

УДК 543

ЛАБОРАТОРИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ИНСТИТУТА НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. А.В. ТОПЧИЕВА РАН

© 2022 г. Р. С. Борисов^а, *, А. Ю. Канатьева^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Ленинский просп., 29, стр. 2, Москва, 119991 Россия

*e-mail: borisov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 23.06.2021 г.

Принята к публикации 24.06.2021 г.

Лаборатория спектральных и хроматографических исследований ИНХС РАН объединила в себе две научные школы: в области масс-спектрометрии, созданную д. х. н., проф. В.Г. Заикиным, и хроматографии, у истоков которой стоял д. х. н., профессор В.Г. Березкин. В настоящее время лаборатория оснащена широким спектром современной масс-спектрометрической и хроматографической техники, что позволяет решать широкий круг задач по анализу получаемых в институте продуктов переработки нефти и синтеза высокомолекулярных соединений, а также сырья для соответствующих процессов. Лаборатория активно ведет и собственную научную работу, направленную на развитие новых подходов к более эффективному использованию “мягких” ионизационных методов в масс-спектрометрии, изучение возможности применения двумерной газовой хроматографии/масс-спектрометрии для решения разнообразных химотологических задач, разработку и изучение свойств новых стационарных хроматографических фаз.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, хроматография, ИНХС РАН, история.

DOI: 10.31857/S0044450222060044

Существующая в настоящее время в ИНХС РАН лаборатория спектральных и хроматографических исследований прошла длительный путь развития. Она была создана в 1943 г. как лаборатория физико-химических методов, в которой основные направления исследований были связаны с разработкой и использованием разнообразных спектральных методов при изучении нефти и нефтепродуктов. Длительное время заведующим лабораторией был д. х. н. М.М. Кусаков (фото 1), после кончины которого руководство осуществлял к. х. н. А.Ю. Кошевник. В середине 1970-х гг. лаборатория пополнилась эффективным оборудованием, что позволило начать ранее не проводившиеся в институте масс-спектрометрические исследования. В 1983 г. лаборатория была переименована в лабораторию спектральных исследований, которую возглавил защитивший к тому времени докторскую диссертацию В.Г. Заикин — один из наиболее известных специалистов в области органической масс-спектрометрии нашей страны, отмечающий в этом году 80-летний юбилей (фото 2).

В 1963 г. была создана лаборатория хроматографии. Заведующим лабораторией был назначен В.Г. Березкин (фото 1), в тот момент еще канди-

дат наук; он руководил коллективом почти 40 лет. С 2002 г. руководить лабораторией стал д. х. н. А.А. Курганов (фото 3). В 2018 г. лаборатория хроматографии была объединена с лабораторией спектральных исследований. В настоящий момент лабораторию возглавляет к. х. н. Р.С. Борисов, а входящую в ее состав группу хроматографии — к. х. н. А.Ю. Канатьева. В состав лаборатории входят 16 научных сотрудников, включая главных научных сотрудников — В.Г. Заикина и А.А. Курганова. Активно идет омоложение кадрового состава: средний возраст научных сотрудников снижается за счет привлечения молодых кандидатов наук, выполнявших свои работы непосредственно в лаборатории. За последние несколько лет было защищено четыре кандидатские диссертации, готовятся к защите два выпускника аспирантуры, по специальностям “Органическая химия” и “Нефтехимия” обучаются три аспиранта.

Лаборатория оснащена современным аналитическим оборудованием, включая масс-спектрометры с одномерным и двумерным газохроматографическим вводом, масс-спектрометр МАЛДИ, различные системы ВЭЖХ. Эти приборы позволяют решать широкий круг задач по анализу по-



Фото 1. Доктор химических наук Михаил Михайлович Кусаков (1910–1971) и доктор химических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР, Заслуженный деятель науки РФ Виктор Григорьевич Березкин (1931–2021).

лучаемых в институте продуктов переработки нефти и синтеза высокомолекулярных соединений, а также сырья для соответствующих процессов. Лаборатория активно ведет и собственную научную работу, направленную на развитие новых подходов к более эффективному использованию

“мягких” ионизационных методов в масс-спектрометрии, изучение возможности применения двумерной газовой хроматографии/масс-спектрометрии для решения разнообразных химотологических задач, разработку и изучение свойств новых стационарных хроматографических фаз.

Спектральные исследования. В первые десятилетия существования лаборатории значительная часть исследовательских и аналитических работ



Фото 2. Доктор химических наук, профессор Владимир Георгиевич Зайкин.

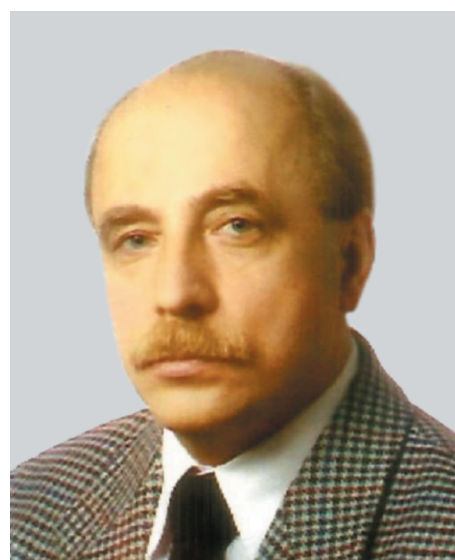


Фото 3. Доктор химических наук Александр Александрович Курганов.

выполнялась с помощью разнообразных инструментальных методов, однако спектральные методы (колебательная и электронная спектроскопия, спектроскопия ЯМР) занимали ведущее положение. В это время многие важные научные результаты были получены с участием высококвалифицированных кандидатов наук: И.К. Богатыревой, А.Н. Кислинского, А.Ю. Кошевник, И.М. Кошелевой, Н.А. Кубасовой, Н.М. Лубман, Л.И. Мекеницкой, Д.Н. Некрасова, В.Д. Оппенгейм, Э.А. Разумовской, Н.А. Тарасенко, В.Л.Ходжаевой, Н.А. Шиманко, М.В. Шишкиной. В частности, были разработаны подходы к определению структурно-группового состава нефтяных фракций (особенно тяжелых остаточных фракций: вакуумного газойля, газойля каталитического крекинга, гудронов, битумов, асфальтенов) с использованием спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C (определение числа ароматических, нафтеновых и алифатических атомов углерода, распределение углерода по моно-, би- и полициклическим соединениям, характер разветвления в алифатических цепях). Был разработан метод ИК-дихроизма для исследования ориентационных свойств, фазовых и конформационных переходов низкомолекулярных жидких кристаллов и полимеров с боковыми мезогенными группами. Методом ИК-спектроскопии изучено старение практически важных полимерных систем. С использованием методов квантовой химии интерпретированы матричные ИК-спектры нестабильных интермедиатов пиролиза напряженных кремнийорганических гетероциклов (к. х. н. В.Г. Авакян).

С приходом в лабораторию к. х. н. В.Г. Заикина в начале 1970-х годов были начаты широкие масс-спектрометрические и хромато-масс-спектрометрические исследования разнообразных органических соединений и их смесей, имеющих прямое отношение к нефти, продуктам ее превращений и нефтехимического синтеза (алифатические и алициклические углеводороды, нефтяные биомаркеры, N-, O-, S-, Si (Ge)-содержащие соединения). Наряду с многочисленными работами по собственно анализу проводились методические исследования. Так, в результате систематического масс-спектрометрического исследования стереоизомеров в ряду циклических углеводородов и гетероциклических соединений сформулированы закономерности, обуславливающие стереоспецифичность фрагментации при ионизации электронами. Разработаны высокопроизводительные методы измерения энергий ионизации с использованием фотоионизационной масс-спектрометрии, позволяющие определять термодинамические характеристики органических соединений.

С конца 1970-х гг. в лабораторию пришел высококвалифицированный специалист в области органической химии к. х. н. А.И. Микая (фото 4),



Фото 4. Доктор химических наук Анзор Иванович Микая.

который начал разработку принципиально новой разновидности комбинированного метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии, названной "реакционной ГХ/МС". Она основана на включении химического или физико-химического превращения аналитов непосредственно в систему ввода хромато-масс-спектрометра с использованием газофазных реакций. Данный метод гораздо менее затратный по сравнению с проведением подобных предварительных реакций в растворе и позволяет оперировать с субмикrogramмовыми количествами аналитов. При этом регистрируются масс-спектры продуктов превращения, содержащих дополнительную информацию о структуре модифицируемых аналитов. Многочисленными исследованиями показано, что для химического превращения удобно применять реакции гидрирования, дегидрирования, окисления, обменные реакции, включая H/D-обмен. Эти реакции осуществляются в инжекторе газового хроматографа, в газофазном микрореакторе, размещенном перед хроматографической колонкой или между колонкой и масс-спектрометром, а также непосредственно в колонке. Эффективность разработанного подхода была продемонстрирована на примере обнаружения и определения олефинов, малых карбоциклов, нафтеновых углеводородов, спиртов, циклических сульфидов. Особым направлением в этих исследованиях явилось изучение направленности и механизмов гетерогенно-каталитических про-

цессов, реализуемых в микрореакторах, которые устанавливались на входе системы ГХ/МС. При этом для изучения процессов гидрирования и конденсации применялись водород и дейтерий как газы-реагенты и газы-носители. Одним из важных результатов этих работ явилось обнаружение новой каталитической реакции конденсации циклических спиртов и кетонов, сопровождающейся образованием сочлененных би- и полициклических углеводородов. По результатам этих исследований, которые в дальнейшем продолжались совместно с лабораторией каталитического синтеза, получены авторские свидетельства. Комплекс отмеченных исследований лег в основу докторской диссертации А.И. Микая.

В начале 1990-х гг. под руководством В.Г. Заикина и Н.А. Платэ были начаты исследования, направленные на использование пиролизической ГХ/МС с включением импульсных пиролизеров для определения микроструктуры полимеров (характер и способ соединения звеньев сополимеров, разветвление, концевые группы, дифференциация статистических, чередующихся и блок-сополимеров и др.). Различные элементы микроструктуры полимеров определялись при математической обработке хроматографических и масс-спектрометрических данных на основе теории Маркова и по выходу разнообразных диадных, триадных, тетрадных продуктов пиролиза. В частности, данный метод был использован для исследования структуры гомо- и сополимеров винилциклогексана, стирола, акрилонитрила, бутадиена, изопрена, получаемых различными способами.

В 1992 г. д. х. н. А.И. Микая, широко известный и высококвалифицированный специалист в области органической химии и масс-спектрометрии, был приглашен на работу в Национальный институт стандартов и технологий (Гейтерсбург, США) для усовершенствования, улучшения качества и расширения высокоэффективной масс-спектральной базы NIST/EPA/NIH. К решению этих задач на контрактной основе подключились и сотрудники лаборатории спектральных исследований ИНХС. В ходе этих исследований под руководством В.Г. Заикина были разработаны новые дериватирующие агенты (например, хлорангидриды циклоалканкарбоновых кислот, циклоорганосилилхлориды), синтезированы производные разнообразных полезных органических соединений, получены их масс-спектры ионизации электронами, которые значительно увеличили объем базы. С использованием общих теоретических представлений, эмпирических масс-спектральных правил и разнообразного компьютерного сопровождения проведена "ручная" оценка качества каждого спектра в базе, их необходимая корректировка или исключение некорректных масс-спектров. В результате более чем двадцатилетнего сотрудничества с американскими учеными уда-

лось существенно усовершенствовать и значительно расширить высококачественную базу масс-спектров, ставшую наиболее популярной в мировой исследовательской практике.

В процессе многосторонних исследований совместно с американскими учеными были обнаружены новые неожиданные процессы диссоциации, которые могут быть полезны при интерпретации новых масс-спектров соединений, синтезируемых или обнаруживаемых в различных матрицах. В частности, такие реакции обнаружены в случае метоксиацетатов спиртов, бис(перфторацильных) производных изомерных фенилендиаминов, гидроксид- и меркаптобензенаминов, N-алкилсульфабензамидов.

С начала 2000 г. в систематические исследования включился Р.С. Борисов, по результатам работ лаборатории защитивший кандидатскую диссертацию. В последующем он предложил заняться исследованиями в области использования дериватизационных принципов в масс-спектрометрии с "мягкими" методами ионизации (матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ), ионизация электрораспылением (ИЭР), прямой анализ в реальном времени (DART)). Метод масс-спектрометрии МАЛДИ, в том числе в тандемном варианте (разложение после источника), был успешно применен к характеристике полиамидов (молекулярно-массовое распределение, последовательность звеньев, природа концевых групп). В этих исследованиях, а также в работе с силсесквиоксанами показана эффективность предварительной дериватизации (силилирование, ацилирование, алкилирование). Для определения числа свободных аминогрупп в полиэтиленаминах было предложено использовать реакцию с альдегидами, ведущую к образованию оснований Шиффа, которые обладают высокой эффективностью ионизации.

Дальнейшие исследования были направлены на разработку приемов химической модификации с введением фиксированного ковалентно-связанного заряда при обнаружении и определении различных соединений в смесях перечисленными выше масс-спектрометрическими методами. Одна из первых работ, выполненная в этом направлении, была посвящена созданию высокочувствительного и экспрессного метода характеристики и определения молекулярно-массового распределения полиэтиленов с терминальными атомами галогена методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Предварительная дериватизация этих субстратов триарилфосфинами, триалкиламинами и некоторыми N-гетероаренами позволила количественно синтезировать соответствующие ониевые соли, катионные части которых легко десорбировались в условиях МАЛДИ, обеспечи-

вая регистрацию высококачественных масс-спектров.

Данный принцип химической модификации назван Р.С. Борисовым и В.Г. Заикиным “дери-ватизацией с генерацией заряда”. Именно он был положен в основу большой серии фундаментальных исследований по разработке и испытанию различных реагентов, обеспечивающих этот тип превращений для масс-спектрометрии с МАЛДИ, ИЭР, DART. Очень важной была разработка химической модификации этого типа с использованием бифункциональных реагентов, один конец молекул которых содержал группу, обеспечивающую взаимодействие с конкретной функциональной группой аналита, а другой являлся мишенью для генерации заряда с образованием аммониевых, фосфониевых, сульфониевых солей. Результаты показали, что предложенные дериватизационные подходы позволяют существенно увеличить выход ионов. Было обнаружено, что такая модификация может протекать и непосредственно в источнике ионов масс-спектрометра DART, давая возможность разрабатывать исключительно экспрессные методы анализа.

Лаборатория спектральных исследований активно принимает участие в работе Всероссийского масс-спектрометрического общества (ВМСО). Почетный член ВМСО Владимир Георгиевич Заикин стоял у истоков этой организации, и с момента организации печатного органа ВМСО журнала “Масс-спектрометрия” является его бес-сменным главным редактором. В.Г. Заикин и Р.С. Борисов избирались президентами ВМСО, а также входят в состав его совета. В 2021 г. решением Съезда ВМСО В.Г. Заикин награжден медалью “За выдающиеся заслуги в области масс-спектрометрии”.

Исследования в области хроматографии. Первые десятилетия работы лаборатории хроматографии неразрывно связаны с именем ее первого руководителя В.Г. Березкина. Под его руководством в лаборатории велись теоретические и прикладные исследования, направленные в первую очередь на развитие только входящего в тот момент в аналитическую практику газохроматографического метода. Сотрудниками лаборатории под руководством В.Г. Березкина была разработана аддитивная теория удерживания в газожидкостной хроматографии, которая учитывала не только распределение сорбатов в системе газ–неподвижная жидкая фаза, но и адсорбцию на поверхностях раздела фаз в хроматографической системе. Согласно аддитивной теории, хроматографический процесс в реальной ГЖХ необходимо рассматривать с точки зрения равновесия между тремя компонентами: газ–неподвижная жидкая фаза (НЖФ)—твердый носитель, считая неподвижную фазу многокомпонентной много-

фазной системой. В работах этого периода была предложена равновесная теория для относительных величин удерживания, которые практически не зависят от условий эксперимента и могут рассматриваться как хроматографические константы: инвариантного логарифмического индекса удерживания I_{i0} и инвариантного относительного удерживания сорбата r_{isto} , а также предложены методы определения этих величин, основанные на зависимости их значений от эффективной толщины слоя НЖФ в хроматографической колонке. Развитие представлений об адсорбционных явлениях в ГЖХ продолжилось в дальнейших работах лаборатории: была подробно рассмотрена адсорбция на границе НЖФ—твердый носитель, проведено экспериментальное построение изотерм адсорбции, определение теплот адсорбции, а существование сорбционных явлений на границе между жидкой фазой и твердым носителем было подтверждено независимыми нехроматографическими методами. Были выведены уравнения, описывающие одновременную абсорбцию и адсорбцию аналита на реальном сорбенте и проверено их согласование с практикой, рассмотрено влияние сорбции аналита на межфазных границах на относительные величины удерживания, подробно изучены адсорбционные явления на межфазных границах в только входивших в лабораторную практику капиллярных колонках. В своих воспоминаниях В.Г. Березкин отмечал, что “основные научные результаты были получены благодаря активной работе многих сотрудников лаборатории, прежде всего В.С. Гавричева, В.М. Фатеевой, В.П. Пахомова, Т.П. Поповой, В.Е. Ширяевой. Особенно следует отметить вклад А.А. Королева, который много лет поддерживал хроматографическое оборудование лаборатории в работоспособном состоянии. Впервые в мире он выполнил экспериментальные работы, доказавшие важную роль адсорбционных явлений в капиллярной газожидкостной хроматографии, а также используемого газа-носителя в капиллярной газовой хроматографии”.

Большое внимание в лаборатории уделялось и развитию высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии, позволяющей осуществлять разделение весьма сложных многокомпонентных смесей. Были предложены методы получения капиллярных колонок с удельной эффективностью до 30000 ГТ/м, которые были внедрены в практику. В 1970-е г. работы лаборатории были направлены как на решение различных конкретных аналитических задач, так и на развитие хроматографического метода в целом. Публикации этого периода охватывают три больших направления: исследование полимеров и непосредственно связанное с ним развитие метода обращенной газовой хроматографии, разработка теории реальной ГХ и разработка газохроматографических методик для

определения различных веществ. Сотрудниками лаборатории был предложен хроматографический экспресс-метод определения термической и термоокислительной стабильности полимеров, изучено изменение хроматографических свойств различных сорбентов при повышенной температуре, предложен хроматографический метод определения степени разветвления полимера на примере исследования полиэтиленмина, изучен процесс старения капиллярных колонок и влияние его на получаемые результаты. Были опубликованы работы, посвященные расчету времен удерживания олефинов в газожидкостной хроматографии, анализу газообразных смесей, содержащих оксиды азота, определению легколетучих примесей в фармпрепаратах, а также примесей в изопрене, идентификации продуктов синтеза витаминов на основе характеристик удерживания. Большая серия работ была посвящена применению хроматографии в нефтехимии. Проведенные исследования позволили значительно расширить возможности применения хроматографического метода и продемонстрировали широкие перспективы его внедрения в аналитическую практику.

Важным направлением работы лаборатории стало развитие приборного обеспечения хроматографического метода. Впервые в нашей стране сотрудниками лаборатории хроматографии совместно со специалистами Научно-исследовательского института электровакуумного стекла были разработаны гибкие инертные высокоэффективные кварцевые капиллярные колонки, было предложено устройство для заполнения таких колонок. В 1976 г. были опубликованы результаты работы по приготовлению медных и латунных капиллярных колонок для газовой хроматографии, а затем работы, посвященные исследованию свойств заполненных сорбентом капиллярных колонок в газовой хроматографии.

В 1980–1990-х гг. в лаборатории разрабатывалась тематика, связанная с тонкослойной хроматографией, ГЖХ с использованием паров воды в составе подвижной фазы (парофазная хроматография), продолжались работы в области теории и хроматографического приборостроения. В.Г. Березкин и С.Л. Болотов опубликовали цикл работ по тонкослойной хроматографии с малолетучими подвижными фазами, в которых были исследованы особенности течения высококипящих подвижных фаз, влияние температуры на характеристики удерживания в такой системе. В рамках тематики планарной хроматографии рассматривались возможности применения ТСХ для концентрирования малолетучих минорных органических соединений, была показана возможность концентрирования примесей тяжелых металлов в воде. В работах сотрудников лаборатории было предложено использование кристаллогидратов в качестве селективных НФ в газовой хроматографии, а также

применение водных растворов неорганических соединений, например гидроксида калия, в качестве подвижной фазы в парофазной хроматографии. Использование НФ этого типа позволило проводить высокоселективные разделения органических соединений, в частности аминов.

В 2002 г. заведующим лабораторией стал доктор химических наук А.А. Курганов, а в 2005 г. в число сотрудников лаборатории вошла А.Ю. Канатьева, в 2007 г. защитившая кандидатскую диссертацию. В последние годы в лаборатории активно проводятся исследования монолитных сорбентов для газовой и жидкостной хроматографии. Монолитные колонки в жидкостной хроматографии, в отличие от традиционных, заполненных гранулированным сорбентом, обладают уникальной морфологией стационарной фазы: размер транспортных пор в структуре монолита не зависит от размера доменных частиц полимера, определяющих эффективность разделения, поэтому монолитные сорбенты в жидкостной хроматографии дают возможность получения высокоэффективных колонок, содержащих мелкие частицы, которые в то же время не требуют для своей работы применения высоких давлений. В лаборатории активно проводилось исследование физико-химических свойств монолитных капиллярных колонок в зависимости от условий их получения, что позволило выявить закономерности формирования структуры сорбентов, необходимой для достижения быстрых и высокоэффективных разделений.

Исследованы физико-химические параметры ионных и неионных монолитных матриц и капиллярных колонок на их основе и предложен метод получения высокоэффективных монолитных ионообменных капиллярных колонок с оптимальной структурой монолита для проведения эффективных и селективных анализов в ионной хроматографии. Показано, что пористость, проницаемость монолитов и импеданс колонок в первую очередь определяются условиями синтеза, такими как температура и время полимеризации, относительные количества (со)мономеров в полимеризационной смеси, наличие сшивающего агента в исходной полимеризационной смеси, тип инициатора и способ полимеризации (фотоили термоинициируемый процесс). При этом в области ионной хроматографии селективность и ионная емкость сорбента зависят от типа используемого аминирующего реагента, и изменение состава этого агента позволяет получать колонки с заданными характеристиками. Под руководством А.А. Курганова были приготовлены монолитные капиллярные колонки на основе поряных и непоряных мономеров, пористая структура которых позволила проводить молекулярно-массовый анализ полимерных образцов в широком диапазоне молекулярных масс с высоким

разрешением с использованием несорбционного механизма. С использованием приготовленных сорбентов удалось реализовать разделение полимеров методом эксклюзионно-гидродинамической хроматографии и продемонстрировать использование этого метода для определения молекулярно-массовых характеристик полимеров. В дальнейшем с использованием разработанных монокристаллических фаз сотрудниками лаборатории исследовано поведение полимеров сверхвысокой молекулярной массы (до 1 млн Да) в узких каналах и показано, что необычное поведение аналитов этого типа в хроматографических системах связано с конформационным переходом глобула – вытянутая конформация (coil-stretch transition), приводящим к расщеплению хроматографического пика при высоких скоростях потока элюента. Изменения профиля элюирования полимеров могут быть описаны в рамках модели реакционной хроматографии при условии рассмотрения конформационного перехода как обратимой химической реакции. Применение этого подхода позволило рассчитать константы скорости прямой и обратной реакций взаимопревращения конформеров и определить условия про-

ведения анализа молекулярно-массового распределения синтетических полимеров сверхвысокой молекулярной массы хроматографическими методами.

Результаты научных работ сотрудников лаборатории опубликованы более чем в 500 статьях, 125 изобретениях и в 25 книгах. 20 изобретений были внедрены в аналитическую практику. Первый заведующий лабораторией д. х. н., профессор Виктор Григорьевич Берёзкин проработал в АН СССР и РАН 63 г., был лауреатом Государственной премии СССР (1982), принимал участие в работе редколлегий “Журнала аналитической химии”, журналов “Заводская лаборатория”, “Journal of Chromatography A”, “Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications”, “Petroleum and Coal”. А.А. Курганов и А.Ю. Канатьева являются членами Комиссии по хроматографии Научного совета РАН по аналитической химии. Александр Александрович Курганов является членом редколлегий журналов “Journal of Separation Science”, “Journal of Pharmaceutical Analysis”.