafion® se basa en una estructura de politetrafluoroetileno que es químicamente inerte en entornos oxidantes y reductores, al contrario que las membranas de sulfonato de poliestireno. ^[1]

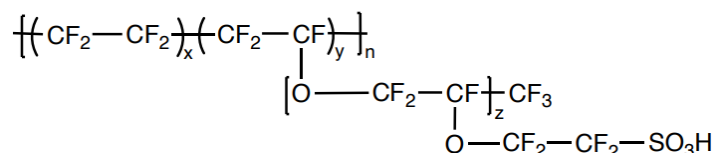


Figura 2. Estructura química del Nafion®.

Los grupos fluorados permiten a la estructura del Nafion® tener una estabilidad térmica y una excelsa resistencia mecánica, lo cual lo hace un material útil como electrólito de pilas de combustible. ^[2] Por otro lado, los grupos sulfonados hacen que se necesite hidratar el sistema durante la permeación para promover el transporte de iones, lo cual hace que la membrana polimérica se hinche. ^[3] Su precio y el hecho de que el metanol pueda traspasar la membrana de manera fácil son alguna de las desventajas que presenta el Nafion®. ^[4,5]

Una alternativa al Nafion® sería diseñar polímeros que contengan canales de transporte de iones mediante un proceso de autoensamblaje, en el que los canales protegen el transporte. ^[6-8] Además, no se requiere de hidratación en este caso, así se pueden evitar los problemas con el paso del metanol a través de la membrana. ^[9]

1.2. Sistemas de transporte biomimético

La alta selectividad y eficiencia del transporte de protones en sistemas naturales, incluso sin la presencia de agua, ha despertado un gran interés en la comunidad científica. En general, el transporte en los sistemas biológicos tiene lugar principalmente mediante 2 mecanismos que permiten el paso de agua, iones, aminoácidos, azúcares y todo lo necesario para el metabolismo celular:

- **Transportadores:** Son generalmente proteínas que se unen a una molécula o un ion de un lado de la membrana de la cual se separan después de cruzarla.

- **Canales:** Crean poros hidrofílicos en las membranas, a través de los cuales las moléculas e iones se mueven exclusivamente a favor del gradiente de concentración.

En la **Figura 3** se muestran los diferentes métodos de transportar iones a través las membranas celulares, mencionados anteriormente.

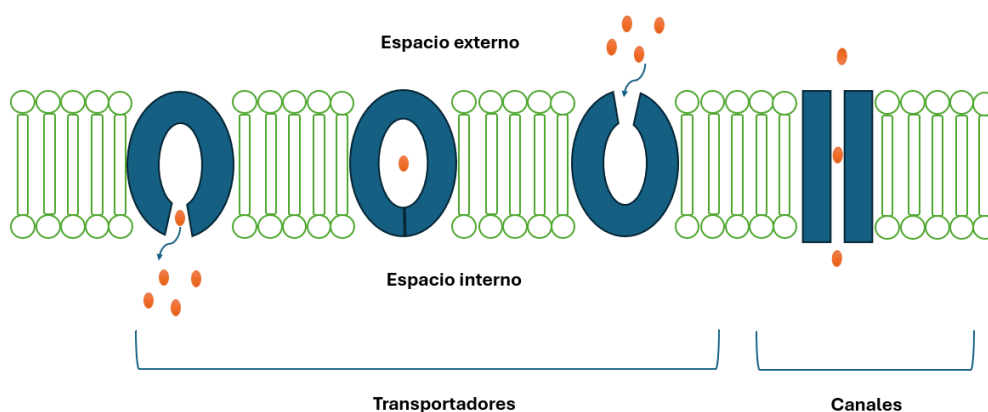


Figura 3. Tipos de transporte de iones a través de las membranas celulares.

De estos 2 mecanismos, los canales iónicos son el tipo más común de transporte de iones de las células biológicas. Por ello, la mayor parte de las investigaciones en transporte de protones se han centrado en el diseño y desarrollo de ensamblajes supramoleculares artificiales con capacidad para transportar iones a través de membranas sintéticas, imitando de este modo, el transporte de iones que tiene lugar en los canales naturales.

En 1987, Dulyea y sus colaboradores reportaron el primer intento de fabricación de membranas sintéticas que imitan el transporte iónico de los canales iónicos naturales. Las membranas que se prepararon estaban hechas de ácidos carboxílicos con éteres corona unidos a una columna vertebral hecha de poliamida. Siguiendo la misma idea, Voyer y su equipo unieron éteres corona a péptidos naturales, como se muestra en la **Figura 4**.

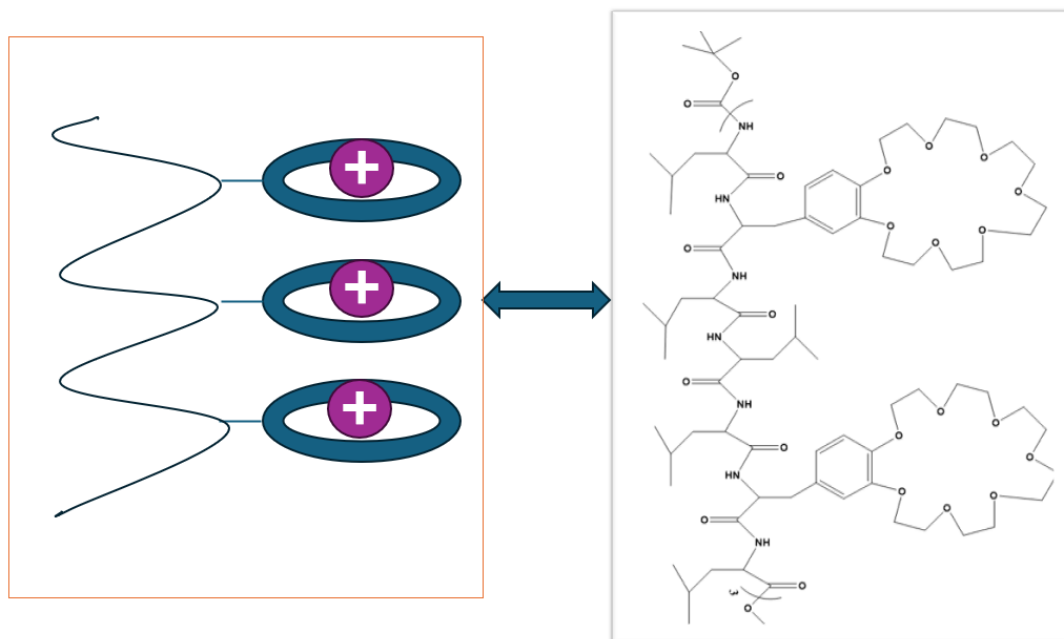


Figura 4. Canales iónicos por empaquetamiento cilíndrico de anillos de éteres corona.

No obstante, la estructura molecular que propusieron Dulyea y sus colaboradores da lugar a una barrera energética desfavorable para que un protón salte a la siguiente molécula de éter corona y a un mecanismo de transporte discontinuo debido a la alta atracción de un catión dentro de una unidad de éter corona en la estructura cilíndrica. Por ello, Koert y su equipo diseñaron por primera vez una estructura basada en poliéteres que transportaban iones Na^+ y K^+ a través de oligo(tetrahidrofurano)s que adoptaban una estructura helicoidal. Sin embargo, como en el caso de Dulyea, no fue un éxito debido a la gran cantidad de pasos complejos involucrados en las síntesis de estos oligo(tetrahidrofurano)s. Esto derivó a considerar rutas alternativas para el desarrollo de canales iónicos artificiales. Desde entonces, una parte de investigaciones se han centrado en el diseño de polímeros supramoleculares, cuya cadena principal puede autoensamblarse en estructuras columnares.^[11]

La química supramolecular está relacionada con la química del enlace no covalente (enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, interacciones electrostáticas, etc.) entre moléculas y especies. Además, los procesos que están involucrados en la formación de objetos supramoleculares discretos y su posterior organización en micelas y cristales líquidos se llama autoensamblaje.^[12]

El autoensamblaje es un proceso espontáneo en el que unidades moleculares caóticas se organizan en estructuras ordenadas debido a interacciones intramoleculares e

intermoleculares que se media a través de interacciones no covalentes, como las de Van der Waals, electrostáticas, enlaces de hidrógeno y apilamiento. Este proceso está controlado por el equilibrio entre fuerzas atractivas y repulsivas dentro y entre las moléculas. Muchas nanoestructuras biológicas se generan a través del autoensamblaje, como, por ejemplo, la formación de la doble hélice del ADN por interacciones de enlaces de hidrógeno (puentes de hidrógeno) entre las bases nitrogenadas; la formación de la estructura terciaria o cuaternaria de las proteínas mediante el plegamiento de una cadena polipeptídica o la formación de membranas celulares por autoensamblaje de fosfolípidos. La estructura autoensamblada más conocida en los sistemas biológicos es la membrana lipídica. La membrana celular está formada por capas bilipídicas dispuestas de tal manera que sus colas hidrocarbonadas se enfrentan entre sí, formando una capa hidrofóbica, mientras que sus cabezas hidrofílicas quedan expuestas a soluciones acuosas a cada lado de la membrana. ^[13]

La estructura del VMT (virus del mosaico del tabaco) está constituida por 2130 proteínas de forma cónica y una cadena de ácido ribonucleico (ARN), que, al interactuar entre sí, se autoensamblan en una estructura cilíndrica que obliga al ARN del virus a organizarse en una conformación helicoidal en la parte interna de la estructura. La forma similar y la gran área de contacto de las proteínas cónicas favorecen el reconocimiento externo entre ellas alrededor de la cadena de ARN por fuerzas intermoleculares. En la **Figura 5** se muestra esquemáticamente el proceso de autoensamblaje. ^[9]

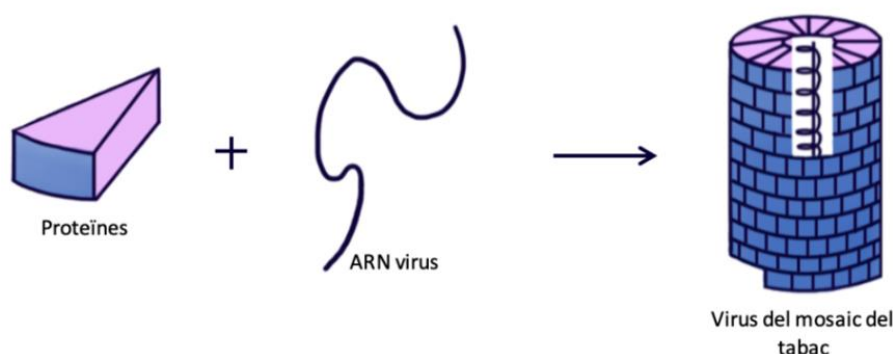


Figura 5. Proceso de autoensamblaje supramolecular del Virus del Mosaico del Tabaco en una conformación helicoidal.

Por estos motivos, la modificación química de un poliéter lineal con mesógenos laterales de forma cónica puede permitirnos obtener polímeros que presenten comportamiento cristal líquido. Las interacciones intermoleculares de los mesógenos laterales permitirían

el autoensamblaje de los poliéteres en estructuras columnares que actuarían como canales iónicos biomiméticos gracias a su estructura helicoidal.

1.3. Cristales líquidos

En condiciones atmosféricas existen 3 estados de la materia: el sólido, el líquido y el gaseoso. Las principales diferencias entre estos estados son la energía de cohesión y el orden de los átomos. En los sólidos, la alta cohesión no permite que los átomos se separen unos de los otros, de tal modo que no pueden fluir. La alta cohesión también permite mantener un orden atómico. Por el contrario, en los líquidos y gases la energía de cohesión es baja, lo que provoca que los átomos se muevan de su posición constantemente y de este modo el material fluye y no existe un orden fijo entre los átomos, es decir, no presentan orden cristalino. Los gases, a diferencia de los líquidos, se pueden comprimir y expandir.

En 1888, el botánico austriaco Friederich Reinitzer observó, gracias a un microscopio óptico, que al fundir el colesterol esterificado se formaba un líquido opaco el cual se aclaraba si se continuaba calentando unos grados por encima de su punto de fusión. Al contrario que los líquidos convencionales, este líquido opaco presentaba orden de tipo cristalino.

Hasta entonces no se había conocido ningún líquido que presentase orden cristalino y, por esta razón, se les consideró a los cristales líquidos como el cuarto estado de la materia. Si bien, el fenómeno de la cristalinidad líquida se descubrió en 1888, no fue hasta el 1890 que el término cristal líquido (CL) se utilizó por primera vez. ^[9]

Los cristales líquidos poseen propiedades físicas de los líquidos (fluidez y tensión superficial) y propiedades ópticas de los sólidos cristalinos (dicroísmo y birrefringencia). Es importante mencionar que los cristales líquidos también presentan propiedades únicas que pueden ser controladas según el campo que se les aplique (eléctrico o magnético). Las múltiples propiedades de estos materiales hacen que sean útiles en diferentes campos y aplicaciones. A continuación, en la **Figura 6**, se puede apreciar que la fase CL es un estado intermedio entre las fases correspondientes a un sólido cristalino y un líquido isotrópico. ^[9]

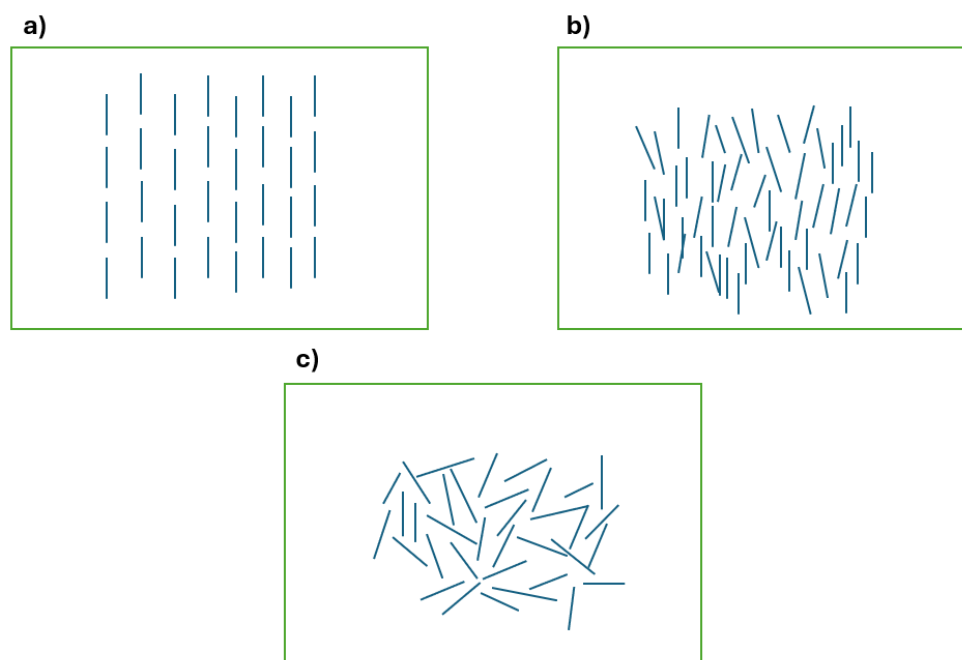


Figura 6. Representación esquemática del orden molecular en las fases: a) cristalina, b) cristal líquido y c) líquido isotrópico.

1.3.1. Clasificación de los cristales líquidos

Los cristales líquidos pueden clasificarse dependiendo del modo en que se forma la mesofase, que depende, a su vez, de la concentración de una solución dada (cristales líquidos liotrópicos) o de la variación de temperatura (cristales líquidos termotrópicos).

Teniendo en cuenta este último parámetro encontramos:

- **Cristales líquidos termotrópicos (CLT):** Se forman mediante la fusión de la fase sólida o enfriando el líquido isotrópico y pueden mostrar diferentes temperaturas de transición entre fases (transiciones cristal-cristal, punto de fusión, mesofase-mesofase y punto de aclaramiento). Los CLT se subdividen en enantiotrópicos (cuando la mesofase se forma tanto calentando el sólido cristalino como enfriando el líquido isotrópico y tiene un rango de temperatura de estabilidad definida) y monotrópico (la mesofase se observa al calentar un líquido isotrópico o al calentar un sólido cristalino. Para desarrollarse se requiere de un sobre enfriamiento del líquido isotrópico).^[9]
- **Cristales líquidos liotrópicos (CLL):** Este tipo de cristales líquidos se forman principalmente por moléculas anfifílicas que poseen una cola polar y una cabeza

apolar. Estas moléculas presentan un comportamiento de cristal líquido en algunos disolventes a ciertas temperaturas y concentraciones.

Entre las aplicaciones de los cristales líquidos se encuentran por ejemplo los sensores gracias a su capacidad de respuesta a estímulos. Un ejemplo de ello es que se han desarrollado sensores basados en cristales líquidos colestéricos con el fin de detectar gases tóxicos. Además, también se pueden usar como lubricantes ya que se ha comprobado que el grafeno es un material que puede formar fases de CLL con propiedades de lubricación estables y efectivas. ^[10]

1.3.2. Polímeros cristal líquido (PCL)

Los polímeros de cristal líquido consiguieron atraer la atención tras su descubrimiento por Vorländer en 1923. Este tipo de polímeros puede utilizarse en membranas separadoras, como electrolitos, en conversión fotoeléctrica o en plásticos de ingeniería de alto rendimiento.

Los PCL pueden prepararse mediante 2 métodos principalmente: uno se basa en unir un grupo mesógeno a un polímero mediante una reacción química posterior a la polimerización, y el otro se basa en polimerizar directamente un monómero mesógeno. Independientemente de la forma de preparar estos polímeros, estos pueden clasificarse en 3 grupos distintos según la posición en que se ubica el mesógeno:

1. **Polímeros cristal líquido de cadena principal (PCLCP):** Cuando el mesógeno se ubica en la cadena principal del polímero.
2. **Polímeros cristal líquido de cadena lateral (PCLCL):** Cuando el mesógeno se une como una cadena lateral a la cadena principal del polímero.
3. **Polímeros cristal líquido de cadena principal/ cadena lateral (PCLCP/CL):** Cuando los mesógenos se encuentran tanto en la cadena principal como en las cadenas laterales del polímero.

Esta clasificación de los PCL se ilustra de manera esquemática en la **Figura 7:**

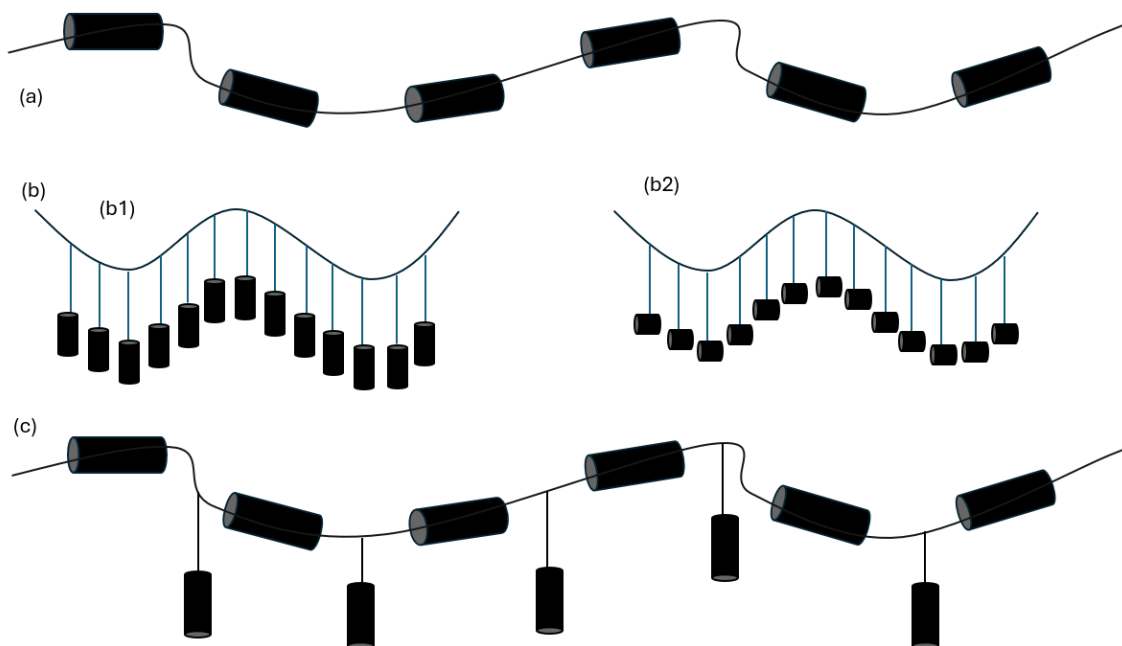


Figura 7. Ilustración esquemática de (a) PCLCP; (b): (b1) PCLCL con mesógeno tipo varilla unido de manera longitudinal; (b2) PCLCL con mesógeno tipo varilla unido de manera lateral y (c) PCLCP/CL. Los cilindros negros representan un grupo mesógeno.

Diversos factores, como la naturaleza del grupo mesógeno introducido, el peso molecular del polímero, la estructura y la longitud del espaciador afectan a la organización molecular y el grado de orden resultante. Por lo tanto, pueden formarse varias mesofases dependiendo del grado de orden generado en el material.^[9]

Los mesógenos en forma de disco sirven para diseñar estructuras supramoleculares que pueden actuar como canales iónicos. Esto se debe a que este tipo de forma de los mesógenos promueve su acumulación en columnas.^[14]

Los primeros estudios que se hicieron sobre este tema fueron realizados por el Profesor Virgil Percec y su equipo, que reportaron los primeros ejemplos de polímeros que tenían en su estructura grupos laterales que se autoensamblaban intramolecularmente en macromoléculas cilíndricas, que, finalmente se organizaban en estructuras columnares hexagonales.^[15]

Durante los últimos años, el grupo de investigación en el que se ha realizado este Trabajo de Fin de Grado (MEMTEC) ha trabajado especialmente en la síntesis de poliéteres^[16,17] y poliamidas^[18-20] con propiedades cristal líquido, utilizando la unión de un grupo dendrítico con forma cónica y plana (ácido 3.4.5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoico) a estos polímeros. Los átomos de oxígeno y de nitrógeno en la

cadena principal de los sistemas supramoleculares resultantes permite que la cadena principal del polímero actúe como un canal de transporte de iones. Además, las membranas preparadas con estos PCL presentaban un buen transporte protónico. ^[19,20]

2. Objetivos

El principal objetivo de este trabajo es la síntesis de un poliéter lineal para poder modificarlo químicamente con un grupo mesógeno (TAP).

Para conseguir el objetivo principal, se han propuesto los siguientes objetivos parciales:

1. Síntesis y caracterización del grupo mesógeno TAP (ácido 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi) benciloxi]benzoico).
2. Protección del monómero 3-metil-3-oxetanometanol.
3. Polimerización del monómero protegido 3-((1-etoxietoxi)metilo)-3-metiloxetano.

3. Discusión de resultados

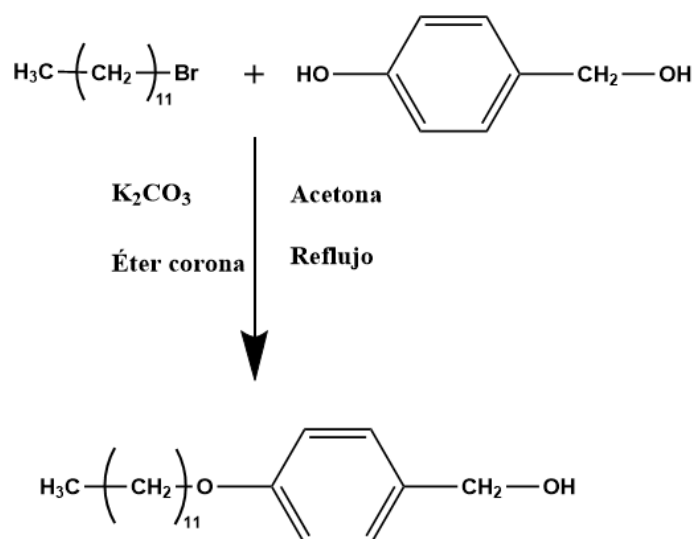
3.1. Síntesis del grupo mesogénico TAP

El primero de los objetivos parciales que se ha marcado al principio de este Trabajo de Fin de Grado consiste en la síntesis de un grupo mesógeno que le diese al poliéter lineal las propiedades cristal-líquido que se buscan en este trabajo. Uno de los mesógenos que más hemos utilizado en la síntesis de polímeros es el ácido 3,4,5-tris[p-(n-dodecan-1-iloxi)benzilo]benzoico. De hecho, nuestro grupo de investigación ha reportado la síntesis de poliéteres y poliaminas con propiedades cristal líquido después de ser modificados con este mesógeno.^[16-20]

La ruta sintética que se ha utilizado para la obtención del TAP consta de 4 etapas, que son las siguientes:

Primera etapa: Síntesis del alcohol *p*-(n-dodecan-1-iloxi) benzílico

Esta primera etapa consiste en una reacción S_N2 (sustitución nucleófila bimolecular) del alcohol 4-hidroxibenzílico cuando reacciona con el 1-bromododecano en presencia de carbonato de potasio tal y como se muestra en el **Esquema 1**.



Esquema 1. Síntesis del alcohol *p*-(n-dodecan-1-iloxi) benzílico.

La **Figura 8** muestra el espectro de RMN de ^1H del alcohol *p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benzílico después de haber realizado 3 recristalizaciones con *n*-hexano.

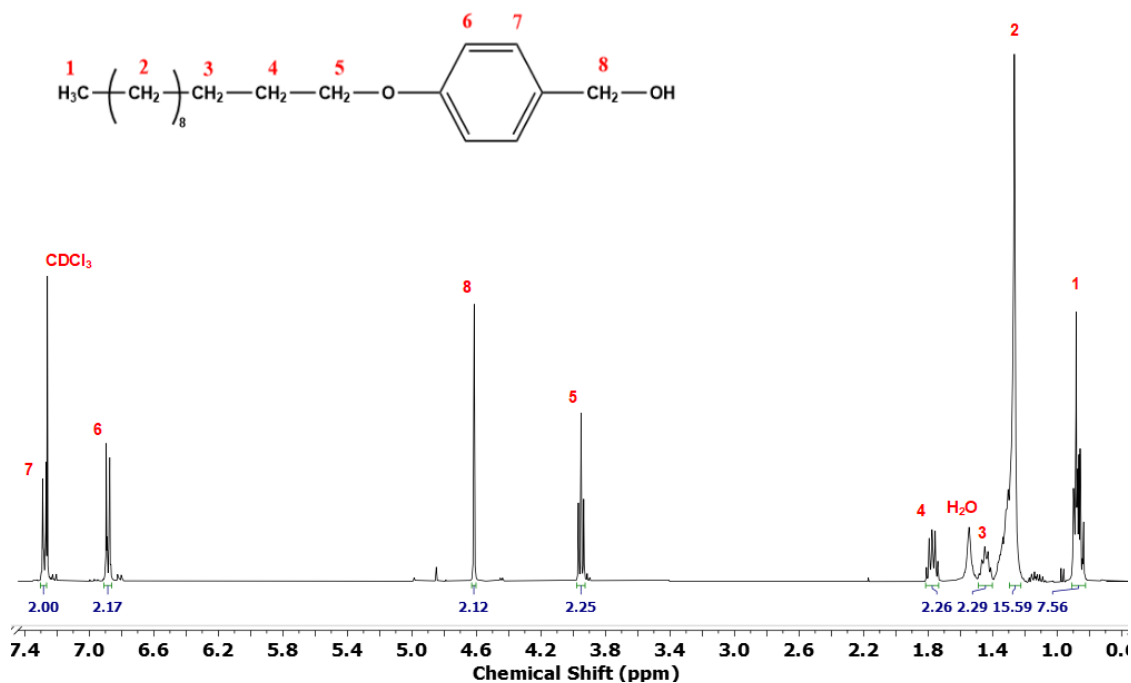
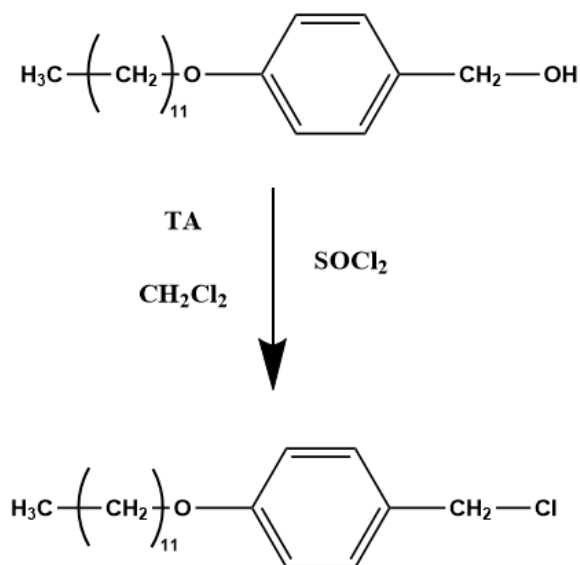


Figura 8. RMN de ^1H del alcohol *p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benzílico

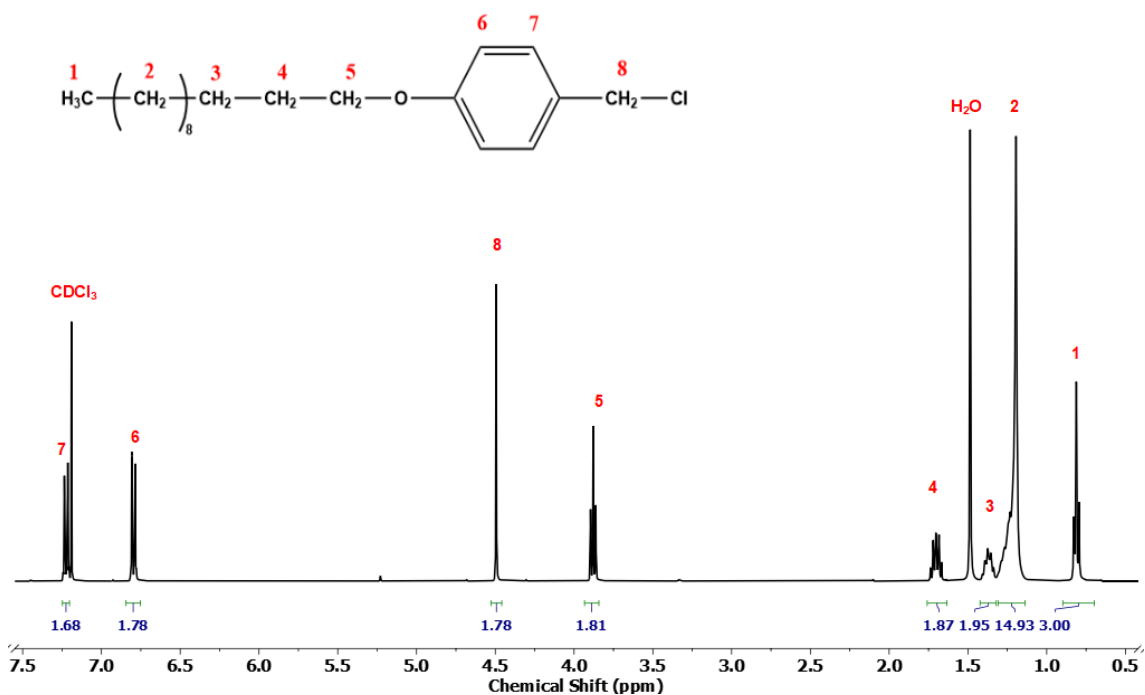
Segunda etapa: Síntesis del cloruro de *p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benzilo

Tal y como pasa en la etapa anterior, la reacción que se lleva a cabo es una sustitución nucleófila bimolecular. Lo que ocurre es que el alcohol benzílico es sustituido por el cloruro del cloruro de tionilo como se muestra en el **Esquema 2**.



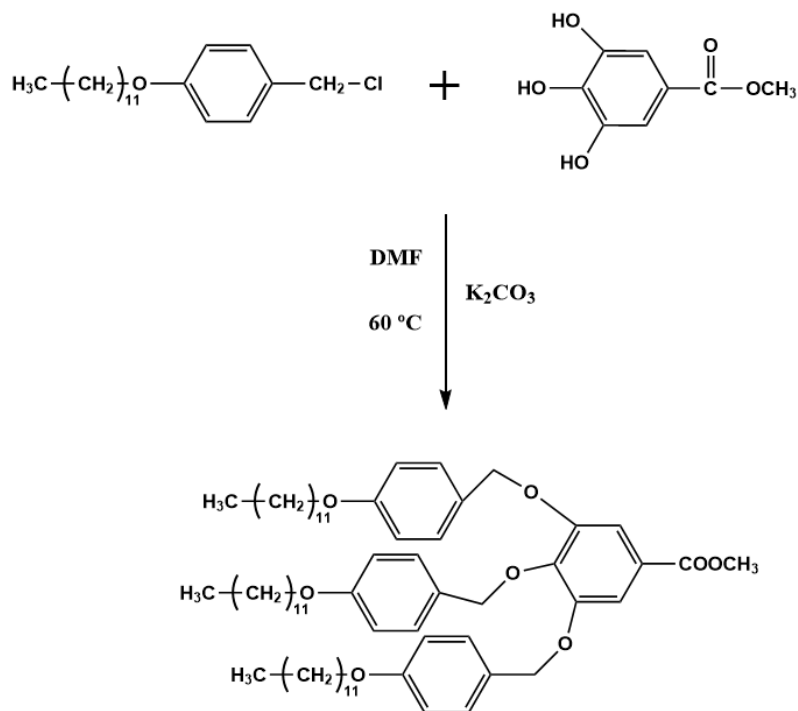
Esquema 2. Síntesis del cloruro de *p*-(*n*-dodecan-1-iloxi) bencilo.

A continuación, en la **Figura 9** se muestra el espectro de RMN de protón del producto de la segunda etapa de la síntesis del TAP.



Tercera etapa: Síntesis 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoato de metilo

Esta etapa, al igual que la primera y la segunda, es una sustitución nucleófila bimolecular y, en este caso, el cloruro actúa como grupo saliente y es sustituido por el grupo fenolato (nucleófilo fuerte) el cual se ha desprotonado anteriormente con el carbonato de potasio tal y como se muestra en el **Esquema 3**.



Esquema 3. Síntesis del 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoato de metilo.

Esta etapa se realiza bajo atmósfera inerte de argón y, como se puede observar en el (**Esquema 3**), es la etapa en la que se forma una molécula que presenta una funcionalidad terminal éster y tiene forma cónica.

En la **Figura 10** se muestra el espectro de RMN de ¹H del 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoato de metilo después de realizar 2 recristalizaciones con acetona.

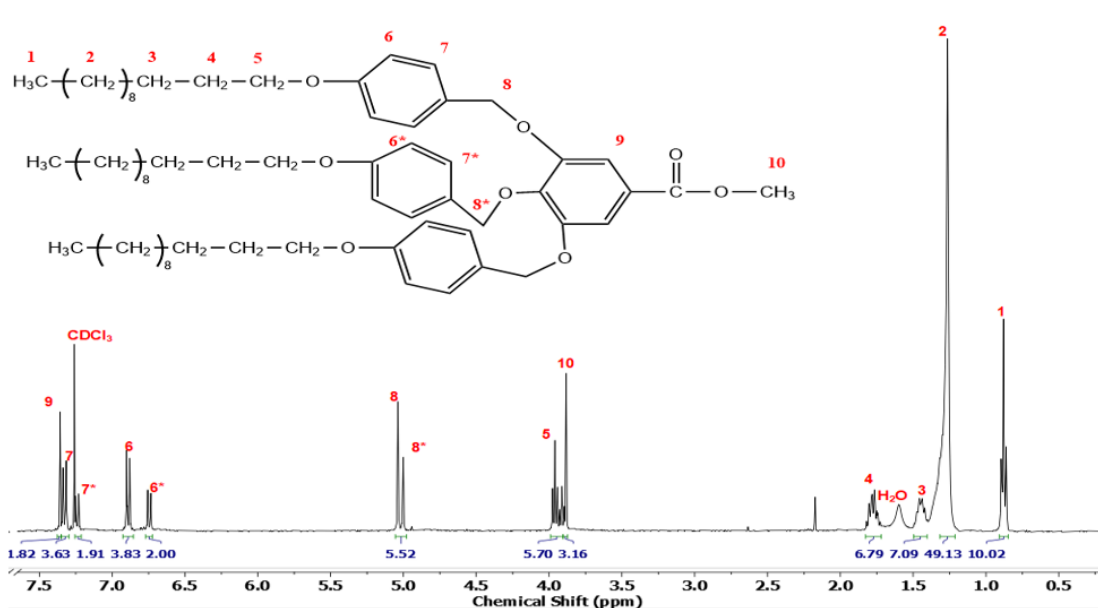
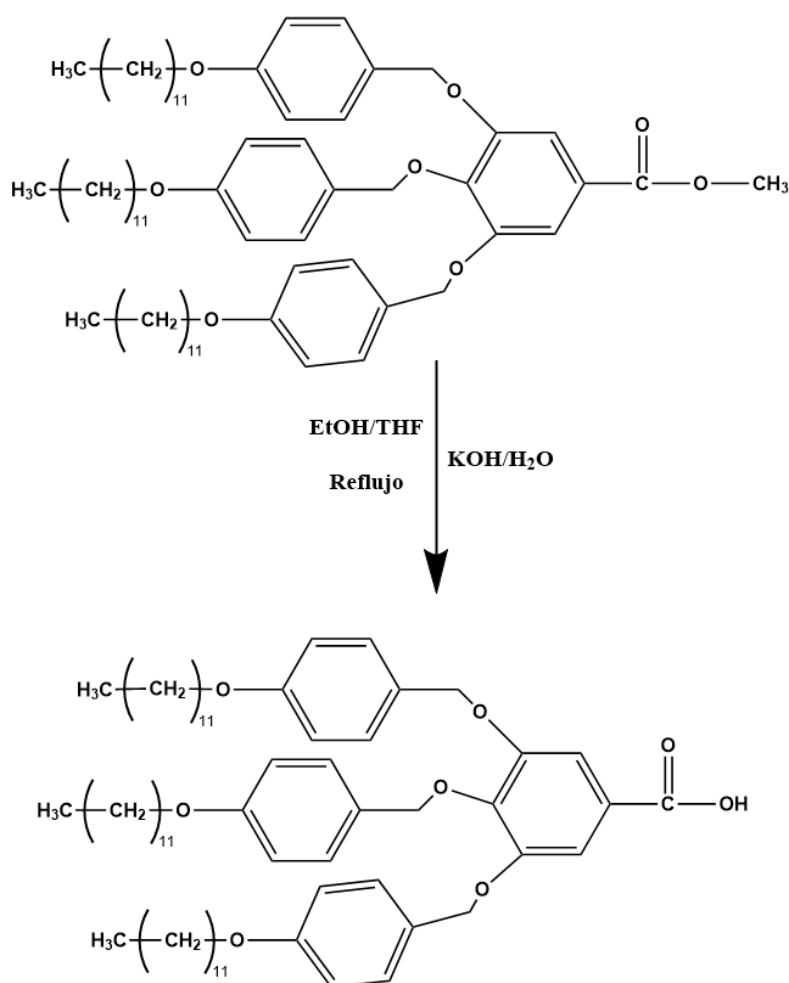


Figura 10. RMN de ^1H del 3,4,5-tris[p -(-dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoato de metilo.

Cuarta etapa: Síntesis de ácido 3,4,5-tris[p -(n -dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoico

La síntesis de esta etapa no se llevó a cabo por falta de tiempo. De todos modos, en el **Esquema 4** se muestra la reacción que se iba a realizar en el laboratorio para la síntesis del grupo mesógeno TAP.

Esta reacción es una hidrólisis básica del éster que se ha sintetizado en la etapa 3 (3,4,5-tris[p -(-dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoato de metilo) para convertirlo en un ácido carboxílico (3,4,5-tris[p -(n -dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoico).



Esquema 4. Síntesis del ácido 3,4,5-tris[p-(ndodecan-1-iloxi)benziloxy]benzoico.

3.2. Protección del monómero 3-metil-3-oxetanometanol

El segundo paso de este trabajo consistía en la síntesis de un poliéter lineal que pudiera ser modificado lateralmente con el mesógeno TAP. En nuestro caso, el monómero escogido fue el 3-metil-3-oxetanometanol. Para poder polimerizar este monómero se empleó una metodología descrita en la literatura ^[21]

Antes de empezar la polimerización se tiene que proteger el monómero para que el grupo hidroxilo no pudiese reaccionar con los epóxidos de la misma molécula (evitando, de este modo, la creación de estructuras ramificadas que no interesan ya que el objetivo consiste en sintetizar un polímero lineal). La protección se ha realizado siguiendo el procedimiento reportado por Fitton y sus colaboradores ^[22] que consiste en una adición nucleófila donde el PTSA (catalizador) protona al carbono metilénico del doble enlace terminal provocando la formación de un grupo acetal. Por último, el grupo tosilo recupera el protón tal y como se

observa en el mecanismo del **Esquema 5**. Se ha obtenido un líquido incoloro con un rendimiento del 53%.

Inmediatamente después de acabar la síntesis del monómero protegido, se lleva a cabo la caracterización mediante RMN de ^1H para comprobar que el monómero ha sido protegido de manera correcta. ^[22]

Una vez se ha visto que el espectro es correcto se hace una destilación al vacío para eliminar las pocas impurezas que puedan quedar en el producto. A continuación, se muestra el espectro de RMN de ^1H , en la **Figura 11**, después de realizar la destilación al vacío.

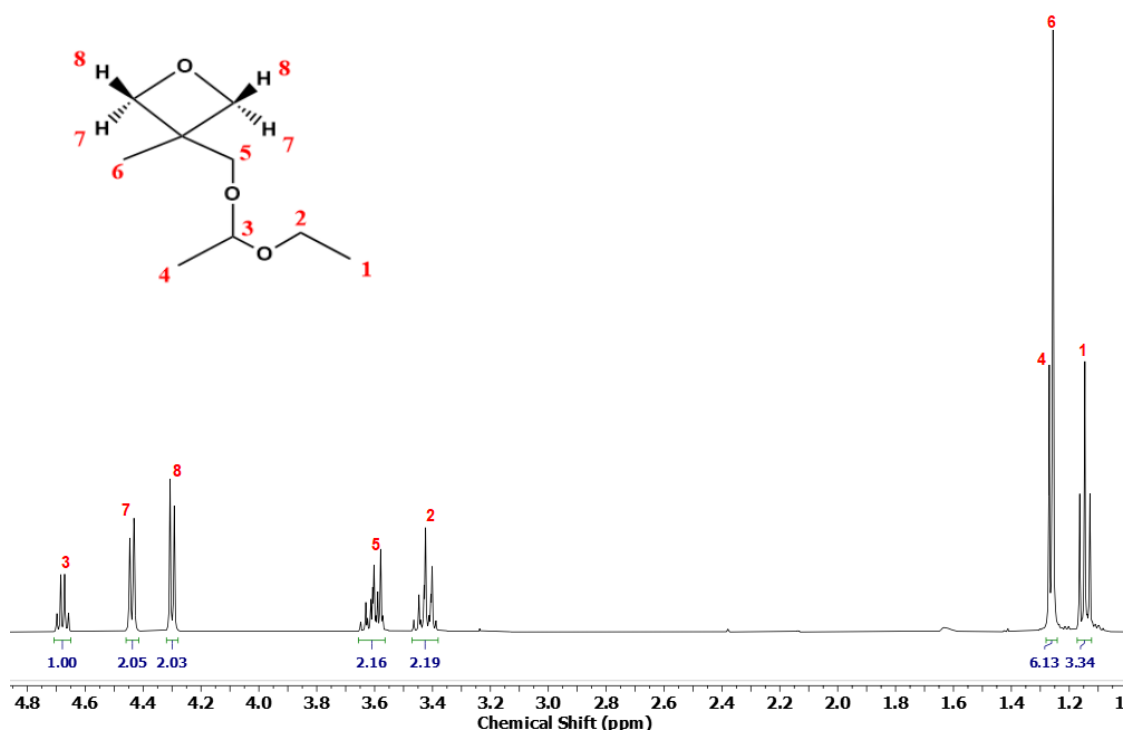
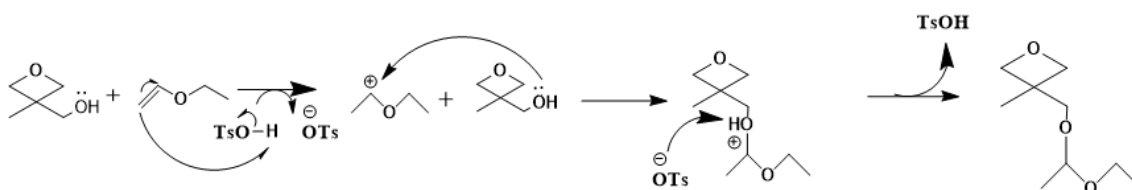


Figura 11. RMN de ^1H del 3-((1-etoxi)metil)-3-metiloxetano.

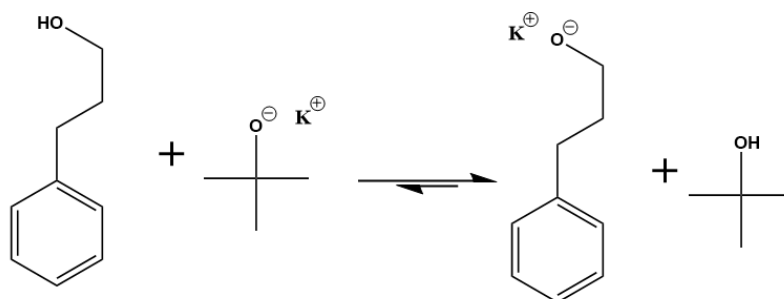


Esquema 5. Mecanismo de síntesis del 3-((1-etoxi)metil)-3-metiloxetano (protección del monómero oxetano).

3.3. Polimerización del 3-metil-3-oxetanometanol

Una vez protegido el monómero 3-((1-etoxietoxi)metil)-3-metiloxetano se llevó a cabo su polimerización. Esta polimerización se caracteriza por ser aniónica y tipo “living”.

Se ha seguido el procedimiento reportado por Schmitz y sus colaboradores el cual emplea el 3-fenil-1-propóxido como iniciador. Este iniciador se obtiene haciendo reaccionar *tert*-butóxido de potasio con 3-fenil-1-propanol tal y como se muestra en el **Esquema 6**.



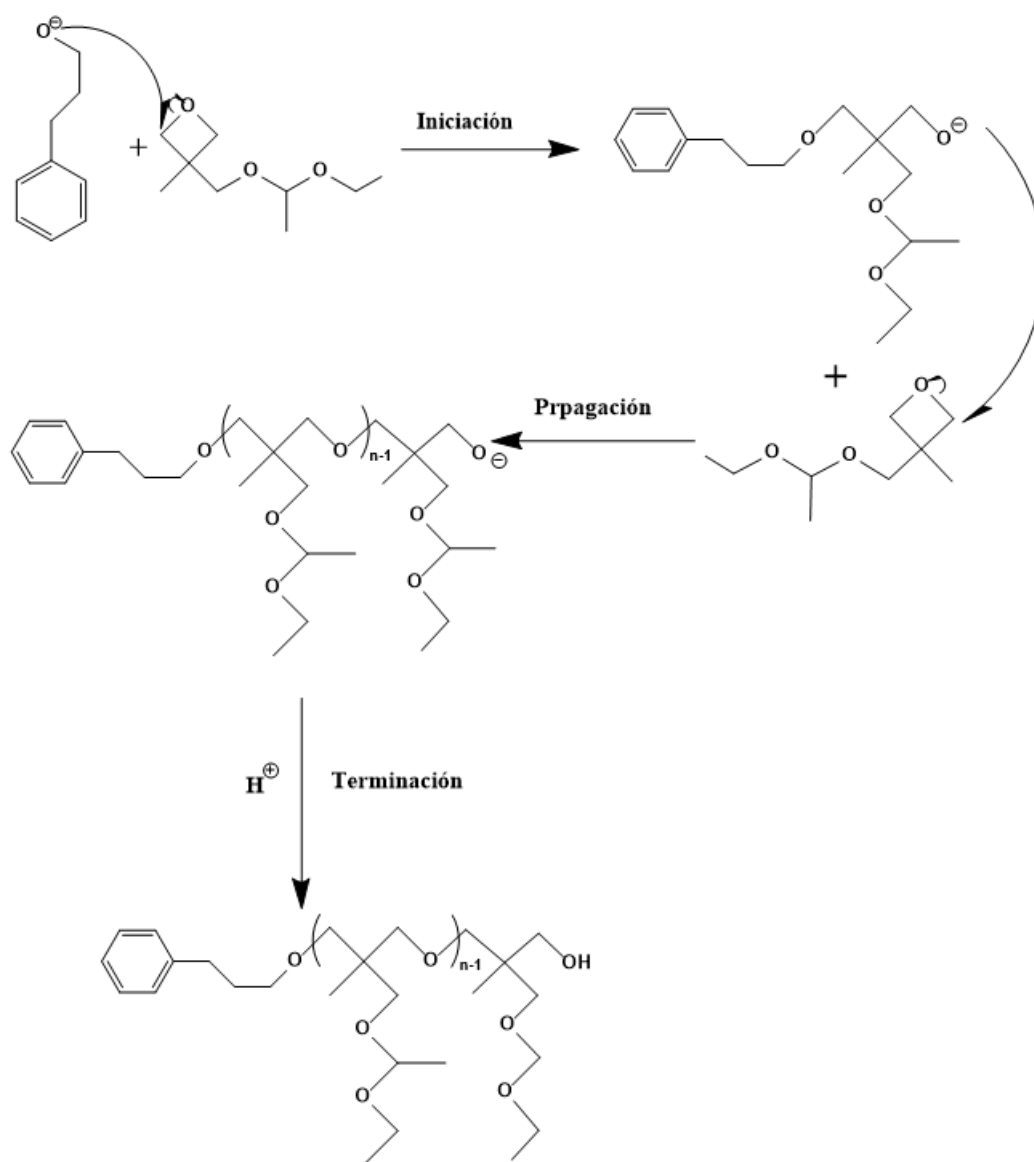
Esquema 6. Síntesis del 3-fenil-1-propóxido (iniciador).

Una vez realizado este intercambio de protones, se elimina el alcohol *tert*-butílico a presión reducida, ya que es un producto residual. A continuación, se añade el monómero protegido en cantidades controladas con el fin de obtener cadenas de poliéteres de pesos moleculares controlados. En nuestro caso, el objetivo que se ha marcado es el de obtener un grado de polimerización igual a 50.

Se realizaron 2 intentos de polimerización del 3-((1-etoxietoxi)metil)-3-metiloxetano, pero en ambos casos no se consiguió el resultado que se esperaba.

- En el primero de los casos se añadió una cantidad de monómero menor a la cantidad necesaria, lo cual condujo a la síntesis de oligómeros de bajo peso molecular.
- En el segundo de los casos, el problema fue que la sonda de temperatura no funcionaba bien, lo cual dificultó que la reacción de polimerización tuviese lugar.

En el **Esquema 7** se muestra el mecanismo de polimerización que tendría que haberse dado:



Esquema 7. Mecanismo de polimerización aniónica tipo *living* del 3-((1-etoxietoxi)metil)-3-metiloxetano.

4. Parte experimental

4.1. Reactivos y disolventes

La dimetilformamida (DMF) y la acetona fueron adquiridos por VWR Chemicals. El *n*-hexano, el etanol, el éter etilvinílico, el *terc*-butóxido de potasio, el ácido *p*-toluensulfónico, el éter dietílico, el diclorometano y el 3-fenil-1-propanol fueron suministrados por Scharlau. El carbonato de potasio anhidro (99 %), el sulfato de magnesio anhidro (96 %), el cloruro de tionilo (99 %) y el acetato de etilo se compraron en Panreac. El 1-bromododecano (98 %) fue adquirido en Across Organics. El éter 18-corona-6 (99 %) fue adquirido en Fluka. La diglima, el 3-metil-3-oxetanometanol (98 %), El 3,4,5-trihidroxibenzoato de metilo (98 %) y el alcohol 4-hidroxibencílico fueron adquiridos en Sigma-Aldrich.

Antes de empezar la síntesis de la primera y tercera etapa de la síntesis del grupo mesógeno TAP, se tienen que destilar tanto acetona como la DMF respectivamente, para purificarlas y secarlas. Por un lado, a la acetona se le hace una destilación normal, mientras que a la DMF se le realiza una destilación a presión reducida debido su alto punto de ebullición. Para ello, en ambos casos, se añade tamiz molecular de 4 Å en un matraz de fondo redondo y se deja toda la noche en el horno a unos 200° C. Por otro lado, se añade la acetona o la DMF que se quiere destilar en otro matraz de fondo redondo y se le añade hidruro cálcico y también se deja toda la noche bajo agitación magnética. A la mañana siguiente, se procede a destilar el disolvente.

Para llevar a cabo la polimerización del 3-((1-etoxietoxi)metil)-3-metiloxetano, es necesario secar la diglima. Para ello, se añade amberlite a 50 mL de bis(2-metoxietil) éter (diglima). Después de 15 horas, se filtra la solución, que se ha destilado posteriormente a vacío.

4.2. Técnicas de caracterización

4.2.1. Cromatografía en capa fina (CCF)

La identificación de compuestos mediante cromatografía en capa fina se ha llevado a cabo utilizando placas de gel de sílice soportadas sobre aluminio 60 F254 de Merck (fase estacionaria) y la fluorescencia UV para revelar los diferentes compuestos.

La fase estacionaria de la placa cromatográfica tiene un indicador fluorescente, lo que hace que la placa brille cuando se observa bajo luz ultravioleta. Toda la placa brilla, excepto en las áreas donde están las marcas de los compuestos, que aparecerán oscuras. La luz ultravioleta ayuda a revelar compuestos que absorben en ese espectro, como los compuestos aromáticos o aquellos que tienen dobles o triples enlaces aislados.

4.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de ^1H (400 MHz) se han realizado usando un espectrómetro Bruker Avance Neo a temperatura ambiente. La referencia que se ha usado en todos los casos ha sido el cloroformo deuterado (CDCl_3), excepto en el caso de los RMN de ^1H realizados para seguir la reacción de polimerización del 3-((1-etoxietoxi)metilo)-3-metiloxetano, en los cuales se ha usado DMSO-d_6 .

4.3. Procedimientos experimentales

4.3.1. Síntesis del grupo mesogénico cónico: Ácido 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoico (TAP)

Etapa 1: Síntesis del alcohol *p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)bencilico

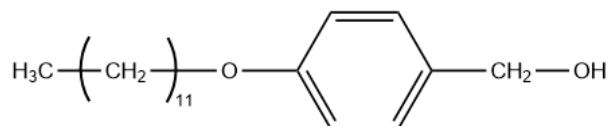


Figura 12. Estructura química del alcohol *p*-(*n*-dodecan-1-iloxi) bencilico.

En un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 1000 mL se añaden 20,02 g del alcohol 4-hidroxi-bencilico (161,3 mmol), 39,9 g de 1-bromododecano (160,3 mmol), 22,24 g de K_2CO_3 (161,1 mmol) y 2,13 g del éter 18-corona-6 (8 mmol). La mezcla de la reacción se lleva a reflujo después de añadir 500 mL de la acetona. La evolución de la reacción se controla mediante cromatografía en capa fina utilizando hexano/acetato de etilo (2:1) como

eluyente. Al cabo de 68 horas, la mezcla de la reacción se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El precipitado se disuelve en éter dietílico, se realizan 2 limpiezas con una solución acuosa de bicarbonato sódico (NaHCO_3) al 5 % y 2 limpiezas más con otra solución acuosa saturada de NaCl . La solución orgánica separada se seca con sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4) y se elimina el disolvente a presión reducida. El precipitado obtenido se recristaliza en n-hexano 3 veces y se seca al vacío a temperatura ambiente obteniendo 30,53 g de un sólido blanco con un tono amarillento (65 %).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0,88 (t, 3H, H-1); 1,27 (m, 16H, H-2); 1,45 (m, 2H, H-3); 1,77 (m, 2H, H-4); 3,95 (t, 2H, H-5); 4,61 (s, 2H, H-8); 6,90 (d, 2H, H-6); 7,29 (d, 2H, H-7).

Etapa 2: Síntesis del cloruro de *p*-(n-dodecan-1iloxi)bencilo

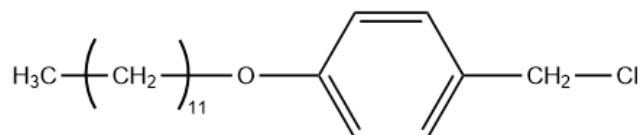


Figura 13. Estructura química del cloruro de *p*-(n-dodecan-1iloxi)bencilo.

En un matraz esférico de 3 bocas de 500 mL se prepara una solución de 30,53 g del alcohol *p*-(n-dodecan-1-iloxi)bencílico (103,3 mmol) en 100 mL de diclorometano (CH_2Cl_2). Una vez la mezcla es homogénea, se añaden gota a gota 12,4 g de cloruro de tionilo (104,4 mmol) bajo agitación magnética constante a temperatura ambiente. La evolución de la reacción se controla mediante cromatografía en capa fina utilizando hexano/acetato de etilo (15:1) como eluyente. Al cabo de 1 hora se realizan un par de limpiezas con una solución acuosa al 2 % de bicarbonato sódico (NaHCO_3) y 2 más con una solución acuosa saturada de NaCl . A continuación, se seca la fase orgánica obtenida con sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4), se filtra y el disolvente se elimina a presión reducida obteniendo 14,16 g de un sólido de color blanco (46 %).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0,81 (t, 3H, H-1); 1,19 (m, 16H, H-2); 1,37 (m, 2H, H-3); 1,70 (m, 2H, H-4); 3,87 (t, 2H, H-5); 4,47 (s, 2H, H-8); 6,77 (d, 2H, H-6); 7,24 (d, 2H, H-7).

Etapa 3: Síntesis del 3,4,5-tris[*p*-(n-dodecan-1-iloxi)benziloxi]benzoato de metilo

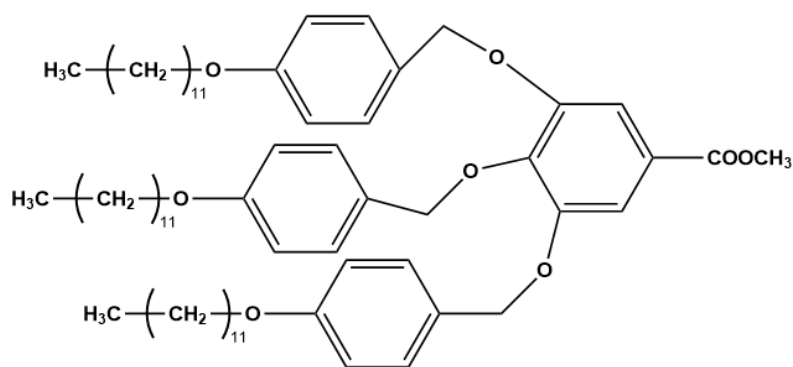


Figura 14. Estructura química del 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benziloxi]benzoato de metilo.

En un matraz de 3 bocas de 250 mL se introducen 14,2 g de cloruro de *p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benzilo (46,0 mmol), 160 mL de dimetilformamida anhidra, 2,7 g de 3,4,5-trihidroxibenzoato de metilo (15,3 mmol) y 19,1 g de carbonato de potasio (138,0 mmol). La reacción se lleva a cabo bajo atmósfera inerte de argón a una temperatura de 60 °C bajo agitación magnética constante. La reacción se sigue por CCF utilizando tolueno como eluyente. Al cabo de 4 horas, la solución se vierte sobre 1 L de agua con hielo. Seguidamente, la mezcla se filtra por gravedad y se realizan 2 recristalizaciones con acetona. El producto se seca al vacío a temperatura ambiente obteniendo cristales blancos con un tono plateado (5,97 g, 37 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 0,88 (t,9H, H-1); 1,26 (m, 48H, H-2); 1,46 (m, 6H, H-3); 1,77 (m, 6H, H-4);3,88(s, 3H, H-10); 3,96 (t, 6H, H-5);5,00 (s, 2H, H-8*); 5,04 (s, 4H, H-8); 6,74(d, 4H, H-6*); 6,90 (d, 2H, H-6); 7,23 (d, 4H, H-7*); 7,32 (d, 2H, H-7); 7,36 (s, 2H, H-9).

Etapa 4: Síntesis del ácido 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benziloxi]benzoico (TAP)

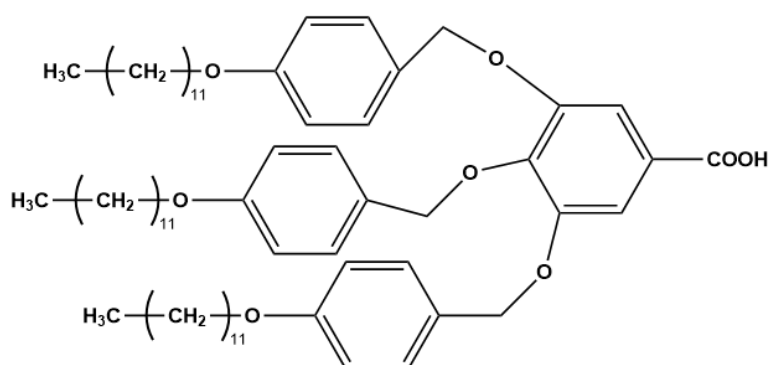


Figura 15. Estructura química del ácido 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benziloxi]benzoico (TAP).

La síntesis del mesógeno TAP incluía una cuarta etapa, la cual no se ha podido realizar durante este TFG por falta de tiempo.

4.3.2. Síntesis del 3-((1-etoxietoxi)metilo)-3-metiloxetano

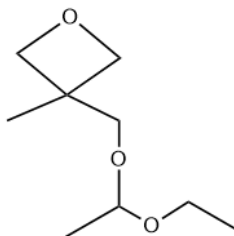


Figura 16. Estructura química de 3-((1-etoxietoxi)metilo)-3-metiloxetano.

Se añaden 7,5 g de 3-metil-3-oxetanometanol (70 mmol) y 23,1 g de éter etilvinílico (320 mmol) en un matraz esférico de 100 mL bajo agitación magnética constante. A la solución resultante se le añaden 0,2 g de PTSA (ácido *p*-toluensulfónico) (1 mmol) en pequeñas porciones y manteniendo la reacción en un baño de agua y hielo para que la temperatura esté por debajo de los 40 °C. La reacción se controla mediante RMN de ¹H.

Cuando se ha llegado a la conversión completa del 3-metil-3-oxetanometanol, a la mezcla de reacción se le realizan 3 limpiezas con una solución saturada de bicarbonato de sodio y una limpieza más con una solución acuosa saturada de NaCl. La fase orgánica aislada se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniendo un líquido incoloro transparente (6,70 g, 53 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 1,14 (t, 3H, H-1); 1,26 (s, 3H, H-6); 1,27 (d, 3H, H-4); 3,42 (m, 2H, H-2); 3,57 (m, 2H, H-5); 4,30 (d, 2H, H-8); 4,44 (d, 2H, H-7); 4,67 (c, 1H, H-3).

4.3.3. Polimerización del 3-((1-etoxietoxi)metilo)-3-metiloxetano

La polimerización del compuesto 3-((1-etoxietoxi)(metil))-3-metiloxetano se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado en la literatura por Schmitz y sus colaboradores. El polímero que se pretendía sintetizar es el que se muestra en la **Figura 17**.

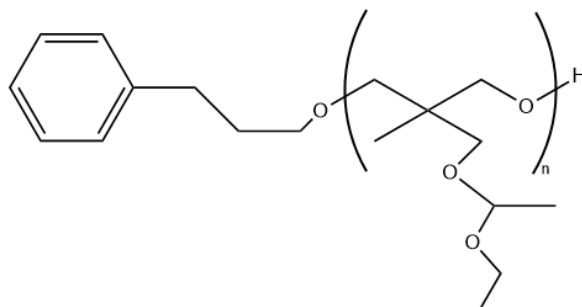


Figura 17. Estructura química del poliéter.

En un tubo Schlenk, previamente secado con una pistola de aire caliente y al vacío, se añaden, bajo corriente de argón, 27 mg de 3-fenilo-1-propanol (0,2 mmol) y 2 mL de diglima anhidra. A continuación, se añaden 0,2 mL de una solución 1 M de *terc*-butóxido de potasio (0,2 mmol). La mezcla se deja reaccionar bajo agitación magnética constante durante 45 minutos. Entonces, se elimina a presión reducida el alcohol *terc*-butílico formado. Posteriormente, se añades 1,7 g (10 mmol) del monómero protegido (3-((1-etoxi)metil)-3-metiloxetano) y la mezcla se deja reaccionar bajo agitación constante a 120 °C. La reacción se sigue por RMN de ^1H hasta que se llega a una conversión del monómero cercana al 95 %. En ese momento, se elimina la diglima a presión reducida con el rotavapor a 80 °C, obteniendo un líquido naranja. Como no era un líquido viscoso, sino un líquido muy fluido, se considera que la reacción de polimerización no tuvo lugar como era de esperar.

5. Conclusiones

Conclusiones

Este Trabajo de Fin de Grado al inicio de su realización tuvo como objetivos la síntesis y caracterización química de un poliéter lineal y del grupo mesógeno TAP con el fin de obtener un poliéter con propiedades cristal líquido.

Las conclusiones a las que se ha llegado en este trabajo han sido las siguientes:

- Se han llevado a cabo 3 de las 4 etapas de la síntesis del grupo mesógeno TAP (ácido 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoico) y, por tanto, se ha obteniendo el 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-iloxi)benciloxi]benzoato de metilo.
- Se ha realizado la protección del monómero 3-metil-3-oxetanometanol y su caracterización química mediante RMN de ¹H.
- Se ha estudiado la polimerización aniónica por apertura del anillo del monómero protegido (3-((1-etoxietoxi)metil)-3-metiloxetano), la cual permite un control del grado de polimerización. No obstante, los diferentes problemas que han surgido en los dos intentos de polimerización del 3-((1-etoxietoxi)metil)-3-metiloxetano no nos han permitido obtener el polímero que pretendíamos sintetizar.
- La desprotección del poliéter no se ha podido realizar ya que finalmente no se ha conseguido obtener el polímero deseado.

Conclusions

At the beginning of this Final Bachelor's Thesis, the objectives were the synthesis and characterization of a linear chain polyether and the mesogenic TAP group in order to obtain a linear polyether with liquid crystal properties.

The conclusions reached in this project have been the following:

- 3 of the 4 stages of the synthesis of the tapered mesogenic group (3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-yloxy)benzyloxy]benzoic acid) have been carried out and, therefore, it has been obtained methyl 3,4,5-tris[*p*-(*n*-dodecan-1-yloxy)benzyloxy]benzoate.
- The protection of the 3-methyl-3-oxetanemethanol monomer and its chemical characterization by ¹H NMR have been carried out.
- Anionic polymerization has been studied by opening the ring of the protected monomer, which allows optimal control of the degree of polymerization. However, the various problems that have arisen in the two attempts to polymerize 3-((1-

ethoxyethoxy)methyl)-3-methyloxetane have not allowed us to obtain the polymer we intended to synthesize.

- The deprotection of polyether could not have been carried because finally was not possible to obtain the polymer we wanted to obtain.

6. Bibliografía

- (1) Carrette, L.; Andreas, F.; Stimming, U.; Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. A Review ChemPhysChem Vol.1. **2000**. 162-193.
- (2) Asensio, J. A.; Peña, J.; Pérez-Coll, D.; Carlos Ruiz-Morales, J.; MarreroLopez, D.; Nuñez, P.; Ballesteros, B.; Canales-Vazquez, J.; Borrós, S.; GómezRomero, P. Pilas de Combustible de Membrana Polimérica. Afinidad IQS, **2011**, 68, 246-258.
- (3) Gebel, G; Lambard, J. Small-Angle Scattering Study of Water-Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes. Macromolecules, **1997**, 30, 7914- 7920.
- (4) Yildirim, M.H.; Stamatialis, D.; Wessling, M. J. Impregnated Membranes for Direct Methanol Fuel Cells at High Methanol Concentrations. Journal of Membrane Science, **2008**, 321, 364-372.
- (5) Kim, D.S.; Guiver, M.D.; Kim, Y.S. Proton Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, in Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells. Wiley, **2009**, 379-416.
- (6) Hickner, M.A.; Ghassemi, H.; Kim, Y.S.; Einsla, B.R.; McGrath, J.E. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). Chemical Reviews, **2004**, 104, 4587-4612.
- (7) Higa, M.; Feng, S.; Endo, N.; Kakihana, Y. Characteristics and Direct Methanol Fuel Cell Performance of Polymer Electrolyte Membranes Prepared from Poly(Vinyl Alcohol-b-Styrene Sulfonic Acid). Electrochimica Acta, **2015**, 153, 83-89.
- (8) Yue, Z.; Cai, Y-B.; Xu, S. Phosphoric Acid-Doped Cross-Linked Sulfonated Poly(Imide-Benzimidazole) for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications. Journal of Membrane Science, **2016**, 501, 220-227.
- (9) Montané, X. Proton Exchange Membranes Based on Columnar Side-Chain Liquid Crystalline Polyethers and Polyamines. Tesi, Universitat Rovira i Virgili, **2016**.
- (10) Guardiola, J.; Reina, J. A.; Giamberini, M.; Montané, X. An Up-to-Date Overview of Liquid Crystals and Liquid Crystal Polymers for Different Applications: A Review. J. Liq. Cryst. Polym. **2024**, 16, 2293.
- (11) Dulyea, L.M.; Fyles, T.M.; Robertson, G. D. Coupled Transport Membranes Incorporating a Polymeric Crown Ether Carboxylic Acid. J. Membr. Sci., **1987**, 34, 87-108.
- (12) Stupp, Samuel I.; Palmer, Liam C.(2014). Supramolecular Chemistry and Self-Assembly in Organic Materials Design. Chemistry of Materials, 26(1), 507–518.

- (13) Mandal, Dindyal; Nasrolahi Shirazi, Amir; Parang, Keykavous. **(2014)**. Self-assembly of peptides to nanostructures. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 12(22), 3544.
- (14) Hallcrest, I. *Handbook of Thermochromic Liquid Crystal Technology*; Pickwich Lane: Glenview, **1991**.
- (15) Percec, V.; Heck, J. J. "Liquid Crystalline Polymers Containing Mesogenic Units Based on Half-Disc and Rod-Like Moieties. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, 29, 591-597.
- (16) Bhosale, S.V.; Rasool, M.A.; Reina, J.A.; Giamberini, M. New Liquid Crystalline Columnar Poly(Epichlorohydrin-Co-Ethylene Oxide) Derivatives Leading to Biomimetic Ion Channels. *Polym. Eng. Sci.*, **2013**, 53, 159-167.
- (17) Montané, X.; Bhosale, S.V.; Reina, J.A.; Giamberini, M. Columnar Liquid Crystalline Polyglycidol Derivatives: A Novel Alternative for Proton Conducting Membranes. *Polymer (Guildf)*, **2015**, 66, 100–109.
- (18) Sakalyte, A.; Reina, J.A.; Giamberini, M. Liquid Crystalline Polyamines Containing Side Dendrons: Toward the Building of Ion Channels Based on Polyamines, *Polymer (Guildf)*, **2013**, 54, 5133-5140.
- (19) Montané, X.; Bogdanowicz, K.A.; Colace, G.; Reina, J.A.; Cerruti, P.; Lederer, A.; Giamberini, M. Advances in the Design of Self-Supported Ion Conducting Membranes- New Family of Columnar Liquid Crystalline Polyamines. Part 1: Copolymer Synthesis and Membrane Preparation. *Polymer (Guildf)*, **2016**, 105, 298-309.
- (20) Montané, X.; Bogdanowicz, K.A.; Prats-Reig, J.; Colace, G.; Reina, J.A.; Giamberini, M. Advances in the Design of Self-Supported Ion Conducting Membranes – New Family of Columnar Liquid Crystalline Polyamines. Part 2: Ion Transport Characterisation and Comparison to Hybrid Membranes. *Polymer (Guildf)*, **2016**, 105, 234-242.
- (21) Schmitz, C.; Keul, H.; Möller, M. Synthesis of Multi-Arm-Star Polyglycidols of Different Architecture Grafted with Polyacrylate Side Arms. *Eur. Polym. J.*, **2009**, 45, 2529-2539.
- (22) Fitton, A.O.; Hill, J.; Jane, D.; Millar, R. Synthesis of Simple Oxetanes Carrying Reactive 2-Substituents. *Synthesis*, **1988**, 12, 1140-1142.
- (23) Bertomeu, P. Explorant noves vies per a la síntesi de polimers amb propietats cristal·líquid. Trabajo de Fin de Grado, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España, **2023**.