

**ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ
НАНОМАТЕРИАЛЫ**

УДК 539.199; 544.777; 66.095.2; 66.095.261

**ФЕРРОЦЕН-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ: СИНТЕЗ,
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И НАНОЧАСТИЦЫ НА
ИХ ОСНОВЕ**

**Перевязко И.Ю., Фетин П.А., Зорин И.М., Лезов А.А., Лезова А.А.,
Микушева Н.Г., Дерябин К.В., Исламова Р.М., Цветков Н.В.***

*Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия*

**E-mail: n.tsvetkov@spbu.ru*

Поступила в редакцию

После доработки

Принята к публикации

АННОТАЦИЯ

В данной работе была впервые синтезирована методом РАФТ 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 были приготовлены наночастицы, размер которых проанализирован как на подложках, так и в суспензиях.

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 промышленности 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. Металлосодержащие полимеры могут применяться в качестве средств доставки лекарств, биосенсоров, для биовизуализации, для создания металлосодержащих 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 металлосодержащих полимеров с хорошо контролируемой молярной массой и узкой дисперсностью. Существует целый набор методов синтеза полимеров, имеющих металлосодержащие 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].

Стоит отметить, 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 за счет своих уникальных свойств [11, 12]. Сильное взаимодействие Fe(II) с цикlopентадиенильными 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 ферроцен 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 металлосодержащих полимеров [15-18], однако точная характеристика таких макромолекул остается сложной задачей, при выполнении 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 ферроценсодержащими звеньями в растворах можно рассматривать как отдельную задачу, обязательно предшествующую интерпретации данных о более сложных структурах на их основе.

Целью настоящей работы является 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 исследованы ферроцен-содержащие наночастицы, полученные нанопресипитацией.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Аналитическое ультрацентрифугирование

Эксперименты по скоростной седиментации проводились с помощью аналитической ультрацентрифуги ProteomeLab XLI AUC (Beckman Coulter, Бреа, Калифорния, США) в центробежном поле при скорости вращения ротора 50 000 об./мин., с использованием двухсекторных алюминиевых сердечников с длиной оптического пути 12 мм и четырёхъячеечного ротора (An-60Ti), позволяющем одновременно проводить эксперимент с тремя независимыми концентрациями образца. Ячейки заполнялись 440 и 420 мкл растворителя и раствора соответственно. До начала эксперимента ротор термостатировали при температуре $T = 20,0$ °С 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 определялись при последовательном разбавлении по методам Хаггинса [20] и Кремера [21]. Соответствующие времена прохождения шарика измеряли при температуре $T = 20.0$ °С.

Динамическое рассеяние света (ДРС)

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 $6.62 \times 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$ до $23.18 \times 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы «DynaLS» методами обратного преобразования Лапласа и кумулянтов.

Сканирующая электронная микроскопия

Исследования проводились 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. Ферроцен-содержащий мономер ферроценоилоксиэтилметакрилат (Fc-monomer), был синтезирован, как указано в [23] по реакции ферроцен-карбоновой кислоты с 2-гидроксиэтилметакрилатом в присутствии дициклогексилкарбодиимида и 4-диметиламинопиридина. В отличие от других испробованных способов активации ферроцен-карбоновой кислоты (хлористым тионилом, оксалилхлоридом, карбонилдиимидазолом), в этом 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 часов перемешивания отфильтровали выпавшую дициклогексилмочевину и оставили на двое суток при перемешивании на магнитной мешалке. После этого прибавили 1 каплю уксусной кислоты, перемешивали еще 40 минут, 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-диметиламинопиридина, высушили над сульфатом натрия. Упаривали на роторном испарителе и перекристаллизовывали из пентана (оранжевые иглы). Выход 1.4 г (75%). Перед синтезом полимера ферроценоилоксиэтилметакрилат (Fc-monomer) был перекристаллизован из смеси пентан/гексан в соотношении по объему 5/1 в CDCl₃. ¹H ЯМР спектр полученного мономера и его структурная формула представлены на рисунке 1.

Рис. 1

Синтез полимера. Для полимеризации полученного ферроценоилоксиэтилметакрилата использовали метод РАФТ полимеризации в присутствии двух РАФТ-агентов (DDMAT (2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid) и CPPA (4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid, 4-циано-4-(фенилкарботиоилтио)пентановая кислота)) (Таблица 1). Процедура полимеризации включала в себя подготовку полимеризационного раствора в свежеперегнанном диоксане (РАФТ – 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: 1) замораживания в жидком азоте; 2) вакуумирования (p = 0.015 мм. рт. ст.); 3) оттаивания при разрежении и заполнения аргоном. Далее ампулу под вакуумом отпаивали от установки и помещали в термостат (80 °C) на заданное время (Таблица 1). После синтеза наблюдали увеличение вязкости растворов, диоксан удаляли лиофильной сушкой, лиофилизат анализировали методом ¹H ЯМР для установления конверсии C=C связей мономера (сигналы в ¹H ЯМР 6.18, 5.56 ppm). Полимерный продукт растворяли в минимальном количестве хлористого метилена и очищали высаживанием в избыток метанола. Процедуру повторяли два раза, добиваясь наличия мономера в полимерном образце на уровне 2-5 %

Табл. 1

Рис. 2

согласно ^1H ЯМР. Для примера на рисунке 2 приведён ^1H ЯМР спектр в CDCl_3 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. Процедура нанопреципитации [24] проводилась 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. Затем виалы с полученными суспензиями оставлялись открытыми до испарения тетрагидрофурана (24 – 48 часов), таким образом, получали суспензии наночастиц в водной среде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-конформационный анализ

Для детального изучения молекулярных и конформационных свойств ферроценсодержащих гомополимеров на основе полиметилметакрилата (полиферроценоилоксиэтилметакрилат), были применены классические методы молекулярной гидродинамики, а именно седиментационно-диффузионный анализ, вискозиметрия и денситометрия. На рисунке 3 представлены дифференциальные распределения коэффициентов седиментации исследованных образцов. Распределения, в целом, носят унимодальный характер с тенденцией к уширению при увеличении молярной массы полимера. Все образцы исследовались в широком диапазоне концентраций, а данные о коэффициентах седиментации и диффузии экстраполировали к нулевой концентрации. Коэффициенты диффузии определялись методом численного решения уравнения Ламма, с использованием программы Sedfit, данные приведены в Таблице 2.

Рис. 3

Молярные массы исследованных образцов определялись по уравнению Сведберга:

Табл. 2

$$M = \frac{RTs_0}{(1-\nu\rho_0)D_0} \quad (1)$$

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 $0.68 \pm 0.02 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, что хорошо согласуется со значениями, полученными ранее [2, 3].

Самосогласованность экспериментальных данных была установлена на основе концепции гидродинамического инварианта A_0 [26]:

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

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, характерных для данного типа полимерных цепей, свидетельствуют об удовлетворительной согласованности гидродинамических характеристик и молярной массы образцов. Для исследованных образцов среднее значение $A_0 = 3.0 \times 10^{-10} \text{ г см с}^{-2} \text{ К}^{-1} \text{ моль}^{-1/3}$ 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:

$$P_{\alpha} = K_{\alpha\beta} P_{\beta}^{b_{\alpha\beta}} \quad (3)$$

где P_{α} это одна из гидродинамических характеристик ($[\eta]$, s_0 , D_0), P_{β} - это другая гидродинамическая характеристика из представленного списка или молярная масса M .

Соответствующие логарифмические зависимости представлены на рисунке 4 и имеют линейный характер. В результате получены следующие уравнения:

$$[\eta] = 0.07 M^{0.46 \pm 0.05}, \quad s_0 = 0.02 M^{0.56 \pm 0.03}, \quad D_0 = 1,500 M^{-0.44 \pm 0.03}.$$

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) A 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 мы использовали построение Кови-Байотера [27]. Такой подход позволяет сделать оценку равновесной жесткости, опираясь на данные о поступательном трении макромолекул согласно выражению:

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

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 – длина проекции длины мономерного звена на направление роста цепи), константа

Рис. 4

$P_\infty = 5.11$, B – параметр, характеризующий взаимодействия полимер/растворитель, A – равновесная жесткость.

Помимо данных о поступательном трении (коэффициент диффузии D , см. рисунок 5), для анализа конформации изученного полимера мы также использовали значения характеристической вязкости $[\eta]$ и среднее значение гидродинамического инварианта $A_0 = 3.0 \pm 0.1 \times 10^{-10} \text{ г см с}^{-2} \text{ К}^{-1} \text{ моль}^{-1/3}$. С этой целью для определения равновесной жесткости (рисунок 5) был использован коэффициент диффузии D_η , рассчитанный по формуле:

Рис. 5

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

Согласно сделанным оценкам, равновесная жесткость ферроценоилоксиэтилметакрилата составила $A = 5.8$ нм. Зависимость, представленная на рисунке 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 $d = \sqrt{\frac{4 M_0 \bar{v}}{\pi \lambda N_A}}$, равен 1.5 нм, что хорошо коррелирует с химической структурой данного полимера.

Наночастицы

Наночастицы на основе ферроцена вызывают значительный интерес как чувствительные к активным формам кислорода наноносители противораковых препаратов, средств визуализации и в других областях науки и практики [12, 28]. Для получения полимерных частиц был использован метод нанопреципитации. Принцип данного подхода основан на смене термодинамического качества растворителя, при котором в растворе происходит микрофазное разделение с возможностью образования полимерных частиц. Следует отметить, что данный подход может быть

реализован только при условии хорошей смешиваемости растворителей. В работе использовали исходные растворы ферроценовых 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 часов в открытой емкости при комнатной температуре, за это время большая часть ТГФ испарялась.

Для анализа распределения по гидродинамическим радиусам наночастиц методом динамического рассеяния света, 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 сканирующей электронной микроскопии (рисунок 6) полученные наноразмерные полимерные частицы обладают сферической формой. Также, помимо индивидуальных частиц, заметны их скопления, в которых они объединяются друг с другом с формированием межчастичных тяжей. Наночастицы, полученные из образца Fc-RAFT 4, согласно данным СЭМ, обладают средним радиусом 62 нм, а для образца Fc-RAFT 5 – 45 нм (рисунок 7 а, б). Согласно анализу гистограмм среднеквадратичное отклонение для частиц на основе Fc-RAFT 4 составило 11 нм, а для частиц на основе Fc-RAFT 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.

Рис. 6

Рис. 7

Рис. 7

Гидродинамический радиус R_h наночастиц, полученных из раствора образца Fc-RAFT 4, согласно данным ДРС, составлял 124 нм. Распределения интенсивности рассеяния по гидродинамическим радиусам дисперсии наночастиц, полученной из раствора образца Fc-RAFT 4

характеризовались одним основным пиком (рисунок 7 в). Зависимость обратного времени релаксации флуктуаций концентрации $1/\tau$ от квадрата волнового вектора q^2 имела линейный характер и проходила через начало координат (рисунок 7 г), 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 ($R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D}$) гидродинамический радиус исследуемых частиц составил 124 нм. Кумулянтный анализ данных ДРС показал, что гидродинамический радиус $R_{h \text{ cum}}$ составил 130 нм, а индекс дисперсности $PDI = 0.1$. Хорошее соответствие R_h и $R_{h \text{ cum}}$ 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 РАФТ полимеризации были синтезированы гомологический ряд полиферроценоилэтилметакрилатов в более чем десятикратном диапазоне молярных масс. Анализ синтезированных полимеров был проведен методами молекулярной гидродинамики. Были определены основные молекулярные и гидродинамические характеристики полимеров и 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. Было установлено, что полученные наночастицы имеют сферическую форму, а их размеры, согласно данным СЭМ, практически не зависят от молярных масс исходных полимеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ 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».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 1. Концентрации мономера (Fc-monomer), РАФТ-агентов (RAFT-agent) и инициатора (AIBN) при синтезе полимеров (Fc-RAFT №). Теоретические значения молекулярной массы (M_n (теор)), а также экспериментально определенные (ГПХ) M_n и индекс дисперсности (M_w/M_n).

Концентрация, моль/л	RAFT-agent					
	DDMAT*				CPPA**	
	Fc- RAFT 1	Fc- RAFT 2	Fc-RAFT 3	Fc-RAFT 4	Fc- RAFT 5	Fc-RAFT 6
Fc-monomer	0,877	0,877	0,877	1,754	0,883	0,932
RAFT-agent	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 (температура)	24ч (80°C)	24ч (80°C)	40ч (80°C)	40ч (80°C)	24ч (80°C)	24ч (80°C)
Конверсия мономера по ¹H ЯМР	92%	85%	84%	77%	56%	51%
M_n(теор)	6400	30400	15400	60400	6300	30100
M_n(ГПХ), M_w/M_n	10000 (1.9)	30400 (1.8)				

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

**CPPA – 4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (4-циано-4-(фенилкарботиоилтио) пентановая кислота).

Таблица 2. Молекулярные характеристики полимеров, исследованных в работе.

Образец	s_0, Св	$D_0 \times 10^7$, $\text{см}^2\text{с}^{-1}$	$[\eta]$, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	M_{sf}, г/моль	$A_0 \times 10^{10}$
Fc- RAFT 1	6.61	17.8	6.4	22 900	2.7
Fc- RAFT 2	12.65	9.9	11	79 000	3.2
Fc- RAFT 3	9.19	12.4	8.1	45 400	2.8
Fc- RAFT 4	17.34	9.3	16	114 700	3.2
Fc- RAFT 5	3.42	28.8	4	7 300	3.2
Fc- RAFT 6	6.25	20.7	6.7	18 000	2.7

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ, ПЕРЕВЯЗКО И.Ю. И ДР.

Рис. 1. ^1H ЯМР спектр Fc-monomer в CDCl_3 .

Рис. 2. ^1H ЯМР спектр в CDCl_3 полимера Fc-RAFT 1, очищенного двукратным переосаждением. Зеленым цветом на химической структуре выделены концевые функциональные группы.

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

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

Рис. 5. Зависимость $\frac{kT}{\eta_0 D} \frac{1}{P_\infty} \left(\frac{M_L}{M_{SD}}\right)^{1/2}$ от квадратного корня из молярной массы $M_{SD}^{1/2}$ для исследованных образцов в тетрагидофуране, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hudson, R. D. A. Ferrocene polymers: current architectures, syntheses and utility. *J. Organomet. Chem.* **2001**, V. 637-639, P. 47-69.
2. Perevyazko, I.; Mikusheva, N.; Lezov, A. et al. Metallo-Supramolecular Complexation Behavior of Terpyridine- and Ferrocene-Based Polymers in Solution — A Molecular Hydrodynamics Perspective. *Polymers* **2022**, V. 14 (5), P. 944.
3. Gubarev, A. S.; Lezov, A. A.; Mikusheva, N. G. et al. Hydrodynamic Characteristics and Conformational Parameters of Ferrocene-Terpyridine-Based Polymers. *Polymers* **2022**, V. 14 (9), P. 1776.
4. Yan, Y.; Zhang, J.; Ren, L. Tang Ch. Metal-containing and related polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, V. 45 (19), P. 5232-5263, 10.1039/C6CS00026F.
5. Hu, M.-L.; Abbasi-Azad, M.; Habibi, B. et al. Electrochemical Applications of Ferrocene-Based Coordination Polymers. *ChemPlusChem* **2020**, V. 85 (11), P. 2397-2418.
6. Sharma, S.; Kumar, A.; Oberoi, D.; et al. A review on diverse applications of electrochemically active functional metallopolymers. *Reactive and Functional Polymers*, **2023**, V. 193, 105742, 10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105742
7. Wang, Y.; Astruc, D.; Abd-El-Aziz, A.S. Metallopolymers for advanced sustainable applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, V. 48, P. 558–636
8. Dragutan, I.; Dragutan, V.; Simionescu; et al. // Recent advances in metathesis-derived polymers containing transition metals in the side chain. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. **2015**. V. 11, P. 2747–2762. 10.3762/bjoc.11.296
9. Luo, Q.; Zhang, R.; Zhang, J.; Xia, J. Synthesis of Conjugated Main-Chain Ferrocene-Containing Polymers through Melt-State Polymerization. *Organometallics*, **2019**, V. 38 (15), P. 2972–2978, 10.1021/acs.organomet.9b00312

10. Gao, X.; Deng, L.; Hu, J.; Zhang, H. Ferrocene-Containing Conjugated Oligomers Synthesized by Acyclic Diene Metathesis Polymerization. *Polymers*, **2019**, V. 11, 1334, 10.3390/polym11081334
11. Astruc, D. Why is Ferrocene so Exceptional?. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**: V. 6-29, 10.1002/ejic.201600983
12. Astruc, D. The numerous paths of ferrocene. *Nature Chemistry* **2023**, V. 15 (11), P. 1650-1650
13. Rauf, U.; Shabir, G.; Bukhari, S. et al. Contemporary Developments in Ferrocene Chemistry: Physical, Chemical, Biological and Industrial Aspects. *Molecules*, **2023**, V. 28, P. 5765, 10.3390/molecules28155765
14. Pei-Qin Liao, Jian-Qiang Shen, Jie-Peng Zhang. Metal–organic frameworks for electrocatalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, **2018**. V. 373. P. 22-48.
15. Li, X.; Chan, Y.-T.; Casiano-Maldonado, M.; Yu, J.; et al.// Separation and Characterization of Metallosupramolecular Libraries by Ion Mobility Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2011**, V. 83, P. 6667–6674.
16. Liu, Y.; Wang, Z.; Zhang, X. Characterization of supramolecular polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, V. 41, P. 5922–5932.
17. Rasa, M.; Schubert, U.S. Progress in the characterization of synthetic (supramolecular) polymers by analytical ultracentrifugation. *Soft Matter* **2006**, V. 2, P. 561–572.
18. Perevyazko, I.Y.; Vollrath, A.; Pietsch, C.; et al. //Nanoprecipitation of poly(methyl methacrylate)-based nanoparticles: Effect of the molar mass and polymer behavior. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, V. 50, P. 2906–2913.
19. Schuck, P. Size-distribution analysis of macromolecules by sedimentation velocity ultracentrifugation and Lamm equation modeling. *Biophys. J.* **2000**, V. 78, P. 1606–1619
20. Huggins, M.L. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. *I. J. Phys. Chem.* **1938**, V. 42, P. 911–920.

21. Kraemer, E.O. Molecular Weights of Celluloses and Cellulose Derivates. *Ind. Eng. Chem.* **1938**, V. 30, P. 1200–1203.
22. Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, **2012** V. 9(7), P. 671–675.
23. UmaShanker Sampath, William C. Putnam, Todd A. Osiek et al. // Terpyridyl derivatives as bifunctional chelates: synthesis and crystal structures of 4'-[2-(1,3-dioxolan-2-yl)ethylsulfanyl]-2,2':6',2''-terpyridine and chloro(4'-methylsulfanyl-2,2':6',2''-terpyridine)gold(III) bis(trifluoromethanesulfonate)*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, V. 1999, P. 2049–2058
24. Perevyazko, I.Y.; Vollrath, A.; Pietsch, C.; et al.//Nanoprecipitation of poly(methyl methacrylate)-based nanoparticles: Effect of the molar mass and polymer behavior. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, V. 50, P. 2906–2913.
25. Perevyazko, I.; Gubarev, A. S.; Pavlov, G. M. Chapter 6 - Analytical ultracentrifugation and combined molecular hydrodynamic approaches for polymer characterization. In *Molecular Characterization of Polymers*, Malik, M. I., Mays, J., Shah, M. R. Eds.; Elsevier, **2021**; P. 223-259.
26. Tsvetkov, V. N.; Lavrenko, P. N.; Bushin, S. V. Hydrodynamic invariant of polymer molecules. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1984**, V. 22 (11), P. 3447-3486.
27. Cowie, J. M. G.; Bywater, S. The use of frictional coefficients to evaluate unperturbed dimensions in dilute polymer solutions. *Polymer* **1965**, V. 6 (4), P. 197-204.
28. Oh, H.; Jeong, E.; Lee, J. S. et al. //. ROS-responsive PEGylated ferrocene polymer nanoparticles with improved stability for tumor-selective chemotherapy and imaging. *Materials Today Bio* **2023**, V. 22, P. 100774.

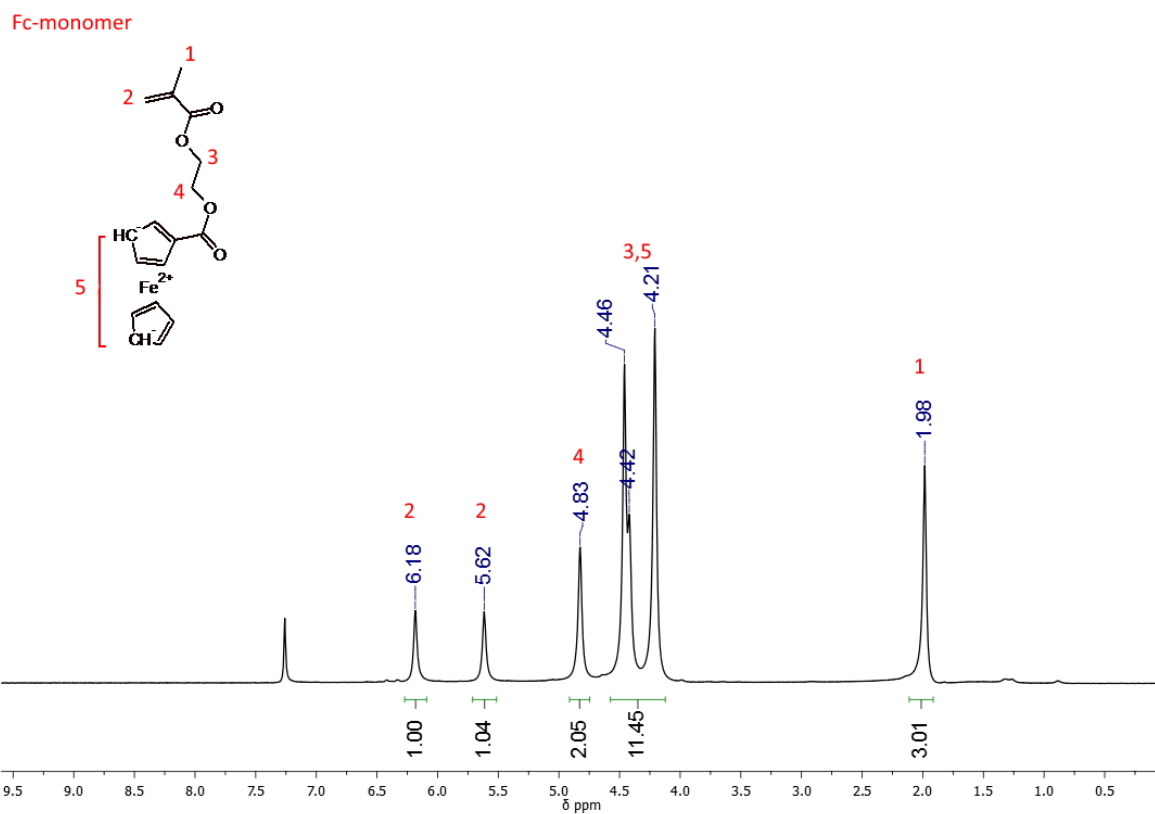


Рис. 1, Перевязко и др.

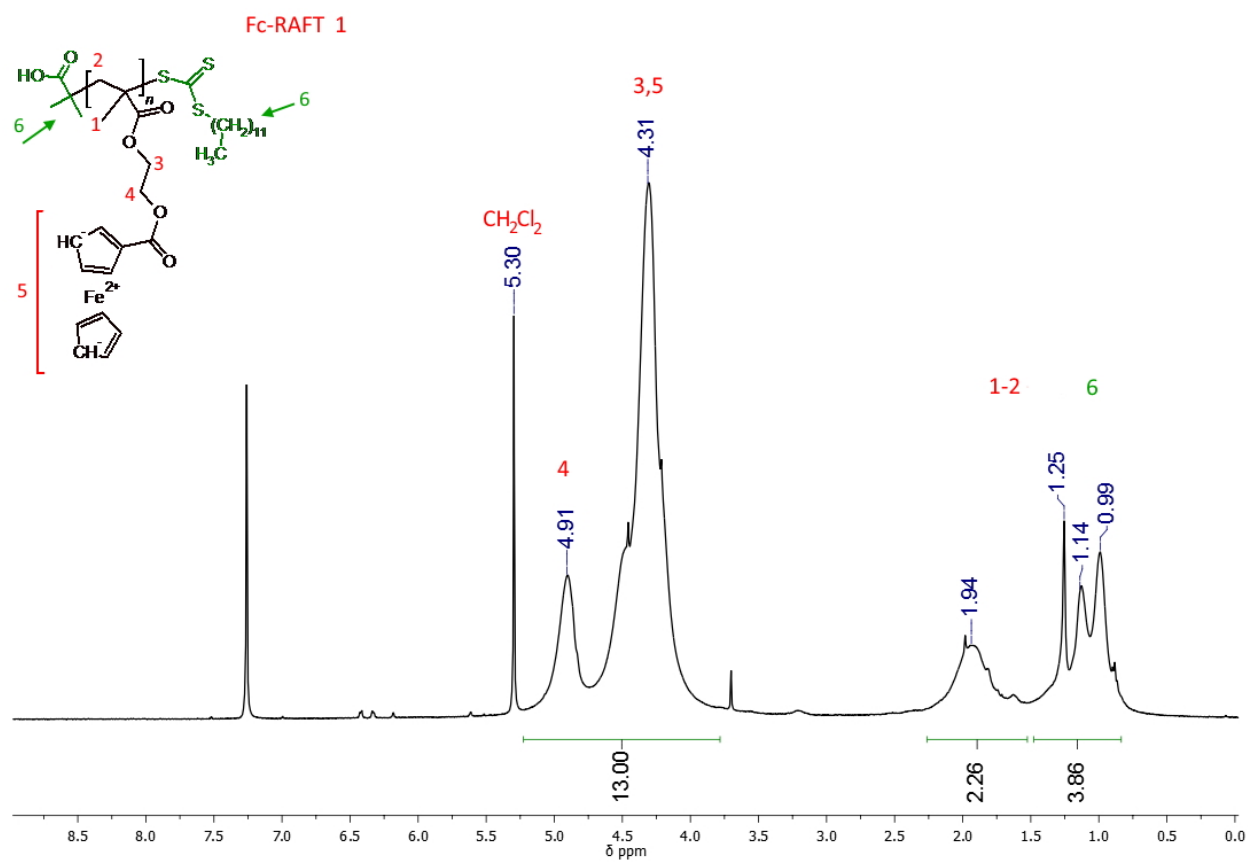


Рис. 2, Перевязко и др.

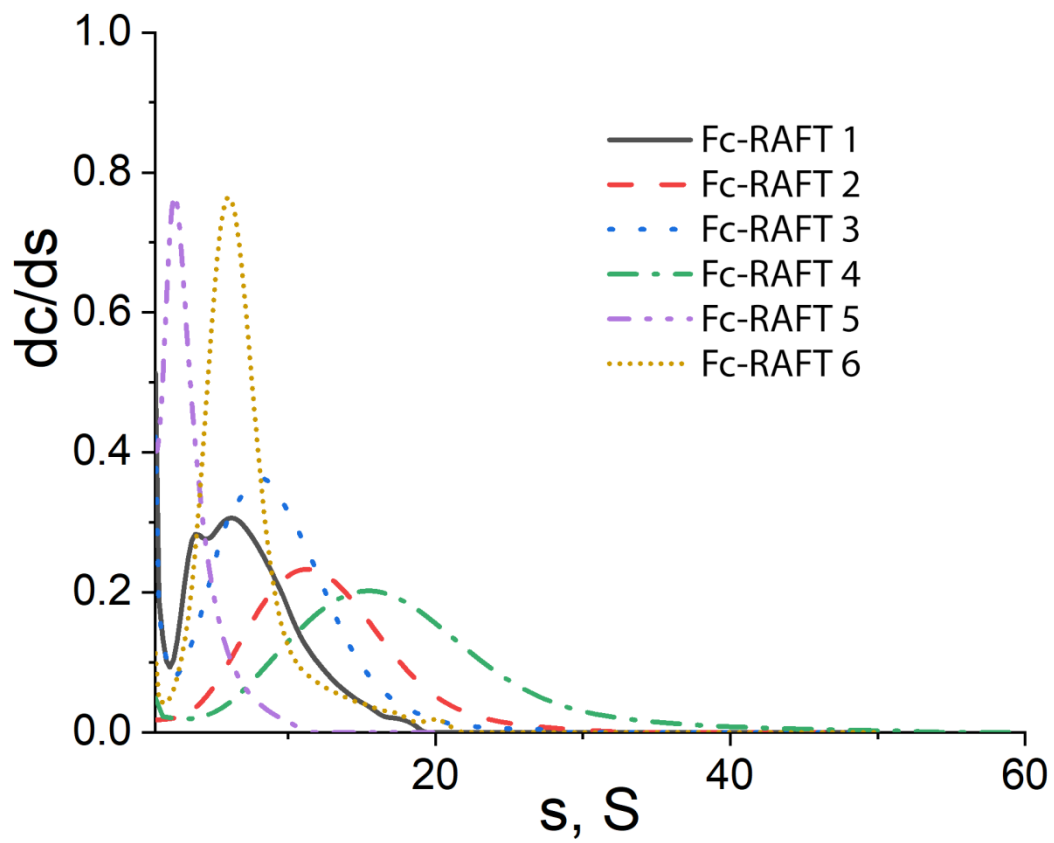


Рис. 3, Перевязко и др.

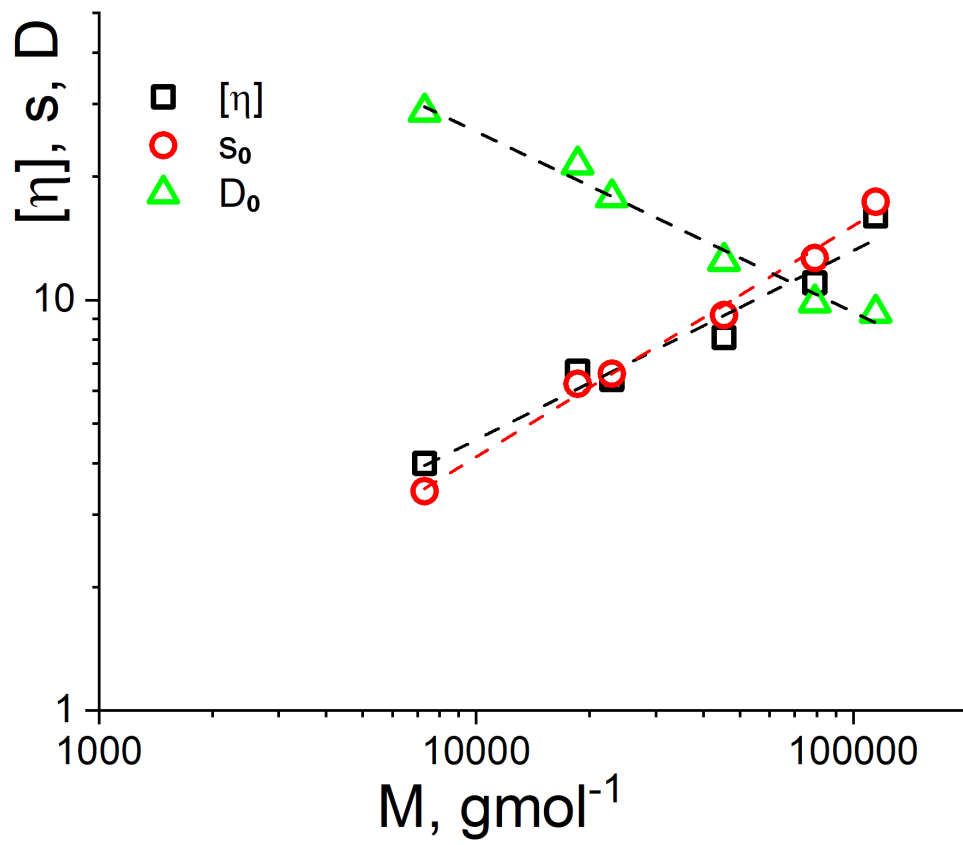


Рис. 4, Перевязко и др.

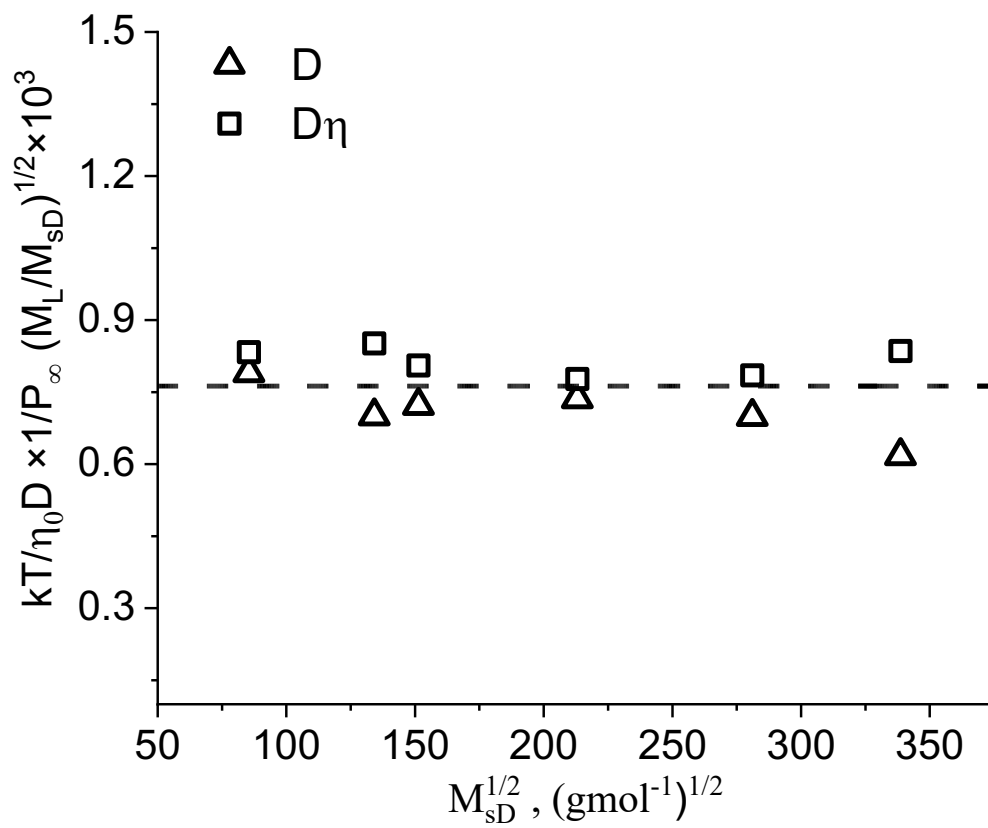


Рис. 5, Перевязко и др.

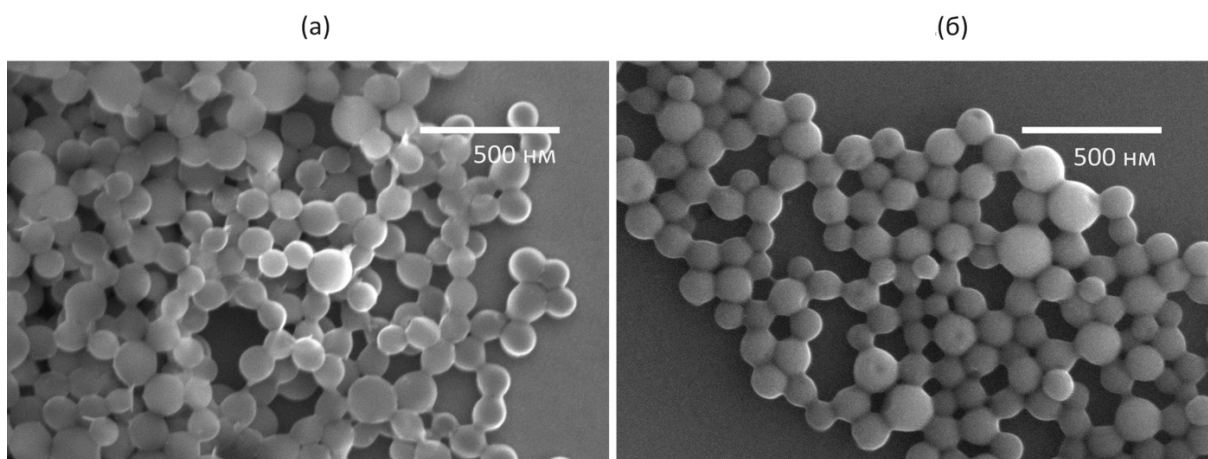


Рис. 6, Перевязко и др.

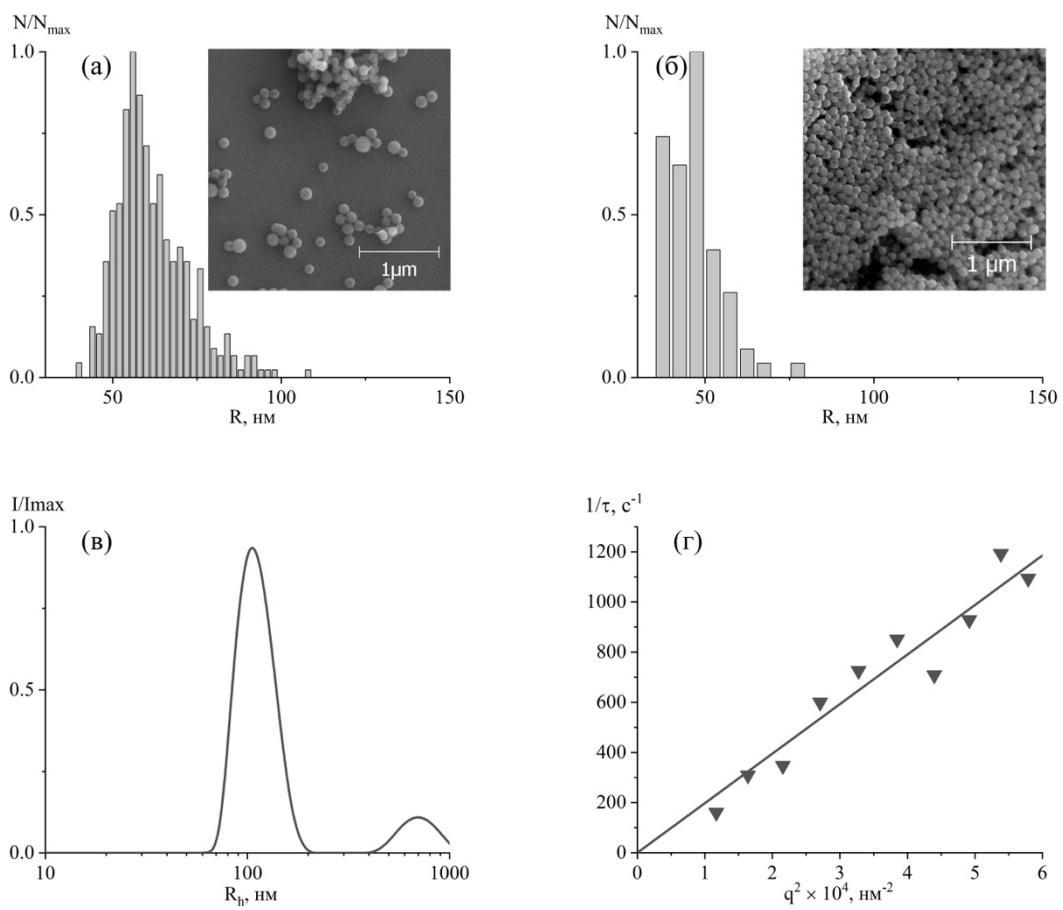


Рис. 7, Перевязко и др.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Перевязко Игорь Юрьевич, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, Физический факультет, Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров, доцент, igor.perevyazko@gmail.com +79052284044

Фетин Петр Александрович, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, Институт химии, Кафедра химии высокомолекулярных соединений, доцент, p.fetin@spbu.ru, +79214085981

Зорин Иван Михайлович, Институт химии, Кафедра химии высокомолекулярных соединений, доцент, i.zorin@spbu.ru +7(812)4284077

Лезов Алексей Андреевич, Физический факультет, Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров, доцент alezov@gmail.com +79219261581

Лезова Александра Андреевна, Физический факультет, Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров, доцент a.lezova@spbu.ru +79110813978

Дерябин Константин Валерьевич, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, Институт химии, Кафедра химии высокомолекулярных соединений, младший научный сотрудник, deriabin.k@yahoo.com, +79522623470

Исламова Регина Маратовна, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, Институт химии, Кафедра химии высокомолекулярных соединений, профессор, r.islamova@spbu.ru, +79117294724

Микушева Нина Георгиевна, Физический факультет, Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров, старший преподаватель, n.mikusheva@spbu.ru +79213155285

Цветков Николай Викторович, Физический факультет, Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров, профессор, n.tsvetkov@spbu.ru +79119101285

FERROCENE-CONTAINING POLYMETHACRYLATES: SYNTHESIS,
MOLECULAR CHARACTERISTICS IT'S NANOPARTICLES

I. Yu. Perevyazko, Ph.D.;

P. A. Fetin, Ph.D.;

I. M. Zorin, Doctor of Chemical Sciences;

A. A. Lezov, Ph.D.;

A. A. Lezova, Ph.D.;

N. G. Mikusheva, Ph.D.;

K. V. Deriabin, PhD;

R. M. Islamova, Doctor of Chemical Sciences;

N. V. Tsvetkov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences

In this work, a series of samples of a homopolymer of polyferrocenylethylmethacrylate containing ferrocene groups in side chains was synthesized for the first time using RAFT polymerization method and comprehensively studied. A homologous series of polymers differing in molar mass was obtained, in a range sufficient for conformational analysis. The main hydrodynamic characteristics of polymers (intrinsic viscosity, sedimentation and translational diffusion coefficients) were studied, and the most probable conformation of polymers in solution as well as the main conformational parameters (thermodynamic rigidity and polymer chain diameter) were determined. Also, suspensions of nanoparticles were prepared on the basis of the studied polymers by the method of nanoprecipitation. The sizes of the obtained particles were analyzed both on substrates and in suspensions.