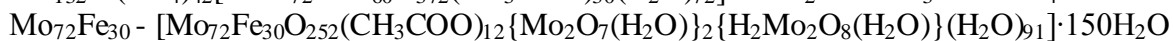


НАНОКЛАСТЕРНЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ: ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРЕ

Тонкушина М.О., Маргынова Н.А., Бородин Р.О.
 научный руководитель д-р хим. наук Остроушко А.А.
Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина

Нанокластерные полиоксометаллаты на основе молибдена привлекают внимание ученых разных стран симметричной, ажурной, сложноорганизованной структурой и уникальными свойствами. Молекулы соединений данного класса представляют собой нанометровые объекты правильной формы (сферической, торообразной, эллипсоидной). Они состоят из молибден-кислородных полиэдров, в некоторых случаях с внедрением кислородных полиэдров других металлов, и лигандов – органических и неорганических кислотных остатков. Несмотря на сложность структуры, метод синтеза таких соединений достаточно прост – получают их самосборкой из раствора при комнатной температуре или небольшом нагревании. На сегодняшний день в мире получено несколько десятков соединений данного класса. Благодаря своему составу и строению полиоксометаллаты перспективны для создания на их основе сенсорных материалов, катализаторов, сорбентов и молекулярных сит. Возможность варьирования состава полиоксометаллатного каркаса и лигандов, формы соединений может позволить в дальнейшем получать вещества с требуемыми свойствами. Первые представители данного класса были получены меньше 20 лет назад, и информации об их физико-химических свойствах недостаточно для успешного поиска их практического применения. Особый интерес представляет поведение нанокластерных полиоксометаллатов в растворе.

В рамках данной работы были изучены 2 кластера:



Кластеры Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ представляют собой полые сферические молекулы с «окнами» в поверхности. При растворении нанокластеров в воде происходит их диссоциация с образованием полиоксоаниона, кластерная структура при этом сохраняется. Как и более простые полиоксометаллаты, нанокластерные полиоксометаллаты имеют область существования в определенном диапазоне концентраций и pH (все нанокластерные полиоксометаллаты существуют в кислой среде, диапазон pH несколько отличается для разных кластеров). Но удивительной их особенностью является длительное время жизни (время полураспада может достигать нескольких месяцев) в некотором диапазоне концентраций и pH, где они неустойчивы, что делает возможным их использование в этих условиях.

Механизм разрушения нанокластеров в растворе сложен. При наличии в структуре пентавалентного молибдена может происходить его окисление с последующей расконденсацией полиоксометаллата или окисление может происходить уже после расконденсации. Разрушение кластеров происходит в несколько стадий с образованием промежуточных продуктов распада. Процесс разложения кластеров в воде изучался спектрофотометрически для кластера $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$. Для концентраций раствора кластера порядка 10^{-5} - 10^{-6} моль/л на кинетических кривых наблюдаются 2 области. В начальный

период времени происходит резкое падение оптической плотности раствора в области поглощения характеристического пика, зависимость оптического поглощения от времени описывается уравнением реакции первого порядка, константа скорости процесса составляет порядка $2 \cdot 10^{-2} \text{ час}^{-1}$. На втором этапе происходит более медленное падение оптической плотности раствора в области поглощения характеристического пика, зависимость оптического поглощения от времени также описывается уравнением реакции первого порядка, константа скорости процесса составляет порядка $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ час}^{-1}$. Для более разбавленных растворов с концентрациями порядка $6 \cdot 10^{-7} - 10^{-7}$ моль/л не происходит разделения на 2 этапа, зависимость оптического поглощения характеристического пика от времени описывается уравнением реакции первого порядка, константа скорости процесса составляет порядка $2 \cdot 10^{-2} \text{ час}^{-1}$. Как известно из литературы, в концентрированных растворах нанокластеров происходит процесс их агрегации в сферические полые ассоциаты, стенки которых образованы монослоем нанокластеров. Этот процесс может вносить свой вклад в изменение оптической плотности раствора и быть ответственным за появление 2-х этапов разложения в концентрированных растворах $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$. По-видимому, на втором этапе происходит смена лимитирующей стадии процесса, ею становится дезагрегация ассоциатов нанокластеров.

На скорость разложения кластеров в растворе может оказывать влияние целый ряд факторов: концентрация, pH, освещенность, доступ воздуха, присутствие в растворе других соединений. Освещенность, например, несколько ускоряет этот процесс.

Одним из таких факторов является добавление в раствор катионов. Добавление катионов может замедлить скорость разложения кластера. При добавлении нитрата кальция в раствор кластера Mo_{132} , происходит замедление разложения. Это можно объяснить следующим образом. Как известно из литературы, добавление в раствор кластеров катионов способствует образованию ассоциатов, упомянутых выше, наличие которых способно стабилизировать входящие в них кластеры. Кластеры связываются в ассоциаты через водно-катионные мостики, введение катионов кальция в раствор ускоряет данный процесс и делает агрегаты более прочными. При изучении растворов Mo_{132} и нитрата кальция с различным соотношением компонентов (концентрация Mo_{132} $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) на следующий день после приготовления раствор чистого букибола обесцветился (что говорит о разложении кластера), также как и растворы с большим содержанием кальция, а растворы с соотношением 8-60 ионов кальция на один кластер лишь несколько уменьшили интенсивность окраски, через двое суток окраску сохранили только растворы с соотношением 8 и 24 иона кальция на кластер. Таким образом, при больших отношениях количеств катион/кластер эффект замедления скорости разложения исчезает. Ранее в нашей лаборатории было показано, что каждый кластер может взаимодействовать с большим количеством катионов, что может вызвать суммарную перезарядку полианиона в поликатион. Перезарядка может препятствовать ассоциации кластеров.

Нанокластерные полиоксометаллаты со сферической структурой имеют внутреннюю полость и «окна» на поверхности, что позволяет осуществлять обмен между внешним раствором и внутренней полостью кластеров. Наличие заряда у полианионов в растворе делает возможным управление их движением с помощью электрофореза. Таким образом, одной из возможных перспектив применения сферических нанокластерных полиоксометаллатов является их использование в качестве нанокапсул или наноядер для адресной доставки лекарственных средств в организме. Наиболее подходящим для этой цели является кластер $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, так как в его составе нет пентавалентного молибдена, токсичного для живого организма. Ранее было показано отсутствие его накопления и

токсического воздействия на организм экспериментальных животных при введении внутримышечно в течение месяца. Далее необходима методика введения лекарственных средств внутрь кластера или прикрепление их к поверхности полиоксоаниона (тогда полианион будет выступать ядром-носителем). Было выбрано соединение 2-морфолино-5-фенил-6Н-1,3,4-тиадиазин гидробромид (МФТА) являющееся иммуномодулятором. Были сняты спектры оптического поглощения растворов $Mo_{72}Fe_{30}$ с МФТА с различным соотношением компонентов, раствором сравнения служил раствор МФТА. На спектрах чистого кластера наблюдаются два пика, при введении МФТА наблюдается батохромный сдвиг первого пика, находящегося в дальнем ультрафиолете и гипсохромный сдвиг второго пика, находящегося в ближнем ультрафиолете. При соотношении большем 30-40 ионов МФТА на один кластер положение второго пика, являющегося характеристическим для кластера, остается неизменным. Смещение пиков при введении МФТА говорит о взаимодействии между ним и кластером, по-видимому, происходит комплексообразование. Соотношение, при котором характеристический пик кластера перестает смещаться, вероятно, отражает состав образующегося комплекса. В дальнейшем планируется изучение возможности доставки данного комплекса в живой организм электрофорезом и его терапевтического действия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00799.