

**5. POLITARTARAMIDAS
DERIVADAS DE METIL-L-LISINA**

5. POLITARTARAMIDAS DERIVADAS DE LA METIL L-LISINA

5.1. Introducción

En este capítulo se detalla los resultados de la síntesis y caracterización de las distintas politartaramidas derivadas de la L-lisina que se estudian en la Tesis. Todas ellas son derivadas del ácido tartárico y se diferencian por su regularidad estructural (regicidad y estereorregularidad).

Haciendo uso de los métodos de la Química Orgánica de síntesis se procedió a la obtención de los monómeros adecuados para cada caso y después a la polimerización de los mismos. Los procedimientos de separación y purificación son, así mismo, los usados habitualmente en el laboratorio de Química Orgánica.

Para la obtención de poliamidas arrégicas (*ar-PLLT* y *ar-PLDT*) se polimerizó directamente el éster metílico del hidrocloreto de L-lisina, (I) con el di-O-metil-L-tartrato de bis(pentaclorofenilo), (IV-L).

Para la síntesis de politartaramidas sindiorrégicas (*sr-PLLT* y *sr-PLDT*) fue primero necesario preparar un sesquímero simétrico, dihidrobromuro de *N,N'*-bis-[(1*S*)-5-amino-1-(carboximetil)pentil]-di-O-metil-L-tartaramida, (VIII-L), que luego reaccionará con el di-O-metil-L-tartrato de bis(pentaclorofenilo), (IV-L)..

Por último, para obtener las poliamidas isorrégicas (*ir-PLLT* e *ir-PLDT*), se partió de un monómero que contenía un grupo amino (procedente de la L-lisina) y un éster activado (derivado del ácido tartárico). Este se preparó a partir del anhídrido di-O-metil-L-tartárico, (IX-L) y del éster metílico del hidrocloreto de L-lisina, (I). Tras varios pasos se obtuvo el hidrobromuro de 4-[[[(1*S*)-5-amino-(1-carboximetil)pentil]-amino]- (2*R*,3*R*)-2,3-dimetoxi-4-oxo-butanoato de pentaclorofenilo, (XII-L). Este producto se polimerizó para dar las poliamidas isorrégicas mencionadas.

Evidentemente, la sustitución del enantiómero de ácido di-O-metil-L-tartárico por el enantiómero D conduce a las poliamidas diastereoisoméricas de las anteriores:

ar-PLDT, *sr-PLDT* e *ir-PLDT*.

Estrategia para la obtención de los monómeros para la síntesis de las poliamidas régicas

Al hacer reaccionar la L-lisina con un ácido carboxílico para la formación de una amida, la interacción podrá realizarse por el grupo amino terminal (α o ε) del aminoácido.

Si lo que se quiere es obtener compuestos con una determinada regicidad es, necesario bloquear con un grupo protector uno de los dos grupos amino, y evitando así las uniones a través del segundo.

El producto utilizado para proteger el grupo amino en este caso, es el bencilcloroformiato llamado también hidrocloreuro de benciloxycarbonil. Dicho reactivo puede actuar como éster o como cloruro del ácido carbónico. En nuestro caso se utilizará el cloruro del ácido carbónico. Se representará como **Cbz**.

Este grupo protector puede entrar selectivamente en el grupo NH_2 en posición *epsilon*, mediante la formación de un complejo de cobre tetracoordinado. El complejo se genera con los grupos *alfa* amino y carboxilo de dos aminoácidos, dejando libres los grupos funcionales del residuo. En el caso de la L-lisina, quedaría un grupo amino susceptible de proteger, tal como se ha citado anteriormente. La destrucción posterior del complejo libera los grupos amino y carbonilo en α permitiendo otras reacciones sobre ellos.

Con la L-lisina protegida en la posición ε y su posterior esterificación del grupo COOH , ello permite hacer reacciones sobre el otro grupo amino presente. Así podremos preparar los sesquímeros para sintetizar poliamidas sindiorrégicas o monómeros direccionales para obtener poliamidas isorrégicas.

5. 2. Síntesis y caracterización de los monómeros

El método utilizado para la preparación del di-O-metil-L-tartrato o D-tartrato de bis(pentaclorofenilo), una adaptación del descrito por Katsarava (Katsavara, 1984). Dicho método es el utilizado habitualmente en nuestro laboratorio (Bou, 1993). El segundo monómero utilizado es el aminoácido natural L-lisina, que se adquiere como hidrocloreuro de L-lisina, HCl-LysOH.

5.2.1. Obtención del éster metílico del hidrocloreuro de L-lisina, (I)

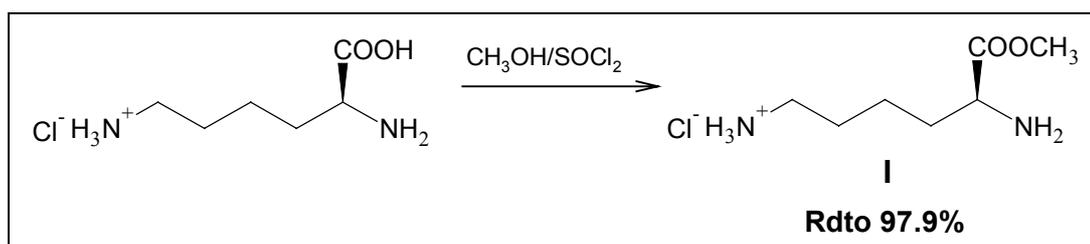


Figura 5.1. Obtención de I.

El compuesto (I), (fig. 5.1), se puede obtener de varias formas con elevado rendimiento y pureza. En nuestro caso se obtiene a partir del hidrocloreuro de L-lisina comercial mediante esterificación con metanol, en presencia de hidrocloreuro de tionilo. El rendimiento es aproximadamente del 100 %.

5.2.2. Obtención de di-O-metil-L-tartrato bis(pentaclorofenilo), (IV-L)

Para la obtención del monómero (IV-L) se usará el método puesto a punto en nuestro departamento por Bou (Bou, 1993), (fig. 5.2).

Se parte del producto comercial L-tartrato de dietilo. La metilación de los hidroxilos se hizo según el método descrito por Seebach (Seebach, 1977). A continuación se hizo una hidrólisis para saponificar los grupos éster siguiendo el método descrito por Felner (Felner, 1970). Tal como se ha descrito por otros investigadores, esta reacción no produce epimerización de los carbonos quirales y se asegura la pureza óptica de los productos.

La activación del grupo carbonilo se hizo introduciendo un grupo éster con carácter fuertemente atrayente de electrones es el *p*-nitrofenol propuesto por Stewart, (Stewart, 1965) o el pentaclorofenol (Kovacs, 1966).

En nuestro al grupo carbonilo se activa con pentaclorofenol, obteniéndose el di-O-metil-L-tartrato de bis(pentaclorofenilo), (IV-L), (fig.5.2), con rendimientos total comprendidos entre el 60% y el 70%.

Mediante el mismo método se obtiene el di-O-metil-D-tartrato de bis (pentaclorofenilo) con resultados comparables.

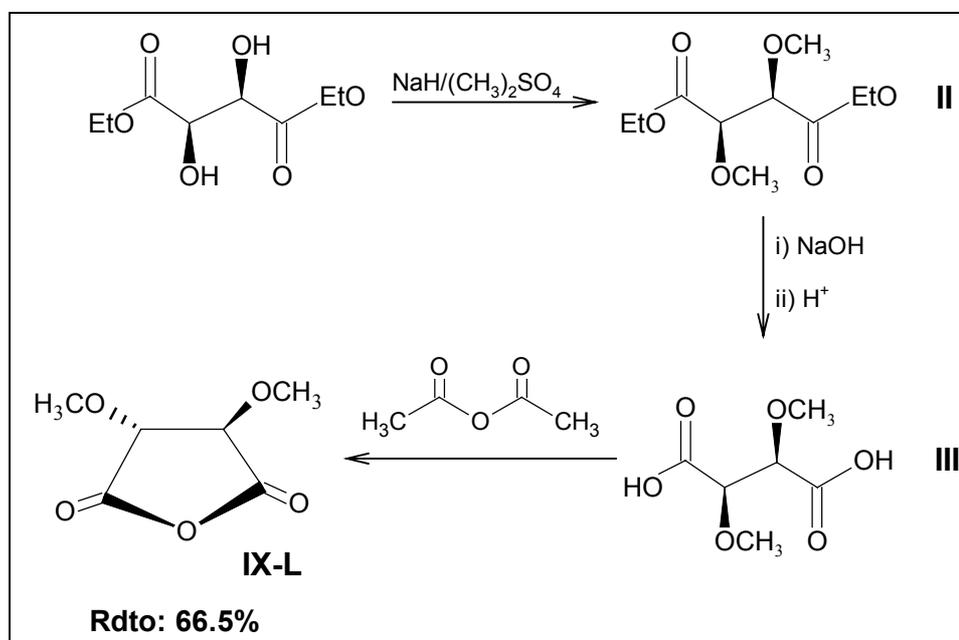


Figura 5.2. Obtención del IV-L.

5.2.3. Obtención de los monómeros VIII-L y VIII-D

El ácido di-O-metil-L-tartárico es un monómero quiral que posee un eje de simetría binario normal al enlace C₂-C₃ de la molécula.

Así por reacción del ácido di-O-metil L-tartárico con dos aminas iguales darán otra vez un compuesto quiral y simétrico, hecho que aprovecharé para preparar los sesquímeros (VIII-L) y (VIII-D) con dicho ácido y dos L-lisinas selectivamente protegidas, que luego se desbloquearán.

Obtención del éster metílico de la N^ε-benciloxicarbonil-L-lisina, (VI)

Como se ha dicho antes, el aminoácido hidrocloreto de L-lisina tiene dos grupos amino, la reacción de la L-lisina con el, Cbz (fig. 5.4), conducirá sino se controla, al producto bis(protegido). Para introducir un control regioselectivo en la reacción de protección se añadió CuSO₄, dando lugar a un complejo tetra-coordinado con dos grupos COOH/NH₂ de dos aminoácidos (fig 5.3).

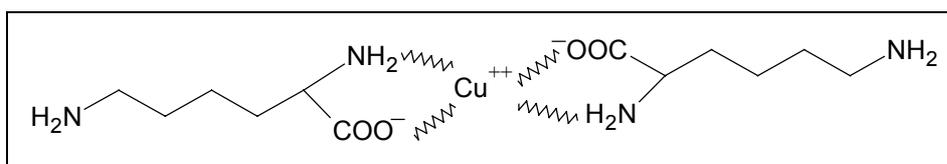


Figura 5.3. Complejo tetra-coordinado.

La reacción se realizó en presencia de NaHCO₃, para hacer el medio básico. Se añadió a continuación el hidrocloreto benciloxicarbonil (agente bloqueante) a baja temperatura, por ser la reacción exotérmica.

Metodología seguida:

- a. Grupo protector Cbz, benciloxicarbonil (fig. 5.4).

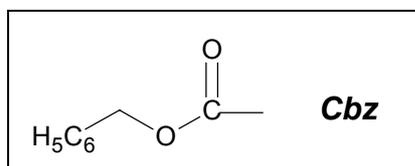


Figura 5.4. Grupo protector Cbz.

- b. Reacción del compuesto protegido con el monómero R_1 , (fig. 5.5).

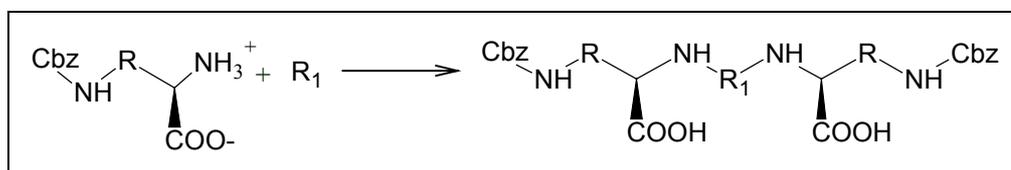


Figura 5.5. Reacción con R_1 .

- c. Desprotección del monómero, (fig. 5.6).

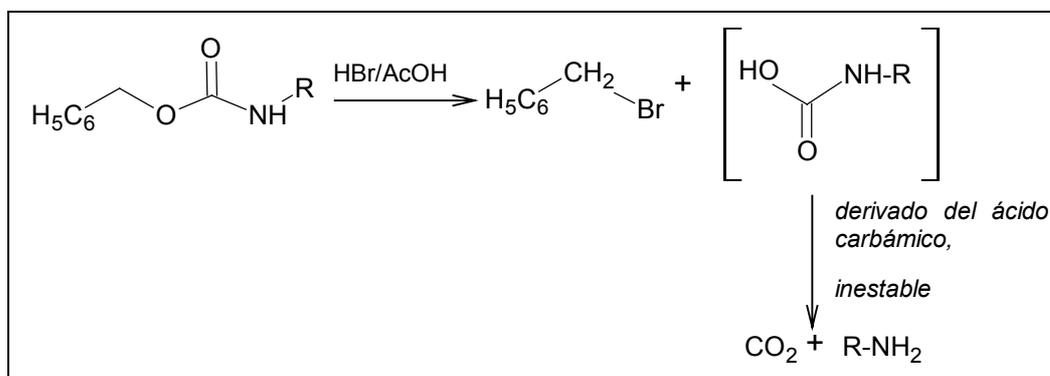


Figura 5.6. Desprotección del monómero.

Tal como puede observarse en la figura 5.7, y una vez protegido el grupo α -amino se eliminó el ión cobre acomplejándolo con EDTA. Se formó un precipitado blanco dihidrocloruro de N^{ϵ} -benciloxicarbonil-L-Lisina, (**V**), que se lavó con metanol y recristalizó con etanol/agua, siguiendo el método de Balajhty (Balajhty, 1991).

Obtención de los compuestos VII-L, y del VIII-L

Haciendo reaccionar dos moles de la diamina (VI), con un mol del (IV-L), se obtiene el (VII-L), *N,N'*-bis-[(1*S*)-5-benciloxicarbonilamino-1-(carboximetil)pentil]-di-*O*-metil-L-tartaramida. La posterior desprotección con HBr/AcOH conduce al dihidrobromuro de *N,N'*-bis[(1*S*)-5-amino-1-(carboximetil)pentil]di-*O*-metil-L-tartaramida, (VIII-L) (fig. 5.8).

En un balón se disolvió la diamina, (VI), en cloroformo, se añadió trietilamina para que el medio fuera básico y tener dicha diamina con sus grupos terminales en forma de amina libre para así poder reaccionar con el grupo carboxilo del tartrato. La mezcla se dejó agitando 72 horas. Se eliminó el disolvente evaporando a presión reducida, quedando un producto en forma de aceite. Este se dispersó en éter dietílico en caliente precipitando un sólido que una vez secado reprecipitó con isobutanol.

La desprotección se realizó según Bodansky (Bodansky, 1984). Para ello se tomó una cantidad de, (VII-L), se disolvió en ácido acético y se añadió HBr/HOAc en exceso. En el transcurso de la reacción se va desprendiendo CO₂. Después de cesar éste, se dejó un cierto tiempo para asegurar que la reacción ha sido completa.

Evaporando el disolvente a presión reducida y lavando con éter dietílico, quedó un sólido de color pardo rojizo. Se filtró, con cuidado, por ser un producto muy higroscópico.

El producto resultante (VIII-L) se caracterizó siguiendo la desaparición de los grupos aromáticos por cromatografía en capa fina y por RMN.

Este producto (VII-L), es el monómero que se usará para sintetizar la **poliamina sindiorrégica**.

Los rendimientos obtenidos oscilaron ente el 60 y el 70 % del total.

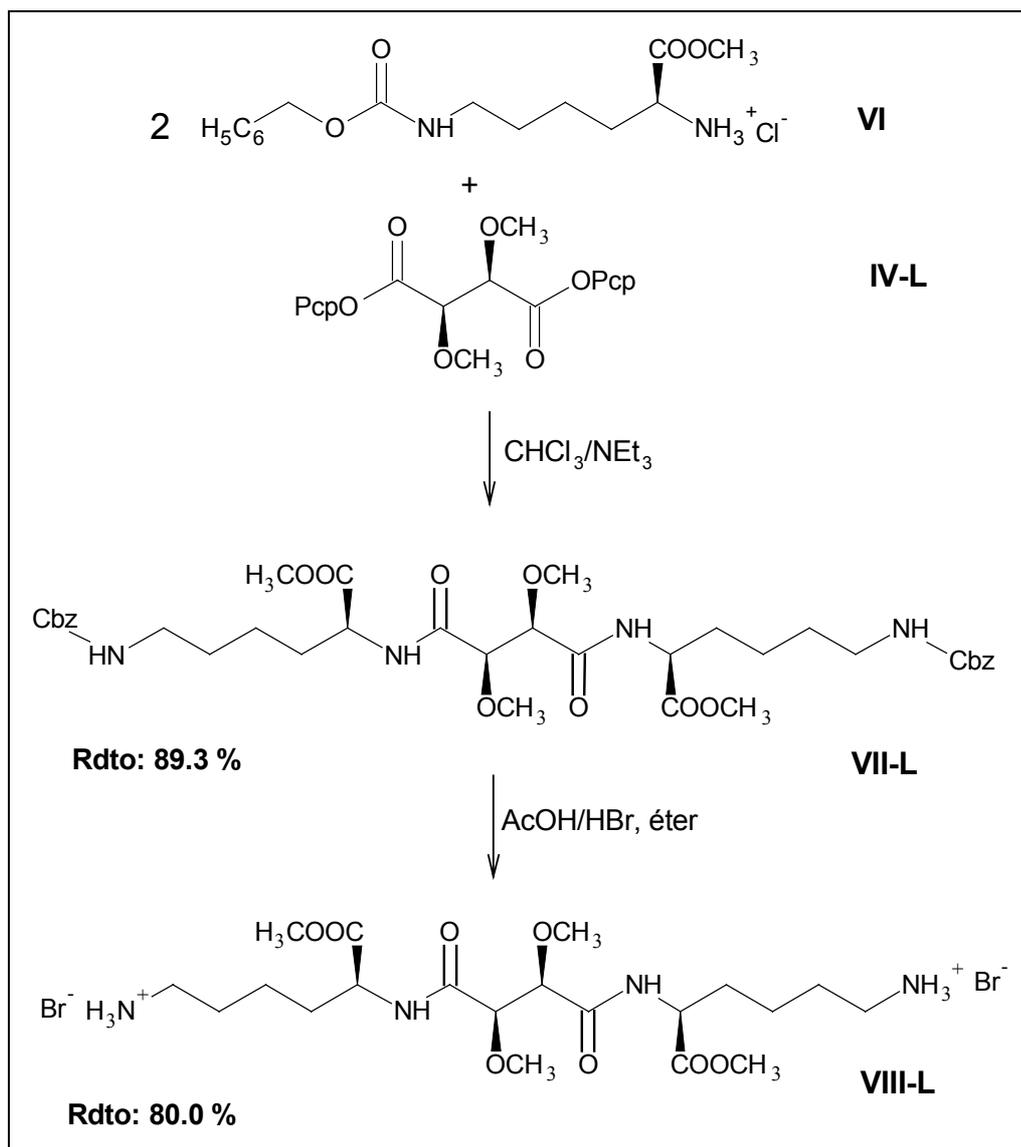


Figura 5.8. Obtención del sesquímero, VIII-L.

5.2.4. Obtención del monómero XII-L

El objetivo fue obtener las poliamidas isorrégicas utilizando los monómeros de partida, el ácido di-O-metil-L-tartárico, (III), y el dihidrocloruro del éster metílico de la N^ε-benciloxycarbonil-L-lisina, (VI).

Para obtener una poliamida direccional no es imprescindible que la molécula posea algún elemento de simetría. En la literatura ya se describen ejemplos de obtención de poliamidas sintetizadas por polimerización de α -aminoácidos (Peggion, 1967) o por apertura de las lactamas (Sekiguchi, 1989; Sebenda, 1991).

En el caso que interesa el compuesto base es el ácido di-O-metil-L-tartárico, que se deberá tratar y transformar en el anhídrido de dicho ácido. El anhídrido reaccionará con una molécula de L-lisina protegida, que, por posterior desprotección, dará un compuesto aminoácido capaz de polimerizar por condensación.

Obtención del anhídrido di-O-metil-L-tartárico, (IX-L)

La obtención de anhídridos cíclicos, en especial los de cinco y seis átomos, se forman con relativa facilidad, aunque algunos son de complicada manipulación por ser muy lábiles y siempre se tienen que mantener en ausencia de humedad. Hay referencias que ya hablan de la formación de anhídridos cíclicos a partir del ácido correspondiente (Hinenoya, 1987) u otros reactivos (Kitagawa, 1987). La formación de (IX-L), a partir del ácido di-O-metil-L-tartárico se logra por tratamiento con anhídrido acético y acción del calor. El agua que se elimina reacciona con el anhídrido acético para dar ácido acético.

En el caso que interesa, el ácido di-O-metil-L-tartárico, (III), se trató con exceso de anhídrido acético a temperatura no superior a 80°C, hasta su total disolución. El sistema se protegió de la humedad con un tubo de cloruro de calcio. El exceso de reactivo se eliminó por evaporación en vacío. El producto obtenido fue el anhídrido di-O-metil-L-tartárico, (IX-L), (fig. 5.9).

El producto (IX-L), es muy inestable, se hidroliza con facilidad, por tanto se tuvo que obtener en presencia de atmósfera de nitrógeno y su manipulación posterior también se hizo en dicho medio.

El rendimiento obtenido es un poco bajo, no llegando al 70 % en el mejor de los casos, así será uno de los pasos limitantes de la síntesis. De forma similar y con resultados parecidos se obtuvo el anhídrido di-O-metil-D-tartárico, (**IX-D**).

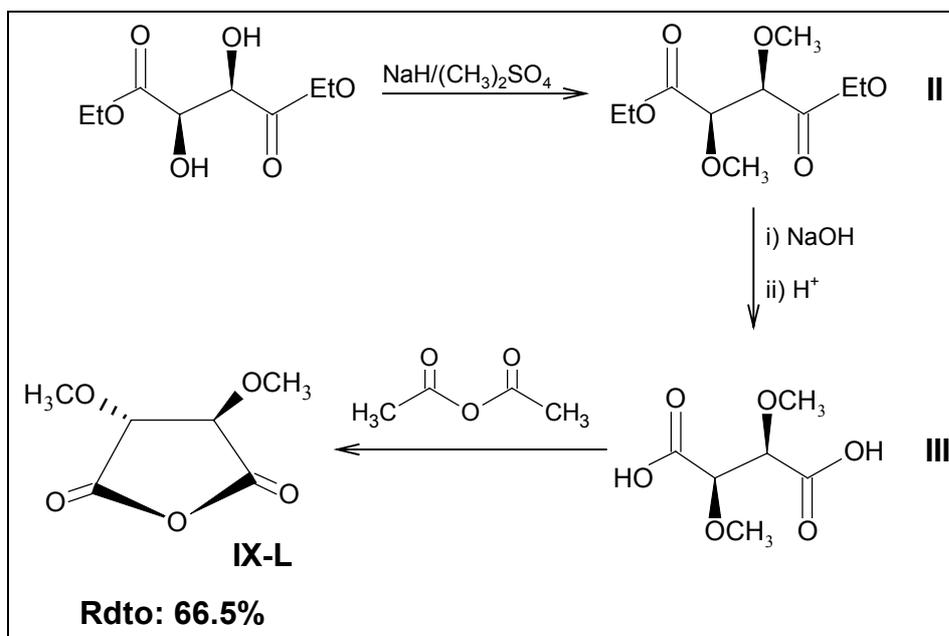


Figura 5.9. Obtención del IX-(L o D).

Obtención del monómero hidrobromuro de 4-[[[(1S)-5-amino-1-(carboximetil)pentil]amino]-(2R-3R)-2,3-dimetoxi-4-oxo-butanoato de pentaclorofenilo, (XII-L)

La finalidad es obtener una poliamida isorrégica a partir del hidrocloreto de L-lisina y el di-O-metil-L-tartárico que se caracterizará por la carencia del eje de simetría C_2 perpendicular a la cadena.

Para ello es necesario activar el aminoácido de partida debidamente protegido. Esta activación se efectúa por reacción del grupo ácido del monómero con la DCCl (diciclohexilcarbodiimida) y un posterior ataque nucleofílico del alcohol, que en este caso será el pentaclorofenol (fig. 5.10). Esta es la ruta seguida para la síntesis de péptidos (Kurzer, 1967).

Con aminoácidos bloqueados con Cbz, la DCCI permite el acoplamiento acompañado de una racemización despreciable de menos del 0.1% (Kemp, 1986).

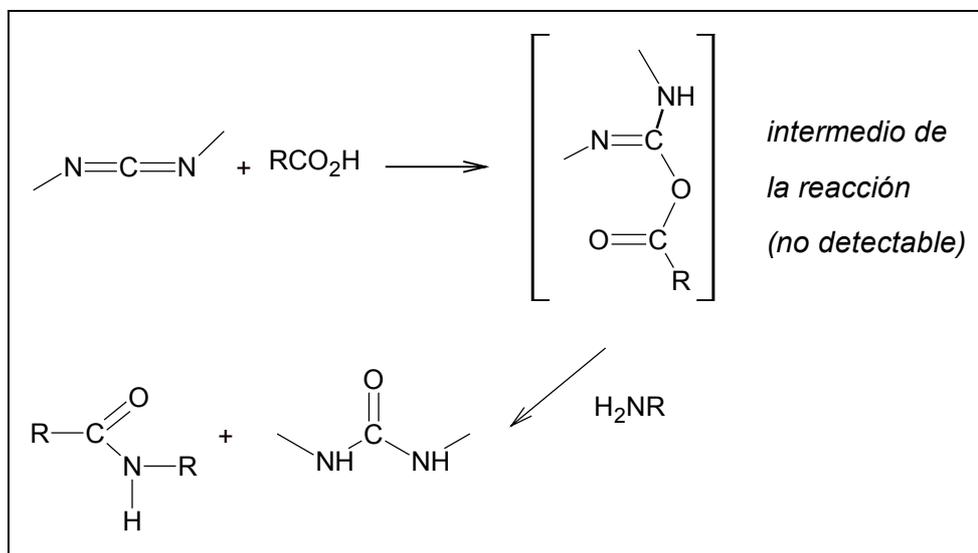


Figura 5.10. Mecanismo del acoplamiento con DCCI.

El camino seguido ha sido hacer reaccionar el dihidrocloruro de *N*^ε-benciloxycarbonil-L-lisina, (**VI**) con el anhídrido di-O-metil-L-tartárico, (**IX-L**).

El anhídrido di-O-metil-L-tartárico, se ha de manipular con las debidas precauciones ya que es muy lábil por ello es necesario trabajar en presencia de atmósfera de nitrógeno. Al hacer reaccionar (**IX-L**) con (**VI**), se obtuvo (**X-L**) el ácido 4-[[*(1S)*-5-(benciloxycarbonilamino)-1-(carboximetil)pentil]amino]-(*2R,3R*)-2,3-dimetoxi-4-oxo-butanoico. La reacción se llevó a cabo en solución de cloroformo y en presencia de trietilamina. Se dejó reaccionar 24 horas, eliminándose el disolvente a presión reducida y precipitando con metanol/acetato de etilo. El monómero formado quedó en forma de ácido, (**X-L**).

Se activó (**X-L**) con la DCCI y un posterior ataque nucleófilo con el pentaclorofenol dio lugar al éster activado, (**XI-L**).

La metodología consiste en disolver (**X-L**) en acetato de etilo y DCCI e ir añadiendo lentamente el pentaclorofenol. Se dejó la mezcla reaccionar 72 horas, se filtró precipitando en frío el compuesto (**XI-L**), el cual posteriormente se recristalizó en cloroformo.

Finalmente se realizó la desprotección según Bodansky, (Bodansky, 1984), tal como se ha descrito anteriormente, (fig. 5.11).

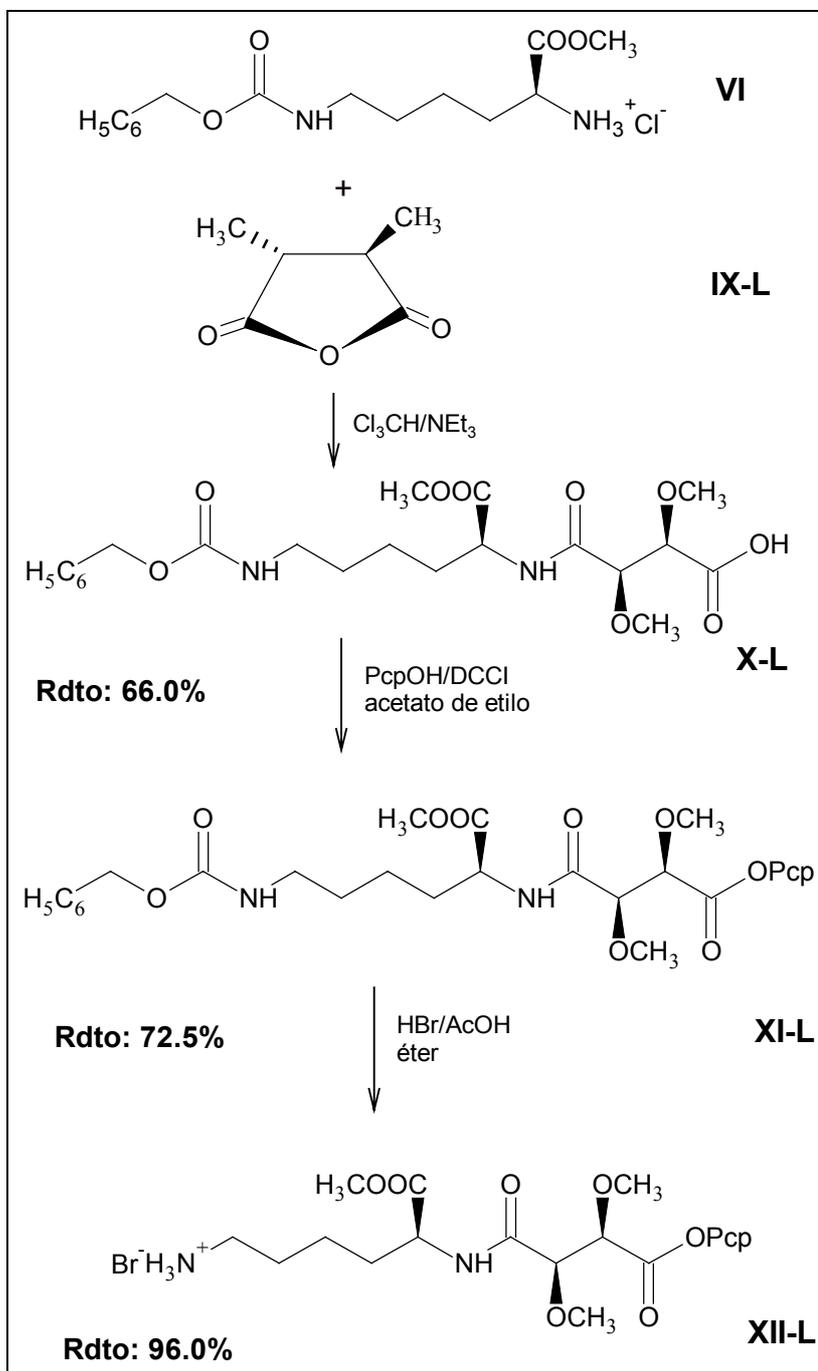


Figura 5.11. Esquema de obtención de XII-L.

El rendimiento global de esta síntesis osciló entre el 40 y el 50 %. La reacción menos productiva fue la primera (la reacción de los dos monómeros) y será el paso limitante de la secuencia de reacciones.

Siguiendo la misma pauta, se sintetizaron los monómeros formados por los monómeros correspondientes del derivado del éster metílico del hidrocloreuro de L-lisina y los monómeros adecuados derivados del ácido D-tartárico.

Los rendimientos obtenidos, son similares a los obtenidos con el derivado del ácido L-tartárico. Así mismo, en los espectros de infrarrojo y en los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron señales acordes con las anteriormente descritas.

5.3. POLICONDENSACIONES

5.3.1. Introducción

Los monómeros descritos en el capítulo anterior utilizaron para la preparación las poliamidas *ar*-PLLT y *ar*-PLDT, *sr*-PLLT y *sr*-PLDT y, por fin *ir*-PLLT e *ir*-PLDT. La regicidad de cada tipo está determinado por la selección de los monómeros que se emplean en cada caso.

De cada uno de las poliamidas sintetizados se evaluaron sus características químicas y físicas, como son el peso molecular, la solubilidad, y las propiedades ópticas. La estructura química se confirmó por espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, así como por análisis elemental. Sus propiedades térmicas se evaluaron por calorimetría diferencial de barrido, observándose los cambios térmicos. Su estabilidad térmica se siguió por termogravimetría.

5.3.2. Síntesis de las poliamidas

Todas las polimerizaciones se realizaron utilizando como disolvente el cloroformo por las razones siguientes:

1. Los monómeros y las poliamidas son solubles en dicho medio.
2. La existencia de precedentes en los ensayos realizados en este Departamento, en especial en la síntesis de poliamidas derivadas del ácido tartárico, (Bou, 1993).

5.3.2.1. Poliamidas *ar*-PLLT y *ar*-PLDT, (arrégicas)

Policondensación de éster metílico del dihidrocloruro de L-lisina (I) y di-O-metil-(L o D)-tartrato de bis(pentaclorofenilo) (IV-L)

Se disolvieron, en cloroformo, n moles de diamina, (I) y $4n$ moles de NEt_3 , en atmósfera de nitrógeno, hasta lograr una concentración 0.5 M de diamina y luego se enfrió la disolución. Cuando la diamina se hubo disuelto se añadieron lentamente n moles de di-O-metil-tartrato de pentaclorofenilo, (IV-L) o (IV-D). Se dejó que la mezcla alcance la temperatura ambiente y que reaccionase durante 72 horas, al cabo de las cuales se puso a reflujo durante una hora. La poliamida se precipitó con acetato de etilo. El rendimiento obtenido fue siempre superior al 50%, el esquema de la reacción se representa en la figura 5.12.

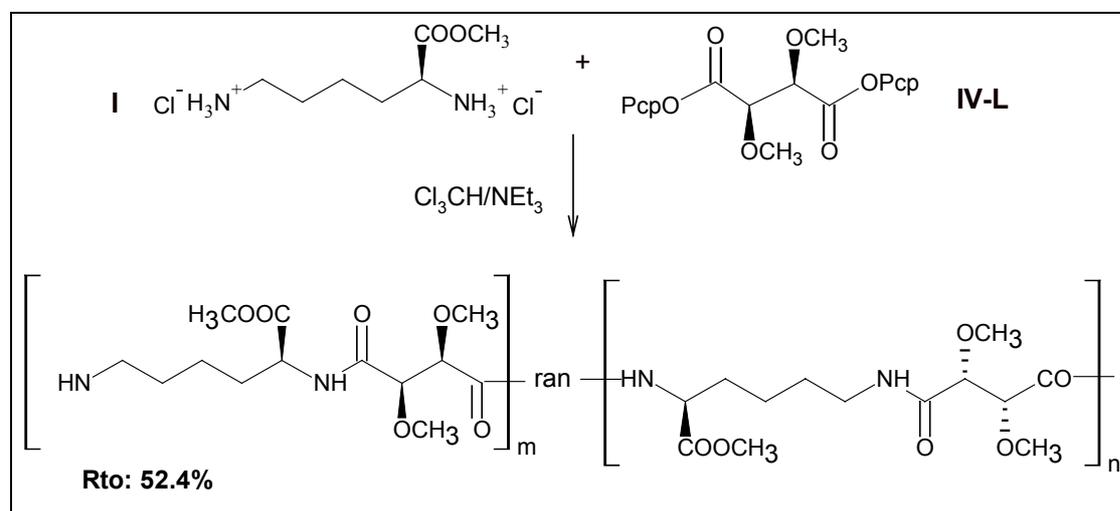


Figura 5.12. Obtención de la poliamida *ar*-PLLT.

5.3.2.2. Poliamidas sr-PLLT y sr-PLDT, (sindiorrégicas)

Policondensación de VIII-L o VIII-D (sesquímero), con el éster activo (IV-L) o (IV-D), respectivamente

En un balón se disolvieron n moles del sesquímero, (VIII), en cloroformo (concentración 0.5 M) y $4n$ moles de trietilamina, en atmósfera de nitrógeno y se enfrió la mezcla. Se fue añadiendo poco a poco n moles de di-*O*-metil-tartrato de pentaclorofenilo, (IV-L) o (IV-D). Se dejó reaccionando a temperatura ambiente durante 72 horas, luego se puso a reflujo una hora y al final se precipitó en acetato de etilo.

El rendimiento obtenido es superior al 30%, el esquema de la reacción se representa en la figura 5.13.

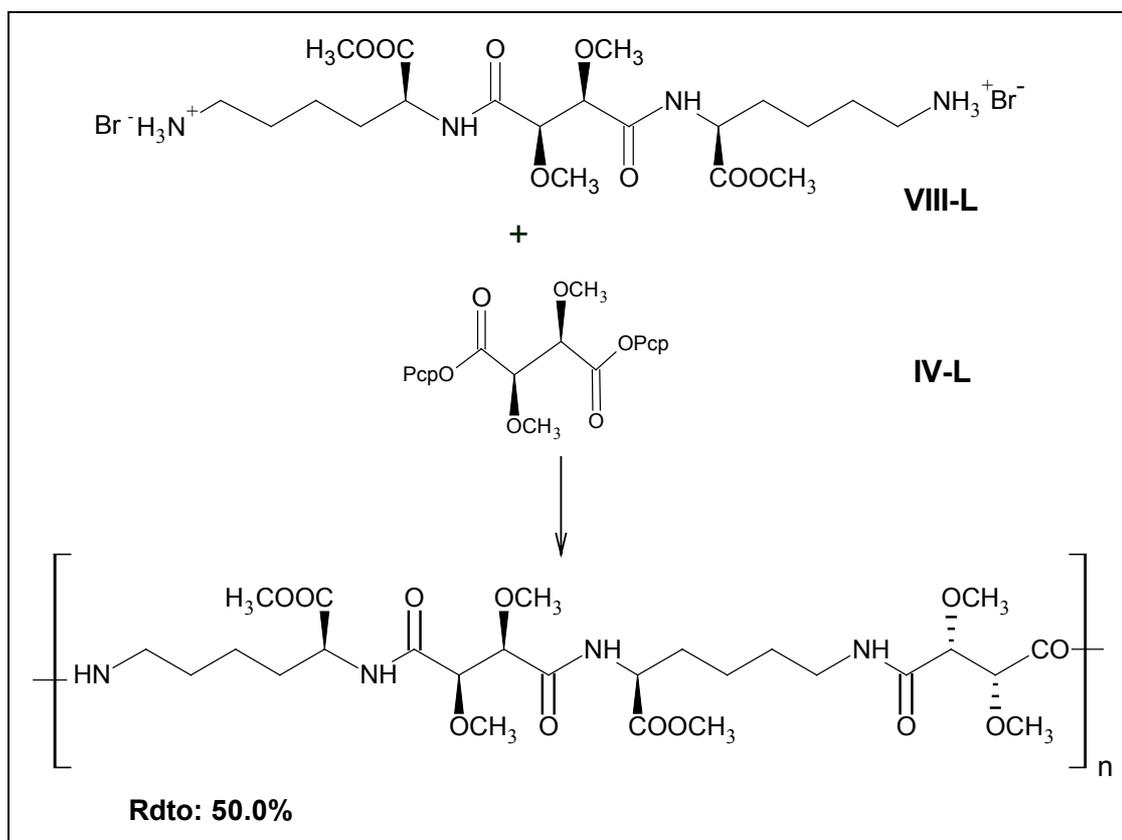


Figura 5.13. Obtención de la poliamida sr-PLLT.

5.3.2.3. Poliamidas *ir*-PLLT e *ir*-PLDT, *isorrégicas*

Policondensación del compuesto direccional (XII-L o XII-D)

En un balón se disolvieron n moles del aminoácido activado, (XII-L) o (XII-D), en cloroformo (concentración 0.5M) y $2n$ moles de trietilamina, se creó una atmósfera de nitrógeno y se dejó reaccionar 72 horas. Se calentó a reflujo y se precipitó en acetato de etilo. El rendimiento es superior al 60% y el esquema de la reacción se representa en la figura 5.14.

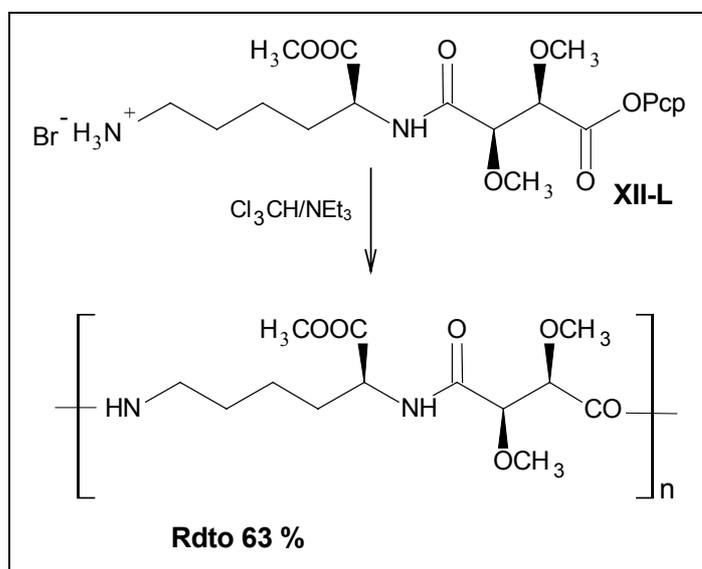


Figura 5.14. Obtención de la poliamida *ir*-PLLT.

5.3.3. Caracterización de las poliamidas

5.3.3.1. Análisis elementales

Los análisis elementales teóricos se han calculado en función de la unidad repetitiva del polímero sin tener en cuenta los grupos terminales. Los resultados obtenidos se expresan en la Tabla 5.1. Es importante mencionar que existe una falta de

concordancia con los valores obtenidos experimentalmente, ello puede ser debido a la alta higroscopicidad de estas poliamidas.

TABLA 5.1. Análisis elementales de las poliamidas obtenidas

Poliamida	Fórmula	(UCR)	% teóricos			% experimentales		
			N	C	H	N	C	H
<i>ar</i> -PLLT	C ₂₆ H ₄₄ O ₁₂ N ₄	604.14	9.26	51.68	7.28	8.66	48.73	7.51
<i>sr</i> -PLLT	C ₂₆ H ₄₄ O ₁₂ N ₄	604.14	9.26	51.68	7.28	8.60	48.64	7.19
<i>ir</i> -PLLT	C ₁₃ H ₂₂ O ₆ N ₂	302.07	9.26	51.68	7.28	8.67	48.74	7.19
<i>ar</i> -PLDT	C ₂₆ H ₄₄ O ₁₂ N ₄	604.14	9.26	51.68	7.28	8.80	49.63	7.51
<i>sr</i> -PLDT	C ₂₆ H ₄₄ O ₁₂ N ₄	604.14	9.26	51.68	7.28	8.25	48.13	6.88
<i>ir</i> -PLDT	C ₁₃ H ₂₂ O ₆ N ₂	302.07	9.26	51.68	7.28	8.75	49.36	7.42

TABLA 5.2. Análisis elementales de las poliamidas obtenidas, con las rectificaciones pertinentes respecto al agua asociada

Poliamida	Fórmula	(UCR)	% teóricos			% experimentales		
			N	C	H	N	C	H
<i>ar</i> -PLLT	C ₂₆ H ₄₄ O ₁₂ N ₄ ·2H ₂ O	640.14	8.70	48.70	6.87	8.66	48.73	7.51
<i>sr</i> -PLLT	C ₂₆ H ₄₄ O ₁₂ N ₄ ·1.5H ₂ O	631.14	8.87	49.43	7.00	8.60	48.64	7.19
<i>ir</i> -PLLT	C ₁₃ H ₂₂ O ₆ N ₂ ·H ₂ O	320.07	8.73	48.68	7.26	8.67	48.74	7.19
<i>ar</i> -PLDT	C ₂₆ H ₄₄ O ₁₂ N ₄ ·1.5H ₂ O	631.14	8.87	49.43	7.00	8.80	49.63	7.51
<i>sr</i> -PLDT	C ₂₆ H ₄₄ O ₁₂ N ₄ ·2H ₂ O	640.14	8.70	48.70	6.87	8.25	48.13	6.88
<i>ir</i> -PLDT	C ₁₃ H ₂₂ O ₆ N ₂ ·H ₂ O	320.07	8.73	48.68	7.26	8.75	49.36	7.42

La presencia de agua en las poliamidas también se pone de manifiesto en los espectros de resonancia magnética nuclear. La concordancia entre los valores hallados teóricamente y los valores hallados experimentalmente puede conseguirse al incluir en los datos teóricos hasta dos moléculas de agua por unidad repetitiva. En la Tabla 5.2 se representan los valores teóricos debidamente calculados teniendo en cuenta las correspondientes moléculas de agua.

5.3.3.2. Tamaño molecular

El tamaño molecular de las distintas poliamidas se ha estimado por medidas de viscosidad en dicloroacético y por cromatografía de permeabilidad en gel. En este último caso el ensayo se realizó sin derivatizar el polímero, usando como fase móvil el cloroformo/ortoclorofenol en relación 95/5 (v/v).

5.3.3.2.1. Viscosidad

Para las viscosidades intrínsecas de las poliamidas se encontraron unos valores comprendidos entre 0.5 y 0.8 dL·g⁻¹. Son unos valores razonables, algo más bajas que las descritas para otras politartaramidas alifáticas (Bou, 1993), pero más elevadas que otras politartaramidas derivadas de la L-lisina (Bou, 1995).

El único caso discordante con el resto de los polímeros es la poliamida *sr*-PLDT, que ha proporcionado un valor muy bajo (0.25 dL·g⁻¹). La poliamida direccional *ir*-PLDT no pudo realizarse el ensayo debido a diversas dificultades en la manipulación de la muestra, pero por los datos de GPC se aprecia que su tamaño molecular es parecido al de la poliamida *ir*-PLLT.

Los resultados obtenidos de pesos moleculares, tanto por la viscosidad como por cromatografía de permeabilidad en gel, se muestran en la Tabla 5.3.

TABLA 5.3. Estimación de los tamaños de pesos moleculares promedios de las poliamidas obtenidas

Poliamida	$[\eta]^{(1)}$ dL/g	$M_n^{(2)}/10^3$	$M_w^{(2)}/10^3$	PD⁽²⁾
<i>ar-PLLT</i>	0.70	7150	23900	3.30
<i>sr-PLLT</i>	0.76	25400	53300	2.10
<i>ir-PLLT</i>	0.50	13500	44500	3.30
<i>ar-PLDT</i>	0.78	47200	94700	2.00
<i>sr-PLDT</i>	0.25	5750	9260	1.60
<i>ir-PLDT</i>	-	16500	34800	2.10

(1) Medida en ácido dicloroacético a 25°C.

(2) Determinación por GPC.

5.3.3.2.2. Cromatografía de permeabilidad en gel de las poliamidas obtenidas

Las cromatografías de permeabilidad en gel llevadas a cabo en este trabajo se realizaron en un cromatógrafo Waters equipado en dos columnas PL de 10^4 Å y 10^3 Å de estireno-divinilbenceno termostatizadas a 35°C, utilizando un detector de índice de refracción y flujos de 0.5 cm³/min. El eluyente es una mezcla de clorofenol/ortoclorofenol con la relación 95/5. La concentración es del 5 mg/mL y el volumen inyectado es de 50 microlitros por muestra. El registro es digital y se trató con un programa Máxima 820 (Waters).

En la figura 5.15, se representan los GPC que obtenidas de las diversas poliamidas sintetizadas a partir de la L-lisina y el di-O-metil-L-tartrato. En la figura 5.16 las poliamidas sintetizadas con L-lisina con el di-O-metil-D-tartrato.

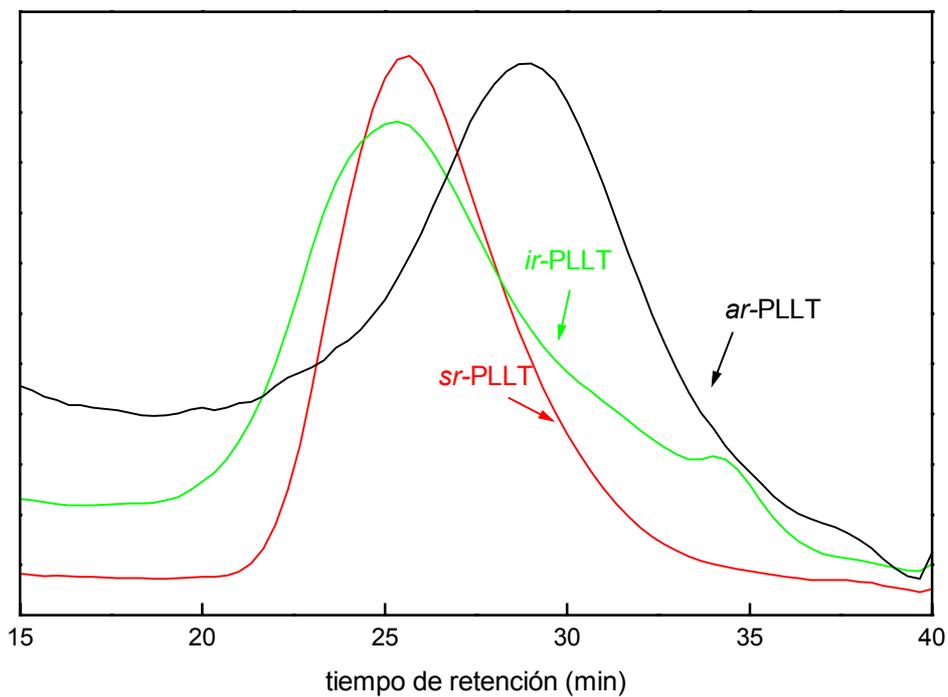


Figura 5.15. GPC de las poliamidas *ar-PLLT*, *sr-PLLT* e *ir-PLLT*

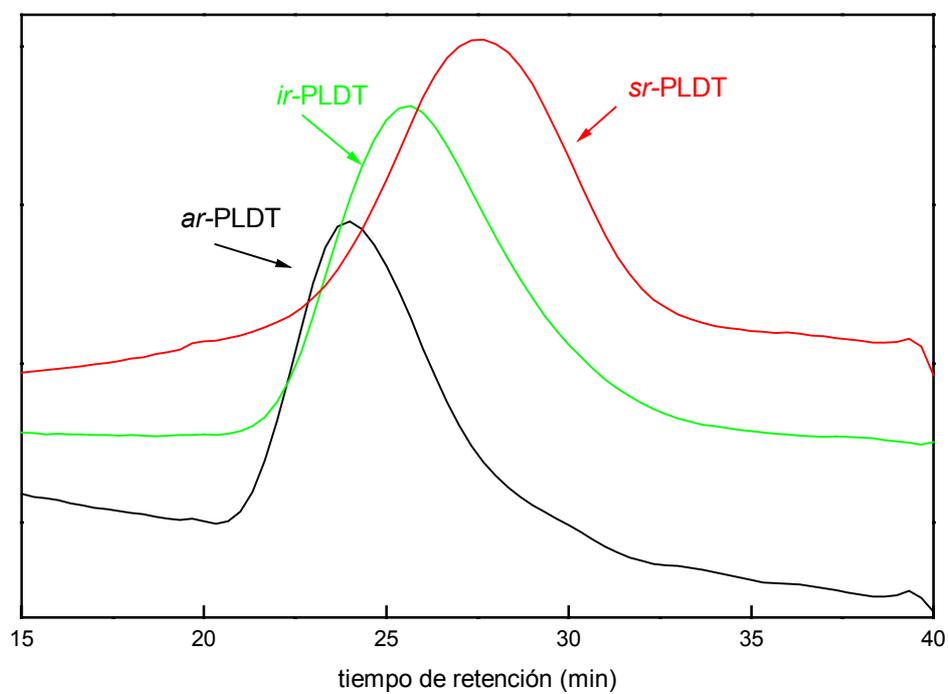


Figura 5.16. GPC de las poliamidas, *ar-PLDT*, *sr-PLDT* e *ir-PLDT*,

De la figura 5.17 a la 5.19 se comparan entre sí, los cromatogramas de las poliamidas sintetizadas: la *ar*-PLLT y *ar*-PLDT, la *sr*-PLLT y *sr*-PLDT y la *ir*-PLLT e *ir*-PLDT.

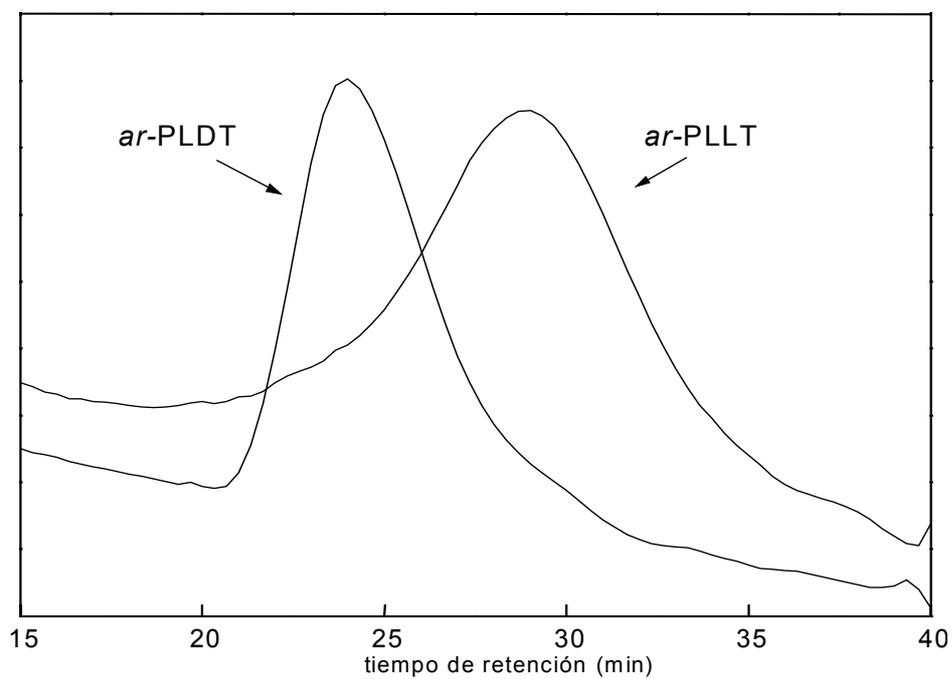


Figura 5.17. GPC de las poliamidas *ar*-PLLT y *ar*-PLDT

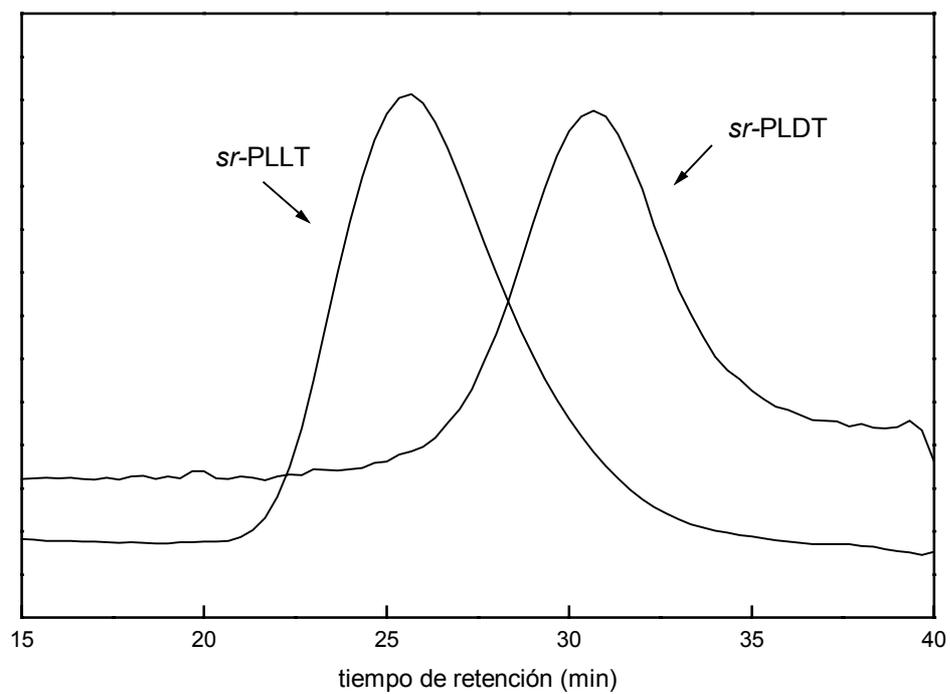


Figura 5.18. GPC de las poliamidas *sr*-PLLT y *sr*-PLDT,

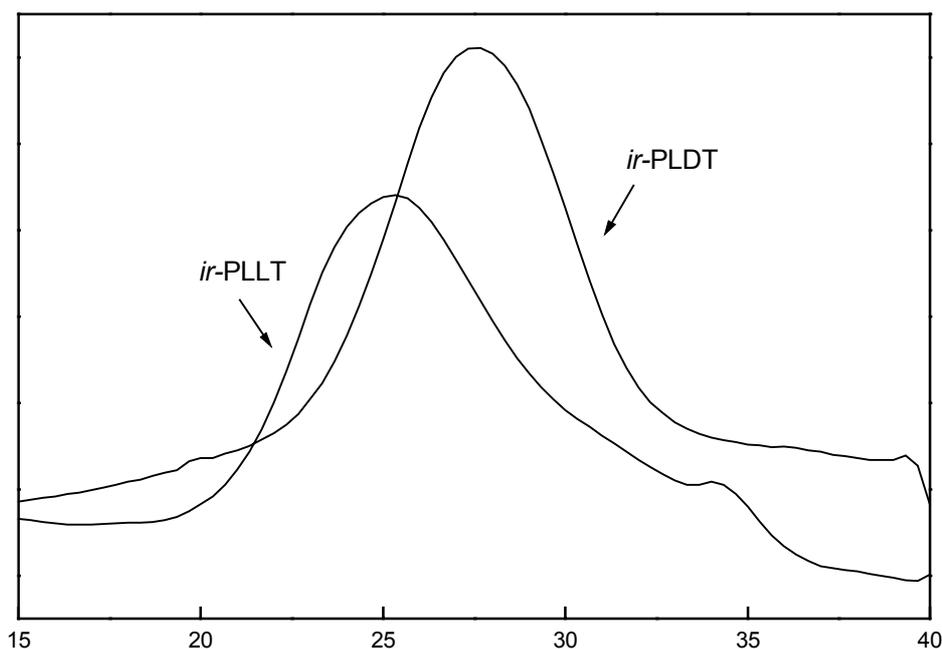


Figura 5.19. GPC de las poliamidas isorrégicas

En líneas generales, las poliamidas dan lugar a cromatogramas de los que se deducen polidispersidades comprendidas entre 1.6 y 3.3, pero la mayoría está alrededor de 2, que es el valor teórico esperado para las poliamidas obtenidos por policondensación, para extremos de reacción cercano a 1.

En el caso de las poliamidas *ar*-PLLT e *ir*-PLLT, se observan unas polidispersidades relativamente elevadas, que pueden ser debidas a la larga cola que aparece en el cromatograma. En la *ir*-PLLT aparecen pequeños picos, a tiempos de retención mayores, que se sitúan en la cola de los cromatogramas atribuibles a la presencia de oligómeros. La representación de los GPC de las *ar*-PLLT y *ar*-PLDT se representan en la figura 5.17.

5.3.3.3. Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se realizaron con un equipo de transformada de Fourier, a partir de películas formadas por evaporación de disoluciones del polímero en cloroformo o en dispersión sólida de bromuro de potasio en un intervalo comprendido entre 4000 y 500 cm^{-1} .

A modo de ejemplo se representa en la figura 5.20, el espectro de *ar*-PLL_T en el intervalo 3500 a 2800 cm^{-1} . En dicho intervalo las principales bandas de absorción que observaremos son:

Amida A, (3300 cm^{-1}). Debida a la vibración de tensión del enlace N-H asociado al puente de hidrógeno. Es una banda ancha característica de las poliamidas y se puede atribuir a la formación de puentes de hidrógeno amida-amida típicas de las poliamidas y puentes de hidrógeno amida-éster que pueden formarse entre los hidrógenos del N-H de los grupos amida y los oxígenos de los carbonilos de los grupos éster.

Se aprecia también una banda débil alrededor de 3420 cm^{-1} debida a N-H libre, que puede ser interpretada como la vibración de tensión del grupo N-H no asociada a los puentes de hidrógeno.

Amida B, (3070 cm^{-1}): Banda débil debida al sobretono de la amida II, en el gráfico viene representada como un hombro.

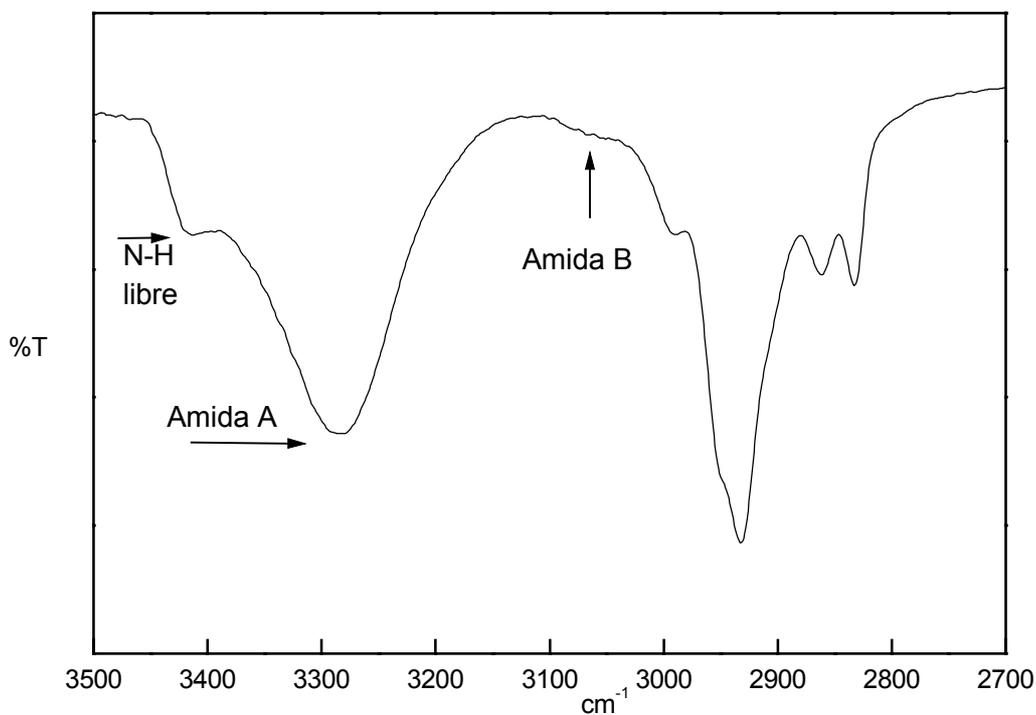


Figura 5.20. Espectro de infrarrojo de *ar*-PLL_T zona entre 3500 y 2700 cm^{-1} .

En la figura 5.21, se representa el esquema de la franja comprendida entre 1800 y 1000 cm^{-1} .

Energía de vibración, (1750 cm^{-1}): Aparece el pico correspondiente a la energía vibración debida a la tensión del carbonilo del grupo éster, C=O.

Amida I, (1660 cm^{-1}): Debida a la vibración de tensión del carbonilo del grupo amida.

Amida II, (1539 y 1528 cm^{-1}): Ligada a la deformación del enlace N-H acoplada con la vibración de tensión del enlace C-N.

Vibración de tensión, (1100 cm^{-1}): Ocasionada por la vibración de tensión de los enlaces C-O del grupo metoxi de la unidad de tartrato y del grupo éster.

Todas estas bandas son intensas.

Todas estas bandas son comunes a las poliamidas derivadas del ácido di-O-metil tartárico y de la L-lisina, Bou, (Bou,1994).

En las Tablas 5.4 y 5.5 así como en las figuras 5.22 y 5.23, se detallan las absorciones de las poliamidas obtenidas.

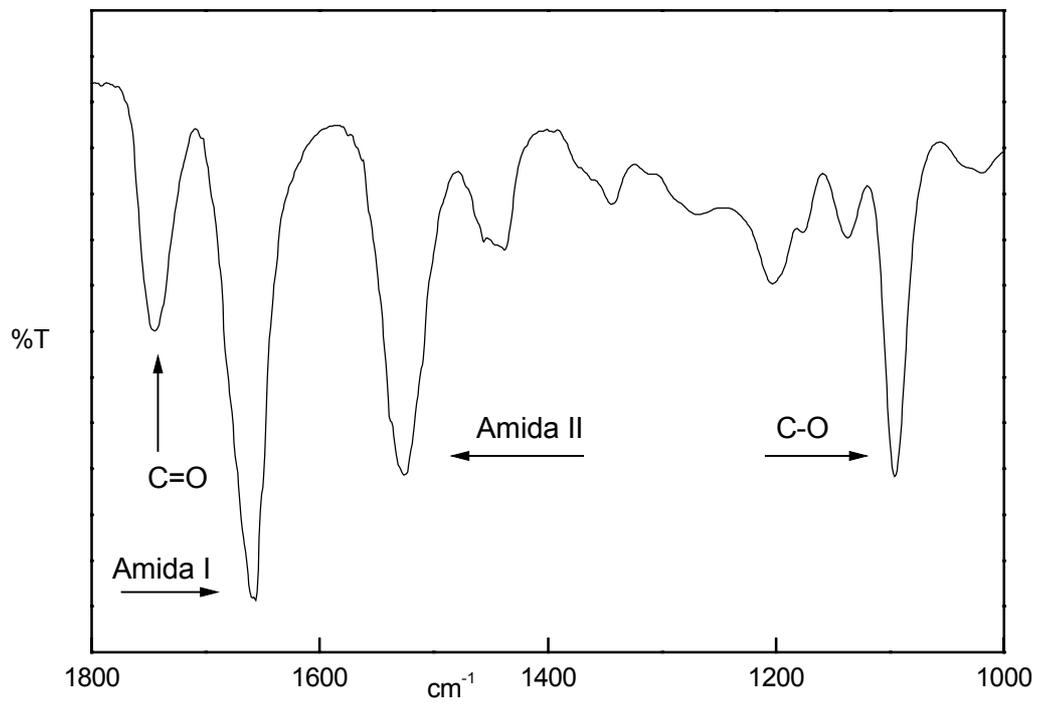


Figura 5.21. Espectro de infrarrojo de ar-PLL de la zona entre 1800 y 1150 cm^{-1} .

TABLA 5.4. Principales bandas de espectroscopía de infrarrojo de las poliamidas sintetizadas a partir del ácido tartárico L

Poliamida	Amida A	Amida B ¹	C=O	Amida I	Amida II	C-O
<i>ar</i> -PLLT	3283	3068	1744	1656	1526	1096
<i>sr</i> -PLLT	3292	3068	1748	1661	1532	1096
<i>ir</i> -PLLT	3292	3068	1748	1661	1522	1096

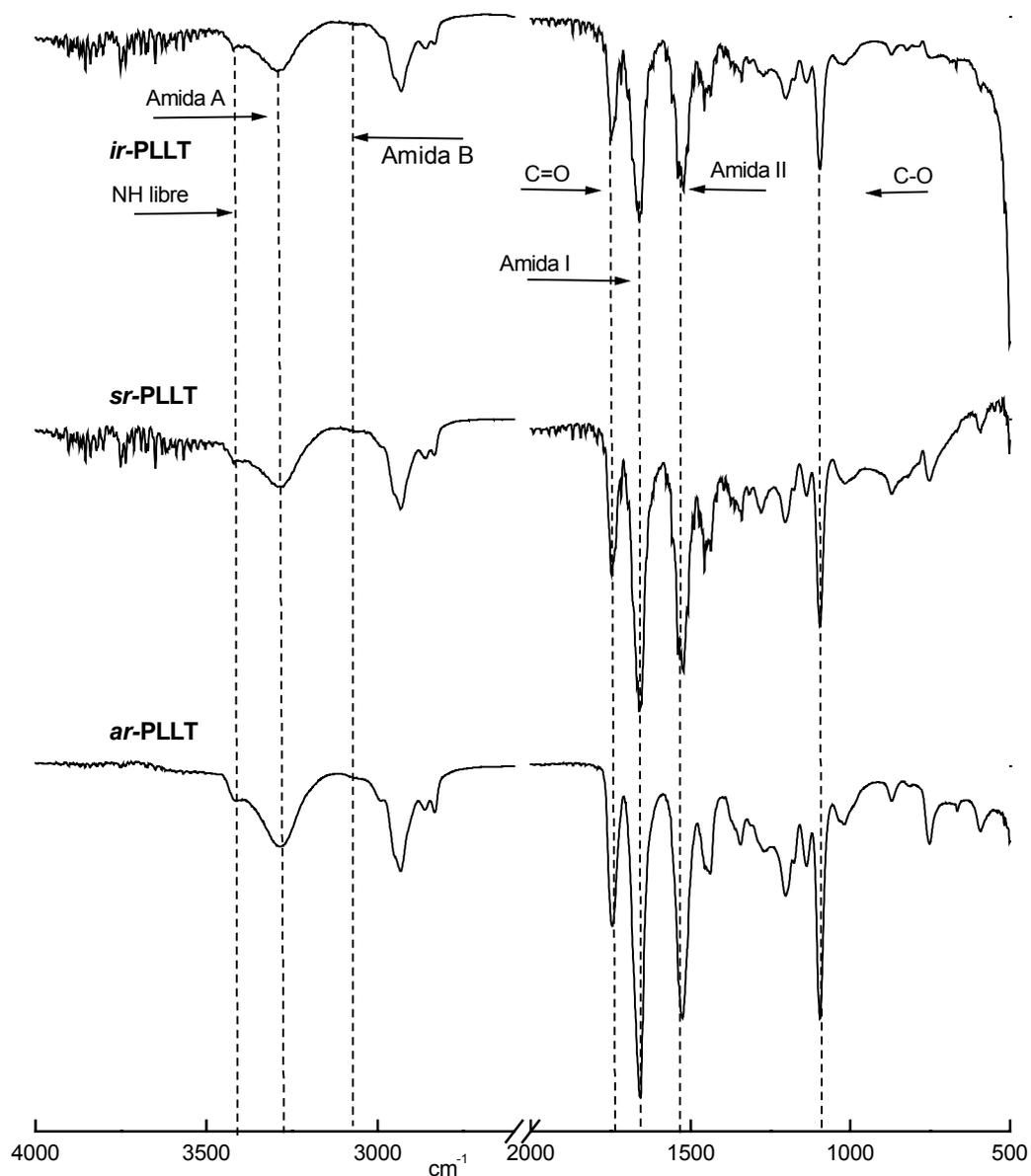


Figura 5.22. Espectro de infrarrojo de las poliamidas obtenidas a partir del ácido tartárico L con indicación de las señales más significativas.

TABLA 5.5 Principales bandas de espectroscopia de infrarrojo de las poliamidas sintetizadas a partir del ácido tartárico D

Poliamida	Amida A	Amida B ¹	C=O	Amida I	Amida II	C-O
<i>ar</i> -PLDT	3290	3068	1745	1660	1539	1095
<i>sr</i> -PLDT	3292	3068	1743	1660	1531	1095
<i>ir</i> -PLLD	3290	3068	1754	1660	1539	1095

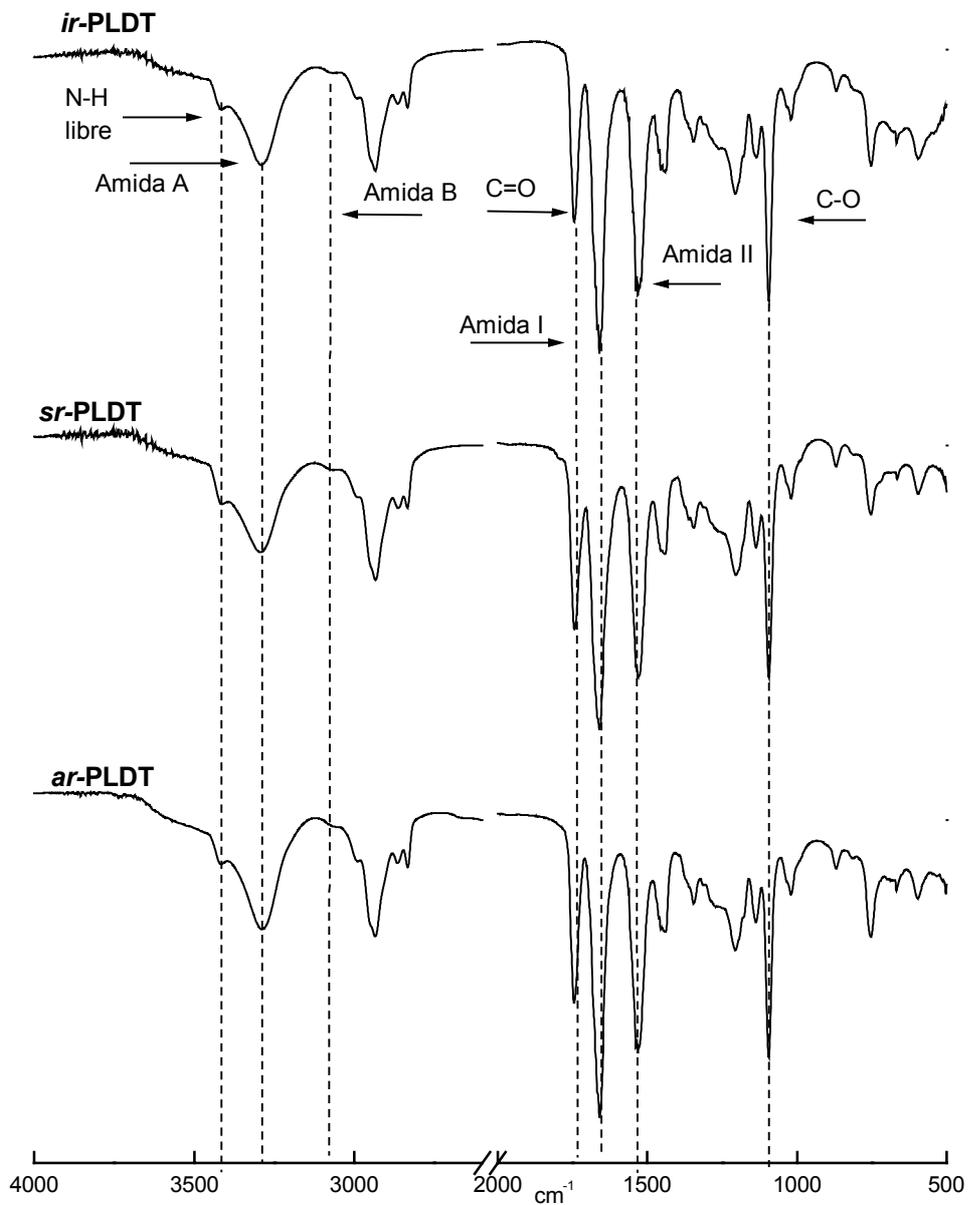


Figura 5.23. Espectro de infrarrojo de las poliamidas obtenidas con el ácido tartárico D, con indicación de las señales más significativas.

Hay que resaltar que, a pesar de las diferencias constitucionales y quirales entre las poliamidas, todos los espectros muestran una gran similitud, pudiendo calificarlos como casi idénticos.

5.3.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se realizaron en un equipo Bruker de 300 MHz y la mayoría en solución de DMSO-d₆ y CDCl₃, en cada caso quedará especificado.

La asignación de las señales de ¹H y ¹³C-RMN se hizo con la ayuda de:

- los datos proporcionados por Wüthrich, (Wüthrich, 1986) en el estudio de la L-lisina,
- mediante el estudio de las poliamidas sintetizadas en el laboratorio del Departamento por Bou, (Bou,1994), la poliamida PELYTA que es la precursora del estudio del trabajo de investigación,
- la utilización de los espectros de dos dimensiones de correlación homomolecular H-H (COSY) para la poliamida *ar*-PLL_T, y bidimensionales de correlación heteronuclear de ¹H-¹³C (HETCOR)

La figura 5.24 ilustra el espectro de resonancia magnética nuclear de protón para la poliamida *ar*-PLL_T, como representativa de toda la serie de estas politartaramidas. En la Tabla 5.6 tenemos los desplazamientos de las señales correspondientes al protón. En la figura 5.25 se muestra el espectro de dos dimensiones de correlación homomolecular H-H de COSY para la poliamida *ar*-PLL_T, en las figuras 5.26 el espectro ¹³C-RMN de la politartaramida *ar*-PLL_T y en las figuras 5.27 y 5.28 los espectros HETCOR para las poliamidas *ar*-PLL_T y *sr*-PLL_T, En la tabla 5.7 se detallan los acoplamientos existentes entre los protones de la poliamida *ar*-PLL_T.

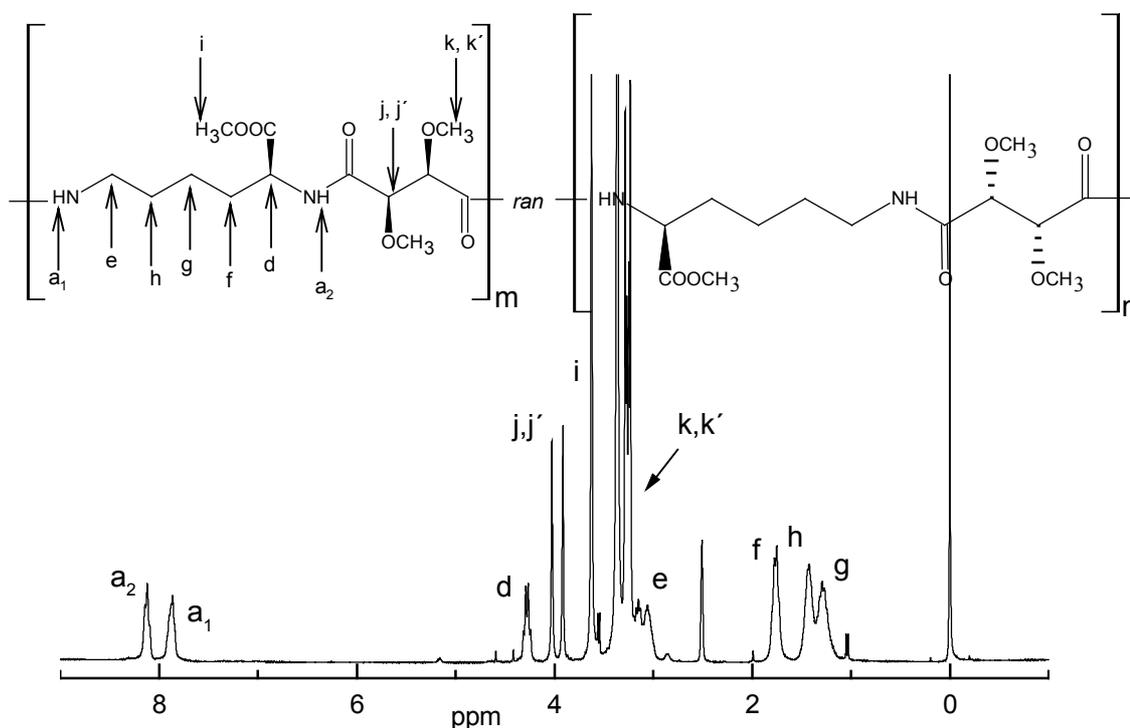


Figura 5.24. Espectro de ¹H-RMN de la poliamida ar-PLLT en DMSO-d₆.

TABLA 5.6. Desplazamiento de las señales observadas en el espectro de ¹H-RMN de las poliamidas

	δ(ppm)											
	a ₂	a ₁	d	j	j'	í	k	k'	e	f	h	g
	M	m	m	d	d	s	s	s	m	m	m	m
	1H	1H	1H	1H	1H	3H	3H	3H	2H	2H	2H	2H
lr-PLLT	8.16	7.93	4.28	4.02	3.92	3.61	3.26	3.24	3.05	1.77	1.32	1.29
	-	-	-	4.01	3.91	-	-	-	-	-	-	-
sr-PLLT	8.12	7.86	4.28	4.02 ¹	3.90 ¹	3.62	3.28	3.22	3.05	1.77	1.43	1.28
	8.14	7.86	4.31	4.02	3.92 ²	3.62	3.28	3.24	3.05	1.77	1.42	1.29
ar-PLLT	-	-	-	4.01 ^{1,2}	3.91 ¹	-	3.26	3.23	-	-	-	-

(1) Señal singulete

(2) Hombros debidos a la falta de regicidad

En el espectro de ^1H -RMN de la poliamida *ar*-PLL_T obtenemos cuatro señales en forma de multipletes a 1.29, 1.42, 1.77 y 3.05 ppm correspondientes a los protones de los grupos de metileno, CH_2 , de la unidad de la L-lisina, en posiciones g, h, f, y e respectivamente. En la posición f, la señal está desdoblada en multipletes separados. A 3.62 ppm, i, aparece una señal en forma de singulete que corresponde al protón del grupo CH_3 del grupo éster lateral. A 4.31 ppm, la señal en forma de multiplete se asigna a CH , d, de la cadena de la lisina. A 7.86 ppm, a_1 , una señal debida a uno de los dos grupos amida presente en el esqueleto amídico de la poliamida y a 8.14 ppm, a_2 una señal en forma de multiplete correspondiente al otro tipo de NH de las amidas de la cadena diamídica. Esta señal está desdoblada debida a la mayor influencia de los grupos metilénicos, CH_2 , de la cadena diamínica de la L-lisina.

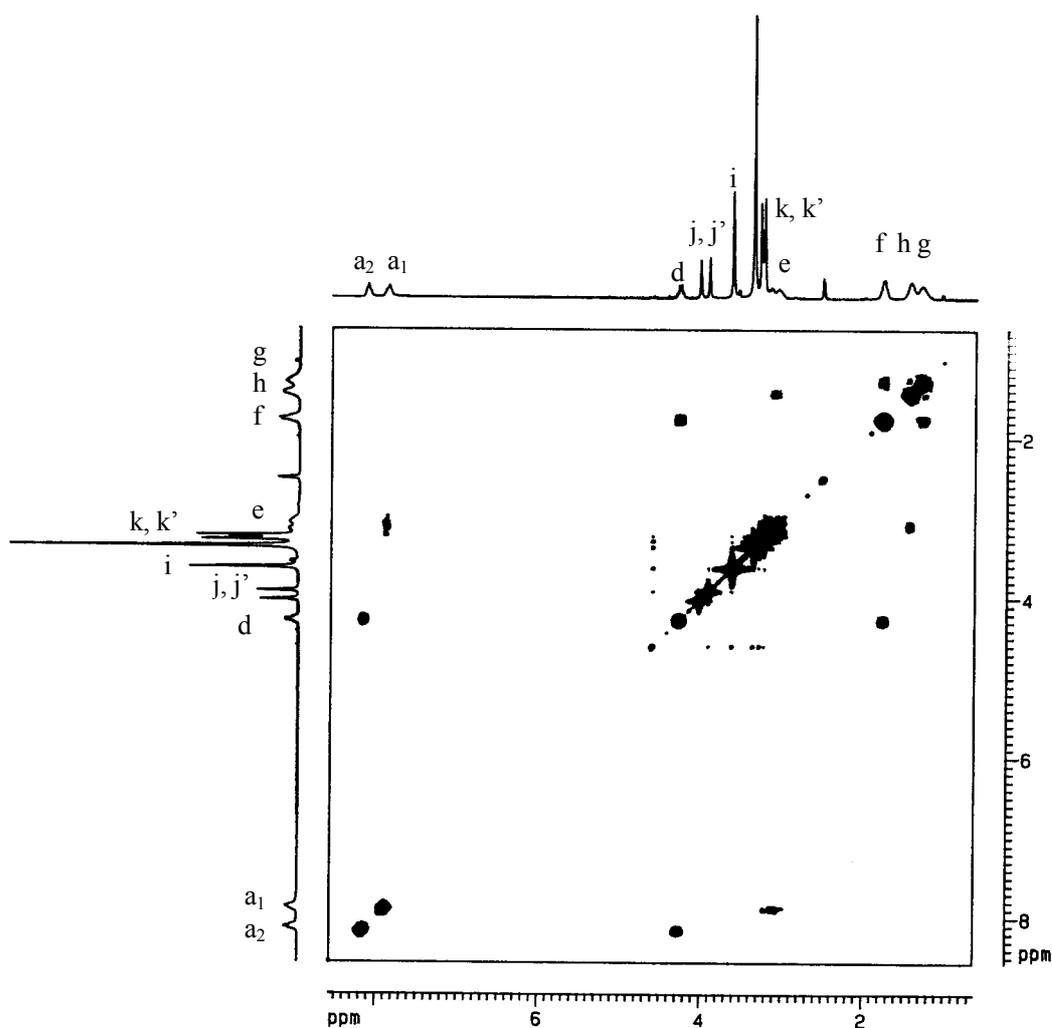


Figura 5.25. Espectro de ^1H -RMN de dos dimensiones (COSY) de la poliamida *ar*-PLL_T

En el espectro de la figura 5.25 pueden verse los acoplamientos entre los protones, tal como se representa en la Tabla 5.7.

TABLA 5.7. Acoplamiento entre los protones de la poliamida *ar*-PLLT

	a₂	a₁	d	e	f	h	G
δ(ppm)	8.14	7.86	4.31	3.05	1.77	1.42	1.29
Acoplamiento	d	e	f, a ₂	a ₁ , h	g, d	e	F

Haciendo un estudio de las señales debidas al ácido tartárico, se observan dos nuevas señales muy intensas en forma de singulete o doblete a 3.28, k / k', y 4.02 ppm, j / j', que corresponden al CH₃ y CH respectivamente de la unidad del tartárico. El estudio de estas señales se hará posteriormente con detalle, ya que basándose en los valores hallados se asignará la estereoquímica de las poliamidas sintetizadas.

Análisis de las señales de ¹³C-RMN de las poliamidas obtenidas

La asignación de las señales de ¹³C-RMN, figura 5.26, seguirá las pautas ya expuestas anteriormente.

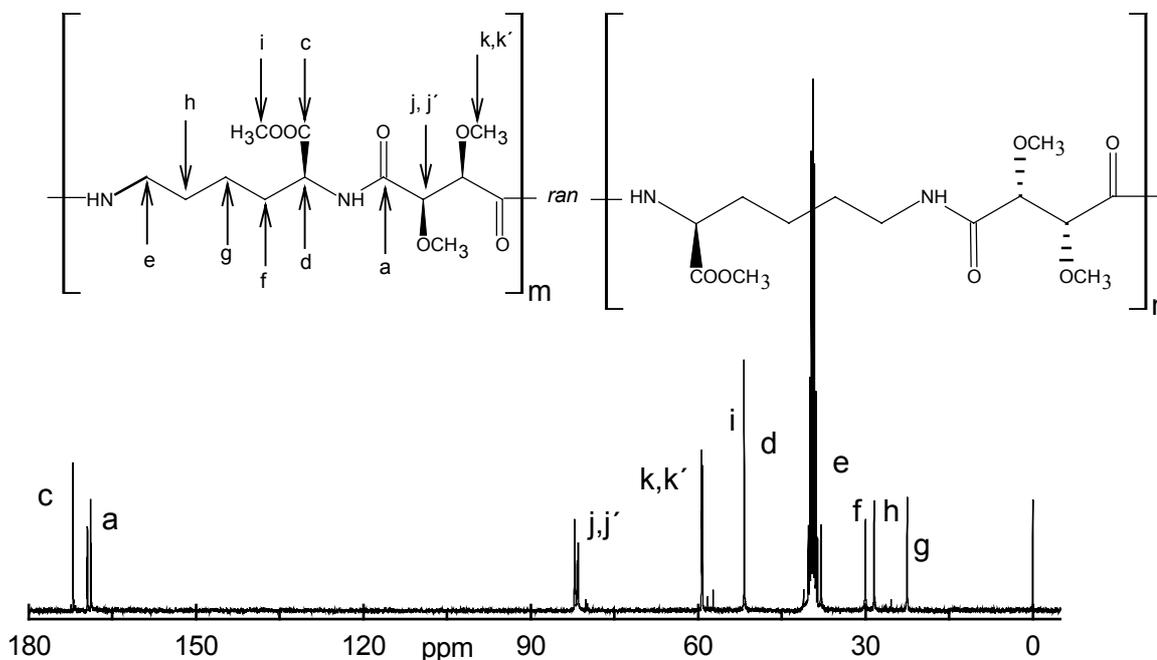


Figura 5.26. Espectro de ¹³C-RMN de la poliamida *ar*-PLLT en DMSO-d₆.

TABLA 5.8. Desplazamiento de las señales observadas en los espectros de ^{13}C -RMN

	$\delta(\text{ppm})$									
	c	a	j, j'	k, k'	l	d	e	f	h	G
<i>ir</i> -PLLT	172.06	169.53	81.97	59.32	51.70	51.65	37.92	29.93	28.37	22.52
	-	168.75	81.62	59.22	-	-	-	-	-	-
<i>sr</i> -PLLT	172.04	169.46	82.13	59.37	51.73	51.73	37.92	29.96	28.42	22.4
	-	168.89	81.43	59.18	-	-	-	-	-	-
<i>ar</i> -PLLT	172.04	169.54	82.15	59.36	51.73	51.73	37.94	30.00	28.42	22.52
	-	169.45	81.99	59.32	-	-	-	-	-	-
	-	168.89	81.66	59.23	-	-	-	-	-	-
	-	168.80	81.48	59.20	-	-	-	-	-	-

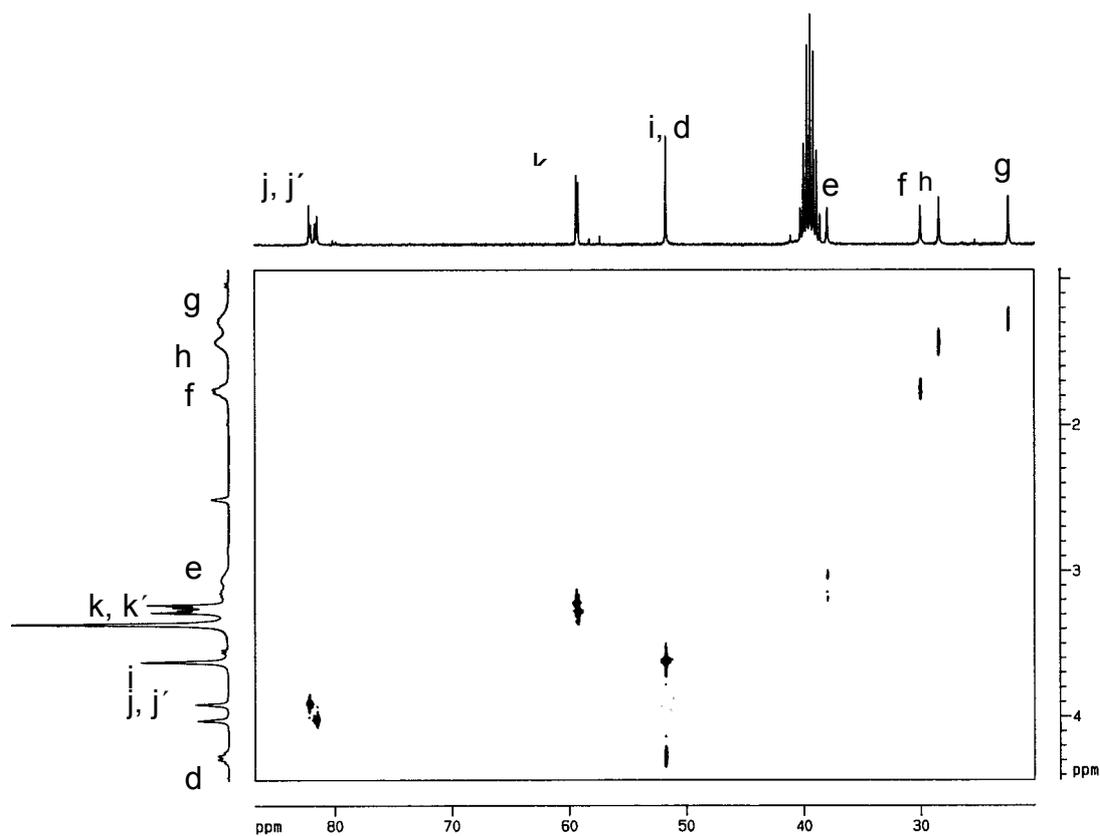


Figura. 5.27. Espectro bidimensional de correlación heteromolecular ^1H - ^{13}C (HETCOR) de la poliamida *ar*-PLLT.

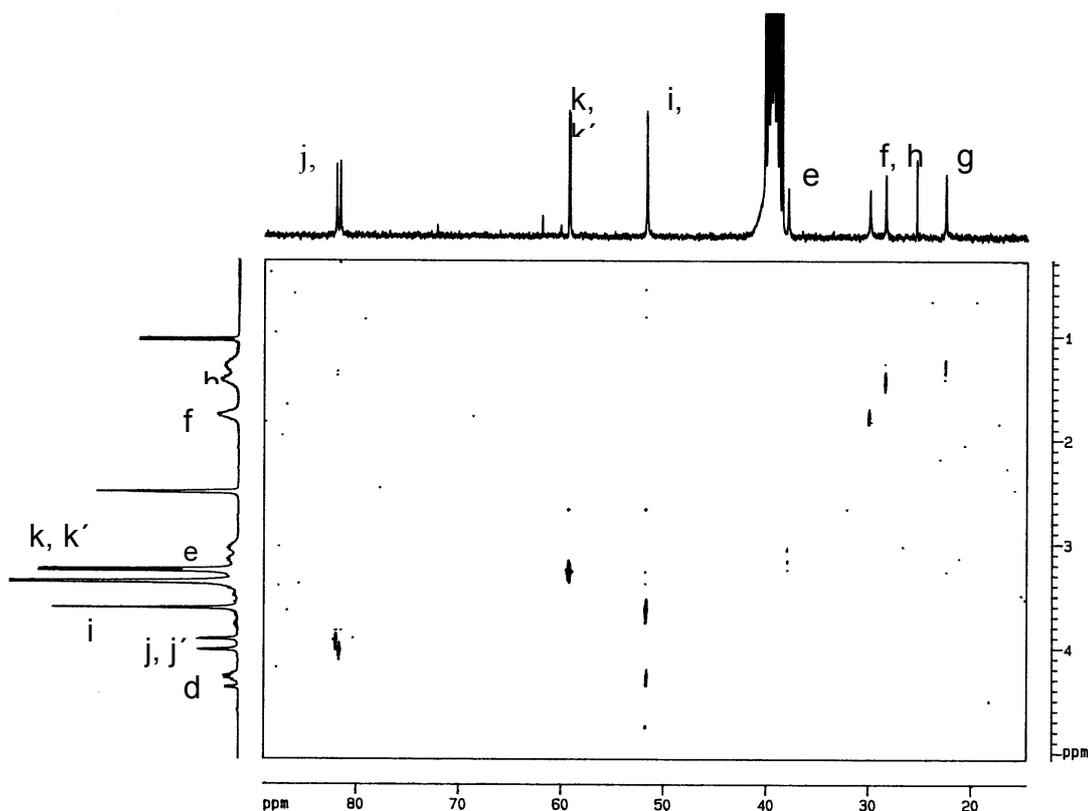


Figura. 5.28. Espectro bidimensional de correlación heteromolecular ^1H - ^{13}C (HETCOR) de la poliamida *ar*-PLLT.

Nomenclatura utilizada en la asignación de las señales debidas al ácido tartárico

Las poliamidas estudiadas tienen dos grupos N-H formando parte de su molécula. Estos grupos amídicos se nombran, α o ε , según la proximidad al grupo COOH de la molécula que es, por donde interacciona la función o grupo funcional, Kushwaha, (Kushwaha, 1980). Tomando como referencia la nomenclatura anteriormente expuesta se asignarán a cada grupo funcional el símbolo α o ε

Como subíndice a la señal α o ε se colocan las letras ***sr*** e ***ir***, teniendo en cuenta el grupo amida, N-H de la poliamida de procedencia. Así habrá señales α_{sr} , α_{ir} , asociadas a las poliamidas *sr*-PLLT e *ir*-PLLT, e igualmente habrá señales ε_{sr} , ε_{ir} debidas a las mismas poliamidas. La poliamida *ar*-PLLT tendrá unidades como la poliamida *sr*-PLLT y de poliamida *ir*-PLLT, o sea uniones α_{sr} α_{ir} y uniones ε_{sr} ε_{ir} es decir existirán cuatro señales.

Esta nomenclatura se seguirá para las señales de $^1\text{H-RMN}$ correspondientes a grupos OCH_3 , y CH presentes en las unidades de tartrato.

Estudio de la zona de los metóxidos y de los metinos en la unidad del tartrato

En la zona de los metóxidos, (fig. 5.29), tanto en las poliamidas *sr*-PLL $\bar{\text{T}}$ e *ir*-PLL $\bar{\text{T}}$, aparecen dos señales intensas. Para la asignación de las señales y teniendo en cuenta el trabajo realizado por Bou, (Bou, 1994) con poliamidas similares de ácido tartárico y L-lisina, se le asigna un campo bajo la señal ϵ_{sr} para la poliamida *sr*-PLL $\bar{\text{T}}$, y un campo más alto a la señal α_{sr} para la poliamida *sr*-PLL $\bar{\text{T}}$. Para la poliamida *ir*-PLL $\bar{\text{T}}$ se hace el mismo tipo de asignación y las señales serán α_{ir} y ϵ_{ir} . Las poliamidas *ar*-PLL $\bar{\text{T}}$ y la *ar*-PLDT contendrán estas cuatro señales y se elucidarán unas asignaciones α y ϵ que explicaremos con detalle más adelante.

En el caso de la poliamida *ir*-PLL $\bar{\text{T}}$, viendo su constitución, se observa que los metilos de la unidad del tartárico, no están igualmente situados. Esto se refleja en el espectro de resonancia magnética nuclear apareciendo en vez de una señal única, una señal desdoblada, tanto en CH_α , como en CH_ϵ debido al acoplamiento entre ellos. Se calculó el valor de la constante de acoplamiento J entre los dos máximos y resultó ser 2.15 Hz para los dos casos.

En la poliamida *ar*-PLL $\bar{\text{T}}$, las dos señales atribuibles a las posiciones α_{ir} y ϵ_{ir} , aparecen como un hombro. Por todo ello se puede decir que las uniones en el caso de la poliamida *ar*-PLL $\bar{\text{T}}$ serán al azar y que la poliamida obtenida será no regiorregular, tal y como era de esperar.

TABLA 5.9. Valores de las señales de ^1H -RMN de metóxidos

	$\delta(\text{ppm}) \text{OCH}_3$			
	α_{sr}	α_{ir}	ϵ_{ir}	ϵ_{sr}
<i>ir</i> -PLLТ	-	3.26	3.24	-
<i>sr</i> -PLLТ	3.28	-	-	3.22
<i>ar</i> -PLLТ	3.28	3.26	3.24	3.23

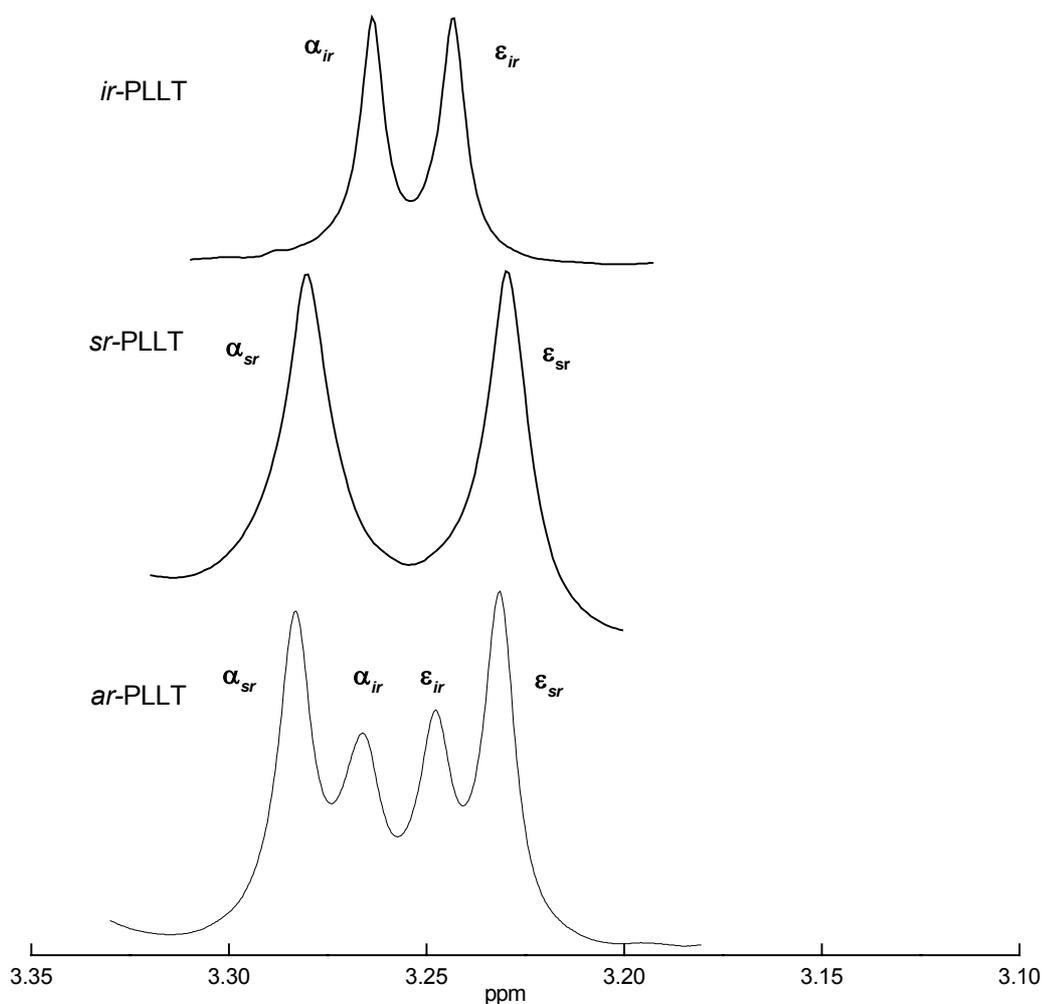


Figura 5.29. Espectros de ^1H -RMN en DMSO-d_6 , de las poliamidas preparadas *ar*-PLLТ, *sr*-PLLТ e *ir*-PLLТ, en la zona de metóxidos.

TABLA 5.10. Valores de las señales de ^1H -rmn de metinos

	$\delta(\text{ppm}) \text{ CH}$			
	α_{sr}	α_{ir}	ϵ_{ir}	ϵ_{sr}
<i>ir</i> -PLLT	-	4.02-4.01	3.91/3.92	-
<i>sr</i> -PLLT	4.02	-	-	3.90
<i>ar</i> -PLLT	4.02	4.01*	3.92*	3.91

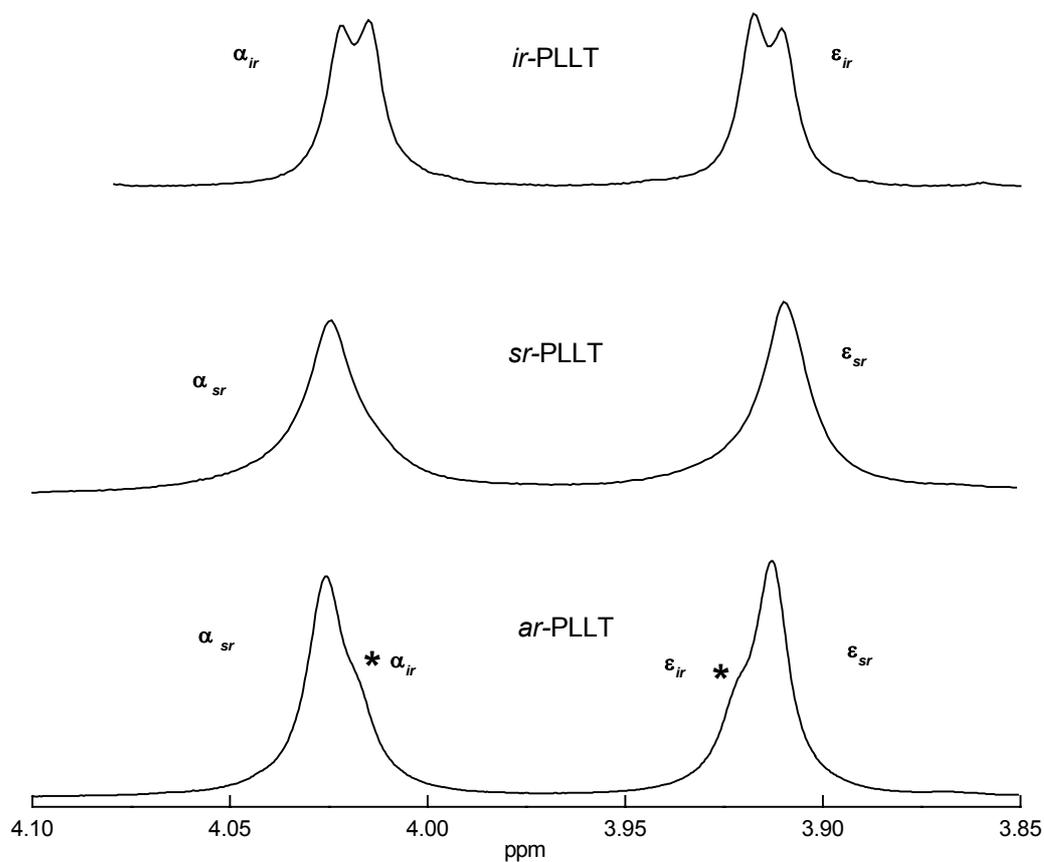


Figura 5.30. Espectros de ^1H -RMN en DMSO-d_6 de las poliamidas preparadas *ar*-PLLT, *sr*-PLLT, e *ir*-PLLT (* donde aparece un hombro).

Ampliaciones de las señales de resonancia magnética nuclear de ^{13}C -RMN observadas en las unidades de tartárico

Para las señales debidas a las unidades del tartárico observadas en ^{13}C -RMN se utiliza el mismo tipo de nomenclatura que en el caso anterior y se toma como referencia los modelos realizados por Bou (Bou, 1994) para la asignación de las señales de la poliamida PELYTA, Tablas 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, y figuras 5.31 y 5.32.

TABLA 5.11. Asignación de las señales de ^{13}C -RMN de los metóxidos y los metinos del tartrato.

	δ (ppm) O-CH ₃				δ (ppm) O-CH			
	α_{sr}	α_{ir}	ε_{ir}	ε_{sr}	α_{sr}	α_{ir}	ε_{ir}	ε_{sr}
<i>ir</i> -PLLT	-	59.22	59.32	-	-	81.62	81.97	-
<i>sr</i> -PLLT	59.18	-	-	59.37	81.43	-	-	82.13
<i>ar</i> -PLLT	59.20	59.23	59.32	59.36	81.48	81.66	81.99	82.15

En los espectros de las poliamidas regiorregulares se observa (en la zona de los metóxidos) que aparecen dos señales. Puede asignarse en cada caso a cual corresponden las señales ε y las α con los subíndices, *ir* y *sr*.

Como es preceptivo, en la poliamida *ar*-PLLT se aprecian cuatro señales, dos de ellas más intensas, la primera α_{sr} , y la cuarta ε_{sr} que equivalen a la señal que da la poliamida *sr*-PLLT. Las otras dos señales, menos intensas, son la segunda, α_{ir} y la tercera, ε_{ir} , se asocian a la poliamida *ir*-PLLT. Un razonamiento parecido puede aplicarse en la zona de los metinos, y las asignaciones serán las equivalentes.

Este efecto vuelve a producirse en la zona carboxílica, pero, el orden de las señales es inverso, en medio se encuentran las señales más intensas, la segunda y la tercera, (díadas sindiorregicas), y en los extremos las menos intensas (díadas isorrégicas) figura 5.33.

TABLA 5.12. Asignación de las señales de ^{13}C -RMN de los carbonilos del tartrato

	δ (ppm) NH-CO			
	α_{ir}	α_{sr}	ϵ_A	ϵ_{ir}
<i>ir</i> -PLLT	169.53	-	-	168.75
<i>sr</i> -PLLT	-	169.46	168.89	-
<i>ar</i> -PLLT	169.54	169.45	168.86	168.80

TABLA 5.13. Valores de las señales de ^{13}C -RMN de metóxidos

	$\delta(\text{ppm}) \text{O-CH}_3$			
	ϵ_{sr}	ϵ_{ir}	α_{sr}	α_{ir}
<i>ir</i> -PLLT	-	59.32	59.22	-
<i>sr</i> -PLLT	59.37	-	-	59.18
<i>ar</i> -PLLT	59.36	59.32	59.23	59.20

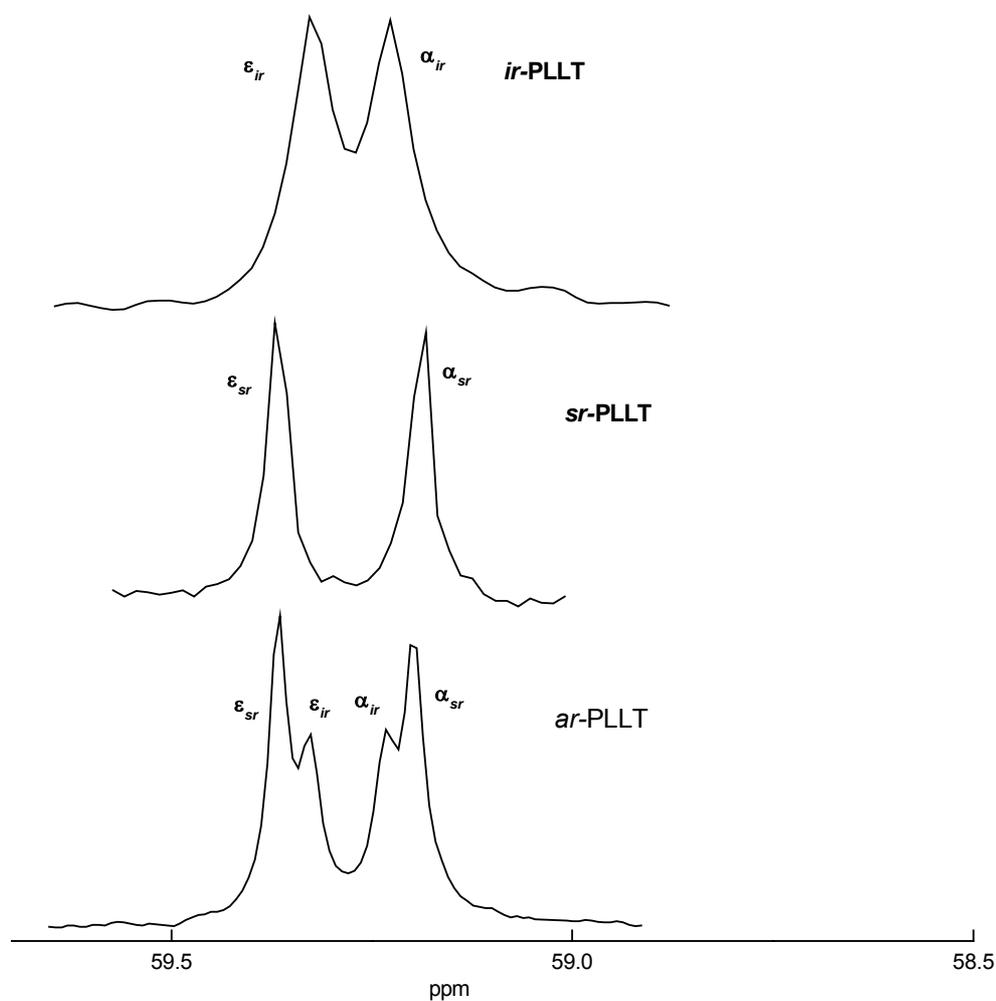


Figura 5.31. Espectro de ^{13}C -RMN en DMSO-d_6 de las poliamidas preparadas 9 en la zona de los metóxidos *ar*-PLLT, *sr*-PLLT e *ir*-PLLT.

TABLA 5.14. Valores de las señales de ^{13}C -RMN de metinos

	$\delta(\text{ppm})$ O-CH			
	ϵ_{sr}	ϵ_{ir}	α_{sr}	α_{ir}
<i>ir</i> -PLLT	-	81.97	81.62	-
<i>sr</i> -PLLT	82.13	-	-	81.43
<i>ar</i> -PLLT	82.15	81.99	81.66	81.48

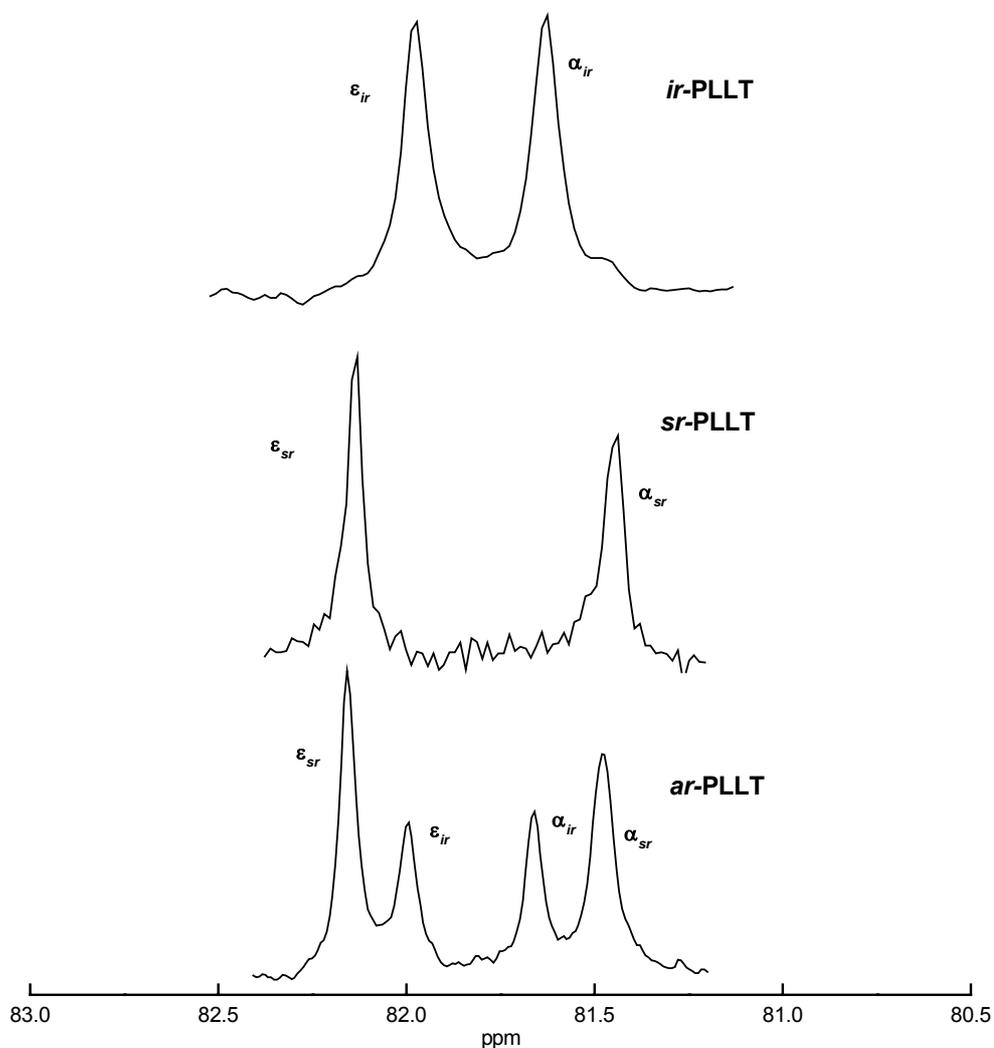


Figura 5.32. Espectro de ^{13}C -RMN en DMSO-d_6 de las tres poliamidas preparadas en la zona de los metinos. *ar*-PLLT, *sr*-PLLT, *ir*-PLLT.

TABLA 5.15. Valores de las señales de ^{13}C -RMN de carbonilos

	$\delta(\text{ppm})\text{COO}$	$\delta(\text{ppm}) \text{NH-CO}$			
		α_{ir}	α_{sr}	ϵ_{sr}	ϵ_{ir}
<i>ir</i> -PLLТ	172.06	169.53	-	-	168.75
<i>sr</i> -PLLТ	172.04	-	169.46	168.89	-
<i>ar</i> -PLLТ	172.04	169.54	169.45	168.86	168.80

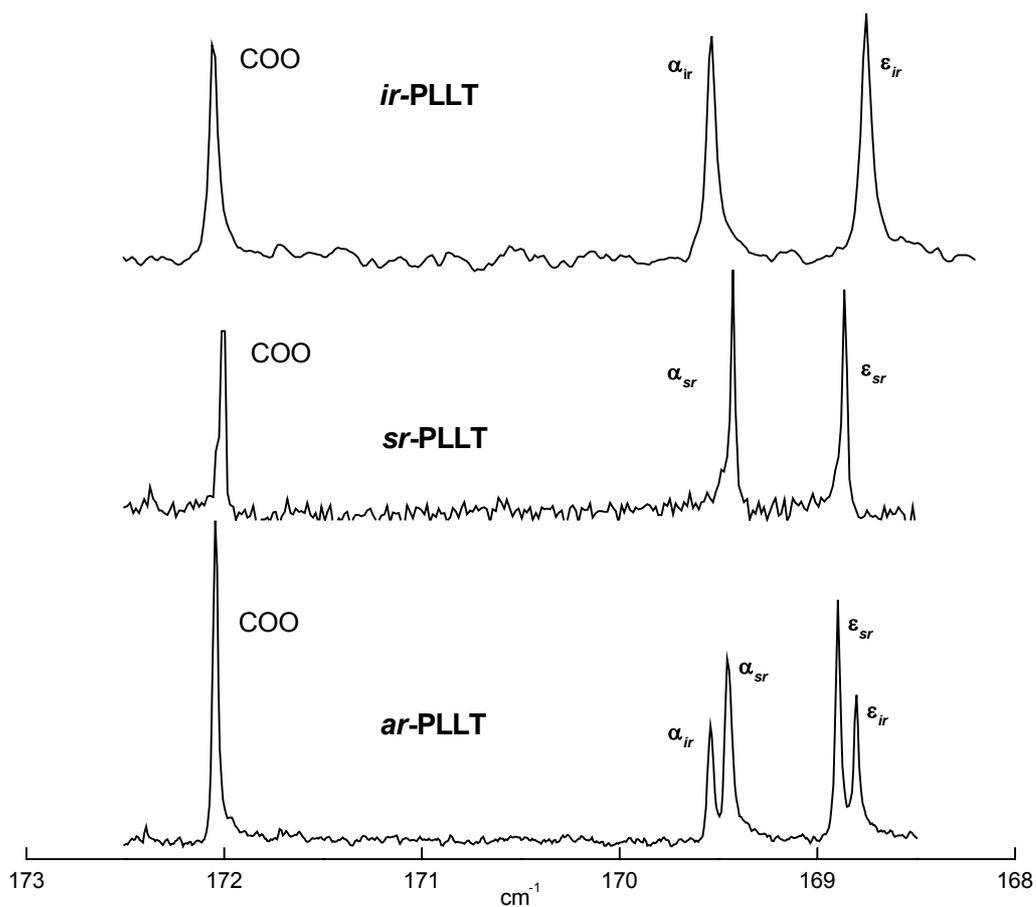


Figura 5.33. Espectros de ^{13}C -RMN en DMSO-d_6 de las poliamidas preparadas en la zona de los grupos carbonilo. *ar*-PLLТ, *sr*-PLLТ, *ir*-PLLТ.

Integración de las señales

A pesar de que la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{13}C -RMN no es totalmente cuantitativa en lo que respecta a la integración de las absorciones, se puede considerar que para un mismo tipo de señales la aproximación es aceptable. Así se determinará la concentración de cada unidad constitucional mediante la integración de las señales ^1H -RMN y, también ^{13}C -RMN. En las Tablas 5.16 y 5.17 se muestran los valores hallados de las áreas de las señales para las absorciones indicativas de regiorregularidad en los tres polímeros, *ar*-PLL, *sr*-PLL e *ir*-PLL.

TABLA 5.16. Áreas obtenidas de la integración de las señales de ^1H -RMN de las poliamidas sintetizadas

grupo funcional	$\delta(\text{ppm})$			asignación	áreas		
	<i>ar</i> -PLL	<i>sr</i> -PLL	<i>ir</i> -PLL		<i>ar</i> -PLL	<i>sr</i> -PLL	<i>ir</i> -PLL
		$(\alpha, \epsilon)_{sr}$	$(\alpha, \epsilon)_{ir}$				
O-CH ₃	3.28	3.28	-	α_{sr}	32.00	54.70	-
	3.26	-	3.26	α_{ir}	19.40	-	49.60
	3.24	-	3.24	ϵ_{ir}	18.80	-	50.40
	3.23	3.22	-	ϵ_{sr}	29.80	45.30	-
CH	4.02	4.02	-	α_{sr}	49.90	49.80	-
	4.01*	-	4.02/4.01*	α_{ir}	-	-	50.00*
	3.92*	-	3.92/3.91*	ϵ_{ir}	-	-	50.00*
	3.91	3.90	-	ϵ_{sr}	50.10	50.20	-

* Desdoblamiento, • hombros

TABLA 5.17. Áreas de las señales resonancia magnética nuclear de ^{13}C -RMN de las poliamidas

grupo funcional	$\delta(\text{ppm})$			asignación	área		
	<i>ar</i> -PLLT	<i>sr</i> -PLLT	<i>ir</i> -PLLT		<i>ar</i> -PLLT	<i>sr</i> -PLLT	<i>ir</i> -PLLT
		$(\alpha, \epsilon)_{sr}$	$(\alpha, \epsilon)_{ir}$				
NH-CO	169.54	-	169.75	α_{ir}	18.40	-	50.40
	169.45	169.46	-	α_{sr}	32.30	51.00	-
	168.89	168.89	-	ϵ_{sr}	31.20	49.00	-
	168.80	-	168.89	ϵ_{ir}	18.10	-	49.60
O-CH	82.15	82.13	-	ϵ_{sr}	32.70	50.60	-
	81.99	-	81.97	ϵ_{ir}	17.50	-	49.90
	81.66	-	81.62	α_{ir}	18.00	-	50.10
	81.48	81.43	-	α_{sr}	31.80	49.40	-
O-CH ₃	59.36	59.37	-	ϵ_{sr}	31.50	49.50	-
	59.32	-	59.32	ϵ_{ir}	19.00	-	49.10
	59.23	-	59.22	α_{ir}	21.80	-	50.90
	59.20	59.18	-	α_{sr}	27.70	50.50	-

De las áreas obtenida en los espectros de protón para las señales de los metóxidos (los metinos no son evaluables) se observa que un 38.2 % de las unidades de la poliamida *ar*-PLLT son isorrégicas, mientras que un 61.8 % son sindiorrégicas.

Las áreas de las señales de los espectros de ^{13}C -RMN se promedian hasta conseguir un 37.8 % de diadas isorrégicas y un 62.4 % de sindiorrégicas, valores totalmente comparables con los anteriores.

Como conclusión de estos resultados, se deduce que cuando el ácido-di-O-metil-L-tartárico polimeriza sin ninguna precaución con la L-lisina, ésta prefiere unirse

selectivamente (pero no exclusivamente) por su grupo amino en posición épsilon, aunque el grupo NH_2 alfa mantiene suficiente reactividad como para que las poliamidas obtenidas sean esencialmente arrégicos. Este resultado es concordante con los resultados de Bou (Bou, 1995) que publicó un estudio parecido, pero empleando compuestos modelo en lugar de polímeros.

Se puede decir por tanto que esta parcial regioselectividad vendrá causada por la presencia del grupo éster lateral, aunque el fenómeno no está determinado. Podría ser por efecto estérico, electrónico o incluso por el efecto de grupo vecino.

Estimación de la conformación preferente del ácido tartárico a partir de las constantes de acoplamiento, J, en las poliamidas ir-PLLT e ir-PLDT

Los metinos del ácido tartárico en las poliamidas direccionales no son magnéticamente equivalentes, y muestran una constante de acoplamiento, J , medible. Este valor se encuentra alrededor de 2.1 Hz para la *ir*-PLLT y de 1.4 Hz para la *ir*-PLDT, Tabla 5.18.

Según Bou, (Bou, 1995) la relación entre el ángulo diedro y la constante de acoplamiento, indican que el ácido tartárico se colocará fundamentalmente en conformación gauche, (fig. 5.34) (ángulo diedro de los protones de aproximadamente 60°), confirmando diversos estudios estructurales de poliamidas derivadas del ácido tartárico (Iribarren, 1996).

TABLA 5.18. Valores de acoplamiento (J) de *ir*-PLLT e *ir*-PLDT

	(CH-CH) δ (Hz)	
	J	J'
<i>ir</i> -PLLT	2.15	2.15
<i>ir</i> -PLDT	1.51	1.26

Por tanto la conformación más probable que podemos predecir es la de la figura 5.34.

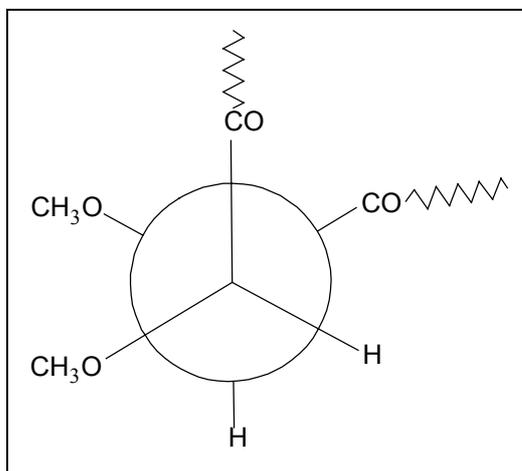


Fig. 5.34. Conformación gauche

5.3.3.5. Propiedades ópticas

5.3.3.5.1. Rotación óptica específica

Las medidas de las rotaciones ópticas específicas se realizaron en un polarímetro Perkin-Elmer 141, a una temperatura de 25°C y en disolución de cloroformo, en una microcelda de 1 mL, siendo el camino recorrido de 1 dm. La radiación monocromática es la correspondiente a la raya D del sodio (589 nm).

La medición de los valores hallados en los análisis de las actividades ópticas se encuentra representadas en la Tabla 5.19.

TABLA 5.19. Rotaciones ópticas específicas de las poliamidas

Poliamida	c(g/mL) Cl ₃ CH	[α] _D ^{25°}
<i>ar</i> -PLLT	2.94·10 ⁻³	+81.54
<i>sr</i> -PLLT	2.95·10 ⁻³	+70.33
<i>ir</i> -PLLT	2.90·10 ⁻³	+74.72
<i>ar</i> -PLDT	3.45·10 ⁻³	-75.65
<i>sr</i> -PLDT	3.55·10 ⁻³	-77.18
<i>ir</i> -PLDT	2.60·10 ⁻³	-87.45

Los valores hallados indican que es la unidad del tartárico, di-O-metil-L-tartrato o el enantiómero di-O-metil D-tartrato la que más influye en el poder rotatorio de las poliamidas. Puesto que la lisina es en todos los casos L, las poliamidas no son enantiómeros y tal como se aprecia en los resultados, los poderes rotatorios no son contrarios.

5.3.3.5.2. Dicroísmo circular

Para comprobar si hay algún tipo de conformación preferente de las poliamidas estudiadas se realizaron los ensayos de dicroísmo circular. Los registros se llevaron a cabo en la zona comprendida entre los 200-260 nm. El ensayo se realizó en un aparato Jasco 720 informatizado, del Servei d'Espectroscòpia de la Universitat de Barcelona. Los espectros obtenidos se representan en las figuras 5.32, 5.33 y 5.34. En dichas imágenes se encuentran cada poliamida con la realizada con el tartárico enantiómero.

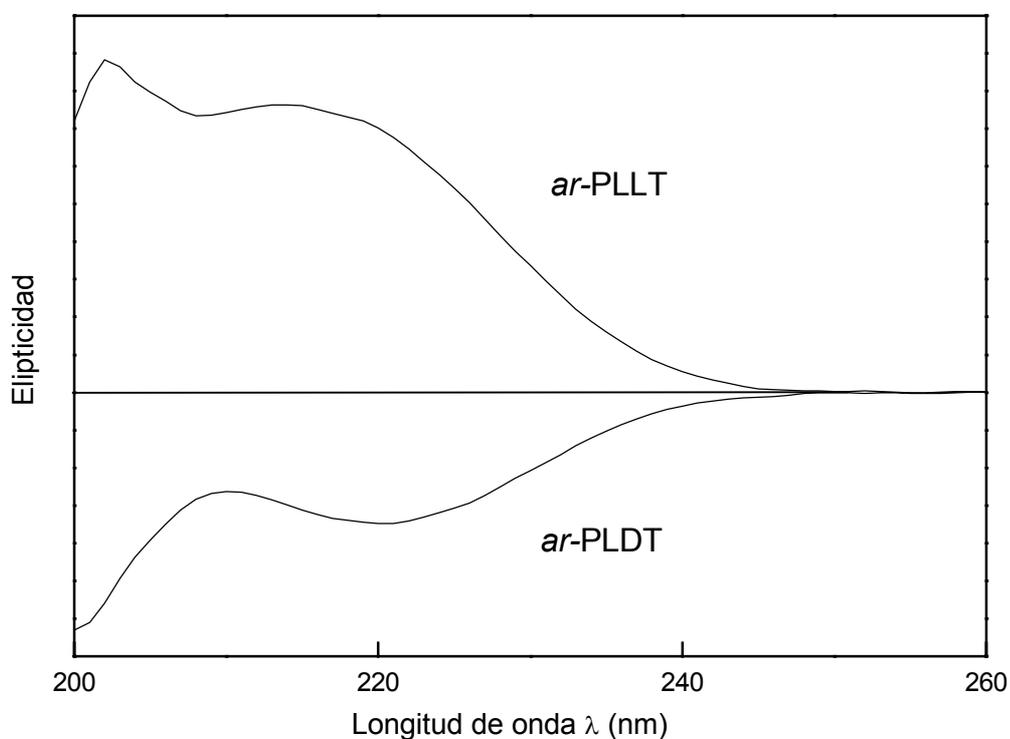


Figura 5.35. CD de las poliamidas *ar*-PLLT y *ar*-PLDT.

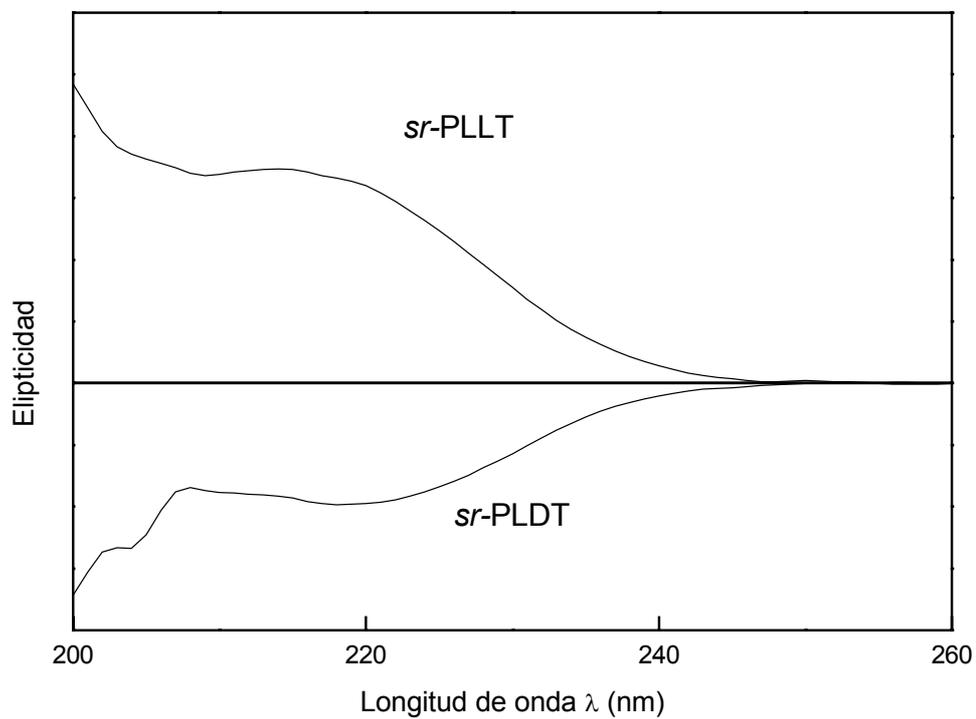


Figura 5.36. CD de las poliamidas sr-PLL y sr-PLDT.

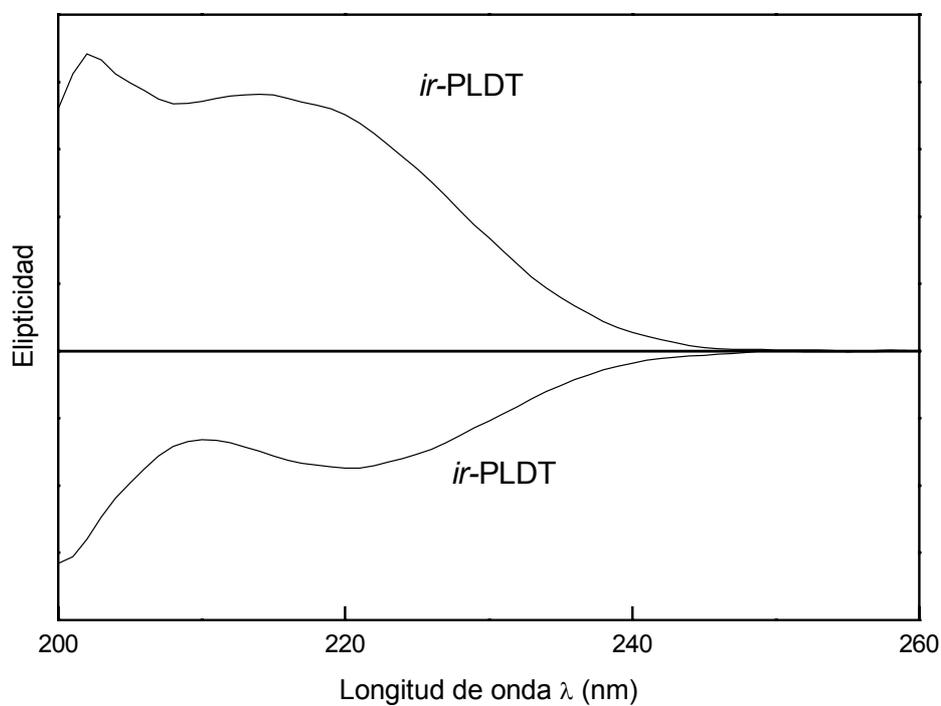


Figura 5.37. CD de las poliamidas ir-PLL e ir-PLDT.

La técnica de dicroísmo circular mide la absorbancia A de un compuesto quiral (elipticidad) a lo largo de un barrido de longitud de onda (nm). El disolvente elegido fue el trifluoretanol, por ser estas poliamidas solubles en dicho disolvente. La concentración fue de 2 mmoles de grupo cromóforo por mL. El experimento se realizó a temperatura ambiente y 12 horas después de la disolución.

De los espectros de dicroísmo circular se puede deducir que:

- a. Las elipticidades de los distintos polímeros realizados a partir del di-*O*-metil L-tartrato y del di-*O*-metil D-tartrato tienen signo distinto, lo que indica una influencia destacable de la parte diacídica en la conformación de los enlaces amida.
- b. La presencia de máximos y mínimos indica que existe alguna conformación preferencial en las poliamidas, aunque de naturaleza desconocida, (fig. 5.35, 5.36 y 5.37).

5.3.3.6. Solubilidad

Los resultados obtenidos en las pruebas de solubilidad se exponen en la Tabla 5.20. Estos ensayos pusieron de manifiesto que la poliamida *ar*-PLLT, es soluble en agua, mientras que las poliamidas *sr*-PLLT e *ir*-PLLT, no son solubles en agua.

Podría pensarse que la cristalinidad tiene un efecto importante en la solubilidad de estas poliamidas, pero como se verá más adelante no se observa diferencias importantes en este sentido. Tampoco se puede asociar a diferencias en el tamaño molecular.

Una explicación posible sería la existencia de algún efecto estructural que protegiera los grupos hidrófilos de las poliamidas regulares y limitara la accesibilidad del agua a éstos.

TABLA 5.20: Solubilidades de las poliamidas obtenidas

	<i>ar</i> -PLL T	<i>sr</i> -PLL T	<i>ir</i> -PLL T	<i>ar</i> -PLDT	<i>sr</i> -PLDT	<i>ir</i> -PLDT
Éter	-	-	-	-	-	-
Agua	++	-	-	++	-	-
Metanol	++	±	±	++	±	±
Etanol	±	±	±	±	±	±
Cloroformo	++	++	++	++	++	++
DMSO	++	+	++	++	+	++
Isobutanol	±	±	±	±	±	±
Hexano	-	-	-	-	-	-
Tolueno	-	-	-	-	-	-

5.3.3.7. Análisis térmico

5.3.3.7.1. Calorimetría diferencial de barrido

Las transiciones térmicas de las poliamidas sintetizadas se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En un ensayo preliminar se calentaron los polvos de la síntesis hasta 160°C.

Todas las poliamidas dieron un pico endotérmico aparente en torno a los 100°C.

Otros autores que han preparado poliamidas a partir de la L-lisina ya ponen de manifiesto estos fenómenos atribuyéndolas a transiciones vítreas seguidas de un proceso de relajación (Bou, 1995) o a puntos de fusión (Katsarava, 1991).

En las figuras 5.38, 5.39, 5.40 y 5.41 pueden apreciarse los picos endotérmicos citados anteriormente de la poliamida *sr*-PLL_T, *sr*-PLD_T, *ir*-PLL_T e *ir*-PLD_T.

En el barrido correspondiente al enfriamiento se intuye una exoterma, pero no puede asegurarse que sea una exoterma de cristalización.

El segundo calentamiento muestra claramente un cambio en la línea base cercana a la endoterma del primer calentamiento, por lo que parece que éste se trataría de una transición vítrea.

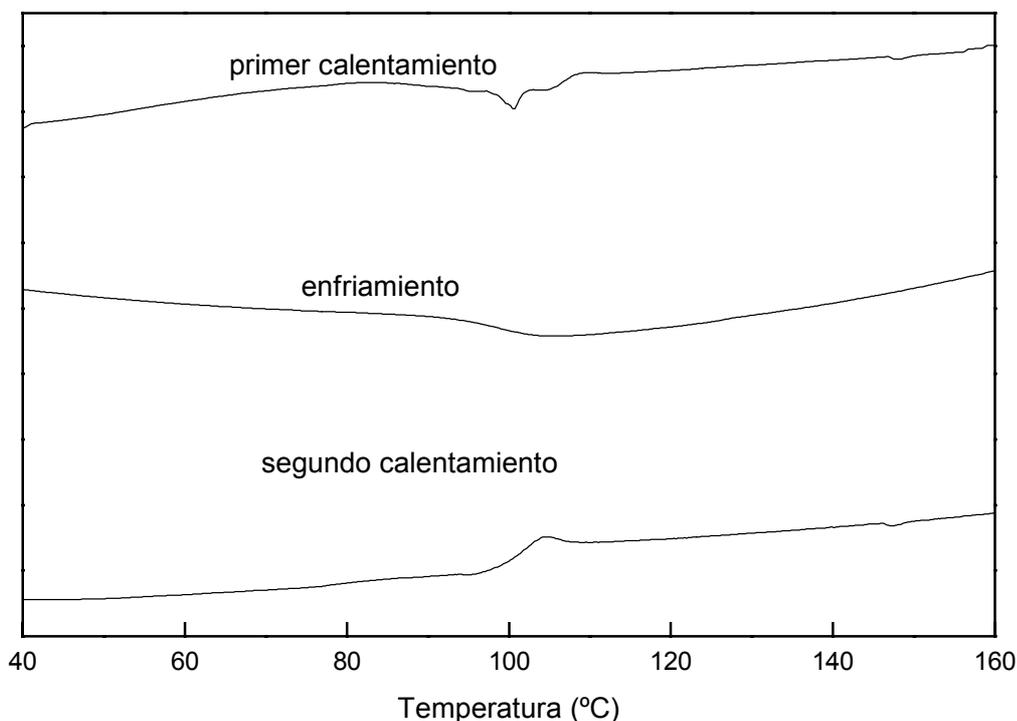


Figura 5.38. Termograma de la poliamida *sr*-PLL_T.

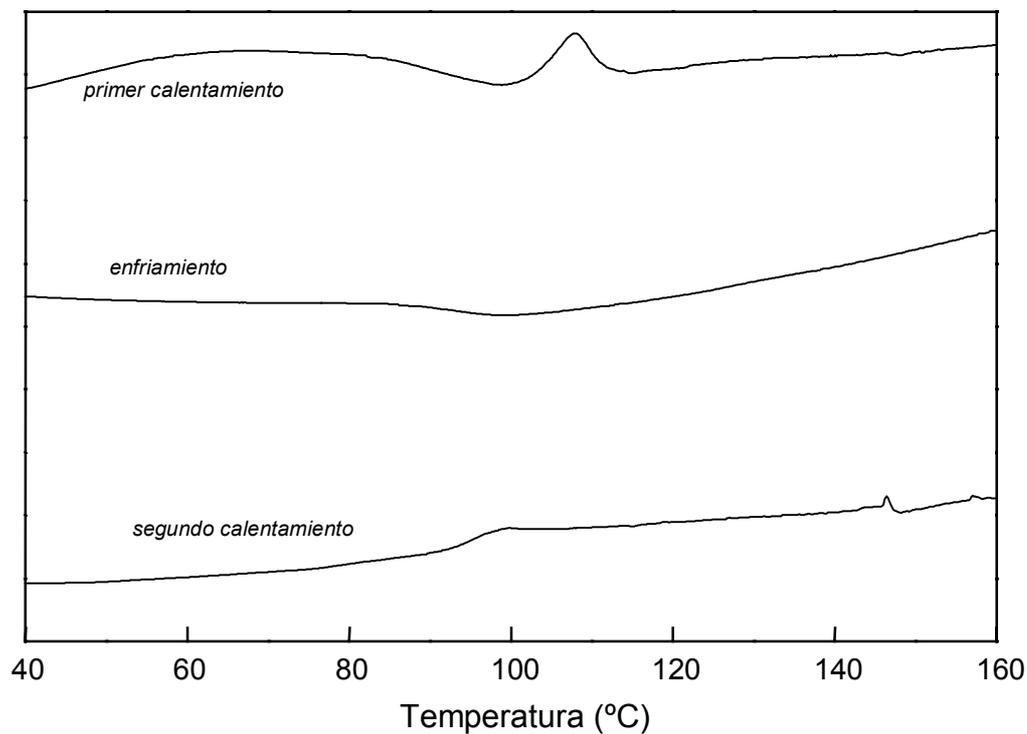


Figura 5.39. Termograma de la poliamida sr-PLDT.

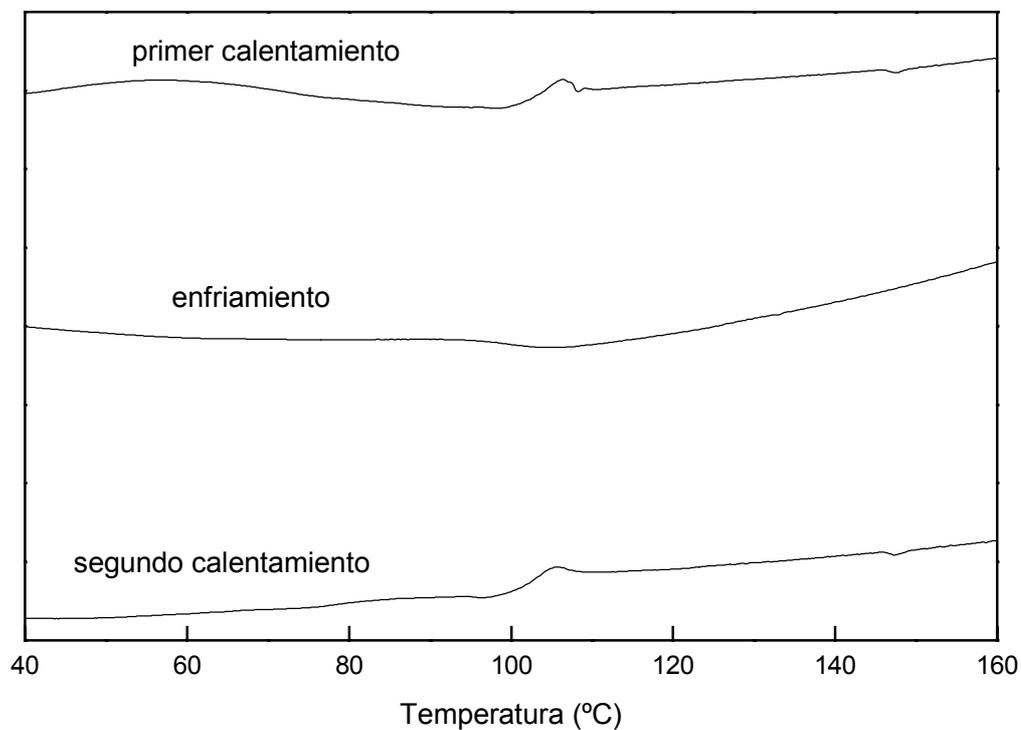


Figura 5.40. Termograma de la poliamida ir-PLTD.

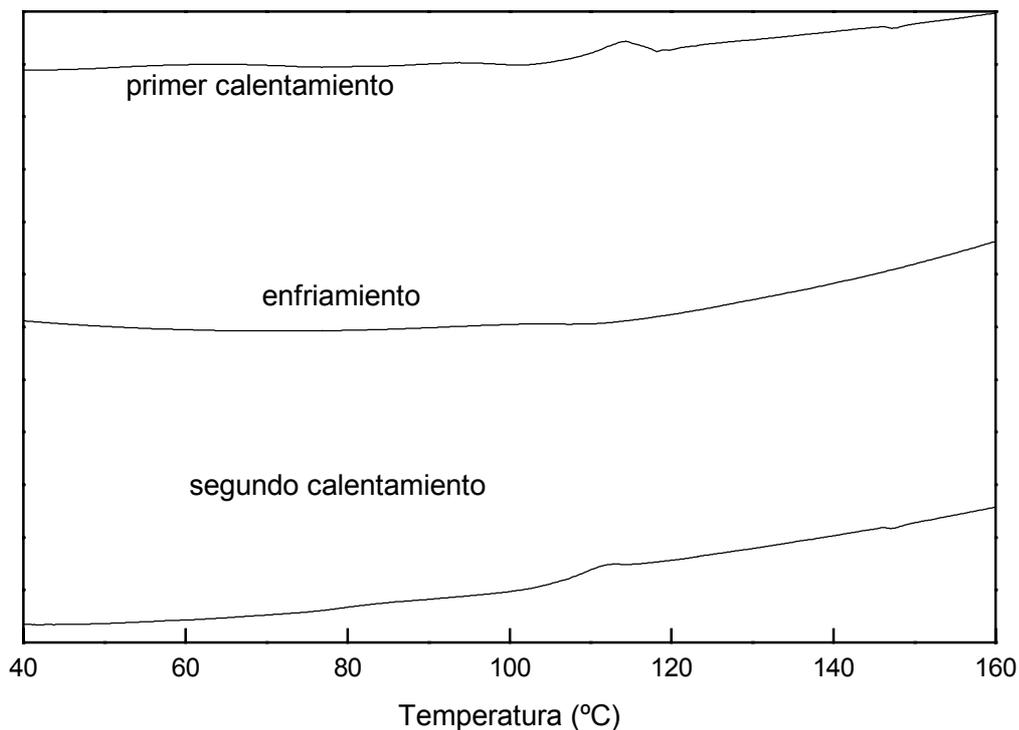


Figura 5.41. Termograma de la poliamida ir-PLDT.

En las poliamidas pueden existir otras transiciones térmicas asociadas a las estructuras paracrystalinas como son los cristales líquidos. Aunque no se ha publicado ningún caso de poliamidas derivadas de la L-lisina con estructuras mesofásicas no se puede descartar que la endoterma del primer calentamiento sea una transición de cristal líquido.

Para ello se realizó un estudio térmico adicional de estas poliamidas que incluye tratamiento de templado y experimentos de difracción de rayos X.

El ensayo consistió en un templado de la muestra durante un tiempo suficiente para favorecer el movimiento molecular y así facilitar el empaquetamiento de las cadenas.

En las figuras 5.42, 5.43, 5.44, 5.45, 5.46 y 5.47 se muestran los termogramas de cada poliamida templada a 90°C en el periodo de tiempo indicado.

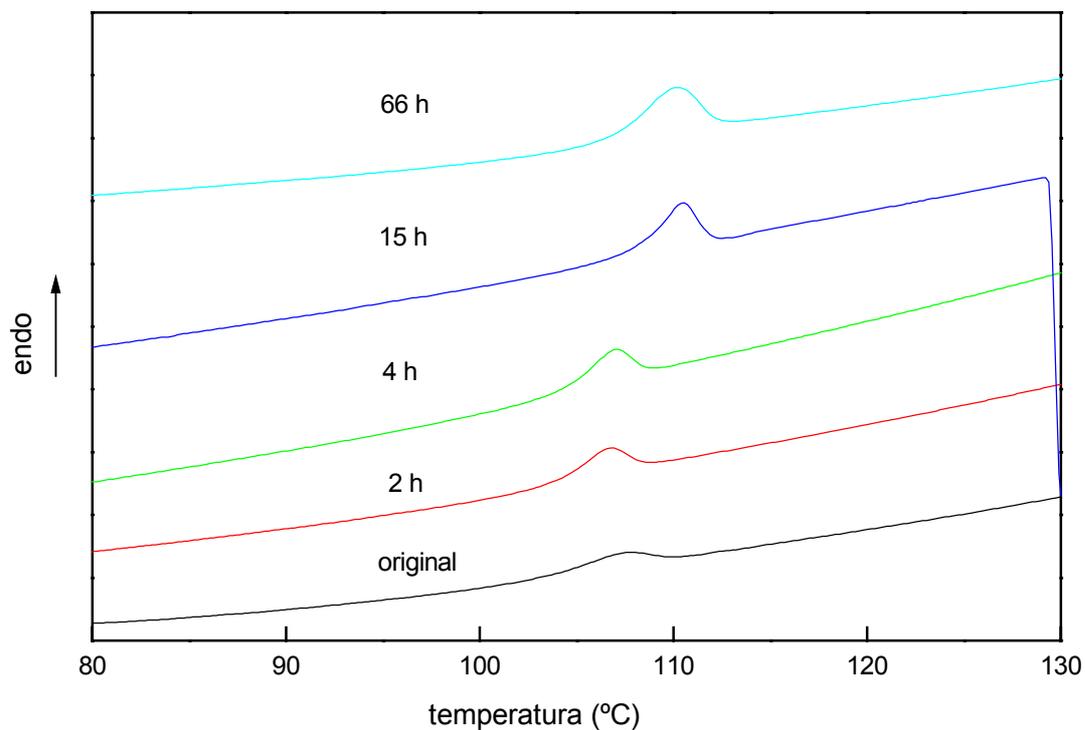


Figura 5.42. Termograma de la poliamida ar-PLLTA a distintos tiempos de templado.

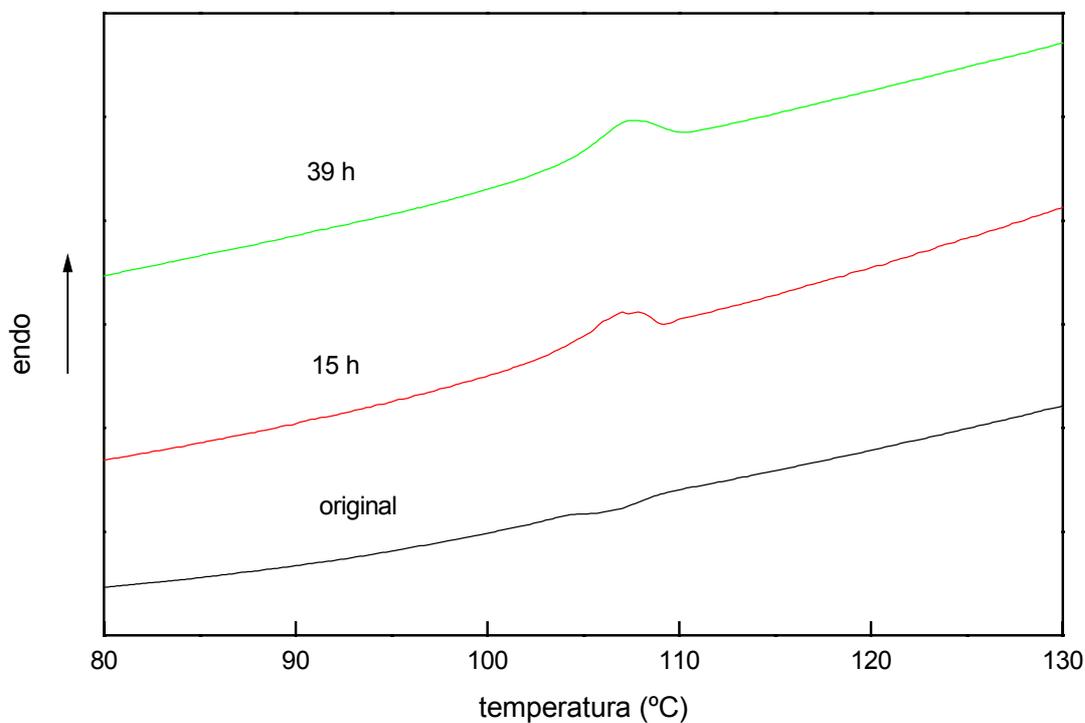


Figura 5.43. Termograma de la poliamida sr-PLLTA a distintos tiempos de templado.

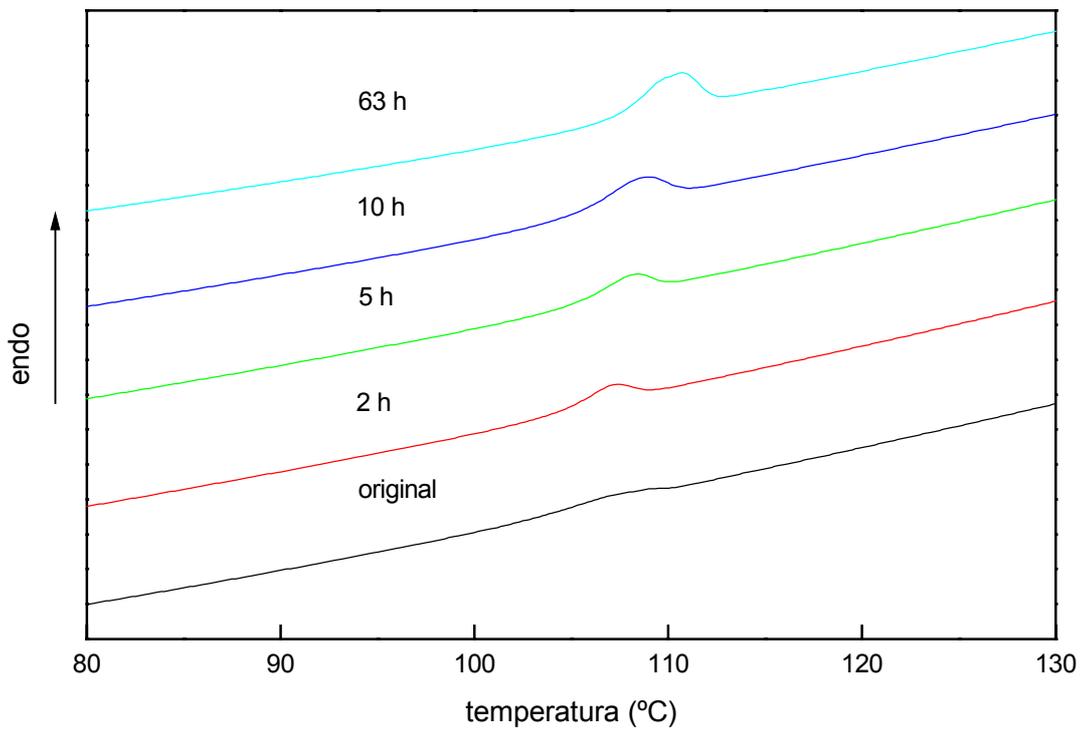


Figura 5.44. Termograma de la poliamida ir-PLL T a distintos tiempos de templado.

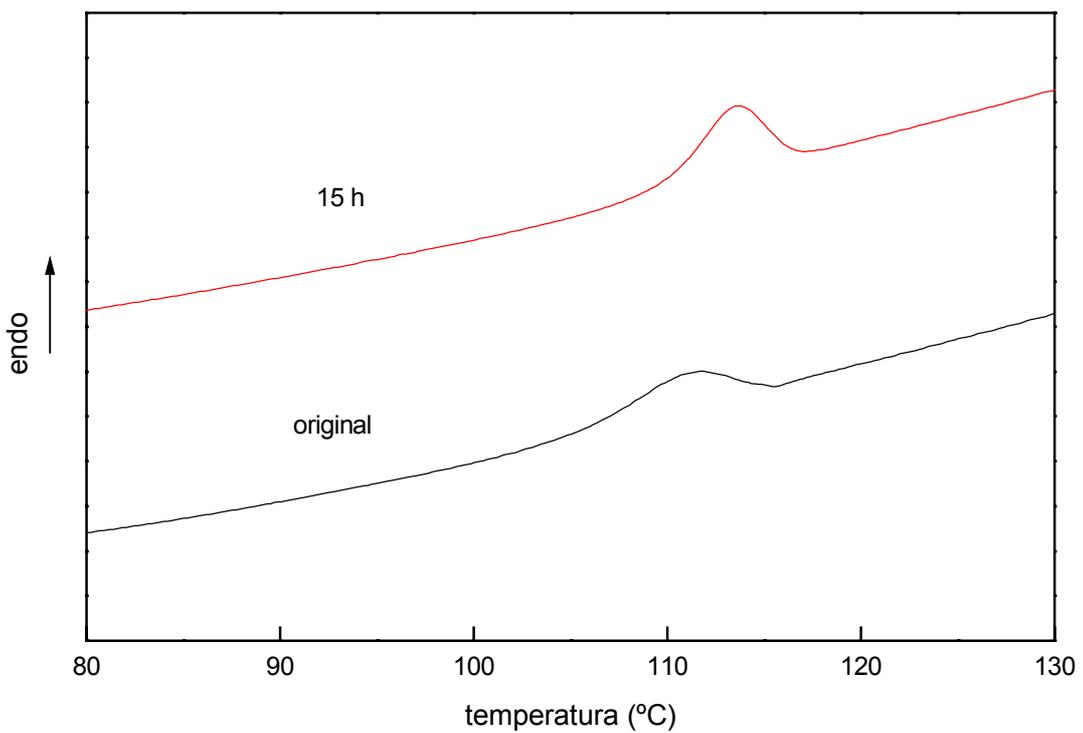


Figura 5.45. Termograma de la poliamida ar-PLDT a distintos tiempo de templado

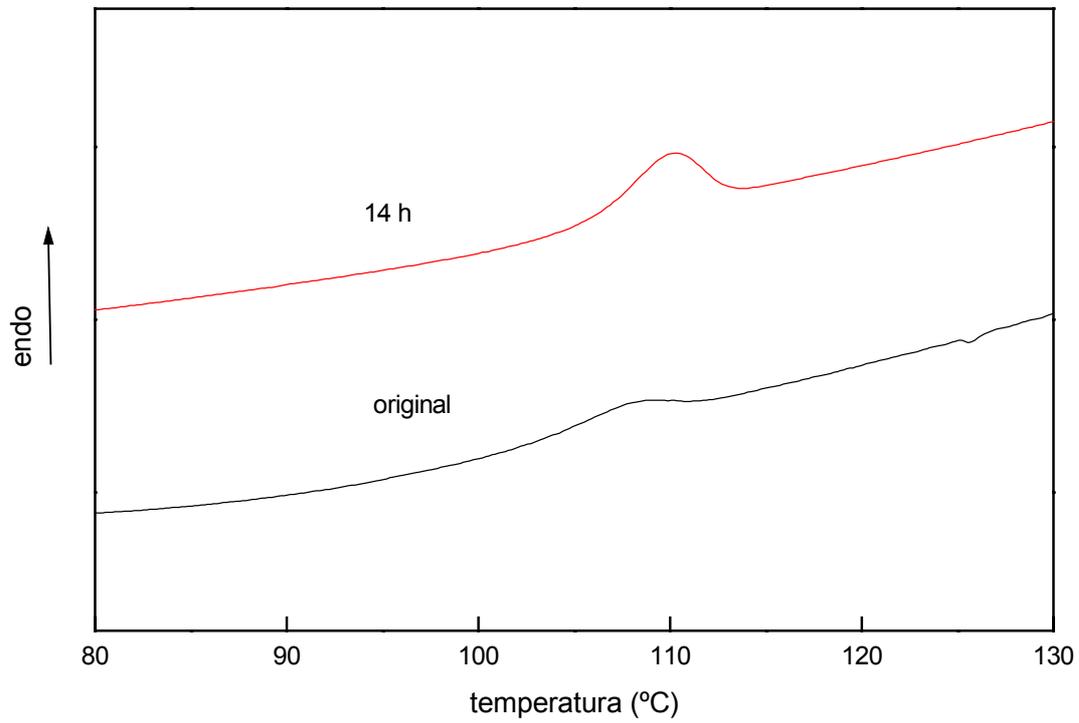


Figura 5.46. Termograma de la poliamida sr-PLDT a distintos tiempo de templado.

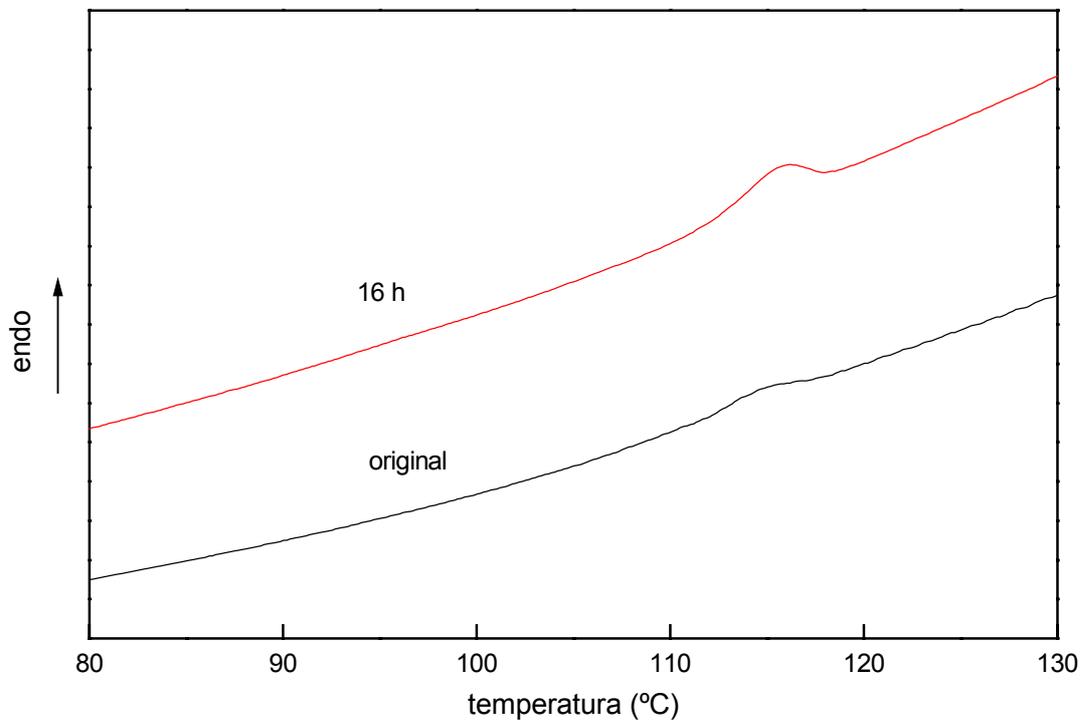


Figura 5.47. Termograma de la poliamida ir-PLDT a distintos tiempo de templado.

El máximo de cada endoterma se traslada hacia temperatura superior a medida que el tiempo de templado es mayor, llegando a valores que oscilan entre los 107 y 116°C (tabla 5.21).

TABLA 5.21. Valores de la transición en función del tiempo a un templado de 90°C

Tiempo(h)	<i>ir</i> -PLLT	<i>ir</i> -PLDT	<i>sr</i> -PLLT	<i>sr</i> -PLDT	<i>ar</i> -PLLT	<i>ar</i> -PLDT
0	107.2	114.7	nd	107.9	107.4	110.9
2	107.2	-	-	-	106.8	-
5	108.2	-	-	-	106.9 ⁴	-
10	-	-	-	110.0 ¹⁴	-	-
15	-	115.7 ¹⁶	106.9	-	110.4	113.5
63	110.5	-	107.3 ³⁹	-	110.2 ⁶⁶	-

4) Templado durante 4 horas, 14) Templado durante 14 horas, 16) Templado durante 16 horas, 39) Templado durante 39 horas, 66) Templado durante 66 horas, nd no detectado.

Igualmente que la entalpía de la transición aumenta obteniendo calores de alrededor de 6 J·g⁻¹ (tabla 5.22). Solo la poliamida *ar*-PLDT muestra un valor algo mayor.

TABLA 5.22. Valores de la entalpía en función del tiempo a un templado de 90°C

Tiempo (h)	Entalpía (J·g ⁻¹)					
	<i>ir</i> -PLLT	<i>ir</i> -PLDT	<i>sr</i> -PLLT	<i>sr</i> -PLDT	<i>ar</i> -PLLT	<i>ar</i> -PLDT
0	2.5	1.8	nd	3.4	2.4	5.6
2	4.5	-	-	-	3.7	-
5	5.0	-	-	-	4.2 ⁴	-
10	5.2	-	-	6.4 ¹⁴	-	-
15	-	5.0 ¹⁶	2.9	-	4.8	8.4
63	6.5	-	4.0 ³⁹	-	6.0 ⁶⁶	-

4) Templado durante 4 horas, 14) Templado durante 14 horas, 16)Templado durante 16 horas, 39) Templado durante 39 horas, 66) Templado durante 66 horas, nd no detectado.

Estos calores son muy pequeños para ser considerados como un cambio de fase sólido-líquido. Sin embargo, no puede asegurarse si se trata de un fenómeno de envejecimiento físico o de un cambio relacionado con cristales líquidos, más adelante mediante rayos x se intentará aclarar este fenómeno.

Tras los templados se enfrió rápidamente la muestra y luego se calentó con el objetivo de ver la transición vítrea.

En todos los casos, y coincidiendo con los ensayos preliminares, se explica el cambio de línea base ligeramente por encima de los 100°C (tabla 5.23).

Haciendo referencia a la influencia de la regicidad, las poliamidas isorrégicas poseen las temperaturas de transición vítrea superiores a las poliamidas sindiorrégicas, mientras que las poliamidas arrégicas se sitúan por debajo de las dos regulares, o aproximadamente del mismo orden.

Un hecho similar ocurre con la temperatura de la endoterma de los termogramas del templado pero la imposibilidad de conocer exactamente su naturaleza nos impide llegar a conclusiones definitivas.

TABLA 5.23. Valores de T_g (°C) de las poliamidas sintetizadas

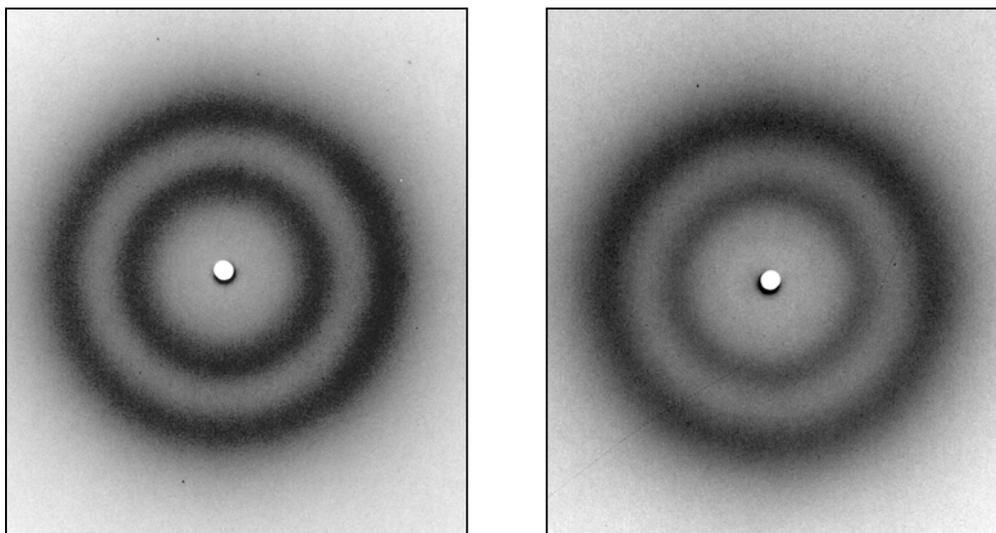
	<i>ir</i> -PLL T	<i>ir</i> -PLDT	<i>sr</i> -PLL T	<i>sr</i> -PLDT	<i>ar</i> -PLL T	<i>ar</i> -PLDT
T_g	105	111	104	103	105	101

5.3.3.7.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se realizó sobre las muestras templadas y que muestran una máxima entálpica.

En todos los casos se aprecian inicialmente dos anillos difusos, el primero entre 7.8 Å (poliamidas isorrégicas) y 7.1 Å (poliamidas sindiorrégicas) diferencia que entra dentro del error de medida de los diámetros de los anillos y el segundo más constante a 4.1-4.2 Å (Tabla 5.24).

Estos diagramas de rayos X pudieran interpretarse como debidos a la presencia de estructuras mesofásicas parcialmente ordenadas. Como ejemplo de estos diagramas se presentan en las figuras 5.48 y 5.49, dos fotografías de los diagramas obtenidos. Por ello consideraremos que las politartaramida derivadas de la L-lisina podrían presentar una cierta orientación cristalina que se refleja como un cristal líquido mesofásico.



Figuras 5.48 y 5.49. Diagramas de polvo templado a 90°C durante 63 horas de sr-PLLT y sr-PLDT.

TABLA 5.24. Principales espaciados (Å) de las muestras templadas a 90 °C

<i>ir-PLLT</i>	<i>sr-PLLT</i>	<i>ar-PLLT</i>	<i>ir-PLDT</i>	<i>sr-PLDT</i>	<i>ar-PLDT</i>
7.8 (m dif.)	7.1 m dif.)	7.5 (m dif.)	7.8 (m dif.)	7.1 (m dif.)	7.5 (m dif.)
4.1 (m dif.)	4.2 (m dif.)	4.2 (m dif.)	4.2 (m dif.)	4.2 (m dif.)	4.1 (m dif.)
m dif. Muy difusa					

5.3.3.7.3. Difracción de rayos X térmicos

Para tener una mayor información sobre la estructura de las poliamidas se realizó un ensayo de rayos X a distintas temperaturas. El ensayo se realizó con un difractómetro

Siemens D-500 de los Serveis Científic técnico de la Universitat de Barcelona, con radiación K_{α} -del Cu, la temperatura fue regulada por un sistema TTK (de -196 a 300°C), la detección de la radiación es por centelleo con un rango angular de 1.5 a 50°, 2θ . La muestra original fue la poliamida *ir*-PLLТ templada a 90°C durante 63 horas y dejada enfriar a 30°C registrándose el primer difractograma. A partir de aquí se calentó a 120°C se registró un segundo difractograma, se volvió a enfriar a temperatura ambiente y se hizo el último registro. Estos termogramas son prácticamente iguales entre sí, figura 5.50, observándose dos picos correspondientes a los anillos que se aprecian en los diagramas de Rayos X. Lo que se observa a bajos ángulos de difracción corresponde a un espaciado de 7.3 Å y el siguiente varia entre 4.1 y 4.4 Å, según la temperatura de la muestra. Este aumento puede atribuirse a una dilatación-térmica de la poliamida sin poder concluir definitivamente la existencia de fases paracristalinas.

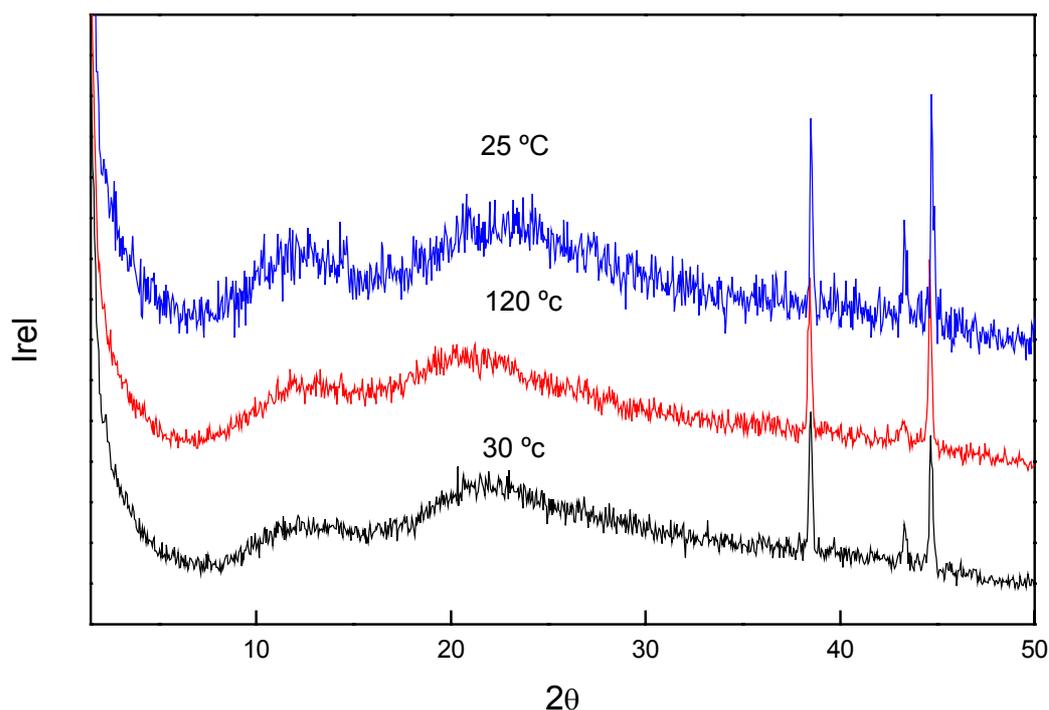


Figura 5.50. Perfiles de los termodifractogramas obtenidos para la poliamida *ir*-PLLТ.

5.3.3.7.4. Análisis termogravimétrico

La degradación térmica de las poliamidas permite determinar la variación de peso en función de la temperatura. El experimento se realiza en una franja de temperatura comprendida entre 100 y 550°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La derivada, (DTG), representando el gradiente de la variación del peso con la temperatura, y los cambios de peso vienen expresados como picos en las siguientes figuras 5.51, 5.52, 5.53 y 5.54.

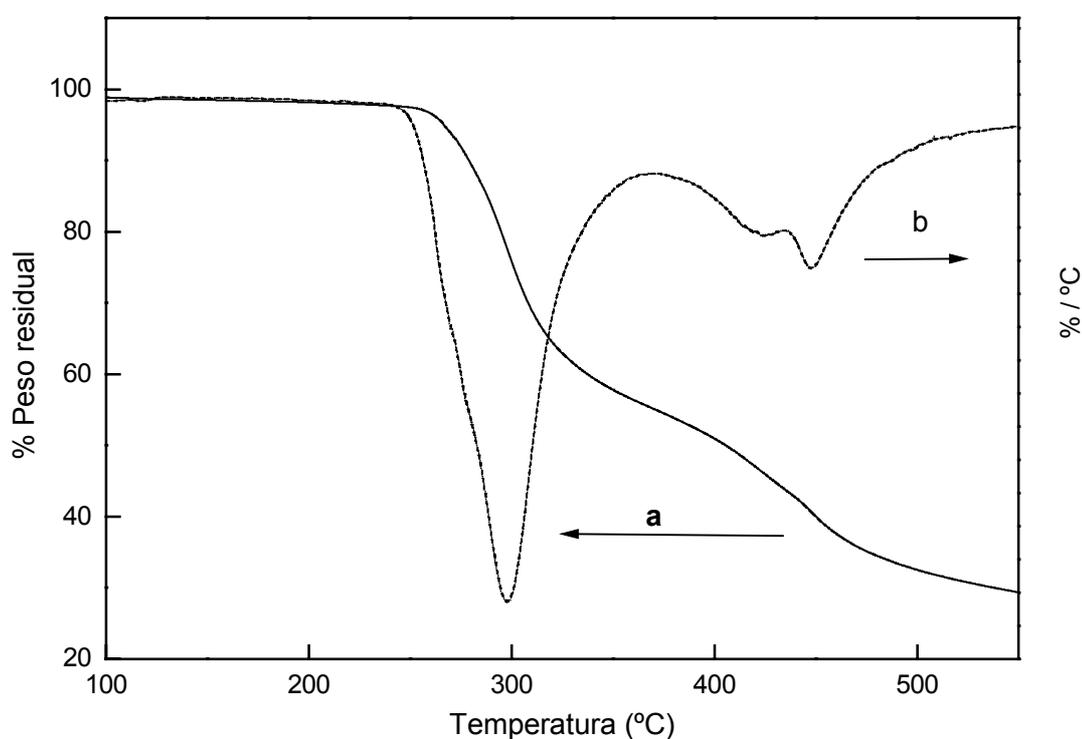


Figura 5.51. a) termogravimetría representativa de la pérdida de peso, en función de la temperatura.
b) curva de DTG de la poliamida sr-PLLT.

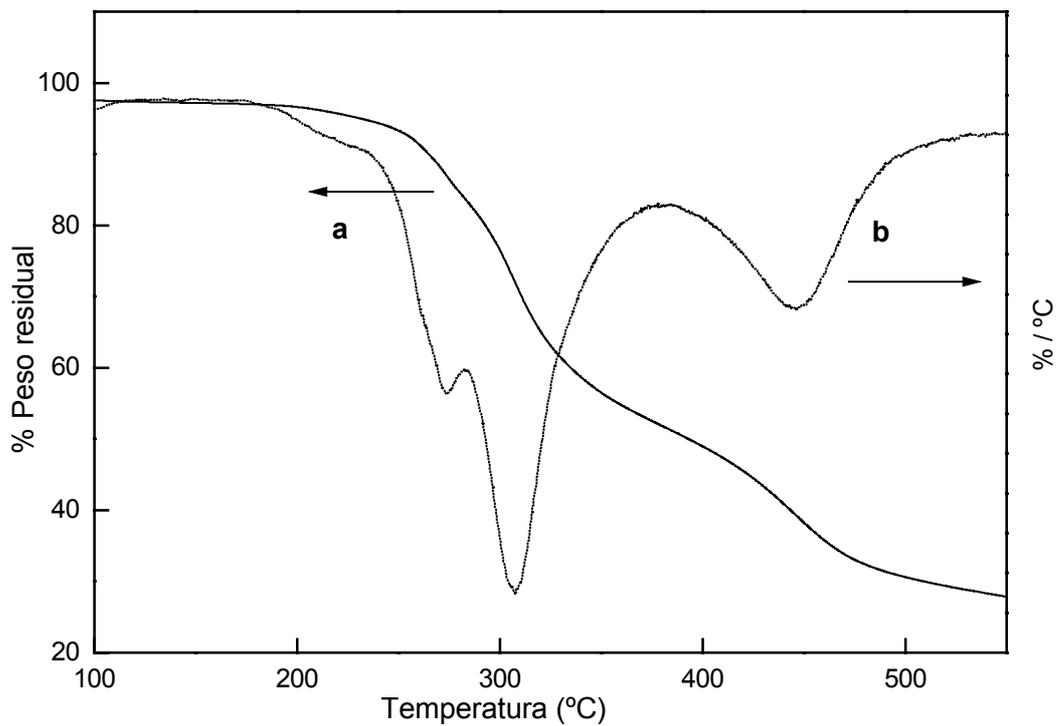


Figura 5.52. a) termogravimetría representativa de la pérdida de peso, en función de la temperatura.
b) curva de DTG de la poliamida sr-PLDT.

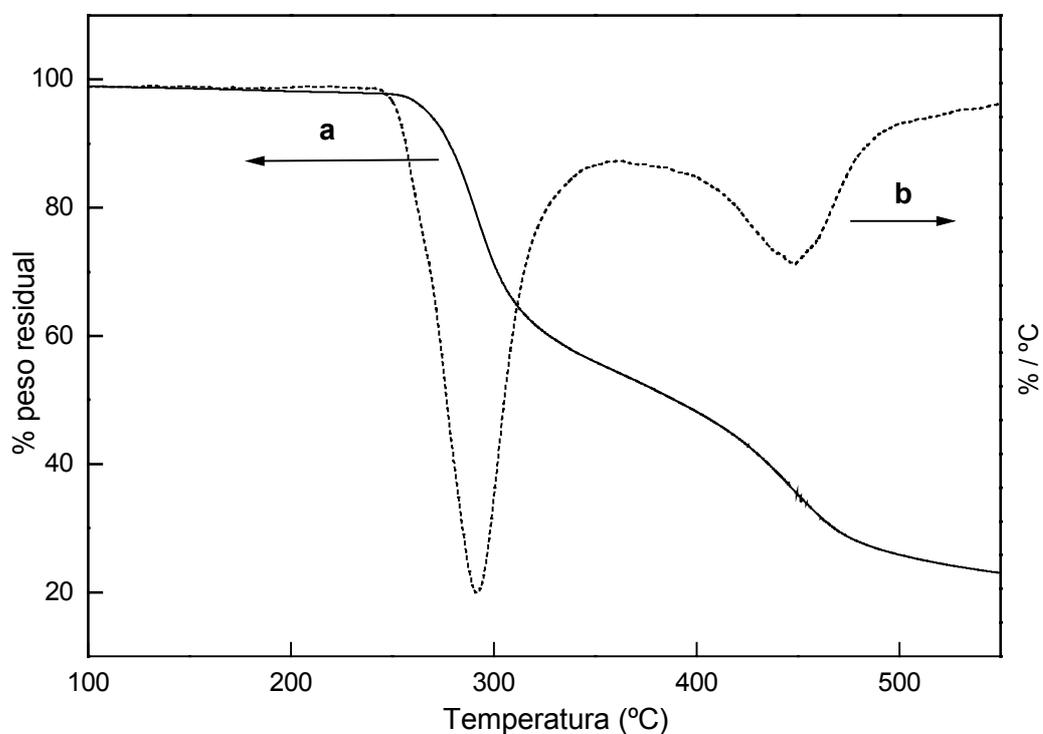


Figura 5.53. a) termogravimetría representativa de la pérdida de peso, en función de la temperatura.
b) curva de DTG de la poliamida ir-PLLT.

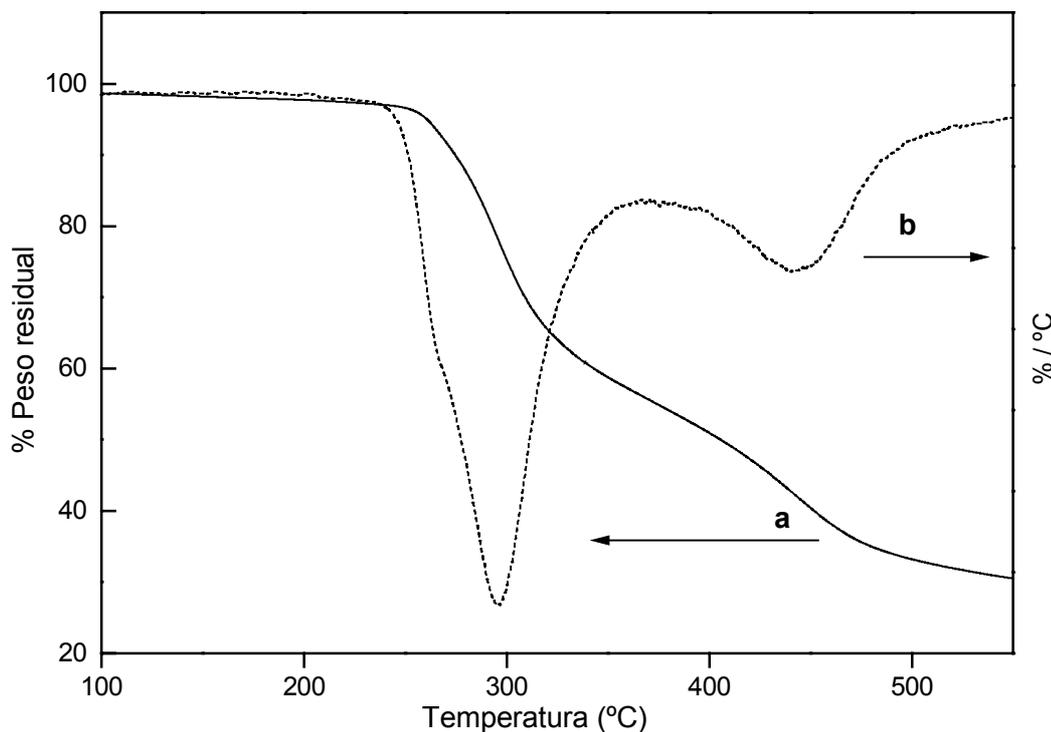


Figura 5.54. a) termogravimetría representativa de la pérdida de peso, en función de la temperatura.
b) curva de DTG de la poliamida ir-PLDT.

Los análisis se realizaron con muestras de polvo, pesando alrededor de 10.0 mg de poliamida, y en un rango de temperaturas entre 50-550°C a una velocidad de 10°C/min.

En las figuras 5.51, 5.52, 5.53 y 5.54, están representadas las curvas de tanto por ciento en peso residual en función de la temperatura, TGA, así como su derivada, que da idea del gradiente de variación de peso en función de la temperatura, en este caso los cambios vienen representados por picos. En la primera etapa la pérdida de peso es mucho mayor que en la segunda etapa.

En la Tabla 5.25, se representa el tanto por ciento en peso residual en función de la temperatura para las poliamidas *sr*-PLLT, *ir*-PLLT, *sr*-PLDT e *ir*-PLDT.

También viene representada la $T_{d,3}$, que es la temperatura de descomposición a partir de la cual, cambia la pendiente a la curva. Dicho valor oscila entre 212, y 260 °C.

La $T_{d,1/2}$, se define como la temperatura a la cual el tanto por ciento de peso residual alcanza el 50% estando comprendido dicho valor en nuestro caso entre 389 y 407 °C.

En los termogramas representados en las figuras 5.51, 5.52, 5.53 y 8.54, se pone de

manifiesto que el proceso de descomposición, para las poliamidas estudiadas, tiene lugar en dos etapas y el peso residual final, para todas ellas, oscila entre el 70 y 80 %.

TABLA 5.25. Termogravimetrías de las poliamidas

	Temperatura °C		% Peso residual	
	$T_{(d,3)}$	$T_{(d, 1/2)}$	$P_{(d,3)}$	$P_{(d,final)}$
sr-PLLT	259.0	406.0	3.0	72.0
Ir-PLLT	257.5	389.0	3.0	77.0
sr-PLDT	251.0	397.0	3.0	72.0
ir-PLDT	243.7	407.0	3.0	70.0

En la Tabla 5.26 se expone el valor de la temperatura en cada pico, así como el tanto por ciento de peso residual experimentado en cada caso.

Estos valores pueden relacionarse con la estructura que presentan las poliamidas, en una primera etapa se produce la degradación de la unidad del tartárico, o de la L-lisina y en la segunda etapa el resto de la poliamida.

TABLA 5.26. Termogravimetrías de las poliamidas

	Picos	Temperatura (°C)		Peso residual(%)	
		T_1	T_2	P_1	P_2
sr-PLLT	2	298	448	23	59
ir-PLLT	2	293	448	23	64
sr-PLDT	2	306	446	260	60
ir-PLDT	2	296	442	42	57

5.4. Conclusiones parciales

1. Se han sintetizado poliamidas derivadas de la L-lisina y del ácido tartárico, *ar*-PLLT, *sr*-PLLT, *ir*-PLLT, *ar*-PLDT, *sr*-PLDPT e *ir*-PLDT.
2. Los pesos moleculares son suficientemente grandes y las polidispersidades encontradas por cromatografía de permeabilidad en gel, oscilan alrededor de dos, valor teórico para este tipo de poliamidas,
3. Los valores encontrados por espectrometría de infrarrojo indican que los grupos funcionales más significativos dan idénticos picos en todas ellas, ya sea una poliamida regular o no regular.
4. Por resonancia magnética nuclear puede evaluarse la composición régica de las poliamidas obtenidas sin ninguna precaución sintética (*ar*-PLLT y *ar*-PLDT). Así la poliamida *ar*-PLLT esta compuesta en un 62% por unidades sindiorrégicas y un 38% de unidades isorrégicas, indicando que el grupo amino en epsilon de la L-lisina es más reactivo que el grupo alfa.
5. Midiendo las constantes de acoplamiento de los espectros de ^1H -RMN de las poliamidas *ir*-PLLT e *ir*-PLDT pueden confirmarse los resultados anteriores sobre la composición más probable del ácido tartárico que es la gauche.
6. Todas ellas son muy higroscópicas, aun siendo insolubles en agua. A excepción de las *ar*-PLLT y *ar*-PLDT que son las poliamidas no regulares.
7. Las poliamidas obtenidas son ópticamente activas y muestran poder rotatorios y elipticidades de signo contrario dependiendo de la quiralidad del ácido tartárico de partida.
8. Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido permiten detectar la transición vítrea de estas poliamidas, que se sitúa alrededor de los 100°C. Parece existir una tendencia en que las poliamidas isorrégicas reblandecen a una temperatura superior a los sindiorrégicos.

9. Se observan en los termogramas una endoterma que aumenta de valor entálpico con el tiempo de templado. Este dato, junto con las particularidades de los diagramas de Rayos X, parece sugerir una fase de cristal líquido en estas poliamidas. En ningún caso se han obtenido fases cristalinas.

10. El análisis termogravimétrico indica que el proceso de descomposición tiene lugar en dos etapas para todas ellas. En una primera etapa se produce la descomposición del ácido tartárico y en la segunda etapa tiene lugar la descomposición del resto de la poliamida.