

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Nylons modificados y polipéptidos.....	2
1.2. El ácido poli(γ -glutámico).....	7
1.2.1. Síntesis química y biosíntesis.....	8
1.2.2. Estructura y propiedades.....	12
1.3. Polipéptidos cristal líquido	13
1.4. Polipéptidos tipo peine.....	18
1.4.1. Poliglutamatos y poliaspartatos.....	21
1.4.2. Complejos iónicos.....	27
1.5. Objetivos del trabajo.....	28

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Disolventes y reactivos.....	31
2.2. Procedimientos de síntesis de carácter general.....	32
2.2.1. (S)-4-benciloxycarbonil-2-azetidiona (lactama de bencilo).....	32
2.2.2. Pirrolidona sódica.....	35
2.3. Biosíntesis. Cultivo e inoculación.....	35
2.4. Degradación por ultrasonidos.....	36
2.5. Determinación de pesos moleculares	36
2.5.1. Viscosimetría.....	36
2.5.2. SEC y SEC/LS.....	37
2.6. Análisis configuracional.....	38
2.7. Espectroscopias RMN e IR.....	41
2.8. Determinación de densidades.....	44

2.9. Difracción de rayos X.....	44
2.10. Microscopía óptica y electrónica.....	45
2.11. Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría	46
2.12. Análisis dinamomecano-térmico.....	46

3. POLI Y COPOLI(α -ALQUIL γ -GLUTAMATO)S I. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

3.1. Antecedentes	49
3.1.1. Síntesis.....	49
3.1.2. Propiedades térmicas y dinamomecano-térmicas.....	52
3.2. Resultados y discusión.....	55
3.2.1. Biosíntesis del ácido poli(γ -glutámico)	55
3.2.2. Obtención y caracterización del poli(α -etil γ -glutamato)	61
3.2.3. Transesterificación del poli(α -etil γ -glutamato).....	64
3.2.3.1. Obtención y caracterización de los poli(α -alquil γ -glutamato)s.....	66
3.2.3.2. Obtención y caracterización de los copoli(α -alquil γ -glutamato)s.....	74
3.2.3.2.1. Copoli(α -alquil γ -glutamato)s en bloques	74
3.2.3.2.2. Copoli(α -alquil γ -glutamato)s al azar.....	78
3.2.4. Estudio conformacional en disolución.....	83
3.2.5. Propiedades térmicas y dinamomecano-térmicas de los poli(α -alquil γ -glutamato)s.....	86
3.2.6. Propiedades térmicas de los copoli(α -alquil γ -glutamato)s.....	97
3.3. Conclusiones parciales.....	101

4. POLI Y COPOLI(α -ALQUIL γ -GLUTAMATO)S II. ESTRUCTURA Y TRANSICIONES DE FASE

4.1. Antecedentes.....	103
4.2. Resultados y discusión.....	105
4.2.1. Poli(α -alquil γ -glutamato)s.....	106
4.2.1.1. Caracterización térmica.....	106
4.2.1.1.1. Transición A \rightarrow B.....	106
4.2.1.1.2. Transición B \rightarrow C.....	110
4.2.1.2. Estructura de la fase A.....	112
4.2.1.2.1. Espectroscopia infrarroja de polarización	112
4.2.1.2.2. Difracción de rayos X y de electrones.....	119
4.2.1.2.3. RMN de ^{13}C en estado sólido.....	124
4.2.1.3. Cambios estructurales asociados a la transición A \rightarrow B.....	126
4.2.1.3.1. Espectroscopia infrarroja de polarización	126
4.2.1.3.2. Rayos X térmicos.....	127
4.2.1.3.3. RMN de ^{13}C en estado sólido.....	130
4.2.1.4. Cambios estructurales asociados a la transición B \rightarrow C.	
Rayos X térmicos	135
4.2.1.5. Observaciones ópticas.....	136
4.2.2. Copoli(α -alquil γ -glutamato)s.....	137
4.2.2.1. Caracterización térmica.....	137
4.2.2.2. Estructura de la fase A.....	137
4.2.2.2.1. Espectroscopia infrarroja de polarización	137
4.2.2.2.2. Difracción de rayos X.....	138

4.2.2.3. Cambios estructurales asociados a la transición A→B.....	141
4.3. Conclusiones parciales.....	142
5. POLI Y COPOLI(α-ALQUIL β,L-ASPARTATO)S	
5.1. Antecedentes.....	145
5.1.1. Síntesis.....	145
5.1.2. Propiedades térmicas y dinamomecano-térmicas.....	148
5.1.3. Estructura de los poli(α-alkil β,L-aspartato)s.....	149
5.2. Resultados y discusión.....	150
5.2.1. Síntesis y caracterización de los poli(α-alkil β,L-aspartato)s.....	150
5.2.1.1. Obtención del poli(α-bencil β,L-aspartato)	150
5.2.1.2. Transesterificación del poli(α-bencil β,L-aspartato) con alcoholes lineales.....	154
5.2.1.3. Transesterificación del poli(α-bencil β,L-aspartato) con isobutanol.....	163
5.2.2. Propiedades térmicas y dinamomecano-térmicas de los poli(α-alkil β,L-aspartato)s.....	167
5.2.3. Propiedades térmicas de los copoli(α-alkil β,L-aspartato)s.....	179
5.2.4. Estructura de los copoli(α-alkil β,L-aspartato)s.....	185
5.3. Conclusiones parciales.....	190
6. CONCLUSIONES GENERALES	
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	