

# ЭЛЕКТРОННО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ВАНАДИЙ-ГРАФЕНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ С КОМПЛЕКСОМ ПРОИЗВОДНОЙ ИНДОЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

*Карпилова Е.С.<sup>1</sup>, Радюк Д.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup> *Белорусский государственный университет,  
Минск, Республика Беларусь*

**Аннотация.** В работе представлен негидролитический метод формирования сферических ванадий-графеновых наночастиц с комплексом производной индолуксусной кислоты со структурой «ядро-оболочка» посредством акустического эмульгирования с частотой ультразвука 20 кГц. Установлено, что синтезированные наночастицы имеют средний диаметр ядра ( $201,17 \pm 6,77$ ) нм с тонким слоем покрытия ( $14,71 \pm 4,52$ ) нм. Электронно-молекулярная структура наночастиц опосредована  $\pi$ - $\pi^*$  переходом пиридиновой  $[V_2O_3(pydip)_2]$  системы с биядерными комплексами индолуксусной кислоты и внутрiligандным переходом  $[V(H_2O)_6]^{3+}(eg)^2=^3A_{2g}$ , который связан с положительным эффектом Коттона.

**Ключевые слова:** ванадий, графен, наночастицы, катализ.

## Введение

Наноматериалы на основе ванадия находят широкое применение в микро- и наноэлектронике в качестве электродов для суперконденсаторов благодаря различным степеням окисления, уникальной послойной структуре, высокой плотности энергии и низкой стоимости [1]. Однако стабильность действия ванадиевых наноматериалов уменьшается в циклах заряда/разряда. В наномедицине и катализе особый интерес представляют оксиды ванадия  $V_2O_3$  благодаря их незначительной генотоксичности и высокой активности в реакциях эволюции водорода и кислорода. Для повышения стабильности действия и улучшения гидрофильности  $V_2O_3$  модифицируют с кислородсодержащим графеном (кГ), при этом увеличивается активная площадь поверхности, биосовместимость и амфифильность конечного наноматериала « $V_2O_3$ -кГ» [2]. До настоящего времени потенциал ванадий-графеновых наноматериалов определен не в полной мере из-за ограничений, обусловленных меняющейся электронно-молекулярной структурой оксидов ванадия. Следовательно, активно разрабатываются методы синтеза и модифицирования оксидов ванадия при контакте с кГ и органическими комплексами. В связи с этим, сейчас проводятся теоретические расчеты электронно-молекулярной структуры ванадий-графеновых наноматериалов для определения условий рационального дизайна конечного продукта и улучшенного понимания основ высокопроизводительных устройств. Однако, мало получено экспериментальных данных о свойствах такой структуры, чтобы их сравнить с теоретическими результатами.

Таким образом, целью нашей работы является разработка экспериментального метода синтеза ванадий-графеновых наночастиц с органическим комплексом производной индолуксусной кислоты (ИУК) и определение их электронно-молекулярной структуры. Выбор органического вещества – производной ИУК – обусловлен его антиоксидантной и противораковой активностью, что в комплексе с ванадий-графеновой платформой позволит увеличить электронную плотность конечного продукта, и следовательно улучшить каталитическую активность и стабильность.

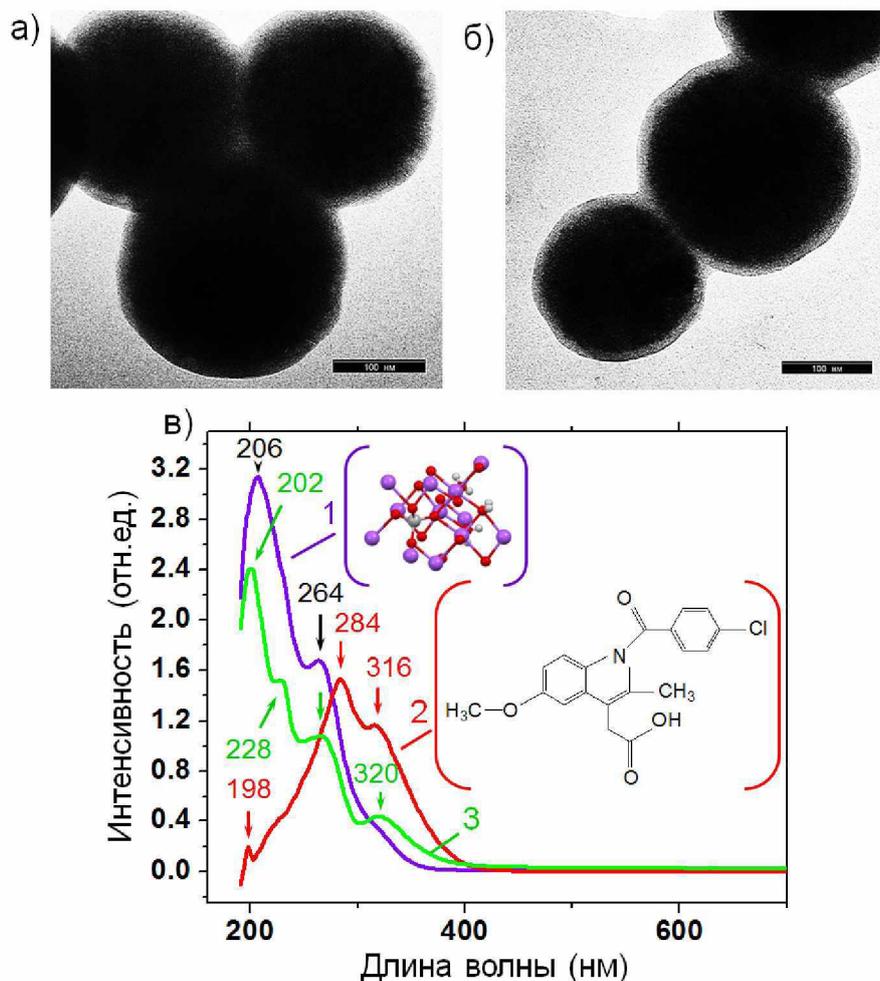
## Результаты

В работе разработан метод формирования платформы на основе ортованадата натрия и кГ в водной фазе среды под действием ультразвука (20 кГц) с образованием комплекса производной ИУК. В основу метода заложен принцип акустического эмульгирования двухфазной смеси «растворитель-антирастворитель», в составе которой гетерогенные жидкости различаются по своей полярности, плотности и вязкости. В качестве «растворителя» применили жидкофазную систему, состоящую из исходной производной ИУК, растворенной в абсолютном этаноле, а «антирастворителя» – водную среду, содержащую кГ и ортованадат натрия. Ванадий-графеновую платформу синтезировали при ультразвуковом воздействии на водную смесь кГ и ортованадата при интенсивности ультразвука 24,54 Вт/см<sup>2</sup> в атмосфере воздуха в течение 15 мин при объемном соотношении прекурсоров 1:1.

Анализ снимков, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, позволил определить сферическую форму как ванадий-графеновой платформы, так и наночастиц на ее основе с комплексом ИУК и подтвердить структуру «ядро-оболочка» (рисунок 1а,б). Установлено, что средний размер платформы составляет (251,75±7,63) нм (рисунок 1а), а диаметр наночастиц уменьшается до (201,17±6,77) нм с тонким слоем покрытия (14,71±4,52) нм (рисунок 1б).

Электронно-молекулярная структура синтезированных наночастиц была определена с помощью метода молекулярной абсорбционной спектроскопии в сравнении с ортованадатом и исходной производной ИУК (рис. 1в). Установлено, что пик на 206 нм (6,02 эВ) в спектре водного раствора ортованадата натрия можно отнести к  $\pi$ - $\pi^*$  переходу пиридиновой  $[V_2O_3(\text{pyrid})_2]$  системы с биядерными комплексами [3]. Пик на 264 нм (4,70 эВ) можно отнести к  $\pi$ - $\pi^*$  внутрелигандному переходу  $[V(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{eg})^2=^3A_{2g}$ , который связан с положительным эффектом Коттона. Установлено, что  $d^2$  конфигурация в комплексах трехвалентного ванадия(III) становится более сложной благодаря межэлектронному отталкиванию. В идеальном случае, при условии  $O_h$  симметрии в  $[V(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  основное состояние определяется электронным переходом  $(t_{2g})^2=^3T_{1g}$ . Следовательно, разрешенные электронные переходы в возбужденных состояниях будут только триплет-триплетные  $(t_{2g})^1(\text{eg})^1=^3T_{1g}$  и  $^3T_{2g}$ , и  $(\text{eg})^2=^3A_{2g}$ . Таким образом, в  $[V(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  будут разрешены три электронных перехода на 580 нм, 391 нм и 263 нм ( $17200 \text{ см}^{-1}$ ,  $25600 \text{ см}^{-1}$  и  $38000 \text{ см}^{-1}$ ). Молекулярные абсорбционные спектры

ванадиевых V(III) комплексов более низкой симметрии являются значительно менее точными, что затрудняет их анализ для определения структуры ванадиевого соединения.



а – ПЭМ снимок ванадий-графеновой платформы (шкала 100 нм);  
 б – ПЭМ снимок ванадий-графеновых наночастиц с комплексом ИУК;  
 в – оптические абсорбционные спектры водных коллоидных растворов

Рисунок 1 – Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наноматериалов и оптические абсорбционные спектры водных растворов ортованадата натрия (5 ммоль/л, 1), исходной производной индолуксусной кислоты  $C_{19}H_{16}ClNO_4$  (25 ммоль/л в этаноле 81 масс.%, 2) и ванадий-графеновых наночастиц с комплексом производной индолуксусной кислоты (1 мг/мл, 3)

На абсорбционном спектре исходной ИУК выявлены пики на 198 нм (6,26 эВ), 284 нм (4,37 эВ) и 316 нм (3,92 эВ). Первый пик может быть обусловлен межмолекулярным переносом электрона между C-N индольного кольца и C-O бензоильной группы в результате поглощения [4]. Предположительно, появление второго пика на 284 нм обусловлено электронным переходом в  $O_2^+$  и третьего пика на 316 нм в O-H. Установлено, что абсорбционные спектры исходной ИУК зависят от весового соотношения фракции этанола к воде. В частности, в абсолютном этаноле в абсорбционных спектрах ИУК появляется сильный пик на 230 нм с плечом в области 260-290 нм вместе со слабым пиком на 320 нм. Увеличение весовой фракции воды в этанольной смеси не приводит к значительному изменению длинноволнового пика на 320 нм, но меняет интенсивность двух других полос поглощения. В результате, интенсивность полосы поглощения в области 260-290 нм увеличивается, а на 230 нм уменьшается. При таких условиях при дальнейшем увеличении фракции воды до 70 масс.% появляется сильно выраженный пик на 280 нм, что обусловлено преобразованием ИУК из флуоресцентного комплекса в нефлуоресцентный и наоборот, поскольку оба типа соединения находятся в основном состоянии. В связи с этим, вода играет ключевую роль в самосборке молекул этанола, способствуя формированию кластеров при

условии уменьшения ее весовой фракции. Таким образом, самосборка кластеров молекул этанола увеличивается при увеличении весовой фракции воды и достигает максимума при 50 масс.%-60 масс.%. Дальнейшее увеличение весовой фракции воды приводит к уменьшению кластеров этанола и усилению формирования сети водородной связи. Обнаружено, что ИУК образует флуоресцентный комплекс с кластерами этанола и нефлуоресцентный комплекс с кластерами водородной связи. Важно отметить, что при условиях максимальной самосборки кластеров этанола вязкость жидкофазной водно-этанольной смеси увеличивается в результате уменьшения скорости молекулярного обмена, что обусловлено ограниченной динамикой растворителя. В отличие от этанола, величина вязкости водных кластеров с водородной связью гораздо меньше при избытке воды, поскольку такие кластеры легко взаимодействуют между собой.

Выявлено, что ванадий-графеновые наночастицы с комплексом ИУК поглощают на 202 нм (6,14 эВ), 228 нм (5,44 эВ), 264 нм (4,70 эВ) и 320 нм (3,88 эВ) (рис. 1в, спектр 3). Положение первого пика находится между пиком ИУК (198 нм) и ортованадата (206 нм), что указывает на образование ванадиевого комплекса с органическим лигандом. Появление нового пика на 228 нм опосредовано абсорбцией в C=C связи с  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходом в частично восстановленной структуре кГ [5]. Абсорбционный пик  $\pi \rightarrow \pi^*$  внутрилигандного перехода  $[V(H_2O)_6]^{3+}(eg)^2 = {}^3A_2$  остается без сдвига в наночастицах, а пик от ИУК появляется с батохромным сдвигом на 320 нм, что указывает на комплексообразование лиганд с переносом заряда в пероксогруппах ванадия. В частности, в комплексах пероксидованадия(V) одна из абсорбционных полос имеет пик на 325 нм, что опосредовано L→M переходом от пероксо к ванадию. В нашем случае наблюдается сдвиг этой полосы благодаря образованию связи с лигандами ИУК.

### **Заключение**

Представленный метод акустического эмульгирования позволяет сформировать ванадий-графеновые наносферы с комплексом производной ИУК со структурой «ядро-оболочка». Электронно-молекулярная структура синтезированных наночастиц опосредована  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходом пиридиновой  $[V_2O_3(pyrid)_2]$  системы с биядерными комплексами ИУК и внутрилигандным переходом, который связан с положительным эффектом Коттона.

### **Благодарности**

Научно-исследовательская работа проводилась в рамках гранта развития «Ученый-2022» № Ф22У-007 Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» на 2021-2025 гг., подпрограмма «Фотоника и ее применения» (ГБЦ 21-3067).

### **Список использованных источников:**

1. Qin, H. Recent advances in vanadium-based nanomaterials and their composites for supercapacitors / H. Qin, S. Liang, L. Chen, Y. Li, Z. Luo, S. Chen // Sustainable Energy Fuels. – 2020. – Vol 4. – № 10. – P. 4902–4933.
2. Hu, P. Vanadium oxide: phase diagrams, structures, synthesis, and applications / P. Hu, P. Hu, T.D. Vu, M. Li, S. Wang, Y. Ke, X. Zeng, L. Mai, Y. Long // Chem. Rev. – 2023. – Vol 8. – № 123. – P. 4353–4415.
3. Nitsche, S. Controlling nuclearity and stereochemistry in vanadyl(V) and mixed valent VIV/VV complexes of oxido-pincer pyridine-2,6-dimethanol ligands / S. Nitsche, S. Schmitz, K. Stirnat, A. Sandleben, A. Klein // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2018. – Vol 644. – № 24. – P. 1805–1815.
4. Pearse, R.W.B. The identification of molecular spectra / R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon – London: Springer Dordrecht, 1976. – 407 p.
5. Eda, G. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide / G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I.-S. Chen, C.-W. Chen, M. Chhowalla / Adv. Mater. – 2010. – Vol 22. – № 4. – P. 505–509.