

Discriminación de poblaciones dentro de una mezcla compleja de oligómeros

Dimas Ignacio Torres, Viviana Campo dall Orto, Denise Grela.

Junín 954, C1113AAD Buenos Aires, vcdall@ffyb.uba.ar

Se realizó una caracterización del material denominado *oligómeros* (EGDE-IM-co-MAA), derivado de ácido metacrílico (MAA), etilenglicol diglicidil éter (EGDE, un diepóxido) e imidazol (IM), desarrollado en el grupo de investigación. Este material se obtuvo mezclando IM y EGDE en acetonitrilo, y termostatazando a 60° C durante 24 horas. Luego se agregó MAA y se mantuvo la temperatura en 60° C otras 24 horas, resultando indispensable que este tiempo de incubación fuera superior a 12 horas para que el producto final fuera soluble en agua. Finalmente el agregado de peróxido de benzoilo dio lugar a la formación de un material tipo látex, que resultó soluble en agua. Se emplearon distintas técnicas separativas para determinar la distribución de poblaciones que constituyen este material heterogéneo.

En un primer intento se optó por la técnica de cromatografía de exclusión molecular (SEC) para determinar cuál era la distribución de pesos moleculares de los *oligómeros*, hallando una población de aproximadamente 34.5 kDa que no se presenta en los lotes de síntesis realizados a menos de 60°C. Además se observó que un grupo de señales de la muestra tenían un tiempo de retención superior al de los monómeros de síntesis. Estos resultados difieren de experimentos precedentes, donde se encontraron agregados supramoleculares de entre 15 kDa y 700 kDa que crecían en función del tiempo de disolución en agua. La evidencia indicaría que las cargas positivas del material interactúan con grupos ácidos ionizados en el gel de exclusión molecular, provocando un retraso considerable en relación a los pesos moleculares de los *oligómeros*.

Conscientes de la importancia de las propiedades iónicas del material se pasó a trabajar con otra técnica separativa particularmente apropiada para separar especies cargadas: la electroforesis capilar zonal (CZE). Ésta permite caracterizar la densidad de carga de polímeros solubles aún si el grado de polimerización y su hidrofobicidad afectan de alguna manera su comportamiento electroforético [1,2].

En una primera aproximación se intentó resolver las distintas especies variando el pH del buffer de corrida desde cuatro hasta nueve, gracias a lo cual se logró obtener tres poblaciones con una resolución tolerable [3]. Sospechando una complejidad mayor en los *oligómeros*, se decidió probar aplicar la estrategia de *dynamic coating* con la finalidad de modificar la interacción del analito con la pared del capilar. Utilizamos hidróxido de tetrametilamonio (HTMA) para disminuir el flujo electrosmótico y aumentar la relevancia de las cargas intrínsecas de los analitos, un recurso usado habitualmente en separación de péptidos [4]. Los resultados fueron satisfactorios logrando diferenciar más de cinco especies con carga positiva.

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

De esta manera concluimos que la combinación de las técnicas SEC y CZE constituyen una herramienta valiosa para el estudio de la heterogeneidad de una muestra de oligómeros, en la que pudimos resolver al menos 5 especies con carga neta positiva al pH de trabajo, y por otra parte pudimos identificar una población de 34.5 kDa cuya abundancia depende de la temperatura de síntesis de los oligómeros.

1. Schriever, J., Leyte, J.C. Polymer 1977, 18, 1185.
2. Hoagland, D.A.; Smisek, D.L.; Chen, D.Y. Electrophoresis 1996, 17, 1151.
3. Lupano L.V.L.; Lazaro-Martinez J.M.; Vizioli N.M.; Torres D.I.; Campo Dall' Orto* V.; Macromol. Mater. Eng. 2016,301, 167–181
4. Quang, C. ; Malek A. ; Khaledi M.G.; Electrophoresis 2003,24,824–828