

X. CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones generales

1. Se ha preparado una serie de β -aspartolactamas con cadenas laterales ramificadas y cíclicas, por ciclación del éster dibencílico del ácido L-aspartico y posterior transesterificación catalizada con tetrabutóxido de titanio (IV). Las B-lactamas se obtienen con elevada pureza y buenos rendimientos. Todos estos productos han sido debidamente caracterizados por los métodos analíticos estandar.
2. La polimerización aniónica por apertura de anillo de la 4-(*S*)-isobutoxicarbonil-2-azetidiona no-asistida en DMSO ha permitido obtener el poli(α -isobutil- β -L-aspartato) con pesos moleculares elevados, buen rendimiento y sin racemización ni imidación apreciables. Se concluye que el método es adecuado para la obtención de poli(α -alquil- β -L-aspartato)s. Sin embargo la naturaleza del grupo lateral determina en gran medida la existencia de reacciones secundarias de imidación y limita por tanto la aplicabilidad del método.
3. La polimerización aniónica por apertura de anillo de mezclas enantioméricas de α -isobutil- β -D y L-aspartolactamas es estereoselectiva, obteniéndose copolímeros en bloque constituidos por secuencias helicoidales con sentidos de giro a derecha e izquierda. Cuando la mezcla enantiomérica se polimeriza en masa se forman estereocopolímeros al azar. El mismo resultado se obtiene por policondensación en solución de mezclas de pentaclorofenil α -isobutil- β -D y L-aspartatos. La capacidad de generar estructuras cristalinas está determinada por la composición D/L del copolímero.
4. Se han obtenido poli(α -alquil- β -L-aspartato)s con cadenas laterales ramificadas y cíclicas con rendimientos aceptables y pesos moleculares elevados. Se han sintetizado los derivados isopropílico, neopentílico, isoamílico, ciclopentílico y ciclohexílico. El análisis térmico por DSC y TGA revela que estas poliamidas descomponen térmicamente en dos etapas. En la primera, se produce la fusión e imidación del polímero y en la segunda la escisión de la cadena principal. Estas poliamidas presentan, en disolventes apropiados,

conformación helicoidal y sufren la transición reversible a la conformación ovillo estadístico por adición de ácido fuerte. La transición se produce a una concentración de TFA cercana al 2,5%(v/v). Los poli(β -L-aspartato)s experimentan también la transición conformacional *inversa* inducida térmicamente. A temperaturas superiores a 15 °C se estabiliza la conformación helicoidal, mientras que a temperaturas inferiores es la conformación de ovillo estadístico la que resulta ser estable.

5. Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización del poli(α -*n*-propil- β -L-aspartato). Al igual que el derivado superior *n*-butílico, presenta dos formas cristalinas hexagonal y tetragonal constituidas respectivamente por hélices 13/4 y 4/1. Sin embargo, difiere de los derivados inferiores metílico y etílico en que no parece adoptar la conformación extendida.
6. Todos los poli(α -alquil- β -L-aspartato)s estudiados en esta Tesis presentan como característica común la tendencia a adoptar conformaciones helicoidales tipo hélice α . La hélice 13/4 es la conformación preferente, si bien los derivados isopropílico y neopentílico, presentan una conformación 16/5, que no es más que la hélice 13/4 ligeramente distorsionada. El empaquetamiento más frecuente sigue un modelo hexagonal, aunque para los derivados isoamílico y ciclohexílico se han observado ligeras desviaciones. La anisotropía del grupo isoamilo obliga a la adopción de un empaquetamiento rectangular. El derivado ciclohexílico presenta un empaquetamiento oblicuo que probablemente obedece a las interacciones específicas entre los grupos ciclohexilo de cadenas vecinas.
7. Los estudios térmico dinamomecánicos realizados en poli(α -alquil- β -L-aspartato)s con grupos laterales ramificados y cíclicos han revelado que la contribución de la transición β (rotación de la cadena lateral) a la relajación total del material es la principal. La ausencia de dos metilenos adicionales en la cadena lateral de estos poli(β -L-aspartato)s respecto a los poli(γ -alquil-L-glutamato)s confiere a los primeros menor movilidad apareciendo las relajaciones α y β a mayor temperatura.

8. La degradación por ultrasonidos de los poli(aspartato)s y los poli(glutamato)s sigue el comportamiento general descrito para polímeros vinílicos y biopolímeros. Las roturas de enlace se producen únicamente en la cadena principal, constatándose un incremento en la velocidad de degradación al aumentar la concentración de grupos amida. Este método de degradación constituye una estrategia eficaz para la obtención de muestras con pesos moleculares moderados, sin alteración de la constitución química del polímero.