

## 5.1. Antecedentes

### 5.1.1. Síntesis

#### **Poli( $\alpha$ -alquil $\beta$ ,L-aspartato)s**

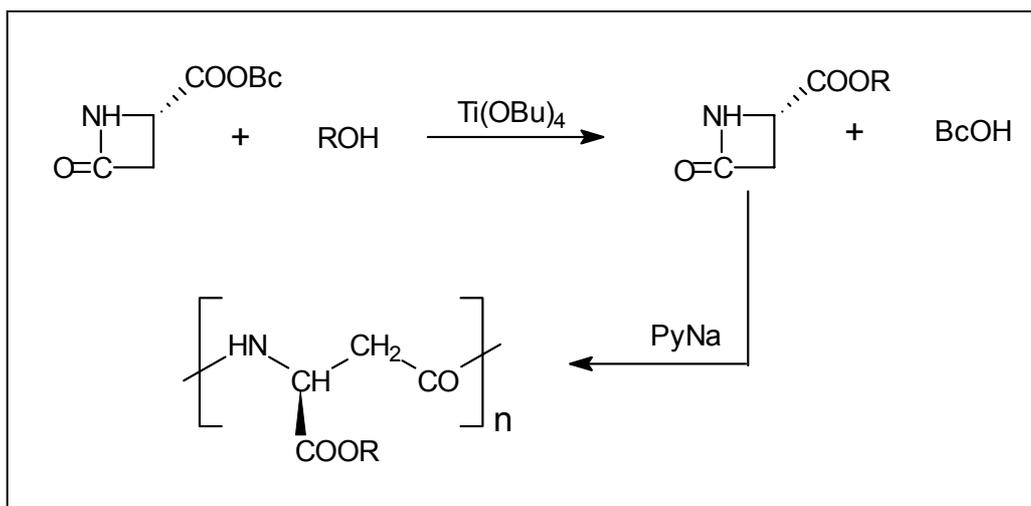
Los primeros métodos de obtención de poli( $\beta$ -péptido)s se basaron en la polimerización de los correspondientes N-carboxianhídridos del ácido  $\beta$ ,L-aspartico (Birkofer y Modic, 1960). Este procedimiento presenta serias dificultades asociadas principalmente a la formación de los anhídridos intermedios, por lo que se obtienen productos de bajo peso molecular.

Un segundo método desarrollado por Kovács y col., (1965) consiste en la policondensación de ésteres activos derivados del ácido L-aspartico. Esta ruta implica la esterificación selectiva del grupo carboxilo localizado en la posición  $\alpha$  del ácido aspartico, seguida de la activación del grupo carboxilo de la posición  $\beta$  como éster pentaclorofenílico. Este método, con algunas modificaciones, se ha utilizado extensamente en la bibliografía (Yuki y col., 1978a,b; Fernández-Santín y col., 1987; Prieto, 1991). Los pesos moleculares obtenidos oscilaban entre 30 000 y 90 000.

La polimerización aniónica por apertura de anillos de  $\beta$ -lactamas fue un método introducido por Graf y col (1962) y constituye un procedimiento para obtener derivados de nylon 3 con pesos moleculares elevados (superiores a 500 000) y rendimientos satisfactorios. La preparación de poli( $\alpha$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s estereorregulares mediante este procedimiento requiere la síntesis de 4-alcoxicarbonil-2-azetidionas como paso previo. Los monómeros  $\beta$ -lactámicos se suelen obtener por adición electrofílica dipolar 1,2 del clorosulfonil isocianato a olefinas. Sin embargo, no es de esperar que esta reacción sea aplicable a la obtención directa de las alcoxicarbonil  $\beta$ -lactamas debido a la baja nucleofilidad de los derivados acrílicos que deberían ser empleados como sustratos en la adición. Además, en aquellos casos en que la reacción generase centros quirales, se obtendrían, inevitablemente, mezclas racémicas de los enantiómeros.

Hasta la fecha no se ha descrito ningún método que permita la obtención directa de derivados alcoxicarbonil monosustituidos de  $\beta$ -lactamas. No obstante, Saltzman y colaboradores (1980) describieron una ruta sintética de interés para la obtención de la (S)-4-benciloxycarbonil-2-azetidiona. El método consiste en la ciclación del éster dibencílico del ácido L-aspartico N-trimetilsililado mediante la intervención de un reactivo de Grignard. Cuando la (S)-4-benciloxycarbonil-2-azetidiona se somete a transesterificación con el alcohol apropiado en presencia de tetrabutóxido de titanio (Seebach y col, 1982), se puede llegar a una sustitución completa del grupo bencilo una vez se seleccionan las condiciones apropiadas de reacción (Vives y col, 1989).

Utilizando este procedimiento, los doctores López-Carrasquero (1995a) y Alvarez (1997a) han obtenido una amplia variedad de 4-alcoxicarbonil-2-azetidionas ópticamente puras con sustituyentes de diversa naturaleza, como cadenas alquílicas lineales o ramificadas de diferente longitud, bien hidrocarbonadas o conteniendo unidades derivadas del etilenglicol e incluso con grupos aromáticos en la cadena lateral. Las lactamas se polimerizaron mediante apertura de anillo utilizando como iniciador pirrolidona sódica. De esta manera, se obtuvieron los correspondientes poli( $\alpha$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s. La ruta sintética se muestra en la **Figura 5.1**.



**Figura 5.1.** Obtención de (S)-4-alcoxicarbonil-2-azetidionas y polimerización de las mismas por apertura de anillo.

La polimerización aniónica por apertura de anillo de  $\beta$ -lactamas derivadas del ácido aspártico fue realizada por primera vez por Lenz y Guerin (1983), para la preparación del poli( $\alpha$ -bencil  $\beta$ ,L-aspartato). Las reacciones se efectuaron en disolución de dimetilsulfóxido (DMSO) y empleando como catalizador pirrolidona sódica. Los polímeros obtenidos tenían pesos moleculares inferiores a 10 000. Posteriormente Rodríguez-Galán y colaboradores (1986) consiguieron preparar esta poliamida con elevado peso molecular, empleando el mismo método de polimerización pero sustituyendo el DMSO por cloroformo y la pirrolidona sódica por *terc*-butóxido de potasio. Estos autores atribuyen el bajo peso molecular observado en el trabajo precedente a reacciones colaterales de imidación que están favorecidas por el uso de disolventes de fuerte carácter polar. No obstante, el poli( $\alpha$ -isobutil  $\beta$ ,L-aspartato) y otros derivados análogos se han podido obtener libres de imida, tanto si la reacción se efectúa en DMSO como en diclorometano (DCM) (García-Alvarez y col, 1992).

### Copoli( $\alpha$ -alquil $\beta$ ,L-aspartato)s

Como hemos indicado en el **apartado 4.1**, los copoli( $\alpha$ ,L-glutamato)s y los copoli( $\alpha$ ,L-aspartato)s que contienen cadenas laterales largas junto con grupos bencilo o metilo han sido investigados extensamente debido a sus propiedades mesogénicas y su capacidad para generar estructuras supramoleculares. Ramírez y col. (2000) obtuvieron los primeros copoli( $\beta$ -péptido)s con cadenas cortas y largas. Estos autores prepararon copolímeros con unidades  $\alpha$ -octadecil y  $\alpha$ -butil  $\beta$ ,L-aspartato de diferentes composiciones y con microestructura seleccionada, bien al azar o dibloque.

Los copolímeros al azar se obtuvieron por polimerización mediante apertura de anillo de las correspondientes (S)-4-alcoxicarbonil-2-azetidionas. Los copolímeros dibloque se prepararon por copolimerización secuencial usando un bloque vivo de poli( $\alpha$ -*n*-octadecil  $\beta$ ,L-aspartato) que inicia la polimerización de la (S)-4-*n*-butoxicarbonil-2-azetidiona como un segundo bloque. La composición y la distribución de secuencias se analizó mediante RMN con la ayuda de un copoli( $\beta$ ,L-aspartato) modelo que tenía cadenas laterales de *n*-dodecilo y de bencilo. La caracterización térmica y

estructural de estos copolímeros se encuadra dentro de la presente Tesis y se presentan en los **apartados 5.2.3 y 5.2.4** de este capítulo.

Recientemente, Cheng y col. (2001) han sintetizado poli( $\beta$ -péptido)s y copoli( $\beta$ -péptido)s en bloque mediante polimerización controlada de  $\beta$ -lactamas utilizando ciertos complejos metal-amido que pueden iniciar la polimerización viva de las  $\beta$ -lactamas. Los polímeros que se obtienen presentan polidispersidades bajas (1.09-1.26) y  $M_n$  comprendidos entre 54 000-62 000.

### 5.1.2. Propiedades térmicas y dinamomecano-térmicas

López-Carrasquero y col. (1994) observaron que los poli( $\beta$ ,L-aspartato)s funden con descomposición en el intervalo de 220 a 350 °C. La pérdida de peso total que tiene lugar durante este proceso es del orden del 70-90% a temperaturas superiores a 380 °C. Los estudios termogravimétricos revelaron que el proceso de descomposición ocurría en dos etapas claramente diferenciadas. La primera de ellas es la que más contribuye a la descomposición y en ella tiene lugar la imidación total del polímero. Esta se produce a una temperatura que oscila entre 260 °C para el derivado metilo y 335 °C para el derivado docosilo. La segunda etapa ocurre aproximadamente a 380 °C y en ella ocurre la volatilización de los fragmentos resultantes de la rotura al azar de la cadena principal de la poliamida.

En cuanto a las propiedades dinamomecano-térmicas, como ya hemos indicado en el **apartado 3.1.2**, García-Alvarez (1997a) estudió mediante esta técnica algunos poli( $\beta$ -aspartato)s y observó que en esta familia de polímeros, la contribución de la transición  $\beta$  al relajamiento total del material era predominante y que el tamaño y la forma del grupo lateral influían de manera importante en la temperatura e intensidad de esta relajación. Al aumentar el volumen del grupo lateral aumentaba la temperatura e intensidad de la relajación  $\beta$ , la cual en general se observa a mayor temperatura que en los poli( $\alpha$ -glutamato)s. Se observó además que en los poli( $\beta$ -aspartato)s, para un mismo número de átomos de carbono, al aumentar la ramificación de la cadena lateral aumentaba la rigidez, provocando un aumento en la temperatura a la que se produce la relajación  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ).

### 5.1.3. Estructura de los poli( $\alpha$ -alquil $\beta$ ,L-aspartato)s

López-Carrasquero y col. (1995a-d) encontraron que todos los poli( $\beta$ ,L-aspartato)s mostraban una conformación helicoidal tipo hélice  $\alpha$ . El dicroísmo paralelo observado mediante espectroscopia IR para las bandas de amida A, amida I y amida II y los valores de sus correspondientes relaciones dicroicas revelaron que la inclinación de los puentes de hidrógeno en estas hélices era mayor que en la hélice  $\alpha$  de los poli( $\alpha$ -péptido)s. Aunque la hélice 13/4 resultó ser el modelo conformacional más frecuente, se llegaron a observar otras hélices con un número ligeramente diferente de residuos por vuelta para los miembros más pequeños de la serie. Las conformaciones extendidas sólo fueron observadas para los derivados metílico y etílico.

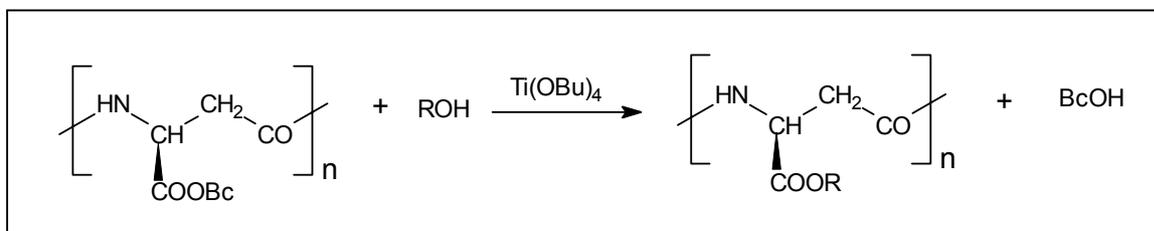
Los poli( $\beta$ ,L-aspartato)s con  $n \leq 4$  cristalizan en estructuras tridimensionales con los grupos laterales formando parte de la red cristalina. Para  $n \geq 12$ , los grupos laterales cristalizan en una fase parafínica independiente y la estructura en su conjunto sólo presenta orden en una o dos dimensiones. A temperaturas superiores a la de la fusión de la cadena lateral, estos polímeros presentan un comportamiento termotrópico con mesofases constituidas por hélices rígidas en las que las cadenas laterales fundidas ejercen la función de disolvente. Los miembros con cadenas alquílicas de longitud intermedia ( $n=6-8$ ) tienden a adoptar ordenaciones uniaxiales con los grupos laterales desordenados, a pesar de que el derivado octílico pudo llegar a cristalizar en un modelo con características intermedias entre los observados para los miembros extremos de la serie.

Las características estructurales y las propiedades térmicas y mesomórficas de los poli( $\alpha$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s resultaron ser muy parecidas a las descritas para los poli( $\gamma$ -alquil  $\alpha$ ,L-glutamato)s, una familia de polipéptidos con estructura de hélice  $\alpha$  que ha sido extensamente estudiada desde múltiples perspectivas y por un numeroso grupo de autores y para la que se han propuesto numerosas aplicaciones basadas en sus propiedades quiroópticas y termotrópicas, como ya hemos comentado en el **apartado 1.4.1**.

## 5.2. Resultados y discusión

### 5.2.1. Síntesis y caracterización de los poli( $\alpha$ -alquil $\beta$ ,L-aspartato)s

En este trabajo se propone un método alternativo para la obtención de poli( $\alpha$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s que consiste en la transesterificación del poli( $\alpha$ -bencil  $\beta$ ,L-aspartato) con alcoholes en presencia de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ . En la **Figura 5.2** se muestra un esquema de esta síntesis. Como hemos visto en el **capítulo 3**, la transesterificación del PAAG-2 utilizando  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  ha resultado un procedimiento satisfactorio para la obtención de diferentes ésteres del ácido poli( $\gamma$ -glutámico).



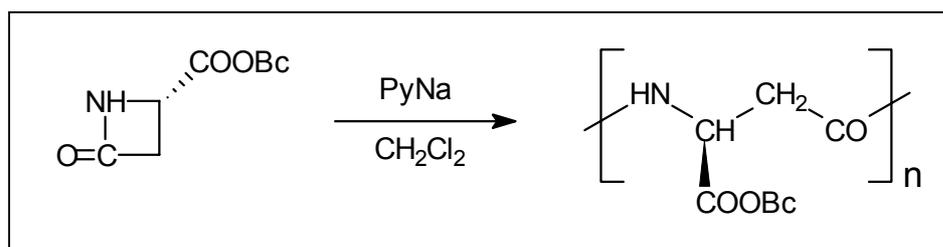
**Figura 5.2.** Transesterificación del PABLA con alcoholes para obtener poli( $\alpha$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s.

El poli( $\alpha$ -bencil  $\beta$ ,L-aspartato) (PABLA) es el polímero de partida para obtener los poli( $\alpha$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s por transesterificación. En el apartado siguiente se describe su preparación.

#### 5.2.1.1. Obtención del poli( $\alpha$ -bencil $\beta$ ,L-aspartato)

En este Departamento, Rodríguez-Galán y col. (1986) modificaron el procedimiento desarrollado inicialmente por Lenz y Guerin (1983) para la polimerización de lactamas por apertura de anillo y utilizaron como iniciador de cadena la N-pivaloíl  $\beta$ , $\beta$ -dimetil  $\beta$ -propiolactama y como catalizador aniónico  $^t\text{BuOK}$ . Para esta Tesis, en lugar de este sistema iniciador/catalizador se ha optado por la  $\text{PyNa}$ , catalizador de probada eficacia en la polimerización de otras lactamas (López-

Carrasquero, 1995a y García-Alvarez, 1997a) y se ha utilizado  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en lugar de DMSO como disolvente. Así pues, el PABLA se obtuvo mediante polimerización por apertura de anillo de la lactama de bencilo según el esquema mostrado en la **Figura 5.3**.



**Figura 5.3.** Obtención del poli( $\alpha$ -bencil  $\beta$ ,L-aspartato).

La obtención del PABLA tal y como la hemos efectuado en este trabajo se detalla a continuación.

Se disolvieron 10 g (48.8 mmoles) de lactama de bencilo, finamente dividida, en 170 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bajo corriente de  $\text{N}_2$  en un balón de 3 bocas de 250 mL provisto de llave, tapón y tubo de  $\text{CaCl}_2$ . Se adicionaron 0.209 g de PyNa (1.95 mmoles) y en 3 min la mezcla gelificó y se volvió de color rojo-anaranjado, se mantuvo 48 h en el matraz bien cerrado. La mezcla se disolvió en 300 mL  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$  (15/1, v/v) y se precipitó con 3 vol de MeOH. Finalmente, se filtró y se lavó varias veces con MeOH. (Rendimiento 87%,  $[\eta]_{\text{DCA}} = 2.8\text{-}4.3 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

En la **Figura 5.4** se muestran los espectros de IR y de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  para el PABLA. Los datos espectroscópicos encontrados para este polímero se muestran a continuación:

**IR (film en  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$ ):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3287 (NH, amida A); 3089 (amida B); 1747 (C=O, ester); 1654 (amida I); 1546 (amida II); 683 (amida V).

**$^1\text{H}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):**  $\delta$  (ppm) 7.90 (d, 1H, NH); 7.30 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.21-5.09 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ) 4.8 (m, 1H,  $\alpha$ -CH); 2.75-3.10 (m, 2H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):  $\delta$  (ppm) 172.39 (CONH); 171.70 (COO); 134.19( $\text{Ar}^1\text{C}$ ); 129.20 ( $^4\text{CH}$ ); 128.94 ( $^3\text{CH}$ ), 128.75 ( $^2\text{CH}$ ), 69.55 ( $\text{OCH}_2$ ); 49.73 ( $\alpha\text{-CH}$ ); 36.64 ( $\beta\text{-CH}_2$ ).

La presencia de señales únicas para los diferentes carbonos en RMN de  $^{13}\text{C}$  indica que la polimerización de la lactama de bencilo ha tenido lugar sin racemización (García-Alvarez y col., 1996).

Este polímero de peso molecular tan elevado, es difícil de procesar. En algunos casos, para facilitar la reacción de transesterificación, el polímero se sonicó en  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$  durante tiempos que oscilaron entre 5-7 h hasta obtener viscosidades intrínsecas de  $0.8\text{-}1.0\text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$  (García-Alvarez y col. 1997b).

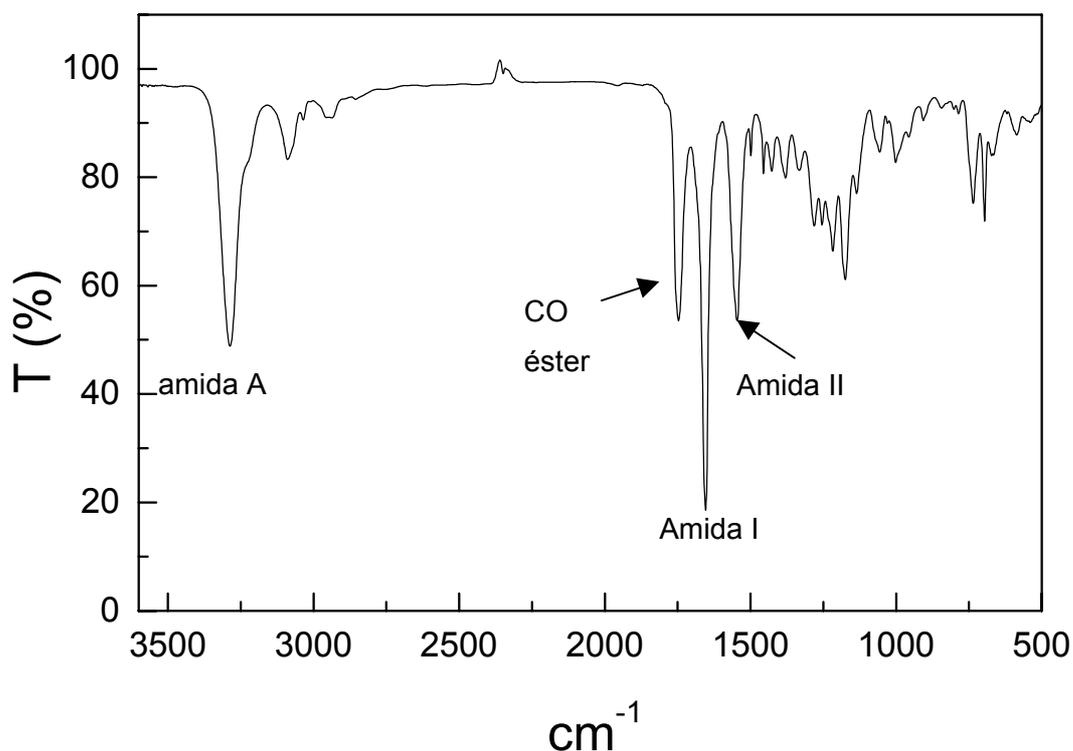


Figura 5.4A. Espectro de IR del PABLA.

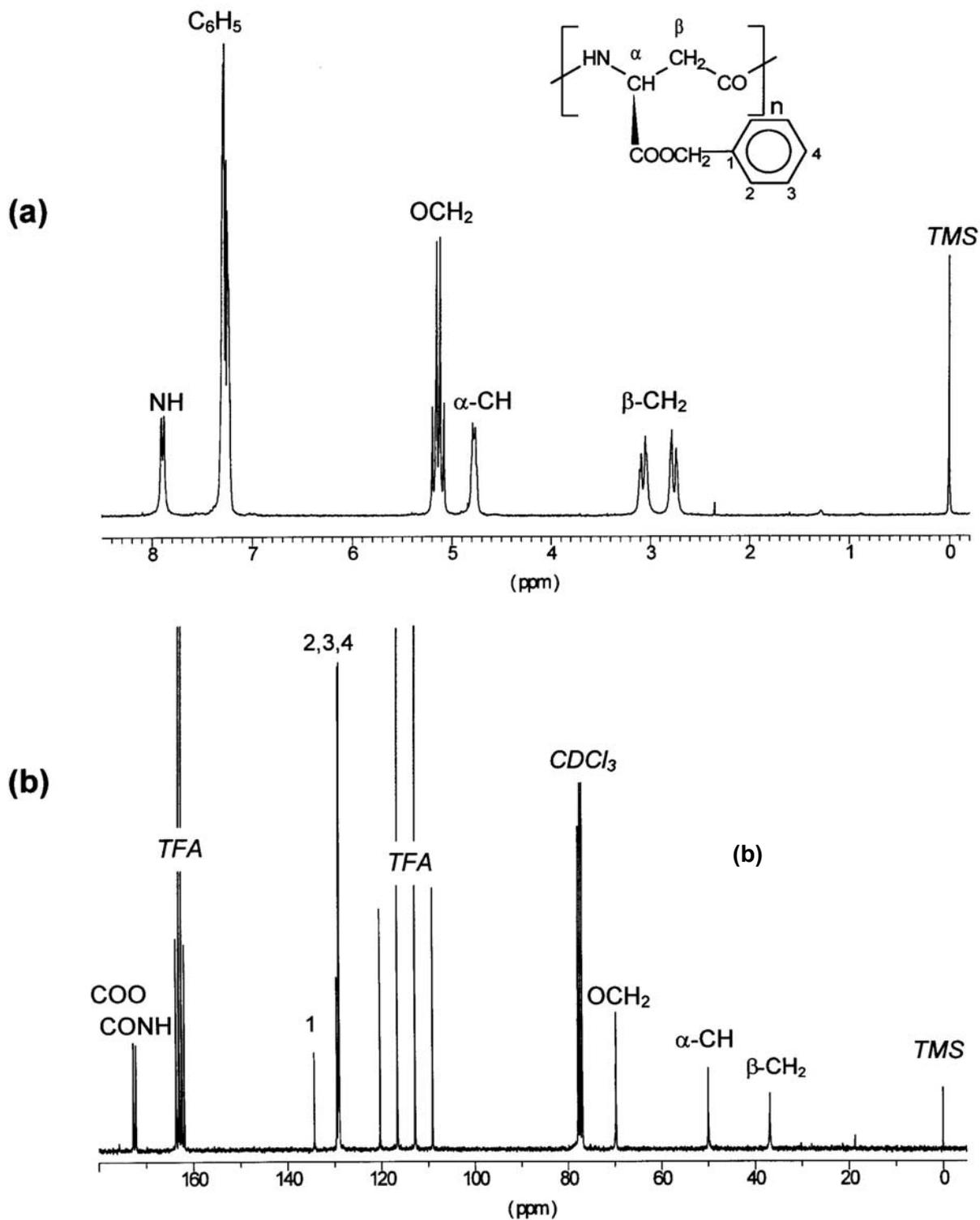


Figura 5.4B. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y de  $^{13}\text{C}$  (b) del PABLA.

### 5.2.1.2. Transesterificación del poli( $\alpha$ -bencil $\beta$ ,L-aspartato) con alcoholes lineales

Se intentó que el polímero de partida (PABLA) estuviese lo más finamente dividido posible. Las experiencias se llevaron a cabo en tubos de vidrio o en balones de 50 mL de tapón de rosca dependiendo de las cantidades utilizadas. La relación molar alcohol/polímero fue de 110/1 para los alcoholes más pequeños hasta 50/1 para los más largos. La relación molar  $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{PABLA}$  osciló entre 0.07/1 y 0.38/1. En la **Tabla 5.1** se detallan algunas de las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos.

**Tabla 5.1.** Condiciones de reacción y resultados obtenidos en la transesterificación del PABLA con *n*-alcoholes.

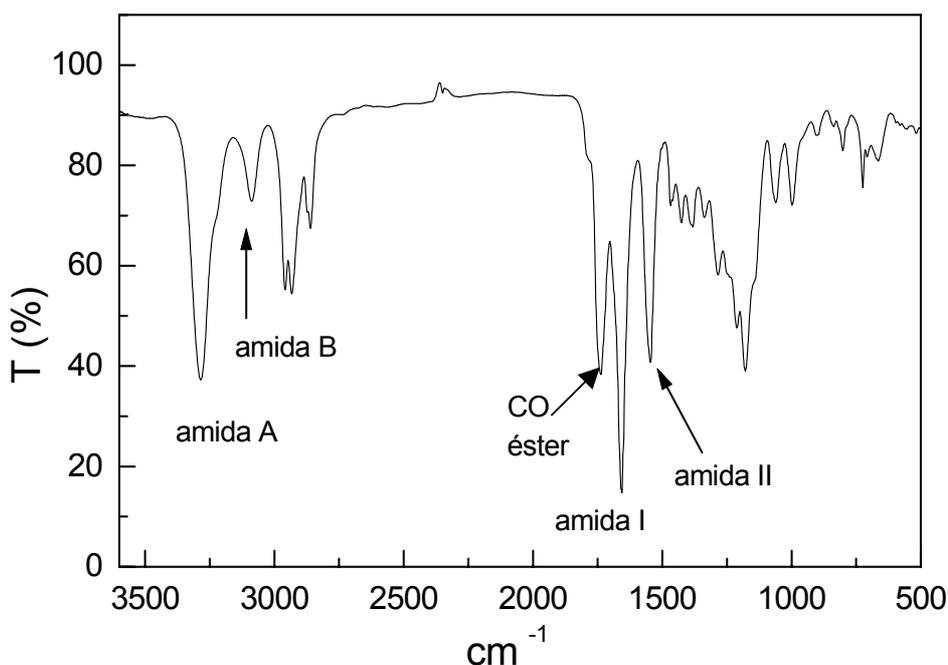
Polímero	Conversión (%)	Imidación (%)	T (°C)	t (min)	Rdto.
PAALA-2	97	2.4	170	15	n.d.
PAALA-4	100	<5	180	30	82
PAALA-6	100	i	180	25	85
PAALA-8	100	i	180	25	80
PAALA-10	93	4	180	30	75
PAALA-12	100	2	180	20	70
PAALA-18	92	2.7	190	85	71

n.d.: no determinado. i: indetectable.

Las experiencias realizadas con los alcoholes de punto de ebullición más bajo (hasta el octanol) se llevaron a cabo en recipientes cerrados (bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  y tomando las debidas precauciones). Para los otros alcoholes (decanol, dodecanol y octadecanol) las experiencias se realizaron en recipientes abiertos bajo flujo intermitente de  $\text{N}_2$  para facilitar la eliminación del alcohol bencílico formado en el transcurso de la reacción. El polímero de partida resultó insoluble en los alcoholes utilizados, pero a medida que la reacción progresa, el polímero obtenido va solubilizándose, así que, de manera aproximada, se pudo seguir visualmente la reacción. Se confirmó que la conversión fue total mediante RMN de  $^1\text{H}$ .

Cuando la reacción se consideró finalizada, se dejó enfriar, se precipitó y se lavó varias veces con MeOH, se filtró y se secó. Para su purificación los polímeros se disolvieron en  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$ , se filtraron de nuevo y se reprecipitaron con MeOH. Los productos se filtraron y se secaron a vacío durante varias horas.

**Espectroscopia IR y RMN.** En los espectros de IR se observan las señales correspondientes al grupo amida, principalmente la amida A, amida B, amida I, amida II y amida V, así como también las del grupo éster lateral. Los espectros de RMN obtenidos para toda la serie son muy similares. En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  los hidrógenos de la cadena principal presentan un desplazamiento químico prácticamente independiente de la longitud de la cadena lateral. También se observan con claridad los picos del  $\text{OCH}_2$ , así como del  $\text{CH}_2$  unido a este y del  $\text{CH}_3$  terminal. No obstante, a partir del PAALA-6, las señales de los ( $n-3$ ) metilenos interiores aparecen solapados entre sí, como resultado del ambiente químico similar. Por otro lado, los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  tampoco mostraron desdoblamientos en las señales por lo que no se da racemización apreciable durante la transesterificación del PABLA con los diferentes alcoholes. En la **Figura 5.5** se muestran a modo de ejemplo los espectros de IR,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN del PAALA-6 obtenido por transesterificación del PABLA.



**Figura 5.5A.** Espectro de IR del PAALA-6 .

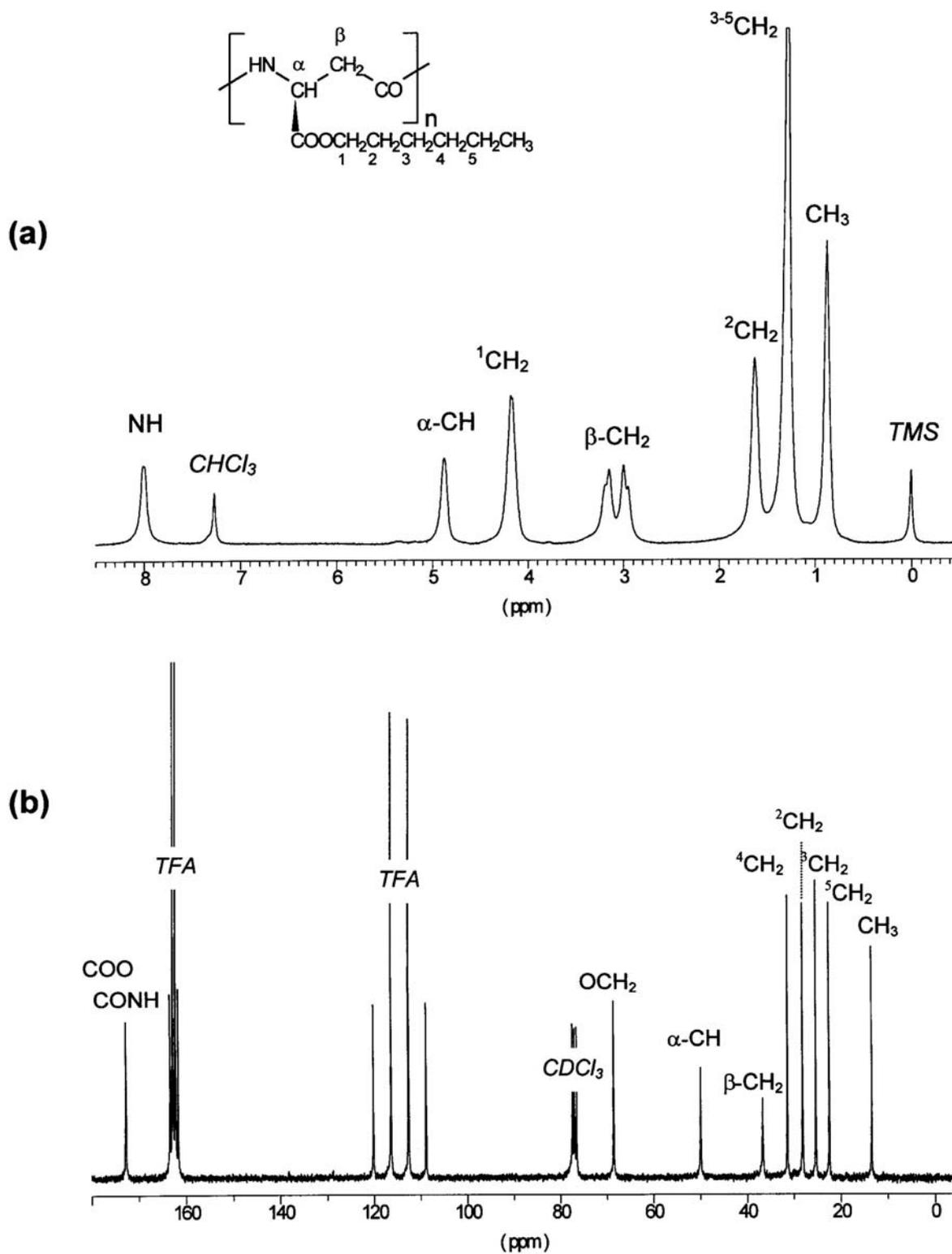


Figura 5.5B. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y de  $^{13}\text{C}$  (b) del PAALA-6.

A continuación se detallan las condiciones de reacción para cada polímero y los datos específicos de su caracterización.

**Poli( $\alpha$ -etil  $\beta$ ,L-aspartato) (PAALA-2).** La transesterificación del PABLA con etanol se llevó a cabo a distintas temperaturas con objeto de determinar la más adecuada para su obtención. En todas las experiencias se suspendió el PABLA en EtOH (1% p/v) y se añadió el  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  (relación molar catalizador/PABLA 0.28/1). El producto se aisló según el procedimiento general. El rendimiento de la reacción no se pudo determinar con precisión porque se extrajeron diferentes alícuotas para seguir el avance de las reacciones. En la **Figura 5.6** se observa cómo afecta la temperatura y el tiempo de reacción a la conversión y al porcentaje de imidación que presentó el polímero. En la primera de estas figuras observamos que, en 15 minutos, la conversión es del 97% a 170 °C. Al incrementar 10 °C la temperatura, la conversión no aumenta significativamente pero sí lo hace el porcentaje de imidación, que se duplica.

En la **Figura 5.6b** se sigue el curso de la reacción a 160 °C. A partir de los 30 minutos la conversión se mantiene prácticamente constante en un 98 % mientras que el porcentaje de imidación aumenta dramáticamente de forma que, en una hora es aproximadamente del 25 %.

**IR (film en  $\text{CHCl}_3$ ):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3288 (NH, amida A); 3087 (amida B); 1744 (C=O); 1652 (amida I); 1558 (amida II).

**$^1\text{H}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):**  $\delta$  (ppm) 7.99 (d, 1H, NH); 4.95 (m, 1H,  $\alpha$ -CH); 4.24 ( $\text{OCH}_2$ ); 3.10-2.90 (m, 2H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ); 1.27 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):**  $\delta$  (ppm) 176.67 (COO); 172.49 (CONH); 64.33 ( $\text{OCH}_2$ ); 49.93 ( $\alpha$ -CH); 36.7 ( $\beta$ - $\text{CH}_2$ ); 13.07 ( $\text{CH}_3$ ).

**Poli( $\alpha$ -n-butyl  $\beta$ ,L-aspartato) (PAALA-4).** La transesterificación del PABLA con butanol (relación molar alcohol/polímero 110/1) se realizó calentando a 180 °C durante 30 min y adicionando una relación molar 0.38/1 de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  respecto al PABLA. El producto se aisló según el procedimiento general. El rendimiento de la reacción fue del 82 %.

**IR (film en  $\text{CHCl}_3$ ):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3288 (NH, amida A); 3089 (amida B); 1739 (C=O); 1658 (amida I); 1548 (amida II).

**$^1\text{H}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):**  $\delta$  (ppm) 7.98 (d, 1H, NH); 4.88 (m, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ); 4.22 (m, 2H,  $^1\text{CH}_2$ ); 3.18-2.94 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ); 1.56 (m, 2H,  $^2\text{CH}_2$ ), 1.36 (m, 6H,  $^3\text{CH}_2$ ), 0.9 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):**  $\delta$  (ppm) 172.75 (COO); 172.64 (CONH); 68.22 ( $^1\text{CH}_2$ ); 49.85 ( $\alpha\text{-CH}$ ); 36.63 ( $\beta\text{-CH}_2$ ); 30.12 ( $^2\text{CH}_2$ ); 18.80 ( $^3\text{CH}_2$ ); 12.89 ( $\text{CH}_3$ ).

***Poli( $\alpha$ -n-hexil  $\beta$ ,L-aspartato) (PAALA-6).*** La transesterificación del PABLA con hexanol (relación molar alcohol/polímero 110/1) se realizó calentando a 180 °C durante 25 min. La relación molar de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  respecto al PABLA fue de 0.38/1. El producto se aisló según el procedimiento general. El rendimiento de la reacción fue del 85 %.

**IR (film en  $\text{CHCl}_3$ ):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3285 (NH, amida A); 3088 (amida B); 1737 (C=O); 1656 (amida I); 1546 (amida II).

**$^1\text{H}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):**  $\delta$  (ppm) 8.03 (d, 1H, NH); 4.92 (m, 1H,  $\alpha\text{-CH}$ ); 4.20 (m, 2H,  $^1\text{CH}_2$ ); 3.20-2.98 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ); 1.64 (m, 2H,  $^2\text{CH}_2$ ), 1.36 (m, 6H,  $^{3-5}(\text{CH}_2)_3$ ), 0.86 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

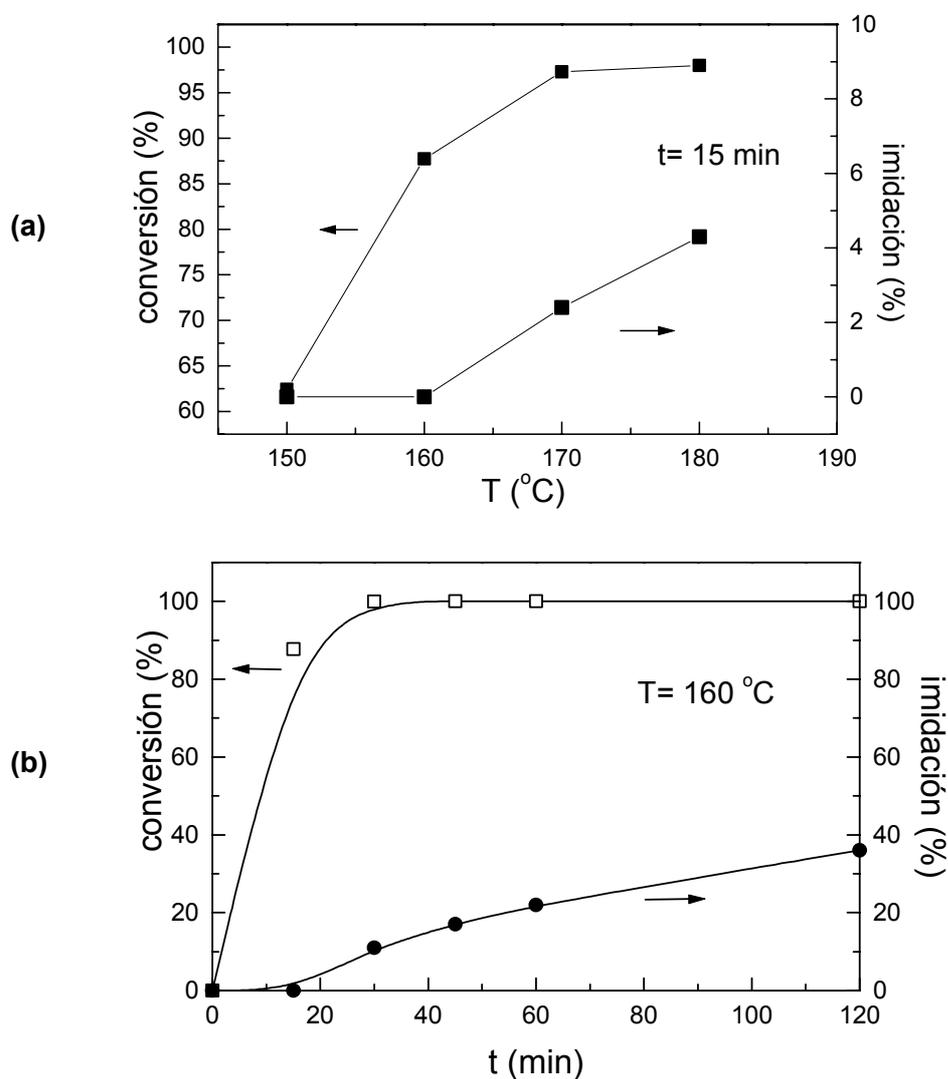
**$^{13}\text{C}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):**  $\delta$  (ppm) 172.75 (COO); 172.69 (CONH); 68.54 ( $^1\text{CH}_2$ ); 49.90 ( $\alpha\text{-CH}$ ); 36.66 ( $\beta\text{-CH}_2$ ); 31.35 ( $^4\text{CH}_2$ ); 28.14 ( $^2\text{CH}_2$ ); 25.28 ( $^3\text{CH}_2$ ); 22.47 ( $^5\text{CH}_2$ ); 13.44 ( $\text{CH}_3$ ).

***Poli( $\alpha$ -n-octil  $\beta$ ,L-aspartato) (PAALA-8).*** La transesterificación del PABLA con octanol (relación molar alcohol/polímero 50/1) se realizó calentando a 180 °C durante 30 min, se adicionó el  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  en una relación molar respecto al PABLA de 0.38/1. El producto se aisló según el procedimiento general. El rendimiento de la reacción fue del 80 %.

**IR (film en  $\text{CHCl}_3$ ):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3286 (NH, amida A); 3088 (amida B); 1740 (C=O); 1656 (amida I); 1547 (amida II).

$^1\text{H}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):  $\delta$  (ppm) 8.03 (d, 1H, NH); 4.91 (m, 1H,  $\alpha$ -CH); 4.20 (m, 2H,  $^1\text{CH}_2$ ); 3.18-2.94 (m, 2H,  $^\beta\text{CH}_2$ ); 1.64 (m, 2H,  $^2\text{CH}_2$ ), 1.36 (m, 10H,  $^{3-7}(\text{CH}_2)_5$ ), 0.86 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):  $\delta$  (ppm) 172.96 (COO); 172.91 (CONH); 68.81 ( $^1\text{CH}_2$ ); 50.22 ( $\alpha$ -CH); 36.91 ( $^\beta$ - $\text{CH}_2$ ); 32.10 ( $^6\text{CH}_2$ ); 29.44-29.40 ( $^{4-5}\text{CH}_2$ ); 28.43 ( $^2\text{CH}_2$ ); 25.83 ( $^3\text{CH}_2$ ); 22.82 ( $^7\text{CH}_2$ ); 13.67 ( $\text{CH}_3$ ).



**Figura 5.6.** Transesterificación del PABLA con EtOH ( $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{PABLA}$  0.28/1 molar). Efecto de la temperatura (a) y del tiempo (b) en la conversión y en la imidación.

***Poli( $\alpha$ -n-decil  $\beta$ ,L-aspartato) (PAALA-10).*** La transesterificación del PABLA con decanol (relación molar alcohol/polímero 50/1) se realizó calentando a 180 °C durante 30 min adicionando el Ti(OBu)<sub>4</sub> en una relación molar de 0.38/1 respecto al PABLA. El producto se aisló según el procedimiento general. El rendimiento de la reacción fue del 75 %, la conversión tan sólo llegó al 93% y se observó algo de imidación en el producto (~4 %).

**IR (film en CHCl<sub>3</sub>):** (cm<sup>-1</sup>) 3285 (NH, amida A); 3086 (amida B); 1740 (C=O); 1655 (amida I); 1543 (amida II).

**<sup>1</sup>H RMN (en CDCl<sub>3</sub>/TFA):**  $\delta$  (ppm) 8.00 (d, 1H, NH); 4.89 (m, 1H,  $\alpha$ -CH); 4.20 (m, 2H, <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>); 3.18-2.94 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 1.64 (m, 2H, <sup>2</sup>CH<sub>2</sub>), 1.36 (m, 14H, <sup>3-9</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>); 0.9 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN (en CDCl<sub>3</sub>/TFA):**  $\delta$  (ppm) 172.40 (COO); 172.21 (CONH); 68.17 (<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>); 49.66 ( $\alpha$ -CH); 36.48 ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 31.91 (<sup>8</sup>CH<sub>2</sub>); 29.30 (<sup>4-7</sup>CH<sub>2</sub>), 28.05 (<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>), 25.48 (<sup>3</sup>CH<sub>2</sub>), 22.66 (<sup>9</sup>CH<sub>2</sub>); 13.84 (CH<sub>3</sub>).

***Poli( $\alpha$ -n-dodecil  $\beta$ ,L-aspartato) (PAALA-12).*** La transesterificación del PABLA con dodecanol (relación molar alcohol/polímero 50/1) se realizó calentando a 180 °C durante 20 min y adicionando el Ti(OBu)<sub>4</sub> en una relación molar 0.28/1 respecto al PABLA. El producto se aisló según el procedimiento general. El rendimiento de la reacción fue del 70 %. La conversión fue total en este caso, aunque el producto presentó un pequeño porcentaje de imidación (~2%).

**IR (film en CHCl<sub>3</sub>):** (cm<sup>-1</sup>) 3283 (NH, amida A); 3087 (amida B); 1740 (C=O); 1655 (amida I); 1546 (amida II).

**<sup>1</sup>H RMN (en CDCl<sub>3</sub>/TFA):**  $\delta$  (ppm) 8.00 (d, 1H, NH); 4.88 (m, 1H,  $\alpha$ -CH); 4.16 (m, 2H, <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>); 3.12-2.90 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 1.63 (m, 2H, <sup>2</sup>CH<sub>2</sub>), 1.36 (m, 18H, <sup>3-11</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>), 0.9 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN (en CDCl<sub>3</sub>/TFA):**  $\delta$  (ppm) 172.42 (COO); 172.04 (CONH); 68.10 (<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>); 49.79 ( $\alpha$ -CH); 36.64 ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 31.34 (<sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 29.75 (<sup>4-9</sup>CH<sub>2</sub>); 28.22 (<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>); 25.65 (<sup>3</sup>CH<sub>2</sub>); 22.83 (<sup>11</sup>CH<sub>2</sub>); 14.10 (CH<sub>3</sub>).

**Poli( $\alpha$ -n-octadecil  $\beta$ ,L-aspartato) (PAALA-18).** La transesterificación del PABLA con octadecanol (relación molar alcohol/polímero 50/1) se realizó calentando a 190 °C durante 85 minutos. El Ti(OBu)<sub>4</sub> se adicionó en una relación molar de 0.38/1 respecto al PABLA. El producto se aisló según el procedimiento general. El rendimiento de la reacción fue del 71 %, la conversión en este caso fue del 92% y el porcentaje de imidación del 2.7 % tal y como se observa en la **Tabla 5.1**.

**IR (film en CHCl<sub>3</sub>):** (cm<sup>-1</sup>) 3284 (NH, amida A); 3087 (amida B); 1741 (C=O); 1656 (amida I); 1544 (amida II).

**<sup>1</sup>H RMN (en CDCl<sub>3</sub>/TFA):**  $\delta$  (ppm) 8.00 (d, 1H, NH); 4.88 (m, 1H,  $\alpha$ -CH); 4.19 (m, 2H, <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>); 3.12-2.90 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 1.64 (m, 2H, <sup>2</sup>CH<sub>2</sub>), 1.34 (m, 30H, <sup>3-17</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>), 0.9 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN (en CDCl<sub>3</sub>/TFA):**  $\delta$  (ppm) 172.49 (COO); 172.26 (CONH); 68.25 (<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>); 49.90 ( $\alpha$ -CH); 36.66 ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 32.12-29.2 (<sup>4-16</sup>CH<sub>2</sub>); 28.19 (<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>); 25.63 (<sup>3</sup>CH<sub>2</sub>); 22.83 (<sup>17</sup>CH<sub>2</sub>); 14.03 (CH<sub>3</sub>).

**Pesos moleculares.** Se determinaron mediante viscosimetría en DCA. En la **Tabla 5.2** se detallan las viscosidades intrínsecas de los PABLAs de partida y las de los productos obtenidos mediante transesterificación. Se han calculado los pesos moleculares utilizando las ecuaciones de Doty y col. (1956) para el poli( $\gamma$ -bencil  $\alpha$ ,L-glutamato), y Tanaka y col. (1972) para el poli( $\gamma$ -metil  $\alpha$ ,L-glutamato).

**Tabla 5.2.** Viscosidades intrínsecas de los PABLAs de partida y de algunos de los PAALA-*n* obtenidos por transesterificación.

Polímero	$[\eta]^{PABLA}$ (dL·g <sup>-1</sup> )	$[\eta]^{PAALA-n}$ (dL·g <sup>-1</sup> )	$10^{-5}M_v$	
			I	II
PAALA-4	4.30 <sup>a</sup>	4.00	8.48	3.93
PAALA-6	2.84 <sup>a</sup>	2.62	5.21	2.21
PAALA-8	0.90 <sup>b</sup>	0.70	1.14	0.37
PAALA-10	0.91 <sup>b</sup>	0.74	1.22	0.40
PAALA-12	0.91 <sup>b</sup>	0.70	1.14	0.37

I) y II) Pesos moleculares determinados utilizando las ecuaciones Doty y col. (1956) y Tanaka (1972), respectivamente. <sup>a</sup>Muestras sin sonicar. <sup>b</sup>Muestras sonicadas.

Como se observa, la transesterificación del PABLA no produce una disminución significativa del peso molecular de los polímeros obtenidos, a diferencia de lo que ocurría en los PAAG-*n*. Esto podría deberse a que los tiempos de reacción que se han necesitado para obtener los PAALA-*n* han sido menores que los que se requieren para obtener los PAAG-*n*.

**Composición enantiomérica.** Aunque, como ya hemos comentado, mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  no se observa desdoblamiento de las señales correspondientes a los diferentes carbonos, y esto indica que no existe racemización apreciable ni durante la polimerización de la lactama de bencilo ni durante la transesterificación del PABLA, decidimos confirmar por otros métodos la ausencia de racemización. Como se ha indicado en el **capítulo 2**, la composición enantiomérica se determinó para estos polímeros aplicando dos técnicas diferentes. La primera técnica es la misma que se ha utilizado para los poli( $\gamma$ -glutamato)s consiste en la separación mediante HPLC de los diastereoisómeros que se obtienen al hacer reaccionar el reactivo de Marfey con los polímeros hidrolizados (**apartado 2.6**). La segunda técnica consiste en medir las rotaciones específicas de los polímeros hidrolizados y compararlas con las rotaciones específicas del PABLA y del ácido L-aspártico sometidos a las mismas condiciones de hidrólisis (**apartado 2.6**). Los resultados se muestran en la **Tabla 5.3**.

**Tabla 5.3.** Porcentaje de racemización y composición enantiomérica del ácido L-aspártico, del PABLA y de algunos PAALA-*n*.

Sustancia	$[\alpha]_{\text{H}}^{\text{c}}$	L/D <sup>d</sup>	Racemización <sup>e</sup> (%)	Racemización neta <sup>e</sup> (%)
PABLA <sup>a</sup>	16.0	86.9/13.1	16.4/13.1	-/-
L-aspártico <sup>b</sup>	23.8 <sup>e</sup>	-	-	-/-
L-aspártico <sup>a</sup>	15.9	86.8/13.2	16.6/13.2	-/-
PAALA-4 <sup>a</sup>	15.5	82.6/17.4	17.4/17.4	2.0/4.3
PAALA-6 <sup>a</sup>	15.3	87.9/12.1	17.8/12.1	2.8/n.d.
PAALA-10 <sup>a</sup>	15.4	85.5/14.5	17.6/14.1	2.4/1.0

<sup>a</sup>Muestras hidrolizadas en HCl 6 N durante 24 h. <sup>b</sup>Muestra sin hidrolizar. <sup>c</sup>Rotación específica de los hidrolizados. <sup>d</sup>Determinada mediante HPLC. <sup>e</sup>Determinadas midiendo rotaciones específicas (primer valor) y mediante HPLC (segundo valor) y aplicando las ecuaciones indicadas en el apartado 2.6. n.d. no detectable.

Como se observa, durante el proceso de hidrólisis se racemizan tanto el PABLA como el ácido L-aspartico alrededor de un 16%, por tanto la racemización neta (calculada a partir de las rotaciones específicas de los hidrolizados) durante la transesterificación sería, en todos los casos evaluados inferior al 2%.

Si el cálculo se realiza a partir de los resultados obtenidos mediante HPLC, el grado de racemización vendrá dado directamente por el porcentaje de isómero D, para calcular la racemización neta comparamos el resultado con el del PABLA. En este caso, mediante esta técnica, el PAALA-4 presenta una racemización neta algo más alta, pero inferior al 5%. Estos resultados corroboran los obtenidos por RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , en los que no se observaban señales correspondientes a la racemización de los polímeros.

### 5.2.1.3. Transesterificación del poli( $\alpha$ -bencil $\beta$ ,L-aspartato) con isobutanol

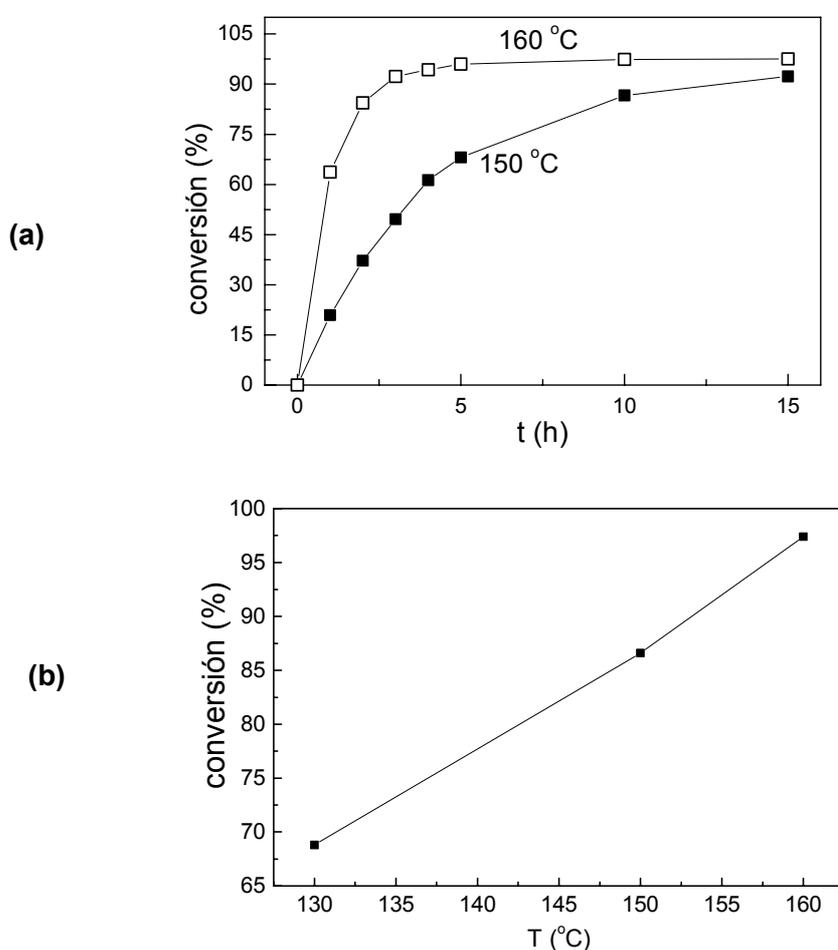
Como ya se indicó en el **capítulo 1**, el PIBLA fue el primer poli( $\beta$ -aspartato) para el que se encontró una conformación tipo hélice  $\alpha$  que, hasta entonces, se creía exclusiva de los poli( $\alpha$ -péptido)s. El interés excepcional de este derivado, el cuál ha sido estudiado extensamente, y sigue siendo objeto de interés, ha determinado que prestemos aquí especial atención a su obtención mediante este nuevo procedimiento.

La transesterificación del PABLA con isobutanol (relación molar alcohol/polímero 110:1) se realizó calentando a tres temperaturas diferentes 130, 150 y 160 °C aunque el curso de la reacción se siguió únicamente para las experiencias a 150 y 160 °C. Los resultados se muestran en la **Figura 5.7**. La relación de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{PABLA}$  utilizada fue de 0.07/1 molar. El producto se aisló según el procedimiento general. Las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 5.4**.

En la **Figura 5.7a** se muestra que a la temperatura de 160 °C, la conversión es del 97% a las 5h de reacción pero, incrementando el tiempo de reacción, no llegamos a la conversión total. A 150 °C son necesarias 15 h para conseguir una conversión del

92%. En la gráfica inferior **Figura 5.7b** se muestra la conversión alcanzada a las 10 horas de reacción para 130, 150 y 160 °C.

En la **Tabla 5.4** además de estas experiencias se recoge otra a 160 °C en la que se incrementó al doble la cantidad de catalizador. Como se observa, el tiempo de reacción se redujo a 3 horas y la conversión fue del 99% aunque se observó algo de imidación (rdto. 80%, imidación <3%).



**Figura 5.7.** Transesterificación del PABLA con isobutanol (relación molar de  $Ti(OBu)_4$ , respecto al polímero: 0.07/1). (a) Conversión (%) vs t de reacción a 150 °C y a 160 °C. (b) Variación de la conversión con la temperatura a las 10 h de reacción.

Los espectros de IR y de RMN del PIBLA se muestran en la **Figura 5.8**. Las principales señales observadas mediante espectroscopia para el PIBLA son:

**IR (film en  $\text{CHCl}_3$ ):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3326 (NH, amida A); 3094 (amida B); 1768 (C=O); 1678 (amida I); 1568 (amida II).

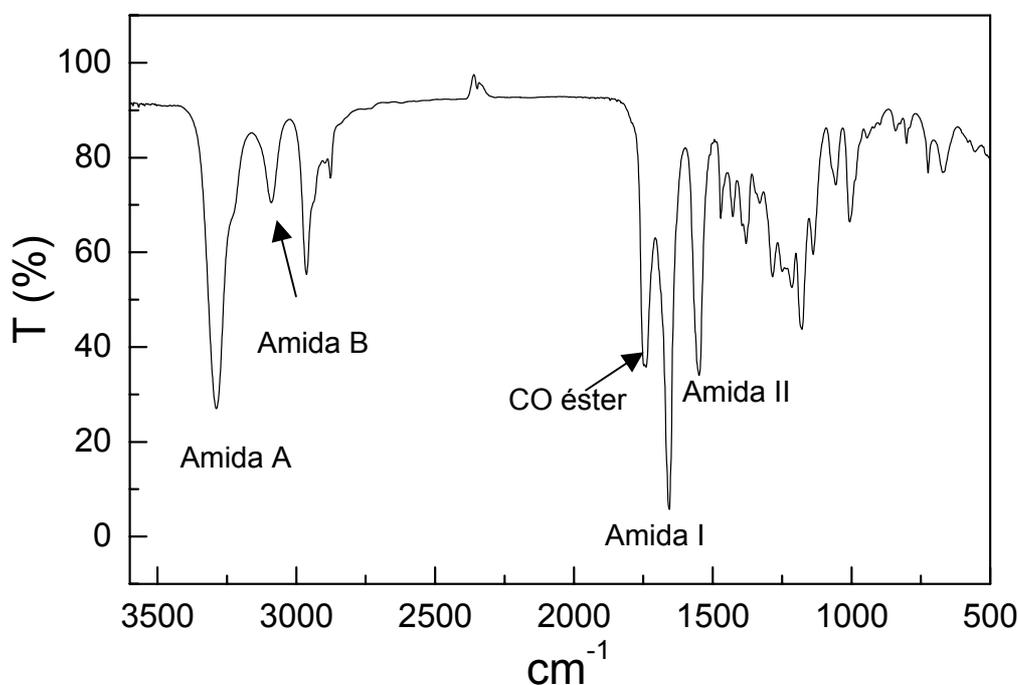
**$^1\text{H}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):**  $\delta$  (ppm) 8.00 (d, 1H, NH); 4.91 (m, 1H,  $\alpha$ -CH); 3.96 ( $^1\text{CH}_2$ ); 3.13-2.90 (m, 2H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ); 1.90 (hep, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.88 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**$^{13}\text{C}$  RMN (en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):**  $\delta$  (ppm) 173.26 (COO); 173.17 (CONH); 74.66 ( $^1\text{CH}_2$ ); 50.27 ( $^\alpha\text{CH}$ ); 37.13 ( $^\beta\text{CH}_2$ ); 28.10 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 18.80 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**Tabla 5.4.** Condiciones de trabajo y resultados obtenidos en la transesterificación del PABLA con isobutanol.

T ( $^\circ\text{C}$ )	t (min)	Rdto.	Conversión (%)	Imidación (%)	$[\eta]^{\text{PABLA}}$ ( $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$[\eta]^{\text{PIBLA}}$ ( $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$10^{-5}M_v$	
							I	II
150	900	n.d.	92 <sup>a</sup>	i	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
160	360	87	97 <sup>a</sup>	i	0.89	1.06	1.84	0.65
160	180	80	99 <sup>b</sup>	<3%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

I) y II) Pesos moleculares del PIBLA determinados utilizando las ecuaciones de Doty y col. (1956) y Tanaka (1972) respectivamente. n.d.: valores no determinados. i: indetectable. <sup>a</sup>Relación molar  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{PABLA}$  0.07/1. <sup>b</sup>Relación molar  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{PABLA}$  0.14/1.



**Figura 5.8A.** Espectro de IR del PIBLA.

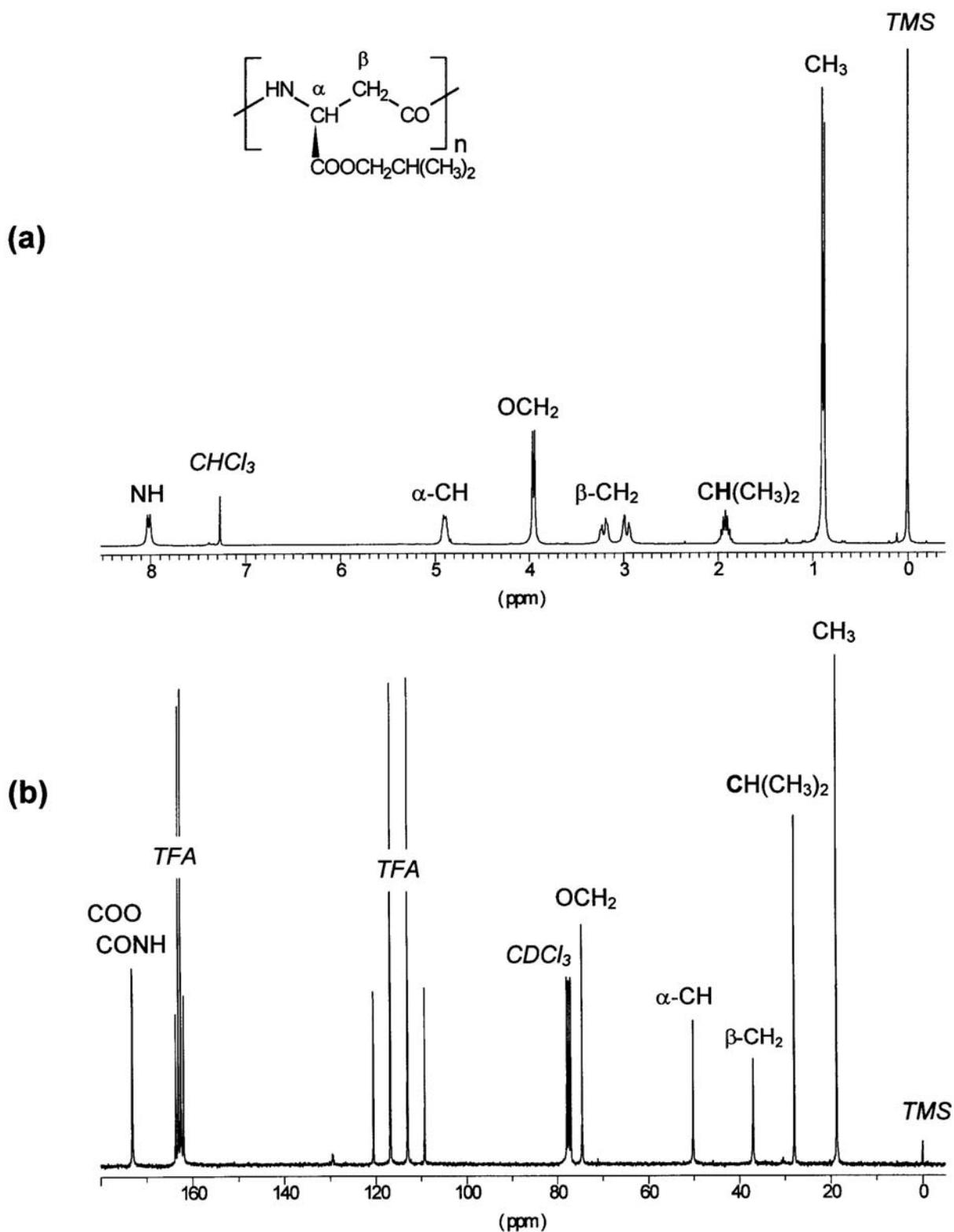


Figura 5.8B. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y de  $^{13}\text{C}$  (b) del PIBLA.

### 5.2.2. Propiedades térmicas y dinamomecano-térmicas de los poli( $\alpha$ -alquil $\beta$ ,L-aspartato)s

#### a) Análisis térmico y termogravimétrico

Las propiedades térmicas de los PAALA-*n* obtenidos mediante transesterificación del PABLA se han comparado con los obtenidos por el Dr. López-Carrasquero (1995a) mediante polimerización por apertura de anillo de lactamas. El estudio se efectúa por DSC de los mismos films que se utilizan para DMTA.

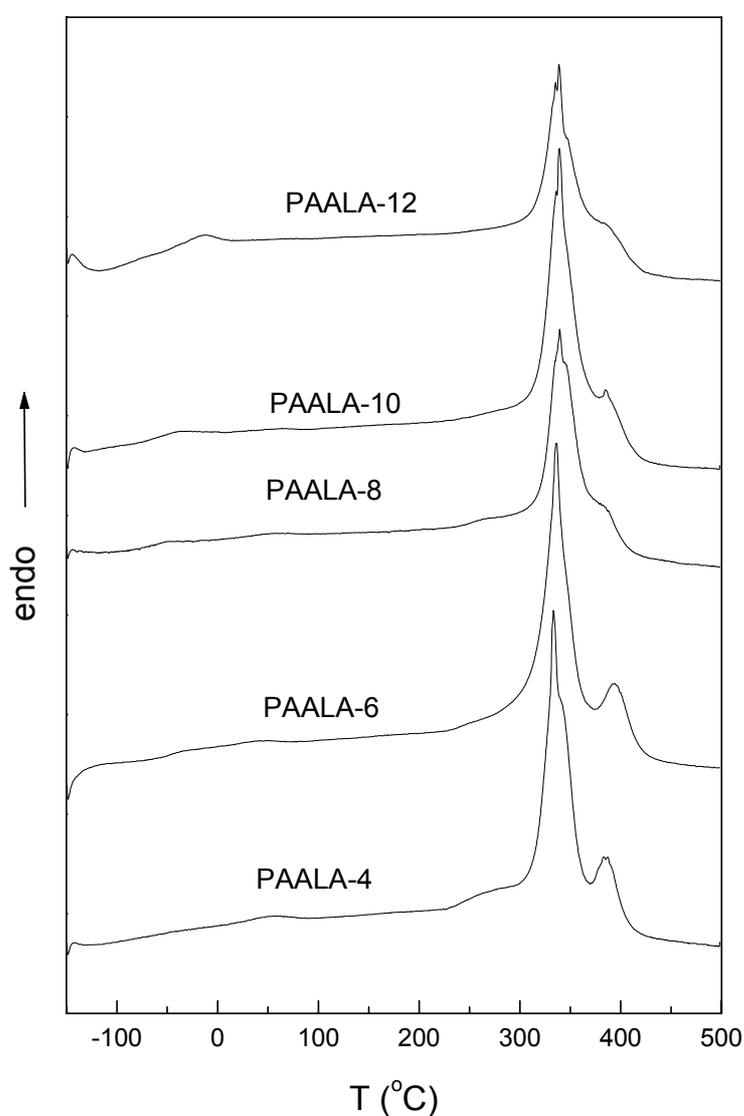
Los films se prepararon por fusión tal y como se indica en el **apartado 2.12** de la presente memoria, los detalles particulares se indican a continuación. Las muestras de PAALA-4 y 6 se calentaron desde 60 °C hasta 160 °C. Cuando la temperatura fue de 80 °C se aplicó una presión de 5 toneladas que se mantuvo hasta los 160 °C. En cuanto al PAALA-8 y al PAALA-10 la única variación con respecto a la preparación de los films anteriores es que la temperatura final fue de 170 °C. El film del PAALA-12 se preparó calentando hasta 70 °C y manteniendo una presión de 1 tonelada.

En la **Figura 5.9** se muestran las curvas de DSC obtenidas para la serie. Las temperaturas de fusión-descomposición determinadas mediante DSC y TGA se presentan en la **Tabla 5.5** junto con las encontradas en la bibliografía para los PAALA-*n* obtenidos mediante polimerización por apertura de lactamas.

Las curvas de DSC que mostraron los PAALA-*n* obtenidos por transesterificación presentaban, al igual que los PAALA-*n* obtenidos por polimerización de lactamas mediante apertura de anillo, una fuerte endoterma entre 250 y 350 °C. López-Carrasquero y col. (1994) atribuyeron esta endoterma a la fusión-descomposición de los polímeros. Sin embargo, las temperaturas de fusión-descomposición de los polímeros obtenidos mediante transesterificación no coinciden exactamente con las que presentaron los polímeros obtenidos mediante polimerización por apertura de anillo. Este hecho es más evidente para los miembros más pequeños de la serie (PAALA-4 y PAALA-6).

Los ensayos termogravimétricos para los polímeros obtenidos por López-Carrasquero y col. (1994) indicaron que los PAALA-*n* presentan dos etapas de

descomposición, la primera se observa a una temperatura dependiente de la longitud de la cadena lateral y la segunda ocurre a una temperatura fija de unos 380 °C. Estas etapas se diferenciaban con claridad en los miembros más pequeños de la serie pero para los miembros con cadenas laterales más largas los dos procesos no aparecen bien separados y esto se atribuyó al desplazamiento del primer pico hacia temperaturas más altas. En la **Figura 5.10** se muestran las curvas de TGA obtenidas para el PAALA-6 y el PAALA-12 obtenidos mediante transesterificación del PABLA.



**Figura 5.9.** Curvas de DSC de los PAALA-n obtenidos mediante transesterificación.

Tabla 5.5. Datos de DSC y TGA para los PAALA-*n*.

POLÍMERO	$T_m/T_d^a$ (°C)		$T_d^b$ (°C)	
	I	II	I	II
PAALA-4	334, 384	282	340, 382	286, 377
PAALA-6	334, 395	307	340, 378h	291, 384
PAALA-8	340, 389h	341	343	326, 380
PAALA-10	340, 387	n.d.	289, 330	n.d.
PAALA-12	340, 390h	348	342	333, 380
PAALA-18	n.d.	330	315, 380	324, 380
PIBLA	262	n.d.	298, 353h	n.d.

<sup>a</sup>Determinadas mediante DSC. <sup>b</sup>Determinadas mediante TGA en la curva derivada para la máxima pérdida de peso. I. Valores encontrados para los PAALA-*n* sintetizados en este trabajo. II Valores tomados de López-Carrasquero y col. (1994, 1995d) para los PAALA-*n* obtenidos mediante polimerización de lactamas por apertura de anillo. n.d.: no determinado.

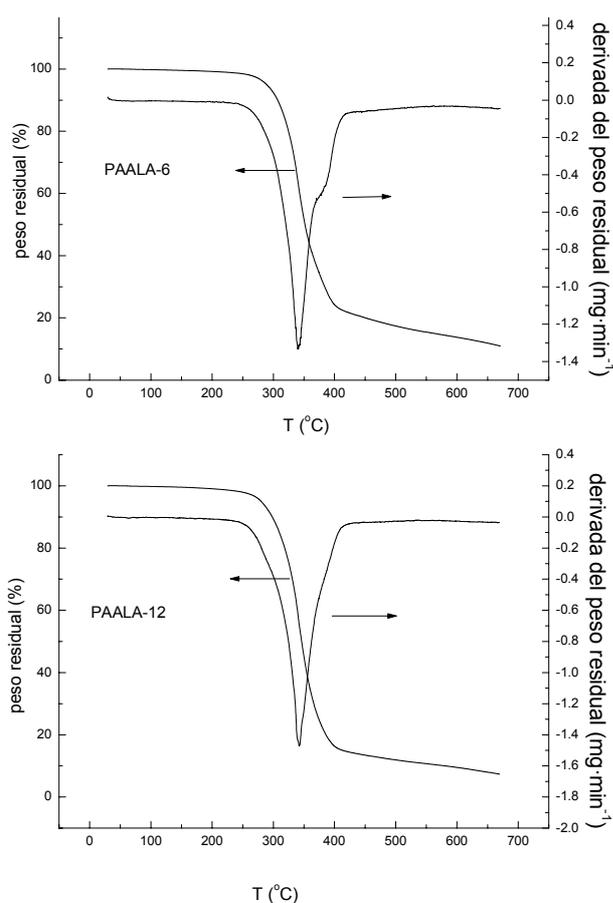
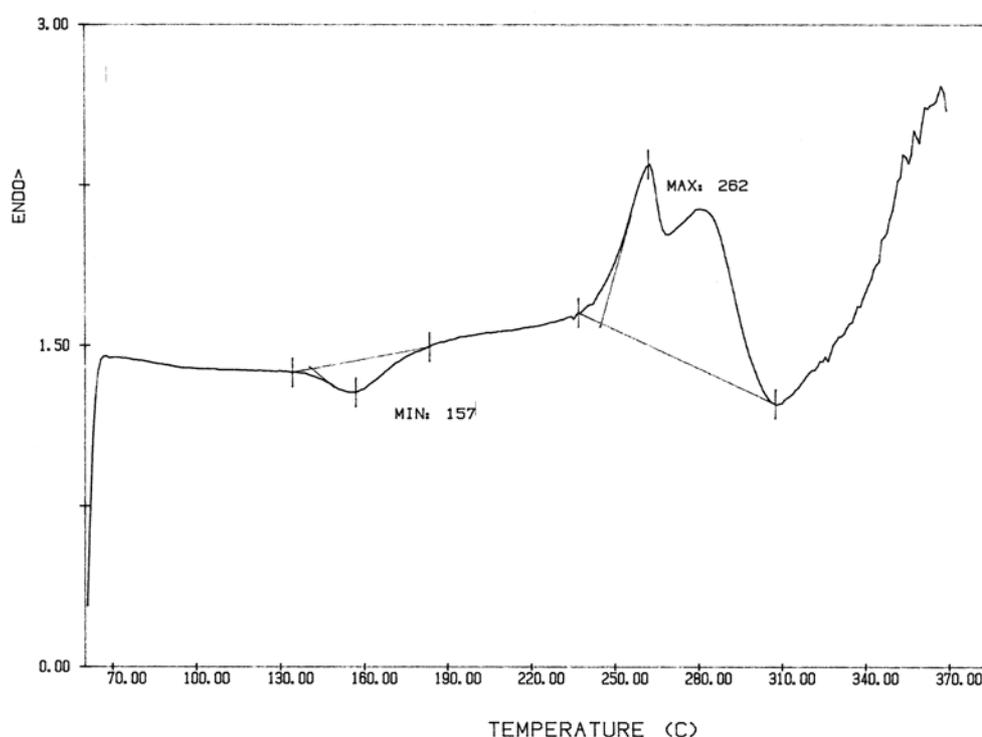


Figura 5.10. Curvas de TGA para el PAALA-6 y el PAALA-12.

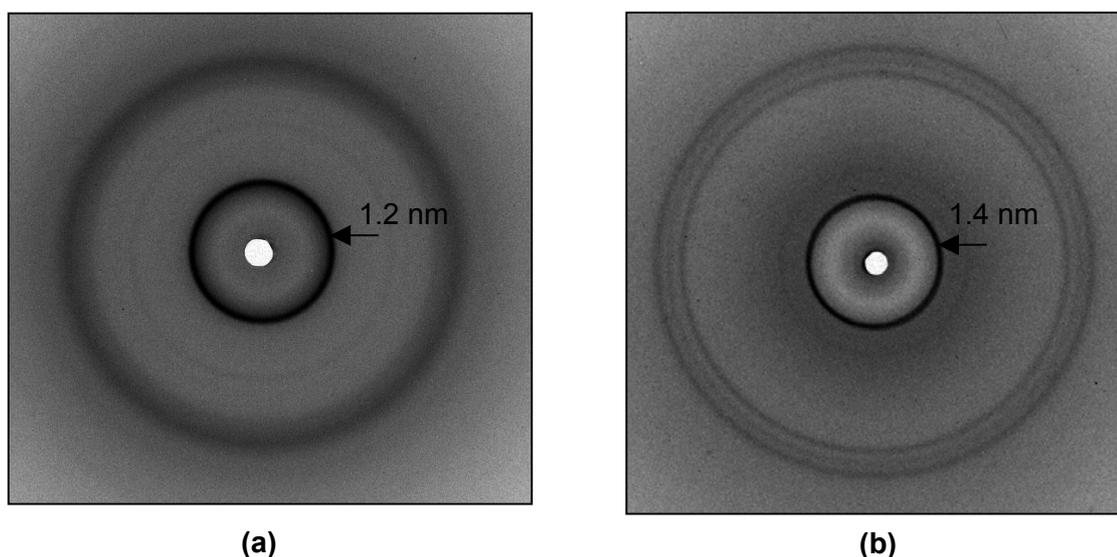
Para el caso particular del PIBLA, el termograma de DSC para una película de PIBLA obtenida a partir de evaporación de TFA se muestra en la **Figura 5.11**. El doble pico endotérmico cuyo máximo se encuentra a 262 °C corresponde a la fusión-descomposición del polímero. El pico exotérmico a 157 °C se atribuye a la transición entre las dos formas cristalinas hexagonal y tetragonal que se comentan más adelante. Este pico se presenta a temperaturas variables entre 120-160 °C para las diferentes muestras analizadas.



**Figura 5.11.** DSC del PIBLA (film de TFA).

Se sabe que el PIBLA presenta dos estructuras cristalinas. La forma hexagonal (H) consiste en un empaquetamiento hexagonal de hélices 13/4 cuyo diámetro es de 1.35 nm con celdilla cristalina ortorrómbica de  $a=1.35$  nm,  $b= 2.35$  nm y  $c=1.99$  nm. Esta celdilla contiene dos cadenas apuntando en direcciones opuestas. La forma tetragonal (T) consiste en hélices 4/1 con  $a=1.40$  nm y  $c=0.495$  nm. Ambas formas están caracterizadas por rayos X, difracción de electrones y microscopía electrónica (Fernández-Santín y col., 1984, 1987), (Muñoz-Guerra y col., 1989, 1991).

Las películas de PIBLA preparadas por evaporación a partir de TFA presentaron un diagrama de difracción de rayos X con un anillo fuerte a 1.2 nm característico de la forma hexagonal. Tras un templado a 180 °C durante 5 minutos el diagrama de difracción de rayos X mostró un anillo fuerte a 1.4 nm característico de la forma tetragonal. Los diagramas correspondientes se muestran en la **Figura 5.12**. Queda de esta manera comprobada la transición H→T en el PIBLA obtenido mediante transesterificación y confirmada la interpretación que hacemos del termograma de DSC mostrado en la **Figura 5.11**.



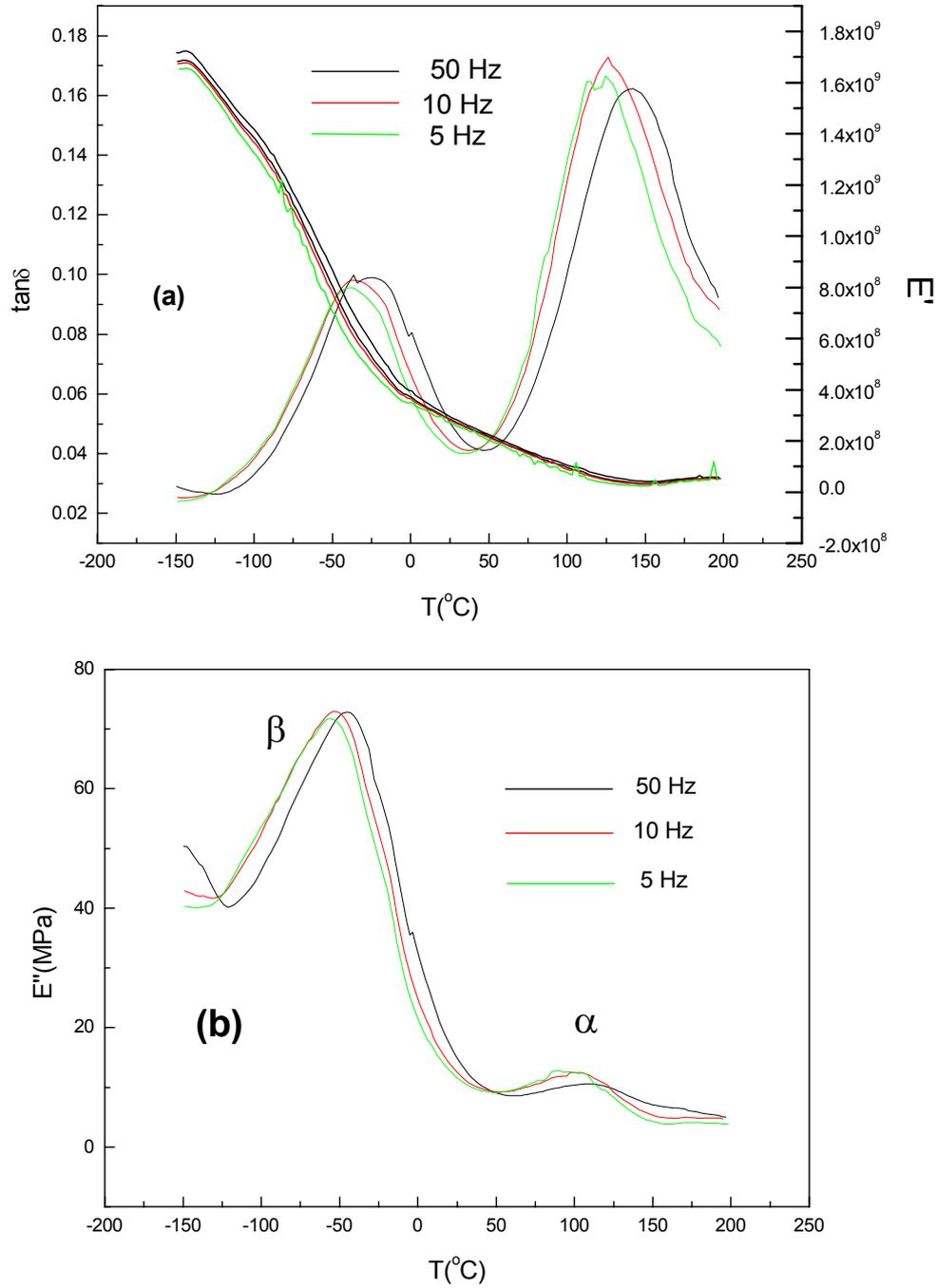
**Figura 5.12** (a) Film de PIBLA obtenido tras evaporación de TFA (forma hexagonal). (b) Film obtenido como el anterior y templado a 180 °C durante 5 minutos (forma tetragonal).

## b) Análisis dinamomecano-térmico

Expondremos, en primer lugar, los resultados particulares para cada uno de los poli( $\alpha$ - $n$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s y después procederemos a un estudio comparativo de los diversos ésteres, con el fin de evaluar la influencia de la longitud de la cadena lateral en las transiciones térmicas observadas.

***Poli( $\alpha$ -n-butil  $\beta$ ,L-aspartato)***. Las medidas viscoelásticas realizadas con el PAALA-4 a una frecuencia de 10 Hz han mostrado dos transiciones a  $-37.1$  °C y  $126.3$  °C identificadas como  $\beta$  y  $\alpha$  respectivamente. En la **Figura 5.13** se observan dichos procesos como máximos en el valor de  $\tan \delta$  (a) y de  $E''$  (b) frente a la temperatura a las frecuencias de 5, 10, y 50 Hz. En la **Figura 5.13a** además de la  $\tan \delta$ , se ha representado el módulo de almacenamiento  $E'$  a distintas frecuencias en función de la temperatura. Se observa una disminución continuada de  $E'$  lo que indicaría que ninguna de estas transiciones es de primer orden. A partir de estos resultados se han podido calcular las energías de activación asociadas a estas dos relajaciones, así, los valores obtenidos de  $E_a$  para las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$  son, respectivamente  $51.9$  y  $19.6$  Kcal·mol<sup>-1</sup>, teniendo en cuenta los valores máximos de  $\tan \delta$ . Si el cálculo de  $E_a$  se efectúa a partir de los valores máximos de las curvas de  $E''$  en función de la temperatura, para las cuatro frecuencias utilizadas, los valores que se obtienen son algo diferentes,  $38.4$  y  $21.7$  Kcal·mol<sup>-1</sup> respectivamente, para las transiciones  $\alpha$  y  $\beta$ .

***Poli( $\alpha$ -n-hexil  $\beta$ ,L-aspartato)***. Para el PAALA-6 las medidas viscoelásticas realizadas a 10 Hz han mostrado dos transiciones a  $-23$  °C y  $93.8$  °C identificadas como  $\beta$  y  $\alpha$  respectivamente. Como en el caso del PAALA-4, a partir de las representaciones de  $\tan \delta$  y de  $E''$  con la temperatura a las frecuencias de 50, 10, 5 y 1 Hz se han podido calcular las energías de activación asociadas a las relajaciones observadas. Los valores obtenidos para las relajaciones  $\beta$  y  $\alpha$  son, respectivamente,  $18.8$  y  $43.1$  Kcal·mol<sup>-1</sup> para el cálculo realizado a partir de los máximos de  $\tan \delta$ . Para la transición  $\beta$  se ha obtenido un valor ligeramente superior ( $26.3$  Kcal·mol<sup>-1</sup>) si el cálculo se realiza a partir de los máximos de las curvas de  $E''$  frente a la temperatura. En este caso no se pudo calcular el valor correspondiente para la transición  $\alpha$  puesto que apenas se aprecia en esta representación. La relajación  $\gamma$  se empieza a percibir en el PAALA-6 (en la curva de  $E''$  vs temperatura) y su máximo parece estar por debajo de los  $-150$  °C. Cabe destacar que es el primero de los derivados de esta serie en el que se observa con cierta claridad esta transición a temperaturas ya cercanas a  $-150$  °C.

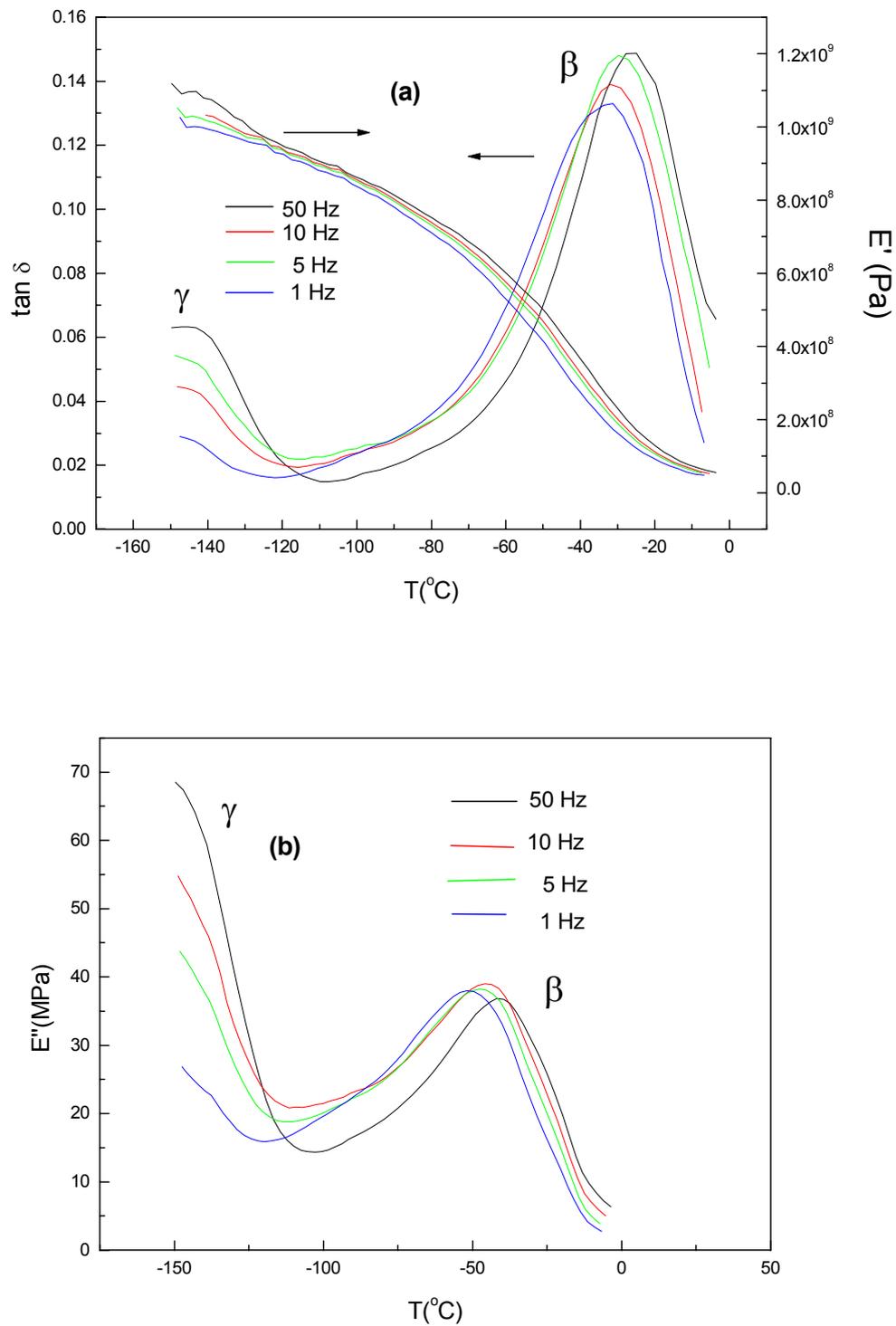


**Figura 5.13.** Variación de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ), del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) (a) y del módulo de pérdidas ( $E''$ ) (b) con la temperatura para el PAALA-4 a diferentes frecuencias.

***Poli( $\alpha$ -n-octil  $\beta$ ,L-aspartato)***. Las medidas realizadas con el PAALA-8 nos permiten apreciar las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$ . La representación de la  $\tan \delta$  frente a la temperatura muestra la relajación  $\beta$  como un pico ancho entre  $-100$  y  $50$  °C cuyo máximo a  $10$  Hz está a  $-13.8$  °C. La relajación  $\alpha$  a  $10$  Hz aparece a  $85.8$  °C. La energía de activación se calcula a partir de las curvas de  $\tan \delta$  en la experiencia de multifrecuencia representada en esa figura. Para la relajación  $\beta$  se obtuvo un valor de  $27.3$  Kcal·mol<sup>-1</sup>, mientras que en la relajación  $\alpha$  el mismo fue de  $164.2$  Kcal·mol<sup>-1</sup>. La representación de  $E''$  frente a la temperatura también nos permite calcular la  $E_a$  para la transición  $\beta$  que, a partir de esta representación es de  $24.4$  Kcal·mol<sup>-1</sup>, valor muy parecido al encontrado a partir de las curvas de  $\tan \delta$ . La relajación  $\gamma$  (curva de  $E''$  vs temperatura) presenta un máximo por debajo de  $-150$  °C.

***Poli( $\alpha$ -n-decil  $\beta$ ,L-aspartato) y poli( $\alpha$ -n-dodecil  $\beta$ ,L-aspartato)***. Las medidas realizadas con el PAALA-10 también permiten apreciar las relajaciones  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . La representación de la  $\tan \delta$  frente a la temperatura muestra la relajación  $\beta$  como un pico ancho entre  $-100$  y  $50$  °C cuyo máximo a  $10$  Hz está a  $-41.6$  °C. La relajación  $\alpha$  a  $10$  Hz aparece alrededor de  $100$  °C, el máximo no se aprecia bien porque se rompe la probeta. Por esta razón no ha sido posible calcular la  $E_a$  asociada a la transición  $\alpha$ . A partir de la representación de  $\tan \delta$  frente a la temperatura a distintas frecuencias se ha podido calcular la energía de activación asociada a la relajación  $\beta$  que ha sido de  $25.2$  Kcal·mol<sup>-1</sup>.

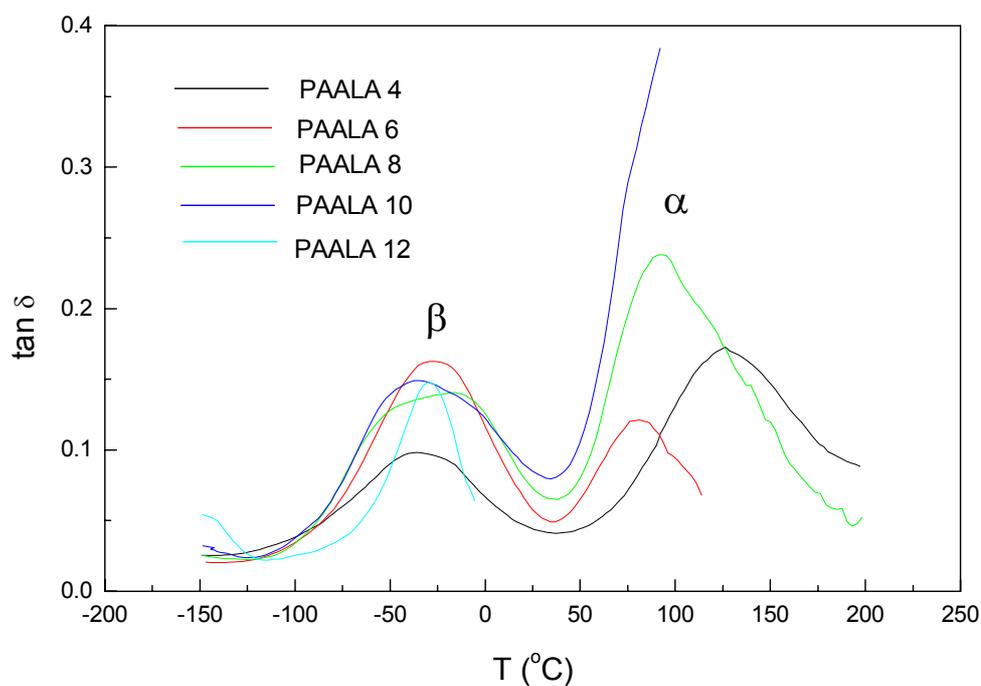
Las medidas obtenidas de los ensayos de DMTA para el PAALA-12 revelan dos transiciones a  $\sim -145$  y  $-29.8$  identificadas como  $\gamma$  y  $\beta$  respectivamente. En la **Figura 5.14** se observan dichos procesos como máximos en el valor de  $\tan \delta$  y del módulo  $E''$  frente a la temperatura a las frecuencias de  $1$ ,  $5$ ,  $10$  y  $50$  Hz. Para este polímero ya no se observa la transición  $\alpha$ . A partir de estas representaciones se ha podido calcular la energía de activación asociada a la relajación  $\beta$  que fue de  $39.7$  Kcal·mol<sup>-1</sup> para el cálculo realizado a partir de las curvas de  $\tan \delta$  y de  $40.6$  Kcal·mol<sup>-1</sup> si el cálculo se realiza a partir de las curvas de  $E''$ .



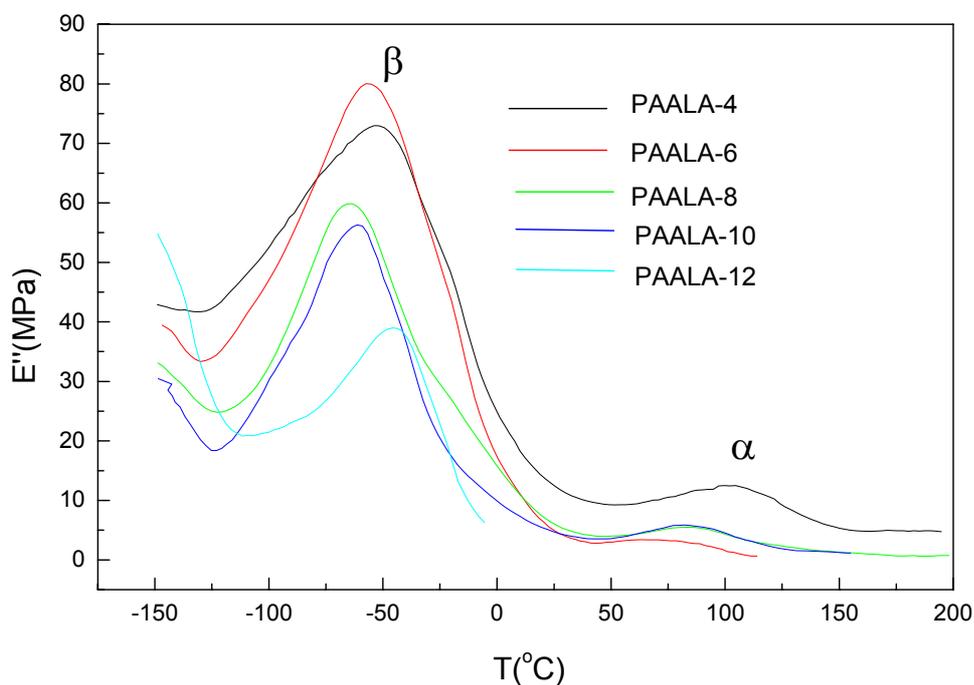
**Figura 5.14.** Tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ), módulo de almacenamiento ( $E'$ ) (a) y módulo de pérdidas  $E''$  (b) en función de la temperatura para el PAALA-12 a diferentes frecuencias.

En la **Figura 5.15** se muestran las curvas de  $\tan \delta$  y de  $E''$  en función de la temperatura para los PAALA- $n$  a 10 Hz. Los valores observados y calculados en las diversas transiciones térmicas para los PAALA- $n$  se muestran comparativamente en la **Tabla 5.6**.

La transición  $\gamma$ , atribuida a movimientos locales de los grupos laterales alquílicos se observa claramente a partir del éster hexílico (en la curva de  $E''$ ), pero no se puede determinar su valor dado que el equipo utilizado no permite trabajar a temperaturas inferiores a los  $-150$  °C. Para el PAALA-12 a 10 Hz se ha estimado que la transición  $\gamma$  tiene lugar a  $\sim -145$  °C.



**Figura 5.15a**  $\tan \delta$  en función de la temperatura para los PAALA- $n$  a una frecuencia de 10 Hz.



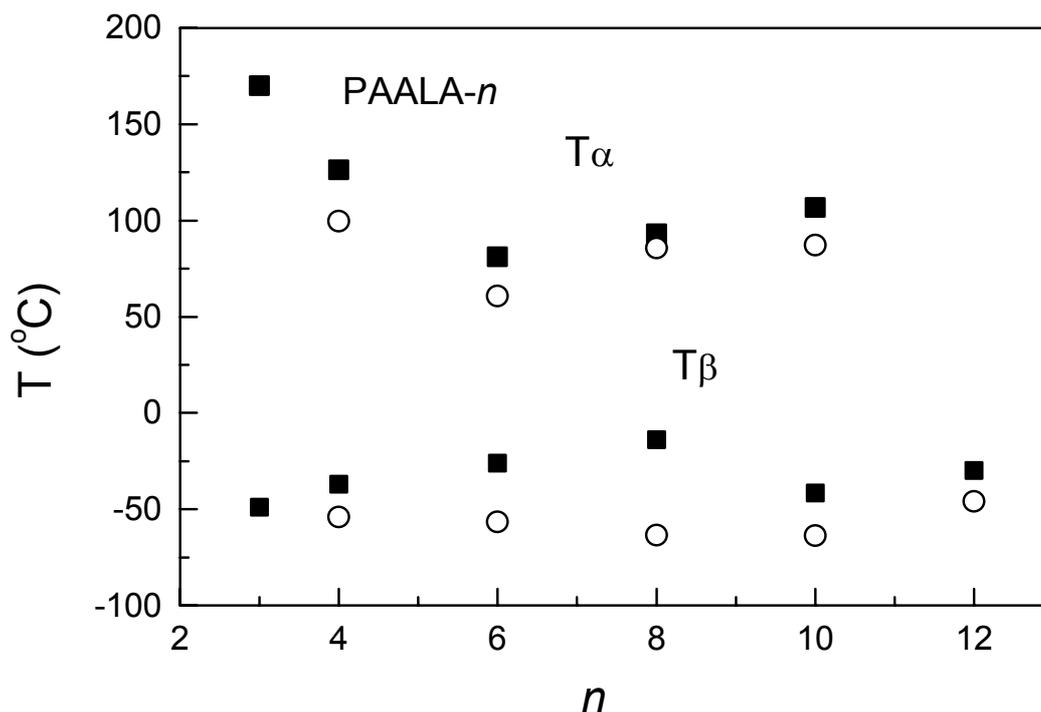
**Figura 5.15b** Módulo de pérdidas  $E''$  en función de la temperatura para los PAALA-n a una frecuencia de 10 Hz.

**Tabla 5.6.** Valores correspondientes a los ensayos de DMTA para los PAALA-n.

Polímero	Relajación $\beta$			Relajación $\alpha$		
	$T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta E/E''^b$	$E_a^c$	$T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta E/E''^b$	$E_a^c$
<b>PAALA-4</b>	-37.1/-53.9	4.7	19.6/21.7	126.3/99.6	4.5	51.9/38.4
<b>PAALA-6</b>	-23.0/-56.1	14.7	18.8/26.3	81.2/60.8	7.8	43.1/-
<b>PAALA-8</b>	-13.8/-63.3	13.7	27.3/24.4	93.0/85.8	4.3	164.2/332.4
<b>PAALA-10</b>	-41.6/-63.6	13.1	25.2/-	~100.0/87.2	16.3	-/-
<b>PAALA-12</b>	-29.8/-45.9	22.9	39.7/40.6	-/-	-	-

<sup>a</sup>Temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) calculadas según los máximos de las gráficas de  $\tan \delta$  y de  $E''$  en función de la temperatura a 10 Hz. <sup>b</sup>Calculadas según la expresión  $(E'_U - E'_R)/E'_R$ . <sup>c</sup>Energías de activación ( $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) calculadas según la ecuación de Arrhenius ( $\ln f = \ln f_0 - E_a/RT$ ) para las curvas de  $\tan \delta$  y de  $E''$ .

En la **Figura 5.16** se representan las temperaturas correspondientes a las transiciones  $\alpha$  y  $\beta$  en PAALA- $n$  lineales en función del número de átomos de carbono de la cadena lateral.



**Figura 5.16.** Temperaturas de los máximos para las transiciones  $\alpha$  y  $\beta$  a 10 Hz en las curvas de  $\tan \delta$  (■) y de  $E''$  (○) vs el número de átomos de carbono de la cadena lateral ( $n$ ) para los PAALA- $n$ . Los valores para el PAALA-3 han sido tomados de García Alvarez, 1997a, (Tesis Doctoral).

Considerando las temperaturas máximas para la transición  $\beta$  en la representación de  $\tan \delta$  frente a la temperatura, a distintas frecuencias, para los cuatro primeros miembros de la serie se advierte un aumento en la  $T_\beta$  a medida que aumenta la longitud del grupo éster lateral siendo este comportamiento el esperado teniendo en cuenta que la relajación  $\beta$  se atribuye a movimientos globales del grupo lateral. Si

tenemos en cuenta los máximos obtenidos en la representación de  $E''$  se observa que  $T_\beta$  es prácticamente independiente de  $n$ .

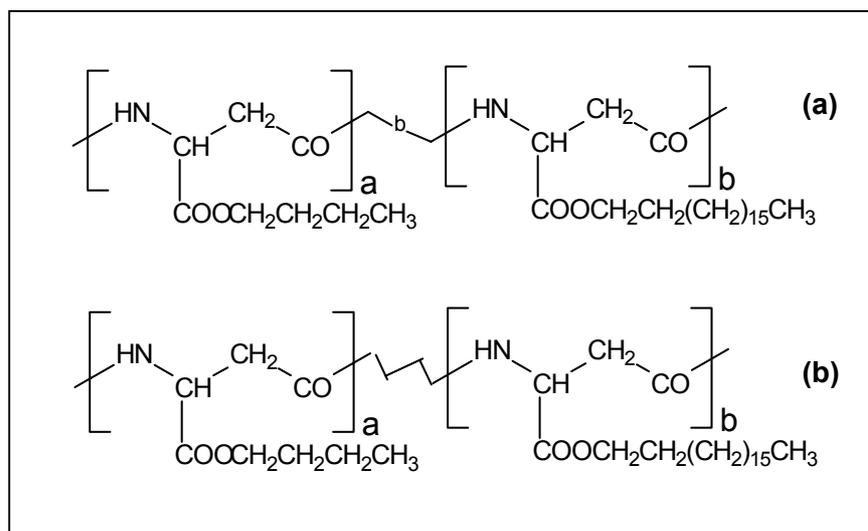
Las medidas viscoelásticas realizadas revelan que la pérdida de módulo correspondiente a la relajación  $\beta$  empieza a ser más importante que la de la transición  $\alpha$  para el PAALA-6, aunque el PAALA-10 ya no sigue esta tendencia.

La relajación  $\alpha$  se observa a temperaturas superiores a los 80 °C verificándose una disminución en el valor de la  $T_\alpha$  a medida que aumenta el número de átomos de carbono en el grupo alquilo lateral hasta  $n=6$ , después aumenta ligeramente. El mismo efecto fue observado por otros autores en los poli( $\gamma$ -alquil  $\alpha$ ,L-glutamato)s y en los poli( $\alpha$ -alquil  $\gamma$ ,L-glutamato)s, atribuyéndolo a movimientos de traslación y rotación de la hélice  $\alpha$  en la región cristalina, facilitado por la movilidad de la cadena lateral (Watanabe, 1985; Kakizaki, 1986, Melis, 1999). Los valores de la energía de activación asociados a este proceso resultan un tanto erráticos, aunque los mismos se encuentran dentro del margen de valores observados en esta transición para diferentes familias de polímeros.

Se observa en general que la caída del módulo de almacenamiento aumenta con la longitud de la cadena lateral. Este efecto puede explicarse como la disminución de la influencia de la cadena principal en el conjunto de las propiedades mecánicas del material a temperaturas elevadas, donde la libertad de movimiento de la cadena lateral es casi total.

### 5.2.3. Propiedades térmicas de los copoli( $\alpha$ -alquil $\beta$ ,L-aspartato)s

Los coPAALA-18,4 utilizados en este trabajo han sido sintetizados por R. Ramírez y M. L. Arnal tal y como se indica en el **apartado 5.1.1** y han sido cedidos amablemente para su caracterización térmica y estructural. La unidad estructural de estos copolímeros se muestra en la **Figura 5.17** y en la **Tabla 5.7** se recogen sus principales características.



**Figura 5.17.** Unidades estructurales de los copolímeros coPAALA-18,4 en bloques (a) y al azar (b).

**Tabla 5.7.** Datos referentes a la obtención y caracterización de los coPAALA-18,4 (a:b).

Polímero <sup>a</sup>	a:b <sup>b</sup>	Rdto. (%)	$[\eta]^c$ (dL·g <sup>-1</sup> )	$\rho^d$ (g·mL <sup>-1</sup> )
<b>Azar</b>				
100:0	100:0	84	3.35	1.03
90:10	92.0:8.0	76	3.95	1.04
70:30	71.0:29.0	71	4.91	1.02
50:50	50.0:50.0	74	3.28	1.06
30:70	33.5:67.5	95	4.95	1.06
0:100	0:100	55	2.00	1.17
<b>Dibloques</b>				
100:0	100:0	85	2.67	n.d.
90:10	78.5:21.5	79	0.97	1.03
70:30	63.0:37.0	77	0.97	1.05
50:50	54.0:46.0	74	0.90	1.06
0:100	0:100	45	n.d.	n.d.

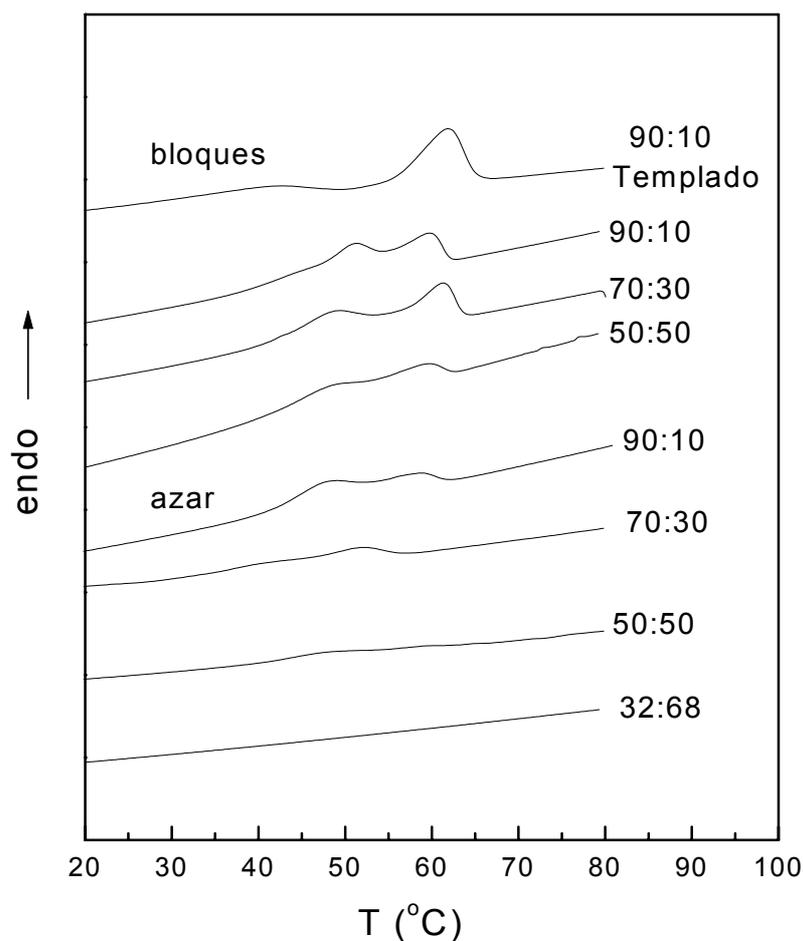
<sup>a</sup>Relación molar de (S)-4-*n*-octadecoxicarbonil a (S)-4-*n*-butoxicarbonil-2-azetidinona en la alimentación. <sup>b</sup>Relación molar de  $\alpha$ -*n*-octadecil a  $\alpha$ -*n*-butil  $\beta$ ,L-aspartato en el copolímero calculada sobre la base de RMN <sup>1</sup>H con un error del  $\pm 0.5$ . <sup>c</sup>Viscosidad intrínseca medida en CHCl<sub>3</sub>:DCA (2:1) excepto para el 0:100 que se midió en DCA. <sup>d</sup>Densidad medida por el método de flotación en disoluciones acuosas de KBr.

Como ya hemos indicado en el **apartado 5.1.2**, los poli( $\alpha$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s con cadenas laterales cortas ( $n \leq 10$ ) no muestran otra transición térmica que la temperatura de fusión-descomposición alrededor de 300 °C. En cambio, los miembros que presentan grupos laterales con  $n \geq 12$  muestran una endoterma entre -20 y 80 °C cuya temperatura depende de la longitud de la cadena de alquilo, debida a la fusión de los cristalitos parafínicos formados por estas cadenas (López-Carrasquero y col., 1995d). Concretamente, el PAALA-18 muestra un pico de fusión a 50-60 °C con una entalpía asociada de alrededor de 13 cal·g<sup>-1</sup>.

Las curvas de DSC obtenidas para los coPAALA-18,4 entre 20 y 100 °C se muestran en la **Figura 5.18**. En todos estos copolímeros, excepto en el coPAALA-18,4 (30:70) al azar, que presentó un termograma plano, aparece una endoterma ancha localizada alrededor de 40-60 °C. Las temperaturas y entalpías de los picos para las dos series de copolímeros y para los homopolímeros PAALA-4 y PAALA-18 sintetizados de manera análoga a los copolímeros se muestran en la **Tabla 5.8**. La entalpía asociada a la transición aumenta con el contenido en unidades de  $\alpha$ -*n*-octadecil  $\beta$ ,L-aspartato, tanto en los copolímeros al azar como en los de bloque, con valores más altos para la segunda serie. De acuerdo con el trabajo de López-Carrasquero y col., (1995d) acerca de los PAALA-*n* tipo peine, tal endoterma se atribuye a la fusión de los cristalitos de cadenas de octadecilo. La naturaleza bimodal de la endoterma se interpreta que, como en el caso del PAALA-18, se debe a la existencia de diferentes poblaciones de cristalitos de distinto tamaño. De hecho, el templado de los copolímeros a temperaturas justo por debajo al pico más bajo, indujo la eliminación de tal pico así como el desplazamiento del pico de temperatura más alta hacia valores más altos (**Figura 5.18**, curva de arriba). La endoterma ancha que aparece alrededor de 45 °C tras el tratamiento, se piensa que se debe a la fusión de cristales que se formaron deficientemente tras el enfriamiento.

Se puede concluir a partir de tales resultados, que la cristalización de los grupos laterales octadecilo en los poli( $\beta$ ,L-aspartato)s es posible incluso en presencia de elevadas cantidades de butilo. Mientras que la temperatura de fusión permanece aproximadamente constante para todas las composiciones, el grado de cristalinidad

aparece notablemente reducido en el caso de copolímeros con una distribución al azar de los dos comonómeros.



**Figura 5.18.** Curvas de calentamiento para coPAALA-18,4 (al azar y dibloque) con las composiciones indicadas. La curva de arriba ilustra el efecto del templado sobre la fusión del copolímero dibloques coPAALA-18,4 (90:10).

La estabilidad térmica de los coPAALA-18,4 bajo atmósfera inerte fue evaluada por TGA. Las curvas representativas se muestran en la **Figura 5.19** para el caso específico de los copolímeros al azar y en bloques coPAALA-18,4 (50:50). Las temperaturas de descomposición se dan en la **Tabla 5.8** para las dos series de

copolímeros. Para algunos copolímeros en bloques se observó una pequeña pérdida de peso alrededor de 200 °C de origen desconocido, que no se ha incluido en la tabla.

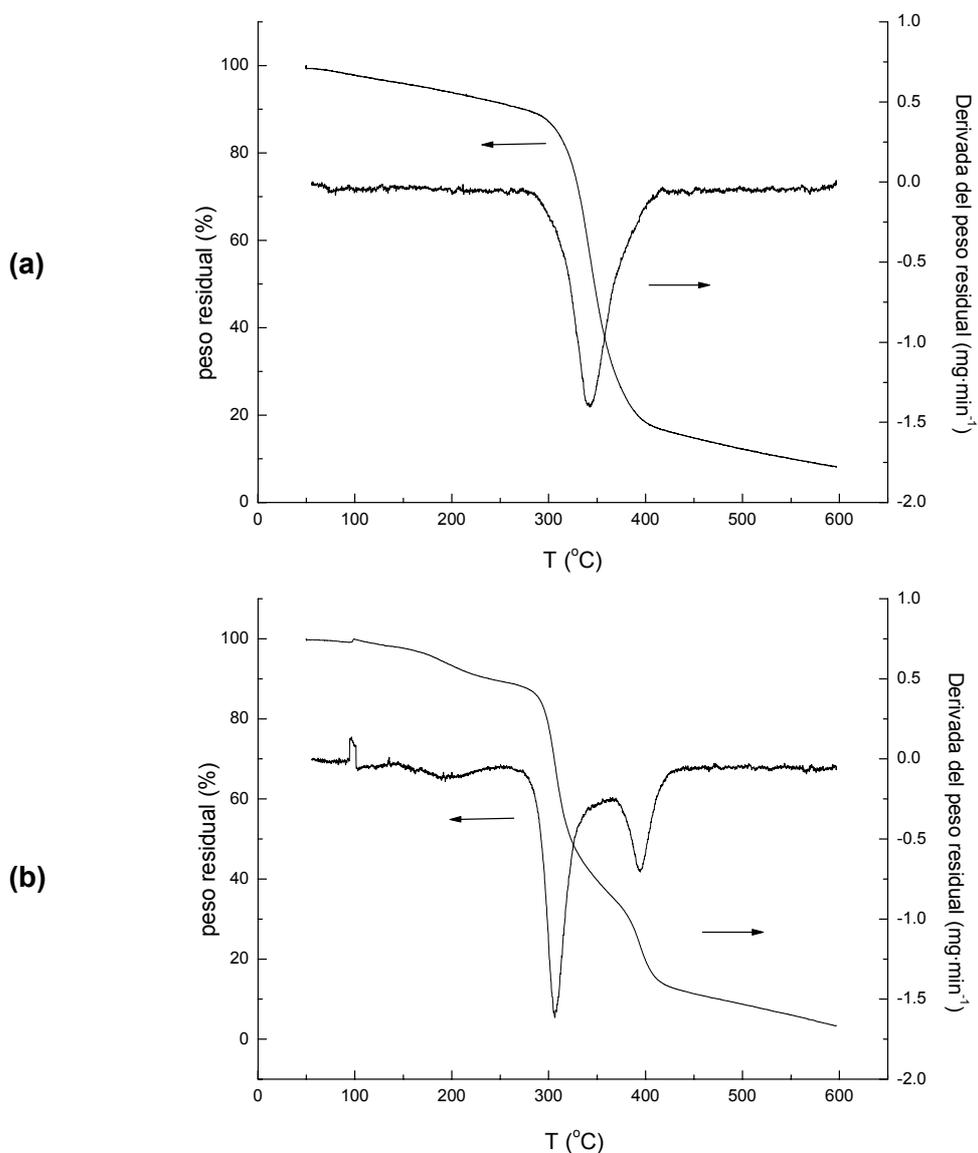
**Tabla 5.8.** Datos calorimétricos para los coPAALA-18,4 (a:b) al azar y en bloques.

coPAALA-18,4	T <sub>m</sub> <sup>a</sup> (°C)	$\Delta H^b$ (cal·g <sup>-1</sup> )	$\Delta H^b$ (kcal·mol <sup>-1</sup> C <sub>18</sub> )	T <sub>d</sub> <sup>d</sup> (°C)
<b>Azar</b>				
100:0	54-64	13.2	4.8	330
90:10	48-58	6.2	2.4	340
70:30	40-51	3.0	1.3	340,385h
50:50	46-58	1.1	0.6	340,385h
32:68	n.o.	n.o.	n.o.	330,385h
0:100	n.o.	n.o.	n.o.	295,385
<b>Dibloques</b>				
100:0	48-60	15.3	5.6	340
90:10	51-61	10.5	4.5	340
70:30	48-61	9.8	4.7	330,390
50:50	46-59	5.0	2.7	305,390
0:100	n.o.	n.o.	n.o.	305,390

<sup>a</sup>Temperaturas de fusión medidas sobre muestras originales a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Entalpías de fusión medidas por DSC en las condiciones indicadas arriba. <sup>c</sup>Entalpías molares de fusión calculadas para las composiciones experimentalmente determinadas para cada polímero. <sup>d</sup>Temperaturas de descomposición dadas por los picos de la curva derivada de TGA. h: Hombro.

Al igual que los homopolímeros, la descomposición de los copolímeros se encontró que tenía lugar por encima de 300 °C mediante un proceso en dos etapas. Aunque la presencia de dos picos en la curva derivada indica que los dos pasos llegan a ser detectables en todos los casos, la separación entre ellos es más clara para los copolímeros en bloques y la relativa importancia del segundo paso aumenta con el contenido en grupos laterales butilo. El primer paso de descomposición de los poli( $\beta$ ,L-aspartato)s consiste en la imidación intramolecular, reacción que implica la escisión del grupo alquilo lateral y la volatilización del alcohol producido. Este mecanismo también se cree que opera en los coPAALA-18,4 aunque la separación entre las dos etapas llega a ser menos aparente en los copolímeros al azar debido a la simultánea

descomposición de las unidades de  $\alpha$ -*n*-octadecil y  $\alpha$ -*n*-butil-L-aspartato y subsecuente liberación, respectivamente, de 1-butanol y 1-octadecanol. El proceso responsable del segundo paso se ha relacionado con escisiones inespecíficas de la cadena principal. Dentro de la serie de homopolímeros poli( $\alpha$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s la importancia relativa del segundo paso de descomposición con respecto al primero decrece con la longitud de la cadena de alquilo del grupo lateral.

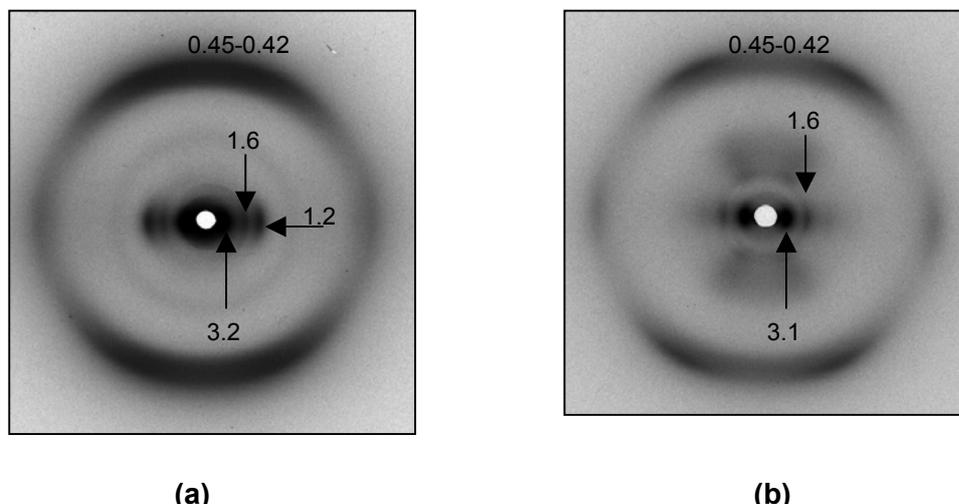


**Figura 5.19.** Curvas de TGA y sus correspondientes derivadas de los copolímeros coPAALA-18,4 (50:50) al azar (a) y en bloques (b).

#### 5.2.4. Estructura de los copoli( $\alpha$ -alquil $\beta$ ,L-aspartato)s

Los espectros de dicroísmo infrarrojo revelan que la conformación helicoidal característica de los poli( $\alpha$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s se retiene en los coPAALA-18,4 (Ramírez y col., 2000). Las bandas de amida A, B, I y II muestran un dicroísmo paralelo consistente con la presencia de una hélice dextrorsa 13/4. El dicroísmo paralelo mostrado por la amida II es característico de los poli( $\beta$ ,L-aspartato)s y es contrario al dicroísmo perpendicular que debería esperarse para la hélice  $\alpha$  de los poli( $\alpha$ -péptido)s. Estudios de modelado molecular realizados sobre poli( $\beta$ ,L-aspartato)s con diferentes cadenas laterales revelaron que tal discrepancia es debida a la particular topología de la conformación helicoidal 13/4. Por otro lado, la relación dicroica mostrada por el C=O del grupo éster es muy pequeña lo que indica que tal grupo adopta esencialmente una orientación al azar en el film. Esto es contrario a lo que se observa para los homopolímeros en los cuales el grupo carboxilato presenta una orientación perpendicular con respecto al eje de la hélice.

Los diagramas de difracción de rayos X de películas orientadas de los coPAALA-18,4 produjeron patrones de difracción que se muestra en la **Figura 5.20**. Los espaciados y las intensidades estimadas visualmente de las reflexiones que aparecen en tales patrones se comparan en la **Tabla 5.9** así como las de los homopolímeros PAALA-4 y PAALA-18. Las reflexiones ecuatoriales contenidas en la región de bajo ángulo tienen espaciados básicos de  $\sim 3.1$  nm y  $\sim 1.2$  nm para los homopolímeros PAALA-18 y PAALA-4 respectivamente y están relacionados con la distancia interplanar de la estructura laminar y la distancia interplanar 100 de una estructura pseudo hexagonal con hélices separadas 1.35 nm. La región de alto ángulo meridional y fuera del meridiano de los patrones incluyen una elevada intensidad de dispersión con espaciados entre 0.4 y 0.5 nm. Las discretas reflexiones con espaciados alrededor 0.5 nm se piensa que se deben al paso de la hélice 13/4 con un período de  $\sim 2.0$  nm y su presencia proporciona evidencia de la existencia de la conformación helicoidal. Las reflexiones a  $\sim 0.42$  nm están también presentes en los patrones de difracción de poli( $\beta$ ,L-aspartato)s y se asignan a los grupos alquilo laterales cristalizados en una red hexagonal con una orientación perpendicular al eje de la cadena principal helicoidal.



**Figura 5.20.** Diagramas de difracción de películas orientadas de: **(a)** coPAALA-18,4 (50:50) dibloques y **(b)** coPAALA-18,4 (90:10) al azar. Los espaciados se dan en nm.

Sobre la base de estos antecedentes y la inspección de los datos de la **Tabla 5.9** se pueden extraer las siguientes conclusiones concernientes a la estructura de los coPAALA-18,4.

La distancia interplanar característica del PAALA-18 es retenida en copolímeros con contenidos en octadecil  $\beta$ ,L-aspartato superiores al 50%. De acuerdo con los resultados obtenidos por DSC, la cantidad de cadena lateral de octadecilo cristalizada en el copolímero al azar 50/50 es bastante pequeña. El hecho de que este copolímero retenga la distancia de 3.1 nm reveló el crítico efecto que la cristalización de la cadena lateral ejerce sobre la conservación de la periodicidad de la lamela.

La presencia de la reflexión a 1.2 nm con una intensidad fuerte en los diagramas de difracción de los coPAALA-18,4 de bloques con contenidos del 30-50% en unidades  $n$ -butil  $\beta$ ,L-aspartato reveló la presencia de una fase cristalina separada de estas unidades junto con la estructura lamelar constituida por los bloques de poli( $\alpha$ - $n$ -octadecil- $\beta$ ,L-aspartato). La compatibilidad de estas dos fases ordenadas en el mismo copolímero no es topológicamente comprensible, en efecto, no sólo el arreglo de cadenas laterales es diferente en cada uno sino que además la densidad de hélices es notablemente más elevada para el PAALA-4 por ser los grupos laterales  $n$ -butilo

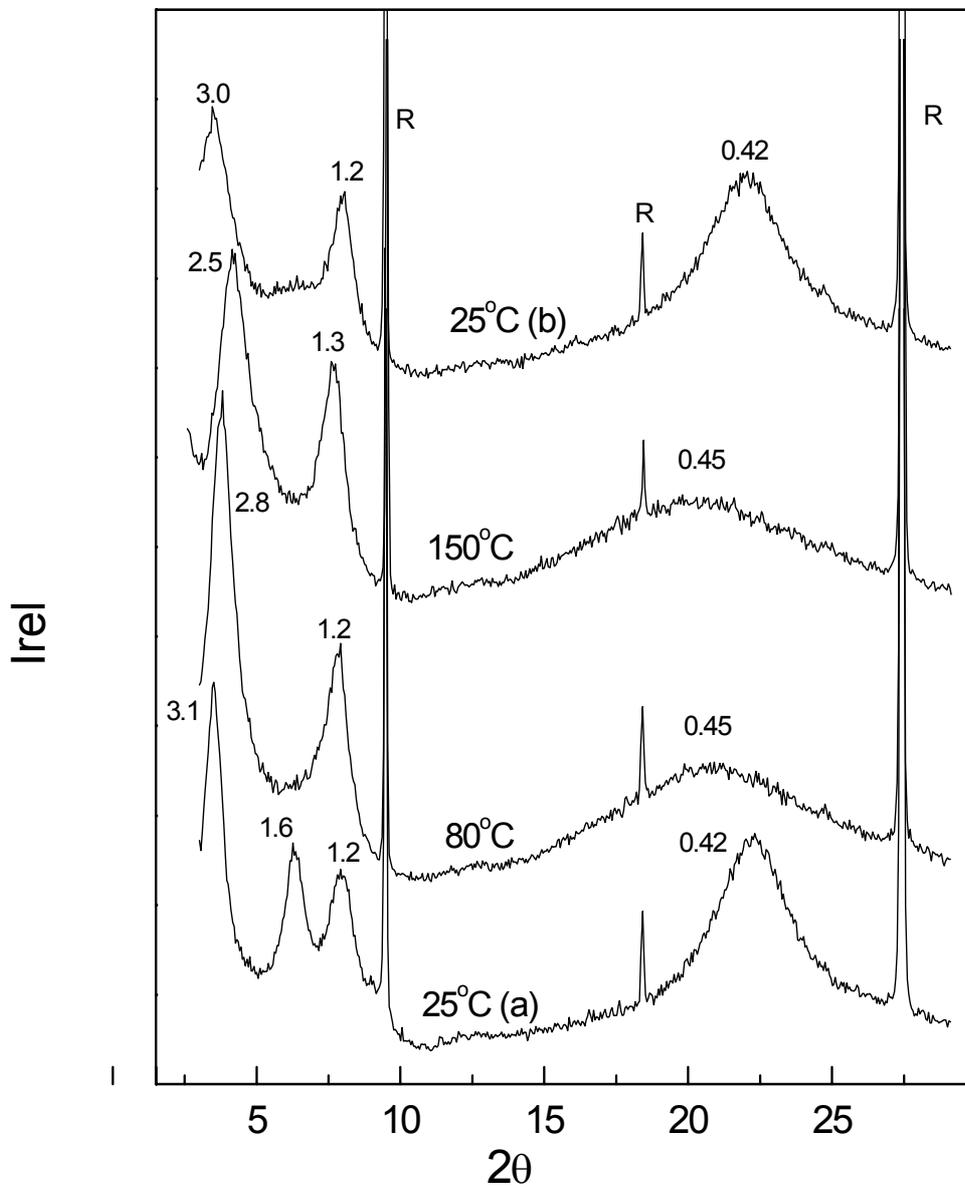
más cortos. No obstante una descripción razonable puede ofrecerse si la interfase que conecta las dos estructuras se asume que está en un estado desordenado. Esto es consistente con los resultados de DSC los cuales indicaron que una considerable cantidad de material queda sin cristalizar en tales copolímeros.

Con objeto de investigar los cambios que la temperatura induce en la estructura de los *coPAALA-18,4*, se registraron los difractogramas de rayos X en el rango de temperaturas de 25 a 150 °C. Una selección de curvas obtenidas en el análisis del copolímero en bloques (70:30) se compara en la **Figura 5.21**. El perfil registrado a 25 °C muestra los picos con los espaciados listados en la **Tabla 5.9**, estos se han utilizado para caracterizar la fase A, la de temperatura más baja. Tras calentar a 80 °C, el pico a 0.42 nm característico de la fase parafínica cristalizada, se ensancha y se desplaza a 0.46 nm como es de esperar para el estado fundido. Al mismo tiempo se observó un acortamiento de la distancia entre capas de 3.1 a 2.8 nm. Tales cambios son casi idénticos a los que ocurren en el PAALA-18. Para este polímero, estos cambios se interpretaron que se debían a la transición de la fase cristalina A a la mesofase con estructura colestérica. Así se justificaban también los llamativos cambios de color observados bajo luz polarizada en el microscopio óptico cuando los films orientados de *coPAALA18,4* se calentaron progresivamente a temperaturas por encima de la de fusión de la cadena lateral. No obstante, en el caso de los copolímeros, el espaciado a bajo ángulo cambia mucho menos (aprox. 0.25 nm) que el que ocurre en la transición B → C para el PAALA-18 (aprox. 0.5 nm). Debería añadirse que, a diferencia de lo que ocurre en el homopolímero, no se detecta absorción de calor mediante DSC en las curvas de los *coPAALA-18,4* por encima de la temperatura de fusión de la cadena lateral. Tal diferencia de comportamiento plantea serias dudas acerca de la presencia de la transición B → C en estos polímeros y es necesaria una investigación más exhaustiva para caracterizar la estabilidad térmica de la mesofase B. Finalmente y de acuerdo con nuestras expectativas, no se ha observado un desplazamiento significativo, tras calentamiento, para el pico a 1.2 nm (debido a los bloques de poli( $\alpha$ -*n*-butil  $\beta$ ,L-aspartato)) que forman una fase pseudo hexagonal.

**Tabla 5.9.** Principales espaciados observados (nm) para los copPAAg-18,4 (a,b).

Homopolímeros	Copolímeros al azar				Copolímeros en bloque				
	100:0	0:100	90:10	70:30	50:50	30:70	90:10	70:30	50:50
3.1 mf			3.0 mf	3.0 mf	3.0 f	2.3-2.4 mf	3.1 mf	3.1 mf	3.1 mf
1.6 f			1.6 f	1.5 f	1.5 d		1.6 m	1.6 m	1.6 m
1.0 md		1.2 f						1.2 m	1.0 f
0.45 m, dif	0.46-0.49 f		0.45 m, dif	0.45 m, dif	0.45 m, dif	0.45 m, d	0.45 m, dif	0.45 m, d	0.45 m, dif
0.42 f		0.42 f	0.42 m	0.42 m	0.42 d		0.42	0.42 f	0.42 m

Las intensidades estimadas visualmente se denotan como mf (muy fuerte), f (fuerte), m (media), d (débil), md (muy débil) y dif (difusa).



**Figura 5.21.** Termodifractogramas del copolímero dibloques coPAALA-18,4 (70:30) registrados a las temperaturas indicadas. Los espaciados se indican en nm. R referencia, fluoroflogopita ( $d_{001} = 0.998$  nm). Los perfiles a 25 °C se han obtenido antes (a) y después (b) del tratamiento térmico.

### 5.3. Conclusiones parciales

1. Se ha desarrollado un método alternativo para la obtención de poli( $\alpha$ -alquil  $\beta$ ,L-aspartato)s a partir del PABLA (poli( $\alpha$ -bencil  $\beta$ ,L-aspartato) por transesterificación con alcoholes lineales de diferente longitud y con isobutanol. Aunque no se han optimizado las condiciones se ha observado que es difícil obtener conversiones completas en tiempos cortos sin extremar las condiciones (aumento de temperatura o cantidad de  $Ti(OBu)_4$ . Con frecuencia se obtienen polímeros ligeramente imidados. Las racemizaciones observadas en el transcurso de las transesterificaciones fueron inferiores al 5%.
2. Los polímeros obtenidos mediante transesterificación mostraron curvas de DSC similares a los obtenidos mediante polimerización aniónica por apertura de anillo de lactamas. Las temperaturas de descomposición determinadas mediante TGA son sin embargo algo diferentes.
3. Las medidas de DMTA revelaron que la relajación  $\alpha$  se observa entre 80 y 130 °C. La  $T_\alpha$  disminuye bruscamente hasta el PAALA 6 para volver a aumentar levemente en los PAALA-8 y 10. La relajación  $\beta$  se puede apreciar a temperaturas entre -42 y -14 °C. La  $T_\beta$  aumenta con el aumento del tamaño de la cadena lateral en los PAALA- $n$   $n \leq 8$ . La relajación  $\gamma$  se observa a partir del derivado hexílico a temperaturas inferiores a -150 °C. Para el PAALA-12 ya es de -145 °C a 10 Hz.
4. Los copolímeros coPAALA-18,4 que contienen al menos un 50 % de grupos  $\alpha$ - $n$ -octadecilo mostraron cristalización de los grupos laterales largos con temperaturas de fusión entre 40-60 °C. La fusión de los cristalitos parafínicos condujo a la formación de una fase cristal-líquido con cadenas laterales fundidas pero reteniendo la típica estructura laminar. A diferencia de los que ocurre en los homopolímeros PAALA- $n$ , no hay evidencia de una segunda transición a temperaturas más elevadas.
5. Los copolímeros de bloques que contienen un 30-50% de grupos laterales  $n$ -butilo mostraron, además de la estructura laminar, una segunda fase consistente en un

empaquetamiento pseudo hexagonal de hélices característico del poli( $\alpha$ -*n*-butil  $\beta$ ,L-aspartato).