

МИКРОСТРУКТУРА НИКЕЛЕВОГО КОМПЛЕКСА С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛОМ. СООБЩЕНИЕ 2

(Представлена академиком НАН РК Н. К. Надировым)

Получен комплекс никеля с полиэтиленгликолем, который является самоорганизованным комплексом дендримерной структуры – перспективным катализатором для гидрогенизационных и окислительно-восстановительных процессов.

Важным свойством кластерных комплексов является их способность к одновременной координации и активации как молекулы субстрата, так и молекулы-реагента с последующим взаимодействием между этими молекулами в координационной сфере кластерного комплекса. Каталитическая способность таких комплексов особенно ярко проявляется в случае окислительно-восстановительных реакций, и прежде всего в реакциях переноса заряда.

Одно из первых технологических применений дендримеров, имеющих строго контролируемые размеры мицелл, – калибровка молекулярных сит. В Корнеллском университете С. Томалия создал гадолиниевые и магниевые производные дендримеров, на поверхности которых хелатными группами удерживались ионы этих металлов.

Такие дендримерные «метки» стали активно использовать особенно в последние годы в качестве контрастов при проведении исследований с помощью метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Подобные метки позволяют легко проследить «судьбу» введенных в организм подопытного животного стволовых клеток и их миграции. Это особенно важно в случае клеток, подсаженных в мозг [1].

Несмотря на свои довольно большие размеры, дендримеры хорошо растворимы, причем некоторые из них даже в воде, таковыми являются никелевые комплексы с ПЭГ. Это, безусловно, способствует их внедрению в науку и практику. Гигантская поверхность дендримеров – порядка 1000 м^2 в пересчете на грамм, которая обладает повышенной свободной энергией, что

является основой применения их в промышленном катализе. Дендримеры к тому же легко выделяются из реакционной смеси. Дендримеры, как показал Томалиа, способны образовывать и нерастворимые пленки, в которых они соединены перекрестными связями [2]. Такие пленки используют для разделения ничтожных количеств газов, изотопов, а также энзимов и других белков. Регулируя размеры мицелл и расстояния между ними, можно делать молекулярные сите со строго заданными порами.

Однако, как показали тонкие квантовые измерения, ионы металла устремляются в сердцевину дендримера. Таким образом, перенос электрона регулирует щелочной градиент в мицеллах. На обычном языке это означает, что в дендримерах щелочность управляет склонностью и способностью химических групп принимать протоны или положительно заряженные ионы.

Последовательное связывание позволит использовать присущую дендримерам самосборку для контроля частиц наномасштаба, т.е. с размерами лишь несколько десятков ангстрем. Дендримеры можно «эксплуатировать» также в такой области, как распознавание молекул, что подразумевает захват более мелких молекул и манипулирование ими. Это необходимо для контролируемого катализа.

В белковых энзимах, у которых есть специальная каталитическая полость с ведущими к ней каналами, по которым в нее поступает субстрат, и после катализа на активных центрах из нее выходит целевой продукт. В Японии создан дендример с регулируемой полостью, внутри которой можно проводить катализ [1]. Методами

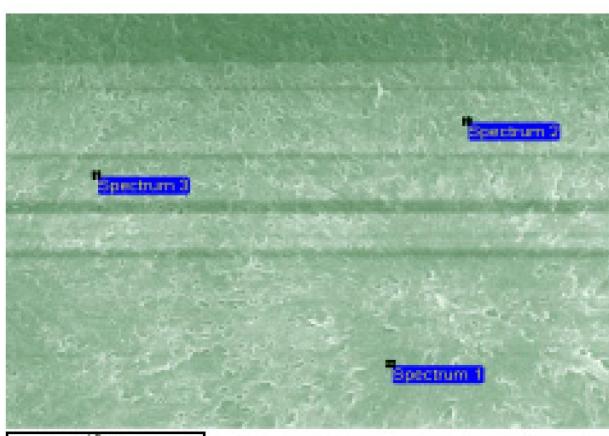


Рис. 1. Микрофотографии никелевого комплекса с ПЭГ с указанием участков для снятия рентгеновских спектров

ЯМР, хроматографии и масс-спектрометрии было показано, что почти все алкены реагируют со своими соседями в мицелле. При этом получается суперстабильная структура, что позволяет удалить из мицеллы сердцевину, в результате чего образуется полость, нужная для проведения каталитических и других реакций. При попадании в такую полость субстрата между составными частями лигандов образуются водородные связи с внутриволновыми карбоксильными или спиртовыми группами. Таким способом целенаправленно создаются контролируемые места связывания. Аналогичные полости могут использо-

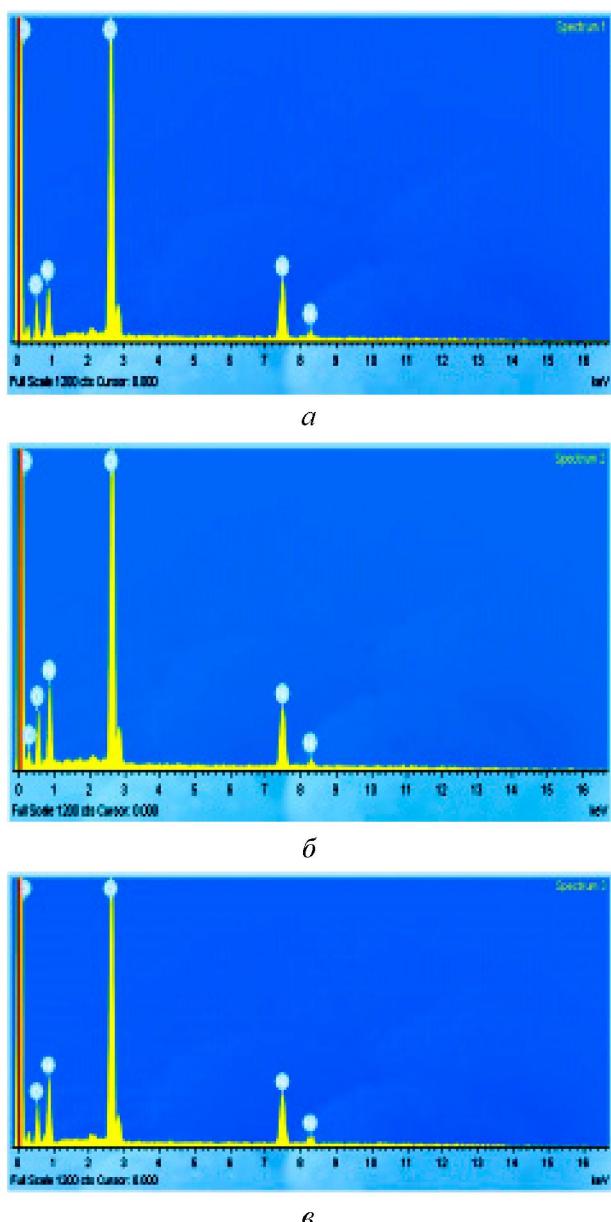


Рис. 2. Рентгеновские спектры в различных участках поверхности никелевого комплекса с ПЭГ согласно рис. 1

ваться и для катализа с заведомо контролируемыми параметрами.

В журнале *Science* опубликовано сообщение о создании дендримеров на основе полихлорэтиловинилэфира. Начинается синтез таких дендримеров с сердцевины в виде полистирола, который затем удаляется с образованием полости. Но в отличие от всех ранее созданных дендримеров при увеличении степени полимеризации стирола удалось получить не только полые шары, но и полые цилиндры. Исследователи надеются с

помощью таких цилиндров создавать токопроводящие нанопроводники [3].

Для элементного анализа выбирали несколько точек в разных местах образца, в которые направляли электронный луч и регистрировали спектр рентгеновского излучения от каждой точки (рис. 1). Спектры приведены на рис. 2, *a–e*.

Результаты рентгеновского микроанализа и условия снятия спектров приведены в таблице. Анализ спектров показал идентичность спектров для различных участков (рис. 2, *a–e*).

Рентгеновский микроанализ образцов катализаторов

Element	App Conc	Intensity Corrn.	Weight, %	Weight, % Sigma	Atomic, %	Compd, %	Formula	Number of ions
C K	-2,34	0,1150	-20,32	4,31	38,83	-74,46	CO ₂	4,79
Cl K	11,68	0,8385	13,92	0,27	-9,01	0,00		-1,11
Ni K	8,80	0,9213	9,56	0,44	-3,74	12,16	NiO	-0,46
O			-51,53	7,05	73,92			9,11
Totals			-48,38				Cation sum	4,33

Magnification: 4000 X, Accelerating voltage (kV): 20.00. Process time: 5. The element used for optimization was Iron. Peak possibly omitted: 14.320 keV. Processing option: Oxygen by stoichiometry. Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula. Number of iterations.

Ранее нами было указано, что координация металла с ПЭГ осуществляется через атом кислорода спиртовых групп полиэтиленгликоля с образованием парамагнитных высокоспиновых октаэдрических комплексов, что вполне согласуется с данными рентгеновского микроанализа.

Таким образом, получен никелевый комплекс с полиэтиленгликolem, который представляет собой самоорганизующийся полимерный комплекс дендримерной структуры – предшественник катализатора перспективный для процессов гидрирования и для окислительно-восстановительных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tomalia C.* // *J. Nature*. 2002. № 6871. P. 487-509.
2. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А., Померанцева Е.А., Перышков Д.В., Иткис Д.М. Структурные и микроструктурные особенности функциональных материалов на основе

купратов и мanganатов // Успехи химии. 2004. № 73(9). С. 954-973.

3. *Science*. 2003. № 5610. P. 1210.

Резюме

Болашакта гидрлеу және тотығу-тотықсыздану процестерінде қолданатын никель мен полиэтиленгликольдің комплексті катализаторы алынып, ол өзбетімен түзілетін, құрылымы дендример тәрізді полимерлі комплекс екені көрсетілді.

Summary

A nickel complex with polyethylene glycol is obtained, which is a self-organized polymer complex of dendrimeric structures – a promising catalyst precursor for hydrogenation and redox processes.

УДК 544.478

Павлодарский государственный
педагогический институт,
г. Павлодар

Поступила 04.10.10г.