

4.1. Antecedentes

Desde el punto de vista estructural, el poli(γ -bencil α ,L-glutamato) es el poli(α -glutamato) más estudiado. Para este polipéptido se ha descrito una variedad de formas cristalinas que abarca desde conformaciones helicoidales hasta estructuras laminares plegadas (Block, 1983). Además de la forma β estirada, se conocen dos formas helicoidales diferentes (Bradbury y col., 1960 y 1962), la forma α , con empaquetamiento hexagonal, poco ordenada, formada por hélices 18/5 y la forma ω , con empaquetamiento tetragonal formada por hélices 4/1 y que presenta un alto grado de cristalinidad. El sentido de la hélice es opuesto en cada una de estas formas.

En general, para los poli(γ -alquil α ,L-glutamato)s de cadena lateral lineal se conoce que los derivados con $n \leq 10$ se empaquetan de forma hexagonal, con la distancia entre hélices variando como una función simple de la longitud del grupo alquilo. Como se ha indicado en el **apartado 1.4.1**, para que cristalice la cadena lateral en una fase separada, es necesario que el número de átomos de carbono en el grupo alquilo lateral sea mayor o igual a 10 (Watanabe y col., 1985). Estos polímeros forman estructuras bifásicas como las mostradas en la **Figura 1.12**. Este comportamiento también fue observado en los PAALA- n con $n \geq 12$.

Puiggali y col. (1988) llevaron a cabo en este Departamento un estudio estructural sobre el poli(α -bencil γ ,L-glutamato) y sobre el poli(α -metil γ ,L-glutamato). Para el primer polímero estos autores propusieron dos estructuras cristalinas distintas: la forma I, en conformación extendida, y la forma II en conformación helicoidal.

La forma I consiste en una estructura laminar donde las cadenas en conformación casi extendida se empaquetan en una celdilla monoclinica que contiene dos cadenas de parámetros $a_0 = 0.962$ nm, $b_0 = 1.960$ nm, $c_0 = 1.230$ nm, $\alpha = 71.1^\circ$ y $\beta = \gamma = 90$. La estructura está estabilizada por puentes de hidrógeno intermoleculares alineados en la dirección del eje a. El parámetro a_0 es el doble de la distancia de los puentes de hidrógeno debido a que las cadenas se encuentran en

disposición antiparalela dentro de las láminas. La altura del residuo en esta conformación es ~ 0.615 nm. La forma II helicoidal se describió como una hélice de 2.5 residuos por vuelta con un paso de hélice de 0.50 nm. La estructura se encuentra estabilizada por puentes de hidrógeno intramoleculares según un esquema $i, i+2$ y aproximadamente alineados a lo largo del eje c . Las hélices se empaquetan en una red hexagonal con $a_0 = 1.314$ nm y $c_0 = 1.00$ nm.

Para el poli(α -metil γ ,L-glutamato), aunque los resultados experimentales eran más pobres, los autores propusieron una conformación helicoidal similar a la propuesta para la forma II del éster bencílico, empaquetada hexagonalmente con parámetros $a_0 = 1.09$ nm y $c_0 = 1.00$ nm.

Seebach y col, (1998) observaron que ciertos oligo(γ ,L-péptido)s compuestos por 6 residuos, adoptan en disolución una conformación helicoidal dextrorsa estabilizada por puentes de hidrógeno que forman anillos de 14 átomos. La hélice tiene 2.6 residuos por vuelta y un paso de rosca de 0.50 nm. Esta conformación se asemeja a la descrita anteriormente para los ésteres de metilo y bencilo del ácido poliglutámico. Los autores señalaron que la hélice de los γ -péptidos es más estable que la de los α y β -péptidos.

J.I. Melis, en su Tesis Doctoral (1999) estudió la estructura de los poli(α -alquil γ ,L-glutamato)s derivados del PGGA de biosíntesis, con cadenas laterales cortas y medias ($n \leq 10$). El Dr. Melis identificó una forma común para toda la familia, con un empaquetamiento hexagonal de hélices $5/2$ y a la que denominó por tanto forma II. Sin embargo, para derivados con 6 o más átomos de carbono en el grupo alquilo lateral, el empaquetamiento de las cadenas pasó a ser cuadrado o rectangular. Actualmente se está investigando la posibilidad de que esta forma II sea una hélice análoga a la $13/5$ propuesta por Seebach para los oligo(γ ,L-péptido)s.

Además de la forma II se identificó una forma III en poli(γ -glutamato)s desde metilo hasta butilo tanto para grupos laterales lineales como ramificados. Para esta forma se propuso una red ortogonal con un empaquetamiento de hélices cuasi-hexagonal. La forma III, al igual que la II, se consideró inicialmente formada por

hélices 5/2, pero se encontraron ligeras variaciones en el empaquetamiento lateral de las hélices y en la conformación de la cadena. Actualmente, la forma III se considera formada por hélices 2/1 sobre la base de los espectros de dicroísmo infrarrojo y los estudios de simulación llevados a cabo por el Dr. Zanuy (2001).

Los copoli(α ,L-glutamato)s (Watanabe y col., 1984, 1987a, b, 1988, 1994, Tsujita, 1987 y 1991) y los copoli(α ,L-aspartato)s (Duda y col., 1988) que contienen cadenas laterales largas junto con grupos bencilo o metilo han sido también investigados extensamente debido a sus propiedades mesogénicas y su capacidad para generar estructuras supramoleculares. Los copoli(α ,L-glutamato)s forman mesofases similares a las adoptadas por los homopolímeros en un amplio intervalo de composiciones. Las transiciones de fase en estos copolímeros ocurren a temperaturas que dependen de la composición.

Mientras que como vemos, la estructura de los PAAG- n con $n \leq 10$ se ha investigado con cierto detalle, no se ha estudiado hasta ahora la estructura de poli(γ -glutamato)s con cadenas laterales largas. Estos polipéptidos tipo peine presentan un elevado interés dado que por semejanza con los poli(α -glutamato)s y con los poli(β -aspartato)s, podrían adoptar estructuras supramoleculares. Estos sistemas, como veremos más adelante, también poseen una cadena principal rígida en conformación helicoidal y cadenas laterales flexibles que pueden estar más o menos cristalizadas dependiendo de la temperatura.

4.2. Resultados y discusión

En primer lugar se presentan los resultados obtenidos para los homopolímeros PAAG- n tanto de la serie D como de la DL y en el **apartado 4.2.2** expondremos los resultados obtenidos para los copolímeros.

Los estudios estructurales llevados a cabo tanto con homo como con copolímeros indican que la adopción de conformaciones helicoidales es común para

toda la serie y que la manera en que están empaquetadas las hélices depende de la longitud de la cadena lateral. Los PAAG- n con $n \geq 12$ responden a un modelo cristalino consistente en una estructura bifásica similar a la descrita para el poli(γ -octadecil α ,L-glutamato) (Watanabe y col., 1985; Romero-Colomer y col., 1991) y los poli(β -aspartato)s de cadenas largas.

La estructura de todos estos polímeros se ha estudiado mediante rayos X, calorimetría diferencial de barrido, RMN y, en algunos casos, por difracción de electrones.

4.2.1. Poli(α -alquil γ -glutamato)s

4.2.1.1. Caracterización térmica

4.2.1.1.1. Transición A \rightarrow B

Como indicamos en el **apartado 3.2.5**, al analizar estos polímeros mediante DSC se observó una fuerte endoterma a temperatura T_1 que se desplaza a temperaturas más altas a medida que aumenta la longitud de la cadena lateral. Para los derivados con $n \geq 18$ se detectó además, una segunda transición térmica con una entalpía muy pequeña, localizada entre 99-104 °C y que será discutida en la próxima sección. En la **Figura 4.1** se muestran los termogramas de DSC para los PAA(D)G- n .

Por analogía a las transiciones que tienen lugar en poli(α -glutamato)s y poli(β -aspartato)s las temperaturas a las que tienen lugar estas transiciones se han denominado T_1 y T_2 . T_1 varía desde 20 °C para el PAA(DL)G-14 hasta 71 °C para el PAA(DL)G-22. En la **Tabla 4.1** se muestran los valores de variación de entalpía (ΔH_{T_1}) y de entropía (ΔS_{T_1}) asociadas a esta transición térmica. Como se puede observar, los valores de ΔH_{T_1} y de ΔS_{T_1} aumentan con la longitud de la cadena lateral.

Con fines comparativos, en la **Tabla 4.2** se muestran los valores de T_1 y de la variación de entalpía asociada a esta transición encontrados en la bibliografía para poli(α -glutamato)s y poli(β -aspartato)s. Comparando con los datos mostrados en la **Tabla 4.1** para los PAAG- n , los valores de temperatura y entalpía encontrados para la transición A \rightarrow B de los PAAG- n con $n \leq 16$ son algo inferiores a los encontrados para poli(γ -alquil α ,L-glutamato)s y para poli(β -aspartato)s con cadenas laterales de tamaño similar. Para los miembros con cadenas laterales más largas, los valores son comparables. En analogía con los poli(γ -alquil α ,L-glutamato)s y con los poli(α -alquil β ,L-aspartato)s, la transición térmica que tiene lugar a T_1 se asigna a la fusión de la cadena lateral de una fase ordenada (A) con la consiguiente generación de otra fase parcialmente desordenada (B).

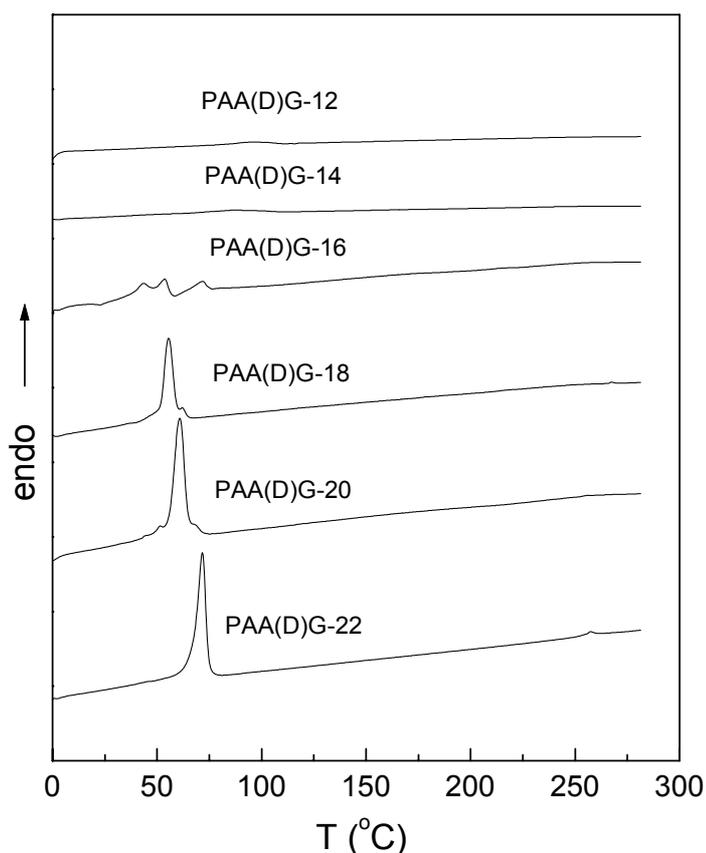


Figura 4.1. Termogramas de DSC para los PAA(D)G- n , polvo de síntesis.

Tabla 4.1. Datos de la transición A→B en PAAG-*n* con $n \geq 12$.

POLÍMERO	$T_1(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{T_1}(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{T_1}^a(\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	n_c^b
PAAG-12				
D	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
DL	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
PAAG-14				
D	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
DL	20	1090	3.7	1.1
PAAG-16				
D	43 ^c	2950	9.4	2.9
DL	38	3040	9.8	3.0
PAAG-18				
D	55	6740	20.6	6.7
DL	53	6740	20.7	6.7
PAAG-20				
D	61	9390	28.1	9.4
DL	59	6550	19.7	6.6
PAAG-22				
D	72	9620	27.9	9.6
DL	71	10040	29.2	10.0

^aCambios de entropía estimados para T_1 . ^bNúmero promedio de átomos de carbono cristalizados en la cadena lateral. ^cPrimer pico de varios. n.o.: valores no observados.

Tabla 4.2. Valores característicos de la transición A→B en PGAG-*n* y PAALA-*n* con $n \geq 12$.

<i>n</i>	$T_1(^{\circ}\text{C})$		$\Delta H_{T_1}(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1})$		n_c^c	
	PGAG- <i>n</i> ^a	PAALA- <i>n</i> ^b	PGAG- <i>n</i> ^a	PAALA- <i>n</i> ^b	PGAG- <i>n</i> ^a	PAALA- <i>n</i> ^b
12	16	-15	1300	1172	1.4	1.8
14	41	n.d.	2800	n.d.	3.0	n.d.
16	54	n.d.	5600	n.d.	5.9	n.d.
18	62	54-64	7300	4850	7.7	7.5
22	n.d.	60-75	n.d.	7290	n.d.	11.2

^a Valores tomados de Watanabe y col., 1985. ^b Valores tomados de López-Carrasquero y col., 1995d. ^c Número de grupos metileno cristalizados. n.d.: no determinada.

Las entalpías de fusión (ΔH_f o ΔH_{T_1}) de los polímeros tipo peine con cadenas laterales cristalizables, nos indican el número de metilenos que participan en la formación de la fase parafínica cristalina. La intensidad del pico de fusión depende en gran medida del método de síntesis y de la historia térmica de la muestra. En la **Figura 4.2** se ha representado la ΔH_{T_1} frente a n para las dos series de PAAG- n estudiadas. Como se observa hay una dependencia lineal que puede representarse mediante la ecuación

$$\Delta H_f = \Delta H_{fe} + nk \quad (\text{Flory y Vrij, 1963; Broadhurst, 1962})$$

donde ΔH_{fe} es una constante que refleja la contribución de la entalpía debida a los finales de cadena y k la contribución de cada CH_2 a la entalpía. En los PAAG- n , k toma un valor cercano a $1.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para los PGAG- n k vale $0.95 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Watanabe y col., 1985) y para los PAALA- n $0.65 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (López-Carrasquero y col., 1995d).

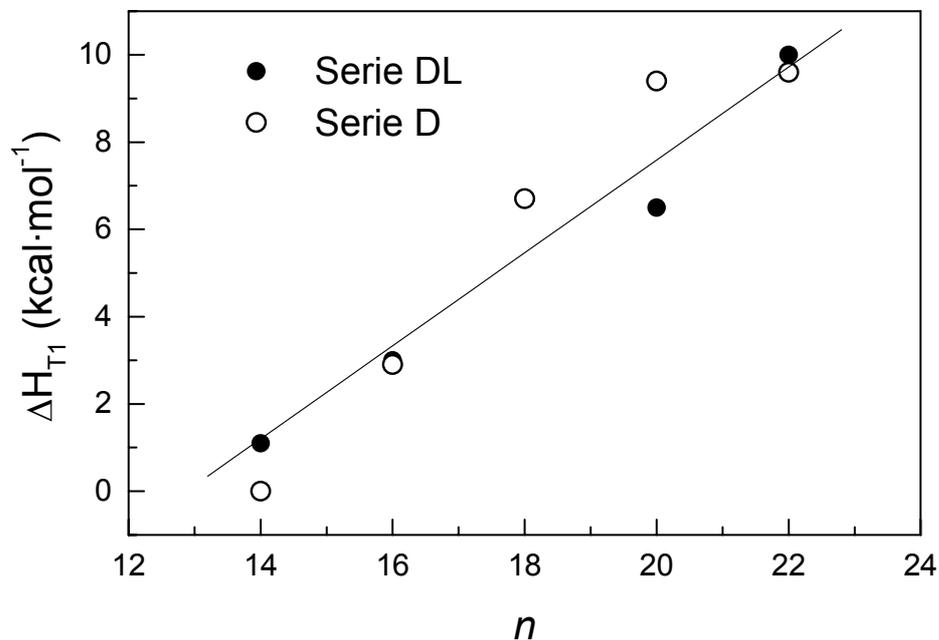


Figura 4.2. Dependencia de la entalpía de fusión (ΔH_{T_1}) de los PAAG- n con n . (La ΔH_{T_1} tiene el mismo valor para los dos PAAG-18 y un valor muy parecido para los dos PAAG-16 (ver **Tabla 4.1**)).

Jordan y col. (1971) calcularon el número de grupos CH₂ cristalizados (n_c) en la cadena lateral mediante la ecuación

$$n_c = \Delta H_f / k$$

En la **Tabla 4.1** se muestra el número de carbonos cristalizados en la cadena lateral calculados basándonos en la entalpía más alta observada para estas muestras. Esta estimación preliminar da un número de metilenos cristalizados entre 3 y 10 correspondientes al PAA(DL)G-16 y al PAA(DL)G-22, respectivamente.

4.2.1.1.2. Transición B →C

Para los derivados con $n \geq 18$ se investigó la presencia de la segunda transición térmica localizada entre 99-104 °C. En la **Figura 4.3** se muestran las curvas obtenidas en el primer calentamiento de películas obtenidas por evaporación a partir de CHCl₃ para la serie DL con $n \geq 18$. Junto a ellas se muestran las pequeñas endotermas ampliadas que aparecen tras un templado a 88 °C durante 8 días. El tiempo de annealing aumenta el valor de la entalpía asociada a este proceso. Por analogía con las observadas en PAALA- n y PGAG- n , esta transición podría relacionarse con una transformación mesofásica desde la fase B a una tercera fase C.

En la **Tabla 4.3** se muestran los valores de T_2 y la variación de entalpía asociada a la transición B →C tanto para los PAAG- n obtenidos en esta tesis como para los PAALA- n obtenidos por Carrasquero y col. (1995d). Como se observa, las temperaturas a las que tiene lugar esta transición en los PAAG- n son algo más bajas que las observadas en los PAALA- n . En cuanto a los valores de entalpía, vemos que para la serie D son más bajos que para los PAALA- n , en cambio para la serie DL los valores de entalpía son más altos.

Con objeto de evaluar la influencia de la cristalización de la cadena lateral en la segunda transición se mantuvieron los polímeros PAA(D)G-18, PAA(D)G-20 y PAA(D)G-22 a 88 °C durante 1 semana y después, respectivamente, a 45, 50 y 55 °C

para que cristalizara la cadena lateral. Se observó que esta cristalización apenas afectó a la posición y a la entalpía asociada a la transición B \rightarrow C.

La transición de fase que ocurre a T_2 no es reversible si las muestras vienen de una temperatura superior a T_2 . Este aspecto se comprobó calentando las muestras de los PAA(DL)G-18-22 (templadas a 88 °C durante 8 días) entre 80 y 110 °C. Al enfriar de nuevo hasta 80 °C no se observó exoterma de cristalización y, en un segundo calentamiento tampoco se observó el pico correspondiente a esta transición. Cuando estas muestras fundidas por encima de T_2 se sometieron a templado para que cristalizara la cadena lateral tampoco presentaron el pico correspondiente a la segunda transición en los DSC. El pico a T_2 vuelve a aparecer si de nuevo realizamos un templado a 88 °C.

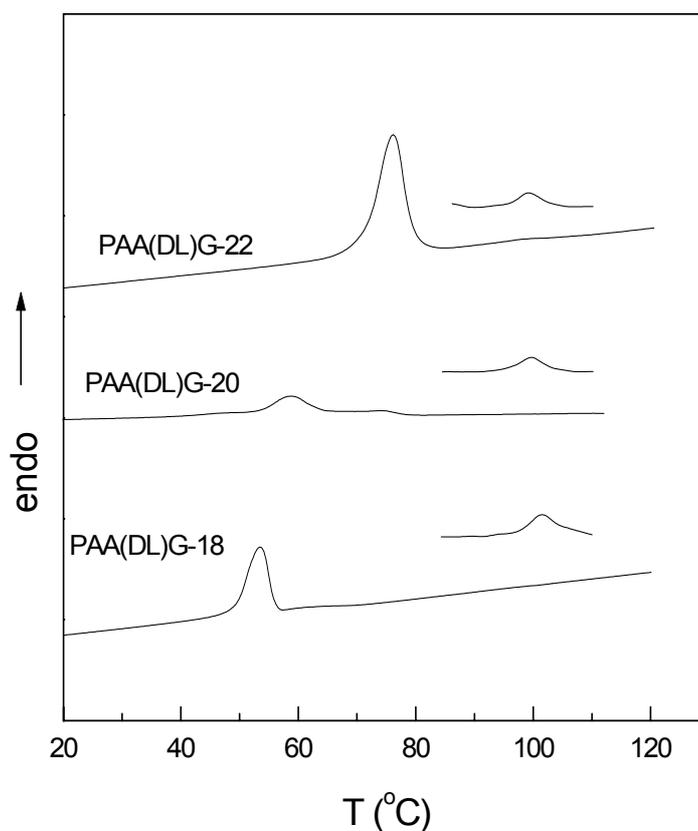


Figura 4.3. Curvas de DSC para PAA(DL)G- n con $n \geq 18$.

Tabla 4.3. Datos de la transición B→C en PAAG-*n* y PAALA-*n* con $n \geq 18$.

n	T ₂ (°C)			ΔH _{T2} (cal·mol ⁻¹)		
	PAAG- <i>n</i>		PAALA- <i>n</i> ^a	PAAG- <i>n</i>		PAALA- <i>n</i> ^a
	D	DL		D	DL	
18	n.o.	99	117	n.o.	420	100
20	104	102	n.d.	32	328	n.d.
22	103	102	129	93	382	100

^aValores tomados de López-Carrasquero y col., 1995d. n.o.: valores no observados. n.d.: valores no determinados.

4.2.1.2. Estructura de la fase A

4.2.1.2.1. Espectroscopia infrarroja de polarización

Con el fin de determinar la conformación que presentan estos polímeros en el estado sólido, todos ellos se estudiaron por espectroscopia infrarroja de polarización. Como hemos indicado en el **apartado 2.7**, la técnica consiste en irradiar una muestra orientada de material con radiación paralela y perpendicular al eje de orientación. Las medidas de intensidad de las absorciones permiten determinar la orientación de los cromóforos en el polímero y obtener información sobre la conformación. En la **Tabla 4.4** se muestran las frecuencias aproximadas de vibraciones de los principales grupos que se encuentran en los PAAG-*n*.

Tabla 4.4. Frecuencias aproximadas y tipos de vibraciones características de los principales grupos que se encuentran en los PAAG-*n*.

Vibración	Frecuencia (cm ⁻¹)	Grupos	Nombre de la banda
Tensión N-H	3300	Amida	Amida A
Tensión C-H	3200-2800	Alquilo	
Tensión C=O	1740	Ester	
	1650	Amida	Amida I
Deformación N-H	1540	Amida	Amida II
Balanceo CH ₂	730-720	Alquilo	

Al igual que ocurre con el PGB(L)G en la forma II (Puiggali y col., 1988), los poli(γ -glutamato)s investigados en este trabajo muestran un dicroísmo paralelo para las bandas de amida A y de amida I y un dicroísmo perpendicular para la banda de amida II.

En la **Figura 4.4** se muestran los espectros de la forma II y de la forma III para el PAA(DL)G-2. Este poli(γ -glutamato) fue analizado con el objeto de correlacionar su conformación con los datos cristalográficos obtenidos por J. Melis (Tesis Doctoral, 1999). Como se observa en la figura indicada, la forma III muestra un dicroísmo perpendicular para la banda de amida A y de amida I y un dicroísmo paralelo para la banda de amida II. Estos resultados son justamente contrarios a los encontrados por el Dr. Melis para la forma III del PAA(DL)G-2.

Los films para las formas II y III del PAA(DL)G-2 se prepararon por evaporación a partir de una disolución de CHCl_3 /TFE. Si el film se estira a temperaturas inferiores a $140\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene el espectro característico de la forma II, aunque, como se muestra en la **Figura 4.4** esta muestra no está prácticamente orientada. Sin embargo, no ha sido posible obtenerla más orientada puesto que si intentamos estirar calentando a temperaturas superiores a $140\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene inevitablemente la forma III.

Estos datos sirven de referencia para los resultados obtenidos con los PAAG-*n* de cadena larga. Los films para estos polímeros se prepararon por evaporación a partir de una disolución de CHCl_3 y se orientaron por estiramiento a temperaturas cercanas a la de fusión de la cadena lateral. En la **Figura 4.5** se muestran los espectros del PAA(D)G-18 y del PAA(DL)G-20 que son representativos de los encontrados en las series D y DL respectivamente. Como se observa en esta figura, los espectros obtenidos muestran un dicroísmo paralelo para las bandas de amida A y de amida I y un dicroísmo perpendicular para la banda de amida II, lo mismo que sucede en la forma II del PAA(DL)G-2 y del PGB(L)G. Estas observaciones indican que la disposición espacial del plano peptídico con respecto al eje de orientación de la muestra es tal que los enlaces NH se encuentran en dirección paralela a dicho eje.

En la **Tabla 4.5** se recogen los datos obtenidos en el análisis por DIR para estos polímeros. El ángulo θ entre el vector del momento de transición asociado con el grupo de átomos responsable de la absorción y el eje de la fibra se relaciona con la relación dicroica observada experimentalmente mediante la **Ecuación 4.1** (Beer, 1956). En esta ecuación, f es el factor de orientación de una muestra dicroica ideal compuesta de una fracción f de cadenas perfectamente orientadas y de $(1-f)$ cadenas orientadas al azar, la cual exhibe un dicroísmo idéntico al de la muestra en estudio. Si para un grupo cromóforo determinado se conoce su factor de orientación y la dirección del vector de su momento de transición, se puede determinar su orientación (θ) con respecto al eje de la cadena, según la expresión:

$$\text{Ecuación 4.1} \quad D(\parallel/\perp) = \frac{2\cos^2\theta + \frac{2/3(1-f)}{f}}{\sin^2\theta + \frac{2/3(1-f)}{f}}$$

Desafortunadamente si la orientación de las fibras no es perfectamente unidireccional, la incertidumbre de los valores orientacionales impide la predicción exacta de los valores de f y el análisis, según Fraser (1958), queda restringido a la determinación de los valores límites máximo y mínimo permitidos para θ .

De acuerdo con este último autor (Fraser, 1958), mediante la **Ecuación 4.2** puede estimarse un valor mínimo para el factor de orientación (f_{\min}). Esta ecuación puede obtenerse a partir de la relación dicroica máxima D observada en el espectro y haciendo que el valor de D_0 (que corresponde a la relación dicroica que tendría una muestra ideal perfectamente orientada) tienda a infinito o a cero según D sea mayor o menor que la unidad respectivamente.

$$\text{Ecuación 4.2} \quad f = \frac{(D-1)(D_0+2)}{(D_0-1)(D+2)}$$

En la práctica se asume que para una muestra homogénea, el factor de orientación tiene el mismo valor para todos los cromóforos y transiciones. De todos los valores de f , obtenidos a partir de las relaciones dicróicas de las diferentes bandas del espectro mediante el empleo de la **ecuación 4.2**, se escoge el mayor de todos ellos como $f_{\text{mín}}$.

Los valores de $f_{\text{mín}}$ obtenidos según este método para los PAAG- n se indican en la **Tabla 4.5**. A partir de estos valores y de las respectivas medidas de las relaciones dicróicas, se han obtenido los intervalos experimentales permitidos para el ángulo θ entre el vector del momento de transición de las bandas de amida A, amida I, amida II, CO éster y $(\text{CH}_2)_n$ y el eje de la fibra. Estos valores de θ se calcularon también de acuerdo con el procedimiento de Fraser (1958) y aparecen indicados en la última columna de la **Tabla 4.5**.

Los resultados obtenidos indican una disposición espacial del plano peptídico en la que el enlace C=O se desvía unos grados respecto al eje de estiramiento de la muestra. Estos resultados son consistentes con una conformación similar a la hélice α de los poli(α -glutamato)s o a las estructuras helicoidales observadas en poli(β -aspartato)s. En esta última familia de polipéptidos la disposición oblicua del enlace C-N del plano peptídico respecto al eje de la hélice ($\sim 44^\circ$) da lugar a un dicroísmo paralelo en la banda de amida II (López-Carrasquero, 1995a).

En la hélice α de los poli(α -glutamato)s la banda de amida II presenta un dicroísmo perpendicular debido a que el enlace C-N se encuentra casi perpendicular al eje de la hélice. La presencia de dicroísmo perpendicular en la banda de amida II en los PAAG- n indicaría que la disposición espacial del grupo peptídico en la forma II es parecida a la observada en poli(α -péptido)s.

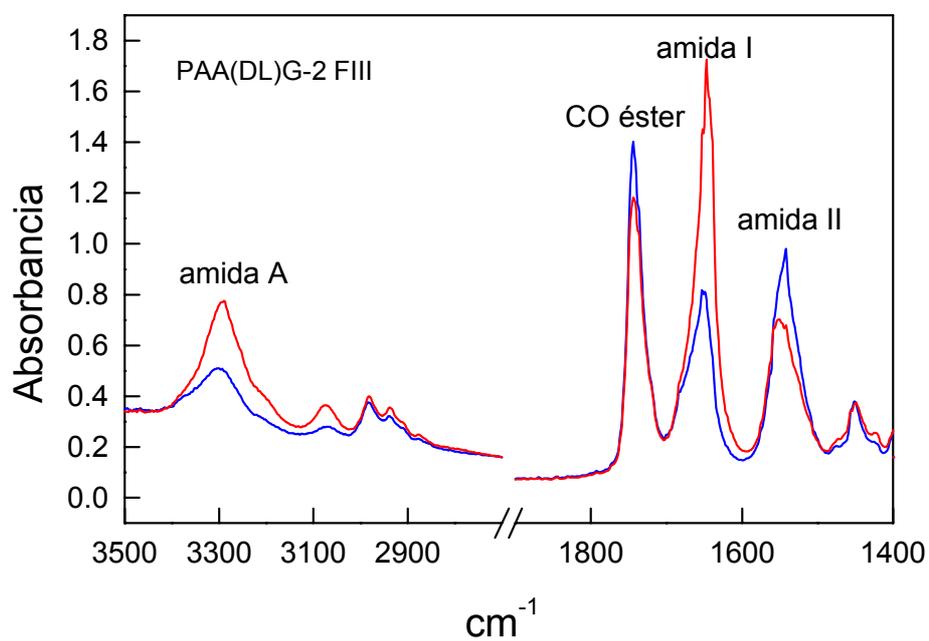
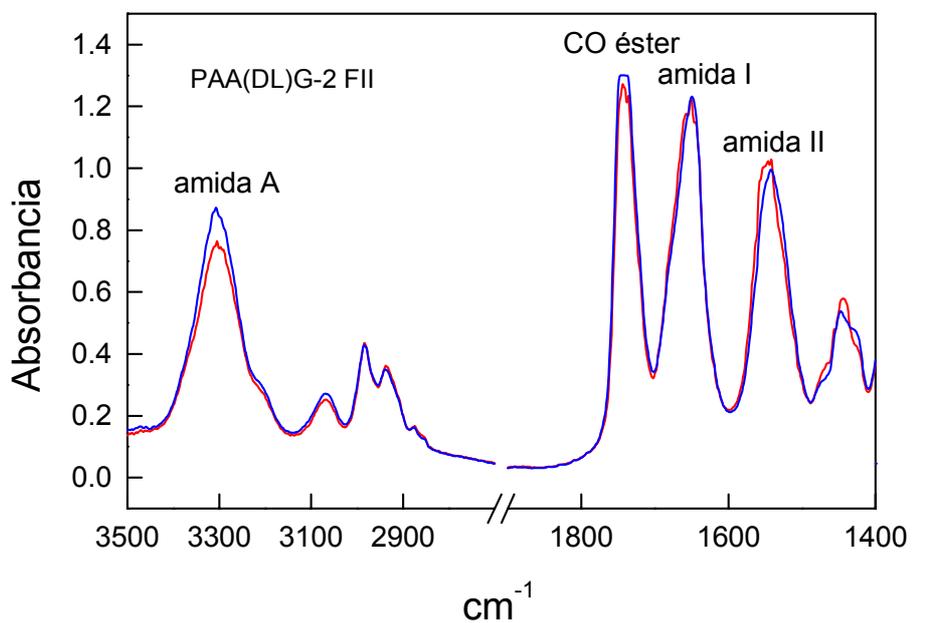


Figura 4.4. Espectros de DIR para las formas II y III del PAA(DL)G-2. Línea azul: vector de polarización paralelo al eje de orientación de la fibra. Línea roja: vector de polarización perpendicular al eje de orientación de la fibra.

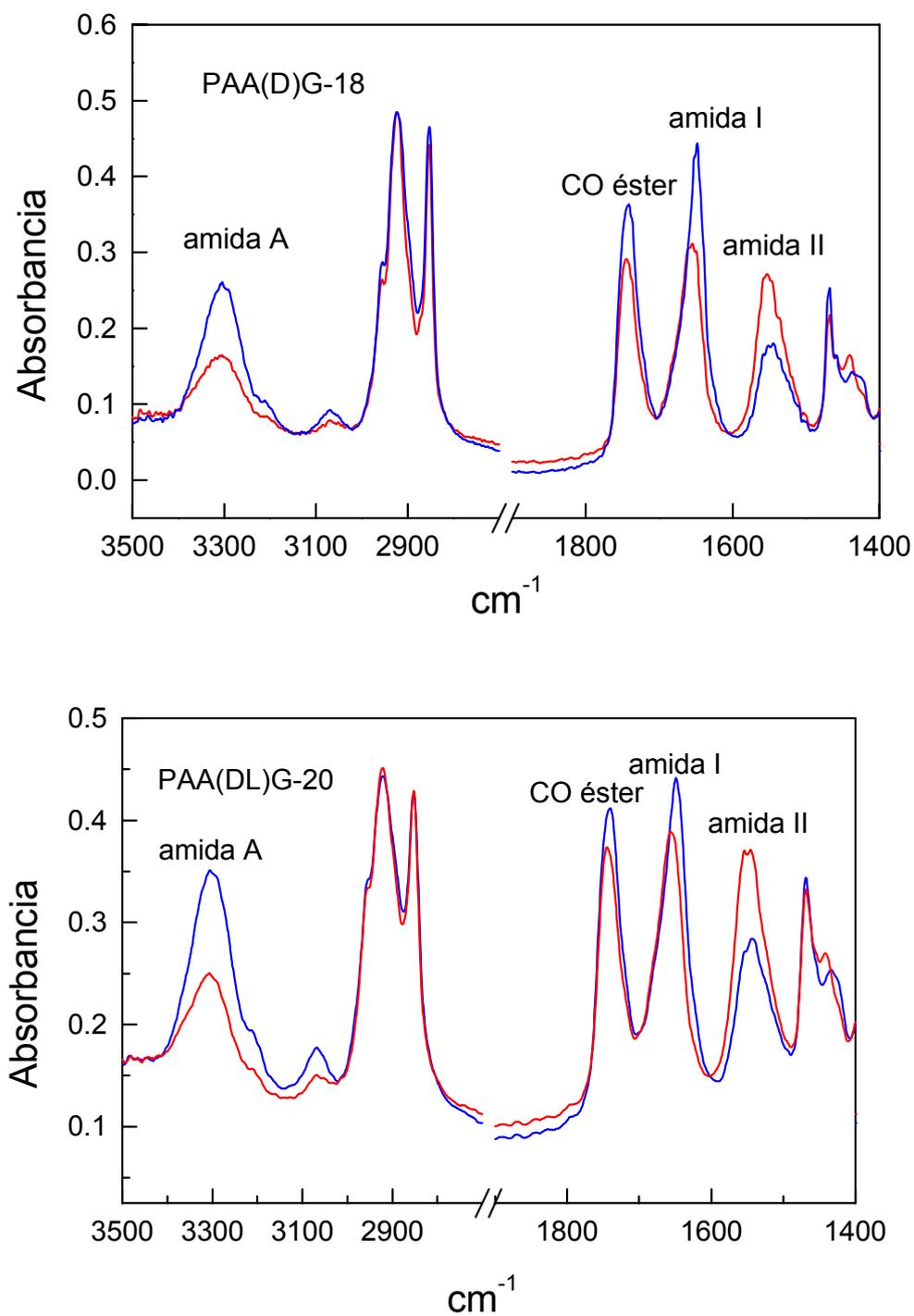


Figura 4.5. Espectros de DIR para el PAA(D)G-18 y para el PAA(DL)G-20. Línea azul: vector de polarización paralelo al eje de orientación de la fibra. Línea roja: vector de polarización perpendicular al eje de orientación de la fibra.

Tabla 4.5. Datos referentes a la espectroscopia infrarroja de polarización (DIR) para poli(α -alquil γ -glutamato)s.

Polímero	Banda	Posición (cm ⁻¹)		D(\parallel / \perp)	f _{min}	$\theta_{\min} \leq \theta \leq \theta_{\max}$	
		\parallel	\perp				
PAA(DL)G-2	Forma II	Amida A	3307	3305	1.17	0.06	15 ≤ θ ≤ 53
		Amida I	1650	1651	1.00		55 ≤ θ ≤ 55
		Amida II	1542	1542	0.96		55 ≤ θ ≤ 63
		CO éster	1735	1744	1.04		47 ≤ θ ≤ 54
	Forma III	Amida A	3301	3289	0.43	0.48	65 ≤ θ ≤ 86
		Amida I	1653	1647	0.45		65 ≤ θ ≤ 82
		Amida II	1542	1551	1.59		42 ≤ θ ≤ 48
		CO éster	1744	1744	1.22		49 ≤ θ ≤ 52
PAA(DL)G-12	Amida A	3298	3303	1.59	0.21	22 ≤ θ ≤ 48	
	Amida I	1647	1643	1.17		45 ≤ θ ≤ 53	
	Amida II	1542	1538	0.72		59 ≤ θ ≤ 85	
	Ester C=O	1740	1742	1.10		49 ≤ θ ≤ 53	
	(CH ₂) _n	721	720	1.28		39 ≤ θ ≤ 51	
PAA(DL)G-14	Amida A	3299	3306	2.11	0.41	28 ≤ θ ≤ 44	
	Amida I	1648	1649	1.28		47 ≤ θ ≤ 51	
	Amida II	1542	1542	0.49		64 ≤ θ ≤ 89	
	Ester C=O	1740	1741	1.43		43 ≤ θ ≤ 50	
	(CH ₂) _n	721	720	1.28		47 ≤ θ ≤ 51	
PAA(D)G-16	Amida A	3305	3304	1.78	0.21	6 ≤ θ ≤ 47	
	Amida I	1653/47	1653/48	1.04		52 ≤ θ ≤ 54	
	Amida II	1558/41	1559/42	0.73		59 ≤ θ ≤ 81	
	Ester C=O	1744	1748	1.08		50 ≤ θ ≤ 54	
	(CH ₂) _n	721	720	1.30		38 ≤ θ ≤ 51	
PAA(D)G-18	Amida A	3304	3304	1.94	0.35	27 ≤ θ ≤ 45	
	Amida I	1652	1654	1.28		45 ≤ θ ≤ 51	
	Amida II	1550	1558	0.56		62 ≤ θ ≤ 86	
	Ester C=O	1743	1745	1.25		46 ≤ θ ≤ 52	
	(CH ₂) _n	721	720	1.61		36 ≤ θ ≤ 48	
PAA(DL)G-20	Amida A	3304	3309	1.85	0.35	30 ≤ θ ≤ 46	
	Amida I	1648	1654	1.26		46 ≤ θ ≤ 52	
	Amida II	1542	1558	0.56		62 ≤ θ ≤ 86	
	Ester C=O	1740	1748	1.21		47 ≤ θ ≤ 52	
	(CH ₂) _n	721	720	1.35		43 ≤ θ ≤ 51	

4.2.1.2.2. Difracción de rayos X y de electrones

Las películas isotrópicas de los PAA G - n obtenidas por evaporación de CHCl_3 generaron diagramas de difracción muy parecidos, consistentes en anillos más o menos definidos dependiendo de la longitud de la cadena lateral. En la **Figura 4.6** se muestran los diagramas de polvo de los PAA(D)G-12, 16, 18 y 20.

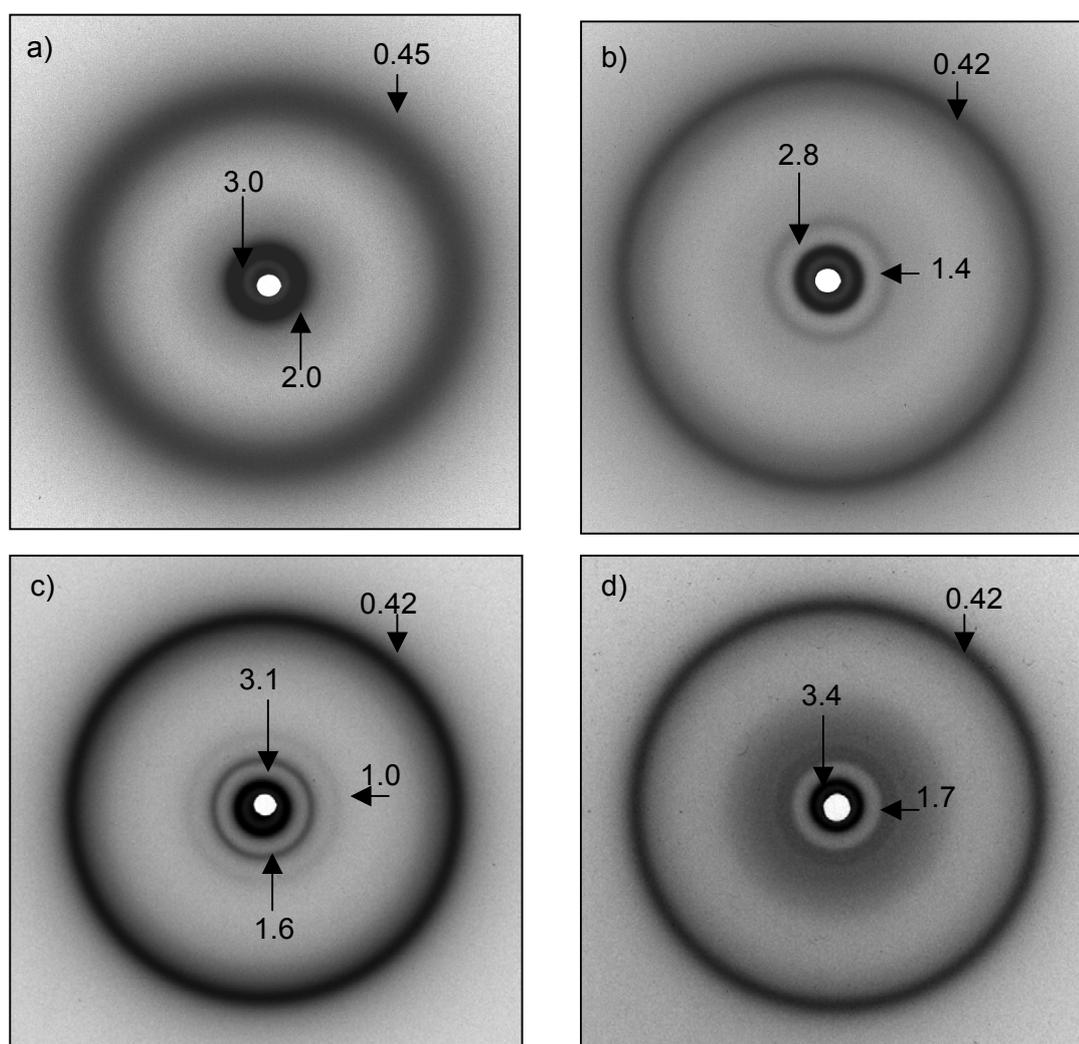


Figura 4.6. Diagramas de polvo de películas de: a) PAA(D)G-12; b) PAA(D)G-16, c) PAA(D)G-18 y d) PAA(D)G-20 obtenidas por evaporación de cloroformo. Las películas se colocaron perpendiculares a la radiación.

En la **Tabla 4.6** se muestran los principales espaciados observados para la serie D. Los PAAG- n con $n \geq 14$ contienen un anillo definido más o menos fuerte alrededor de 0.41-0.42 nm. Esta reflexión se asocia, por analogía con los poli(β ,L-aspartato)s y poli(α -glutamato)s, con la fase parafínica cristalizada. Para el PAAG-12 se observó un anillo difuso, con un espaciado de 0.45 nm, característico de una fase parafínica desordenada. En la región de bajos ángulos se observa un anillo intenso con un espaciado que aumenta con la longitud de la cadena lateral hasta 3.7 nm para el PAAG-22. Este espaciado se interpreta como debido a la separación entre láminas de una estructura supramolecular bidimensional donde las cadenas principales se organizan en estratos con las cadenas laterales interdigitadas llenando el espacio entre estratos tal y como se ilustra en el esquema de la **Figura 1.12**.

En la **Figura 4.7** se muestra cómo varía este espaciado con n . Se observa que la periodicidad de la estructura en capas crece linealmente para $n \geq 14$, con una pendiente cercana a 0.13 nm por metileno.

La desviación de la linealidad encontrada para el PAAG-12 queda fuera del margen aceptable del error experimental y debería atribuirse, en principio, a que la cadena lateral no está cristalizada. Es necesario remarcar que, a diferencia de todos los otros homólogos, los espaciados de las tres reflexiones a ángulos medios observadas para este compuesto (3.0, 2.0 y 1.5 nm) no son múltiplos entre sí como debería esperarse para un conjunto de reflexiones de un único espaciado básico. Consecuentemente, en este caso, parece que se adopta una estructura supramolecular con un diferente tipo de organización. Esta explicación no es del todo sorprendente ya que, por ejemplo, el poli(α -decil γ ,DL-glutamato), cristaliza según un empaquetamiento tridimensional característico de los PAAG- n con cadenas laterales cortas (Melis, 1999).

Tabla 4.6. Principales espaciados observados (nm) para los PAA(D)G-n.

	PAA(D)G-12	PAA(D)G-14	PAA(D)G-16	PAA(D)G-18	PAA(D)G-20	PAA(D)G-22
	3.0 mf 2.00 m 1.50 d	2.7 mf 1.35 d	2.8 mf 1.40 d	3.1 mf 1.55 f	3.4 mf 1.70 m	3.7 mf 1.85 m 1.22 d
	0.45 dif	0.42f, 0.45 dif	0.42f, 0.46 dif	0.42 f	0.42 f	0.41 f
ρ (g·mL ⁻¹)	1.01	1.00	1.02	1.02	1.01	1.01

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

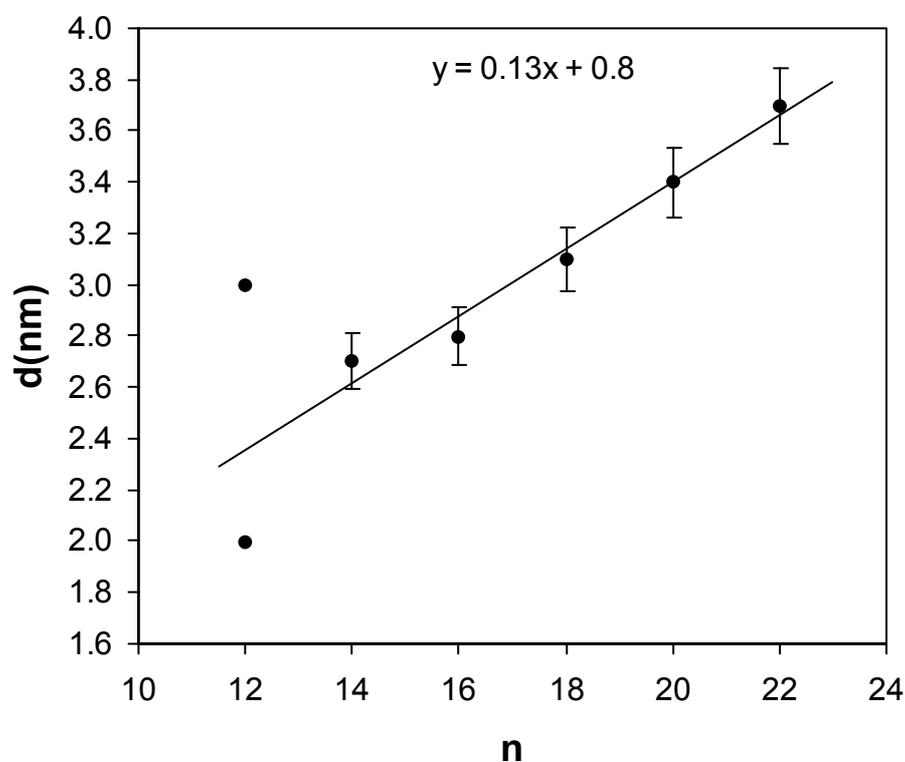


Figura 4.7. Distancia interlamina medida por difracción de rayos X frente al número de átomos de carbono de la cadena lateral en PAAG-n.

La difracción de películas orientadas reveló que las cadenas laterales se alinean perpendicularmente a la cadena principal. En la **Figura 4.8** se muestran los diagramas de difracción de rayos X de películas de PAA(DL)G-12, 16, 18 y 20 estiradas. Como se observa, los diagramas de las películas orientadas mostraron reflexiones ecuatoriales correspondientes a órdenes sucesivos de espaciados básicos entre 2.7 y 3.7 nm. Además, en la región de ángulos altos aparecen seis reflexiones con un espaciado de aproximadamente 0.42 nm. Este patrón sugiere un empaquetamiento hexagonal de las cadenas laterales separadas por una distancia de $0.42\text{nm}/\sin 60^\circ = 0.49\text{ nm}$ y dispuestas perpendicularmente a la cadena principal. Por difracción de electrones de películas de PAAG-22 obtenidas por evaporación sobre agua a partir de CHCl_3 , se obtuvieron diagramas hexagonales con un espaciado básico de 0.42 nm (**Figura 4.9**), que confirma la estructura hexagonal cristalina de la

fase parafínica, la cual se dispone con las cadenas polimetilénicas orientadas perpendicularmente a la superficie del agua.

En todas las muestras orientadas se observó una reflexión meridional discreta con un espaciado de alrededor de 0.51 nm que, por analogía con los poli(γ -glutamato)s de cadenas cortas, se relaciona con la altura de la espira de una conformación helicoidal.

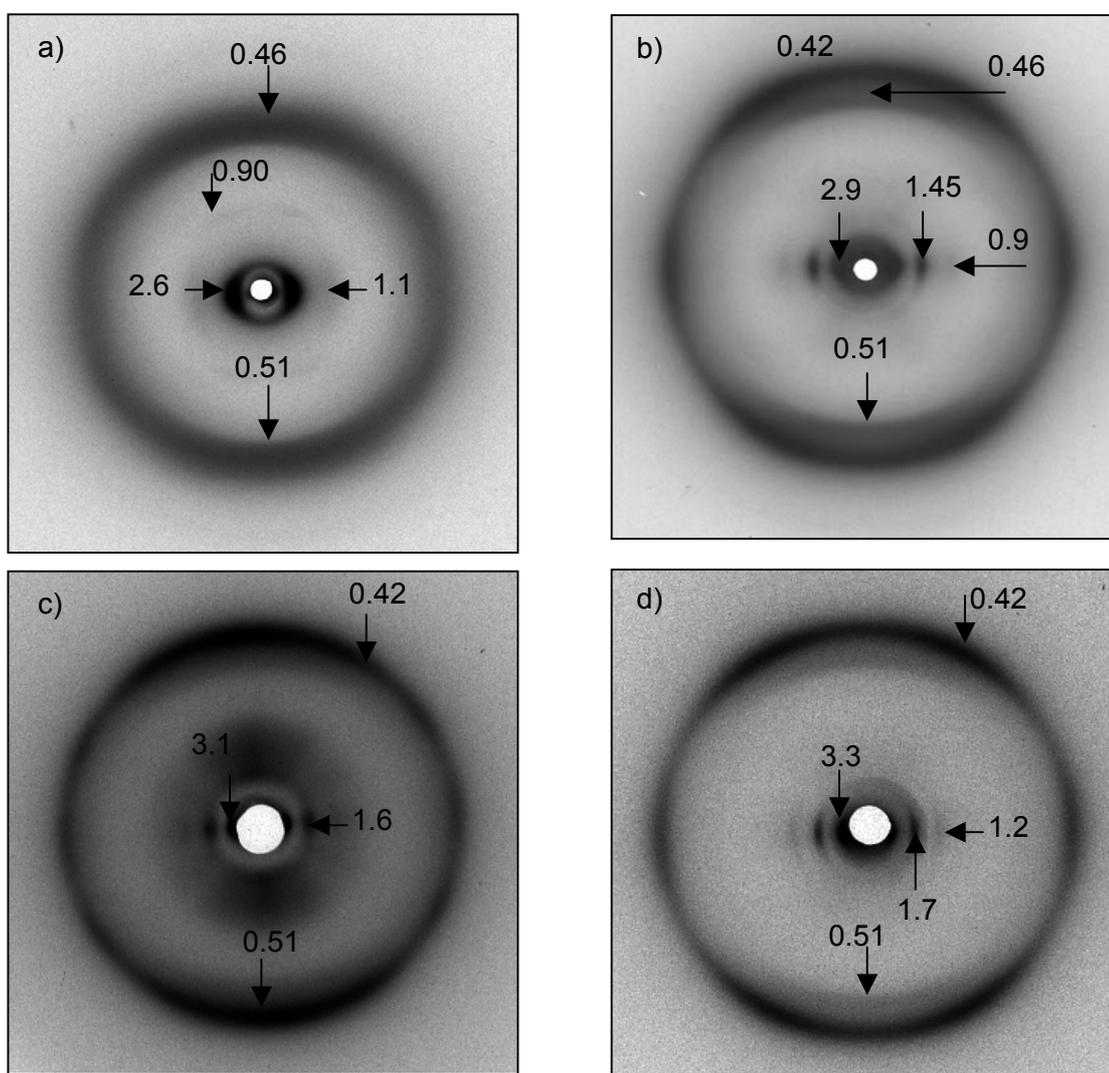


Figura 4.8. Diagramas de difracción de rayos X de películas obtenidas por evaporación de cloroformo y estiradas uniaxialmente a baja temperatura (25-70 °C). Las muestras se colocaron con el eje de orientación perpendicularmente a la radiación. a) PAA(DL)G-12, b) PAA(DL)G-16, c) PAA(DL)G-18 y d) PAA(DL)G-20. Los espaciados se dan en nm.

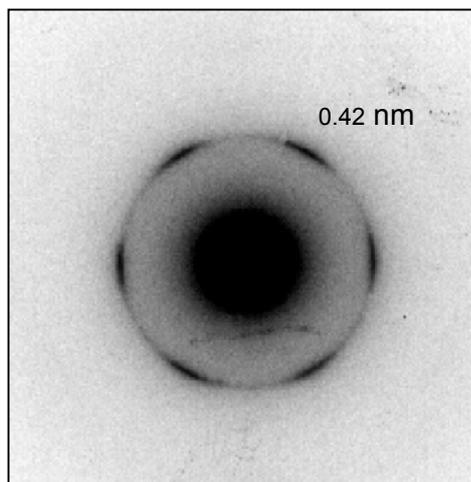


Figura 4.9. Diagrama de difracción de electrones registrado a temperatura ambiente para un film de PAAG-22 preparado a partir de CHCl_3 .

4.2.1.2.3. RMN de ^{13}C en estado sólido

Los desplazamientos químicos de los CH_2 en una cadena polimetilénica son sensibles tanto a la conformación de la cadena como al empaquetamiento cristalino, y los desplazamientos químicos de los carbonos presentes en el esqueleto de los polipéptidos pueden ser utilizados para discernir si su cadena principal adopta una conformación helicoidal o no.

Se han comparado los desplazamientos químicos de los carbonos de la cadena principal de cada uno de los PAAG- n , a temperatura ambiente, con los que presentan las formas II y III del PAAG-2. Los espectros de RMN de ^{13}C correspondientes a estas dos formas se muestran en la **Figura 4.10**, las diferencias aunque pequeñas, son significativas. Como se observa, en la forma III el pico correspondiente al CO aparece desdoblado y los metilenos γ y β de la cadena principal dan una única señal. En la forma II el carbonilo no se desdobra pero los metilenos γ y β aparecen separados alrededor de 4 ppm.

En las dos series de PAAg- n investigadas, las señales correspondientes a los metilenos γ y β quedan solapados con las señales de los metilenos de las cadenas laterales, así que la única señal que podemos comparar es el carbonilo que, como en el caso de la forma II no aparece desdoblado. Esto es un indicio (es evidente que por sí solo no concluyente) de que la cadena principal pudiera estar en conformación helicoidal tipo II. Estos indicios sin embargo, refuerzan los resultados obtenidos mediante DIR y difracción de rayos X.

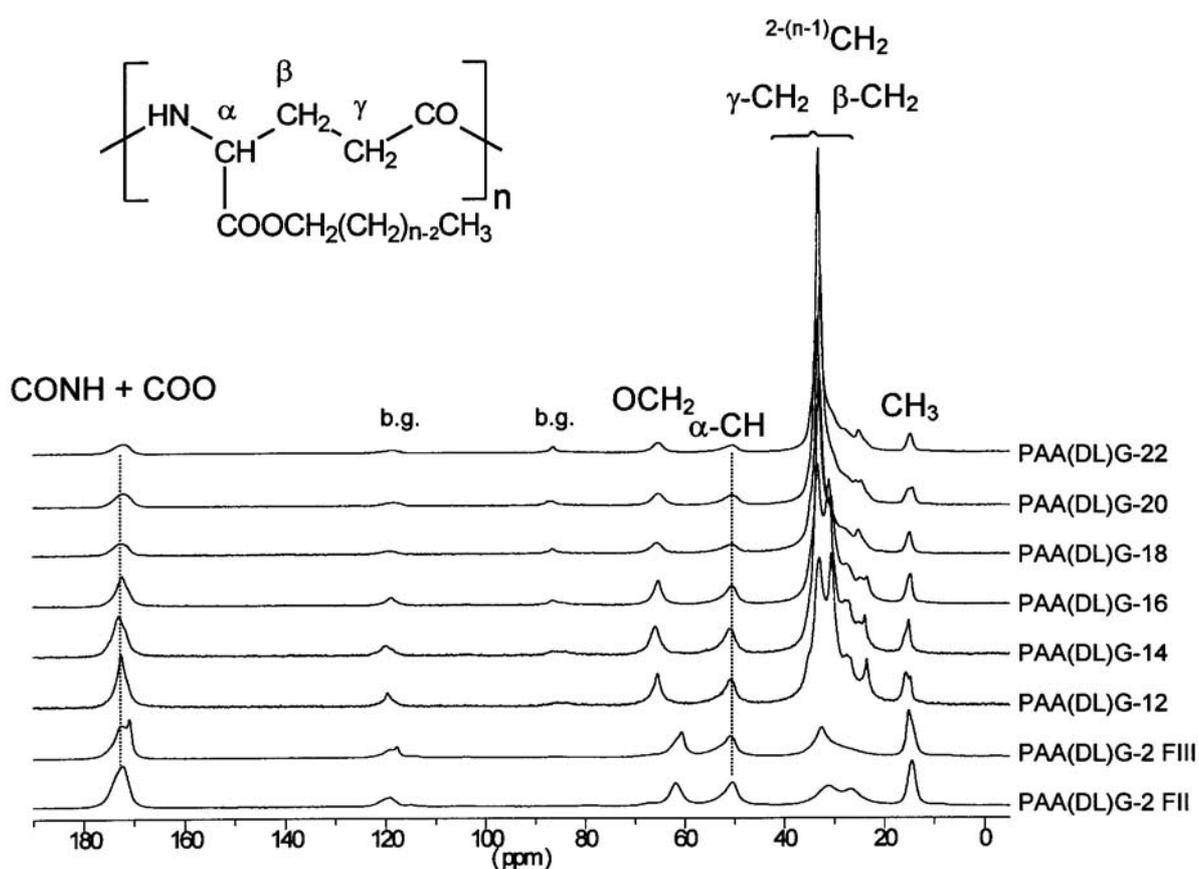


Figura 4.10. Espectros de RMN de ^{13}C en estado sólido, a temperatura ambiente, para las formas II y III del PAA(DL)G-2 y para los PAA(DL)G- n . b.g.: banda de giro.

4.2.1.3. Cambios estructurales asociados a la transición A→B

4.2.1.3.1. Espectroscopia infrarroja de polarización

Como se observa en la **Tabla 4.1** la temperatura de fusión de la cadena lateral en el PAA(DL)G-14 es de 20 °C, es decir, a 25 °C este polímero se encontrará en la fase B y, como se observa la **Figura 4.11** el espectro de DIR que presenta es característico de la forma II. Nuestro equipo no permite efectuar espectros de DIR a temperaturas superiores a la ambiente, así que no podemos comprobar que este resultado se extrapole al resto de la serie.

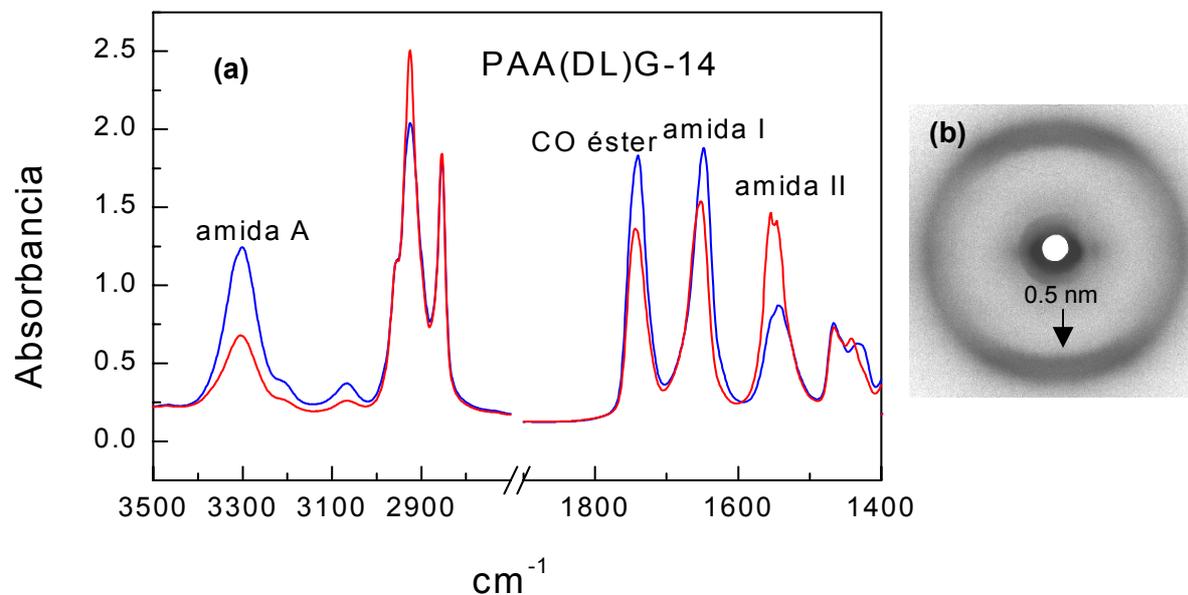


Figura 4.11.(a) Espectro de DIR para el PAA(DL)G-14. Línea azul: vector de polarización paralelo al eje de orientación de la fibra. Línea roja: vector de polarización perpendicular al eje de orientación de la fibra. (b) Diagrama de difracción de rayos X de la misma muestra. La película se colocó con el eje de orientación vertical y perpendicular a la radiación.

4.2.1.3.2. Rayos X térmicos

Con objeto de obtener una mayor información acerca de las transformaciones estructurales que tienen lugar durante el calentamiento de estos polímeros se han registrado los difractogramas de rayos X de los PAAG- n con $n \geq 18$ (D y DL) en un intervalo de temperaturas comprendido entre 37 y 140 °C. Este intervalo incluye las temperaturas a la que tienen lugar las transiciones A \rightarrow B y B \rightarrow C detectadas por DSC. Los perfiles obtenidos para los PAAG-18 se muestran en la **Figura 4.12** y en la **Tabla 4.7** se dan los valores de los principales espaciados para los PAAG- n con $n \geq 18$ a las temperaturas estudiadas. En la **Tabla 4.8** se comparan los espaciados medidos con los del PAALA-18.

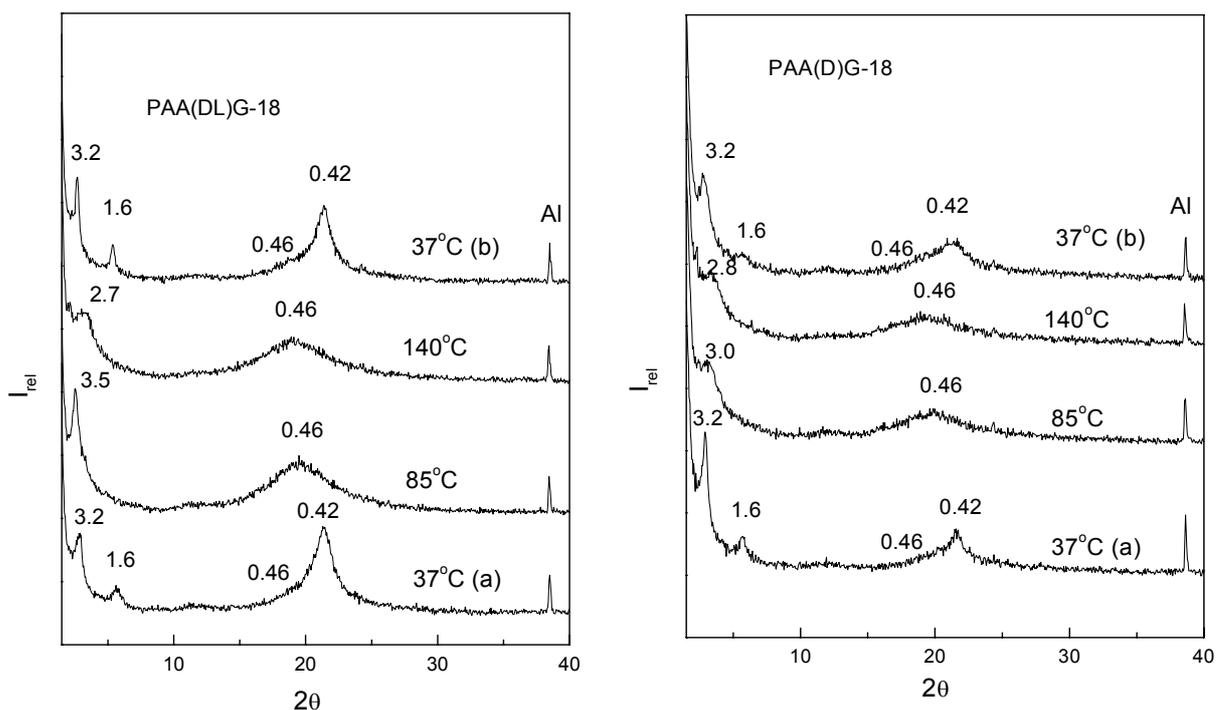


Figura 4.12. Perfiles de los termodifractogramas obtenidos para el PAA(DL)G-18 y para el PAA(D)G-18, los espaciados se dan en nm. Películas obtenidas por evaporación de CHCl_3 sobre aluminio. Al: pico correspondiente al aluminio. Los perfiles a 37 °C se han obtenido antes (a) y después (b) del tratamiento térmico.

Para los PAAG-18 a 37 °C ($T < T_1$), los difractogramas exhiben los espaciados de ~3.2 y ~0.42 nm característicos de la fase A. Estos espaciados cambian en el PAA(DL)G-18 a 3.5 y 0.45 nm en la fase B. La desaparición de la reflexión a 0.42 nm corresponde a la fusión de la fase parafínica mientras que el aumento del espaciado de 3.2 a 3.5 nm indicaría que las cadenas laterales permanecen en conformación extendida y que, además, tiene lugar una separación entre láminas. Este comportamiento es algo distinto al observado en los PAALAs y en el PAA(D)G-18, en efecto, para estos polímeros en la fase B tiene lugar un acortamiento de la distancia entre láminas. A temperaturas más altas ($T > T_2$), la separación entre láminas se reduce en un 22.8% para el PAA(DL)G-18 y en un 6.7 % para el PAA(D)G-18 (para el PAALA-18 esta reducción era de un 18%). Estos porcentajes son lo suficientemente grandes como para que, efectivamente, pensemos en la existencia de una tercera fase C similar a la observada para poli(β -aspartato)s y poli(γ -glutamato)s. La contracción observada indica que cuando el polímero pasa de la fase B a la C debe producirse una profunda reordenación de las cadenas laterales pasando, presumiblemente, a un estado más desordenado y perdiendo su conformación extendida.

Como se observa en las **Tablas 4.7 y 4.8** y en la **Figura 4.12**, el comportamiento de los isómeros DL por un lado y D por otro es distinto. En los polímeros DL al pasar de la fase A a la B tiene lugar una separación de las láminas y en los D un acercamiento de las mismas. Tanto en una serie como en otra, al pasar de la fase B a la C tiene lugar un acercamiento entre láminas. Estos resultados parecen indicar que las fases B son diferentes para las dos series. El análisis mediante espectroscopia IR de la fase B para los PAA(DL)G-18 y PAA(D)G-18 no detectó ninguna diferencia entre estos polímeros en cambio por ^{13}C RMN de sólidos sí se detectaron diferencias que serán comentadas en el siguiente apartado.

Tabla 4.7. Variación de los principales espaciados de rayos X, en (nm), en los poli(α -alquil γ ,L-glutamato)s con $n \geq 18$ con la temperatura. Films de CHCl_3 sobre Aluminio.

PAA(DL)G-18^a				PAA(D)G-18^a			
37 °C	85 °C	140 °C	37 °C^d	37 °C	85 °C	140 °C	37 °C^d
3.2	3.5	2.7	3.2	3.2	3.0	2.8	3.2
1.6	-	-	1.6	1.6	-	-	1.6
0.42 0.46h	0.46	0.46	0.42 0.46 h	0.42 0.46	0.45	0.46	0.46 0.42
PAA(DL)G-20^b				PAA(D)G-20^b			
37 °C	80 °C	140 °C	37 °C^d	37 °C	80 °C	140 °C	37 °C^d
3.3	3.6	2.7	3.5	3.5	3.0	2.9	3.5
1.7	1.9	-	1.7	1.7	1.5	-	1.7
-	-	-	1.2	-	-	-	-
0.51	-	-	0.55	0.54	-	-	-
0.42	0.46	0.46	0.42 0.46h	0.42 0.46h	0.44	0.46	0.42, 0.46h
PAA(DL)G-22^c				PAA(D)G-22^c			
37 °C	80 °C	140 °C	37 °C^d	37 °C	80 °C	140 °C	37 °C^d
3.6	3.9	3.0	3.7	3.6	3.1	3.0	3.6
1.8	-	-	1.9	1.8	-	-	1.8
1.2	-	-	1.2	1.2	-	-	-
0.42	0.45	0.46	0.42	0.42	0.46	0.46	0.42

^aMuestra templada a 37 °C durante 3 días. ^bMuestra templada a 50 °C durante 3 días. ^cMuestra templada a 55 °C durante 3 días. ^dCurvas registradas tras enfriar de nuevo a 37 °C desde 140 °C.

Tabla 4.8. Variación de los principales espaciados de rayos X en (nm) de los poli(α -alquil γ ,L-glutamato)s con $n \geq 18$ comparados con el poli(α - n -octadecil β ,L-aspartato) (PAALA-18) en la región de ángulos bajos .

	PAALA-18 ^b	PAAG-18		PAAG-20		PAAG-22	
		DL	D	DL	D	DL	D
FASE							
A	3.1	3.2	3.2	3.3	3.4	3.6	3.6
B	2.8	3.5	3.0	3.6	2.9	3.9	3.1
C	2.3	2.7	2.8	2.7	2.9	3.0	3.0
$\Delta A \rightarrow B^a$ (%)	-9.7	9.4	-6.2	9.1	-14.7	8.3	-13.9
$\Delta B \rightarrow C^a$ (%)	-17.8	-22.8	-6.7	-25	0	-23	-3.2

^aPorcentaje de variación observado en los espaciados altos en las transiciones indicadas.

^bTomado de López-Carrasquero y col. 1995d.

4.2.1.3.3. RMN de ¹³C en estado sólido

Los datos de DIR, DSC y de rayos X térmicos no proporcionan suficiente información como para determinar cuáles son las diferencias estructurales entre las series D y DL que dan lugar al diferente comportamiento observado en la transición A→B para cada caso. Con objeto de recabar información complementaria, se examinó la estructura de los PAAG- n mediante espectroscopia de RMN de ¹³C en estado sólido en función de la temperatura.

En la **Figura 4.13** se muestran los espectros de ¹³C RMN en estado sólido del PAA(DL)G-18 registrados en un intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 80 °C. En estos espectros no se detecta ningún cambio apreciable en los desplazamientos químicos de los carbonos contenidos en la cadena principal por efecto del calentamiento, lo que indica que la conformación inicial del polímero permanece esencialmente inalterada. Por el contrario, sí se observan cambios significativos en las señales correspondientes a las cadenas laterales, lo que está de acuerdo con el proceso de fusión que tiene lugar a T_1 y que en este polímero ocurre a 62°C. A 50 °C la señal que aparece a 33.3 ppm, asignada a los metilenos interiores

cristalizados en una conformación toda *trans*, comienza a desaparecer y aparece un nuevo pico cercano a 30.3 ppm que se atribuye a los metilenos en rápido equilibrio entre las conformaciones *gauche* y *trans*, característico del estado fundido. A 70 °C se observa que la sustitución de un pico por otro es prácticamente completa. Estos cambios conformacionales ya habían sido observados con anterioridad en nuestro grupo para los PAA(LA)-*n* de cadena lateral larga.

En la **Tabla 4.9** se muestran los desplazamientos químicos para cada uno de los PAA(DL)G-*n* a 25°C y para el PAA(DL)G-18 a diferentes temperaturas.

Los espectros obtenidos para los PAA(DL)G-*n* a 25 °C se mostraron en la **Figura 4.10**. La asignación de todos los picos de los carbonos contenidos en la unidad repetitiva se llevó a cabo en base a los datos disponibles para los PAA(LA)-*n* así como por comparación con los desplazamientos obtenidos de sus espectros en disolución. Las señales debidas a las cadenas *n*-alquílicas fueron asignadas tomando como referencia los datos de RMN descritos para los *n*-alcanos (VanderHart, 1981) y para las cadenas laterales de los poli(α ,L-glutamatos) (Yamanobe y col, 1988). En la **Tabla 4.9** se muestran también los diferentes desplazamientos químicos de los compuestos tomados como referencias.

Las cadenas laterales de los polímeros en la fase A están cristalizadas en una red hexagonal como lo indica la buena correlación encontrada entre los desplazamientos químicos de las cadenas alquílicas de los polímeros y los descritos para los *n*-alcanos cristalizados en forma hexagonal. Esto es particularmente evidente cuando se comparan las posiciones de las señales correspondientes a los metilos.

Tabla 4.9. Desplazamientos químicos δ (ppm) de las señales de RMN de ^{13}C en estado sólido para los PAAG(DL)G-n.

Polimero	T (°C)	CO _{amida} + CO _{éster}	OCH ₂	α -CH	CH _{2(m)}	β -CH ₂ + γ -CH ₂	δ CH ₂	$\overline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$	CH ₃		
PAAG-12	25	172.5	65.4	50.9	32.9	30.4	s	27.4	23.4	14.7	15.6
PAAG-14	25	173.0	65.9	50.9	33.2	31.0	s	27.7	23.8	15.0	
PAAG-16	25	172.4	65.2	50.5	33.0	30.7	s		23.6	14.8	
PAAG-18	25	172.6	65.5	50.4	33.3		s		25.0	14.8	
	40	172.6	65.5	50.6	33.3	30.7	s		25.1	14.9	
	50	173.1	66.0	50.9	33.4	30.8	s	26.9	25.1	14.9	
	60	171.9	170.8	50.6		29.7	s	26.9	25.8	14.9	13.8
	70	172.0	170.9	50.0		29.8	s		25.9	13.8	
	80	172.2	171.1	65.4	50.1	29.9	s		26.0	13.9	
PAAG-20	25	171.8	65.2	50.2	33.1		s		25.0	14.7	
PAAG-22	25	172.0	65.3	50.4	33.2		s		25.0	14.7	
PAAG-2	25	172.2	61.8	50.4				26.7	31.1	14.4	
(forma II)											
PAAG-2	25	172.3	171.0	60.6	51.0			32.5s		15.1	
(forma III)											
n-alcinos											
C ₁₉ H ₄₀ (hexagonal)					33.7				25.0	14.8	
C ₂₀ H ₄₂ (triclínico)					34.9				26.6	16.0	
C ₂₃ H ₄₆ (rómboico)					33.6				25.6	15.1	
C ₂₃ H ₄₆ (líquido)					29.7				22.6	14.1	

s: solapado con el CH₂ (m).

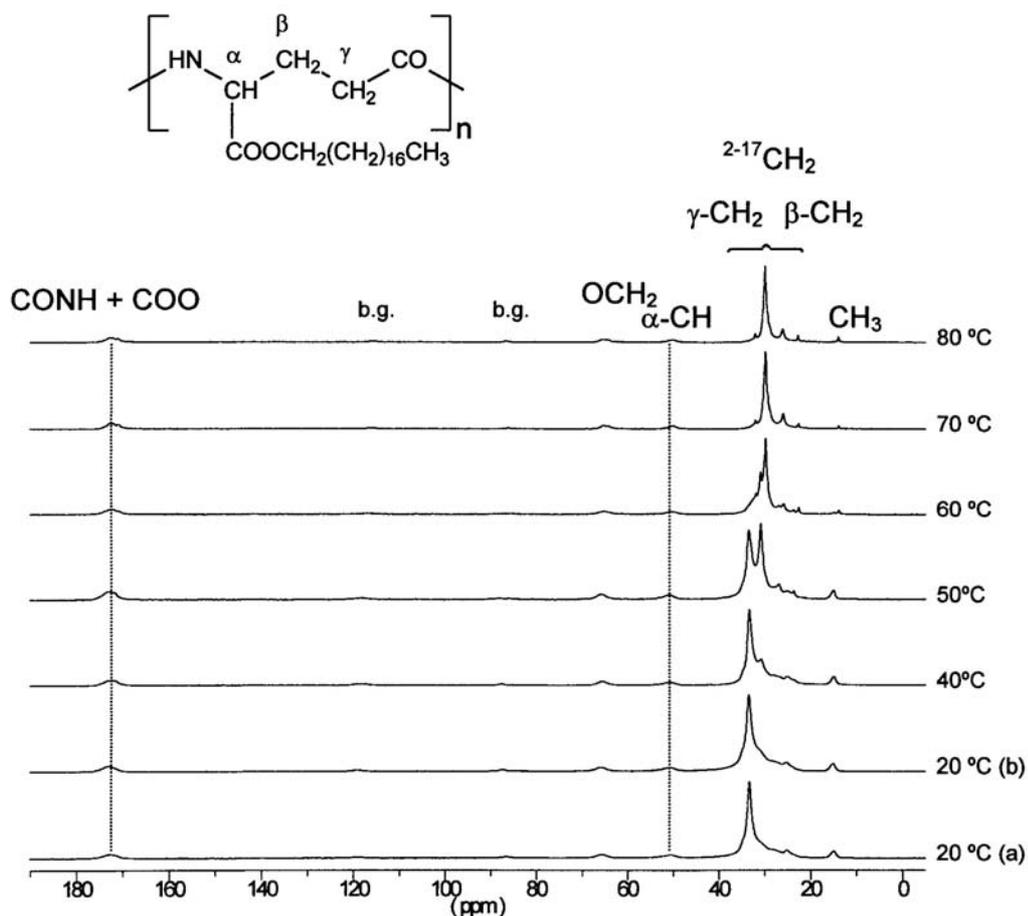


Figura 4.13. Cambios observados en los espectros de ^{13}C RMN para el PAA(DL)G-18 por efecto de la temperatura. Los espectros registrados a 20 °C antes (a) y después (b) del tratamiento térmico son prácticamente indistinguibles.

Un análisis similar se llevó a cabo con los PAA(D)G-20 y PAA(DL)G-20. Como ya había sucedido con el PAA(DL)G-18, al aumentar la temperatura, los desplazamientos químicos de los carbonos de la cadena principal del PAA(DL)G-20 no sufren ninguna alteración ni tampoco la intensidad de las señales. Los cambios relativos a la cadena lateral son similares a los observados en el octadecil derivado.

En la **Figura 4.14** se muestran los espectros a temperatura ambiente y a 80 °C de los PAA(D)G-20 y PAA(DL)G-20. El espectro a temperatura ambiente es indistinguible, pero a 80 °C se observa en el espectro correspondiente al PAA(D)G-20 una disminución de intensidad de la señal correspondiente al átomo de carbono α de la cadena principal, lo que indicaría que en esta fase este polímero presenta una mayor movilidad que el isómero DL. Este comportamiento también ha sido observado para el poli(γ -octadecil α -glutamato) que forma un cristal líquido por encima de 40 °C. Para este polímero la amplitud de las señales de los carbonos de la cadena principal en la vecindad de 40 °C disminuye considerablemente por la reducción de la eficiencia de polarización cruzada debido a la reorientación de la cadena principal alrededor del eje de la hélice a una frecuencia de 60 KHz en el estado cristal líquido (Ando y col., 1988).

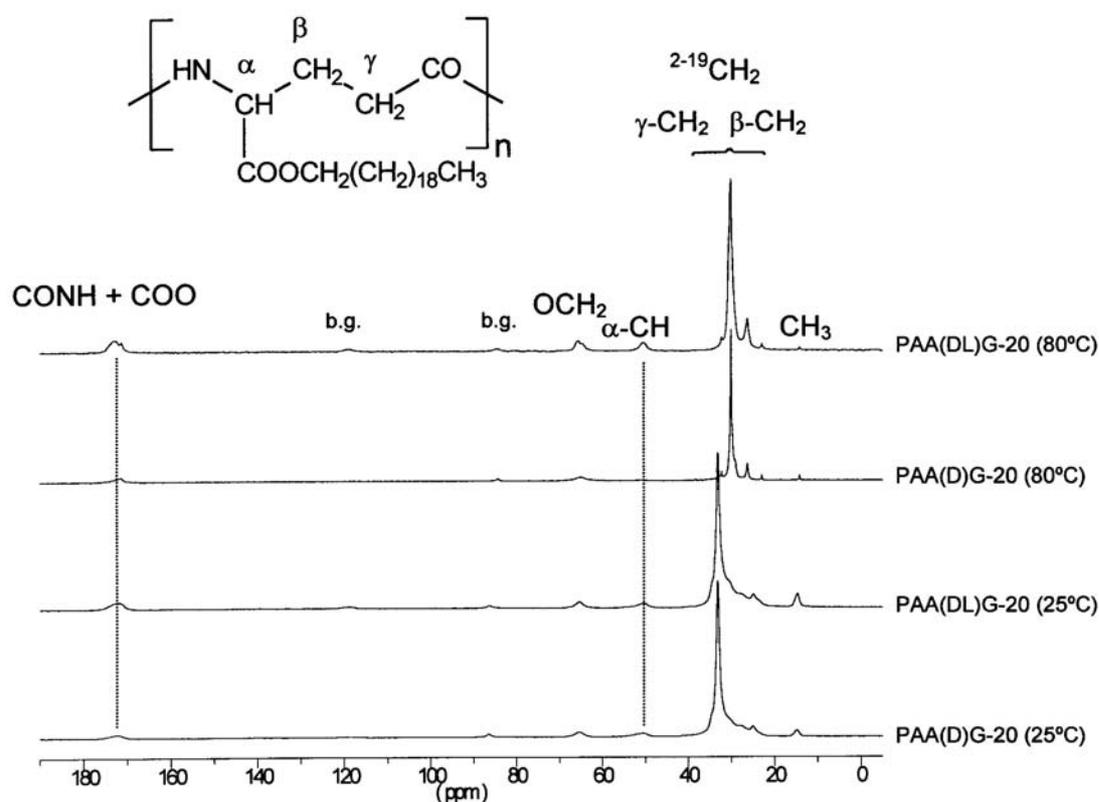


Figura 4.14. Espectros de ^{13}C RMN de sólidos para el PAA(D)G-20 y para el PAA(DL)G-20 a 25 y a 80 °C.

4.2.1.4. Cambios estructurales asociados a la transición B→C. Rayos X térmicos

La segunda transición en PAAG- n también se investigó de manera particular para los PAAG-18 y para el PAA(D)G-20 mediante RX térmicos. Para ello se aplicaron tratamientos de templado a 88 °C cuyo efecto sobre la intensidad del pico endotérmico asignado a la transición B→C se había puesto de manifiesto por DSC. El termodifractograma correspondiente al PAA(D)G-20 se muestra en la **Figura 4.15** y en la **Tabla 4.10** se recogen los espaciados encontrados para estas muestras. Como se observa, las diferencias de espaciados con respecto a las muestras que no fueron templadas a 88 °C (**Tabla 4.7**) están dentro del error experimental, esto indicaría que mediante esta técnica no es posible distinguir ningún cambio estructural asociado a la transición detectada mediante DSC.

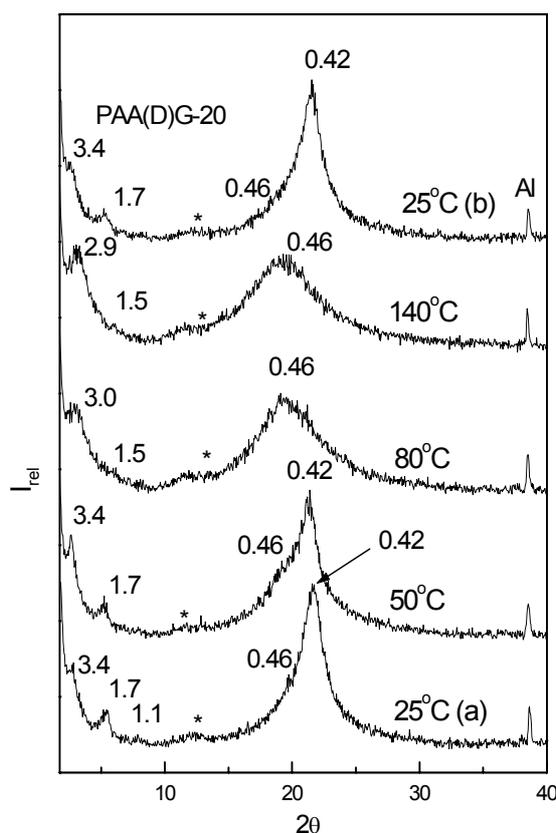


Figura 4.15. Perfil del termodifractograma obtenido para el PAA(D)G-20 después de templado 8 días a 88 °C y 9 días a 50 °C. *Silicona utilizada para fijar la muestra. Los perfiles a 25 °C se han obtenido antes (a) y después (b) del tratamiento térmico.

Tabla 4.10. Principales espaciados (nm) observados para los poli(α -alquil γ -glutamato)s a diferentes temperaturas. Los films fueron obtenidos a partir de disoluciones de CHCl_3 evaporadas sobre Aluminio.

PAA(DL)G-18 ^a				
25 °C	50 °C	80 °C	140 °C	25 °C
3.3	3.3	3.6	2.7	3.4
1.65	1.6	-	-	1.6
-	0.51h	0.50h	-	-
0.41	0.42	0.45	0.46	0.42 0.47h
PAA(D)G-18 ^a				
25 °C	50 °C	80 °C	140 °C	25 °C
3.1	3.1	2.8	2.7	3.1
1.5	1.5	-	-	1.6
0.42 0.46h	0.43 0.47h	0.45	0.46	0.42 0.47h
PAA(D)G-20 ^b				
25 °C	50 °C	80 °C	140 °C	25 °C
3.4	3.4	3.0	2.9	3.4
1.7	1.70	1.5	1.5	1.7
1.1	-	-	-	1.1
0.46h 0.41	0.46h 0.42	0.46	0.46	0.46h 0.41

^a Templado 8 días a 88 °C y 9 días a 45 °C. ^b Templado 8 días a 88 °C y 9 días a 50 °C. h: hombro.

4.2.1.5. Observaciones ópticas

Las texturas de las fases A, B y C y su dependencia con la temperatura se examinaron por microscopía óptica de polarización. Cuando se observan películas de PAA(D)G-16, PAA(D)G-18, PAA(DL)G-18 y PAA(D)G-20 (preparadas por evaporación a partir de una disolución de CHCl_3) con luz polarizada, a temperatura ambiente, las muestras presentan zonas blancas y brillantes que al calentar se

vuelven ligeramente amarillas y se mantienen así hasta por encima de T_2 . Lo mismo sucede cuando se observan muestras orientadas. Así, a diferencia de lo que ocurría con los PAALA- n , en los PAAG- n no se observan cambios de color al calentar las muestras desde temperatura ambiente hasta $T > T_2$. Este hecho parece indicar que no forman estructuras de cristal líquido termotrópico.

4.2.2. Copoli(α -alquil γ -glutamato)s

4.2.2.1. Caracterización térmica

Los termogramas de DSC para estos copolímeros ya se han mostrado en la **Figura 3.20** y en la **Tabla 3.12** se recogieron los datos calorimétricos correspondientes. Como ya comentamos para esta serie se observa únicamente la fusión de la cadena lateral, pero no se ha observado ninguna otra transición, lo que indica que para estos copolímeros no parece existir la fase C.

4.2.2.2. Estructura de la fase A

4.2.2.2.1. Espectroscopia infrarroja de polarización

Los copoliglutamatos coPAA(DL)G-18,2 en bloques mostraron un dicroísmo paralelo para las bandas de amida A y de amida I y un dicroísmo perpendicular para la banda de amida II. Se observó que a medida que aumenta el contenido en etilo las muestras son más difíciles de orientar a temperaturas bajas (50-70 °C). En la **Figura 4.16** se muestra el espectro de dicroísmo infrarrojo del coPAA(DL)G-18,2 (80:20) que, como en el caso de los poliglutamatos es típico de la forma II.

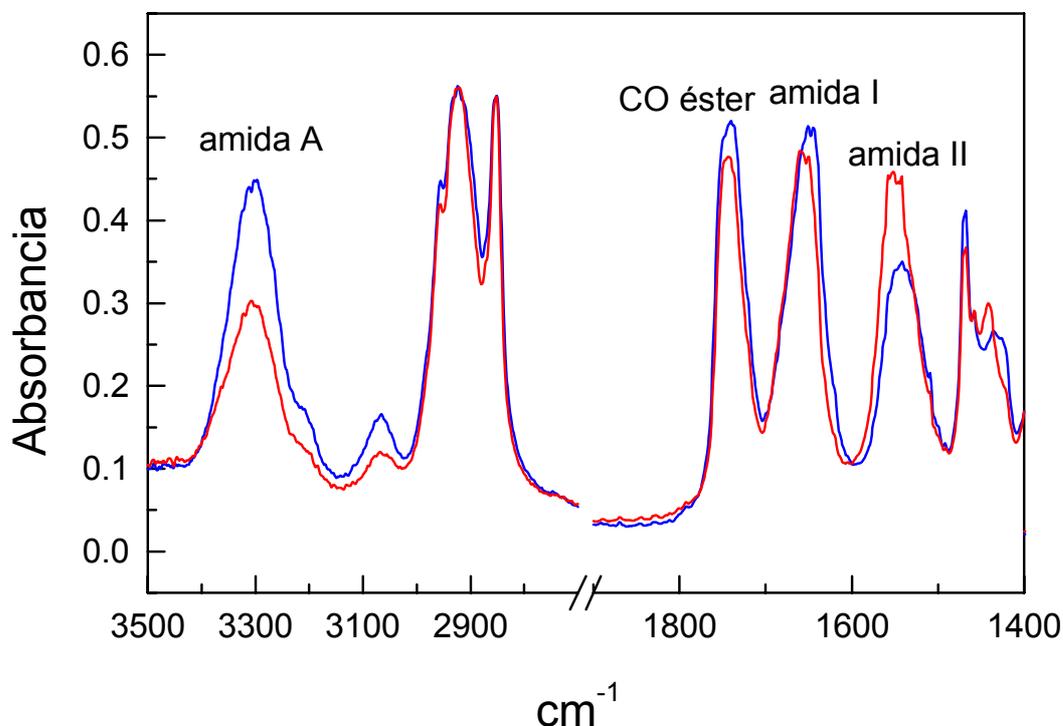


Figura 4.16. Espectro de DIR para el coPAA(DL)G-18,2 (80:20). Línea azul: vector de polarización paralelo al eje de orientación de la fibra. Línea roja: vector de polarización perpendicular al eje de orientación de la fibra.

4.2.2.2.2. Difracción de rayos X

En la **Tabla 4.11** se muestran los principales espaciados obtenidos para los copolímeros coPAAG-18,2 (a:b) en bloques comparados con los de los homopolímeros puros. El espaciado básico de 3.1 nm presente en el homopolímero PAAG-18 y asociado a la distancia entre láminas, se observa incluso a bajas proporciones de octadecilo (20:80). Para el homopolímero PAAG-2 se han observado los espaciados característicos de la forma II (1.0, 0.5, 0.42 nm) y los característicos de la forma III (0.46 y 0.42 nm). El espaciado a 1.0 nm se observa también en todos los copolímeros, y su intensidad aumenta con el contenido en etilo. Este espaciado, cuando es fuerte, es típico de la forma II del PAAG-2, en cambio, si es débil y difuso debemos suponer que estaría asociado al espaciado básico de 3.1 nm del PAAG-18.

El espaciado a 0.50 nm que se asimila al paso de rosca de la forma II en poliglutamatos, se observa para todas las composiciones.

El espaciado a 0.42 nm en el PAAG-18 nos indica que la cadena lateral está cristalizada, pero debe tenerse en cuenta que este espaciado también es característico de las formas II y III del PAAG-2.

Tabla 4.11. Principales espaciados observados (nm) para los coPAAG-18,2 (a:b) en bloques.

100:0	0:100*	90:10	80:20	70:30	60:40	20:80
3.1 (mf)		3.0 (mf)	3.0 (mf)	3.2 (mf)	3.1 (mf)	3.1 (mf)
1.5 (f)		1.5 (f)	1.5 (f)	1.6 (m)	1.6 (f)	1.6 (m)
1.0 (d,dif)	1.0 (mf)	1.0 (d)	1.0 (d)	1.0 (d)	1.0 (m)	1.0 (f)
	0.50 (m)	0.50 (m)	0.50 (m)	0.50 (f)	0.50 (m)	0.50 (m)
0.42(mf)	0.46 (m)	0.42 (f)	0.42 (f)	0.42 (f)	0.42 (m)	0.42 (f)

Las intensidades estimadas visualmente se denotan como mf (muy fuerte), f (fuerte), m (media), d (débil), md (muy débil) y dif (difusa). * Se observaron 2 anillos muy débiles a 1.7 y 1.4 nm.

En la **Figura 4.17** se muestran los diagramas orientados y sin orientar de los copolímeros coPAAG-18,2 (80:20) y (20:80) en bloques.

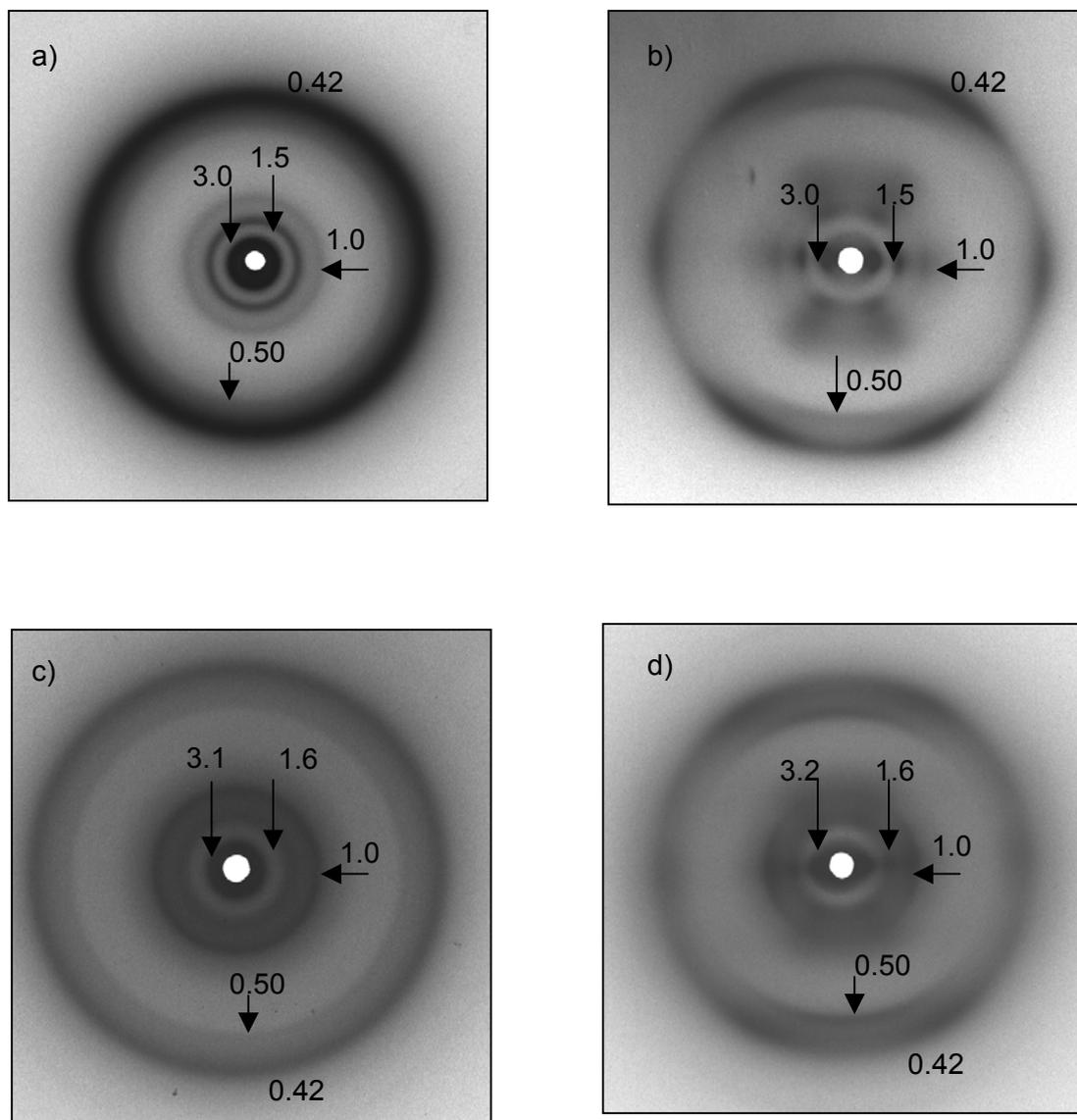


Figura 4.17. Diagramas de los copolímeros coPAA(DL)G-18,2 en bloques de composiciones 80:20 y 20:80. a) 80:20 sin orientar; b) 80:20 orientado; c) 20:80 sin orientar; d) 20:80 orientado. Las películas se colocaron perpendicularmente a la radiación incidente.

4.2.2.3. Cambios estructurales asociados a la transición A→B

También se efectuó el estudio mediante rayos X térmicos de los copolímeros coPAA(DL)G-18,2 (20:80) y (80:20). Los resultados se muestran en la **Tabla 4.12** y en la **Figura 4.18**.

Tabla 4.12. Variación de los principales espaciados de rayos X ,en (nm) , en los copoli(α -alquil γ ,DL-glutamato)s (coPAA(DL)G-18,2 80:20 y 20:80) con la temperatura. Films de CHCl₃ sobre Aluminio.

coPAA(DL)G-18,2 (20 :80)				coPAA(DL)G-18,2 (80:20)			
25 °C	80 °C	150 °C	25 °C ^a	25 °C	80 °C	150 °C	25 °C ^a
-	-	-	-	3.1	3.2	2.7	3.2
1.5	-	-	-	1.5	-	-	1.5
1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-
-	-	0.56	-	-	-	-	-
0.42 0.49h	0.42 49h	0.45 0.49 h	0.42 0.49h	0.42	0.45	0.45	0.42

^aRegistrado a 25 °C de bajada. h: hombro.

Mediante esta técnica prácticamente no se observa, en el copolímero de composición 20:80, el espaciado a 3.1 nm característico de la unidades de α -octadecil γ -glutamato, aunque sí se observa discretamente el segundo orden (1.5 nm) de ese espaciado básico, que desaparece al calentar y no se recupera al enfriar de nuevo a temperatura ambiente. Sí se observan los espaciados correspondientes a la unidades de α -etil γ -glutamato. En el copolímero de composición 80:20 se observan los espaciados característicos de las unidades de α -octadecil γ -glutamato y prácticamente no se ve el espaciado a 1.0 nm característico del α -etil γ -glutamato o del tercer orden del espaciado básico a 3.1 nm correspondiente a las unidades de α -octadecil γ -glutamato.

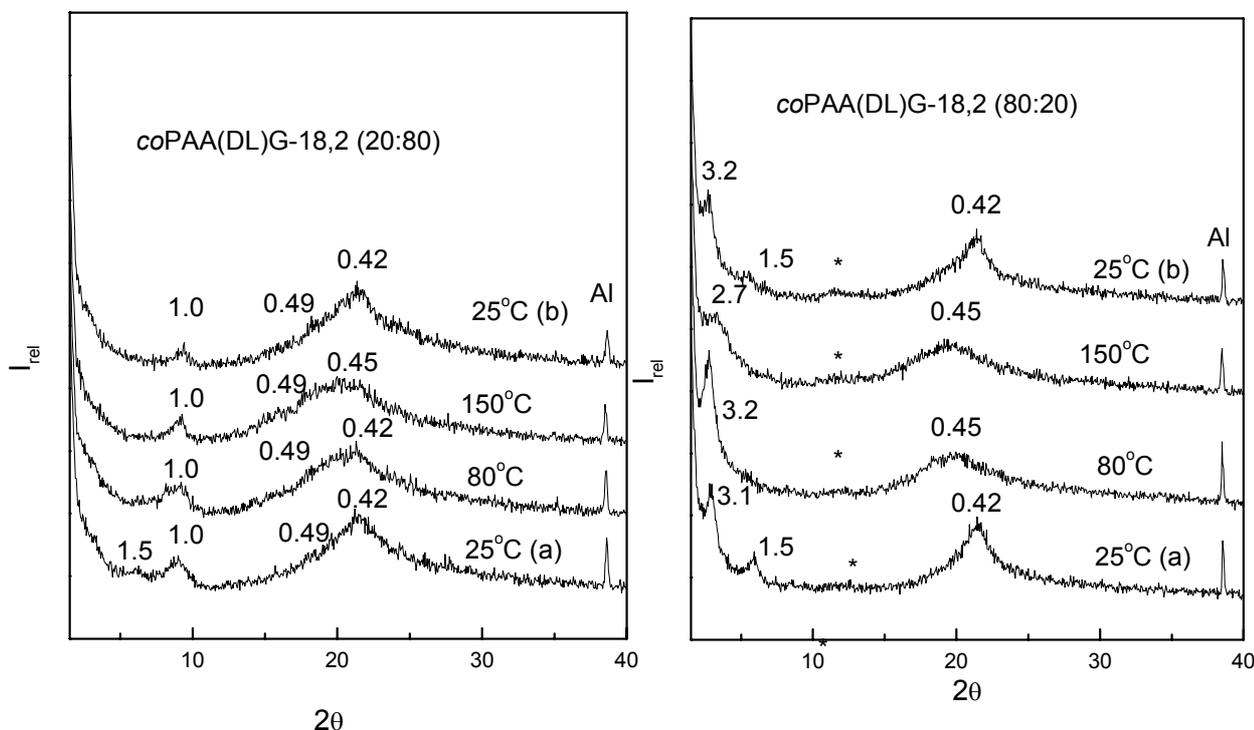


Figura 4.18. Perfiles de los termodifractogramas obtenidos para los copolímeros en bloques coPAA_G-18,2 20:80 y 80:20. Films de CHCl₃ sobre aluminio. *Silicona utilizada para fijar la muestra. Los perfiles a 25 °C se han obtenido antes (a) y después (b) del tratamiento térmico.

4.3. Conclusiones parciales

1. En los PAAG- n la cadena lateral cristaliza en una fase hexagonal cuando $n \geq 14$. Los valores de temperatura y entalpía encontrados para la transición A→B de los PAAG- n , con $n \leq 16$ son algo más bajos que los encontrados para poli(γ -alquil α ,L-glutamato)s y para poli(β -aspartato)s con cadenas laterales de tamaño similar mientras que los valores son comparables para los miembros con cadenas laterales más largas.
2. Los diagramas de difracción de rayos X son similares para toda la serie, en la región de bajos ángulos aparece un anillo intenso de espaciado comprendido entre

2.5-3.7 nm que aumenta con la longitud de la cadena lateral. Esta reflexión corresponde a la separación entre láminas de una estructura bifásica donde las cadenas principales se organizan en estratos con las cadenas laterales interdigitadas llenando el espacio interlaminar.

3. Tanto los homopolímeros como los copolímeros mostraron la cadena principal en conformación helicoidal, como se deduce a partir de los espectros de DIR (para ambos casos) y de los espectros de RMN de ^{13}C en estado sólido (para el caso de los homopolímeros). La conformación helicoidal es estable con la temperatura para la serie DL. Para la serie D se observa, mediante RMN de ^{13}C en estado sólido, una disminución de la amplitud de las señales de los carbonos de la cadena principal, esto podría indicar, por analogía al PGAG-18, que la cadena principal se reorienta alrededor del eje de la hélice y se reduce la eficiencia de la polarización cruzada.
4. Para los copolímeros coPAA(DL)G-18,2 en bloques se observan los espaciados básicos a ~ 3.0 , ~ 1.5 y ~ 1.0 nm en todas las composiciones. Estos espaciados básicos se deben a la separación entre láminas. El espaciado a 0.50 nm, que se atribuye a la altura de la espira en la conformación de forma II se observa en prácticamente todas las composiciones.
5. En los copolímeros estudiados no se ha observado la existencia de una segunda transición térmica mediante DSC, lo que indicaría que en estos copolímeros no existe fase C.