

ANEXOS:

A. Espectros (FTIR, ^1H -RMN)

A.1. bis-MPA protegido (1, ver Figura 3.1):

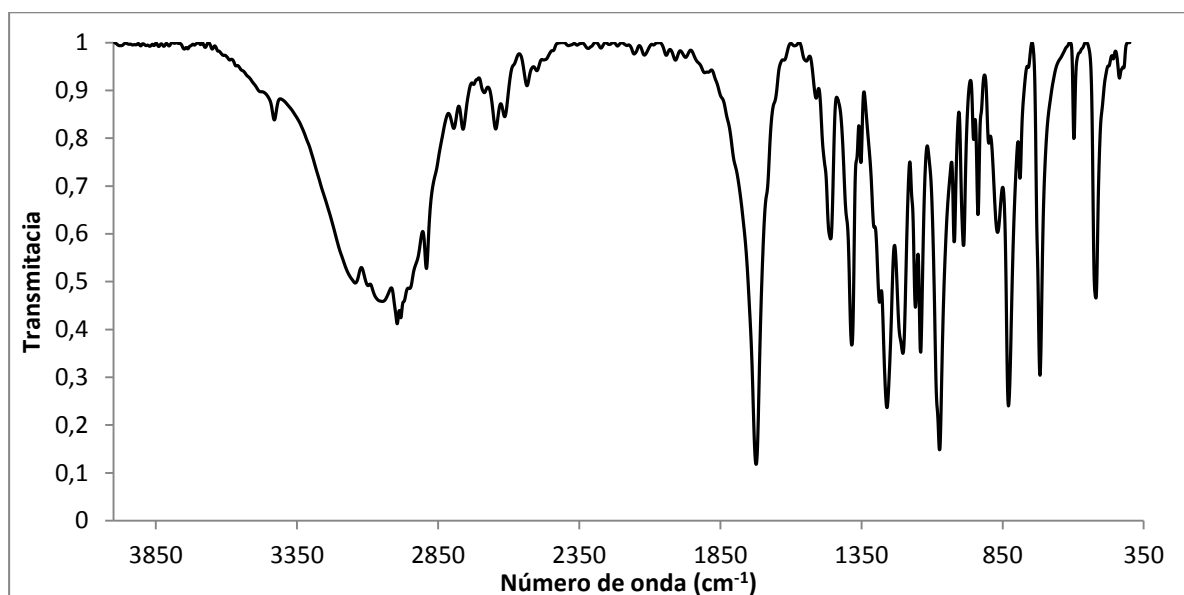


Fig A.1.1. Espectro de FTIR (KBr)

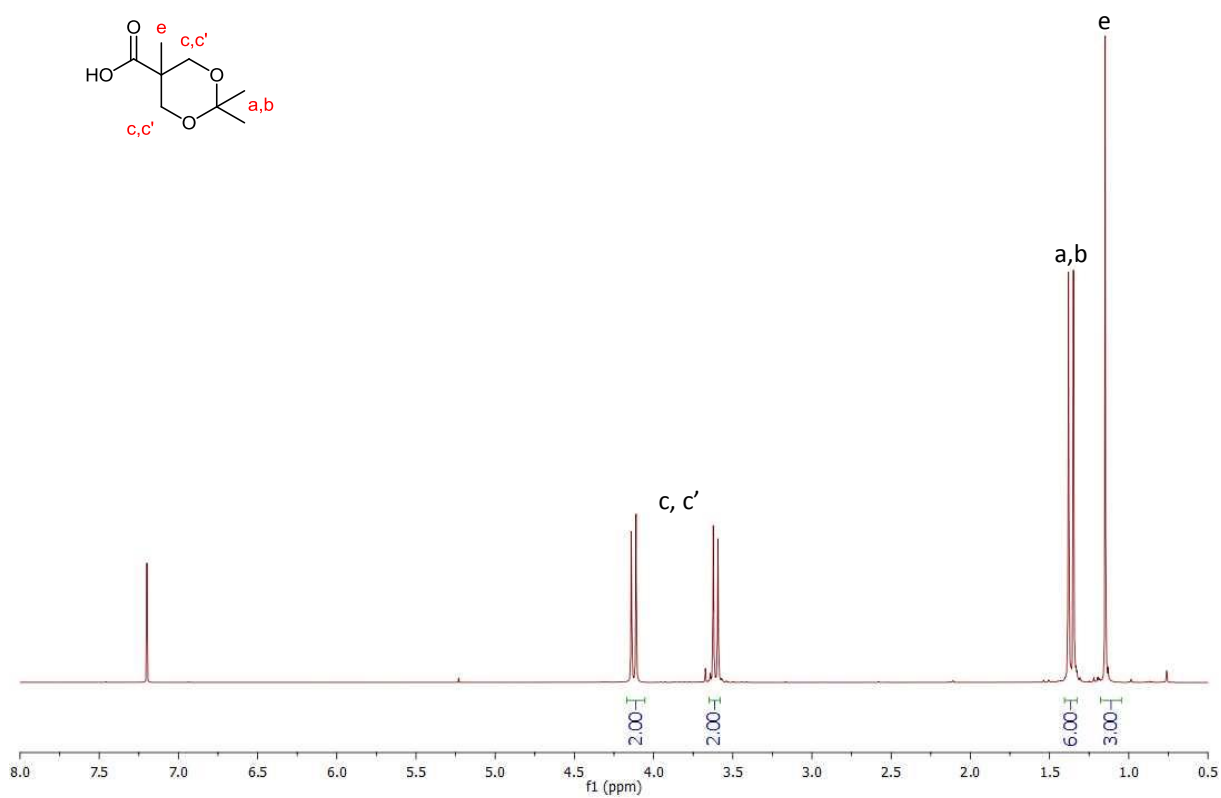


Fig A.1.2. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm)

A.2. 2,2,5-trimetil-1,3-dioxano-5-carboxilato de 6-azidohexilo (2, ver Figura 3.1):

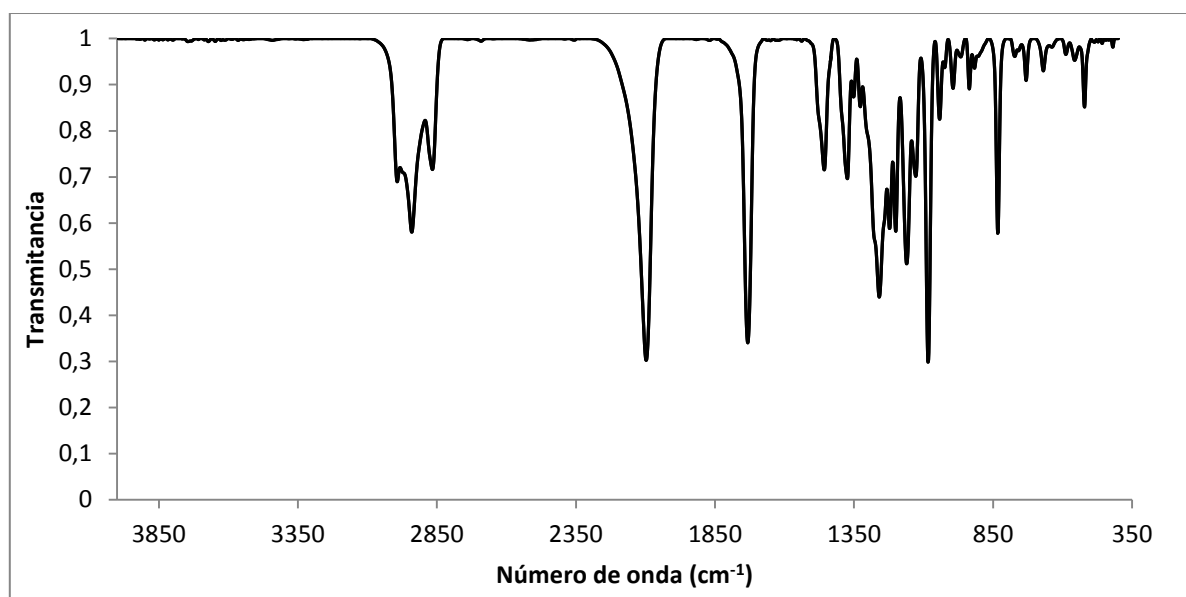


Fig A.2.1. Espectro de FTIR (KBr)

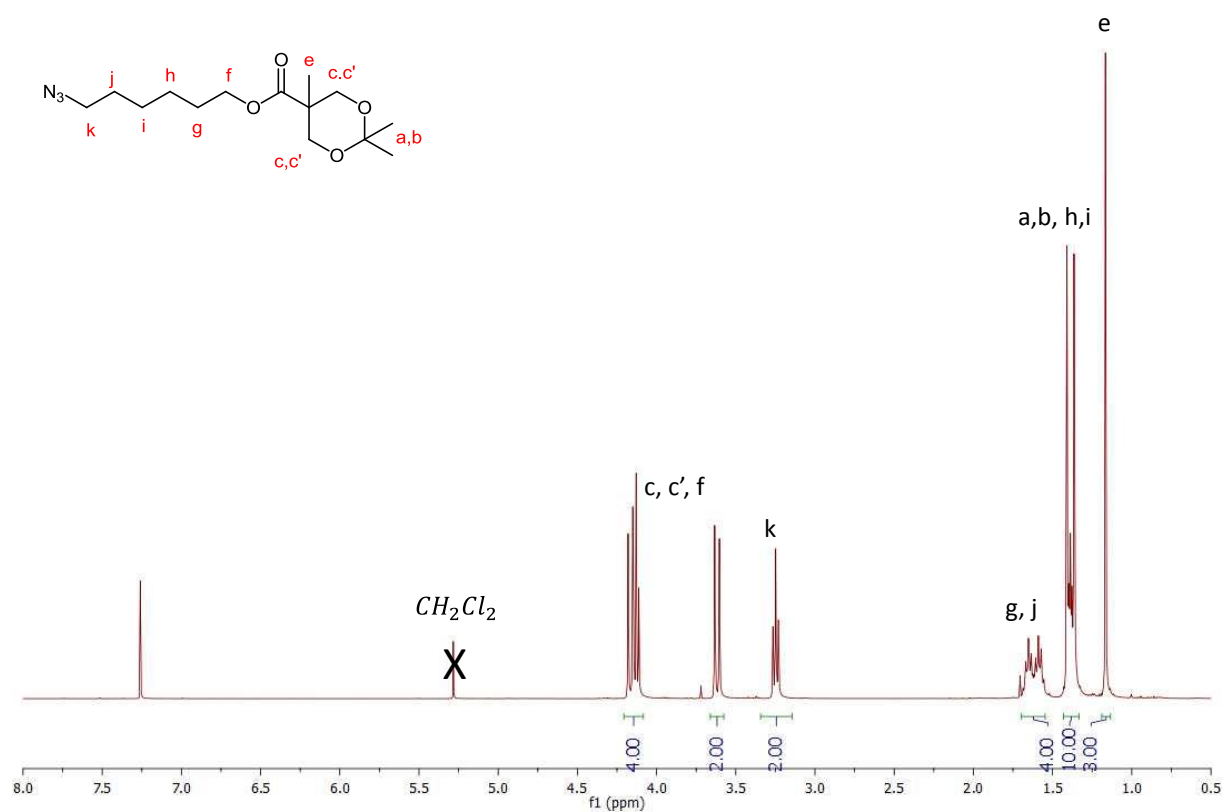


Fig A.2.2. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm)

A.3. 2,2,5-trimetil-1,3-dioxano-5-carboxilato de 6-bromohexilo (4, ver Figura 3.1):

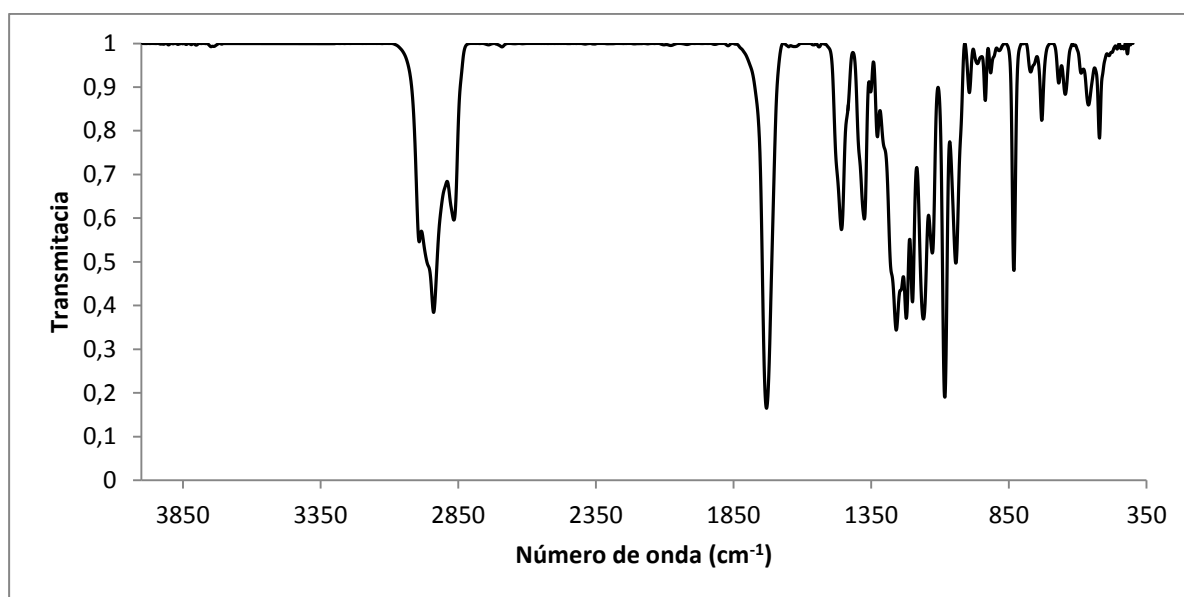


Fig A.3.1. Espectro de FTIR (KBr)

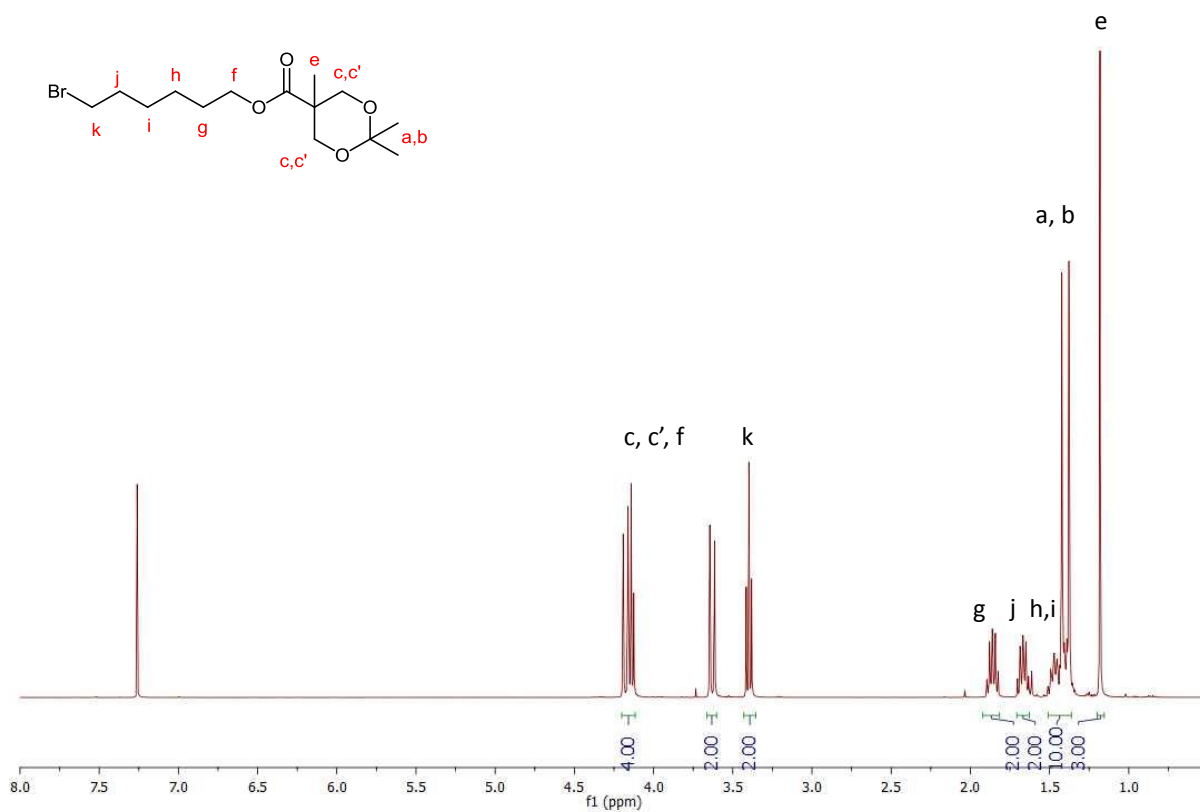


Fig A.3.2. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm)

A.4. 2,2-bis(hidroximetil) propanoato de 6-azidohexilo (3, ver Figura 3.1):

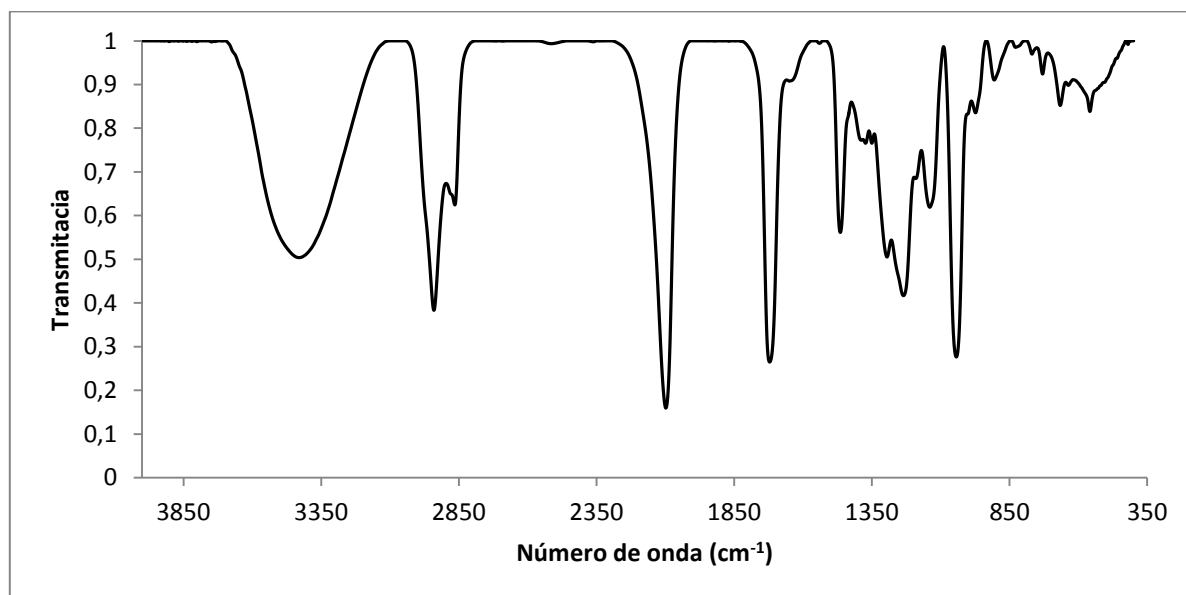


Fig A.4.1. Espectro de FTIR (KBr)

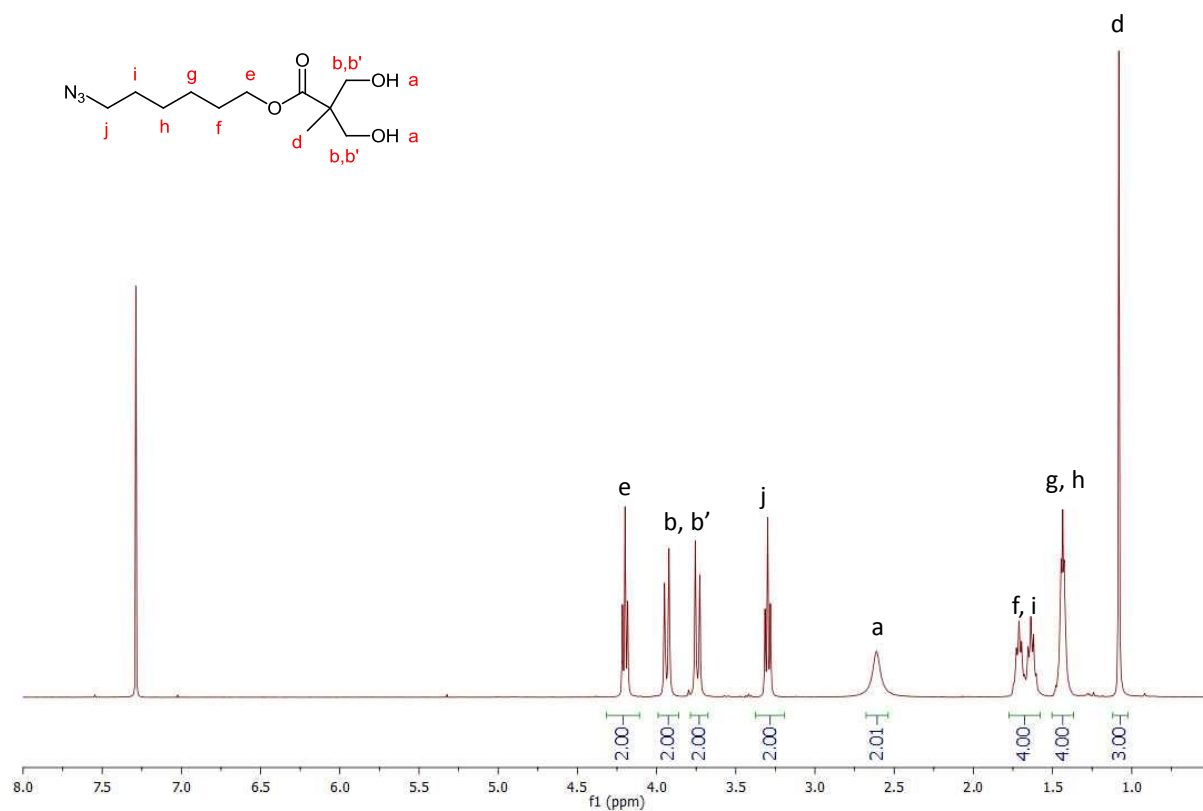


Fig A.4.2. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm)

A.5. 2-propanoilamino-6-aminopiridina (5, ver Figura 3.2):

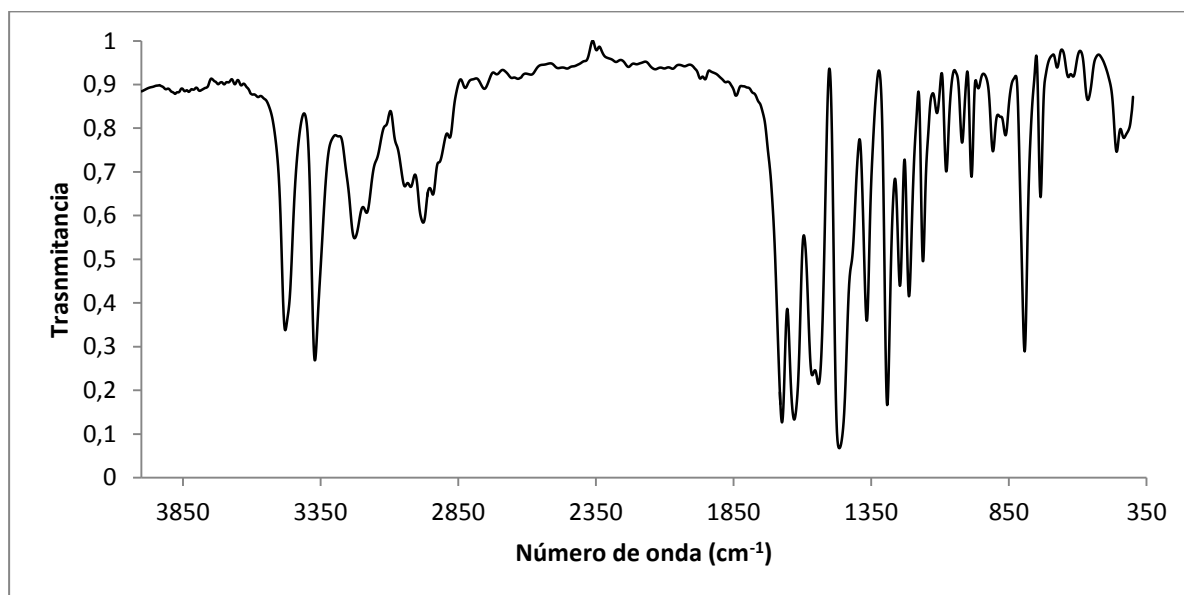


Fig A.5.1. Espectro de FTIR (KBr)

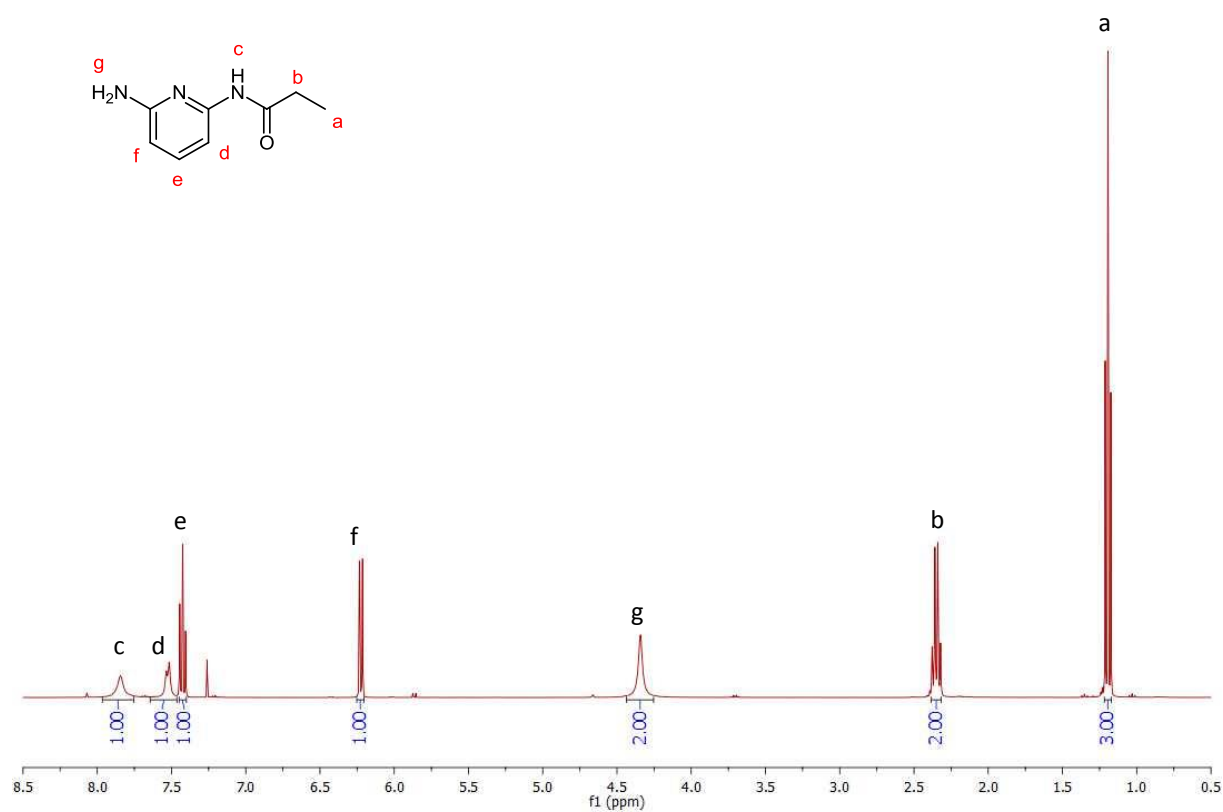


Fig A.5.2. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm)

A.6. ácido 4-oxo-((6-propanoilaminopiridin-2-il)amino)butanoico (6, ver Figura 3.1):

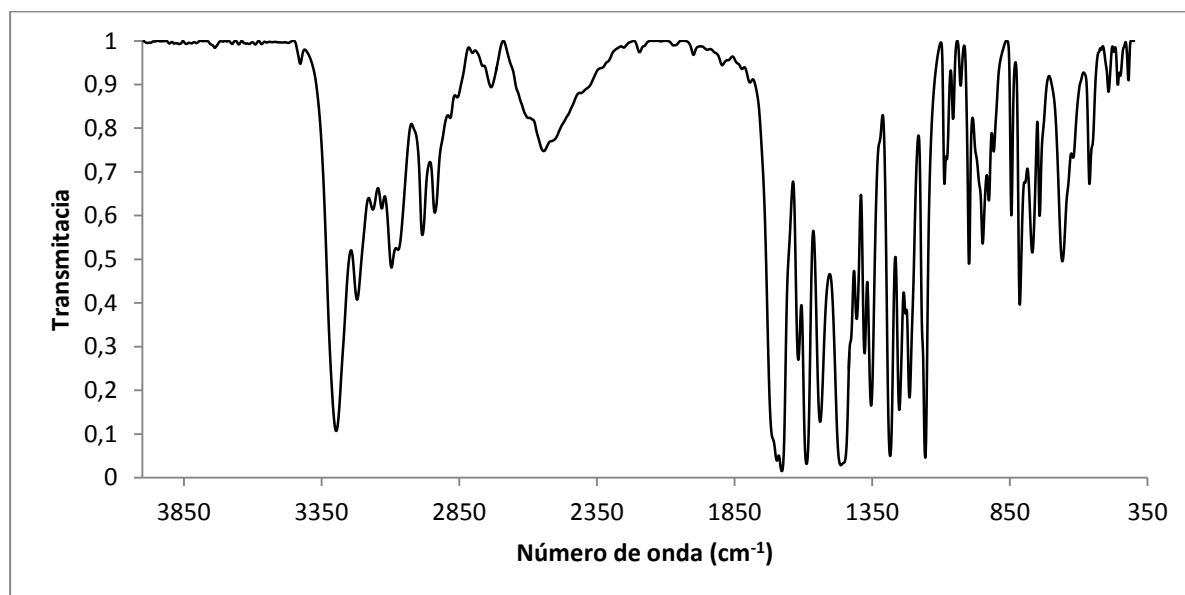


Fig A.6.1. Espectro de FTIR (KBr)

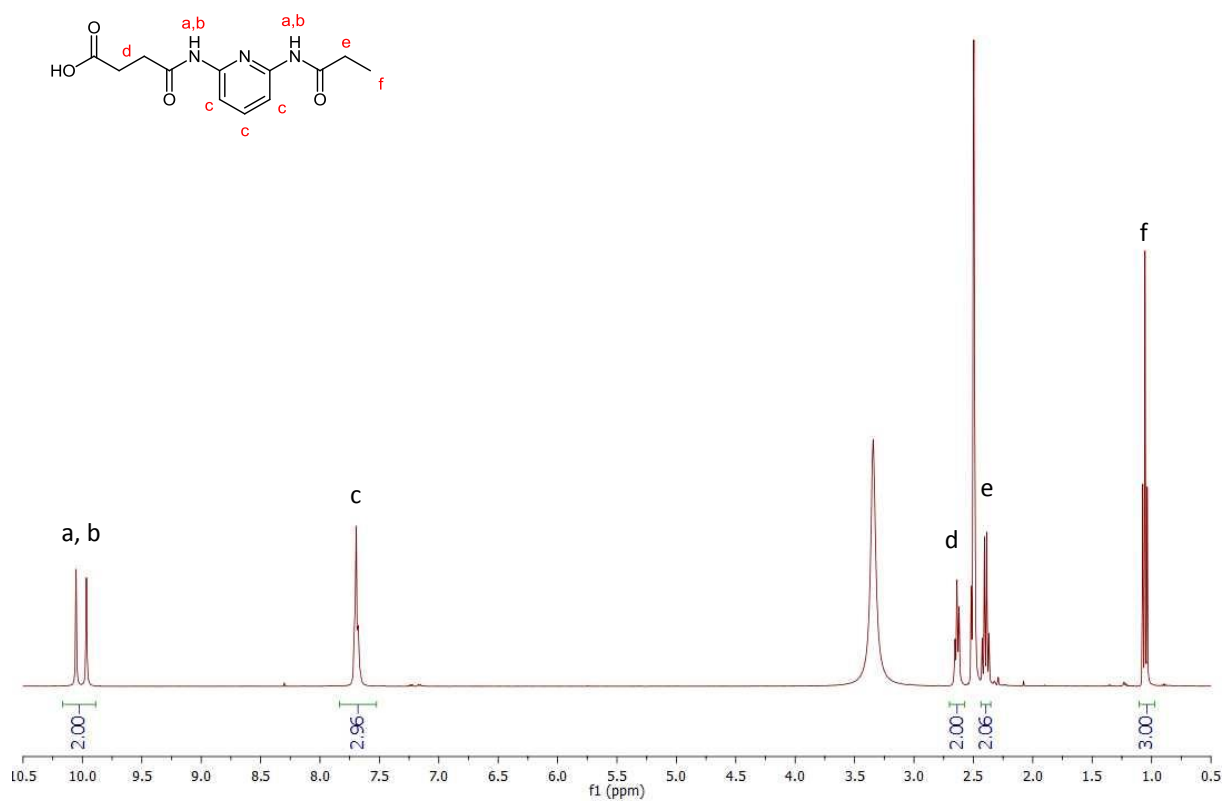


Fig A.6.2. Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 400MHz) δ (ppm)

A.7. succinimida (ver Figura 3.3):

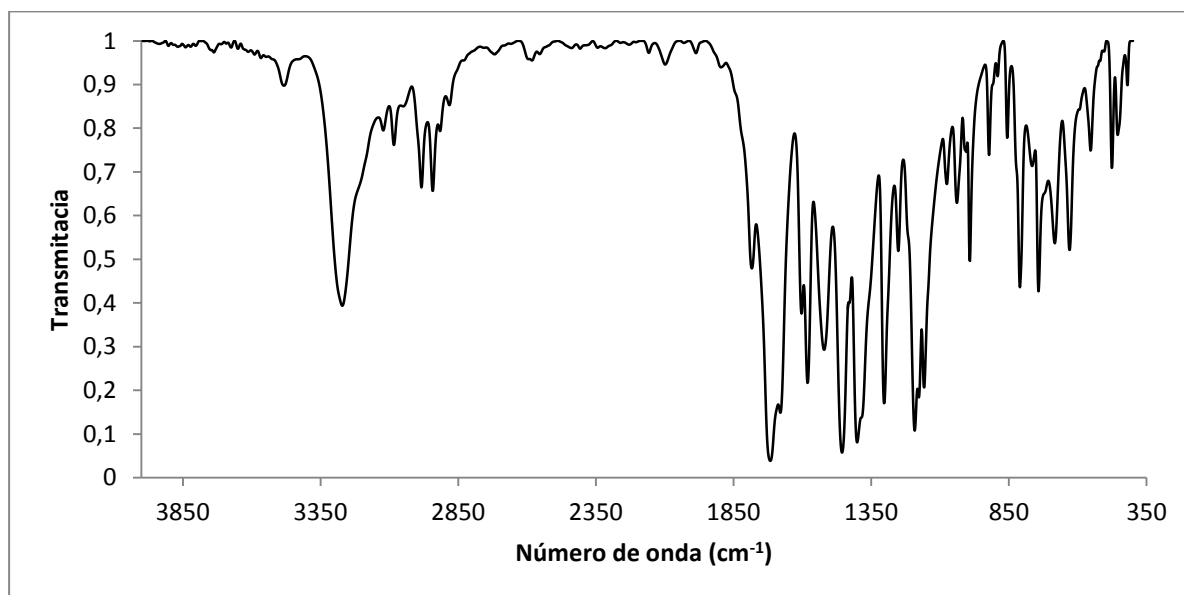


Fig A.7.1. Espectro de FTIR (KBr)

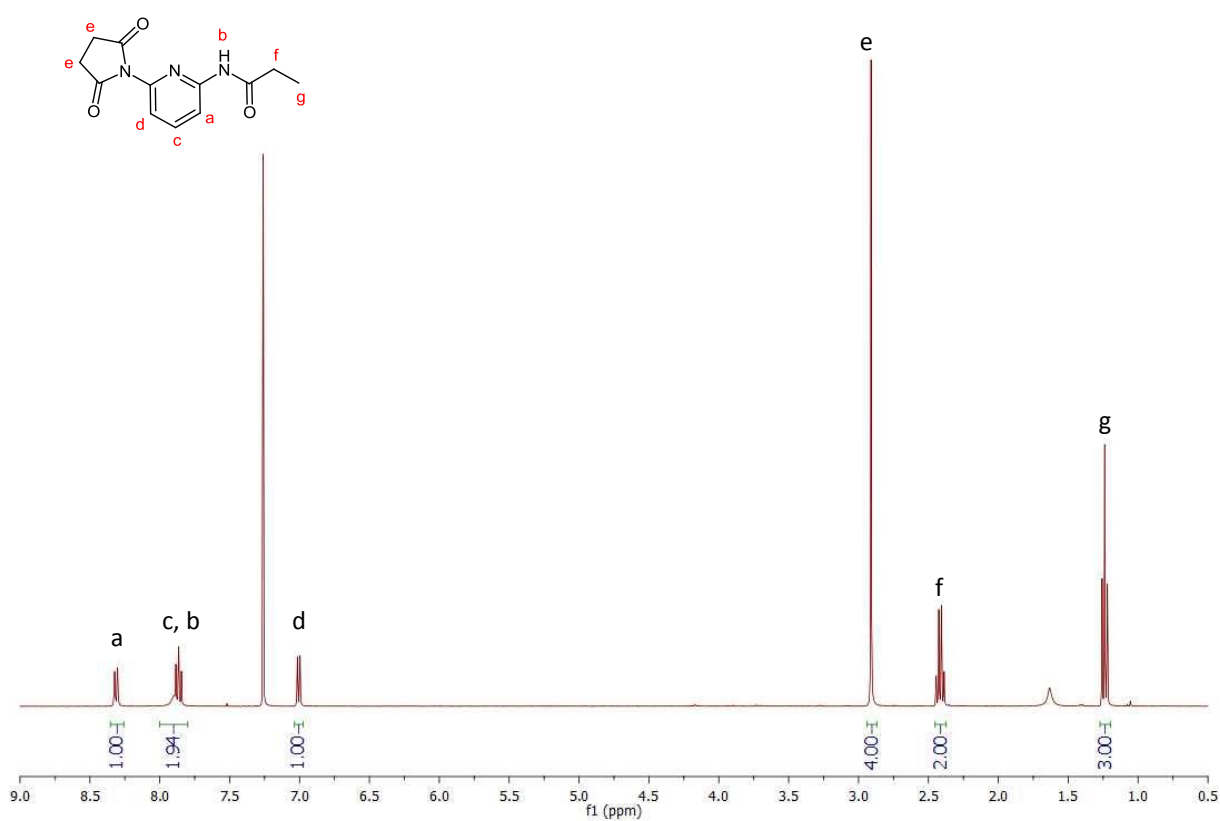


Fig A.7.2. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm)

A.8. N₃-d1DAP (ver Figura 3.3):

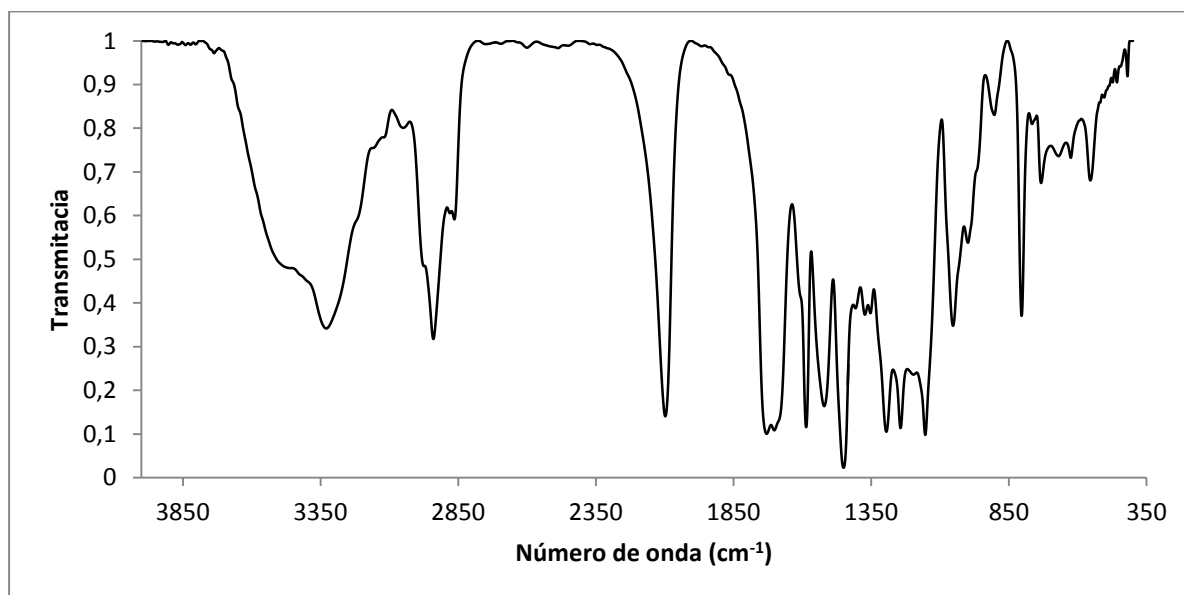


Fig A.8.1. Espectro de FTIR (KBr)

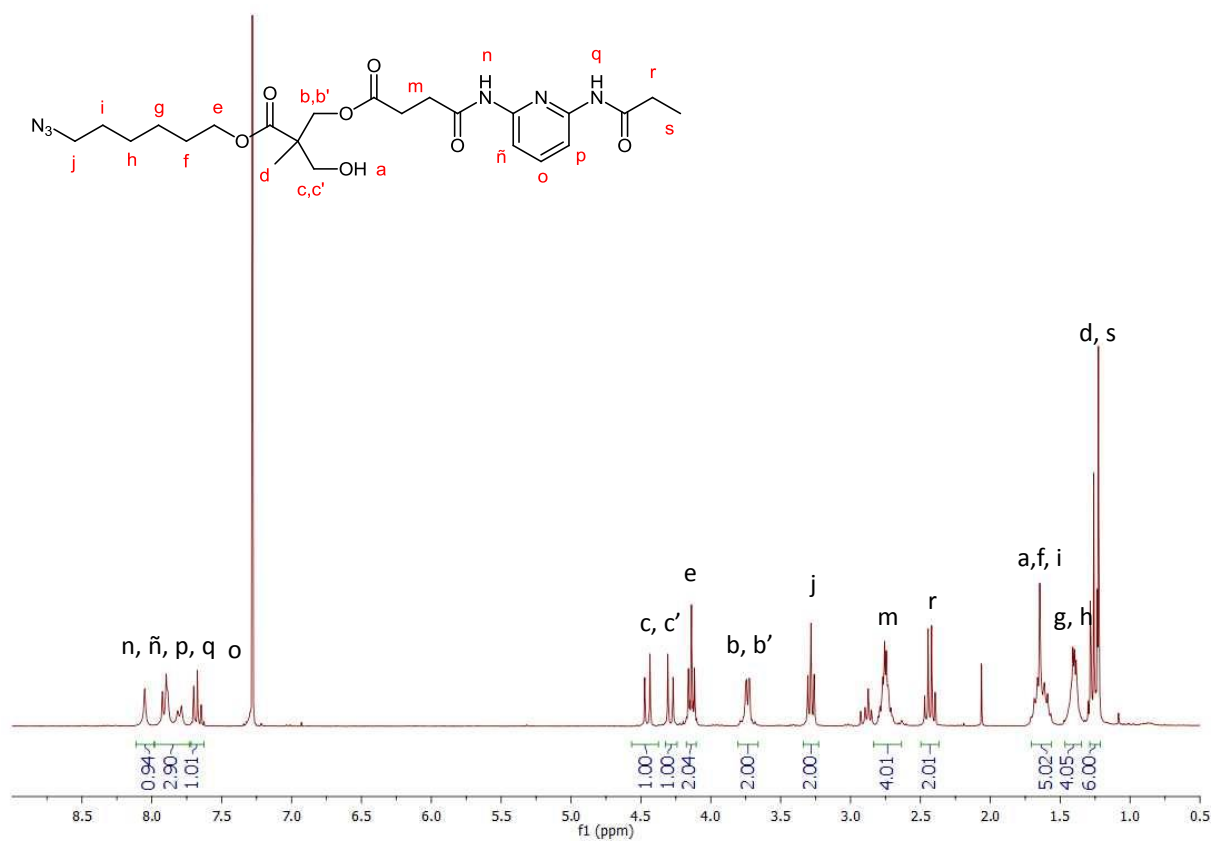


Fig A.8.2. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm)

A.9. Producto 7 (ver Figura 3.6):

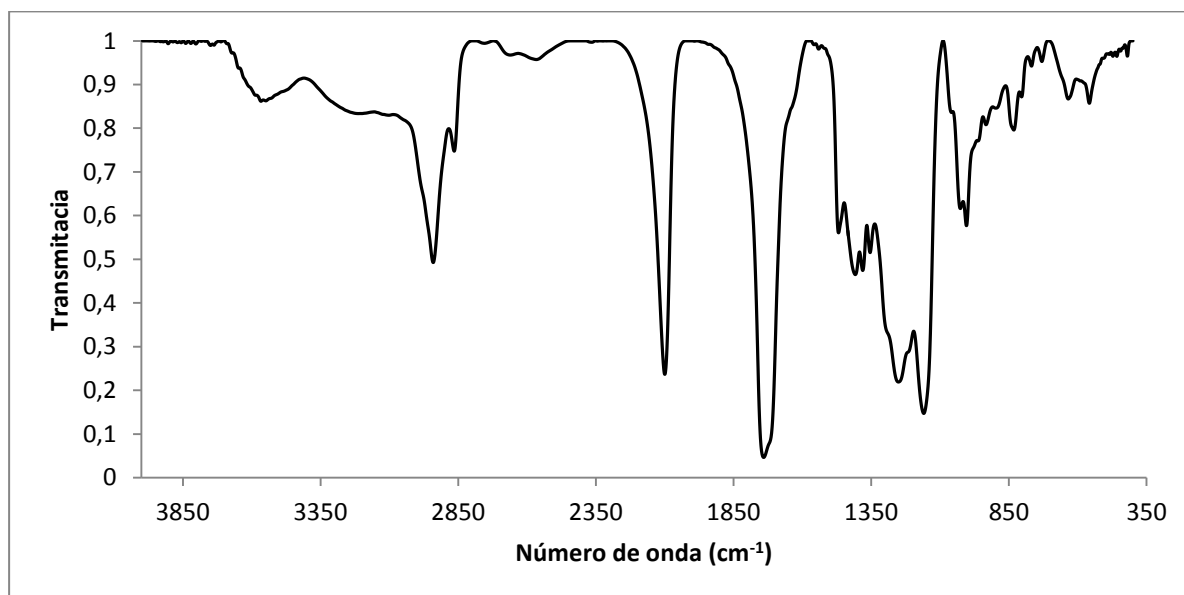


Fig A.9.1. Espectro de FTIR (KBr)

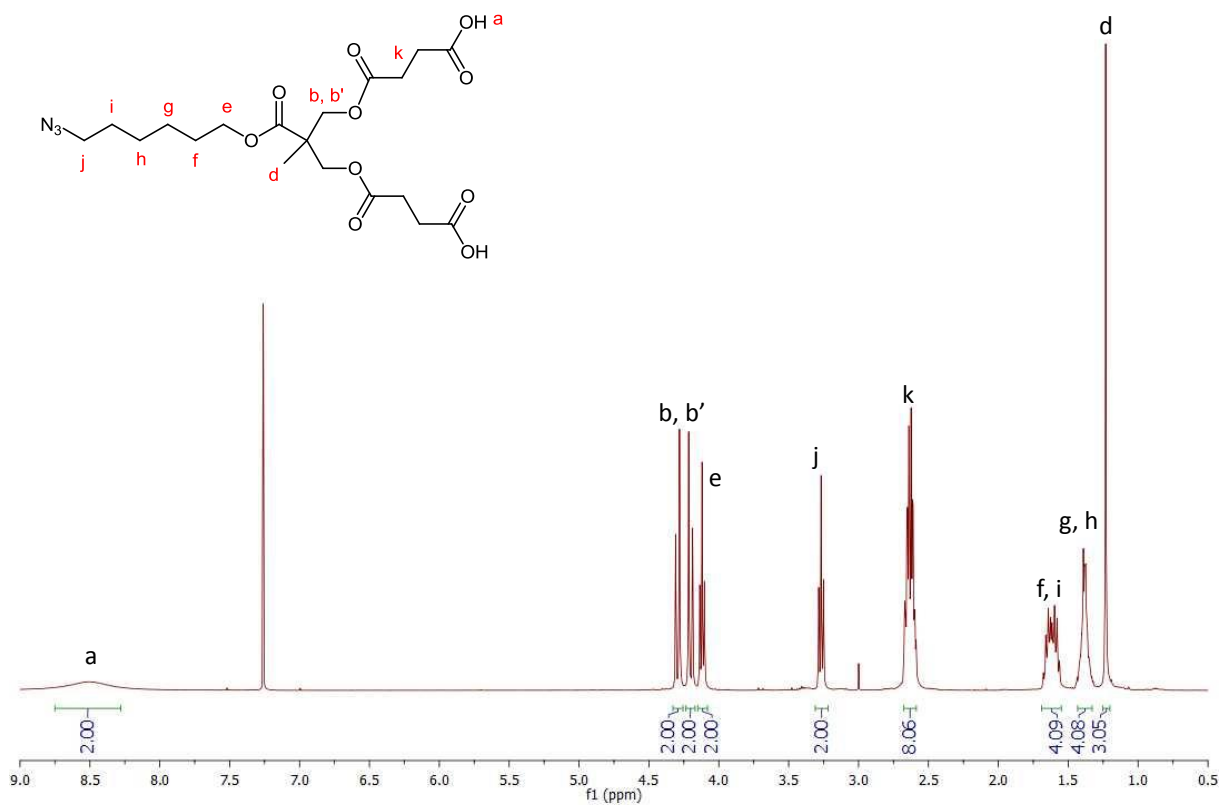


Fig A.9.2. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm)

A.10. ácido 4-oxo-4-(2-trimetilsilil)etoxibutanoico (8, ver Figura 3.6):

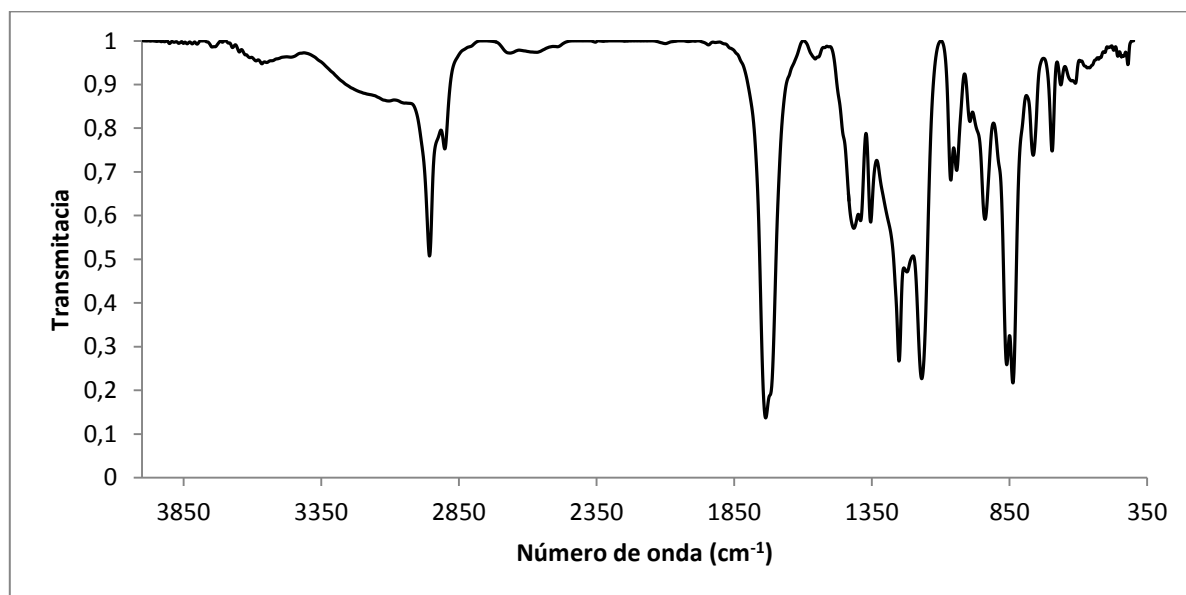


Fig A.10.1. Espectro de FTIR (KBr)

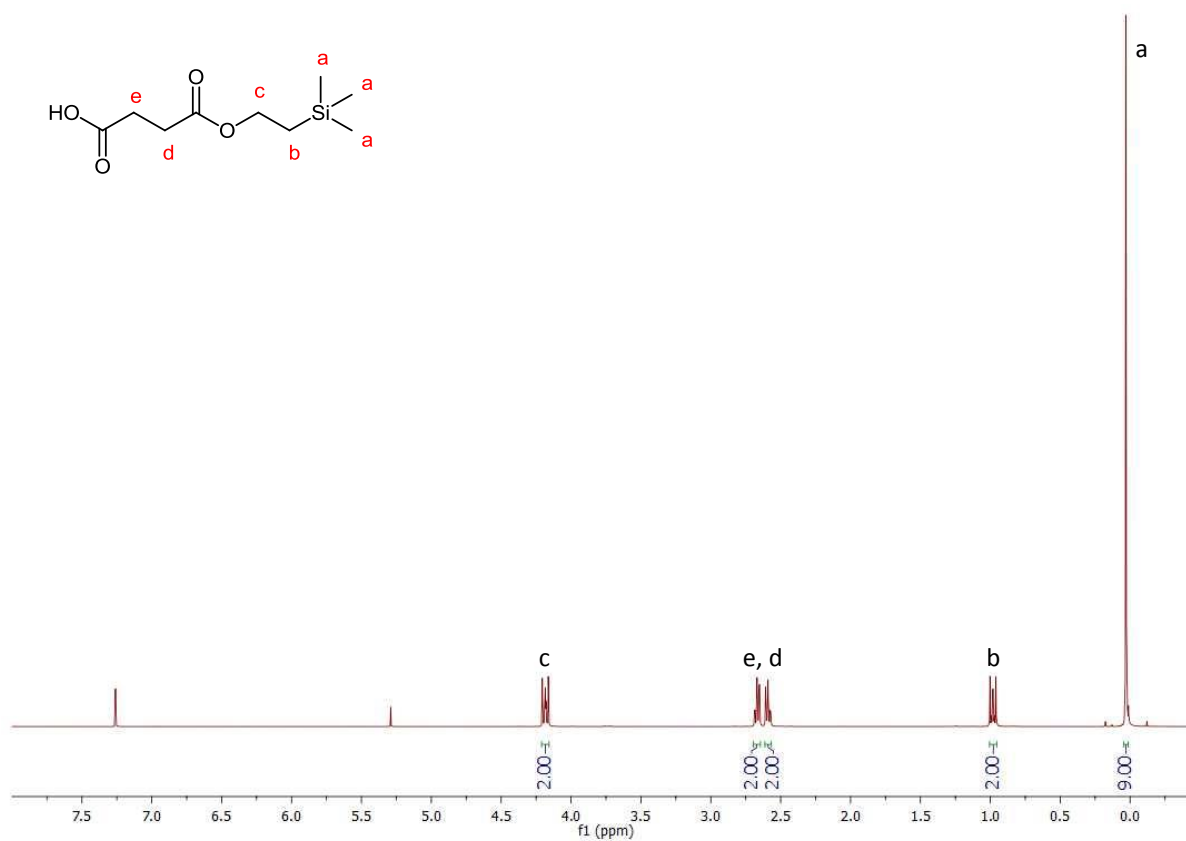


Fig A.10.2. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm)

A.11Producto 9 (ver Figura 3.6):

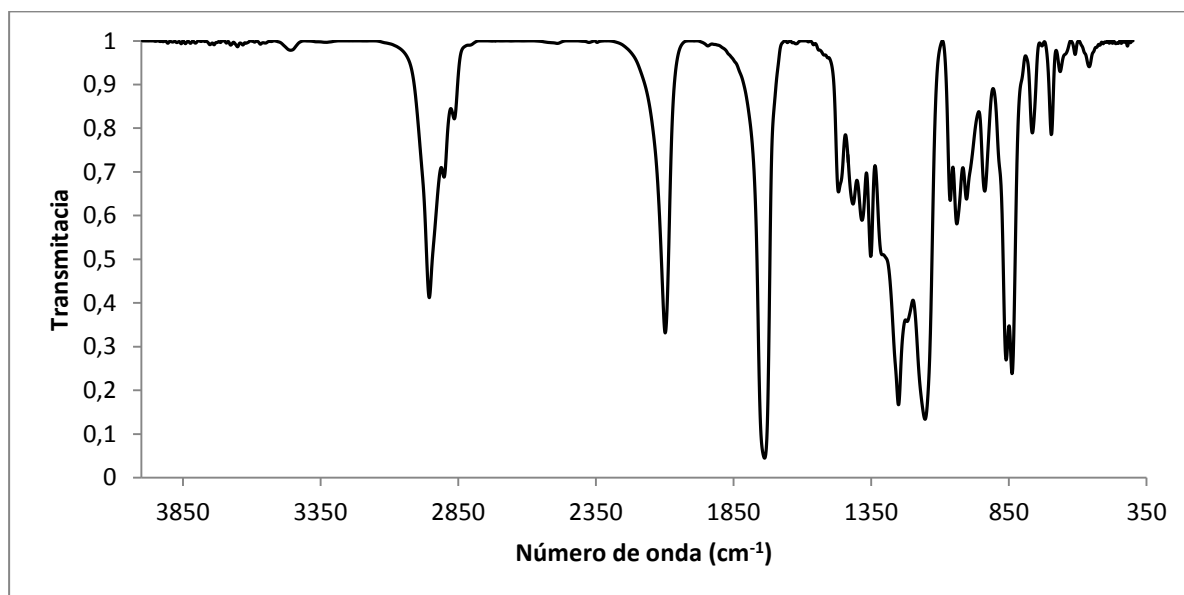


Fig A.11.1. Espectro de FTIR (KBr)

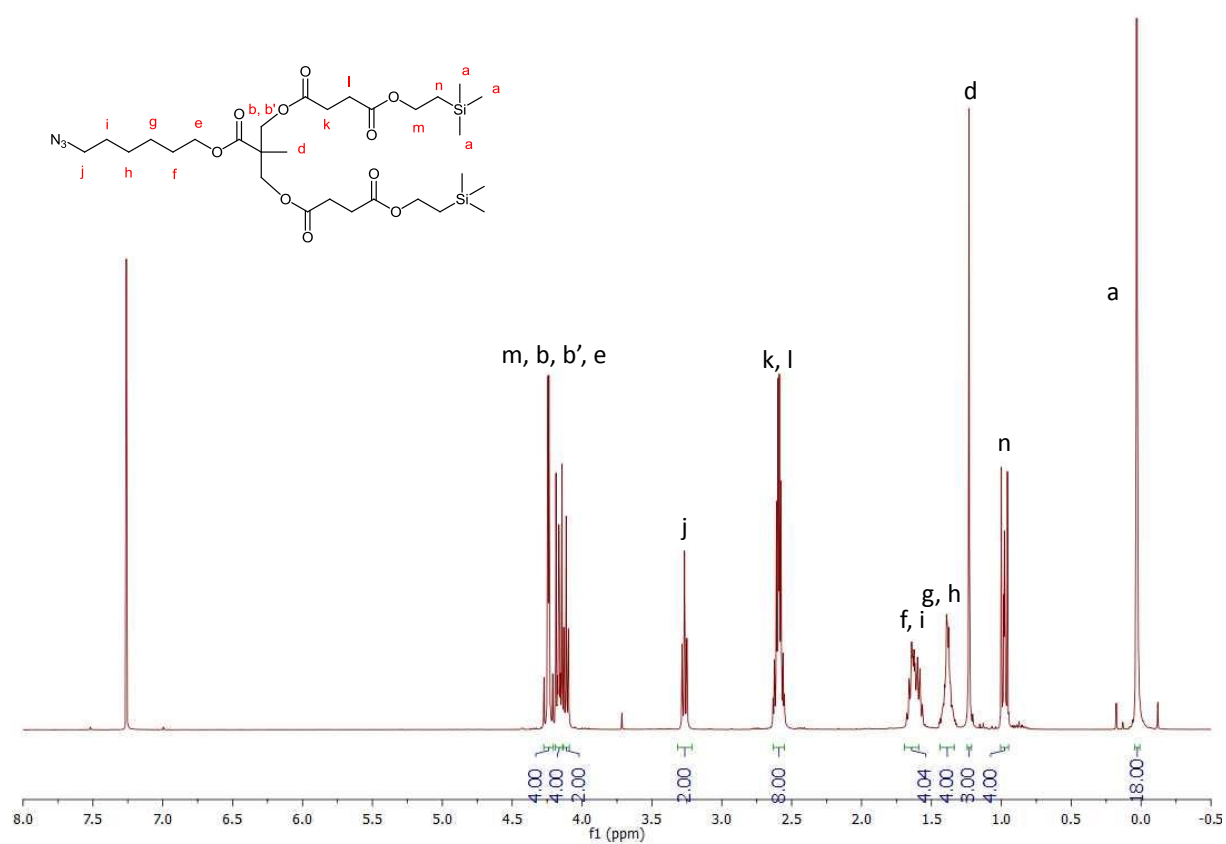


Fig A.11.2. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm)

A.12. Azida N₃-d2DAP (ver Figura 3.6):

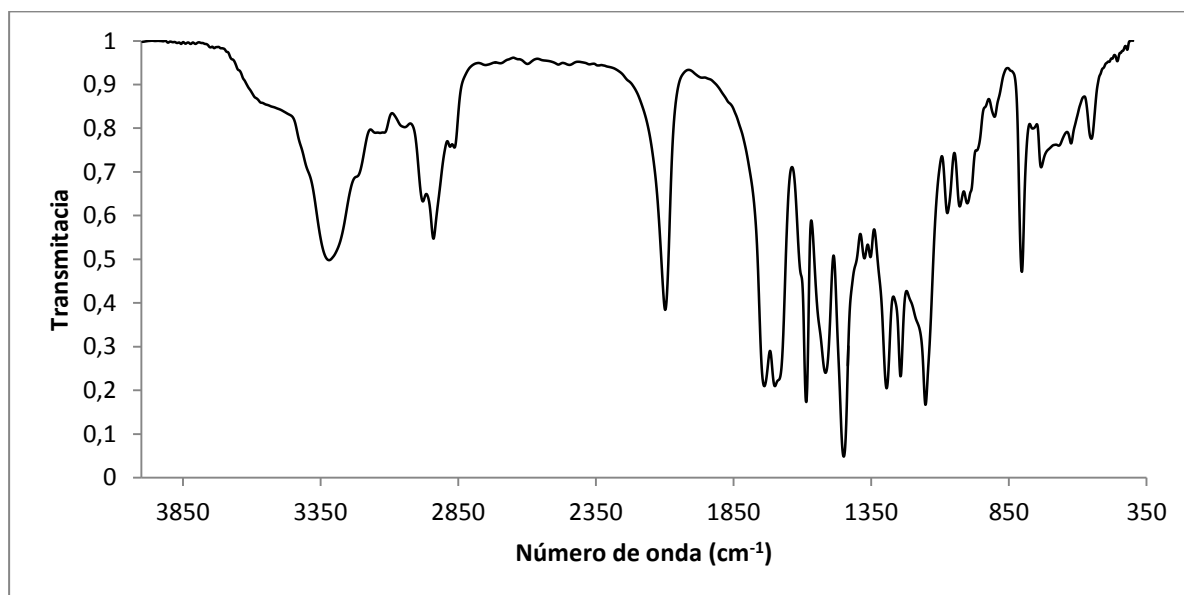


Fig A.12.1. Espectro de FTIR (KBr)

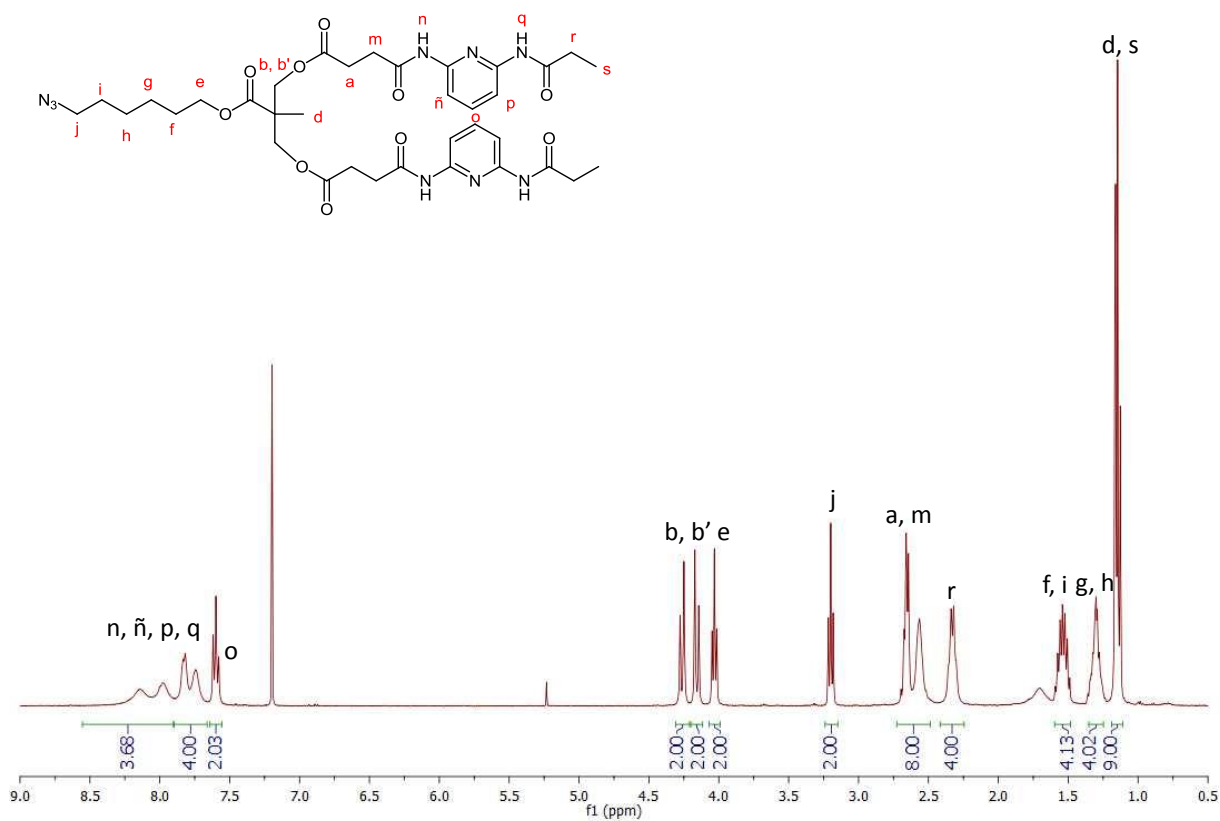


Fig A.12.2. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm)

A.13. Copolímero PEG-b-d2DAP (ver Figura 3.7):

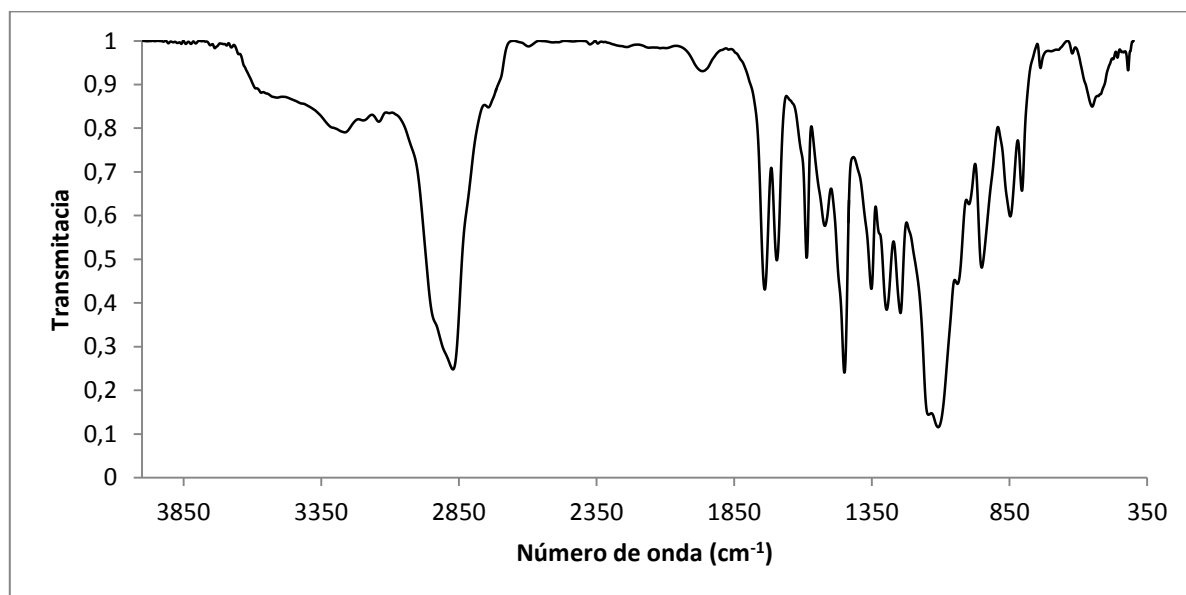


Fig A.13.1. Espectro de FTIR (KBr)

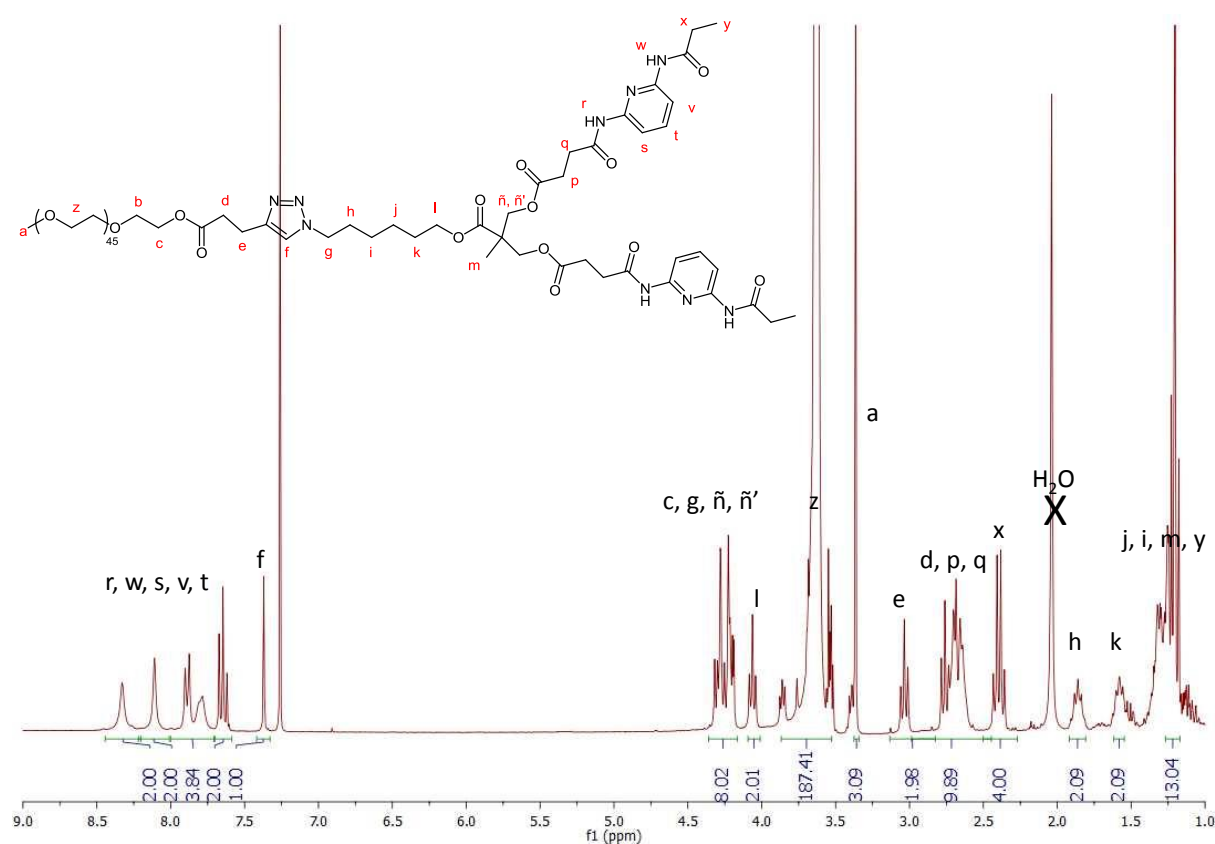


Fig A.13.2. Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm)

A.14 Resina Merrifiel funcionalizada con azida (ver Figura 3.7):



Fig A.14.1. Espectro de FTIR (KBr)

B. Estudio enlaces de hidrógeno a temperatura variable (^1H -RMN)

25°C

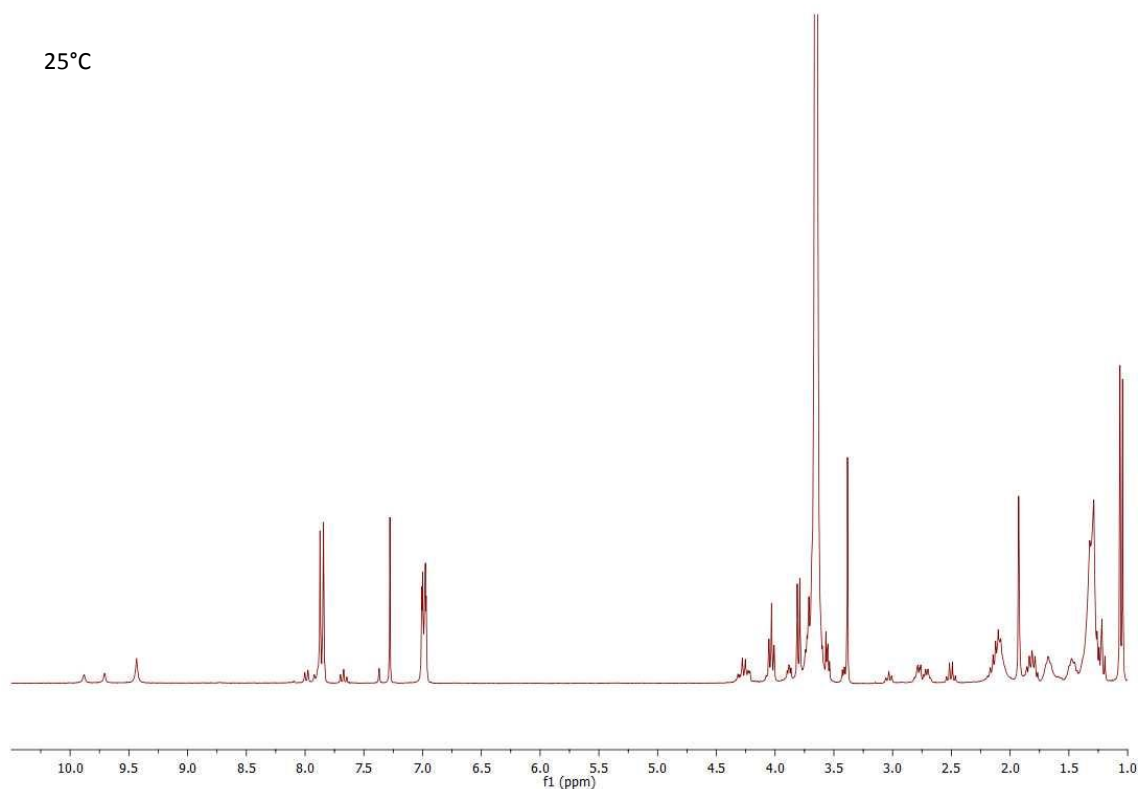


Fig B.1. Espectro de ^1H -RMN a 25°C (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm)

35°C

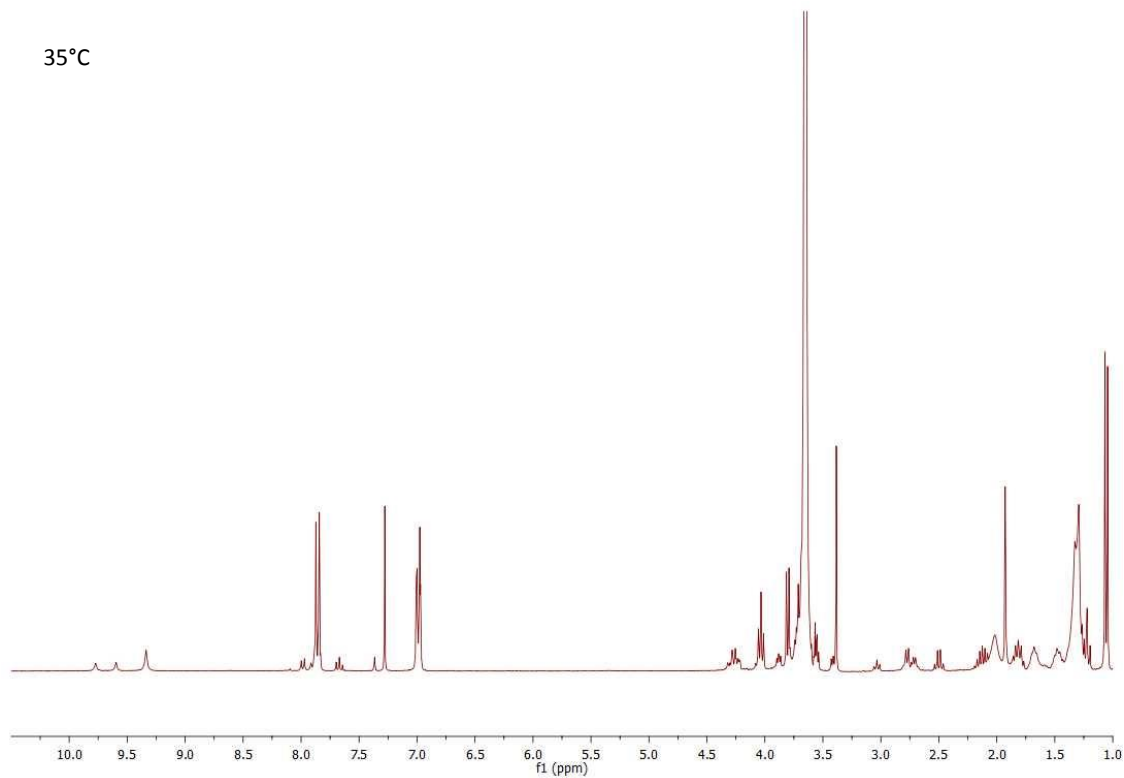


Fig B.2. Espectro de ^1H -RMN a 35°C (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm)

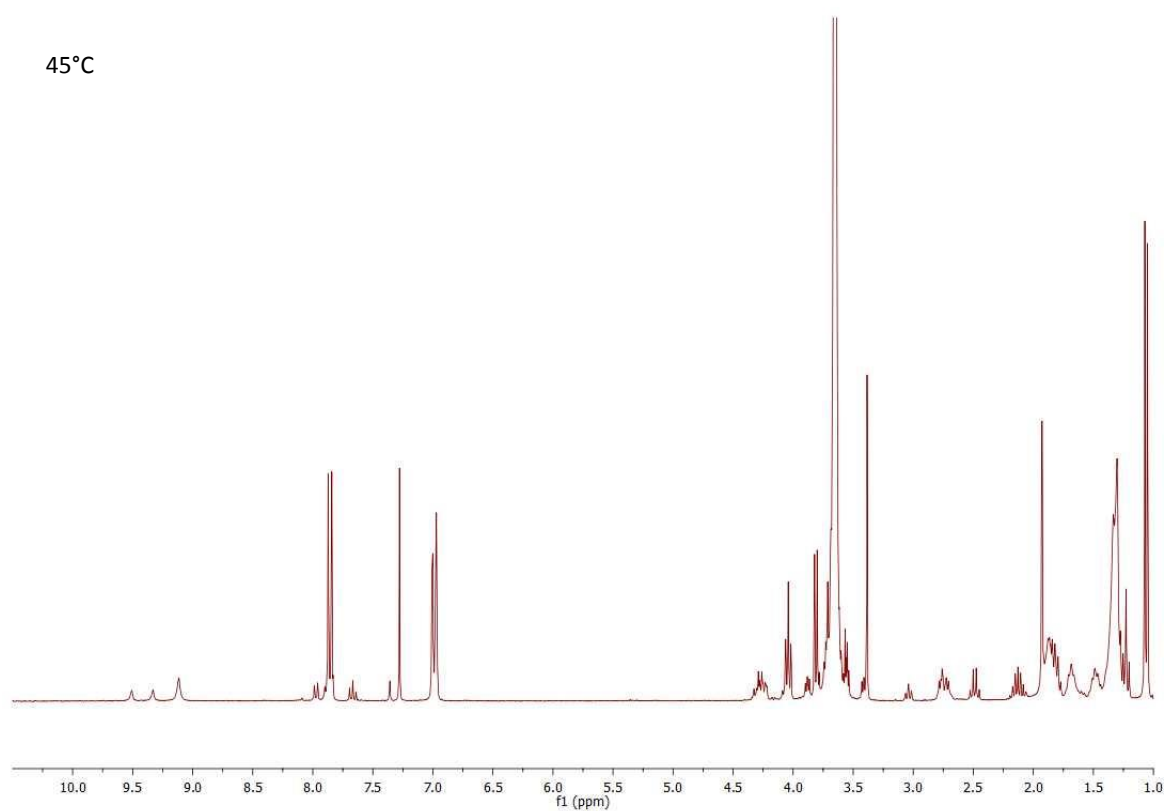


Fig B.3. Espectro de ¹H-RMN a 45°C (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm)

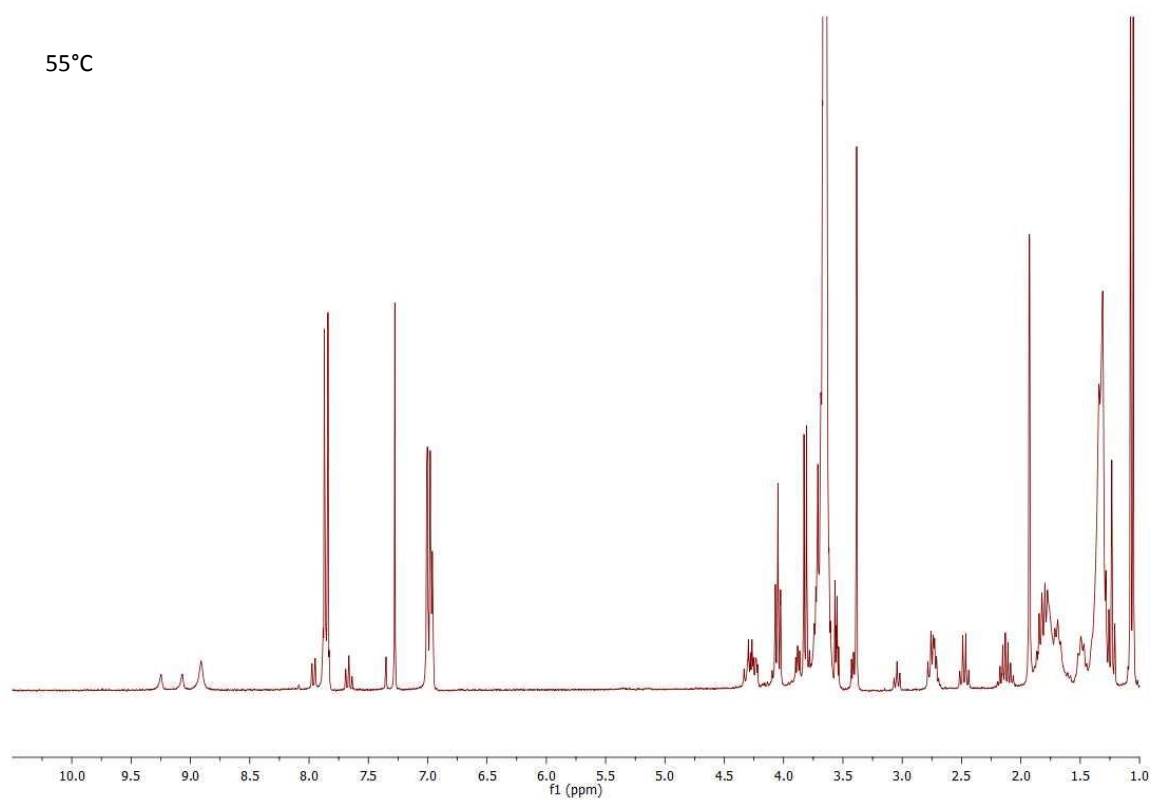


Fig B.4. Espectro de ¹H-RMN a 55°C (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm)

C. Termogravimetría (TGA, DTGA)

1. N₃-d2DAP

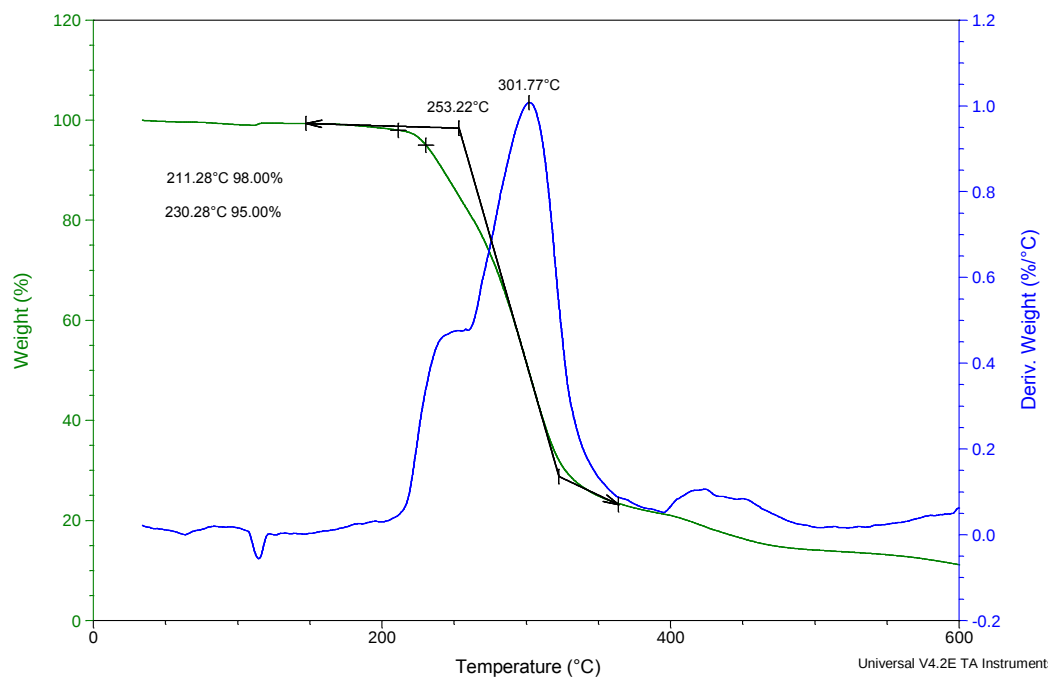


Fig C.1. Curva TGA y DTGA de la azida final N₃-d2DAP

2. PEG-b-d2DAP

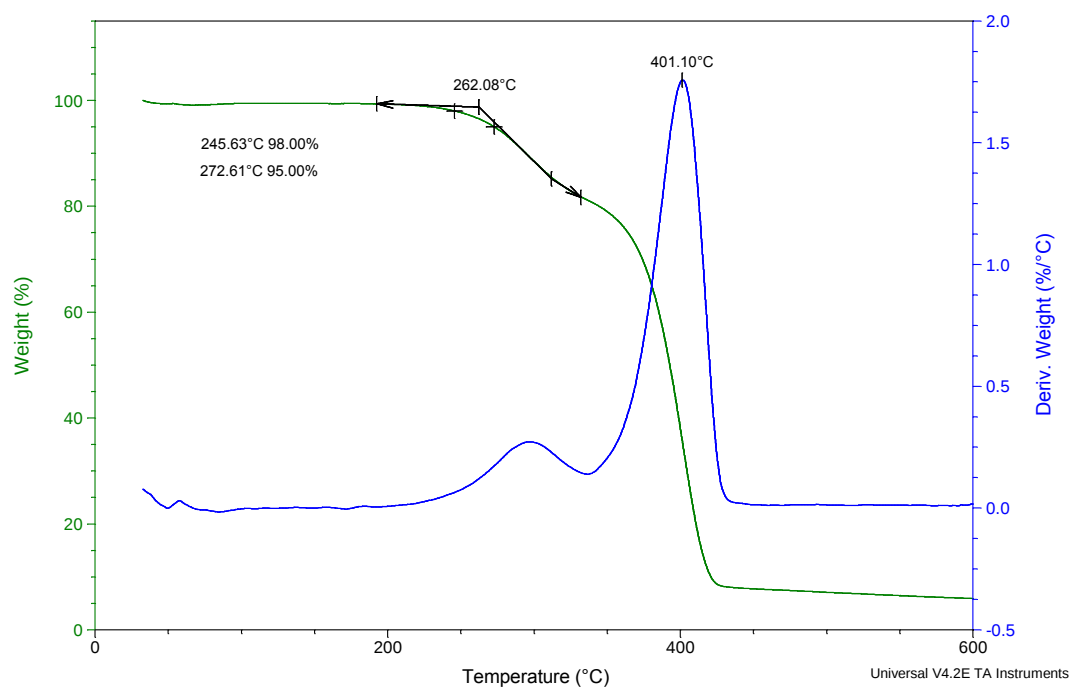


Fig C.2. Curva TGA y DTGA del copolímero PEG-b-d2DAP

3. PEG-b-d2DAP•tAZO

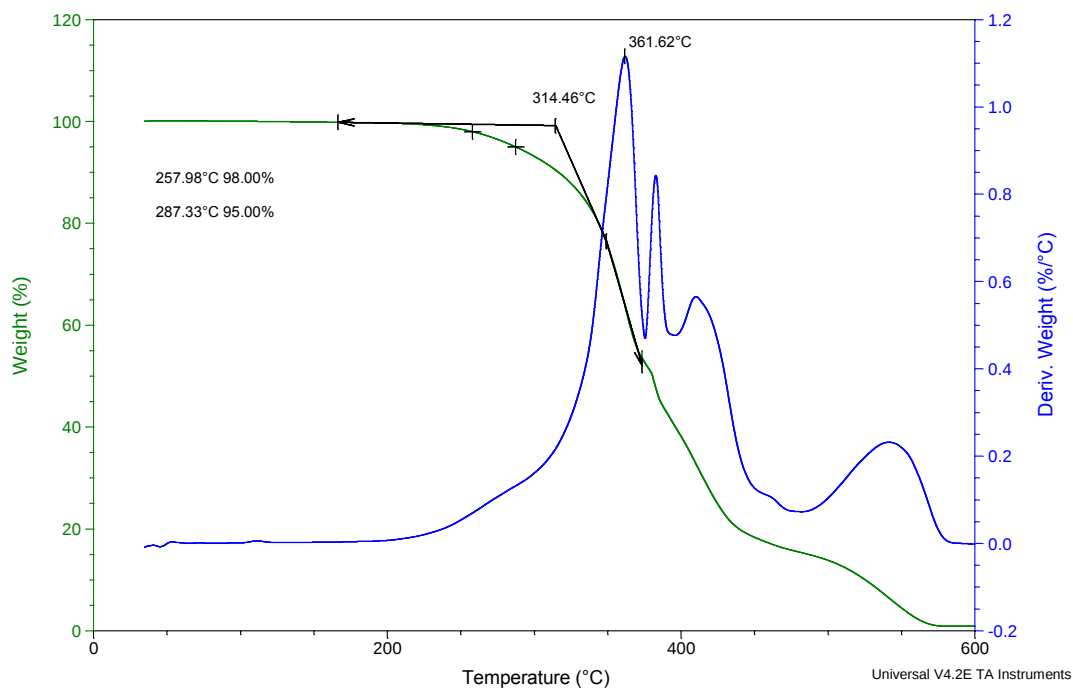


Fig C.3. Curva TGA y DTGA del copolímero supramolecular PEG-b-d2DAP•tAZO

4. PEG-b-d2DAP•t20

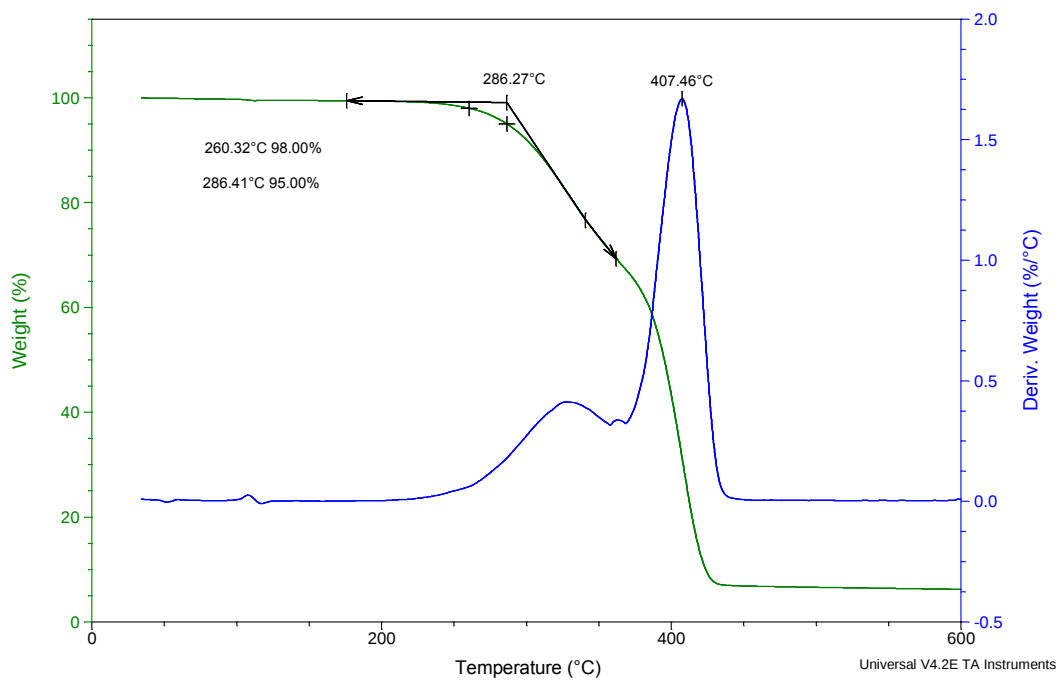


Fig C.4. Curva TGA y DTGA del copolímero supramolecular PEG-b-d2DAP•tC20

D. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

1. Azida final N₃-d2DAP

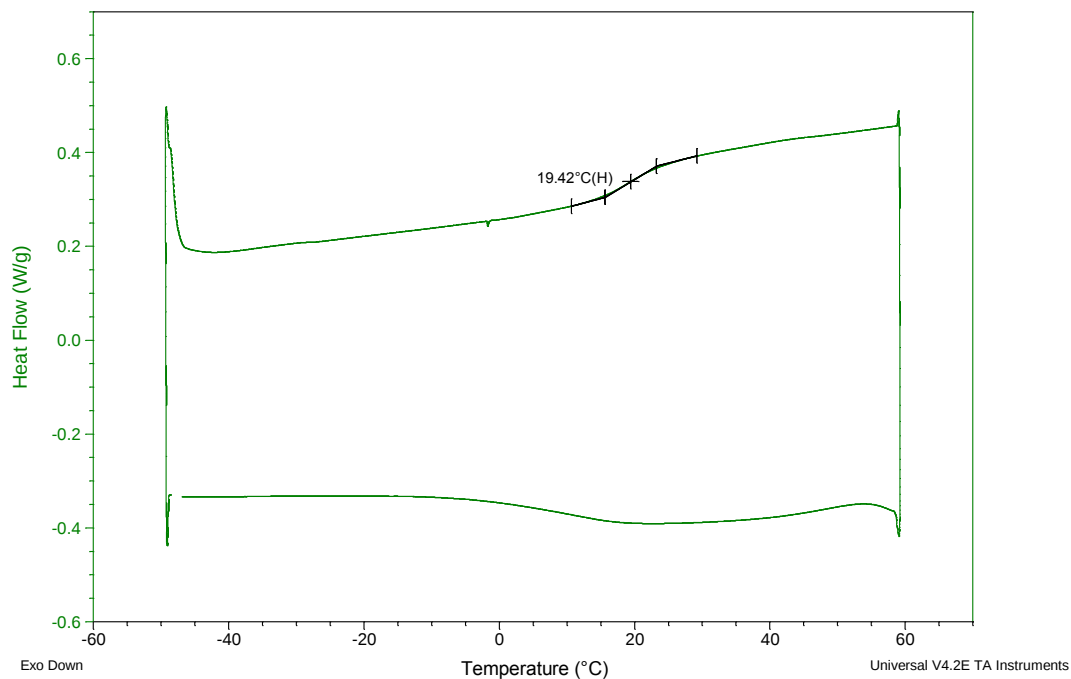


Fig D.1. Segunda curva de enfriamiento y segunda curva de calentamiento de DSC

2. Copolímero PEG-b-d2DAP

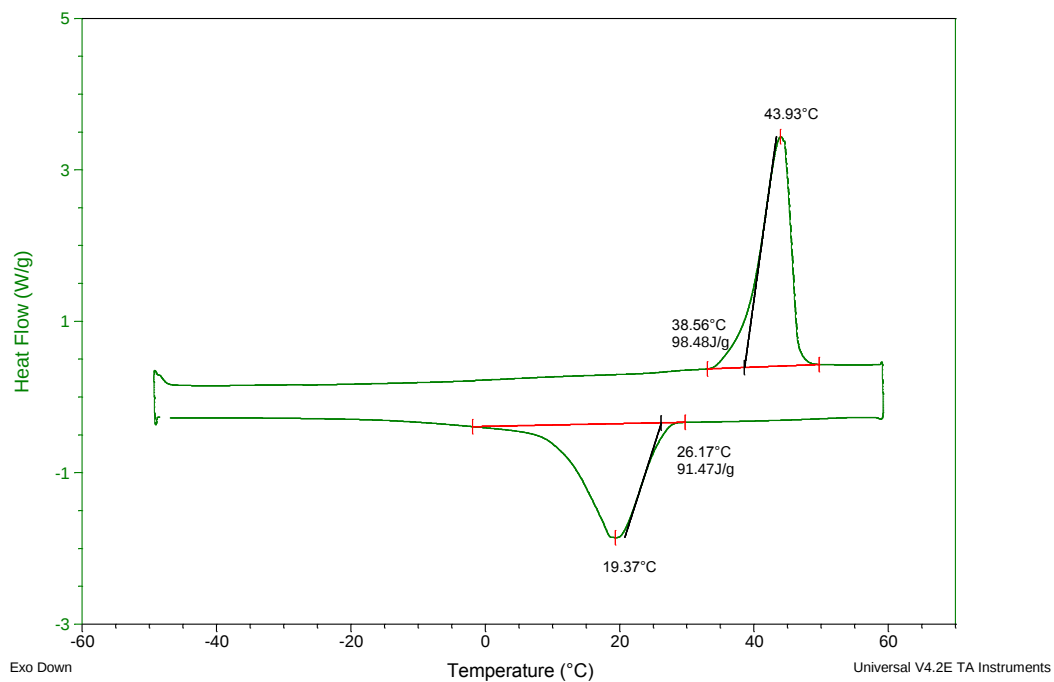


Fig D.2. Segunda curva de enfriamiento y segunda curva de calentamiento de DSC

3. Copolímero supramolecular PEG-b-d2DAP•tAZO

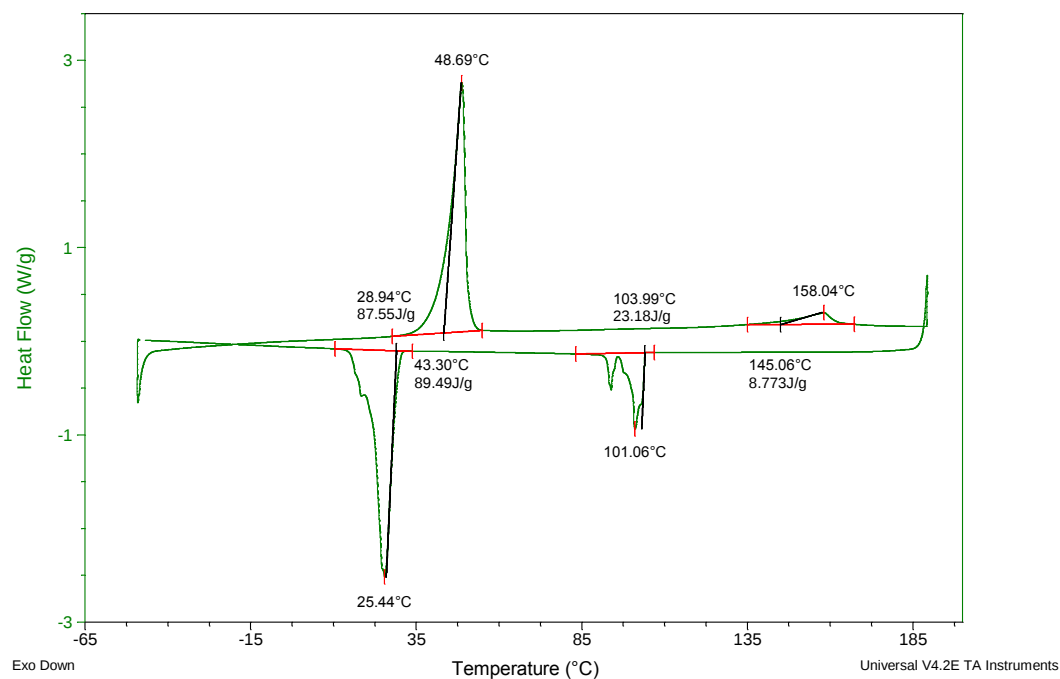


Fig D.3. Segunda curva de enfriamiento y segunda curva de calentamiento de DSC

4. Copolímero supramolecular PEG-b-d2DAP•tC20

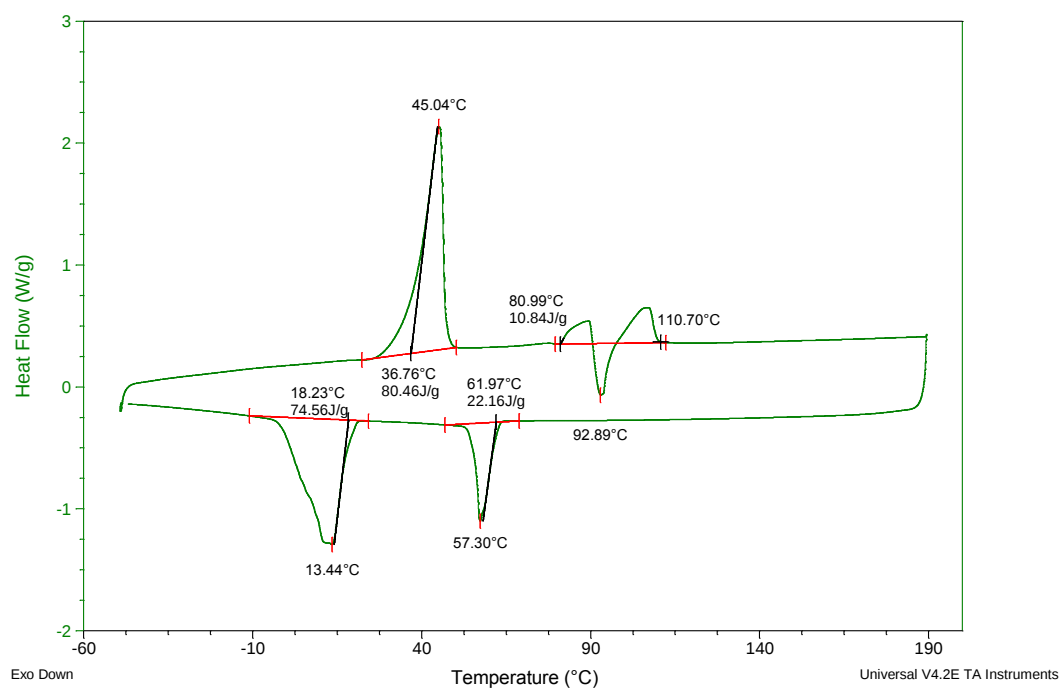


Fig D.4. Segunda curva de enfriamiento y segunda curva de calentamiento de DSC

E. Espectrometría de masas

1. PEG

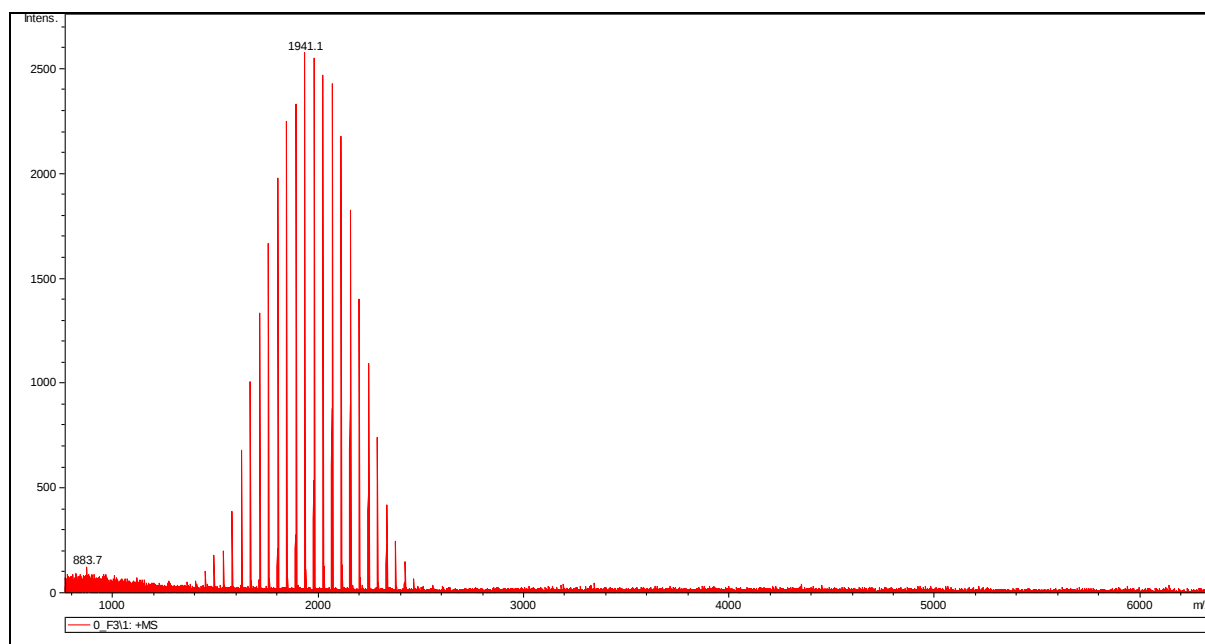


Fig E.1. MALDI-TOF del bloque de PEG

2. Copolímero PEG-b-d2DAP

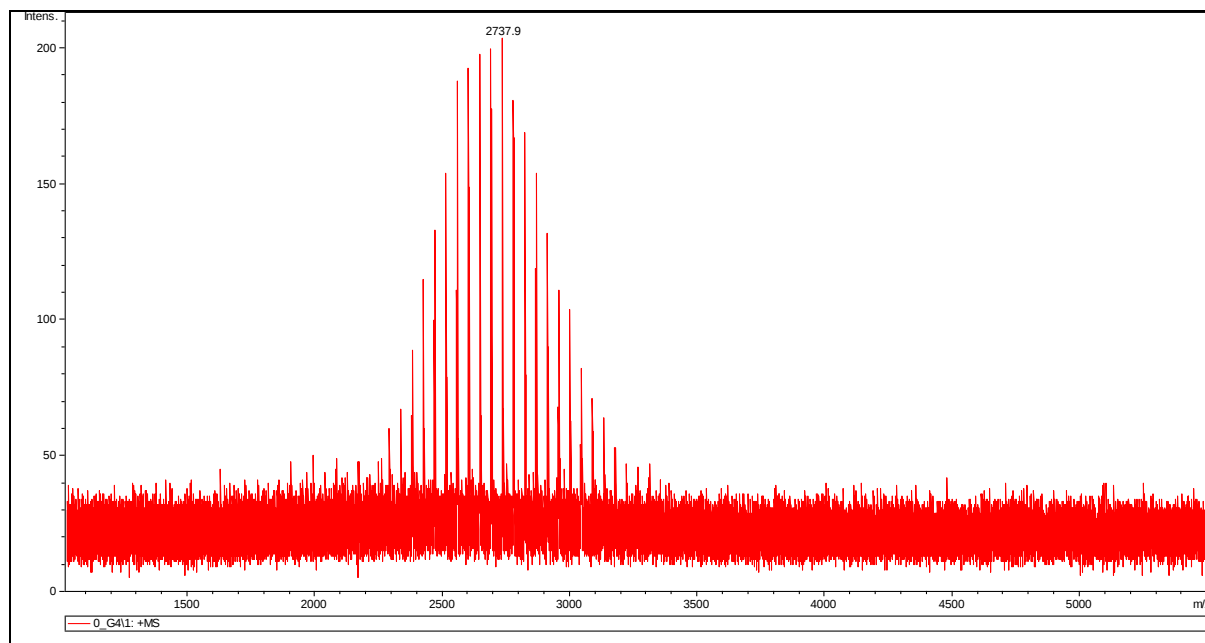


Fig E.2. MALDI-TOF del copolímero PEG-b-d2DAP

3. Succinimida

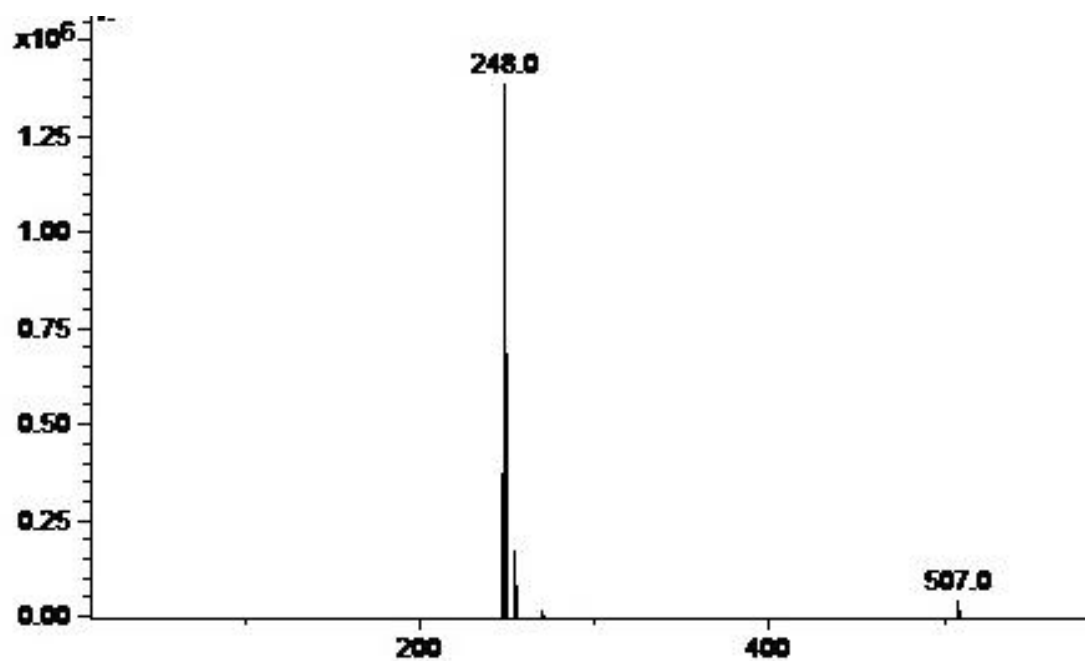


Fig E.3. ESI+ de la succinimida

F. Técnicas e instrumentos.

- **Espectroscopía Infrarroja: FTIR**

Las muestras se han preparado en pastillas de KBr (2% en peso).

Se ha empleado los equipos Nicolet Matson Avatar 360 y Bruker Vertex 70.

- **Espectrometría de Masas: MS**

Se ha empleado un equipo Bruker Microflex y las técnicas MALDI-TOF y ESI+, utilizando como disolventes diclorometano y acetonitrilo, respectivamente.

- **Resonancia magnética nuclear (RMN)**

Se ha empleado un equipo Bruker AV-400 (400 MHz). Los espectros han sido realizados en CDCl_3 y en DMSO deuterado.

- **Cromatografía de Exclusión por Tamaños o Permeación en Gel (GPC)**

Se ha empleado un equipo Waters 2695 Alliance con detector de evaporative Light Scattering Waters 2420 y columnas Waters Styragel® (7.8mm I.D. x 300 mm) HR2 y HR4, utilizando THF como eluyente (flujo de 1 mL/min). La calibración fue realizada con patrones de PMMA.

- **Termogravimetría (TGA y DTGA)**

Se ha empleado un equipo TA Instruments Q5000. Muestras en polvo (2-5mg). Velocidad de barrido 10°C/min desde 30 a 600 °C en atmósfera de nitrógeno. Se han calculado las temperaturas de 2% y 5% de pérdida de masa, en la gráfica de pérdida de masa frente a temperatura. La temperatura onset se calcula con la primera derivada (DTGA) en el punto de corte de la tangente al pico de pérdida de masa y la línea base (esta temperatura está relacionada con el inicio de la descomposición en las condiciones de medida). La temperatura de descomposición máxima se calcula como el máximo del pico de pérdida de masa en la DTGA y corresponde a la temperatura en la que la velocidad de descomposición es máxima.

- **Análisis térmico: DSC**

Se ha empleado los equipos TA Ins. Q20 y Q 2000. Muestras en polvo (2-5 mg) selladas en cápsulas de aluminio. Velocidad de barrido 10°C/min. La transición vítrea, T_g ha sido calculada como el punto medio de altura del salto de capacidad calorífica, y las temperaturas de cristalización fría y de fusión, T_c y T_m , han sido calculadas en el máximo del pico de transición.

- **Espectroscopía ultravioleta-visible (para estudio turbidimétrico)**

Se ha empleado un equipo ATI Unicam, UV4-200.

- **Microscopía Óptica de Luz polarizada: MOP**

-Microscopio: Olympus BH-2

-Platina calefactora: Linkam THMS600

- **Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)**

- Fei Tecnai T20 operando a 200 Kv.