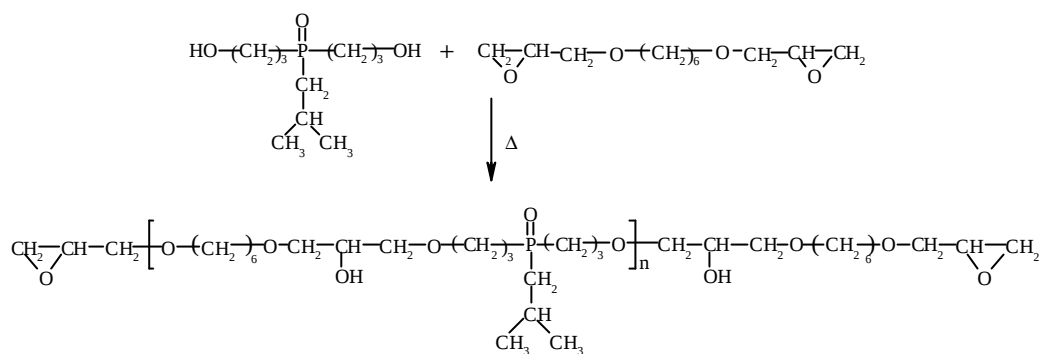


P del diol organofosforat, el que indica que el diol no reacciona i per tant no es produeix la condensació entre el diol i el glicidil. L'exoterma observada en el DSC pot correspondre a la parcial homopolimerització de l'HEDGE. Per aquesta raó caldrà emprar un catalitzador que faciliti la reacció dels dos compostos.



**Figura 2.1.9.** Esquema de síntesi del prepolímer derivat d'IHPO i HEDGE.

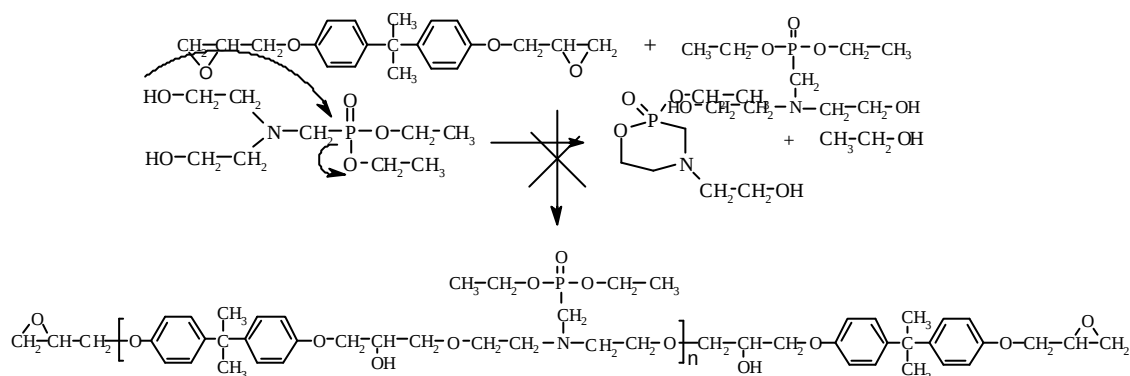
Com que en la síntesi del prepolímer derivat de DGEBA els millors resultats els vam obtenir amb  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 6% com a catalitzador, vam decidir fer una prova amb aquest mateix catalitzador. Així es va afegir l'HEDGE molt lentament a la mescla de diol organofosforat i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en constant agitació, i en un bany a  $90^\circ\text{C}$ . Vam fer el seguiment de la reacció mitjançant cromatografia en capa fina, emprant una mescla d'acetona/metanol en proporció 4:1 com a eluent i utilitzant el revelador d'epòxids terminals, amb el que vam observar que al cap d'una hora de reacció ja s'havia format el producte. La reacció es va seguir per RMN de  $^{31}\text{P}$ , i s'observà la progressiva disminució del senyal inicial del diol organofosforat a 53.6 ppm, i l'aparició de dos nous senyals més amples, un a 50.9 ppm i l'altre a 50.1 ppm, que podrien correspondre als compostos mono i diglicídils, respectivament. Tot i així, a les 24 hores de reacció encara s'observava un 47% del producte de partida sense reaccionar, i només s'havia format un 39% del producte disubstituit. En l'espectre de RMN de  $^{13}\text{C}$ , s'observà el desplaçament del carboni  $\beta$  a l'àtom de P del compost organofosforat de 24.7 ppm a 22.5 ppm, però no s'observaven els senyals corresponents als carbonis glicídils. Això ens indica que tot i que la reacció entre el diol i el glicidil sí que es produeix, a la vegada es produeix l'obertura dels anells glicídils del prepolímer en formació, formant l'espècie sense grups glicídils finals que puguin reaccionar davant d'un agent de curat.

## 2.2. Prepolímers glicídics derivats de Fyrol 6

Per tal de dur a terme aquesta reacció, es va seguir la mateixa estratègia sintètica emprada en els dos casos anteriors. Es va intentar sintetitzar un prepolímer diglicídic del fosfonat de dietil-N,N-bis(2-hidroxiètil)aminometil (Fyrol 6) fent-lo reaccionar amb DGEBA en presència de TBAH (**figura 2.2.1.**).

**Figura 2.2.1.** Esquema de síntesi del prepolímer derivat del Fyrol 6 i el DGEBA.

La reacció es va dur a terme en atmosfera d'argó, amb toluè com a dissolvent, i a 130°C de temperatura. Es va seguir mitjançant cromatografia en capa fina utilitzant una mescla d'elució d'acetona/metanol en relació 4:1. Les plaques es van realitzar per duplicat, i un cop eluïdes, es van revelar amb un revelador d'epòxids terminals i un revelador d'alcohols. El

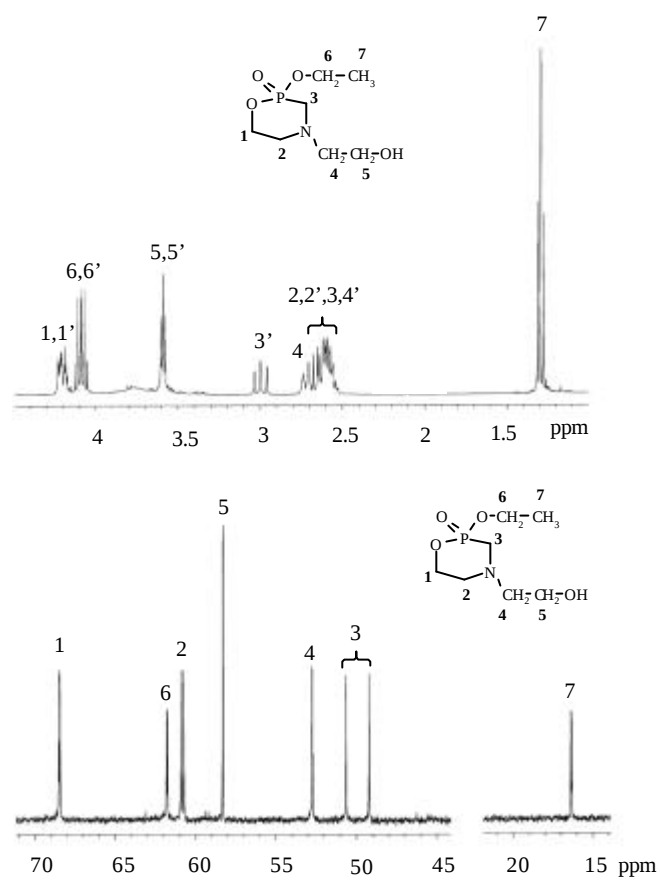


revelador d'epòxids no va mostrar la formació de compostos glicídics, mentre que el revelador d'alcohols ens va mostrar la desaparició del diol de partida, i la formació d'un nou alcohol, al cap de quatre hores de reacció. Aquest nou producte es va caracteritzar mitjançant espectroscòpia de RMN de  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ , posant de manifest que es produïa la ciclació intramolecular del producte de partida, formant un heterocicle de sis baules. Així doncs, en lloc de l'atac intermolecular de l'oxigen d'un dels alcohols del Fyrol 6 a un dels anells oxirànics del DGEBA que formaria el compost esperat, es va produir l'atac intramolecular de l'oxigen al fòsfor, i la sortida d'una molècula d'etanol, tal i com es pot veure a la **figura 2.2.2.**

**Figura 2.2.2.** Mecanisme de la ciclació del Fyrol 6.

Per tant, la reacció de ciclació intramolecular del Fyrol 6 impossibilita la seva incorporació a la reïna epoxi comercial i fa inviable aquesta ruta sintètica per a la preparació de reïnes epoxi fosforades.

Els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i de  $^{13}\text{C}$  amb tots els senyals assignats es mostren a la **figura 2.2.2.**



**Figura 2.2.2.** Espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  del producte de la ciclació del Fyrol 6.