METALOFTALOCIANINE SOLUBILE ÎN APĂ DIN COPOLIMERI DE N-VINILPIROLIDONĂ CU CLORURĂ DE ACRILOIL

Ana POPUȘOI, Ștefan ROBU, Pavel ȚIULEANU,
Galina DRAGALINA, Tamara POTLOG

CZU: 678.7

popusoi.ana@gmail.com
stefan_robu@yahoo.com
capitainvrungel@gmail.com
dragalina.galina@mail.ru
tpotlog@gmail.com

Introducere. Este cunoscut faptul [1-3] că metaloftalocianinele de zinc, de fier sau de magneziu manifestă o bună capacitate de absobire a razelor de lumină integrală, precum și din domeniul infraroșu IR al diapazonului spectral. Materialele pe bază de metaloftalocianine polimerice ar prezenta un interes deosebit pentru terapia fotodinamică, în special pentru tratarea bolilor canceroase [4, 5]. Dar metaloftalocianinele menționate sunt insolubile în apă, ceea ce nu permite utilizarea lor în practica medicinală. În lucrarea de față este precăutată posibilitatea elaborării unor materiale pe baza ftalocianinelor de zinc (ZnPc) și de cobalt (CoPc), prin grefarea lor cu macromolecule de N-vinilpirolidonă legate de clorură de acriloil.

1. Sinteza copolimerilor de N-vinilpirolidonă cu clorură de acriloil

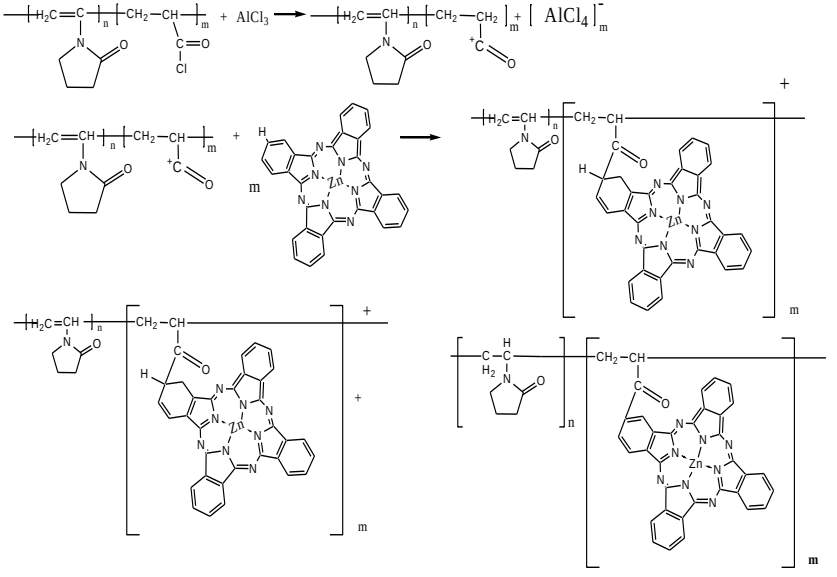
Sinteza copolimerilor binari N-vinilpirolidonă (N-VP) cu clorură de acriloil (Cl-Ac) a fost realizată prin metoda polimerizării radicalice în prezența inițiatorului azo-bis-izobutironitril (AiBN).

În scopul obținerii unor produși cu masa moleculară relativ mică și, respectiv, cu o solubilitate vădită, au fost utilizate cantități relativ mari (20-30 mol%) de catalizator AiBN. Ca rezultat, în asemenea caz se obțin cooligomeri. Procesul de copolimerizare a decurs în soluție timp de 6 ore la temperatura de 80^{o}C. Concentrația Cl-Ac a fost dozată de la 5 până la 10 mol%. Cercetările au demonstrat că la concentrații mai mari de 15 mol%, produsul de reacție reprezintă un polimer reticulat insolubil nu doar în apă, ci și în dizolvanți organici.

Copolimerii obținuți au fost sedimentați din hexan, apoi filtrați și uscați. Viscozitatea lor caracteristică s-a adeverit a fi mai mică de 0,10 Dl/g. Cooligomerii obținuți au fost utilizați pentru interacțiunea lor cu ftalocianina de zinc sau de cobalt.

2. Grefarea ftalocianinei de zinc la copolimerul N-VP:Cl-Ac

În procesul de grefare a ftalocianinei de zinc la copolimerul N-VP:Cl-Ac, are loc substituția unui atom de hidrogen dintr-un nucleu benzenic al ftalocianinei de zinc ZnPc (eliminându-se sub formă de HCl) prin restul copolimerului N-VP:-Ac în conformitate cu reacția Friedel-Crafts (Schema):



Schemă. Ecuația de grefare a ftalocianinei de zinc
la cooligomerul N-VP:Cl-Ac

Compușii inițiali ZnPc și N-VP:Cl-Ac, pentru procesul de grefare, au fost utilizați sub formă de soluții în chloroform. Reacția s-a realizat la rece. Procesul decurge cu eliminare de HCl, ceea ce demonstrează mersul reacției chimice. Polimerul analog obținut a fost sedimentat din metanol, apoi filtrat și uscat.

Structura polimerului analog a fost demonstrată cu ajutorul metodelor spectroscopiei IR și UV-VIS. În spectrul IR al copolimerului N-VP:Cl-Ac și polimerului analog (Fig.) se observă o creștere vădită a vibrațiilor la υ=1690-1720 cm^{-1}, caracteristice grupului carbonil din componența produsului copolymer-CO-PcZn. Concomitent, se identifică dispariția vibrațiilor la υ=843 cm^{-1}, caracteristice grupării C-Cl din compusul inițial Cl-Ac. În spectrul IR se mai evidențiază apariția grupărilor N-H din molecula ftalocianinei de zinc la υ=3100-3200 cm^{-1}.

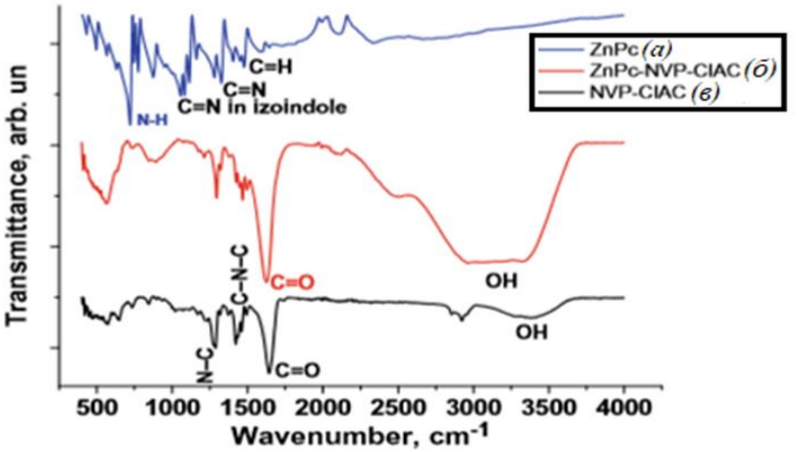


Fig. Spectre IR pentru copolimerul N-VP:Cl-Ac (1),
pentru polimerul analog ZnPc: N-VP:Cl-Ac (2)
și pentru ftalocianina de zinc (3)

În spectrul UV-VIS al polimerului analog ZnPc:N-VP:Cl-Ac, se observă o absorbție înaltă în diapazonul λ=650-720 nm, ceea ce confirmă prezența fragmentelor de metaloftalocianină în polimerul analog. Menționam că aceste materiale manifestă și fotosensibilitate în domeniul vizibil al spectrului.

Concluzii. Materialele obținute în cadrul acestor cercetări (ZnPc:N-VP) cu un conținut de 3.0; 5.0; 10.0 mol% de metaloftalocianine de zinc manifestă solubilitate în apă, ceea ce permite utilizarea lor în domeniul

medical și farmaceutic, îndeosebi ca preparate pentru combaterea cancerului.

Referințe:

1. УДАРЦЕВА, О.О., ЛОБАНОВ, А.В., АНДРЕЕВА, Е.П., ДМИТРИЕВА, Г.С., МЕЛЬНИКОВ, М.Я., БУРАКОВА, Л.Б., *Биофизика*, 59, 6, 2014, с. 1051-1060.
2. MOHANPURIS, N.K., RANS, S.K., GADAV, J. *Nanopart. Res*. 2008, no.10, pp. 507-517.
3. TIULEANU, P., ROBU, S., PRISACARI, V., FURTUNĂ, V., RUSNAC, R., POTLOG, T. Synthesis of New Zinc Phthalocyanine with Block Copolymers in Nanomedicine Applications. SPRINGER Nature Switzerland AG. 2020, pp. 789-792.
4. ЛОБАНОВ, А.В., ДМИТРИЕВА, Г.С., СУЛЬТИМОВА, Н.Б., ЛЕВИН, П.П. *Хим физика,* 33, 5, 2014, сс. 15-20.
5. WEINRAUB, D., LEVY, P., FARADY, M., RADIAT, *J. Biol.*, 50, 1986, pp. 649-648.

Notă: Lucrarea a fost realizată în cadrul Proiectului ***20.80009.5007.16 „Fotosensibilizatori pentru terapia fotodinamică și fotovoltaică”.***