



FACULTAD DE FARMACIA
Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica

SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y
PROPIEDADES DE NUEVOS POLÍMEROS
DERIVADOS DE D-XILOSA.

*M^a del Rocío Ruiz Pérez.
Sevilla, 2006.*



FACULTAD DE FARMACIA
Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica

SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES
DE NUEVOS POLÍMEROS DERIVADOS DE D-XILOSA.

Memoria presentada por la Licenciada
M^a del Rocío Ruiz Pérez para optar al
Grado de Doctor en Farmacia.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FARMACÉUTICA

Vº Bº LOS DIRECTORES

JUAN A. GALBIS PÉREZ

Catedrático de Química Orgánica
Departamento de Química Orgánica
y Farmacéutica
Universidad de Sevilla

M^a GRACIA GARCÍA MARTÍN

Profesora Titular de Química Orgánica
Departamento de Química Orgánica y
Farmacéutica
Universidad de Sevilla

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla, bajo la dirección del Prof. Dr. Don Juan Antonio Galbis Pérez y de la Prof. Dra. Dña. María de Gracia García Martín, a quienes quiero expresar mi más sincero agradecimiento por la confianza y estímulo que me han prestado en todo momento.

Asimismo quiero expresar mi gratitud a las siguientes personas e instituciones que han hecho posible y me han prestado su apoyo durante la realización de esta Tesis:

A la Universidad de Sevilla por la concesión de una beca predoctoral perteneciente al Plan Propio. Al M.E.C. por la concesión de una beca F.P.U.

Al Prof. Dr. D. Sebastián Muñoz Guerra y a su grupo de la Universitat Politècnica de Catalunya por la ayuda prestada.

A los servicios de Microanálisis, Espectrometría de Masas y Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad de Sevilla.

A todos los miembros de mi Departamento, en especial al Dr. D. José Luis Espartero por su ayuda en la resolución de espectros y por estar siempre dispuesto a echar una mano. A todos los que me han hecho sentirme en mi lugar de trabajo como en mi segunda casa.

A Sole, por todos los pequeños problemillas que nos va resolviendo en el día a día y por su apoyo cuando más lo necesité. A Migue “el chico”, por su inagotable sentido del humor (y al “difunto”

espectrómetro del que salieron todos los RMN que forman parte de esta Tesis). A Migue “el grande”, por ser un poquito chinche, pero una persona muy especial.

Al Dr. Isaac Roffé, gracias por la profesionalidad que demuestras siempre en tu trabajo, por tu admirable dedicación a la investigación (no lo dejes nunca!), por todas las veces que estuviste ahí para escucharme (que no fueron pocas) y por cada una de las veces que me hiciste reír.

A mis compañeros de laboratorio, Eu, Marisa, Victoria, Khalid, Cristina, José Antonio, Alvarito y a todos los que he tenido la oportunidad de conocer, sin olvidarme por supuesto de William. A Elena, mi arabinárica y salsaera compañera de (des)dichas tesineras. A María, a ver si en ese “p p.” se dan cuenta de una vez de lo que vales, y ya sabes, la próxima eres tú! A Mai, por tu dulzura y por estar siempre ahí para animarme y por esos momentos a carcajada limpia... aunque a otros les escueza. A Inma, por tu ayuda “técnica”, por tu apoyo incondicional y por compartir conmigo tantos ratos de charla, de risas y de confianzas.

Un recuerdo muy especial para “Chu Chin Lai” por su silenciosa compañía y para “la cabezona” de verde, que de tanto vernos cacharrear en el laboratorio va a terminar por doctorarse también. Y a R28 y R29... ellas saben...

A Chris y a Mireia, por su cariño constante, por su amistad y por haberme apoyado en todo momento durante estos años.

A M@nuel por toda aquella ilusión. A Pablo, por ser mi amigo e-special y por animarme siempre a superarme, a mejorar y a seguir adelante. A “N. M.”, por tantos ratos de charla a la hora del flatito, por ser tú y porque has hecho que todo merezca la pena.

A ti, Antonio, por hacerme sentir especial y devolverme la ilusión, por quererme y por quedarte a mi lado “sin contratos que firmar”.

Ya mi familia, que siempre están conmigo, por su aliento en los momentos difíciles.

Al término de esta Tesis, encerradas entre sus páginas, quedan muchas cosas no visibles a simple vista... Los años de trabajo, los momentos vividos día tras día con los compañeros, cada avance, cada fracaso, cada pequeño logro y también un puñadito de sueños... Unos se realizaron y otros permanecerán eternamente escondidos bajo las palabras impresas... aunque quizá sólo yo sea capaz de leer entre líneas y de encontrarme con ellos a cada vuelta de página.

*“Déjame volar aunque tropiece con el cielo,
Hay noches estrelladas y días que se estrellan contra el suelo.
Déjame intentarlo aunque tropiece, son mis sueños,
Si aguantan las estrellas, en una de estas noches contra el viento yo... despego.”*

(Rosana Arbelo, “Si pongo corazón”)

A mis padres

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN.

II. ANTECEDENTES.

II.1. Poliamidas del tipo AABB derivadas de hidratos de carbono.

II.2. Poliésteres derivados de hidratos de carbono.

II.3. Policarbonatos derivados de hidratos de carbono.

III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

III.1. Síntesis y caracterización de monómeros.

III.2. Síntesis y caracterización de poliamidas lineales del tipo AABB.

III.2.a. Poliamida PA-XiXi.

III.2.b. Poliamidas derivadas del ácido 2,3,4-tri-*O*-metil-xilárico y diaminas alifáticas (PA-*mXi*).

III.2.c. Poliamidas derivadas del 1,5-diamino-1,5-didesoxi-2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol y ácidos dicarboxílicos alifáticos (PA-*Xin*).

III.3. Síntesis y caracterización de poliésteres.

III.3.a. Método A. Copoliésteres derivados del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol, cloruro de adipofilo y bisfenoles.

III.3.b. Método B. Poliésteres derivados del ácido 2,3,4-tri-*O*-metil-xilárico.

III.3.c. Método C. Síntesis enzimática del Poli(xilo-2,3,4-tri-*O*-metilpentilen adipato) (PXiAd).

III.4. Síntesis y caracterización de policarbonatos.

IV. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN.

IV.1. Degradación hidrolítica de poliamidas.

IV.2. Degradación hidrolítica de poliésteres.

IV.3. Degradación enzimática de policarbonatos.

V. PARTE EXPERIMENTAL.

V.1. Métodos Generales.

IV.1.a. Estudios de degradabilidad.

V.2. Síntesis de monómeros.

V.3. Preparación de poliamidas.

V.4. Preparación de poliésteres.

V.5. Preparación de policarbonatos.

VI. CONCLUSIONES.

VII. BIBLIOGRAFÍA.

APÉNDICE DE ESPECTROS.

ABREVIATURAS

Ad	Ácido adípico
BPA	Bisfenol A
DCA	Ácido dicloroacético
DCC	<i>N,N'</i> -diciclohexilcarbodiimida
DIC	<i>N,N'</i> -diisopropilcarbodiimida
DMAP	<i>N,N</i> -dimetilaminopiridina
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EDPA	<i>N</i> -etil- <i>N,N</i> -diisopropilamina
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HFP	Hexafluoro-2-propanol
HQ	Hidroquinona
MeHQ	Metilhidroquinona
M_n	Peso molecular promedio en número
M_w	Peso molecular promedio en peso
M_w/M_n	Polidispersidad
NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidinona
<i>p</i> -TsOH	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico
Py	Piridina
Rto	Rendimiento
TCF	Cloroformiato de triclorometilo
T_d	Temperatura de descomposición
TFE	Trifluoroetanol
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofunano
T_m	Temperatura de fusión
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca

I. INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN.

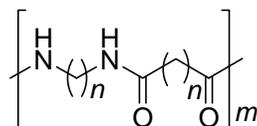
Los polímeros son materiales macromoleculares que presentan propiedades muy diferentes a las de las sustancias orgánicas o inorgánicas habituales. Se trata de materiales naturales tan conocidos como la celulosa, el almidón, las proteínas, la lana, el algodón, o sintéticos como los termoplásticos, los elastómeros, los adhesivos o las pinturas, entre otros. La química macromolecular arrancó en la década de los años veinte del siglo pasado siendo en la actualidad un área prioritaria de investigación debido a la importancia que tienen estos materiales en la sociedad actual.

El término biopolímero se usa para designar materiales macromoleculares tan importantes para la vida como son los ácidos nucleicos y las proteínas. También se clasifican como biopolímeros los poliaminoácidos, los polisacáridos como la celulosa o el almidón, el caucho natural, la *Gutta Percha*, polifenoles como la lignina o los ácidos húmicos y otros de más reciente desarrollo como los ácidos polihidroxicarboxílicos.¹ En general, los biopolímeros naturales son bastante abundantes y tanto éstos como los sintéticos presentan un extraordinario interés debido a sus fascinantes propiedades y potenciales aplicaciones.

Los polímeros sintéticos se obtienen a partir de materias primas procedentes del petróleo.² Sin embargo, el acceso cada vez más limitado a los recursos fósiles no renovables y el carácter perecedero de los mismos, ha derivado la atención de los investigadores hacia fuentes naturales renovables para la síntesis química de los polímeros. Por otro lado, los polímeros sintéticos presentan un bajo grado de biodegradabilidad, por lo que se están investigando intensamente nuevos materiales más hidrofílicos, biodegradables y biocompatibles, que a su vez se puedan obtener de materias primas procedentes de fuentes renovables. Estos nuevos materiales, debido a sus posibilidades técnicas y a su biodegradabilidad y biocompatibilidad, son idóneos para ser utilizados en medicina como agentes de liberación controlada de fármacos, para suturas o prótesis de carácter temporal, que una vez que han cumplido su función en el organismo puedan degradarse por vía metabólica produciendo metabolitos no tóxicos.³⁻⁶

Entre las materias primas procedentes de fuentes renovables se encuentran los hidratos de carbono, que son muy abundantes en la naturaleza, asequibles desde el punto de vista económico y, además, presentan una gran diversidad estereoquímica, siendo por lo tanto, especialmente útiles para la preparación de polímeros quirales, con un número variable de estereocentros en las cadenas poliméricas.^{5,7,8}

separa los dos grupos de la diamina, y el segundo indica el número de átomos de carbono de la unidad de diácido.

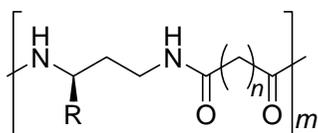


Poliamida AABB

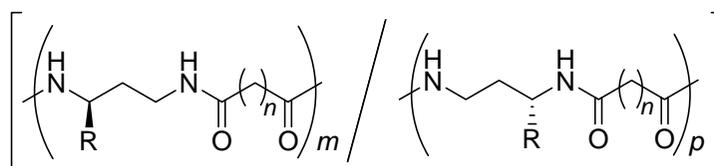
Desde el punto de vista estructural los nylons presentan estructuras monótonas, sin embargo, las poliamidas quirales son muy interesantes, ya que la presencia de estereocentros en las cadenas poliméricas puede provocar importantes cambios conformacionales, como las estructuras helicoidales, similares a las de los péptidos y proteínas, que se describieron en el estado sólido, para las poliamidas derivadas del ácido tartárico ópticamente activo.^{11a-e}

La secuencia de los estereocentros en las unidades repetitivas de las poliamidas se denomina *tacticidad*. La elección de los monómeros de partida permite ajustar la tacticidad de las cadenas, lo que dará lugar a unas determinadas propiedades físicas y actividades biológicas.¹² Una característica de particular interés relacionada con el comportamiento de las poliamidas quirales es su estereorregularidad. En el caso de las poliamidas AB, no se da el isomerismo direccional, presentando todas ellas regiorregularidad y estereorregularidad, independientemente de la

configuración del monómero de partida. Sin embargo, en el caso de las poliamidas AABB, la estereorregularidad del polímero implica regiorregularidad en las cadenas, lo cual depende de la existencia de un eje de simetría C_2 en los monómeros de partida.

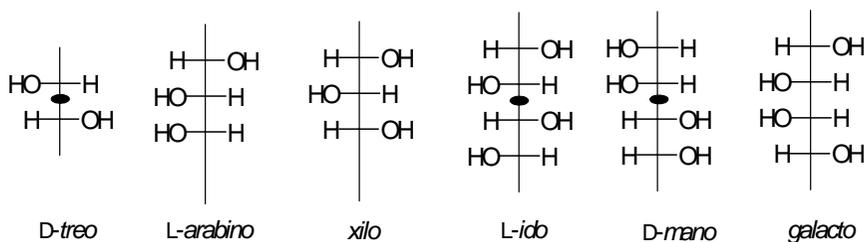


Poliamida AABB
Regio y estereorregular



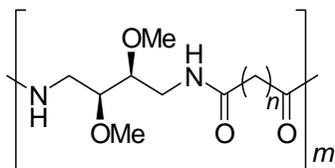
Poliamida AABB
Arréctica, no estereoregular

Para las poliamidas derivadas de hidratos de carbono, tal restricción en la simetría se reduce a un número pequeño de monosacáridos. Las configuraciones de algunos de los monosacáridos más frecuentemente empleados como monómeros (diaminoalditales y ácidos aldáricos) se muestran a continuación, de los cuales solamente aquellos con configuraciones *D-treo*, *L-ido* y *D-mano* poseen un eje de simetría C_2 .

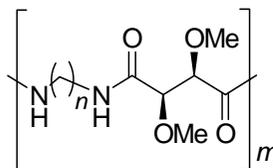


Si las poliamidas se obtienen por policondensación de monómeros carentes de este elemento de simetría, se producirá regioisomerismo dando lugar a cadenas arrégicas (con los monómeros orientados al azar) no estereorregulares.

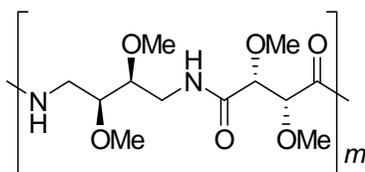
Las poliamidas quirales obtenidas a partir de hidratos de carbono han sido estudiadas principalmente por los grupos de Kiely, Thiem, Muñoz-Guerra, y nuestro propio grupo. El grupo de Muñoz-Guerra ha estudiado las politartaramidas que se obtienen a partir de monómeros con simetría C_2 como son los derivados del ácido tartárico ópticamente activo.^{11a-e}



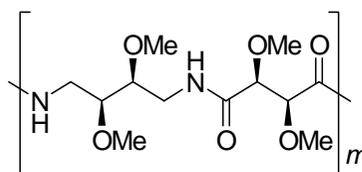
Poli(2S,3S)-2,3-dimetoxibutilenalcanamida

PA-LTan

Poli-L-tartaramida

PA-nLTa

Poli-L,L-tartaramida

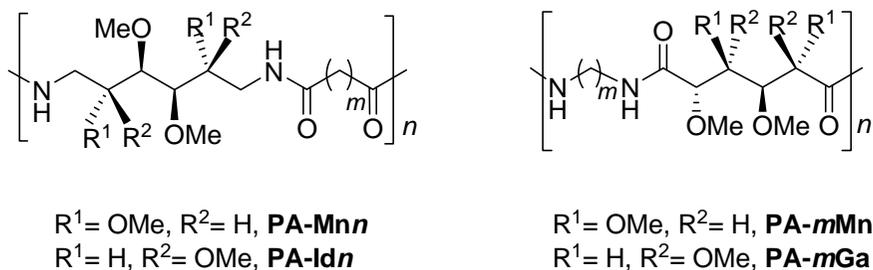
PA-L,LTa

Poli-L,D-tartaramida

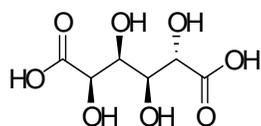
PA-L,D-Ta

En nuestro grupo de investigación hemos desarrollado, durante los últimos años, una investigación sistemática de una serie de poliamidas quirales tanto regio y estereorregulares, como arrégicas no estereorregulares del tipo AABB, a partir de diaminas derivadas de monosacáridos y ácidos aldáricos con los grupos hidroxilos convenientemente protegidos. Se han obtenido tres tipos de poliamidas que hemos designado como: a) **PA-mAzúcar**, derivadas de polimetilendiaminas y ácidos aldáricos; b) **PA-Azúcar_n**, derivadas de diaminoalditoles y ácidos polimetilendicarboxílicos; y c) **PA-AzúcarAzúcar**, derivadas de diaminoalditoles y ácidos aldáricos. De esta forma, se han sintetizado poliamidas regio y estereorregulares^{13a-c} a partir de D-manitol (**PA-Mnn**), L-iditol (**PA-Idn**) y ácido manárico

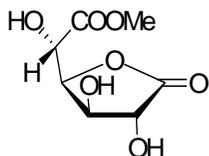
(**PA-*mMn***) y poliamidas arrégicas a partir de ácido galactárico (**PA-*mGa***). Otros autores también han descrito poliamidas a partir de ácido D-manárico.¹⁴



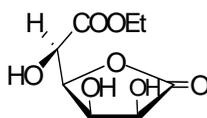
También se puede obtener estereorregularidad en las cadenas poliméricas de las poliamidas sin necesidad de partir de monómeros con simetría C_2 . Por ejemplo, Kiely ha reportado la preparación de una serie de poliamidas estereorregulares derivadas del ácido D-glucárico, a partir de las lactonas que se indican a continuación, que permiten diferenciar la reactividad de cada grupo carboxilo del ácido aldárico frente a la diamina.^{15a-d}



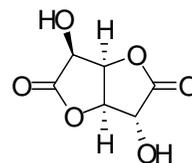
Ácido glucárico



Metil D-glucarato 1,4-lactona

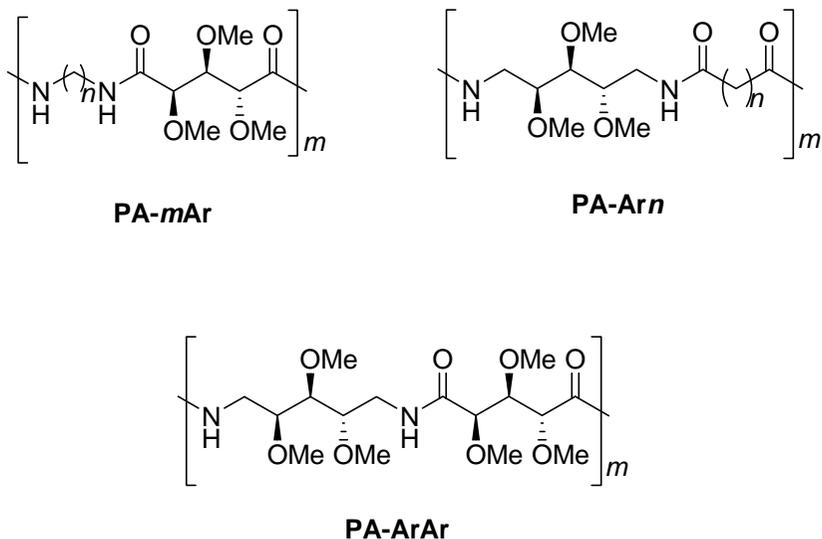


Etil D-glucarato 3,6-lactona



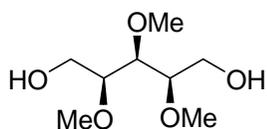
D-glucaro 1,4:6,3-dilactona

En nuestro grupo se están estudiando actualmente poliamidas del tipo AABB derivadas de las pentosas L- y D-arabinosa,^{16a,b,17} monosacáridos fácilmente asequibles obtenidos a partir de las hemicelulosas. Ambas pentosas se transforman mediante reacciones químicas sencillas en los monómeros convenientemente funcionalizados, y con los grupos hidroxilo protegidos en forma de metil éter, para ser utilizados en las reacciones de policondensación. Así, a partir de los 1,5-diamino-1,5-didesoxi-tri-*O*-metil-alditoles y de los correspondientes ácidos arabináricos activados en forma de bis-pentaclorofenil ésteres se obtuvieron las poliamidas arrégicas **PA-*m*Ar**, **PA-*Ar**n***, y **PA-*Ar*Ar**.

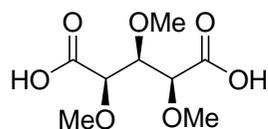


En la presente tesis se describen una serie de polímeros derivados de otra pentosa muy fácilmente asequible, la D-xilosa. En primer lugar, se describe la síntesis de los monómeros adecuados derivados de la D-xilosa, para ser posteriormente utilizados en reacciones de policondensación. En segundo lugar, se describe la preparación de las poliamidas lineales **PA-*mXi***, **PA-*Xin***, y **PA-*XiXi***, y su caracterización estructural.

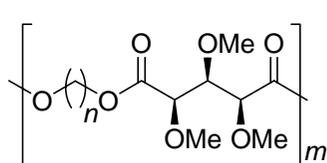
A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de una serie de poliésteres lineales, **PE-*mXi***, **PE-*Xin*** y **PE-*XiXi***, derivados del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol, del ácido 2,3,4-tri-*O*-metil-xilárico, y dioles o ácidos dicarboxílicos alifáticos.



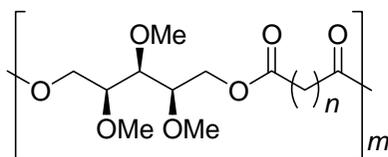
2,3,4-Tri-O-metil-xilitol



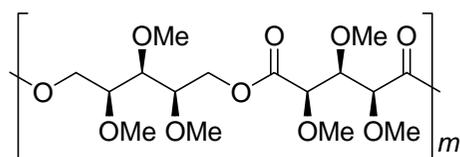
Ácido 2,3,4-tri-O-metil-xilárico



PE-mXi

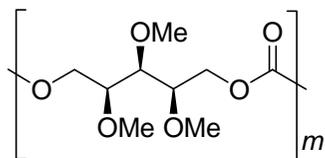
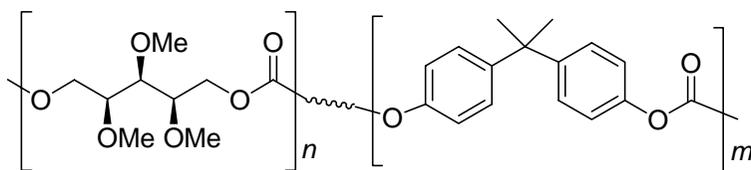


PE-Xin



PE-XiXi

En cuarto lugar, se presentan los resultados obtenidos en la preparación y estudio estructural del homo-policarbonato del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol (**PXiC**) y de co-policarbonatos del mismo xilitol con bisfenol-A (BPA) [**P(Xi-co-BPAC)**].

**PXiC****P(Xi-co-BPAC)**

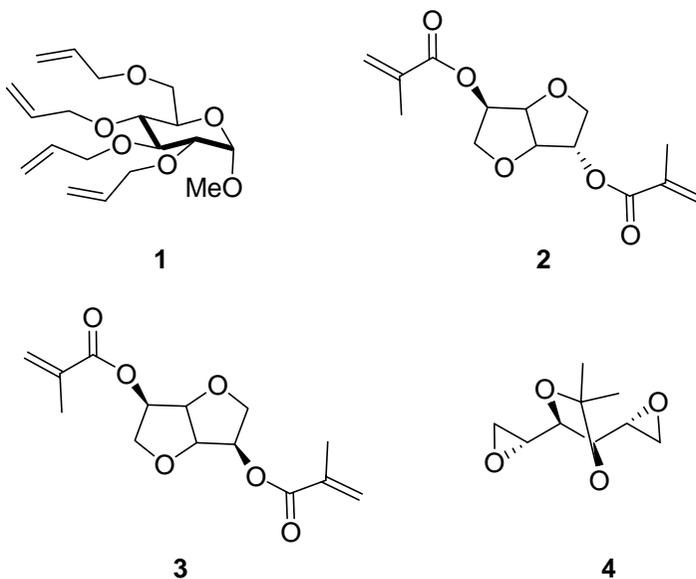
Por último, se describen los estudios de degradabilidad hidrolítica de las poliamidas y los poliésteres, así como la degradabilidad enzimática de los policarbonatos que se han preparado.

II. ANTECEDENTES

II. ANTECEDENTES.

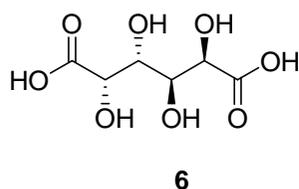
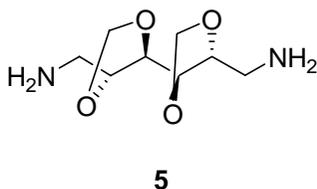
II.1. Poliamidas del tipo AABB derivadas de hidratos de carbono.

Los primeros polímeros que se obtuvieron a partir de monómeros derivados de hidratos de carbono fueron preparados en la década de 1940. Se trataba de unas resinas transparentes obtenidas a partir del metil 2,3,4,6-tetra-*O*-alil- α -D-glucopiranosido¹⁸ (**1**), y los acrilatos y metacrilatos derivados del 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol (**2**) y -D-manitol (**3**). De la condensación del 1,2:5,6-dianhidro-3,4-*O*-isopropiliden-D-manitol¹⁹ (**4**) con ácido ftálico se obtuvieron poliésteres que dieron lugar a fibras.²⁰

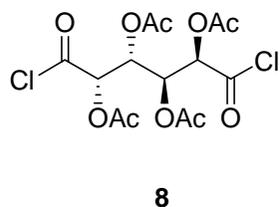
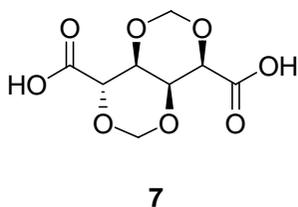


En 1944 se obtuvieron las primeras poliamidas derivadas de azúcares por fusión de las sales cristalinas del 1,6-diamino-1,6-

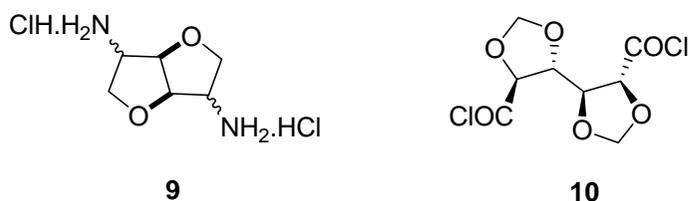
didesoxi-2,3:4,5-di-*O*-metilén-D-manitol (**5**) con los ácidos dicarboxílicos oxálico, adípico y sebácico.²¹ La condensación a elevadas temperaturas de diaminas con acetales y cetales del ácido galactárico (**6**) dio lugar a una patente.²² Sin embargo, debido a la baja



estabilidad térmica de los monómeros derivados de azúcares, este procedimiento de polimerización por fusión sólo condujo a fibras de bajo peso molecular y pobres propiedades físicas. La polimerización en disolución comenzó a utilizarse a partir de los resultados obtenidos al intentar benzoilar el ácido 2,4:3,5-di-*O*-metilén-D-glucárico (**7**) con cloruro de benzoílo o anhídrido benzoico en piridina, ya que se produjo una rápida reacción de poliesterificación y se obtuvo un polímero blanco amorfo.²³ Después, Wolfrom y col. policondusaron el cloruro de 2,3,4,5-tetra-*O*-acetil-D-galactaróilo (**8**) con etiléndiamina y piperazina.² Durante la década de 1960 se obtuvieron poliamidas

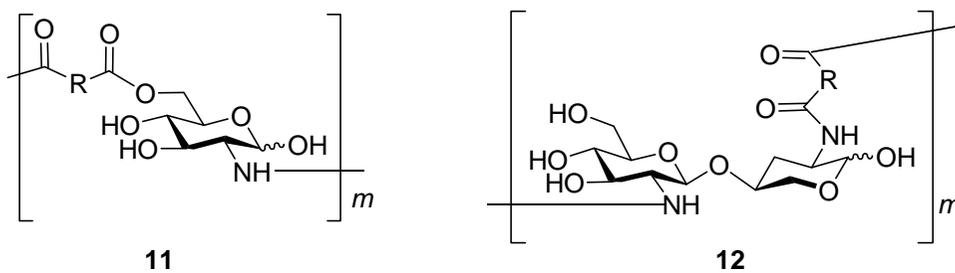


empleando la técnica de la policondensación interfacial, que permite llevar a cabo las polimerizaciones a bajas temperaturas. Mediante esta técnica, Bird y col.^{25a-d} obtuvieron poliamidas con viscosidades inherentes elevadas, comparables a las de los nylons comerciales, a partir de 1,6-diamino-1,6-didesoxi-dianhidrohexitoles (**9**) y los dicloruros de sebacoílo y adipoílo, y también a partir de diaminas alifáticas y dicloruros de acilo como **10**.



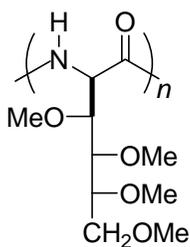
Poliamidas a partir de aminoazúcares y diaminoazúcares.

Los diaminoazúcares se obtienen generalmente por síntesis ya que no es frecuente encontrar dos grupos amino en el mismo monosacárido. La D-glucosamina es un aminoazúcar muy común que se obtiene por hidrólisis del polisacárido quitina y que se ha utilizado como precursor de polímeros conteniendo enlaces amida. Kurita y col. prepararon poliesteramidas (**11**) a partir de D-glucosamina²⁶ y de la quitobiosa (**12**) (disacárido de glucosamina),²⁷ por reacción con dicloruros de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos.

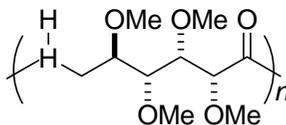


R= Alifático o aromático

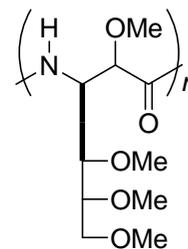
En nuestro grupo de investigación hemos preparado las poligluconamidas estereorregulares **13** y **14** a partir de D-glucosamina y D-glucosa, respectivamente.²⁸ La poliamida **13** es de tipo polipeptídico y la **14** es una policaproamida que fue muy cristalina y que dio lugar a películas resistentes con textura esferulítica. También se describió la preparación de la poli[(2*S*,3*S*)-2-metoxi-3-(*D-eritro*-trimetoxipropil)propanamida] (**15**), análogo quiral del nylon 3.²⁹ Esta poliamida se obtuvo mediante la polimerización aniónica por apertura de anillo de la β -lactama del ácido 3-amino-3-desoxi-2,4,5,6-tetra-*O*-metil-D-altrónico.



13

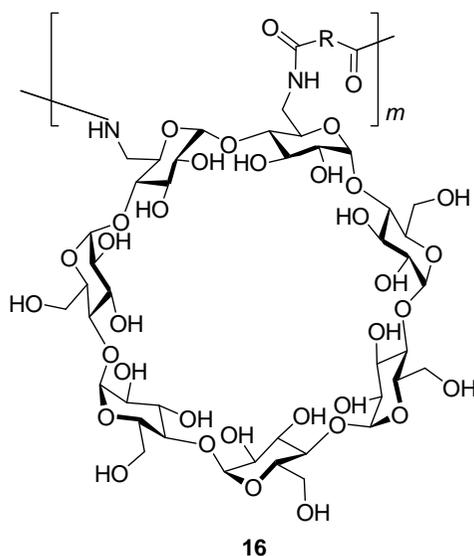


14

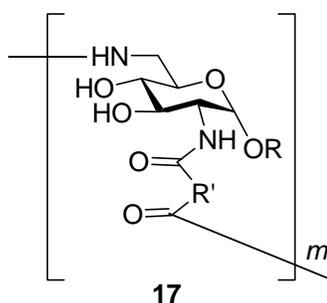


15

Los diaminoazúcares se pueden obtener por conversión de los grupos hidroxilo en grupos amino. El procedimiento generalmente empleado implica sulfonilación del grupo hidroxilo y sustitución nucleófila por azida, seguida de hidrogenación. Un método “one pot” alternativo para la transformación de un hidroxilo primario es la reacción con *N*-bromosuccinimida, trifenilfosfina y azida de sodio.³⁰ Dada la multifuncionalidad de los azúcares, en la mayoría de los casos hay que proteger previamente otros grupos funcionales, generalmente los grupos hidroxilo, antes de proceder a la conversión de un grupo en otro. La síntesis de diamino derivados de oligosacáridos es más complicada, sin embargo, se han descrito algunas diamino ciclodextrinas y sus correspondientes poliamidas (**16**).³¹

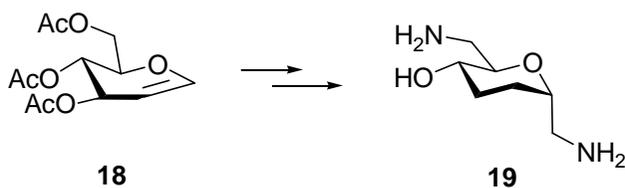


Thiem y col.^{32a-f} prepararon y estudiaron una serie de poliamidas AABB (**17**) a partir de metil y bencil glicósidos de la 2,6-diamino-2,6-didesoxi-D-glucosa con dicloruros de ácidos dicarboxílicos; mediante policondensación interfacial se obtuvieron pesos moleculares de hasta 24000 y en disolución se obtuvieron solamente oligómeros.

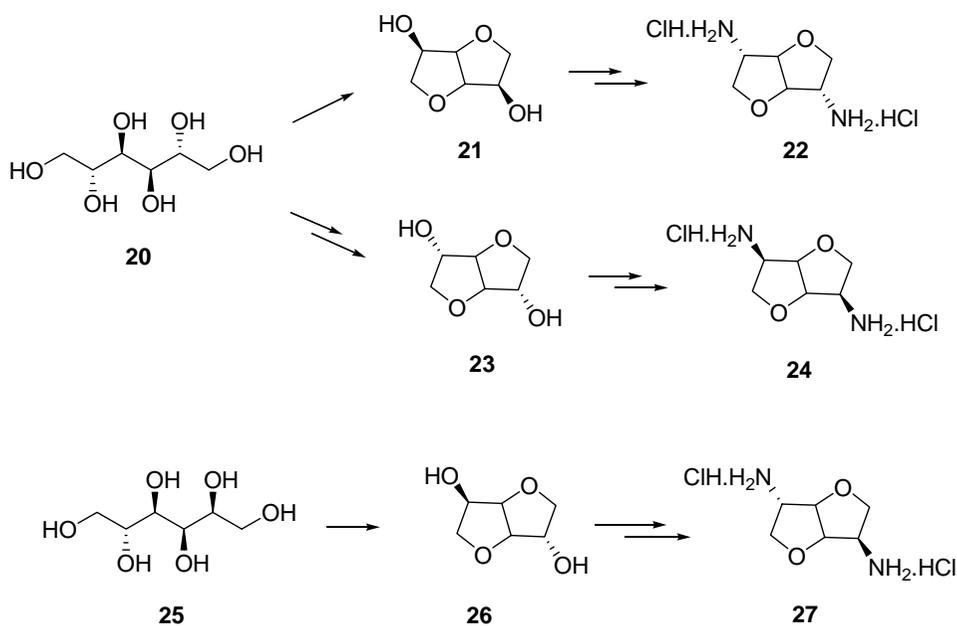


R= Me, Bn
R'= Alifático o aromático

Los C-glicosilaminoazúcares son más estables térmicamente que los O-glicósidos, así a partir de la diamina **19**, que se preparó a partir del triacetato del D-glucal **18**, se obtuvieron poliamidas aunque no se indicaron los pesos moleculares.

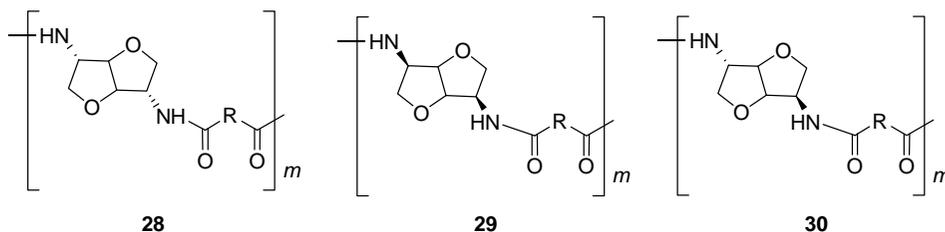


Los anhidroalditoles son termoestables y resultaron ser buenos precursores para la síntesis de polímeros. Las poliamidas **28**, **29** y **30** se sintetizaron^{32e} a partir de las diaminas **22** y **24** y **27**, que a su vez se prepararon a partir de D-manitol (**20**) y D-glucitol (**25**) vía los correspondientes 1,4:3,6-dianhidrohexitoles **21**, **23** y **26**.



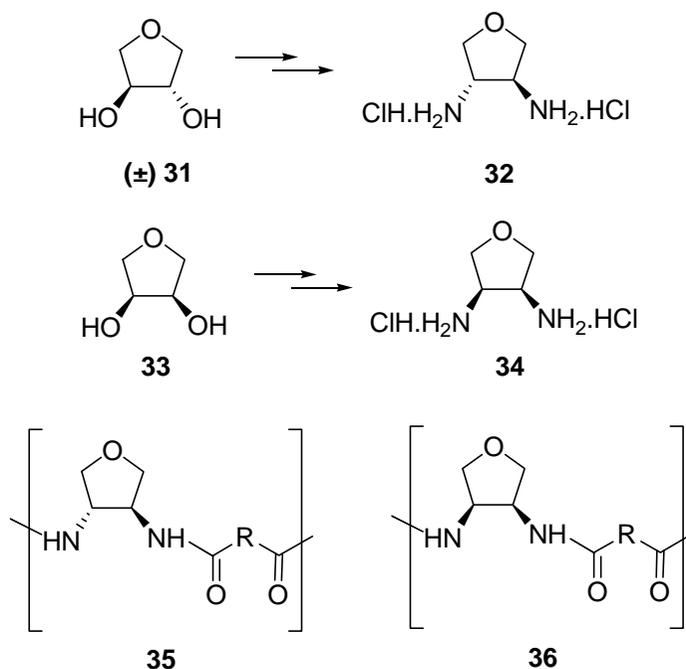
Las poliamidas **28** y **29** fueron estereorregulares porque los monómeros precursores presentan un eje de simetría C_2 y los dos grupos amino son topológicamente y estereoquímicamente equivalentes. Las poliamidas **30** no fueron estereorregulares porque los

dos grupos amino del monómero precursor no son equivalentes (uno *endo* y otro *exo*).



Las diaminas **32** y **34** derivadas del 1,4-anhidro-D,L-treitol (**31**), y del 1,4-anhidroeritritol (**33**), respectivamente, reaccionaron con los dicloruros de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos mediante policondensación interfacial y condujeron a las poliamidas **35** y **36** que presentaron pesos moleculares comprendidos entre 5000 y 25000. Estas poliamidas fueron ópticamente inactivas porque el precursor **31** era racémico y **33** es una forma *meso*.

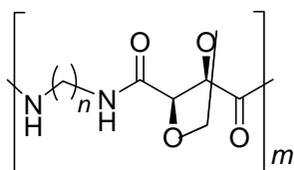
Las diaminas **22**, **24**, **27** y **34** también se condensaron con el dicloruro de 2,3,4,5-tetra-*O*-acetil-galactaroflo (**8**) bajo condiciones de policondesación interfacial.^{32f} Los dianhidrohexitales también se emplearon en la síntesis de poliésteres^{32b} y poliuretanos,^{32c} y los 1,4-anhidroalditales también se utilizaron en la síntesis de poliéteres.^{32d}



Politartaramidas: Análogos quirales del nylon n,4.

Las politartaramidas estereorregulares se pueden obtener a partir de las dos formas del ácido tartárico (D o L) porque contienen un eje de simetría C_2 . Partiendo de la forma *meso* se obtienen politartaramidas arrégicas. Aunque las politartaramidas fueron estudiadas por otros grupos,³³⁻³⁷ recientemente, el grupo de Muñoz-Guerra ha estudiado una serie de politartaramidas estereorregulares mediante la policondensación del bis(pentaclorofenil) éster del ácido tartárico con el bis(trimetilsilil) derivado de la diamina, según el método que habían desarrollado Katsarava y col.³⁸ Este método permite llevar a cabo las reacciones de policondensación bajo condiciones muy suaves y las

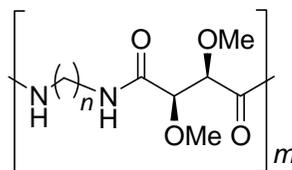
poliamidas se obtuvieron con pesos moleculares aceptables. Las poli(alquilén-2,3-*O*-metilén-L-tartaramida)s **37** se obtuvieron con pesos moleculares de hasta 44000 y fueron cristalinas.³⁹ Partiendo del bis(pentaclorofenil)-2,3-di-*O*-metil-L-tartárico se obtuvieron poli(alquilén-2,3-di-*O*-metil-L-tartaramida)s^{11b} (**38**) con pesos moleculares comprendidos entre 11000 y 69000 y con rendimientos elevados. Las rotaciones ópticas de las poliamidas disminuyeron a medida que aumentaba la longitud de la cadena polimetilénica debido a que la densidad de los centros quirales era menor. Las politartaramidas **38** fueron hidrofílicas y se hidrolizaron más rápidamente que las poliamidas convencionales.⁴⁰ La velocidad de hidrólisis también depende del número de grupos metileno de la unidad repetitiva. La politartaramida derivada de hexametiléndiamina fue la que se degradó más rápidamente a pH 7.4 a 37 °C.



$n = 9, 12$

37

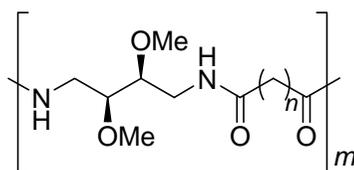
PA-*n*LTa



$n = 2-9, 12$

38

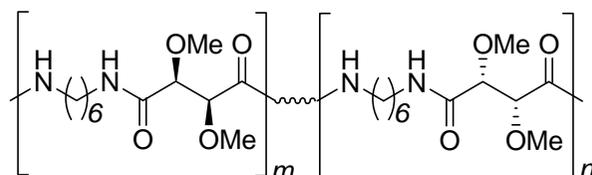
El ácido L-tartárico también se transformó en la (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina, a partir de la cual se obtuvieron poliamidas del tipo 4,*n* (**39**) que presentaron un grado de cristalinidad elevado y una actividad óptica moderada.^{11c}



$$n = 4, 6, 8, 10, 12$$

39
PA-LTan

También se llevaron a cabo policondensaciones de mezclas de los ésteres activos de los ácidos 2,3-di-*O*-metil-L- y -D-tartárico en diferentes proporciones con hexametiléndiamina,^{11d} obteniéndose las estereocopoliamidas **40** con proporciones enantioméricas D:L comprendidas entre 1:9 y 1:1. Las polimerizaciones de mezclas de enantiómeros es un método que se emplea frecuentemente para generar

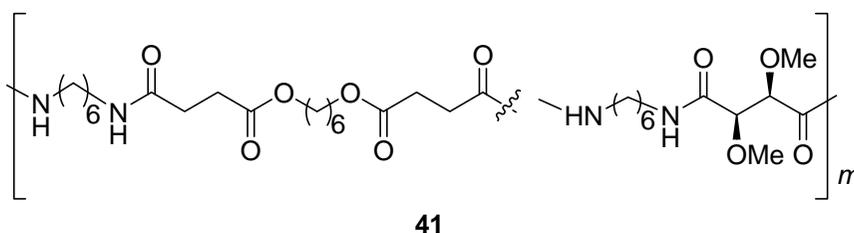


40

microheterogeneidad estereoquímica en las cadenas poliméricas, de esta forma, se puede modificar convenientemente el grado de cristalinidad y las propiedades de los polímeros.^{12,41} Mediante resonancia magnética nuclear se determinó que estas copoliamidas presentaban una distribución estadística de las configuraciones D y L. Se trataba de materiales muy cristalinos con puntos de fusión muy próximos a los de los polímeros ópticamente puros. Los estudios de difracción de rayos X indicaron que se trataba de estructuras cristalinas muy similares a las descritas para los enantiomorfos puros y que la sustitución de unidades L por D no provocaba distorsiones importantes de la celda del cristal ni de sus propiedades. A pesar de la moderada disminución de la cristalinidad de las estereocopoliamidas, la susceptibilidad hacia la degradación hidrolítica no se encontró especialmente aumentada con respecto a la que presentó la poliamida ópticamente pura.

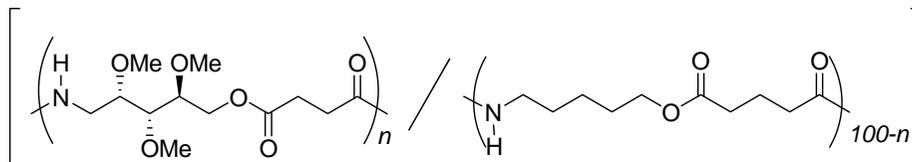
Con objeto de aumentar la degradabilidad de las poliamidas sin perder sus buenas propiedades físicas, se prepararon poliesteramidas a partir de hexametildiamina, 1,6-hexanodiol, ácido 2,3-di-*O*-metil-L-tartárico y ácido succínico.⁴² Los grupos ésteres se introdujeron usando el éster activo del producto de la esterificación del 1,6-hexanodiol con dos moles equivalentes de anhídrido succínico. Las copoliesteramidas

41 se prepararon a partir de diferentes proporciones molares de los monómeros, y se obtuvieron con pesos moleculares que oscilaron entre 10000 y 40000, fueron muy cristalinas y presentaron puntos de fusión por encima de 200 °C. Se degradaron en buffer acuoso a pH 7.4 a una velocidad que dependió de la proporción de ácido succínico.



En nuestro grupo de investigación también se han preparado copoliesteramidas (**42**) derivadas de L-arabinosa.^{43a} Se partió de diferentes proporciones molares de los comonómeros y se determinó experimentalmente las longitudes promedio de las secuencias en las diferentes copoliesteramidas. Se observó que las temperaturas de fusión y descomposición decrecían a medida que se incrementaba la fracción molar de la unidad de monómero basado en el carbohidrato, aunque también se observó que paralelamente aumentaba la T_g . Posteriormente se llevó a cabo la hidrólisis in vitro^{43b} de estas poliesteramidas, en buffer fosfato a 37 °C y se observó que ésta se veía muy favorecida por

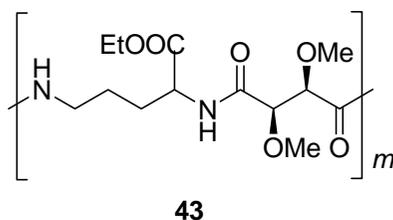
el incremento del monómero succinil-arabinosa incorporado en la cadena polimérica.



42

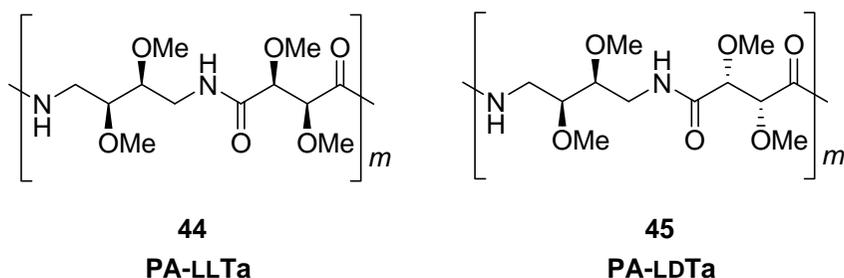
Las estructuras cristalinas de una serie de poli-L-tartaramidas (**38**) se estudiaron mediante difracción de rayos X de fibras y también por difracción electrónica de monocristales.⁴⁴ Cálculos semi-empíricos de mecánica cuántica revelaron que la conformación preferida para estas poliamidas implicaba que la unidad de ácido tartárico se dispusiera en *gauche* con los grupos amida rotados hacia fuera del plano que contiene los segmentos polimetilénicos todo-*trans*. Modelos cristalinos compatibles con los datos cristalográficos sugirieron una estructura consistente en láminas empaquetadas enlazadas por puentes de hidrógeno con una disposición similar a la encontrada para el nylon-6,6. Paralelamente, se estudiaron⁴⁵ las estructuras cristalinas de copoliamidas racémicas y de la mezcla equimolecular de dos poliamidas D y L configuracionalmente homogéneas (**40**) que se compararon con la ópticamente pura **38**.

Muñoz-Guerra y col. policondensaron la L-lisina⁴⁶, que es una diamina de origen natural, con el bis(pentaclorofenil)-2,3-di-*O*-metil-L-tartárico y obtuvieron las poliamidas **43**. Para la unidad de ácido L-tartárico en la cadena polimérica sólo es posible una disposición, en cambio, para la L-lisina son posibles dos orientaciones dependiendo de cual de los dos NH (α o ϵ) esté implicado en cada grupo amida. La regiorregularidad de esta poliamida se estudió mediante ¹³C-RMN, demostrándose que la cadena era predominantemente sindiorregica.



El grupo de Muñoz-Guerra también ha preparado poliamidas estereorregulares basadas totalmente en los ácidos D- y L-tartárico. De esta manera, los diésteres activos de las dos formas enantioméricas se policondesaron⁴⁷ con la (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxi-1,4-butanodiamina dando lugar a las poliamidas **44** y **45**. Estudios de difracción de rayos X de polvos y de fibras orientadas demostraron que la poliamida **44** adoptó una estructura triclinica mientras que la poliamida **45** cristalizó en una celda ortorrómbica. En ambos casos, la cadena polimérica parecía estar

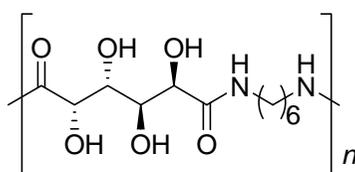
en una conformación plegada pero más contraída que en la forma γ de los nylons convencionales.



Polialdaramidas: Análogos quirales de los nylon n,5 y nylon n,6.

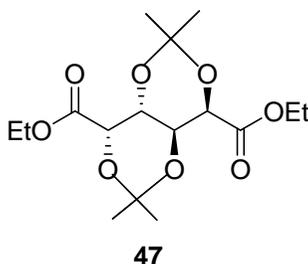
Como se ha indicado anteriormente, la regio y estereorregularidad de las cadenas poliméricas de las poliamidas AABB depende de la configuración de los comonómeros. La polimerización al azar de ácidos aldáricos asimétricos con diaminas alifáticas o aromáticas produce polialdaramidas no estereorregulares. Algunos derivados de los ácidos aldáricos se han utilizado como monómeros para la síntesis de poliamidas desde la década de 1940,^{21,22,24,25c,d} y en la década de 1970 se desarrolló el método de la policondensación de los diésteres activos de los ácidos aldáricos con diaminas. Ogata y col. habían estudiado la condensación de los ésteres activos del ácido adípico con hexamentiléndiamina⁴⁸ o dioles⁴⁹ para obtener poliamidas y poliésteres, respectivamente. Habían observado

que la presencia de grupos éteres o hidroxilos en posiciones α o β al grupo carbonilo del éster aumentaba la reactividad de los diésteres en las reacciones de policondensación en disolventes polares.⁵⁰ Posteriormente reportaron la policondensación del galactarato de dietilo con diaminas en disolventes polares.⁵¹ Este aumento de la reactividad del éster hacia la reacción de aminólisis se atribuyó a la formación de un enlace por puente de hidrógeno entre el grupo hidroxilo y el grupo amino en el estado de transición. También policondensaron el tartrato de dietilo, el galactarato de dietilo y el adipato de difenilo con hexametiléndiamina y estudiaron el efecto del disolvente sobre la formación de las cadenas de los copolímeros.⁵² De la policondensación del galactarato de dietilo con hexametiléndiamina se obtuvo **46**, un análogo hidroxilado del nylon 6,6.

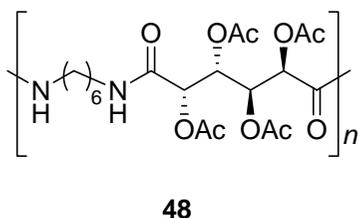
**46**

Años más tarde, Hoagland estableció el mecanismo de la aminólisis de diésteres de seis átomos de carbono (galactárico)⁵³ y de cinco átomos de carbono (xilárico).⁵⁴ Estos estudios indicaron que la activación de diésteres aldáricos de cinco o seis átomos de carbono se debía a la fácil formación de aldarolactonas de cinco miembros que

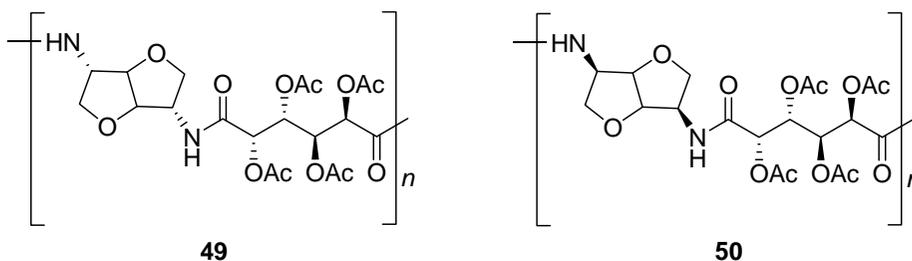
presentaron una elevada reactividad. Esto explicaría que en la policondensación del di-*O*-isopropilidén-galactarato de dietilo **47** con etiléndiamina se observara un menor grado de polimerización debido a que el proceso de lactonización sería más difícil.⁵²



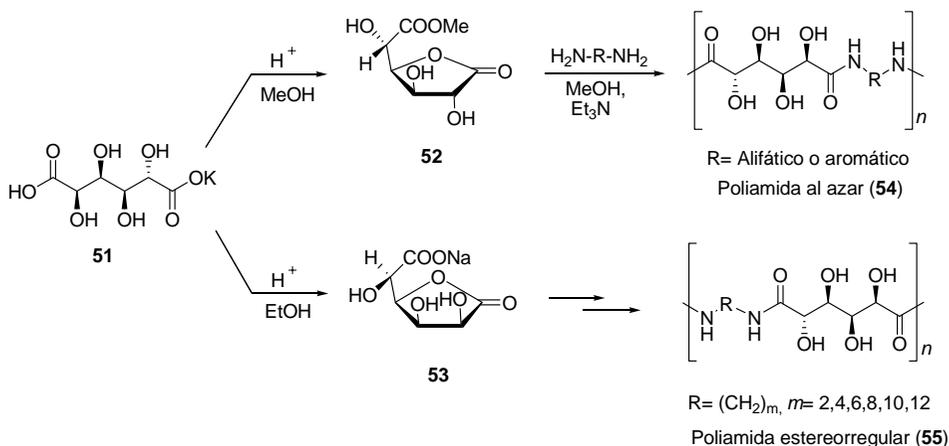
Mansour y col. condensaron el dicloruro de galactaroílo tetra-*O*-acetilado **8** con diaminas alifáticas y aromáticas en disolución⁵⁵ y Thiem y col. también utilizaron estos monómeros para obtener poliamidas como **48** mediante la técnica de policondesación interfacial.^{32a}



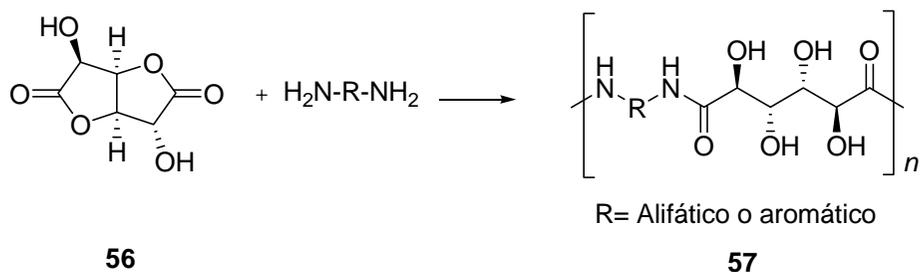
Estos últimos autores también describieron la policondensación de **8** con los diamino derivados de dianhidrohexitoles **22** y **24** para obtener las poliamidas estereorregulares **49** y **50**, respectivamente, totalmente basadas en hidratos de carbono.



Kiely y col. reportaron^{15c,56,57} la preparación de ésteres activos del ácido D-glucárico, a partir de la sal monopotásica **51**, con los grupos hidroxilo sin proteger (**52** y **53**) y la policondensación de éstos para dar poli(alquilén-D-glucaramida)s **54** y **55**. Como el ácido glucárico no es simétrico, la policondensación de su éster **52** con diaminas condujo a poliamidas no estereorregulares **54** con las unidades de ácido glucárico distribuidas al azar en las cadenas poliméricas. Con objeto de preparar poliglucaramidas estereorregulares **55**, los mismos autores describieron^{15b} y patentaron⁵⁸ un procedimiento sencillo partiendo de la sal sódica de la D-glucaro-6,3-lactona (**53**), cuyos dos grupos carboxílicos tienen distinta reactividad. Las poliamidas estereorregulares **55** presentaron propiedades muy similares a las no estereorregulares **54**, que se obtuvieron con rendimientos de hasta el 91% y M_n de hasta 2400.

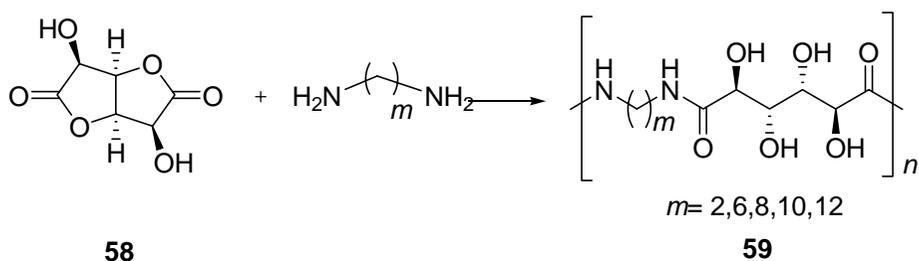


Okada y col. policondensaron la D-glucaro-1,4:6,3-dilactona (**56**) con diaminas⁶⁰ para obtener las poliamidas **57** que fueron más amorfas e hidrofílicas que los correspondientes nylons, también se hidrolizaron más rápidamente en condiciones ácidas,⁶¹ lo que se atribuyó al efecto de los grupos hidroxilo de la cadena sobre el grupo amida protonado.

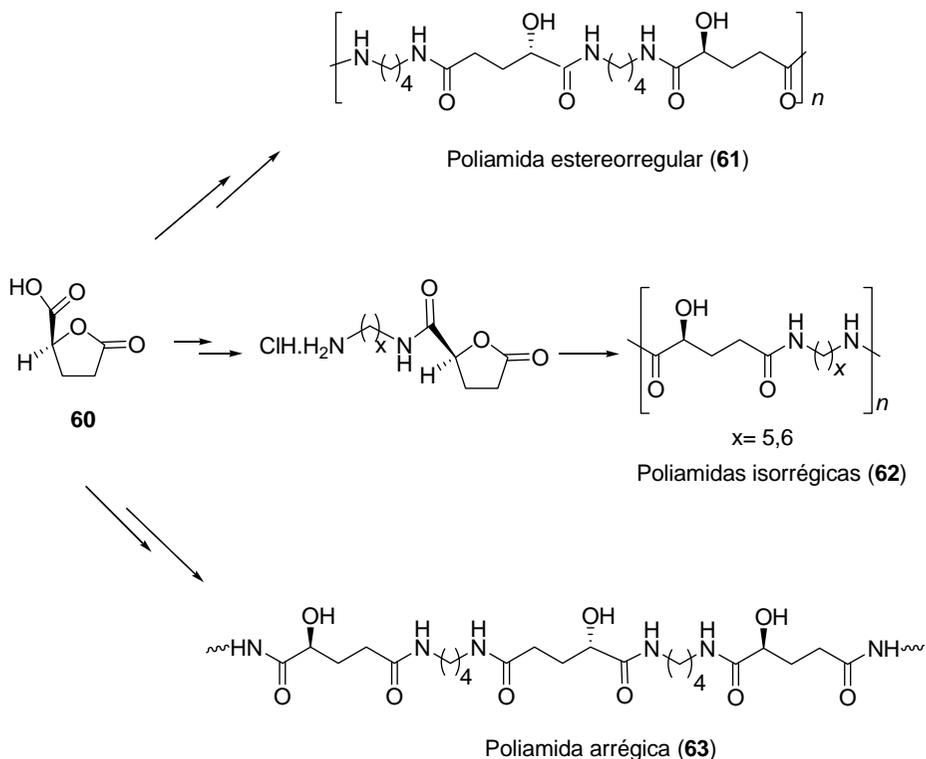


Okada, Hashimoto y col.⁶¹ y también Varela y col.¹⁴ prepararon las polimanaramidas estereorregulares **59** a partir de la D-manaro-

1,4:6,3-dilactona (**58**) con diaminas alifáticas. Los mejores rendimientos reportados por Varela se atribuyeron a la utilización de diaminas con cadenas más largas y a que las policondensaciones se llevaron a cabo en metanol.

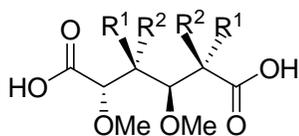


Varela y col. también describieron una serie de poliamidas^{62,63} a partir del ácido (*S*)-2-hidroxipentanodioico-2,5-lactona (**60**) y diaminas alifáticas. Dependiendo del procedimiento empleado obtuvieron poliamidas sindiorregicas **61**, poliamidas isorregicas **62** o arrégicas **63** aunque con pesos moleculares muy bajos.



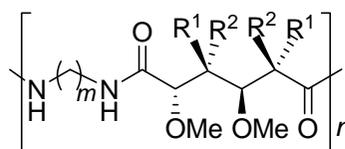
En nuestro grupo de investigación también se han preparado poliamidas del tipo AABB por el método de la policondensación en disolución de los diésteres activos (dipentaclorofenil ésteres) de los ácidos aldáricos con diaminas alifáticas. De esta forma, a partir de los ácidos 2,3,4,5-tetra-*O*-metil-D-manárico (64) y 2,3,4,5-tetra-*O*-metil-galactárico (65) se prepararon^{13c,d} las poliamidas 66 y 67 Estas poliamidas fueron muy higroscópicas. La poliamida derivada de dodecametiléndiamina presentó pesos moleculares de hasta 158000, las demás oscilaron entre 25000 y 72000, excepto la derivada de

tetrametiléndiamina que no fue superior a 8000. Los estudios de DSC y de rayos X de polvos de estas poliamidas demostraron que, en general, eran cristalinas con valores de T_g correlacionados con la flexibilidad de la cadena, es decir, se encontraron valores de T_g más bajos a medida que aumentó el número de grupos metileno. Las **PA-*m*Ga (67)** fueron las más cristalinas, sin embargo, del estudio comparativo con las **PA-*m*Mn** se concluyó que ambas podrían seguir el mismo modelo de conformación regular no extendida.



$R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{H}$, **D-*mano* (64)**

$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OMe}$, **Gal (65)**

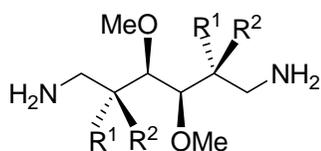


$$m = 4, 6, 8, 10, 12$$

$R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{H}$, **PA-*m*Mn (66)**

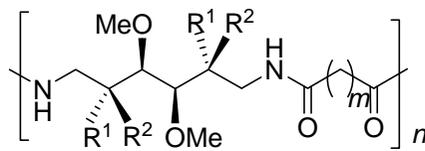
$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OMe}$, **PA-*m*Ga (67)**

La policondensación del 1,6-diamino-1,6-didesoxi-2,3,4,5-tetra-*O*-metil-D-manitol (**68**) y 1,6-diamino-1,6-didesoxi-2,3,4,5-tetra-*O*-metil-L-iditol (**69**) con el cloruro de tereftaloilo y dicloruros o dipentaclorofenil ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos,^{13b,c,d} en disolución o bajo condiciones de policondensación interfacial, condujo a las poliamidas AABB regio y estereorreogulares **70** y **71**. Estas



$R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{H}$, **Mn (68)**

$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OMe}$, **Id (69)**

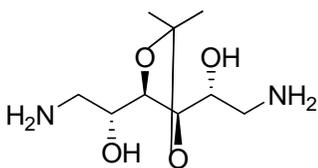


$(m = 0, 2, 4, 6, 8)$

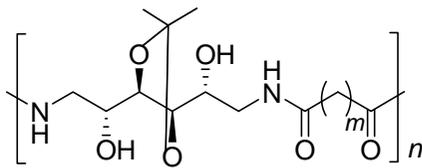
$R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{H}$, **PA-Mnn (70)**

$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OMe}$, **PA-Idn (71)**

poliamidas fueron sólidos gomosos de bajo peso molecular, y muy higroscópicos aunque insolubles en agua. A pesar de la estereo y regiorregularidad, presente en las cadenas poliméricas, estas poliamidas no pudieron ser cristalizadas aunque sí resultaron ópticamente activas, como era de esperar. También se prepararon las poliamidas **73** a partir de la diamina derivada de D-manitol **72** y los ésteres activos de diversos ácidos dicarboxílicos alifáticos.



72



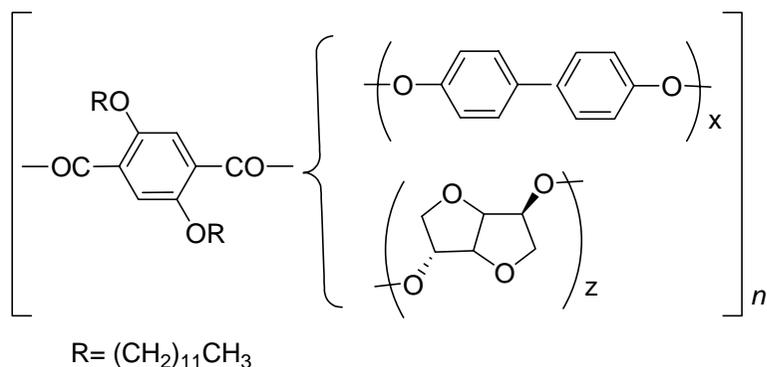
$m = 0, 2, 4, 6, 8$

PA-Mnn (73)

II.2. Poliésteres derivados de hidratos de carbono.

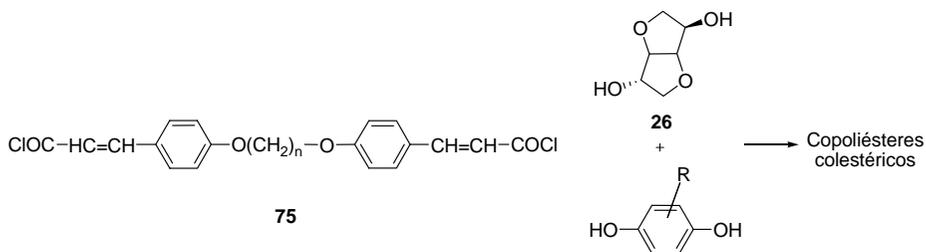
Los monómeros derivados de azúcares que se han empleado más frecuentemente en la síntesis de poliésteres son los 1,4:3,6-dianhidrohexitales de configuraciones *D-mano* (**21**) y *D-gluco* (**26**), siendo éste último el que más ampliamente se ha utilizado. Estos dianhidro derivados son termoestables y se obtienen fácilmente^{64a,b} a partir de los correspondientes hexitales por calentamiento prolongado en medio ácido.

Kricheldorf y col. han estudiado ampliamente la policondensación de **26** con diferentes tipos de ácidos dicarboxílicos y con otros dioles o bisfenoles que, en general, dieron lugar a copoliésteres colestéricos. De las reacciones de **26** con el cloruro del ácido 2,5-bis(dodeciloxi)tereftálico y 4,4'-dihidroxibifenilo se obtuvieron copoliésteres (**74**) cuyo carácter termotrópico dependió de la cantidad de azúcar incorporado.⁶⁵ Los copoliésteres que contenían un 10% de azúcar formaron texturas Grandjean y los que contenían más de un 20% de azúcar perdieron su carácter termotrópico.

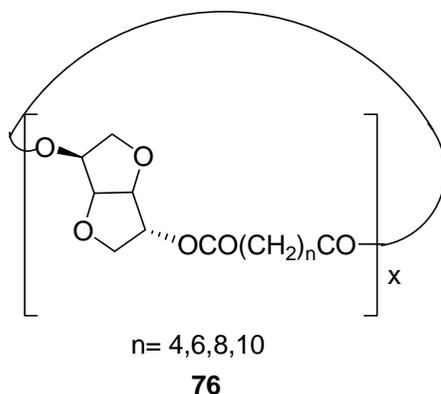


74

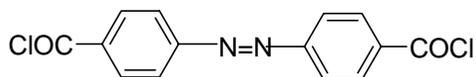
Los copoliésteres colestéricos derivados de **26** y de derivados del ácido 4-hidroxicinámico (**75**) con varias hidroquinonas fueron fotoestables y presentaron estructuras nemáticas.⁶⁶



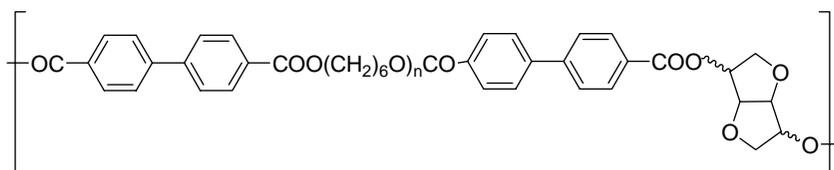
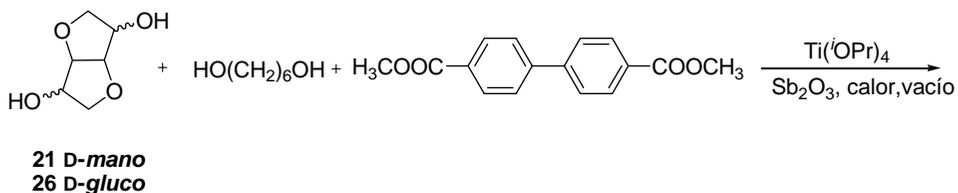
El grupo de Kricheldorf también ha descrito recientemente la síntesis de poliésteres cíclicos alifáticos (**76**) por reacción de **26** con cloruros de ácidos dicarboxílicos alifáticos en disolución de piridina.⁶⁷



Recientemente se han preparado poliésteres quirales con segmentos π conjugados por reacción de **26** con cloruro de 4,4'-dicarbonilazobenceno (**77**) y bisfenoles.⁶⁸

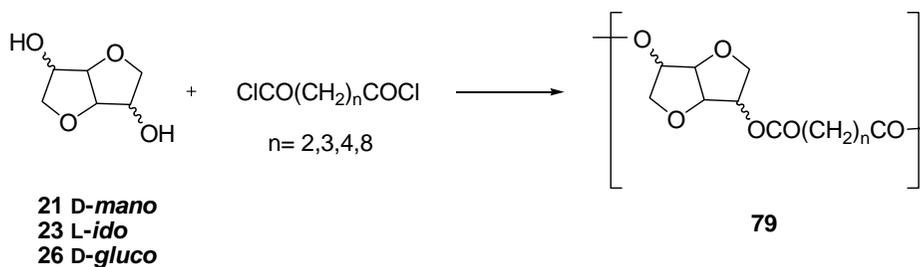


También se han descrito poliésteres quirales con características de cristales líquidos (**78**) que se prepararon por fusión de los dianhidro derivados **21** y **26** con dioles y ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos.⁶⁹ Mediante estudios de TGA no se observó que la presencia del azúcar redujera la estabilidad térmica de los copoliésteres en atmósfera de nitrógeno.

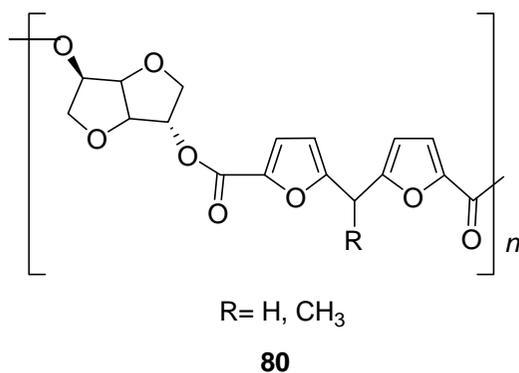


78

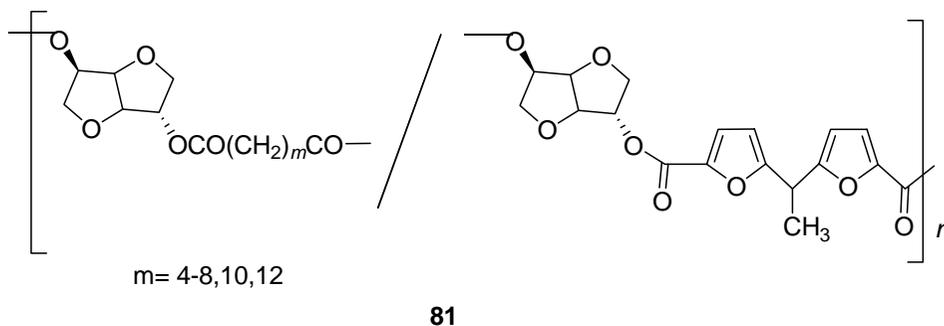
Okada y col. han utilizado también ampliamente los dianhidro hexitoles **21**, **23** y **26** para la preparación de poliésteres, haciéndolos reaccionar con cloruros de ácidos dicarboxílicos alifáticos.⁷⁰ También estudiaron la biodegradabilidad de los poliésteres **79** mediante varios métodos y observaron diferente grado de degradación dependiendo del monómero azucarado contenido en su estructura. Los poliésteres que se degradaron más rápidamente fueron los derivados de **21** y **26** con dicloruro de sebacoílo, en cambio, los derivados de **23** no se degradaron apreciablemente. De los estudios de degradación enzimática⁷¹ de los poliésteres de **26** y ácidos dicarboxílicos alifáticos (n= 2-8, 10) concluyeron que, en general, la degradación era menor según la configuración del azúcar empleado, en el orden D-*gluco*, D-*mano*, L-*ido*.



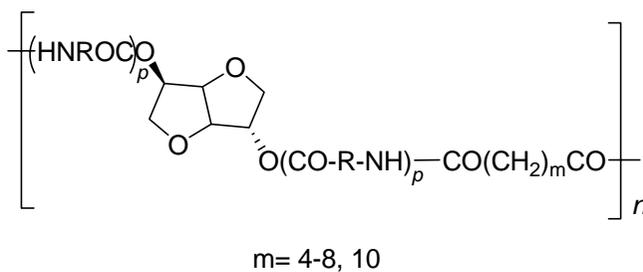
El grupo de Okada también describió la síntesis y biodegradabilidad de los poliésteres **80** y **81** derivados de **21** y **26** y diésteres furánicos con o sin ácidos dicarboxílicos alifáticos,^{72,73} que se obtuvieron por polimerización en masa en presencia de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. La biodegradabilidad de estos poliésteres se demostró mediante ensayos en suelos y mediante reacciones enzimáticas.



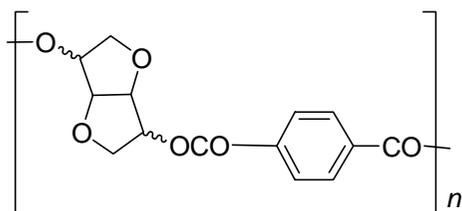
En el caso de los copoliésteres **81** la biodegradabilidad disminuyó con el incremento del contenido en dicarboxilato furánico.



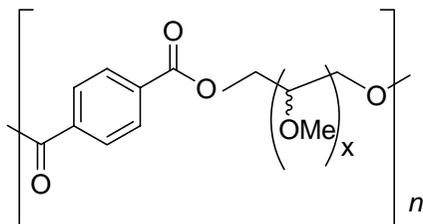
Las poliesteramidas biodegradables **82** basadas en **26**, α -aminoácidos y ácidos dicarboxílicos alifáticos⁷⁴ se obtuvieron a partir de las sales *p*-toluensulfónicas del *O,O'*-bis(α -aminoacil) derivado de **26** y los ésteres bis(*p*-nitrofenilo) de los diácidos alifáticos. Estas poliesteramidas se hidrolizaron, en general, más lentamente que los correspondientes poliésteres del mismo ácido dicarboxílico, en cambio, se degradaron más rápidamente con enzimas que los poliésteres.



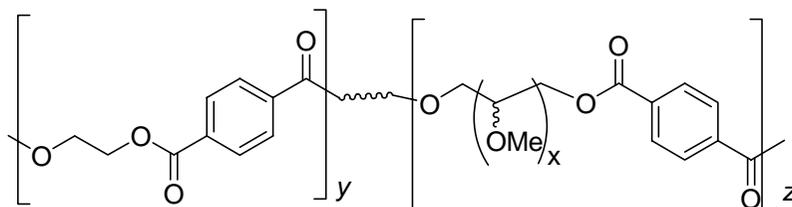
Thiem y col. prepararon politereftalatos de los anhidrohexitoles habituales (**83**) mediante el método de la polimerización en masa.^{32b}

**83**

Recientemente, en nuestro grupo de investigación se ha desarrollado una línea cuyo objetivo es la modificación del polietilénterftalato (PET) y polietilénisoftalato (PEI) por introducción de polioles de 4, 5 y 6 átomos de carbono.⁷⁵ De esta manera se han preparado distintos homopolíesteres (**84**) y copolíesteres (**85**) con diferentes configuraciones en la unidad de azúcar.

**84**

x	Configuración
2	L-treo
3	Xilo
	D-arabino
4	Galacto
	D-mano



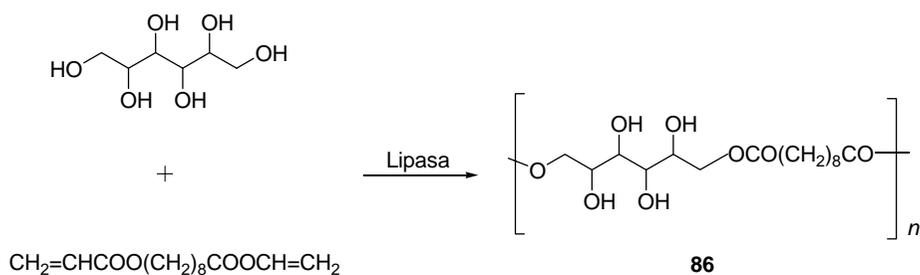
85

x	Configuración
2	L-treo
3	Xilo
	D-arabino

Síntesis enzimática de poliésteres alifáticos.

Los grupos de Kobayashi y de Gross han trabajado, independientemente, en la síntesis enzimática de poliésteres alifáticos a partir de polioles y ácidos dicarboxílicos alifáticos. Kobayashi publicó en 1999 la polimerización regioselectiva del sebacato de divinilo con dioles y trioles en presencia de lipasas^{76a,b} y en ausencia de disolventes. Al año siguiente publicó la polimerización regioselectiva de glucitol, manitol y *meso*-eritritol con sebacato de divinilo⁷⁷ en presencia de una lipasa derivada de *Candida antarctica* en acetonitrilo. Los rendimientos de los poliésteres **86** aumentaron en función de la temperatura y a 80 °C se obtuvieron los polímeros con mayores pesos moleculares, del orden de 10⁴. Las polimerizaciones también procedieron en otros disolventes polares como acetona, alcohol *terc*-amílico y dioxano. Cuando las

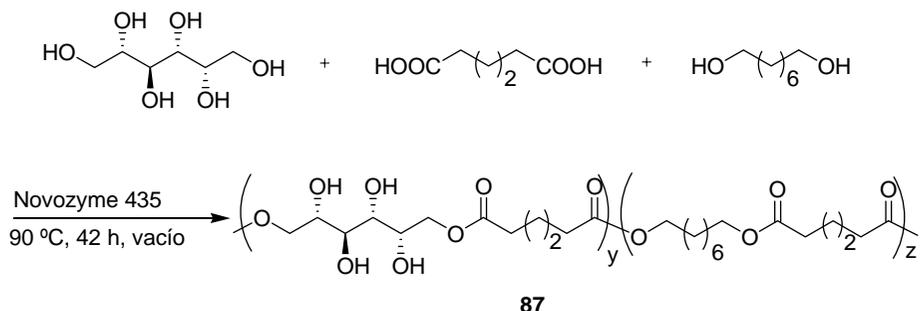
polimerizaciones se llevaron a cabo en ausencia de disolvente los rendimientos fueron muy bajos.



Posteriormente, Kobayashi y col. publicaron la polimerización en masa de ácidos dicarboxílicos alifáticos y glicoles catalizadas por diversas lipasas.⁷⁸ Los pesos moleculares y los rendimientos más elevados se consiguieron a presión reducida. Estos mismos autores han publicado la síntesis enzimática de poliésteres entrecruzados a partir de divinil sebacato y glicerol.⁷⁹

Gross y col. han publicado recientemente la polimerización enzimática del glucitol con ácido adípico y dioles alifáticos, con Novozyme[®] 435 (lipasa derivada de *Candida antarctica*) en ausencia de disolvente⁸⁰. Obtuvieron **87** con pesos moleculares de hasta 117000 sin necesidad de activar el ácido ni proteger los grupos hidroxilo. Según los autores, la clave del éxito de estas reacciones es la elección de una lipasa selectiva y que la mezcla de reacción sea monofásica. Los

poliésteres presentaron una elevada estabilidad térmica y baja temperatura de fusión.



Los mismos autores han estudiado recientemente^{81a,b} los efectos de sustratos, disolventes, dispersidad y estructura del grupo terminal en las policondensaciones en masa y en disolución de diácidos y dioles. Se concluyó que los monómeros con cadenas polimetilénicas más largas fueron los más reactivos y el uso de difenil éter como disolvente permitió obtener valores de M_n del orden de 42000 y polidispersidades inferiores a 2. Este mismo grupo ha descrito en 2005 la policondensación del glicerol con dioles y diácidos alifáticos⁸² y la policondensación del ácido bis(hidroximetil)butírico con ácido adípico y hexanodiol.⁸³

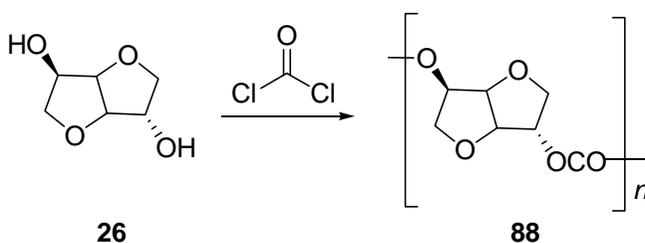
Muy recientemente se han publicados dos artículos de revisión sobre síntesis enzimática de poliésteres mediante reacciones de policondensación⁸⁴ y por apertura de anillo.⁸⁵

II.3. Policarbonatos derivados de hidratos de carbono.

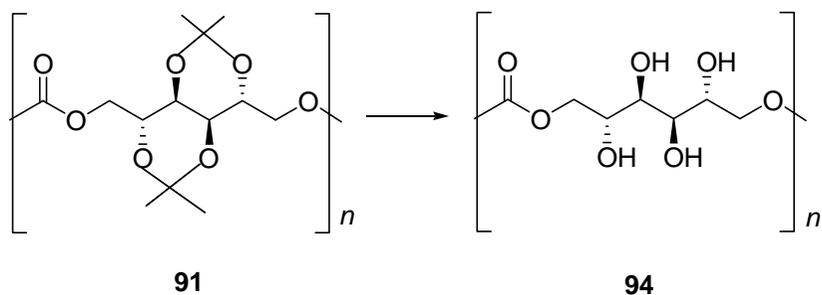
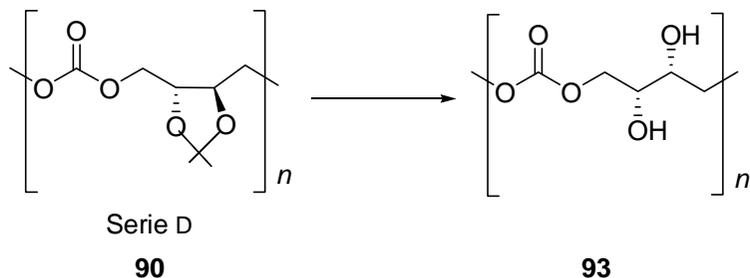
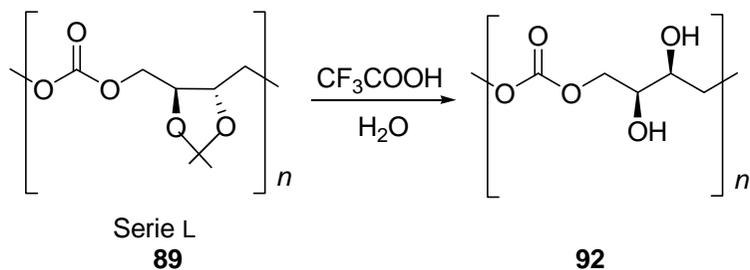
Los policarbonatos aromáticos, derivados del bisfenol A (BPA), son polímeros termoplásticos que presentan importantes características desde el punto de vista de la ingeniería como son la transparencia, su elevada resistencia al calor y su dureza, pero se consideran polímeros no biodegradables. Los policarbonatos alifáticos, en cambio, son biodegradables⁸⁶ lo que les hace útiles para aplicaciones biomédicas, por ejemplo como matrices en sistemas de liberación controlada de fármacos. Debido a que suelen presentar pobres propiedades físicas, estos policarbonatos no han alcanzado el nivel deseado como materiales estructurales pero en la literatura se ha reportado la síntesis y degradabilidad⁸⁷⁻⁸⁹ de poli(trimetilén carbonato), poli(2,2-dimetiltrimetilén carbonato), poli[(*R*)- y (*S*)-1-metiltrimetilén carbonato] y poli[(*R,R*)- y (*S,S*)-1,3-dimetiltrimetilén carbonato] ópticamente activos, y muchos copoli(éster carbonato)s.

Autores como Okada, Kricheldorf y Gross entre otros, se han interesado en la preparación de policarbonatos a partir de hidratos de

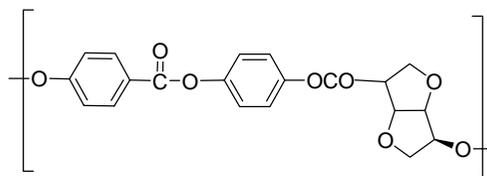
carbono. En 1992 Braun y Bergmann⁹⁰ prepararon una serie de policarbonatos (**88**) a partir de 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol (**26**) por reacción con fosgeno o con cloroformiato de triclorometilo (difosgeno). En el mismo artículo se describe también la preparación de poliésteres y poliuretanos a partir de **26** y del dianhidro-D-manitol **21**.



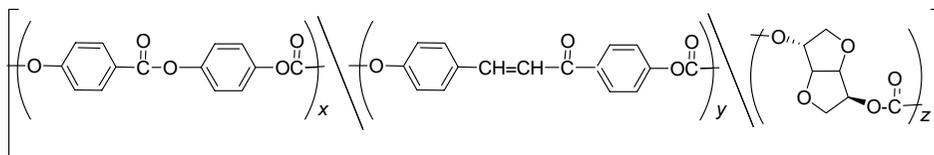
Acemoglu⁹¹ preparó poli(hidroxiálquilen carbonato)s biodegradables (**89-91**) a partir de 2,3-*O*-isopropilidén-treitol ópticamente activo y racémico y 2,4:3,5-di-*O*-isopropilidén-D-manitol con carbonato de dietilo en presencia de óxido de dibutil estaño. Posteriormente, se hidrolizaron los grupos isopropilidenos y se hicieron derivatizaciones sobre los grupos hidroxilo para obtener ésteres, ortoésteres y carbamatos. Los policarbonatos desprotegidos (**92-94**) fueron solubles en agua y se degradaron en varias semanas mediante un mecanismo de degradación en el que debieron participar los grupos hidroxilo.



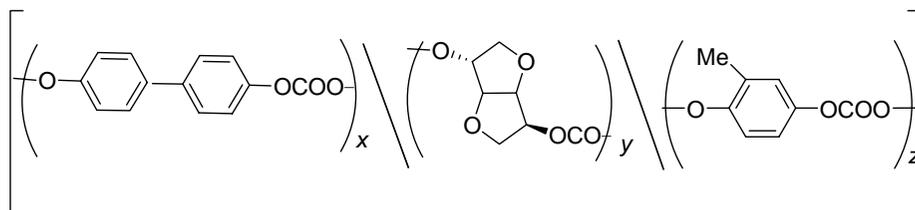
Kricheldorf ha estudiado una serie de copolicarbonatos fotorreactivos, nemáticos o colestéricos⁹² (**95** y **96**) a partir del 1,4:3,6-dianhidro-glucitol (**26**), hidroquinona-4-hidroxibenzoato y de 4,4'-dihidroxichalcona con difosgeno en piridina. Se utilizaron proporciones molares entre 1:1:1 y 5:4:1. La incorporación del azúcar dio lugar a que estos policarbonatos colestéricos fotorreactivos formaran texturas tipo Grandjean.



Copolícarbonato alternante

95**96**

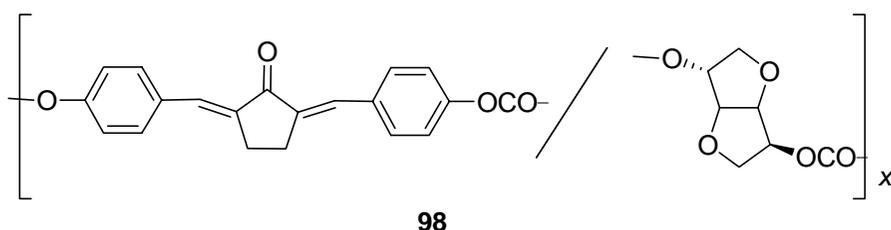
El grupo de Kricheldorf también estudió copolícarbonatos colestéricos **97** a partir del dianhidro derivado **26**, metilhidroquinona y 4,4-dihidroxibifenilo en diferentes proporciones, por reacción con difosgeno.⁹³ Estos copolímeros presentaron una fase colestérica ancha, formando también una textura Grandjean azulada, y fueron significativamente más termoestables que cuando se empleó *S*-2-metilbutiltiohidroquinona como componente quiral.



x:y:z 1:1:0; 2:1:1; 4:1:3

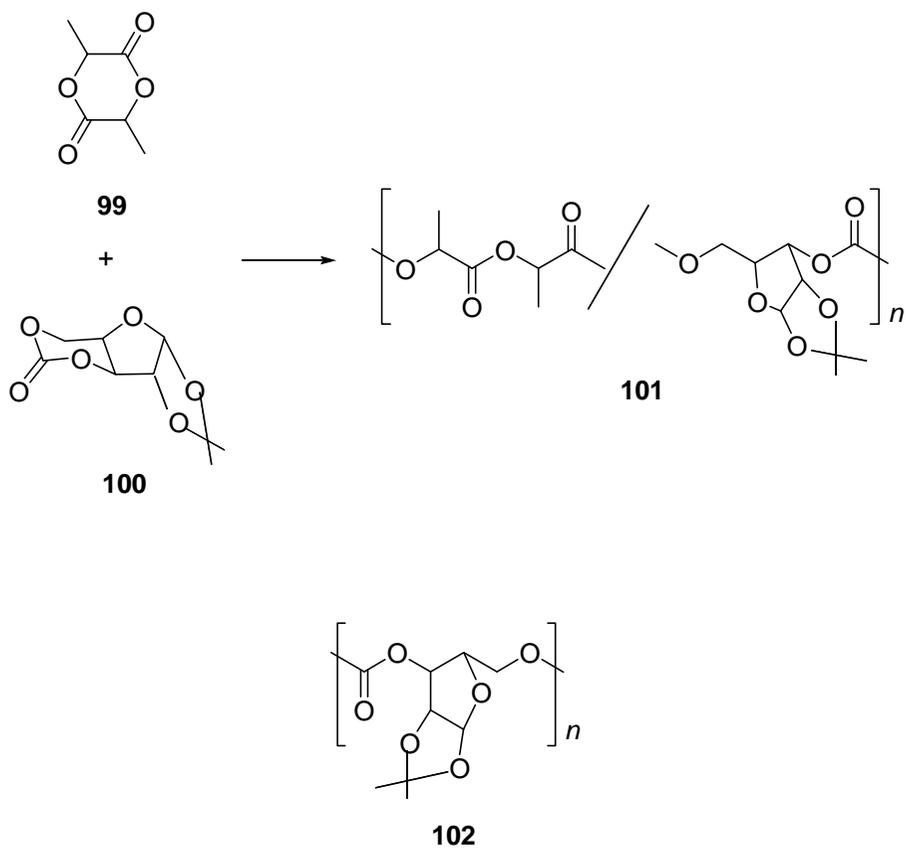
97

Los mismos autores sintetizaron policarbonatos colestéricos (**98**) por incorporación del monómero **26** en policarbonatos nemáticos.⁹⁴ Todos los copolicarbonatos formaron mezclas colestéricas.

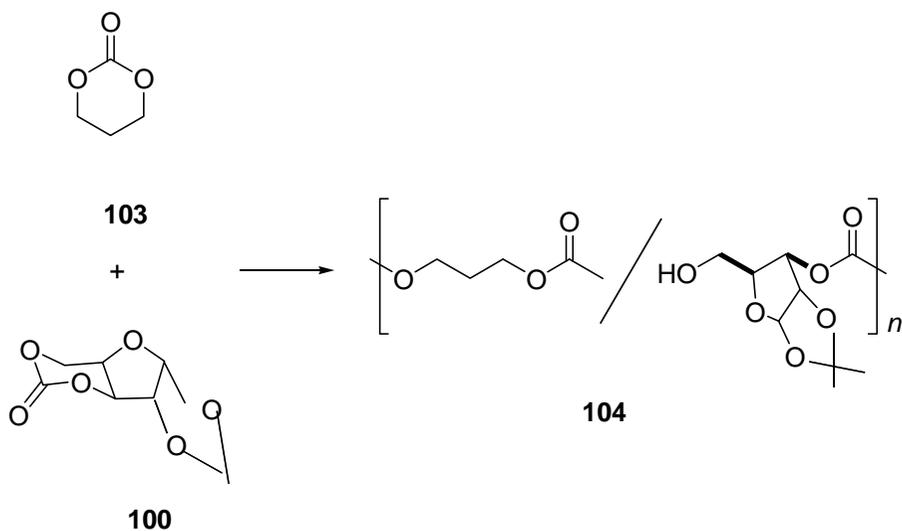


Gross describió la preparación⁹⁵ de copolicarbonatos (**101**) de L-lactida (**99**) y el carbonato cíclico derivado de la 1,2-*O*-isopropilidén-D-xilofuranosa (**100**). Los pesos moleculares más elevados se obtuvieron con el catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, con proporciones 83:17 de los comonómeros. Posteriormente se procedió a la desprotección de los grupos hidroxilo, lo que hizo posible posteriores funcionalizaciones de estos copolímeros.

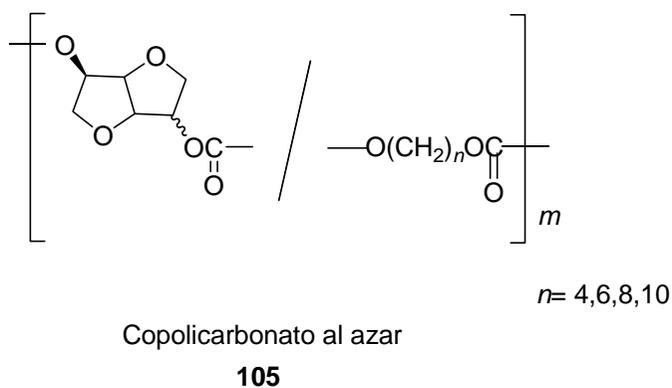
El mismo monómero se homopolimerizó⁹⁶ mediante apertura del anillo para dar **102** con diferentes catalizadores, entre otros $t\text{BuO}^-\text{K}^+$, $\text{ZnEt}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$.

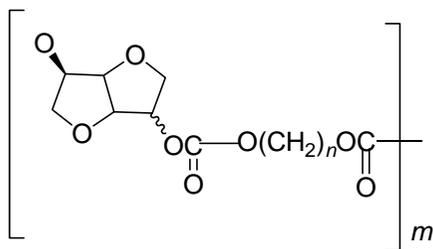


Para la policondensación de **100** con trimetiléncarbonato (**103**), los mejores catalizadores⁹⁷ fueron metilaluminoxano (MAO) y $\text{ZnEt}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Los copolímeros **104** conteniendo 8-83% de xilosa presentaron una estructura alternante y fueron amorfos. La T_g aumentó al aumentar el contenido en xilosa y la T_g de los copolímeros desprotegidos disminuyó.



Okada describió la preparación de copolicarbonatos al azar (**105**) y alternantes⁹⁸ (**106**) a partir de 1,4:3,6-dianhidrohexitoles de configuraciones *D-gluco* (**26**), *D-mano* (**21**) y dioles alifáticos, mediante reacciones de policondensación en masa o en disolución, respectivamente.



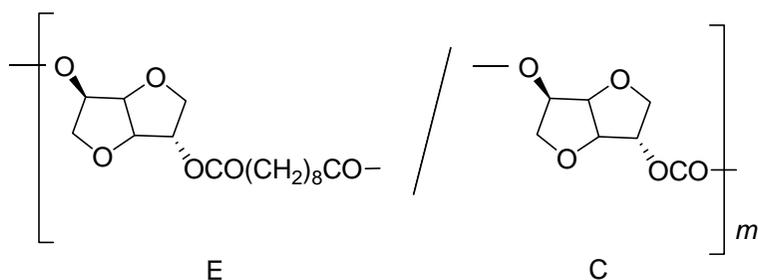


Copolícarbonato alternante

106

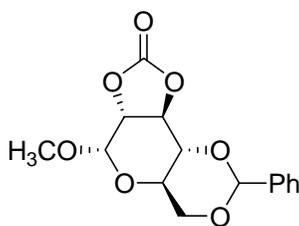
Los copolícarbonatos al azar presentaron valores de M_n de hasta 19×10^3 y los alternantes de 34×10^3 . Todos los polícarbonatos fueron amorfos, con valores de T_g comprendidos entre 1 y $65 \text{ }^\circ\text{C}$ que aumentaron a medida que disminuyó el número de grupos metileno de las unidades de diol en las cadenas poliméricas y fueron estables hasta $330 \text{ }^\circ\text{C}$. También se prepararon poli(éster carbonato)s (**107**) mediante la policondensación en masa⁹⁹ del 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol con sebacato de difenilo y carbonato de difenilo (con diferentes proporciones molares), en presencia de acetato de zinc como catalizador. Los contenidos en éster-carbonato (E/C) oscilaron de 100/0 a 0/100. En general, estos polímeros fueron amorfos o semicristalinos. Estos poli(éster carbonato)s resultaron biodegradables, presentando el máximo grado de biodegradabilidad el poli(éster carbonato) con un contenido en carbonato de 10-20 mol %, y disminuyó marcadamente cuando el contenido en carbonato fue de 50 mol %. Se ensayaron tests

de degradación por enterramiento en suelos, demanda bioquímica de oxígeno y degradación enzimática por diversos enzimas.



107

Muy recientemente,¹⁰⁰ se ha descrito por primera vez la polimerización por apertura de anillo de un carbonato cíclico de cinco miembros, el metil 4,6-*O*-bencilidén-2,3-*O*-carbonil- α -D-glucopiranosido (**108**), para dar policarbonatos con buen rendimiento y con pesos moleculares medios.



108

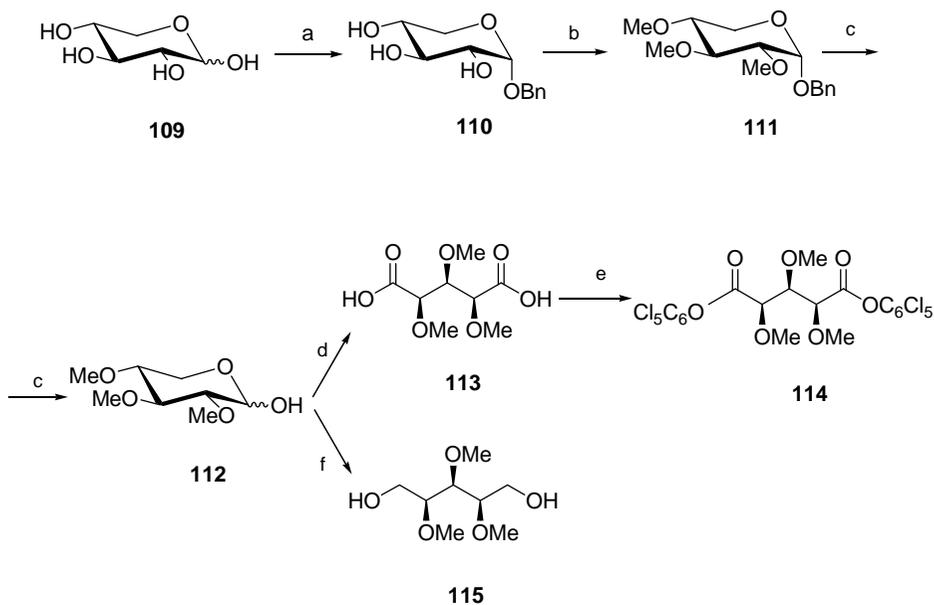
III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

III.1. Síntesis y caracterización de los monómeros.

Los monómeros derivados de D-xilosa se obtuvieron como se indica en los Esquemas 1-3. La reacción de D-xilosa (**109**) con alcohol bencílico bajo las condiciones de glicosidación de Fischer condujo al bencil α -D-xilopiranosido (**110**).¹⁰¹ Este glicósido se metiló con yoduro de metilo en dimetilsulfóxido seco, en presencia de hidróxido potásico recién pulverizado y el tri-*O*-metil derivado **111** se obtuvo con rendimiento cuantitativo. La hidrogenólisis del bencil glicósido **111**, en metanol utilizando como catalizador Pd-C al 10%, condujo a la tri-*O*-metil-xilopiranososa **112** con un rendimiento del 98%. Este procedimiento para la obtención de **112** ofreció mejores resultados que el método descrito.¹⁰²⁻¹⁰⁴

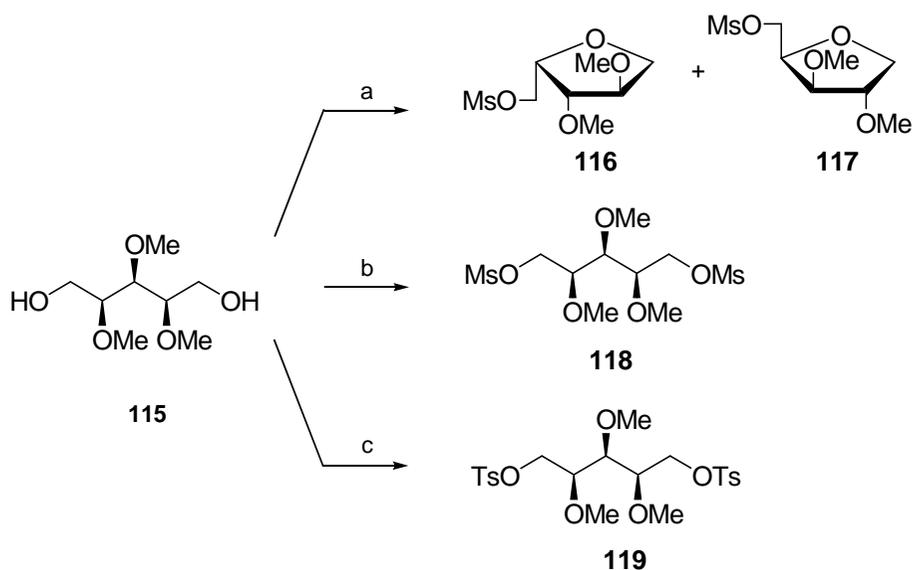
La oxidación de **112** con ácido nítrico a 70-80 °C dio lugar al ácido tri-*O*-metil-xilárico (**113**) que se aisló con un rendimiento del 80% después de cromatografía en columna de gel de sílice. Este ácido había sido descrito anteriormente en forma de dimetil éster.^{105,106} El diéster activo **114** se obtuvo por reacción del ácido **113** con pentaclorofenol en presencia de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida y *N,N*-dimetilaminopiridina, en diclorometano, con un rendimiento del 60%.



Esquema 1. (a) PhCH₂OH, HCl; (b) MeI, KOH, DMSO; (c) H₂, Pd-C, MeOH; (d) HNO₃, 70 °C; (e) C₆Cl₅OH, DCC, DMAP, CH₂Cl₂; (f) NaBH₄, MeOH-H₂O.

Por otro lado, la reducción de la 2,3,4-tri-*O*-metil-D-xilopiranososa (**112**) con borohidruro de sodio en una mezcla de metanol-agua condujo al 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol (**115**) con un rendimiento cuantitativo. La síntesis de la diamina **123** se abordó a través de la transformación de **115** en los derivados di-*O*-mesilado (**118**) y di-*O*-tosilado (**119**), posterior desplazamiento por azida y reducción (Esquemas 2 y 3). Los ensayos previos para la obtención del di-*O*-mesil derivado **118** a partir de **115** y cloruro de mesilo en piridina seca a 0 °C, condujeron a la mezcla racémica de los anhidro derivados **116** y **117**

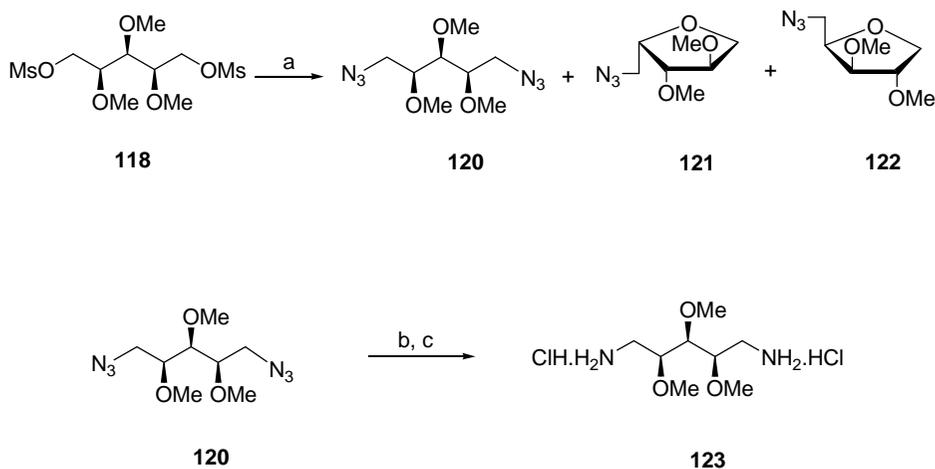
(Esquema 2), que se aislaron con un rendimiento del 63% mediante cromatografía en columna. La estructura furánica de estos compuestos se estableció en base a sus datos de resonancia magnética nuclear (ver Parte Experimental).



Esquema 2. (a) MsCl, Py, 0 °C; (b) MsCl, Et₃N, CH₂Cl₂, 0 °C; (c) TsCl, Py, 0 °C.

Esta mezcla racémica pudo formarse a partir del compuesto simétrico di-*O*-mesilado **118**, previamente formado, por ataque tanto de O-4 sobre C-1, como de O-2 sobre C-5.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Las mejores condiciones de reacción para la obtención de **118** consistieron en tratar una disolución del xilitol **115** en diclorometano seco con cloruro de mesilo, en presencia de trietilamina, a 0 °C. Bajo estas condiciones se obtuvo

118 con un rendimiento del 78%, después de purificación cromatográfica. Recién purificado, el di-*O*-mesil derivado **118** fue un aceite que a temperatura ambiente evolucionó hacia la mezcla racémica de **116** y **117**. Cuando **118** se conservó en frío (0-5 °C) se observó un proceso de solidificación y el compuesto presentó mayor estabilidad a la ciclación. En cambio, la reacción del xilitol **115** con cloruro de tosilo en piridina seca a 0 °C condujo al di-*O*-tosil derivado **119** con un rendimiento del 94%, y este compuesto resultó ser estable a la ciclación.

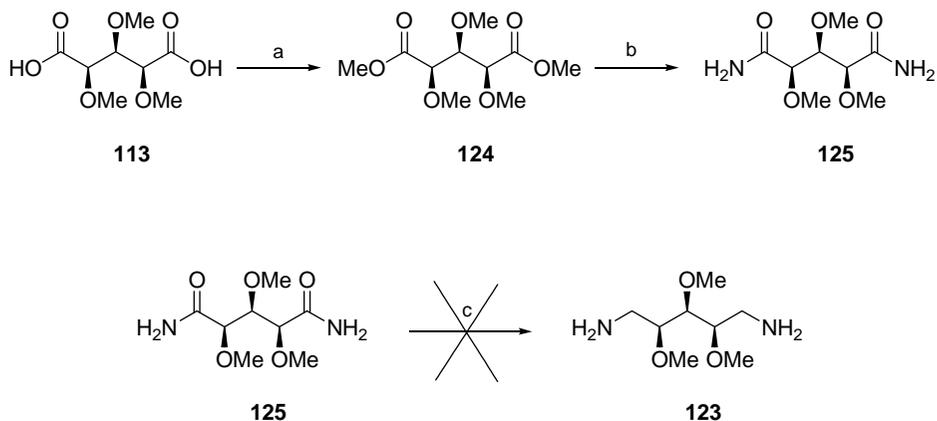


Esquema 3. (a) NaN_3 , DMF, 70 °C; (b) LiAlH_4 , THF; (c) HCl, EtOAc.

El diazido derivado **120** se obtuvo por reacción del di-*O*-mesil derivado **118** con azida de sodio en dimetilformamida a 70 °C (Esquema 3). Bajo estas condiciones de reacción también se observó la

formación de la mezcla racémica de los monoazido derivados **121** y **122**. Sin embargo, **120** se pudo aislar con un rendimiento en torno al 60% mediante cromatografía en columna. La reacción del di-*O*-tosil derivado **119** con azida de sodio requirió una temperatura más elevada (100 °C), lo que dio lugar a la formación de mayor cantidad de los compuestos **121** y **122** y, por tanto, dificultó el proceso de purificación de la diazida **120**. Finalmente, la reducción de **120** con hidruro de aluminio y litio en tetrahidrofurano seco, nos llevó a la obtención de la 1,5-diamino-1,5-didesoxi-2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol en forma de un sirupo incoloro, que por tratamiento con cloruro de hidrógeno en acetato de etilo seco condujo al dihidrocloruro correspondiente (**123**) con un rendimiento del 92%. Este compuesto resultó ser un sólido blanco altamente higroscópico, con tendencia a colorearse y que incluso requirió condiciones anhidras para ser recogido por filtración.

Paralelamente intentamos una ruta alternativa para la obtención de la diamina **123**, como se muestra en el Esquema 4, aunque con resultados infructuosos. Los intentos de reducción de la diamida **125**^{105,106} con hidruro de aluminio y litio o borano (ambos en tetrahidrofurano seco) condujeron a mezclas complejas de productos que resultaron ser intratables.



Esquema 4. (a) MeOH, HCl; (b) NH₃, MeOH; (c) LiAlH₄, THF ó BH₃·THF/ THF.

III.2. Síntesis y caracterización de poliamidas lineales del tipo AABB.

Se han preparado tres tipos de poliamidas AABB arrégicas: la poliamida basada totalmente en el azúcar (**PA-XiXi**), las poliamidas derivadas del ácido 2,3,4-tri-*O*-metil-xilárico y diaminas alifáticas (**PA-mXi**) y las poliamidas derivadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos y el 1,5-diamino-1,5-didesoxi-2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol (**PA-Xin**). Se trata de poliamidas arrégicas debido a la adición no regioselectiva de los monómeros de partida, ya que carecen de un eje de simetría C_2 . A continuación describimos la síntesis y la caracterización estructural de estas nuevas poliamidas, con objeto de evaluar su estructura y propiedades de acuerdo con su constitución.

cinco días a 45 °C, la poliamida (74% de rendimiento) presentó un M_w de 6100 y polidispersidad de 1.4. Partiendo de la diamina libre en NMP en presencia de EDPA a 45°C, la poliamida se obtuvo con un M_w de 8300, polidispersidad de 1.5 y un rendimiento del 56%, mientras que cuando se preparó en DMF en presencia de trietilamina (Et_3N), a temperatura ambiente, se obtuvo con mayor rendimiento, un M_w de 10000 y una polidispersidad de 1.6. En la Tabla 1 se recogen los datos de peso molecular, polidispersidad y rendimientos obtenidos para esta poliamida según el método de preparación.

Tabla 1. Pesos moleculares, polidispersidades y rendimientos obtenidos para la poliamida PA-XiXi en función del método de preparación y el monómero de partida.

Diamina	Condiciones	Tiempo (días)	Rto (%)	M_w^a	M_w/M_n^a
123	EDPA CHCl_3 , t.a. ^c	3	80	22200	1.3
123	EDPA NMP, 45°C	5	74	6100	1.4
Base libre ^b	EDPA NMP, 45°C	15	56	8300	1.5
Base libre ^b	Et_3N DMF, t.a. ^c	5	80	10000	1.6

^a Determinados mediante GPC en CHCl_3 como fase móvil usando patrones de poliestireno. ^b Diamina derivada del xilitol en forma de base libre. ^c Temperatura ambiente.

Los espectros de ^{13}C RMN presentaron pocas señales debido a que los monómeros de partida son formas *meso*, solamente se observó una señal para carbonilo a δ 170.4 ppm. Como era de esperar, la poliamida **PA-XiXi** fue ópticamente inactiva, además fue muy higroscópica, como se puede ver en la Figura 2 donde se muestra el porcentaje de absorción de agua, determinada a temperatura ambiente y bajo una humedad relativa del 100%. Esta poliamida fue soluble en agua y en los disolventes orgánicos habituales (Tabla 3).

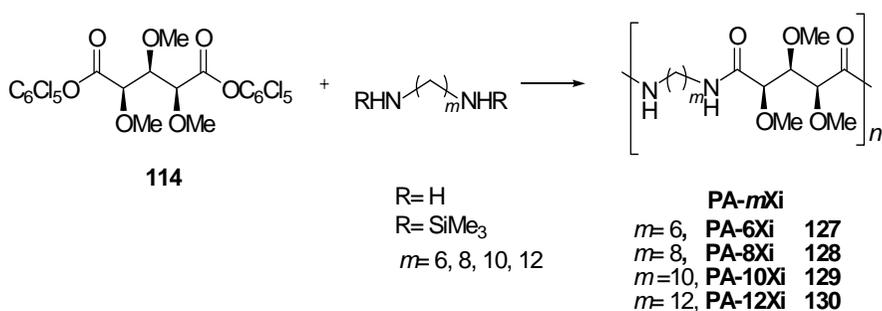
Las propiedades térmicas de **PA-XiXi** se estudiaron mediante DSC y TGA. Los estudios de TGA mostraron que la poliamida sufrió una pérdida de peso significativa por encima de 150 °C, y se descompuso en dos etapas, a temperaturas alrededor de 260 y 380 °C. Mediante DSC no se observó endoterma de fusión característica de polímeros semicristalinos, presentado una temperatura de transición vítrea T_g de 77 °C. Estos resultados se recogen en la Tabla 4.

Los resultados de los estudios de difracción de rayos X estuvieron totalmente de acuerdo con los obtenidos mediante DSC. **PA-XiXi** produjo invariablemente un diagrama de difracción de anillos muy difusos característico de material amorfo, como se había anticipado mediante DSC.

III.2.b. Poliamidas derivadas del ácido 2,3,4-tri-O-metil-xilárico y diaminas alifáticas (**PA-mXi**).

La preparación de las poliamidas **PA-6Xi**, **PA-8Xi**, **PA-10Xi** y **PA-12Xi** se llevó a cabo a partir del diéster activo del ácido xilárico y la correspondiente diamina alifática. Para las reacciones de policondensación partimos tanto de los derivados bistrimetilsililados de las diaminas^{11b} como de las diaminas libres (Esquema 6).

Método A. Cuando utilizamos el derivado bistrimetilsililado, las reacciones se llevaron a cabo en disoluciones homogéneas en cloroformo o diclorometano a temperatura ambiente durante varios días. De este modo las poliamidas **PA-6Xi**, **PA-8Xi** y **PA-12Xi** se obtuvieron con rendimientos comprendidos entre el 60 - 80%.



Esquema 6

Los mejores resultados se obtuvieron con la poliamida **PA-8Xi** y **PA-12Xi**, derivadas de octametilendiamina y dodecametilendiamina, que presentaron M_w de 52300 y 50500, respectivamente; las polidispersidades fueron de 1.4 y 1.5, respectivamente.

Cuando partimos de las diaminas alifáticas libres, las reacciones de policondensación se llevaron a cabo bajo diferentes condiciones, como se describen para los *métodos B* y *C*.

Método B. La suspensión de los monómeros en NMP se agitó a 45 °C durante al menos, dos semanas. En general, mediante este método las poliamidas obtenidas presentaron pesos moleculares que oscilaron entre 54900 y 96800, con polidispersidades entre 1.4 y 1.5 y los rendimientos también fueron más elevados.

Método C. En este caso empleamos DMF y la reacción se llevó a cabo en presencia de trietilamina durante cinco días. Los mejores resultados se obtuvieron para la poliamida **PA-8Xi**, (75% de rendimiento) que presentó un M_w de 145750 y una polidispersidad de 1.6. En el caso de la poliamida **PA-6Xi**, los pesos moleculares y los rendimientos hallados fueron menores. La poliamida **PA-10Xi**, fue preparada únicamente a través de este último método, obteniéndose un M_w de 122000, una polidispersidad de 2.5 y un rendimiento elevado. En

la Tabla 2 se recogen los rendimientos, pesos moleculares y polidispersidades de las poliamidas según el método de preparación.

Tabla 2. Pesos moleculares, polidispersidades y rendimientos de las poliamidas PA-*mXi*.

	M_w^a	M_w/M_n^a	Rto. (%) ^a	M_w^b	M_w/M_n^b	Rto. (%) ^b	M_w^c	M_w/M_n^c	Rto. (%) ^c
PA6Xi	19300	1.7	82	62300	1.4	88	46800	1.8	68
PA8Xi	52300	1.4	81	54900	1.5	90	145750	1.6	75
PA10Xi	-	-	-	-	-	-	122000	2.5	92
PA12Xi	50500	1.5	60	96800	1.4	81	-	-	-

^aMétodo A: bis(trimetilsilil)diamina en cloroformo a temperatura ambiente; ^bMétodo B: diamina libre en *N*-metil-2-pirrolidinona a 45 °C; ^cMétodo C: diamina libre en DMF a temperatura ambiente.

Todas estas poliamidas fueron muy higroscópicas debido al elevado número de grupos metoxilo presentes en las unidades repetitivas de estos polímeros. Estudios paralelos realizados en nuestro grupo de investigación, sobre poliamidas análogas basadas en L- y D-arabinitol demostraron que las poliamidas basadas en xilitol absorbieron, en todos los casos, mayor cantidad de agua. La capacidad de absorción de agua disminuyó a medida que aumentó el número de grupos metileno en la unidad repetitiva no azucarada de las poliamidas.

Los resultados obtenidos a temperatura ambiente y bajo una humedad relativa del 100%, se muestran gráficamente en la Figura 1.

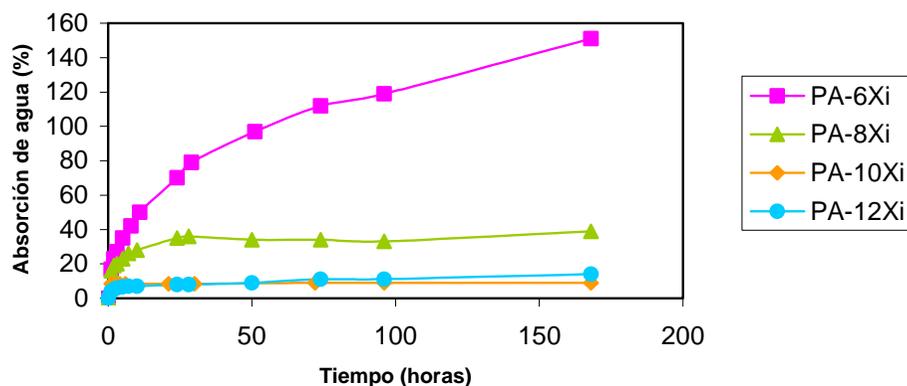


Figura 1. Absorción de agua de las poliamidas **PA-*mXi*** en función del tiempo.

Las poliamidas **PA-*mXi*** fueron solubles en cloroformo y en los disolventes orgánicos habituales. Las solubilidades cualitativas comparadas con las de otras poliamidas se encuentran resumidas en la Tabla 3.

la Figura 2 se representa la higroscopicidad de las poliamidas **PA-Xi_n** y se incluye la **PA-XiXi** a efectos de comparación.

Tabla 3. Solubilidades cualitativas comparadas de las poliamidas

	PAXiXi	PA6Xi	PA8Xi	PA10Xi	PA12Xi	PAXi8	PAXi10
H ₂ O	++	-	-	-	-	-	-
Et ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
EtOH	+	++	-	+	+	++	-
Cl ₃ CH	++	++	++	++	+	+	++
Acetona	++	-	-	-	-	-	+
DMSO	++	++	+	++	++	+	+
DMF	+	++	+	+	++	+	++
DCA	+	+	+	+	+	+	+
HFP	++	++	++	++	++	++	++
TFE	++	++	++	++	++	++	++

(-) Insoluble; (+) Soluble; (++) Muy soluble a temperatura ambiente; DMSO: Dimetilsulfóxido; DMF: *N,N*-dimetilformamida; DCA: Ácido dicloroacético; HFP: Hexafluoro-2-propanol; TFE: 2,2,2-Trifluoroetanol.

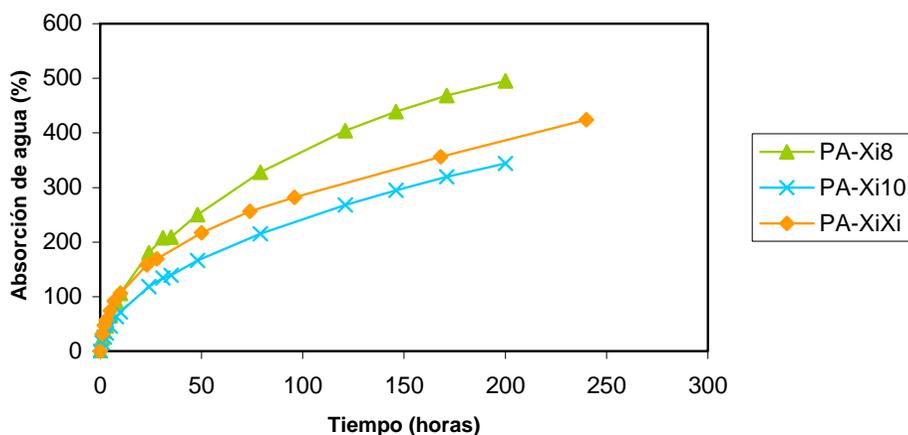


Figura 2. Absorción de agua frente a tiempo, de las poliamidas **PA-Xin**.

Propiedades térmicas de las poliamidas PA-*mXi* y PA-Xin.

El análisis termogravimétrico de estas poliamidas **PA-*mXi*** y **PA-Xin**, que contenían unidades polimetilénicas en la unidad repetitiva de la diamina o en el diácido, mostraron que la mayoría eran estables por encima de 300 °C. Algunas de ellas mostraron descomposición en dos etapas, que aparecieron claramente separadas en las poliamidas derivadas del ácido xilárico (**PA-*mXi***). En la Tabla 4 se recogen algunos datos obtenidos en los estudios térmicos mediante DSC y TGA de estas poliamidas, como son las temperaturas de descomposición y los pesos remanentes de las muestras al final de cada etapa de descomposición.

Tabla 4. Propiedades térmicas de las poliamidas PA-XiXi, PA-mXi y PA-Xin.

	DSC			TGA	
	T_m (°C)	ΔH (J/g)	T_g (°C)	T_d^a (°C)	ΔW^b (%)
PA-XiXi	—	—	77	265 /372	53/30
PA-6Xi	98	9	70	386 /463	50/23
PA-8Xi	108	17	57	391 /467	
PA-10Xi	98	20	59	402 /474	
PA-12Xi	98	21	—	396/ 470	58/11
PA-Xi8	—	—	42	425	7
PA-Xi10	—	—	26	225/ 439	53/6

^a Temperaturas de descomposición medidas en los picos de las curvas derivadas; pico más importante en negrita. ^b Peso remanente en las distintas etapas de descomposición

Mediante los estudios de DSC se pudo evaluar la cristalinidad en base a los parámetros térmicos característicos de estas poliamidas. Los valores de la temperatura de transición vítrea T_g se pudieron estimar en muchos casos a partir del calentamiento de muestras que fueron enfriadas rápidamente a partir de la fusión. Los valores de T_g oscilaron entre 26 y 77 °C, dependiendo de la constitución de la poliamida. Los valores considerablemente más bajos que presentaron las poliamidas **PA-Xin** derivadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos fueron indicativos de cadenas mucho más flexibles.

Las poliamidas **PA-*mXi*** mostraron endotermas de fusión en el primer calentamiento. Un estudio paralelo realizado con poliamidas análogas basadas en L-arabinitol (**PA-*mAr***) mostró temperaturas de fusión y entalpías más elevadas para estas últimas.^{16b} Se encontraron temperaturas de fusión excepcionalmente bajas para **PA-*mXi*** y también se hallaron entalpías muy bajas en algunos casos. La proximidad entre la temperatura de fusión T_m y la T_g en las **PA-*mXi***, se podría interpretar como un proceso de relajación que tendría lugar próximo a la T_g . Sin embargo, este razonamiento es poco probable ya que un calentamiento prolongado de **PA-12Xi** a 90 °C indujo a un desplazamiento del pico a temperatura más alta y a un aumento del área del pico (Figura 3). La poliamida **PA-XiXi** no mostró cambio de calor atribuible a la fusión, al igual que se observó para las poliamidas (**PA-Xin**), derivadas del 1,5-diamino-1,5-didesoxi-2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol.

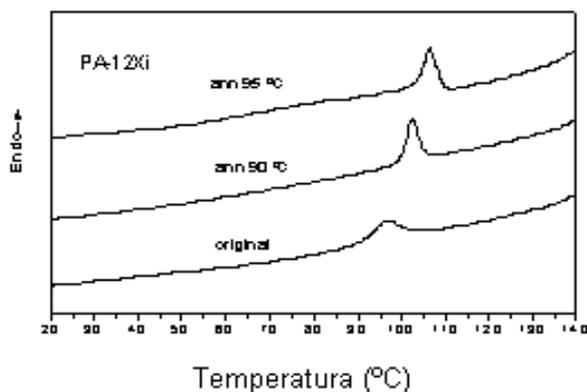


Figura 3. Registros de DSC de la poliamida **PA-12Xi** sometida a templado.

Estudios de difracción de rayos X.

Los resultados de los estudios de difracción de rayos X de polvos estuvieron en total acuerdo con las observaciones derivadas de los estudios de DSC. Los espaciados más característicos de cada poliamida se comparan en la Tabla 5. Las poliamidas **PA-mXi** produjeron diagramas difusos que pudieron agudizarse sometiendo la muestra a un calentamiento prolongado. A pesar de ello, las reflexiones continuaron siendo escasas y con poca definición.

De los estudios de difracción de rayos X de polvos llevados a cabo paralelamente con otras poliamidas análogas **PA-mAr** (basadas en L-arabinitol),^{16b} se puede deducir, por comparación de los espaciados e intensidades, que la conformación molecular y la estructura cristalina de ambos tipos de poliamidas podrían ser muy parecidas y que podría interpretarse como una conformación regular no extendida.

La Figura 4 muestra el diagrama de difracción de rayos X de polvos de la poliamida **PA-6Xi** después de un proceso de templado a 95 °C, durante una hora.

Se puede concluir que los estudios de DSC y de difracción de rayos X demostraron que las poliamidas derivadas de xilitol fueron menos cristalinas que las análogas basadas en L-arabinitol.^{16b} Las

poliamidas basadas completamente en xilitol y L-arabinitol, **PA-XiXi** y **PA-ArAr** se comportaron como materiales amorfos bajo las condiciones que se emplearon para estos estudios.

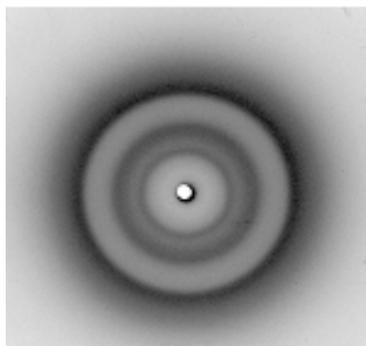


Figura 4. Diagrama de difracción de rayos X de polvos de la poliamida **PA-6Xi** (calentada a 95 °C durante una hora)

Tabla 5. Espaciados de difracción de rayos X de las poliamidas

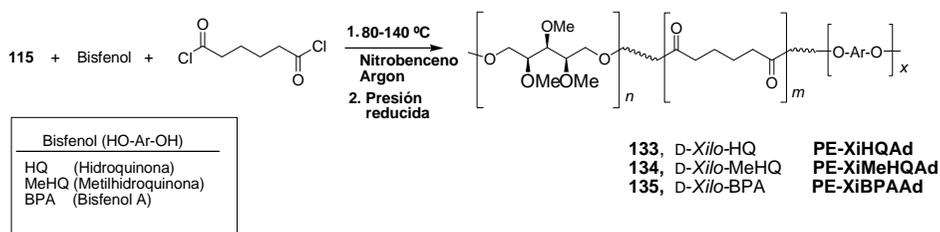
Espaciados de rayos X (Å) ^a				
PA-6Xi	11.1m		7.1m	4.4-4.8f
PA-8Xi	14.1f		7.5m	4.4-4.8f
PA-12Xi	17.2mf		7.5m	4.4-4.8f
PA-Xi8		11.9f(df)		4.3mf(df)
PA-Xi10	20.6m	12.4m	7.5d(df)	4.2f(df)

^a Intensidades estimadas visualmente e indicadas como: mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil y df: difusa (las reflexiones muy débiles no se indican).

III. 3. Síntesis y caracterización de poliésteres.

Se han preparado diversos tipos de poliésteres y copoliésteres utilizando diferentes métodos de policondensación. Los poliésteres **133-136** se obtuvieron por reacción del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol (**115**) con ácido adípico o cloruro de adipoilo y distintos bisfenoles. Los poliésteres **137-139** se obtuvieron a partir del ácido tri-*O*-metil-xilárico (**113**) con dioles incluyendo el xilitol **115** o bisfenoles. A continuación describimos los distintos métodos utilizados para la síntesis de estos poliésteres, y su caracterización físico-química preliminar. En muchos casos estos poliésteres presentaron aspectos siruposos o gomosos y en ocasiones fueron difíciles de purificar.

III.3.a. Método A. Copoliésteres derivados del xilitol 115, cloruro de adipoilo y bisfenoles.



Esquema 8

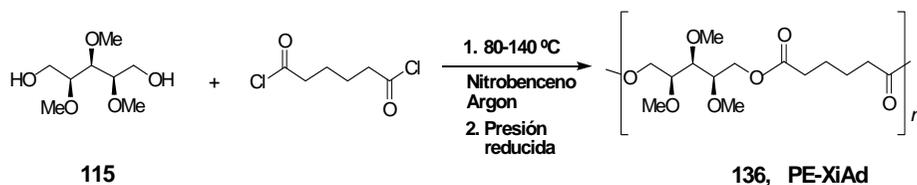
Para la preparación de los poliésteres **133**, **134** y **135** se calentó, a 80-140 °C en corriente de argón, una disolución del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol (**115**), el correspondiente bisfenol y cloruro de adipoilo en nitrobeneno. Finalmente se aplicó a la mezcla de reacción una presión

reducida de 0.5-0.1 mm Hg. (Esquema 8). En la Tabla 6 se muestran los datos de rendimiento, peso molecular, polidispersidad y viscosidad intrínseca obtenidos para estos copoliésteres.

Se obtuvieron buenos resultados para los poliésteres **133-135**, preparados a partir de hidroquinona, metilhidroquinona y BPA, respectivamente. Presentaron pesos moleculares en torno a 15000-30000 y polidispersidades de 1.5–1.7. Estos polímeros se aislaron en forma de sirupos que se endurecieron con el tiempo dando lugar a gomas muy duras.

La composición molar de los copoliésteres se determinó a partir de los datos obtenidos mediante ^1H RMN y microanálisis elemental. En todos los casos se estimó una proporción molar coincidente con las proporciones molares iniciales de los monómeros xilitol/cloruro de adipoilo/bisfenol 1:2:1. Como era de esperar estos poliésteres fueron ópticamente inactivos debido a la simetría del monómero de azúcar.

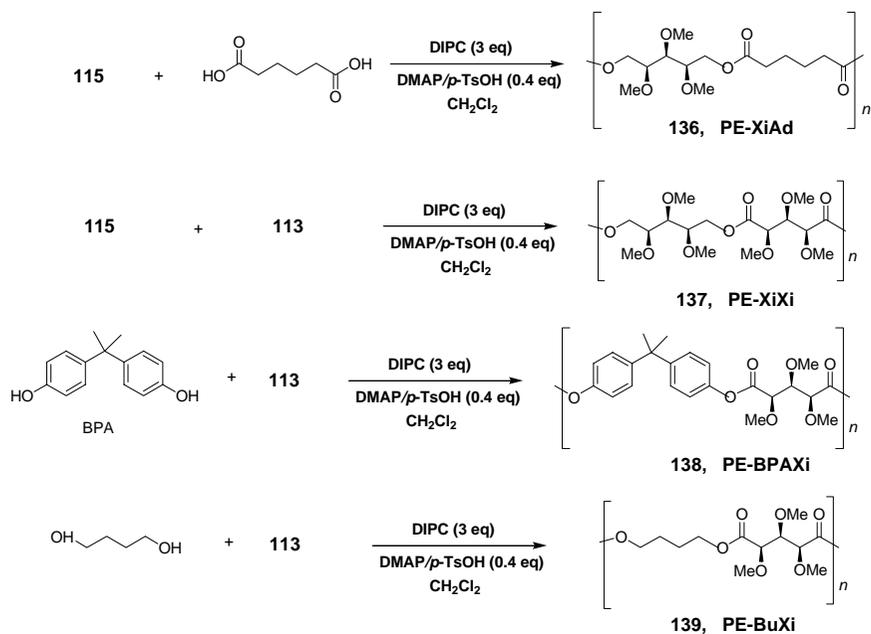
El homopolíéster **PE-XiAd (136)** también se obtuvo bajo las mismas condiciones de reacción, a partir del xilitol **115** y cloruro de adipoilo (Esquema 9) con un rendimiento del 56%. Este polímero fue un sirupo ligeramente coloreado que presentó un M_w de 22715 y una polidispersidad de 1.5 (Tabla 6).



Esquema 9

III.3.b. Método B. Poliésteres derivados del ácido 2,3,4-tri-*O*-metil-xilárico (**113**).

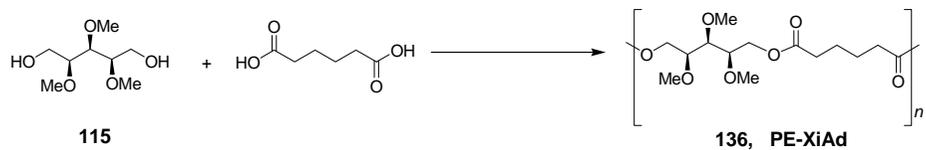
El mejor método para la obtención de poliésteres a partir de ácidos aldáricos sin activación previa, consistió en tratar una disolución del ácido y el correspondiente diol o bisfenol en diclorometano a temperatura ambiente, en presencia de agentes de condensación. De esta forma, se llevó a cabo la reacción del ácido 2,3,4-tri-*O*-metil-xilárico (**113**) con el xilitol **115** y también con BPA y butanodiol, en atmósfera inerte y en presencia de la sal *N,N*-dimetilaminopiridina-ácido/*p*-toluensulfónico y de la *N,N'*-diisopropilcarbodiimida.⁽¹¹⁰⁾ También se hizo reaccionar **115** con ácido adípico (Esquema 10). Los poliésteres **136-139** se obtuvieron con rendimientos del 60-80% en forma de sirupos o gomas que en algunos casos fueron difíciles de purificar, sobre todo cuando la diferencia de solubilidad del polímero y de las sales presentes en los disolventes orgánicos utilizados era muy similar.



Esquema 10

En la Tabla 6 se recogen los rendimientos, pesos moleculares, polidispersidades, viscosidad intrínseca y propiedades térmicas de estos poliésteres.

III.3.c. Método C. Síntesis enzimática del poliéster **136 (PE-XiAd)**



Esquema 11

También hemos llevado a cabo la síntesis del poliéster **136** mediante catálisis enzimática, a partir del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol (**115**) y ácido adípico. En primer lugar empleamos Lipozyme[®] (lipozima inmovilizada de *Mucor miehei*), en difenil éter como disolvente y a 1 mm Hg de presión. El polímero se obtuvo con un elevado rendimiento en forma de un sirupo muy espeso y ligeramente amarillento, cuyo M_w fue 13400 y su polidispersidad 1.2.

Con Novozyme[®] 435 (lipasa B de *Candida antarctica*) en ausencia de disolvente,⁷⁸ se llevaron a cabo diferentes ensayos variando las condiciones de temperatura y presión. Los mejores resultados se obtuvieron empleando una temperatura de 60 °C y disminuyendo la presión a 80 mm Hg. De esta forma, el poliéster **136** se aisló en forma de un sirupo espeso y transparente con un M_w de 7248 y una polidispersidad de 1.2. En la Tabla 7 se recogen los pesos moleculares, polidispersidades y rendimientos obtenidos en la preparación de **136** según el procedimiento empleado. Cuando se intentó llevar a cabo la policondensación mediante reacciones enzimáticas de dioles o alditoles con el ácido 2,3,4-tri-*O*-metil-xilárico los resultados fueron infructuosos. Todos los poliésteres preparados en esta Tesis fueron insolubles en agua, dietil éter y acetona, y solubles en cloroformo y otros disolventes polares apróticos (Tabla 8).

Tabla 6. Rendimiento, peso molecular, polidispersidad y datos térmicos de los poliésteres.

Poliéster	Rto (%)	$\nu_{\text{máx}}^{\text{a}}$ (cm^{-1})	$[\eta]_{\text{D}}^{\text{b}}$ (dL/g)	M_{w}^{c}	$M_{\text{w}}/M_{\text{n}}^{\text{c}}$	T_{g} ($^{\circ}\text{C}$)^d	T_{d} ($^{\circ}\text{C}$)^e	Consistencia^f
133	60	1749	0.14	30800	1.6	51	250	Sólido
134	84	1735	0.23	16700	1.7	54	200	Goma
135	70	1736	0.25	15700	1.5	42	270	Goma
136^g	56	1735	0.3	22700	1.5	-20	230	Goma
137	70	1741	0.13	25600	1.5	12	220	Sólido
138	80	1759	0.16	23400	1.5	70	260	Sólido
139	60	1739	0.13	9600	1.3	-10	212	Goma

^a Absorción en el IR debido al carbonilo de la función éster. ^b En ácido dicloroacético a 25 ± 0.1 °C. ^c Medido por GPC frente a estándares de poliestireno, usando cloroformo como fase móvil. ^d Temperatura de transición vítrea medida por DSC. ^e Temperatura de descomposición medida por TGA. ^f A temperatura ambiente. ^g Obtenido según el Método A.

Tabla 7. Rendimientos, pesos moleculares y polidispersidades obtenidos para el poliéster PE-XiAd según el método de obtención.

	Método A	Método B	Método C _L ^a	Método C _N ^b
Rto (%)	56	85	80	74
M _w ^c	22715	17700	13400	7248
M _w /M _n ^c	1.5	1.6	1.2	1.2

^a Síntesis enzimática con lipozima inmovilizada de *Mucor miehei* (Lipozyme[®]) en difeniléter, a 37 °C y 1 mmHg. ^b Síntesis enzimática con Novozyme[®] 435 (lipasa B de *Candida antarctica*), en ausencia de disolvente, a 60 °C y 80 mm Hg. ^c Determinados mediante GPC en CHCl₃ como fase móvil frente a patrones de poliestireno.

Tabla 8. Solubilidades cualitativas comparadas de los poliésteres.

	133	134	135	136	137	138	139
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
Et ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
EtOH	-	-	-	-	++	-	+
CHCl ₃	++	++	++	++	+	+	+
Acetona	-	-	-	-	-	-	-
DMSO	+	+	+	++	++	+	++
DMF	+	+	+	+	++	+	+
DCA	+	+	+	+	+	+	+
HFP	++	++	++	++	++	++	++
TFE	++	++	++	++	++	++	++

(-) Insoluble; (+) Soluble; (++) Muy soluble a temperatura ambiente; DMSO: Dimetilsulfóxido; DMF: *N,N*-dimetilformamida; DCA: Ácido dicloroacético; HFP: Hexafluoro-2-propanol; TFE: 2,2,2-Trifluoroetanol.

Todos los poliésteres fueron higroscópicos debido a los grupos metoxilo presentes en su estructura. El poliéster derivado en su totalidad de D-xilosa fue el que absorbió mayor cantidad de agua. Los resultados obtenidos de los estudios de higroscopicidad a temperatura ambiente y bajo una humedad relativa del 100% se muestran en las Figuras 5 y 6.

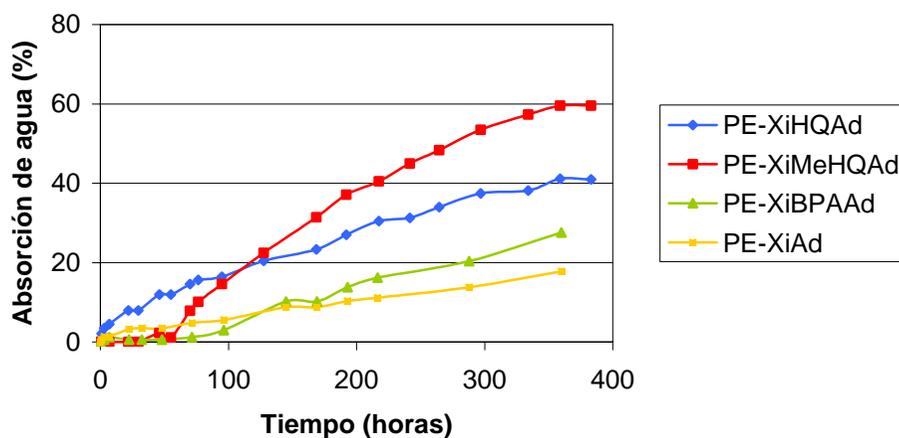


Figura 5. Absorción de agua de los poliésteres basados en el xilitol **115**, en función del tiempo.

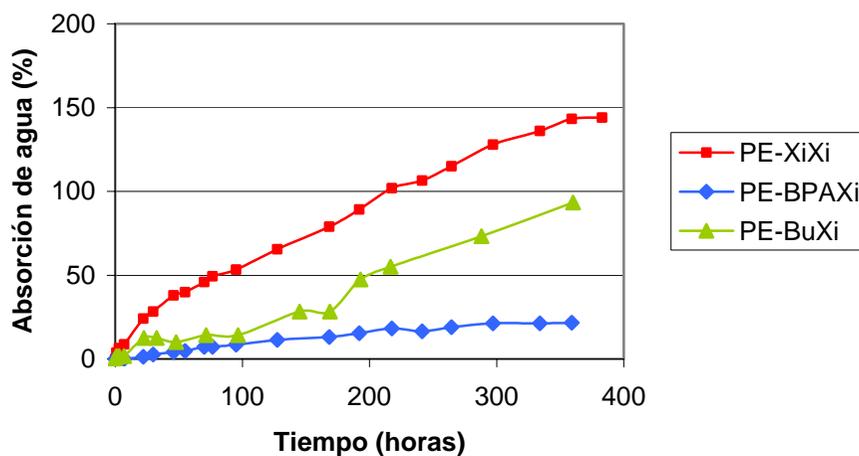


Figura 6. Absorción de agua de los poliésteres basados en el ácido xilárico **113**, en función del tiempo.

Todos los poliésteres presentaron una banda de absorción en el IR en la región $1735\text{-}1759\text{ cm}^{-1}$, debido al grupo carbonilo de la función éster.

Propiedades térmicas de los poliésteres.

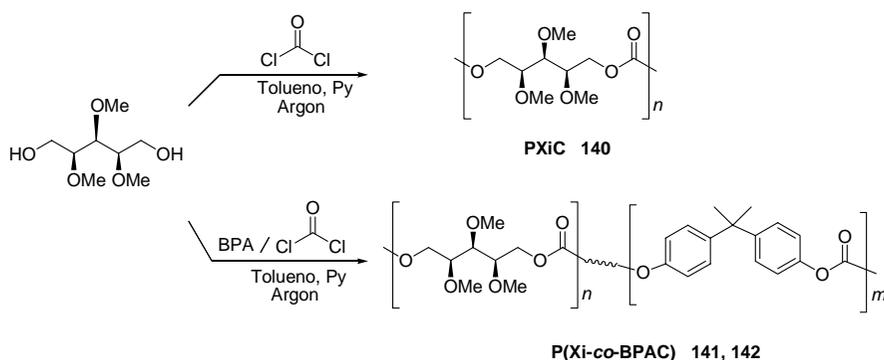
La consistencia de los poliésteres aquí descritos, a temperatura ambiente, dependió de su estructura química y fueron sirupos, gomas o sólidos amorfos. Las propiedades térmicas de estos poliésteres han sido estudiadas por DSC. Los parámetros característicos resultantes de estas medidas se encuentran recogidos en la Tabla 6. En general, tras un primer ciclo de calentamiento hasta 100 °C seguido de un rápido

enfriamiento a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observaron transiciones de segundo orden durante el segundo calentamiento. El copoliéster **133** con hidroquinona en su unidad repetitiva, fue un sólido que mostró una T_g de $51\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, el poliéster **134** basado en metil-hidroquinona, fue una goma muy dura con un valor de T_g de $54\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ambos poliésteres presentaron descomposición en el rango de $180\text{-}260\text{ }^{\circ}\text{C}$. El copoliéster **135** basado en BPA presentó una T_g de $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se descompuso por encima de los $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Muchos poliésteres conocidos, como el Bionolle®, presentan bajas temperaturas de fusión (T_m) y temperaturas de transición vítrea (T_g) negativas. En nuestro caso, el poliéster **136** fue una goma con una T_g de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y mostró signos de descomposición al calentar por encima de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El poliéster **PE-XiXi (137)** totalmente basado en D-xilosa, fue un sólido con un valor de T_g de $12\text{ }^{\circ}\text{C}$. El **PE-BPAXi (138)** presentó una T_g de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una temperatura de descomposición elevada ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$). El **PE-BuXi (139)** fue un compuesto gomoso de T_g negativa ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$).

III. 4. Síntesis y caracterización de policarbonatos.

La presencia de unidades repetitivas derivadas de un azúcar en la constitución de las cadenas poliméricas debería influir en las propiedades físicas y químicas de los policarbonatos. A continuación se presentan los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de policarbonatos derivados del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol (**115**). La reacción de **115** con fosgeno condujo al homopolicarbonato **PXiC** y cuando se utilizó como comonómero el bisfenol A (4,4'-isopropilidén-difenol, BPA), en proporciones 1:1 y 2:1, respectivamente, se obtuvieron los copolicarbonatos **P(Xi-co-BPAC)** (Esquema 12). Las reacciones de policondensación se llevaron a cabo empleando una disolución comercial de fosgeno en tolueno (20%), en piridina seca y bajo atmósfera de argón.



Esquema 12. Preparación de **PXiC** y **P(Xi-co-BPAC)**

El **PXiC** se obtuvo con un M_w de 78000 g/mol y una polidispersidad (M_w/M_n) de 1.5. Para su preparación también se realizaron otras aproximaciones utilizando cloroformiato de triclorometilo (TCF) como fuente de fosgeno, en cloroformo como disolvente y en presencia de trietilamina o piridina (Py), pero en estos casos los policarbonatos obtenidos presentaron pesos moleculares bajos, del orden de 2000 g/mol.

En las copolimerizaciones con BPA se obtuvieron los copolicarbonatos **141** y **142**, con valores muy elevados de M_w , de hasta 214000 g/mol, y polidispersidades muy bajas, del orden de 1.2 - 1.3. Los datos correspondientes a los M_w y a las polidispersidades, así como otras propiedades relacionadas con la constitución de estos polímeros, se encuentran recogidos en la Tabla 9.

La composición molar de los copolicarbonatos fue estimada mediante ^1H RMN, a partir de la integración de las señales alifáticas correspondientes a la unidad de azúcar (16 H) en relación con los grupos metilo del BPA (6 H). Cuando la proporción molar del xilitol **115** y BPA fue 1:1, la composición molar encontrada fue 0.9:1, y cuando se empleó una proporción molar 2:1, la composición estimada fue 1.8:1. En adelante, los copolicarbonatos se nombrarán, de acuerdo con estos resultados, como **P(0.9Xi-co-BPAC)** y **P(1.8Xi-co-BPAC)**.

Los espectros de ^{13}C RMN del homopolímero **PXiC** mostraron una sola señal para el grupo carbonilo a δ 154.9 ppm debido a la simetría del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol (**115**). En el caso de los espectros de ^{13}C -RMN de los copolicarbonatos, la intensidad de las señales correspondientes al segmento de azúcar aumentó o disminuyó según el mayor o menor contenido en xilitol. Los espectros de ^{13}C RMN de los copolicarbonatos presentaron en la región correspondiente al grupo carbonilo, tres señales. La señal a δ 155.0 ppm, análoga a la que presentó el homo-**PXiC**, indicó la presencia de unidades repetitivas Xi-Xi. La señal a δ 152.1 ppm se asignó a segmentos BPA-BPA, ya que el homo-**PBPAC** presentó una única señal para su grupo carbonilo a δ 152.1 ppm. La señal intermedia a δ 153.6 ppm debe corresponder a los carbonilos entre las unidades constituidas por Xi y BPA (Figura 7).

Una aproximación a la longitud de las unidades repetitivas de los copolicarbonatos fue realizada en base a la integración de las señales de los carbonos carbonílicos,⁹⁷ de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2:

$$L_{\text{Xilitol}} = I_{\text{Xilitol-Xilitol}} + I_{\text{Xilitol-BPA}} / I_{\text{Xilitol-BPA}} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$L_{\text{BPA}} = I_{\text{BPA-BPA}} + I_{\text{Xilitol-BPA}} / I_{\text{Xilitol-BPA}} \quad (\text{Ec. 2})$$

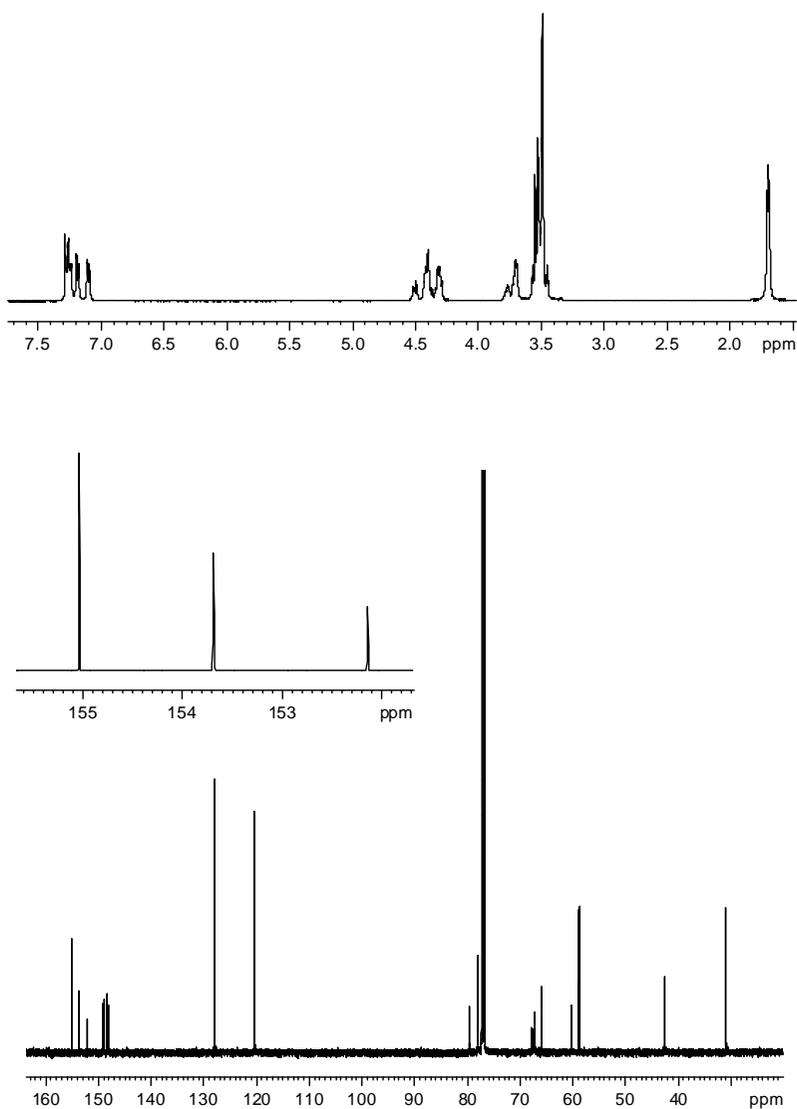


Figura 7. Espectros de ^1H y ^{13}C RMN (500 y 125 MHz respectivamente, CDCl_3) de P(1.8 Xi-co-BPAC)

Las longitudes de las unidades repetitivas así calculadas resultaron ser cortas y bastante similares, como se indica en la Tabla 9, lo que sugiere una distribución al azar más que una constitución de

bloques alternados. El copolicarbonato con mayor contenido en azúcar fue el **P(1.8 Xi-co-BPAC)** para el cual se encontró la unidad repetitiva de xilitol de mayor longitud.

Tabla 9. Proporción molar inicial, peso molecular, polidispersidad, composición molar, y longitudes de las unidades repetitivas de los policarbonatos.

Policarbonato ^a	$f_{\text{Xi}}/f_{\text{BPA}}$ ^b	M_w ^c (g/mol)	M_w/M_n ^c	$F_{\text{Xi}}/F_{\text{BPA}}$ ^d	$L_{\text{Xi}}/L_{\text{BPA}}$ ^e
PXiC	1:0	78700	1.5	1:0	–
P(0.9 Xi-co-BPAC)	1:1	212200	1.2	0.9:1	1.8:1.8
P(1.8 Xi-co-BPAC)	2:1	214000	1.3	1.8:1	2.3:1.5

^a Los copolicarbonatos se nombran teniendo en cuenta la composición molar estimada mediante los análisis de ¹H-RMN.

^b Proporción molar inicial.

^c Mediante GPC frente a estándares de poliestireno, usando cloroformo como fase móvil.

^d Composición molar estimada mediante ¹H RMN.

^e Longitudes promedias estimadas para las unidades repetitivas de xilitol y BPA, respectivamente, determinadas mediante ¹³C RMN.

Los policarbonatos se obtuvieron con rendimientos superiores al 80%. Todos fueron solubles en cloroformo y resultaron ser higroscópicos, especialmente el **P(1.8 Xi-co-BPAC)** que llegó a incrementar su peso en más del 90% en dos semanas (Figura 8). Otros polímeros basados en alditoles o diamino-alditoles con grupos

metoxilo, especialmente poliamidas,^{13a,b,d,16b} también presentaron un marcado carácter higroscópico.

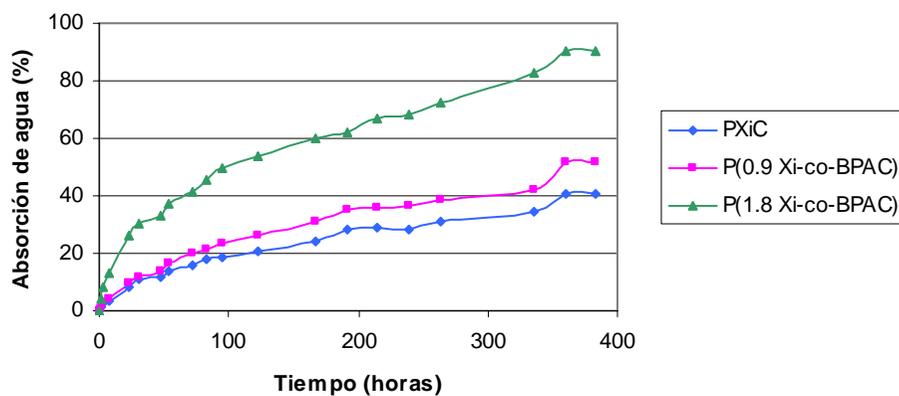


Figura 8. Absorción de agua de los policarbonatos en función del tiempo.

Como era de esperar, los policarbonatos fueron óptimamente inactivos. Las viscosidades intrínsecas medidas en ácido dicloroacético estuvieron en concordancia con el M_w encontrado por GPC. En el espectro de IR todos presentaron una marcada banda de absorción en la región $1740\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$, debida a la función carbonato.

Tabla 10. Solubilidades cualitativas comparadas de los policarbonatos.

	PXiC	P(0.9 Xi-co-BPAC)	P(1.8 Xi-co-BPAC)
H ₂ O	-	-	-
Et ₂ O	-	-	-
EtOH	-	-	-
Cl ₃ CH	++	++	++
Acetona	-	-	-
DMSO	++	++	++
DMF	++	++	++
DCA	+	+	+
HFP	++	++	++
TFE	++	++	++

(-) Insoluble; (+) Soluble; (++) Muy soluble a temperature ambiente; DMSO: Dimetilsulfóxido; DMF: *N,N*-dimetilformamida; DCA: Ácido dicloroacético; HFP: Hexafluoro-2-propanol; TFE: 2,2,2-Trifluoroetanol.

En la Tabla 11 se presentan los rendimientos, los datos de viscosidad intrínseca, la banda principal de absorción en el IR y algunos datos sobre las propiedades térmicas de estos policarbonatos.

Tabla 11. Rendimientos y constantes físicas de los policarbonatos.

Policarbonato	Rto. (%)	$[\eta]^a$ (dL/g)	$v_{\text{máx}}^b$ (cm ⁻¹)	T_d^c (°C)	$T_d^{o\ d}$ (°C)	T_g^e (°C)	T_m^e (°C)
PXiC	83	0.56	1748	295	350	10	—
P(0.9 Xi-co-BPAC)	90	1.30	1763	285	345, 410	65	—
P(1.8 Xi-co-BPAC)	81	1.25	1740	280	345, 410	80	—
PBPAC^f	—	—	—	>400	>450	149	225

^a En ácido dicloroacético a 25 ± 0.1 °C.

^b Absorción en el IR debida al grupo carbonilo de la función carbonato.

^c Temperatura de descomposición correspondiente a una pérdida de peso del 5%.

^d Picos de máxima descomposición.

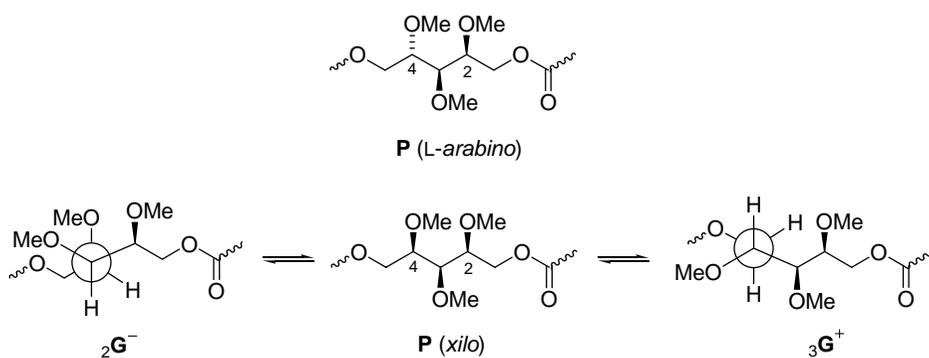
^e Temperaturas vítrea y de fusión medidas por DSC.

^f Datos tomados de la referencia 111.

La estabilidad térmica de los policarbonatos bajo atmósfera inerte fue estimada mediante TGA. Estos policarbonatos comenzaron a descomponerse significativamente por encima de los 280 °C, observándose una descomposición más rápida por encima de los 345 °C. También se observó que la descomposición de los copolímeros tenía lugar en dos etapas a temperaturas muy próximas a las de sus respectivos homopolímeros.

Los análisis mediante DSC de estos policarbonatos revelaron que se trataba de materiales amorfos. El homo-PXiC no mostró signo alguno de cristalinidad, al contrario de lo observado en estudios

paralelos realizados en nuestro grupo sobre el homopolicarbonato basado en L-arabinitol,^{16c} observación que fue corroborada mediante estudios de difracción de rayos X. Sin embargo, esta diferencia en cristalinidad ya se había observado en poliamidas^{16b,113a} y poliesteramidas^{113b} derivadas de L-arabinitol y xilitol. Los polímeros que contenían unidades repetitivas de configuración *L-arabino*, siempre presentaron un mayor grado de cristalinidad que aquellos que contenían la configuración *xilo*. Las poliamidas estudiadas en esta tesis son otro ejemplo de estas observaciones. Esta diferencia en la capacidad de generar cristalinidad se puede explicar en base a la diferente estabilidad conformacional que presentan ambas configuraciones. Los segmentos con configuración *L-arabino* pueden presentar una conformación planar en zig-zag extendida (**P**) mientras que aquellos con configuración *xilo* adoptan conformaciones ${}_3\mathbf{G}^+$ o ${}_2\mathbf{G}^-$ para evitar las interacciones desestabilizantes *syn* 1,3-paralelas entre los grupos metoxilo de los C-2 y C-4^{113,114} (Esquema 13). Este hecho podría dar lugar a rotaciones alrededor de los enlaces de la cadena principal generando conformaciones irregulares que podrían contribuir a la pérdida de fuerzas de cohesión entre las cadenas poliméricas.



Esquema 13. Conformaciones preferentes para las configuraciones *L-arabino* y *xilo*.

Los copolicarbonatos **P(Xi-co-BPAC)** fueron amorfos con valores de T_g en un rango entre 65 y 80 °C, intermedio entre las T_g de los respectivos homopolímeros **PXiC** y **PBPAC** por separado. Los parámetros térmicos, incluyendo los datos de TGA y DSC se encuentran recogidos en la Tabla 11, en la que también se han incluido los datos del homopolicarbonato constituido únicamente por BPA (**PBPAC**), con fines comparativos.

IV. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN

IV. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN.

IV.1 Degradación hidrolítica de poliamidas lineales del tipo AABB.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los estudios de degradación hidrolítica de las poliamidas derivadas de D-xilosa que se han preparado en esta Tesis. Estos estudios se llevaron a cabo a partir de películas de las poliamidas que se prepararon por evaporación lenta de las correspondientes disoluciones en diclorometano y siguiendo el protocolo que se describe en la Parte Experimental de esta Tesis. Las muestras se sumergieron en agua o en las disoluciones tampón que se indican para cada experiencia y se incubaron a una temperatura determinada durante periodos de tiempo variables. En principio se estudió la degradación de las poliamidas en condiciones suaves (pH 7.4 y 37 °C). Cuando no se observaron signos de degradación se modificó el pH a ácido o básico o se aumentó la temperatura en torno a la T_g de cada poliamida. La evolución del proceso de degradación hidrolítica de las poliamidas se evaluó en base a la pérdida de peso molecular (M_w), que se estimó mediante GPC. En la mayoría de los casos no se observó pérdida de peso de la muestra recuperada después del proceso de incubación.

Degradación de **PA-XiXi**

Aunque la poliamida **PA-XiXi** fue soluble en agua, no se degradó cuando se incubó en este medio, o a pH 7.4 y a pH 4.0, a 37 °C durante 4 meses. En cambio, esta poliamida se degradó en agua a 70 °C, (7 °C por debajo de su T_g) mostrando una pérdida de M_w del 50% al cabo de 4 meses. A pH 7.4 y 4.0, la pérdida de M_w fue del orden del 15-20% durante el mismo periodo de tiempo (Figura 9).

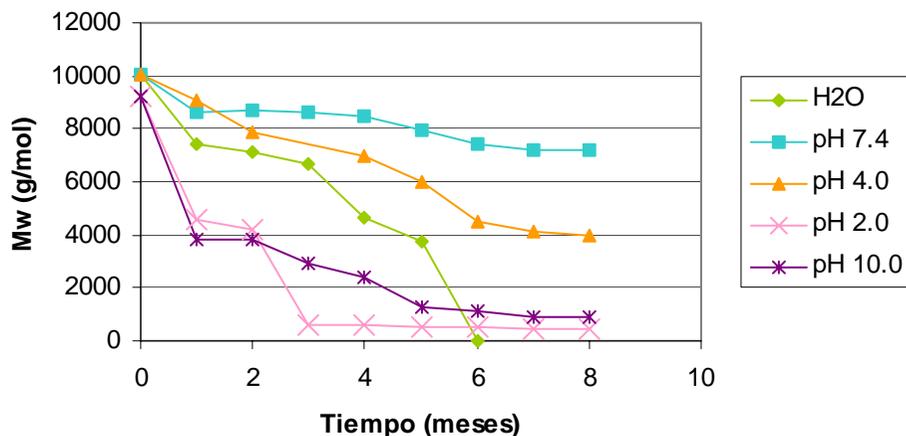


Figura 9. Disminución del M_w durante la degradación hidrolítica de la poliamida **PA-XiXi** a 70 °C.

Esta poliamida también se degradó a pH 2.0 y a pH 10.0 a 70 °C. observándose una rápida disminución del 50% del M_w durante el primer mes de incubación (Figura 9). Durante los meses siguientes, la degradación se hizo más lenta, aunque al cabo de 5 meses se había degradado en un 80%. Al cabo de 8 meses se alcanzó un 90% de

degradación. A continuación se muestran los cromatogramas y datos de pérdida de peso molecular correspondientes a la degradación de esta poliamida a diferentes pH (s) (Tablas 12-14, Figuras 10-12).

Tabla 12. Cambios observados en el peso molecular de PA-XiXi durante la degradación en H₂O a 70 °C.

Tiempo (meses)	M_w^a	M_n^a	M_w/M_n^a
0	10014	6253	1.6
1	7797	3707	1.9
2	7359	5084	1.5
3	6649	2865	2.3
4	4636	2195	2.1

^a Determinados mediante GPC en CHCl₃ como fase móvil usando patrones de poliestireno.

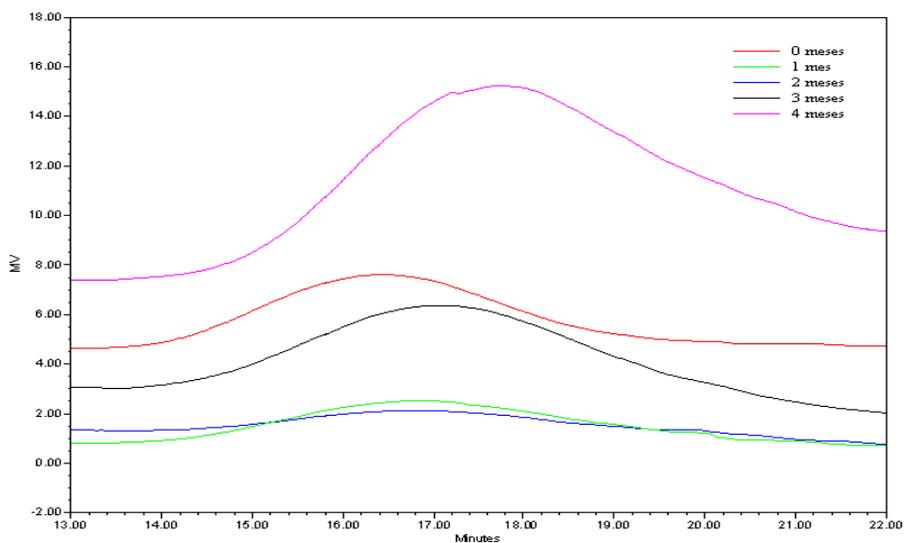


Figura 10. Cromatograma de GPC de las muestras recuperadas de PA-XiXi tras la degradación en agua, a 70 °C.

Tabla 13. Cambios observados en el peso molecular de PA-XiXi durante la degradación a pH 2.0 a 70 °C.

Tiempo (meses)	M_w^a	M_n^a	M_w/M_n^a
0	8257	5628	1.5
1	4548	3636	1.2
2	4164	3479	1.2
5	1775	1076	1.6
6	504	480	1.0
8	842	749	1.1

^a Determinados mediante GPC en CHCl_3 como fase móvil usando patrones de poliestireno.

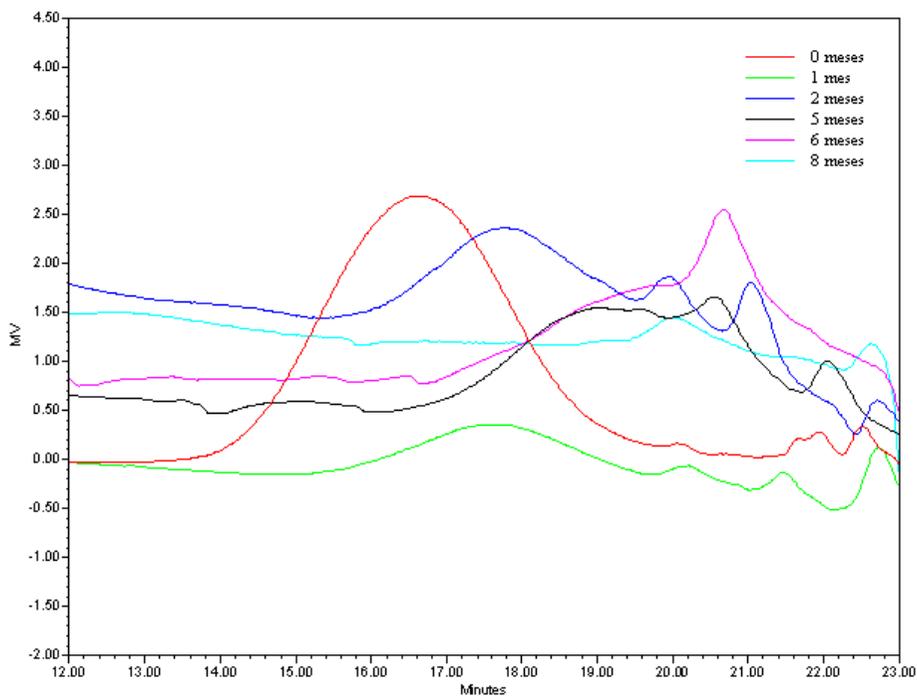


Figura 11. Cromatograma de GPC de las muestras recuperadas de PA-XiXi tras la degradación hidrolítica a pH 2.0 a 70 °C.

Tabla 14. Cambios observados en el peso molecular de PA-XiXi durante la degradación a pH 10.0 a 70 °C.

Tiempo (meses)	M_w^a	M_n^a	M_w/M_n^a
0	8257	5628	1.5
2	3842	2578	1.5
3	2925	2561	1.1
4	2436	2150	1.1
6	1702	949	1.7
8	1177	919	1.3

^a Determinados mediante GPC en CHCl_3 como fase móvil usando patrones de poliestireno.

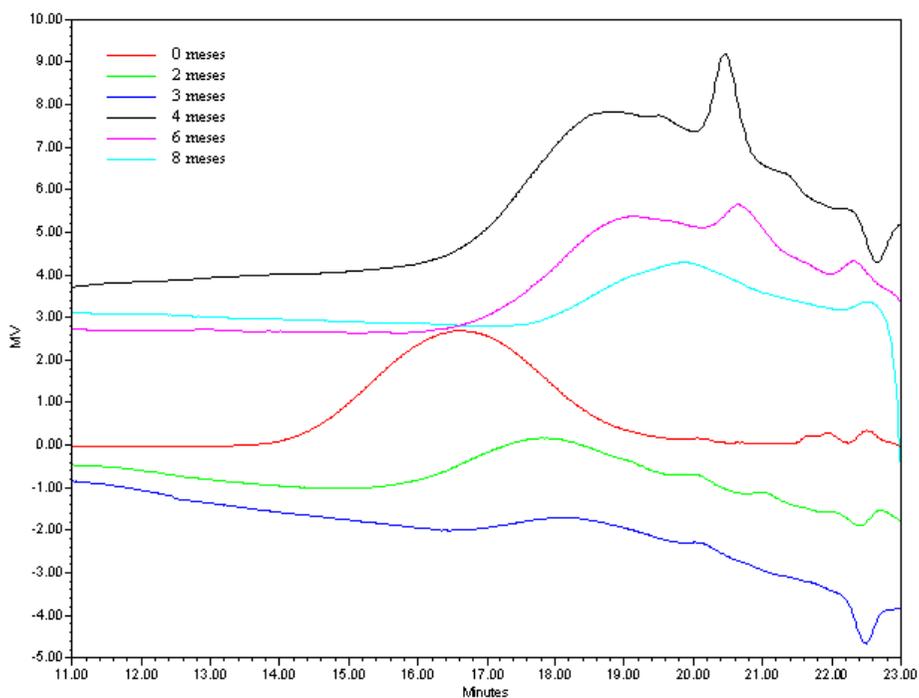


Figura 12. Cromatograma de GPC de las muestras recuperadas de PA-XiXi tras la degradación hidrolítica a pH 10.0 a 70 °C.

Degradación de **PA-mXi**

Las poliamidas **PA-6Xi**, **PA-8Xi**, **PA-10Xi** y **PA-12Xi**, no mostraron signos de degradación en agua o en disolución tampón a pH 7.4 y 4.0, a 37 °C o a 70 °C.

La poliamida **PA-6Xi** a pH 10.0 y a 70 °C (temperatura similar a su T_g), perdió peso paulatinamente hasta un 45% al cabo de 4 meses. En cambio a pH 2.0 a la misma temperatura, perdió un 86% en el mismo periodo de tiempo (Figuras 13-15, Tablas 15-16).

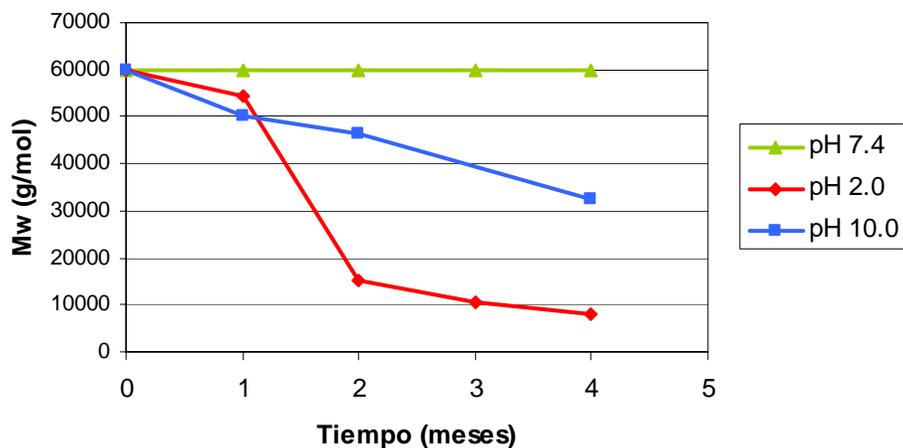


Figura 13. Disminución del M_w durante la degradación de la poliamida **PA-6Xi** a distintos pH, a 70 °C.

Tabla 15. Cambios observados en el peso molecular de PA-6Xi durante la degradación a pH 2.0 a 70 °C.

Tiempo (meses)	M_w^a	M_n^a	M_w/M_n^a
0	60622	28306	2.1
1	54395	27083	2.0
2	15137	6836	2.2
4	8109	6522	1.2

^a Determinados mediante GPC en CHCl_3 como fase móvil usando patrones de poliestireno.

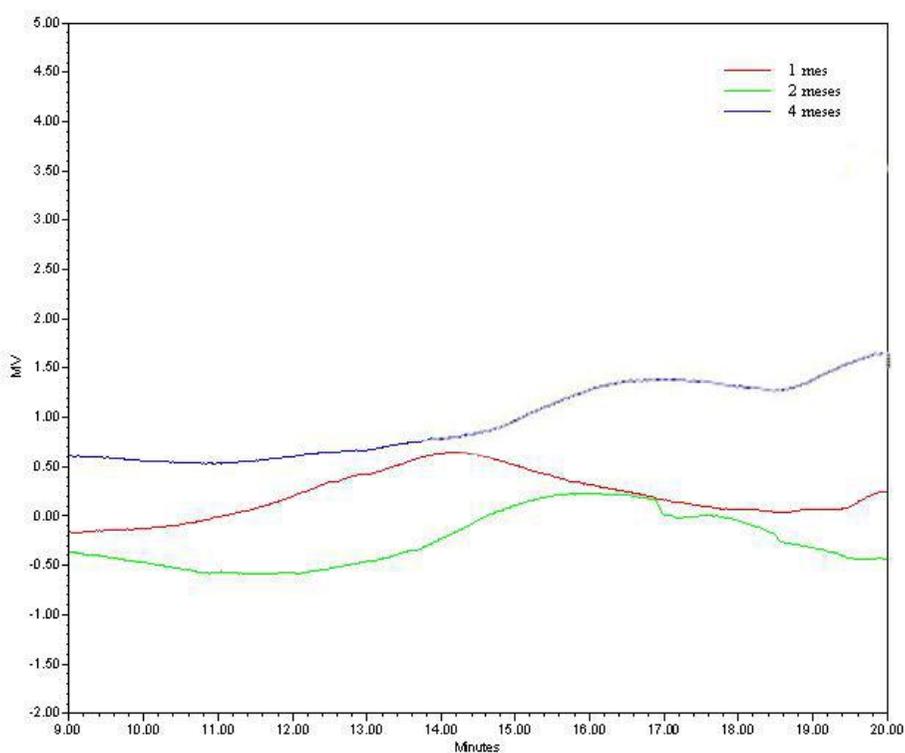


Figura 14. Cromatograma de GPC de las muestras recuperadas de PA-6Xi tras la degradación hidrolítica a pH 2.0 a 70 °C.

Tabla 16. Cambios observados en el peso molecular de PA-6Xi durante la degradación a pH 10.0 a 70 °C.

Tiempo (meses)	M_w^a	M_n^a	M_w/M_n^a
0	60622	28306	2.1
1	50135	21937	2.3
2	46393	23367	2.0
4	32637	17756	1.8

^a Determinados mediante GPC en CHCl_3 como fase móvil usando patrones de poliestireno.

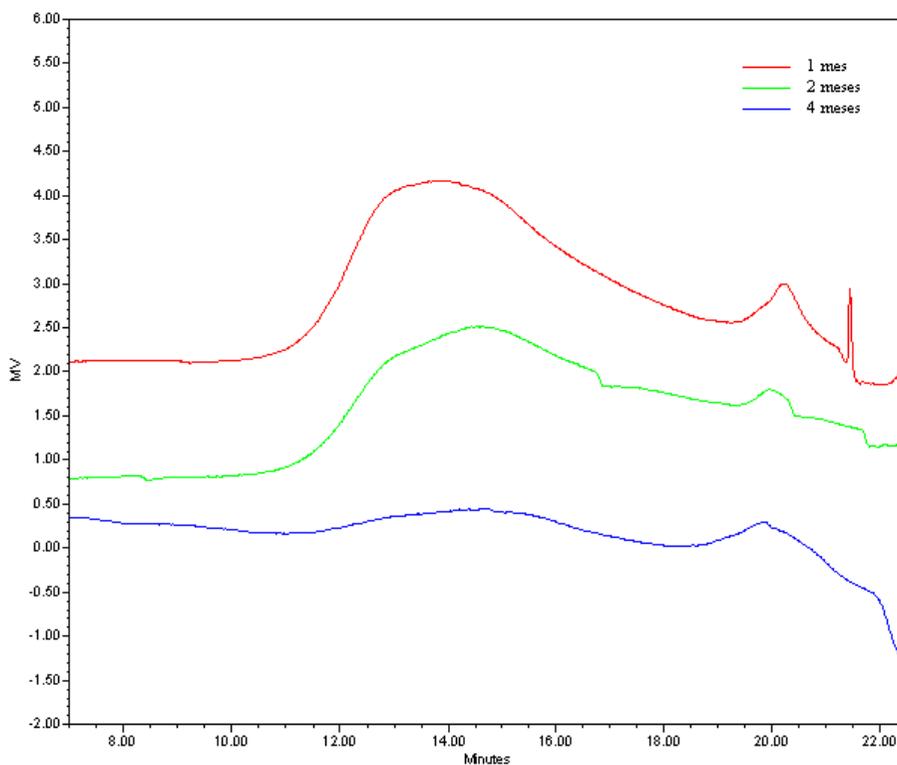


Figura 15. Cromatograma de GPC de las muestras recuperadas de PA-6Xi tras la degradación hidrolítica a pH 10.0 a 70 °C.

Los resultados obtenidos de la degradación de la poliamida **PA-8Xi** tanto a pH 2.0 como a pH 10.0, a 70 °C (temperatura 13 °C superior a la T_g), se muestran en la Figura 16. Se observó que la poliamida se degradaba más rápidamente a pH 2.0, alcanzando el 75% en 4 meses, mientras que a pH 10.0 apenas se observaron cambios significativos en el M_w .

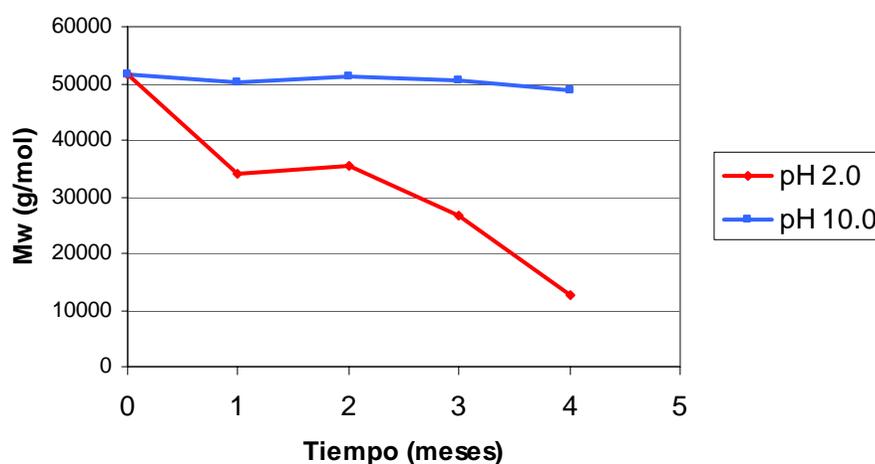


Figura 16. Disminución del M_w durante la degradación de la poliamida **PA-8Xi** a pH 2.0 y 10.0 y a 70 °C.

La poliamida **PA-10Xi**, a pH 2.0 y a 70 °C (11 °C por encima de su T_g) perdió un 50% de su peso molecular al cabo de un mes llegando al 96% en 3 meses, mientras que a pH 10.0 no se observaron cambios significativos del M_w (Tabla 17, Figuras 17 y 18). La **PA-12Xi** también se incubó a pH 2.0 y a pH 10.0 a 70 °C. A pH 2.0 se observó una ligera

Tabla 17. Cambios observados en el peso molecular de PA-10Xi durante la degradación a pH 2.0 a 70 °C.

Tiempo (meses)	M_w^a	M_n^a	M_w/M_n^a
0	122042	47804	2.5
1	58414	30129	2.0
3	4645	2098	2.2
4	3931	2136	1.6
5	1229	1145	1.1

^a Determinados mediante GPC en CHCl_3 como fase móvil usando patrones de poliestireno.

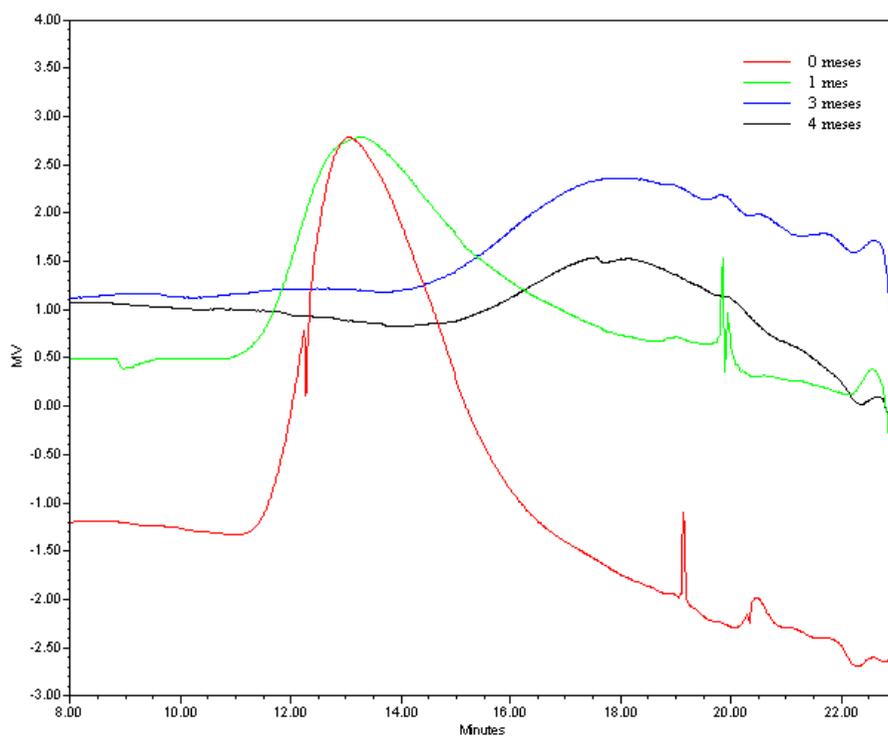


Figura 17. Cromatograma de GPC de las muestras recuperadas de PA-10Xi tras la degradación hidrolítica a pH 2.0 a 70 °C.

pérdida de peso molecular (23%) al cabo de 4 meses de degradación (Figuras 19). Los análisis de las muestras recuperadas, después de los periodos de incubación previstos bajo estas condiciones, fue complicado debido a la baja solubilidad de éstas en cloroformo.

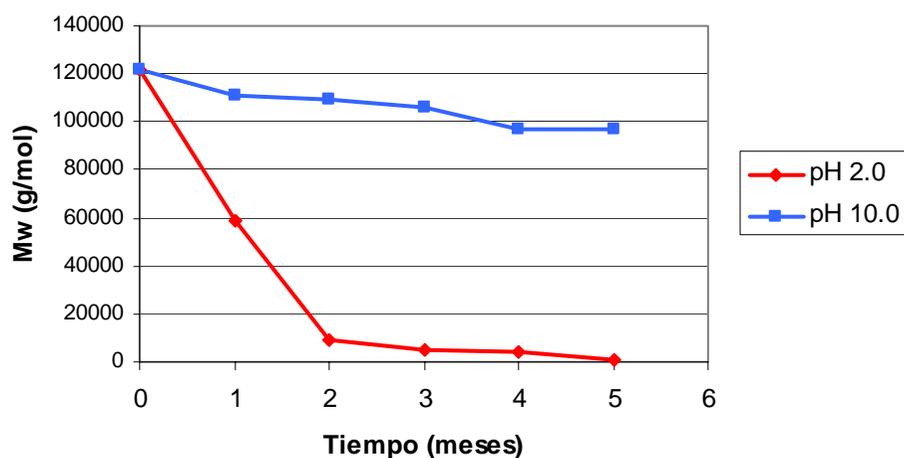


Figura 18. Disminución del M_w durante la degradación hidrolítica de la poliamida PA-10Xi a 70 °C.

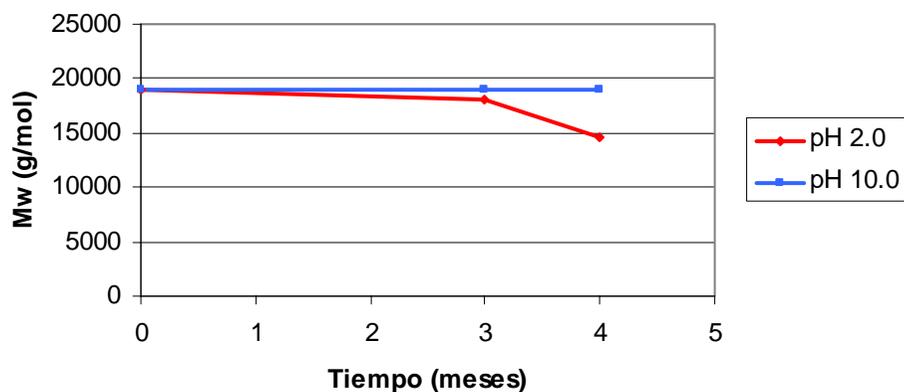


Figura 19. Degradación hidrolítica de la poliamida PA-12Xi a 70 °C.

Degradación de **PA-Xin**.

También se ha estudiado la degradabilidad de las poliamidas basadas en la diamina del azúcar, las **PA-Xin**. La poliamida **PA-Xi8** se degradó rápidamente a pH 7.4 y a pH 4.0, tanto a 37 °C (5 °C por debajo de su T_g) como a 70 °C. Sin embargo la poliamida **PA-Xi10** sólo mostró signos de degradación a pH 4.0 a 80 °C observándose un 94% de pérdida de M_w al cabo de 2 meses. Esta poliamida también se degradó rápidamente a pH 2.0 y a pH 10.0, a 70 °C, llegando a superar el 50% de pérdida de M_w en un mes y alcanzando un 80-85% al cabo de 4 meses (Figura 20).

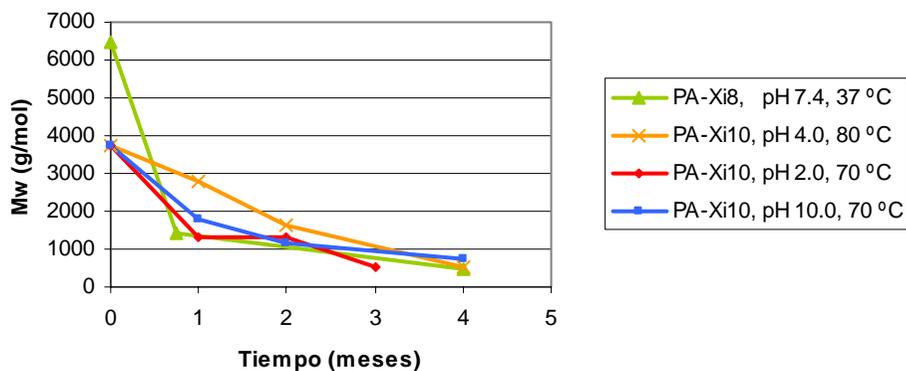


Figura 20. Disminución del M_w durante la degradación de las poliamidas **PA-Xi8** y **PA-Xi10**.

En general, para todas las poliamidas estudiadas, no se observaron cambios significativos en el peso de las muestras recuperadas tras los distintos periodos de degradación.

IV.2. Degradación hidrolítica de poliésteres.

Los estudios de degradación de los poliésteres también se llevaron a cabo sobre películas obtenidas por evaporación de sus disoluciones en diclorometano.

El copoliéster conteniendo metilhidroquinona (**134**) se degradó a pH 7.4, a 37 °C, presentando una tasa de degradación del 50% al cabo de siete semanas, y del 75% a las 17 semanas (Figura 21). Sin embargo, al mismo pH a 60 °C (6 °C por encima de su T_g), se observó un notable incremento de la velocidad de degradación alcanzándose una disminución de peso del 50% en una semana, que llegó a ser de un 70% al cabo de dos semanas (Figura 22). En la Figura 23 se puede observar la diferencia en la velocidad de degradación de este copoliéster a pH 7.4 según la temperatura.

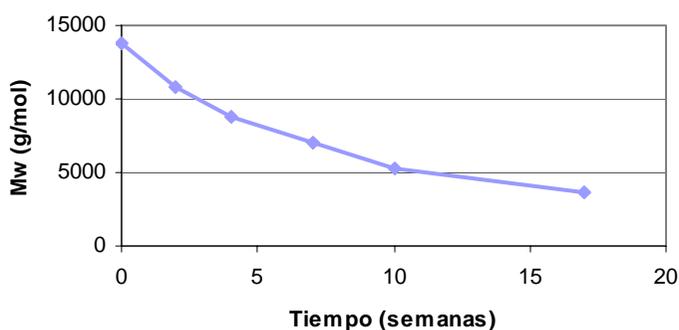


Figura 21. Disminución del M_w durante la degradación hidrolítica del copoliéster **134** a pH 7.4, a 37 °C.

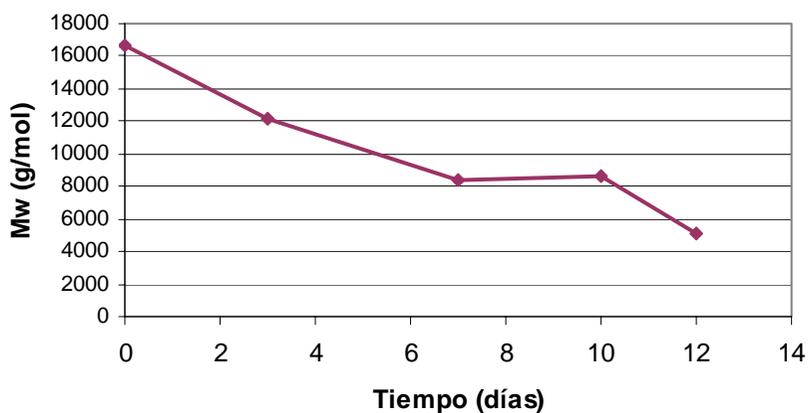


Figura 22. Disminución del M_w durante la degradación hidrolítica del copoliéster **134** a pH 7.4 y a 60 °C.

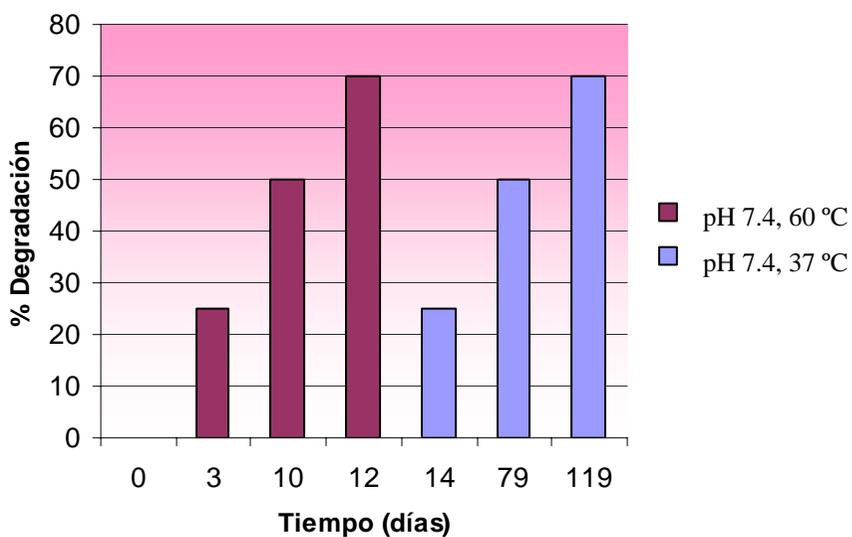


Figura 23. Resultados comparativos de la degradación del copoliéster **134** a diferentes temperaturas.

En el caso del copoliéster **135** se observó una degradación prácticamente completa a pH 7.4 y a 37 °C (5 °C por debajo de su T_g) en tres semanas. A 60 °C, la degradación fue similar sin que se apreciara un incremento significativo de la velocidad a la que tenía lugar el proceso (Figura 24).

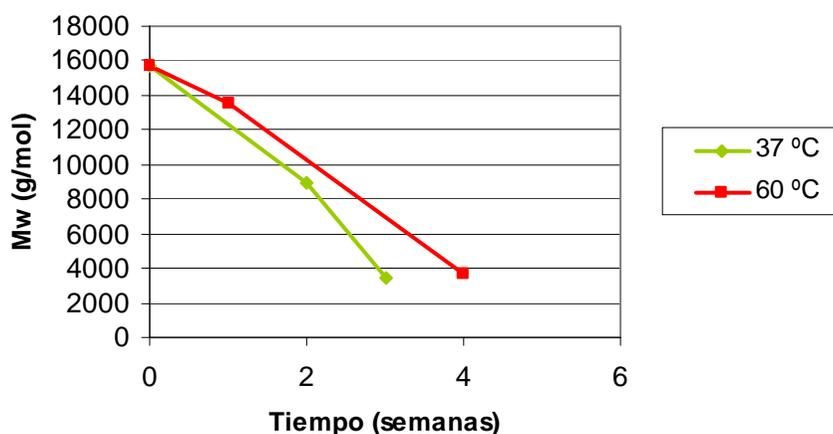


Figura 24. Disminución del M_w durante la degradación del copoliéster **135** a pH 7.4, a 37 y a 60 °C.

Para el poliéster **136** a pH 7.4, se observó una progresiva degradación a 37 °C siendo la tasa de degradación ligeramente superior a 60 °C. En ambos casos, el M_w se había reducido en más de un 50% a las 3 semanas. A 60 °C el M_w disminuyó un 72% al cabo de 6 semanas (Tabla 18, Figuras 25 y 26).

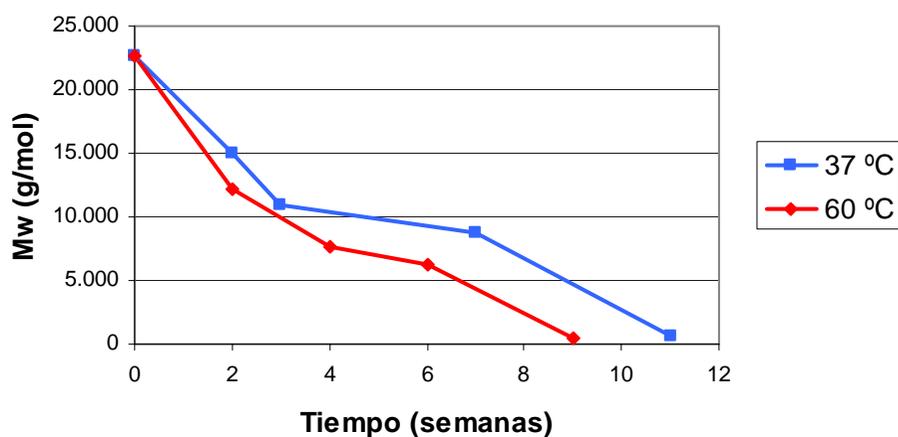


Figura 25. Disminución del M_w durante la degradación del poliéster **136** a pH 7.4, a 37 y 60 °C.

Tabla 18. Cambios observados en el peso molecular del poliéster **136** y en el peso de las muestras recuperadas, durante la degradación a pH 7.4 a 37 °C.

Tiempo (semanas)	W_o^a (%)	M_w^a	M_w/M_n^a
0	0	22715	1.5
2	46.7	15025	1.6
3	76.3	9977	1.5
7	80.1	8757	1.5

^a Pérdida de peso de las muestras recuperadas. ^b Determinados mediante GPC en $CHCl_3$ como fase móvil usando patrones de poliestireno.

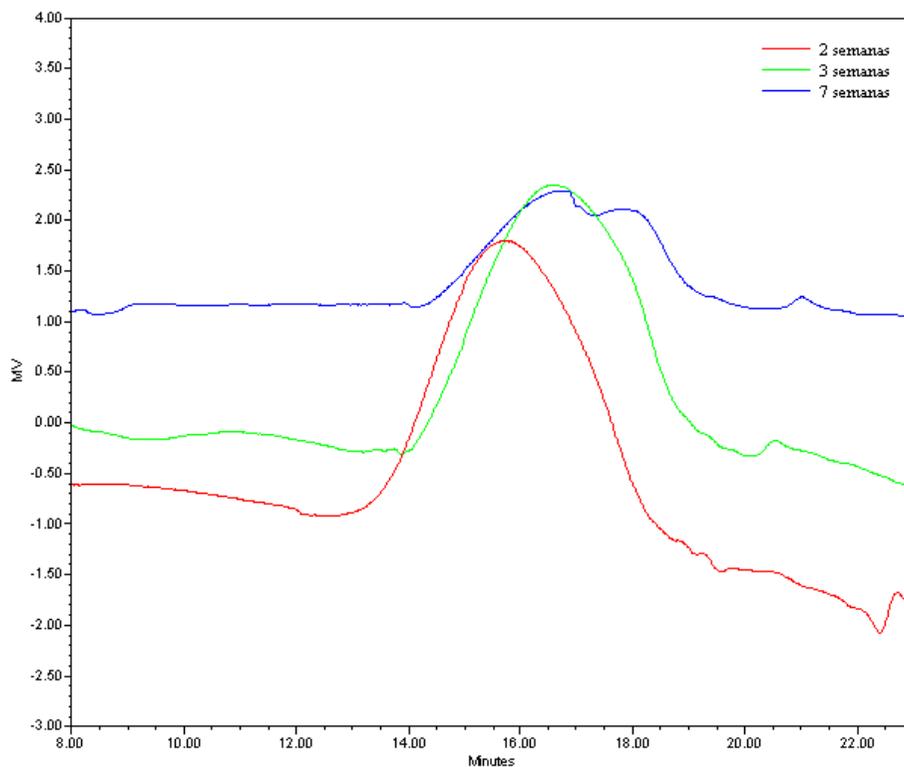


Figura 26. Cromatograma de GPC de las muestras recuperadas del poliéster **136** tras la degradación hidrolítica a pH 7.4 a 37 °C.

En el caso del poliéster basado en ácido xilárico y BPA (**138**), no se apreciaron señales de degradación a pH 7.4 y 4.0, a 37 °C, ni a pH 7.4 a 60 °C. Sin embargo se observó una pérdida de peso progresiva a pH 4.0 y a 60 °C (10 °C por debajo de la T_g). En las dos primeras semanas el M_w se redujo en un 40 % aproximadamente, alcanzándose el 50% a las seis semanas. A las 17 semanas el M_w se había reducido en un 80% (Figura 27).

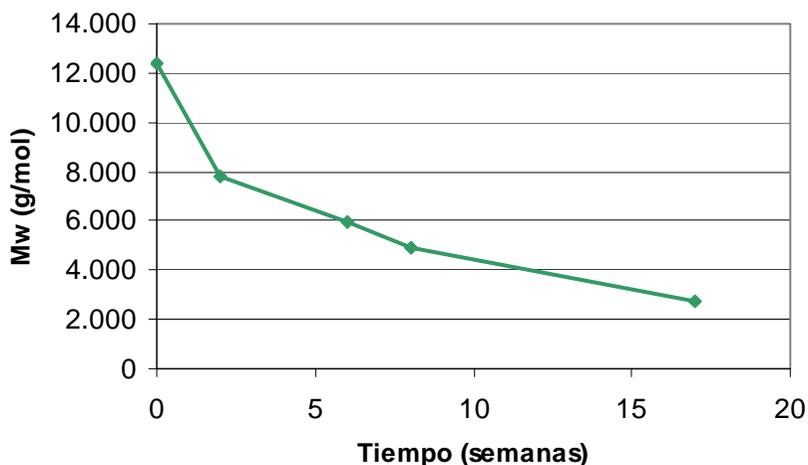


Figura 27. Disminución del M_w durante la degradación del poliéster **138** a pH 4.0 y a 60 °C.

IV.3. Degradación enzimática de los policarbonatos.

Los poli(hidroxiálquilén-carbonatos) solubles en agua, sufren una degradación hidrolítica muy rápida incluso a pH neutro.⁹¹ Además se ha observado para algunos poli(éter-carbonatos) que la ruptura hidrolítica del polímero está limitada por un bajo contenido en agua de la matriz polimérica. De esta forma, cuando se llevaron a cabo una serie de modificaciones para lograr un incremento del contenido en agua, se detectó un aumento de la velocidad de degradación.¹¹⁵ En nuestro caso, a pesar de la elevada higroscopicidad mostrada por los policarbonatos de xilitol, los ensayos de degradación hidrolítica llevados a cabo bajo diferentes condiciones, por ejemplo pH 7.4 (disolución tampón fosfato)

a 37 °C, o pH 4.0 (disolución tampón fosfato) a 50 °C, no dieron resultados positivos en ningún caso.

Los policarbonatos alifáticos y aromáticos pueden ser obtenidos por síntesis enzimática en un disolvente orgánico o en ausencia de disolvente; de igual manera los policarbonatos alifáticos pueden degradarse en un disolvente orgánico.⁸⁶ Hemos realizado ensayos de degradación enzimática de los policarbonatos preparados en esta tesis. Los mejores resultados se obtuvieron con una lipasa de *Candida antarctica*. Las películas transparentes obtenidas a temperatura ambiente por evaporación de las disoluciones del policarbonato correspondiente en diclorometano, se trataron con la lipasa B inmovilizada de *Candida antarctica* (lipasa termoestable adsorbida en una resina macroporosa), en acetonitrilo a 70 °C, siguiendo el procedimiento descrito por Matsumura *et al.*¹¹⁶

La degradación enzimática, en base a la disminución de M_w fue seguida por GPC. El homo-**PXiC** resultó ser el más lábil bajo las citadas condiciones de degradación, ya que se degradó por completo en 7 días. En cambio, estudios paralelos realizados en nuestro grupo sobre el policarbonato análogo basado por completo en L-arabinitol^{16c} pusieron de manifiesto su elevada resistencia a la degradación bajo estas condiciones.

La Figura 28 muestra el descenso de M_w que experimentaron los copolicarbonatos **P(0.9 Xi-co-BPAC)** y **P(1.8 Xi-co-BPAC)** durante 5 semanas de degradación. Ambos sufrieron una pérdida de peso del orden de 65000 g/mol en una semana. Transcurridas 5 semanas, los M_w eran de 26000 g/mol y 48300 g/mol, respectivamente. Estudios paralelos de degradación enzimática de copolicarbonatos análogos basados en L-arabinitol y BPA,^{16c} demostraron que la velocidad de degradación de estos últimos fue mucho menor, y que incluso el homo-**PArC** no se degradó bajo las condiciones descritas.

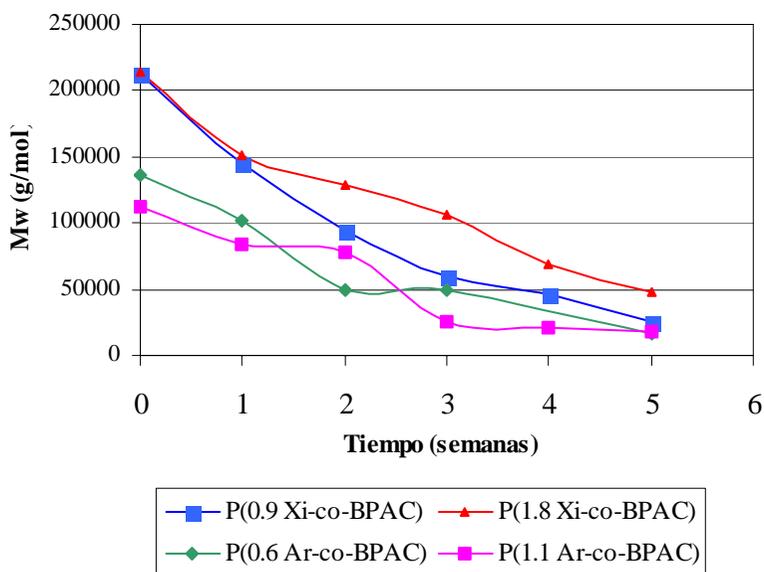


Figura 28. Degradación enzimática de distintos copolicarbonatos con lipasa B de *Candida antarctica*, en acetonitrilo a 70 °C.

La Figura 29 muestra el porcentaje de pérdida de M_w (g/mol) de los policarbonatos al cabo de 3 semanas bajo las condiciones de degradación. Observamos que los policarbonatos basados en xilitol (barras 2, 4 y 6) se degradaron a mayor velocidad que los análogos basados en L-arabinitol (barras 1, 3 y 5), lo que implica que existe una relación entre la especificidad de la enzima y la configuración de la unidad de azúcar. En las figuras se han incluido los datos referentes a los policarbonatos de L-arabinitol a efectos comparativos.

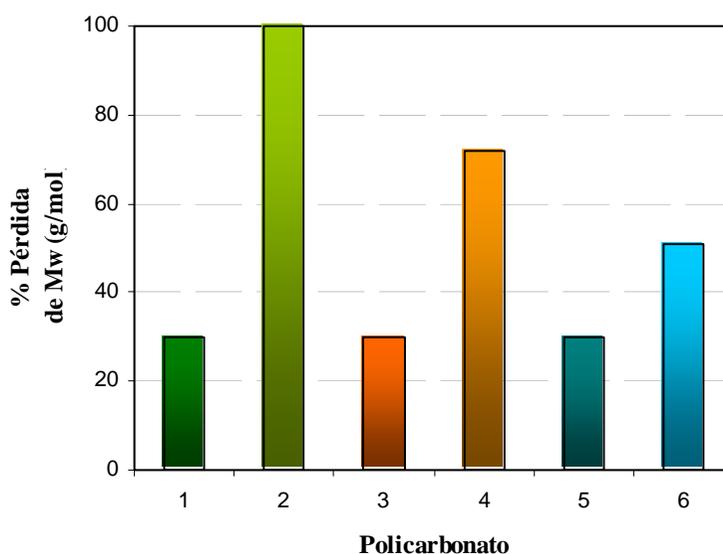


Figura 29. Pérdida de M_w (%) de los policarbonatos después de 3 semanas bajo las condiciones de degradación. 1) PArC (a 80 °C); 2) PXiC; 3) P(0.6 Ar-co-BPAC); 4) P(0.9 Xi-co-BPAC); 5) P(1.1 Ar-co-BPAC); 6) P(1.8 Xi-co-BPAC).

Tabla 19. Cambios observados en el peso molecular de P(1.8 Xi-co-BPAC) durante la degradación enzimática.

Tiempo (semanas)	M_w^a	M_n^a	M_w/M_n^a
0	213835	171523	1.2
1	151953	111613	1.3
2	128301	93517	1.4
3	105609	71811	1.5
4	68479	34609	1.9
5	48305	15876	3.0

^a Determinados mediante GPC en CHCl_3 como fase móvil usando patrones de poliestireno.

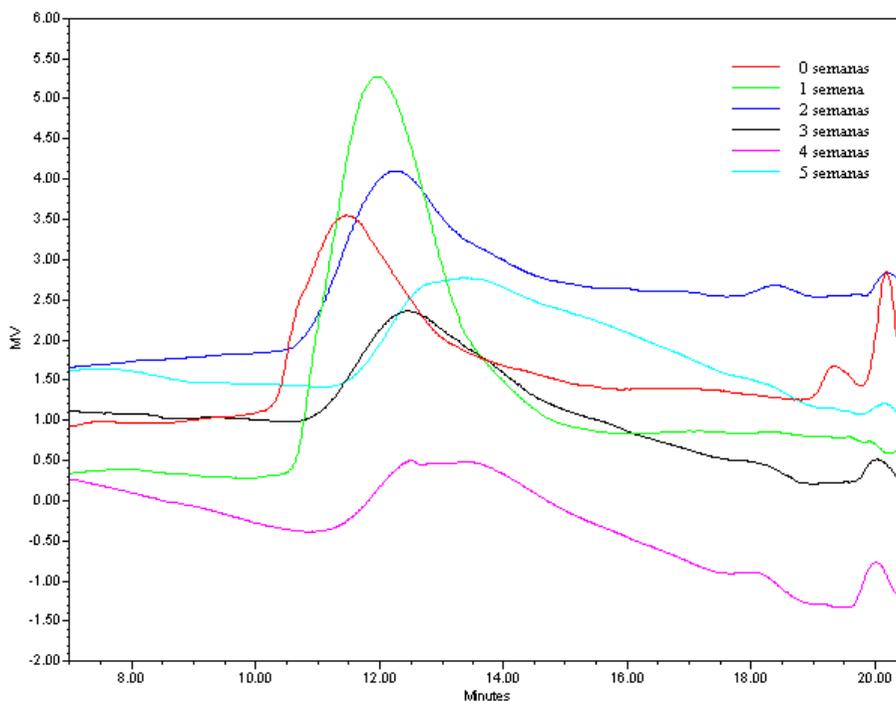


Figura 30. Cromatograma de GPC de las muestras recuperadas de P(1.8 Xi-co-BPAC) tras la degradación enzimática.

V. PARTE EXPERIMENTAL

V. PARTE EXPERIMENTAL

V.1. Métodos generales.

Los reactivos comerciales utilizados de las firmas Aldrich, Fluka, Merck, Panreac y Sigma, se utilizaron sin purificación previa, salvo en los casos indicados.

Los disolventes anhidros se prepararon mediante los procedimientos indicados en la bibliografía.¹¹⁷ En los procesos de secado y almacenamiento se emplearon hidróxido de potasio y tamices moleculares 3Å o 4Å. Las evaporaciones de disolventes se efectuaron a temperaturas inferiores a 60 °C, a presión reducida (en el rango 0.1-25 mm Hg).

Las reacciones en atmósfera inerte se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón. El desarrollo de las reacciones se siguió mediante cromatografía en capa fina, como método analítico cualitativo, empleando cromatofolios de gel de sílice tipo 60F₂₅H de un espesor de capa de 0.2 mm (Merck). El análisis de las placas se efectuó por exposición bajo una lámpara de UV de 254/365 nm y mediante revelado con ácido sulfúrico, ácido fosfomolibdico, verde de bromocresol, vainillina o ninhidrina.

La purificación y separación de los productos de reacción se realizó, en su mayor parte, mediante cromatografía en columna bajo presión (cromatografía “flash”), utilizando como fase estacionaria Silica Gel 60 (230-400 mesh, E. Merck). El eluyente empleado se indica en cada caso, así como las proporciones de los disolventes en volumen-volumen. En los casos en los que el aislamiento y purificación se realizó mediante cristalización, se indica el disolvente empleado.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Gallekamp en tubos capilares abiertos y están sin corregir. Las muestras se secaron sobre cloruro cálcico o pentóxido de fósforo, a vacío (0.1-25 mm Hg), a temperatura no superior a 60 °C.

Las rotaciones ópticas se midieron en un polarímetro Perkin-Elmer 241 MC, empleando luz amarilla de sodio (λ 589 nm) a 20 ± 5 °C.

Los análisis elementales cuantitativos se realizaron en los Laboratorios de Microanálisis de la Universidad Complutense de Madrid o en los Laboratorios de Microanálisis del CSIC, Isla de la Cartuja de Sevilla.

Los espectros de infrarrojos (FTIR) se registraron en un espectrofotómetro Jasco FTIR/410. Los espectros de muestras sólidas

se registraron en pastillas de bromuro potásico, y en el caso de productos aceitosos se preparó una película sobre la pastilla de bromuro potásico.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protones (^1H RMN) se registraron en espectrómetros Bruker 200 AC-P y AV 500 MHz, a temperatura ambiente, en disolución de deuterocloroformo o dimetilsulfóxido- d_6 . Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm), referidos al tetrametilsilano (SiMe_4) como referencia interna ($\delta= 0.00$). La multiplicidad de señales se indica mediante las abreviaturas: s (singulete), sa (singulete ancho), d (doblete), dd (doble doblete), dt (doble triplete), m (multiplete). Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13 (^{13}C RMN) se registraron a 50 o 125 MHz en los mismos disolventes. Los desplazamientos químicos (δ) también se expresan en partes por millón (ppm), referidos al tetrametilsilano (SiMe_4) como referencia interna. La interpretación de los espectros de ^{13}C RMN se facilitó empleando técnicas de DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) empleando el pulso de 135° . En el caso de los copolicarbonatos los espectros de RMN se realizaron con el espectrómetro AV 500 MHz. Los parámetros instrumentales para los espectros de ^1H de los copolicarbonatos (500 MHz) fueron los

siguientes: temperatura de 303 K, pulso de 45°, 32 K, 10 s de tiempo de relajación y 16 barridos; para los espectros de ^{13}C (125 MHz) fueron: temperatura de 303 K, pulso de 30°, 64 K, 2 s de tiempo de relajación, y 12288 barridos.

Los espectros de masas obtenidos mediante ionización química (CI) o impacto electrónico (EI) se registraron en un espectrómetro de masas Micromass, modelo AUTOSPECQ equipado con una combinación EI-CI usando metano como gas ionizante. Las condiciones empleadas fueron: temperatura de 250 °C, energía electrónica de 150 eV para CI, corriente de ionización de 500 μA . Los espectros de masas de alta resolución (EI 70 eV) se obtuvieron con una resolución de 10.000.

Los análisis de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) se llevaron a cabo con dos columnas Styragel[®] HR (7.8 x 300 mm) instaladas en serie, usando cloroformo como fase móvil con un flujo de 1 mL/min. Los pesos moleculares se determinaron frente a estándares de poliestireno.

Las medidas de viscosidad intrínseca se realizaron en ácido dicloroacético (DCA) utilizando un semimicroviscosímetro Cannon-Ubbelohde 100/L30 o 150/L12 termostatizado a 25 ± 0.1 °C en un baño

de agua. Los tiempos de caída se midieron con una precisión de hasta la centésima de segundo y se consideró buena la medida cuando se obtuvieron 3 tiempos consecutivos con dispersidades inferiores al 0.5%. Los resultados se expresaron como viscosidades inherentes. Las rectas de extrapolación de Huggins y Kraemer para obtener la viscosidad intrínseca se obtuvieron en todos los casos con un coeficiente de correlación superior a 0.99.

Las medidas de higroscopicidad se realizaron siguiendo el método descrito por Mori.¹¹⁸ Las muestras de polímero pulverizadas (~20 mg) se secaron a vacío durante varios días y posteriormente se colocaron en un desecador parcialmente lleno de agua de manera que el líquido no tocara los recipientes que contenían las muestras. Las muestras se pesaron periódicamente hasta obtener pesadas erráticas (se entiende que en este momento, se ha llegado al equilibrio). El aumento de peso se asumió como humedad absorbida.

Los ensayos de solubilidad se realizaron modificando ligeramente la metodología descrita por Braun.¹¹⁹ Se deposita 1 mg de polímero en un tubo de ensayo y se le añade sin remover, alrededor de 0.5 mL de disolvente. Se deja reposar unos 15 minutos y luego se agita manualmente observando si hay algún tipo de cambio en el índice de refracción del líquido; si es así es que hay disolución. Si no se detecta

nada, se concluye que no hay disolución a temperatura ambiente. Si se observa algún cambio en el aspecto del polímero se considera que ha habido algún tipo de ataque del disolvente sobre el polímero. Aquellos tubos en los que no se ha detectado disolución, se calientan a ebullición o hasta 100 °C y se realizan las mismas observaciones.

El comportamiento térmico de los polímeros fue estudiado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) usando un calorímetro Perkin-Elmer DSC Pyris 1 calibrado con indio. Los datos de DSC se obtuvieron a partir de 4-6 mg de muestra, calentando y enfriando a una velocidad de 10 °C min⁻¹, en una corriente de nitrógeno de 20 mL min⁻¹. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se determinaron a una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹. Los análisis termogravimétricos (TGAs) se realizaron en atmósfera de nitrógeno con una balanza termogravimétrica Perkin-Elmer TGA-6 calentando a 10 °C min⁻¹.

Los espectros de difracción de Rayos X se obtuvieron a partir de polvos con una cámara Statton Pinhole modificada (W. H. Aarhus Company), con registro fotográfico sobre film plano y monocromador de grafito, que selecciona la radiación Cu K α (radiación de longitud de onda de 1.5418 Å) y calibrada con sulfuro de molibdeno ($d_{002} = 6.147$ Å).

V.1.a. Estudios de degradabilidad.

Los polímeros preparados en esta tesis se purificaron repetidas veces mediante disolución en diclorometano y precipitación en dietil éter. En ocasiones se lavaron posteriormente con metanol o acetona. Finalmente los polímeros se secaron durante varios días a presión reducida y a temperatura ambiente. Como medio de degradación se han utilizado varias disoluciones tampón. La disolución tampón fosfato (pH 7.4) y la disolución tampón citrato (pH 4.0) son productos comerciales de la casa Panreac y se emplearon sin purificación previa. En el caso de las degradaciones enzimáticas se empleó lipasa B de *Candida antarctica* (Novozyme[®] 435) de la casa Aldrich.

Preparación de las películas.

Se prepararon disoluciones de los distintos polímeros en cloroformo (3.5% p/v), que fueron filtradas a través de filtros Millipore de tamaño de poro de 0.45 μm . Las películas se obtuvieron por evaporación lenta de las disoluciones filtradas, a temperatura ambiente y presión atmosférica, durante varios días. Posteriormente se secaron a vacío durante varios días más.

Las películas obtenidas fueron transparentes, ligeramente amarillentas en algunos casos y con cierta rigidez. Cada película se cortó en discos de aproximadamente 12 mm de diámetro teniendo un peso entre 15 y 25 mg.

Estudios de degradación hidrolítica.

Para los experimentos de hidrólisis cada disco se introdujo en un vial y se añadió una de las siguientes disoluciones tampón: 0.1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 7.4); 0.1 M $\text{H}_3\text{PO}_4/0.1$ M NaCl (pH 4.0); 0.1 M $\text{H}_3\text{PO}_4/0.1$ M NaCl (pH 2.0); 0.1 M glicina/0.1 M NaCl (pH 10.0). En el caso de algunos polímeros solubles en agua también se estudió su posible degradación en agua mQ. En todos los casos se añadió una pequeña cantidad de azida de sodio (0.03 % p/v).

Las hidrólisis se llevaron a cabo principalmente, a tres temperaturas seleccionadas, por lo que los viales se introdujeron en estufas mantenidas a 37, 60, o 70 °C. Después de un tiempo de inmersión predeterminado, los discos se sacaron de la disolución cuidadosamente, se lavaron con agua mQ, y finalmente se secaron a alto vacío a temperatura ambiente durante varios días.

Algunas poliamidas derivadas de xilitol fueron solubles en las disoluciones tampón, por lo que la disolución resultante se evaporó a

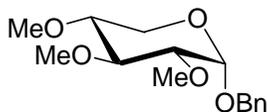
sequedad. El residuo se secó a alto vacío y posteriormente se extrajo con diclorometano, la disolución se evaporó a sequedad y el residuo resultante se analizó mediante GPC.

Estudios de degradación enzimática.

Una película fina del policarbonato (aprox. 20 mg) en acetonitrilo (2 mL) se agitó con la lipasa B de *Candida antarctica* (160 mg) a aprox. 200 rpm, en atmósfera inerte, en un baño termostatzado a 70 °C. Al cabo de distintos períodos de tiempo, la mezcla se diluyó con diclorometano y la enzima insoluble se filtró a través de tierra de diatomeas. El filtrado se evaporó a sequedad y el residuo obtenido se analizó mediante GPC.

V.2. Síntesis de Monómeros.

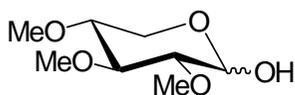
Bencil 2,3,4-tri-O-metil- α -D-xilopiranosido (111).



A una disolución de bencil α -D-xilopiranosido (**110**)¹⁰¹ (10.66 g, 44.0 mmol) en dimetilsulfóxido seco (70 mL) se le añadió hidróxido potásico recién pulverizado (14.66 g, 260.0 mmol) y yoduro de metilo

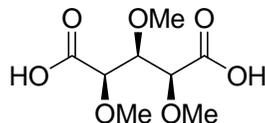
(9.7 mL, 153.0 mmol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. A la suspensión blanca resultante se le adicionó agua (30 mL) y la mezcla se agitó durante 30 min. con lo que se separó un sólido blanco. El sólido se filtró, se lavó abundantemente con agua, se dejó secar al aire (12.4 g, cuantitativo) y se caracterizó como el compuesto del título: pf 72-74 °C (de etanol); $[\alpha]_D + 124.5^\circ$ (c 0.53, cloroformo); IR (KBr): $\nu_{\text{máx}}$ 3030 cm^{-1} (Ph); RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 7.30-7.20 (m, 5 H, OCH_2Ph), 4.86 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.6 Hz, H-1), 4.70 (d, 1 H, J 12.2 Hz, OCH_2Ph), 4.48 (d, 1 H, OCH_2Ph), 3.65 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 5.6 Hz, $J_{5,5'}$ 11.0 Hz, H-5), 3.50-3.35 (m, 2 H, H-3, H-5'), 3.25-3.15 (m, 1 H, H-4), 3.10 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.4 Hz, H-2), 3.57, 3.42, 3.35 (3s, 9 H, 3 OMe). ^{13}C (50 MHz), δ 136.9, 128.2, 127.9, 127.6, (OCH_2Ph), 94.5 (C-1), 82.2, 81.3, 79.6 (C-2, C-3, C-4), 68.5 (OCH_2Ph), 59.4 (C-5), 60.7, 58.7, 58.3 (3 OMe); MS (CI): m/z 175 $[\text{M} - \text{OBn}]^+$. Anál. calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$: C, 63.81; H, 7.85. Encontrado: C, 63.75; H, 7.84.

2,3,4-Tri-O-metil-D-xilopiranos (112).



A una disolución del bencil glicósido **111** (6.0 g, 20.0 mmol) en metanol (90 mL) se le añadió Pd-C al 10% (1.8 g) y la suspensión se trató con hidrógeno (45 psi) a temperatura ambiente durante 24 horas. Después se filtró el catalizador, se lavó con metanol y el filtrado se concentró a sequedad para dar **112** en forma de un aceite (4.0 g, 98%) que cristalizó al dejarlo estar en frío en presencia de una mezcla de dietil éter y hexano. Sus características físicas fueron idénticas a las descritas en la literatura.^{102, 104}

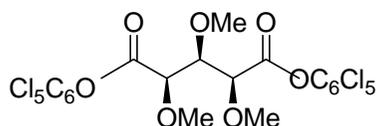
Ácido 2,3,4-tri-O-metil-xilárico (113).



A una disolución del derivado trimetilado **112** (10.2 g, 53.0 mmol) en agua (8 mL) se le añadió ácido nítrico (60%, 20 mL) y la mezcla se calentó a 70-80 °C con agitación durante 24 horas. La mezcla de reacción se diluyó con agua (300 mL), se concentró a sequedad y el residuo se coevaporó repetidas veces con agua y finalmente, con tolueno. El residuo aceitoso obtenido se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice (acetato de etilo) obteniéndose el ácido **113** como un sólido blanco (9.3 g, 79%); pf 93-

95 °C; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1730 cm^{-1} (CO); RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 9.00 (sa, 2 H, COOH), 4.05-3.93 (m, 3 H, H-2, H-3, H-4), 3.49, 3.44, (2s, 9 H, 3 OMe). ^{13}C (50 MHz), δ 174.5 (C-1, C-5), 81.6 (C-3), 78.5 (C-2, C-4), 60.2, 59.4 (3 OMe). HRMS (CI) Anál. calc. para $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_7$: 223.0817. Encontrado: 223.0818.

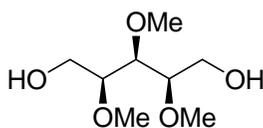
2,3,4-Tri-O-metil-xilarato de pentaclorofenoxilo (114).



A una disolución fría (0-5 °C) del ácido **113** (1.0 g, 4.59 mmol) en diclorometano seco (12 mL) se le añadió pentaclorofenol (2.5 g, 9.2 mmol), *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (2.0 g, 9.2 mmol) y *N,N*-dimetilaminopiridina (15 mg) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se diluyó con diclorometano (50 mL) y la diciclohexilurea formada se filtró a través de celita. La disolución se lavó sucesivamente con una disolución acuosa de ácido acético al 5%, con agua se secó (sulfato magnésico anhidro) y finalmente se concentró a sequedad. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice (dietil éter-hexano

1:5), obteniéndose el compuesto del título como un sólido blanco (2,0 g, 61%); pf 156-159 °C (de tetracloruro de carbono); IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1793, 1775 cm^{-1} (CO); RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 4.50 (d, 2 H, J 5 Hz, H-2, H-4), 4.30 (t, 1 H, J 5 Hz, H-3), 3.70, 3.40 (2s, 9 H, 3 OMe). ^{13}C (50 MHz), δ 166.4 (C-1, C-5), 132.2, 132.0, 128.8, 127.3 (C_6Cl_5), 81.0 (C-3), 80.4 (C-2, C-4), 61.6, 59.8 (3 OMe); MS (CI): m/z 747 $[\text{M}+28]^+$. Anál. calc. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{Cl}_{10}$: C, 33.42; H, 1.68. Encontrado: C, 33.61; H, 1.91.

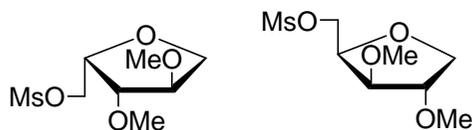
2,3,4-Tri-O-metil-xilitol (115).



Una disolución del derivado trimetilado **112** (3.2 g, 16.6 mmol) en una mezcla 1:1 de metanol-agua (32 mL) se agitó con borohidruro sódico (0.3 g, 8.0 mmol) durante 4 horas. La disolución se trató con resina Dowex 50 x 8 (H^+), se filtró y el filtrado se concentró a sequedad, coevaporándose varias veces con metanol. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice (dietil éter y diclorometano-metanol 10:1) y el xilitol **115** se

obtuvo como un sirupo (2.94 g, 90%); IR: $\nu_{\text{máx}}$ 3400 cm^{-1} (OH); RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 3.44, (s, 3 H, OMe), 3.37 (s, 6 H, 2 OMe), 3.77-3.30 (m, resto de protones). ^{13}C (50 MHz): δ 80.6 (C-2, C-3, C-4), 62.5 (C-1, C-5), 60.0 (OMe), 57.9 (2 OMe). HRMS (CI) Anál. calc. para $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_5$: 195.1232. Encontrado: 195.1233. Anál. calc. para $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_5 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$: C, 48.13; H, 9.39. Encontrado: C, 48.17; H, 9.25.

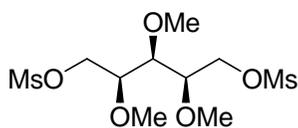
Reacción de 2,3,4-Tri-O-metil-xilitol con cloruro de mesilo en piridina seca: Aislamiento de 1,4-anhidro-5-O-mesil-2,3-di-O-metil-xilitol (116 y 117).



Una disolución fría (0-5 °C) del diol **115** (2.65 g, 13.65 mmol) en piridina seca (10 mL) se agitó con cloruro de mesilo (3.17 mL, 40.95 mmol) a la misma temperatura durante 5 horas. La mezcla de reacción se diluyó con agua (10 mL) y se extrajo con diclorometano (4 x 30 mL). Los extractos orgánicos reunidos se secaron con sulfato magnésico anhidro y se concentraron a sequedad y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice (diel

éter-hexano 9:1) para dar la mezcla racémica de **116** y **117** (1.1 g, 62.8%); $[\alpha]_D^{20}$ (c 0.5, diclorometano). RMN (500 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 4.37 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 4.3 Hz, $J_{5,5'}$ 10.9 Hz, H-5), 4.28 (dd, 1 H, $J_{4,5'}$ 7.4 Hz, H-5'), 4.19 (m, 1 H, H-4), 4.02 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 4.6 Hz, $J_{1,1'}$ 10 Hz, H-1), 3.84 (dt, 1 H, J 1.5 Hz, J 1.7 Hz, H-2), 3.75 (m, 2 H, H-1', H-3), 3.35, 3.32 (2s, 3 H cada uno, 2 OMe), 2.99 (s, 3 H, OMs). ^{13}C (125 MHz), δ 83.8 (C-3), 83.1 (C-2), 77.9 (C-4), 71.1 (C-1), 68.4 (C-5), 57.7, 56.9 (2 OMe), 37.4 (OMs); MS (CI): m/z 241 $[\text{M}+1]^+$. Anál. calc. para $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}$: C, 39.65; H, 6.75; S, 13.00. Encontrado: C, 39.99; H, 6.71, S, 13.34.

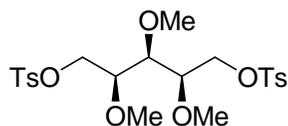
1,5-Di-O-mesil-2,3,4-tri-O-metil-xilitol (118).



A una disolución fría (0-5 °C) del diol **115** (1.06 g, 5.46 mmol) en diclorometano seco (10 mL) se le añadió trietilamina (1.7 mL, 12.56 mmol) y cloruro de mesilo (0.96 mL, 12.56 mmol) y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 1.5 horas. La mezcla se diluyó con un gran volumen de diclorometano (200 mL), se lavó sucesivamente con disolución saturada de bicarbonato sódico y disolución saturada de

cloruro de sodio. Los extractos orgánicos reunidos se secaron (sulfato magnésico anhidro), se concentraron a sequedad y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice (dietil éter). El compuesto del título se obtuvo como un aceite incoloro que cristalizó al dejarlo estar en frío (1.49 g, 77.8%); RMN (200 MHz, CDCl₃): ¹H, δ 4.35 (dd, 2 H, *J* 4.2 Hz, *J* 10.9 Hz, H-1, H-5), 4.20 (dd, 2 H, *J* 6.1 Hz, *J* 10.9 Hz, H-1', H-5'), 3.65 (m, 2 H, H-2, H-4), 3.40 (m, 1 H, H-3), 3.41 (s, 3 H, OMe), 3.39 (s, 6 H, 2 OMe), 2.97 (s, 6 H, 2 OMs). ¹³C (50 MHz), δ 78.2 (C-3), 77.6 (C-2, C-4), 68.6 (C-1, C-5), 59.7, 58.7 (3 OMe), 37.0 (2 OMs). HRMS (CI) Anál. calc. para C₁₀H₂₂O₉S₂: 351.0783. Encontrado: 351.0776.

2,3,4-Tri-O-metil-1,5-di-O-tosil-xilitol (119).

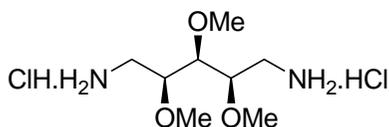


A una disolución fría (0-5 °C) del diol **115** (100 mg, 0.51 mmol) en piridina seca (1 mL) se le añadió cloruro de tosilo (244 mg, 1.28 mmol) y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 2 horas. Posteriormente la mezcla de reacción se diluyó con diclorometano y la

orgánicos reunidos se concentraron a sequedad. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice (dietil éter-hexano 1:1) aislándose el compuesto **120** puro como un líquido ligeramente amarillento (0.6 g, 58%); IR: $\nu_{\text{máx}}$ 2100 cm^{-1} (N_3); RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 3.48 (OMe), 3.43 (2 OMe), 3.50-3.33 (resto de protones). ^{13}C (50 MHz), δ 79.6 (C-3), 79.5 (C-2, C-4), 60.3, 58.5 (3 OMe), 50.7 (C-1, C-5). HRMS (CI) Anál. calc. para $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_6$: 245.1362. Encontrado: 245.1371.

También se obtuvo una pequeña cantidad de la mezcla racémica de los monoazido derivados **121** y **122** (28 mg, 3.5%); IR: $\nu_{\text{máx}}$ 2100 cm^{-1} (N_3); RMN (50 MHz, CDCl_3): ^{13}C , δ 83.6 (C-3), 83.1 (C-2), 78.9 (C-4), 70.9 (C-1), 57.4, 56.9 (2 OMe), 49.5 (C-5). HRMS (CI) Anál. calc. para $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$: 188.1035. Encontrado: 188.1027.

Dihidrocloruro de 1,5-diamino-1,5-didesoxi-2,3,4-tri-O-metil-xilitol (123).

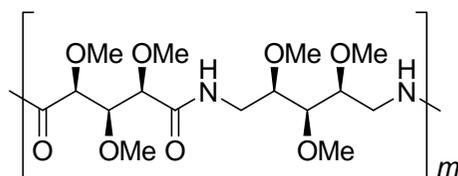


A una disolución de la diazida **120** (0.6 g, 2.47 mmol) en tetrahidrofurano seco (15 mL) se le añadió hidruro de aluminio y litio

1M (14.8 mL) bajo atmósfera de argón, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se le añadió una disolución saturada de sulfato sódico (4.5 mL) y la suspensión se filtró a través de celita. El sólido se lavó con tetrahidrofurano seco (150 mL), el filtrado se concentró a sequedad y el residuo obtenido se secó a vacío. Posteriormente, este residuo (0.5 g) se disolvió en acetato de etilo seco (30 mL) y se le añadió gota a gota una disolución de ácido clorhídrico al 10% en acetato de etilo (25 mL) lo que dio lugar a la precipitación del dihidrocloruro **123** como un sólido blanco muy higroscópico con tendencia a colorearse. El sólido se filtró en ausencia de humedad, se lavó con acetato de etilo y se secó (0.6 g, 92%); pf 103-106 °C; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 2936 cm^{-1} (NH_3^+); RMN (200 MHz, DMSO- d_6): ^1H , δ 8.2 (sa, 4 H, 2 NH_2), 3.65 (m, 3 H, H-2, H-3, H-4), 3.40 (s, 3 H, OMe), 3.37 (s, 6 H, 2 OMe), 3.00-2.80 (m, 4 H, H-1, H-1', H-5, H-5'). ^{13}C (50 MHz): δ 79.1 (C-3), 76.2 (C-2, C-4), 59.0, 58.4, 57.6 (3 OMe), 39.1 (C-1, C-5). Anál. calc. para $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$: C, 35.50; H, 8.41; N, 10.34. Encontrado: C, 35.60; H, 8.49; N, 10.05.

V.3. Preparación de Poliamidas.

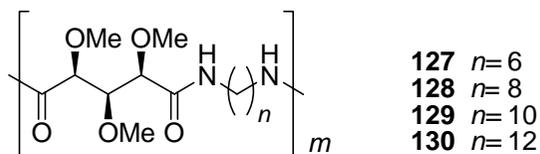
Poli(1,5-didesoxi-2,3,4-tri-O-metil-xilitol-2',3',4'-tri-O-metil-xilaramida) (PXiXi, 126).



A una mezcla sólida de **123** (132 mg, 0.5 mmol) y de **114** (359 mg, 0.5 mmol) se le añadió, bajo atmósfera de argón, cloroformo seco (1.5 mL) y *N*-etil-*N,N*-diisopropilamina (0.34 mL, 2.0 mmol), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 días. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se diluyó con cloroformo (3 mL) y se añadió gota a gota sobre dietil éter (200 mL) con agitación, precipitando un sólido que se filtró, se lavó con dietil éter y se secó a vacío. La poliamida del título se obtuvo como un sólido ligeramente coloreado y altamente higroscópico (150 mg, 80%); T_g 77 °C (DSC), T_d 265/372 °C (TGA), ΔW 53/30 % (TGA); $[\eta]$ 0.2 dL/g; M_w 22200, M_w/M_n 1.3; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1669 (amida I), 1529 (amida II) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 7.24-7.00 (m, 2H, 2 NH), 3.95-3.00 [m, 28H, H-2, H-3, H-4 (diácido), H-1, H-1', H-2, H-3, H-4, H-5, H-5' (diamina), 6 OMe]. ^{13}C (50 MHz), δ 170.4 (CO), 83.0, 82.8, 82.6, 82.4, 82.3, 78.2

(CH, cadena principal), 61.7, 60.1, 59.6, 59.5, 58.4 (OMe), 38.9, 38.7 (CH₂, cadena principal). Anál. calc. para C₁₆H₃₀O₈N₂ · 1.3 H₂O: C, 47.82; H, 8.17; N, 6.97. Encontrado: C, 47.89; H, 8.91; N, 7.54.

Preparación de Poliamidas PA-*mX*. Procedimiento General de Policondensación.



Método a) A una disolución del éster activo del ácido xilárico **114**, (1.0 mmol) en cloroformo seco (1.5 mL) enfriada a 0 °C, se le adicionó gota a gota con agitación y bajo atmósfera inerte, la correspondiente *N,N'*-trimetilsililalcanodiamina recién preparada (1.0 mmol). Se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente y se mantuvo la agitación durante 3 días. Al cabo de este tiempo, se diluyó con cloroformo (1.5 mL) y se calentó a 60 °C durante 2 horas. Posteriormente la mezcla de reacción se añadió gota a gota con agitación sobre dietil éter (300 mL). El sólido precipitado se filtró y se lavó sucesivamente con dietil éter, acetona, etanol y dietil éter. Finalmente el sólido obtenido se secó a vacío a 40 °C.

Método b) A una suspensión del éster activado del ácido xilárico **114** (1.0 mmol) y la correspondiente diamina (1.0 mmol) en *N*-metil-2-pirrolidinona (8 mL) se añadió *N*-etil-*N,N*-diisopropilamina (1.2 mL) y la mezcla se agitó a 45 °C, en atmósfera de argón, durante 1-2 semanas. Transcurrido este tiempo la mezcla de reacción se diluyó con cloroformo y la poliamida se precipitó en dietil éter. El sólido se filtró, se lavó sucesivamente con dietil éter, acetona, etanol y dietil éter, y finalmente se secó a vacío a 40 °C.

Método c) A una disolución de la correspondiente alcanodiamina (2.0 mmol) en dimetilformamida (3.8 mL), se adicionó con agitación constante trietilamina (0.52 mL). Seguidamente a esta disolución se le añadió lentamente el éster activado del ácido xilárico **114** (2.0 mmol) y se calentó a 60 °C, manteniendo el calor y la agitación durante cinco días. Transcurrido este tiempo la disolución se oscureció y se volcó sobre 250 mL de dietil éter, precipitando un sólido en masa que se filtró y se lavó con metanol y con dietil éter. El sólido finalmente se secó a vacío.

Poli(hexametilén-2,3,4-tri-O-metil-xilaramida) (PA-6Xi, 127).

Método a) Rto. 82%; T_m 98 °C ($\Delta H= 9$ J/g), T_g 70 °C (DSC), T_d 386/463 °C (TGA), ΔW 50/23 % (TGA); $[\eta]$ 0.25 dL/g. M_w 19300,

M_w/M_n 1.7; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1659 (amida I), 1531 (amida II) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 6.90-6.60 (m, 2H, 2 NH), 3.90-3.10 (m, 12H, H-2, H-3, H-4, 3 OMe), 1.75-1.15 (m, 12H, 6 CH_2). ^{13}C (50 MHz), δ 170.1 (CO), 83.1, 82.5 (C-2, C-3, C-4), 61.9, 59.7 (OMe), 38.9, 29.5, 26.5 (CH_2). Anál. calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot 0.45 \text{H}_2\text{O}$: C, 54.16; H, 8.73; N, 9.02. Encontrado: C, 53.95; H, 8.27; N, 9.01.

Poli(octametilén-2,3,4-tri-O-metil-xilaramida) (PA-8Xi, 128).

Método a) Rto. 81%; T_m 108 °C ($\Delta H= 17 \text{ J/g}$), T_g 57 °C (DSC), T_d 391/467 °C (TGA); $[\eta]$ 0.87 dL/g. M_w 52300, M_w/M_n 1.4; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1654 (amida I), 1538 (amida II) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 6.80-6.65 (m, 2H, 2 NH), 4.00-3.15 (m, 12H, H-2, H-3, H-4, 3 OMe), 1.60-0.70 (m, 16H, 8 CH_2). ^{13}C (50 MHz), δ 170.1 (CO), 83.0, 82.5 (C-2, C-3, C-4), 61.8, 59.6 (OMe), 39.0, 29.5, 29.1, 26.8 (CH_2). Anál. calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 55.15; H, 9.26; N, 8.04. Encontrado: C, 55.41; H, 9.17; N, 8.04.

Poli(decametilén-2,3,4-tri-O-metil-xilaramida) (PA-10Xi, 129).

Método c) Rto. 92%, T_m 98 °C ($\Delta H= 20 \text{ J/g}$), T_g 59 °C (DSC), T_d 402/474 °C (TGA); $[\eta]$ 1.03 dL/g; M_w 122042, M_w/M_n 2.5; IR: $\nu_{\text{máx}}$

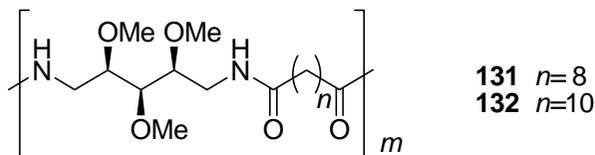
1652 (amida I), 1540 (amida II) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 6.80-6.60 (m, 2H, 2 NH), 3.95-3.15 (m, 12H, H-2, H-3, H-4, 3 OMe), 1.60-1.10 (m, 24H, 12 CH_2). ^{13}C (50 MHz), δ 169.9 (CO), 82.9, 82.4 (C-2, C-3, C-4), 61.7, 59.5 (OMe), 38.9, 29.4, 29.3, 29.1, 26.7 (CH_2).
Anál. calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$: C, 58.29; H, 9.61; N, 7.59.
Encontrado: C, 58.29; H, 9.03; N, 7.56.

Poli(dodecametilén-2,3,4-tri-O-metil-xilaramida) (PA-12Xi, 130).

Método a) Rto. 60%, T_m 98 °C ($\Delta H= 21 \text{ J/g}$), T_d 396/470 °C (TGA), ΔW 58/11 % (TGA); $[\eta]$ 0.51 dL/g; M_w 50500, M_w/M_n 1.5; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1654 (amida I), 1527 (amida II) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 6.80-6.60 (m, 2H, 2 NH), 3.95-3.15 (m, 12H, H-2, H-3, H-4, 3 OMe), 1.60-1.10 (m, 24H, 12 CH_2). ^{13}C (50 MHz), δ 170.1 (CO), 82.9, 82.5(C-2, C-3, C-4), 61.8, 59.6 (OMe), 39.0, 29.5, 29.2, 26.8 (CH_2).
Anál. calc. para $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot 0.7 \text{H}_2\text{O}$: C, 60.18; H, 9.95; N, 7.02.
Encontrado: C, 60.49; H, 9.42; N, 7.14.

Metodo b y c) Los rendimientos y los valores de M_w y M_w/M_n de las poliamidas anteriores obtenidas por estos métodos se encuentran recogidos en la Tabla 2.

Preparación de Poliamidas PA-Xiz. Procedimiento General de Policondensación.



A una mezcla sólida de **123** (1.0 mmol) y del correspondiente éster activado del diácido alifático (1.0 mmol), se le añadió bajo atmósfera de argón, *N*-metil-2-pirrolidinona (2.5 mL) y *N*-etil-*N,N*-diisopropilamina (0.7 mL, 4.0 mmol), y la mezcla se agitó a 45 °C durante 5 días. Al cabo de este tiempo, la mezcla de reacción se concentró a sequedad hasta obtener un residuo que se trató con acetona y dietil éter para dar un sólido. La poliamida obtenida se filtró, se lavó con acetona y dietil éter y se secó a vacío.

Poli(1,5-didesoxi-2,3,4-tri-O-metil-xilitol decanamida) (PA-Xi8, 131).

Rto. 45%; T_g 42 °C (DSC), T_d 425 °C (TGA), ΔW 7 % (TGA);
 $[\eta]$ 0.1 dL/g; M_w 9500, M_w/M_n 1.1; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1645 (amida I), 1557 (amida II) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 6.30-6.10 (m, 2H, 2 NH), 3.70-3.10 (m, 16H, H-1, H-1', H-2, H-3, H-4, H-5, H-5', 3 OMe),

1.70-1.20 (m, 24H, 12 CH₂). ¹³C (50 MHz), δ 173.4 (CO), 82.9, 78.2 (C-2, C-3, C-4), 60.4, 58.2 (OMe), 39.1, 36.6, 29.2, 25.6 (CH₂). Anál. calc. para C₁₈H₃₄O₅N₂ · H₂O: C, 57.42; H, 9.64; N, 7.44. Encontrado: C, 57.40; H, 9.45; N, 7.69.

Poli(1,5-didesoxi-2,3,4-tri-O-metil xilitol dodecanamida)
(PA-Xi10, 132).

Rto. 40%; T_g 26 °C (DSC), T_d 225/439 °C (TGA), ΔW 53/6 % (TGA); [η] 0.26 dL/g; M_w 8400, M_w/M_n 1.1; IR: ν_{máx} 1646 (amida I), 1558 (amida II) cm⁻¹; RMN (200 MHz, CDCl₃): ¹H, δ 6.20-6.00 (m, 2H, 2 NH), 3.70-3.10 (m, 16H, H-1, H-1', H-2, H-3, H-4, H-5, H-5', 3 OMe), 1.70-1.50 (m, 4H, 2 CH₂), 1.35-1.20 (m, 16H, 8 CH₂). ¹³C (50 MHz), δ 173.5 (CO), 82.9, 78.1 (C-2, C-3, C-4), 60.4, 58.2 (OMe), 39.1, 36.7, 29.4, 29.3, 25.7 (CH₂). Anál. calc. para C₂₀H₃₈O₅N₂ · 4.05 H₂O: C, 52.28; H, 10.11; N, 6.09. Encontrado: C, 52.02; H, 9.91; N, 6.19.

V.4. Preparación de Poliésteres. Métodos Generales.

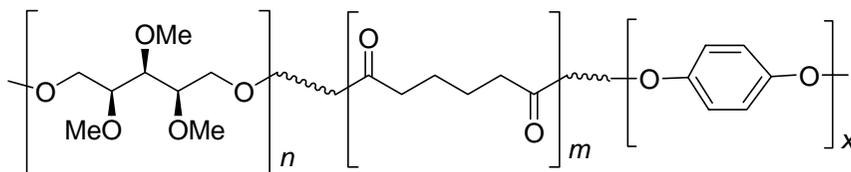
Método A: Reacción del 2,3,4,-tri-O-metil-xilitol y bisfenoles con cloruro adipóilo.

Una disolución del 2,3,4-tri-O-metil-xilitol **115** (194 mg, 1.0

mmol) en nitrobenceno destilado (1.5 mL) se burbujeó con argon durante 15 minutos, después se calentó a 100 °C y se le adicionó cloruro de adipoílo (0.15 mL, 1.0 mmol). A continuación la mezcla de reacción se calentó a 140 °C durante 4 horas y a 120 °C durante la noche, manteniéndose una corriente de argon para desplazar el cloruro de hidrógeno formado. Seguidamente se disminuyó la presión a 0.1 mm Hg para eliminar así los restos de nitrobenceno. El residuo obtenido se diluyó con diclorometano (5 mL) y se añadió gota o gota sobre dietil éter (200 mL) con agitación, separándose un aceite espeso coloreado. Se decantó el dietil éter y el residuo aceitoso se secó a vacío con lo que se obtuvo un residuo gomoso.

Las copolimerizaciones del xilitol **115** con bisfenoles se llevaron a cabo de manera análoga a la anteriormente descrita y en las proporciones de diol-bisfenol-cloruro de adipoílo 1:1:2.

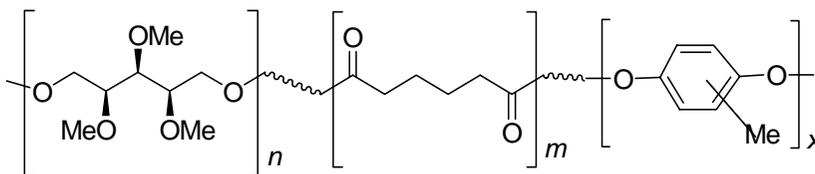
Poli(2,3,4-tri-O-metil-xilitol adipato-co-1,4-fenilén adipato)
(PE-XiHQAd, 133).



Rto. 60 %; T_g 51 °C (DSC), T_d 250 °C (TGA); $[\eta]$ 0.142 dL/g;

M_w 30798, M_w/M_n 1.6; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1749 (CO) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 7.00 (s, 4H aromáticos), 4.25 (m, 4H, H-1, H-1', H-5, H-5'), 3.50 (m, 3H, H-2, H-3, H-4), 3.49 (s, 3H, OMe), 3.43 (s, 6H, 2 OMe), 2.60 (m, 2H, CH_2CO), 2.45 (m, 2H, CH_2CO), 1.75 (m, 4H, 2 CH_2). ^{13}C (50 MHz), δ 173.0, 171.6 (CO), 147.9, 122.4 (aromáticos), 79.9, 78.3 (C-2, C-3, C-4), 63.5 (C-1, C-5), 60.5, 58.7 (OMe), 33.8, 33.7, 24.2 (CH_2). Anál. calc para $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_{11} \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$: C, 59.34; H, 6.88. Encontrado: C, 59.00; H, 6.69.

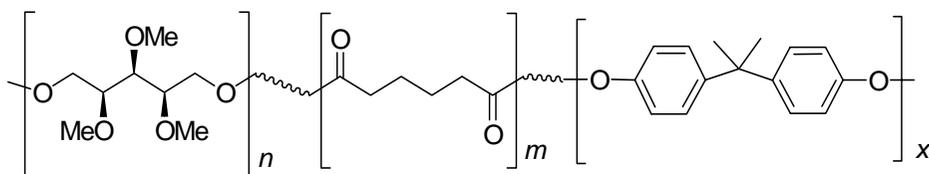
Poli(2,3,4-tri-O-metil-xilitol adipato-co-1,4-(metilfenilén) adipato (PE-XiMeHQAd, 134).



Rto. 84 %; T_g 54 °C (DSC), T_d 200 °C (TGA); $[\eta]$ 0.23 dL/g; M_w 16697, M_w/M_n 1.7; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1735 (CO) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 6.95 (m, 3H, aromáticos), 4.25 (ddd, 2H, $J_{1,2} = J_{4,5}$ 4.0 Hz, $J_{1,1'} = J_{5,5'}$ 11.8 Hz, H-1, H-5), 4.17 (ddd, 2 H, $J_{1',2} = J_{4,5'}$ 6.0 Hz, $J_{1,1'} = J_{5,5'}$ 11.8 Hz, $J_{1',3} = J_{3,5'}$ 3.1 Hz, H-1', H-5'), 3.60 (m, 2H, H-2, H-

4), 3.49 (s, OMe), 3.43 (s, 3H, 3OMe), 3.35 (m, 1H, H-3), 2.60 (m, 2H, CH₂CO), 2.35 (m, 2H, CH₂CO), 2.13, 2.12 (2s, 3H, Me-aromático), 1.75 (m, 4H, 2CH₂). ¹³C (50 MHz), δ 172.9, 171.6, 171.3 (CO), 147.9, 146.6, 131.4, 123.8, 122.6, 119.7 (aromáticos), 80.0, 78.4 (C-2, C-3, C-4), 63.5 (C-1, C-5), 60.4, 58.7 (OMe), 33.8, 33.7, 24.2 (CH₂), 16.3 (Me-aromático). Anál. calc. para C₂₇H₃₈O₁₁: C, 60.00; H, 7.04. Encontrado: C, 59.91; H, 6.83.

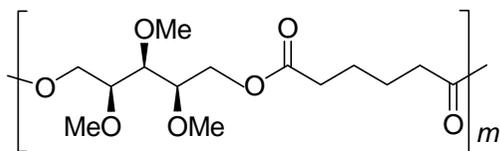
Poli(2,3,4-tri-O-metil-xilitol adipato-co-4,4'-isopropilidendifenol adipato) (PE-XiBPAAAd, 135).



Rto. 70 %; T_g 42 °C (DSC), T_d 270 °C (TGA); $[\eta]$ 0.246 dL/g; M_w 15751, M_w/M_n 1.5; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1736 (CO) cm⁻¹; RMN (200 MHz, CDCl₃): ¹H, δ 7.20 (m, 4H, aromáticos), 6.95 (m, 4H, aromáticos), 4.30 (ddd, 2H, $J_{1,2} = J_{4,5}$ 4.3 Hz, $J_{1,1'} = J_{5,5'}$ 11.8 Hz, $J_{1,3} = J_{3,5}$ 2.6 Hz, H-1, H-5), 4.20 (ddd, 2H, $J_{1',2} = J_{4,5'}$ 6.0 Hz, $J_{1,1'} = J_{5,5'}$ 11.8 Hz, $J_{1',3} = J_{3,5'}$ 2.4 Hz, H-1', H-5'), 3.60 (m, 2H, H-2, H-4), 3.49 (s, 3H, OMe), 3.43

(s, 6H, 2OMe), 3.35 (m, 1H, H-3), 2.60 (m, 2H, CH₂CO), 2.35 (m, 2H, CH₂CO), 1.75 (m, 4H, 2CH₂), 1.63 (s, 6H, CMe₂). ¹³C (50 MHz), δ 173.0, 171.8 (CO), 148.5, 147.8, 127.8, 120.8 (aromáticos), 80.0, 78.4 (C-2, C-3, C-4), 63.5 (C-1, C-5), 60.4, 58.7 (OMe), 42.4 (CMe₂), 33.9, 33.7, 24.2 (CH₂), 30.9 (CMe₂). Anál. calc. para C₃₅H₄₆O₁₁: C, 65.21; H, 7.14. Encontrado: C, 65.62; H, 7.03.

Poli (2,3,4-tri-O-metil-xilitol adipato) (PE-XiAd, 136).

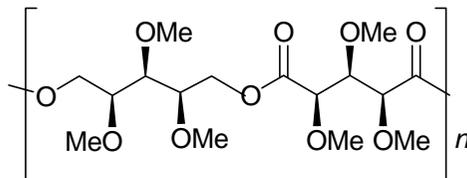


Rto. 56 %; T_g -20 °C (DSC), T_d 230 °C (TGA); $[\eta]$ 0.31 dL/g; M_w 22715, M_w/M_n 1.5; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1735 (CO) cm⁻¹; RMN (200 MHz, CDCl₃): ¹H, δ 4.30 (dd, 2H, $J_{1,2} = J_{4,5}$ 4.3 Hz, $J_{1,1'} = J_{5,5'}$ 11.8 Hz, H-1, H-5), 4.15 (dd, 2H, $J_{1',2} = J_{4,5'}$ 6.0 Hz, $J_{1,1'} = J_{5,5'}$ 11.8 Hz, H-1', H-5'), 3.45 (m, 3H, H-2, H-3, H-4), 3.47 (s, 3H, OMe), 3.42 (s, 6H, 2 OMe), 2.35 (m, 4H, 2CH₂CO), 1.65 (m, 4H, 2CH₂). ¹³C (50 MHz), δ 172.9 (CO), 80.0, 78.3 (C-2, C-3, C-4), 63.5 (C-1, C-2), 60.3, 58.7 (OMe), 33.7, 24.2 (CH₂). Anál. calc. para C₁₄H₂₄O₇ · H₂O: C, 55.25; H, 7.95. Encontrado: C, 54.75; H, 7.64.

Método B: Polimerización del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol (115), bisfenol A o butanodiol con el ácido adípico o con el ácido 2,3,4-tri-*O*-metil-xilárico (113) en presencia de agentes de condensación.

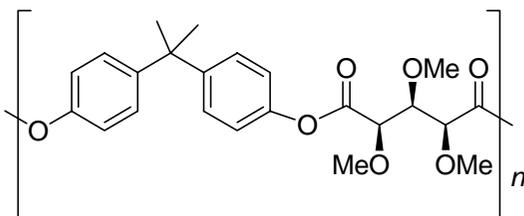
A una disolución agitada de ácido 2,3,4-tri-*O*-metil-xilárico **113** (1.5 mmol) y el correspondiente diol o bisfenol-A (1.5 mmol) en diclorometano (1-2 mL), en atmósfera de argon, se le adicionó *N,N*-dimetilaminopiridina-ácido *p*-toluensulfónico (374 mg, 1.12 mmol) y *N,N'*-diisopropililcarbodiimida (1.17 mL, 7.5 mmol) y se mantuvo la agitación durante 3 días. La mezcla de reacción se diluyó con diclorometano, se filtró la urea formada y el sólido se lavó con diclorometano. Los extractos orgánicos reunidos se concentraron a sequedad, obteniéndose un residuo que se trató con dietil éter. El disolvente se decantó y los residuos obtenidos se secaron a vacío. En general, fueron sólidos o gomas muy difíciles de purificar dada la poca diferencia de solubilidad entre el polímero y las sales presentes, en los disolventes orgánicos habituales. Los compuestos obtenidos se analizaron mediante GPC.

Poli(2,3,4-tri-O-metil-xilitol 2,3,4-tri-O-metil xilarato) (PE-XiXi, 137).



Rto. 70%; T_g 12 °C (DSC), T_d 220 °C (TGA); $[\eta]$ 0.128 dL/g; M_w 25600, M_w/M_n 1.5; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1741 (CO) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 4.45-3.55 (m, 10 H, resto de protones), 3.50-3.30 (m, 18H, 6 OMe). ^{13}C (50 MHz), δ 170.1 (CO), 82.1, 79.4 (CH de cadena), 59.9, 59.6, 59.1, 58.7 (OMe), 64.3 (CH_2 de cadena). Anál. calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$: C, 50.52; H, 7.42. Encontrado: C, 50.47 ; H, 7.42.

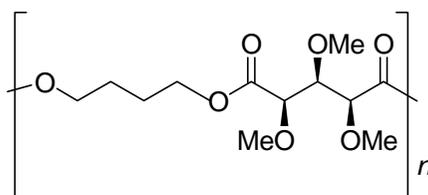
Poli(4,4'-isopropilidendifenol 2,3,4-tri-O-metil xilarato) (PE-BPAXi, 138).



Rto. 80%; T_g 70 °C (DSC), T_d 260 °C (TGA); $[\eta]$ 0.158 dL/g; M_w 23400, M_w/M_n 1.5; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1759 (CO) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 7.20 (m, 4H, aromáticos), 7.05 (m, 4H, aromáticos),

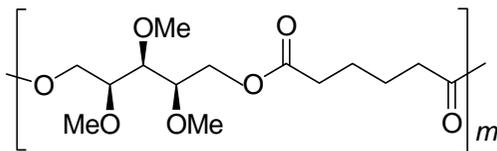
4.30 (d, 1H, H-3), 4.15 (m, 2H, H-2, H-4), 3.61 (s, 3H, OMe), 3.53 (s, 6H, OMe), 1.65 (s, 6H, CMe₂). ¹³C (50 MHz), δ 168.8 (CO), 148.2, 148.1, 127.9, 120.7 (aromáticos), 82.2, 79.6 (C-2, C-3, C-4), 60.6, 59.4 (OMe), 42.5 (CMe₂), 30.9 (CMe₂). Anál. calc. para C₂₃H₂₆O₇ · 0.5 H₂O: C, 65.24; H, 6.43. Encontrado: C, 65.57 ; H, 6.38.

Poli(butilen glicol 2,3,4-tri-O-metil xilarato) (PE-BuXi, 139).



Rto. 60%; T_g -10 °C (DSC), T_d 212 °C (TGA); $[\eta]$ 0.127 dL/g; M_w 9600, M_w/M_n 1.3; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1739 (CO) cm⁻¹; RMN (200 MHz, CDCl₃): ¹H, δ 4.25-4.15 (m, 3H, H-2, H-3, H-4), 4.00-3.75 (m, 4H, 2 OCH₂), 3.50-3.35 (m, 9H, 3 OMe), 1.80-1.70 (m, 4H, 2CH₂). ¹³C (50 MHz), δ 170.1 (CO), 81.9, 80.9 (CH), 60.1, 59.0 (OMe), 64.3, 25.1 (CH₂). Anál. calc. para C₁₂H₂₀O₇: C, 52.17; H, 7.30. Encontrado: C, 52.48 ; H, 6.96.

Método C: Síntesis enzimática del Poli(xilo-2,3,4-tri-O-metilpentilén adipato) (PE-XiAd, 136).



Método C1) Una mezcla del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol **115** (97 mg, 0.5 mmol), ácido adípico (73 mg, 0.5 mmol) y lipasa B de *Candida antarctica* (25 mg), se agitó aprox. a 220 rpm en atmósfera inerte, a 60° C durante 7 horas. Después se redujo la presión a 80 mm Hg y se mantuvo la agitación durante 2 días a la misma temperatura. Finalmente, se añadió diclorometano a la mezcla de reacción (30 mL), la enzima se filtró a través de celita, se lavó con diclorometano y el filtrado se concentró a sequedad obteniéndose el poliéster en forma de un sirupo incoloro que se secó a vacío. Los espectros de ¹H RMN de y ¹³C RMN, fueron similares a los del polímero obtenido por reacción del 2,3,4,-tri-*O*-metil-xilitol (**115**) con cloruro de adipoílo (Método A). Mediante GPC se obtuvo un peso molecular M_w de 7300 y una polidispersidad M_w/M_n de 1.2.

Método C2) A una disolución de 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol **115**

(291 mg, 1.5 mmol) y ácido adípico (249.2 mg, 1.5 mmol) en difeniléter (2.3 mL), se le añadió Lipozyme[®] IM (250 mg) y la mezcla se agitó a 37 °C, en atmósfera inerte, aprox. a 600 rpm, durante 24 horas. Después se redujo la presión a 1 mm Hg y se mantuvo la agitación durante 3 días. Finalmente la mezcla de reacción se diluyó con diclorometano, la enzima se filtró a través de celita y el filtrado se concentró a sequedad dando lugar a un sirupo incoloro y espeso que se caracterizó mediante RMN y GPC. Los espectros de ¹H y ¹³C RMN fueron similares a los del polímero obtenido siguiendo los métodos anteriormente descritos. Mediante GPC se obtuvo un peso molecular M_w de 13800 y una polidispersidad M_w/M_n de 1.2.

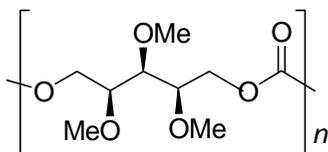
V.5. Preparación de Policarbonatos. Procedimiento General de polimerización y copolimerización.

En una disolución del 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol **115** (0.776 mg, 4.0 mmol) en piridina seca (6 mL) a 0 °C, se burbujeó argón durante 15 minutos, y a continuación, se adicionó gota a gota, con agitación, una disolución comercial de fosgeno en tolueno (20%) (4 mL, 8.0 mmol). Se formó una suspensión que se dejó alcanzar la temperatura ambiente, y la agitación se mantuvo durante la noche. Finalmente, la mezcla de reacción se burbujeó con argón, se diluyó con diclorometano (50 mL) y

se lavó con una disolución saturada de cloruro de sodio (25 mL x 2) y con agua (25 mL x 2). Los extractos orgánicos reunidos se secaron con sulfato de magnesio anhidro, se filtraron y se concentraron hasta un residuo que por tratamiento con dietil éter, dio generalmente sólidos amorfos que se filtraron y se secaron a vacío.

En el caso de copolimerizaciones las condiciones de reacción y posterior procesamiento fueron similares a las mencionadas anteriormente. El 2,3,4-tri-*O*-metil-xilitol fue copolimerizado con bisfenol A en la proporción 1:1 y 2:1 (mmol/mmol), y la correspondiente cantidad de fosgeno.

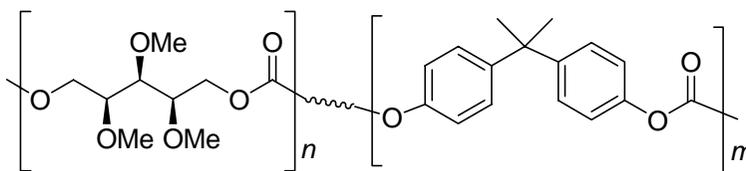
Poli(xilo-2,3,4-tri-*O*-metilpentilén carbonato (PXiC, 140) .



Rto. 83%; T_g 10 °C (DSC), T_d 295 °C (TGA); $[\eta]$ 0.56 dL/g; M_w 78700, M_w/M_n 1.5; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1748 (CO) cm^{-1} ; RMN (200 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 4.30 (m, 4 H, 2 CH_2), 3.64 ((m, 4 H, 2 CH), 3.48 (s, 3 H, OMe), 3.45 (m, 1 H, CH), 3.43 (s, 6 H, 2 OMe). ^{13}C (50 MHz), δ 154.9 (CO), 79.4, 77.8 (C-2, C-3, C-4), 67.2 (C-1, C-5), 60.1, 58.8 (OMe). Anál.

calc. para $C_9H_{16}O_6$: C, 49.09; H, 7.273. Encontrado: C, 49.17; H, 7.37.

Copolicarbonatos.



Poli(0.9 xilo-2,3,4-tri-O-metilpentilén carbonato-co-2,2-propanobis-(4-fenilén)-carbonato [P(0.9 Xi-co-BPAC)] (141).

Rto. 90 %; T_g 65 °C (DSC), T_d 285 °C (TGA); $[\eta]$ 1.30 dL/g; M_w 212200, M_w/M_n 1.2; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1763 (CO) cm^{-1} ; RMN (500 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 7.00-7.22 (m, aromáticos), 4.25-4.52 (m, CH_2), 3.40-3.55 (m, CH y OMe), 1.66 (s, CMe_2). ^{13}C (125 MHz), δ 155.0, 153.6, 152.1 (CO), 149.0, 148.9, 148.2, 148.0, 127.9, 127.8, 120.4, 120.3 (aromáticos), 79.6, 78.0, 77.9 (C-2, C-3, C-4), 67.7, 67.6, 67.3, 67.1 (C-1, C-5), 60.2, 60.1, 58.8, 58.7 (OMe), 42.5 ($\underline{\text{CMe}_2}$), 30.9 ($\underline{\text{CMe}_2}$).

Poli(1.8 xilo-2,3,4-tri-O-metilpentilén carbonato-co-2,2-propanobis-(4-fenilén)-carbonato [P(1.8 Xi-co-BPAC)] (142).

Rto. 81 %; T_g 80 °C (DSC), T_d 280 °C (TGA); $[\eta]$ 1.25 dL/g; M_w 214000, M_w/M_n 1.3; IR: $\nu_{\text{máx}}$ 1740 (CO) cm^{-1} ; RMN (500 MHz, CDCl_3): ^1H , δ 7.00-7.22 (m, aromáticos), 4.25-4.52 (m, CH_2), 3.40-3.55 (m, CH y OMe), 1.66 (s, CMe_2). ^{13}C (125 MHz), δ 155.0, 153.6, 152.1 (CO), 149.0, 148.9, 148.2, 148.1, 127.9, 127.8, 120.4, 120.3 (aromáticos), 79.6, 78.0, 77.9 (C-2, C-3, C-4), 67.8, 67.3, 67.1 (C-1, C-5), 60.2, 60.1, 58.8, 58.7 (OMe), 42.5 (CMe_2), 30.9 (CMe_2).

VI. CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

1. Es posible llevar a cabo la preparación de poliamidas arrégicas de tipo AABB a partir de monómeros derivados de D-xilosa, que es un monosacárido fácilmente asequible, mediante reacciones de policondensación en disolución. Así se han preparado poliamidas lineales basadas en 1,5-diamino-xilitol y en ácido xilárico por reacción con ácidos dicarboxílicos alifáticos y diaminas alifáticas.
2. Las propiedades físicas y la estructura cristalina de las poliamidas basadas en este carbohidrato dependen de su constitución y de la configuración del segmento azucarado. Todas las poliamidas fueron solubles en los disolventes orgánicos usuales, y la poliamida completamente basada en D-xilosa fue también soluble en agua. Todas fueron muy higroscópicas, especialmente las preparadas a partir de la diamina derivada del 1,5-diamino-xilitol.
3. Estudios de DSC y de difracción de rayos X demostraron que las poliamidas derivadas de D-xilosa fueron menos cristalinas que las análogas basadas en L-arabinosa. La poliamida basada completamente en D-xilosa se comportó como un material amorfo bajo las condiciones que se emplearon para estos estudios.

4. En general, la degradación de las poliamidas basadas en ácido D-xilárico fue más rápida en aquellas que contenían en sus cadenas segmentos polimetilénicos más cortos, disminuyendo la velocidad de degradación a medida que aumentaba la longitud del segmento. La poliamida completamente basada en D-xilosa y la derivada del ácido decanodioico se degradaron en agua a 70 °C y 37 °C, respectivamente.
5. También es posible preparar poliésteres y copoliésteres derivados de xilitol y del ácido xilárico mediante reacciones de policondensación en disolución. La policondensación de xilitol con ácido adípico también se pudo llevar a cabo mediante catálisis enzimática, tanto en presencia como en ausencia de disolvente.
6. Las propiedades físicas de los poliésteres y copoliésteres depende de su constitución. En general, fueron elastómeros o termonplásticos.
7. Estos poliésteres fueron insolubles en agua y solubles en los disolventes orgánicos habituales. También fueron higroscópicos, especialmente el que estaba basado completamente en D-xilosa.

8. La mayoría de los poliésteres sufrieron degradación hidrolítica en disoluciones tampón a pH 7.4 cuando la temperatura de incubación fue próxima a la T_g del polímero.
9. Se han preparado homo y copolicarbonatos basados en xilitol mediante reacciones de policondensación con fosgeno en disolución. Los copolicarbonatos se prepararon a partir de proporciones molares de xilitol/Bisfenol A 1:1 y 2:1 y la proporción calculada de azúcar incorporada al polímero fue de 0.9 y 1.8, respectivamente.
10. Estudios de DSC y de difracción de rayos X revelaron que todos los policarbonatos eran materiales amorfos. Todos fueron solubles en cloroformo y presentaron un carácter higroscópico.
11. Se observó una rápida degradación promovida por la lipasa B de *Candida antarctica* para el homopolicarbonato. Los copolicarbonatos también fueron degradados por esta enzima en diferente extensión. Se ha demostrado la estereoespecificidad de la enzima hacia el xilitol. Ninguno de estos policarbonatos se hidrolizó en agua en ausencia de enzima.

VII. BIBLIOGRAFÍA

VIII. BIBLIOGRAFÍA.

- 1 *Biopolymers. Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications*, Wiley-VCH, **2002**.
- 2 Sweeny, W.; Zimmerman, J. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 10, Wiley, New York, **1969**, 483-597.
- 3 Middleton, J. C.; Tipton, A. J. *Biomaterials* **2000**, 21, 2335-2346.
- 4 Bourke, S.; Kohn, J. *Adv. Drug Delivery Re.* **2003**, 55, 447-466.
- 5 Gonsalves, K. E.; Mungara, P. M. *Trends Polym. Sci.* **1996**, 4, 25-31.
- 6 Okada, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87-133.
- 7 Thiem, J.; Bachmann, F. *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 425-432.
- 8 Varela, O.; Orgueira, H. A. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **2000**, 55, 37-174.
- 9 Carothers, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2548-2559; *Collected Papers of W. H. Carothers, High Polymers Series*, Vol. I, Interscience, New York, **1940**.
- 10 Carothers, W. H.; U.S. Patent **1937**, 2,071,250 y U.S. Patent **1937**, 2,071,252-3; *Chem. Abstr.* **1937**, 31, 2714(9) y 2715(7).

- 11 (a) Bou, J. J.; Rodríguez-Galán, A.; Muñoz-Guerra, S. *Polymeric Materials Encyclopedia*; Salomone, J. C. Ed.; CRC: Boca Raton, FL, **1996**; Vol. 1 (A-B), 561-569. (b) Bou, J. J.; Rodríguez-Galán, A.; Muñoz-Guerra, S. *Macromolecules* **1993**, 26, 5664-5670. (c) Bou, J. J.; Iribarren, I.; Muñoz-Guerra, S. *Macromolecules* **1994**, 27, 5263-5270. (d) Regaño, C.; Martínez de Ilarduya, A.; Iribarren, I.; Rodríguez-Galán, A.; Galbis JA.; Muñoz-Guerra, S. *Macromolecules* **1996**, 29, 8404-8412. (e) Bou, J.; Iribarren, I.; Mtz. de Ilarduya, A.; Muñoz-Guerra, S. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1999**, 37, 983-993.
- 12 Vert, M. *Angew. Makromol. Chem.* **1989**, 166;167, 155-168.
- 13 (a) Mancera, M.; Roffé, I.; Rivas, M.; Silva, C.; Galbis, J. A. *Carbohydr. Res.* **2002**, 337, 607-611. (b) Mancera, M.; Roffe, I.; Al-Kass, S. S. J.; Rivas, M.; Galbis, J. A. *Macromolecules* **2003**, 36, 1089-1097. (c) Mancera, M.; Roffé, I.; Rivas, M.; Galbis, J. A. *Carbohydr. Res.* **2003**, 338, 1115-1119. (d) Mancera, M.; Zamora, F.; Roffe, I.; Bermúdez, M.; Alla, A.; Muñoz-Guerra, S.; Galbis, J. A. *Macromolecules* **2004**, 37, 2779-2783.

-
- 14 Orgueira, H. A.; Varela, O. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1024-1030.
- 15 (a) Styron, S. D.; Kiely, D. E.; Ponder, G. *J. Carbohydr. Chem.* **2003**, *22*, 123-142. (b) Chen, L.; Kiely, D. E. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5847-5851. (c) Kiely, D. E.; Cheng, L.; Lin, T. -H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 571-578. (d) Morton, D.W.; Kiely, D. E. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 604-613.
- 16 (a) García-Martín, M. G.; Ruiz Pérez, R.; Benito Hernández, E.; Galbis, J. A. *Carbohydr. Res.* **2001**, *333*, 95-103. (b) García-Martín, M. G.; Benito Hernández, E.; Ruiz Pérez, R.; Alla, A.; Muñoz-Guerra, S.; Galbis, J. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5550-5556. (c) García Martín, M. G.; Ruiz Pérez, R.; Benito Hernández, E.; Espartero, J. L.; Muñoz-Guerra, S.; Galbis, J. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8664-8670.
- 17 Tesis doctoral de la Lda. Elena Benito Hernández, actualmente en preparación.
- 18 Nichols, P. L.; Yanovsky; Jr. and E. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1625-1627.
- 19 Haworth, W. N.; Gregory, H.; Wiggins, L. F. *J. Chem. Soc.* **1946**, 488-491.

- 20 H.; Wiggins, L. F. *J. Chem. Soc.* **1946**, 384-388.
- 21 Haworth, W. N.; Heath, R. L.; Wiggins, L. F. *J. Chem. Soc.* **1944**, 155-157.
- 22 Butler, K.; Lawrence, D. R.; Brit. Pat. 750,822 (1956). *Chem. Abstr.* **1956**, 50, 14239c.
- 23 Mehlretter, C. L.; Mellies, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 427-428.
- 24 Wolfrom, M. L.; Toy, M. S.; Chaney, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6328-6330.
- 25 (a) Bird, T. P.; Black, W. A. P.; Dewar, E. T.; Rutherford, D. *Chem. Ind. (London)* **1960**, 1331-1332. (b) Bird, T. P.; Black, W. A. P.; Dewar, E. T.; Hare, J. B. *Chem. Ind. (London)* **1961**, 1077. (c) Bird, T. P.; Black, W. A. P.; Dewar, E. T.; Hare, J. B. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1208-1212. (d) Bird, T. P.; Black, W. A. P.; Dewar, E. T.; Hare, J. B. *J. Chem. Soc.* **1963**, 3389-3391. (e) Black, W. A. P.; Dewar, E. T.; Rutherford, D.; U.S. Patent 3,225,012 (1965). *Chem. Abstr.* **1966**, 64, 11347f.
- 26 Kurita, K.; Miyajima, K.; Sannan, T.; Iwakura, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, 18, 359-364.

-
- 27 Kurita, K.; Koyama, Y.; Murkami, K.; Kato, N.; Katsuya, K. *Kenkyu Hokoku-Asashi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai* **1988**, 52, 157-163; *Chem. Abstr.* **1988**, 111, 25217z.
- 28 Bueno, M.; Galbis, J. A.; García-Martín, M. G.; De Paz, M. V.; Zamora, F.; Muñoz-Guerra, S. *J. Pol. Sci.*, **1995**, 33, 299-305.
- 29 García-Martín, M. G.; De Paz Báñez, M. V.; Galbis, J. A. **2000**, 19, 805-815.
- 30 Appel, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 801-811.
- 31 Yoshinaga, M. Jpn. Tpkkyo Koho, Patente Japonesa 03221505, *Chem. Abstr.* **1991**, 116, 8166t.
- 32 (a) Thiem, J.; Bachmann, F. *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 1035-1057. (b) Thiem, J.; Lüders, H. *Polym. Bull.* **1984**, 11, 365-369. (c) Thiem, J.; Lüders, H. *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 2775-2785. (d) Thiem, J.; Strietholt, W. A.; Haering, T. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 1737-1753. (e) Thiem, J.; Bachmann, F. *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2163-2182. (f) Thiem, J.; Bachmann, F. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1992**, 30, 2059-2062.
- 33 Minoura, Y.; Urayama, S.; Noda, Y. *J. Polym. Sci. A-1* **1967**, 5, 2441-2451.

-
- 34 Ogata, N.; Hosoda, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 1793-1801.
- 35 Ogata, N.; Hosoda, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 409-412.
- 36 Ogata, N.; Sanui, K.; Kayama, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 1523-1526.
- 37 Ogata, N.; Sanui, K.; Nakamura, H.; Kuwahara, M. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 939-948.
- 38 Katsarava, R. M.; Kharadze, D. P.; Avalishvili, L. M.; Zaalishvili, M. M. *Mahromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, *5*, 585-591.
- 39 Rodríguez-Galán, A.; Bou, J. J.; Muñoz-Guerra, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 713-721.
- 40 Ruiz-Donaire, P.; Bou, J. J.; Muñoz-Guerra, S.; Rodríguez-Galán, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 41-54.
- 41 Lenz, R. W. *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *107*, 1-40.
- 42 Alla, A.; Rodríguez-Galán, A.; Martínez de Ilarduya, A.; Muñoz-Guerra, S. *Polymer.* **1997**, *38*, 4935-4944.
- 43 (a) Molina Pinilla, I.; Bueno Martínez, M.; Zamora mata, F.; Galbis, J. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2977-2984. (b)

- Molina Pinilla, I.; Bueno Martínez, M.; Galbis, J. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2985-2992.
- 44 Iribarren, I.; Alemán, C.; Bou, J. J.; Muñoz-Guerra, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4397-4405.
- 45 Iribarren, I.; Alemán, C.; Regaño, C.; Martínez de Ilarduya, A.; Bou, J. J.; Muñoz-Guerra, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8413-8424.
- 46 Bou, J. J.; Muñoz-Guerra, S. *Polymer* **1995**, *36*, 181-186.
- 47 Bou, J. J.; Iribarren, I.; Martínez de Ilarduya, A.; Muñoz-Guerra, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 983-993.
- 48 Ogata, N.; Sanui, K.; Iijima, K. *J. Polym. Sci., Polym. Ed.* **1973**, *11*, 1095-1115.
- 49 Ogata, N.; Okamoto, S. *J. Polym. Sci., Polym. Ed.* **1973**, *11*, 2537-2545.
- 50 Ogata, N.; Sanui, K.; Ohtake, T.; Nakamura, H. *Polymer J.* **1979**, *11*, 827-833.
- 51 Ogata, N.; Sanui, K.; Hosoda, Y.; Nakamura, H. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 783-792.
- 52 Ogata, N.; Sanui, K.; Kayama, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 1523-1526.

-
- 53 Hoagland, P. D. *Carbohydr. Res.* **1981**, 98, 203-208.
- 54 Hoagland, P. G.; Pessen, H.; McDonald, G. G. *J. Carbohydr. Chem.* **1987**, 6, 495-499.
- 55 Mansour, E. M. E.; Kandil, S. H.; Hassan, H. H. A. M.; Shaban, M. A. E. *Eur. Polym. J.* **1990**, 26, 267-276.
- 56 Kiely, D. E.; Chen, L. H.; Lin, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 571-578.
- 57 Chen, L.; Kiely, D. E. *J. Carbohydr. Chem.* **1994**, 13, 585-601.
- 58 Kiely, D. E.; Lin, T. H.; U.S. Pat. 4,833,230, 1989. *Chem. Abstr.* **1989**, 112, 8070.
- 59 Kiely, D. E.; Chen, L.; U.S. Pat. 5,329,044, 1994. *Chem. Abstr.* **1994**, 122, 56785.
- 60 Hashimoto, K.; Okada, M.; Honjou, N. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1990**, 11, 393-396.
- 61 Hashimoto, K.; Wibullucksanakul, S.; Matsuura, M.; Okada, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 3141-3149.
- 62 Orgueira, H. A.; Erra-Balsells, R.; Nonami, H.; Varela, O. *Macromolecules* **2001**, 34, 687-695.

-
- 63 Orgueira, H. A.; Varela, O. *Tetrahedron Asym.* **1997**, *8*, 1383-1389.
- 64 (a) Wiggings, L. F. *J. Chem. Soc.* **1945**, 4-7. (b) Montgomery, R.; Wiggings, L. F. *J. Chem. Soc.* **1946**, 390-393.
- 65 Kricheldorf, H. R.; Wulff, D. F. *Polymer* **1998**, *39*, 6145-6151.
- 66 Sapich, B.; Stunpe, J.; Krawinkel, T.; Kricheldorf, H. R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1016-1023.
- 67 Kricheldorf, H. R.; Chatti, S.; Schwartz, G.; Kruger, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3414-3424.
- 68 Philip, B.; Sreekuman, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2868-2877.
- 69 Lin, Q.; Pasatta, J.; Long, T. E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2512-2520.
- 70 Okada, M.; Okada, Y.; Tao, A.; Aoi, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, *62*, 2257-2265.
- 71 Okada, M.; Tsunoda, K.; Tachikawa, K.; Aoi, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 338-346.
- 72 Okada, M.; Tachikawa, K.; Aoi, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 2729-2737.

- 73 Okada, M.; Tachikawa, K.; Aoi, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *74*, 3342-3350.
- 74 Okada, M.; Yamada, M.; Yokoe, M.; Aoi, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 2721-2734.
- 75 (a) Kint, D.P.R.; Wingstrom, E.; Martínez de Ilarduya, A.; Alla, A.; Muñoz-Guerra, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3250-3262. (b) Zamora, F.; Hakkou, K.; Alla, A.; Rivas, M.; Roffé, I.; Mancera, M.; Muñoz-Guerra, S.; Galbis, J. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4570-4577. (c) Zamora, F.; Hakkou, K.; Alla, A.; Espartero, J. L.; Muñoz-Guerra, S.; Galbis, J. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6394-6410. (d) Alla, A.; Hakkou, K.; Zamora, F.; Martínez de Ilarduya, A.; Galbis, J. A.; Muñoz-Guerra, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1410-1416.
- 76 (a) Uyama, H.; Inada, K.; Kobayashi, S. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 171-174. (b) Uyama, H.; Yaguchi, S.; Kobayashi, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2737-2745.
- 77 Uyama, H.; Klegraf, E.; Wada, S.; Kobayashi, S. *Chem. Lett.* **2000**, 800-801.

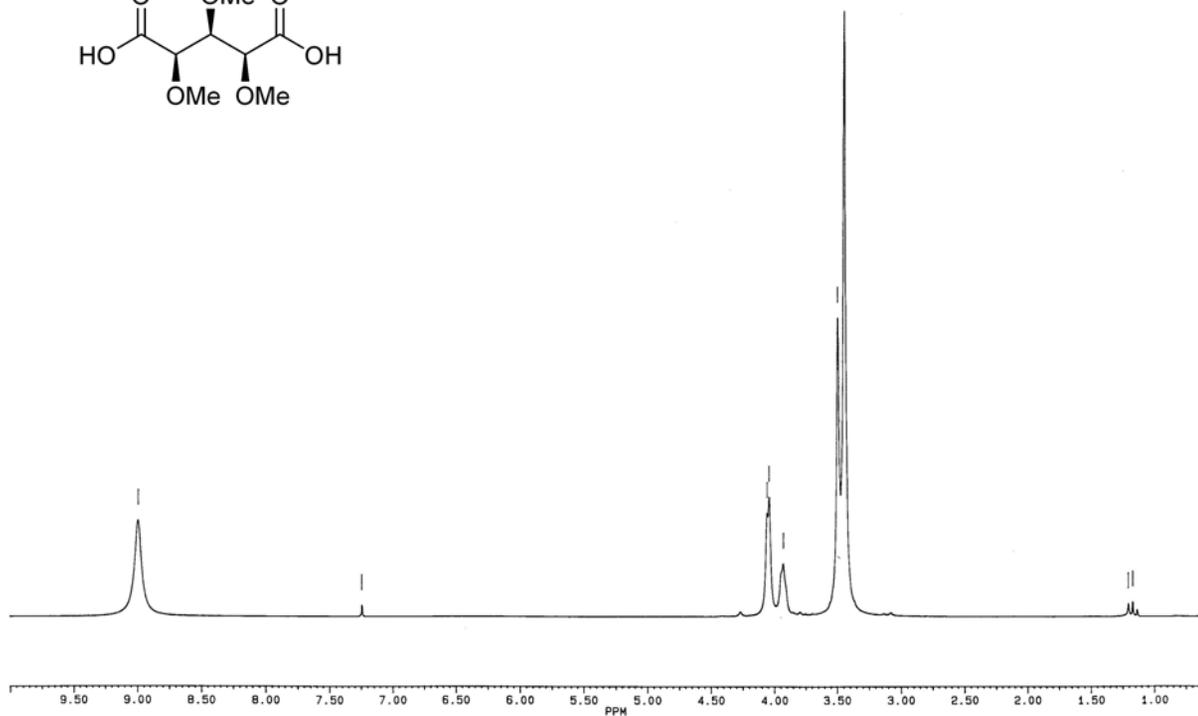
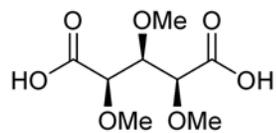
-
- 78 Uyama, H.; Inada, K.; Kobayashi, S. *Polym. J.* **2000**, *32*, 440-443.
- 79 Tsujimoto.; Uyama, H.; Kobayashi, S. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 29-31.
- 80 Kumar, A.; Kulshrerstha, A. S.; Gao, W.; Gross, R. A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8219-8221.
- 81 (a) Mahapatro, A.; Kalra, B.; Kumar, A.; Gross, R. A. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 544-551. (b) Mahapatro, A.; Kumar, A.; Kalra, B.; Gross, R. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 35-40.
- 82 Kulshrerstha, A. S.; Gao, W.; Gross, R. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3193-3204.
- 83 Kulshrerstha, A. S.; Bishwabhusan, S.; Gao, W.; Fu, H.; Gross, R. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3205-3213.
- 84 Uyama, H.; Kobayashi, Sh. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *194*, 133-158.
- 85 Matsumura, Sh. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *194*, 93-132.
- 86 Tokiwa, Y. *Biopolymers. Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications* **2003**, *9*, 417-422.
- 87 Kricheldorf, H. R.; Weegen-Schulz, B. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2193.

-
- 88 Wang, H.; Dong, J. H.; Qiu, K. Y.; Gu, Z. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1301.
- 89 Cai, J.; Jin, K. J.; Yang, S. L.; *Polymer*, **1998**, *39*, 4409.
- 90 Braun, D.; Bergmann, M. *J. prakt. Chem.* **1992**, *334*, 298-310.
- 91 Acemoglu, M.; Bantle, S.; Mindt, T.; Nimmerfall, F. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3030-3037.
- 92 Kricheldorf, H. R.; Sun, Sh.-J.; Chen, Ch.; Chang, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 1611-1619.
- 93 Kricheldorf, H. R.; Sun, Sh.-J.; Gerken, A., Chang, T.-Ch. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8077-8082.
- 94 Sun, S.; Schwarz, G.; Kricheldorf, H. R., Chang, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1125-1133.
- 95 Chen, X.; Gross, R. A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 308-314.
- 96 Shen, Y.; Chen. X.; Gross, R. A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2799-2802.
- 97 Shen, Y.; Chen. X.; Gross, R. A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3891-3897.
- 98 Yokoe, M.; Aoi, K.; Okada, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2312-2321.
- 99 Okada, M.; Yokoe, M.; Aoi, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 872-880.

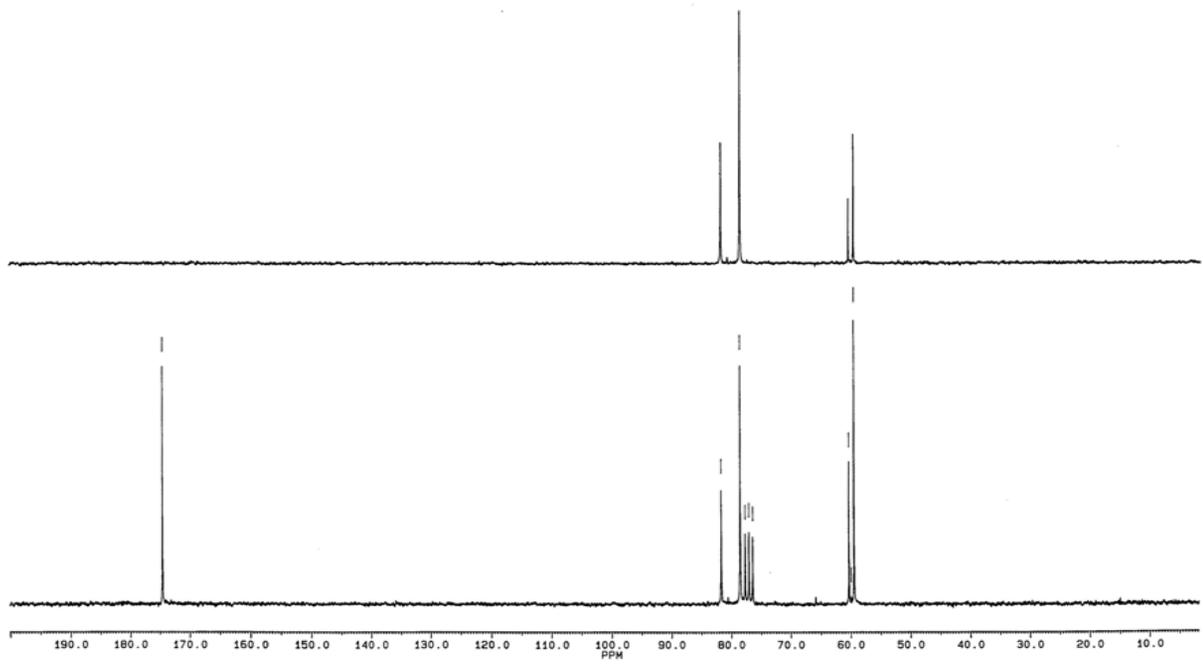
-
- 100 Habu, O.; Tomizuka, H.; Endo, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3562-3563.
- 101 Ballou, C. E.; Roseman, S.; Link, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1140-1144.
- 102 Drew, H. D. K.; Haworth, W. N. *J. Chem. Soc.* **1926**, 775-779.
- 103 Carruthers, A.; Hirst, E. L. *J. Chem. Soc.* **1922**, *121*, 2299-2308.
- 104 Haworth, W. N.; Westgarth, G. C. *J. Chem. Soc.* **1926**, 880-887.
- 105 Hirst, E. L.; Purves, C. B. *J. Chem. Soc.* **1923**, *123*, 1352-1360.
- 106 Hirst, E. L.; Robertson, G. J. *J. Chem. Soc.* **1925**, *127*, 358-364.
- 107 Gray, G. R.; Hartman, F. C.; Barker, R. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2020-2024.
- 108 Defaye, J.; Horton, D. *Carbohydr. Res.* **1970**, *14*, 128-132.
- 109 Defaye, J. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1970**, *25*, 181-228.
- 110 Brocchini, S.; James, K.; Tangpasuthadol, V.; Kohn, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4553-4554.

- 111 Brydson, J.A. "*Plastic Materials*" 5th Ed, Butterworths **1989**, London, pp 521-542.
- 112 (a) Zamora, F; Bueno, M; Molina, I.; Iribarren, J. I.; Muñoz-Guerra, S.; Galbis, J. A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2030-2038. (b) Molina Pinilla, I; Bueno Martínez, M.; Zamora Mata, F; Galbis, J. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 67-77.
- 113 (a) Blanc-Muesser, M; Defaye, J.; Horton, D. *Carbohydr. Res.* **1980**, *87*, 71-86. (b) Horton, D.; Wander, J. D. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1859-1863.
- 114 Schnarr, G. W.; Vyas, D. M.; Szarek, W. A. *J. Chem. Soc., Perkin I* **1979**, 496-503.
- 115 Yu, CH.; Kohn, J.; *Biomaterials* **1999**, *20*, 253-264. (113)
- 116 Matsumura, S.; Harai, S.; Toshima, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 215-218.
- 117 *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed., Pergamon Press **1988**.
- 118 Mori, T.; Tanaka, T. *J. Polym. Sci.* **1975**, *13*, 1633.
- 119 Braun, D; Cherdron, H.; Kern, W. *Prácticas de Química Macromolecular, Instituto de Plásticos y Caucho: Madrid* **1968**, cap. 4.

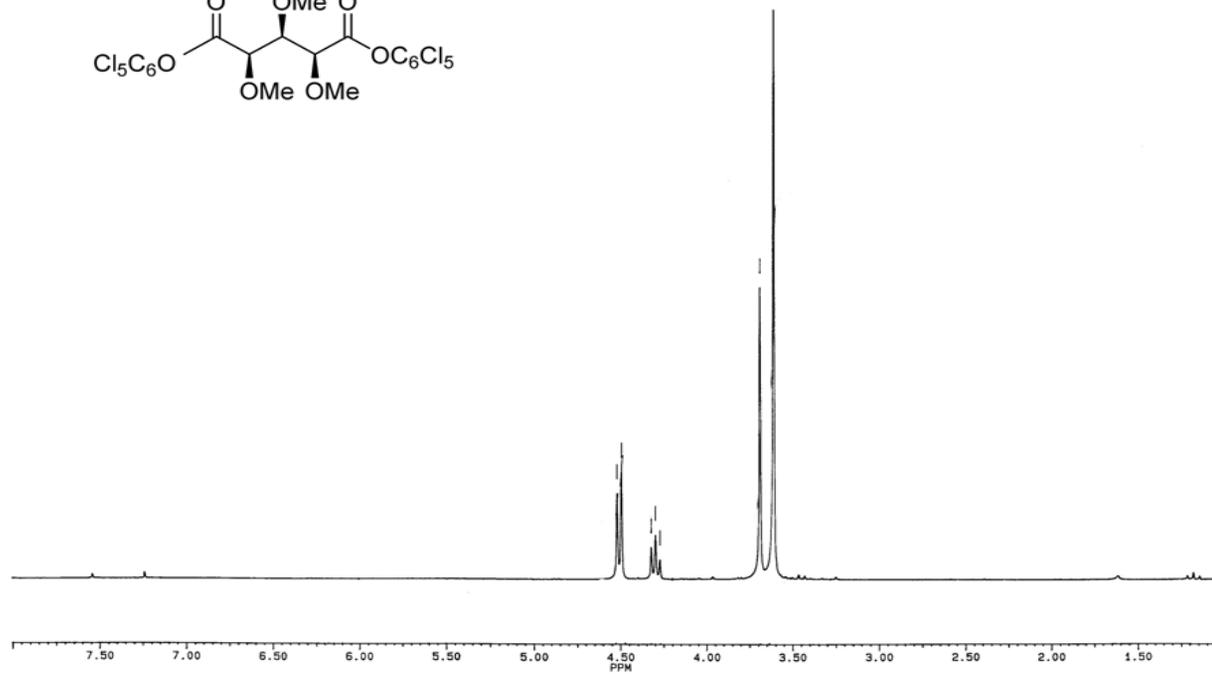
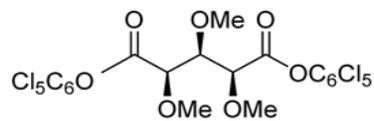
APÉNDICE DE ESPECTROS



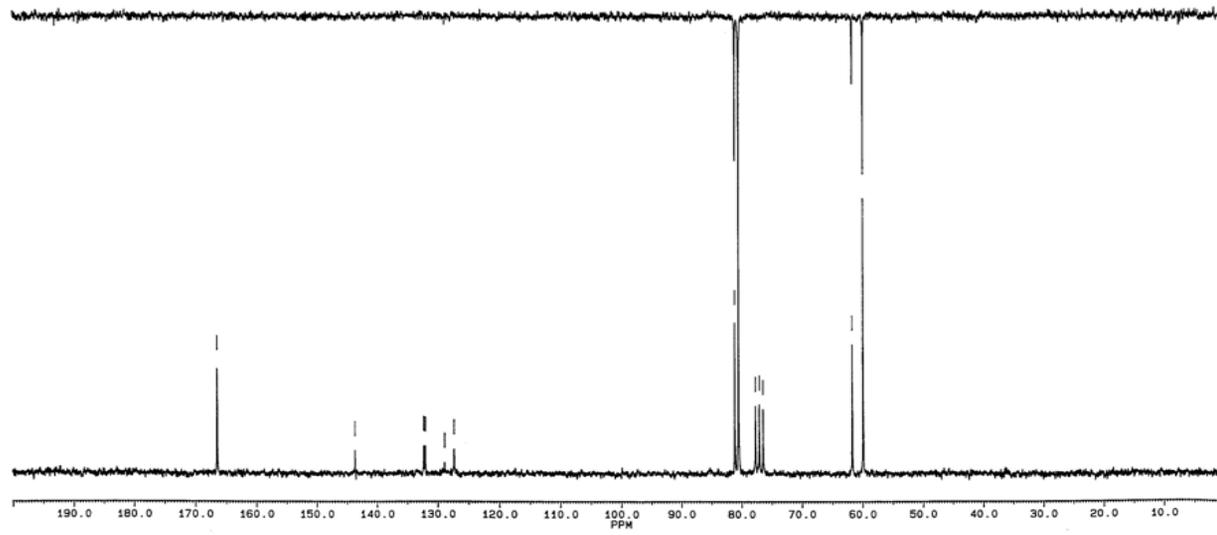
Espectro de ^1H RMN de **113**.



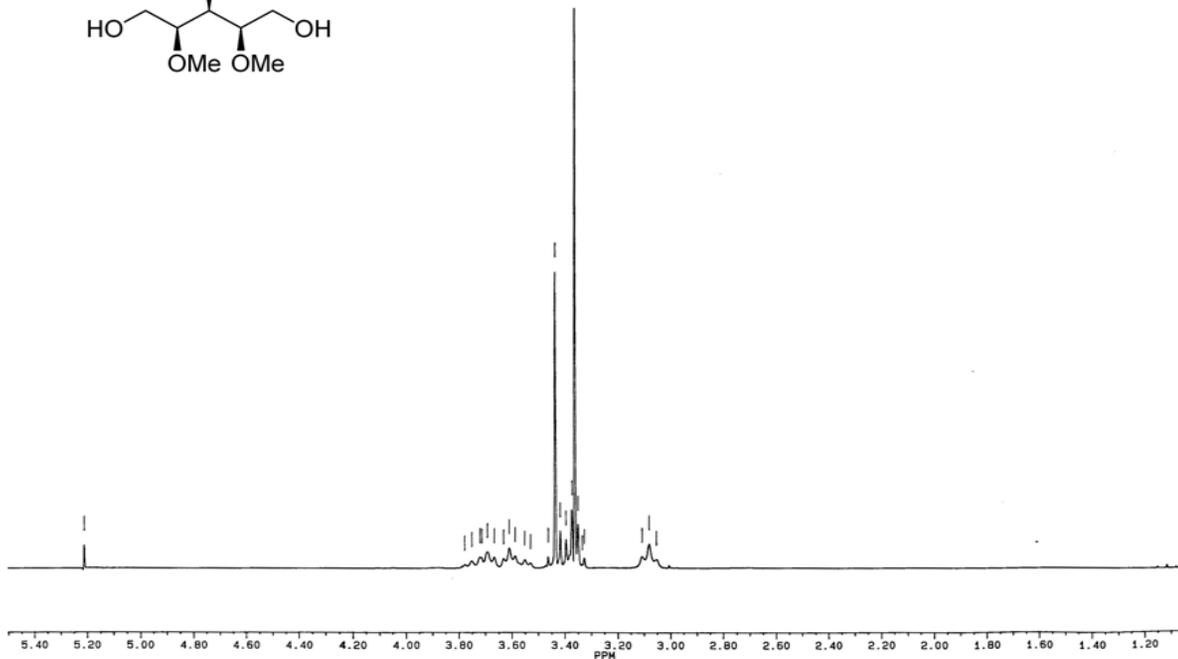
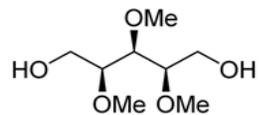
Espectro de ^{13}C RMN de **113**.



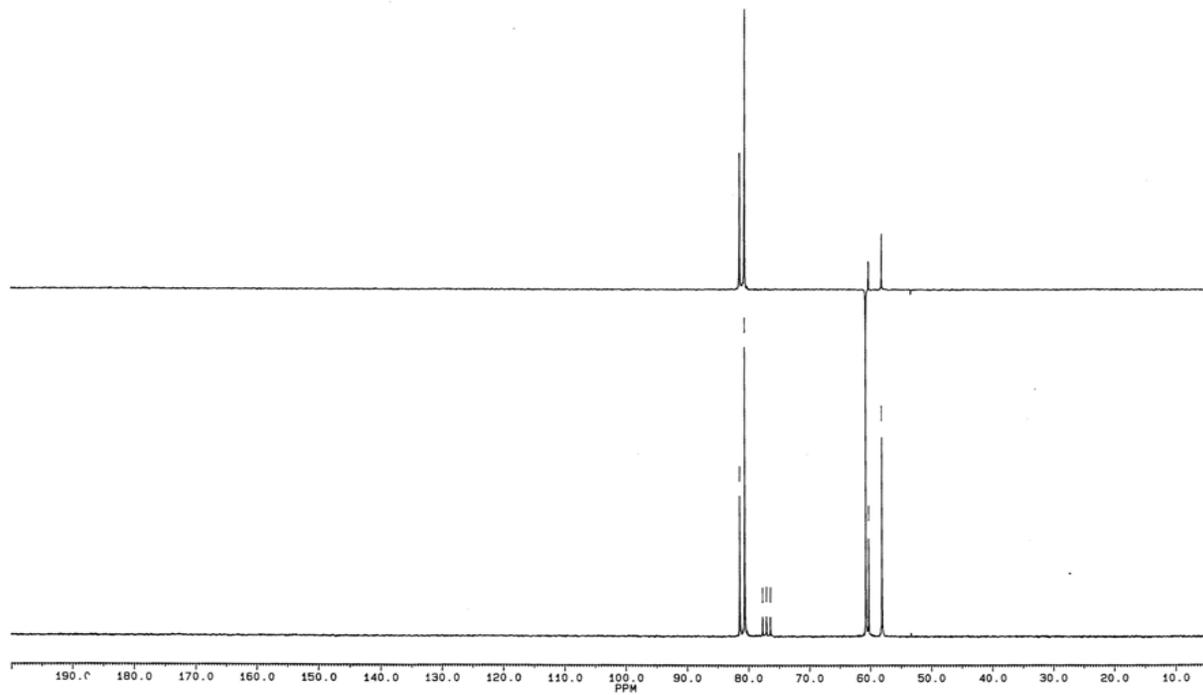
Espectro de ¹H RMN de **114**.



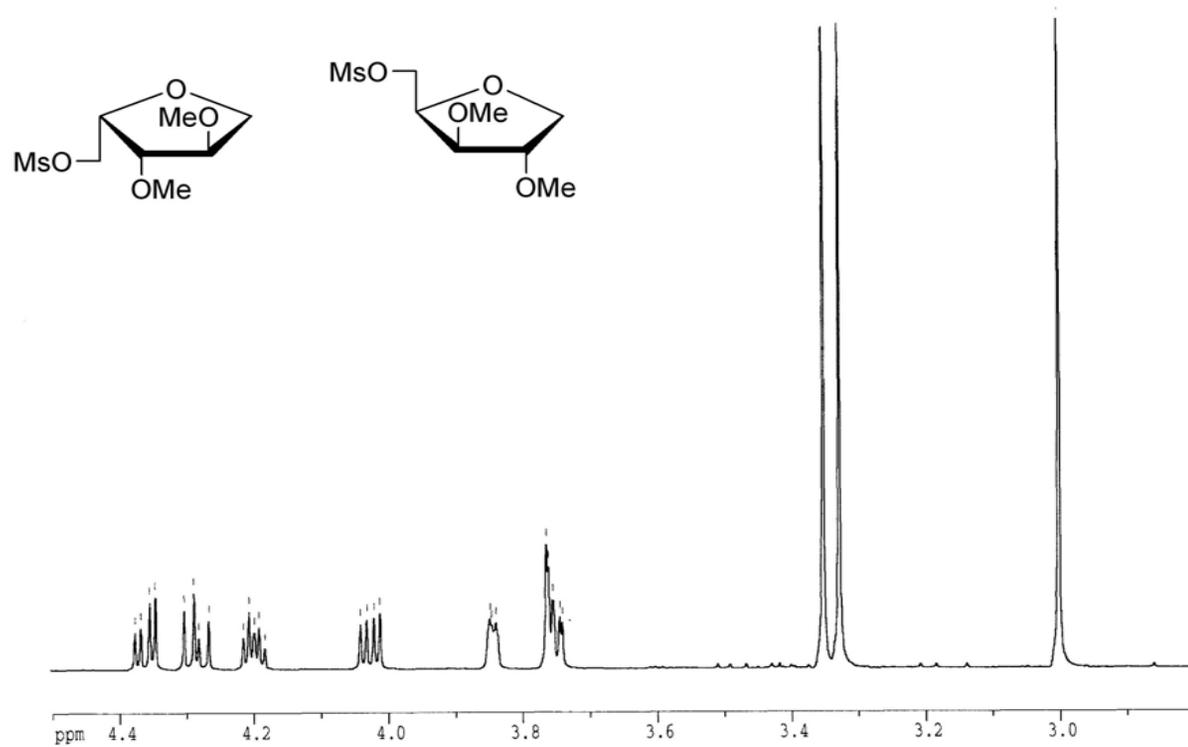
Espectro de ^{13}C RMN de **114**.



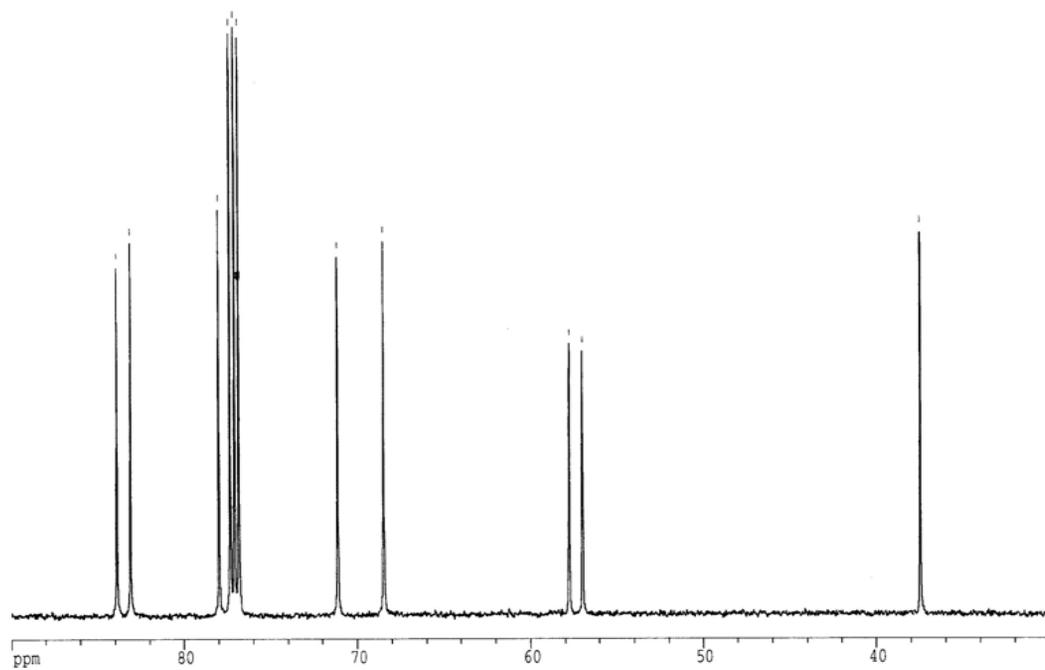
Espectro de ¹H RMN de **115**.



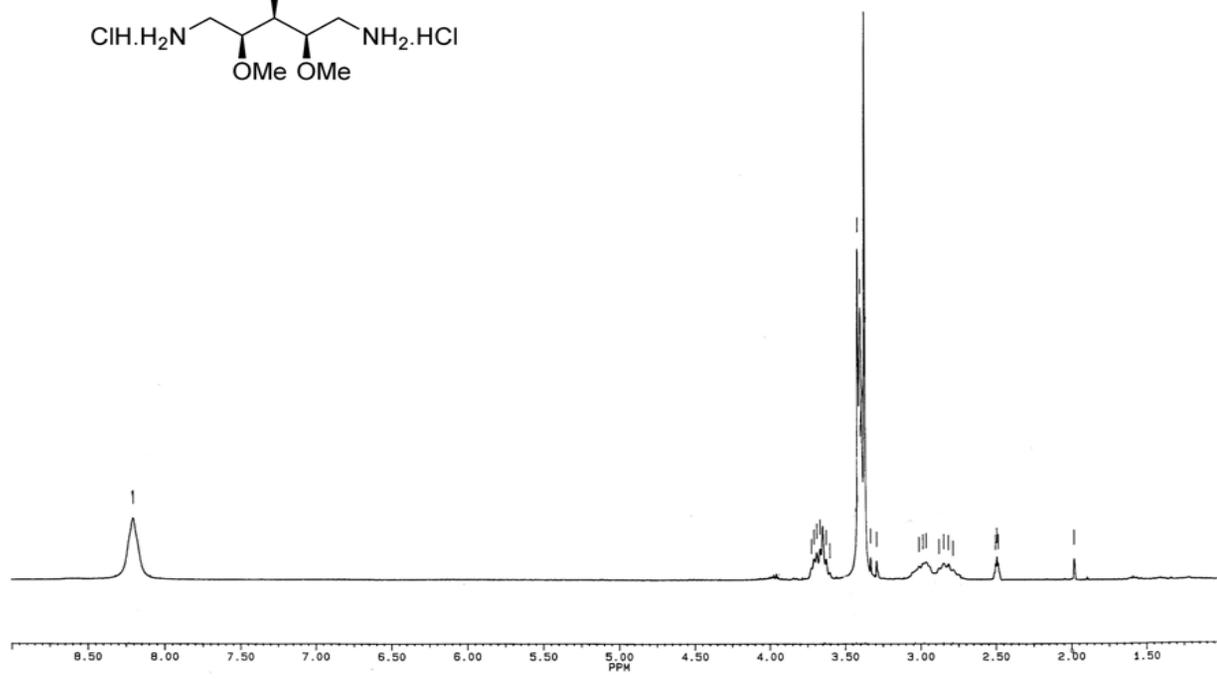
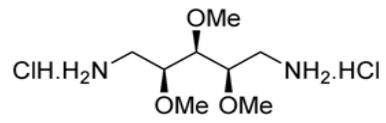
Espectro de ^{13}C RMN de **115**.



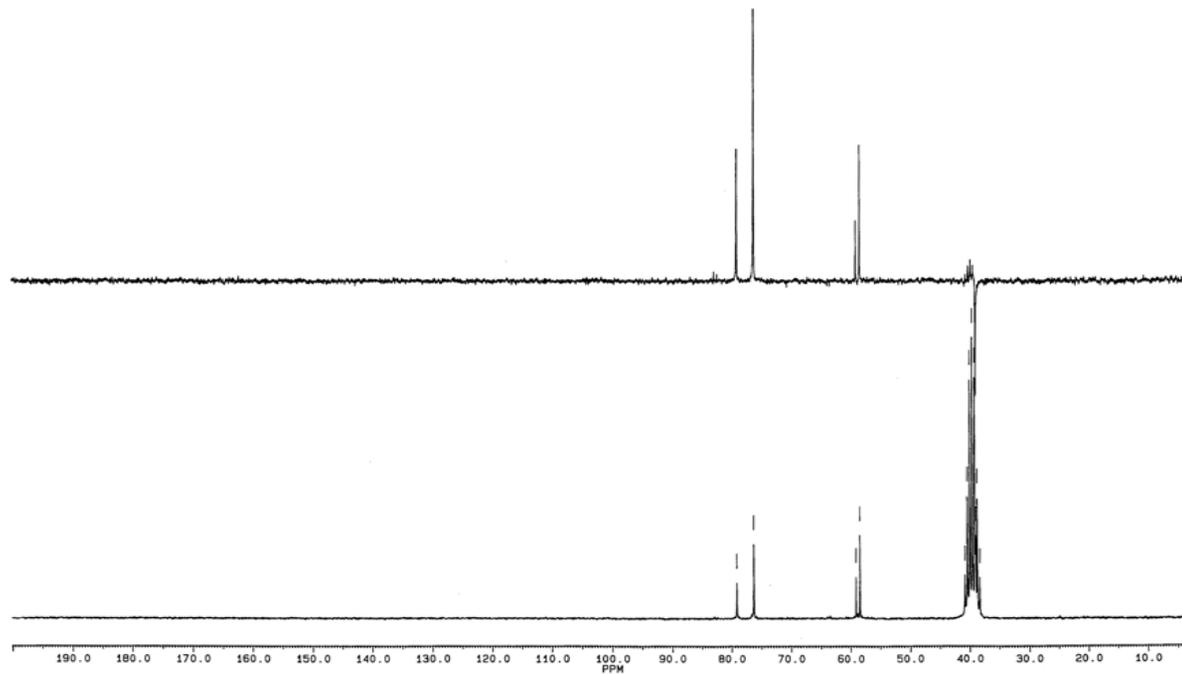
Espectro de ¹H RMN de **116** y **117**.



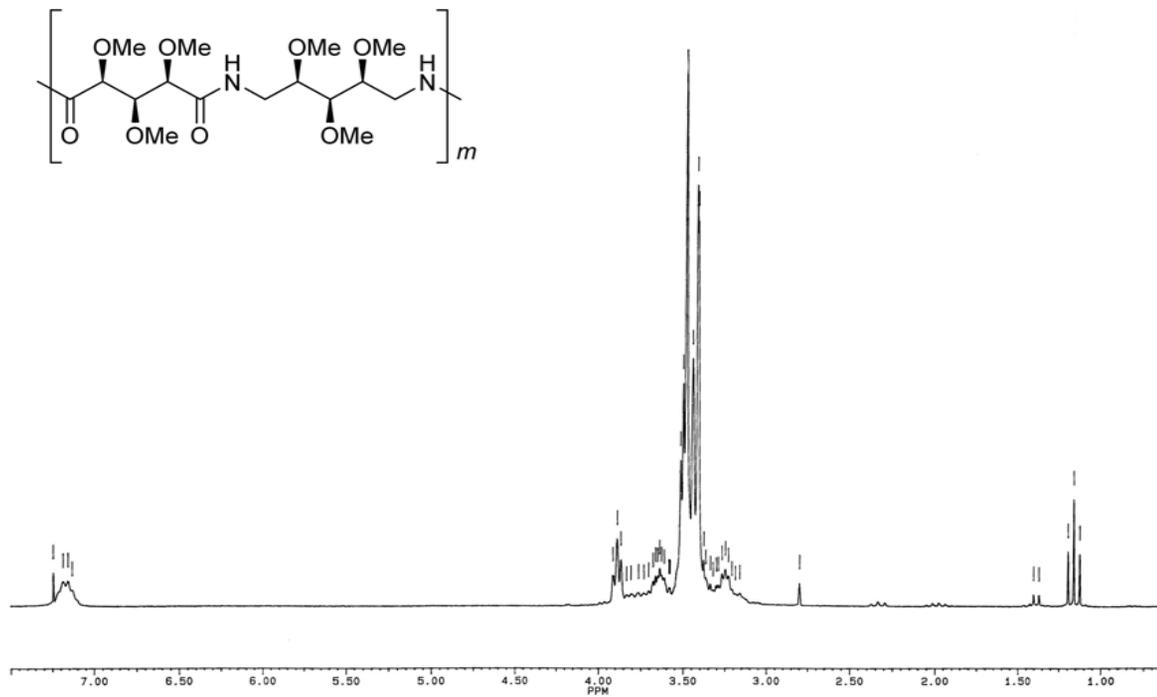
Espectro de ^{13}C RMN de **116** y **117**.



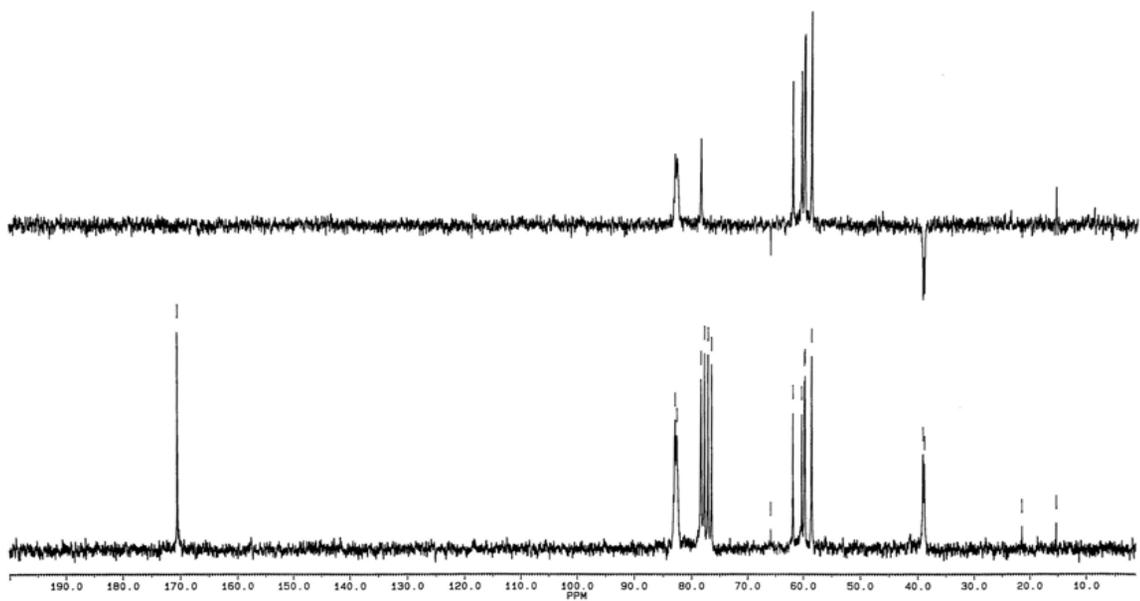
Espectro de ^1H RMN de **123**.



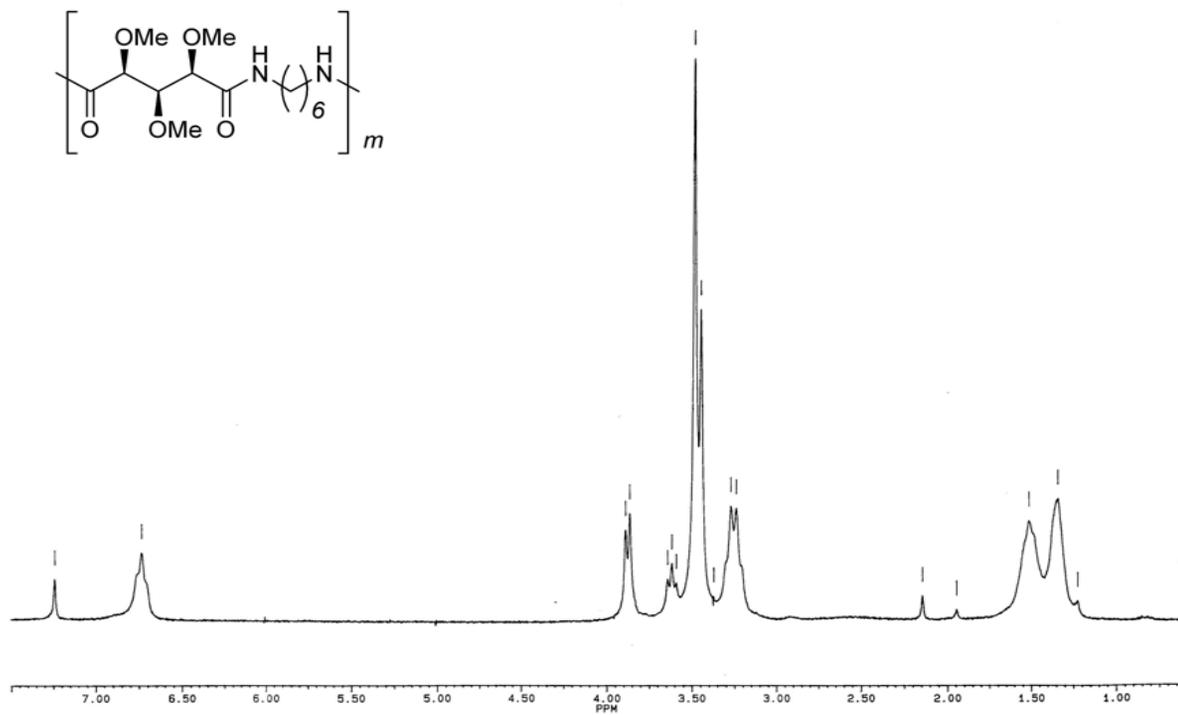
Espectro de ^{13}C RMN de **123**.



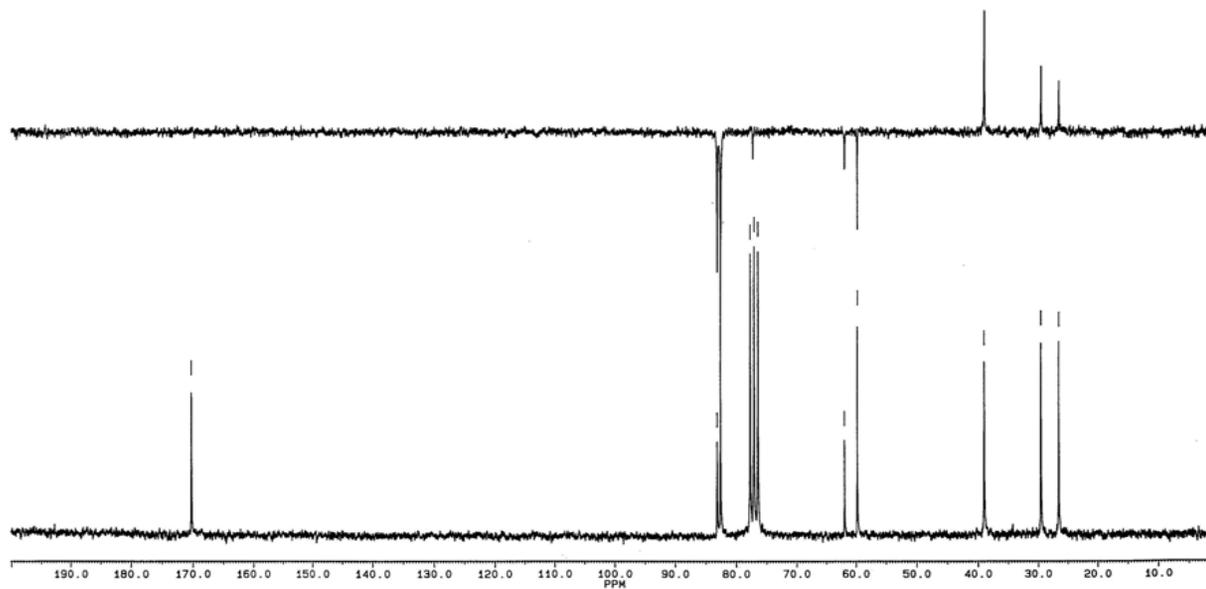
Espectro de ¹H RMN de **PA-XiXi**.



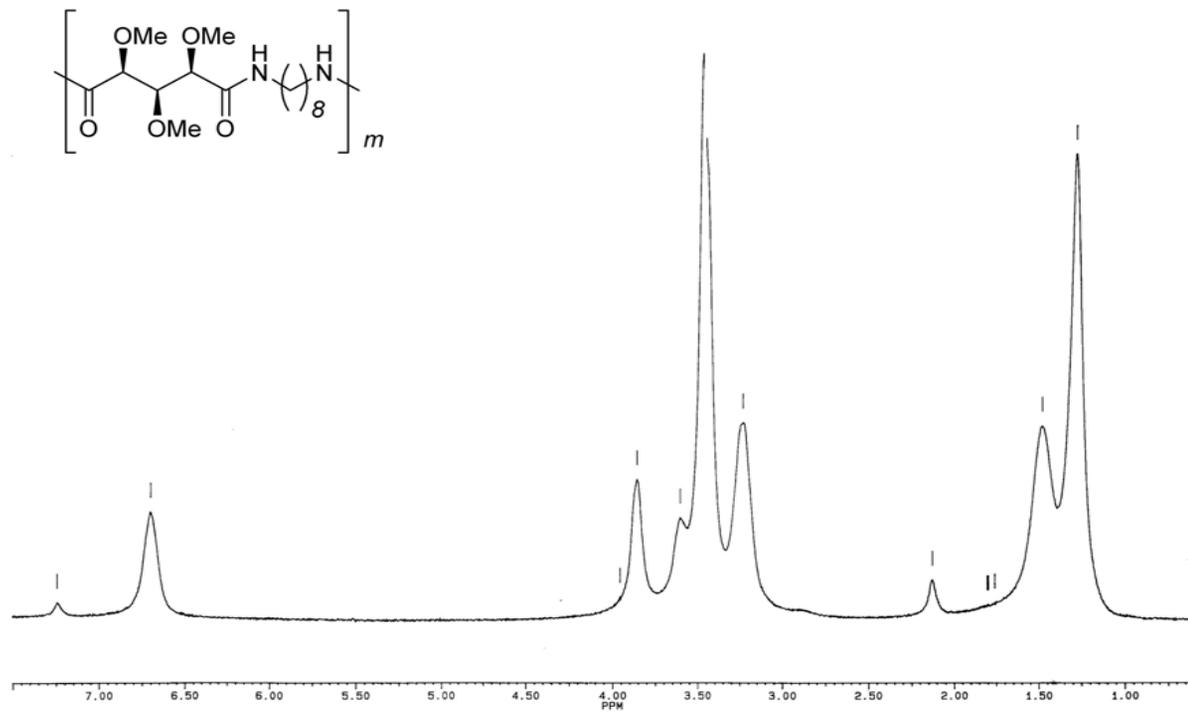
Espectro de ^{13}C RMN de **PA-XiXi**.



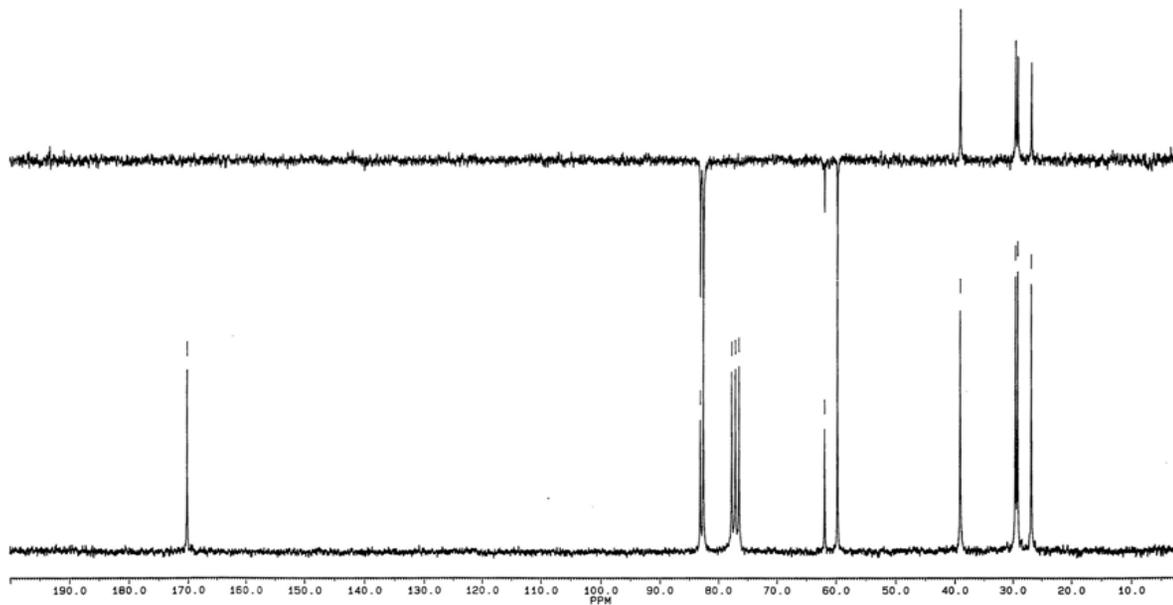
Espectro de ¹H RMN de **PA-6Xi**.



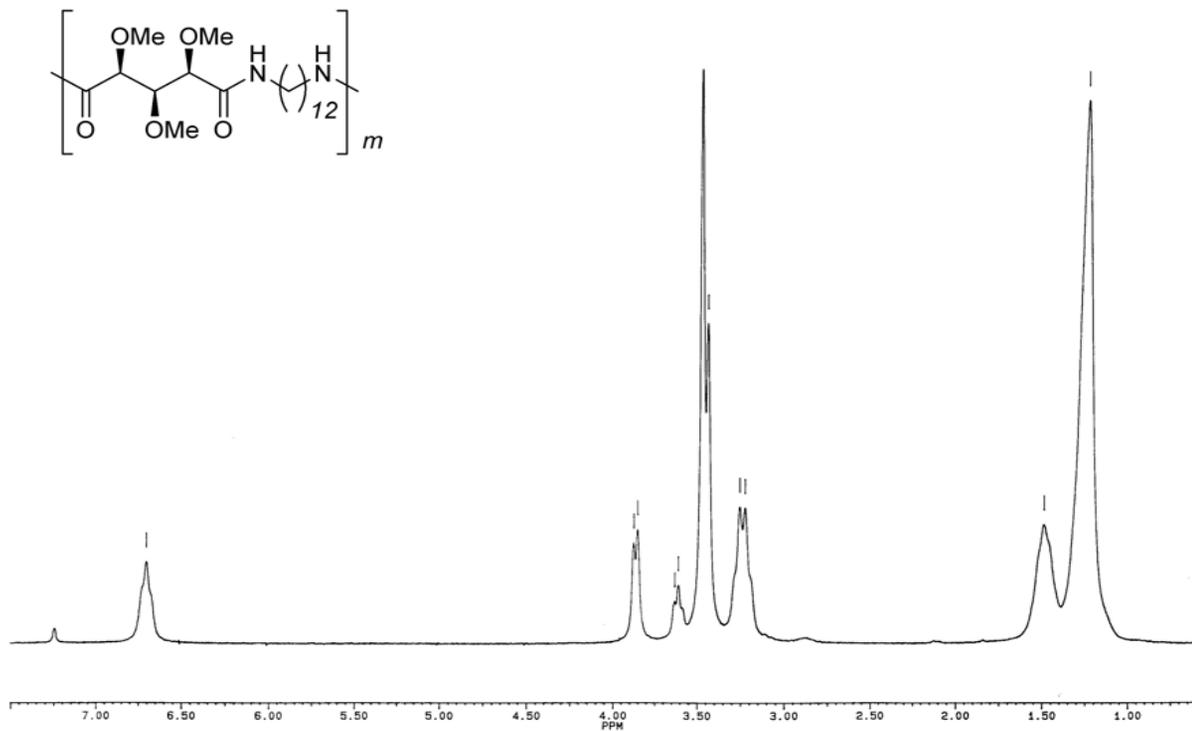
Espectro de ^{13}C RMN de **PA-6Xi**.



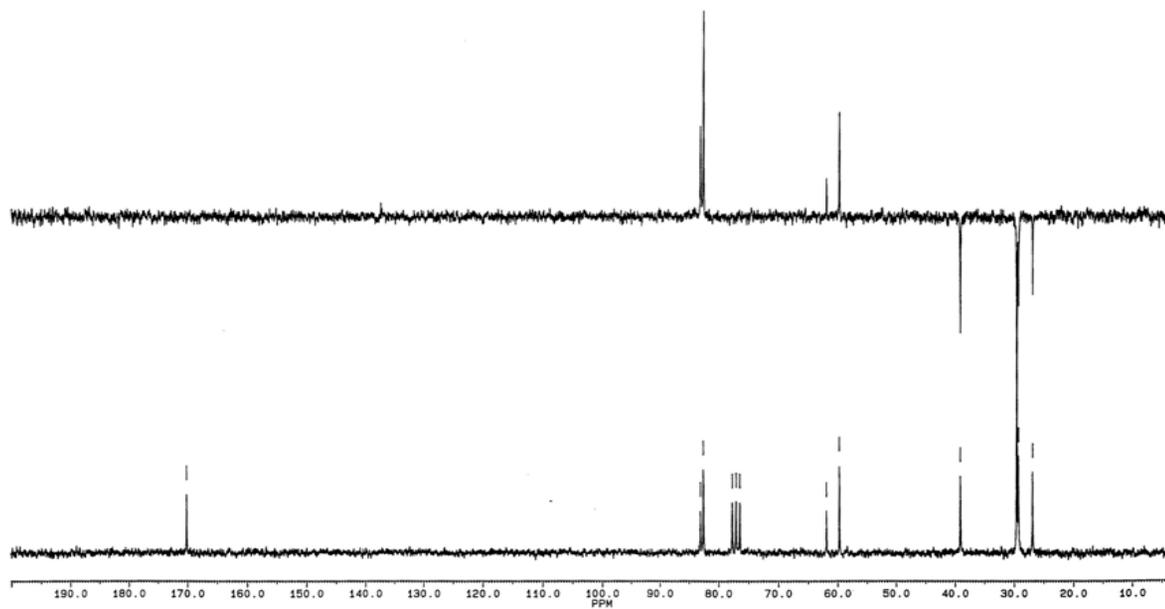
Espectro de ¹H RMN de **PA-8Xi**.



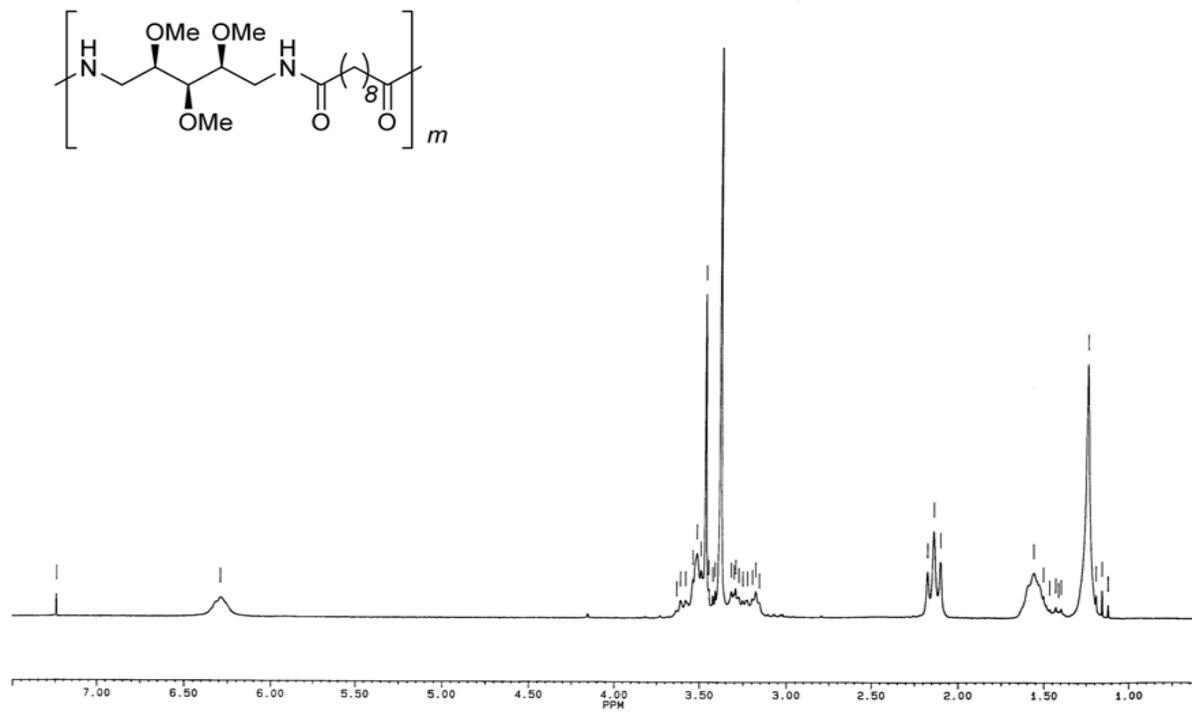
Espectro de ^{13}C RMN de **PA-8Xi**.



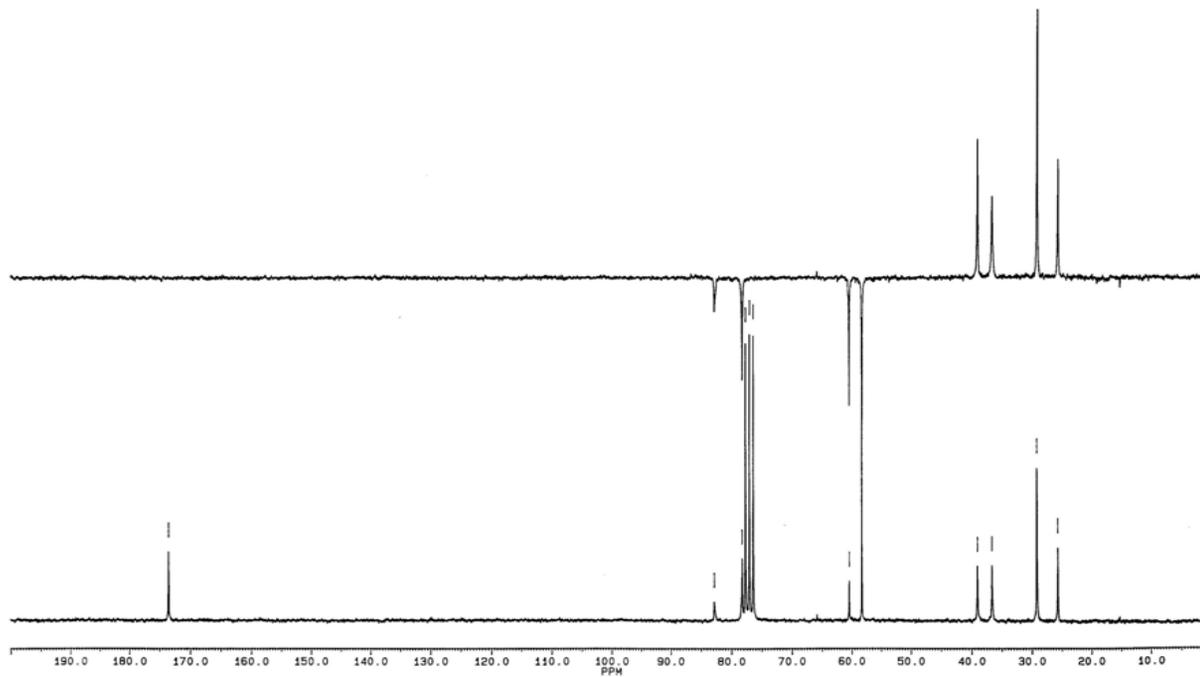
Espectro de ¹H RMN de **PA-12Xi**.



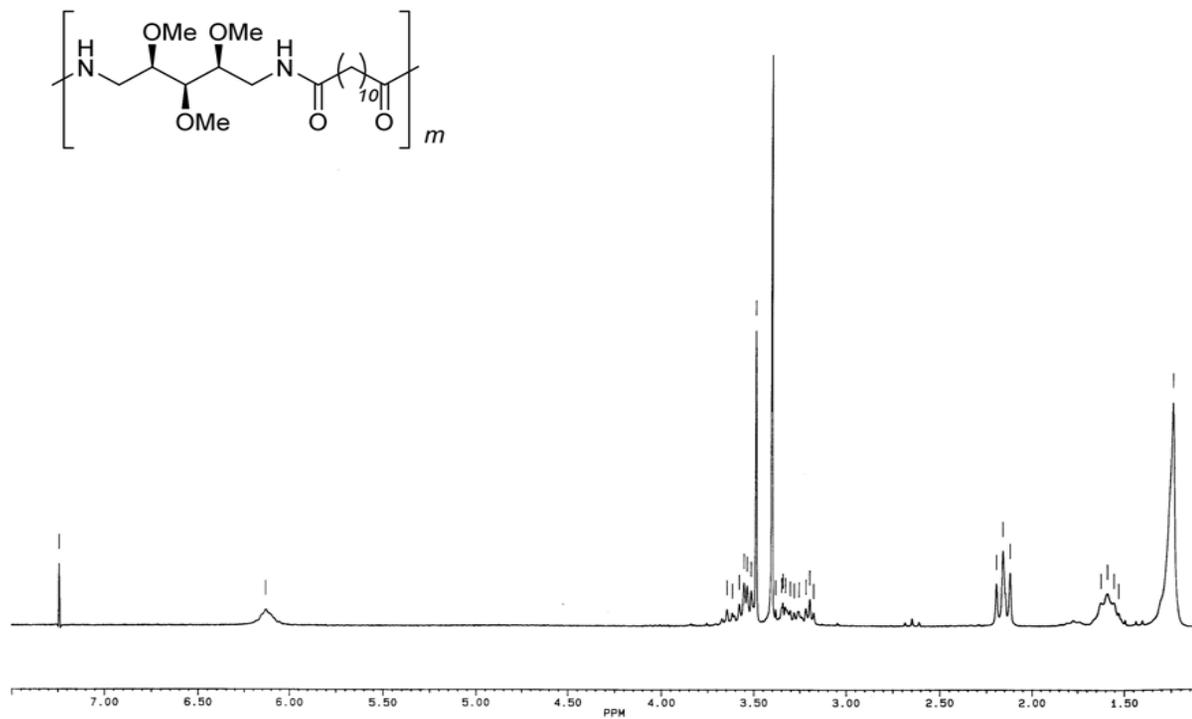
Espectro de ^{13}C RMN de **PA-12Xi**.



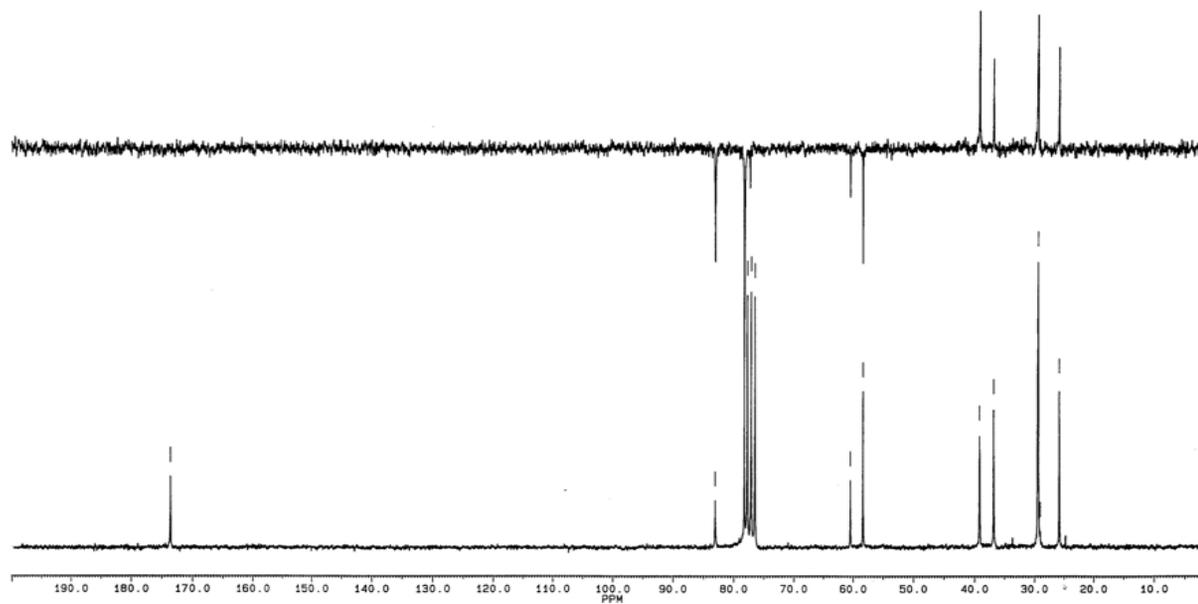
Espectro de ¹H RMN de **PA-Xi8**.



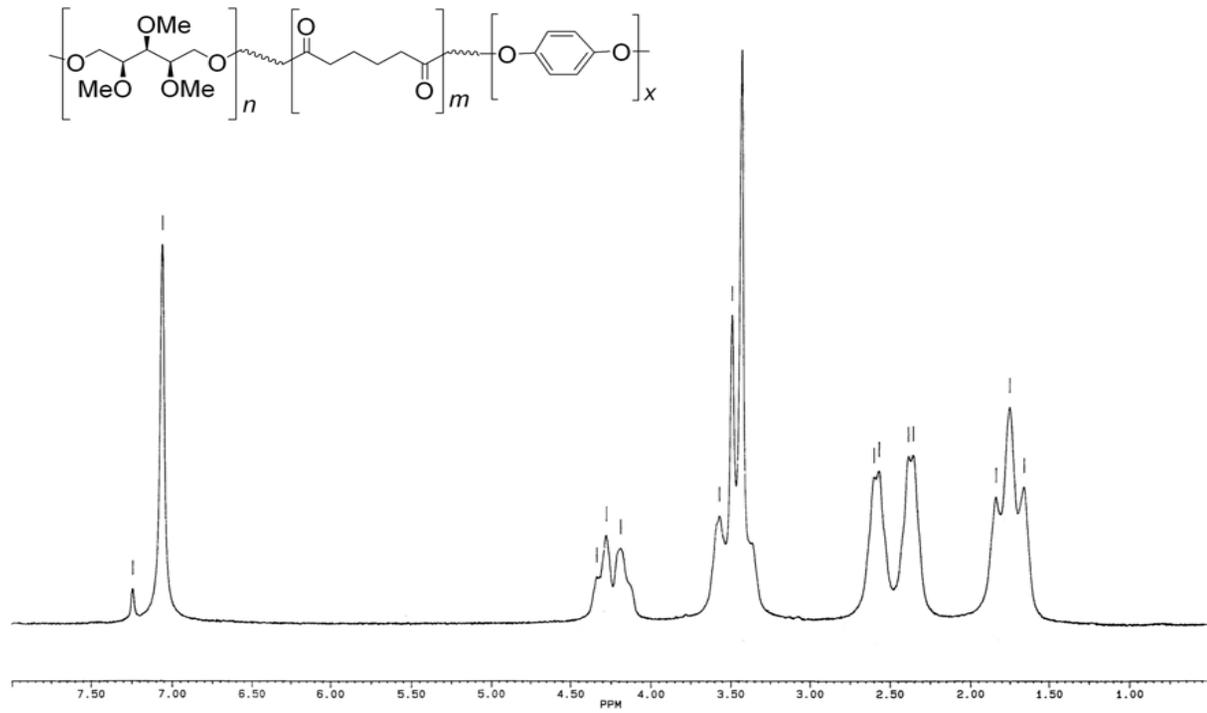
Espectro de ^{13}C RMN de **PA-Xi8**.



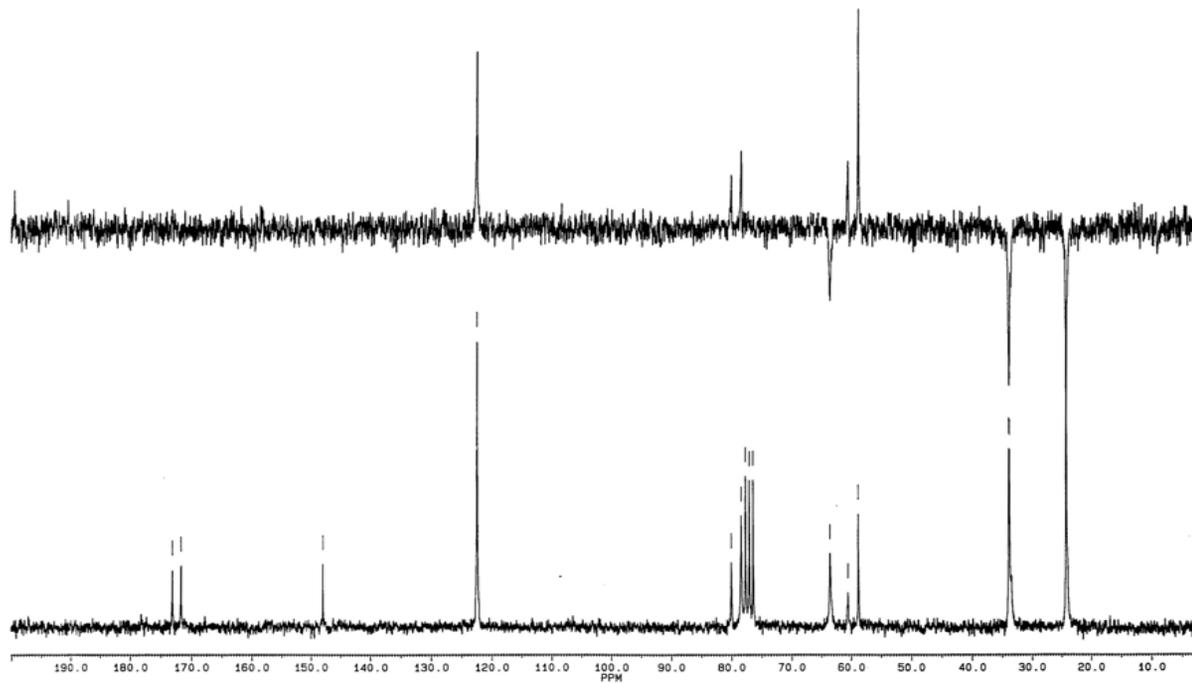
Espectro de ¹H RMN de **PA-Xi10**.



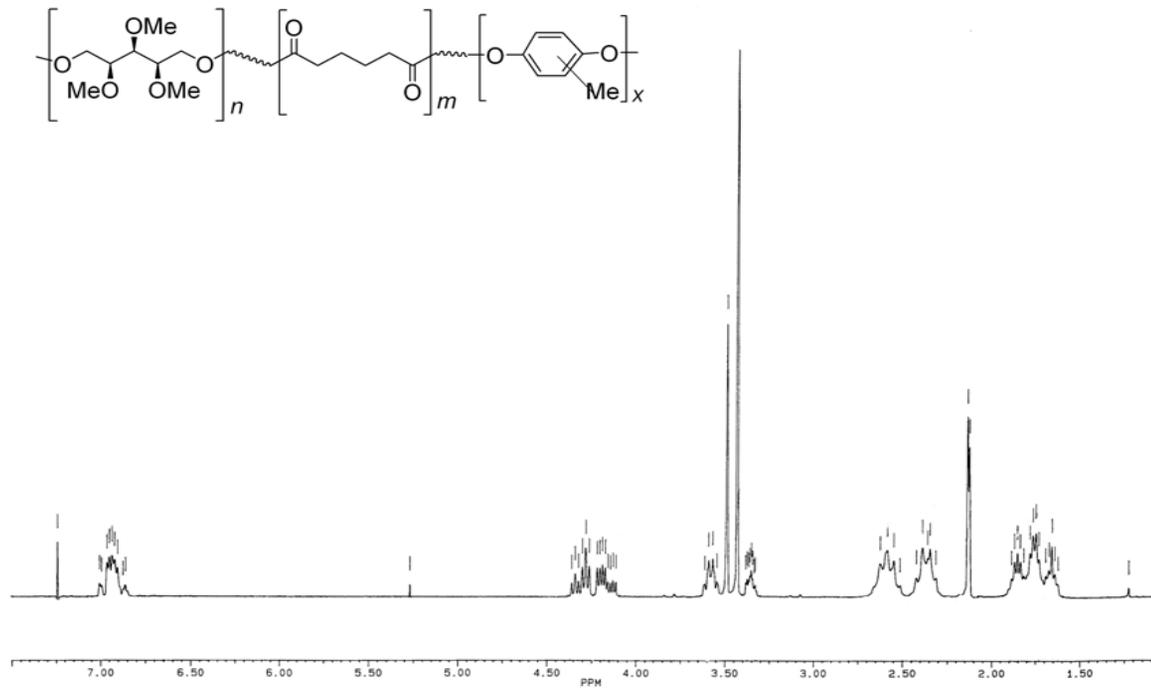
Espectro de ^{13}C RMN de **PA-Xi10**.



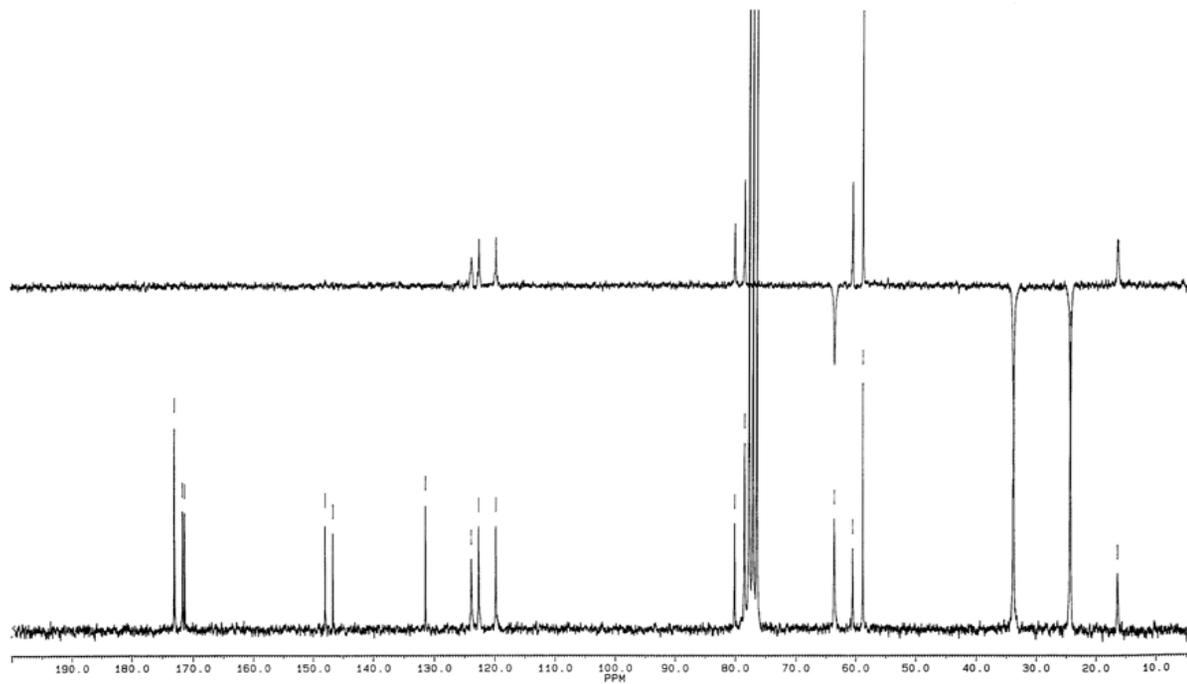
Espectro de ¹H RMN de **133**.



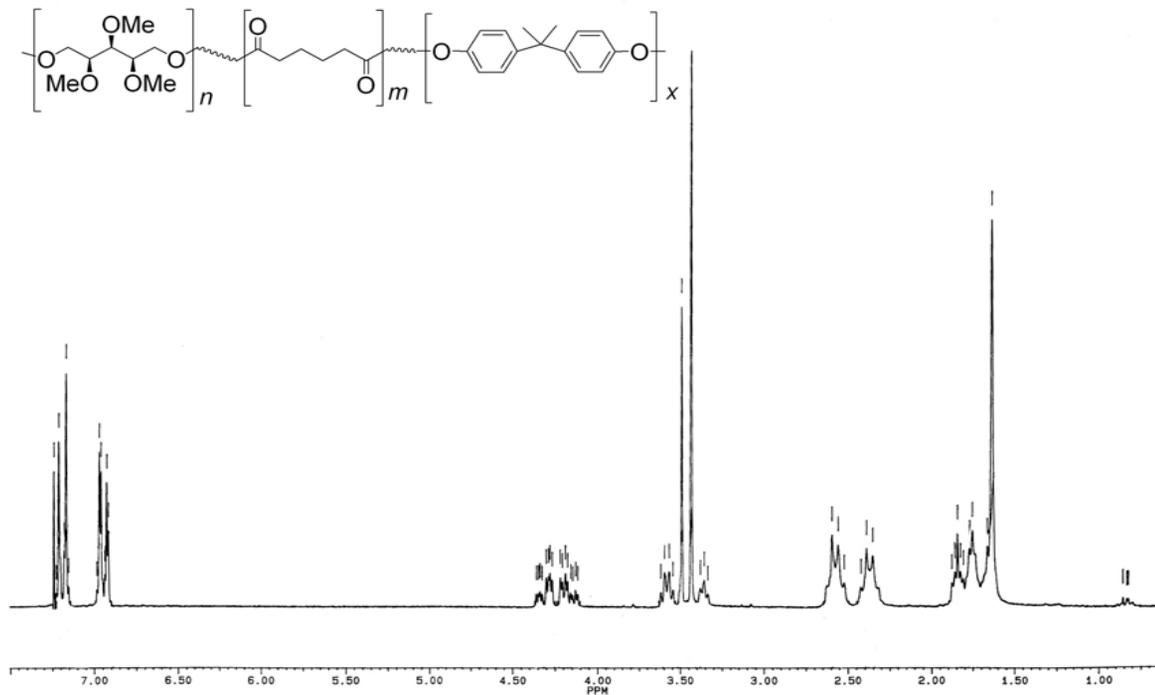
Espectro de ^{13}C RMN de **133**.



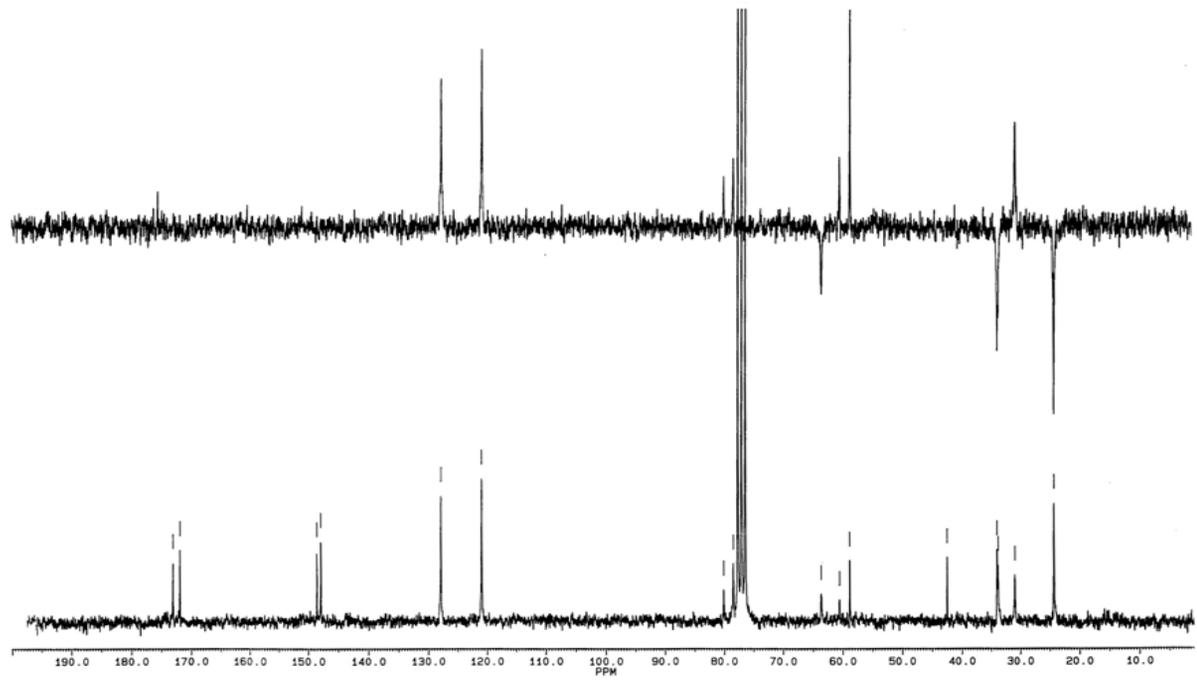
Espectro de ^1H RMN de 134.



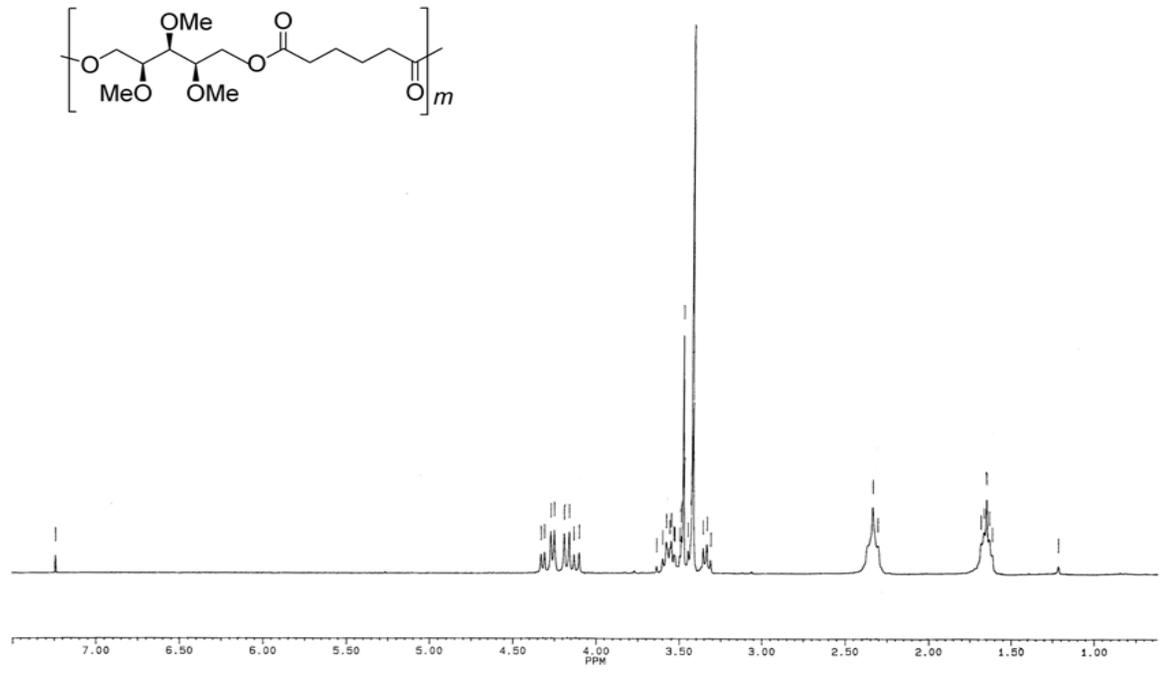
Espectro de ^{13}C RMN de **134**.



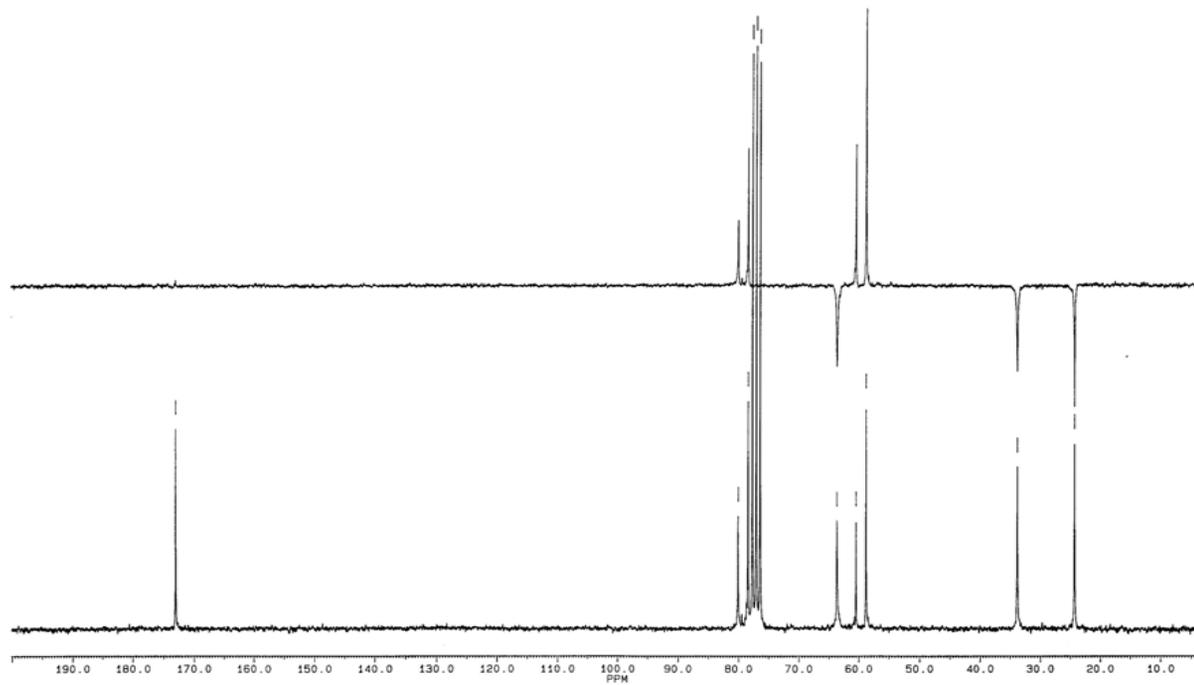
Espectro de ^1H RMN de **135**.



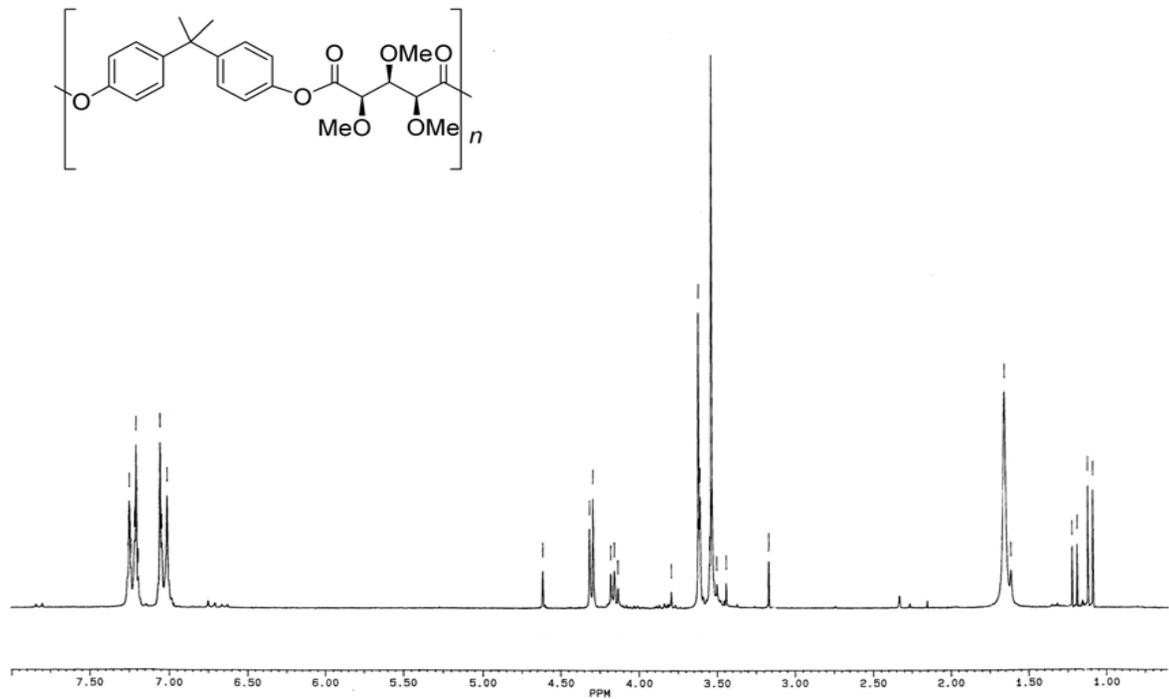
Espectro de ^{13}C RMN de **135**.



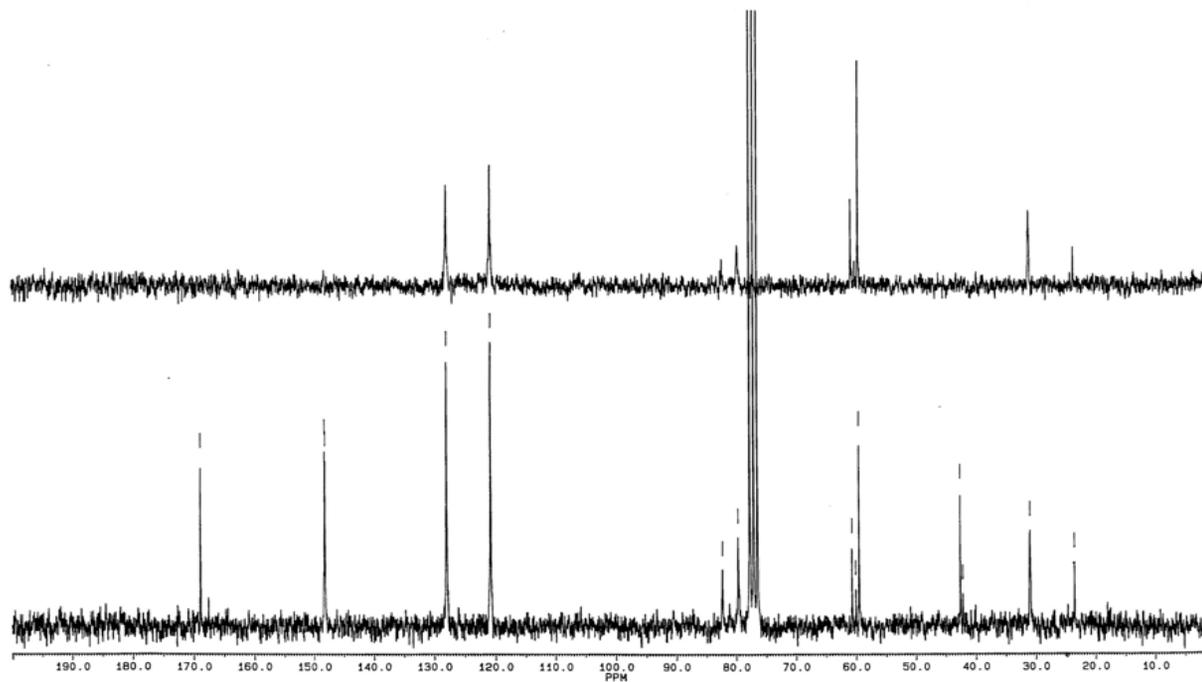
Espectro de ¹H RMN de 136.



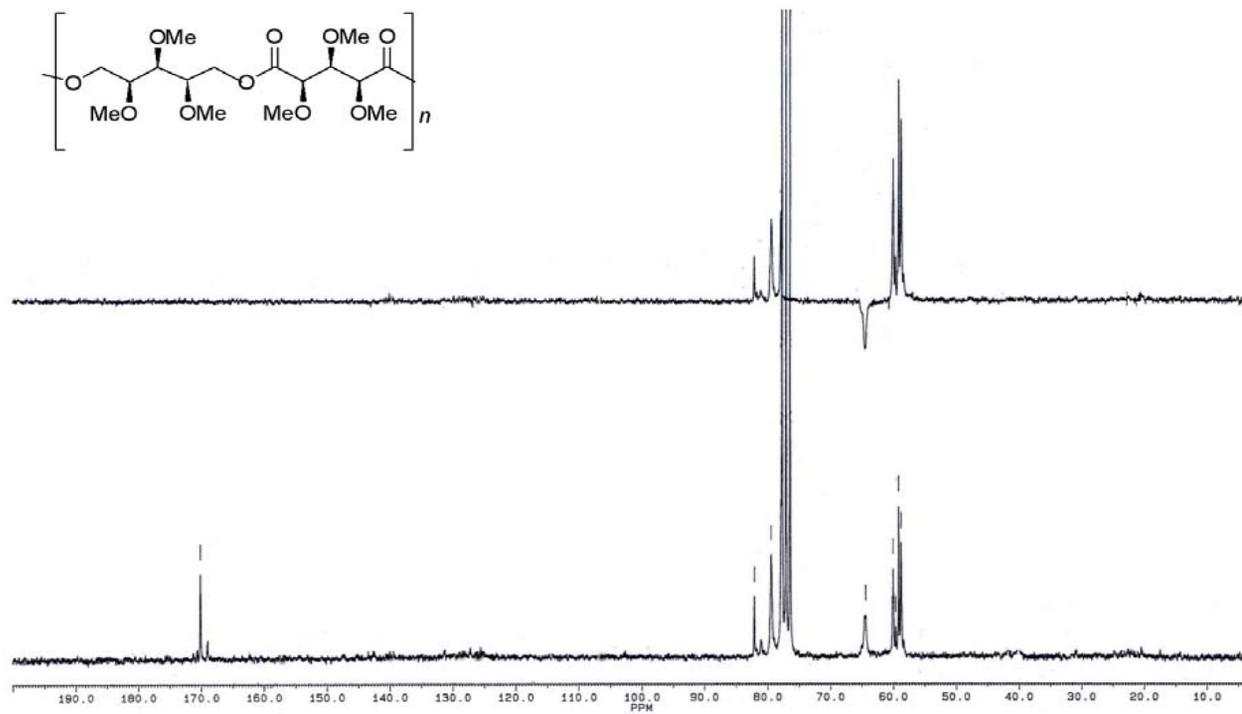
Espectro de ^{13}C RMN de **136**.



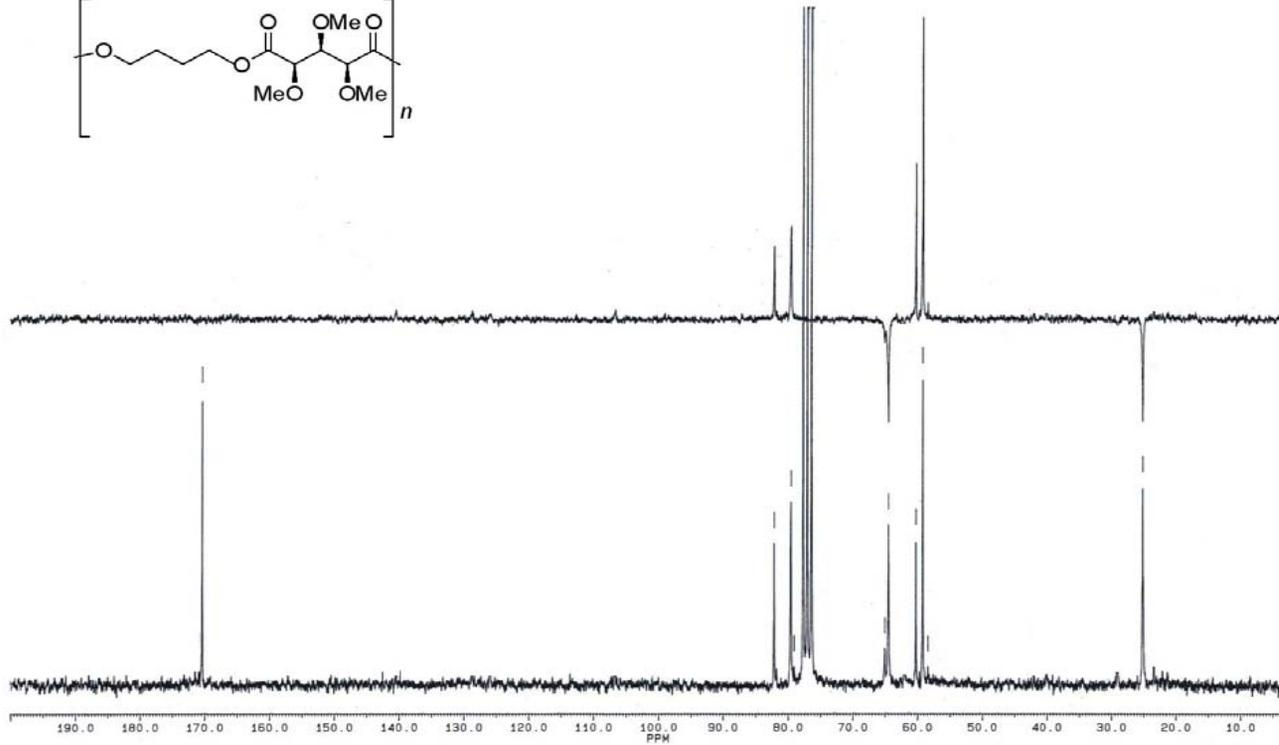
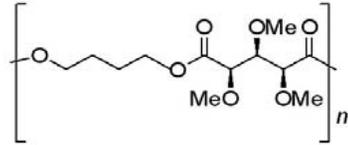
Espectro de ¹H RMN de 138.



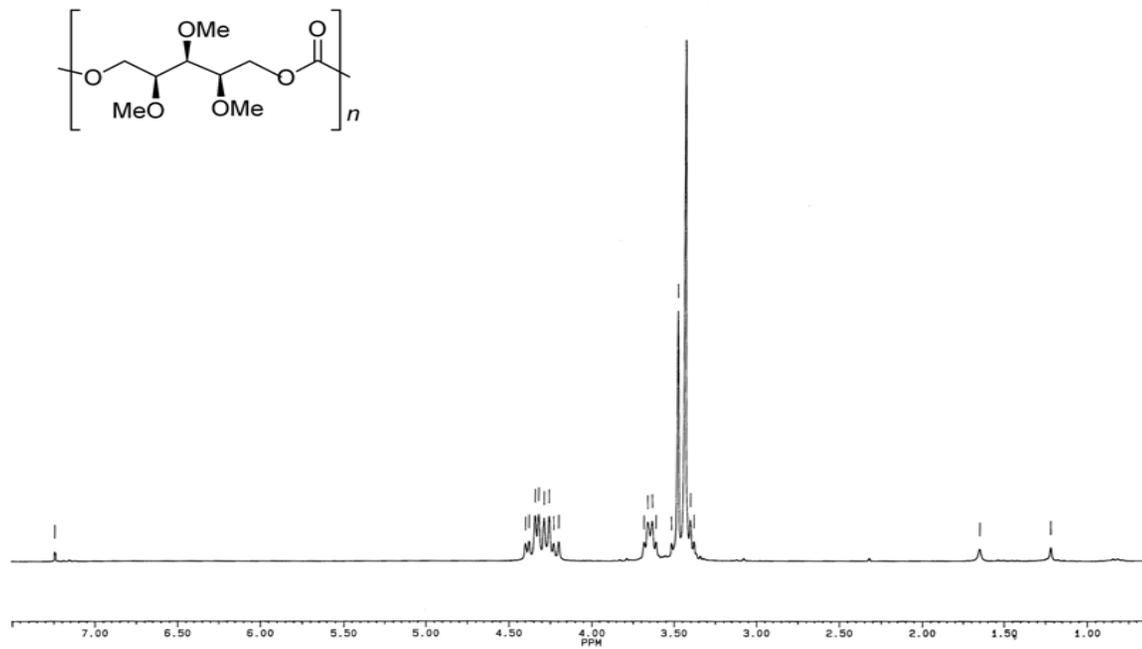
Espectro de ^{13}C RMN de **138**.



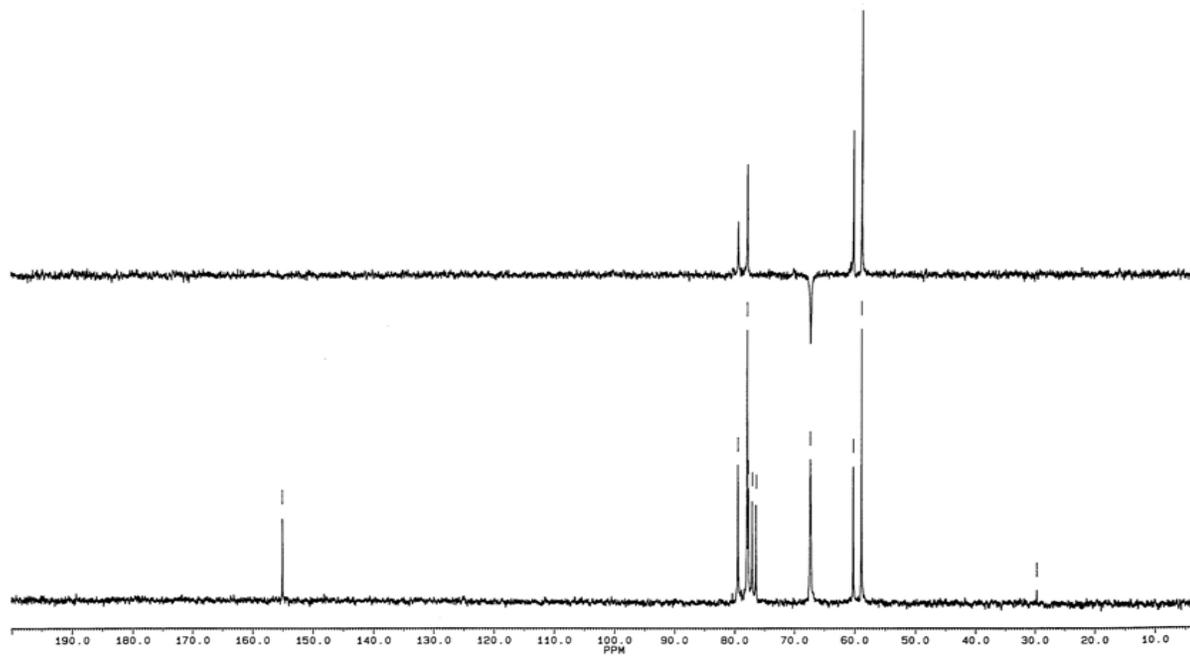
Espectro de ^{13}C RMN de 137.



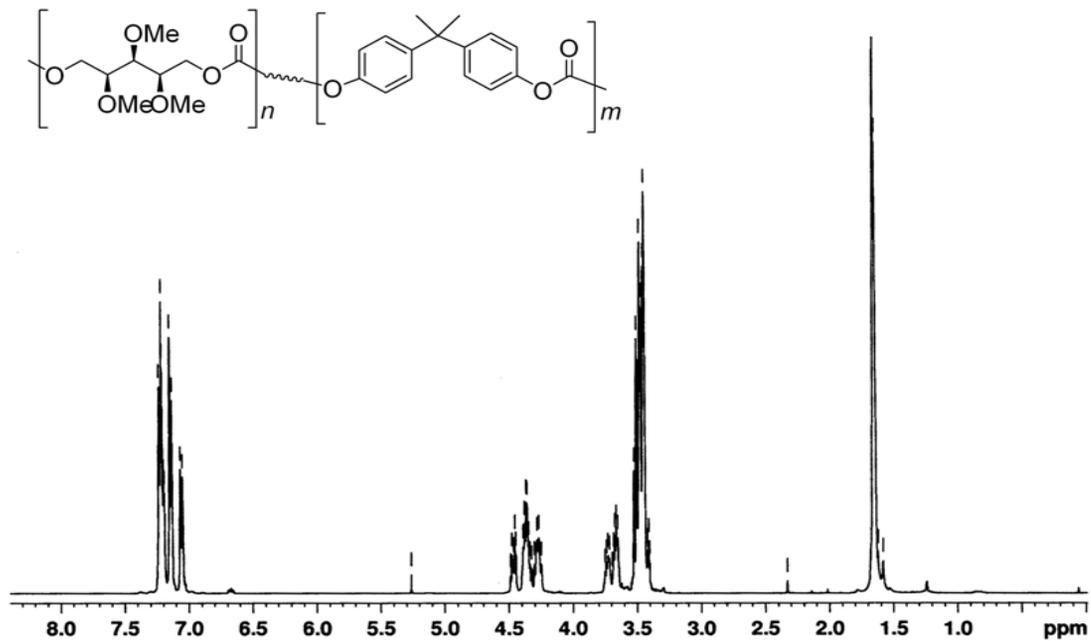
Espectro de ^{13}C RMN de **139**.



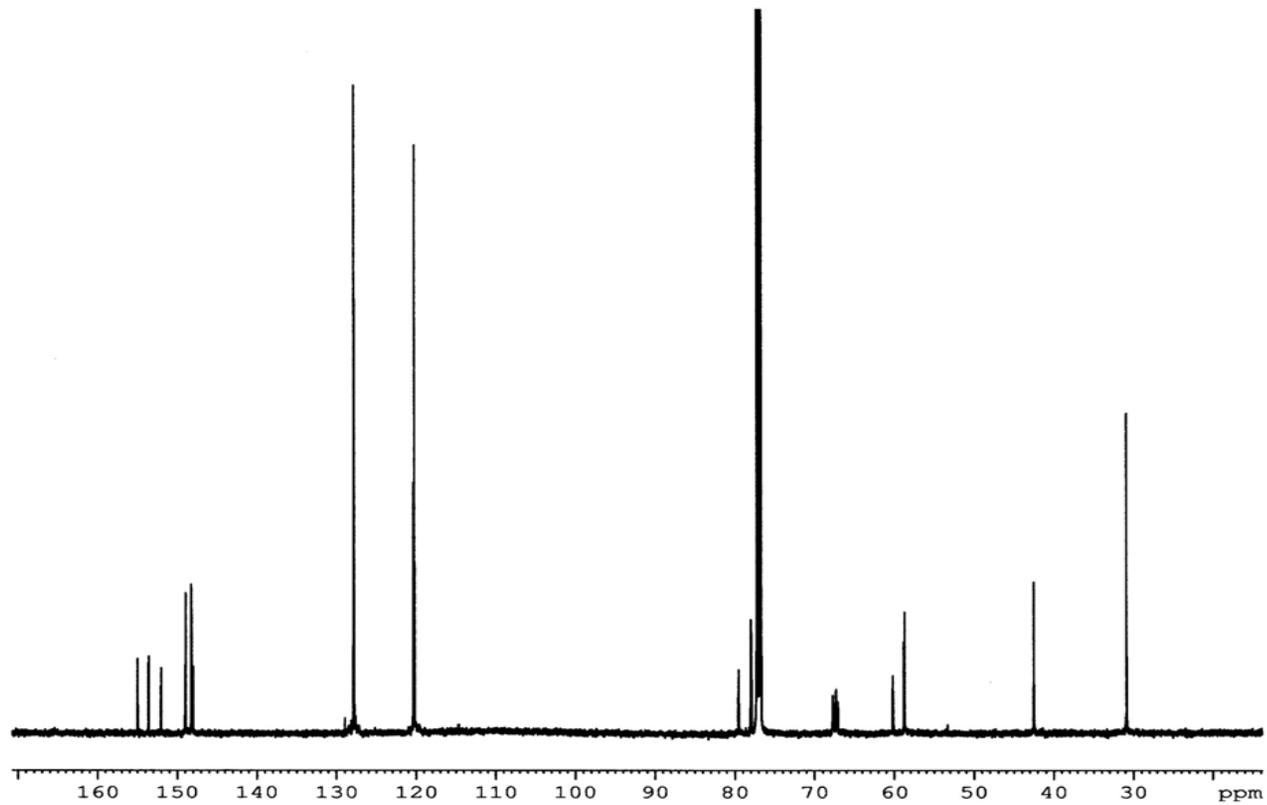
Espectro de ^1H RMN de **PXiC**.



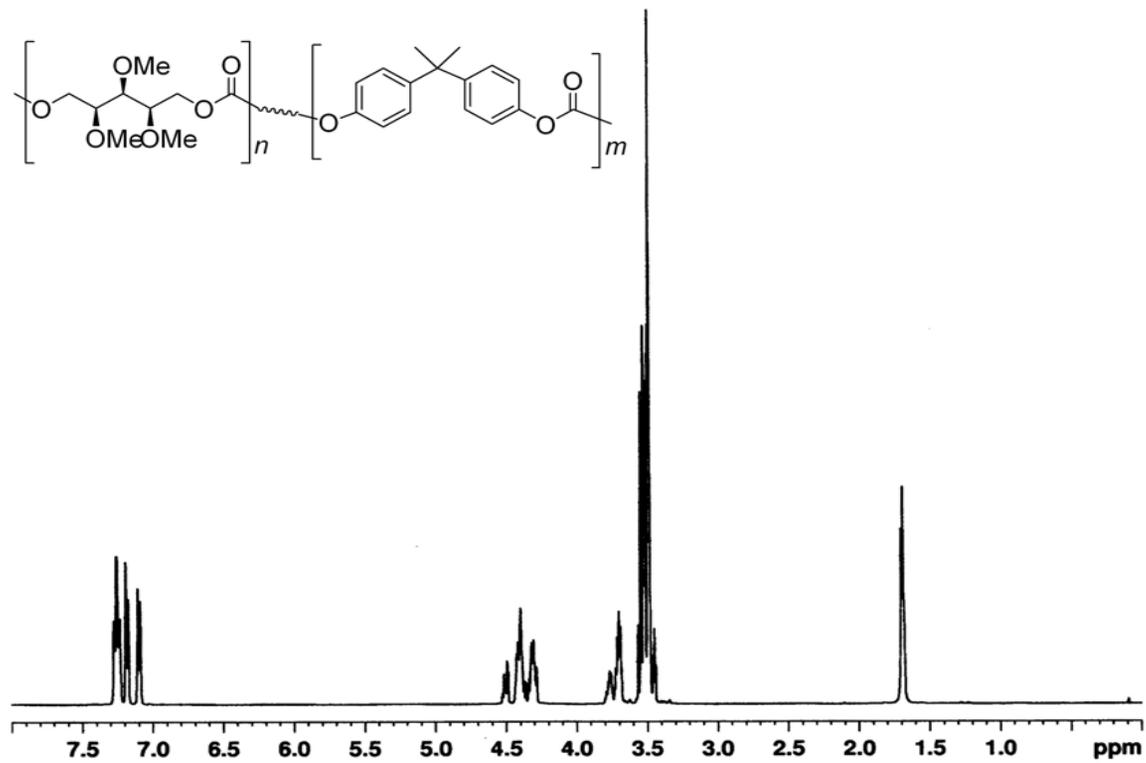
Espectro de ^{13}C RMN de **PxiC**.



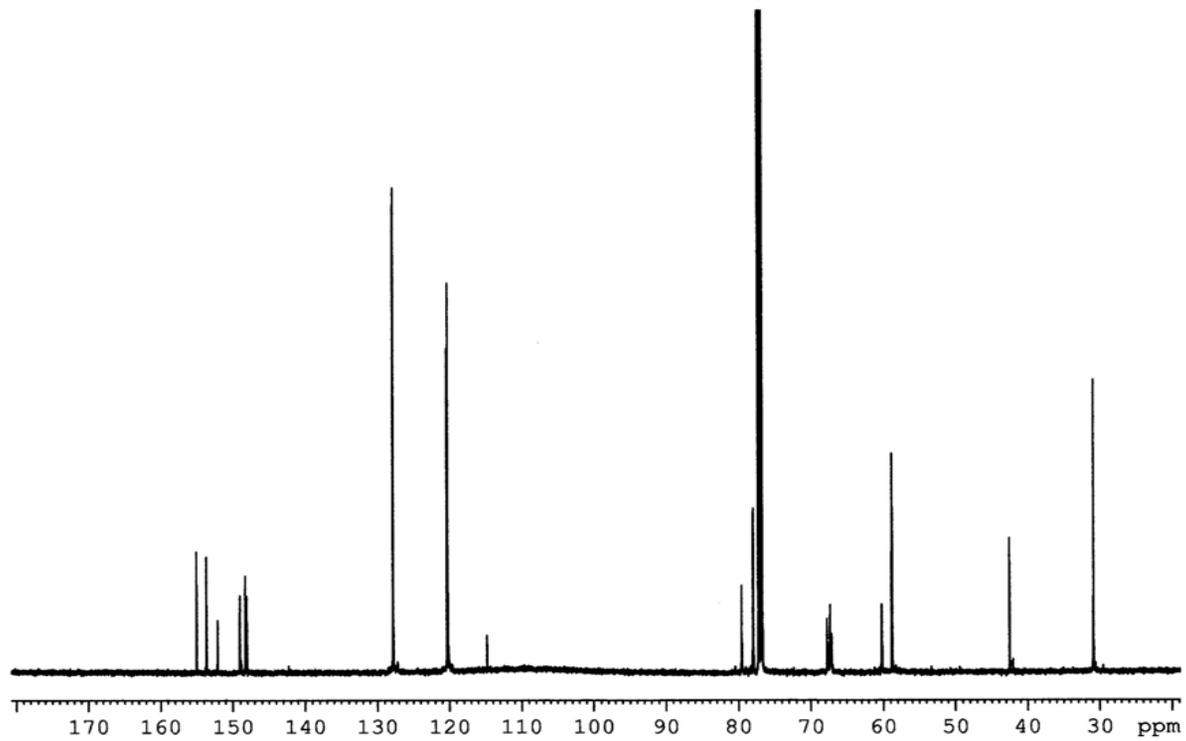
Espectro de ¹H RMN de P(0.9 Xi-co-BPAC).



Espectro de ^{13}C RMN de **P(0.9 Xi-co-BPAC)**.



Espectro de ¹H RMN de P(1.8 Xi-co-BPAC).



Espectro de ^{13}C RMN de **P(1.8 Xi-co-BPAC)**.