

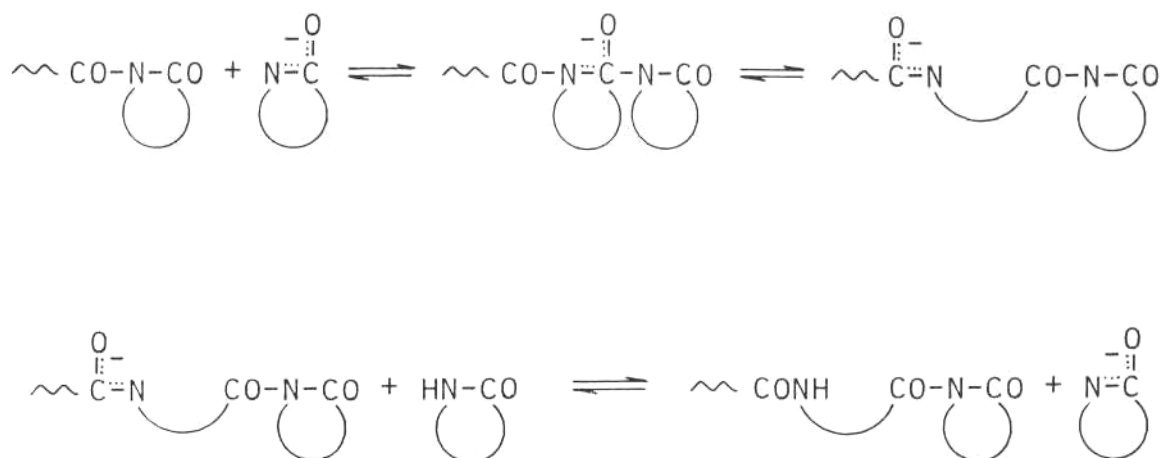
**IV. EFECTO DEL SOLVENTE EN LA POLIMERIZACIÓN
ANIÓNICA DE 4-(S)-ISOBUTOXICARBONIL-2-
AZETIDINONA:
POLI(α -ISOBUTIL- β -L-ASPARTATO)**

4.1. Introducción y antecedentes

4.1.1. Polimerización aniónica de β -lactamas

La polimerización de lactamas por apertura del anillo constituye un importante método de síntesis de poliamidas. El proceso consiste en una reacción de transamidación en la que los grupos amida cíclicos se convierten en lineales. Las lactamas constituyen un grupo versátil de monómeros que pueden polimerizarse mediante diferentes tipos de reacción incluyendo polimerizaciones amónicas, catiónicas e hidrolíticas. Por otro lado, incluso a temperatura elevada, las lactamas pueden convertirse en sus polímeros sin añadir iniciador, es decir, por polimerización térmica.

La polimerización amónica está fuertemente favorecida por el uso de catalizadores alcalinos que aceleran la reacción y el polímero se obtiene con un elevado grado de polimerización. Las moléculas de polímero se forman rápidamente incluso a temperatura ambiente, consumiéndose completamente la lactama. El uso de solvente facilita la disipación del calor de reacción. El curso de la polimerización amónica puede representarse tal como se muestra en el Esquema 4.1. El mecanismo de polimerización consiste en una poliadición aniónica que se caracteriza por la presencia constante del anión lactamato, el cual puede introducirse directamente como un lactamato de un metal alcalino o formarse a partir de β -lactamas al principio de la reacción. La β -lactama reacciona con el anión produciéndose la apertura del anillo. Esta reacción de iniciación constituye una etapa relativamente lenta. El intermediario amónico formado en la reacción de iniciación, es protonado por la lactama en el segundo paso, etapa rápida del proceso. Este paso produce la lactama dimérica, con regeneración del anión lactamato. El mismo proceso se repite con la lactama dimérica y así sucesivamente, de esta forma va generándose la cadena polimérica. En definitiva, existen dos pasos involucrados en la incorporación de una unidad de lactama a la cadena de polímero en crecimiento. En primer lugar, se produce el ataque al anillo de lactama por parte del anión lactama, con la consiguiente apertura del anillo. Seguidamente, tiene lugar la transferencia de carga desde la cadena a la lactama monómero, produciéndose la regeneración del anión lactamato.



Esquema 4.1. Propagación e iniciación de la polimerización aniónica de lactamas (Sebenda, 1991).

Como es de suponer, la velocidad de crecimiento de la cadena polimérica depende del número y naturaleza de los sustituyentes en los átomos de carbono α y β del anillo de lactama, sin embargo, en general, las lactamas de cuatro miembros, tales como las involucradas en el presente trabajo, tienen gran tendencia a la apertura por poliadiación aniónica, formándose polímeros de elevado peso molecular.

Existen diferentes factores tales como la naturaleza y concentración del monómero, la temperatura, el solvente, el catalizador o el iniciador de cadena, que influyen en la polimerización de las β -lactamas. A continuación se analizan estos aspectos.

Influencia de la naturaleza y concentración de los monómeros

En general, la polimerización está más dificultada cuando aumenta el grado de sustitución del anillo. En el caso de la 2-azetidiona no sustituida la polimerización se produce fácilmente debido a que la tensión del anillo es grande, aunque a medida que aumenta el grado de sustitución la tendencia a polimerizar disminuye.

Referente a la concentración, cuando esta es muy baja, la proporción de impurezas presentes en el medio aumenta en relación a los centros activos, destruyéndose una cantidad superior de estos, y limitando severamente el crecimiento de la cadena. Por otro lado una concentración muy elevada, aumenta el rendimiento pero disminuye el peso molecular. En este caso se dificulta el mantenimiento de la temperatura a causa de un aumento considerable del calor de reacción y además la viscosidad del medio puede impedir que la cadena continúe creciendo.

Efecto de la temperatura

El rendimiento de la polimerización aumenta con la temperatura, simultáneamente el peso molecular del polímero disminuye debido a que las reacciones secundarias cobran mayor importancia. La polimerización aniónica de las lactamas es un proceso exotérmico, por ello, es beneficioso trabajar a temperaturas bajas y realizar la polimerización en solución, para disipar el calor de reacción. De esta forma es como se pueden obtener pesos moleculares elevados.

Influencia del solvente

El solvente juega un papel importante en la obtención de polímeros de peso molecular elevado. Deben considerarse las interacciones solvente-monómero y solvente-polímero que dependen estrechamente de la constante dieléctrica del solvente utilizado. En primera instancia, cualquier solvente que no presente hidrógenos lábiles puede ser un solvente potencial en la polimerización aniónica de las β -lactamas. En solventes en los cuales el polímero no precipita pero si forma un gel más o menos hinchado, como es el caso del dimetilsulfóxido (DMSO), la polimerización puede continuar hasta la obtención cuantitativa del polímero. Se comprueba experimentalmente que la polimerización aniónica de β -lactamas transcurre con mayor rapidez en solventes polares como DMSO que en solventes poco polares como CHCl_3 o CH_2Cl_2 (DCM). El estudio teórico realizado por León *et al.* (1996) demuestra que efectivamente la polaridad del solvente incrementa el carácter electrostático de las β -lactamas y en consecuencia la correspondiente reactividad. Por otra parte, el ataque nucleofílico al grupo carbonilo está favorecido cuando se utiliza un solvente polar.

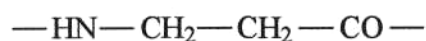
Catalizadores e iniciadores de cadena

En la etapa de propagación de la polimerización aniónica, intervienen dos tipos de especies, el lactamato, monómero activado amónicamente, y la lactama *N*-acetilada, especie necesaria para el crecimiento de la cadena. Ambos pueden añadirse al principio de la reacción como catalizador e iniciador de cadena respectivamente. Los catalizadores son productos de fuerte carácter básico como sales alcalinas y alcalinotérreas de lactamas, como la pirrolidona sódica o potásica (Graf *et al.*, 1962), alcoholatos como *terc*-butóxido potásico (Rodríguez-Galán *et al.*, 1986) o sales cuaternarias de amonio (Lenz *et al.*, 1980; Sekiguchi y Coutin, 1973). Los iniciadores desencadenan la reacción antes de que el anión lactamato reaccione con el monómero. Cuando la polimerización aniónica se realiza sin adicionar externamente un iniciador de cadena se habla de polimerización no-asistida. En la polimerización aniónica de lactamas los iniciadores tiene generalmente la función imida del tipo *N*-acillactama. Diversos investigadores han utilizado como iniciadores de cadena lactamas *N*-aciladas y benzoiladas (Sekiguchi, 1960; Sekiguchi y Coutin, 1973; Eisenbach y Lenz, 1976; Rodríguez-Galán *et al.*, 1986).

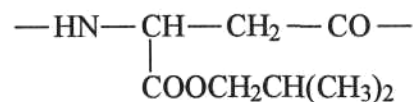
4.1.2. Síntesis de poli(α -isobutil- β -L-aspartato)

En este capítulo se ha intentado establecer las condiciones óptimas de la polimerización aniónica de la lactama 4-(*S*)-isobutoxicarbonil-2-azetidiona, entendiéndose por condiciones óptimas aquellas que permiten obtener el polímero estereoregular con los rendimientos más altos posibles. Las condiciones de polimerización aquí establecidas se han aplicado a la obtención de nuevos poli(α -alquil-6-L-aspartato)s, tal como se detalla en el capítulo VI.

La polimerización aniónica de la 6-lactama de isobutilo produce el poli(α -isobutil- β -L-aspartato) (PAIBLA), polímero sobre el cual se han realizado numerosos estudios y del cual existe extensa información disponible (Muñoz-Guerra, 1991). El PAIBLA es una poliamida que ha sido estudiada ampliamente en nuestro laboratorio. Se trata de un derivado del nylon-3 con un grupo isobutoxicarbonilo estereoregularmente enlazado al átomo de carbono 6 de cada unidad monomérica.



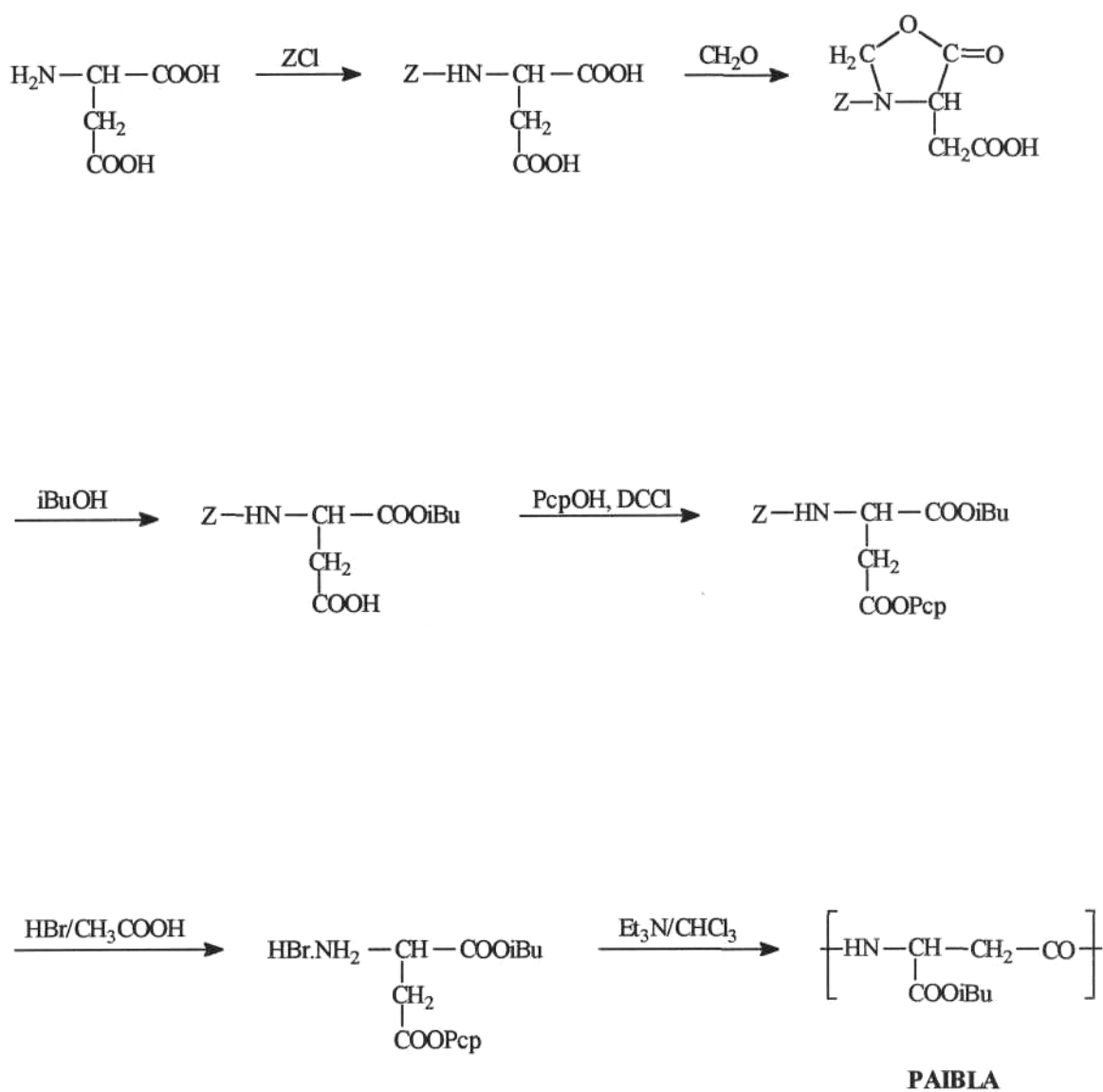
Nylon 3



PAIBLA

El interés de este derivado del nylon 3 radica en la capacidad que tiene de adoptar conformaciones similares a la hélice- α característica de polipéptidos (Fernández-Santín *et al.*, 1984). Además, el PAIBLA es capaz de formar fases cristal-líquido en solución (Montserrat *et al.*, 1988), presenta piezoelectricidad (Prieto *et al.*, 1989) y puede adoptar en estado sólido dos formas cristalinas interconvertibles, hexagonal y tetragonal (Muñoz-Guerra *et al.*, 1989).

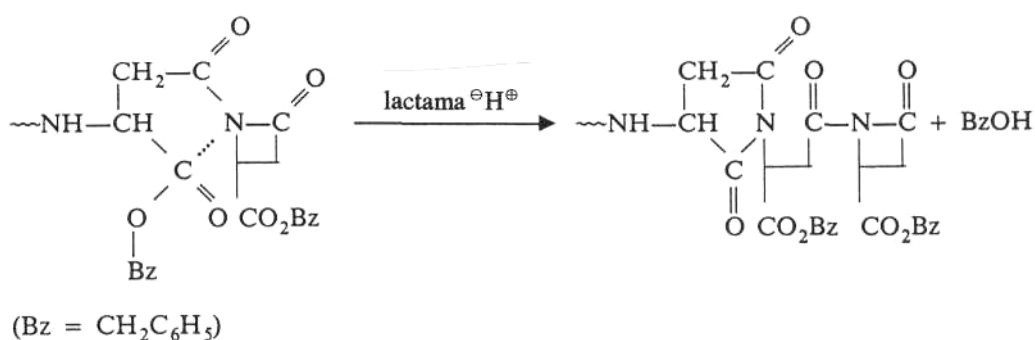
El PAIBLA se puede sintetizar a partir del ácido L-aspártico por el método de la policondensación de los esteres activos (Yuki *et al.*, 1978). Las condiciones de polimerización deben controlarse cuidadosamente en cada paso con el fin de retener la configuración del carbono α . Este polímero se ha preparado también en nuestro laboratorio según el método descrito por Yuki *et al.* (1978) con ligeras modificaciones que incluyen el uso de pentaclorofenol como grupo activante para prevenir la formación de anillos imida y la sustitución del butóxido de sodio por alcohol isobutílico en la esterificación, con el fin de minimizar la racemización. La reacción de policondensación se realiza con el monómero suspendido en cloroformo de forma que el polímero resultante va pasando a la solución. Las reacciones involucradas en esta síntesis se ilustran en el **Esquema 4.2**, donde se ha utilizado la siguiente nomenclatura: Z=benzoxicarbonil, DCCI=diciclohexilcarbodiimida y Pcp=pentaclorofenil. A pesar de que el rendimiento de la policondensación es de alrededor del 60%, si se considera el rendimiento global de todo el proceso este no excede el 10%. Por otro lado, mediante esta vía de síntesis los polímeros se obtienen con pesos moleculares moderados.



Esquema 4.2. Síntesis de poli(α -isobutil- β -L-aspartato) por policondensación de ésteres activos.

El PAIBLA ha sido obtenido también por polimerización por apertura del anillo de la 4-(*S*)-isobutoxicarbonil-2-azetidionona en diclorometano (DCM) utilizando *tert*-butóxido potásico y 1-pivaloil-4,4-dimetil-2-azetidionona como catalizador e iniciador de cadena respectivamente (Vives *et al.*, 1989). En estas condiciones se obtienen polímeros altamente estereoregulares y con pesos moleculares elevados, sin embargo los rendimientos no superan el 25%, según los datos publicados.

Como es sabido, la polimerización aniónica por apertura de lactama conduce a la formación de polímeros con un alto grado de polimerización. En este mecanismo de polimerización la apertura del anillo se ve favorecida por la presencia de grupos electroatrayentes (Sekiguchi, 1984). Las β -lactamas que contienen estos grupos son particularmente reactivas frente a la polimerización, como es el caso de la 4-(*S*)-benciloxycarbonil-2-azetidionona, la cual polimeriza con relativa facilidad bajo diversas condiciones (Rodríguez-Galán *et al.*, 1986). Sin embargo, la formación de unidades imida, la posibilidad de racemización y el tamaño del polímero resultante dependen en gran medida de la naturaleza del medio de reacción. De forma que, según las condiciones utilizadas y tal como se muestra en el Esquema 4.3, puede producirse el ataque por parte del grupo lateral éster sobre el grupo amida vecino durante el crecimiento de la cadena, así como la ionización del carbono α en la cadena, produciéndose reacciones secundarias que conducen a imidación y racemización.



Esquema 4.3. Reacción de imidación en el poli(α -bencil- β -L-aspartato).

La localización del grupo éster con relación al grupo amida permite la formación del anillo de cinco miembros de aspartimida en la cadena. Por otro lado, estas reacciones secundarias van siempre acompañadas de una disminución en el rendimiento del polímero formado, debido a que la presencia en el medio de reacción de alcohol bencílico generado durante la imidación, disminuye la concentración del anión lactama indispensable en la polimerización. Ello explicaría la baja conversión cuando se obtienen polímeros con abundancia de unidades aspartimida. Así, se consideró en primera instancia, que la polaridad del solvente utilizado en la polimerización era el factor que determinaba la extensión de estas reacciones secundarias indeseadas. Además, polimerizando la 4-(*S*)-beciloxicarbonil-2-azetidinona en solventes no polares como DCM o CHCl_3 , se obtenía poli(α -bencil- β -L-aspartato) libre de imida, mientras que en DMSO o HMPT (hexametilfosforamida) se obtenían los polímeros casi exclusivamente consistentes en unidades de poliaspartimida (Rodríguez-Galán *et al.*, 1986).

En la **Tabla 4.1** se recogen algunos datos sobre las condiciones de polimerización y las características de los PAIBLAs obtenidos hasta la fecha por ambos métodos, policondensación y polimerización amónica por apertura de lactama.

Tabla 4.1. Condiciones de polimerización y características de los PAIBLAs.

Método	Solvente	Iniciador	Rend.(%) P/G ^{c)}	$[\eta]$ ^{d)} dL·g ⁻¹	$M_v \cdot 10_{,5}$ ^{e)}	Racem. (%) ^{f)}
Ésteres activos ^{a)}	CHCl_3	-	58/10	0,57	0,9	≤ 5
Apertura anillo ^{b)}	DCM	<i>terc</i> -BuOk	25/8	3,0	6	5-10

a) Fernández-Santín *et al.* (1987). b) Vives *et al.* (1989). c) P=etapa de polimerización, G=global de todo el proceso. d) Viscosidad intrínseca medida en ácido dicloroacético a 25°C. e) Peso molecular viscosimétrico promedio estimado de acuerdo con la ecuación descrita para el poli(γ -bencil-L-glutamato) (Doty *et al.*, 1956). f) Determinado por rotación óptica de muestras hidrolizadas.

Por todo lo expuesto, la puesta a punto de un método que permita obtener PAIBLA y otros poli(α -alquil- β -L-aspartato)s estéreo regulares, con mejor rendimiento y elevado peso molecular, es de indudable interés.

4.2. Experimental

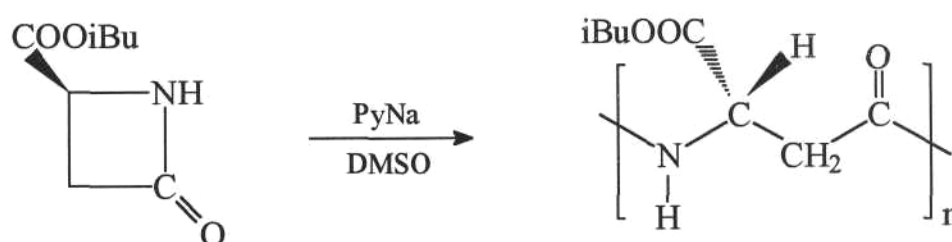
Las reacciones de polimerización se llevaron cabo en solución a temperatura ambiente durante 24 horas y bajo estricta atmósfera de nitrógeno. Para ello, todas las operaciones relativas al proceso de polimerización se realizaron en el interior de una bolsa de polietileno (Atmosbag) que contenía un recipiente con desecante y que fue purgada repetidas veces con nitrógeno. En general, las polimerizaciones efectuadas en DMSO o en DCM siguieron la misma metodología, sin embargo en el primer caso la reacción transcurre en fase homogénea (Graf *et al.*, 1962) mientras que en DCM se realiza en un medio heterogéneo.

Las polimerizaciones en DMSO se llevaron a cabo disolviendo el monómero isobutoxicarbonil-2-azetidiona en dicho solvente con ayuda de agitación magnética. A esta solución, mantenida siempre en agitación, se le añadió, con ayuda de una jeringa, una disolución del catalizador pirrolidona sódica en el mismo disolvente. La pirrolidona sódica se preparó según Coutin (1973). Las concentraciones de estas soluciones se fijaron de forma que la concentración final del monómero fuese del 18% (p/p) y la relación molar del catalizador a monómero del 4%. La polimerización en DMSO transcurre rápidamente, de forma que la solución de monómero inicialmente incolora se transforma súbitamente en un gel, cambiando de incoloro a rojo intenso en el momento en que el catalizador entra en contacto con el monómero. Cuando la polimerización se efectuó en DCM, el catalizador se adicionó como sólido a la solución de monómero. A diferencia de lo que ocurre en DMSO, se observó que la mezcla de reacción incrementaba gradualmente su viscosidad y el catalizador sólido iba desapareciendo en el transcurso de la reacción. Por otro lado, en DCM la mezcla reaccionante no adquiría coloración a medida que avanzaba el tiempo de reacción. En ambos casos, transcurridas 24 horas, se abrió el recipiente de polimerización y se añadió un volumen del solvente empleado y seis volúmenes de metanol para precipitar el polímero. El precipitado, fibroso y de color blanco, se separó por centrifugación y se lavó tres o cuatro veces con metanol. El polímero se purificó disolviéndolo en una mezcla cloroformo/ácido trifluoroacético y precipitándolo lentamente con metanol. Finalmente, los polímeros fueron secados a vacío.

4.3 Resultados y discusión

En el presente capítulo se recogen los resultados obtenidos en la polimerización aniónica de la β -lactama de isobutilo en el solvente polar dimetilsulfóxido (DMSO), así como la comparación de estos polímeros con los obtenidos en DCM. El procedimiento utilizado se basa en el desarrollado por Graf *et al.* (1962) para preparar poli(β -amida)s sustituidas con grupos alquilo o arilo, con rendimientos elevados. Se detalla también la caracterización de los polímeros obtenidos en estas condiciones, incluyendo el análisis de sus formas cristalinas en el estado sólido.

Puesto que la ciclación, que conduce a la formación de unidades imida, estaría más dificultada cuando el grupo alquilo fuera isobutilo en lugar de bencilo, teniendo en cuenta el menor carácter de grupo saliente del grupo isobutoxi (RO-), y dado los antecedentes ya existentes sobre el PAIBLA, se consideró interesante investigar la polimerización aniónica de la β -lactama de isobutilo en DMSO (**Esquema 4.4**) de acuerdo con el método de Graf *et al.* (1962) y evaluar la estructura del poli(α -isobutil- β -L-aspartato) resultante.



Esquema 4.4. Polimerización aniónica de 4-(*S*)-isobutoxicarbonil-2-azetidiona.

En la **Tabla 4.2** se comparan los resultados obtenidos bajo estas condiciones con los obtenidos al polimerizar en DCM. Tal como se esperaba el rendimiento en DMSO es mayor si bien el polímero parece haber experimentado un ligero aumento en el grado de racemización.

Tabla 4.2. Condiciones y resultados de la polimerización de la 4-(*S*)-isobutoxicarbonil-2-azetidiona (M) en DMSO y en DCM como solventes (catalizador: PyNa).

Solvente	[PyNa]/[M] ₀	Rend. (%)	[η] ^{a)} dL·g ⁻¹	M _v ·10 ⁻⁵ ^{b)}	Análisis Elemental ^{c)}			Racem. ^{d)} (%)
					% C	% H	% N	
DMSO	4·10 ⁻²	55	1,4	2,5	55,92	7,49	7,75	< 8
DCM	0,8·10 ⁻²	23	5,7	> 10	56,01	7,68	8,03	< 2

a) Viscosidad intrínseca medida en ácido dicloracético a 25°C.

b) Peso molecular viscosimétrico promedio estimado de acuerdo con la ecuación descrita para el poli(γ-bencil-L-glutamato)(Doty *et al.*, 1956).

c) Calculado para la unidad α-isobutil-L-aspartato, C₈H₁₃NO₃(171,2): C 56,13; H 7,65; N 8,18.

d) Estimado a partir de medidas de rotación óptica de muestras hidrolizadas en HCl 6M a 110°C durante 24 h y tomando el ácido-L-aspartico como referencia.

El espectro de IR del polímero obtenido en DMSO se reproduce en la **Figura 4.1 (a)**. Este espectro es idéntico al obtenido para el polímero preparado en DCM. No se detectan bandas asociadas a la presencia de anillos imida cuyas absorciones características se producen a 1781 y 1700 cm⁻¹. A efectos comparativos, en la **Figura 4.1(b)** se muestra el espectro de IR de PAIBLA obtenido en DMSO y posteriormente sometido a calentamiento a 300 °C durante cinco minutos para inducir la imidación. Se sabe que los poli(α-alquil-β-L-aspartato)s funden con descomposición y este proceso ocurre en dos etapas diferenciadas la primera de las cuales se produce en un intervalo de 260 hasta 335°C, dependiendo del derivado y que corresponde a la imidación completa del polímero (López-Carrasquero *et al.*, 1994). La banda a 1700 cm⁻¹ indicativa de imida, que en este segundo espectro se observa claramente, no aparece en el espectro del PAIBLA de síntesis inicial.

Las bandas características de IR (cm^{-1} , film de CHCl_3) para el PAIBLA obtenido en DMSO son: 3288 (NH, amida A), 3089 (amida B), 1742 (C=O, éster), 1656 (amida I) y 1547 (amida II).

Los espectros de RMN ^1H y de RMN ^{13}C se muestran en las Figuras 4.2(a) y 4.2(b) respectivamente. En ellos no se detectan picos indicativos de ramificaciones en el polímero. Las señales observadas se detallan a continuación:

RMN ^1H (en CDCl_3/TFA): $\delta(\text{ppm})$ 7,96 (d, 1H, NH); 4,88 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$); 3,93 (d, 2H, COOCH_2); 3,12 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$); 1,91 (hep, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) y 0,87 (d, 3H, CH_3).

RMN ^{13}C (en CDCl_3/TFA): $\delta(\text{ppm})$ 172,80 (COO); 172,61 (CONH); 74,18 (COOCH_2); 49,92 ($\alpha\text{-CH}$); 36,79 ($\beta\text{-CH}_2$); 27,76 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) y 18,53 (CH_3).

Los resultados obtenidos en DMSO para la isobutoxicarbonil-6-lactama difieren de los que se obtienen al polimerizar la benciloxicarbonil- β -lactama (Rodríguez-Galán, 1986), donde inevitablemente se obtiene un polímero racémico con un 90% de unidades de aspartimida. Por el contrario cuando la polimerización se realiza en DCM se obtiene resultados similares para alcoxi y benciloxicarbonil- β -lactamas. Ello es debido a que el DMSO es un solvente polar ($\mu=3,9$) en el cual el carácter de buen grupo saliente del grupo bencilo se ve acentuado, mientras que un peor grupo saliente, en el presente caso el grupo isobutilo, no llega a estar significativamente afectado por este hecho.

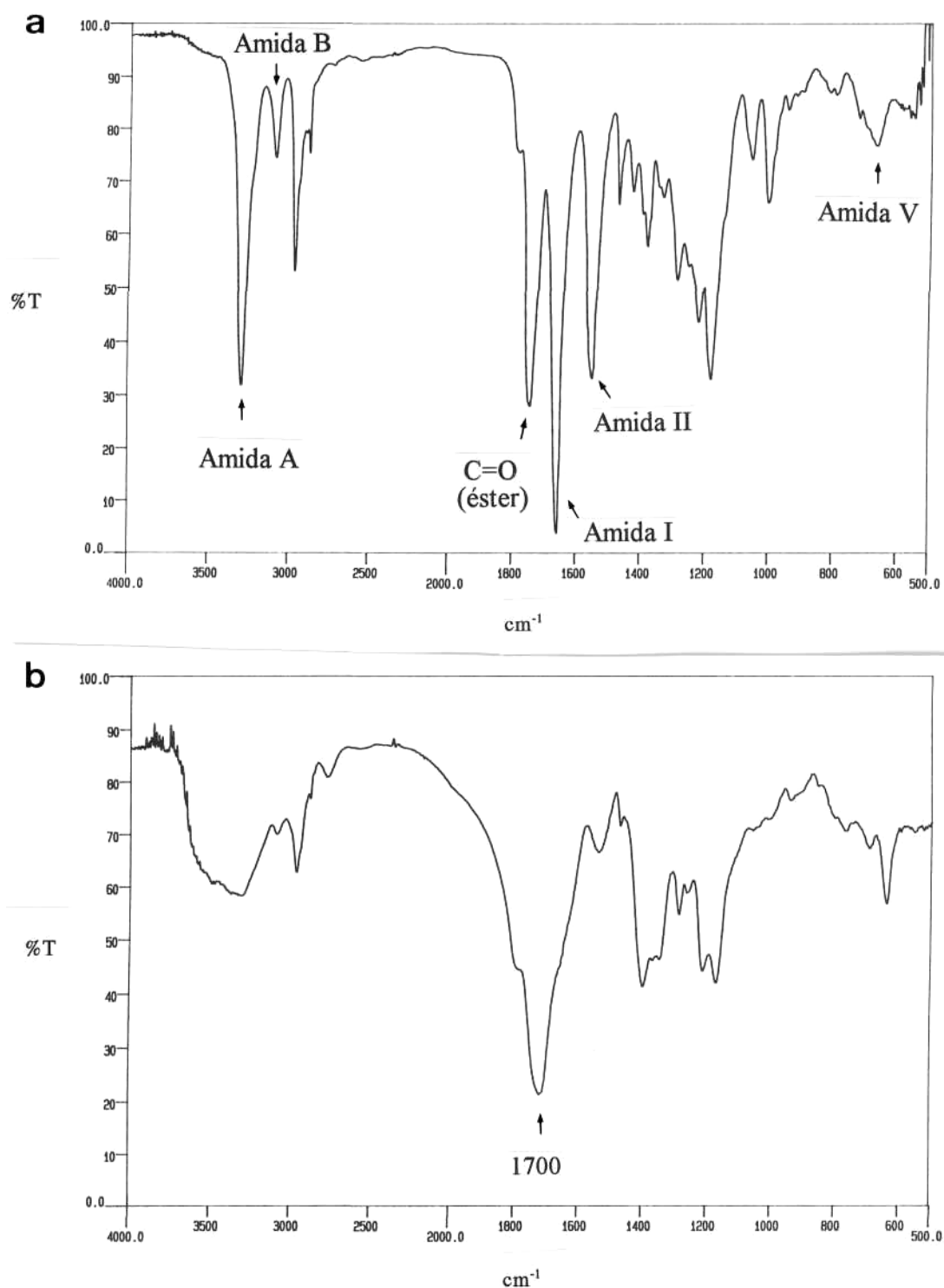


Figura 4.1. Espectros IR del poli(α -isobutil- β -L-aspartato). **(a)** Polímero obtenido por polimerización en DMSO. **(b)** Polímero obtenido como en **(a)** e imidado por calentamiento posterior a 300°C.

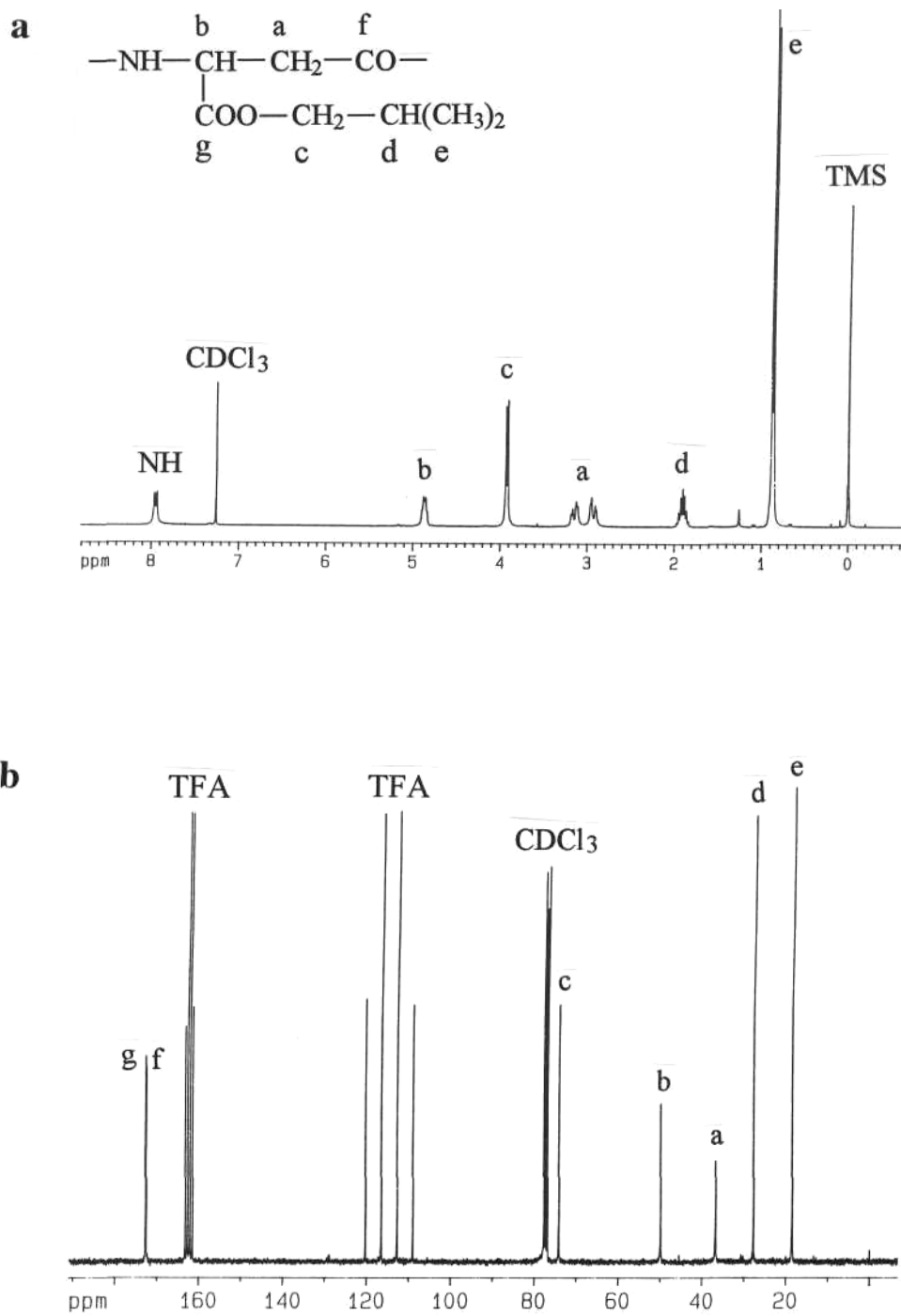


Figura 4.2. Poli(α -isobutil- β -L-aspartato). Espectros de RMN ^1H (a) y RMN ^{13}C (b).

Se ha investigado también la influencia de la concentración de catalizador en el rendimiento y en el peso molecular obtenido en DMSO. Los resultados se reproducen en la **Figura 4.3**. Tal como era de esperar, al disminuir la relación monómero/catalizador, se observa una disminución en el peso molecular del polímero. Por otro lado, la disminución paralela en el rendimiento de la polimerización sugiere que la pirrolidona, generada en el curso de la reacción, podría actuar como un terminador de cadena, limitando la conversión de la reacción. Existe la evidencia de que en la polimerización aniónica de lactamas a temperaturas moderadas, las mezclas de dos lactamas suelen polimerizar en ciertos casos con mayor dificultad que las lactamas puras, experimentándose un descenso en la conversión.

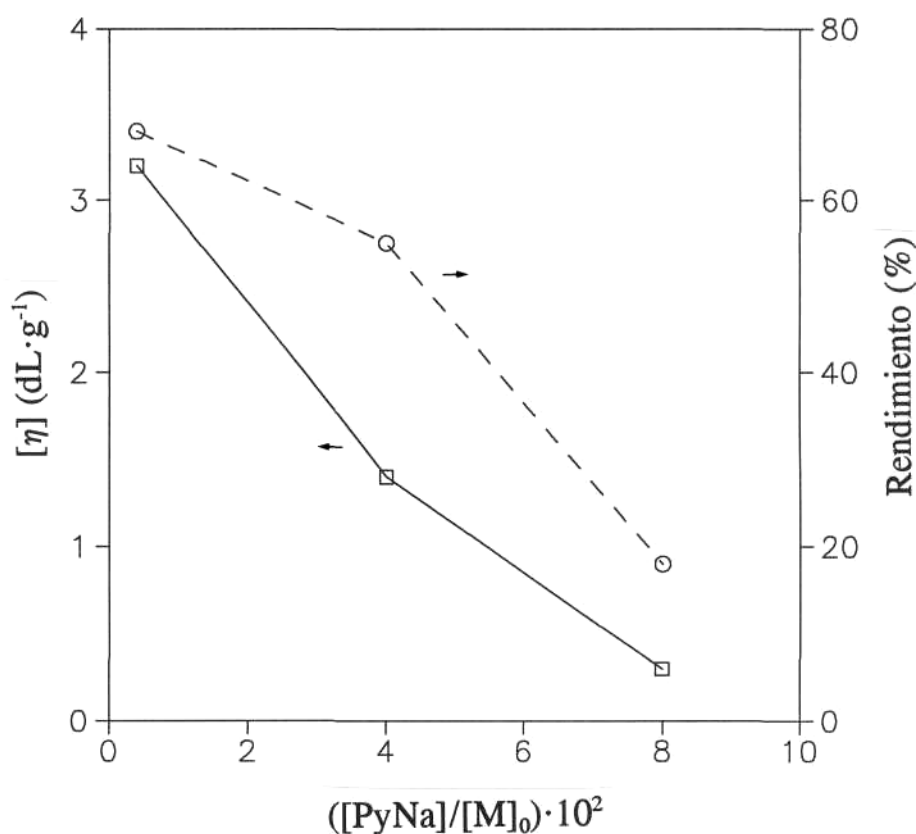
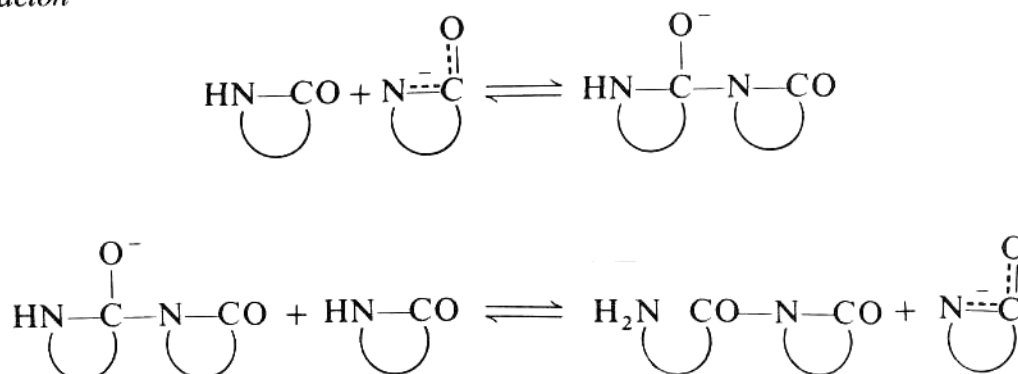


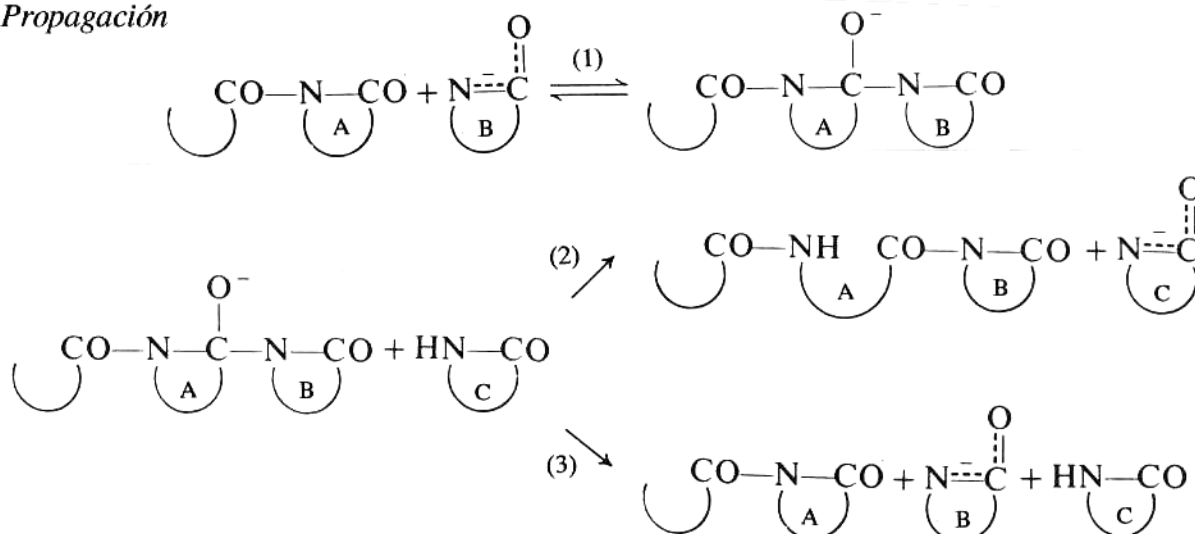
Figura 4.3. Rendimiento y viscosidad intrínseca $[\eta]$ frente a la relación molar catalizador/monómero $[\text{PyNa}]/[\text{M}]_0$ en la polimerización de 4-(S)-isobutoxicarbonil-2-azetidinona en DMSO.

Sin embargo, el mecanismo por el cual ocurre dicha disminución en el rendimiento no ha sido estudiado hasta la fecha. Considerando el esquema de reacción de una cadena de poli-B-amida en crecimiento (**Esquema 4.5**) puede analizarse el efecto limitante que ejercería la α -pirrolidona sobre el avance de la polimerización.

Iniciación



Propagación



Esquema 4.5. Cadena en crecimiento en la polimerización aniónica de una β -lactama.

Las reacciones (1) y (2) representan el proceso normal de crecimiento de la cadena en su etapa de propagación, mientras que la reacción (3) representaría un retroceso en el avance

de la polimerización. Cuando la relación catalizador/monómero es baja se tiene la homopolimerización en que los anillos A y B, al igual que C, son anillos de cuatro miembros. Dado que se comprueba que en esta situación la polimerización transcurre eficazmente, la tendencia a producirse la reacción (2) con respecto a la (3) es mayor. Cuando la relación catalizador/monómero aumenta, una segunda lactama está presente, que en el caso que se está analizando sería la pirrolidona, un ciclo de cinco miembros. Esta forma también un anión, cuya concentración depende no sólo de la concentración relativa de esta lactama, sino también de su acidez. Cuando el anillo A sea de cuatro miembros y B de cinco miembros, pudiendo ser C cualquiera de los dos, la reacción (3) está más favorecida. En este caso el proceso de crecimiento de la cadena no avanza. Así, el anillo A podría ser atacado nuevamente por el anillo B, según la reacción (1), por tanto se volvería a la situación inicial y se detendría el crecimiento de la cadena.

Con el fin de confirmar la estereoregularidad del poli(α -isobutil- β -L-aspartato) obtenido en DMSO, se ha examinado su comportamiento estructural en el estado sólido (**Figura 4.4**). La estructura cristalina del PAIBLA ha sido ya investigada por rayos X (Fernández-Santin *et al.*, 1987) y microscopía electrónica (Muñoz-Guerra, 1989) en muestras obtenidas por policondensación de esteres activos con pesos moleculares entre 50.000 y 80.000. Se sabe que este polímero puede presentar dos formas cristalinas hexagonal y tetragonal y que la primera puede convertirse en la segunda por calentamiento. En el presente estudio, se han obtenido fibras orientadas por estiramiento en forma hexagonal a partir de soluciones en CHCl_3 (**Figura 4.4(a)**). La segunda forma cristalina conocida para este polímero, la forma tetragonal, se ha obtenido a partir de films por evaporación de 2-cloroetanol (diagrama no mostrado) y en muestras uniplanarmente orientadas por cristalización epitaxial en ácido benzoico (**Figura 4.4(b)**). Se ha observado también, para este polímero de elevado peso molecular, la conversión parcial de la forma hexagonal a tetragonal. Así, una fibra orientada por estiramiento a partir de cloroformo que presentaba forma hexagonal se calentó a 200 °C durante unos minutos. La difracción de rayos X de esta muestra calentada reveló las dos reflexiones internas características de la forma hexagonal y tetragonal a 11,7 y 14,0 Å respectivamente (**Figura 4.4(c)**).



Figura 4.4. Formas cristalinas del poli(α -isobutil- β -L-aspartato) de alto peso molecular obtenido en DMSO. (a) Diagrama de rayos X de una fibra orientada a partir de cloroformo (forma hexagonal (H)). (b) Diagrama de difracción de electrones registrado a partir de un film epitaxialmente orientado sobre ácido benzoico (forma tetragonal (T)) (foto cedida por S. Muñoz-Guerra). (c) Diagrama de rayos X de una fibra preparada como en (a) y calentada a 200 °C durante unos minutos, están presentes ambas formas cristalinas, hexagonal y tetragonal (H + T).

4.4. Conclusiones

1. Se ha obtenido el poli(α -isobutil- β -L-aspartato) por polimerización amónica por apertura de anillo no-asistida, a partir de la 4-(*S*)-isobutoxicarbonil-2-azetidiona utilizando pirrolidona sódica como catalizador.
2. La polimerización amónica de 4-(*S*)-alcoxicarbonil-2-azetidionas en DMSO es un método adecuado para obtener polímeros con pesos moleculares elevados, con buen rendimiento y sin racemización ni imidación apreciables.
3. El carácter polar del DMSO no es el único factor responsable de la imidación detectada en ciertos polímeros, como es el caso del poli(α -bencil- β -L-aspartato), obtenidos por polimerización aniónica, sino que dicha imidación estará fuertemente determinada por el carácter de grupo saliente del grupo (RO-) lateral.
4. El bajo grado de racemización observado en la polimerización aniónica no-asistida de la isobutoxicarbonil- β -lactama, así como la ausencia de imidación en el polímero, indican que la formación de imida, debe ser el mecanismo principal a través del cual transcurre este proceso.