УДК 544.022.58 *Оригинальная статья*

Формирование супрамолекулярных частиц полиоксометаллат {$Mo_{72}Fe_{30}$}-доксорубицин-биосовместимый полимер: взаимодействие компонентов и свойства

М.О. Тонкушина, И.Д. Гагарин, Б.Т.М.А. Шарадгах, А.А. Остроушко
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19
m.o.tonkushina@urfu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.171

Аннотация: Нанокластерные полиоксометаллаты обладают способностью взаимодействовать с соединениями различной природы и образовывать многокомпонентные супрамолекулярные системы. Подбор компонентов для такой системы может позволить осуществить тонкую настройку ее свойств, ориентируясь на задачи, определяемые перспективами практического применения. В работе исследованы трехкомпонентные супрамолекулярные системы полиоксометаллат {$Mo_{72}Fe_{30}$}-доксорубицин-биосовместимый полимер, формирование которых происходит без участия дополнительных связывающих реагентов. Было установлено, что при взаимодействии с полиэтиленгликолем комплекс {$Mo_{72}Fe_{30}$}(доксорубицин)$_{12}$ образует водородные связи с эфирным кислородом и концевыми группами полимера, в то время как в системе {$Mo_{72}Fe_{30}$}(доксорубицин)$_{12}$-поливинилпирролидон азот в лактамном цикле полимера электростатически притягивается к отрицательно заряженной поверхности полиоксометаллата. Присутствие полимеров не влияет на скорость высвобождения доксорубицина из комплекса {$Mo_{72}Fe_{30}$}(доксорубицин)$_{12}$ в растворе с *pH* 7,4 (*pH* крови). Различие в природе взаимодействия двух полимеров с полиоксометаллатом проявляется в размерах формирующихся в растворе частиц, а именно в системе с полиэтиленгликолем распределение частиц по размерам не отличалось от раствора без полимера (средний размер 22 нм), а в системе с поливинилпирролидоном наблюдалось широкое распределение частиц по размерам от 30 нанометров до нескольких микрометров.

Ключевые слова: {$Mo_{72}Fe_{30}$}, доксорубицин, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, размер частиц, супрамолекулярные системы.

Тонкушина Маргарита Олеговна – к.х.н., старший научный сотрудник отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Гагарин Илья Дмитриевич – к.х.н., научный сотрудник отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Шарадгах Бара Тахсин Мохаммад Анис – аспирант 3 года обучения кафедры медицинской биохимии и биофизики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Остроушко Александр Александрович – д.х.н., профессор, заведующий отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Original paper

Formation of supramolecular particles of polyoxometalate {$Mo_{72}Fe_{30}$}-doxorubicin-biocompatible polymer: interaction of components and properties

M.O. Tonkushina, I.D. Gagarin, B.T.M.A. Sharadgah, A.A. Ostroushko
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.171

Abstract: Polyoxometalate nanoclusters are capable of interacting with various compounds and forming multicomponent supramolecular systems. Fine-tuning the properties of such a system, based on the tasks of future practical application, can be carried out by selecting its components. In this

© М.О. Тонкушина, И.Д. Гагарин, Б.Т.М.А. Шарадгах, А.А. Остроушко, 2026

work, three-component supramolecular systems of polyoxometalate $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$-doxorubicin-biocompatible polymer, which form without the involvement of additional crosslinking reagents, were investigated. It was found that upon interaction with polyethylene glycol, the $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$(doxorubicin)$_{12}$ complex forms hydrogen bonds with the ether oxygen and terminal groups of the polymer, whereas in $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$(doxorubicin)$_{12}$-polyvinylpyrrolidone system, the nitrogen in the lactam ring of the polymer is electrostatically attracted to the negatively charged surface of the polyoxometalate. The presence of polymers does not affect the release rate of doxorubicin from the $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$(doxorubicin)$_{12}$ complex in a solution at *pH* 7,4 (blood *pH*). The difference in the nature of interaction of the two polymers with the polyoxometalate is manifested in the sizes of the particles formed in solution; specifically, in the system with polyethylene glycol, the particle size distribution did not differ from that of the solution in the absence of the polymer (average size 22 nm), whereas in the system with polyvinylpyrrolidone, a broad particle size distribution ranging from 30 nanometers to several micrometers was observed.
Keywords: {$Mo_{72}Fe_{30}$}, doxorubicin, polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone, particle size, supramolecular systems.

Margarita O. Tonkushina – Ph. D., Senior Researcher, Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University, ORCID: 0000-0003-4371-3900
Ilya D. Gagarin – Ph. D., Researcher, Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University, ORCID: 0000-0002-8545-927X
Barah T.M.A. Sharadgah – 3rd postgraduate student, Department of Medical Biochemistry and Biophysics, Ural Federal University
Alexander A. Ostroushko – Dr. Sc., Professor, Head of Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University, ORCID: 0000-0003-0206-5513

Поступила в редакцию/received: 24.07.2026; после рецензирования/revised: 21.08.2026; принята/accepted: 23.08.2026.

1. Введение и объекты исследования

Супрамолекулярные ансамбли, основанные на физическом связывании (электростатика, водородные связи, $\pi-\pi$ стекинг, гидрофобные взаимодействия), представляют значительный интерес, как в фундаментальных, так и в прикладных областях современной физической химии. К важным особенностям такого типа материалов относят обратимый характер взаимодействия между их компонентами. Это, в частности, лежит в основе способности «умных» супрамолекулярных материалов отвечать на сравнительно небольшие внешние воздействия (stimuli-responsive materials) [1-6]. «Управление» состоянием таких материалов может осуществляться с помощью физических (температура, давление, постоянные и переменные электромагнитные воздействия и т. п.) и химических (концентрации тех или иных веществ, *pH* , окислительно-восстановительный потенциал и т. п.) факторов [7, 8].

Создание многокомпонентных нано- и микрочастиц, в том числе на основе физического связывания (нековалентная самосборка «снизу-вверх»), в ряде случаев может рассматриваться в качестве способа получения функциональных материалов, альтернативного сложному органическому синтезу.

Пожалуй, наибольшие надежды возлагаются на супрамолекулярные ансамбли в сфере биологических и медицинских применений. Здесь можно выделить два наиболее крупных направления использования супрамолекулярных эффектов: первое – получение объёмных (макроскопических) функциональных материалов и второе – конструирование нано- и микрочастиц. К первому направлению стоит отнести, например, имплантируемые (в том числе полимеризуемые *in situ*) и применяемые наружно гидрогелевые изделия, в том числе для контролируемого высвобождения биологически активных веществ, тканевой инженерии, заживления ран и ожогов [6]. Кроме того, различные сенсорные изделия, включающие в свой состав многокомпонентные функциональные покрытия, плёнки, мембраны [9, 10]. Ко второму направлению следует отнести нано- и микрочастицы для направленного транспорта лекарственных препаратов и различного рода меток (люминесцирующие, рентгеноконтрастные и т. д.), при осуществлении подходов, объединяемых неологизмом «тераностика» [6, 11, 12].

Помимо биомедицинской сферы многокомпонентные супрамолекулярные ансамбли, в том числе основанные на нековалентном связывании составных частей, представляют интерес для таких областей как: производство сенсорных и оптических материалов, электроника, катализ [13-15]. Говоря о каталитическом применении, нельзя не упомянуть активно развиваемую концепцию «наноферментов» [16-18].

На сегодняшний день исследовано множество двухкомпонентных супрамолекулярных ансамблей. Наиболее типичное разделение ролей в таких ансамблях можно охарактеризовать как: ядро-оболочка (или частица-покрытие), матрица-наполнитель и т. д. Однако, значительно большее пространство возможных комбинаций и, как следствие, получаемых функциональных свойств предоставляют, разумеется, системы из трёх и более компонентов.

Существует множество подходов к получению нано- и микроразмерных многокомпонентных частиц, включающих в свой состав биосовместимые полимеры. По типу взаимодействия, возникающего между компонентами частиц, подходы подразделяются на ковалентную (в том числе динамическую ковалентную) и нековалентную модификацию [19]. Для частиц, включающих в свой состав три и более компонента, можно выделить также смешанный тип модификации. Например, связь между компонентами A и B является ковалентной, а компонент C связывается с ними нековалентно.

К преимуществам ковалентной модификации относят, как правило, большую прочность связей и, как следствие, более устойчивую и неизменную структуру. Вместе с тем предлагаемый в настоящей работе

метод самосборки частиц может обладать рядом преимуществ относительно многостадийной процедуры синтеза. В частности, данный метод позволяет избежать дополнительных операций, таких как химическая активация компонентов, добавление сшивающих агентов, катализаторов, замена растворителя, перерастворение, удаление остатков сшивающих агентов. Все превращения в рассматриваемом методе происходят в водной среде (one-pot synthesis), без использования органических растворителей и ядовитых сшивающих агентов. Также данный метод позволяет минимизировать риск инактивации действующего вещества (полезной нагрузки), которая может наблюдаться при химической модификации компонентов [20-21].

В современной литературе встречается масса результатов исследований многокомпонентных коллоидных систем, содержащих неорганическое структурное ядро и полимерный компонент, созданных за счёт нековалентной модификации. Это подтверждает актуальность исследований по данной тематике. Отдельно можно отметить популярную в последние годы тему создания «наноферментов», т. е. искусственных частиц, проявляющих свойства близкие к природным ферментам. Например, в исследовании [18] был показан потенциал применения железо-оксидных наночастиц, нековалентно модифицированных ПЭГ в качестве наноферментов, проявляющих антиоксидантное действие. Наночастицы на основе оксида железа (SPION), функционализированные серебром и/или селеном, покрытые полимерной матрицей из смеси полимеров (в т. ч. ПЭГ и ПВП), рассматриваются в качестве антибактериальных агентов [22].

Одним из классов неорганических соединений, представляющих интерес в качестве структурного блока многокомпонентных супрамолекулярных ансамблей, являются полиоксометаллаты (ПОМ) [23], в особенности такой подкласс, как гигантские ПОМ кеплератной структуры [24, 25]. Отдельным перспективным направлением видится использование гигантских ПОМ в качестве шаблона (темплата) для формирования супрамолекулярных частиц заданной геометрии и, более конкретно, с заданным взаимным расположением компонентов. В зависимости от специфики компонентов получаемой системы, характера связей между ними и целевых свойств, такой темплат может как оставаться в составе полученной частицы, так и удаляться. Стоит отметить, что стабилизирующее действие некоторых ПОМ на структуру белков в процессе кристаллизации уже нашло применение [26]. Высокая жёсткость молекул гигантских ПОМ, симметричный характер, строго определённое взаимное расположение металлических центров разного типа, а также мостиковых и терминальных атомов кислорода, всё это

позволяет допустить возможность настраиваемой избирательности во взаимодействии ПОМ с определёнными областями на поверхности белковых частиц. А размер единичных частиц гигантских ПОМ, сравнимый с размерами небольших белков, создаёт предпосылки для выполнения функции «структурирующего» ядра или темплата, обеспечивающего необходимое взаимное расположение других компонентов супрамолекулярного ансамбля.

В данной работе были исследованы многокомпонентные супрамолекулярные системы на основе гигантского полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, включающие противоопухолевый препарат доксорубицин и биосовместимые полимеры (поливинилпирролидон и полиэтиленгликоль).

2. Методы исследования

Синтез полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ был осуществлен по опубликованной в литературе методике [27]. Аттестацию $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ проводили путем сравнения ИК и КР спектров с эталонными данными, приведенными в литературе [27, 28]. Комплекс ПОМ с доксорубицина гидрохлоридом (DOX) (Macklin, 98%) – $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ [29, 30] получали путем смешения водных растворов компонентов с последующим выдерживанием в течение часа. При получении растворов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ с ПЭГ (Panreac, Mw 6000), pH раствора полимера предварительно доводили до 5,5 раствором соляной кислоты для предотвращения деструкции ПОМ. При получении растворов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ с ПВП (Sigma-Aldrich, Mw 40000) использовали водный раствор полимера без дополнительной коррекции pH, так как водные растворы ПВП дают слабокислую среду, в которой ПОМ устойчив.

Для исследования влияния присутствия полимеров на скорость высвобождения доксорубицина из $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ в фосфатном буферном растворе с pH 7,4 методом люминесцентной спектроскопии изучали изменение спектров люминесценции в растворах во времени при длине волны возбуждения 490 нм.

При изучении распределения частиц по размерам методом динамического рассеяния света к раствору $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ добавляли раствор полимера и выдерживали в течение часа.

Спектры оптического поглощения были получены с использованием спектрофотометра Solar UV-VIS PB 2201 (Солар, Беларусь). Спектры люминесценции получали с использованием спектрофлюориметра Флюорат-02-Панорама (Люмэкс, Россия). Инфракрасные (ИК) спектры снимали в режиме НПВО на приставке Smart-orbit спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США). Твердофазные образцы для анализа

методом ИК-спектроскопии готовили путем высушивания растворов на воздухе. Анализатор размеров частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) был использован для изучения размеров частиц, образующихся в исследуемых системах.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Первым этапом исследования было изучение формирования супрамолекулярных систем, содержащих комплекс $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ и водорастворимые биосовместимые полимеры. Самопроизвольное формирование комплекса $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ в водном растворе за счет координационного и электростатического связывания было изучено ранее [29, 30]. При добавлении водного раствора полимера в водный раствор комплекса $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$, как в случае с полиэтиленгликолем, так и с поливинилпирролидоном, наблюдались относительно небольшие, но воспроизводимые изменения оптической плотности (см. рис. 1 а, б), свидетельствующие о протекании процесса ассоциации в системе. Для растворов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$, при добавлении ПЭГ происходит падение оптической плотности, в то время как при добавлении ПВП происходит рост оптической плотности. Такие отличия в поведении изучаемых систем на спектрах оптического поглощения могут быть связаны с различной природой взаимодействия полимеров с $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$.

Другой причиной изменений в полученных спектрах потенциально могло бы стать вытеснение доксорубицина с поверхности $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ полимером. Для исключения этого фактора были сняты спектры люминесценции растворов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ после добавления полимера с течением времени (см. рис. 1 б, в). Известно, что связывание с $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ вызывает тушение люминесценции доксорубицина [29]. Отсутствие значимого роста люминесценции в системах $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ с ПВП и ПЭГ подтверждает сохранение связи $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ с доксорубицином.

Для более детального изучения ассоциации $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ с полимерами были получены инфракрасные спектры твердофазных образцов обеих систем (см. рис. 2). На спектрах $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПЭГ и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПВП в области «отпечатков пальцев» (ниже 1000 см$^{-1}$) наблюдается наличие характеристических полос $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ и сохранение формы спектра, что свидетельствует об отсутствии деструкции $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ в исследуемых образцах: 559 см$^{-1}$ $\delta([Mo/Fe]-O-Mo)$, 626 см$^{-1}$ $\nu(Mo-O-Mo)$, 760 см$^{-1}$ $\nu([Mo/Fe]-O-Mo)$ (766 см$^{-1}$ с ПВП), 846 см$^{-1}$ $\nu(Mo-O-Mo)/\nu(O-Mo-O)$, 972 см$^{-1}$ $\nu(Mo=O)$, 1410 см$^{-1}$ $\nu_s(COO^-)$ (1419 см$^{-1}$

с ПВП), 1613 см$^{-1}$ $\delta(H_2O)$ [29, 30].

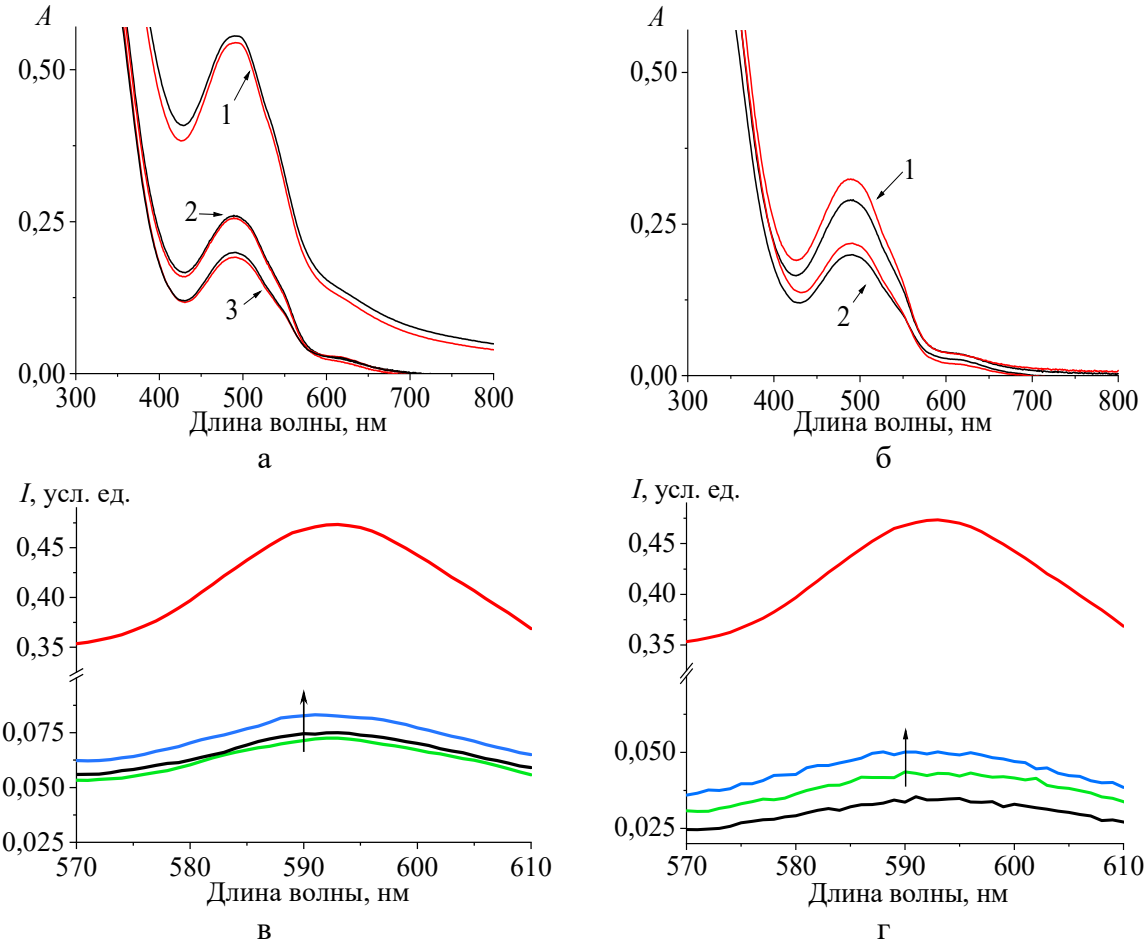

Рис. 1. а – спектры оптического поглощения растворов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ (чёрный) и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$+ПЭГ (красный), соотношение $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$: количество полимерных звеньев = 1 : 300. Концентрация $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$: 1 – $6\cdot10^{-6}$ М, 2 – $2{,}8\cdot10^{-6}$ М, 3 – $2{,}2\cdot10^{-6}$ М; б – спектры оптического поглощения растворов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ (чёрный) и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$+ПВП (красный), соотношение $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$:количество полимерных звеньев=1:300. Концентрация $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$: 1 – $3\cdot10^{-6}$ М, 2 – $2\cdot10^{-6}$ М; в, г – спектры люминесценции раствора $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ после добавления полимера (в – ПЭГ, г – ПВП), длина волны возбуждения 490 нм. Концентрация $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ $8{,}3\cdot10^{-7}$ М, соотношение $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$: количество полимерных звеньев = 1 : 200. Спектр люминесценции чистого DOX – красный, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ – чёрный. Спектры люминесценции систем после добавления полимера в интервале времени 20 с (зелёный) – 2270 с (синий) и 53 с (зелёный) – 639 с (синий) для ПЭГ и ПВП, соответственно.

На спектрах $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПЭГ и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПВП также присутствуют колебания доксорубицина: 626, 972, 1012, 1210, 1281, 1379, 1410, 1613, 1722 см$^{-1}$, каждая полоса поглощения доксорубицина соответствует колебаниям нескольких молекулярных групп [31].

В системе $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПЭГ наблюдалось смещение колебаний полимера $\delta(CH_2)$ 1239→1245 см$^{-1}$, $\nu_s(CH_2)$ 2861→2874 и 2882→2907 см$^{-1}$, а также $\nu(C-O-C)$ 1095→1084 см$^{-1}$ [32], что подтверждает ассоциацию ПЭГ с $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$. В системе $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПВП смещались колебания $\nu(C-N)$ 1461→1458 см$^{-1}$ и 1020→1012 см$^{-1}$, снизилась интенсивность колебания $\nu(C-N)$ 1168 см$^{-1}$. В свою очередь полоса колебания при 1649 см$^{-1}$, относящаяся к связи $C=O$, не меняется [33, 34].

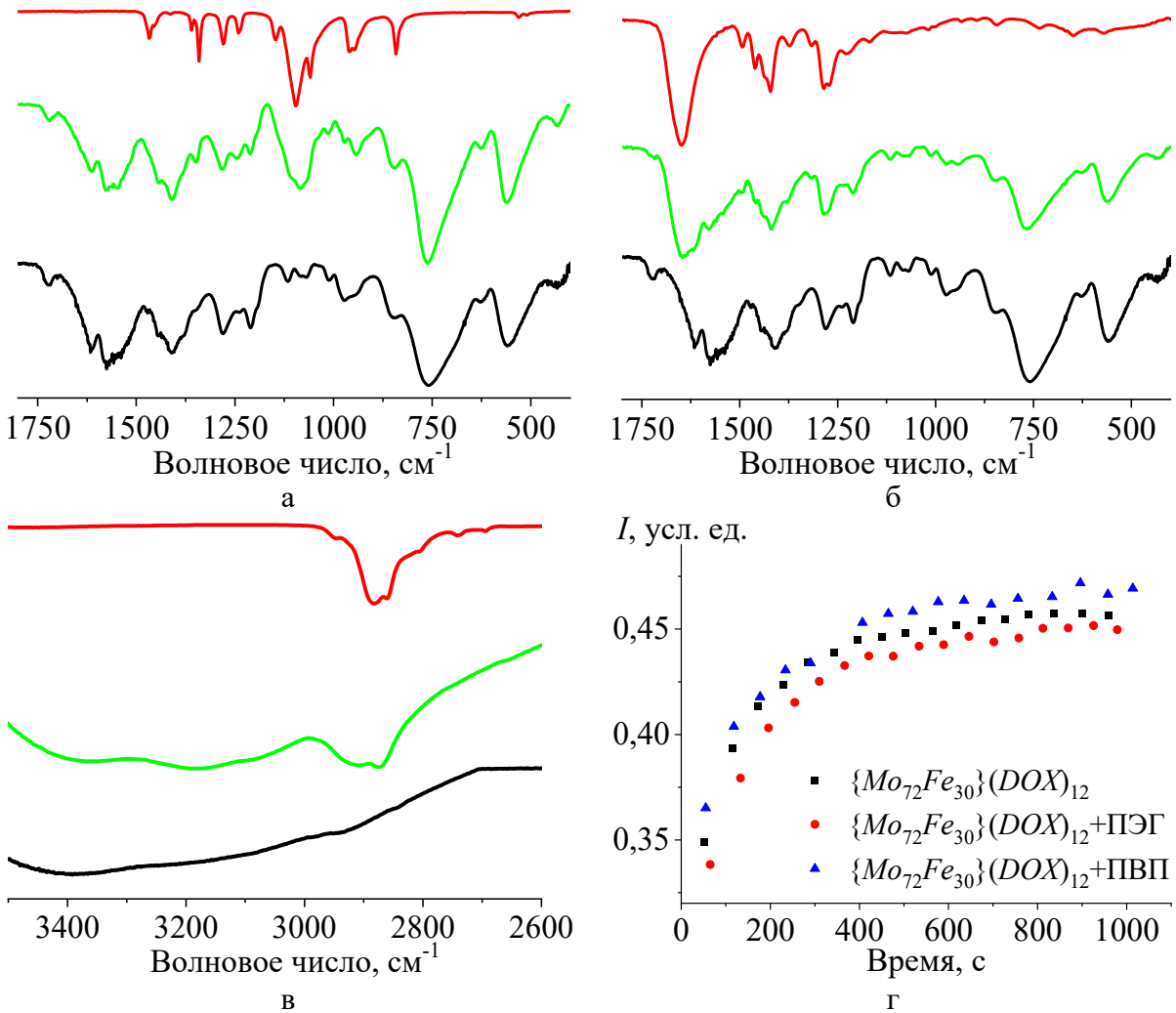

Рис. 2. а, в – ИК-спектры твердофазных образцов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПЭГ ($\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ – чёрный, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПЭГ – зелёный, ПЭГ – красный); б – ИК-спектры твердофазных образцов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПВП ($\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ – чёрный, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПВП – зелёный, ПВП – красный); г – изменение интенсивности люминесценции растворов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ +ПВП и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$+ПЭГ в фосфатном буфере с $pH = 7{,}4$ во времени. Концентрация $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ $8{,}3\cdot10^{-7}$ М, соотношение $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$:количество полимерных звеньев = 1 : 200.

Отсюда можно сделать вывод, что ассоциация ПВП с $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ происходит с участием электростатического притяжения азота в структуре полимера, несущего частичный положительный заряд, к отрицательно заряженной поверхности $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$. В системе $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПВП также наблюдается смещение колебаний $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ $\nu([Mo/Fe]-O-Mo)$ 760→766 см$^{-1}$ и $\nu_s(COO^-)$ 1410→1419 см$^{-1}$, вызванное ассоциацией с полимером. Длинноволновые сдвиги колебаний $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ ранее наблюдались при его взаимодействии с альбумином и тетрациклином [35, 36].

Отсутствие изменений колебаний $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ и доксорубицина при ассоциации с ПЭГ может свидетельствовать о низкой энергии взаимодействия. Ассоциация полимера как с $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, так и с доксорубицином, может происходить за счет образования водородных связей с эфирным кислородом и концевыми $-OH$ группами полимера, слабых Ван-дер-Ваальсовых сил.

Следующим этапом исследования было изучение влияния ассоциации с полимерами на свойства $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$, такие как скорость высвобождения доксорубицина в растворе, моделирующем кровь, и размер формирующихся в водном растворе частиц, одну из важных характеристик систем доставки. При введении образцов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПЭГ и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$-ПВП в фосфатный буфер с pH = 7,4 (pH крови) разницы в изменении люминесценции во времени в растворах обнаружено не было. Скорость высвобождения доксорубицина не отличается в системах, содержащих полимер и без него, а значит скорость деструкции $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ также одинакова и ассоциация с полимером не вызывает дополнительной стабилизации $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$. Стабилизация $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ была ранее обнаружена в растворах $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$-альбумин [37]. При ассоциации с альбумином в растворе образуются частицы с широким распределением по размерам, таким образом часть ионов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ оказывается окружённой молекулами альбумина со всех сторон, что препятствует как диффузии растворителя к $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, так и диффузии продуктов его деструкции в раствор. Стабилизация полиоксометаллатов белками также отмечалась авторами [38]. Кроме того, при ассоциации с альбумином большое количество образующихся электростатических и водородных связей может также способствовать стабилизации ПОМ.

Особенности взаимодействия с полимерами особенно ярко проявились при анализе распределения по размерам образующихся в растворах частиц. При добавлении к раствору $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ ПЭГ

распределение формирующихся частиц по размерам не отличалось от такового в отсутствии полимера (см. рис. 3), средний размер частиц составил 22 нм. Добавление ПВП, в свою очередь, вызывало сильную агрегацию в системе: наблюдались частицы размером от 30 нм до 8 мкм.

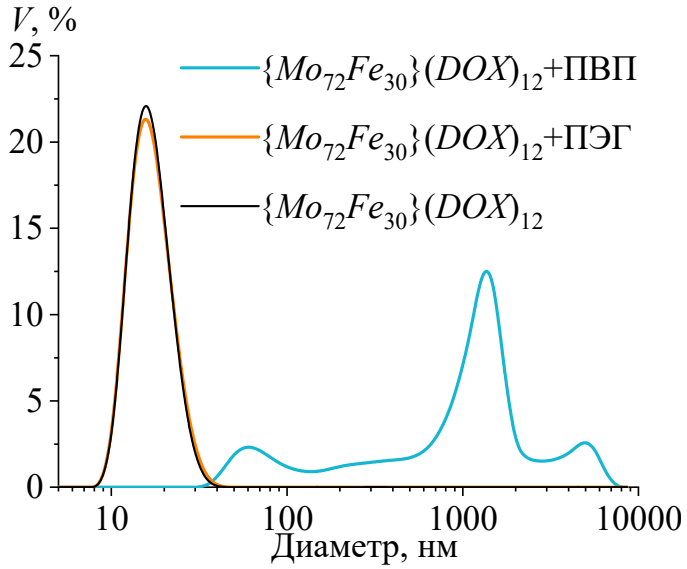

Рис. 3. Объёмное распределение частиц по размерам в водных растворах $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$+ПВП и $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$+ПЭГ. Раствор $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ после добавления полимера выдерживали в течение часа. Концентрация $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$ $3\cdot10^{-6}$ М, соотношение $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$: количество полимерных звеньев = 1 : 300.

4. Заключение

В изученных тройных системах происходит ассоциация биосовместимого полимера с комплексом $\{Mo_{72}Fe_{30}\}(DOX)_{12}$, при добавлении как полиэтиленгликоля, так и поливинилпирролидона. Различия в природе полимеров проявились в их взаимодействии с указанным комплексом: ПЭГ образует слабые водородные связи, в то время как ПВП притягивается электростатически. Распределение частиц, образующихся в водных растворах тройных систем, по размерам отличалось значительным образом: добавление ПЭГ не вызывало существенной разницы по отношению к собственно комплексу, в то время как при добавлении ПВП формировались частицы в широком диапазоне размеров до нескольких микрометров. Несмотря на разницу в размере образующихся частиц, при проведении эксперимента по моделированию высвобождения доксорубицина в крови (в качестве модельного раствора был взят фосфатный буфер с pH 7,4) ассоциация с полимером не изменяла скорость высвобождения препарата.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения

государственного задания в сфере научной деятельности (проект № FEUZ-2026-0011).

Библиографический список:

1. **Liu, Y.** Nature-inspired supramolecular assemblies for precise biomedical imaging and therapy / Y. Liu, Q. Wang, F. Li, D. Ling // Acta Pharmaceutica Sinica B. – 2022. – V. 12. – I. 10. – P. 4008-4010. DOI: 10.1016/j.apsb.2022.06.014.
2. **Li, Y.** Strategies and applications for supramolecular protein self-assembly / Y. Li, R. Tian, Y. Zou et al. // Chemistry – A European Journal. – 2024. – V. 30. – I. 66. – Art. № e202402624. – 13 p. DOI: 10.1002/chem.202402624.
3. **Peng, S.** Supramolecular polymeric vesicles formed by p-sulfonatocalix[4]arene and chitosan with multistimuli responses / S. Peng, K. Wang, D.-S. Guo, Y. Liu // Soft Matter. – 2015. – V. 11. – I. 2. – P. 290-296. DOI: 10.1039/C4SM02170C.
4. **Datta, L.P.** Peptide-based polymer–polyoxometalate supramolecular structure with a differed antimicrobial mechanism / L.P. Datta, R. Mukherjee, S. Biswas, T.K. Das // Langmuir. – 2017. – V. 33. – I. 49. – P. 14195-14208. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02916.
5. **Raza, A.** Endogenous and exogenous stimuli-responsive drug delivery systems for programmed site-specific release / A. Raza, T. Rasheed, F. Nabeel et al. // Molecules. – 2019. – V. 24. – I. 6. – Art. № 1117. – 21 p. DOI: 10.3390/molecules24061117.
6. **Bellavita, R.** An overview of supramolecular platforms boosting drug delivery / R. Bellavita, S. Braccia, A. Falanga, S. Galdiero // Bioinorganic Chemistry and Applications. – 2023. – V. 2023. – Art. ID 8608428. – 15 p. DOI: 10.1155/2023/8608428.
7. **Webber, M.J.** Supramolecular biomaterials / M.J. Webber, E.A. Appel, E.W. Meijer, R. Langer // Nature Materials. – 2016. – V. 15. – I. 1. – P. 13-26. DOI: 10.1038/nmat4474.
8. **Veselov, V.V.** Targeted delivery methods for anticancer drugs / V.V. Veselov, A.E. Nosyrev, L. Jicsinszky et al. // Cancers. – 2022. – V. 14. – I. 3. – Art. № 622. – 28 p. DOI: 10.3390/cancers14030622.
9. **Balli, M.V.** Supramolecular chemistry for optical detection and delivery applications in living plants / M.V. Balli, F. Biedermann, L. Prodi, P. Picchetti // Chemical Society Reviews. – 2025. – V. 54. – I. 17. – P. 7769-7869. DOI: 10.1039/D4CS00500G.
10. **Tripathy, D.** Supramolecular gel, its classification, preparation, properties, and applications: a review / D. Tripathy, A.S. Gadtya, S. Moharana // Polymer-Plastics Technology and Materials. – 2023. – V. 62. – I. 3. – P. 306-326. DOI: 10.1080/25740881.2022.2113892.
11. **Gareev, K.** Passing of nanocarriers across the histohematic barriers: current approaches for tumor theranostics / K. Gareev, R. Tagaeva, D. Bobkov et al. // Nanomaterials. – 2023. – V. 13. – I. 7. – Art. № 1140. – 33 p. DOI: 10.3390/nano13071140.
12. **Korolev, D.** The combination of solid-state chemistry and medicinal chemistry as the basis for the synthesis of theranostics platforms / D. Korolev, V. Postnov, I. Aleksandrov, I. Murin // Biomolecules. – 2021. – V. 11. – I. 10. – Art. № 1544. – 22 p. DOI: 10.3390/biom11101544.
13. **Walha, S.** Imidazolium *versus* phenylalaninium hybrid salts: supramolecular control of electronic, nonlinear optical and bioactive properties / S. Walha, R.K. Hussein, T. Roisnel, A. Ben Ahmed // RSC Advances. – 2026. – V. 16. – I. 11. – P. 10230-10242. DOI: 10.1039/D5RA09394E.
14. **Kataria, M.** Responsive chirality: tailoring supramolecular assemblies with external stimuli as future platforms for electronic/spintronic materials / M. Kataria, S. Seki // Chemistry – A European Journal. – 2025. – V. 31. – I. 1. – Art. № e202403460. – 29 p. DOI: 10.1002/chem.202403460.
15. **Yamamoto, Y.** Molecular and supramolecular designs of organic/polymeric micro-photoemitters for advanced optical and laser applications / Y. Yamamoto, H. Yamagishi, J.-S. Huang, A. Lorke // Accounts of Chemical Research. – 2023. – V. 56. – I. 12. – P. 1469-1481. DOI: 10.1021/acs.accounts.3c00084.
16. **Jiang, D.** Nanozyme: new horizons for responsive biomedical applications / D. Jiang, D. Ni, Z.T. Rosenkrans et al. // Chemical Society Reviews. – 2019. – V. 48. – I. 14. – P. 3683-3704. DOI: 10.1039/C8CS00718G.
17. **Filippova, A.D.** Peroxidase-like activity of CeO2 nanozymes: particle size and chemical environment matter / A.D. Filippova, M.M. Sozarukova, A.E. Baranchikov et al. // Molecules. – 2023. – V. 28. – I. 9. – Art. № 3811. – 18 p. DOI: 10.3390/molecules28093811.
18. **Xu, D.** Fe_3O_4 nanozyme as a novel plant growth promoter for enhancing salt tolerance in cucumber seedlings: integrated analysis of growth physiology and transcriptional metabolism / D. Xu, B. Sheng, Z.-H. Lin et al. // Environmental Science: Nano. – 2026. – V. 13. – I. 4. – P. 2092-2111. DOI: 10.1039/D5EN00970G.
19. **Ma, X.** Recent advances in supramolecular systems for precision medicine: structural design, functional integration, and clinical translation challenges / X. Ma, Y. Xiao, S. Li et al. // Pharmaceutics. – 2025. – V. 17.

– I. 9. – Art. № 1192. – 28 p. DOI: 10.3390/pharmaceutics17091192.
20. **Finbloom, J.A.** Supramolecular strategies for protein immobilization and modification / J.A. Finbloom, M.B. Francis // Current Opinion in Chemical Biology. – 2018. – V. 46. – P. 91-98. DOI: 10.1016/j.cbpa.2018.05.023.
21. **Romanovska, A.** Controlling the function of bioactive worm micelles by enzyme-cleavable non-covalent inter-assembly cross-linking / A. Romanovska, M. Schmidt, V. Brandt et al. // Journal of Controlled Release. – 2024. – V. 368. – P. 15-23. DOI: 10.1016/j.jconrel.2024.02.013.
22. **Doan, L.** Surface modifications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with citric acid, selenium, and silver combining with polymer blend as antibacterial agent / L. Doan, T.M.D. Nguyen, Q.N. Le et al. // Discover Nano. – 2025. – V. 20. – I. 1. – Art. № 186. – 25 p. DOI: 10.1186/s11671-025-04372-x.
23. **Stuckart, M.** Polyoxometalates as components of supramolecular assemblies / M. Stuckart, K.Y. Monakhov // Chemical Science. – 2019. – V. 10. – I. 16. – P. 4364-4376. DOI: 10.1039/C9SC00979E.
24. **Budych, M.J.W.** The future of polyoxymetalates for biological and chemical apllications / M.J.W. Budych, K. Staszak, A. Bajek et al. // Coordination Chemistry Reviews. – 2023. – V. 493. – Art. № 215306. – 25 p. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215306.
25. **Taghiyar, H.** Controlled drug delivery and cell adhesion for bone tissue regeneration by Keplerate polyoxometalate (Mo132)/metronidazole/PMMA scaffolds / H. Taghiyar, B. Yadollahi, A.A. Kajani // Scientific Reports. – 2022. – V. 12. – I. 1. – Art. № 14443. – 12 p. DOI: 10.1038/s41598-022-18622-w.
26. **Bijelic, A.** Polyoxometalates: more than a phasing tool in protein crystallography / A. Bijelic, A. Rompel // ChemTexts. – 2018. – V. 4. – I. 3. – Art. № 10. – 27 p. DOI: 10.1007/s40828-018-0064-1.
27. **Müller, A.** Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the Keplerate type / A. Müller, S. Sarkar, S.Q.N. Shah et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 1999. – V. 38. – I. 21. – P. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.
28. **Grzhegorzhevskii, K.V.** Thermal destruction of giant polyoxometalate nanoclusters: a vibrational spectroscopy study / K.V. Grzhegorzhevskii, P.S. Zelenovskiy, O.V. Koryakova, A.A. Ostroushko // Inorganica Chimica Acta. – 2019. – V. 489. – P. 287-300. DOI: 10.1016/j.ica.2019.01.016.
29. **Tonkushina, M.O.** The electrostatic-mediated formation of a coordination complex: the trapping and release of an antitumor drug with an anthracycline core from {$Mo_{72}Fe_{30}$}-based ensembles / M.O. Tonkushina, K.V. Grzhegorzhevskii, A.A. Ermoshin et al. // ChemistrySelect. – 2022. – V. 7. – I. 45. – Art. № 202203684. – 8 p. DOI: 10.1002/slct.202203684.
30. **Tonkushina, M.** Molecular recognition on the multisite binding surface of the keplerate {Mo_{72} Fe_{30} } giving supramolecular texturing and modulating the function of guest molecules / M. Tonkushina, I. Gagarin, A. Guseynova et al. // Inorganic Chemistry. – 2024. – V. 63. – I. 38. – P. 17388-17405. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c01338.
31. **Das, G.** FT-IR, Raman, RRS measurements and DFT calculation for doxorubicin / G. Das, A. Nicastri, M.L. Coluccio et al. // Microscopy Research and Technique. – 2010. – V. 73. – I. 10. – P. 991-995. DOI: 10.1002/jemt.20849.
32. **Brogly, M.** Adsorption and structuration of PEG thin films: influence of the substrate chemistry / M. Brogly, S. Bistac, D. Bindel // Polymers. – 2024. – V. 16. – I. 9. – Art. № 1244. – 18 p. DOI: 10.3390/polym16091244.
33. **K.V., Anasuya** Studies on metal complexes of poly (vinylpyrrolidone) (PVP): formation, characterisation and antimicrobial manganese (II) and iron (II) complexes / Anasuya K.V., S.F. Harlapur, S.F. Harlapur, R.D. Patil // African Journal of Biomedical Research. – 2024. – V. 27. – P. 10007-10018. DOI: 10.53555/AJBR.v27i5S.5594.
34. **Sasaki, K.** Fundamental insights into bulk polyvinylpyrrolidone (PVP): combining DFT, molecular dynamics, and spectroscopic techniques / K. Sasaki, K.P.S. Hussan, R. Kita et al. // Chemical Physics. – 2026. – V. 603. – Art. № 113053. – 11 p. DOI: 10.1016/j.chemphys.2025.113053.
35. **Tonkushina, M.O.** Giant polyoxometalates in albumin solutions: particle size, zeta potential and cells response / M.O. Tonkushina, I.D. Gagarin, T.V. Terziyan et al. // Journal of Solution Chemistry. – 2026. – 21 p. DOI: 10.1007/s10953-026-01596-y.
36. **Grzhegorzhevskii, K.** Association of keplerate-type polyoxometalate {Mo72Fe30} with tetracycline: nature of binding sites and antimicrobial action / K. Grzhegorzhevskii, M. Tonkushina, P. Gushchin et al. // Inorganics. – 2022. – V. 11. – I. 1. – Art. № 9. – 12 p. DOI: 10.3390/inorganics11010009.
37. **Тонкушина, М.О.** Деструкция полиоксометаллата {$Mo_{72}Fe_{30}$} как транспортного агента в средах, моделирующих кровь, его стабилизация альбумином / М.О. Тонкушина, И.Д. Гагарин, О.В. Русских, К.А. Белозерова, А.А. Остроушко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2020. - Вып. 12. - С. 885-892. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.885.
38. **Sciortino, G.** Rationalizing the decavanadate(V) and oxidovanadium(IV) binding to G-actin and the

competition with decaniobate(V) and ATP / G. Sciortino, M. Aureliano, E. Garribba // Inorganic Chemistry. – 2021. – V. 60. – I. 1. – P. 334-344. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02971.

References:

1. Liu Y., Wang Q., Li F., Ling D. Nature-inspired supramolecular assemblies for precise biomedical imaging and therapy, *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2022, vol. 12, issue 10, pp. 4008-4010. DOI: 10.1016/j.apsb.2022.06.014.
2. Li Y., Tian R., Zou Y. et al. Strategies and applications for supramolecular protein self-assembly, *Chemistry – A European Journal*, 2024, vol. 30, issue 66, art. no. e202402624, 13 p. DOI: 10.1002/chem.202402624.
3. Peng S., Wang K., Guo D.-S., Liu Y. Supramolecular polymeric vesicles formed by p-sulfonatocalix[4]arene and chitosan with multistimuli responses, *Soft Matter*, 2015, vol. 11, issue 2, pp. 290-296. DOI: 10.1039/C4SM02170C.
4. Datta L.P., Mukherjee R., Biswas S., Das T.K. Peptide-based polymer–polyoxometalate supramolecular structure with a differed antimicrobial mechanism, *Langmuir*, 2017, vol. 33, issue 49, pp. 14195-14208. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02916.
5. Raza A., Rasheed T., Nabeel F. et al. Endogenous and exogenous stimuli-responsive drug delivery systems for programmed site-specific release, *Molecules*, 2019, vol. 24, issue 6, art. no. 1117, 21 p. DOI: 10.3390/molecules24061117.
6. Bellavita R., Braccia S., Falanga A., Galdiero S. An overview of supramolecular platforms boosting drug delivery, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2023, vol. 2023, art. id 608428, 15 p. DOI: 10.1155/2023/8608428.
7. Webber M.J., Appel E.A., Meijer E.W., Langer R. Supramolecular biomaterials, *Nature Materials*, 2016, vol. 15, issue 1, pp. 13-26. DOI: 10.1038/nmat4474.
8. Veselov V.V., Nosyrev A.E., Jicsinszky L. et al. Targeted delivery methods for anticancer drugs, *Cancers*, 2022, vol. 14, issue 3, art. no. 622, 28 p. DOI: 10.3390/cancers14030622.
9. Balli M.V., Biedermann F., Prodi L., Picchetti P. Supramolecular chemistry for optical detection and delivery applications in living plants, *Chemical Society Reviews*, 2025, vol. 54, issue 17, pp. 7769-7869. DOI: 10.1039/D4CS00500G.
10. Tripathy D., Gadtya A.S., Moharana S. Supramolecular gel, its classification, preparation, properties, and applications: a review, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2023, vol. 62, issue 3, pp. 306-326. DOI: 10.1080/25740881.2022.2113892.
11. Gareev K., Tagaeva R., Bobkov D. et al. Passing of nanocarriers across the histohematic barriers: current approaches for tumor theranostics, *Nanomaterials*, 2023, vol. 13, issue 7, art. no. 1140, 33 p. DOI: 10.3390/nano13071140.
12. Korolev D., Postnov V., Aleksandrov I., Murin I. The combination of solid-state chemistry and medicinal chemistry as the basis for the synthesis of theranostics platforms, *Biomolecules*, 2021, vol. 11, issue 10, art. no. 1544, 22 p. DOI: 10.3390/biom11101544.
13. Walha S., Hussein R.K., Roisnel T., Ben Ahmed A. Imidazolium versus phenylalaninium hybrid salts: supramolecular control of electronic, nonlinear optical and bioactive properties, *RSC Advances*, 2026, vol. 16, issue 11, pp. 10230-10242. DOI: 10.1039/D5RA09394E.
14. Kataria M., Seki S. Responsive chirality: tailoring supramolecular assemblies with external stimuli as future platforms for electronic/spintronic materials, *Chemistry – A European Journal*, 2025, vol. 31, issue 1, art. no. e202403460, 29 p. DOI: 10.1002/chem.202403460.
15. Yamamoto Y., Yamagishi H., Huang J.-S., Lorke A. Molecular and supramolecular designs of organic/polymeric micro-photoemitters for advanced optical and laser applications, *Accounts of Chemical Research*, 2023, vol. 56, issue 12, pp. 1469-1481. DOI: 10.1021/acs.accounts.3c00084.
16. Jiang D., Ni D., Rosenkrans Z.T. et al. Nanozyme: new horizons for responsive biomedical applications, *Chemical Society Reviews*, 2019, vol. 48, issue 14, pp. 3683-3704. DOI: 10.1039/C8CS00718G.
17. Filippova A.D., Sozarukova M.M., Baranchikov A.E. et al. Peroxidase-like activity of CeO2 nanozymes: particle size and chemical environment matter, *Molecules*, 2023, vol. 28, issue 9, art. no. 3811, 18 p. DOI: 10.3390/molecules28093811.
18. Xu D., Sheng B., Lin Z.-H. et al. Fe_3O_4 nanozyme as a novel plant growth promoter for enhancing salt tolerance in cucumber seedlings: integrated analysis of growth physiology and transcriptional metabolism, *Environmental Science: Nano*, 2026, vol. 13, issue 4, pp. 2092-2111. DOI: 10.1039/D5EN00970G.
19. Ma X., Xiao Y., Li S. et al. Recent advances in supramolecular systems for precision medicine: structural design, functional integration, and clinical translation challenges, *Pharmaceutics*, 2025, vol. 17, issue 9, art. no. 1192, 28 p. DOI: 10.3390/pharmaceutics17091192.

20. Finbloom, J.A., Francis, M.B. Supramolecular strategies for protein immobilization and modification, *Current Opinion in Chemical Biology*, 2018, vol. 46, pp. 91-98. DOI: 10.1016/j.cbpa.2018.05.023.
21. Romanovska, A., Schmidt, M., Brandt, V. et al. Controlling the function of bioactive worm micelles by enzyme-cleavable non-covalent inter-assembly cross-linking, *Journal of Controlled Release*, 2024, vol. 368, pp. 15-23. DOI: 10.1016/j.jconrel.2024.02.013.
22. Doan L., Nguyen T.M.D., Le Q.N. et al. Surface modifications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with citric acid, selenium, and silver combining with polymer blend as antibacterial agent, *Discover Nano*, 2025, vol. 20, issue 1, art. no. 186, 25 p. DOI: 10.1186/s11671-025-04372-x.
23. Stuckart M., Monakhov K.Y. Polyoxometalates as components of supramolecular assemblies, *Chemical Science*, 2019, vol. 10, issue 16, pp. 4364-4376. DOI: 10.1039/C9SC00979E.
24. Budych, M.J.W., Staszak, K., Bajek, A. et al. The future of polyoxymetalates for biological and chemical applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, vol. 493, art. no. 215306, 25 p. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215306.
25. Taghiyar H., Yadollahi B., Kajani A.A. Controlled drug delivery and cell adhesion for bone tissue regeneration by Keplerate polyoxometalate (Mo132)/metronidazole/PMMA scaffolds, *Scientific Reports*, 2022, vol. 12, issue 1, art. no. 14443, 12 p. DOI: 10.1038/s41598-022-18622-w.
26. Bijelic A., Rompel A. Polyoxometalates: more than a phasing tool in protein crystallography, *ChemTexts*, 2018, vol. 4, issue 3, art. no. 10, 27 p. DOI: 10.1007/s40828-018-0064-1.
27. Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N. et al. Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the Keplerate type, *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, vol. 38, issue 21, pp. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.
28. Grzhegorzhevskii K.V., Zelenovskiy P.S., Koryakova O.V., Ostroushko A.A. Thermal destruction of giant polyoxometalate nanoclusters: a vibrational spectroscopy study, *Inorganica Chimica Acta*, 2019, vol. 489, pp. 287-300. DOI: 10.1016/j.ica.2019.01.016.
29. Tonkushina M.O., Grzhegorzhevskii K.V., Ermoshin A.A. et al. The electrostatic-mediated formation of a coordination complex: the trapping and release of an antitumor drug with an anthracycline core from $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$-based ensembles, *ChemistrySelect*, 2022, vol. 7, issue 45, art. no. 202203684, 8 p. DOI: 10.1002/slct.202203684.
30. Tonkushina M., Gagarin I., Guseynova A. et al. Molecular recognition on the multisite binding surface of the keplerate $\{Mo_{72}\ Fe_{30}\}$ giving supramolecular texturing and modulating the function of guest molecules, *Inorganic Chemistry*, 2024, vol. 63, issue 38, pp. 17388-17405. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c01338.
31. Das G., Nicastri A., Coluccio M.L. et al. FT-IR, Raman, RRS measurements and DFT calculation for doxorubicin, *Microscopy Research and Technique*, 2010, vol. 73, issue 10, pp. 991-995. DOI: 10.1002/jemt.20849.
32. Brogly M., Bistac S., Bindel D. Adsorption and structuration of PEG thin films: influence of the substrate chemistry, *Polymers*, 2024, vol. 16, issue 9, art. no. 1244, 18 p. DOI: 10.3390/polym16091244.
33. K.V. Anasuya, Harlapur S.F., Harlapur S.F., Patil R.D. Studies on metal complexes of poly (vinylpyrrolidone) (PVP): formation, characterisation and antimicrobial manganese (II) and iron (II) complexes, *African Journal of Biomedical Research*, 2024, vol. 27, pp. 10007-10018. DOI: 10.53555/AJBR.v27i5S.5594.
34. Sasaki K., Hussan K.P.S., Kita R. et al. Fundamental insights into bulk polyvinylpyrrolidone (PVP): Combining DFT, molecular dynamics, and spectroscopic techniques, *Chemical Physics*, 2026, vol. 603, art. no. 113053, 11 p. DOI: 10.1016/j.chemphys.2025.113053.
35. Tonkushina M.O., Gagarin I.D., Terziyan T.V. et al. Giant polyoxometalates in albumin solutions: particle size, zeta potential and cells response, *Journal of Solution Chemistry*, 2026, 21 p. DOI: 10.1007/s10953-026-01596-y.
36. Grzhegorzhevskii,K., Tonkushina, M., Gushchin P. et al. Association of keplerate-type polyoxometalate {Mo72Fe30} with tetracycline: nature of binding sites and antimicrobial action, *Inorganics*, 2022, vol. 11, issue 1, art. no. 9, 12 p. DOI: 10.3390/inorganics11010009.
37. Tonkushina M.O., Gagarin I.D., Russkikh O.V., Belozerova K.A., Ostroushko A.A. Destruktsiya polioksometallata {Mo72Fe30} kak transportnogo agenta v sredakh, modeliruyushchikh krov, ego stabilizatsiya albuminom [Destruction of polyoxometalate {Mo72Fe30} as a transport agent in blood simulating media, its stabilization by albumin], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2020, issue 12, pp. 885-892. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.885. (In Russian).
38. Sciortino G., Aureliano M., Garribba E. Rationalizing the decavanadate(V) and oxidovanadium(IV) binding to G-actin and the competition with decaniobate(V) and ATP, *Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 60, issue 1, pp. 334-344. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02971.