

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUIMICA

ESCOLA TECNICA SUPERIOR D'ENGINYERS INDUSTRIALS DE BARCELONA

UNIVERSITAT POLITECNICA DE CATALUNYA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE

DE POLIAMIDAS DERIVADAS

DEL ACIDO TARTARICO

Memoria presentada por Jordi Bou Serra para
optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Trabajo realizado en el Departament d'Enginyeria Química de la UPC
bajo la dirección del Dr. Sebastián Muñoz Guerra

Barcelona, Mayo de 1994

IV.1.2.10.3.- Curvas tracción-deformación.

Las curvas tracción-deformación de las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT se realizaron sobre films muy delgados preparados por "casting" de disoluciones de cloroformo, por lo que el alargamiento producido fue muy corto o prácticamente inexistente, de manera que sólo se pudo calcular el módulo elástico de las tres poliamidas. En el caso de la poliamida P6DMLT, sobre la que se realizó un ensayo con una probeta de 0.1 mm de grosor, se obtuvo una curva tracción-deformación clásica que se reproduce en la Figura 67. Los resultados de los módulos elásticos obtenidos se indican en la Tabla 20.

Tabla 20. Módulos elásticos obtenidos de las curvas tracción deformación de las poliamidas P6DMLT, P9DMLT y P12DMLT.

Poliamida	Módulo (Mpa) ⁽¹⁾	Alargamiento (%)
P6DMLT	1120	37 ⁽²⁾
P9DMLT	1230	-
P12DMLT	1600	-

(1) Valores promedio

(2) Valor obtenido de una muestra de 0.1 mm de grosor.

Contrariamente a lo esperado, el módulo aumenta con el número de metilenos en la unidad repetitiva. Es sabido que las poliamidas con relación n° de CH₂/n° de CONH pequeña poseen unas interacciones intermoleculares más fuertes (puentes de hidrógeno entre grupos amida) que las que poseen una relación mayor; por lo tanto el resultado no parece lógico. Sin embargo, y según los análisis de DMTA, la cristalinidad de la

poliamida P12DMLT es la mayor de las tres y la P6DMLT la menor, por lo que el resultado se hace más coherente.

La explicación de por qué la cristalinidad de la poliamida P12DMLT es mayor puede ser la mayor facilidad de movimiento de sus cadenas favorecidas por un gran número de metilenos, mientras que las poliamidas con menor número de metilenos se ven (siempre para pesos moleculares grandes) con el movimiento "restringido" debido a una rápida formación de puentes de hidrógeno intermoleculares. Esto explicaría también las dificultades de cristalización de la poliamida P3DMLT.

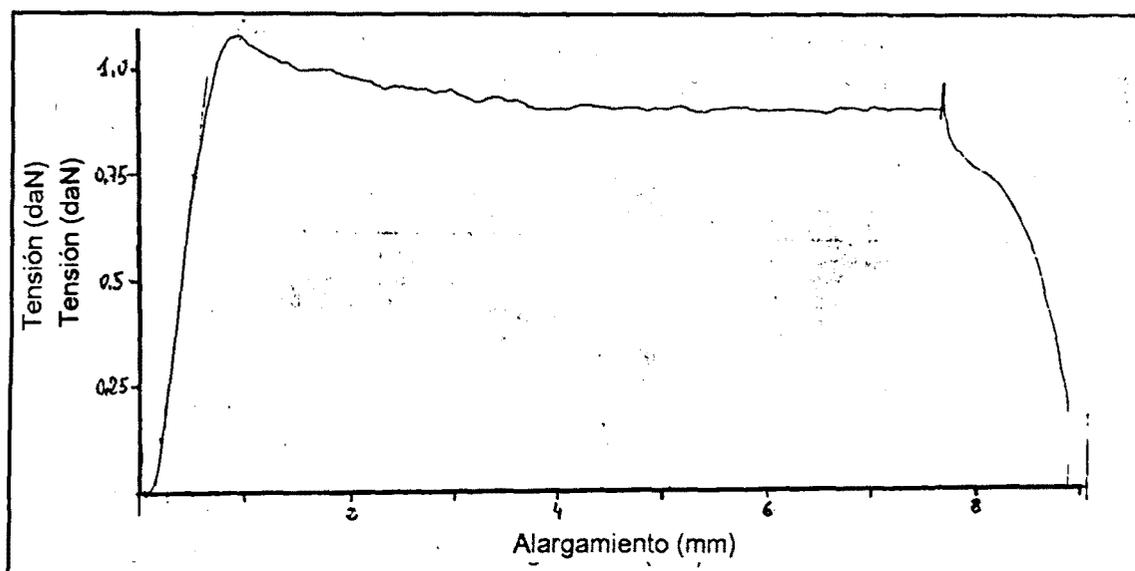


Figura 67. Curva tracción-deformación de la poliamida P6DMLT.

IV.1.2.11.- Cristalización y formación de esferulitas

La formación de esferulitas puede ser otra indicación de la estereorregularidad de los polímeros. La cristalización de los polímeros por evaporación lenta del líquido de una disolución fue el método más empleado y el resultado se observó en un microscopio de polarización. Se detectaron esferulitas en todos los casos, excepto en la poliamida

P3DMLT. El número y tamaño de las esferulitas crece al pasar los días, hasta llegado un momento en que no parecen aumentar ni en número ni en tamaño. Las formas cristalinas se formaron especialmente en los límites del cubreobjetos, mientras que en el interior la formación de esferulitas fue muy baja.

También se detectaron esferulitas por cristalización del fundido en un microscopio de polarización con platina calefactora, aunque de mucha menor calidad que las obtenidas por evaporación. Algunos experimentos de DSC mostraron transiciones exotérmicas en algunos polímeros al realizar enfriamientos lentos, indicativos de una cristalización del polímero.

Algunas fotografías de estas esferulitas se reproducen en las Figuras 68-75.

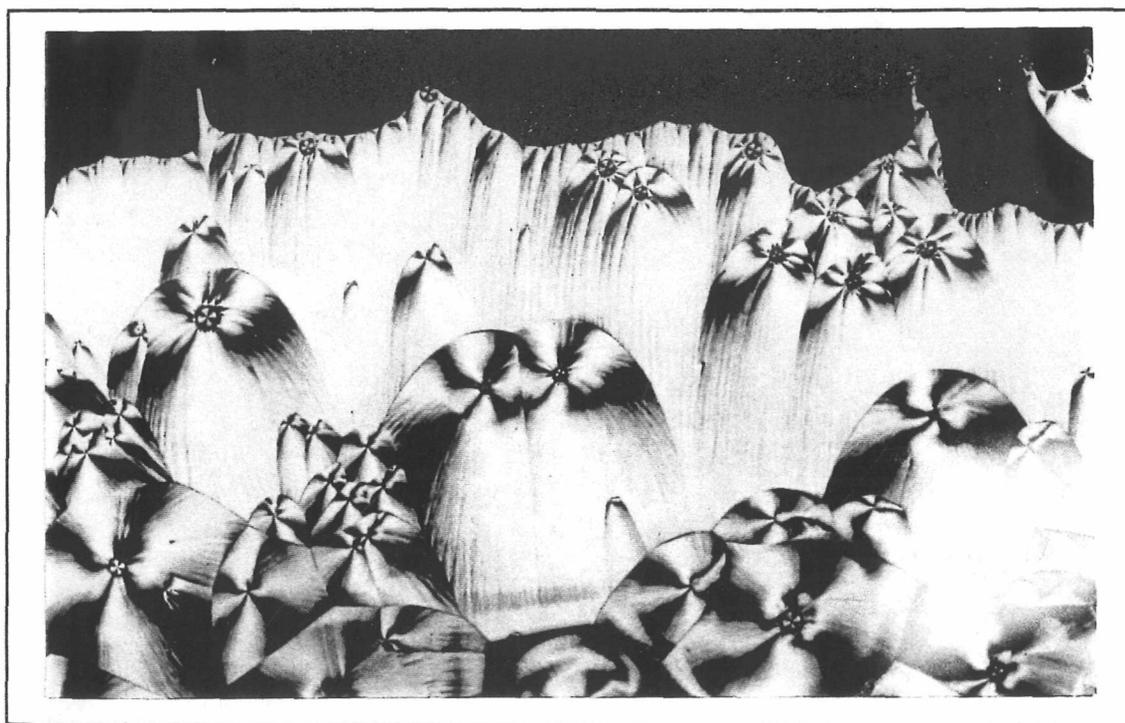


Figura 68. Esferulitas de la poliamida P2DMLT.

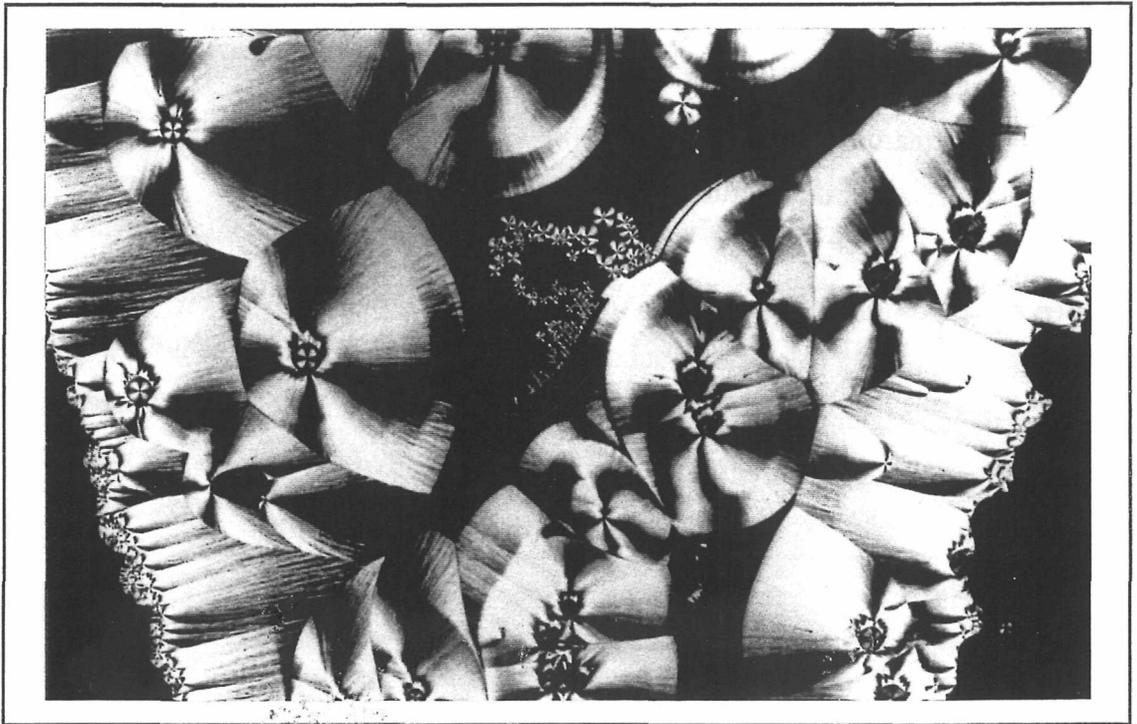


Figura 69. Esferulitas de la poliamida P2DMLT.

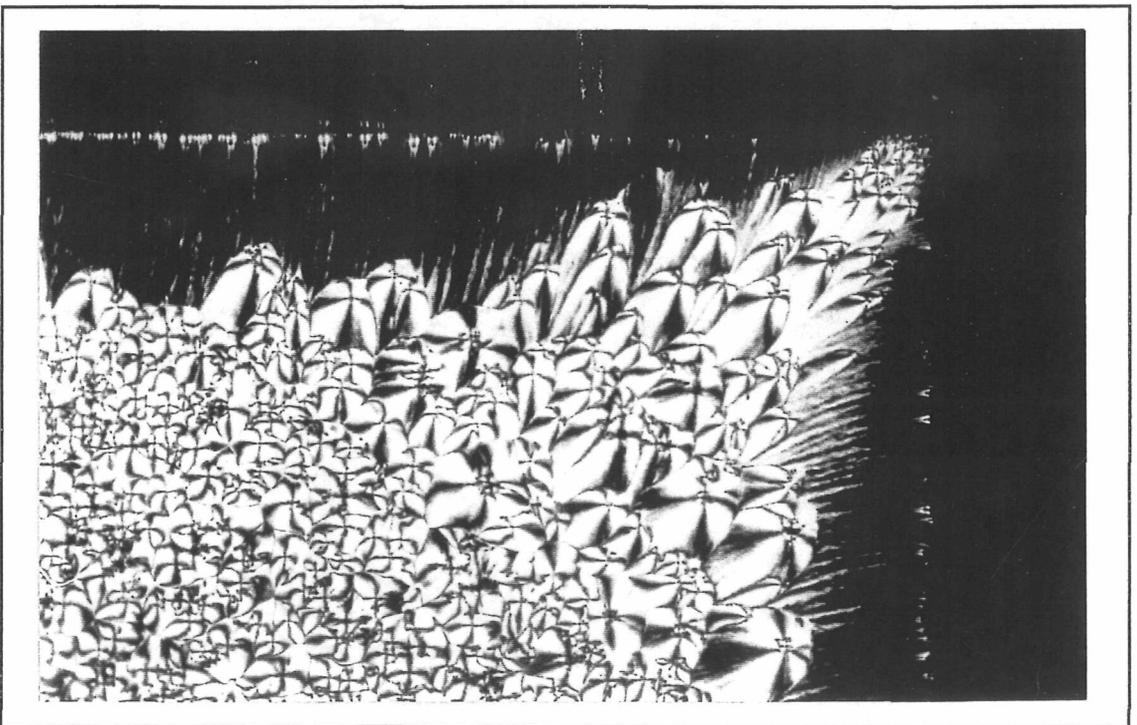


Figura 70. Esferulitas de la poliamida P2DMLT en el borde del cubreobjetos.

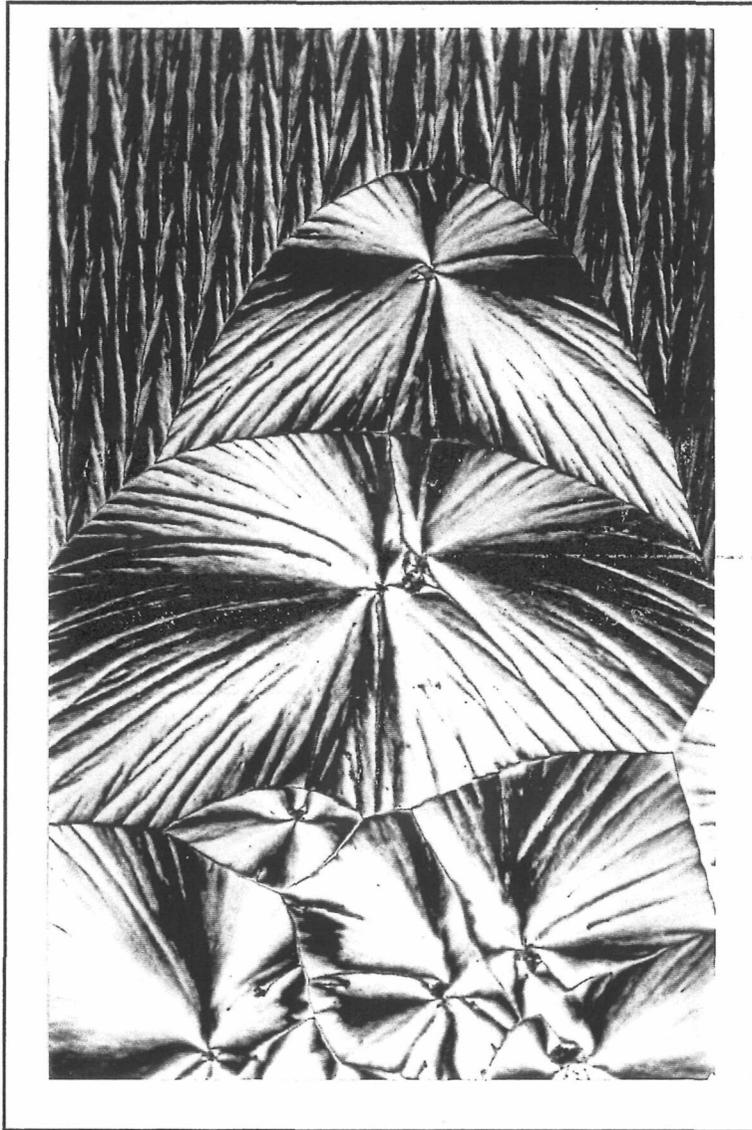


Figura 71. Esferulitas de la poliamida P4DMLT.

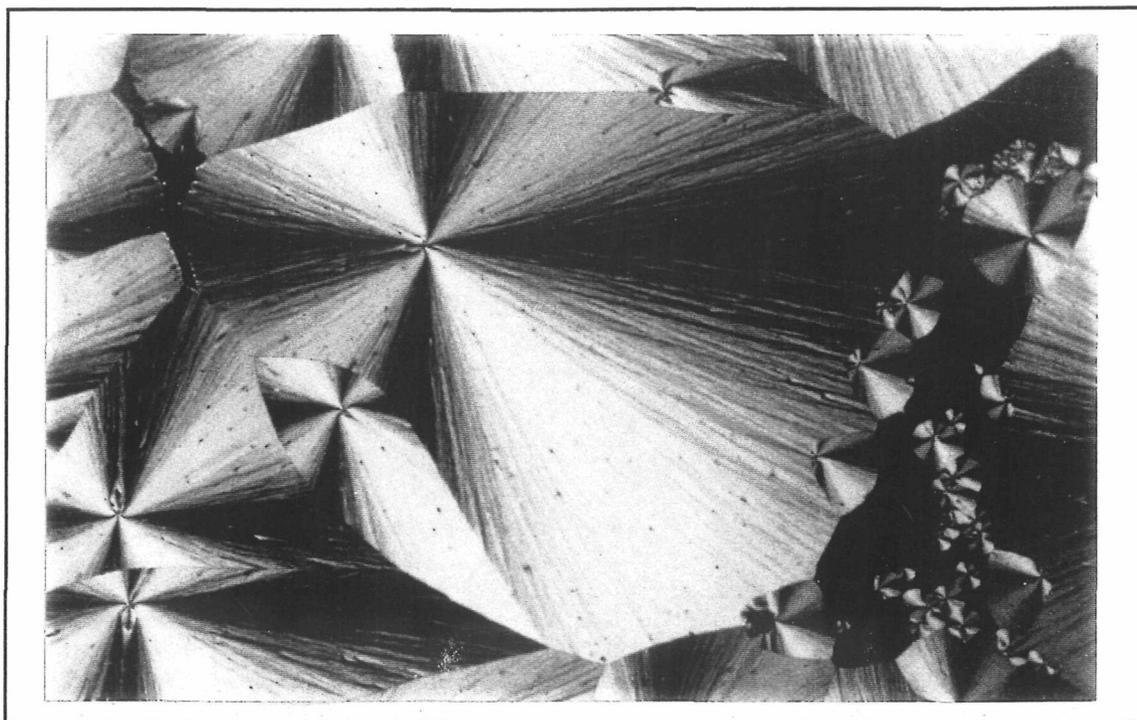


Figura 72. Esferulitas de la poliamida P6DMLT.

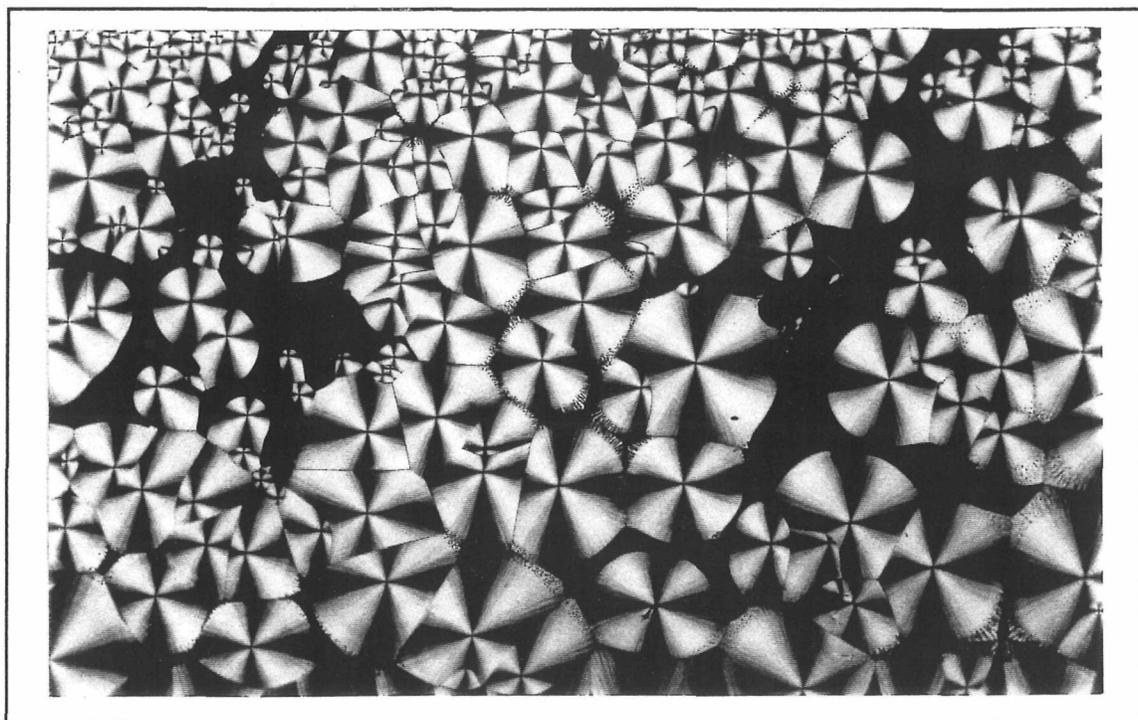


Figura 73. Esferulitas de la poliamida P6DMDT.

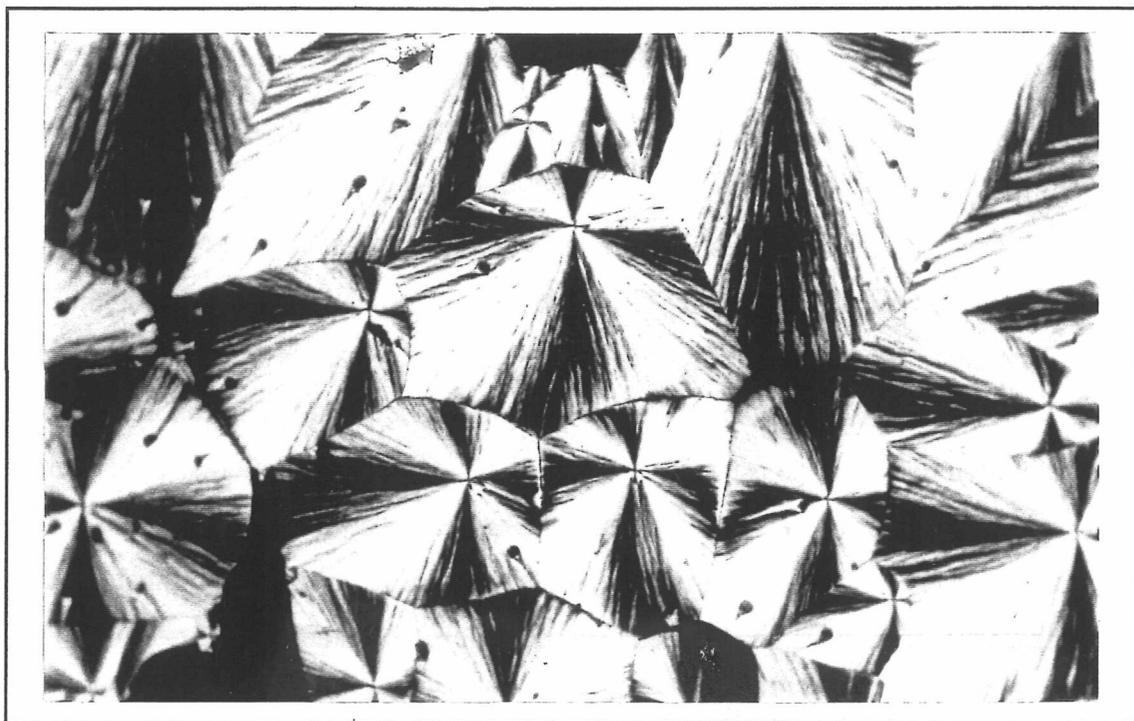


Figura 74. Esferulitas de la poliamida P7DMLT.

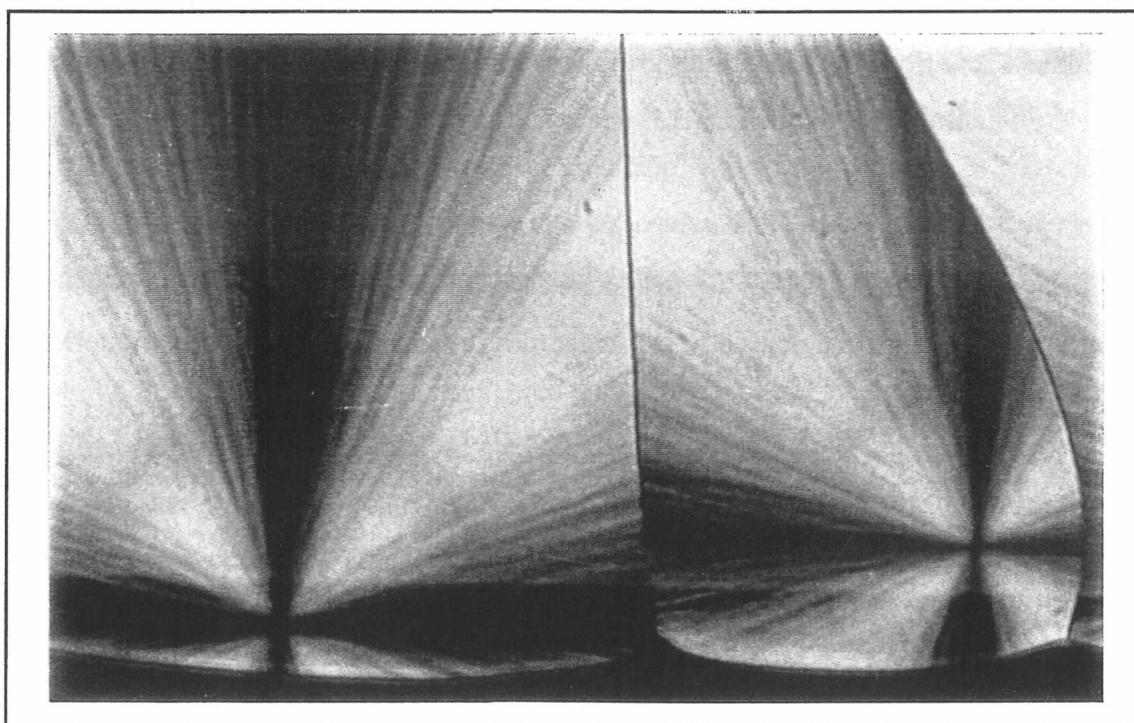


Figura 75. Esferulitas de la poliamida P9DMDT.

IV.1.2.12.- Formación de films y fibras

La evaporación del disolvente de las poliamidas desde disoluciones de alrededor del 5 % peso/volumen forma unos films y unas fibras de buenas propiedades mecánicas. Los disolventes más apropiados parecen ser el cloroformo y el trifluoroetanol, aunque también pueden formarse desde disoluciones de ácido fórmico. Para la realización de films se procedió de tres formas. La primera y más rápida fue mediante el esparcimiento de la disolución en una placa de vidrio o de politetrafluoroetileno, con el que se obtuvieron films de espesor irregular de alrededor de 20 micras, útiles para la realización de espectros de IR. Utilizando una cubeta de politetrafluoroetileno, con el que se obtuvieron films más gruesos (alrededor de 200 micras) y utilizando un esparcidor con el que consiguieron películas de espesor constante de entre 20 y 80 micrómetros y que permiten la ejecución de diferentes ensayos.

Los films realizados desde disoluciones de cloroformo son bastante transparentes, mientras que los realizados desde trifluoroetanol o ácido fórmico son algo más translúcidos. Los films que poseen un grosor respetable son bastante rígidos y difíciles de doblar, mientras que los delgados producen el típico sonido de papel arrugado al doblarlos.

Las fibras se realizaron a partir de disoluciones concentradas de polímero y sólo se utilizaron para la confirmación de la capacidad de formación de este tipo de material.

IV.1.3.- Racematos P_xDMRT

Los racematos P_xDMRT se prepararon por mezcla equiponderal de las poliamidas P6DMLT/P6DMDT, P9DMLT/P9DMDT y P12DMLT/P12DMDT, con un tamaño molecular parecido para cada par de enantiómeros. Fueron caracterizados por varios métodos, en especial aquellas en que la estructura en estado sólido podría dar algún tipo de diferencias respecto a sus enantiómeros puros.

IV.1.3.1.- Preparación de los racematos P_xDMRT.

Las mezclas racémicas se prepararon por disolución empleando un disolvente común para las "tres" especies existentes (+, - y ±) y posteriormente fueron precipitadas en un no-disolvente de probada eficacia.

Se pesaron alrededor de 40 mg de cada enantiómero que se introdujeron en un balón de 10 cm³ de capacidad. Se añadió 1.5 cm³ de cloroformo seco y se dejó agitando magnéticamente durante 24 horas. En la mezcla racémica entre el P6DMLT y P6DMDT se observó un colapso de la agitación, mientras que en la P12DMLT + P12DMDT se formó una disolución de alta viscosidad. Para disolver bien los racematos formados se añadió 1 cm³ de trifluoroetanol en los tres casos y se dejó agitando un día más.

Parte de la disolución formada se empleó para realizar films y espectros de infrarrojo. El resto se precipitó en 25 cm³ de éter dietílico con fuerte agitación, se centrifugó, se lavó con éter y vuelto a centrifugar. Tras decantar el líquido sobrenadante se secaron los racematos obtenidos (P6DMRT, P9DMRT y P12DMRT) en un desecador al vacío durante varios días.

Las pesadas medidas para la realización de estas mezclas racémicas se detallan para cada caso en la **Tabla 21**.

Tabla 21. Preparación de los racematos PxDMRT.

Racemato	Enantiómero L	$[\eta]$ (dL/g)	Peso (mg)	Enantiómero D	$[\eta]$ (dL/g)	Peso (mg)
P6DMRT	P6DMLT	0.85	38.6	P6DMDT	0.87	38.7
P9DMRT	P9DMLT	1.08	38.1	P9DMDT	1.18	38.2
P12DMRT	P12DMLT	1.65	36.8	P12DMDT	1.90	36.8

IV.1.3.2.- Espectroscopía IR.

Se realizaron films a partir de disoluciones de cloroformo/trifluoroetanol y el aparato empleado fue un espectrofotómetro de transformada de Fourier. Las asignaciones de las bandas se resumen en la Tabla 22.

Tabla 22. Asignaciones de las bandas de IR de los racematos PxDMRT (cm^{-1}).

Racemato	Amida A	Amida B	Amida I	Amida II	C-O
P6DMRT	3285	3075	1658	1537	1097
P9DMRT	3288	3071	1656	1537	1094
P12DMRT	3289	3062	1657	1539	1096

No se aprecian diferencias significativas con los de las poliamidas enantiómeras. La zona de bajas frecuencias del espectro de infrarrojo (Amida V), que nos podría indicar algún cambio conformacional, no es lo suficientemente clara al apreciarse otras bandas medianas o fuertes como las del balanceo de metilenos. Los espectros de IR de estas mezclas racémicas se reproducen en el Anexo 1.

IV.1.3.3.- Espectroscopía de RMN.

Se realizaron los espectros de ^1H -RMN y de ^{13}C -RMN de las tres mezclas racémicas en cloroformo deuterado. Las absorciones y los datos de estos espectros se detallan en las Tablas 23-24, según las denominaciones indicadas en las Figuras 76-77.

En ningún caso se aprecian diferencias significativas en los desplazamientos químicos frente a los obtenidos para la poliamidas enantiómeras puras.

En el caso de la mezcla racémica P6DMRT, al cabo de unas horas de haber realizado la disolución en CDCl_3 , se observó la gelificación de la disolución, lo que condujo a un ensanchamiento de las señales en los espectros de protón aunque la posición de las señales no varió sustancialmente, inclusive en ^{13}C -RMN.

Los espectros completos de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de la mezcla racémica P6DMRT se reproducen en los Anexos 2 y 3.

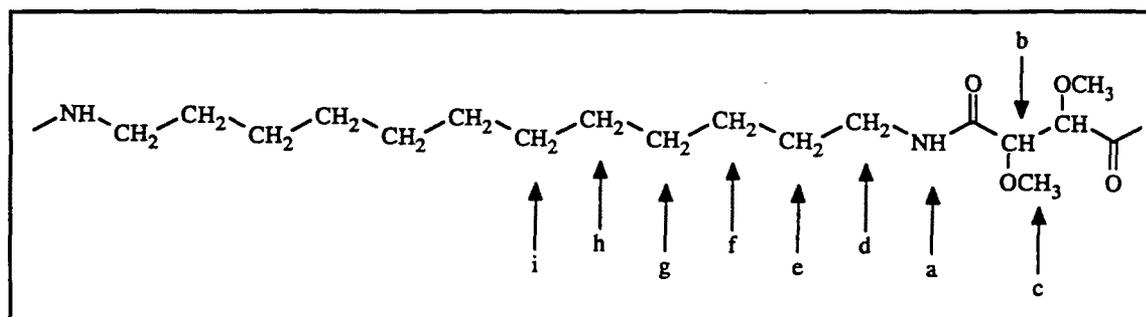


Figura 76. Identificación de los protones de los racematos PxD MRT para ^1H -RMN.

Tabla 23. Asignación de las señales de los espectros de ^1H -RMN de las mezclas racémicas PxD MRT.

P6DMRT	a	b	c	d	e	f	g	h	i
ppm	6.83	4.21	3.34	3.30	1.53	1.37	/	/	/
mult.	s ⁽¹⁾	s	s	m	m ⁽¹⁾	m ⁽¹⁾	/	/	/
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	4H	/	/	/

P9DMRT

ppm	6.73	4.22	3.43	3.33	1.53	┌1.30┐		/
mult.	t	s	s	m	m	┌s ⁽¹⁾ ┐		/
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	┌10H┐		/

P12DMRT

ppm	6.72	4.22	3.43	3.33	1.53	┌1.26┐	
mult.	t	s	s	m	m	┌s ⁽¹⁾ ┐	
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	┌16H┐	

(1) Señales anchas.

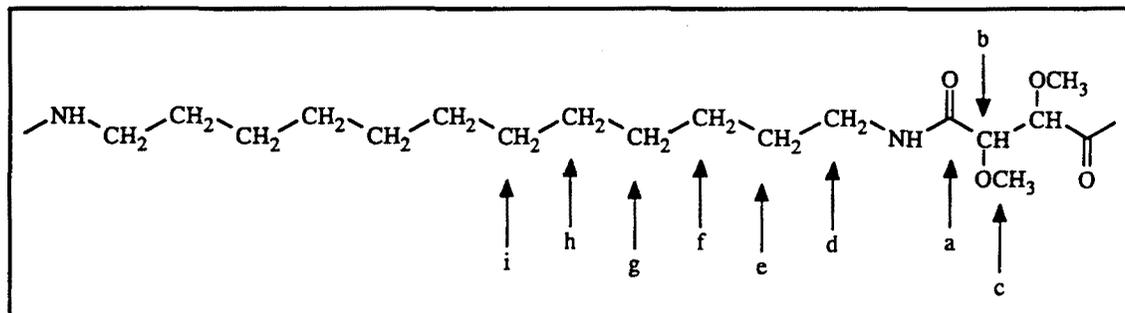


Figura 77. Identificación de carbonos de los racematos PxDMRT para ¹³C-RMN.

Tabla 24. Asignación de señales de los espectros de ¹³C-RMN de las mezclas racémicas PxDMRT (ppm).

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
P6DMRT	169.3	82.2	60.5	39.0	29.4	26.3	/	/	/
P9DMRT	169.3	82.3	60.6	39.2	29.6	26.8	29.2	29.4	/
P12DMRT	169.3	82.3	60.6	39.2	29.6	26.9	29.3	┌29.55┐	

IV.1.3.4.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Siguiendo el procedimiento habitual, se realizó un primer barrido a 20°C/min sobre el precipitado en éter dietílico y, tras un enfriamiento brusco, se adquiere un segundo barrido a 20°C/min en el cual puede verse la Tg. Sólo se detectan diferencias significativas respecto a los enantiómeros en el caso de la P6DMRT. En la Tabla 25 se detallan las transiciones principales de los racematos PxDMRT comparándolas con las de los enantiómeros PxDMLT.

Tabla 25. Transiciones térmicas de los racematos PxDMRT y de las poliamidas PxDMLT.

Poliamida	<u>Primer barrido (°C)</u>		<u>Segundo barrido (°C)</u>		Tg
	Endo	Exo	Endo	Exo	
P6DMRT	250.3	-	244.1	-	96
P6DMLT	199.4 230.2 ⁽¹⁾	-	228.5	-	106
P9DMRT	197.2 ⁽¹⁾ 206.8	162.0	195.4 ⁽¹⁾ 205.5	165.6	86
P9DMLT	188.5 ⁽¹⁾ 197.7 204.7	-	193.6 ⁽¹⁾ 203.1	164.4	84
P12DMRT	186.3	-	188.9	170.4	86
P12DMLT	185.2	-	185.5	167.3	84

(1) Transiciones de mayor importancia.

Las diferencias detectadas en los racematos P9DMRT y P12DMRT en relación a las poliamidas ópticamente activas son mínimas. En cambio, la mezcla racémica P6DMRT tiene unos puntos de fusión claramente mayores de los de sus enantiómeros puros y en ambos barridos; también varía algo la Tg, apreciándose una disminución de su valor en el racemato. Es importante considerar el segundo barrido como el más representativo, ya que los procesos de precipitación fueron distintos.

En la **Figura 78** se reproducen los termogramas del racemato P6DMRT junto con el de la poliamida P6DMLT. Se aprecia claramente la diferencia de punto de fusión en

ambos barridos para cada caso, así como las distintas Tg's.

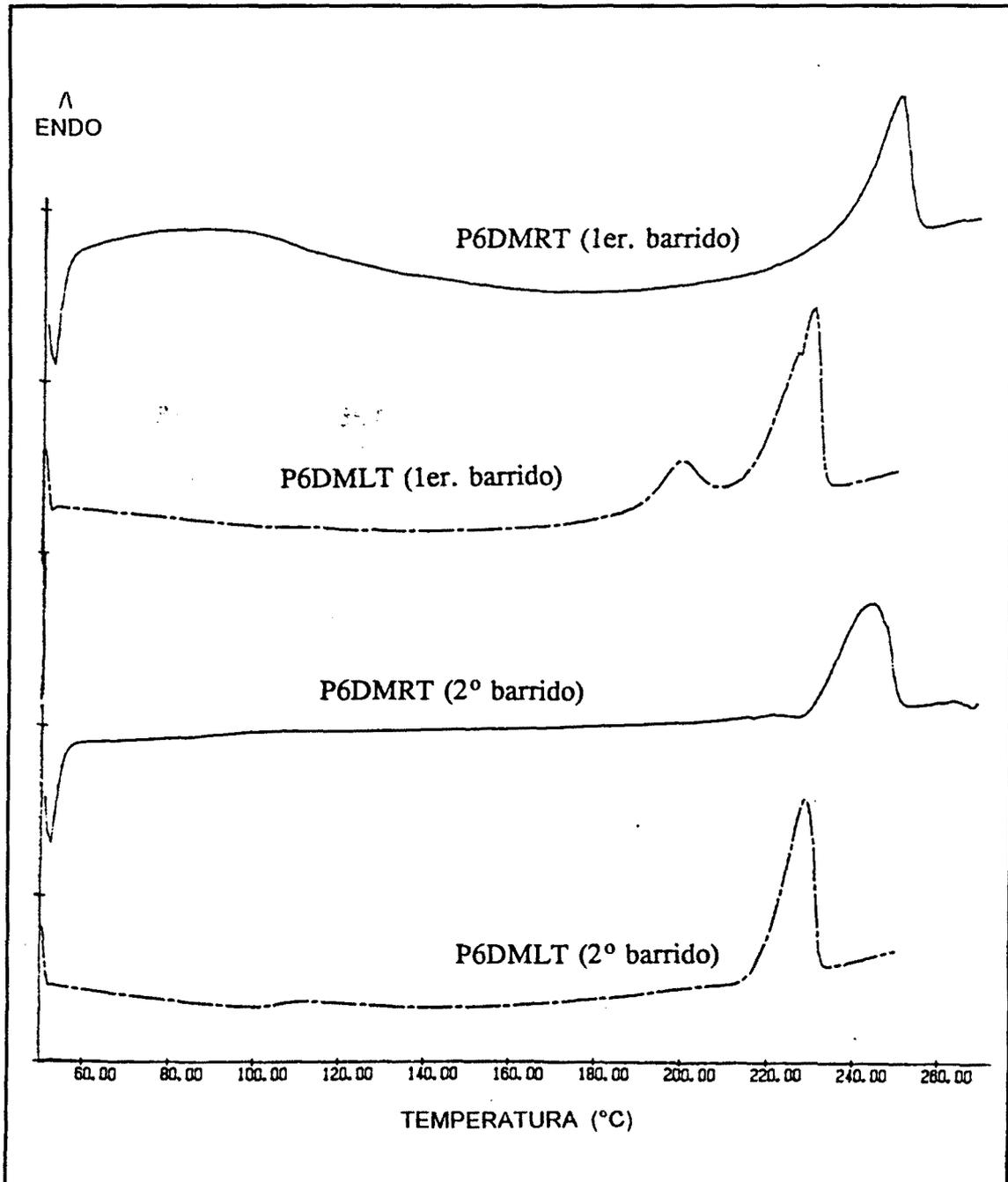


Figura 78. Termogramas obtenidos para la mezcla racémica P6DMRT y para la poliamida P6DMLT.

Todos los termogramas adquiridos por DSC de estas mezclas racémicas quedan reproducidos en el Anexo 4.

Los cambios en el punto de fusión y en otras propiedades en mezclas racémicas frente a los productos ópticamente activos es un efecto que se conoce desde hace mucho tiempo. El ácido tartárico mismo posee distintos puntos de fusión y de solubilidad según sea uno de los enantiómeros (P.f.: 170°C, solubilidad: 139 g/100 cm³ H₂O) o la mezcla racémica (P.f.: 203°C, solubilidad: 21 g/100 cm³ H₂O). La explicación a este hecho se da en términos de la estructura cristalina generada en cada caso. Existen algunos ejemplos de polímeros con propiedades distintas según sean mezclas racémicas o no (433-436) pero hay que tener en cuenta algunas consideraciones.

Según Tadokoro (433) la compensación de las mezclas racémicas de polímeros en estado cristalino puede ser de tres tipos: a) compensación en la celda unitaria, b) compensación desordenada en la red cristalina y c) compensación por cristales (Figura 79).

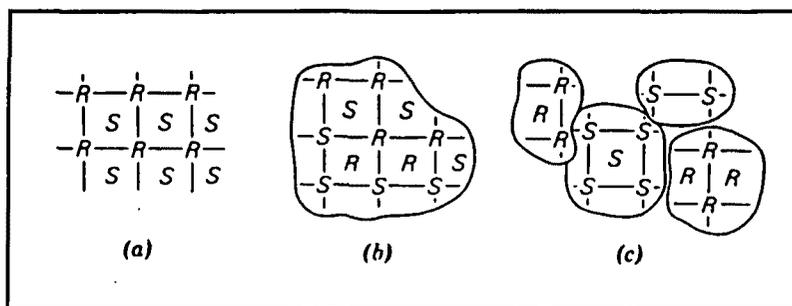


Fig. 79. *Compensación óptica de racematos poliméricos.*

Si la compensación se produce en la celda unitaria (caso a) las propiedades físicas (y también químicas) varían notablemente frente a sus enantiómeros y la celda cristalina es diferente. Si se produce entre cristales (caso c) no debería detectarse ningún cambio en sus propiedades ni en la celda cristalina. La compensación en la red cristalina (caso b) debería dar algún tipo de variación en las propiedades y no en la celda cristalina, pero los resultados hasta ahora publicados no son muy claros (433, 437).

La diferencia observada en los puntos de fusión en el racemato P6DMRT implicaría, por tanto, una nueva estructura cristalina o una compensación en la red, que, como se verá más adelante, queda reflejada también en un cambio en sus propiedades químicas como es la solubilidad.

Para las mezclas racémicas P9DMRT y P12DMRT podría concluirse, en principio, una compensación entre cristales ya que sus propiedades varían muy poco. Aunque esto no excluye que se produzcan otro tipo de estructuras que, casualmente, dan las mismas propiedades.

IV.1.3.5.- Propiedades químicas. Solubilidad

Las pruebas de solubilidad se realizaron sobre los precipitados de éter dietílico. Los resultados se detallan en la **Tabla 26**.

Tabla 26. Solubilidad de los racematos PxDMRT.

Racemato	P6DMRT	P9DMRT	P12DMRT
Agua	±	-	-
CHCl ₃	+	++	++
Etanol	±	-	-
DMSO	±	±	±
NMP	±	±	±
A. Fórmico	++	++	++

(-) Insoluble, (±) Ligeramente atacado a temperatura ambiente o en caliente, (+) Soluble en caliente, (++) Soluble a temperatura ambiente.

La mezcla racémica que muestra mayores diferencias frente a las enantiómeras es la P6DMRT, que es atacada por el agua y por el etanol (mientras que la P6DMLT no). Además muestra una peor solubilidad en cloroformo que la ópticamente activa.

IV.1.3.6.- Propiedades quiroópticas. Rotación óptica específica de los racematos

La confirmación de la existencia de una mezcla racémica puede realizarse por medida del poder rotatorio. Para polímeros y considerando el elevado factor estadístico existente uno puede conformarse con valores de $[\alpha]_D$ cercanos a 0. El exceso enantiomérico se ha calculado como pureza óptica ($[\alpha]_{obs} * 100/[\alpha]_{max}$) y asumiendo que pueden equipararse ambos conceptos. Se midieron las rotaciones ópticas de los racematos PxDMRT en ácido fórmico y los resultados son los que se resumen en la **Tabla 27**:

Tabla 27. Rotación óptica específica de los racematos PxDMRT y estimación del exceso enantiomérico (e.e.).

Racemato	$[\alpha]_D$	c, FoH	e.e. (%)
P6DMRT	+ 3.5	0.455	3.27
P9DMRT	+ 2.4	0.495	2.68
P12DMRT	-1.9	0.520	2.49

El exceso enantiomérico calculado para las mezclas racémicas es lo suficientemente pequeño para considerar que las mezclas racémicas PxDMRT son prácticamente una combinación equimolecular de cadenas de poliamida (+) y poliamida (-).

IV.1.3.7.- Formación de esferulitas

La mezcla de dos polímeros cristalinos distintos no tiene por que conducir necesariamente a otro polímero cristalino. Así que se buscó si los racematos P_xDMRT formaban cristalitas. Se detectaron esferulitas en los tres casos, por evaporación lenta del disolvente de disoluciones de ácido fórmico. Como ejemplo, se reproduce en la **Figura 80** una fotografía de las esferulitas de la mezcla racémica P6DMRT.

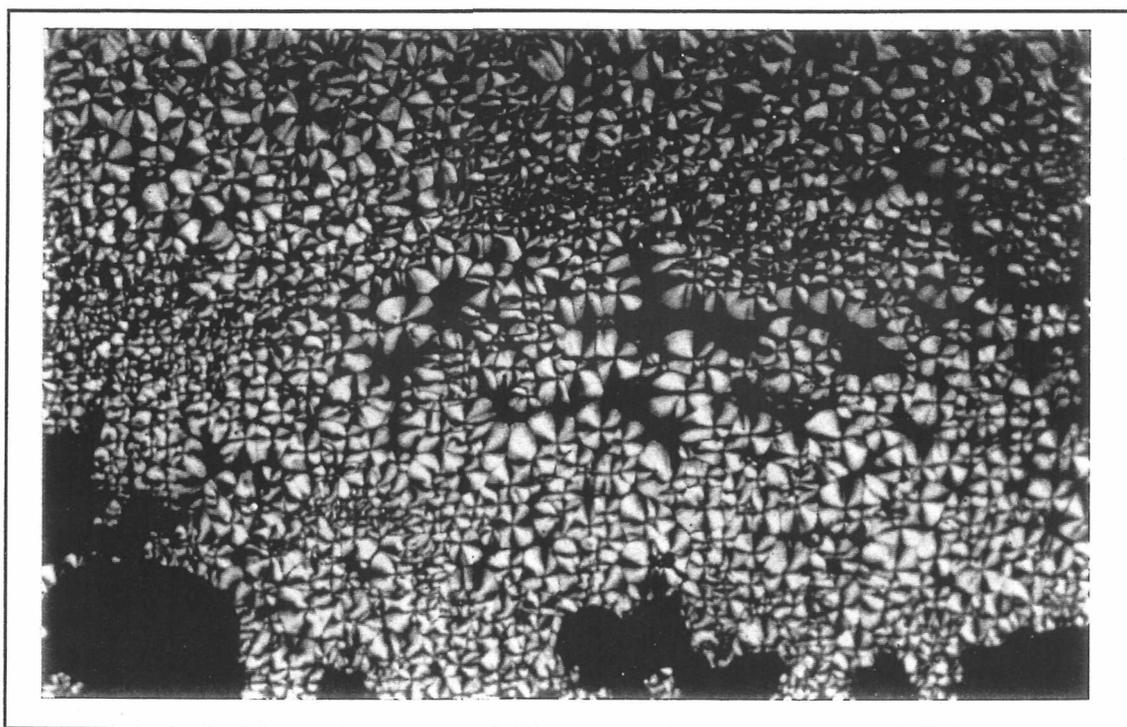


Figura 80. Esferulitas del racemato P6DMRT.

IV.1.3.8.- Observaciones estructurales

La serie de observaciones anteriormente descritas apunta a que la mezcla racémica P6DMRT adquiere en el estado sólido una estructura diferente a de los enantiomorfos.

La confirmación de este comportamiento se ha puesto de manifiesto por difracción de rayos X de los precipitados cristalinos obtenidos al enfriar una disolución de mezcla racémica en glicerina. Una comparación detallada entre este diagrama y los obtenidos a partir de cristales de los enantiómeros preparados en condiciones idénticas permite concluir una estructura cristalina inequívocamente diferenciada (**Figuras 81 y 82**).

Posteriores estudios que se están llevando a cabo actualmente (438) indican que las diferencias parecen estar asociadas al remplazamiento regular de cadenas de un enantiomorfo por el otro, lo que implica una modificación sustancial en los parámetros cristalográficos y una adopción de una estructura espacial diferente.

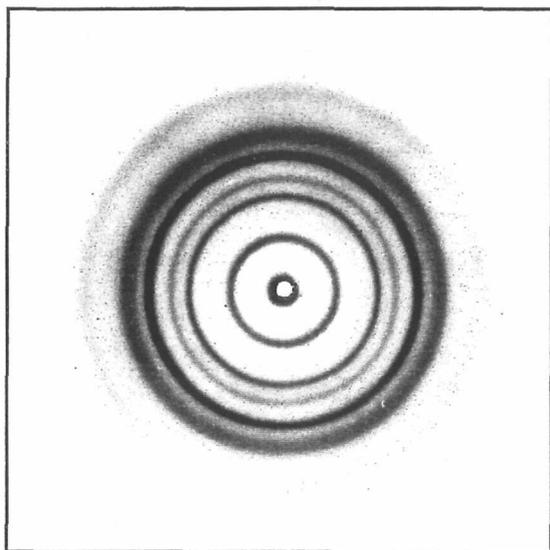


Fig. 81. Diagrama de R-X de un sedimento esferulítico de la poliamida P6DMLT.

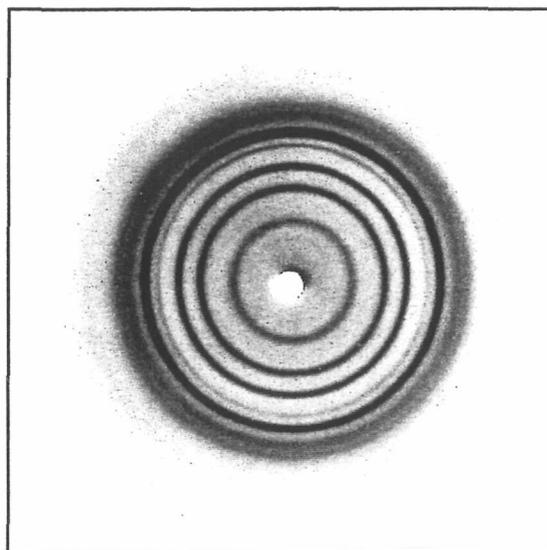


Figura 82. Diagrama de R-X de un sedimento esferulítico de la mezcla racémica P6DMRT.

IV.2.- POLIAMIDAS PDMLBy.

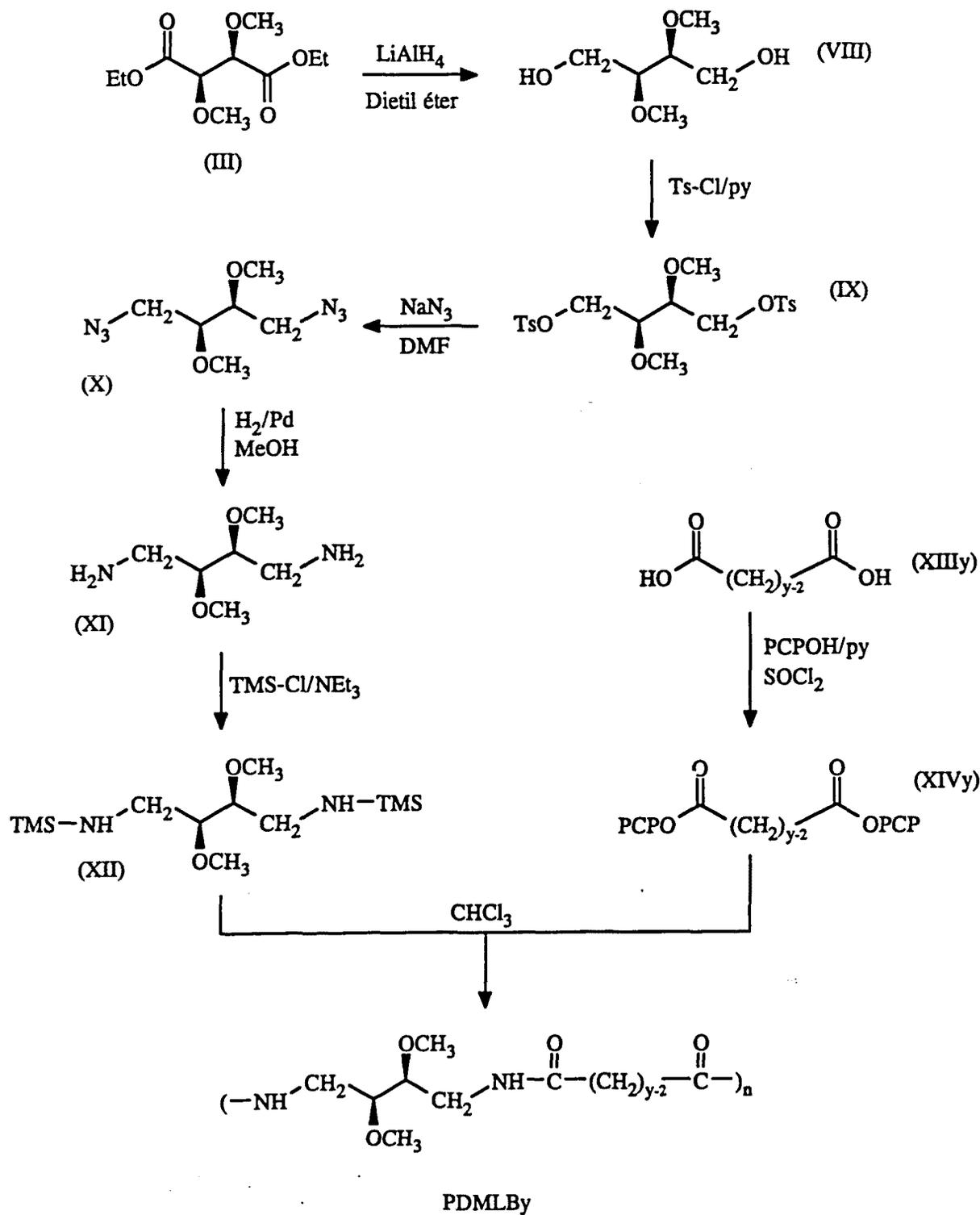
Las poliamidas PDMLBy se sintetizaron también según el método de los ésteres activos y de las diaminas N-trimetilsililadas. El monómero diamínico (la (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina) se preparó a partir del di-O-metil-L-tartrato de dietilo (sintetizado tal y como se indicó anteriormente), vía reducción a diol, conversión de éste a un buen grupo saliente (ditosilato), azidación por sustitución nucleófila y reducción de la diazida. La diamina se activó luego con el grupo trimetilsililo. Los ésteres activos de los diácidos alifáticos, al igual que en las poliamidas PxDMLT, fueron de tipo pentaclorofenílico. Los diácidos empleados para la síntesis de estos monómeros fueron los de 4, 5, 6, 8, 10 y 12 carbonos, resultando, por consiguiente, poliamida tipo 4,n isómeras de las correspondientes PxDMLT (poliamidas tipo n,4).

El árbol de síntesis para la preparación de los monómeros y las poliamidas PDMLBy se recoge en el Esquema II.

Los monómeros, los compuestos intermedios y las poliamidas PDMLBy se caracterizaron según los métodos habituales (AE, IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN,...). Debido al carácter estereorregular de estas poliamidas se examinó su tendencia a formar estructuras esferulíticas. También se comprobó su capacidad de formar films y fibras.

ESQUEMA II

SINTESIS DE LAS POLIAMIDAS PDMLBy



IV.2.1.- Síntesis y caracterización de los monómeros (Esquema II).

IV.2.1.1.- Experimental.

(2S,3S)-2,3-Dimetoxi-1,4 butanodiol (2,3-Di-O-metil-L-treitol) (VIII). En un reactor vertical de 2000 cm³ de capacidad, equipado con agitación mecánica, refrigerante de reflujo con protección de la humedad y atmósfera de nitrógeno, se dispersan 39.8 g (1.05 moles) de LiAlH₄ en 900 cm³ de éter dietílico seco. Luego se gotea una disolución de 93.6 g (0.4 moles) di-O-metil-L-tartrato de dietilo (IIIa) en 600 cm³ de éter dietílico seco, manteniendo una fuerte agitación mecánica. La adición del diéster dura unos 90 minutos y a continuación se calienta al reflujo la mezcla de reacción durante 4 horas. Tras dejarlo reposar toda una noche, se enfría el reactor a 0°C con un baño de hielo y agua y, con fuerte agitación, se gotean 42.1 cm³ de agua, luego 42.1 cm³ de NaOH 15 % y, por fin, 128.8 cm³ de agua. Se deja agitando 3.5 horas más y se forma un precipitado globular ligeramente amarillento que se filtra. El residuo se lava en profundidad dispersándolo en acetona tibia (de este lavado depende fundamentalmente el rendimiento de la reacción, ya que el diol no es muy soluble en éter) y se vuelve a filtrar. Se juntan los filtrados, se rotavaporan y el aceite resultante se destila al vacío (105°-110°C/0.1 mm Hg) obteniéndose 39.1 g (65 % de rendimiento) de (VIII) como un aceite ligeramente verdoso que, en algunos casos, cristaliza espontáneamente. CCF (CHCl₃/MeOH 95/5) RF=0.31. Punto de fusión: 39-41°C, en capilar. Análisis elemental: Calculado para C₆H₁₄O₄: C=47.98%; H=9.40%; encontrado: C=47.75%, H=9.41. $[\alpha]_D^{20} = +7.1^\circ$ (c=1.16, EtOH), $[\alpha]_D^{20} = -2.6^\circ$ (c=1.86, acetona). IR (cm⁻¹, puro, película líquida): 3375, 2923, 2876, 2821, 1648, 1458, 1360, 1187, 1098, 1055, 984, 836. ¹H-RMN (ppm, CDCl₃): 3.27 (t, 2H), 3.32 (s, 6H), 3.40 (s, 2H), 3.56 (dq, 4H). ¹³C-RMN (ppm, CDCl₃): 58.76, 60.47, 81.62. Lit: (190, 192, 374, 377).

(2S,3S)-2,3-Dimetoxi-1,4-di-p-toluensulfoniloxibutano (2,3-di-O-metil-1,4-di-p-toluen-sulfonil-L-treitol) (IX). En un balón de 500 cm³ equipado con una eficiente agitación

magnética se disuelven 34.27 g (0.228 moles) del diol (VIII) en 170 cm³ de piridina anhidra. Se enfría en un baño de hielo y se le añade en pequeñas porciones 96.0 g (0.502 moles) de cloruro de p-toluensulfonilo, mientras se mantiene una buena agitación. La mezcla reaccionante toma una coloración oscura y una viscosidad alta. Poco a poco, y mientras se deja que vaya alcanzando la temperatura ambiente, la disolución fluidifica y luego se deja reposar toda una noche. Se vierte la mezcla reaccionante sobre 450 g de hielo picado, se agita bien durante 15 minutos y se extrae con 5 x 400 cm³ de éter. La fase orgánica se lava con 2 x 100 cm³ de HCl 0.1 M, 1 x 100 cm³ de NaHCO₃ 0.1 M y 2 x 100 cm³ de agua. Se seca el éter con Na₂SO₄ y se rotavapora, cristalizando un sólido blanco que pesa unos 70 g. El producto filtrado se recrystaliza en dietil éter (250 cm³), obteniéndose inicialmente 30 g del producto (IX). Dejando evaporar el éter se obtienen nuevas cosechas de cristales. En total se obtienen 63.7 g de (IX) (61 %). CCF (Hexano/AcOEt 1/1) RF=0.62. Punto de fusión: 61-64 °C en capilar, 62.6 °C en DSC. Análisis elemental: Calculado para C₂₀H₂₆O₈S₂: C=52.39%, H=5.72%, S=13.97%; encontrado C=52.46%, H=5.74%, S=13.96%. $[\alpha]_D = +7.1^\circ$ (c=1.68, CHCl₃). IR (cm⁻¹, pastilla KBr): 3020, 2929, 2826, 1591, 1489, 1450, 1355, 1172, 1094, 973, 812, 663. ¹H-RMN (ppm, CDCl₃): 2.45 (s, 6H), 3.28 (s, 6H), 3.50 (q, 2H), 4.09 (dq, 4H), 7.36 (d, 4H), 7.77 (d, 4H). ¹³C-RMN (ppm, CDCl₃): 21.64, 59.21, 67.55, 77.37, 127.69, 129.92, 132.51, 145.09. Lit: (190, 192, 374, 377).

(2S,3S)-2,3-Dimetoxi-1,4-diazidobutano (2,3 Di-O-metil-1,4-dideoxi-1,4-diazido-L-treitol) (X). En un balón de 500 cm³ equipado con agitación magnética se disuelven 60 g (0.131 moles) del ditosilato (IX) en 260 cm³ de DMF y se le añaden 34.1 g (0.524 moles) de azida sódica. Con buena agitación, se calienta a 100 °C y se mantiene a esta temperatura durante 1.5 horas. Se deja enfriar, se filtran las sales insolubles y se rotavapora la DMF con la ayuda de una bomba de vacío. La mezcla residual de sales y aceites se trata con dietil éter (50 cm³), se filtran los precipitados y se repite de nuevo el lavado y filtrado. Se rotavapora el éter y el aceite obtenido de color oscuro se destila al vacío recogiendo, a 71-73 °C/0.1 mm Hg, 21.34 g de diazida (X) (Rdto. 81%). CCF

(Hexano/AcOEt 5:5) RF=0.85. Análisis elemental: Calculado para $C_6H_{12}N_6O_2$: C=35.99%, H=6.05%, N=41.98%; encontrado: C=35.96%, H=6.05%, N=41.74%. $[\alpha]_D = +19.8^\circ$ (c=1.38, $CHCl_3$). IR (cm^{-1} , puro, película líquida): 2978, 2927, 2824, 2506, 2095, 1439, 1282, 1187, 1099, 1053, 919, 845. 1H -RMN (ppm, $CDCl_3$): 3.40 (m, 4H), 3.45 (m, 2H), 3.48 (s, 6H). ^{13}C -RMN (ppm, $CDCl_3$): 50.20, 58.98, 79.78. Este producto no ha sido descrito anteriormente en la literatura. Referencia del método: (378).

(2S,3S)-2,3-Dimetoxi-1,4-diaminobutano (2,3-Di-O-metil-1,4-dideoxi-1,4-diamino-L-treitol) (XI). Un balón de 500 cm^3 de capacidad se equipa con agitación magnética, un capilar conectado a una bombona de H_2 y una salida de gases al exterior. En él se disuelven 21 g (0.105 moles) de diazida (X) en 200 cm^3 de metanol y se dispersan 300 mg de catalizador Pd/C 10%. Se desplaza el aire del balón de reacción pasando nitrógeno y, luego, se burbujea hidrógeno bajo una suave agitación magnética. El transcurso de la reacción puede seguirse por CCF (Hexano/AcOEt 5:5, RF diazida = 0.85; RF diamina = 0.1). Pasadas 4.5 horas ya no se detecta producto de partida en las cromatografías. Se filtra el catalizador y se rotavapora el disolvente, quedando un aceite ligeramente coloreado que en algunos casos llega a cristalizar espontáneamente. El aceite resultante se destila al vacío obteniéndose 12.23 g (Rdto. 84%) de diamina (XI) a 58° - $62^\circ C/0.1$ mm Hg, que puede cristalizar en las paredes del condensador. La diamina obtenida es extremadamente higroscópica y debe almacenarse en atmósfera de N_2 . Punto de fusión, baño maría, masa cristalizada: 30 - $33^\circ C$. Análisis elemental: Calculado para $C_6H_{16}N_2O_2 \cdot 2 H_2O$: C=39.12%, H=10.94%, N=15.21%; encontrado: C=39.10%, H=10.53%, N=14.62%. $[\alpha]_D = -23.1^\circ$ (c=1.04, $CHCl_3$). IR (cm^{-1} , puro, película líquida): 3291, 2928, 2820, 1571, 1470, 1380, 1319, 1189, 1090, 817. 1H -RMN (ppm, $CDCl_3$): 1.32 (s, 4H), 2.60 (m ABX, 4H), 3.12 (m, 2H), 3.29 (s, 6H); se detecta H_2O alrededor de 1.2 ppm si se tarda algo en realizar el espectro tras la preparación de la muestra. ^{13}C -RMN (ppm, $CDCl_3$): 41.64, 59.11, 83.32.

N,N'-Bis(trimetilsilil)-(2S,3S)-2,3-dimetoxi-1,4-diaminobutano (N,N'-Bis(trimetilsilil-

2,3-di-O-metil-1,4-dideoxi-1,4-diamino-L-treitol (XII). Se disuelven 12.2 g (0.082 moles) de diamina en 125 cm³ de tolueno, calentando si es necesario, y la disolución se introduce en un balón de 500 cm³ equipado con agitación magnética, embudo de adición de presión compensada y protección de la humedad. Enfriando en un baño de hielo y en atmósfera de N₂, se le añaden 16.8 g (0.166 moles) de trietilamina (no es necesario gota a gota) y luego se gotea una disolución de 18.04 g (0.166 moles) de cloruro de trimetilsililo en 75 cm³ de tolueno, manteniendo una agitación eficaz. Una vez finalizada la adición, se cambia el embudo de adición por un refrigerante de reflujo y se calienta gradualmente la mezcla reaccionante hasta reflujo, proceso que se mantiene durante 1 hora. Después de reposar toda la noche, siempre en atmósfera inerte, se filtra y se rotavapora el disolvente, quedando un aceite amarillento que se destila al vacío. Debido a que la diamina trimetilsililada (XII) cristaliza en el condensador, es conveniente que el agua de refrigeración esté alrededor de 40°C y no trabajar a muy alto vacío. Se recogen 13.57 g (Rdto. 57%) de (XII) a 85°-90°C/1 torr y que cristaliza espontáneamente. Punto de fusión, baño maría, cristalizado espontáneo: 42°-45°C. $[\alpha]_D = -8.2^\circ$ (c=1, CHCl₃). IR (cm⁻¹, puro película líquida): 3375, 2944, 2815, 1451, 1395, 1246, 1184, 1110, 1093, 878, 846, 747. Este producto es muy delicado por lo que su caracterización es muy dificultosa. Se procedió a la polimerización justo después de la destilación.

Diésteres bis(pentaclorofenlicos) de diácidos alifáticos (XIVy). Se procedió de manera similar a la ya descrita para el di-O-metil-tartrato de bis(pentaclorofenilo), sólo que en algunos casos se partió del diácido, en otros del anhídrido y en otros del cloruro de ácido. Los resultados se detallan en la Tabla 28.

a) Procedimiento general de preparación de ésteres de bis(pentaclorofenilo) partiendo de diácidos: Se mezclan 0.05 moles de diácido (XIIIy), 26.65 g (0.1 moles) de pentaclorofenol, 15.8 g (0.2 moles) de piridina y 200 cm³ de clorobenceno en un balón de 500 cm³ agitado magnéticamente. Se enfría a 0°C con un baño de agua y hielo y se gotea una disolución de 11.9 g (0.1 moles) de cloruro de tionilo en 50 cm³ de

clorobenceno con la ayuda de un embudo de presión compensada y protegiéndolo todo de la humedad con un tubo de cloruro cálcico. Finalizada la adición se cambia el embudo por un refrigerante de reflujo, se calienta la mezcla reaccionante a 40°C durante 4 horas y luego 5 minutos más a 60°C. Se deja reposar unas horas a temperatura ambiente, se filtra la masa que ha solidificado y se lava dispersándola en cloroformo (250 cm³). La parte no soluble se filtra y se descarta; los filtrados clorobencénico y clorofórmico se juntan y se rotavaporan a sequedad. El sólido restante es mayoritariamente (XIVy) que se recristaliza en un disolvente apropiado. Los rendimientos se sitúan alrededor del 70%.

b) Procedimiento general de preparación de ésteres de bis(pentaclorofenilo) partiendo de anhídridos cíclicos de diácidos: Se mezclan 0.05 moles de anhídrido (XIIIy), 26.65 g (0.1 moles) de pentaclorofenol, 7.9 g (0.1 moles) de piridina y 200 cm³ de clorobenceno en un balón de 500 cm³ agitado magnéticamente y enfriado a 0°C con un baño de agua y hielo. Tras 30 minutos de agitación, se gotea una disolución de 5.95 g (0.05 moles) de cloruro de tionilo en 25 cm³ de clorobenceno con la ayuda de un embudo de presión compensada y protegiéndolo todo de la humedad con un tubo de cloruro cálcico. A partir de aquí se sigue el mismo procedimiento que para la preparación a partir de diácidos alifáticos.

c) Procedimiento general de preparación de ésteres de bis(pentaclorofenilo) partiendo de dicloruros de ácido: Se mezclan 26.65 g (0.1 moles) de pentaclorofenol, 7.9 g (0.1 moles) de piridina y 200 cm³ de clorobenceno en un balón de 500 cm³ agitado magnéticamente y enfriado a 0°C con un baño de agua y hielo. Luego se gotea una disolución de 0.05 moles de dicloruro de ácido (XIIIy) en 25 cm³ de clorobenceno con la ayuda de un embudo de presión compensada y protegiéndolo todo de la humedad con un tubo de cloruro cálcico. A partir de aquí se sigue el mismo procedimiento que para la preparación a partir de diácidos alifáticos.

Tabla 28. Caracterización de los alcanodios de bis(pentaclorofenilo) (XIVy).

	4	5	6	8	10	12
Nº Carbonos (y)						
Reactivo inicial	diácido	anhídrido	diácido	diácido	dicloruro	diácido
Dvnte. recristaliz.	Cl-Ph	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CCl ₄	CCl ₄
Rdto. (%)	65	73	63	75	75	70
RF, CCF (Hexano/AcOEt, 9/1)	0.0	0.43	0.39	0.52	0.61	-
P.F. (°C)	250-252	176-178	191-193	164-165	132-134	124-125
A.E. (% Cl)						
Calculado	57.67	56.39	55.15	52.85	50.73	48.77
Encontrado	57.77	56.19	55.30	52.88	50.74	48.91
IR (cm ⁻¹ , KBr)						
C=O	1765	1767	1766	1766	1769	1768
Pcp	1383, 1357	1377, 1356	1377, 1354	1380, 1358	1381, 1358	1382, 1357
¹ H-RMN (ppm) -CH ₂ -CO-	3.2, s	2.9, t	2.8, t	2.7, t	2.7, t	2.7, t
¹³ C-RMN (ppm) -CH ₂ -CO-	34.2, 173.7	32.2, 168.5	33.1, 168.9	33.5, 169.3	33.6, 169.4	33.8, 169.9
Lit.	18, 379, 380	-	18, 379, 380	-	379	-

IV.2.1.2.- Discusión.

La vía sintética para la síntesis de la diamina trimetilsililada (XII) sigue reacciones conocidas y muy empleadas en Química Orgánica para la interconversión de grupos funcionales (Esquema II). Vale la pena resaltar que la diamina (XI) fue sintetizada por Posternak (192), pero por un camino distinto al descrito, y que la caracterizó como clorhidrato y como derivado dibenzamídico.

La pureza de la diamina trimetilsililada (XII) no ha podido ser verificada por los datos analíticos y espectroscópicos. Sin embargo, los medianamente altos pesos moleculares obtenidos para algunas poliamidas, el buen rendimiento de la policondensación (que necesita alta pureza en los comonómeros (382)) y los análisis de los polímeros indica que el producto (XII) es de buena calidad. La pesada de la diamina trimetilsililada (XII) es complicada, ya que previamente debe licuarse en un baño maría y pesarla por gotas con cierta celeridad.

El rendimiento total de la síntesis de la diamina bistrimetilsililada (XII) fue del 13 % en seis pasos, tomando como reactivo inicial el dietil L-tartrato (II). Si no se considera el paso de la trimetilsililación es del 23 %. Cabe resaltar el poco rendimiento obtenido en la tosilación (de VIII a IX), en particular cuando se compara con los valores obtenidos por otros autores ($\approx 90\%$).

Los ésteres bis(pentaclorofenlicos) son compuestos cristalinos que se purifican muy fácilmente por recristalización. Además, como en el caso de las poliamidas PxDMLT, ambos comonómeros poseen pesos moleculares elevados con lo que los errores, al pesar las cantidades adecuadas para la policondensación, quedan minimizados.

IV.2.2.- Síntesis y caracterización de las poliamidas PDMLBy.

La síntesis de las poliamidas PDMLBy por policondensación de los monómeros (XII) y (XIVy) no resultaron tan fructíferas como las de las poliamidas PxDMLT. Los tamaños moleculares fueron menores y los rendimientos más bajos. La caracterización química confirmó las estructuras esperadas y los análisis no indicaron epimerizaciones de los centros quirales. Las poliamidas PDMLBy son de manejabilidad más difícil que las PxDMLT, en particular se detecta una alta higroscopicidad y solubilidad en agua de varias de ellas.

IV.2.2.1.- Policondensaciones.

Estas policondensaciones se realizaron siguiendo un método similar a las policondensaciones de las poliamidas derivadas del ácido di-O-metil-L-tartárico, sólo que fue necesario un calentamiento para facilitar la disolución de los ésteres activos. Los polímeros obtenidos se aislaron del medio de reacción por precipitación en acetona y, en algunos casos, fue necesaria una reprecipitación de las poliamidas tras disolverlas en ácido fórmico.

IV.2.2.1.1.- Experimental.

Se disuelven en un balón de 25 cm³ 4 mmoles de la diamina trimetilsililada previamente licuada (XII) en 12 cm³ de cloroformo seco y se agitan a temperatura ambiente bajo atmósfera de N₂. Se le añaden 4 mmoles de diéster activo (XIV) de una vez, con agitación magnética, y se calienta hasta 50°C. Se deja reaccionando a esta temperatura durante 3 días, período tras el cual se advierte un colapso de la agitación. La separación del polímero formado (PDMLBy) se realiza por precipitación en acetona, que se mantuvo con fuerte agitación durante una hora. Se centrifuga la poliamida (PDMLBy), se decanta el líquido sobrenadante y se lava con acetona, operaciones que se repiten tres

veces. El polímero separado se seca al vacío durante varios días y debe mantenerse en estas condiciones debido a que la mayoría de las poliamidas obtenidas son higroscópicas y de difícil manejo.

Los resultados de las policondensaciones realizadas se detallan en la **Tabla 29**.

Tabla 29. Resultados de las policondensaciones para la obtención de poliamidas PDMLBy.

Poliamida	Tiempo reacción	Rdto.	$[\eta]^{(1)}$ (dL/g)	Observaciones
PDMLB4	72 h.	54%	0.44	Reprec. de FoH
PDMLB5	72 h.	41%	0.46	Gomoso y de color oscuro
PDMLB6	72 h.	50%	0.45	Reprec. de FoH
PDMLB8	72 h.	91%	0.80	-
PDMLB10	72 h.	65%	0.53	Reprec. de FoH
PDMLB12	72 h.	85%	0.77	-

(1) Viscosidades intrínsecas medidas en ácido dicloroacético a 25°C.

IV.2.2.1.2.- Discusión y mecanismo de reacción.

La primera complicación que se encontró en la polimerización de (XII) y (XIVy) fue la dificultad de solubilización de los ésteres activos. Todos los ésteres activos (XIVy), pero en especial los más cortos, son poco o muy poco solubles en cloroformo. Tanto es así que en las primeras pruebas que se realizaron de esta policondensación (con (XII) y (XIV6)) aun quedaba éster activo al cabo de tres días de reacción. Por supuesto no

se consiguió aislar una cantidad razonable de polímero de tamaño suficiente. Así pues, se encontró que realizando la reacción a una temperatura mayor sí se lograban polímeros aislables con propiedades relativamente buenas.

Una segunda complicación procede de la propia reactividad de los monómeros. En el caso de la polimerización que lleva a las poliamidas PxDMLT, el éster activo (V) posee los grupos di-O-metil en α al grupo carbonilo, lo que aumenta el carácter electrófilo del carbonilo por efecto inductivo dándole una elevada reactividad, ya de por sí alta por el buen grupo saliente (pentaclorofenolato). En este caso, la situación aparenta ser justamente la contraria, la nucleofilicidad de la diamina (XII) es reducida por el efecto inductivo de los metóxidos; además los ésteres activos (XIVy) no están tan activados como (V) al no poseer una agrupación electroatrayente como los metóxidos (**Figura 83**). En consecuencia, la reactividad de ambos comonómeros está reducida y la velocidad de la reacción debió ser aumentada manteniendo la policondensación a una temperatura más alta.

El mecanismo de reacción debe ser el mismo o muy similar al comentado para las poliamidas PxDMLT.

En los polímeros PxDMLT se consideró que la no formación de anillos imídicos es una de las razones que se dieron para la obtención de polímeros de alto peso molecular. En estas poliamidas esto sólo sería válido para los polímeros PDMLB4 y PDMLB5 (formación de ciclos succinimida y glutarimida, especialmente estables). Sin embargo, se intentó polimerizar la diamida (XI) (sin trimetilsililar) con el diéster (XIV6) (el derivado del ácido adípico) y no se obtuvieron polímeros de esta reacción, confirmándose la bondad del método de Katsarava (155) basado en la activación de la diamina.

Los polímeros con un número de metilenos bajo no son solubles en cloroformo (el medio de reacción) y el resultado es un tamaño molecular pequeño. La utilización de otros disolventes en los que la poliamida fuera soluble no aportó datos mejores (la

polimerización en NMP de (XII) y (XIV6) dio como resultado un polímero de viscosidad intrínseca 0.2 dL/g), seguramente debido a la insolubilidad del diéster activo en dicho disolvente.

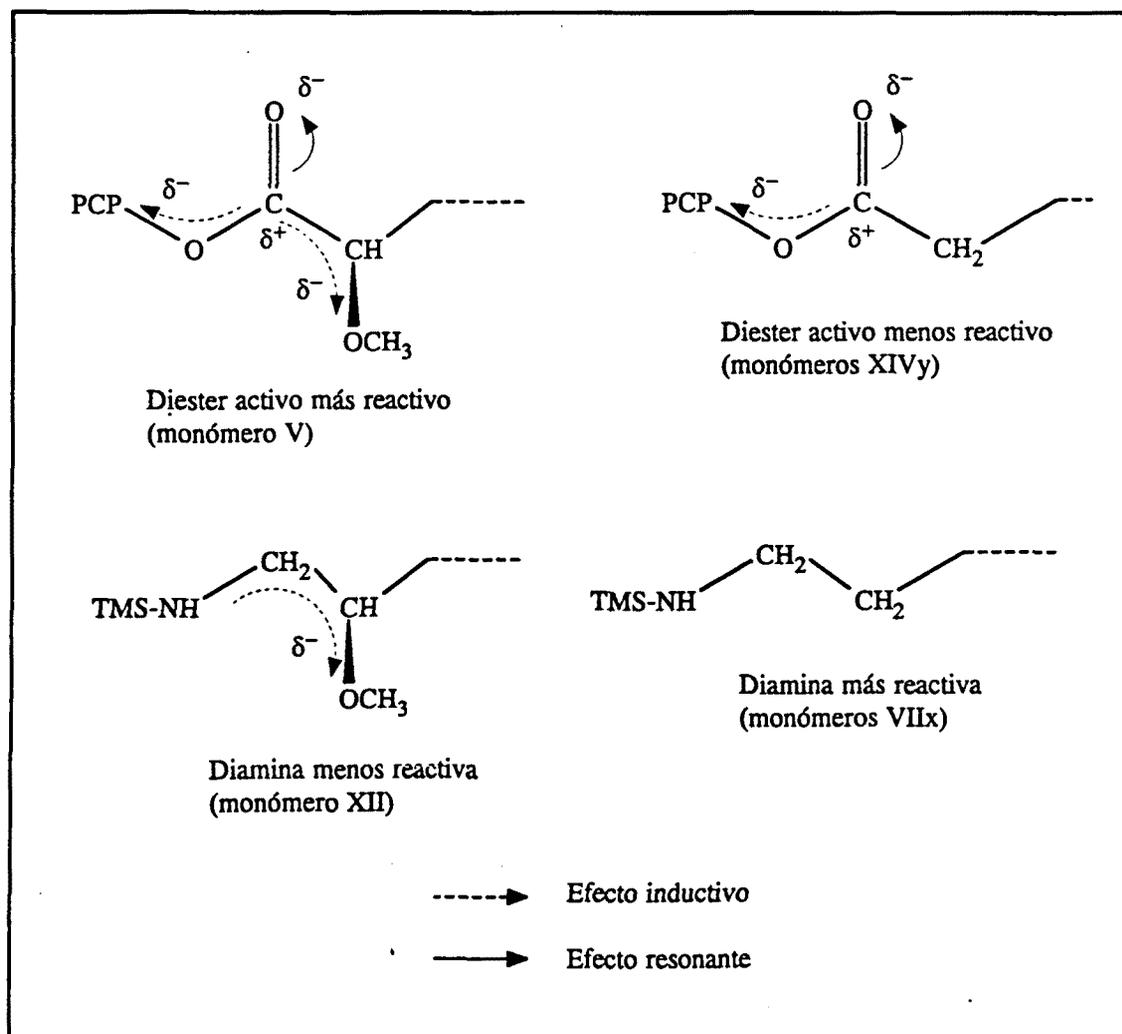


Figura 83. Reactividades comparadas de los monómeros utilizados para la preparación de las poliamidas PxDMLT y PDMLBy.

En algunos casos los rendimientos obtenidos son más bajos que los de las poliamidas PxDMLT debido a la higroscopicidad de los polímeros. Para evitar la separación de fases y la consiguiente formación de productos resinosos y de difícil tratamiento fue necesario la reprecipitación en solventes-no solventes solubles en agua.

IV.2.2.2.- Análisis elementales de las poliamidas PDMLBy.

Los resultados de los análisis elementales son parecidos a los de las poliamidas PxDMLT. También hay una ligera diferencia en el porcentaje de carbono, que puede explicarse como absorción de agua. Los análisis encontrados coinciden con los teóricos si éstos se calculan añadiendo de 0.5 a 0.25 moléculas de agua (dependiendo de cada poliamida) a cada unidad repetitiva. Únicamente la PDMLB5 es claramente distinta a las demás.

Los resultados de los análisis elementales se detallan en la **Tabla 30**.

IV.2.2.3.- Espectroscopía infrarroja

Todos los espectros obtenidos se registraron con films realizados por evaporación de disoluciones en trifluoroetanol y en el espectrofotómetro de barrido. En algunos casos, debido a la poca calidad de las películas, fue necesario preparar los films sobre ventanas de bromuro potásico. Las asignaciones de las absorciones son coherentes con las tablas publicadas. Las principales señales detectadas se resumen en la **Tabla 31**.

Los espectros de IR muestran (esencialmente) las mismas bandas que las descritas para las poliamidas PxDMLT. Las principales diferencias se encuentran en un ligero desplazamiento de las bandas de amida I y II. Así, las frecuencias de las bandas de amida I de las PDMLBy disminuye en unos 8 cm^{-1} respecto a sus isómeras y las de amida II aumentan unos 15 cm^{-1} . Estas variaciones pueden explicarse lógicamente en base al efecto electroatrayente de los grupos metóxidos más cercanos al carbonilo o al nitrógeno, según el tipo de poliamida. La banda de C-O del éter metílico (alrededor de 1090 cm^{-1}) no muestra diferencias sustanciales con las PxDMLT; sólo en la poliamida PDMLB12 se aprecia un ligero desplazamiento de esta absorción a frecuencias superiores.

Tabla 30. Análisis elementales de las poliamidas PDMLBy

Poliamida	Fórmula empírica	Peso Molecular U.R.	% Teóricos			% Encontrados		
			C	H	N	C	H	N
PDMLB4	$(C_{10}H_{18}O_4N_2)_n$	230.264	52.16	7.88	12.17	50.31	7.73	11.63
PDMLB5	$(C_{11}H_{20}O_4N_2)_n$	244.291	54.08	8.25	11.47	48.36	7.35	8.64
PDMLB6	$(C_{12}H_{22}O_4N_2)_n$	258.318	55.80	8.58	10.84	54.22	8.46	10.39
PDMLB8	$(C_{14}H_{26}O_4N_2)_n$	286.372	58.72	9.15	9.78	57.98	9.05	9.51
PDMLB10	$(C_{16}H_{30}O_4N_2)_n$	314.426	61.12	9.62	8.91	59.75	9.42	8.72
PDMLB12	$(C_{18}H_{34}O_4N_2)_n$	342.477	63.12	10.01	8.18	61.70	9.77	7.85

Las bandas de amida A y B absorben muy erráticamente en los diferentes polímeros siendo de destacar la mayor intensidad de la banda de amida B respecto a la de las poliamidas PxDMLT, en las cuales es muy pequeña (Figura 84). La relación de intensidades entre la banda de amida B y la banda de amida A en las poliamidas PDMLBy es de alrededor de 0.3, en buena concordancia con la descrita por Miyazawa (392) para polipéptidos.

Otra diferencia existente con las poliamidas PxDMLT es que la banda que en éstas se aprecia alrededor de 3420 cm^{-1} , y que podría explicarse como puentes de hidrógeno NH de amida con oxígeno de éter o como amida no asociada, no aparecen en las poliamidas PDMLBy (Figura 84).

Tabla 31. Asignación de las principales bandas de IR de las poliamidas PDMLBy.

Poliamida	Bandas principales (cm^{-1})				
	Amida A	Amida B	Amida I	Amida II	C-O
PDMLB4	3283	3065	1639	1543	1090
PDMLB5 ⁽¹⁾	3271	3070	1637	1542	1086
PDMLB6	3284	3063	1638	1543	1090
PDMLB8	3287	3070	1637	1544	1091
PDMLB10 ⁽¹⁾	3272	3073	1637	1543	1092
PDMLB12	3280	3074	1637	1543	1103

(1) Realizado sobre ventanas de KBr

Vale la pena señalar que la banda de amida V es inapreciable en casi todas las poliamidas PDMLBy. En la poliamida PDMLB12 se detecta una banda intensa alrededor de 717 cm^{-1} (pero que podría explicarse como la banda de aleteo de los metilenos) que también puede apreciarse en las otras poliamidas pero mucho menos intensas. Otra banda de intensidad muy baja se detecta también alrededor de 760 cm^{-1} . También se aprecian absorciones anómalas de poca intensidad alrededor de 1740 cm^{-1} , en algunas poliamidas, aunque no corresponden a grupos terminales éster activo o ácido.

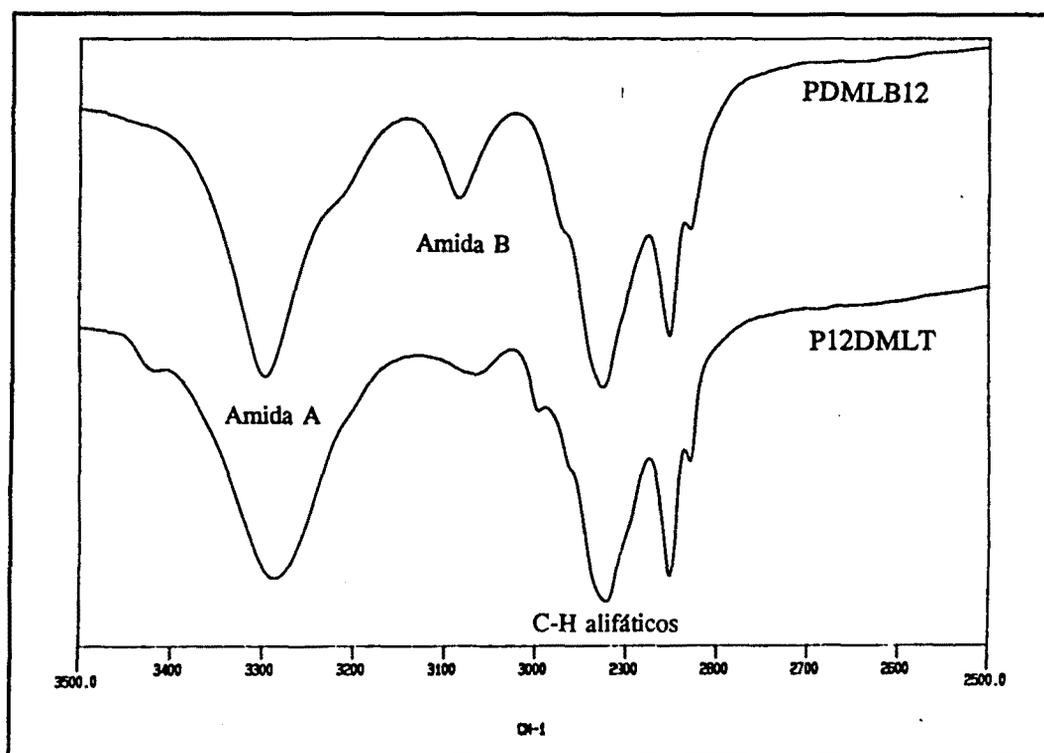


Figura 84. Espectros de IR de las poliamidas PDMLB12 y P12DMLT en la región entre 3500 y 2500 cm^{-1} .

Los espectros de todas las poliamidas PDMLBy se reproducen en el Anexo 1. A título representativo, se ilustra en la Figura 85 el espectro de infrarrojo de la poliamida PDMLB8.

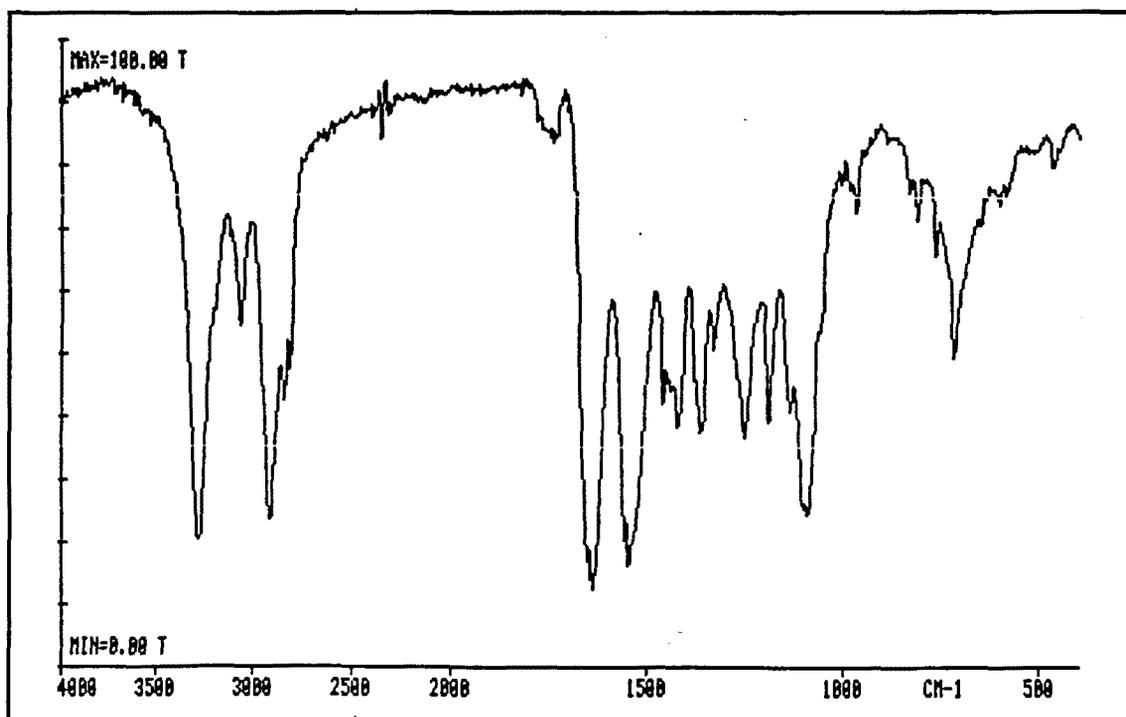


Figura 85. Espectro de infrarrojo de barrido de la poliamida PDMLB8.

IV.2.2.4.- Espectroscopía ^1H -RMN

Los espectros fueron realizados en DMSO-d_6 . En los polímeros con unidades repetitivas más largas fue necesario disolver el polímero en caliente y realizar el espectro antes de que se produjera una gelificación o precipitación. Esta se advierte en las poliamidas PDMLB8, PDMLB10 y PDMLB12. Los resultados encontrados son coherentes con las estructuras esperadas. Para la asignación de señales se ha denominado cada grupo de protones espectroscópicamente iguales según se representa en la Figura 86. En la Tabla 32 se detallan los desplazamientos químicos, integración y multiplicidad de los espectros obtenidos.

En el Anexo 2 se ilustran todos los espectros de ^1H -RMN de estas poliamidas. Como ejemplo representativo, se reproduce en la Figura 87 el espectro de la PDMLB10.

Algunos espectros de protón fueron realizados a 200 MHz y otros a 300 MHz, sin que se detectaran diferencias importantes. Es de resaltar las múltiples impurezas detectadas en la poliamida PDMLB5 que fue imposible de purificar. También se detectan algunas impurezas en la poliamida PDMLB12. Estas impurezas son, seguramente, trifluoroetanol y dietil éter que se emplearon como disolvente y precipitante para la purificación de las poliamidas después del secado de los polvos procedentes de la reacción de polimerización. En el DMSO el agua aparece alrededor de 3.3 ppm, por lo que si la hubiera sus señales estarían solapadas con las de los metóxidos (c), CH (b) y CH₂ (d) de la cadena diamínica.

Las señales son más anchas que las de las poliamidas PxDMLT realizadas en cloroformo. En algunos casos puede observarse la multiplicidad de la señal de los primeros CH₂ (e) de la cadena metilénica procedente de los diácidos.

Asimismo se detectan señales únicas en los protones de los metóxidos (c), mientras que los CH (b) o los CH₂ (d) de la parte diamínica que, pese a ser señales anchas, llegan a resolverse en algunos espectros, con la multiplicidad esperada (grupo ABX).

También se realizaron espectros de ¹H-RMN en ácido trifluoroacético deuterado de algunas de estas poliamidas. El rasgo más significativo de éstos es la resolución del grupo ABX (CH-CH₂) como un quintuplete aparente situado a campos ligeramente más altos que los metóxidos. El espectro en dos dimensiones COSY realizado para esta absorción revela un acoplamiento entre todas señales, lo que confirma el sistema ABX para esta agrupación de protones.

En la Figura 88 se reproduce el espectro de ¹H-RMN de la poliamida PDMLB10, adquirido en ácido trifluoroacético deuterado. El espectro en dos dimensiones COSY de la zona del quintuplete ABX de la poliamida PDMLB12 se ilustra en la Figura 89.

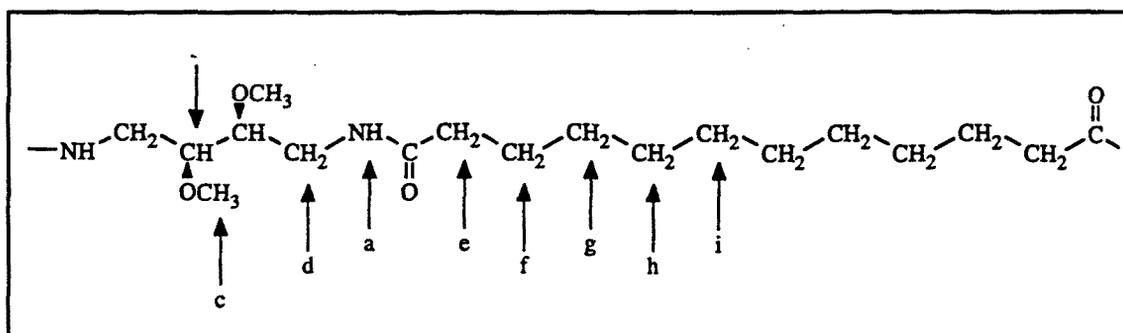


Figura 86. Identificación los protones de las poliamidas PDMLBy para ^1H -RMN.

Tabla 32. Asignación de señales de los espectros de ^1H -RMN de las poliamidas PDMLBy (DMSO- d_6).

Poliamida	Señales								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
PDMLB4									
ppm	7.88	3.27	3.32	3.04	2.32	/	/	/	/
mult.	t	s ⁽²⁾	s	m	s	/	/	/	/
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	/	/	/	/
PDMLB5 ⁽¹⁾									
ppm	7.89	3.28	3.33	3.06	2.08	1.70	/	/	/
mult.	t	s	s	m	t	q	/	/	/
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	2H	/	/	/

Poliamida	Señales								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
PDMLB6									
ppm	7.8	3.25	3.31	3.05	2.06	1.44	/	/	/
mult.	t	s ⁽²⁾	s	m	s ⁽²⁾	s ⁽²⁾	/	/	/
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	4H	/	/	/
PDMLB8									
ppm	7.84	3.26	3.33	3.07	2.06	1.47	1.22	/	/
mult.	s ⁽²⁾	s ⁽²⁾	s	s ⁽²⁾	s ⁽²⁾	s ⁽²⁾	s ⁽²⁾	/	/
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	4H	4H	/	/
PDMLB10									
ppm	7.82	3.25	3.32	3.05	2.06	1.47	┌1.12┐	/	
mult.	s ⁽²⁾	s ⁽²⁾	s	m	t	s ⁽²⁾	└s ⁽²⁾ ┘	/	
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	4H	└8H┘	/	
PDMLB12									
ppm	7.81	3.25	3.33	3.06	2.05	1.46	┌1.29┐		
mult.	s ⁽²⁾	s ⁽²⁾	s	m ⁽²⁾	m ⁽²⁾	s ⁽²⁾	└s ⁽²⁾ ┘		
n° H	2H	2H	6H	4H	4H	4H	└12H┘		

(1) Producto impuro.

(2) Señales anchas.

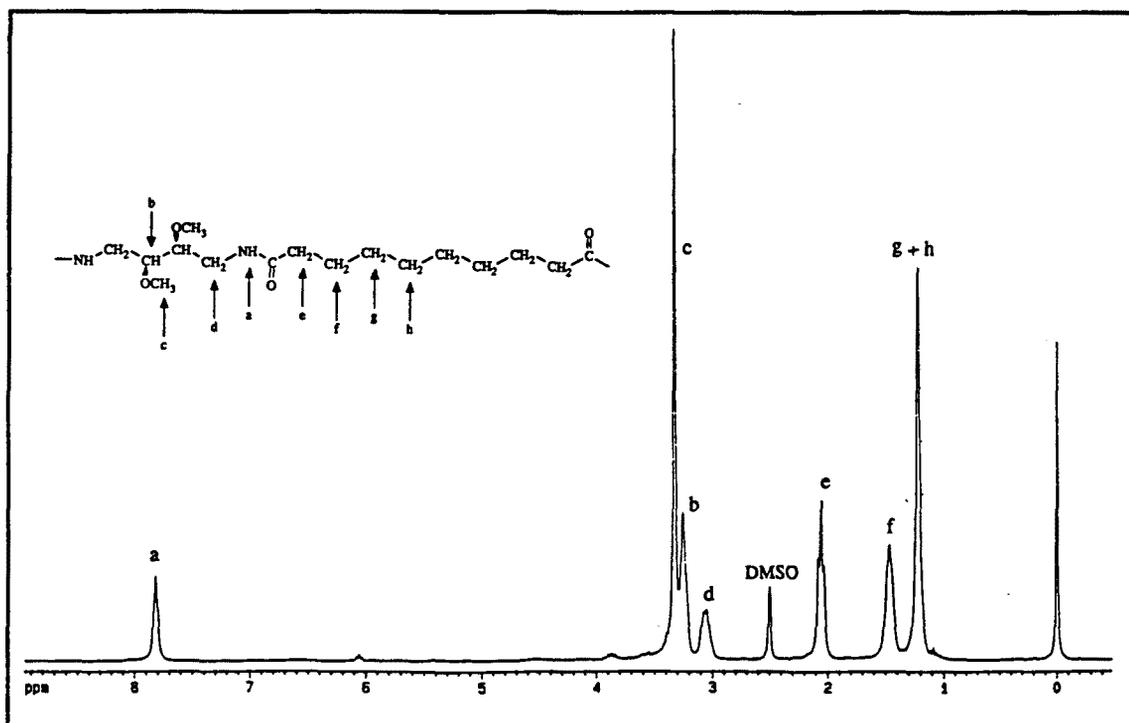


Figura 87. Espectro de ¹H-RMN de la poliamida PDMLB10 en DMSO-d₆ (300 MHz).

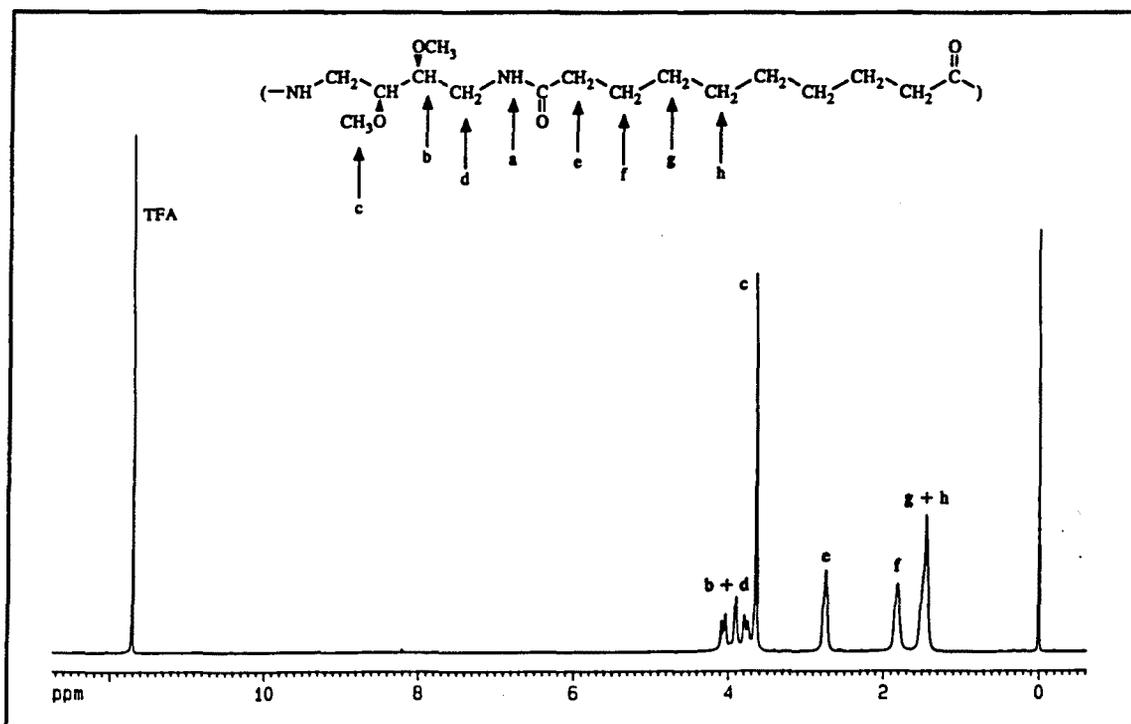


Figura 88. Espectro de ¹H-RMN de la PDMLB10 en ác. trifluoroacético-d (300 MHz).

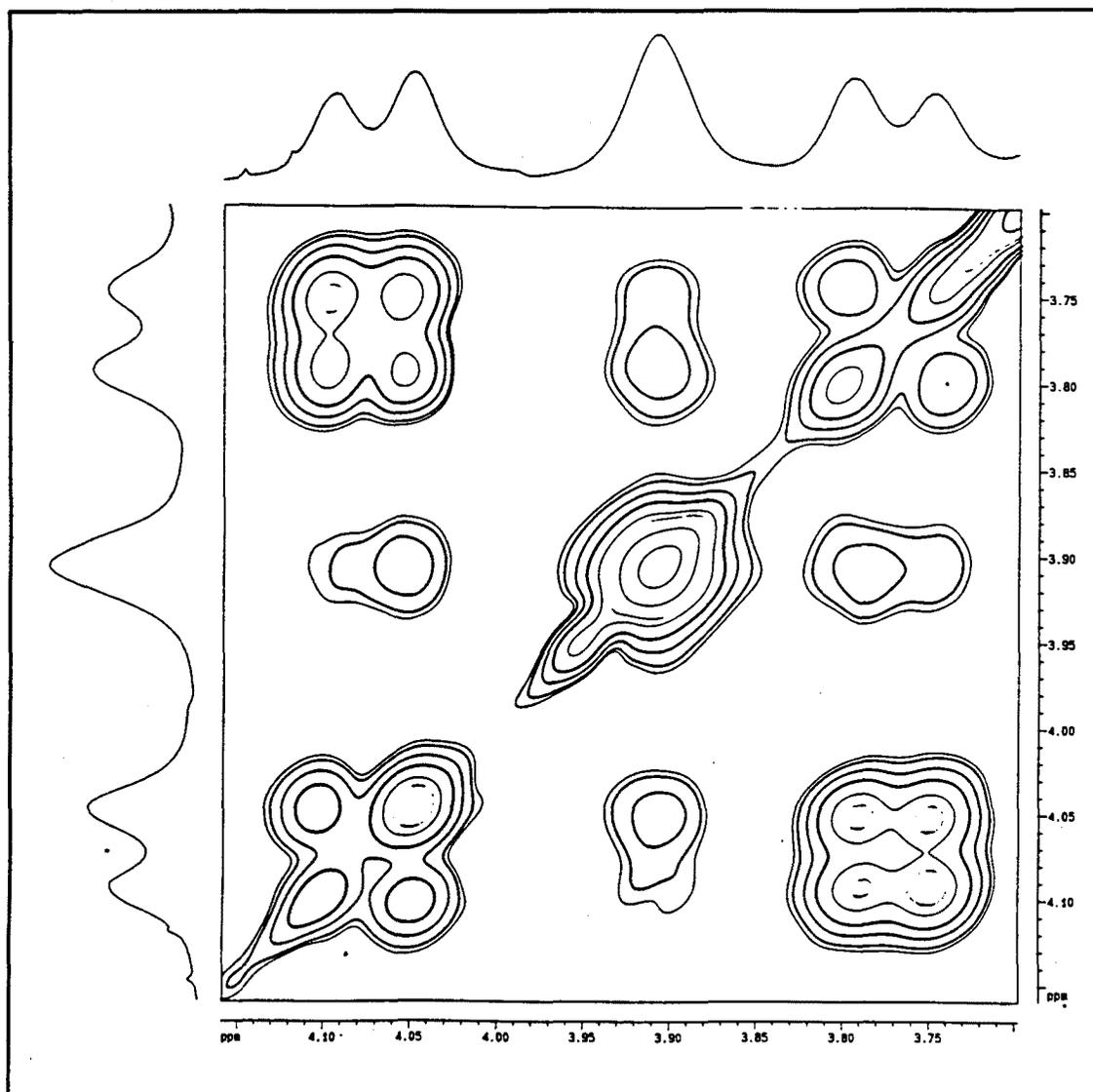


Figura 89. Espectro de ¹H-RMN en dos dimensiones COSY de la poliamida PDMLB12 en ácido trifluoroacético-d entre 3.70 y 4.15 ppm (300 MHz).

IV.2.2.5.- Espectroscopía de ¹³C-RMN

Las condiciones de los espectros de ¹³C-RMN fueron las mismas que para los espectros de ¹H-RMN. Los espectros se adquirieron totalmente desacoplados y las asignaciones de los picos se realizaron mediante aproximaciones de la regla de la aditividad (390).

En la **Tabla 33** se detallan los desplazamientos químicos de los carbonos que son identificados en la **Figura 90**.

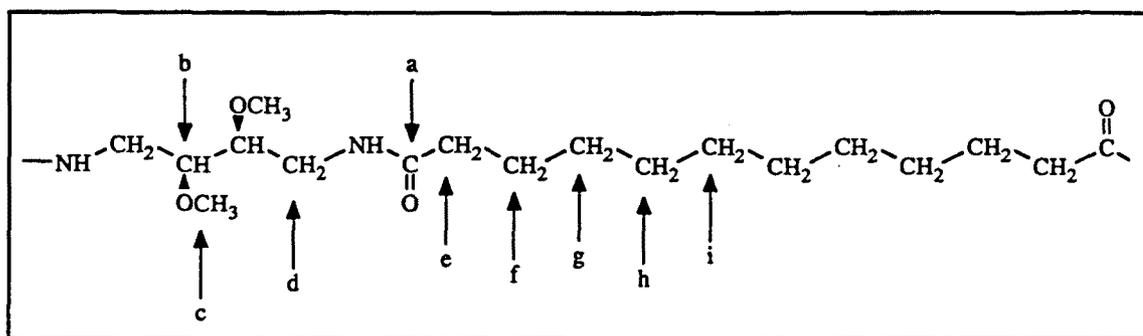


Figura 90. Identificación de los carbonos de las poliamidas PDMLBy para ^{13}C -RMN.

Tabla 33. Asignación de señales de los espectros de ^{13}C -RMN de las poliamidas PDMLBy (DMSO- d_6).

Poliamida	Señales								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
PDMLB4	171.4	78.9	57.9	38.4	30.7	/	/	/	/
PDMLB5 ⁽¹⁾	172.0	78.9	58.0	38.3	34.7	25.4	/	/	/
PDMLB6	172.2	79.0	58.0	38.3	35.2	25.0	/	/	/
PDMLB8	172.1	78.9	57.9	38.2	35.2	25.1	28.4	/	/
PDMLB10	172.2	78.9	57.9	38.2	35.2	25.1	28.6	28.7	/
PDMLB12 ⁽²⁾	183.0	81.3	60.2	43.5	36.4	27.9	30.7	31.0	30.9

(1) Polímero impuro

(2) Espectro realizado en ácido trifluoroacético deuterado.

El espectro de ^{13}C -RMN de la PDMLB12 se realizó en ácido trifluoroacético deuterado debido a la baja solubilidad de este polímero en los disolventes habituales para

resonancia magnética nuclear. Es soluble en DMSO-d₆ en caliente pero precipita al enfriar y como que la adquisición de espectros de ¹³C-RMN dura un tiempo largo (aproximadamente 6 horas o más) no puede realizarse en estos líquidos.

Vuelve ponerse de manifiesto la presencia de impurezas en la poliamida PDMLB5, mientras que los otros polímeros muestran en todos los casos las señales esperadas para todos sus carbonos.

Como ejemplo de un espectro de ¹³C-RMN de estas poliamidas se ilustra en la Figura 91 el espectro de la poliamida PDMLB10. Todos los espectros de las poliamidas PDMLBy se reproducen en el Anexo 3.

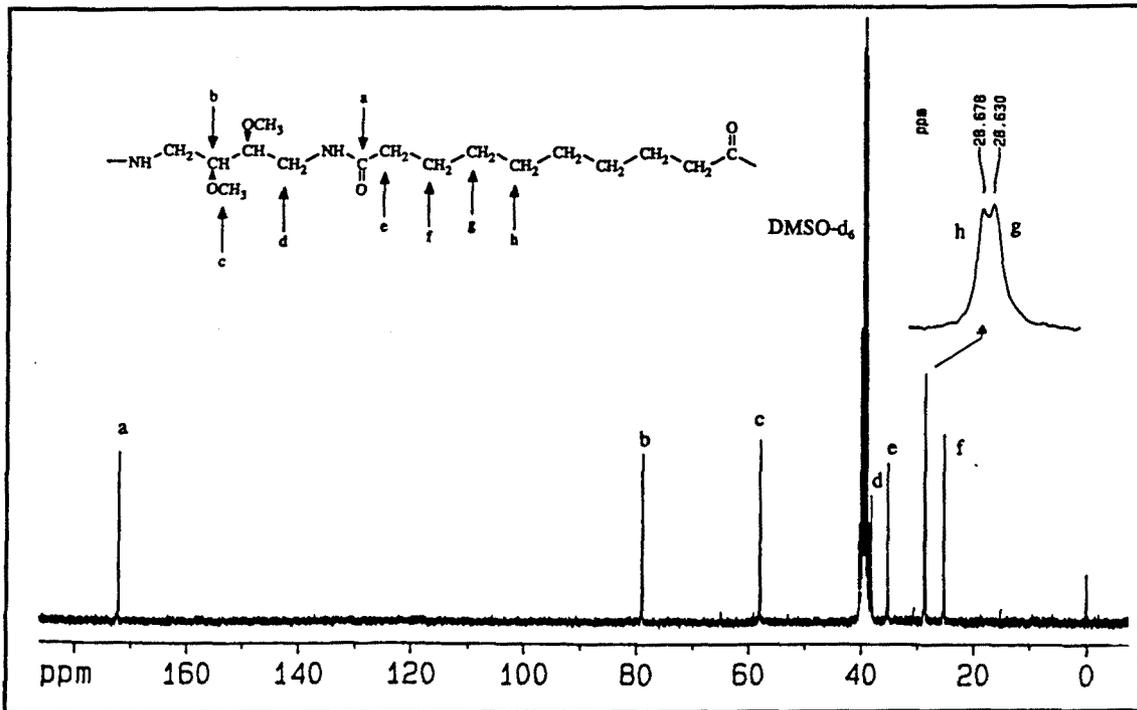


Figura 91. Espectro de ¹³C-RMN de la poliamida PDMLB10 en DMSO-d₆ (75 MHz).

IV.2.2.6.- Calorimetría diferencia de barrido (DSC).

Como en los anteriores polímeros, se realizaron dos barridos a 20°C/min. El primero sobre el precipitado de reacción y, tras un brusco y rápido enfriamiento hasta temperatura ambiente, se realizó el segundo. Como que en las poliamidas PDMLB8, PDMLB10 y PDMLB12 no se apreció la Tg en el segundo barrido, se adquirieron para ellas unos nuevos termogramas en un calorímetro de baja temperatura, en el cual el enfriamiento brusco llegó hasta los -50°C. Los resultados se reflejan en la Tabla 34.

Tabla 34. Transiciones térmicas de las poliamidas PDMLBy

Poliamida	1er. barrido (°C)		2o. barrido (°C)		Tg
	Endo	Exo	Endo	Exo	
PDMLB4	162.7, 187.3 ⁽¹⁾	-	-	-	80
PDMLB5	120.3	-	-	-	-
PDMLB6	148.5	-	-	-	63
PDMLB8	162.0 ⁽¹⁾ , 172.3	-	172.3	119.1	-
	162.0 ⁽³⁾	-	170.3 ⁽³⁾	127.8 ⁽³⁾	52 ⁽³⁾
PDMLB10	154.4	-	151.4 ⁽²⁾	-	-
	154.5 ⁽³⁾	-	151.0 ⁽³⁾	108.9 ⁽³⁾	35 ⁽³⁾
PDMLB12	153.4	-	141.3 ⁽²⁾	-	-
	154.6 ⁽³⁾	-	139.5 ⁽²⁾⁽³⁾	-	34 ⁽³⁾

(1) Transición de mayor importancia.

(2) Transiciones muy pequeñas.

(3) Transiciones obtenidas en un calorímetro de baja temperatura.

Las temperaturas de fusión son claramente más bajas que en las poliamidas PxDMLT. Además su relación no es escalonada, sino que pueden considerarse dos zonas: Por una parte la de las poliamidas con un grupo de metilenos bajo, o sea las PDMLB4, PDMLB5 y PDMLB6 que no muestran fusión en el segundo barrido y que si acaso muestran Tg; y la poliamidas PDMLB8, PDMLB10 y PDMLB12 que muestran fusión en el segundo barrido, además de la Tg. Debe advertirse que la poliamida PDMLB5 es impura por lo que sus transiciones térmicas deben considerarse con las debidas precauciones (Figura 92).

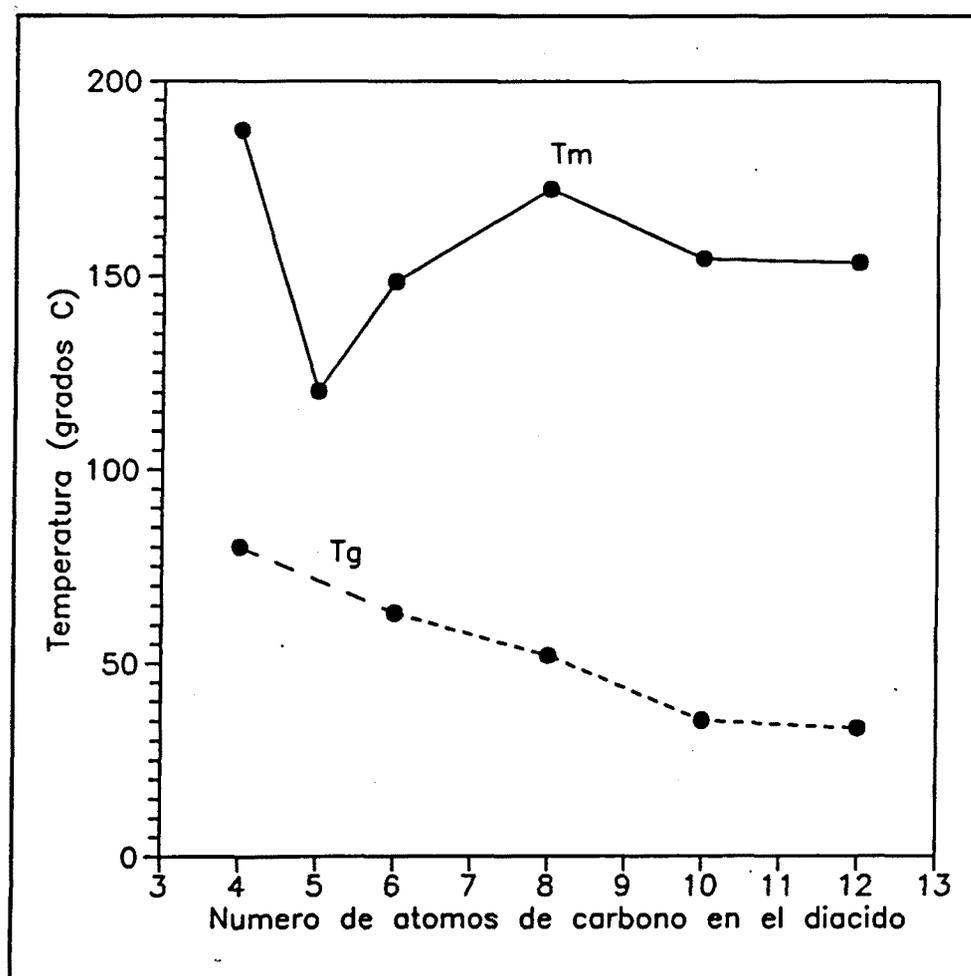


Figura 92. Relación entre los puntos de fusión y las Tg con el tamaño de la unidad repetitiva de las poliamidas PDMLBy.

Las primeras poliamidas poseen puntos de fusión demasiado bajos por la densidad de puentes de hidrógeno existentes y en el segundo barrido sólo muestran la Tg. Un estudio estructural podría elucidar este comportamiento anómalo, ya que parece un problema de la microestructura de estos polímeros. La segunda serie posee unos puntos de fusión más lógicos a los esperados, aunque más bajos que los detectados en poliamidas alifáticas o en las PxDMLT. La descomposición de estas poliamidas (incluida la PDMLB5) se produce alrededor de los 180°C.

La relación entre la Tg y la Tm en grados absolutos Kelvin ronda el valor 0.75, al igual que las poliamidas PxDMLT. Estos resultados se detallan en la Tabla 35.

Tabla 35. Temperaturas de fusión y de transición vítrea y valor Tm/Tg, en kelvins, para las poliamidas PDMLBy.

Poliamida	Tm (K) ⁽¹⁾	Tg (K) ⁽²⁾	Tg/Tm
PDMLB4	460.45	353.15	0.767
PDMLB5	393.45	-	-
PDMLB6	421.65	336.15	0.797
PDMLB8	445.45	325.15	0.730
PDMLB10	427.55	308.15	0.721
PDMLB12	426.55	307.15	0.720

(1) Valores más altos del primero o segundo barrido.

(2) Valores del segundo barrido.

Como ejemplo representativo de la caracterización térmica de estas poliamidas se reproduce en la Figura 93 los termogramas de la poliamida PDMLB10. Los termogramas obtenidos de todas las poliamidas pueden verse en el Anexo 4.

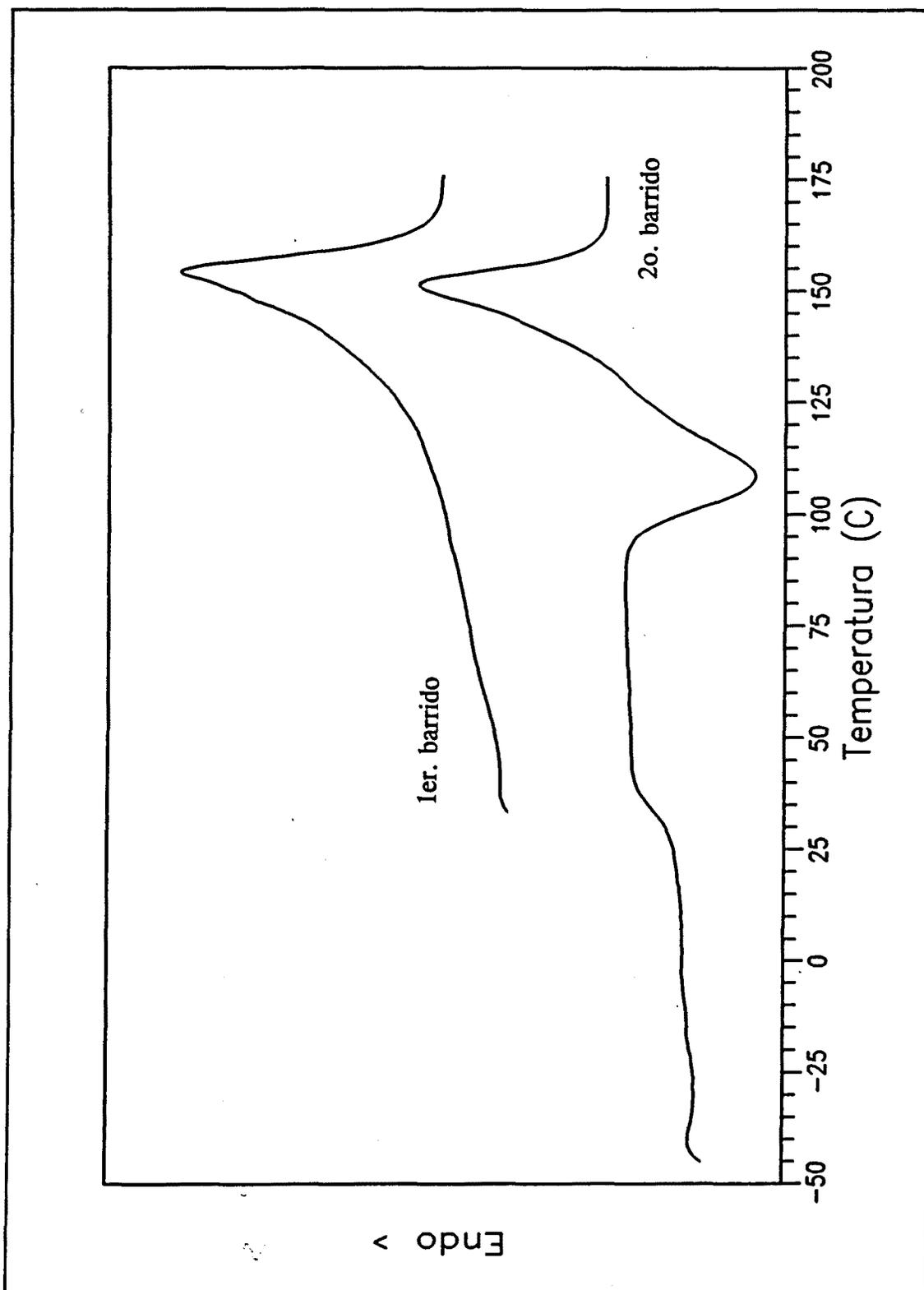


Figura 93. Termogramas de la poliamida PDMLB10.

IV.2.2.7.- Propiedades químicas. Solubilidad

Las pruebas de solubilidad realizadas según el método de Braun (188) dieron como resultado dos tipos de poliamidas: Aquellas que fueron solubilizadas por el agua (PDMLB4, PDMLB5 y PDMLB6) y aquellas que no lo fueron (PDMLB10 y PDMLB12). En medio se sitúa la PDMLB8 que es parcialmente atacada por el agua. El comportamiento frente al DMSO es similar en todas ellas, con la salvedad que las que poseen mayor número de metilenos llegan a ser solubles en caliente.

En la Tabla 36 se muestran las propiedades de solubilidad de estas poliamidas.

Tabla 36. Solubilidad de las poliamidas PDMLBy.

PDMLBy	4	5	6	8	10	12
Agua	++	++	++	±	-	-
Acetona	-	-	-	-	-	-
Eter etílico	-	-	-	-	-	-
Etanol	++	++	++	+	+	+
Cloroformo	±	±	-	±	+	+
DMSO	++	++	++	+	+	+
DMF	±	+	+	±	±	±
NMP	±	+	+	+	+	+
A. Fórmico	++	++	++	++	++	++

(-) Insoluble, (±) Ligeramente atacado a temperatura ambiente o en caliente, (+) Soluble en caliente, (++) Soluble a temperatura ambiente.

Por otra parte contrasta con las poliamidas PxDMLT el que no sean (o lo sean muy poco) solubles en cloroformo, a pesar de tener una constitución muy parecida. Sólo las poliamidas PDMLB10 y PDMLB12 llegan a disolverse en este líquido, pero solamente a ebullición, luego gelifican.

Estas poliamidas son también solubles en trifluoroetanol y en algunos alcoholes de alto punto de ebullición, de forma similar a las anteriores.

IV.2.2.8.- Propiedades quiroópticas.

IV.2.2.8.1.- Rotación óptica específica.

La rotación óptica específica se midió en ácido fórmico y como era de esperar los poderes rotatorios decrecen, en valor absoluto, con el aumento de tamaño de la unidad repetitiva. Sin embargo, en esta ocasión los valores son mucho más bajos y negativos que en el caso de las poliamidas PxDMLT (Tabla 37).

La multiplicación de la rotación específica por el peso molecular de la unidad repetitiva para obtener la rotación óptica molar $[m]$ da resultados erráticos (Tabla 37) de los cuales no puede sacarse ninguna conclusión aceptable. Podría ser que las impurezas de la poliamida PDMLB5 fueran las responsables de que su valor de $[m]$ se aparte de los demás, esto mismo podría considerarse para la poliamida PDMLB12, pero su concentración de compuestos no deseables es mucho menor que la de la poliamida PDMLB5. Aceptando estas suposiciones la disposición de las rotaciones ópticas molares debería ser más o menos lineal en los polímeros con unidades repetitivas largas y empezar a crecer en las poliamidas con menor número de metilenos en su cadena diacídica, según el planteamiento expresado las poliamidas PxDMLT.

En la Figura 94 se reflejan las relaciones de las rotaciones ópticas específicas de las poliamidas PDMLBy con el número de carbonos de su parte proveniente de los

diácidos, mientras que en la **Figura 95** se contrastan las rotaciones ópticas molares con el número de carbonos de los diácidos.

Tabla 37. Rotación óptica específica $[\alpha]$ y molar $[m]$ de las poliamidas PDMLBy.

Poliamida	$[\alpha]_D$	c, FoH	P.M.U.R.	$[m]_D$
PDMLB4	-14.1	0.525	230.26	-32.47
PDMLB5	-13.5	0.575	244.29	-32.98
PDMLB6	-12.3	0.495	258.32	-31.77
PDMLB8	-11.5	0.600	286.37	-32.93
PDMLB10	-10.4	0.515	314.43	-32.70
PDMLB12	-9.13	0.460	342.48	-31.27

IV.2.2.8.2.- Dicroísmo circular.

Los espectros de dicroísmo circular se adquirieron en trifluoroetanol para las poliamidas PDMLB4, PDMLB6, PDMLB8 y PDMLB12. En todos los casos se registró una curva similar a la de conformación desordenada de los polipéptidos y muy distinta a las obtenidas para las poliamidas PxDMLT.

En la **Figura 96** se reproduce el espectro obtenido para la poliamida PDMLB6. Se aprecia un valor bajo de elipticidad a longitudes de onda grandes y atraviesa el eje de abscisas alrededor de 210 nm; a partir de aquí, y a medida que la frecuencia aumenta, la elipticidad crece negativamente hasta un mínimo que se sitúa a longitudes de onda inferiores a los 200 nm.

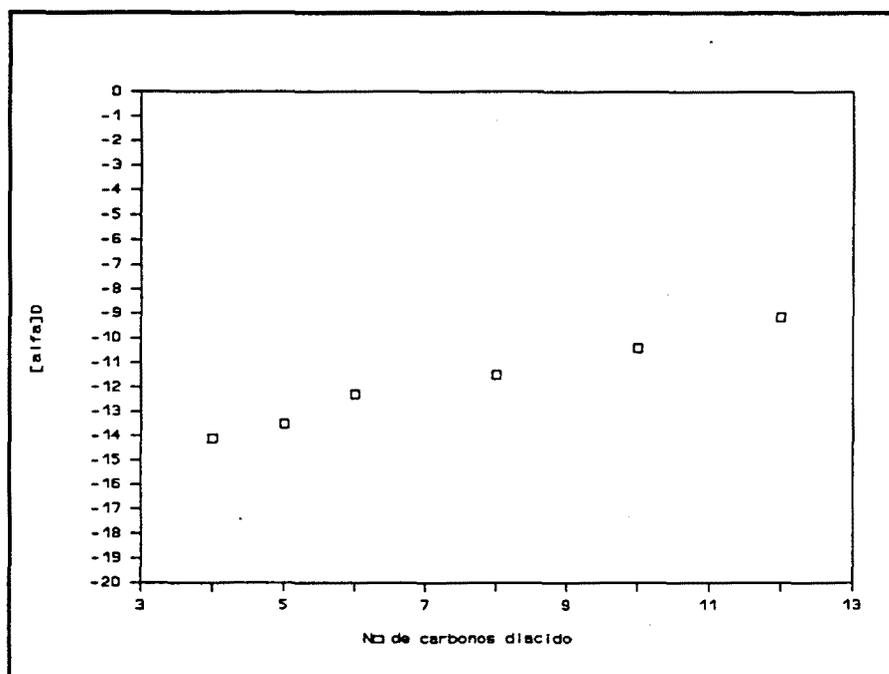


Figura 94. Variación de la relación rotación óptica específica ($[\alpha]$) con la longitud de la unidad repetitiva.

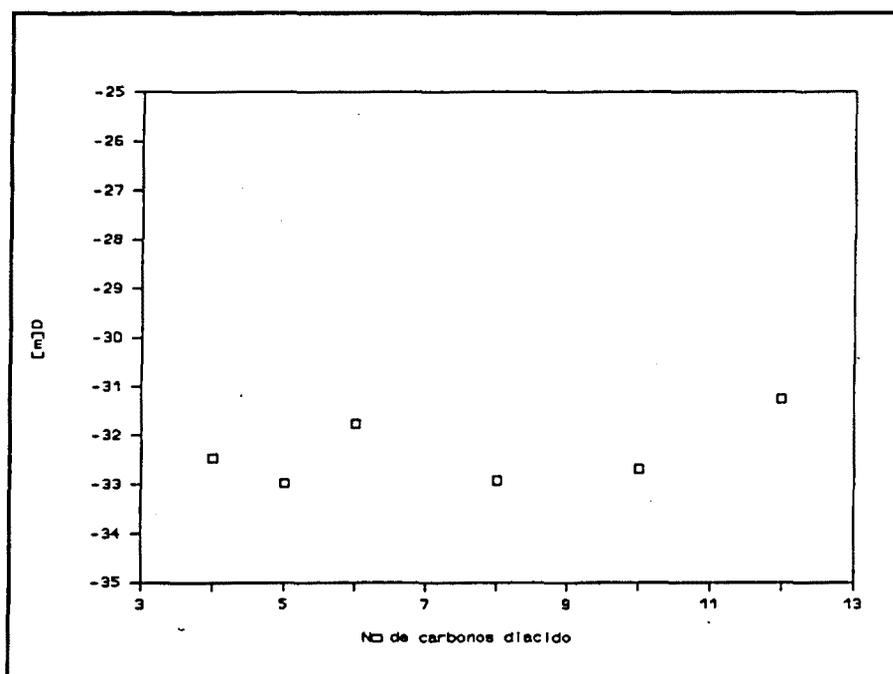


Figura 95. Variación de la relación de la rotación óptica molar $[m]$ con la longitud de la unidad repetitiva.

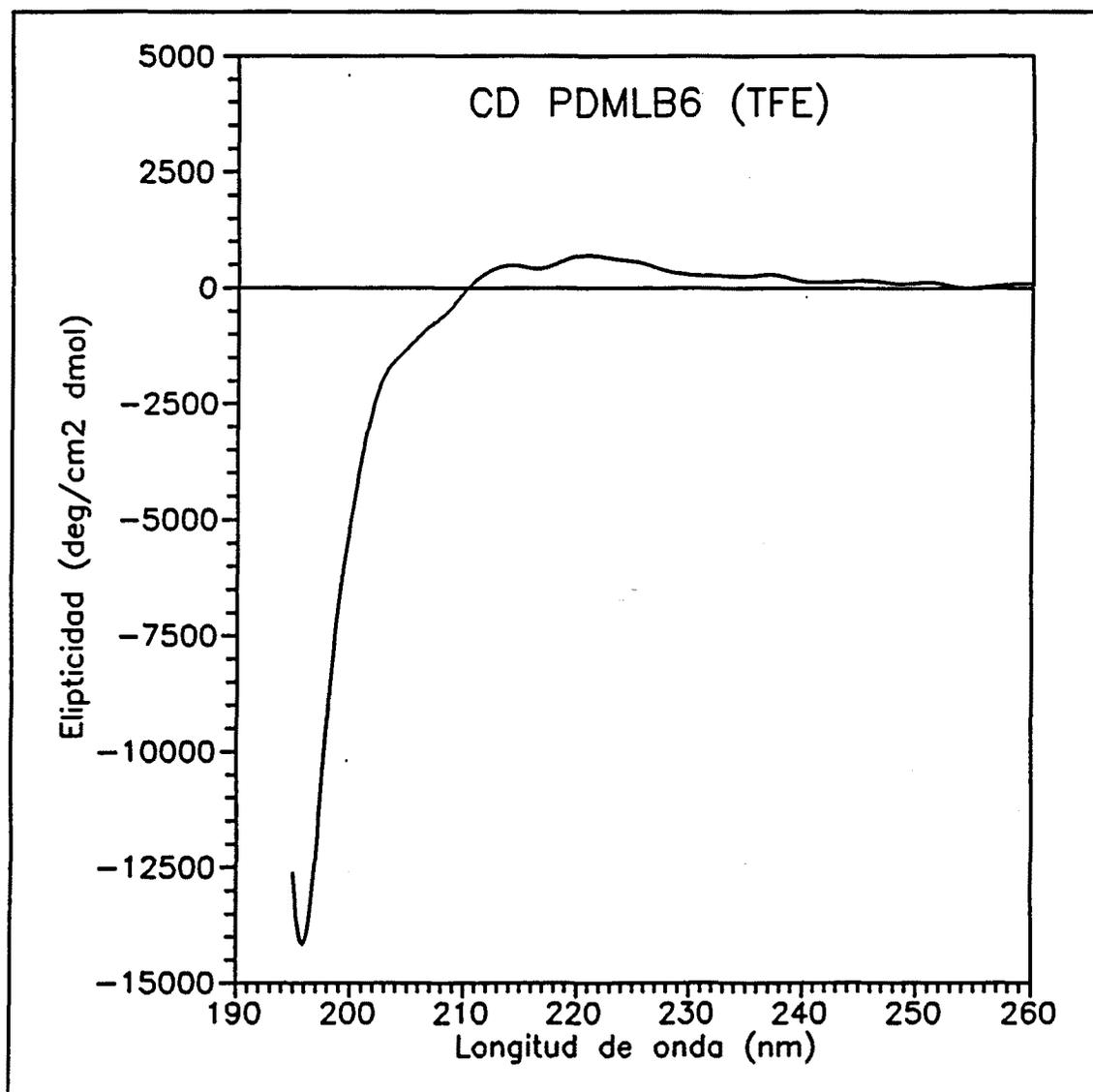


Figura 96. Espectro de dicroísmo circular de la poliamida PDMLB6.

En esta serie de poliamidas, puede concluirse, suponiendo válida la comparación con los espectros de polipéptidos, que adoptan una conformación estadística en trifluoroetanol.

En el Anexo 6 se reproducen los espectros de dicroísmo circular obtenidos para estas poliamidas.

IV.2.2.9.- Cristalización y formación de esferulitas

Con el microscopio de polarización se detectan esferulitas en todos los polímeros sintetizados a partir de disoluciones de ácido fórmico, aunque en los de menor número de carbonos en la cadena diacídica (PDMLB4, PDMLB5, PDMLB6) es necesario esperar unos días para ver estas agrupaciones cristalinas de poliamidas. Algunas fotografías de estas esferulitas se reproducen en las **Figuras 97-98**.

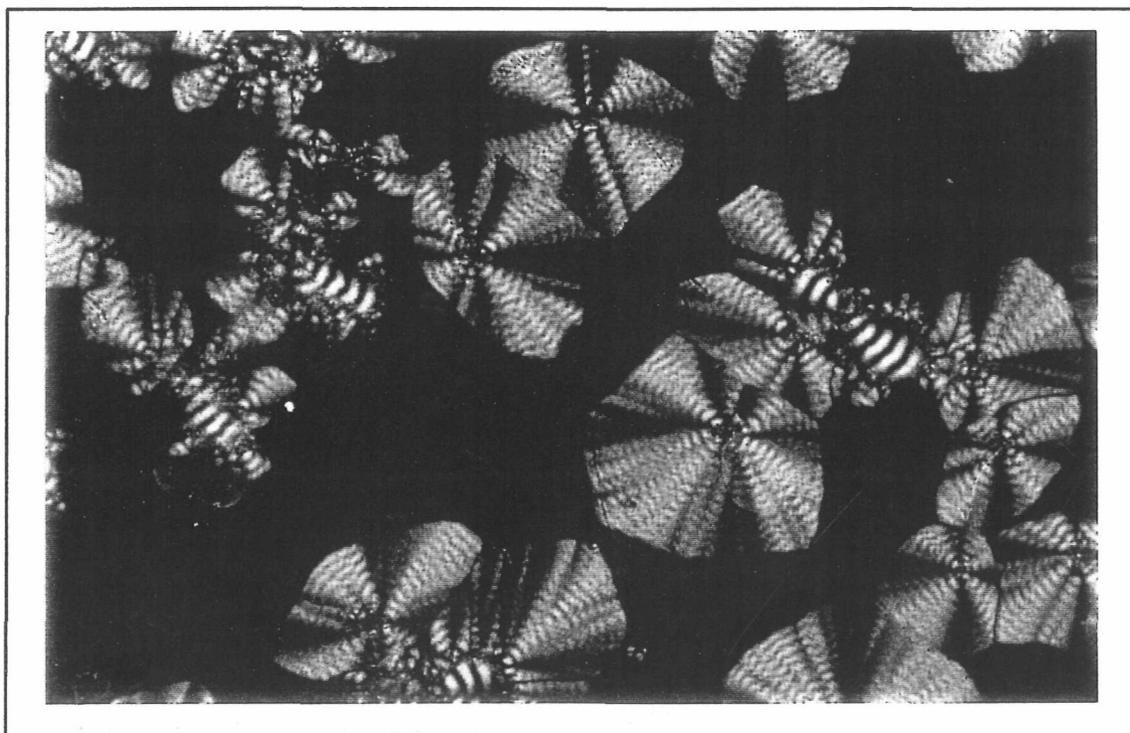


Figura 97. Esferulitas de la poliamida PDMLB6.

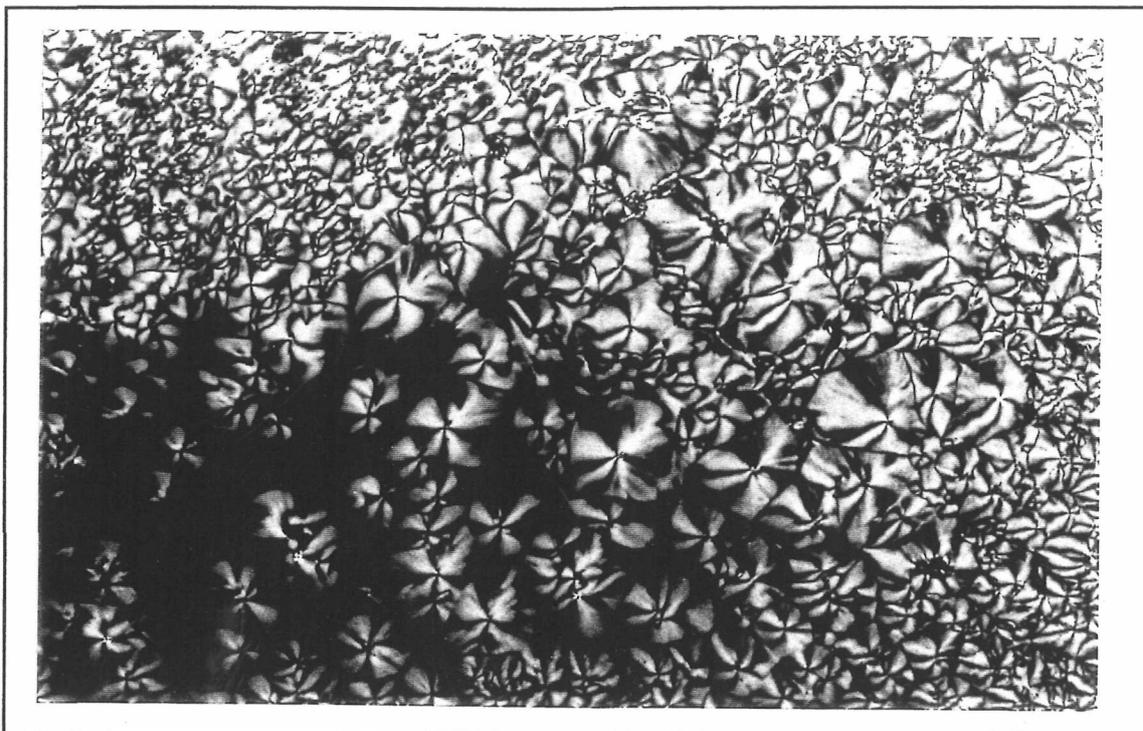


Figura 98. Esferulitas de la poliamida PDMLB8.

IV.2.2.10.- Formación de films y fibras

La evaporación del trifluoroetanol, como disolvente de las poliamidas PDMLBy, produce films o fibras. Sólo la poliamidas PDMLB5 da films de mala calidad, mientras que los de la poliamida PDMLB12 son muy buenos y manejables. Las películas de la poliamida PDMLB12 son elásticos lo que puede indicar que, en estas condiciones, la T_g se encuentra por debajo de la temperatura ambiente.

Debido a la higroscopicidad de estos polímeros la manejabilidad de las películas se hace difícil, y se advierte una plastificación muy rápida (llegando a la formación de una resina) de los films si se dejan al ambiente sin ninguna precaución.

IV.3.- POLIAMIDAS PALL Y PALD.

Las poliamidas PALL y PALD se sintetizaron por policondensación de la diamina bis(trimetilsililada) (XII) con los diésteres activos de los ácidos 2,3-di-O-metil-L-tartárico (Va) y D-tartárico (Vb) respectivamente.

Las poliamidas PALL y PALD son diastereoisómeras y tienen la particularidad estructural de obtenerse a partir de dos monómeros ópticamente activos. Por su simetría, deben ser polímeros estereorregulares.

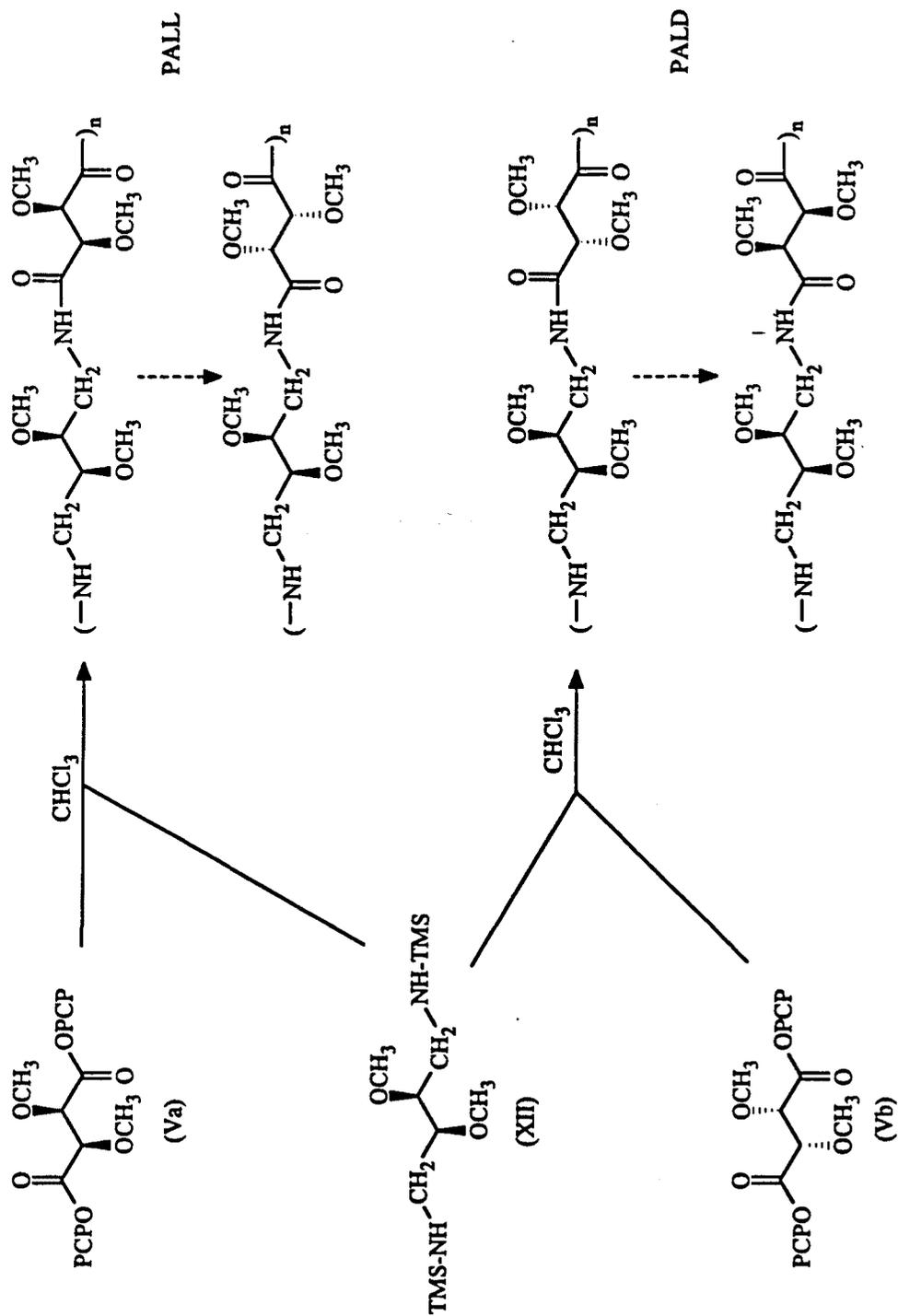
La síntesis de estas poliamidas se llevó a cabo según el Esquema III.

Estos polímeros se caracterizaron según los métodos habituales en Química Orgánica, se estudiaron sus propiedades térmicas y ópticas y se examinó la existencia de esferulitas así como su capacidad de formar films y fibras.

IV.3.1.- Policondensaciones

Se siguió un método parecido a los descritos para todos los polímeros realizados hasta ahora. El disolvente también fue cloroformo y, contrariamente a las anteriores polimerizaciones, no ocurrió ningún colapso de la agitación; a pesar de ello las viscosidades obtenidas fueron medianamente altas. Los rendimientos alcanzados fueron elevados. Las poliamidas (PALL y PALD) se aislaron del medio de reacción por precipitación en éter dietílico y secaron al vacío durante varios días.

ESQUEMA III SINTESIS DE LAS POLIAMIDAS PALL Y PALD



IV.3.1.1.- Experimental

El procedimiento se aplicó por igual para obtener la poliamida PALL o la PALD: Operando bajo atmósfera de nitrógeno, se introdujeron en un balón de 50 cm³ 4 mmoles de la diamina trimetilsililada (XII), previamente licuada, y luego 20 cm³ de cloroformo seco. Tras agitar magnéticamente durante 15 minutos en un baño de hielo, se añadieron 4 mmoles de diéster activo (Va) o (Vb), en dos porciones separadas por 10 minutos de intervalo. La polimerización se dejó agitando a temperatura ambiente y en atmósfera inerte durante 3 días. Contrariamente a las anteriores polimerizaciones no se detectó ningún colapso en la agitación, aunque sí un aumento de la viscosidad del medio. Posteriormente, la reacción se llevó a reflujo durante una hora y la poliamida obtenida (PALL o PALD) se precipitó en 100 cm³ de éter dietílico que se centrifugó y se lavó por lo menos 5 veces con éter. Estos lavados deben ser exhaustivos ya que el pentaclorofenol no es muy soluble en este líquido. Finalmente el polímero obtenido se secó en un desecador al vacío durante varios días.

Los resultados de las reacciones de policondensación se detallan en la **Tabla 38**.

Tabla 38. Resultados de las policondensaciones para la obtención de las poliamidas PALL y PALD.

Poliamida	Tiempo Reacción	Rendimiento	$[\eta]$ (dL/g) ⁽¹⁾
PALL	72 h.	92 %	1.00
PALD	72 h.	100 %	0.79

(1) Viscosidades intrínsecas medidas en ácido dicloroacético a 25°C.

IV.3.1.2.- Discusión.

En este caso ambos reactivos contienen los grupos metóxidos, que en los ésteres favorecen la reacción mientras que la diamina queda desactivada, por lo que los efectos electrónicos quedan compensados. Además el éster activo se solubiliza fácilmente en el disolvente (cloroformo), en consecuencia la reacción procede satisfactoriamente y como resultado da rendimientos elevados y viscosidades relativamente altas. El hecho de que no se produzca el colapso de la agitación puede ser debido a que el polímero formado sea especialmente soluble en cloroformo (recuérdese que se consideró que las poliamidas PxDMLT, PxDMDT y PDMLBy se agregan o no son solubles en este disolvente).

Estos polímeros se precipitaron en dietil éter para asegurar la completa precipitación. De todas formas, el éter dietílico no disuelve bien el pentaclorofenol que se forma como producto de condensación siendo necesario reprecipitar el polímero varias veces para eliminar bien este compuesto.

IV.3.2.- Análisis elementales

Los análisis elementales teóricos y encontrados para estas poliamidas se describen en la **Tabla 39**.

Igual que todos los anteriores polímeros se detecta una ligera disminución en los porcentajes de carbono. En estas poliamidas además también disminuyen los porcentajes de hidrógeno y de nitrógeno. Estas desviaciones pueden solucionarse con la adición de agua que puede haber quedado atrapada en los polímeros. Añadiendo entre 0.5 y 0.66 moléculas de agua a una unidad repetitiva, los resultados de los análisis elementales prácticamente coinciden.

Tabla 39. Análisis elementales de las poliamidas PALL y PALD.

	PALL	PALD
Fórmula empírica	$(C_{12}H_{22}O_6N_2)_n$	$(C_{12}H_{22}O_6N_2)_n$
P.M.U.R.	290.316	290.316
% Teóricos		
C	49.65	49.65
H	7.64	7.64
N	9.65	9.65
% Encontrados		
C	47.91	48.23
H	7.31	7.37
N	8.89	9.03

IV.3.3.- Espectroscopía Infrarroja

Los espectros de infrarrojo se adquirieron con films realizados a partir de disoluciones de cloroformo de espesor aproximado de 20 μm . El equipo utilizado en este caso fue un espectrofotómetro de transformada de Fourier. Las bandas principales se resumen en la **Tabla 40**.

La diferencia más importante con los anteriores polímeros es la existencia de una banda de intensidad similar a la banda de Amida A alrededor de 3420 cm^{-1} . Esta absorción puede explicarse por la presencia de puentes de hidrógeno amida-éter, tal como se ha

comentado para las PxDMLT. Otro rasgo inusual es la poca intensidad de la banda de Amida B. En las Figuras 99-100 se reproducen los espectros de estas poliamidas.

Tabla 40. Asignación de las principales bandas de IR de las poliamidas PALL y PALD.

Poliamida	Bandas principales (cm ⁻¹)				
	Amida A	Amida B	Amida I	Amida II	C-O
PALL	3297	3069	1668	1532	1095
PALD	3298	3067	1669	1528	1095

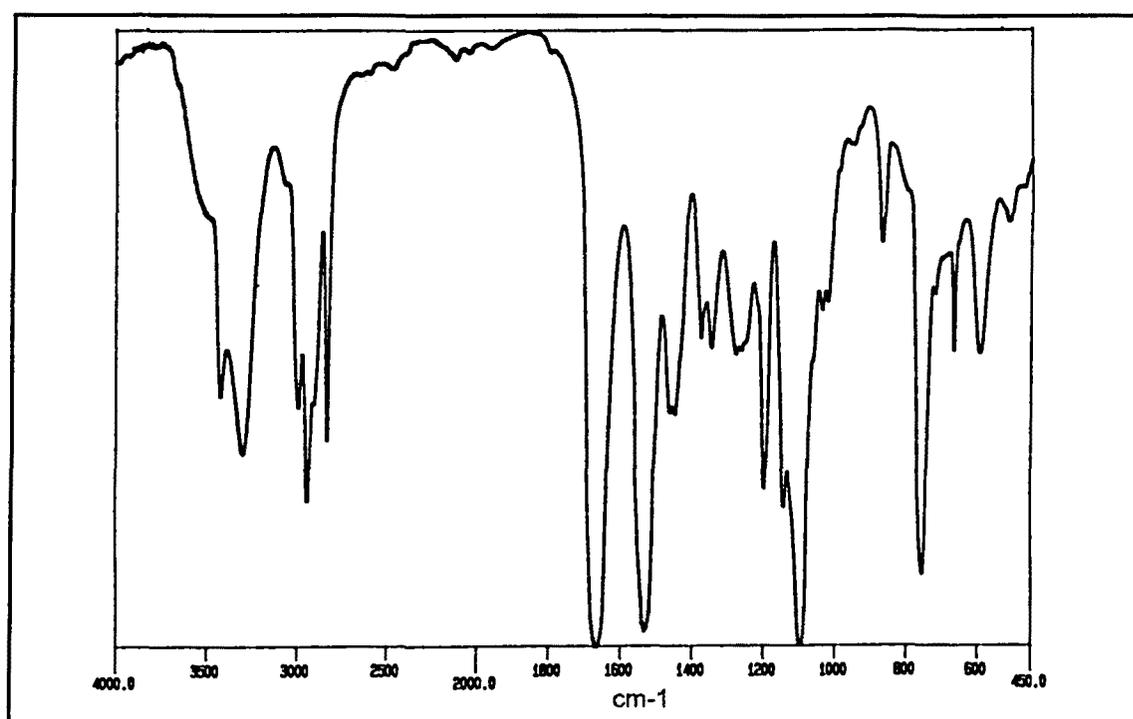


Figura 99. Espectro de IR-FT de la poliamida PALL.

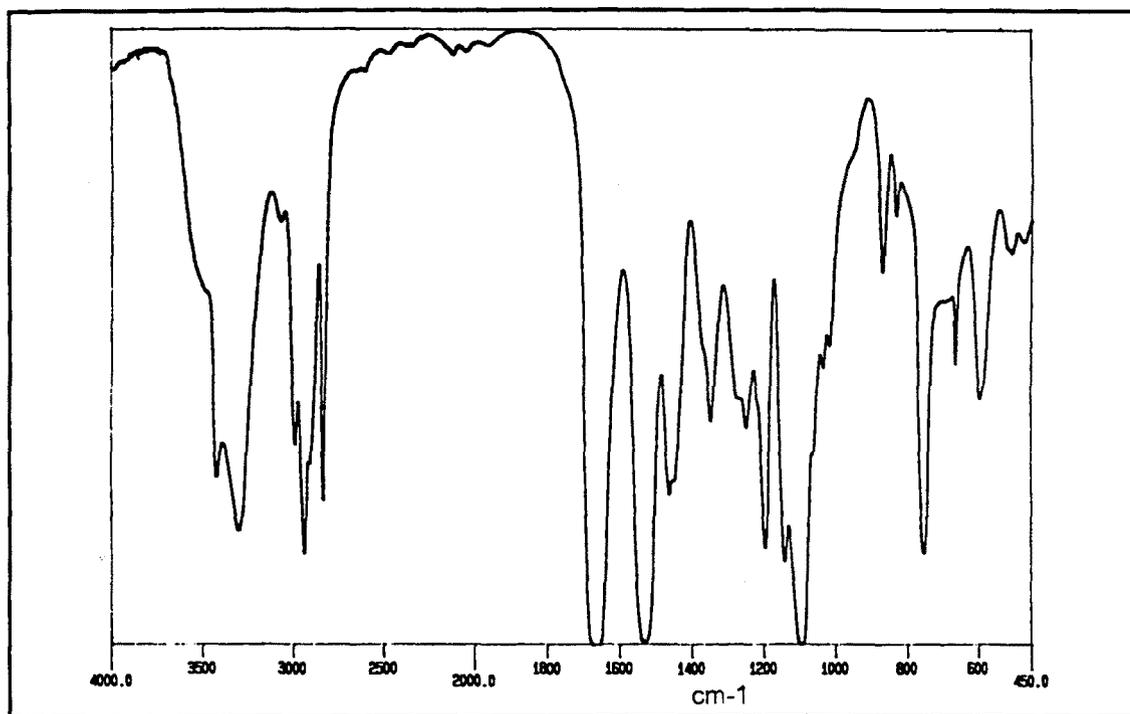


Figura 100. Espectro de IR-FT de la poliamida PALD.

IV.3.4.- Espectroscopía de ^1H -RMN

Fueron realizados en cloroformo deuterado y, descartando las señales correspondientes al agua y al éter etílico procedente de la reprecipitación, los resultados son consistentes con la estructura propuesta. Los espectros obtenidos se reproducen en las Figuras 101-102 y en ellos se indican también las denominaciones de cada señal que se tabulan en la Tabla 41. La señal correspondiente al CH de la unidad diacídica aparece como un singlete muy bien definido, indicando que no ha habido epimerización en los centros asimétricos de esta unidad.

La diferencia más notable entre los espectros de estas dos poliamidas es la que se observa para las señales correspondientes al sistema CH-CH₂ de la unidad diamínica, situadas en el intervalo 3.2 - 3.8 ppm.

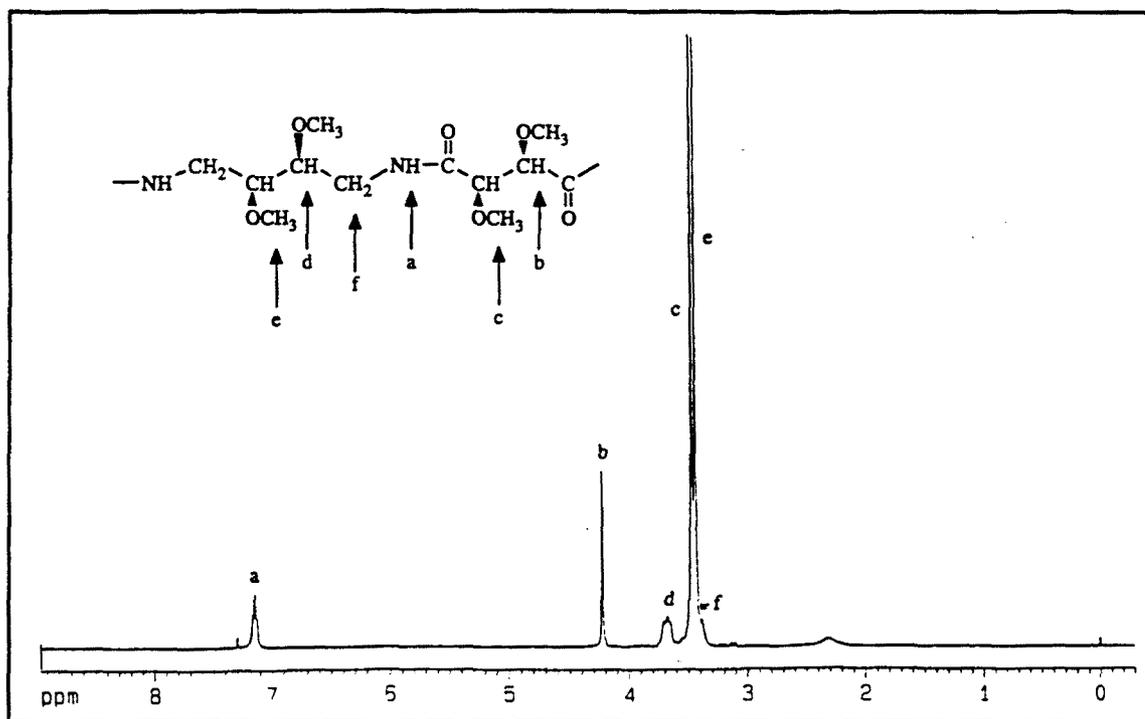


Figura 101. Espectro de ^1H -RMN de la poliamida PALL en CDCl_3 (300 MHz).

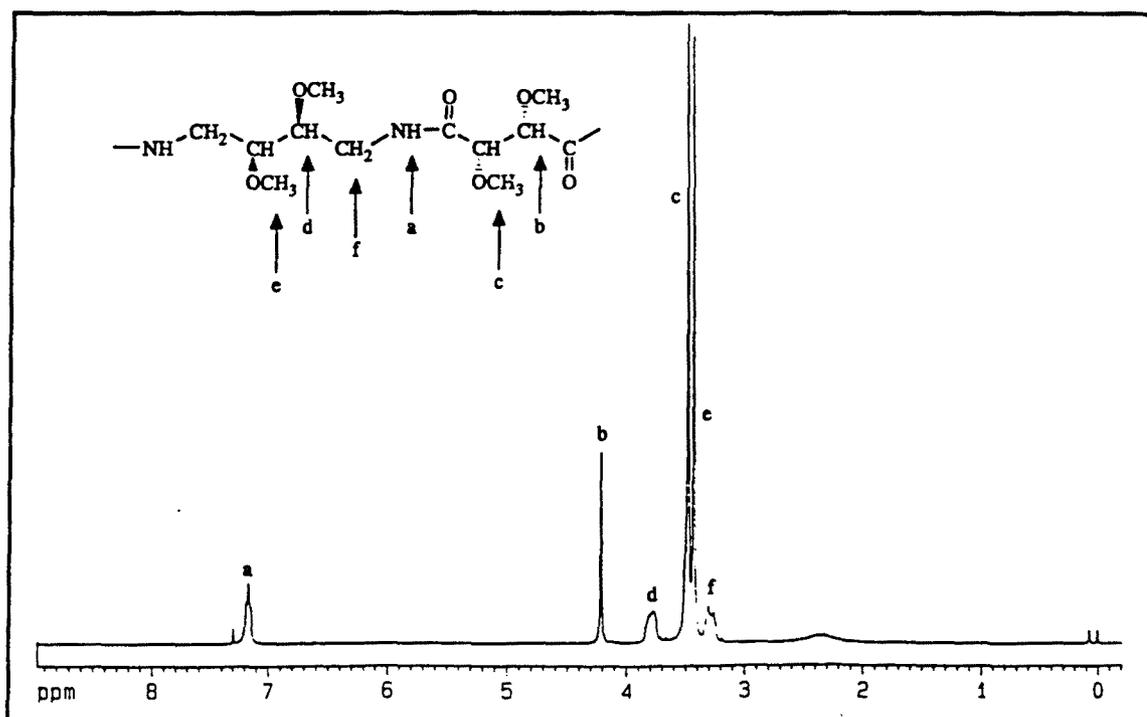


Figura 102. Espectro de ^1H -RMN de la poliamida PALD en CDCl_3 (300 MHz).

De acuerdo con lo observado para las poliamidas PDMLBy, descritas en el apartado anterior, dichas señales aparecen superpuestas con las correspondientes a las de los metilos laterales, fácilmente distinguibles como singuletes de área 6 (señales c y e). Los dos protones diastereotópicos del CH₂ generan señales complejas como consecuencia de su acoplamiento adicional con en NH adyacente. Los acoplamientos CH-CH₂ aparecen significativamente mayores para el caso de la poliamida PALD que para la PALL, aunque en ambos casos la señal correspondiente al CH (señal d) se encuentra solapada con la señal del metilo a aproximadamente 3.5 ppm.

Tabla 41. Asignación de las señales de ¹H-RMN de las poliamidas PALL y PALD.

PALL	a	b	c	d	e	f
ppm	7.10	4.19	3.43	3.64	3.35	≈ 3.5
mult.	t	s	s	m	s	-
Nº H's	2H	2H	6H	2H	6H	4H ⁽¹⁾

(1) Las señales de estos protones están mezcladas con las absorciones c y e.

PALD	a	b	c	d	e	f
ppm	7.15	4.19	3.47	3.78	3.43	3.26 + 3.5
mult.	t	s	s	m	s	m
Nº H's	2H	2H	6H	2H	6H	2H + 2H ⁽¹⁾

(1) Las señales de dos de estos protones están mezcladas con las absorciones c y e.

IV.3.5.- Espectroscopía de ^{13}C -RMN

Se realizaron en el mismo disolvente que los espectros de protón. Las señales son únicas y se resumen en la **Tabla 42** según las asignaciones que se indican en los espectros reproducidos en las **Figuras 103-104**.

Tabla 42. Asignación de las señales de ^{13}C -RMN de las poliamidas PALL y PALD (ppm).

	a	b	c	d	e	f
PALL	169.7	82.3	60.5	79.4	58.5	38.6
PALD	169.6	82.4	60.5	79.5	58.6	38.8

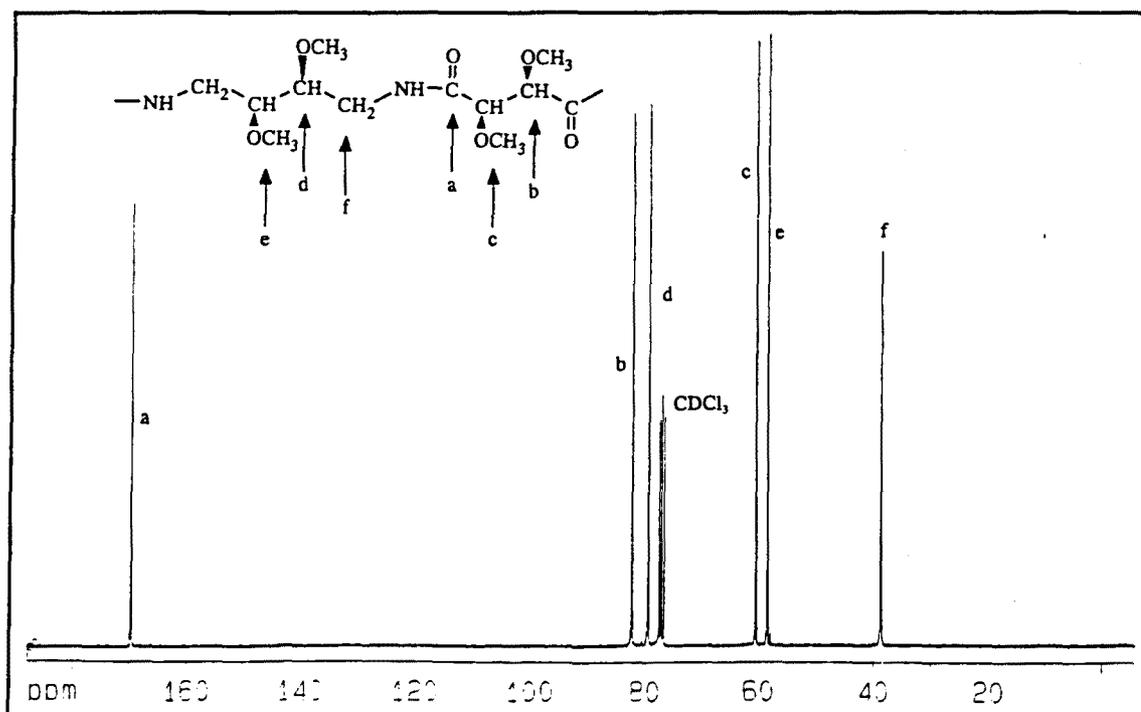


Figura 103. Espectro de ^{13}C -RMN de la poliamida PALL en CDCl_3 (75 MHz).

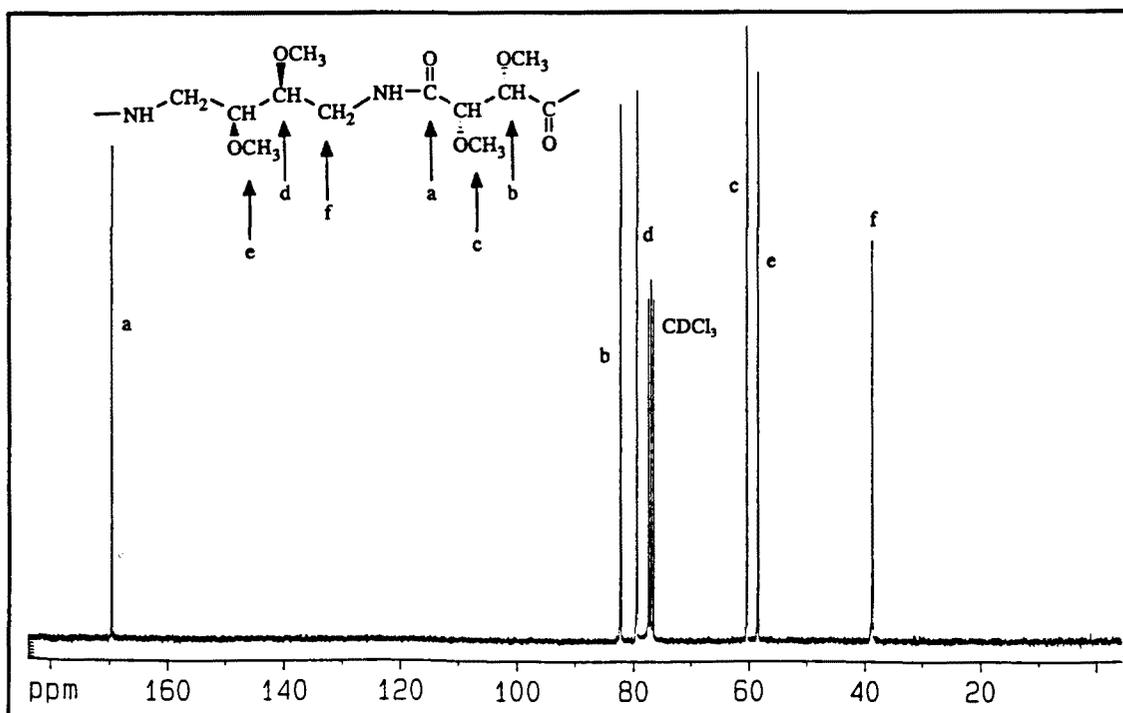


Figura 104. Espectro de ^{13}C -RMN de la poliamida PALD en CDCl_3 (75 MHz).

IV.3.6.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Al igual que en los anteriores experimentos se realizaron dos barridos a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, el primero sobre el precipitado de reacción y el segundo tras un enfriamiento rápido.

Vale la pena resaltar la no existencia de transiciones endotérmicas en el segundo barrido en ninguna de las dos poliamidas, aunque sí el cambio de pendiente resultante de la T_g . Sólo la PALD muestra fusión en el primer barrido y ambas descomponen alrededor de los 250°C . Los resultados se detallan en la Tabla 43 y los termogramas se reproducen en las Figuras 105-106.

Tabla 43. Transiciones térmicas de las poliamidas PALL y PALD.

Poliamida	Endo (1er. barrido)	Tg (2o. barrido)
PALL	-	93°C
PALD	176.2°C	81°C

Es de destacar que la poliamida PALL no sea cristalina, o sea que no presente endoterma de fusión; mientras que su isómero si. En ambos se detecta la Tg, aunque a valores son claramente distintos. Comparando estas poliamidas con otras poliamidas 44 puede realizarse la Tabla 44.

Tabla 44. Comparación de transiciones térmicas de distintas poliamidas 44.

Poliamida	Tm (°C)	Tg (°C)
44 ⁽¹⁾	340 ⁽²⁾	137 ⁽³⁾
P4DMLT	266	100
PDMLB4	187	80
PALL	-	93
PALD	176	81

(1) Poli(butilensuccinamida)

(2) Estimado según la regla de Korshak (440): $y = 700z + 110$, siendo "y" el punto de fusión en °C y "z" la fracción de n° de grupos amida sobre n° de metilenos en la unidad repetitiva, en poliamidas XY pares.

(3) Estimado tomando el valor de Boyer (416) $Tg/Tm = 0.67 K/K$, ya que en otras poliamidas alifáticas ronda este dato (417, 441).

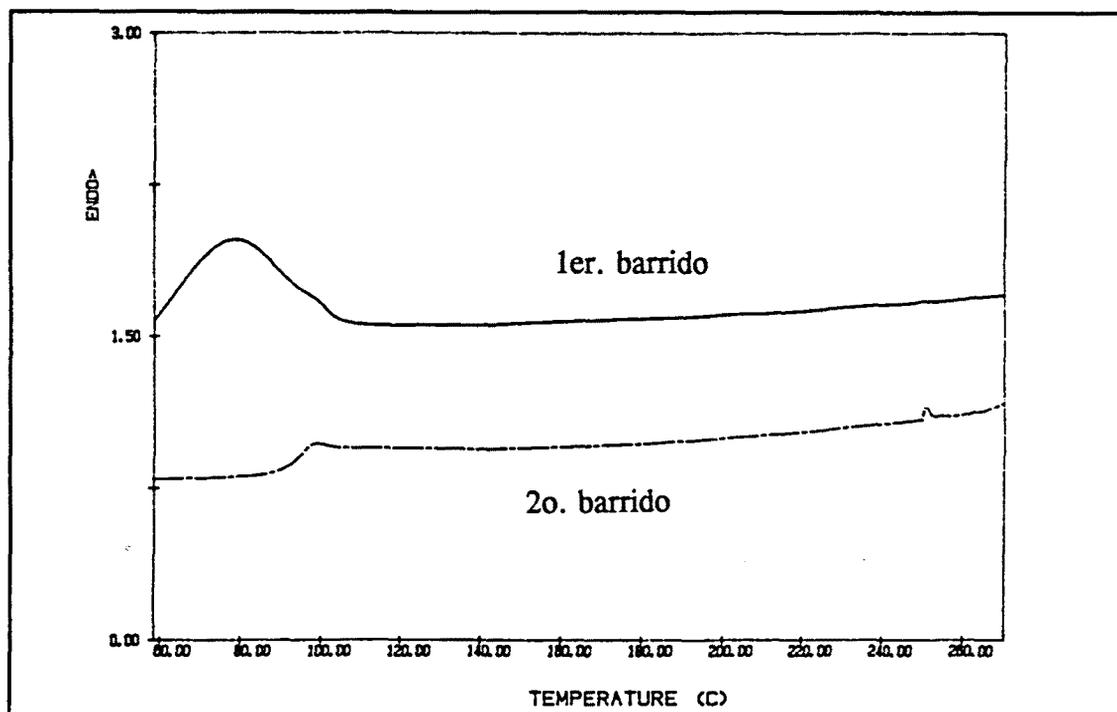


Figura 105. Termogramas de la poliamida PALL.

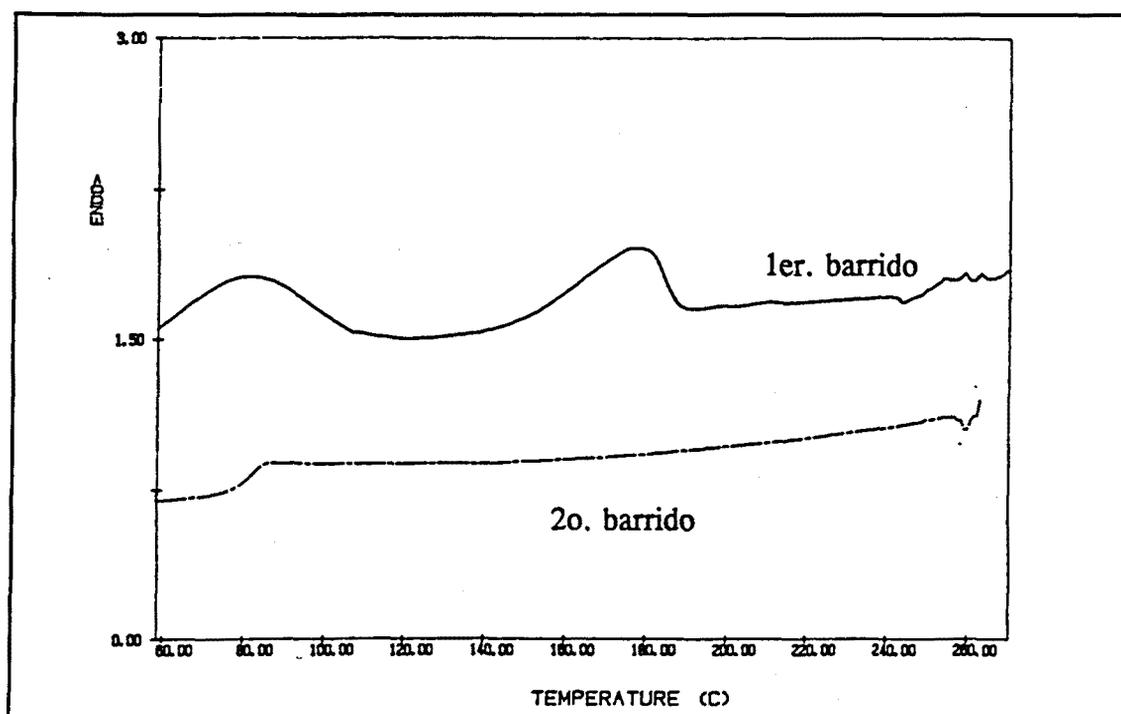


Figura 106. Termogramas de la poliamida PALD.

Se advierte una clara disminución de los puntos de fusión al aumentar la sustitución en la cadena carbonada, efecto que ya ha sido descrito para otras poliamidas alifáticas (174).

La diferencia de comportamiento entre las dos poliamidas tetrametoxiladas debe estar relacionada con la disposición espacial de los grupos laterales. Para una estructura zigzag en la cadena polimérica, la poliamida PALL posee los grupos metóxido en ambos lados de la cadena, mientras que la PALD los tiene a un sólo lado (ver Esquema III), lo que le puede permitir un más fácil apilamiento de las cadenas.

En ninguno de los termogramas de estas poliamidas se observan transiciones exotérmicas, que podrían atribuirse a cristalizaciones ("cold crystallization"). Esto puede explicarse como que estas poliamidas sean más rígidas que las descritas hasta ahora.

IV.3.7.- Propiedades químicas. Solubilidad

Los análisis cualitativos de estos ensayos se sumarizan en la Tabla 45. Las pruebas de solubilidad dieron que la poliamida PALL es atacada por una gran variedad de disolventes, desde el agua hasta el cloroformo, siendo resistente sólo al éter etílico. La poliamida PALD también es atacada por muchos disolventes pero es más resistente al agua y al etanol que su diastereoisómera. Estas poliamidas también se solubilizaron en trifluoroetanol.

Suponiendo las anteriores hipótesis, la poliamida PALL es muy poco cristalina y por lo tanto es atacada más fácilmente por los disolventes que la PALD, que puede considerarse como parcialmente cristalina.

Tabla 45. Solubilidad de las poliamidas PALL y PALD.

	PALL	PALD
Agua	++	+
Acetona	±	-
Eter	-	-
Etanol	++	+
Cloroformo	++	++
DMSO	++	++
DMF	++	++
NMP	++	++
A. Fórmico	++	++

(-) Insoluble, (±) Ligeramente atacado a temperatura ambiente o en caliente, (+) Soluble en caliente, (++) Soluble a temperatura ambiente.

IV.3.8.- Propiedades quiroópticas.

IV.3.8.1.- Rotación óptica específica.

Los poderes rotatorios fueron realizados en ácido fórmico y en cloroformo a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se detallan en la **Tabla 46**. Los valores encontrados son altos y positivos para la PALL y negativos para la PALD. En ambos casos los poderes rotatorios son ligeramente superiores en ácido fórmico al igual que ocurrió con las poliamidas PxDMLT.

Tabla 46. Rotación óptica específica de las poliamidas PALL y PALD.

Poliamida	$[\alpha]_D$ (°)	c, CHCl ₃ (g/dL)	$[\alpha]_D$ (°)	c, FoH (g/dL)
PALL	+70.2	0.550	+74.2	0.485
PALD	-110.2	0.485	-118.9	0.427

Realizando una tabla (Tabla 47) de los poderes rotatorios específicos y molares de las diferentes poliamidas con cuatro carbonos en la diamina y el diácido (poliamidas 44) sintetizadas, se advierte una cierta influencia de la parte quiral que posee frente a sus rotaciones ópticas.

Tabla 47. Comparación de $[\alpha]_D$ y $[m]_D$ de distintas poliamidas con centros quirales.

Poliamida	Configuración centros quirales	$[\alpha]_D$ en FoH (°)	$[m]_D$ en FoH (°)
P4DMLT	(--,RR)	+121	+278.61
PDMLB4	(SS,--)	-14	-32.47
PALL	(SS,RR)	+74	+215.41
PALD	(SS,SS)	-119	-345.19

Con los datos de los poderes rotatorios molares puede realizarse un sistema de 2 ecuaciones para cuantificar la contribución de cada parte de la molécula. Considerando que la rotación óptica molar de las poliamidas PALL ó PALD sea igual a una cierta aportación de P4DMLT (ó P4DMDT, que por ser su enantiómera sería signo contrario)

y otra aportación de la PDMLB4:

$$\begin{aligned} +215.41 &= +278.61 \cdot x - 32.47 \cdot y \\ -345.19 &= -278.61 \cdot x - 32.47 \cdot y \end{aligned}$$

El resultado da un valor de $y = 2$ (1.998) y de $x = 1$ (1.006). En otras palabras, la contribución de la parte diamínica es del doble de la parte diacídica, resultado curioso que los valores de contribución sean próximos números enteros (2 y 1).

IV.3.8.2.- Dicroísmo circular.

Los espectros de dicroísmo circular de las poliamidas PALL y PALD se realizaron en trifluoroetanol y cloroformo.

Los espectros de la poliamida PALL realizados en TFE y CHCl_3 , son muy parecidos a los obtenidos para las poliamidas PxDMLT consistentes en máximos alrededor de 195 y 220 nm. En el espectro adquirido en TFE se aprecia además una inflexión alrededor de 200 nm.

La poliamida PALD muestra espectros que casi pueden considerarse simétricos respecto al eje de abscisas de los de su isómera. La principal diferencia reside en la mayor magnitud de los valores de elipticidad encontrados para este polímero. Otra diferencia es la ausencia de la inflexión alrededor de 200 nm en el espectro obtenido en TFE, esto podría indicar una ordenación en disolución ligeramente distinta para ambas poliamidas, aunque fuertemente influenciada por la conformación de la parte diacídica.

Otra diferencia claramente apreciable se contempla en los espectros adquiridos en disolución de cloroformo. Así, en la poliamida PALL parece como si la curva creciente de más a menos nanómetros no se apreciara su máximo debido a la falta de

transparencia del cloroformo más allá de 220 nm. Por contra, el espectro de la PALD parece querer mostrar una meseta a partir de 225 nm, antes de llegar a 220 nm. Como que no pueden ser efectos electrónicos los causantes de estas diferencias (ya que son compuestos isómeros), sólo puede atribuirse a alguna desigualdad conformacional entre ambas poliamidas.

Como que no se conocen espectros parecidos de otras poliamidas o polipéptidos no puede concluirse acerca de que tipo de conformación es la causante de estos datos de dicroísmo circular, aunque sí puede afirmarse que las conformaciones que adoptan las poliamidas PALL y PALD en TFE y cloroformo no son iguales.

Los espectros de dicroísmo circular obtenidos se reproducen en las Figuras 107-108.

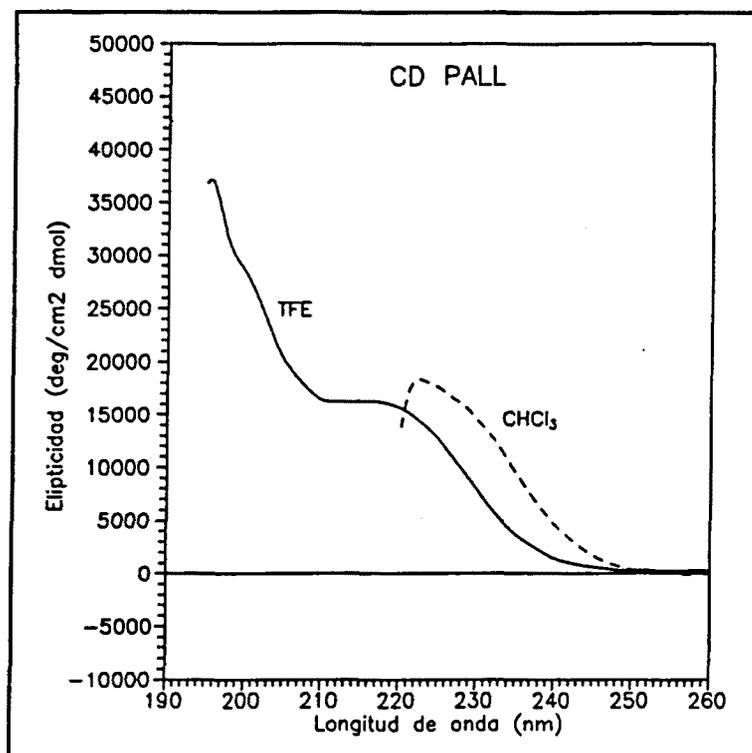


Figura 107. CD de la poliamida PALL en trifluoroetanol y cloroformo.

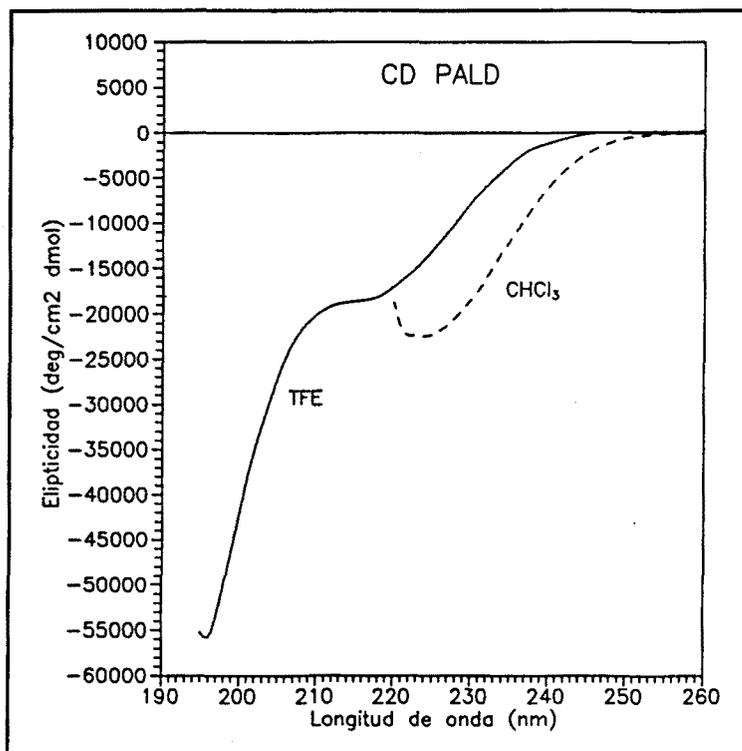


Figura 108. CD de la poliamida PALD en trifluoroetanol y cloroformo.

IV.3.9.- Cristalización y formación de esferulitas

Se detectan esferulitas en el microscopio óptico de polarización sólo en la PALD, lo que podría indicar que la epímera se mantiene en estado amorfo y por eso tiene unas propiedades térmicas y de solubilidad propias de un polímero no cristalino.

Una reproducción de estas esferulitas se reproduce en la **Figura 109**.

IV.3.10.- Formación de films

La evaporación del disolvente de disoluciones de CHCl_3 forma films de buena calidad. Los de la poliamida PALL no son manejables con facilidad debido a que absorben

humedad. Los de la poliamida PALD se manejan bien aunque sean parcialmente atacados por el agua.

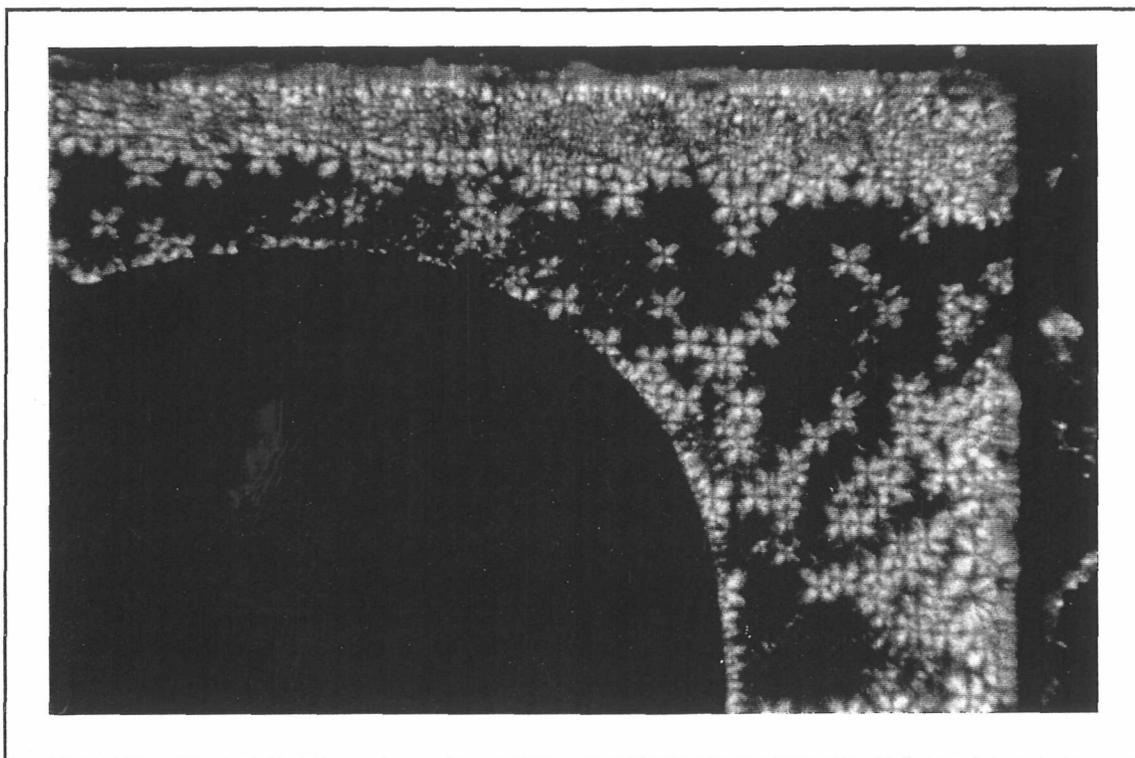


Figura 109. Esferulitas de la poliamida PALD.

IV.4.- POLIAMIDA PELYTA

La poliamida PELYTA se obtuvo por policondensación del derivado bis(trimetilsililado) de la etil L-lisina con el diéster pentaclorofenílico del ácido di-O-metil L-tartárico (Va). Será un polímero derivado de dos productos naturales, potencialmente interesante como material de utilidad en Biomedicina.

Por el método de policondensación empleado y por la asimetría de la lisina, la poliamida PELYTA no es de esperar que sea estereorregular, a no ser que exista una clara diferencia reactiva entre los dos grupos amina de la lisina.

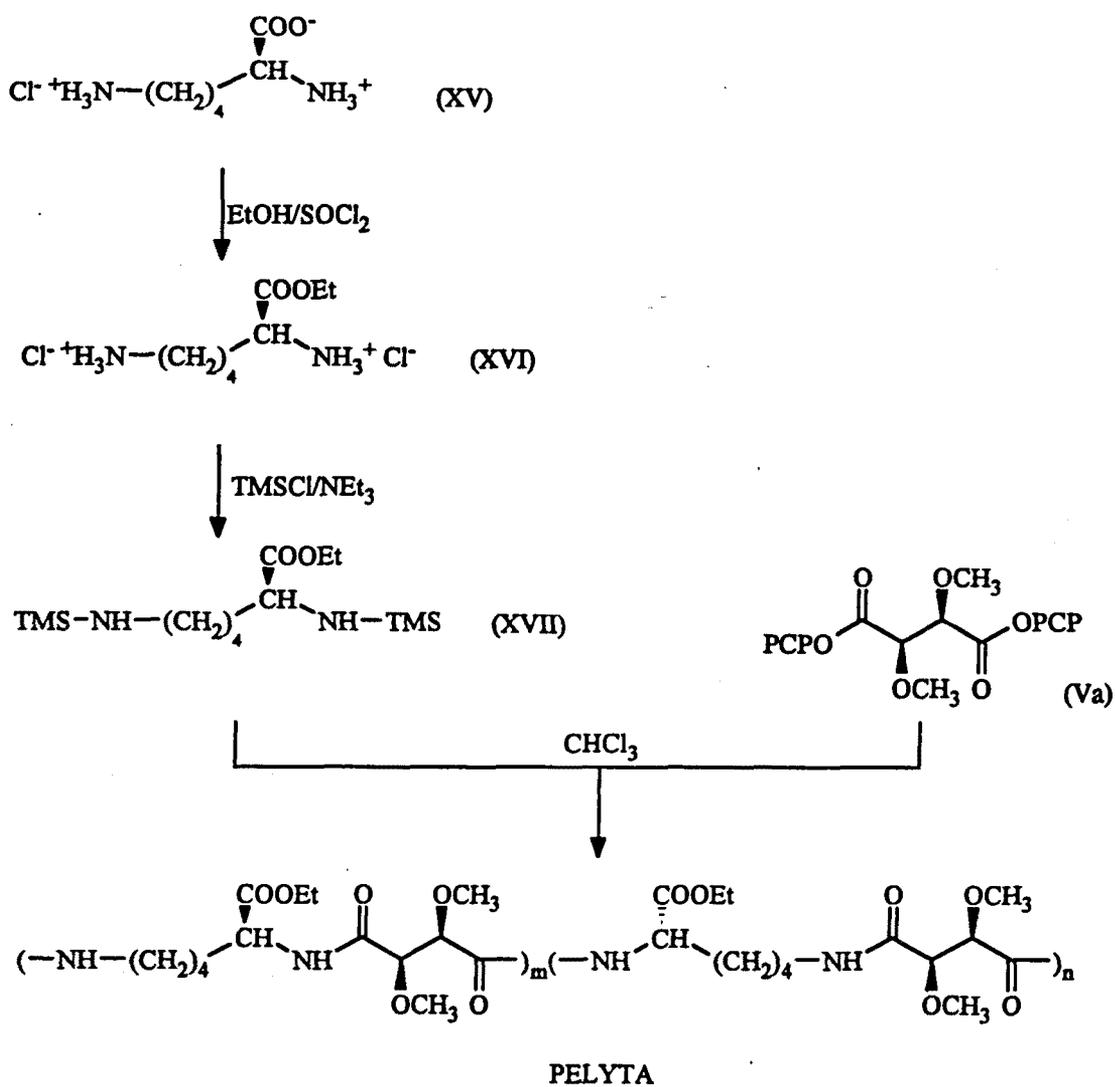
El esquema de síntesis de la poliamida PELYTA se ilustra en el **Esquema IV**.

El polímero y los monómeros obtenidos se caracterizaron según los métodos habituales en Química Orgánica.

Se investigó por ^{13}C -RMN si existe algún tipo de estereorregularidad en el polímero como consecuencia a una reactividad preferente por parte de uno de los grupos amino. Para ello se sintetizaron tres compuestos modelo diamídicos derivados del ácido di-O-metil-L-tartárico: El primero obtenido por reacción con dos moles de aminohexanoato de etilo, el segundo con dos moles de L-norleucinato de etilo y un tercero con un mol de aminohexanoato de etilo más un mol de L-norleucinato de etilo. La síntesis de estos compuestos modelo se resume en el **Esquema V**.

Parte de las experiencias realizadas en este apartado se hicieron con la colaboración del Sr. Juan Carlos Cava.

ESQUEMA IV
SINTESIS DE LA POLIAMIDA PELYTA



IV.4.1.- Síntesis y caracterización de los monómeros.

IV.4.1.1.- Experimental

Diclorhidrato de la etil L-lisina ((2S)-2,6-Diamino hexanoato de etilo diclorhidrato) (XVI). Se procede según el método descrito por Katsarava (18), aunque existen muchos procedimientos para lograr ésteres de aminoácidos (151). En un balón de 500 cm³ equipado con agitación magnética y protección contra la humedad, se gotearon 6.5 cm³ de cloruro de tionilo sobre 150 cm³ de etanol absoluto a -20°C. Finalizada la adición se deja que la reacción alcance la temperatura ambiente tras lo cual se añadieron 15 g de clorhidrato de L-lisina (XV), manteniendo una fuerte agitación magnética. Se lleva la reacción a reflujo durante 4 horas y tras dejarla enfriar se rotavapora el disolvente quedando un sólido blanco y cristalino que se recrystaliza de una mezcla de etanol absoluto y éter dietílico. Se obtienen 18.3 g del diclorhidrato del éster etílico de la lisina (XVI) (90 % rdto.). Punto de fusión en capilar 145-150°C, con descomposición.

N,N'-Bis(trimetilsilil)-etil-L-lisina (N,N' Bis(trimetilsilil)-(2S)-2,6-diamino hexanoato de etilo (XVII). El método descrito por Katsarava (18) para la obtención del producto (XVII) utiliza un gran exceso del reactivo dietilaminotrimetilsilano. Aunque el rendimiento es inferior y se decidió seguir el procedimiento descrito para las otras diaminas, puesto que ya se tenía la suficiente experiencia. La etil-lisina trimetilsililada ha sido recientemente descrita por Wiggins (381) para la obtención de poliuretanos biocompatibles. En un balón de 250 cm³ se dispersan 4.92 g (0.02 moles) de diclorhidrato de etil L-lisina (XVI) en 50 cm³ de tolueno seco y se le añaden 16.16 g (0.16 moles) de trietilamina. Tras agitar magnéticamente durante 15 minutos se le añaden 4.34 g (0.04 moles) de cloruro de trimetilsililo, tras lo cual se lleva a reflujo durante 5 horas. Se deja enfriar, se filtra rápidamente y se rotavapora el tolueno en atmósfera de nitrógeno. Queda un líquido amarillento que se destila en el horno de bolas. Se obtienen 4.0 g de un aceite transparente que se identifica por IR como el producto (XVII). Rdto. 63%. Punto ebullición: 120-130°C/0.1 mm Hg. IR (cm⁻¹): 3387

(NH), 1736 (COOEt), 1446, 1400, 1248 (Si(CH₃)₃).

IV.4.1.2.- Discusión.

Los monómeros para la preparación de esta poliamida PELYTA se han obtenido según reacciones ya conocidas. La N,N'-Bis(trimetilsilil)-etil-L-lisina (XVII), que se preparó aplicando el mismo método que para las otras diaminas, se obtuvo con un rendimiento algo más bajo que el de Katsavara (18), pero similar al del obtenido en la trimetilsililación de otras diaminas anteriormente descritas. La caracterización de la etil lisina trimetilsililada se hizo por comparación con los valores obtenidos por Katsarava y por espectroscopía IR, ya que, como ya se ha comentado, estos productos son muy sensibles a la humedad.

IV.4.2.- Síntesis y caracterización de la poliamida PELYTA.

IV.4.2.1.- Policondensaciones.

La síntesis de la poliamida PELYTA se realizó en distintos disolventes (DMSO, MeCN, NMP y cloroformo), obteniendo los mejores resultados en CHCl₃, aunque con viscosidades mucho más bajas que para las otras poliamidas sintetizadas. Se consiguieron rendimientos cercanos al 100% y una viscosidad intrínseca en ácido dicloroacético del 0.39 dL/g. El polímero se precipitó en dietil éter.

IV.4.2.1.1.- Experimental.

En un balón de 25 cm³ se disolvieron 4 mmoles de diamina (XVII) en 8 cm³ de cloroformo seco (u otro disolvente) bajo atmósfera de N₂. Tras enfriar en un baño de

hielo y agitando magnéticamente se añadieron 4 mmoles de diéster activo (Va) en pequeñas porciones. Se deja que la reacción alcance la temperatura ambiente y de deja reaccionando durante 3 días. No se observa colapso de la agitación y se advierte un ligero aumento de la viscosidad. Se lleva a reflujo durante 1 hora y se precipita en 100 cm³ de éter dietílico. El polímero obtenido (PELYTA) se centrifuga y se lava con éter dietílico varias veces y finalmente se seca en un desecador al vacío. El polvo del polímero obtenido tiene un color que varía entre el amarillo limón pálido al anaranjado, de apariencia claramente distinta a la de las otras poliamidas obtenidas hasta ahora.

Los resultados de estas policondensaciones se resumen en la **Tabla 48**.

Tabla 48. Resultados de las policondensaciones para la obtención de PELYTA.

Dvente.	Tiempo reacción	Modo reacción ⁽¹⁾ (inicio/final)	Rdto. (%)	[η] (dL/g)	Color Polímero
NMP	72 h.	hetero/homo	84	-	anaranjado
DMF	72 h.	hetero/homo	96	0.34	amarillo
MeCN	72 h.	hetero/hetero	90	-	amarillento
CHCl ₃	72 h.	homo/homo	100	0.32-0.39	amarillento

(1) heterogéneo u homogéneo.

IV.4.2.1.2.- Discusión de las polimerizaciones

Tal como se ha explicado en otros apartados, las polimerizaciones heterogéneas dan polímeros de menor peso molecular; en especial, si el monómero no es soluble en el disolvente. En los casos de las polimerizaciones en N-metil pirrolidona (NMP) y en

acetonitrilo (MeCN) las viscosidades medidas fueron muy bajas y las rectas de Huggins y Kraemer se obtuvieron con pendientes de signo contrario al esperado.

La relativamente baja viscosidad obtenida en la polimerización en cloroformo, y en los otros disolventes, puede explicarse, además, como la diferencia de reactividad de los dos nitrógenos de la lisina. Uno de ellos está muy cerca del grupo éster y no hay ningún metileno entre ellos (en las otras diaminas siempre hay un metileno, por lo menos, entre el nitrógeno y el siguiente grupo funcional o grupo voluminoso). Esto puede provocar una preferencia reactiva del nitrógeno ϵ frente al nitrógeno α y en consecuencia la reacción del siguiente éster activo es más difícil. Esta hipótesis daría como resultado una cierta estereorregularidad del polímero en ciertas agrupaciones de unidades repetitivas en la cadena. También podría pensarse en cierto favorecimiento de oligómeros o macrooligómeros cíclicos debido a la posible tendencia a "girar" que presentan las cadenas de polímeros derivados de aminoácidos.

Como que los mejores resultados se obtuvieron en cloroformo, los estudios de caracterización se circunscriben a la poliamida PELYTA obtenida en este disolvente.

IV.4.2.2.- Análisis elementales.

Los análisis elementales revelan otra vez la existencia de humedad en el polímero dando porcentajes algo más bajos en el carbono y aceptables en el nitrógeno e hidrógeno. En la **Tabla 49** se detallan los resultados de estos análisis.

En efecto, los resultados experimentales coinciden muy bien si se le añade a la poliamida 0.5 moléculas de agua por unidad repetitiva. Esta situación es similar a la encontrada para la poliamida P5DMLT, que, al igual que la PELYTA, contiene 5 carbonos en la cadena de la diamina que se empleó como monómero.

Tabla 49. Análisis elementales de la poliamida PELYTA.

Fórmula empírica	$(C_{14}H_{24}N_2O_6)_n$	
P.M.U.R.	316.350 g/mol	
Análisis Elemental	% Teóricos	% Encontrados
C	53.15	51.43
H	7.65	7.37
N	8.86	8.41

IV.4.2.3.- Espectroscopía IR.

La espectroscopía IR confirma los grupos funcionales esperados y no se advierten bandas pertenecientes a los grupos terminales (éster activo, trimetilsilil,...). Las bandas más características se detallan en la **Tabla 50**. El espectro se adquirió de una muestra en forma de película preparada por evaporación de una disolución sobre una ventana de bromuro potásico. El espectrofotómetro fue, en este caso, de transformada de Fourier. También se detecta la banda a 3420 cm^{-1} . El espectro se reproduce en la **Figura 110**.

Tabla 50. Principales bandas de IR de la poliamida PELYTA (cm^{-1}).

Amida A	Amida B	C=O (éster)	Amida I	Amida II	C-O
3292	3070	1743	1661	1526	1096

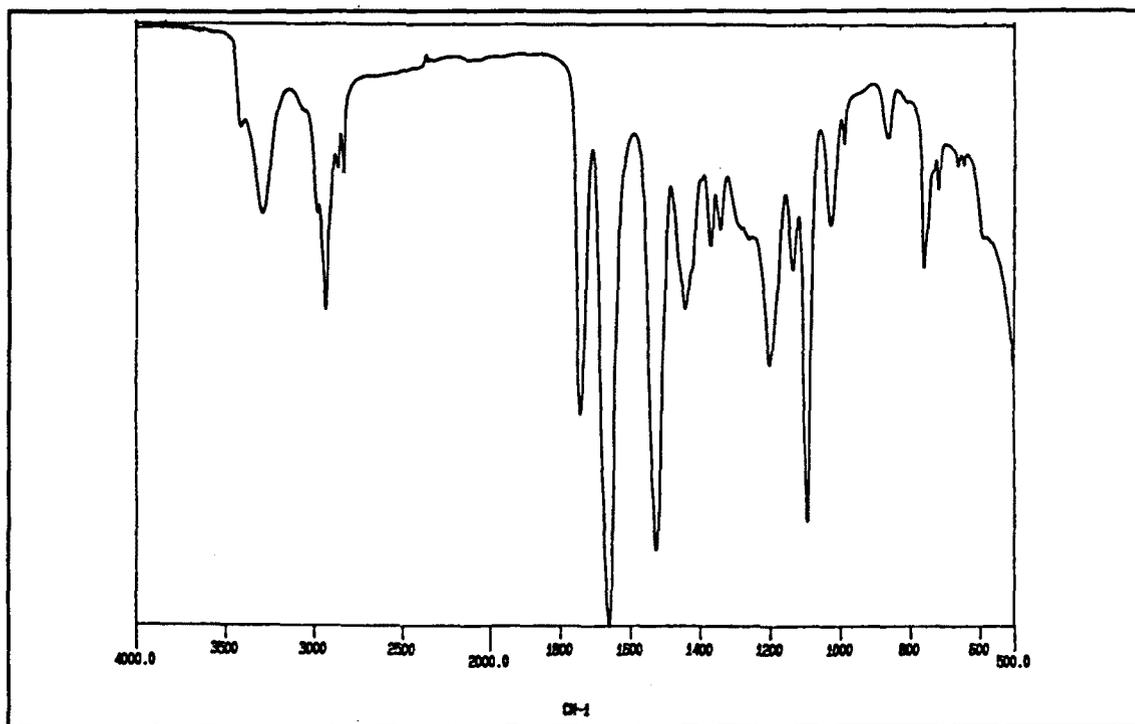


Figura 110. Espectro de IR-FT de la poliamida PELYTA.

IV.4.2.4.- Espectroscopía de ^1H -RMN

Los espectros de RMN fueron realizados en cloroformo deuterado a 300 MHz y las señales son más anchas y complicadas que las de los espectros realizados con diaminas alifáticas, en particular si se compara con la P5DMLT, que es una poliamida 54 con concentración de grupos amida parecida a la PELYTA. El espectro de este polímero se muestra en la **Figura 111** y las asignaciones de las bandas de indican en la **Tabla 51**.

Se detectan claramente señales múltiples en los O-CH₃ y menos claramente en las otras absorciones. La señal f del CH₂ de la lisina aparece desdoblada en multipletes bien separados. Las asignaciones se han determinado con la ayuda de las aportadas para la lisina por Wüthrich (442). Las señales de los metinos (b) del ácido tartárico y del metileno del grupo etilo (i) tienen desplazamientos químicos similares lo que impide confirmar si hay señales múltiples en el CH.

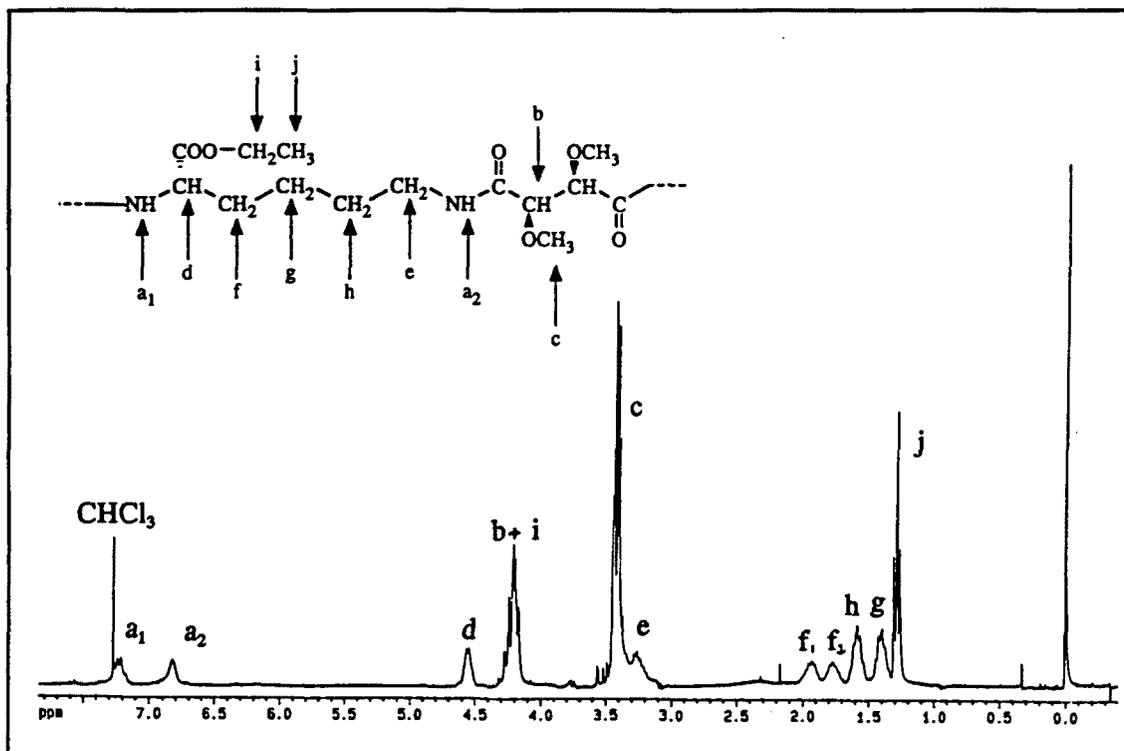


Figura 111. Espectro de ¹H-RMN de la poliamida PELYTA en CDCl₃ (300 MHz).

Tabla 51. Asignación de las señales de ¹H-RMN de la poliamida PELYTA.

	a ₁	a ₂	b	c	d	e	f ₁	f ₂	g	h	i	j
δ (ppm)	7.22	6.84	4.21	3.45	4.55	3.26	1.93	1.77	1.46	1.57	4.21	1.28
mult.	m	m	? ⁽²⁾	m ⁽³⁾	m ⁽¹⁾	q? ⁽²⁾	t					
H's	1H	1H	2H ⁽²⁾	6H	1H	2H	1H	1H	2H	2H	2H ⁽²⁾	3H

(1) Señales anchas

(2) Señales de los protones i y b aparecen en la misma frecuencia. La multiplicidad no puede apreciarse con detalle.

(3) Varias señales debido a la falta de estereorregularidad.

IV.4.2.5.- Espectroscopía de ^1H -RMN en dos dimensiones (COSY).

Para determinar mejor la estructura del polímero y asignar bien las señales observadas en el espectro de ^1H -RMN de una dimensión, se realizó un espectro en dos dimensiones de correlación homonuclear H-H (COSY) de esta poliamida en las mismas condiciones.

El espectro se reproduce en la Figura 112 y en él pueden verse los acoplamientos entre los grupos de protones, tal como quedan detallados en la Tabla 52.

Con el espectro COSY pueden confirmarse ciertas asignaciones que ya se sugerían en el espectro en una dimensión.

Tabla 52. Acoplamientos entre los protones de la poliamida PELYTA.

	a_1	a_2	b	c	d	e	f_1	f_2	g	h	i	j
δ (ppm)	7.22	6.84	4.21	3.45	4.55	3.26	1.93	1.77	1.46	1.57	4.21	1.28
Acop.	d	e	?	-	a_1, f	a_2, h	g, f_2, d	g, f_1, d	f, h	g, e	j	i

En primer lugar, la señal a 7.22 ppm (a_1) corresponde al NH-CHCOOEt de la lisina, observándose su acoplamiento con la señal del CH (d) que aparece a 4.55 ppm.

En segundo lugar, se confirma la asignación de las señales de la cadena de la lisina f, g, h y e por sus respectivos acoplamientos, así como por la de este último con el NH (a_2) de la lisina.

En el espectro COSY se advierte también una cierta complejidad en la parte diacídica del polímero (señales del CH (b) y de los metóxidos (c)). Esta podría ser una primera conclusión de la falta de estereorregularidad de esta poliamida.

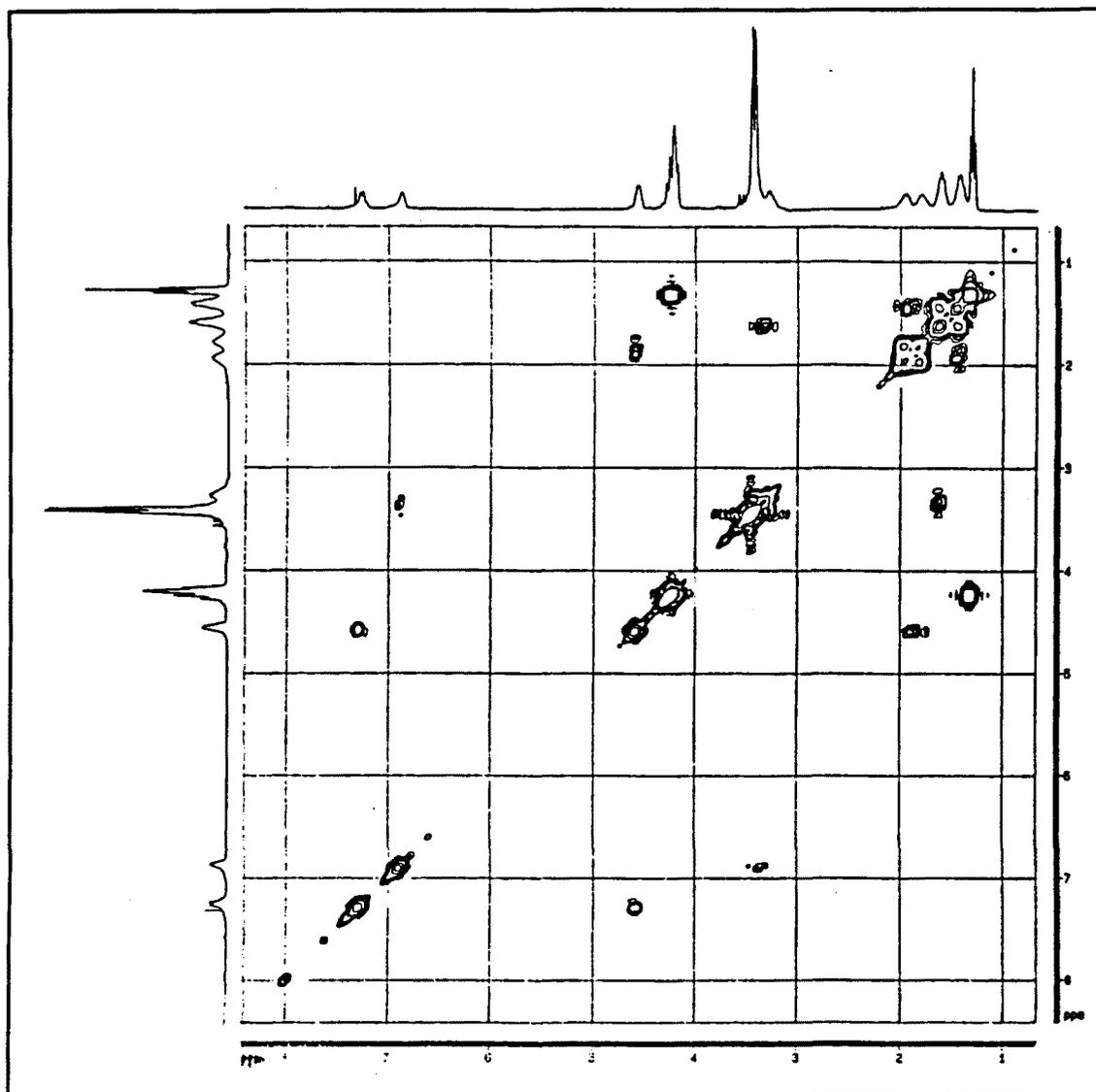


Fig. 112. Espectro de ^1H -RMN en dos dimensiones (COSY) de la poliamida PELYTA.

IV.4.2.6.- Espectroscopía de ^{13}C -RMN

Fueron realizados en las mismas condiciones que los de ^1H -RMN. Se detectan algunas señales múltiples. En la Tabla 53 se detallan las señales definidas en la Figura 113, en la que se reproduce también su espectro.

Se detectan varias absorciones de importancia en el CO de amida (por lo menos 3, señal a), en el CH-OMe (por lo menos 4, señal b), en el O-CH_3 (por lo menos 4, señal c).

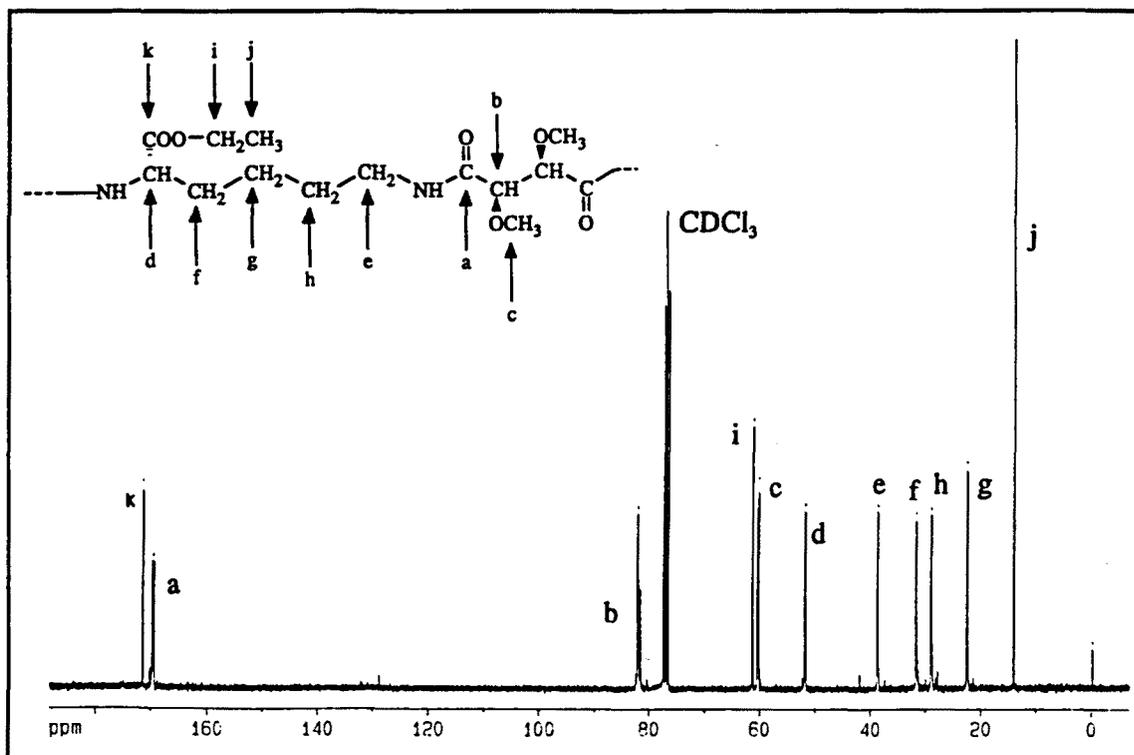


Figura 113. Espectro de ^{13}C -RMN de la poliamida PELYTA en CDCl_3 (75 MHz).

Tabla 53. Asignación de las señales de ^{13}C -RMN de la poliamida PELYTA.

	a ⁽¹⁾	b ⁽¹⁾	c ⁽¹⁾	d	e	f	g	h	i	j	k
ppm.	169.5	82.3	60.5	51.9	38.8	31.8	22.7	29.1	61.5	14.2	171.5

(1) Señales múltiples

Las señales múltiples que se aprecian en el espectro de ^{13}C -RMN adquirido en cloroformo se ven mejor si se registra el espectro en DMSO-d_6 . Así, ampliando las regiones de las señales asignadas a los carbonos del ácido tartárico (a, b y c) se ven cuatro señales para cada uno de los tres carbonos: (a) a ≈ 169 ppm (Figura 114), (b) a 82 ppm (Figura 115); y (c) a 59 ppm (Figura 116).

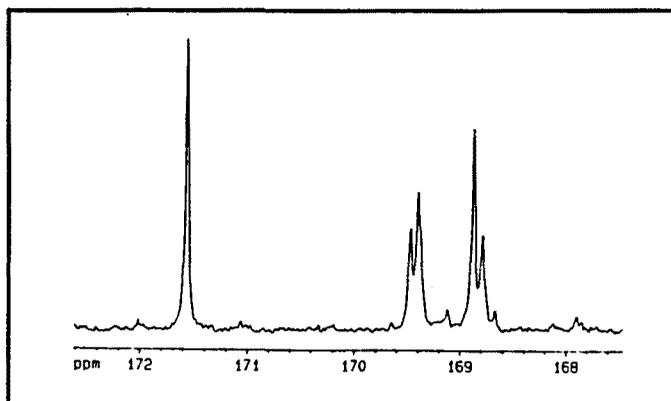


Figura 114. Espectro de ^{13}C -RMN (DMSO- d_6) de la poliamida PELYTA en la zona carbonílica.

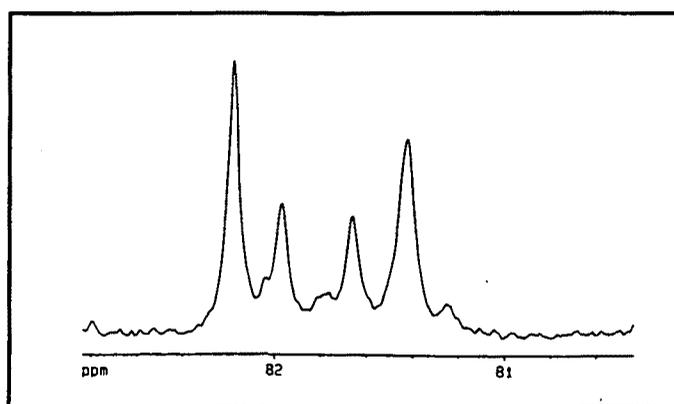


Figura 115. Espectro de ^{13}C -RMN (DMSO- d_6) de la poliamida PELYTA en la zona de los metinos.

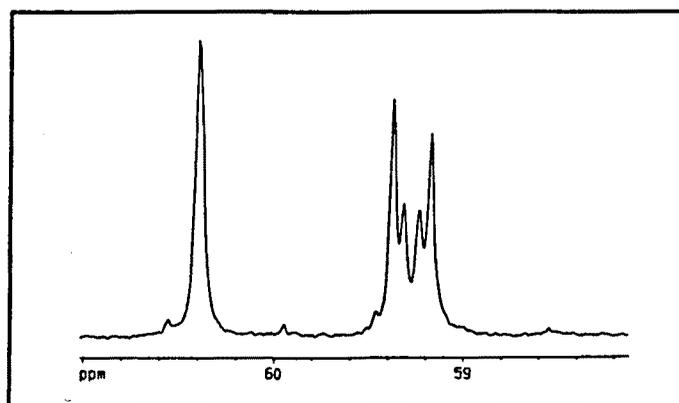


Figura 116. Espectro de ^{13}C -RMN (DMSO- d_6) de la poliamida PELYTA en la zona de los metóxidos.