

О. В. Михайлов, М. А. Казымова, Ю. Н. Осин

## SEM ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА В ЖЕЛАТИНОВЫХ МАТРИЦАХ

Ключевые слова: SEM, металлохелат, желатин-иммобилизованная матрица.

Методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (SEM) осуществлено электронно-микроскопическое исследование металлокомплексных желатин-иммобилизованных матричных имплантатов, полученных в результате темплатного синтеза с участием желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II) 3d-элементов  $M_2[Fe(CN)_6]$  с водно-щелочными растворами, содержащими органические соединения с тионной (C=S) и карбонильной (C=O) группами. Показано, что в соответствии с теоретическими ожиданиями здесь образуются металлохелаты с линейными размерами частиц до 100 нм.

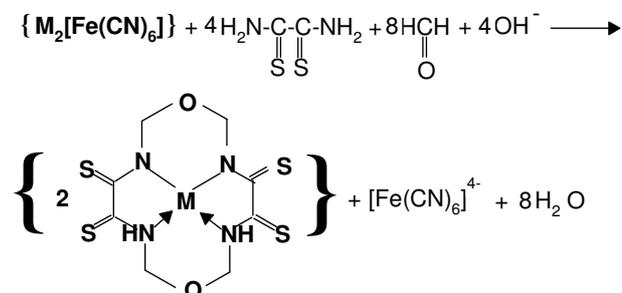
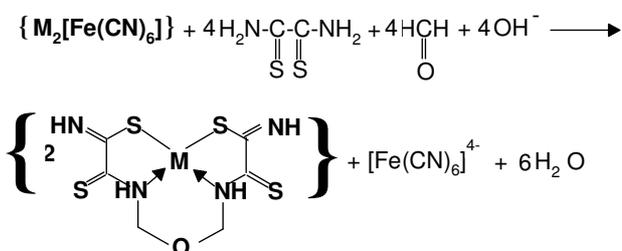
Keywords: SEM, metalchelate, gelatin-immobilized matrix.

By scanning electron microscopy with high resolution (SEM), electron-microscopic research of metalcomplex gelatin-immobilized matrix implants obtained as a result of template synthesis with participation of gelatin-immobilized 3d-element hexacyanoferrates(II)  $M_2[Fe(CN)_6]$  with water-alkaline solutions containing organic compounds having thionic C(=S) and carbonyl (C=O) groups. It has been found that in harmony with theoretical expectations, metalchelates having linear sizes of particles up to 100 nm, are formed here.

В предыдущих работах [1,2] нами было показано, что желатин-иммобилизованные матричные имплантаты, (GIM), где в качестве иммобилизованного вещества выступают элементарное серебро и сульфид свинца(II) (синтез последних описан в [3]), содержат наноразмерные частицы с линейными размерами в пределах 50-100 нм. В связи с этим представляется интересным выяснить, будут ли обладать аналогичной особенностью GIM, иммобилизованным веществом в которых являются различные металлокомплексы, и прежде всего металлохелаты 3d-элементов, которые были получены в весьма значительном ассортименте в течение последних 20 лет (см. на этот счет, например, оригинальные статьи [4-7], обзоры [8-12] и монографию [13]). Рассмотрение данного вопроса и будет предметом настоящего сообщения.

Весьма простой и достаточно универсальный способ получения желатин-иммобилизованных металлохелатов d-элементов состоит в обработке соответствующих желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II) d-элементов водно-щелочными растворами каких-либо органических соединений, способных выполнять функцию либо лиганда (при «классическом» комплексообразовании по схеме ион металла + лиганд → комплекс), либо же лигандного синтона (при т.н. темплатном синтезе по схеме ион металла + лигандные синтоны → комплекс). В качестве лигандов могут выполнять, в частности, органические соединения, содержащие в своем составе тионную группу (C=S); они же могут быть и лигандными синтонами в сочетании с теми или иными органическими соединениями, содержащими карбонильные группы (C=O). Не вдаваясь особо в технологические подробности, детали которых представлены в процитированных выше работах [4-13], отметим, тем не менее, что синтез металлохелатов осуществляется в три стадии, на первой стадии которого согласно [14] GIM, содержащая элементарное серебро, обрабатывается водным раствором гексацианоферрата(III) калия, в результате чего имеет место трансформация элементарного серебра в  $Ag_4[Fe(CN)_6]$  по

валовой схеме (**жирным шрифтом** в скобках {...} указаны иммобилизованные химические соединения)  $\{4Ag\} + 4[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow \{Ag_4[Fe(CN)_6]\} + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$  на второй стадии GIM, содержащая гексацианоферрат(II) серебра(I) обрабатывается водным раствором какого-либо хлорида иона M(II) 3d-элемента, в результате чего имеет место [14] электрофильное замещение Ag(I) на ион M(II) по общей схеме  $\{Ag_4[Fe(CN)_6]\} + 2M^{2+} \rightarrow \{M_2[Fe(CN)_6]\} + 4Ag^+$  и, наконец, на третьей – формирование хелатного комплекса M(II), например с участием этандитиоамида и формальдегида по валовым схемам (M= Co, Ni, Cu)



Полученные образцы желатин-иммобилизованных матричных имплантатов далее были подвергнуты электронно-микроскопическому исследованию методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (SEM). Исследования проводились на рабочей станции AURIGA CrossBeam компании CARL ZEISS, совмещенной с ионной колонной COBRA в режиме детектирования вторичных элект-

тронов (Inlens detector). Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 5 кВ и рабочем отрезке 2–5 мкм, что позволяет получить оптимальную сохранность образца от воздействия электронов и наилучший контраст при данном режиме детектирования. Травление ионным пучком проводилось при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 50 пА, что давало возможность с минимальными повреждениями снимать верхние слои образца. Картирование проводилось детектором энергетической дисперсии INCA X-MAXS. Элементный анализ проводился на

рентгенофлуоресцентном спектрометре M1 компании Bruker. Исследуемые образцы желатин-иммобилизованных матричных имплантатов предварительно помещались в камеру высоковакуумной установки для нанесения проводящего слоя 15 нм, затем помещались в камеру электронного микроскопа. Исследование проводилось со специально выбранного ровного участка на поверхности исследуемого образца желатин-иммобилизованной матрицы.

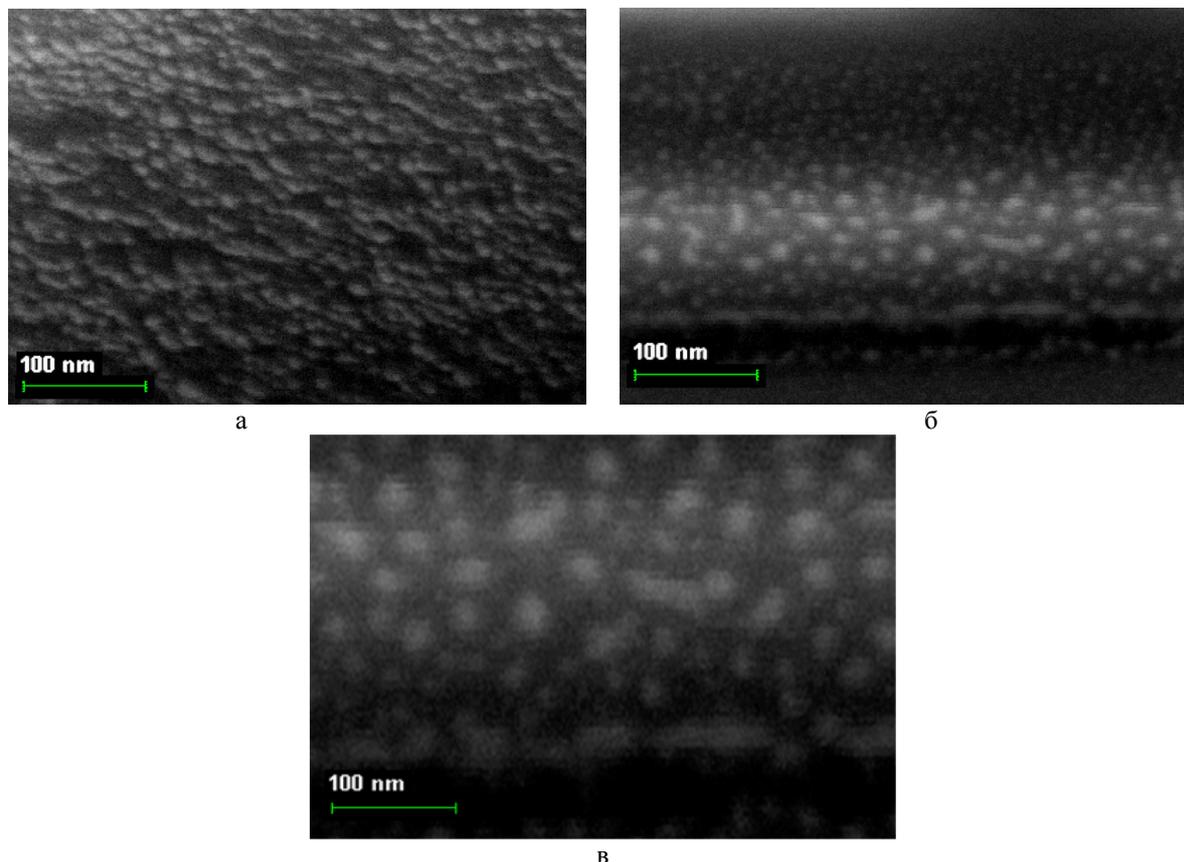


Рис. 1 - SEM снимки частиц желатин-иммобилизованных металлохелатов, возникающих в результате темплатного синтеза в  $M_2[Fe(CN)_6]$ -GIM в системах Co(II) – этандитиоамид – формальдегид (а), Ni(II) – этандитиоамид – формальдегид (б) и Cu(II) – этандитиоамид – формальдегид (в)

С целью установления химического состава иммобилизованного вещества их выделяли из вышеуказанных матричных систем с использованием технологии, описанной в [15]. Для этого их вначале выдерживали в 5% водном растворе трипсина или протеолитического фермента *Bazillus mesentericus* при 25-30°C, после чего обрабатывали горячей водой, отделяли образовавшиеся осадки иммобилизованных веществ от маточных растворов, высушивали их при комнатной температуре и далее анализировали традиционным путем с использованием соответствующих физико-химических методов.

SEM-фотоснимки некоторых из изученных нами металлокомплексных желатин-иммобилизованных матричных имплантатов представлены на Рис. 1а, 1б и 1в. Как можно заметить, на них достаточно отчетливо видны частицы иммобилизованных веществ, размер которых варьируется в основном в диапазоне 30-50 нм, что позволяет в соответствии с

принятыми ныне нормативами [16,17] однозначно отнести их к объектам наноразмерного масштаба. Примечательно, что эти частицы весьма однородны по своим размерам и среди них не обнаруживается сколько-нибудь выраженных агрегатов. Проведенный нами микронзондовый элементный анализ в зоне образования этих наночастиц показал, что они содержат соответствующие химические элементы, присутствовавшие в исходных  $M_2[Fe(CN)_6]$ -GIM, следовательно, представляют собой именно частицы иммобилизованных в желатине металлокомплексов.

### Литература

1. О.В. Михайлов, Ю.Н. Осин, А.В. Кондаков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 7, 84-86 (2013)
2. О.В. Михайлов, Ю.Н. Осин, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 5, 21-22 (2013)
3. О.В. Михайлов, М.Р. Гафаров, Р.А. Юсупов, *Ж. общ. химии*, **70**, 11, 1933-1934 (2000)

4. O.V. Mikhailov, A.I. Khamitova, L.S. Shigapova, T.E. Busygina, *Transition Metal Chemistry*, **24**, 5, 503-510 (1999)
5. O.V. Mikhailov, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 7, 1053-1061 (2001)
6. O.V. Mikhailov, M.A. Kazymova, T.A. Shumilova, S.S. Solovieva, *Transition Metal Chemistry*, **28**, 6, 665-667 (2003)
7. O.V. Mikhailov, M.A. Kazymova, T.A. Shumilova, S.S. Solovieva, *Transition Metal Chemistry*, **29**, 7, 732-736 (2004)
8. О.В. Михайлов, *Координационная химия*, **26**, 10, 750-762 (2000)
9. О.В. Михайлов, *Химическая технология*, **3**, 7, 2-10 (2001)
10. О.В. Михайлов, *Химическая технология*, **3**, 9, 10-15 (2001)
11. O.V. Mikhailov, *Inorg. Chim. Acta*, **394**, 1, 664-684 (2013)
12. O.V. Mikhailov, *Nano Reviews*, **5**, Article 21485 (2014), <http://dx.doi.org/10.3402/nano.v5.21485>.
13. О.В. Михайлов, Желатин-иммобилизованные металло-комплексы. Москва, Научный Мир, 2004. 236 с.
14. О.В. Михайлов, *Ж. общ. химии*, **68**, 5, 874-875 (1998)
15. O.V. Mikhailov, *Indian J. Chem. A*, **30**, 3, 252-254 (1991)
16. Р.С. Сайфуллин, А.Р. Сайфуллин, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **11**, 1, 5-19 (2008)
17. В.Я. Шевченко, *Российские нанотехнологии*, **3**, 11/12, 36-44 (2008).

---

© **О. В. Михайлов** – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, ovm@kstu.ru; **М. А. Казымова** – канд. хим. наук, доц. каф. органической химии К(П)ФУ, Marina.Kazymova@ksu.ru; **Ю. Н. Осин** – дир. междисциплинарного Центра аналитической микроскопии К(П)ФУ, yury.osin@gmail.com.