

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Nylons y polipéptidos	1
1.2. Nylons modificados	5
1.3. Objetivos del trabajo	8

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos y disolventes	13
2.2. Instrumentación y técnicas	15
2.2.1. Espectroscopia infrarroja (IR)	16
2.2.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	16
2.2.3. Rotación óptica específica	17
2.2.4. Determinación de la racemización mediante rotación óptica	17
2.2.5. Dicroísmo circular	18
2.2.6. Determinación de la masa molecular: viscosidad intrínseca	18
2.2.7. Determinación de la densidad por el método de flotación	19
2.2.8. Difracción de rayos X	19
2.2.9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	20
2.2.10. Análisis termogravimétrico (TGA)	21
2.2.11. Análisis térmico dinámomecánico (DMTA)	21
2.2.12. Degradación por ultrasonidos	23

III. SÍNTESIS DE MONÓMEROS: (S)-4-ALCOXICARBONIL-2-AZETIDINONAS

3.1. Introducción y antecedentes	25
3.2. Experimental	28
3.2.1. Obtención del compuesto (S)-4-benciloxycarbonil-2-azetidiona	28
3.2.2. Transesterificación de (S)-4-benciloxycarbonil-2-azetidiona con alcoholes alifáticos: procedimiento general	31
3.3. Resultados y discusión	36
3.4. Conclusiones	45

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

4.1. Introducción y antecedentes	47
4.1.1. Polimerización amónica de B-lactamas	47
4.1.2. Poli(α -isobutil- β -L-aspartato)	50
4.2. Experimental	55
4.3. Resultados y discusión	56
4.4. Conclusiones	65

V. POLI(α -ISOBUTIL- β -D,L-ASPARTATO)S: ESTUDIO DE LA CONFIGURACIÓN Y DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS ESTEREOCOPOLÍMEROS

5.1. Introducción y antecedentes	67
5.2. Experimental	70
5.3. Resultados y discusión	72
5.3.1. Síntesis y caracterización de los homopolímeros y estereocopolímeros	72
5.3.2. Estereoquímica de los copolímeros	80
5.3.3. Estudio conformacional en disolución	87
5.3.4. Estructura cristalina en estado sólido	91
5.3.5. Transición hexagonal-tetragonal en estado sólido	95
5.4. Conclusiones	97

VI. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO CONFORMACIONAL EN DISOLUCIÓN DE POLI(α -ALQUIL- β -L-ASPARTATO)S

6.1. Introducción y antecedentes	99
6.2. Experimental	102
6.3. Resultados y discusión	106
6.3.1. Caracterización fisicoquímica	107
6.3.2. Análisis térmico	111
6.3.3. Estudio conformacional en disolución	115

6.3.3.1. Transición hélice-ovillo: efecto del disolvente	116
6.3.3.2. Transición hélice-ovillo: efecto de la temperatura	125
6.4. Conclusiones	129

VII. ESTUDIO ESTRUCTURAL DE POLI(α -ALQUIL- β -L-ASPARTATO)S EN ESTADO SÓLIDO

7.1. Introducción y antecedentes	131
7.2. Experimental	140
7.3. Resultados y discusión	141
7.3.1. Poli(α - <i>n</i> -propil- β -L-aspartato) (PAPLA) y su relación con los derivados metílico, etílico y butílico	141
7.3.2. Poli(β -L-aspartato)s con cadenas laterales alquílicas ramificadas	149
7.3.2.1. Poli(α -isopropil- β -L-aspartato) (PAIPLA)	149
7.3.2.2. Poli(α -neopentil- β -L-aspartato) (PANPLA)	157
7.3.2.3. Poli(α -isoamil- β -L-aspartato) (PAIALA)	162
7.3.3. Poli(β -L-aspartato)s con cadenas laterales alquílicas cíclicas	167
7.3.3.1. Poli(α -ciclopentil- β -L-aspartato) (PACPLA)	167
7.3.3.2. Poli(α -ciclohexil- β -L-aspartato) (PACHLA)	170
7.3.3.3. Estudio conformacional del poli(α -ciclohexil- β -L-aspartato): correlación con el monómero de partida (S)-4-ciclohexoxicarbonil-2-azetidiona	178
7.4. Comparación de los resultados estructurales	190
7.5. Conclusiones	198

VIII. ANÁLISIS TÉRMICO DINAMOMECAÁNICO (DMTA) DE POLI(α -ALQUIL- β -L-ASPARTATO)S

8.1. Introducción y antecedentes	201
8.2. Experimental	206
8.3. Relajación mecánica de poli(α -alquil- β -L-aspartato)s: resultados particulares	208

8.4. Discusión comparativa de los resultados	226
8.4.1. Efecto de la longitud de la cadena lateral para un mismo grado de ramificación: comparación entre PAIPLA, PAIBLA y PAIALA	226
8.4.2. Efecto del grado de ramificación del grupo lateral para un mismo número de carbonos: comparación de los pares PAIALA-PANPLA y PAPLA-PAIPLA	228
8.4.3. Efecto del volumen de la cadena lateral para una misma longitud de cadena: comparación entre PAPLA, PAIBLA y PANPLA	231
8.4.4. Comparación PABLA y PGBLG	233
8.5. Conclusiones	235
IX. DEGRADACIÓN POR ULTRASONIDOS DE POLI(α-ALQUIL-β-L-ASPARTATO)S Y POLIGLUTAMATOS	
9.1. Introducción y antecedentes	237
9.2. Experimental	242
9.3. Resultados y discusión	243
9.3.1. Características generales de la degradación	243
9.3.2. Influencia de la estructura de la cadena principal	247
9.3.3. Influencia de la estructura de la cadena lateral	250
9.4. Conclusiones	252
X. CONCLUSIONES GENERALES	
Conclusiones generales	253
XI. BIBLIOGRAFÍA	
Bibliografía	257