= ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 539.199; 544.777; 66.095.2; 66.095.261

ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ: СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И НАНОЧАСТИЦЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2024 г. И. Ю. Перевязко¹, П. А. Фетин¹, И. М. Зорин¹, А. А. Лезов¹, А. А. Лезова¹, Н. Г. Микушева¹, К. В. Дерябин¹, Р. М. Исламова¹, Н. В. Цветков^{1,*}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

**E-mail: n.tsvetkov@spbu.ru* Поступила в редакцию 23.01.2024 г. После доработки 25.01.2024 г. Принята к публикации 25.01.2024 г.

Впервые синтезирована методом RAFT-полимеризации и исследована в разбавленных растворах серия образцов гомополимера полиферроценоилэтилметакрилата, содержащего ферроценовые группы в боковых цепях. Гомологический ряд полимера получен в диапазоне, достаточном для проведения детального конформационного анализа. Получены основные гидродинамические характеристики полимеров (характеристическая вязкость, константы седиментации и поступательной диффузии) и определена наиболее вероятная конформация макромолекул в растворе, а также основные конформационные параметры (термодинамическая жесткость и диаметр полимерной цепи). На основе исследованных полимеров методом нанопреципитации приготовлены наночастицы, размер которых проанализирован как на подложках, так и в суспензиях.

DOI: 10.56304/S1992722324601381

введение

В последние годы значительно возрос интерес к изучению металлоорганических соединений и образуемых ими надмолекулярных структур [1-6], что в первую очередь связано с широкими возможностями их применения в индустрии и биомедицине. Среди технологических применений таких материалов можно перечислить нелинейные оптические устройства, светоизлучающие диоды, электрохимические датчики, молекулярные магниты, тонкопленочные транзисторы, жидкие кристаллы и т.д. Металлсодержащие полимеры могут применяться в качестве средств доставки лекарств, биосенсоров, для биовизуализации, для создания металлсодержащих полимерных препаратов и биоцидов, в том числе противомикробных и противовирусных средств, противораковых препаратов, средств фотодинамической и лучевой терапии [4, 7]. Особый интерес представляют макромолекулы с возможностью варьирования количества и типа ионов металлов по всей длине полимерной цепи.

В настоящее время возможно получать довольно широкий спектр металлсодержащих полимеров с хорошо контролируемой молярной массой и узкой дисперсностью. Существует целый набор методов синтеза полимеров, имеющих металлсодержащие группы как в основной, так и в боковой цепи. Боковые цепи при этом могут состоять из металлоценовых звеньев или содержать координационный комплекс, образованный хелатирующими единицами. Этот набор методов включает в себя стратегии живой и контролируемой полимеризации, а также методы поверхностной иммобилизации [8].

Отметим, что синтез полимеров, содержащих ферроцен (Fc) в основной цепи, представляет собой довольно непростую задачу. Это связано с необходимостью создания дифункционализированной Fc-группы на стадии синтеза мономера [9]. Наиболее успешные результаты в этой области достигаются при синтезе олигомеров [10].

В то же время в области металлополимеров ферроцен занимает особое место благодаря своим уникальным свойствам [11, 12]. Сильное взаимодействие Fe(II) с циклопентадиенильными кольцами придает Fc прекрасную термическую стабильность и устойчивость к кислороду, что существенно облегчает синтез разнообразных его производных [5, 13]. В этом контексте полимеры, содержащие координационные единицы и Fc в боковых цепях, занимают важное место, являясь основой для создания нового класса функциональных наноматериалов с широким спектром возможных применений [5]. Они могут использоваться для хранения, обнаружения газов, катализа, адсорбции загрязнителей и в электрохимических процессах, способствуя будущему развитию полезного оборудования и новых технологий [14].

Существует ряд работ по структурному анализу металлсодержащих полимеров [15–18], однако точная характеристика таких макромолекул остается сложной задачей, при решении которой важно обращать внимание на взаимную согласованность между молекулярными характеристиками и параметрами, полученными независимыми методами. Также необходимо учитывать термодинамическое качество использованных растворителей. Таким образом, детальную характеристику полимеров с Fc-содержащими звеньями в растворах можно рассматривать как отдельную задачу, обязательно предшествующую интерпретации данных о более сложных структурах на их основе.

Цели настоящей работы — синтез гомологического ряда новых полимеров, содержащих ферроцен в боковых цепях (полиферроценоилэтилметакрилатов), в широком диапазоне молекулярных масс и проведение детального конформационного анализа их макромолекул, что создаст основу для дальнейшего изучения более сложных полимерных структур, в том числе с содержанием различных металлических и/или координационных центров. Также в работе методами электронной микроскопии и динамического рассеяния света (ДРС) исследованы Fc-содержащие наночастицы, полученные нанопресипитацией.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Аналитическое ультрацентрифугирование. Эксперименты по скоростной седиментации проводили с помощью аналитической ультрацентрифуги ProteomeLab XLI AUC (Beckman Coulter, Бреа, Калифорния, США) в центробежном поле при скорости вращения ротора 50000 об./мин с использованием двухсекторных алюминиевых сердечников с длиной оптического пути 12 мм и четырехъячеечного ротора (An–60Ti). позволяющего одновременно проводить эксперимент с тремя независимыми концентрациями образца. Ячейки заполняли 440 и 420 мкл растворителя и раствора соответственно. До начала эксперимента ротор термостатировали при температуре $T = 20.0^{\circ}$ C не менее часа. Профили седиментационных кривых снимали при помощи интерференционной оптической системы. Данные экспериментов обрабатывали при помощи программы Sedfit [19].

Вискозиметрия. Измерения выполнены на вискозиметрах Microviscometer LOVIS 2000 M (Anton Paar, Грац, Австрия). Капилляр с внутренним диаметром 1.59 мм оснащен шариком с золотым покрытием, диаметр шарика 1.50 мм. Значения характеристической вязкости определяли при последовательном разбавлении по методам Хаггинса [20] и Кремера [21]. Соответствующие времена прохождения шарика измеряли при температуре $T = 20.0^{\circ}$ С.

Динамическое рассеяние света. Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света получали на установке "PhotoCor Complex" (фирма "Фотокор", Россия) с коррелятором на 288 каналов (минимальное время задержки 10 нс) и одномодовым твердотельным лазером ($\lambda = 654$ нм). Автокорреляционные функции регистрировали в диапазоне углов от 30° до 130°, что соответствовало волновым векторам $q^2 = 4\pi n/\lambda \cdot \sin(\theta/2)$ от 6.62×10^{-3} до 23.18 × 10⁻³ нм⁻¹. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы "DynaLS" методами обратного преобразования Лапласа и кумулянтов.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Merlin (Carl Zeiss Group, Германия). Размеры были получены с помощью программного обеспечения ImageJ [22]. Капли водной суспензии изучаемых частиц наносили на кремниевую пластину и высушивали. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ.

СИНТЕЗ МОНОМЕРА И ПОЛИМЕРА

Синтез мономера. Ферроценсодержащий мономер ферроценоилоксиэтилметакрилат (Fcmonomer) синтезировали, как описано в [23], по реакции ферроценкарбоновой кислоты с 2-гидроксиэтилметакрилатом в присутствии дициклогексилкарбодиимида и 4-диметиламинопиридина. В отличие от других испробованных способов активации ферроценкарбоновой кислоты (хлористым тионилом, оксалилхлоридом, карбонилдиимидазолом) в данном случае целевой продукт получается с выходом 75–80% без образования побочных смолообразных продуктов, что существенно упрощает выделение и очистку.

1.30 г (5.7 мМоль) ферроценкарбоновой кислоты, 1.27 г (6.2 мМоль) дициклогексилкарбодиимида, 0.75 г (6.1 мМоль) 4-диметиламинопиридина и 1.2 мл (10 мМоль) гидроксиэтилметакрилата смешивали в 20 мл хлористого метилена при комнатной температуре, после 2 ч перемешивания отфильтровали выпавшую дициклогексилмочевину и оставили на двое суток при перемешивании на магнитной мешалке. После этого прибавили одну каплю уксусной кислоты, перемешивали еше 40 мин. затем отфильтровали от дициклогексилмочевины и упарили на роторном испарителе. Остаток растворили в 100 мл смеси петролейный эфир/бензол (3/1) и промыли 0.5 М HCl и водой от 4-димеиламинопиридина, высушили над сульфатом натрия. Упаривали на роторном испарителе и перекристаллизовывали из пентана (оранжевые иглы). Выход – 1.4 г (75%).



Рис. 1. ¹Н ЯМР-спектр Fc-мономера в CDCl₃.

Перед синтезом полимера ферроценоилоксиэтилметакрилат (Fc-monomer) был перекристаллизован из смеси пентан/гексан в соотношении по объему 5/1 в CDCl₃. ¹Н ЯМР-спектр полученного мономера и его структурная формула представлены на рис. 1.

Синтез полимера. Для полимеризации полученного ферроценоилоксиэтилметакрилата использовали метод RAFT-полимеризации в присутствии двух RAFT-агентов (DDMAT (2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid) и CPPA (4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid, 4-циано-4-(фенилкарботиоилтио)пентановая кислота)) (табл. 1). Процедура полимеризации включала в себя подготовку полимеризационного раствора в свежеперегнанном диоксане (RAFT – агент и мономер взвешивали в реакционный сосуд, инициатор добавляли из предварительного подготовленного раствора азобиизобутиронитрила (AIBN) в диоксане). Далее полимеризационный раствор помещали в ампулу и подвергали тройному циклу: замораживание в жидком азоте; вакуумирование (p = 0.015 мм. рт. ст.); оттаивание при разрежении и заполнение аргоном. Далее ампулу под вакуумом отпаивали от установки и помещали в термостат (80°С) на заданное время (табл. 1). После синтеза наблюдали увеличение вязкости растворов, диоксан удаляли лиофильной сушкой, лиофилизат анализировали методом ¹Н ЯМР для установления конверсии C=C-связей мономера (сигналы в ¹Н ЯМР 6.18, 5.56 ppm). Полимерный продукт растворяли в минимальном количестве хлористого метилена и очищали, осаждали в избыток метанола. Процедуру повторяли 2 раза, добиваясь наличия мономера в полимерном образце на уровне 2-5%

согласно ¹Н ЯМР. Для примера на рис. 2 приведен ¹Н ЯМР-спектр в CDCl₃ полимера Fc-RAFT 1, очищенного двукратным переосаждением, а также его структурная формула. Спектры остальных образцов аналогичны данному (с учетом другой концевой группы для образцов Fc-RAFT 5, 6).

Нанопреципитация. Процедуру нанопреципитации [24] проводили с растворами полимеров (Fc-RAFT 4 и Fc-RAFT 5) в тетрагидрофуране при концентрации c = 1 мг/мл путем добавления воды в отношении 1:1 при постоянном перемешивании. По мере образования суспензии наблюдалось появление опалесценции. Виалы с полученными суспензиями оставляли открытыми до испарения тетрагидрофурана (24–48 ч), таким образом получали суспензии наночастиц в водной среде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-конформационный анализ. Для детального изучения молекулярных и конформационных свойств Fc-содержащих гомополимеров на основе полиметилметакрилата (полиферроценоилоксиэтилметакрилат) применяли классические методы молекулярной гидродинамики, а именно седиментационно-диффузионный анализ, вискозиметрию и денситометрию. На рис. 3 представлены дифференциальные распределения коэффициентов селиментации исследованных образцов. В целом распределения носят унимодальный характер с тенденцией к уширению при увеличении молярной массы полимера. Все образцы исследовали в широком диапазоне концентраций, а данные о коэффициентах седиментации и диффузии экстрпаполировали к нулевой концентрации. Коэффициенты диффу-

| | RAFT-agent | | | | | | |
|--|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
| | DDMAT* | | | CPPA** | | | |
| Концентрация, моль/л | Fc-RAFT 1 | Fc-RAFT 2 | Fc-RAFT 3 | Fc-RAFT 4 | Fc-RAFT 5 | Fc-RAFT 6 | |
| Fc-мономер | 0.877 | 0.877 | 0.877 | 1.754 | 0.883 | 0.932 | |
| RAFT-arent | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | |
| AIBN | 0.0025 | 0.0005 | 0.001 | 0.0005 | 0.0025 | 0.0005 | |
| Время синтеза, ч (<i>T</i> , °C) | 24 (80) | 24 (80) | 40 (80) | 40 (80) | 24 (80) | 24 (80) | |
| Конверсия мономера по ¹ Н ЯМР | 92% | 85% | 84% | 77% | 56% | 51% | |
| M_n (reop) | 6400 | 30400 | 15400 | 60400 | 6300 | 30100 | |
| M_n (ГПХ), M_w/M_n | 10000 (1.9) | 30400 (1.8) | | | | | |

Таблица 1. Концентрации мономера (Fc-monomer), RAFT-агентов и инициатора (AIBN) при синтезе полимеров (Fc-RAFT). Теоретические значения молекулярной массы (M_n (теор)), а также экспериментально определенные (гель-проникающая хроматография) M_n и индекс дисперсности (M_w/M_n)

*DDMAT - 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid.

**СРРА – 4-Суапо-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (4-циано-4-(фенилкарботиоилтио) пентановая кислота).

зии определяли методом численного решения уравнения Ламма с использованием программы Sedfit, данные приведены в табл. 2. Молярные массы исследованных образцов определяли по уравнению Сведберга:

$$M = \frac{RTs_0}{(1 - v\rho_0)D_0},$$
 (1)

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, v — удельный парциальный объем, ρ_0 — плотность растворителя, s_0 — коэффициент седиментации, D_0 — коэффициент диффузии.

Удельный парциальный объем, необходимый для вычисления молярной массы, был определен методом вариации плотности растворителя посредством сравнения коэффициентов седиментации в обычном и дейтерированном тетрагидрофуране по данным экспериментов скоростной седиментации [25] и составил 0.68 ± 0.02 см³ г⁻¹, что хорошо согласуется со значениями, полученными в [2, 3].



Рис. 2. ¹Н ЯМР-спектр в CDCl₃ полимера Fc-RAFT 1, очищенного двукратным переосаждением.

РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ том 19 № 2 2024

Самосогласованность экспериментальных данных была установлена на основе концепции гидродинамического инварианта *A*₀ [26]:

$$A_0 = \left(R[s][D]^2[\eta] \right)^{1/3},$$
 (2)

где R — универсальная газовая постоянная, $[s] \equiv \frac{s_0 \eta_0}{(1 - v \rho_0)}$ и $[D] \equiv \frac{D_0 \eta_0}{T}$ — характеристические значения коэффициента седиментации и коэффициента диффузии соответственно, s_0 — коэффициент седиментации, η_0 — вязкость растворителя, ρ_0 — плотность растворителя, D_0 — коэффициент диффузии, T — абсолютная температура.

Малые отклонения гидродинамического инварианта от средних значений, присущих данному типу полимерных цепей, свидетельствуют об удовлетворительной согласованности гидродинамических характеристик и молярной массы образцов. Для исследованных образцов среднее значение $A_0 = (3.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ г см с⁻² K⁻¹ моль^{-1/3} является характерным для гибкоцепных полимеров и подтверждает правильность оценки молярной массы исследованных полимеров.

Используя согласованные между собой измеренные значения гидродинамических параметров и адекватные оценки молярных масс, можно определить наиболее вероятную конформацию полимерных цепей в растворе на основе скейлинговых построений типа Марка—Куна—Хаувинка— Сакурады, имеющих общий вид

$$P_{\alpha} = K_{\alpha\beta} P_{\beta}^{b_{\alpha\beta}},\tag{3}$$

где P_{α} — одна из гидродинамических характеристик ([η], s_0 , D_0), P_{β} — другая гидродинамическая характеристика из представленного списка или молярная масса M.

Соответствующие логарифмические зависимости представлены на рис. 4 и имеют линейный характер. В результате получены следующие уравнения: $[\eta] = 0.07 M^{0.46 \pm 0.05}$, $s_0 = 0.02 M^{0.56 \pm 0.03}$, $D_0 = 1.500 M^{-0.44 \pm 0.03}$.



Рис. 3. Дифференциальные распределения коэффициентов седиментации для исследованных образцов в тетрагидрофуране, $T = 20^{\circ}$ C.

Значения скейлинговых индексов в пределах погрешности достаточно хорошо согласуются между собой и указывают на гауссову конформацию полимерных цепей в растворе.

Фундаментальными конформационными характеристиками макромолекул в растворе являются равновесная жесткость (длина статистического сегмента или длина сегмента Куна) *А* и эффективный гидродинамический диаметр полимерной цепи *d*. Эти характеристики определяют конформацию полимера и его свойства в растворе и могут быть оценены с использованием различных гидродинамических модельных теорий.

Для оценки равновесной жесткости применяли построение Кови–Байотера [27], позволяющее использовать данные о поступательном трении макромолекул согласно выражению

$$\frac{kT}{\eta_0 D_0} \frac{1}{P_{\infty}} \left(\frac{M_L}{M_{sD}} \right)^{1/2} = A^{1/2} + 0.201 B A^{-2} \left(M_L M_{sD} \right)^{1/2}, (4)$$

где $M_L = M_0/\lambda$ — молярная масса единицы длины полимерной цепи ($M_0 = 368$ г/моль — молярная масса мономерного звена, а $\lambda = 2.52 \times 10^{-8}$ см —

| Образец | <i>s</i> ₀ , Св | $D_0 	imes 10^7$, см ² с ⁻¹ | [η], см ³ г ⁻¹ | <i>M_{sf}</i> , г/моль | $A_{0} \times 10^{10}$ |
|-----------|----------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Fc-RAFT 1 | 6.61 | 17.8 | 6.4 | 22900 | 2.7 |
| Fc-RAFT 2 | 12.65 | 9.9 | 11 | 79000 | 3.2 |
| Fc-RAFT 3 | 9.19 | 12.4 | 8.1 | 45400 | 2.8 |
| Fc-RAFT 4 | 17.34 | 9.3 | 16 | 114700 | 3.2 |
| Fc-RAFT 5 | 3.42 | 28.8 | 4 | 7300 | 3.2 |
| Fc-RAFT 6 | 6.25 | 20.7 | 6.7 | 18000 | 2.7 |

Таблица 2. Молекулярные характеристики исследованных полимеров





Рис. 4. Скейлинговые построения типа Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады для исследованных образцов в тетрагидрофуране, $T = 20^{\circ}$ С.

длина проекции длины мономерного звена на направление роста цепи), константа $P_{\infty} = 5.11, B$ параметр, характеризующий взаимодействия полимер/растворитель, А – равновесная жесткость.

Помимо данных о поступательном трении (коэффициент диффузии D, рис. 5) для анализа конформации изученного полимера использовали значения характеристической вязкости [η] и среднее значение гидродинамического инварианта $A_0 = (3.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ г см с⁻² K⁻¹ моль^{-1/3}. С этой целью для определения равновесной жесткости (рис. 5) использовали коэффициент диффузии D_n , рассчитанный по формуле

$$D_{\eta} = \frac{\langle A_0 \rangle T}{\sqrt[3]{M_{sD}[\eta]} \eta_0}.$$
 (5)

Согласно сделанным оценкам равновесная жесткость ферроценоилоксиэтилметакрилата составила A = 5.8 нм. Зависимость, представленная на рис. 5, является практически горизонтальной, что означает, что коэффициент B близок к нулю. Это характерно для полимеров в растворах в термодинамических условиях, близких к идеальным, что хорошо коррелирует с выводами об общей конформации, сделанными по скейлинговым построениям. Гидродинамический диаметр d, полученный с использованием соотношения $d = \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{M_0 \overline{v}}{\lambda N_A}}$, равен 1.5 нм, что хорошо коррелирует с химической структурой данного полимера.

Наночастицы на основе ферроцена вызывают значительный интерес как чувствительные к активным формам кислорода наноносители противораковых препаратов, средств визуализации и т.д. [12, 28]. Для получения полимерных частиц



корня из молярной массы $M_{sD}^{1/2}$ для исследованных образцов в тетрагидрофуране, $T = 20^{\circ}$ С.

использовали метод нанопреципитации, его принцип основан на смене термодинамического качества растворителя, при котором в растворе происходит микрофазное разделение с возможностью образования полимерных частиц. Отметим, что данный подход может быть реализован только при условии хорошей смешиваемости растворителей. В работе использовали исходные растворы Fc-полимеров в тетрагидрофуране с концентрацией 1 мг/мл, к которым при постоянном перемешивании добавляли воду, при этом в растворах наблюдалось появление опалесценции. Полученные водные дисперсии оставляли на период от 24 до 48 ч в открытой емкости при комнатной температуре, за это время большая часть тетрагидрофурана испарялась.

Для анализа распределения по гидродинамическим радиусам наночастиц методом ДРС полученные дисперсии разбавляли водой в 3 раза.

Для формирования наночастиц были выбраны два образца Fc-RAFT 4 и Fc-RAFT 5, которые в рамках исследованной полимер-гомологической серии различаются по молярной массе больше всего.

Согласно данным СЭМ (рис. 6) полученные наноразмерные полимерные частицы обладают сферической формой. Помимо индивидуальных частиц заметны их скопления. в которых они объединяются друг с другом с формированием межчастичных тяжей. Наночастицы, полученные из образца Fc-RAFT 4, обладают средним радиусом 62 нм, а из образца Fc-RAFT 5-45 нм (рис. 7а, 7б). Согласно анализу гистограмм среднеквадратичное отклонение для частиц на основе Fc-RAFT 4 составило 11 нм, а для частиц на основе Fc-RAFT



Рис. 6. Изображения наночастиц, полученных из образцов Fc-RAFT 4 (а) и Fc-RAFT 5 (б).



Рис. 7. Нормализованные гистограммы, полученные на основе данных СЭМ, для образцов Fc-RAFT 4 (а) и Fc-RAFT 5 (б). Нормализованное распределение интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам (в) и зависимость обратного времени релаксации $1/\tau$ от квадрата волнового вектора q^2 (г) для образца Fc-RAFT 4.

5—9 нм. Из этого можно заключить, что различие в молярной массе исходных полимеров более чем на порядок не приводит к существенному изменению размеров полимерных наночастиц.

Гидродинамический радиус R_h наночастиц, полученных из раствора образца Fc-RAFT 4, согласно ДРС, составлял 124 нм. Распределения интенсивности рассеяния по гидродинамическим радиусам дисперсии наночастиц, полученной из раствора образца Fc-RAFT 4, характеризовались одним основным пиком (рис. 7в). Зависимость обратного времени релаксации флуктуаций концентрации $1/\tau$ от квадрата волнового вектора q^2 имела линейный характер и проходила через начало координат (рис. 7г), что позволяет интерпретировать данный процесс как поступательную диффузию. В этом случае наклон указанной выше зависимости соответствует коэффициенту поступательной диффузии *D*, который составил 1.98 × 10⁻⁸ см²/с. Согласно уравнению Стокса–

Эйнштейна
$$\left(R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D}\right)$$
 гидродинамический

радиус исследуемых частиц составил 124 нм. Кумулянтный анализ данных ДРС показал, что гидродинамический радиус R_{hcum} составляет 130 нм, а индекс дисперсности PDI – 0.1. Хорошее соответствие R_h и R_{hcum} и низкая величина индекса дисперсности свидетельствуют о том, что получаемые наночастицы имеют узкое распределение по размерам. Тот факт, что данные, полученные из ДРС и СЭМ, не имеют полного количественного соответствия, можно объяснить возможной агрегацией наночастиц в водной суспензии. На агрегацию также указывает присутствие на распределениях интенсивности рассеяния по гидродинамическим радиусам малого пика, близкого к радиусам в 1 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом RAFT-полимеризации синтезирован гомологический ряд полиферроценоилэтилметакрилатов в более чем десятикратном диапазоне молярных масс. Полученные полимеры изучали с помощью методов молекулярной гидродинамики. Определены их основные молекулярные и гидродинамические характеристики, а также проведен их конформационный анализ. Сделано заключение о гауссовой конформации исследованных макромолекул в растворе. Определен основной конформационный параметр полимерных цепей (термодинамическая жесткость) на основе данных по поступательному и вращательному трению макромолекул в растворах. На основе ферроценсодержащих полимеров были приготовлены суспензии наночастиц. Установлено, что полученные наночастицы имеют сферическую форму, а их размеры, согласно данным СЭМ, практически не зависят от молярных масс исходных полимеров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-53-12034 (The reported study was funded by RFBR and DFG, project number 21-53-12034).

Результаты получены с использованием Научного парка СПбГУ, а именно Междисциплинарного ресурсного центра по направлению "Нанотехнологии", ресурсных центров "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники" и "Магнитно-резонансные методы исследования".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Hudson R.D.A. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 637– 639. P. 47.

- Perevyazko I., Mikusheva N., Lezov A. et al. // Polymers. 2022. V. 14 (5). P. 944.
- 3. Gubarev A.S., Lezov A.A., Mikusheva N.G. et al. // Polymers. 2022. V. 14 (9). P. 1776.
- Yan Y., Zhang J., Ren L., Tang Ch. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45 (19). P. 5232.
- 5. *Hu M.-L., Abbasi-Azad M., Habibi B. et al. //* ChemPlusChem. 2020. V. 85 (11). P. 2397.
- Sharma S., Kumar A., Oberoi D. et al. // React. Funct. Polym. 2023. V. 193. P. 105742.
- Wang Y., Astruc D., Abd-El-Aziz A.S. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 558.
- Dragutan I., Dragutan V., Simionescu et al. // Beilstein J. Org. Chem. 2015. V. 11. P. 2747.
- Luo Q., Zhang R., Zhang J., Xia J. // Organometallics. 2019. V. 38 (15). P. 2972.
- Gao X., Deng L., Hu J., Zhang H. // Polymers. 2019. V. 11. P. 1334.
- 11. Astruc D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 1. P. 6.
- 12. Astruc D. // Nat. Chem. 2023. V. 15 (11). P. 1650.
- Rauf U., Shabir G., Bukhari S. et al. // Molecules. 2023. V. 28. P. 5765.
- Pei-Qin Liao, Jian-Qiang Shen, Jie-Peng Zhang // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 373. P. 22.
- 15. *Li X., Chan Y.-T., Casiano-Maldonado M. et al.* // Anal. Chem. 2011. V. 83. P. 6667.
- Liu Y., Wang Z., Zhang X. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 5922.
- 17. *Rasa M., Schubert U.S.* // Soft Matter. 2006. V. 2. P. 561.
- Perevyazko I.Y., Vollrath A., Pietsch C. et al. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2012. V. 50. P. 2906.
- 19. Schuck P. // Biophys. J. 2000. V. 78. P. 1606.
- 20. Huggins M.L. // Int. J. Phys. Chem. 1938. V. 42. P. 911.
- 21. *Kraemer E.O.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1938. V. 30. P. 1200.
- 22. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // Nature Methods. 2012. V. 9 (7). P. 671.
- UmaShanker Sampath, William C. Putnam, Todd A. Osiek et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. P. 2049.
- 24. *Perevyazko I.Y., Vollrath A., Pietsch C. et al.* // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 2012. V. 50. P. 2906.
- 25. *Perevyazko I., Gubarev A.S., Pavlov G.M.* // Molecular Characterization of Polymers / Eds. Malik M.I. et al. Elsevier, 2021. P. 223.
- Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22 (11). P. 3447.
- 27. Cowie J.M.G., Bywater S. // Polymer. 1965. V. 6 (4). P. 197.
- 28. *Oh H., Jeong E., Lee J.S. et al.* // Mater. Today Bio. 2023. V. 22. P. 100774.