



OBTENCIÓN DE POLÍMEROS CON GRUPOS FUNCIONALES ALDEHÍDO. DESARROLLO DE HIDROGELES.

Alexis Wolfel*, Marcelo R. Romero y Cecilia I. Álvarez Igarzabal

Laboratorio de Materiales Poliméricos (LAMAP), Departamento de Química Orgánica, Universidad Nacional de Córdoba, Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV-CONICET), Haya de la Torre esq. Medina Allende, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico: alexiswolfel22@gmail.com

RESUMEN

La presencia de grupos funcionales (GF) aldehído en los polímeros es de gran interés debido a la diversidad y utilidad de las reacciones en las que puede participar. La reacción con hidrazinas, alcoholes, aminas y alcoxiaminas lleva a la formación de enlaces reversibles hidrazona, acetal (o hemiacetal), imina y oxima, respectivamente [1]. Consecuentemente, dichos GF son utilizados en la inmovilización de biomoléculas, química combinatorial, el desarrollo de hidrogeles inyectables y de microgeles o micelas entrecruzadas, entre otros [2].

Según se reporta en bibliografía, la síntesis de polímeros que contienen GF aldehído, se logra por medio de polimerizaciones catiónicas o aniónicas, polimerizaciones de metátesis de apertura de anillo, polimerización de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible (RAFT) o mediante la modificación de biopolímeros [2]. La utilización de síntesis radicalarias “no controladas” es poco reportada y generalmente se utilizan monómeros vinílicos donde el GF aldehído es protegido previo a la síntesis y desprotegido post síntesis.

Por otro lado, la incorporación de GF aldehído en biopolímeros que contienen residuos sacáridos (Ej: polisacáridos o glicoproteínas) se logra mediante su reacción en presencia del ion periodato. La reacción entre el periodato y los dioles vecinales presentes en los residuos sacáridos permite la formación de aldehídos [3]. La posibilidad de aplicar esta metodología sencilla en polímeros sintetizados por polimerización radicalaria resulta interesante. Esto permitiría la obtención de copolímeros, que incorporan grupos aldehídos, a partir de variados monómeros vinílicos que pueden ampliar el control de la funcionalidad y de las propiedades del material.

En este contexto, se sintetizaron geles por polimerización radicalaria incorporando al agente entrecruzante (+)-N,N'-dialiltartradiamida (DAT) (portador de un diol vecinal). Posteriormente, los geles fueron tratados en soluciones acuosas de periodato. Los productos se caracterizaron mediante estudios espectroscópicos. Los GF formados se utilizaron para re-entrecruzar al producto de reacción en presencia de diaminas y dihidrazidas.

ABSTRACT

The presence of aldehyde moieties on polymers has great interest due to the diversity and utility of reactions in which this functional group (FG) can participate. The reaction with hydrazines, alcohols, amines and alkoxyamines results on the formation of reversible covalent bonds: hydrazone, acetal (or hemiacetal), imine and oxime, respectively [1]. Hence, this FG can be used in the immobilization of biomolecules, in combinatorial chemistry, in the development of cross linked micelles, injectable hydrogels, microgels, etc [2].

According to the literature, the synthesis of polymers with aldehyde pendant groups is achieved by anionic or cationic polymerizations, ring opening metathesis polymerization, reversible addition-fragmentation

chain transfer polymerization (RAFT) or by modification of biopolymers [2]. The utilization of free radical polymerization is not often reported. However, vinyl monomers, in which the aldehyde is chemically protected and deprotected before and after the polymerization reaction, are used in some cases. Alternatively, the incorporation of aldehydes on biopolymers containing saccharide moieties (i.e. polysaccharides and glycoproteins) is usually reached by its reaction in the presence of periodate. The reaction between periodate and the vicinal diols present in saccharide residues, results in the formation of aldehyde groups [4]. The possibility to apply this simple methodology on polymers synthesized by free radical polymerization, results interesting. This could allow the synthesis of a wide variety of aldehyde functionalized copolymers from different vinyl monomers, improving the control of the properties of the final functionalized materials.

In this order, different hydrogels were synthesized by radical polymerization using (+)-N,N'-diallyl tartradiamide (DAT) (that contains a vicinal diol) as the crosslinker agent. Later, the gels were treated with an aqueous periodate solution. The products were characterized by spectroscopic studies. The obtained FG's were used to re-crosslink the reaction product by addition of diamines or dihydrazides.

REFERENCIAS

1. M. A. Gauthier; M. I. Gibson and H. Klok, "Synthesis of Functional Polymers by Post-Polymerization Modification"; *Angewante Chemie*, Vol. 48 (2009), p. 48-58.
2. C. Legros; M. C. De Pauw-Gillet; K. C. Tam; S. Lecommandoux and D. Taton, "Aldehyde-functional copolymers based on poly(2-oxazoline) for post- polymerization modification", *European Polymer Journal*, Vol. 62 (2015), p 322-330.
3. K. Kristiansen; A. Potthast and B. Christensen, "Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties", *Carbohydrate Research*, Vol. 345 (2010), p 1264-1271.

TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO: T12

PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER): P (poster)