

## ЛАЗЕРНАЯ ДЕСОРБЦИЯ/ИОНИЗАЦИЯ С ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

С.В. Снегир<sup>1\*</sup>, Г.П. Приходько<sup>1</sup>, Ю.И. Семенцов<sup>1</sup>,  
В.А. Покровский<sup>1</sup>, И.О. Фрицкий<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164, e-mail: [sneg.s.v@mail.ru](mailto:sneg.s.v@mail.ru)

<sup>2</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 64, 01033, Киев-033

*В работе представлены результаты использования терморасширенного графита и других графитсодержащих подложек для исследования биядерных комплексов меди(II) методом масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией. Описаны и интерпретированы масс-спектры комплексов, полученные с применением в качестве матрицы 2,5 - дигидроксибензойной кислоты. Методом температурнопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии определено наличие физически адсорбированной воды и летучих органических соединений в исследованных графитсодержащих подложках. На основании полученных данных высказано и обсуждено предположение об определяющей роли электростатических полей в ионообразовании биядерных комплексов меди (II) на поверхности наноструктурных графит содержащих подложек.*

*In present work the results are presented relative to the use of thermally exfoliated graphite and some other graphite containing supports in investigation of binuclear complexes of cuprum (II) by means of laser desorption ionization mass spectrometry. Mass spectra of complexes obtained using 2,5-dihydrobenzoic acid as a matrix are described and interpreted. The presence of physically adsorbed water and volatile organic compounds in supports under investigation was studied by temperature-programmed desorption mass spectrometry and their effect on ionization processes and on composition of mass spectra was clarified. The assumption is expressed and discussed, based on mass spectrometric data, concerning determinative role of electric fields in ion formation processes of binuclear complexes of cuprum (II) on the surface of nanostructured graphite containing supports.*

### Введение

Развитие масс-спектрометрических методов исследования биологически активных молекул приобрело новый характер с внедрением в исследовательскую практику масс-спектрометрического метода с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) [1]. Преимуществом этого метода перед другими способами ионизации, употребляемыми в масс-спектрометрии, является его «мягкость», а именно наличие относительно малого числа фрагментов исследуемого образца в масс-спектрах и склонность к сохранению супрамолекулярных соединений в процессе десорбции/ионизации [2]. Такая особенность метода МАЛДИ обусловлена несколькими причинами. Главная из них состоит в употреблении специальных химических соединений (чаще всего органических кислот) в качестве посредника (матрицы), в которой молекулы исследуемого образца находятся в виде твердого раствора. Роль матрицы состоит в переводе нелетучих соединений в газовую фазу посредством «моментального» вскипания твердого раст-

вора при облучении лазером. Молекулы матрицы не только служат интермедиатами в передаче энергии образуемому иону, но также принимают на себя значительную часть колебательного возбуждения заряженного комплекса, предохраняя его тем самым от распада [1]. Существенным недостатком использования матриц является то, что их подбор для эффективной десорбции/ионизации исследуемых соединений существенно зависит от структуры и свойств этих соединений и представляет отдельную, нетривиальную и даже не всегда разрешимую задачу. Кроме того, участие молекул матрицы в процессах десорбции/ионизации исследуемого образца приводит иногда к перестройкам, осложняющим интерпретацию масс-спектров и создает в области малых масс так называемый «химический шум» обусловленный фрагментацией молекул матрицы.

Этими недостатками метода МАЛДИ определяется пристальный интерес, проявляемый в последнее время к так называемым «безматричным» методам лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ), в которых образование ионов происходит без участия матрицы-интермедиата, непосредственно из конденсированной фазы, чаще всего из адсорбционного слоя. Недавно [3] установлено, что употребление обычного карандашного грифеля, нанесенного на поверхность подложки, дает возможность получать нефрагментированные ионы не менее эффективно, чем в случае применения матриц. На примере уранового стандарта U005 была продемонстрирована возможность использования грифельного покрытия для определения изотопных отношений урана. В работе [4], показаны значительные преимущества метода безматричного способа приготовления образцов для исследования силлил-гидридных функционализированных полимеров. Обработанные грифелем поверхности применялись также для быстрого и качественного анализа триглицеридов и фосфолипидов [5], тетрациклина [6], природных смол [7]. Таким образом, по сравнению с использованием органических кислот в качестве матриц, применения углерод содержащих систем, в частности грифеля, упрощает процесс анализа, исключая сложные и трудоемкие процедуры подбора растворителей и матриц.

В предлагаемой работе проведено исследование ряда координационных соединений металлов с органическими лигандами. Для биядерных разнолигандных комплексов меди (II) с производными фенантролина и оксимсодержащими лигандами впервые получены масс-спектры методом безматричной лазерной десорбции/ионизации с поверхности ТРГ и проведено их сравнение с масс-спектрами, полученными альтернативными методами: ЛДИ с поверхности полированного кремния; МАЛДИ с применением 2,5-дигидроксibenзойной кислоты (ДГБ) в качестве матрицы, и упомянутым методом с использованием в качестве подложки карандашного грифеля [3,8]. Метод ЛДИ с поверхности ТРГ был использован также при исследовании ряда других координационных соединений и во всех случаях доказал свое преимущество в сравнении с другими методами ионизации.

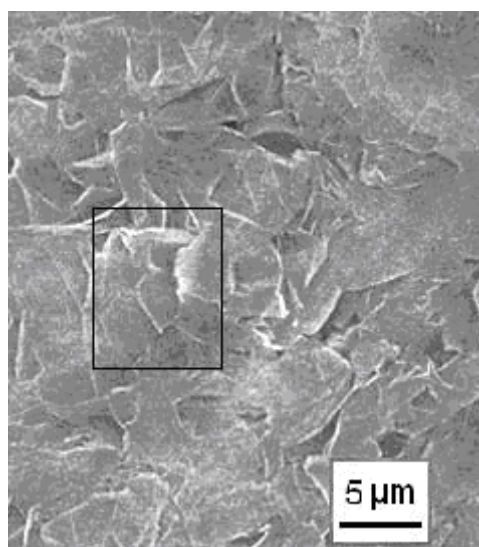
### **Экспериментальная часть**

Терморасширенный графит (ТРГ, *thermally exfoliated graphite*, TEG) – группа материалов с графитоподобной структурой, которые получают при быстром нагревании соединений интеркалирования графита (СИГ) или их гидролизированных форм. Разложение и испарение интеркаланта приводит к сильному расширению частиц вдоль оси, перпендикулярной графеновой плоскости. Этот эффект наблюдается для СИГ с разными интеркалантами – кислотами, хлоридами металлов, галогенами, однако наиболее сильно он выражен для солей с анионами минеральных кислот, молекулы которых легко образуют газообразные продукты. Соединения интеркалирования как искусственного происхождения (искусственный графит, пиролитический графит), так и природный графит с различной степенью совершенства структуры, могут образовывать углеродные материалы с графитоподобной (слоистой) структурой. Для производства терморасширенного

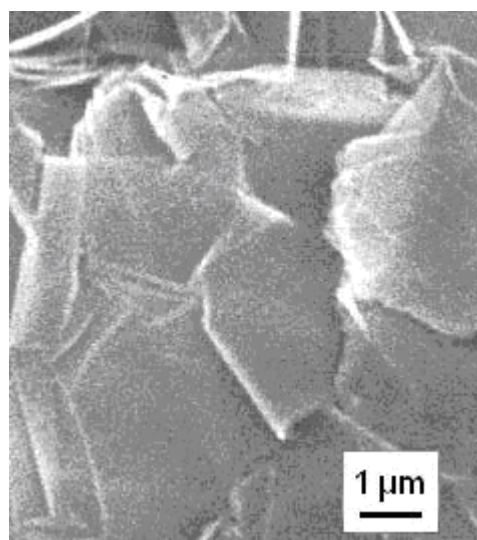
графита чаще всего используется природный крупнокристаллический (чешуйчатый) графит высокой чистоты, который при образовании СИГ с Бренстедовскими кислотами показывает наибольший эффект термического расширения. Для ТРГ характерно наличие протяженных щелевидных и цилиндрических дефектов со средними сечениями от 0,7 до 20 нм, обусловленных скручиванием группы или нескольких атомных слоев. Они проявляются в спектрах комбинационного рассеяния, позитронной аннигиляции, низкотемпературной адсорбции азота. Величина удельной поверхности, определенной по низкотемпературной десорбции аргона, лежит в интервале 35 – 75 м<sup>2</sup>/г.

В настоящей работе был использован ТРГ, приготовленный методом термоудара из соединений интеркалирования [9, 10]. После получения аморфного терморасширенного графита его прессовали в пластины толщиной 0,5 мм, которые служили подложками для нанесения исследуемых образцов.

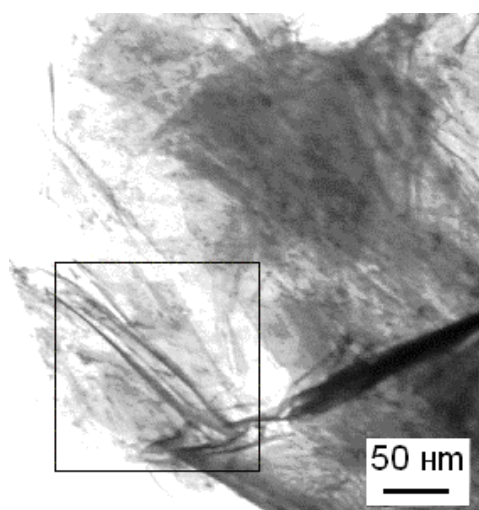
Как следует из рассмотрения фотографий, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), поверхность ТРГ состоит исключительно из чешуйчатых структур графита размером 0,5 – 5 мкм. Они создают горизонтальные и вертикальные поры и пустоты размером от 0,5 до 10 мкм. Типичное изображение поверхности терморасширенного графита, полученное методом сканирующей электронной микроскопии для образцов ТРГ, использованных в настоящей работе, приведено на рис. 1.



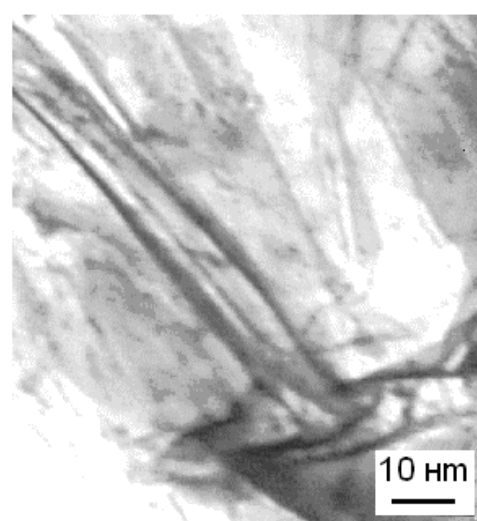
*a*



*б*



*в*

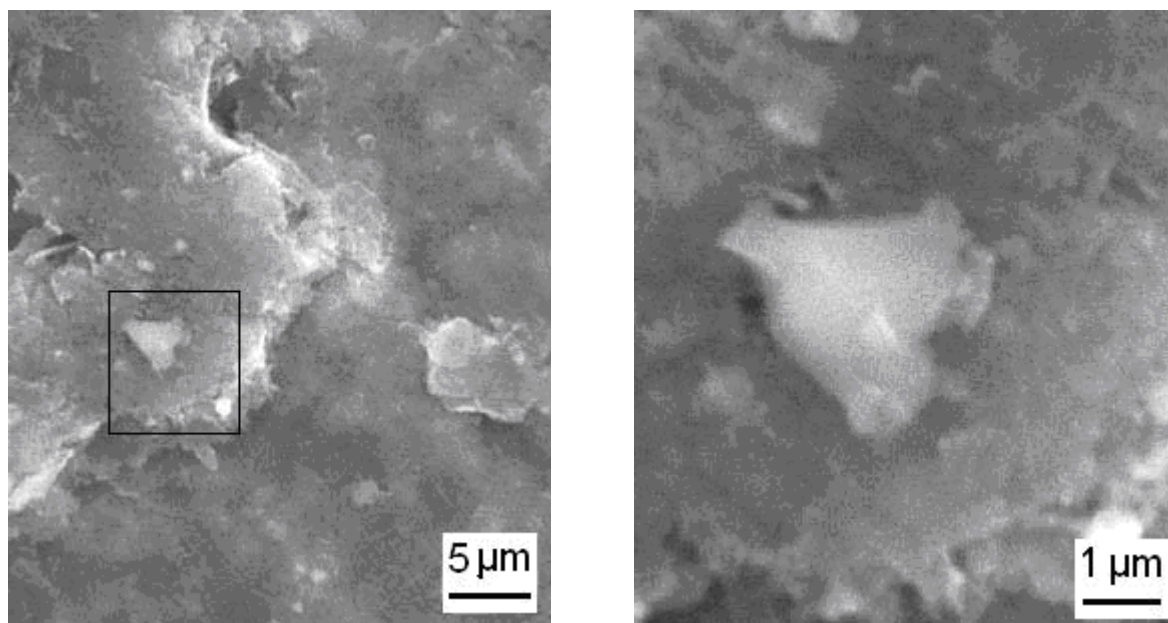


*г*

**Рис. 1.** Вид поверхности частиц терморасширенного графита: *а, б* – сканирующая электронная микроскопия; *в, г* – туннельная электронная микроскопия.

На рис. 1, *а, б* легко заметить чешуйчатое строение поверхности, образованное графеновыми плоскостями. На рис. 1, *в, г*) видно, как графеновые плоскости, формируют на поверхности образца упомянутые выше линейные дефекты с характерными размерами 1 – 10 нм.

Для сравнения на рис. 2 приведены фотографии подложек, изготовленных нами по методу [3] с использованием карандашного грифеля, при том же увеличении, что и на рис. 1, *а, б*. Как видно в случае терморасширенного графита поверхность, на которой происходит десорбция/ионизация, содержит большое количество наноструктурных особенностей, что дает основание рассчитывать на эффективную лазерную десорбцию/ионизацию исследуемых соединений.

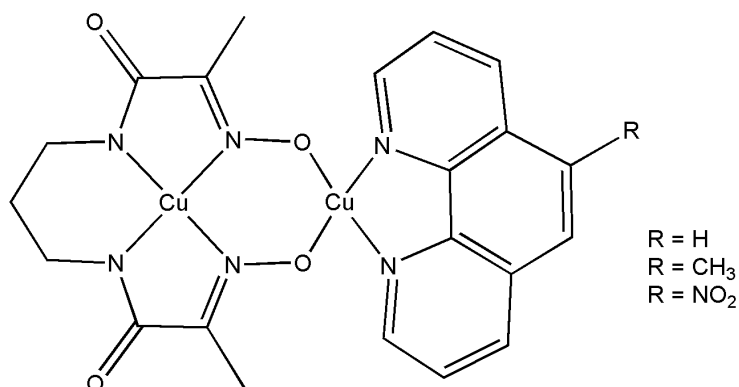


**Рис. 2.** Вид поверхности карандашного грифеля, сканирующая электронная микроскопия.

Супрамолекулярные соединения, на которых был впервые испытан терморасширенный графит в качестве подложки для ЛДИ, представляют собой координационные соединения меди (II) с органическими лигандами рис. 3. Эти соединения привлекают внимание тем, что могут быть использованы в качестве предшественников молекулярных магнитных материалов [11, 12], моделей полиметаллических активных центров ферментов, нанокатализаторов [13]. Некоторые результаты их исследования методом МАЛДИ и путем лазерной десорбции/ионизации с поверхности, полученной нанесением грифеля на металлическую подложку, приведены в работе [8].

Масс-спектрометрические исследования проводились на приборе AUTOFLEX II LRF 20 (“Bruker Daltonics”), оборудованном азотным 3 наносекундным лазером ( $\lambda = 337$  нм), с использованием время-пролетного масс-анализатора. В работе использованы линейный и рефлектронный режимы разделения по массам для положительных ионов, причем линейный режим обеспечивает максимальную чувствительность регистрации, а рефлектронный режим – максимальную разрешающую способность по массам. Для уменьшения статистической погрешности определения молекулярных масс проводилось накопление сигналов, полученных путем облучения мишени в 50 различных точках. В случае применения матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации

в качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксibenзойную кислоту (“Aldrich”, 99 %). Образцы для исследований получали из метанольного раствора смешиванием матрицы (20 мг/мл) и раствора образца (10 мг/мл) в объемном соотношении 10:1. Калибровка масс-анализатора проводилась в соответствии с [8].



**Рис. 3.** Строение биядерных комплексов  $[\text{Cu}(\text{PAP-4H})\text{Cu}(\text{phen})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{PAP-4H})\text{Cu}(\text{phen-CH}_3)]$ ,  $[\text{Cu}(\text{PAP-4H})\text{Cu}(\text{phen-NO}_2)]$ .

### Результаты и обсуждение

Масс-спектры приведенных на рис. 3 соединений, полученные с применением различных углеродсодержащих подложек, сравнивались между собой, а также с масс-спектрами, полученными методами МАЛДИ (матрица ДГБ) и с лазерной десорбцией/ионизацией с поверхности полированного кремния. В масс-спектрах, полученных с поверхности ТРГ, отношение сигнал/шум ниже, а ионы-ассоциаты с молекулами воды имеют большую интенсивность, чем в масс-спектрах полученных с грифелем. Электронномикроскопическое сравнение поверхностей обоих видов показало характерные различия в их наноструктуре. Для ТРГ (рис. 1) характерны чешуйчатая структура и наличие микропор, что, предположительно, и определяет преимущества этого материала в качестве подложки при исследовании соединений методом лазерной десорбции/ионизации.

Сравнение различными методами, полученных при ионизации биядерных комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  с производными фенантролина представлено в таблице. Жирным шрифтом отмечены ионы, содержащие два атома меди. Курсивом выделены ионы, наблюдавшиеся только в случае использования терморасширенного графита. Среди отрицательных ионов (не приведены в таблице) единственным интенсивным является пик иона  $[\text{Cu}(\text{PAP-3H})]^-$ , происхождение которого очевидно из рис. 3. Обращает на себя внимание, что во всех случаях обнаружены положительные ионы, полученные присоединением к молекулам фенантролина и метилфенантролина катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ . За исключением ионизации на поверхности полированного кремния, наблюдаются также ионы, в которых место металла занимает протон. Отсутствие протонированных молекул при лазерной десорбции/ионизации в экспериментах с полированным кремнием наблюдалось ранее [8] и может быть предположительно объяснено дефицитом водорода на его поверхности.

Среди производных фенантролина особо выделяется нитрофенантролин  $\text{R}=\text{NO}_2$  (рис. 3); отсутствие катион- и протонсодержащих ионов для комплекса содержащего 5-нитрофенантролин, очевидно, объясняется существенным понижением основности атомов азота за счет сильного индуцированного эффекта электроноакцепторной группы. Это снижает их способность к протонированию и образованию ассоциатов с ионами

щелочных металлов. Значения  $pK_a$  1,10-фенантролина и 5-нитрофенантролина существенно различаются (5,18 и 3,275 соответственно) [14, 15].

Образование ассоциатов  $[Cu(phen)+phen]^+$ ,  $[Cu(phen-CH_3)+(phen-CH_3)]^+$  и  $[Cu(phen-NO_2)+(phen-NO_2)]^+$  (бис лигандных), очевидно, есть тенденцией к насыщению координационной сферы ионов меди. Об этом свидетельствует уравнение константы устойчивости соответствующих комплексов в растворах для 1,10-фенантролина  $\log\beta_2=15,0$  и  $\log\beta_1=8,3$  [16] (комплекс 1:2 почти на 7 порядков более устойчив). Несмотря на то, что процессы, происходящие с молекулами образца во время масс-спектрометрического эксперимента, не вполне сопоставимы с процессами комплексообразования в растворах, можно предположить, что образование бис-ассоциатов для кинетически лабильной меди (при условии наличия образовавшихся в процессе фрагментации «свободных» молекул фенантролина, о чем и свидетельствуют полученные масс-спектры) вполне может иметь место на поверхности терморасширенного графита во время фемтосекундного лазерного облучения.

В случае комплекса, содержащего 5-нитрофенантролин отмеченная тенденция к образованию бис-соединений должна еще более заметно проявляться в связи со значительным усилением  $\pi$ -акцепторных свойств данного лиганда, несущего нитрогруппу в 5 положении. Это, в свою очередь, обуславливает дополнительную стабилизацию меди (II), которой для завершения достройки типичной для нее тетраэдрической координационной сферы необходимо присоединение второго лиганда. По-видимому, различие в устойчивости частиц  $[Cu(phen)]^+$  и  $[Cu(phen)+phen]^+$  в случае 5-нитрофенантролина еще больше, чем для других лигандов. Поэтому монолигандный комплекс для 5-нитрофенантролина вообще не регистрируется. Наблюдаемая совокупность экспериментальных данных объяснение тем, что  $[Cu(phen-NO_2)+(phen-NO_2)]^+$ , будучи прочным и стабильным образованием, менее склонен к перестройкам и фрагментации, в частности к образованию протонированных молекул, чем его аналоги. Это подтверждается также наличием ионов  $[Cu(phen)+ДГБ]^+$  и  $[Cu(phen-CH_3)+ДГБ]^+$ , представляющих собой результат конкурентного замещения одной молекулы фенантролина молекулой матрицы ДГБ, что не наблюдается в случае нитрофенантролина. Таким образом, перестройка и фрагментация комплексов, содержащих нитрофенантролин, сводится к образованию моноядерных комплексов Cu(I) с двумя молекулами нитрофенантролина и их дальнейшему распаду, нарастающему в ряду подложек: кремний < ДГБ < углерод.

Важным фактом, обнаруженным в настоящей работе, является то, что ионы, содержащие два атома меди, не наблюдались ни в случае ЛДИ с поверхности полированного кремния, ни в случае МАЛДИ с использованием ДГБ в качестве матрицы. Биядерные ионы наблюдались только в случае углеродсодержащих поверхностей. Возможно, это объясняется влиянием электрических полей на процесс десорбции/ионизации в адсорбционном слое – фактор, которому до настоящего времени в литературе не уделялось достаточно внимания. Среди полей, которые могут влиять на процесс десорбции/ионизации, следует отметить: а) внешние электрические поля, возникающие вследствие приложения к системе разницы потенциалов; б) локальные электрические поля, существующие на поверхности вблизи ее наноструктурных особенностей; в) переменные электрические поля, создаваемые движущимися зарядами и когерентным электромагнитным излучением. Оценки показывают, что напряженность полей вблизи поверхности достаточна для того, чтобы оказать существенное влияние на процесс десорбции/ионизации [17]. Поскольку известно, что полевая ионизация и полевая десорбция являются наиболее «мягкими» из известных методов масс-спектрометрии, можно предполагать, что именно этот механизм ответственный за образование ионов биядерных комплексов меди (II) с органическими лигандами на поверхности углеродсодержащих систем с выраженными наноструктурными особенностями (рис. 1).



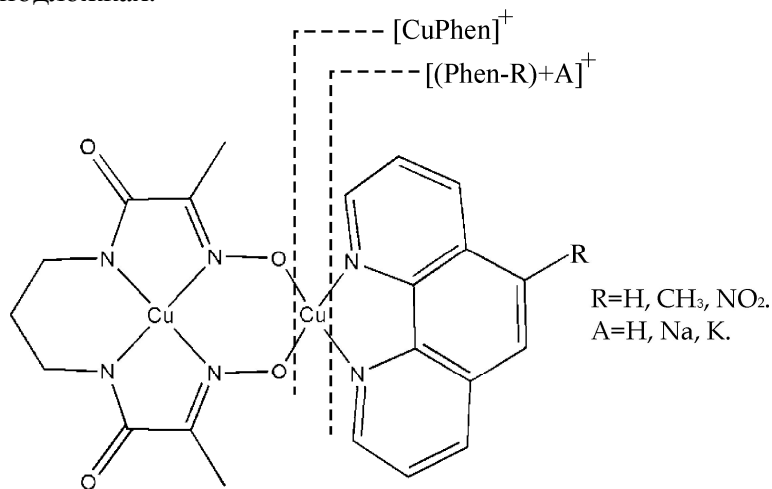
**Таблица.** Массовые числа положительных ионов, полученных методом ЛДИ с поверхности кремния, МАЛДИ с использованием ДГБ, наноструктурированного углерода и грифеля (ГАЛДИ). Жирным шрифтом выделены значения, отвечающие грифель-содержащей подложке. Курсивом отмечены значения характерные только для ионизации с ТРГ.

ЛДИ	МАЛДИ	ГАЛДИ
Формула и масса	Формула и масса	Формула и масса
<b>[Cu(PAP-4H)Cu(phen)]</b>		
— [phen + Na] <sup>+</sup> = 203,3 [phen + K] <sup>+</sup> = 219,3 [Cu(phen)] <sup>+</sup> = 243,4 — [Cu(phen) + phen] <sup>+</sup> = 423,8 — —	[phen]H <sup>+</sup> = 181,6 [phen + Na] <sup>+</sup> = 203,6 [phen + K] <sup>+</sup> = 219,6 [Cu(phen)] <sup>+</sup> = 243,6 [Cu(phen) + ДГБ] <sup>+</sup> = 396,8 [Cu(phen) + phen] <sup>+</sup> = 423,9 [Cu(phen) + phen]H <sup>+</sup> = 424,8 — —	[phen]H <sup>+</sup> = 181,5 [phen + Na] <sup>+</sup> = 203,7 [phen + K] <sup>+</sup> = 219,6 [Cu(phen)] <sup>+</sup> = 243,6 [Cu(phen) + phen] <sup>+</sup> = 423,6 <b>[Cu(PAP-4H)Cu(phen)+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> = 565,7</b> <b>[Cu(PAP-4H)Cu(phen)+2H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = 585,4</b> <i>[Cu(PAP-4H)Cu(phen)+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> = 565,8</i> <i>[Cu(PAP-4H)Cu(phen)+H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = 567,9</i> <i>[Cu(PAP-4H)Cu(phen)+2H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = 585,6</i>
<b>[Cu(PAP-4H)Cu(phen-CH<sub>3</sub>)]</b>		
— [phen-CH <sub>3</sub> + Na] <sup>+</sup> = 217,2 [phen-CH <sub>3</sub> + K] <sup>+</sup> = 233,0 [Cu(phen-CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> = 257,1 — [Cu(phen-CH <sub>3</sub> ) + phen-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> = 451,4	[phen-CH <sub>3</sub> + H] <sup>+</sup> = 195,6 [phen-CH <sub>3</sub> + Na] <sup>+</sup> = 217,6 [phen-CH <sub>3</sub> + K] <sup>+</sup> = 233,6 [Cu(phen-CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> = 257,6 [Cu(phen-CH <sub>3</sub> ) + phen-CH <sub>3</sub> ]H <sup>+</sup> = 452,8 [Cu(phen-CH <sub>3</sub> ) + ДГБ] <sup>+</sup> = 410,8 [Cu(phen-CH <sub>3</sub> ) + phen-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> = 451,9	[phen-CH <sub>3</sub> + H] <sup>+</sup> = 195,5 [phen-CH <sub>3</sub> + Na] <sup>+</sup> = 217,7 [phen-CH <sub>3</sub> + K] <sup>+</sup> = 233,7 [Cu(phen-CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> = 257,6 [Cu(phen-CH <sub>3</sub> ) + phen-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> = 451,6 <b>[Cu(PAP-4H)Cu(phen-CH<sub>3</sub>)+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> = 579,5</b> <i>[Cu(PAP-4H)Cu(phen-CH<sub>3</sub>)+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> = 579,4</i>
<b>[Cu(PAP-4H)Cu(phen-NO<sub>2</sub>)]</b>		
— — [Cu(phen-NO <sub>2</sub> ) + phen-NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> = 513,2 —	[phen-NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> = 225,8 — [Cu(phen-NO <sub>2</sub> ) + phen-NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> = 513,5 [Cu(phen-NO <sub>2</sub> ) + phen-NO <sub>2</sub> ]H <sup>+</sup> = 514,7	[phen-NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> = 226,7 [Cu(phen-NO <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> = 288,6 [Cu(phen-NO <sub>2</sub> ) + phen-NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> = 513,8 <b>Cu(PAP-4H)Cu(phen-NO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> = 610,2</b> <i>Cu(PAP-4H)Cu(phen-NO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> = 610,5</i>

Из приведенных данных следует, что присутствие в масс-спектре линий ионов биядерных комплексов однозначно связано с наличием в их составе одной молекулы воды, а в некоторых случаях и двух. Наличие воды в координационных соединениях подобного рода не является удивительным. По данным элементного и рентгеноструктурного анализа, во всех соединениях присутствуют молекулы воды, координированные атомами меди (II) [13, 18]. Молекулы воды в составе биметаллических ионов, очевидно, обеспечивают координационную насыщенность ионов меди (II), и выступают стабилизатором данных комплексов. Отметим также, что только в случае немодифицированного биядерного комплекса в масс-спектрах наблюдались пики с двумя молекулами воды, а в случае метил- и нитромодифицированных комплексов с одной молекулой. Это может быть объяснено изменением пространственной конфигурации комплекса, в результате чего, координация второй молекулы воды невозможна. Можно сказать, что появление групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{NO}_2$  в лиганде «выталкивает» молекулу воды.

Кардинальным отличием ионизации с поверхности терморасширенного графита по сравнению с методом, предложенным в работе [3], является появление в масс-спектре линий ионов, выделенных в таблице курсивом. В состав этих ионов входят не только одна или две молекулы воды, но и два атома водорода, предположительно в форме молекулы водорода. Хотя сам факт присутствия водорода в терморасширенном графите и включения его в ионы биядерных комплексов меди (II) сомнения не вызывает, вопрос о его источниках и о структуре наблюдавшихся ионов требует дальнейшего исследования.

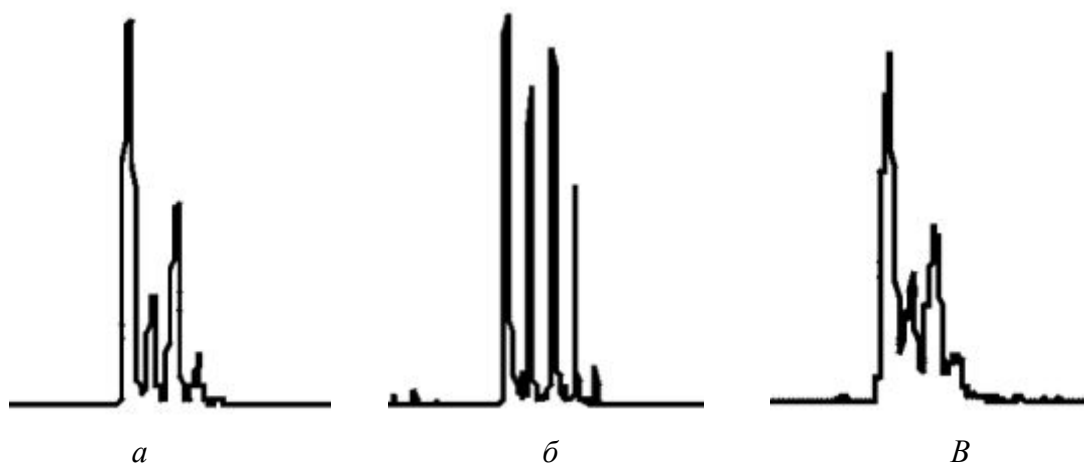
Как следует из приведенных в таблице данных, для всех примененных методик деструкция исследованных комплексов и наблюдаемые перестройки происходят в соответствии со схемой, приведенной на рис. 4. Предложенная схема согласуется также с обсуждавшейся выше перестройкой, приводящей к образованию ионов со структурами типа  $[\text{Cu}(\text{phen-R})+(\text{phen-R})]^+$ , которые наблюдаются при ионизации всех исследованных комплексов на всех подложках.



**Рис. 4.** Схема образования положительно заряженных ионов исследованных биядерных комплексов меди (II).  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{NO}_2$ ;  $\text{A}=\text{H}, \text{Na}, \text{K}$ .

Из рис. 5 *а, в* следует, что с использованием ЛДИ с полированной кремниевой и углеродсодержащей подложек, наблюдаемое изотопное распределение пиков объясняется наличием в спектре только иона  $[\text{Cu}(\text{phen})+\text{phen}]^+$ . В случае же ионизации с применением матрицы ДГБ, в масс-спектре наблюдаются также линии протонированных молекул состава  $[\text{Cu}(\text{phen})+\text{phen}]\text{H}^+$ . Таким образом, ионизация с последующим образованием фрагментов происходит по одному механизму в случаях *а, в* и по двум механизмам в случае *б*.





**Рис.5.** Пик  $m/z = 423,9$ , соответствующий ассоциату  $[\text{Cu}(\text{phen})+\text{phen}]^+$  фрагментов комплекса  $\text{Cu}(\text{PAP-4H})\text{Cu}(\text{phen})$  для методов: (а) – ЛДИ с кремния; (б) – МАЛДИ; (в) – ЛДИ с углеродсодержащих поверхностей.

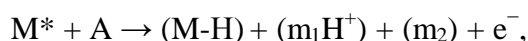
Анализируя процессы ионообразования образца с поверхности полированного кремния, можно определить два вероятных пути, по которым происходит получение заряда комплексом. Первый путь (1) – стабилизация перевозбужденного лазерным облучением комплекса как следствие его распада на положительно заряженный и нейтральный фрагменты. Этот процесс должен сопровождаться высвобождением электрона, который в конечном итоге окажется в зоне проводимости подложки, возможно путем туннельного перехода по механизму полевой ионизации.

Другой путь (2) – распад на два фрагмента, один из которых заряжен отрицательно, а второй нейтрален, и выделение протона:



где  $A^*$  – возбужденный комплекс,  $m_1$  и  $m_2$  – его заряженный и нейтральный фрагменты,  $e^-$  – свободный электрон,  $H^+$  – протон.

Рассматривая масс-спектры положительных и отрицательных ионов, можно сделать вывод, что для исследованных систем характерен только первый путь, поскольку, во первых, отсутствуют пики ионов-фрагментов для отрицательных ионов, а во-вторых, отсутствуют протонированные фрагменты, которые должны были бы наблюдаться в спектрах, в случае наличия «свободных» протонов при ионизации по механизму (2). Отметим, что при наличии донора протона (матрицы), а также в случае использования углеродсодержащих подложек протонированные ионы фрагментов наблюдаются в спектрах (рис.5. б), в отличие от безматричной ионизации с поверхности кремния. В случае матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации характер профиля пиков металлсодержащих фрагментов, в частности пиков, расположенных в окрестности  $m/z=423,9$  Да, отличается от распределения для безматричных методов ЛДИ. Профиль характеризуется увеличением количества линий и не соответствует теоретически ожидаемому изотопному распределению. Проведенная деконволюция изотопного распределения металлсодержащих ионов-фрагментов указывает на наличие суперпозиции сигналов от двух видов ионов. Один из них соответствует ионизации вследствие деструкции комплекса по механизму (1), а второй – результат переноса протона от матрицы на фрагмент согласно механизму:



где  $M^*$  – возбужденная молекула матрицы. При этом интенсивности обоих пиков соизмеримы, что говорит о равновероятности и «одновременно» этих процессов.

Как уже отмечалось, протонирование происходит также и при безматричной ионизации исследованных комплексов с графитсодержащих поверхностей. В этом случае ключевым вопросом является определение того, что именно быть источником протона в этом случае. Во-первых, таким источником могут служить молекулы воды, входящие в состав углеродсодержащих поверхностей, их наличие было экспериментально показано для подобных систем в работе [19]. Во-вторых, примеси, присутствующие в подложках на основе карандашного грифеля, а также в образцах терморасширенного графита, использованного в наших экспериментах, также могут быть потенциальными донорами протонов. Предположение об участии примесей в ионизации на поверхности углеродсодержащих подложек было высказано в работе [3], но до настоящего времени оно не имело экспериментального подтверждения. Выяснение вопроса об источнике протонирования очень важно, поскольку нами было экспериментально доказано (см. таблицу), что в состав молекулярных ионов исследованных комплексов входят как молекулы воды, так и атомы водорода, происхождение которых также требует выяснения.

### **ТПД МС углеродсодержащих подложек**

Для выяснения возможных причин различия в масс-спектрах биядерных комплексов меди (II), полученных методом лазерной десорбции/ионизации с поверхности ТРГ в поверхности грифеля, нами был поставлен эксперимент по ТПД МС обоих материалов в разных режимах их температурной обработки. Ранее была разработана специальная разновидность ТПД МС эксперимента, ориентированная на исследование неизотермической десорбционной кинетики для выяснения термического выделения органических молекул с поверхности нанодисперсных оксидов и других наноструктурированных систем с высокой удельной поверхностью [20 – 23].

Подобно другим методам в ТПД МС исследуемый образец подвергается нагреву по линейному закону. Скорость нагрева выбирается достаточно медленной, чтобы избежать существенных температурных градиентов в образце. Обычно, скорость развертки по температуре составляет 10 град/мин или меньше. Такая схема позволяет, во-первых, идентифицировать продукты разложения, выделяющиеся из твердого образца под действием температуры, а во-вторых, отслеживать неизотермическое разложение поверхностных комплексов в образце. Поскольку масс-спектр электронного удара является «отпечатком пальца» исследуемого вещества, идентификация выделившихся летучих продуктов является высоконадежной.

Масс-спектрометрическое оборудование включало монополярный масс-анализатор МХ-7304А, безазотную вакуумную систему и магниторазрядный диодный вакуумный насос НМД 0,16-1 со скоростью откачки 0,16 м<sup>3</sup>/л, прецизионный термический регулятор с нагревательным элементом РИФ-101, кварц-молибденовую кювету для образцов и систему управления и мониторинга на базе IBM компьютера. Разрешающая способность масс-спектрометра составляла 2М на 50%-ной высоте пика. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, остаточное давление в вакуумной камере было не выше 10<sup>-5</sup> Па. Линейный нагрев образца с заданной скоростью развертки по температуре обеспечивался программатором РИФ-101, силовым блоком и нагревателем. Температура контролировалась платина–платина–родиевой термопарой, установленной в основании нагревателя и связанной с нагревателем универсальным вольт-омметром В7-21. Образец размещался в кварц-молибденовой кювете, присоединенной к напускной системе масс-спектрометра МХ-7304А (СЕЛМИ, Сумы, Украина) специальным интерфей-

сом. Очистка масс-анализатора от остаточных газов производилась с нагреванием вакуумной камеры, напускной системы, вакуумных вентилях и кварцевой кюветы до получения высокого вакуума. Условия в анализаторе, мониторинг и общее управление установкой выполнялось персональным компьютером. Параметры оборудования, полученные в пробных экспериментах, были такими: диапазон масс 1 – 400 Да, чувствительность  $10^{-8}$  г; скорость развертки по температуре от 0,05 до 30 град/мин. В среднем время одного экспериментального цикла составляло 1 ч. Экспериментальная схема ТПД МС становится подобной термоаналитическому эксперименту, с той разницей, что образцы имеют гораздо меньшую массу и температурные градиенты, а в процессе опыта производится масс-спектрометрическая регистрация выделяющихся продуктов. Это сходство термодесорбционного и термоаналитического эксперимента имеет фундаментальный характер. Причина его состоит в том, что процессы на поверхности вовлечены в большинство моделей топочимических реакций, используемых в термическом анализе [24, 25]. Как упоминалось выше, продукты и механизм термического разложения комплексов на поверхности идентифицировались для органических молекул, сорбированных наноструктурированной поверхностью. Можно было определять параметры неизотермической кинетики, а именно активационные энергии и предэкспоненциальные множители и делать предположения относительно структуры переходных состояний.

Летучие продукты термического разложения исследуются в эксперименте следующим образом. Высокодисперсные образцы, каждый весом 0,1 – 1 мг помещаются в кварц-молибденовую кювету, которая откачивается до вакуума  $10^{-1}$  Па, а затем присоединяется к напускной системе масс-спектрометра. Интерфейс реактор/масс-спектрометр включает высоковакуумный вентиль с диафрагмой диаметром 5 мм и напускную трубку длиной 20 см, поддерживаемую при температуре 430 К. Реакционный объем открыт в сторону источника и при использованной скорости прогрева (около 0,1 10 град/с) наблюдаемая интенсивность ионного тока пропорциональна скорости десорбции, так что диффузионными эффектами в образце можно пренебречь. Мы считали процесс квазистационарным, при котором форма и положение десорбционного пика не зависели от температуры интерфейса, размера и/или дисперсности образца.

Таким образом, предлагаемый ТПД МС эксперимент направлен на исследования высокодисперсных и наноструктурных образцов и веществ. Управление экспериментальной установкой и обработка результатов являются простыми, надежными и эффективными. Это является основным преимуществом ТПД МС эксперимента.

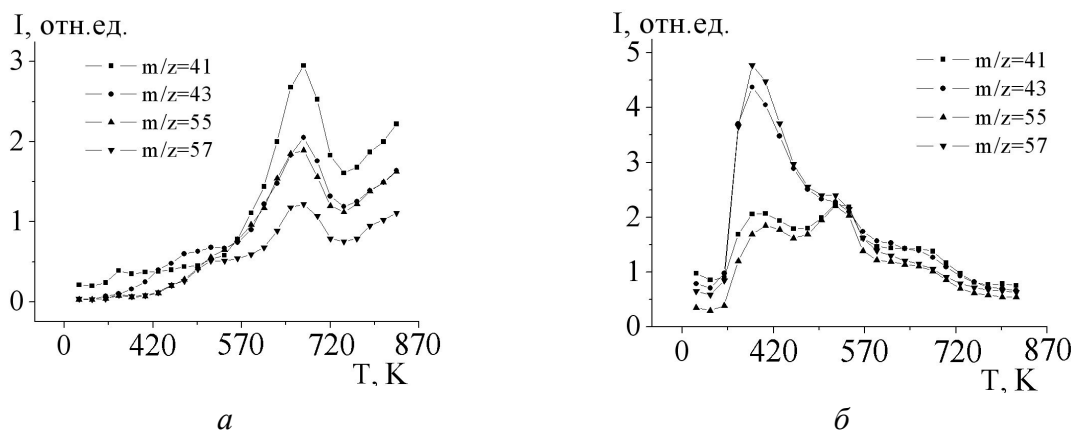
Обычно в результате эксперимента получают около сотни термограмм и около пятидесяти масс спектров. Такой большой объем информации является следствием высокой чувствительности масс-спектрометрического оборудования. Это позволяет производить однозначную идентификацию летучих продуктов термического разложения, а также проводить надежное отображение неизотермической десорбционной кинетики и структуры адсорбционных комплексов на поверхности наноструктурных образцов.

Очень важной частью исследования является интерпретация экспериментальных термограмм. Преимуществом ТПД МС подхода является то, что математическое описание моделей доступно в простой аналитической форме [20]. Можно отследить влияние каждого параметра модели на конечный результат и таким образом избежать артефактов. Данный метод обладает также принципиальным и неустраняемым недостатком, что связано с невозможностью количественного анализа. Было много попыток использовать ТПД МС для абсолютных измерений, например путем применения какого-либо внутреннего стандарта, но все они не имели успеха.

Применение ТПД МС техники к исследованию наноструктурных систем на основе углерода дает возможность контролировать процессы, происходящие в таких системах под действием температуры. Контроль температуры происходит в ходе масс-спект-

рометрического эксперимента, что совершенно недостижимо в случае матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации, в которой градиенты делают невозможными определение температурных зависимостей ионного тока. Очень важной для выяснения механизмов ионизации является возможность исследования де- и регидратации исследованных образцов, а также определение наличия в образце примесей органической природы и температурных интервалов их существования в наноструктурированной системе.

На рис. 6 приведены температурные зависимости ряда органических фрагментов, наблюдавшихся в масс-спектрах. Видно, что выделение всех продуктов, дающих перечисленные фрагменты из ТРГ (рис. 6, а), происходит в три стадии, с максимумами при 370, 540 и 670 К. Для грифеля (рис. 6, б) первые две стадии отсутствуют. Ранее в [3] высказано предположение, о том, что связующие вещества карандашного грифеля могут играть существенную роль в процессе десорбции/ионизации с поверхности подложек. Полученные данные подтверждают это предположение и свидетельствуют о том, что термолит связующих грифеля происходит около 670 К и сопровождается преимущественно выделением фрагментов, содержащих двойные связи С=С вследствие дефицита водорода при образовании этих фрагментов.

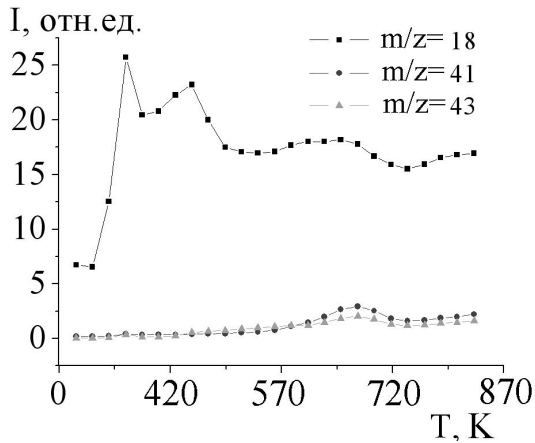


**Рис. 6.** Интенсивности ионных токов как функции температуры для компонент масс-спектров терморасширенного графита *а* и грифеля *б* для четырех ионов-фрагментов масс-спектра:  $m/z = 41$  ( $C_3H_5^+$ );  $m/z = 43$  ( $C_3H_7^+$ );  $m/z = 55$  ( $C_4H_7^+$ );  $m/z = 57$  ( $C_4H_9^+$ ).

Для ТРГ в низкотемпературной области количество фрагментов, не содержащих двойной связи  $m/z = 43$  ( $C_3H_7^+$ ),  $m/z = 57$  ( $C_4H_9^+$ ) вдвое превосходит интенсивность водородно-дефицитных фрагментов  $m/z = 41$  ( $C_3H_5^+$ );  $m/z = 55$  ( $C_4H_7^+$ ), что, по нашему предположению, может объяснять наличие водородсодержащих ионов в соответствующих масс-спектрах ЛДИ (см. таблицу).

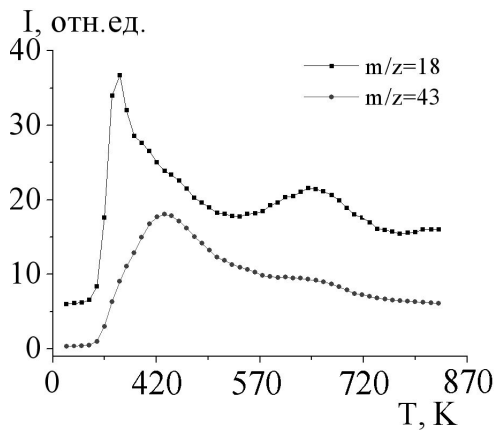
На основании температурных зависимостей существенным достижением является определение температурных интервалов, в которых происходит миграция органических примесей по поверхности наноструктурированных подложек. До сих пор удавалось производить лишь приблизительные оценки соответствующих температур, что обусловлено температурными градиентами в области лазерного облучения поверхности.

Отметим, что данные ТПД МС указывают на наличие значительного количества физически адсорбированной воды как в грифеле, так и в ТРГ. Таким образом, физически адсорбированная вода может выступать и донором протонов и донором молекулярного водорода (см. таблицу). Нами была проведена серия экспериментов по оценке количества воды, имеющейся в углеродсодержащих подложках для лазерной десорбции/ионизации. Дегидратация образца, приготовленного по методу [3], показана на рис. 7, из которого следует, что в образце содержится значительное количество молекул воды ( $m/z = 18$ ).

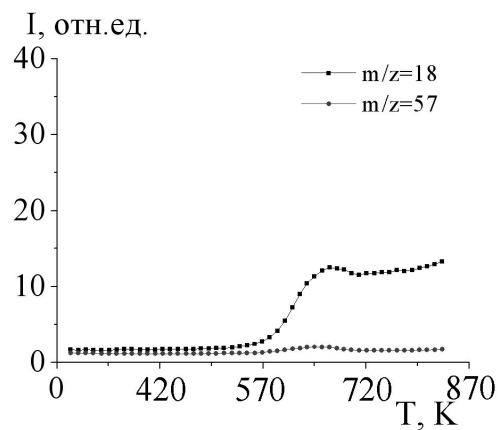


**Рис. 7.** Дегидратация образца, полученного по методу [3].

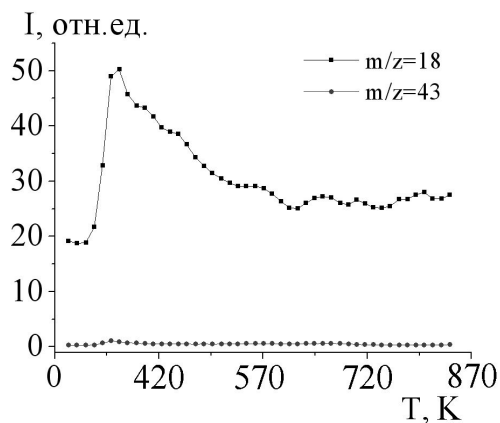
Максимум при температуре 670 К, ( $m/z = 41, 43$ ) указывает на наличие также органических связующих в карандашном грифеле, как это и предполагалось в работе [3]. Эти примеси удаляются из образца в интервале температур 620 – 720 К. Результаты ТПД МС экспериментов с терморасширенным графитом показаны на рис. 8 для различных процедур подготовки подложки.



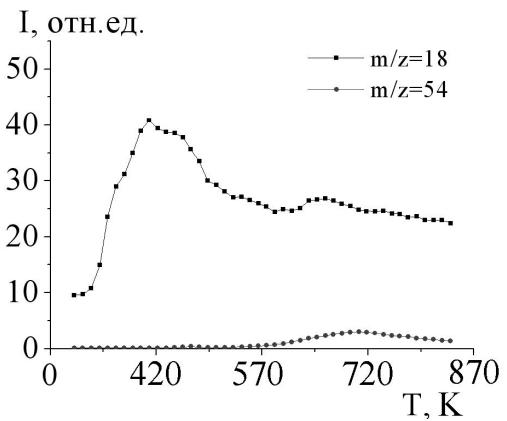
*a*



*б*



*в*



*г*

**Рис. 8.** Дегидратация ТРГ-содержащих подложек при различных условиях эксперимента: *a*) – исходный ТРГ; *б*) – ТРГ, выдержанный в вакууме при 570 К в течение 10 мин; *в*) – ТРГ, выдержанный в вакууме при температуре 1070 К в течение 1 ч, а затем гидратированный в атмосфере насыщенного водяного пара в течение 12 ч; *г*) – ТРГ, регидратированный так же, как в случае *в*), с нанесенной на его поверхность матрицей. Типичный пик матрицы характеризуется фрагментом с  $m/z = 54$ . Максимум наблюдается при температуре 720 К.

Таким образом, на примере лазерной десорбции/ионизации координационных соединений меди (II) с органическими лигандами с поверхности углеродсодержащих наноструктурированных подложек, в частности ТРГ, показана эффективность применения метода ТПД МС для исследования механизмов десорбции/ионизации под действием наносекундных импульсов ультрафиолетового лазерного излучения.

## **Выводы**

В работе показано, что терморасширенный графит является эффективной подложкой для лазерной десорбции/ионизации полиядерных комплексов металлов с лигандами органической природы. Полученные с его применением масс-спектры содержат полезную информацию о структуре образующихся ионов-фрагментов и ассоциатов. Заслуживает внимания дальнейшее исследование ТРГ в качестве подложки для безматричной ионизации других координационных соединений, а также более широкого класса биологически активных соединений, для которых метод МАЛДИ не самый оптимальный способ ионообразования из-за необходимости трудоемкого подбора специальных матриц.

Установлено, что в комплексах меди (II) с производными фенантролина происходит перестройка, приводящая к присоединению двух молекул фенантролина к атому меди. Для собственно фенантролина и метилфенантролина обнаружены протонированные и катионизированные ионы, соответствующие присоединению одной молекулы фенантролина к атому меди. Такие ионы в случае нитрофенантролина не наблюдаются. Обсуждены возможные механизмы протонирования.

При использовании ТРГ в качестве подложки обнаружены ионы, соответствующие присоединению одной и двух молекул воды к биядерным комплексам меди (II) с органическими лигандами. Предполагается, что наличие одной и двух молекул воды в положительно заряженном комплексе, содержащем два атома меди, оказывает на него стабилизирующее действие и позволяет наблюдать его в неразрушенном виде. Такое предположение подтверждается тем, что биядерные ионы исследованных соединений наблюдались только при наличии в них одной или двух молекул воды.

При лазерной десорбции/ионизации с поверхности ТРГ обнаружено существование ионов, соответствующих присоединению двух атомов водорода к ионизированному комплексу, не наблюдавшееся при использовании подложки на основе карандашного грифеля. Источником молекулярного водорода и протонов могут быть молекулы воды физадсорбированные порами ТРГ.

Экспериментально изучена специфика ионообразования в зависимости от структуры подложки. Высказано предположение, что причиной обнаруженных различий в механизмах ионизации служит величина, и локализация электрических полей вблизи наноструктурных особенностей поверхности терморасширенного графита. Высказано и обосновано предположение о том, что основным механизмом ионообразования на поверхности ТРГ является полевая десорбция.

Методом ТПД МС исследованы процессы, происходящие на поверхности углеродсодержащих подложек при нагреве их до 1070 К. При температурах, существующих на поверхности наноструктурированных подложек при лазерном облучении, может происходить миграция и десорбция органических молекул (в том числе матрицы ДГБ), а также химические превращения с их участием, что также указывает на аналогию с физическими процессами и механизмами ионизации, наблюдаемыми при полевой десорбции. Методом ТПД МС установлено также существование органических добавок в ТРГ и карандашном грифеле, относительно которых было высказано предположение в работе [3], определены температурные интервалы их существования на поверхности углеродсодержащих систем.

## Литература

1. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2002/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2002/index.html).
2. Исследование состава ассоциатов таурохолата натрия методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией/ О.В.Севериновская, С.В.Снегир, Н.Н.Власова, В.А.Покровский // Масс-спектрометрия. – 2007. – Т. 4. – № 2. – С. 99 – 102.
3. The use of pencil lead as a matrix and calibrant for matrix-assisted laser desorption/ionization/ C.Black, C.Poile, J.Langley, J. Herniman // Rap. Comm. Mass-spectrometry. – 2006. – V. 20. – P.1053 – 1060.
4. Pencil lead as a matrix for maldi-tof mass spectrometry of sensitive functional polymers/ E.Berger-Nicoletti, F.Wurm, A. F.M.Kilbinger, H.Frey // Macromolecules. – 2007. – V. 40, № 3. – P. 746 – 751.
5. Kyung-Ho Park, Hie-Joon Kim. Analysis of fatty acids by graphite plate laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry // Rap. Comm. Mass-spectrometry. – 2001. – V. 15. – P. 1494 – 1499.
6. TLC/MALDI/ TOF /MS Using Particle Suspension Matrices / A. Crecelius, M.R. Clench, D.S. Richards, V. Parr // J. Chromatogr., A. – 2002. – V. 31. – P. 249 – 260.
7. Artificial photoaging of triterpenes studied by graphite-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry / P.Dietemann, M. J.Edelmann, C.Meisterhans, C.Pfeiffer, S.Zumbühl, R.Knochenmuss, R.Zenobi // Helv. chim. acta. – 2000. – V. 83. – P. 1766 – 1777.
8. Масс-спектрометрия полиядерных супрамолекулярных соединений / С.В.Снегир, В.А.Покровский, М.П.Азарх, И.О.Фрицкий, Ю.С.Мороз // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – К.: Наук. думка, – 2007. – Т. 2. – С. 341 – 356.
9. Семенцов Ю.І., Сенкевич А.Й., Приходько Г.П. Терморозширений графіт. Структурні характеристики та стан поверхні // Хім. пром-сть України. – 2007. – № 2. – С. 19 – 24.
10. Інтеркальовані сполуки графіту. Особливості утворення і гідролізу / О.В.Мележик, М.Л.Пятковський, В.В.Янченко, Г.П.Приходько, Ю.І.Семенцов // Хім. пром-сть України. – 2005. – № 6. – С. 7 – 16.
11. Kahn O. Molecular magnetism. – NY: VCH, 1993. – 380 с.
12. Карлин Р. Магнетохимия / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 423 с.
13. Efficient stabilization of copper(III) in tetraaza pseudo-macrocyclic oxime-and-hydrazide ligands with adjustable cavity size / I.O. Fritsky, H. Kozłowski, O.M. Kanderl, M. Nauka, J. Świątek-Kozłowska, E. Gumienna-Kontecka, F. Meyer // Chem. Comm. – 2006. – № 39. – P. 4125 – 4127.
14. Alexander R.D., Dudeney A.W.L, Irving R.J. Effect of temperature on the acid dissociation constants of 1,10-phenanthroline and some related bases in water // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1978. – V. 74. – P. 1075 – 1080.
15. Mixed-Ligand Chelate Complexes of Thallium(III), Characterized by Equilibrium Measurements, NMR and Raman Spectroscopy, and X-ray Crystallography / S. Musso, G. Anderegg, H. Ruegger, C.W. Schlaepfer, V. Gramlich // Inorganic Chem. – 1995. – V. 34. – P. 3329.
16. Erim F., Boelens H., Kraak J. Applicability of capillary zone electrophoresis to study metal complexation in solution // Anal. Chim. Acta. – 1994. – V. 294. – P. 155.
17. Дацюк А.М, Громовой Т.Ю., Лобанов В.В. Анализ свойств углеродных нанотрубок по картам распределения молекулярного электростатического потенциала // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – Т. 40, № 5. – С.269 – 272.
18. Effect of metal ionic radius and chelate ring alternation motif on stabilization of trivalent nickel and copper in binuclear complexes with double cis-oximate bridges /



- O.M. Kanderl, H. Kozłowski, A. Dobosz, J. Świątek-Kozłowska, F. Meyer, I.O. Fritsky // Dalton Trans. – 2005. – № 8. – P. 1428 – 1437.
19. Исследование методами  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии адсорбции воды на терморасширенных графитах / В.В. Туров, К.В. Погорелый, С.В. Миронов, А.А. Чуйко // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 1. – С. 170 – 174.
  20. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed mass spectrometry of biomolecules in surface chemistry studies // Rap. Comm. Mass Spectrometry. – 1995. – V. 9. – P. 588 – 591.
  21. Organosiloxane and monoethanolamine transformations on fumed silica and silica-alumina surfaces / A.A. Chuiko, G.Ya. Guba, V.A. Pokrovskiy, M.I. Terez // Colloids and surfaces. – 1996. – № 106. – P. 89 – 95.
  22. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD MS) of dispersed oxides // Adsorpt. sci.technol. – 1997. – V. 14, № 5. – P. 301 – 317.
  23. Temperature-programmed desorption mass spectrometry of carbonized silica surface / V.A. Pokrovskiy, R. Lebeda, V.V. Turov, D. Charmas, J. Ryzkowski // Carbon. – 1998. – № 17. – P. 1039 – 1047.
  24. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатранов. – Новосибирск: Наука, 1982. – 127 с.
  25. Gun'ko V.M., Pokrovsky V.A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry of butoxysilyl groups on silica surfaces// Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces. – 1994. – 148. – P. 45 – 54.