

ЛАЗЕРНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

В лаборатории инструментальных методов и органических реагентов ГЕОХИ РАН, совместно с ИОФ РАН, разработан новый способ определения комплексных соединений металлов с органическими молекулами, принадлежащими к химическому классу дитиокарбаматов. Способ основан на индуцированной лазерным излучением ионизации комплексов на поверхности специально приготовленных слоев оксида молибдена и вольфрама, десорбции образованных ионов в газовую фазу и их детектировании в масс-спектрометре. Способ апробирован для высокочувствительного и экспрессного определения органических реагентов, лекарственных соединений и пестицидов. Результаты опубликованы в журнале *Analytical and Bioanalytical Chemistry*^{*}.

Органические соединения, принадлежащие к химическому классу дитиокарбаматов (производных дитиокарбаминных кислот), находят широкое применение в сельском хозяйстве, медицине, резиновой промышленности и других областях. Многие из них относятся к физиологически активным веществам, которые даже в малых количествах могут вызывать различные заболевания и нарушения работы жизненно важных органов человека и животных. Традиционные способы определения дитиокарбаматов, основанные на применении газовой или жидкостной хроматографии, недостаточно чувствительны и требуют длительной пробоподготовки, обычно включающей стадию концентрирования.

Новый способ определения химических соединений группы дитиокарбаматов включает комплексование дитиокарбаматов путем их взаимодействия с переходными металлами, нанесение полученных комплексных соединений на поверхность специально приготовленной подложки, хорошо поглощающей лазерное излучение, и воздействие на подложку импульсным лазерным излучением. Поглощение излучения материалом подложки инициирует

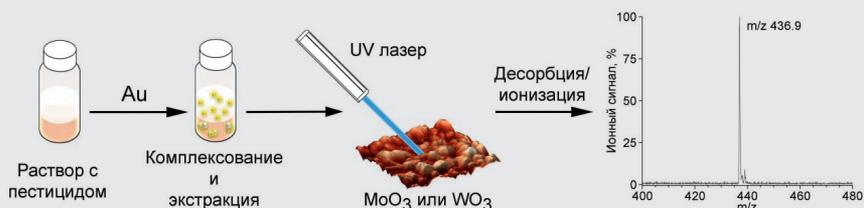


Схема анализа проб на содержание пестицидов

процесс ионизации адсорбированных комплексных соединений путем переноса электрона в материал подложки и последующий процесс десорбции – отрыв ионов от поверхности и их переход в газовую фазу. Образующиеся молекулярные ионы комплексных соединений затем детектируются в масс-спектрометре. В качестве материалов подложек предложены и изучены слои оксидов молибдена или вольфрама, полученные термическим окислением пластин молибдена или вольфрама в воздухе.

На примере определения органического реагента диэтилдитиокарбамата, лекарственного соединения дисульфирама и пестицида тиурама найдены оптимальные условия детектирования дитиокарбаматов. В частности, при сравнении различных металлов-комплексобразователей обнаружено, что лучшие результаты обеспечивает золото. Кроме того, может быть использована медь.

Разработанный способ отличается высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью анализа. Пределы обнаружения исследованных дитиокарбаматов составляют 2–5 пг (10⁻¹² г) аналита, нанесенного на поверхность подложки. Способ апробирован для скрининга пестицида тиурама в соках. С этой целью используется простая и экспрессная процедура, основанная на комплексовании молекул пестицида в пробе и последующей жидкость-жидкостной экстракции комплекса в хлороформ. Высокая производительность и селективность анализа, малый объем анализируемой пробы и хорошие аналитические характеристики определяют перспективность метода лазерно-индуцированной десорбции / ионизации с переносом электрона для быстрого определения низких содержаний органических соединений в виде их комплексов с металлами.

Исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Источник: пресс-служба ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН

* A. Grechnikov, P. Laptinskaya, I. Kuzmin, A. Borodkov, Y. Simanovsky, S. Nikiforov (2022) Laser-induced electron transfer desorption/ionization on MoO₃ and WO₃ surfaces for the determination of dithiocarbamates, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414, 6929–6937, <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04258-2>

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

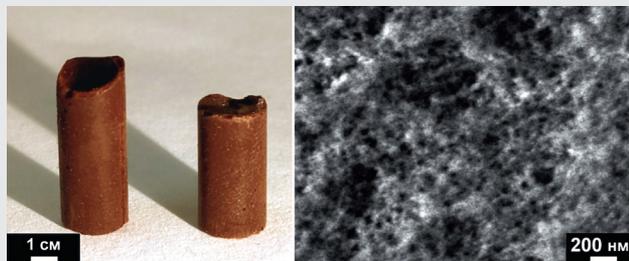
Коллектив ученых из Института физиологически активных веществ РАН, Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, НИЦ КИ – Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова и Объединенного института ядерных исследований предложил новый подход к получению аэрогелей на основе резорцин-формальдегидных смол с контролируемой пористостью и высокой механической прочностью. Результаты исследований перспективны для создания высокоэффективных звуко- и теплоизоляционных материалов и сорбентов и опубликованы в *Journal of Porous Materials*^{*}.

Аэрогели – уникальный класс современных материалов, их структура представляет собой легкую ажурную сетку из соединенных друг с другом наночастиц. Содержание наночастиц в аэрогелях очень мало, в некоторых случаях составляет менее 1%. Благодаря этому аэрогели практически невесомы и обладают прекрасными звуко- и теплоизоляционными свойствами. Наиболее известны аэрогели, получаемые из оксида кремния – именно их отправляли в космос в рамках проекта NASA Stardust («Звездная пыль») для того, чтобы улавливать частички комет. Однако аэрогели, изготовленные из оксида кремния и некоторых других оксидов металлов, обладают очень низкой механической прочностью – они зачастую рассыпаются от легкого прикосновения.

Создать легкую ажурную сетку можно не только из неорганических наночастиц, но и из полимеров. Известны аэрогели из целлюлозы, полиэтилена, даже из хитина (из него состоит экзоскелет насекомых) и кевлара (используемого для производства бронезилетов). Первыми полимерными аэрогелями, полученными более 30 лет назад, были высокопористые фенол-альдегидные, в частности, резорцин-формальдегидные, смолы. С фенол-альдегидными смолами встречался каждый, кто стоял на ступенях эскалатора в метро или держал в руке электрическую вилку. Фенол-альдегидные смолы обладают высокой прочностью, коррозионной стойкостью, прекрасными электроизоляционными свойствами. В свою очередь, высокопористые фенол-альдегидные смолы являются не только прочными звуко- и теплоизоляционными материалами, но и перспективными сорбентами, недорогими носителями для катализаторов, элементами газовых сенсоров. Фенол-альдегидные аэрогели можно превратить в высокопористые углеродные материалы для использования в составе высокоемких электрических аккумуляторов.

Коллектив авторов из Москвы, Черноголовки, Гатчины и Дубны представил новый метод синтеза прочных высокопористых полимерных смол для получения функциональных материалов. Исследование прокомментировал автор статьи, заведующий Лабораторией синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН, кандидат химических наук

^{*} S. A. Lermontov, A. N. Malkova, A. A. Kolmakova, N. A. Sipyagina, A. E. Baranchikov, M. A. Kaplan, A. S. Baikin, A. G. Kolmakov, G. P. Kopitsa, O. S. Ivanova, Y. E. Gorshkova, V. K. Ivanov.
The dramatic influence of gelation solvent choice on the structure and mechanical properties of resorcinol-formaldehyde aerogels // *J. Porous Mater.* 2022. DOI: 10.1007/s10934-022-01365-4



Александр Баранчиков: «Очевидно, что свойства фенол-альдегидных аэрогелей определяются их структурой – размером и диаметром пор, плотностью и т. д., – которая, в свою очередь, зависит от условий получения гелей, от скорости полимеризации органических молекул и сшивки полимерных цепей. Обычно резорцин-формальдегидные гели получают поликонденсацией резорцина и формальдегида в присутствии катализаторов – кислот или оснований, – а в качестве растворителя используют воду или ацетонитрил. Когда мы, совместно с лабораторией д. х. н. С. А. Лермонтова из Института физиологически активных веществ РАН планировали наше исследование, оказалось, что роль растворителя в синтезе резорцин-формальдегидных гелей и аэрогелей до сих пор практически не изучена».

Исследователи провели синтез резорцин-формальдегидных аэрогелей с использованием двух очень доступных органических растворителей – ацетонитрила и диметилсульфоксида, – которые очень сильно различаются по своей способности связывать протоны, катализирующие взаимодействие резорцина и формальдегида. Оказалось, что растворитель действительно существенно влияет на структуру и свойства получаемых аэрогелей (площадь поверхности, пористость, плотность и механическую прочность). При использовании диметилсульфоксида удалось получить полимерный аэрогель с удельной поверхностью около 200 м²/г и прочностью на сжатие около 30 МПа. По своей прочности этот аэрогель, конечно, уступает конструкционным сталям, однако столбик такого материала радиусом всего 1 см и массой 1 г вполне выдержит вес современного мотоцикла.

Благодаря сотрудничеству с Объединенным институтом ядерных исследований и НИЦ КИ – Петербургским институтом ядерной физики им. Б. П. Константинова полученные аэрогели были проанализированы методом малоуглового рассеяния нейтронного излучения. Оказалось, что они обладают очень необычной структурой, которую можно описать с использованием подходов фрактальной геометрии. Высокопористые фрактальные полимеры интересны с точки зрения детального анализа механизмов реакций образования высокомолекулярных систем и в последнее время вызывают особо пристальное внимание специалистов.

«Наша работа продемонстрировала, что использование базовых химических знаний может существенно расширить возможности синтетических приемов, используемых для получения перспективных конструкционных и функциональных материалов», – заключил Александр Баранчиков.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант 19-73-20125).

Источник: пресс-служба ИОНХ РАН