

Sumario

SUMARIO	1
ANEXO A: RESULTADOS EXPERIMENTALES	3
A.1. Síntesis del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico	3
A.2. Síntesis de la sal de sodio del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.....	5
A.3. Síntesis de la sal de potasio del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.....	7
A.4. Síntesis de la sal de cesio del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.....	9
A.5. Síntesis del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster.....	11
A.6. Síntesis de la sal potásica del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster	13



ANEXO A: RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado se han incluido aquellos resultados relacionados exclusivamente con la síntesis de los ácidos y las sales que llevan a la polimerización del poli[Glc-*alt*-6AH] y del poli[4Hb-*alt*-Glc]. Se presentan no sólo los procedimientos experimentales para sintetizar los compuestos, sino también los espectros de infrarrojo utilizados para analizar su composición.

Esta información ha sido tratada como Anexo en este proyecto debido al elevado volumen que conforman los resultados experimentales.

A.1. Síntesis del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico

Se disolvieron 11,55 ml (0,11 mol) de cloruro de cloroacetilo en 15 ml de éter etílico. La disolución se adicionó, gota a gota, sobre 50 ml de una disolución acuosa que contenía 13,1 g de ácido 6-aminohexanoico (0,1 mol) y 4 g de hidróxido de sodio (0,1 mol). La adición se llevó a cabo en el transcurso de una hora, en un baño de hielo y bajo fuerte agitación. El pH de la disolución se mantuvo entre 10 y 11 gracias a la adición gota a gota de 100 ml de una solución acuosa de hidróxido de sodio (0,2 mol), que neutralizó el ácido clorhídrico formado en la reacción. La reacción de síntesis se esquematiza según la Figura A.1.

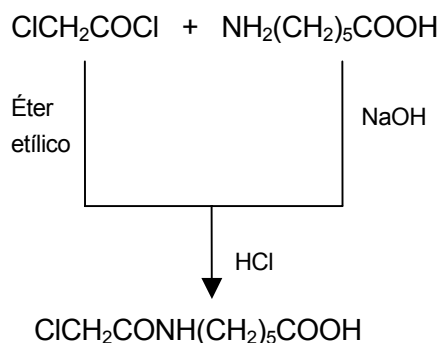


Figura A.1. Esquema de la reacción de síntesis del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.

Una vez completada la adición, se retiró el baño de hielo y se mantuvo la agitación durante 4 horas adicionales. Posteriormente se acidificó la mezcla de reacción con ácido clorhídrico hasta alcanzar un pH cercano a 1 al que precipitó el ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico. Con la ayuda de un matraz Kitasato se filtró al vacío, obteniéndose un sólido blanco. Tras una recristalización con agua se obtuvo un rendimiento global del 70%.

El espectro de infrarrojo del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico se muestra en la Figura A.2, donde se han indicado las bandas de absorción más características, mientras que el tipo de enlace correspondiente a estas señales se resume en la Tabla A.1.



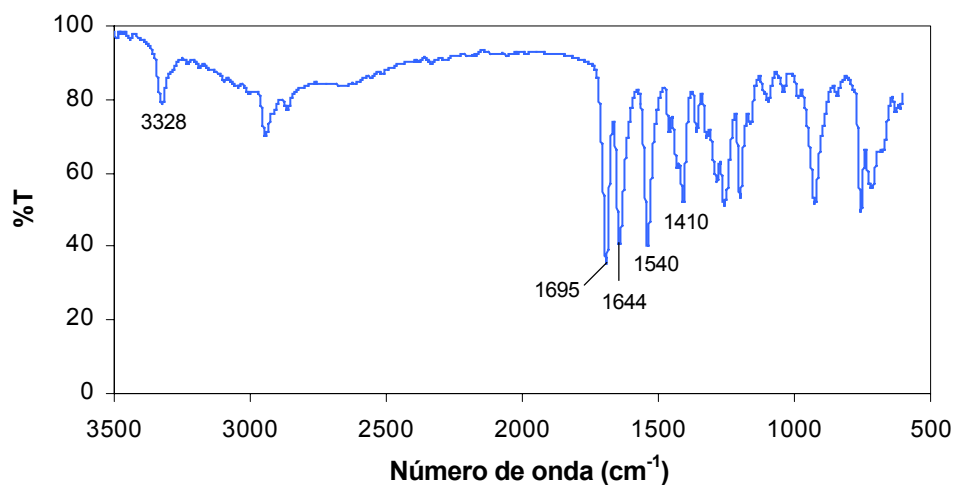


Figura A.2. Espectro de infrarrojo del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico

Tabla A.1. Asignación de los picos de absorción para el espectro de infrarrojo del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Tipo de enlace
3328	NH amida
3000-2850	CH ₂ alcanos
1695	CO de ácido carboxílico
1644	CO (amida I)
1540	NH (amida II)
1410	CN (amida III)



A.2. Síntesis de la sal de sodio del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico

Se disolvieron 4,35 mmol (0,18 g) de hidróxido sódico en 10 ml de agua y se añadieron, gota a gota, sobre 15 ml de una solución acuosa que contenía 4,35 mmol (0,904 g) de ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico. Durante todo el proceso de neutralización, que duró 1 hora, se mantuvo la solución en un baño de hielo y el pH controlado. Al alcanzar un pH cercano a 10 se retiró el baño de hielo y se congeló la solución con N₂ líquido para su posterior liofilización. El rendimiento fue del 70%. La sal de sodio obtenida se conservó en un desecador con CaCl₂. El esquema de la reacción de neutralización se muestra en la Figura A.3.

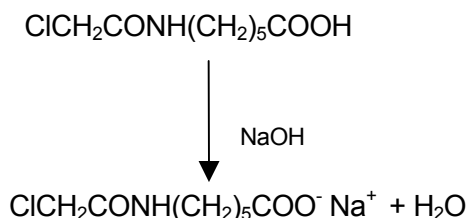


Figura A.3. Esquema de obtención de la sal sódica del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.

A continuación se muestra el espectro de infrarrojo (Figura A.4) y la asignación de las señales principales (Tabla A.2) de la sal sódica del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.

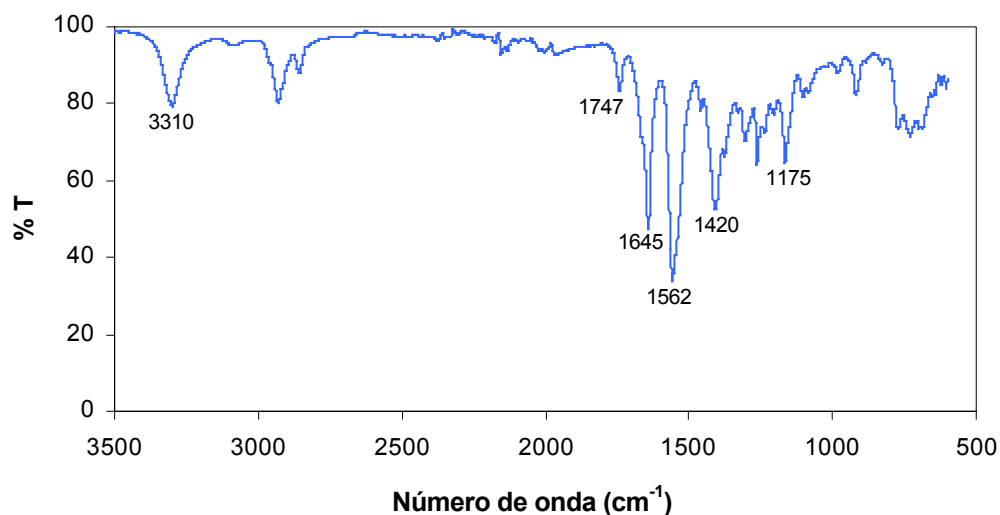


Figura A.4. Espectro de infrarrojo de la sal sódica del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.



Tabla A.2. Asignación de los picos de absorbancia para el espectro de infrarrojo de la sal sódica del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Tipo de enlace
3310	NH (amida A)
2940-2865	CH ₂ alcanos
1747	CO éster
1645	CO (amida I)
1562	NH (amida II)
1420	CN (amida III)
1175	COC éster

Los espectros obtenidos antes y después de la neutralización (Figuras A.2 y A.4) son muy similares, pero se puede destacar la lógica desaparición de la banda asociada al grupo carboxílico, a 1695 cm^{-1} , que aparecía en el espectro de la Figura A.2. También puede mencionarse que aparece un nuevo grupo de señales, correspondientes al grupo éster ($1747, 1175 \text{ cm}^{-1}$), que indica una cierta polimerización durante el proceso de neutralización/purificación.



A.3. Síntesis de la sal de potasio del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico

Se disolvieron aproximadamente 8,15 mmol (0,46 g) de hidróxido potásico en 10 ml de agua y se añadieron, gota a gota, sobre 15 ml de una disolución acuosa que contenía 8,15 mmol (1,69 g) de ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico. El proceso de neutralización duró 50 minutos y en todo momento se mantuvo la solución en un baño de hielo y el pH controlado. Al alcanzar un pH de 10 se retiró la solución del baño de hielo, se congeló con N₂ líquido y se liofilizó obteniéndose un sólido blanco. El rendimiento fue del 75%. La sal potásica resultante se conservó en un desecador con CaCl₂.

La reacción que tiene lugar durante la neutralización es la siguiente (Figura A.5)

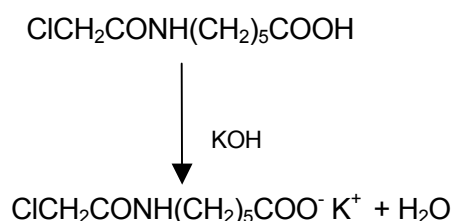


Figura A.5. Esquema de obtención de la sal potásica del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.

En la Figura A.6 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para la sal potásica y la Tabla A.3 muestra las señales principales del mismo.

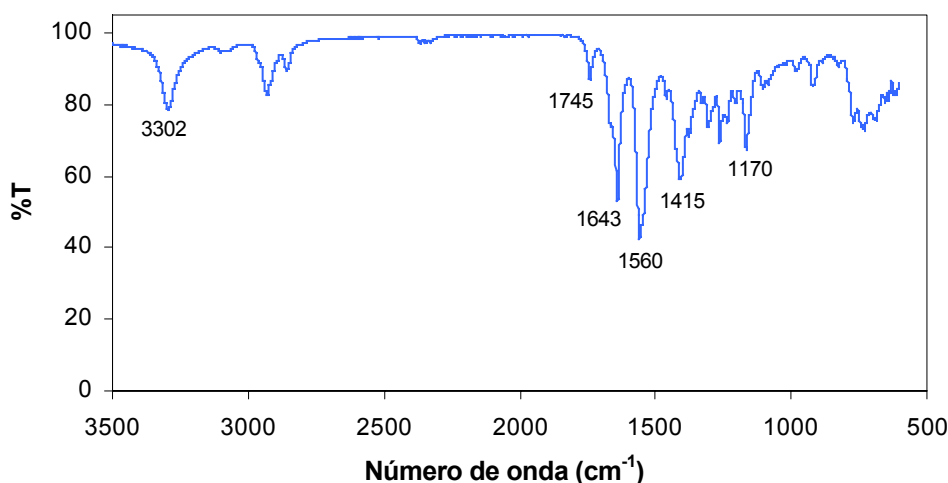


Figura A.6. Espectro de infrarrojo de la sal potásica del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.



Tabla A.3. Asignación de los picos de absorbancia para el espectro de infrarrojo de la sal potásica del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Tipo de enlace
3302	NH (amida A)
2940-2865	CH ₂ alcanos
1745	CO éster
1643	CO (amida I)
1560	NH (amida II)
1415	CN (amida III)
1170	COC éster

El espectro de infrarrojo de la sal potásica muestra claramente que la neutralización se ha completado con éxito al desaparecer la banda típica del grupo carboxílico. También aparecen en este caso señales de muy baja intensidad que pueden asociarse a los grupos éster, y que son indicativas de la formación de una pequeña población de prepolímero en el transcurso del proceso de neutralización/purificación.



A.4. Síntesis de la sal de cesio del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico

Se disolvieron aproximadamente 2,95 mmol (0,45 g) de hidróxido de cesio en 10 ml de agua y se añadieron, gota a gota, sobre 15 ml de una solución acuosa que contenía 2,95 mmol (0,611 g) de ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico. La neutralización se llevó a cabo en 30 minutos, manteniendo siempre la solución en un baño de hielo y bajo fuerte agitación. Al alcanzar un pH cercano a 10 se congeló la mezcla de reacción y se liofilizó. El rendimiento de la reacción fue del 73%. El monómero obtenido se conservó posteriormente en un desecador con CaCl_2 .

La reacción que tiene lugar durante la neutralización se muestra a continuación (Figura A.7).

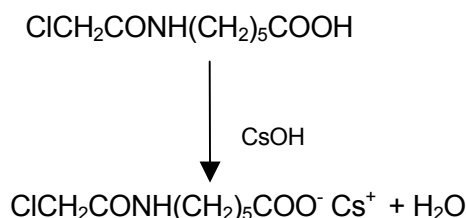


Figura A.7. Esquema de obtención de la sal de cesio del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.

En la Figura A.8. se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para la sal de cesio.

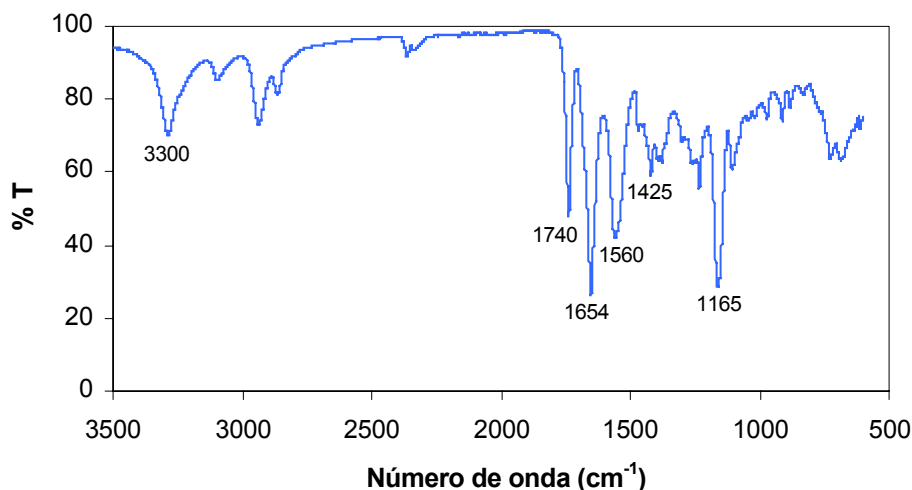


Figura A.8. Espectro de infrarrojo de la sal de cesio del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.



El espectro de infrarrojo demuestra nuevamente que se ha completado la neutralización del ácido carboxílico. En el espectro destaca, sin embargo, que las señales pertenecientes al grupo éster (1740 y 1165 cm^{-1}) aparecen con una intensidad remarcable. Este hecho se ha discutido en profundidad en la *Memoria* e indica claramente que la sal de cesio es mucho más reactiva que la de potasio.

El tipo de enlace correspondiente a cada una de las señales observadas se resume en la Tabla A.4.

Tabla A.4. Asignación de los picos de absorbancia para el espectro de infrarrojo de la sal de cesio del ácido N-cloroacetil-6-aminohexanoico.

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Tipo de enlace
3300	NH (amida A)
2945-2870	CH ₂ alcanos
1740	CO éster
1654	CO (amida I)
1560	NH (amida II)
1425	CN (amida III)
1165	COC éster



A.5. Síntesis del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster

Se disolvieron 12,5 ml de cloruro de clorobutiroilo (0,11 mol) en 20 ml de cloroformo anhidro y se añadieron, gota a gota, sobre una solución que contenía 8,4 g (0,11 mol) de ácido glicólico disuelto en 100 ml de cloroformo anhidro. El proceso se llevó a cabo en el transcurso de 1 hora en un baño de agua-hielo, manteniendo continuamente una fuerte agitación. Para neutralizar el ácido clorhídrico formado en la reacción se conectó un tubo conteniendo NaOH sólido a la salida del balón. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante un período adicional de tres horas. La solución resultante se lavó con agua y posteriormente se eliminó el cloroformo en un rotavapor hasta obtener un aceite incoloro, el ácido 4-clorobutírico carboximetil éster. El rendimiento fue del 75%. La reacción de síntesis se presenta en la Figura A.9.

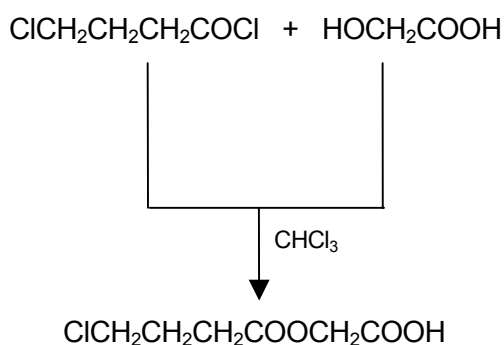


Figura A.9. Esquema de síntesis del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster.

El espectro de infrarrojo del ácido se muestra en la Figura A.10 y la asignación de las señales más características se indican en la Tabla A.5.

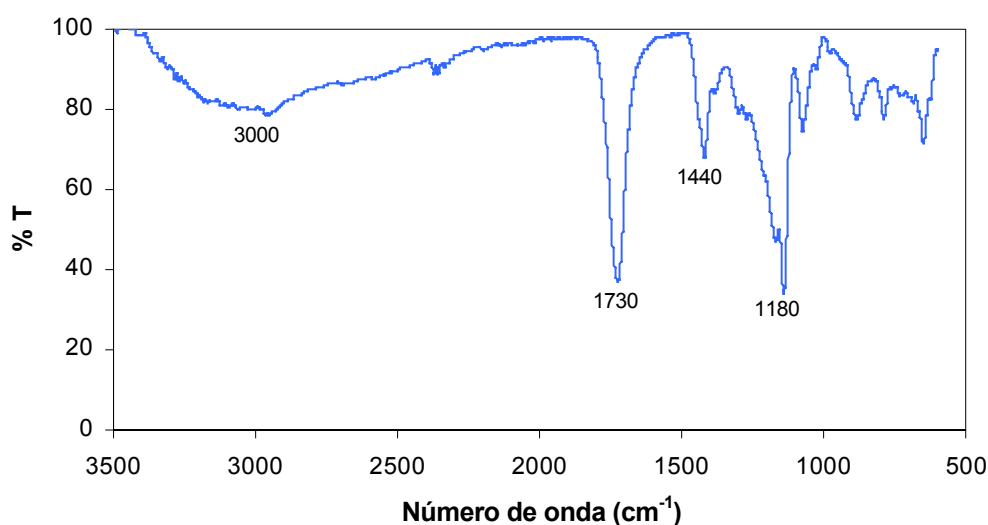


Figura A.10. Espectro de infrarrojo del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster.



Tabla A.5. Asignación de los picos de absorbancia para el espectro de infrarrojo del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster.

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Tipo de enlace
3200-3300	OH ácido carboxílico
1730	CO éster
1440-1400	CO ácido carboxílico
1180	COC éster



A.6. Síntesis de la sal potásica del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster

El monómero se obtuvo mediante la neutralización del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster con hidróxido potásico. Para ello, se disolvieron 8,80 mmol (0,49 g) de KOH en 15 ml de agua y se añadieron, gota a gota, sobre 10 ml de una solución acuosa que contenía 8,80 mmol (1,59 g) de ácido 4-clorobutírico carboximetil éster. Durante todo el proceso de neutralización se mantuvo la solución en un baño de agua-hielo y el pH controlado. Al alcanzar un pH de 10 se retiró la solución del baño de hielo y se congeló con N₂ líquido para su posterior liofilización. El rendimiento fue del 68%. La sal potásica obtenida se conservó en un desecador con CaCl₂.

La reacción que tiene lugar durante la neutralización se presenta en la Figura A.11.

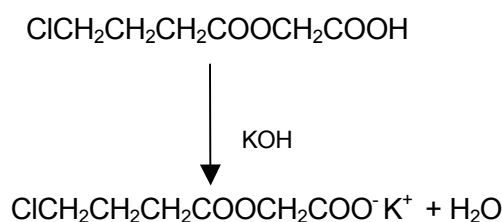


Figura A.11. Esquema de síntesis del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster.

En la Figura A.12 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para este producto. Para facilitar su interpretación se ha ampliado la zona de números de onda más representativa del espectro.

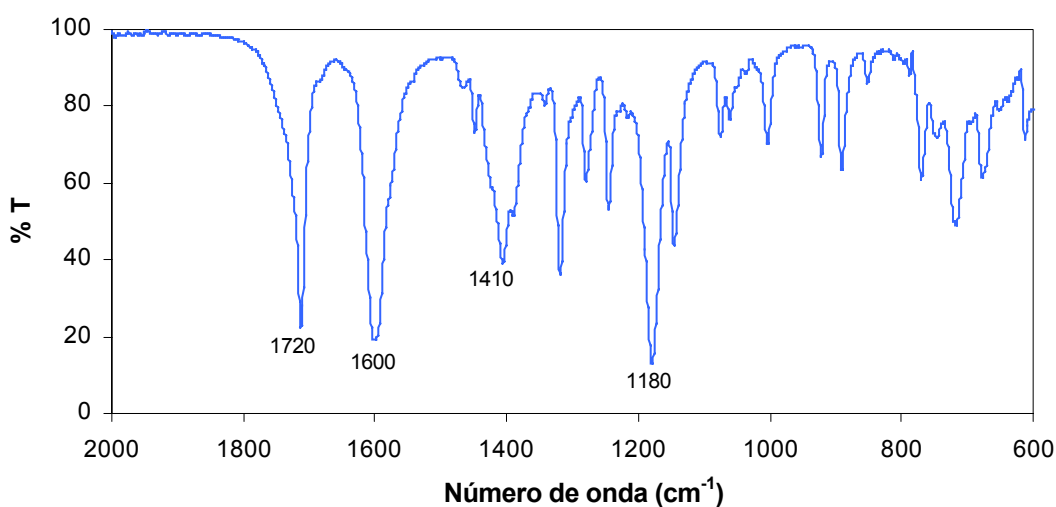


Figura A.12. Espectro de infrarrojo de la sal potásica del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster.



La asignación de las bandas más representativas del espectro de absorbancia representado en la Figura A.12. se muestra en la Tabla A.6.

Tabla A.6. Asignación de los picos de absorbancia para el espectro de infrarrojo de la sal potásica del ácido 4-clorobutírico carboximetil éster.

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Tipo de enlace
1720	CO éster
1600	CO carboxilato
1410	CO carboxilato
1180	COC éster



