

1. A partir del ácido poli(γ -glutámico) de biosíntesis, con dos composiciones enantioméricas diferentes, se ha obtenido y caracterizado una serie de poli(α -alquil γ -glutamato)s con cadenas laterales largas. El procedimiento general está basado en dos reacciones sucesivas (esterificación y transesterificación) y ha resultado especialmente útil para la preparación de ésteres de cadena larga difíciles de obtener por esterificación directa. Las conversiones han sido en todos los casos del 100%, no se ha observado racemización significativa y las reacciones de modificación ocurren con una disminución limitada del tamaño molecular.
2. Los PAAG- n con cadenas laterales largas ($n \geq 14$) forman una estructura bifásica supramolecular en láminas. La cadena principal presenta una conformación helicoidal tipo hélice α cuya topología precisa todavía no ha sido completamente determinada. Las cadenas principales se alinean en láminas con las cadenas laterales interdigitadas formando una microfase parafínica entre las láminas. La distancia interlaminar es proporcional a la longitud de la cadena lateral.
3. Para los PAAG- n con $n \geq 14$ se han encontrado las transiciones de fase A \rightarrow B y B \rightarrow C a temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente. La transición A \rightarrow B en PAA(D)G- n y PAA(DL)G- n es reversible y tiene lugar a temperaturas entre 20 y 80 °C. La transición B \rightarrow C se ha observado para los PAAG- n con $n \geq 18$ a temperaturas superiores a los 100 °C. En la fase A, los grupos alquílicos están en conformación extendida, cristalizados en una red hexagonal y dispuestos perpendicularmente a las cadenas principales. En la fase B las cadenas laterales están desordenadas pero más o menos estiradas. En los PAA(D)G- n se ha encontrado que en la transición A \rightarrow B tiene lugar un aumento de la distancia entre láminas, mientras que en los PAA(DL)G- n se ha observado el efecto contrario. En ambas series (D y DL) la fase C presumiblemente presenta las cadenas laterales totalmente desordenadas. En ningún caso se han observado efectos termocrómicos bajo luz polarizada al calentar las muestras (orientadas o no) desde temperatura ambiente hasta temperaturas superiores a T_2 .
4. Los copolímeros coPAAG-18,2 (a:b) que se han obtenido por esterificación y posterior transesterificación parcial controlada, presentan una microestructura de

bloques. Estos copolímeros también adoptan una conformación helicoidal tipo hélice α y una estructura laminar supramolecular similar a los homopolímeros. Se ha detectado la existencia de una transición de fase A \rightarrow B para todas las composiciones estudiadas. No se han observado indicios de que exista una fase C.

5. Se han obtenido PAALA- n con cadenas laterales cortas, medias y largas, y el PIBLA, por transesterificación del PABLA. A diferencia de lo que ocurre en poli(γ -glutamato)s, en la transesterificación de poli(β ,L-aspartato)s es más difícil conseguir conversiones del 100 % debido a la existencia de reacciones secundarias de imidación. Los PAALA- n obtenidos mediante transesterificación mostraron temperaturas de descomposición algo distintas a las de los PAALA- n obtenidos mediante polimerización por apertura de anillo. Las transiciones α y β se observan en los PAALA- n de cadenas cortas e intermedias a temperaturas más elevadas que las descritas para los PAAG- n para valores iguales de n . Al igual que ocurre en PAAG- n y PGAG- n la T_α disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena lateral. La T_β aumentó ligeramente con el incremento del tamaño de la cadena lateral para los PAALA- n con $n \leq 8$. La relajación γ se observa para los PAALA- n con $n \geq 6$.
6. Los copolímeros coPAALA-18,4 que contienen al menos un 50 % de grupos α - n -octadecilo mostraron cristalización de los grupos laterales largos. Para estos polímeros se observa la transición A \rightarrow B pero no hay evidencia de transición B \rightarrow C. Los copolímeros de bloque que contienen un 30-50% de grupos laterales n -butilo mostraron, además de la estructura laminar, una segunda fase pseudohexagonal característica del poli(α - n -butil β ,L-aspartato).