

УДК 541.64: 546.881

## ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ВАНАДИЯ

© 2021 г. Д. О. Рузанов<sup>1,2,\*</sup>, Г. В. Горкуша<sup>1</sup>, Е. Б. Чеснокова<sup>1,2</sup>, О. В. Назарова<sup>2</sup>,  
М. А. Безрукова<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН Е. Ф. Панарин<sup>2</sup>

Поступило 31.05.2021 г.

После доработки 12.09.2021 г.

Принято к публикации 20.09.2021 г.

Разработаны методы синтеза новых водорастворимых металлополимерных наноконструкций цитратного комплекса ванадия на основе сополимеров винилфосфоновой кислоты с акриламидом или 2-диметиламиноэтилметакрилатом. Показано, что в кислой среде комплекс ванадия связывается с сополимером, а в нейтральной происходит диссоциация наноконструкта с выделением свободного комплекса. При молярном избытке комплекса ванадия происходит образование внутримолекулярных сшивок, что приводит к компактизации макромолекул.

**Ключевые слова:** металлополимерные наноконструкты, комплексы ванадия, водорастворимые полимеры, сополимеры винилфосфоновой кислоты

**DOI:** 10.31857/S2686953521050162

Металлополимеры являются интенсивно исследуемым классом полимеров. Интерес к ним обусловлен уникальным сочетанием в одной макромолекуле свойств органических и неорганических компонентов, что обеспечивает им широкий спектр разнообразных свойств. На их основе созданы высокоэффективные катализаторы, сенсорные системы, электрооптические устройства и др. [1]. Они являются объектом изучения в медицинской и фармацевтической химии. Среди них найдены вещества, проявляющие антимикробную, противовирусную, противоопухолевую активность, разрабатываются препараты для фотодинамической терапии, радиотерапии и средства неинвазивной биовизуализации, полимерные транспортные системы с целевым транспортом и регулируемым выделением лекарственного вещества [2, 3].

В настоящее время синтезировано и описано большое число металлополимеров, в структуру которых включено около 30 различных металлов. Наибольшее число исследований касается нескольких элементов: Ag, Au, Fe, Pt, Pd. При этом

публикаций, посвященных полимерам, содержащим ванадий, имеется только ограниченное количество. Синтез ванадийсодержащих полимеров, в частности, водорастворимых, изучение их структуры и свойств представляет несомненный научный и практический интерес. Ванадийсодержащие соединения, согласно литературным данным, используются при лечении сахарного диабета, онкологических заболеваний, для кардиозащиты, они используются для борьбы с вирусами, бактериями и паразитами [4–6]. При этом требуются ультрамалые концентрации ванадия  $C = 1 \times 10^{-7}$  М, сравнимые с его концентрацией в тканях млекопитающих. Ионы ванадия  $VO^{2+}$  и  $VO_2^+$  образуют стабильные соединения в биологических средах при физиологическом значении pH 7, причем в организме человека ванадий находится только в виде комплексных или координационных соединений с комплементарными молекулярными хелаторами или лигандами.

Ванадиевый анион подобен фосфатному аниону и может взаимодействовать с различными физиологическими рецепторами, которые в противном случае функционализированы фосфатом. Установлено, что ванадийорганические комплексы (2-е поколение медицинских препаратов) обладают более высокой биоэффективностью, чем простые неорганические соли ванадия (1-е поколение) как *in vitro*, так и *in vivo* [7, 8].

Целью данной работы являются разработка методов синтеза новых водорастворимых нанокон-

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004 Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: daniilruzanov@yandex.ru

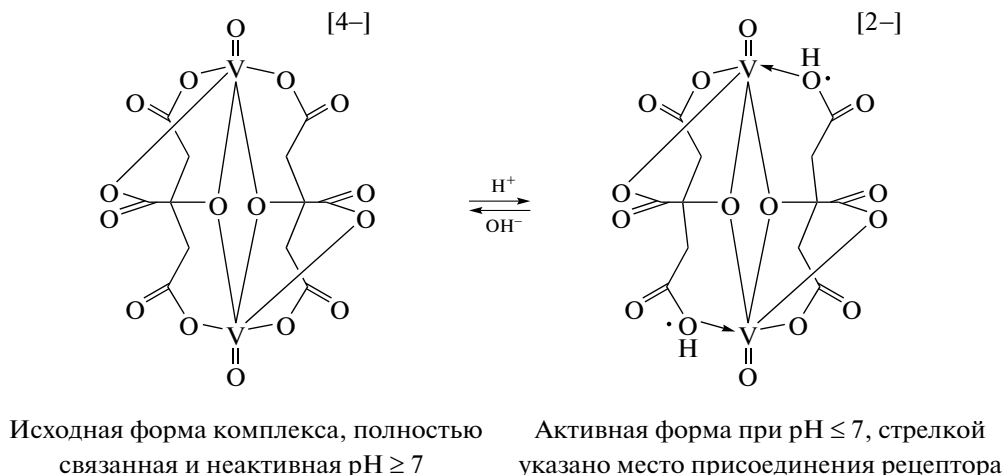


Рис. 1. Структурная формула цитратного комплекса ванадия и схема перехода в активное состояние.

позитов на основе ванадиевых комплексов и сополимеров винилфосфоновой кислоты (ВФК) с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ) и акриламидом (АА); установление их состава и строения.

Комплекс ванадия тетракалий бис[( $\mu_2$ -цитрато)-оксованадий (IV)] тетрагидрат  $\text{K}_4[(\text{VO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в настоящей работе был получен по модифицированной нами методике [9]. К водному раствору  $\text{V}_2\text{O}_5$  (0.6 г, 3.33 ммоль) добавляли твердый КОН (0.81 г, 14.4 ммоль), полученную смесь нагревали до  $90^\circ\text{C}$ . После гомогенизации в реакционную массу добавляли моногидрат лимонной кислоты (2.41 г, 11.5 ммоль), раствор охлаждали до комнатной температуры и подщелачивали 12 мл 1 М КОН до  $\text{pH} \approx 5.5$ , затем добавляли 50 мл этанола. После выдерживания при  $2-4^\circ\text{C}$  в течение недели из раствора выпадали кристаллы синего цвета, которые отфильтровывали, промывали спиртом и сушили на воздухе. Выход 97%. УФ-спектр ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda = 300$  нм.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что комплекс состоит из биядерного аниона  $[(\text{VO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{4-}$ , четырех внешнесферных катионов калия и четырех сольватных молекул воды. Структура комплексных катионов представляет собой два катиона оксованадия (IV), связанных между собой двумя остатками лимонной кислоты. Причем каждый остаток лимонной кислоты в нейтральной или слабощелочной средах триденатно связывает попарно фрагменты  $\text{V}=\text{O}$  (рис. 1).

Сополимеры ВФК получали методом свободнорадикальной сополимеризации в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Сополимеризацию ВФК с ДМАЭМ проводили в водном растворе, инициатор — 2,2'-азобис-(2-метилпропионамидин) дигидро-

хлорид, а сополимеризацию ВФК с АА в растворе метанола, инициатор — 2,2'-азобис-изобутиронитрил. Соотношение мономеров составляло 75 : 25 мол. %, концентрация мономеров 20 мас. %, инициатора — 2 мас. % от суммы масс мономеров. Для очистки от низкомолекулярных примесей сополимеры подвергали диализу в воде. Использовали диализные мембраны Spectra/Por 7 фирмы Spectrum Laboratories, Inc. (США), позволяющие отделять вещества с молекулярной массой ниже 1000. Затем полимеры выделяли методом лиофильной сушки. Выход составил 80%. Состав и структуру сополимеров устанавливали на основании данных  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии. Спектры снимали в растворе  $\text{D}_2\text{O}$  на спектрометре Bruker Avance 400 (Германия). В качестве внешнего стандарта при определении состава использовали 2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолин (МЭФХ). Молекулярные массы ( $M_{\text{SD}}$ ) определяли методом седиментации и диффузии. Сополимер ВФК : ДМАЭМ содержал 9 мол. % звеньев кислоты, его  $M_{\text{SD}} = 303 \times 10^3$ , а сополимер ВФК : АА — 12 мол. % звеньев ВФК,  $M_{\text{SD}} = 40 \times 10^3$ .

Синтез нанокompозитов проводили в слабощелочном водном растворе ( $\text{pH} 6$ ) при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 ч в запаянных продутых аргоном ампулах. Мольное соотношение ион-комплекс : звено ВФК в сополимере составляло от 1 : 4 до 10 : 1. Очистку от низкомолекулярных примесей также проводили методом диализа против воды. Нанокompозиты выделяли методом лиофильной сушки. В результате получены водорастворимые нанокompозиты голубого цвета.

Исследование полученных композитов ограничено небольшим числом методов ввиду наличия парамагнитных ванадиевых центров V(IV). Однако результаты ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии и элементного анализа достовер-

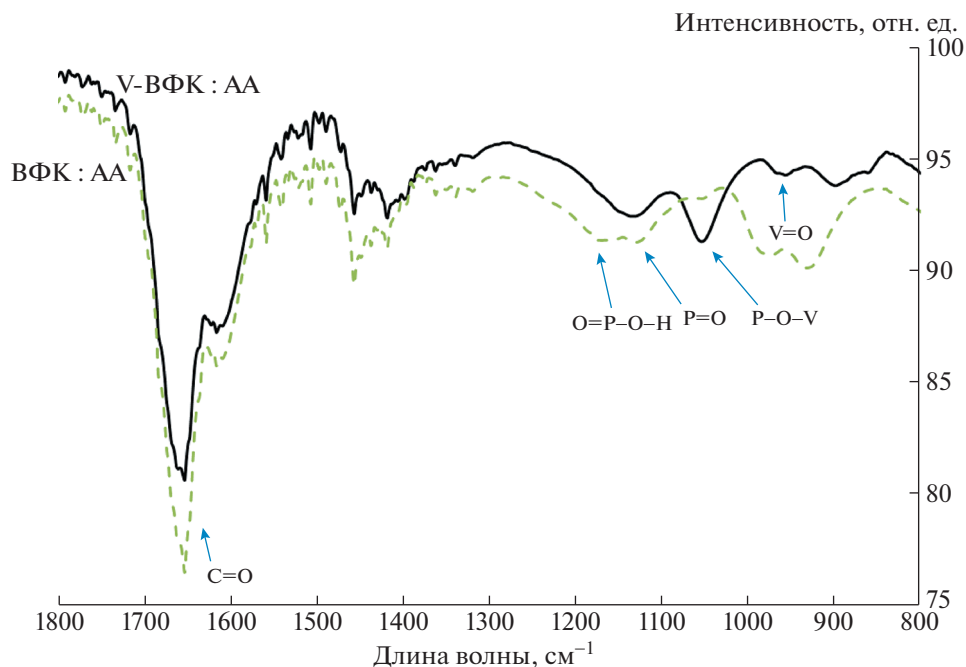


Рис. 2. ИК-спектр нанокompозита с ванадиевым комплексом ВФК : AA (V–ВФК : AA) и спектр исходного ВФК : AA. Отнесения приведены для основных линий.

но указывают на сохраняющийся остов биядерного ванадиевого комплекса с присоединением к полимеру по фосфатной группе в композите. На УФ-спектре присутствует пик с максимумом 280 нм, что указывает на присутствие в продукте устойчивых металлоцентров  $V^{4+}=O$  [10]. Сопоставление ИК-спектров исходных полимеров и всех конечных нанокompозитов показало в последних отсутствие пиков, соответствующих  $O=P-OH$  ( $1170\text{ см}^{-1}$ ), и появление характерных пиков, соответствующих колебаниям группы  $P-O-V$  ( $1050\text{ см}^{-1}$ ). При этом сохраняются полосы, соответствующие колебаниям групп  $V=O$  ( $940-960\text{ см}^{-1}$ ),  $P=O$  ( $1140\text{ см}^{-1}$ ), очень интенсивная полоса, соответствующая  $C=O$  ( $1650\text{ см}^{-1}$ ) [11] (рис. 2).

Нанокompозиты в эквимольных соотношениях полимер/комплекс, а также полимер/избыток комплекса исследовали гидродинамическими методами в водном растворе с  $0.1\text{ M NaCl}$ .

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  образцов измеряли по стандартной методике капиллярным вискозиметром Оствальда при температуре  $21^\circ\text{C}$ .

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  определяли методом дисперсии границы раствор–растворитель на поляризационном диффузомере Цветкова [12, 13] при температуре  $24^\circ\text{C}$ .

Коэффициенты седиментации  $s$  макромолекул измерены на ультрацентрифуге фирмы MOM 3180 (Венгрия), оборудованной поляризационно-интерферометрической приставкой [12, 13], при

скорости вращения ротора  $40 \times 10^3\text{ об. мин}^{-1}$  при температуре  $24^\circ\text{C}$ . Рабочий интервал концентраций составлял  $0.85-0.04\text{ г дл}^{-1}$ , что соответствует области разбавленных растворов, в которой межмолекулярными взаимодействиями можно пренебречь.

В случае эквимольного соотношения комплекс ванадия/полимер гидродинамические параметры оставались практически равными исходному полимеру. Однако введение избытка комплекса ванадия в состав сополимера вызывало слабую опалесценцию раствора, которая визуально ослабевала при его разбавлении. По сравнению с исходным сополимером (ВФК : AA) размеры молекулярных комплексов с ванадием имеют меньшие размеры, что проявилось в снижении значения характеристической вязкости от  $0.38$  до  $0.35\text{ дл г}^{-1}$  и уменьшении гидродинамического радиуса от  $5.2$  до  $4.3\text{ нм}$ , однако этот процесс практически не сопровождался изменением молекулярной массы. Изменившийся инкремент показателя преломления для металлополимерного комплекса подтвердил появление в составе сополимера компонента с другим показателем преломления. Таким образом, можно предположить, что в комплексах с ванадием реализуются внутримолекулярные взаимодействия, приводящие к уменьшению общих размеров макромолекул (рис. 3).

На основании проведенного анализа можно предположить, что полученные нанокompозиты имеют строение с чередующимися линейным и



2001. V. 40. P. 5772–5779.  
<https://doi.org/10.1021/ic01027n>
10. Mannar R.M., Kumar A., Bhat A.R., Azam A., Bader C., Rehder D. // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 1260–1269.  
<https://doi.org/10.1021/ic050811>
11. Driss H., Bannani F., Thouvenot R., Debbabi M. // *J. de la Soc. Chim. de Tunisie.* 2010. V. 12. P. 173–178.
12. Tsvetkov V.N. *Rigid-Chain Polymers.* Consult. Bureau. Plenum. N.Y. London, 1989. 502 p.
13. Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel S.Ya. *Structure of macromolecules in solutions.* National Lending Library for Sci. and Technol., Boston Spa, Yorkshire, England, 1979. 750 p.

## WATER-SOLUBLE VANADIUM METALLOPOLYMER NANOCOMPOSITES

**D. O. Ruzanov<sup>a,b,#</sup>, G. V. Gorkusha<sup>b</sup>, E. B. Chesnokova<sup>a,b</sup>, O. V. Nazarova<sup>b</sup>,  
 M. A. Bezrukova<sup>b</sup>, and Corresponding Member of the RAS Ye. F. Panarin<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 190013, St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Institute of High Molecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, 199004 St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: daniilruzanov@yandex.ru*

Synthesis methods were developed for new water-soluble metal-polymer nanocomposites of citrate complex of vanadium based on copolymers of vinylphosphonic acid with acrylamide or 2-dimethylaminoethyl methacrylate. It has been shown that in an acidic medium, the vanadium complex binds to the copolymer, and in a neutral one, the nanocomposites dissociate with the release of the free complex. With a molar excess of the vanadium complex, intramolecular crosslinkings occurs, which leads to the compaction of macromolecules.

*Keyword:* metal-polymer nanocomposites, vanadium complexes, water soluble polymers, vinylphosphonic acid copolymers