

УДК 544.77.051

doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.42-55

СИНТЕЗ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С МОДЕЛЬНОЙ ДНК ПОИАНИЛИНА И ПОЛИ[(N-2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АНИЛИНА]

А.И. Хадиева, В.В. Горбачук, Р.Р. Латыпов, И.И. Стойков

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Ассоциаты сопряжённых полимеров с биополимерами являются привлекательной основой для создания биосенсоров и биоинтерфейсов. Методом механохимической окислительной полимеризации синтезированы полианилин и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилин]. Методами динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии показано образование наноразмерных частиц полианилина и субмикронных частиц поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] при диспергировании в воде. Исследовано взаимодействие полученных дисперсий с модельной ДНК из молок лосося методом динамического светорассеяния. Установлено образование микронных ассоциатов в случае полианилина и снижение размеров ассоциатов в случае поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] – введение гидроксиэтильных фрагментов позволило достичь дезагрегации частиц при взаимодействии с полианионом ДНК.

Ключевые слова: полианилин, поли[(N-2-гидроксиэтил)анилин], ДНК, механохимическая окислительная полимеризация

Введение

Одним из важных направлений супрамолекулярной химии и материаловедения является создание биоматериалов, сочетающих практически важные свойства полимерных и неорганических структур с селективностью связывания, каталитической активностью биополимеров, недостижимой для искусственных материалов [1]. Среди всего разнообразия материалов, характеризующихся электрической проводимостью, особый интерес вызывают полианилин, полипиррол, политиофен, полифениленвинилен, полиацетилен и их производные [2].

Гибридные материалы на основе сопряжённых полимеров и биополимеров находят применение в электрохимических биосенсорах [3]. Известно множество гибридных материалов на основе электропроводящих материалов и ДНК, которые получают в ходе процесса обмена допирующего агента на макромолекулы ДНК [4], самосборкой в двухкомпонентных системах [5], электрополимеризацией [6] и окислительной полимеризацией в присутствии ДНК [7, 8]. Ассоциаты образуются, как правило, благодаря взаимодействию противоположно заряженных макромолекул ДНК и полианилина [4]. В то время как достигнуты значительные успехи в этом направлении, задача получения стабильных коллоидных растворов гибридных наночастиц на основе ДНК и сопряжённых полимеров далека от решения.

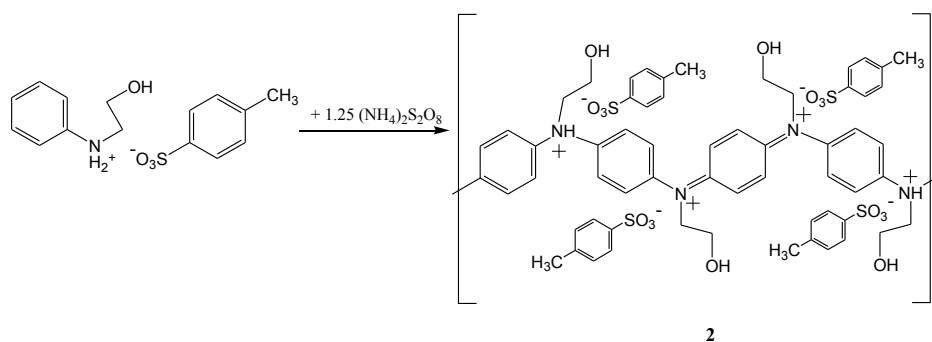
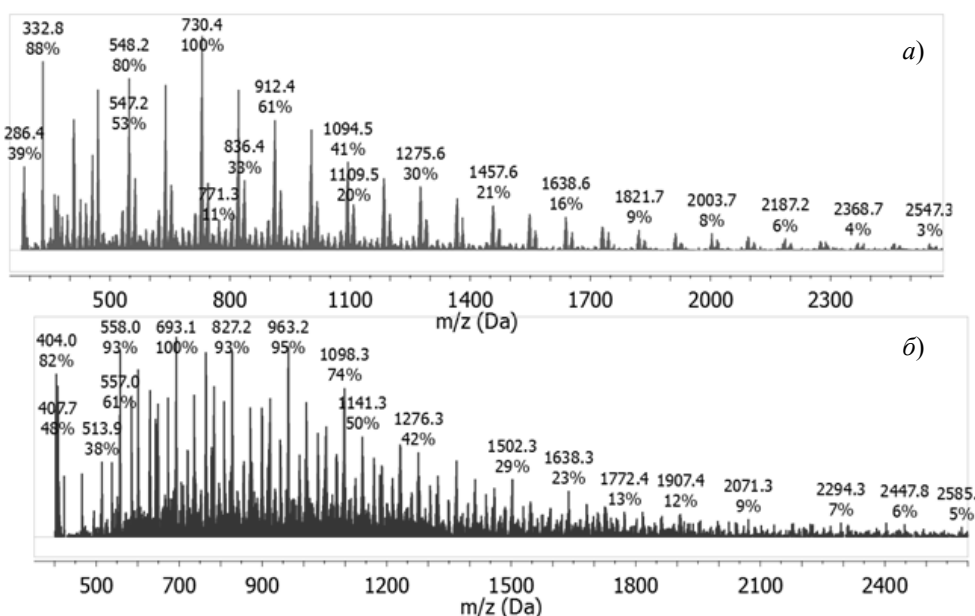


Рис. 2. Схема синтеза поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] 2

Рис. 3. Масс-спектры МАЛДИ полианилина 1 (а) и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] 2 (б), матрица – α -гидрокси-4-цианокоричная кислота

В соответствии с масс-спектрами МАЛДИ (рис. 3) получены сопряжённые олигомеры с размером цепи до 14 звеньев. Полианилин **1**: $M_w = 1190$ (13 звеньев) $M_n = 990$ (11 звеньев), $PDI = 1.2$. Поли[N-(2-гидроксиэтил)анилин] **2**: $M_w = 1916$ (14 звеньев) $M_n = 1277$ (9–10 звеньев), $PDI = 1.5$.

Для получения депротонированных образцов **1'** и **2'** образцы **1** и **2** были обработаны раствором аммиака.

Были получены ИК-спектры образцов полианилина **1**, поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] **2** и депротонированных аммиаком образцов **1'** и **2'** (рис. 4). В ИК-спектрах проявляются валентные колебания плоскости ароматического кольца (1148 и 1123 cm^{-1} для полианилина и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] соответственно). В случае с поли[N-(2-гидроксиэтил)анилином] проявляются достаточно интенсивные полосы поглощения, соответствующие монозамещённому ароматическим производным (1084), пики СН-колебаний в 1,2,4-замещённом

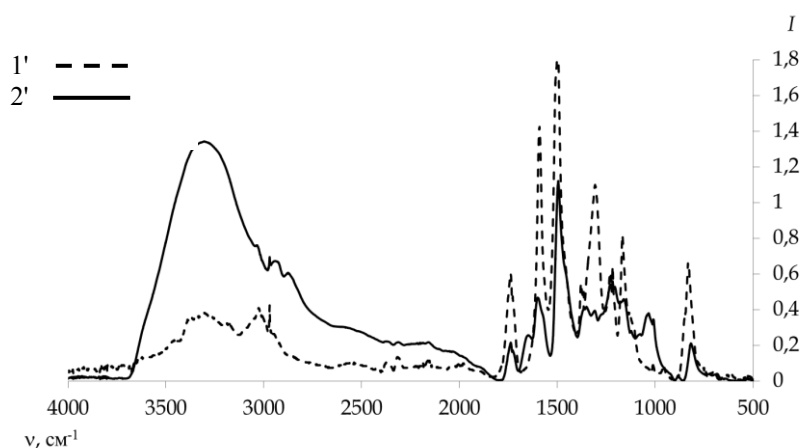


Рис. 4. ИК-спектр депротонированных образцов полианилина **1'** (пунктирная линия) и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] **2'** (сплошная линия)

Табл. 1

Полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах образцов полианилина **1–2'**

1	2	1'	2'	Полосы поглощения
1746	1749	–	–	NH ⁺
1660	1647	1658	1643	NH ₂ , =NH-группы
1593	1601	1604	1606	Валентные колебания хиноидных фрагментов
1301	1316	1305	1319	C-N валентные колебания фрагментов арил-NH-арил
1249	1248	1233	1236	Бензол/хинон-N-валентные колебания
1148	1123	1131	1131	Арил-NH-Арил (и/или Ar-H-деформационные колебания в плоскости кольца);
818	818	834	824	C-H двух близлежащих 1,4-дизамещённых бензольных колец

бензольном кольце проявляются как в случае полианилина, так и в случае поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] в области 891 и 889 см⁻¹, СН в пара-замещённых бензольных кольцах проявляются в обоих ИК-спектрах в области 818 см⁻¹, также о наличии пара-замещённых колец свидетельствует наличие полос поглощения в области 536 и 567 см⁻¹ (табл. 1).

Так как ни полианилин **1**, ни поли[N-(2-гидроксиэтил)анилин] **2** после высушивания нерастворимы и не образуют достаточно устойчивые дисперсии в доступных дейтерированных растворителях с достаточно высокой концентрацией для регистрация ЯМР-спектра, полианилин и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилин] были сначала депротонированы (образцы **1'** и **2'**), а затем были восстановлены фенилгидразином до лейкоэмеральдиновых [12] производных **1''** и **2''**, хорошо растворимых в дейтерированном диметилсульфоксиде (рис. 5). Следует отметить, что в поли[N-(2-гидроксиэтил)анилине] полное депротонирование невозможно, поскольку *n*-толуолсульфоновая кислота является протонием для четвертичной аминогруппы.

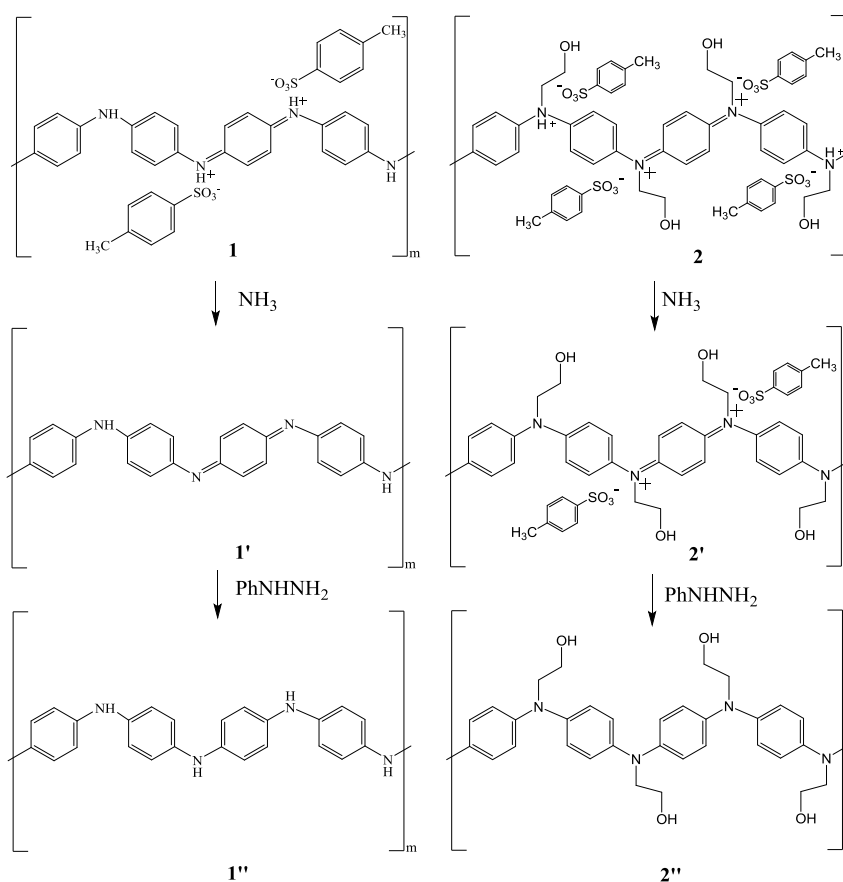


Рис. 5. Схемы депротонирования и восстановления образцов полианилина и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина]

В соответствии с результатами спектроскопии ЯМР полученные образцы имеют структуру, соответствующую полианилину, с небольшим количеством фенольных групп, являющихся следствием образования побочных продуктов окислительной полимеризации. Сигналы ароматических протонов проявляются в виде уширенных сигналов в области 6.4–7.15 (28H), 7.15–7.7 м.д. (5H). При этом протоны в области 6.4–7.15 по химическим сдвигам соответствуют ароматическим фрагментам, функционализированным двумя гидроксиэтиламинными группами, а протоны 7.15–7.7 м.д. – концевой ароматической группе, функционализированной только одним гидроксиэтиламинным фрагментом. Таким образом, средняя длина цепи составляет 8 звеньев, что хорошо согласуется с данными МАЛДИ масс-спектрометрии ($M_n = 1277$ Да, что соответствует в среднем 9–10 звеньям).

Самоагрегация и ассоциация с ДНК полианилина 1, поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] 2. Исследование ассоциации и агрегации полианилина и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] проводилось методом динамического светорассеяния. Для этого промытые дисперсии полианилина и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] были диспергированы в воде. Морфология частиц исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что протяжённые

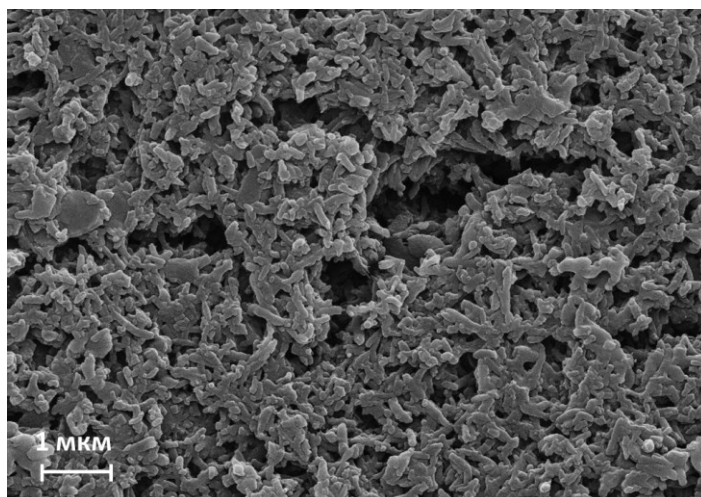


Рис. 6. Изображение частиц полианилина **1**, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

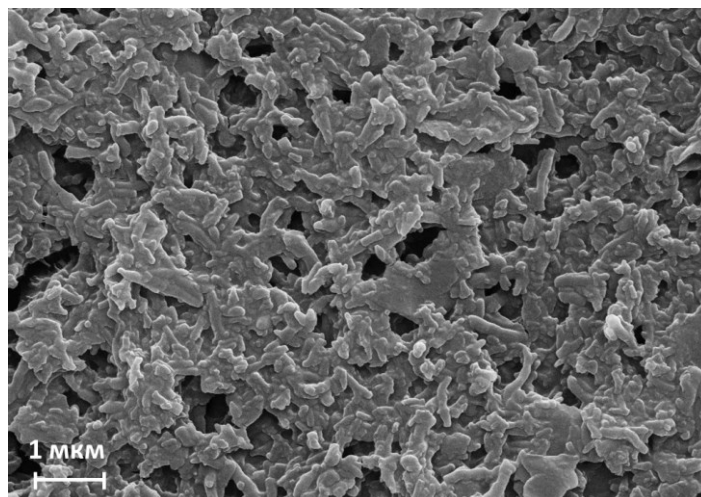


Рис. 7. Изображение частиц поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] **2**, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

частицы полианилина **1** имеют диаметр порядка 100 нм, длину порядка 1 мкм (рис. 6), а частицы поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] **2** – диаметр порядка 150 нм и длину 1.5 мкм (рис. 7).

Взаимодействие с макромолекулами ДНК из молок лосося было исследовано методом динамического светорассеяния (рис. 8). Размеры ассоциатов полианилина **1** и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] **2**, определённые методом динамического светорассеяния, составили 250 нм и 2 мкм соответственно.

Следующий этап исследования – изучение ассоциации в двойных системах полианилин-ДНК. Взаимодействие исследовалось в водном буфере Tris-HCl (10 мМ) при pH 4.09. Макромолекулы ДНК образуют полидисперсные ассоциаты (рис. 9).

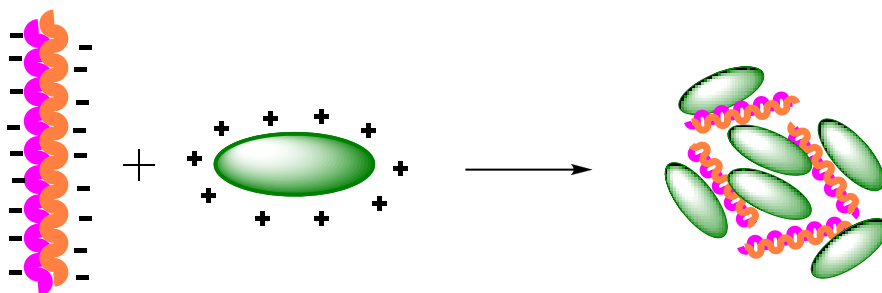
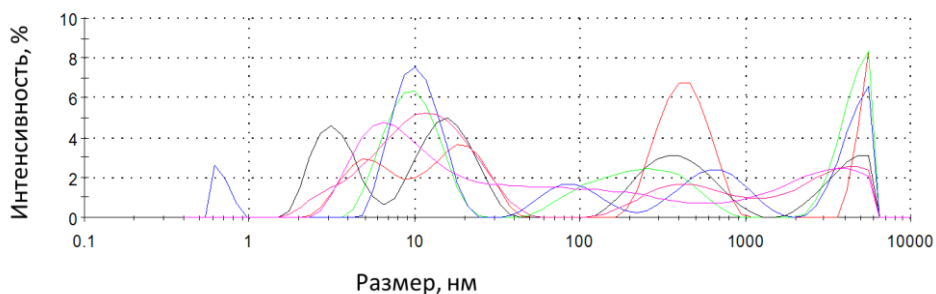
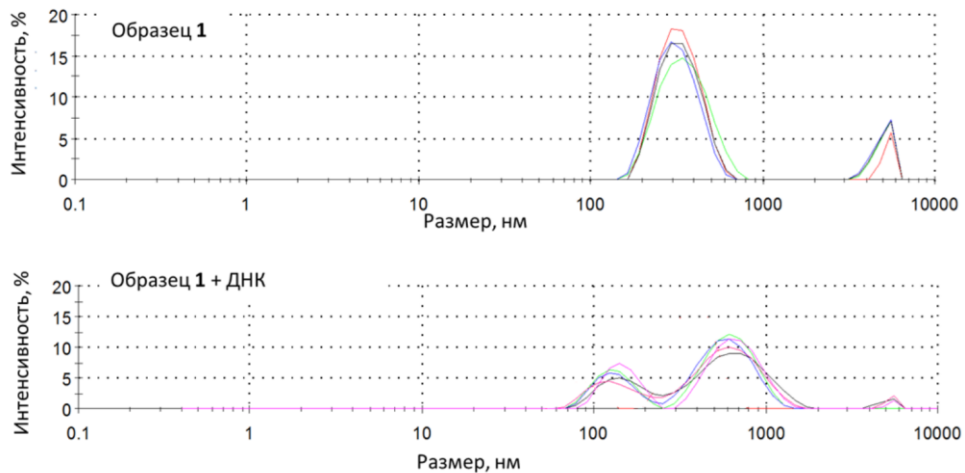
Рис. 8. Схематическое изображение ассоциации частиц **1** с ДНК

Рис. 9. Размерное распределение агрегатов ДНК из молок лосося по интенсивности

Рис. 10. Размерное распределение самоассоциатов полианилина **1** и ассоциатов полианилина **1** с ДНК

Образец полианилина **1** образует субмикронные самоассоциаты с небольшой долей крупных частиц микронных размеров, индекс полидисперсности составил 0.2, средний диаметр частиц – 250 нм. При взаимодействии с ДНК возрастает полидисперсность системы (0.4), размеры частиц увеличиваются до 700 нм (рис. 10).

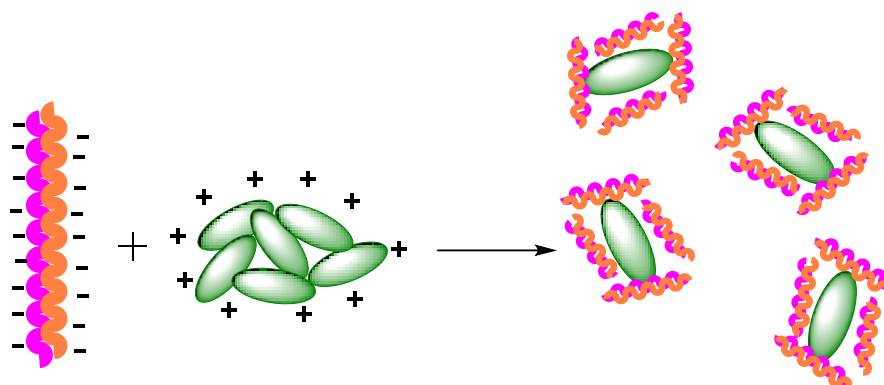


Рис. 11. Схематическое изображение ассоциации частиц **2** с ДНК

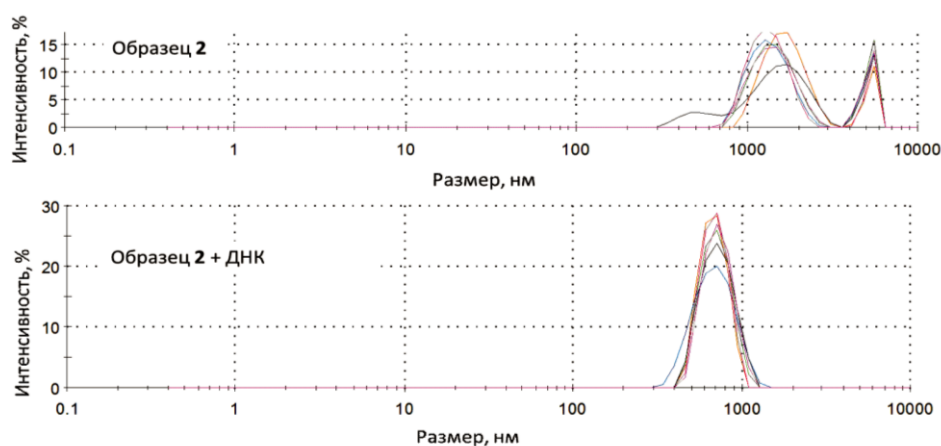


Рис. 12. Размерное распределение самоассоциатов поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] **2** и ассоциатов поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] **2** с ДНК

Поли[N-(2-гидроксиэтил)анилин] **2** образует самоассоциаты средней полидисперсности (индекс полидисперсности 0.5) микронных размеров (средний диаметр частиц 2 мкм), при взаимодействии с ДНК образуются микронные частицы меньших размеров (1.2 мкм) с индексом полидисперсности 0.3.

Таким образом, получены субмикронные частицы полианилина **1** и микронные частицы поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] **2**, показано, что взаимодействие с ДНК приводит к образованию ассоциатов больших размеров и с более высокой полидисперсностью по сравнению с самоассоциатами в случае полианилина **1**, а в случае поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] приводит к снижению размеров ассоциатов.

Экспериментальная часть

Оборудование и реагенты. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance 400 на рабочей частоте 400.0 и 100.0 МГц соответственно. Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточных

протонов дейтерированного растворителя $(CD_3)_2SO$. Концентрация анализируемых растворов составляла 3–5% по массе.

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения регистрировали на Фурье-спектрометре Spectrum 400 (Perkin Elmer) с приставкой НВПО Алмаз KRS-5: разрешение 1 см^{-1} , накопление 64 скана, время регистрации 16 с, в интервале волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Элементный анализ кристаллических образцов выполняли на приборе Perkin Elmer 2400 Series II.

Спектры МАЛДИ регистрировали на масс-спектрометре Ultraflex III. В качестве матрицы был использован *n*-нитроанилин.

Температуру плавления веществ определяли на нагревательном столике Voetius. Контроль чистоты соединений проводили по температурам кипения и плавления, а также по спектрам ЯМР 1H . Дополнительно чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках Silica 200 μm , UV 254. ТСХ-пластинки проявляли облучением при $\lambda\ 254\text{ нм}$.

Окислительная полимеризация анилина и N-(2-гидроксиэтил)анилина механохимическим методом. В фарфоровую ступку поместили анилин (1 г, 10.8 ммоль) либо N-(2-гидроксиэтил)анилин (1.47 г, 10.8 ммоль), добавили *n*-толуолсульфоновую кислоту (2.04 г, 10.8 ммоль), интенсивно дробили фарфоровым пестиком до образования однородного твёрдого порошка в течение 10 мин далее присыпали персульфат аммония (12.7 ммоль, 3.06 г), снова интенсивно дробили фарфоровым пестиком до образования однородной пасты в течение 10 мин, добавили 0.5 мл воды и дробили 5 минут. Оставили реакционную смесь при контакте с атмосферным воздухом при комнатной температуре на 24 ч.

Полученные реакционные смеси имеют зелёный цвет, характерный для эмеральдина.

Реакционные смеси собрали в пробирки для центрифугирования и залили водным раствором этанола (85% этанола) 30 мл, обработали ультразвуком, далее отделили от растворителя центрифугированием при угловом ускорении 27000 g в течение 40 мин. Операцию повторили 3 раза.

Основные полосы поглощения ИК-спектров соединений **1**, **2** приведены в табл. 1.

Масс-спектрометрия МАЛДИ (матрица – α -гидрокси-4-цианокоричная кислота) Полианилин **1**: $M_w = 1190$ (13 звеньев), $M_n = 990$ (11 звеньев), PDI = 1.2.

Поли[N-(2-гидроксиэтил)анилин] **2**: $M_w = 1916$ (14 звеньев), $M_n = 1277$ (9–10 звеньев), PDI = 1.5.

Депротонирование образцов полианилина 1 и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] 2. Образцы полианилина редиспергировали в 20 мл водного этанола (85%) под действием ультразвука и добавили 10 мл водного раствора аммиака (5%), после чего продолжили обработку ультразвуком в течение 30 мин. Затем образец центрифугировали, растворитель сливали, операцию повторяли два раза.

Образец **1'** Элементный анализ: расч. для 10 звеньев анилина ($C_{60}H_{52}N_{10}$): C, 78.92%; H, 5.74%; N, 15.34%, эксп. C, 79.11%; H, 5.81%; N, 15.02%.

Образец **2'** Элементный анализ: расч. для 9 звеньев N-(2-гидроксиэтил)анилина ($C_{72}H_{83}N_9O_9$) С, 70.97; Н, 6.87; N, 10.35, эксп: С, 70.73%; Н, 6.79%; N, 10.22%.

Основные полосы поглощения ИК-спектров соединений **1'**, **2'** приведены в табл. 1.

Восстановление образцов полианилина и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] фенилгидразином. 50 мг образца полианилина либо поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] диспергировали в 29 мл этанола, приливали 0.5 мл фенилгидразина (0.55 г, 5.1 ммоль). Далее обрабатывали смесь ультразвуком в течение 30 мин. Затем образец редиспергировали-центрифугировали в этаноле 3 раза.

Образец **1''** ЯМР 1H (ДМСО D_6 , м.д.): 6.45–7.10 N–C₆H₄–N (36H), 7.1–7.6 (5H).

Образец **2''** ЯМР 1H (ДМСО D_6 , м.д.): 6.4–7.15 N–C₆H₄–N (28H), 7.15–7.7 C₆H₅–N (5H), 3.3–4.4 32 H(–NCH₂CH₂OH).

Исследование морфологии частиц методом сканирующей электронной микроскопии. Дисперсии допированных *n*-толуолсульфоновой кислотой образцов полианилина и поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] концентрацией 1 мг/мл наносили на полированную металлическую поверхность, выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч.

Исследование самоассоциации и ассоциации с ДНК образцов полианилина, поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина]. Измерения проводили в 10 mM буфере Tris-HCl в присутствии 10 mM NaCl (pH 4.09). Концентрация полианилина **1**, поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина] **2** составила 0.1 мг/мл, концентрация ДНК из молок лосося составила 0.1 мг/мл. Измерения проводились через 24 ч после смешения образцов. Образец выдерживали при температуре 20 °C в течение 60 мин непосредственно перед измерением. В ходе определения гидродинамического размера частиц для каждой системы было проведено не менее двух независимых экспериментов.

Заключение

Механохимическая окислительная полимеризация анилина и N-(2-гидроксиэтил)анилина персульфатом аммония в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты позволяет получать устойчивые дисперсии частиц субмикронного размера.

Были получены гибридные наночастицы на основе ДНК и дисперсий полианилина либо поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина], в которых гидроксиэтильные фрагменты выступают в качестве протонодоноров по отношению к фосфатным группам и нуклеотидным основаниям ДНК (выступающим в роли протоноакцепторов). Взаимодействие с модельной ДНК приводит к образованию более крупных ассоциатов по сравнению с исходными частицами в случае полианилина, но наблюдается значительное снижение размеров агрегатов в случае поли[N-(2-гидроксиэтил)анилина].

Благодарности. Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература

1. *Fattahi P., Yang G., Kim G., Abidian M.R.* A review of organic and inorganic biomaterials for neural interfaces // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26, No 12. – P. 1846–1885. – doi: 10.1002/adma.201304496.
2. *Green R.A., Lovell N.H., Wallace G.G., Poole-Warren L.A.* Conducting polymers for neural interfaces: Challenges in developing an effective long-term implant // *Biomaterials.* – 2008. – V. 29, No 24–25. – P. 3393–3399. – doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.04.047.
3. *Gerard M., Chaubey A., Malhotra B.D.* Application of conducting polymers to biosensors // *Biosens. Bioelectron.* – 2002. – V. 17, No 5. – P. 345–359. – doi: 10.1016/S0956-5663(01)00312-8.
4. *de Lima S.V., de Oliveira H.P., Andrade C.A., de Melo C.P.* A dielectric study of inter-polymer complexes of polyaniline and DNA // *Colloids Surf., A.* – 2015. – V. 471. – P. 139–147. – doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.02.002.
5. *Datta B., Schuster G.B., McCook A., Harvey S.C., Zakrzewska K.* DNA-directed assembly of polyanilines: Modified cytosine nucleotides transfer sequence programmability to a conjoined polymer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, No 45. – P. 14428–14429. – doi: 10.1021/ja0648413.
6. *Budnikov H.C., Evtugyn G.A., Porfireva A.V.* Electrochemical DNA sensors based on electropolymerized materials // *Talanta.* – 2012. – V. 102. – P. 137–155. – doi: 10.1016/j.talanta.2012.07.027.
7. *Zeifman Y.S., Maiboroda I.O., Grischenko Y.V., Morozova O.V., Vasil'eva I.S., Shumakovich G.P., Yaropolov A.I.* Enzymatic synthesis of electroconductive biocomposites based on DNA and optically active polyaniline // *Appl. Biochem. Microbiol.* – 2012. – V. 48, No 2. – P. 145–150. – doi: 10.1134/S0003683812020135.
8. *Cobo I., Li M., Sumerlin B.S., Perrier S.* Smart hybrid materials by conjugation of responsive polymers to biomacromolecules // *Nat. Mater.* – 2015. – V. 14, No 2. – P. 143–159. – doi: 10.1038/nmat4106.
9. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* – 2009. – V. 34, No 8. – P. 783–810. – doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003.
10. *Huang J.* Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers // *Pure Appl. Chem.* – 2006. – V. 78, No 1. – P. 15–27. – doi: 10.1351/pac200678010015.
11. *García-Gallegos J.C., Vega-Cantú Y.I., Rodríguez-Macias F.J.* Fast mechanochemical synthesis of carbon nanotube-polyaniline hybrid materials // *J. Mater. Res.* – 2018. – V. 33, No 10. – P. 1486–1495. – doi: 10.1557/jmr.2018.56.
12. *Heydari M., Najafi Moghadam P., Fareghi A.R., Bahram M., Movagharneshad N.* Synthesis of water-soluble conductive copolymer based on polyaniline // *Polym. Adv. Technol.* – 2015. – V. 26, No 3. – P. 250–254. – doi: 10.1002/pat.3449.

Поступила в редакцию
21.09.18

Хадиева Алёна Игоревна, аспирант кафедры органической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: as-alex93@mail.ru

Горбачук Владимир Валерьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры органической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: leongard87@mail.ru

Латыпов Руслан Рустемович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиофизики

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: rlatmail@gmail.com

Стойков Иван Иванович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: ivan.stoikov@mail.ru

ISSN 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2019, vol. 161, no. 1, pp. 42–55

doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.42-55

**Synthesis and Interaction with Model DNA
of Polyaniline and Poly[N-(2-Hydroxyethyl)Aniline]**

A.I. Khadieva^{}, V.V. Gorbachuk^{**}, R.R. Latypov^{***}, I.I. Stoikov^{****}*

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: ^{*}as-alex93@mail.ru, ^{**}leongard87@mail.ru, ^{***}rlatmail@gmail.com,
^{****}ivan.stoikov@mail.ru

Received September 21, 2018

Abstract

The associates of conjugated polymers with biopolymers offer an attractive basis for creating bioelectrodes and biointerfaces. Nanostructured materials based on conjugated polymers and biopolymers allow to obtain hybrid electroactive biomaterials for applications in biosensors. Polyaniline and poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline] have been synthesized by the method of mechanochemical oxidative polymerization. Ammonium persulfate has been used as an oxidant. The obtained polymers have been characterized by ¹H NMR, IR, and MALDI mass spectroscopy. The methods of dynamic light scattering and scanning electron microscopy have shown the formation of nano-sized particles: polyaniline forms of particles with the average size of 250 nm (PDI = 0.2); in case of poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline], the average size is about 2 μm (PDI = 0.5). The interaction of conjugated polymer dispersions with model DNA from salmon sperm has been investigated by the dynamic light scattering method. The formation of micron-sized associates in the case of polyaniline has been revealed. Lower sizes of the associates have been recorded in the case of poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline]. The introduction of hydroxyethyl fragments has resulted in deaggregation of particles forming smaller-sized associates with DNA having the average size of 1.2 μm (PDI=0.3). Such difference in the aggregation of conjugated polymer particles and their associates with DNA is explained by the effect of hydrophilic hydroxyethyl groups that are capable of hydrogen bonding with a biopolymer and allow to achieve higher dispersion stability due to more effective solvation in water.

Keywords: polyaniline, poly[(N-2-hydroxyethyl)aniline], DNA, mechanochemical oxidative polymerization

Acknowledgments. The work is performed according to the Russian Government Program of Competitive Growth of Kazan Federal University.

Figure Captions

- Fig. 1. Polyaniline **1** synthesis scheme.
Fig. 2. Poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline] **2** synthesis scheme.
Fig. 3. MALDI mass spectra of polyaniline **1** (a) and poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline] **2** (b), matrix: α -hydroxy-4-cyano-cinnamic acid.
Fig. 4. IR-spectra of deprotonated samples: polyaniline **1'** (dashed line) and poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline] **2'** (solid line).
Fig. 5. Schemes of deprotonation and reduction of polyaniline and poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline].
Fig. 6. Scanning electron microscopy image of polyaniline **1** particles.
Fig. 7. Scanning electron microscopy image of poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline] **2**.
Fig. 8. Schematic image of particles **1** association with DNA.
Fig. 9. Size distribution of salmon sperm DNA aggregates by intensity.
Fig. 10. Size distribution of polyaniline **1** self-associates, and of associates of polyaniline **1** with DNA.
Fig. 11. Schematic image of particles **2** association with DNA.
Fig. 12. Size distribution of poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline] **2** self-associates, and of associates of poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline] with DNA.

References

1. Fattahi P., Yang G., Kim G., Abidian M.R. A review of organic and inorganic biomaterials for neural interfaces. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 12, pp. 1846–1885. doi: 10.1002/adma.201304496.
2. Green R.A., Lovell N.H., Wallace G.G., Poole-Warren L.A. Conducting polymers for neural interfaces: Challenges in developing an effective long-term implant. *Biomaterials*, 2008, vol. 29, nos. 24–25, pp. 3393–3399. doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.04.047.
3. Gerard M., Chaubey A., Malhotra B.D. Application of conducting polymers to biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 2002, vol. 17, no. 5, pp. 345–359. doi: 10.1016/S0956-5663(01)00312-8.
4. de Lima S.V., de Oliveira H.P., Andrade C.A., de Melo C.P. A dielectric study of interpolymer complexes of polyaniline and DNA. *Colloids Surf., A*, 2015, vol. 471, pp. 139–147. doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.02.002.
5. Datta B., Schuster G.B., McCook A., Harvey S.C., Zakrzewska K. DNA-directed assembly of polyanilines: Modified cytosine nucleotides transfer sequence programmability to a conjoined polymer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, no. 45, pp. 14428–14429. doi: 10.1021/ja0648413.
6. Budnikov H.C., Evtugyn G.A., Porfireva A.V. Electrochemical DNA sensors based on electropolymerized materials. *Talanta*, 2012, vol. 102, pp. 137–155. doi: 10.1016/j.talanta.2012.07.027.
7. Zeifman Y.S., Maiboroda I.O., Grischenko Y.V., Morozova O.V., Vasil'eva I.S., Shumakovich G.P., Yaropolov A.I. Enzymatic synthesis of electroconductive biocomposites based on DNA and optically active polyaniline. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2012, vol. 48, no. 2, pp. 145–150. doi: 10.1134/S0003683812020135.
8. Cobo I., Li M., Sumerlin B.S., Perrier S. Smart hybrid materials by conjugation of responsive polymers to biomacromolecules. *Nat. Mater.*, 2015, vol. 14, no. 2, pp. 143–159. doi: 10.1038/nmat4106.
9. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.*, 2009, vol. 34, no. 8, pp. 783–810. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003.
10. Huang J. Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers. *Pure Appl. Chem.*, 2006, vol. 78, no. 1, pp. 15–27. doi: 10.1351/pac200678010015.
11. Garcia-Gallegos J.C., Vega-Cantú Y.I., Rodríguez-Macias F.J. Fast mechanochemical synthesis of carbon nanotube-polyaniline hybrid materials. *J. Mater. Res.*, 2018, vol. 33, no. 10, pp. 1486–1495. doi: 10.1557/jmr.2018.56.

12. Heydari M., Najafi Moghadam P., Fareghi A.R., Bahram M., Movagharneshad N. Synthesis of water-soluble conductive copolymer based on polyaniline. *Polym. Adv. Technol.*, 2015, vol. 26, no. 3, pp. 250–254. doi: 10.1002/pat.3449.

⟨ **Для цитирования:** Хадиева А.И., Горбачук В.В., Латыпов Р.Р., Стойков И.И. Синтез и взаимодействие с модельной ДНК полианилина и поли[(N-2-гидроксиэтил)анилина] // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2019. – Т. 161, кн. 1. – С. 42–55. – doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.42-55. ⟩

⟨ **For citation:** Khadieva A.I., Gorbachuk V.V., Latypov R.R., Stoikov I.I. Synthesis and interaction with model DNA of polyaniline and poly[N-(2-hydroxyethyl)aniline]. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2019, vol. 161, no. 1, pp. 42–55. doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.42-55. (In Russian) ⟩