



IVAN LISJAK

Institut Ruđer Bošković

DINAMIČNI MATERIJALI TEMELJENI NA ACIL-HIDRAZONIMA

Kemijski seminar I

Izrađen prema radu:

D. Ramimoghadam et al., Towards Sustainable Materials: A Review of Acylhydrazone Chemistry for Reversible Polymers, *Chemistry – A European Journal* **30** 2024 e202401728

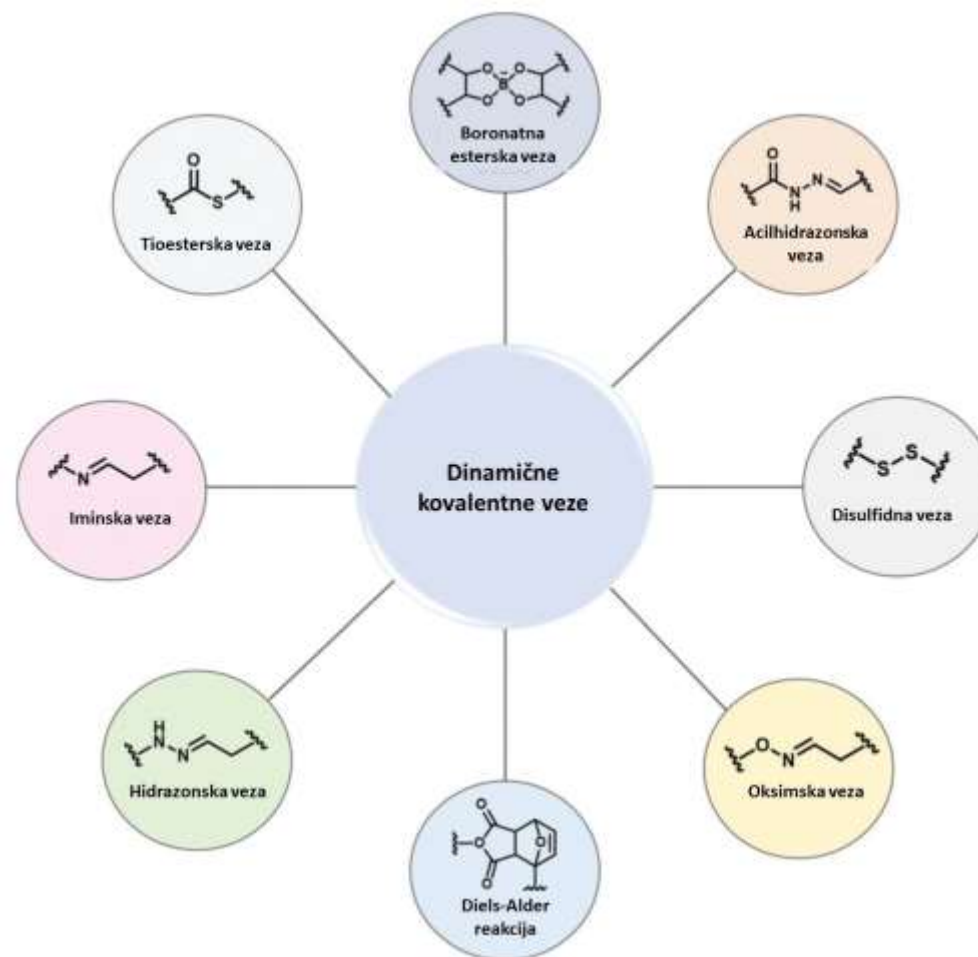
Zagreb, 19. ožujka 2025.

Sadržaj

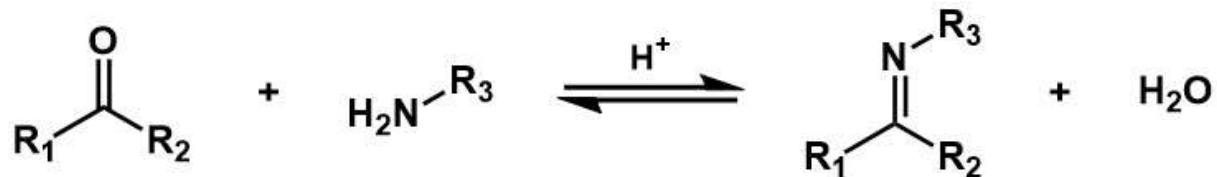
- Uvod
 - Dinamične kovalentne veze
 - Hidrazonske veze
- Primjena
 - Biomedicina
 - Gelovi
 - Polimeri
- Zaključak

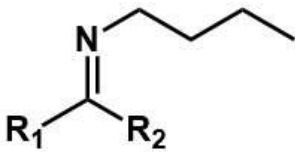
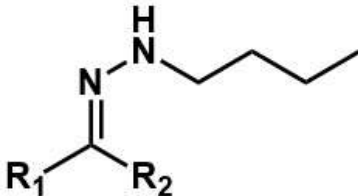
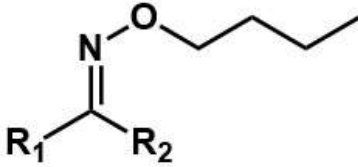
Dinamične kovalentne veze

- Kovalentna veza koja je pri određenim uvjetima stabilna dok pri drugima puca
 - Podložna reakciji izmjene supstituenata
 - Bez nastanka nusprodukata
- Temperatura, pH, svjetlost, dodatak otapala ili određene kemikalije



Veze C=N tipa



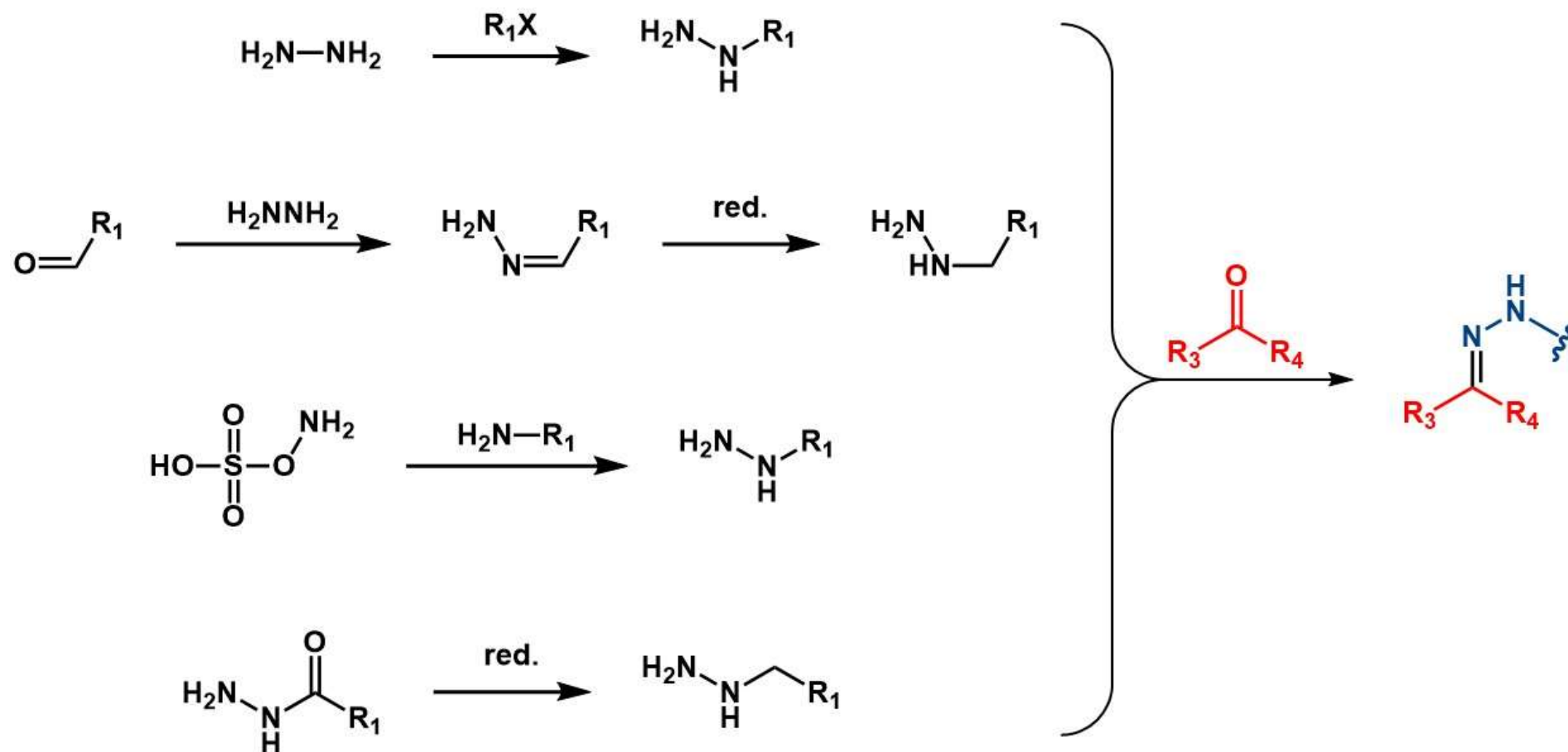
veza	struktura
iminska	
hidrazonska	
oksimska	

Otpornost prema
hidrolizi



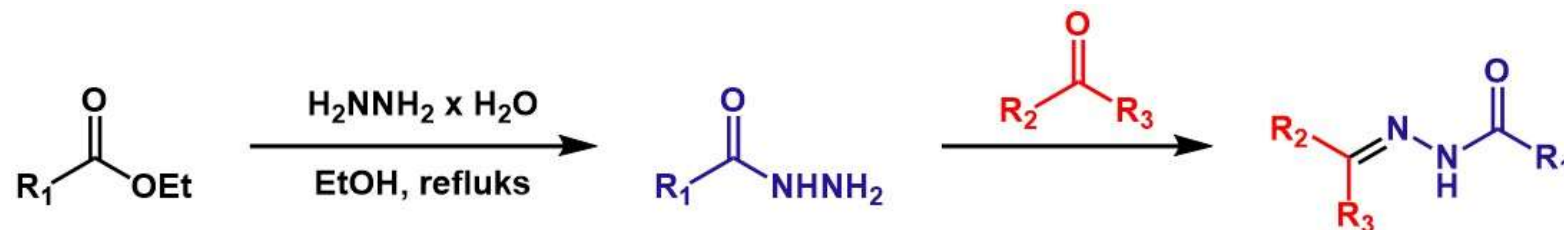
Alkil-hidrazoni

- Sinteza:



Acil-hidrazoni

- Sinteza:



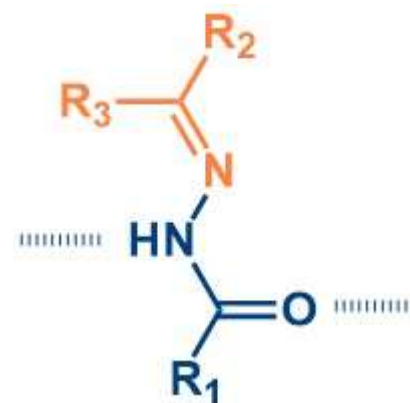
- Karakteristike funkcijske skupine:

- Reverzibilna veza
- Stabilna u bazičnom i neutralnom, labilna u kiselom mediju
- Podložna reakciji izmjene s karbonilnim ili amino-spojevima

imin

- Može tvoriti vodikove veze

amid

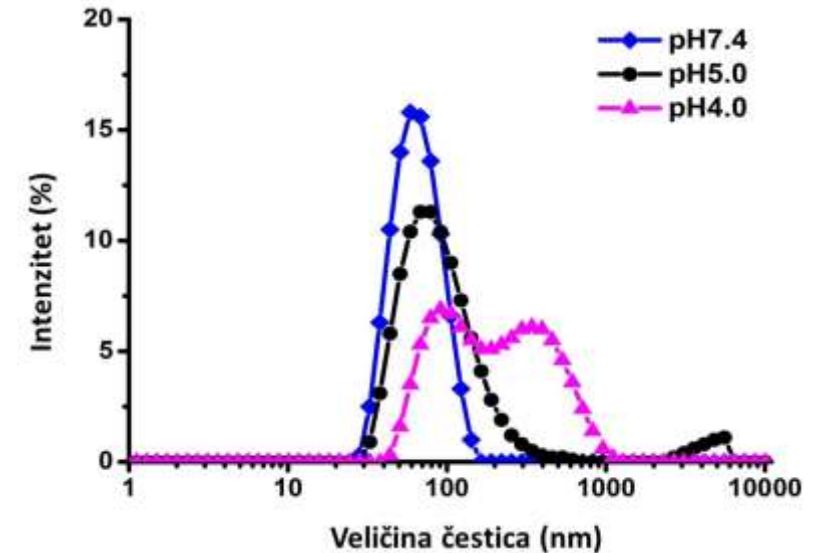


Biomedicinska primjena

Dostava lijekova (*drug delivery*)

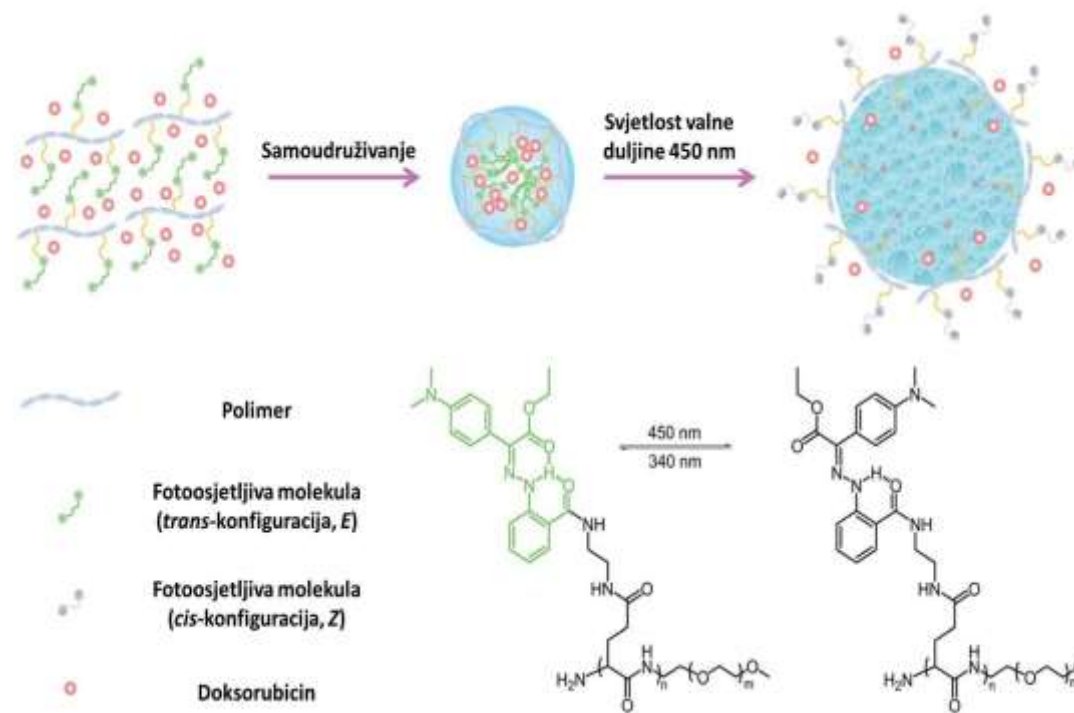
Promjena pH kao podražaj

- Enkapsulacija lijeka u micele
 - Građevni blokovi sadrže acil-hidrazonsku vezu
 - Micele stabilne pri fiziološkom pH, razgrađuju se pri pH 4–5 (uvjeti u tumorskom tkivu)
- Direktno vezanje lijeka na nosač (polimeri, nanočestice)
 - Pucanje veze uslijed sniženog pH i otpuštanje lijeka



Svjetlost kao podražaj

- Na polimer vezana fluorescentna molekula
- Samoudruživanje u vodi
 - Nanočestice
 - Enkapsulacija antitumorskog lijeka
- Osvjetljavanje valnom duljinom 450 nm
 - $Z \rightarrow E$ izomerizacija C=N veze
 - Rast nanočestica
 - Raspad supramolekulske strukture i otpuštanje lijeka

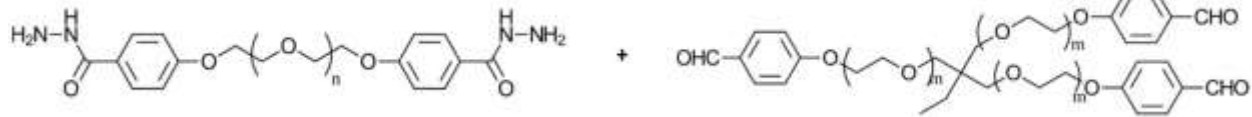


Gelovi i polimeri

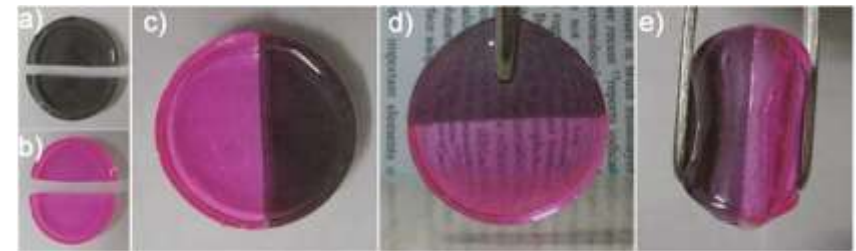
Hidrogelovi

- Trodimenzijske mreže nastale unakrsnim povezivanjem (*crosslinking*) hidrofilnih molekula
 - Mogu apsorbirati i zadržati veliku količinu vode
- Fizički gelovi
 - Polimerni lanci unakrsno povezani nekovalentnim interakcijama
 - Reverzibilne, podložne utjecaju vanjskih čimbenika
- Kemijski gelovi
 - Polimerni lanci unakrsno povezani kemijskim vezama
 - Bolja mehanička svojstva

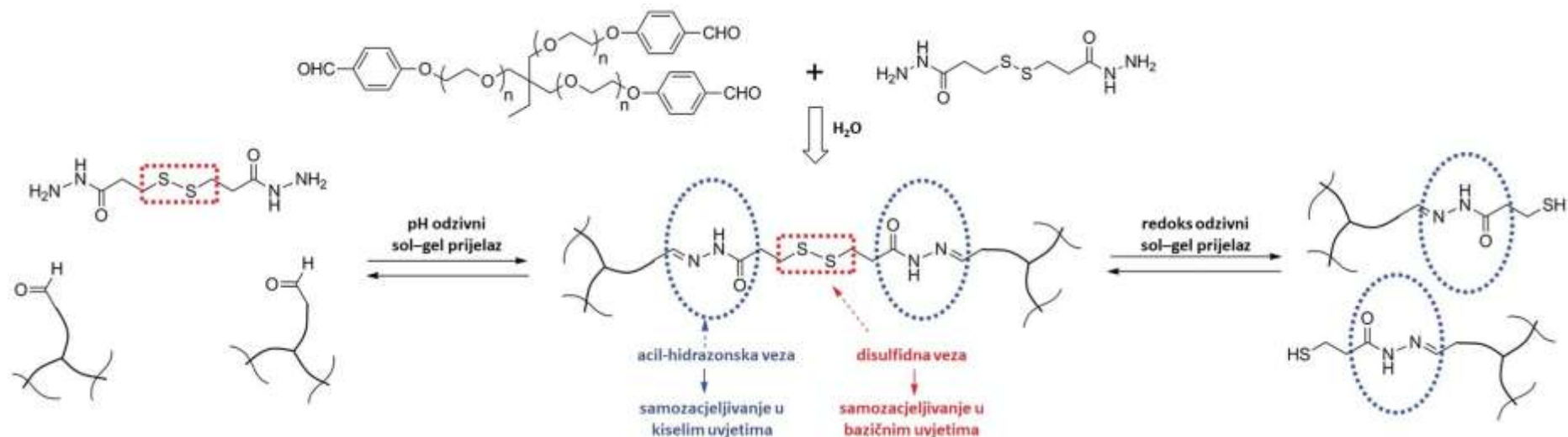
Samozacjeljujući gel



- Osim reverzibilnih sol-gel prijelaza pokazao je i svojstvo samozacjeljivanja (*self-healing*)
 - Prerezani dijelovi u kontaktu 7 sati, bez vanjskih podražaja
 - Nakon 24 h zacjeljivanja ima ista mehanička svojstva kao i prije rezanja
 - Dodatak kiseline smanjuje vrijeme zacjeljivanja



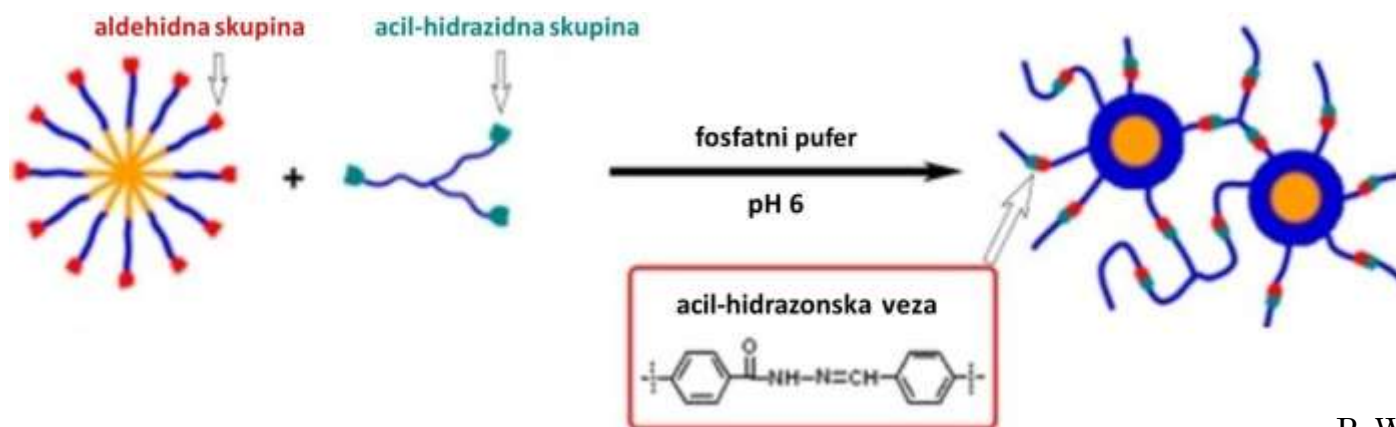
Gel s dvostrukim odzivom



- Sol–gel prijelazi mogući pod utjecajem pH ili redoks procesa
- Samozacjeljivanje pri kiselim ili bazičnim uvjetima

Gel s poboljšanim mehaničkim svojstvima

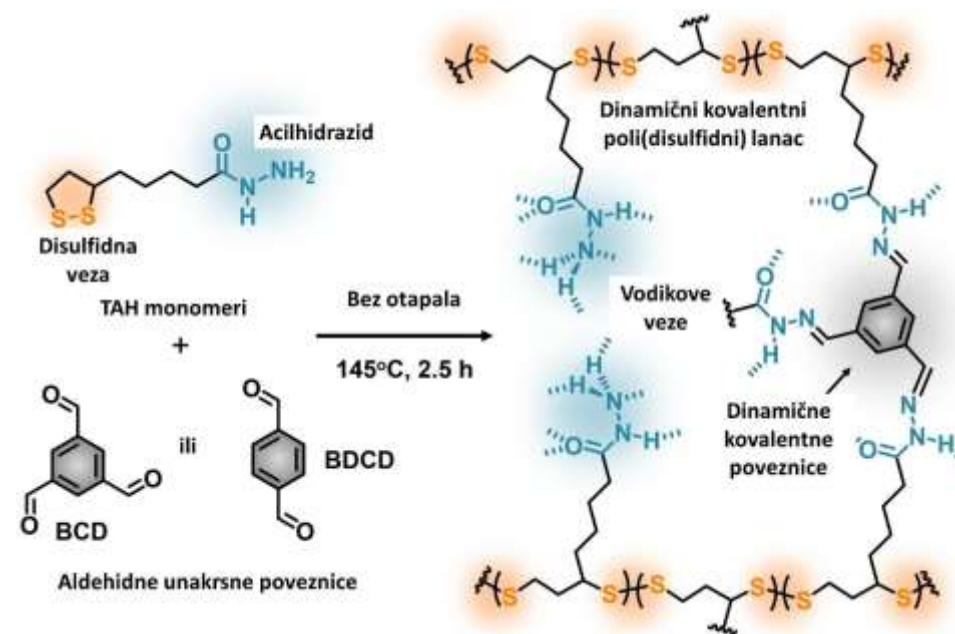
- Prethodna dva gela imaju loša mehanička svojstva
- Korištene micele kao građevni blokovi, povezane hidrazonskim vezama
- Poboljšana mehanička svojstva
- Brzina deformacije utječe na izdržljivost materijala
 - Svojstvo fizičkih gelova (nekovalentne interakcije)
 - Acil-hidrazonske skupine tvore vodikove veze

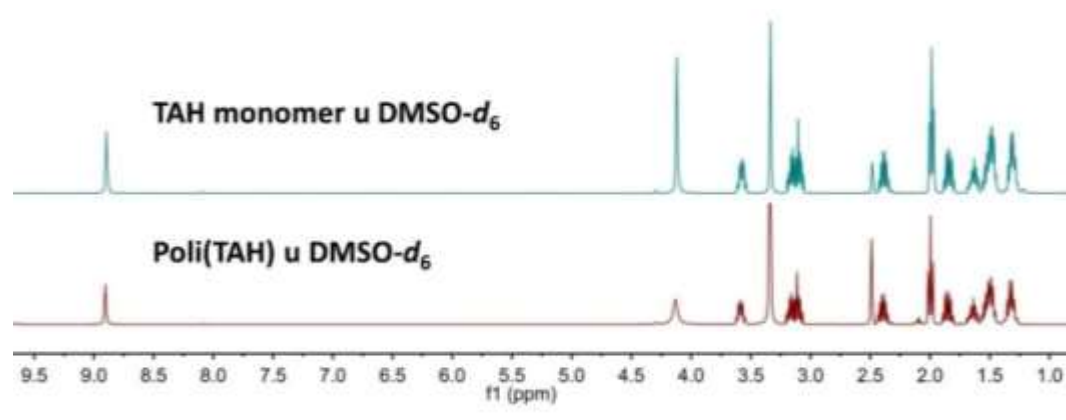


Reciklabilni polimeri

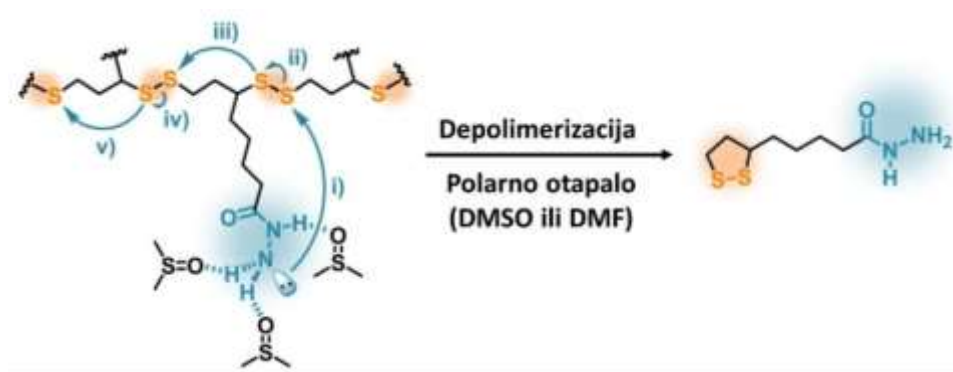
- TAH polimer
 - Okosnica povezana disulfidnim vezama
 - Bočni ogranci sadrže acil-hidrazidnu skupinu → vodikove veze
 - Krut, ali iznad 40 °C mekša

- TAH unakrsno povezan dinamičnim kovalentnim vezama
 - Dodano 1–10 % BCD
 - Nastanak produkta potvrđen IR-om
 - Veća temperatura raspada
 - Bolja mehanička svojstva
- Kombinacija hidrazonskih i vodikovih veza

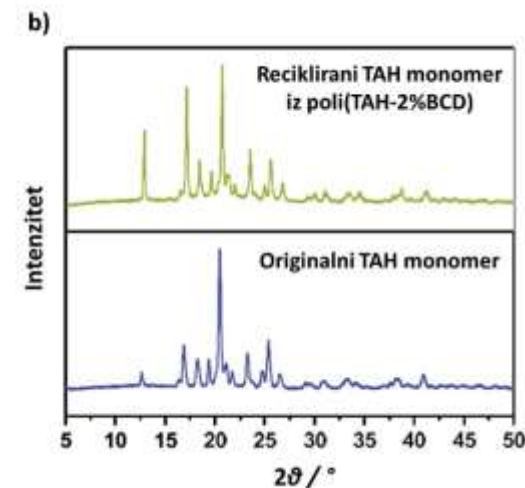
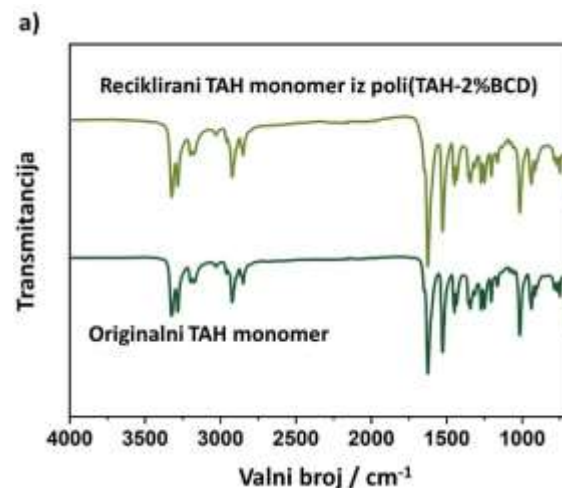
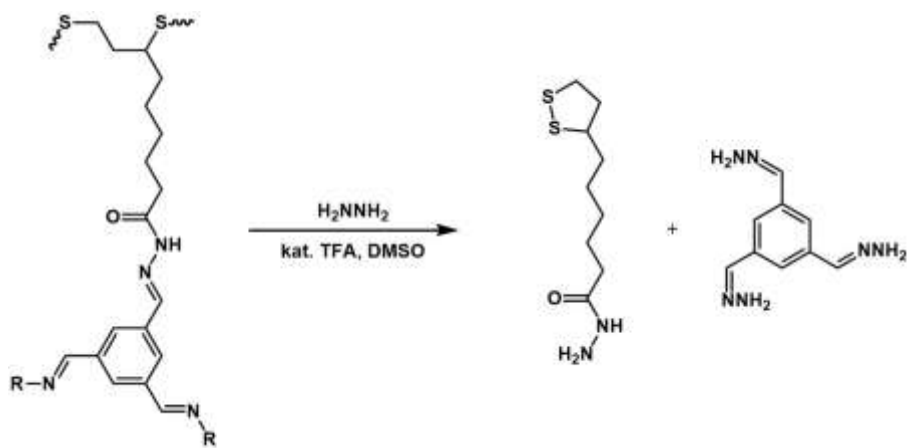




- TAH polimer spontano depolimerizira u polarnim otapalima (DMSO, DMF)
 - Nakon depolimerizacije izolirano 78 % početnog TAH monomera
 - Ako je DMSO zakiseljen, nema depolimerizacije
 - Amino skupina hidrazida katalizira depolimerizaciju



- TAH-2%BCD također otopljen u DMSO
 - Izoliran monomer, ali samo 49 %
- Dodan suvišak hidrazina i kat. TFA u DMSO
 - Izoliran materijal, 66 %
 - Prema svim analizama odgovara početnom monomeru
 - Moguće ga je ponovno koristiti za sintezu polimera sa sličnim mehaničkim svojstvima



Zaključak

- Dinamične kovalentne veze koje sadrže fragment $C=N$ stabilne su u neutralnim i bazičnim uvjetima, a labilne u kiselim
- Acil-hidrazonska veza ima dvostruki karakter: dinamični kovalentni te mogućnost stvaranja vodikovih veza
- Široka primjena, od biomedicine do kemije materijala
 - Dostava lijekova; reverzibilni samozacjeljući gelovi; reciklabilni polimeri
- Budućnost:
 - Bolja mehanička svojstva zacijeljenih i recikliranih materijala
 - Veća reciklabilnost polimera
 - Zelenije metode sinteze i razgradnje

Hvala na pažnji!