

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 $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ по валовой схеме (жирным шрифтом в скобках {...} указаны иммобилизованные химические соединения) $\{4\text{Ag}\} + 4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \{\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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 $\{\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\} + 2\text{M}^{2+} \rightarrow \{\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\} + 4\text{Ag}^+$ 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

электронов (Inlens detector). Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 5 кВ и рабочем отрезке 2-5 мм, 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. а б в Рис. 1 - SEM снимки частиц желатин-иммобилизованных металлохелатов, возникающих в результате темплатного синтеза в $M2[Fe(CN)_6]$ -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 микрозондовый элементный анализ в зоне образования этих наночастиц показал, что они содержат соответствующие химические элементы, присутствовавшие в исходных $M2[Fe(CN)_6]$ -GIM, следовательно, представляют собой именно частицы иммобилизованных в желатине металлокомплексов.