



УДК 544

Разделение теллурорганических соединений методом обращено-фазовой тонкослойной хроматографии с ИК-Фурье спектрометрическим детектированием

Елисеева Е.В., Сорокин А.А., Редькин Н.А., Гарькин В.П.

Самарский государственный университет, Самара

Поступила в редакцию 12.03.2014 г.

Аннотация

В работе изучено влияние компонентов подвижной фазы на сорбционные свойства σ - и π -теллуранов в условиях обращено-фазовой (ОФ) тонкослойной хроматографии (ТСХ). Проведено разделение модельной смеси исследуемых соединений методом двумерной ОФ ТСХ. Показано, что использование инфракрасной спектрометрии с Фурье преобразованием (ИК-Фурье спектрометрии) для детектирования соединений после ТСХ разделения, позволяет идентифицировать исследуемые соединения, а также установить происходящие с ними в процессе элюирования превращения.

Ключевые слова: σ - и π -теллураны, обращено-фазовая тонкослойная хроматография, ИК-Фурье спектрометрия

The influence of components of mobile phase on the sorption properties of σ - and π -telluranes in conditions of reversed-phase thin-layer chromatography was investigated in study. Separation of model mixture of compounds was carried out using two-dimensional RF TLC. It is shown that the use of FT-IR spectrometry for the detection of compounds after TLC separation, allows us to identify the compounds and to establish changes taking place with them during the elution.

Keywords: σ - and π -telluranes, reversed-phase thin-layer chromatography, infrared spectrometry with Fourier-transform

Введение

Органические соединения теллура широко применяются в различных отраслях промышленности. Особый интерес к данным соединениям вызван возможностью их использования в препаративном органическом синтезе в качестве катализаторов и реагентов. Широкие возможности химии органических соединений теллура влекут за собой необходимость их качественного и количественного контроля в различных объектах.

Существует ряд работ в области разработки методик идентификации теллурорганических соединений (ТОС) с использованием различных физико-химических методов анализа и их сочетаний. Для определения органических производных теллура применяли газовую хроматографию [1], жидкостную хроматографию [2-4], нормально-фазовую ТСХ [9], масс-спектрометрию [1, 5-8] и ИК-Фурье спектрометрию [10-13]. При использовании возможностей этих методов анализа были выявлены существенные трудности в идентификации, обусловленные спецификой физико-химических свойств ТОС [14].

Целью данного исследования является подбор оптимальных условий группового и индивидуального анализа органических производных теллура методом обращено-фазовой тонкослойной хроматографии с их последующей идентификацией с помощью ИК-Фурье спектроскопии.

Эксперимент

Исследуемые соединения, названия и формулы которых представлены в таблице 1, были получены на кафедре органической, биоорганической и медицинской химии Самарского государственного университета по известным методикам [14].

Таблица 1. Исследуемые теллуруорганические соединения

№	Название	Структурная формула
1	Дифенилтеллуриксид	
2	Ди(4-метилфенил)теллуриксид	
3	Ди(4-метоксифенил)теллуриксид	
4	Ди(4-(диметиламино)фенил)-теллуриксид	
5	Ди(4-бромфенил)теллуриксид	
6	Ди(4-метоксифенил)теллурид	
7	Ди(4-метоксифенил)дителлурид	
8	Te, Te-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллуриксимид	
9	Ди(4-метоксифенил)теллуриксидиацетат	

Разделение ТЭС методом обращено-фазовой ТСХ

Разделение теллуруорганических соединений осуществлялось путем одномерной и двумерной обращено-фазовой ТСХ.

Исследуемые вещества наносились на пластины ТСХ с помощью микрошприца в количестве 0,5 мкл из растворов в хлороформе с концентрацией 10 г/л.

В условиях одномерной ОФ ТСХ разделение исследуемых соединений проводили на пластинах с силикагелем, модифицированным октадецильными радикалами (Merck TLC aluminium sheets RP-18 F_{254s}). В качестве подвижных фаз использовали 2 типа систем:

- 1) ацетонитрил – вода – ТФУ: количество ацетонитрила в подвижной фазе варьировали от 50% до 70% об., а ТФУ – от 0,1% до 2% об.;
- 2) ацетонитрил – фосфатная буферная смесь, рН которой варьировали от 3 до 8.

Двумерную ОФ ТСХ проводили на тех же пластинах, что и одномерную ТСХ. Сначала исследуемые соединения элюировали в фазах ацетонитрил – фосфатная буферная смесь (рН=4 и 8). Затем поворачивали пластину на 90° и элюирование проводили в трехкомпонентной системе ацетонитрил – вода – ТФУ (49:49:2).

Определение зон элюирования теллурурганических соединений проводили в УФ свете при длине волны 254 нм.

Идентификация теллурурганических соединений методом ИК-Фурье спектроскопии после разделения методом тонкослойной хроматографии

Для идентификации теллурурганические соединения наносили на пластину в количестве не менее 0,1 мг. Элюирование проводили по описанным выше методикам. После хроматографического разделения детектировали расположение зон с помощью УФ облучателя (254 нм). Разделенные зоны компонентов вместе с сорбентом переносили в пробирки Эппендорфа, трижды экстрагировали хлороформом, экстракты объединяли и упаривали досуха под вакуумом. Полученный осадок смешивали с бромидом калия в соотношении 1:200-1:500 и прессовали полученную смесь в таблетки. При записи ИК спектров на приставке диффузионного отражения, использовали смеси бромида калия с определяемым компонентом, используя ту же процедуру пробоподготовки, что и при записи с помощью прессования с бромидом калия.

Обсуждение результатов

Разделение теллурурганических соединений методом обращено-фазовой тонкослойной хроматографии

Основным недостатком нормально-фазовой ТСХ для разделения ТОС при разделении теллурурганических соединений является необходимость использования подвижных фаз, одним из компонентов которых является кислотный модификатор (уксусная или трифторуксусная кислота (ТФУ)) [9]. Взаимодействие этих кислот с исследуемыми σ - и π - теллуранами приводит к образованию соответствующих диарилтеллуридиацилатов, что не позволяет разделять и анализировать смеси различных классов теллурурганических соединений.

В качестве альтернативного метода разделения исследуемых соединений была использована ОФ ТСХ. При осуществлении этого варианта хроматографии применяли пластины с неполярным адсорбентом и два типа подвижных фаз:

1. «вода – ацетонитрил – ТФУ»;
2. «фосфатный буфер (рН=3-8) – ацетонитрил».

Концентрацию ацетонитрила в подвижной фазе варьировали от 50 до 70%, а трифторуксусной кислоты от 0,1 до 2%.

В случае ОФ ТСХ наблюдается увеличение значений R_f при повышении концентрации более полярного компонента (ацетонитрила или ТФУ). Причем увеличение концентрации ацетонитрила незначительно влияет на картину разделения исследуемых теллурорганических соединений. По мере увеличения концентрации ацетонитрила значения R_f всех компонентов закономерно возрастают (рис. 1).

В большей степени влияние оказывает изменение содержания ТФУ. Было выяснено, что при разделении смеси диарилтеллуридов оптимальная концентрация модификатора 1%, так как для ди(4-(диметиламино)фенил)теллурида при дальнейшем её повышении, значение R_f уменьшается из-за сильного взаимодействия с сорбентом. При концентрации ТФУ 1,5-2 % зона ди(4-(диметиламино)фенил)теллурида перекрывает зоны дифенилтеллурида и ди(4-метоксифенил)теллурида (рис. 2). Разделить дифенилтеллурид и ди(4-метоксифенил)теллурид невозможно при любых соотношениях компонентов подвижной фазы.

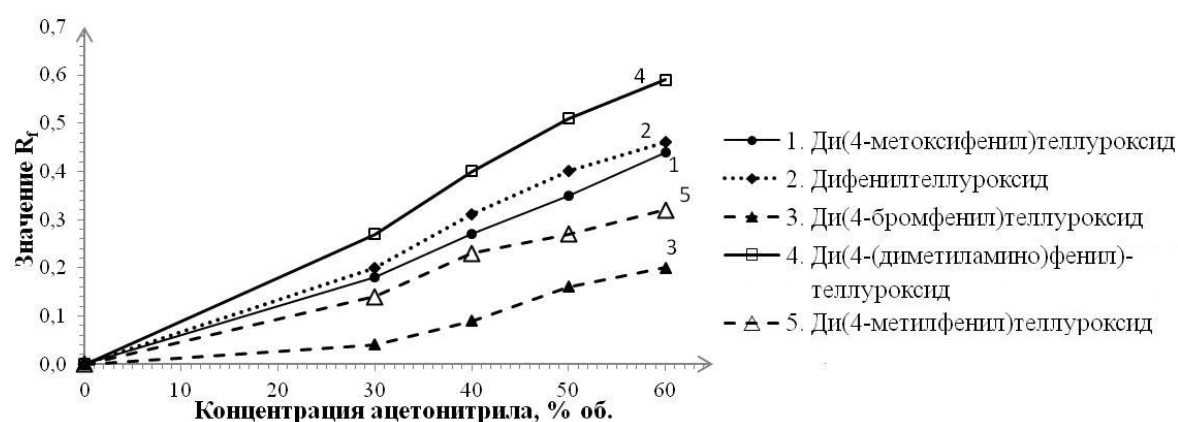


Рис. 1. Зависимость значений R_f диарилтеллуридов от концентрации ацетонитрила в подвижной фазе вода – ацетонитрил – ТФУ с постоянной концентрацией модификатора 1%

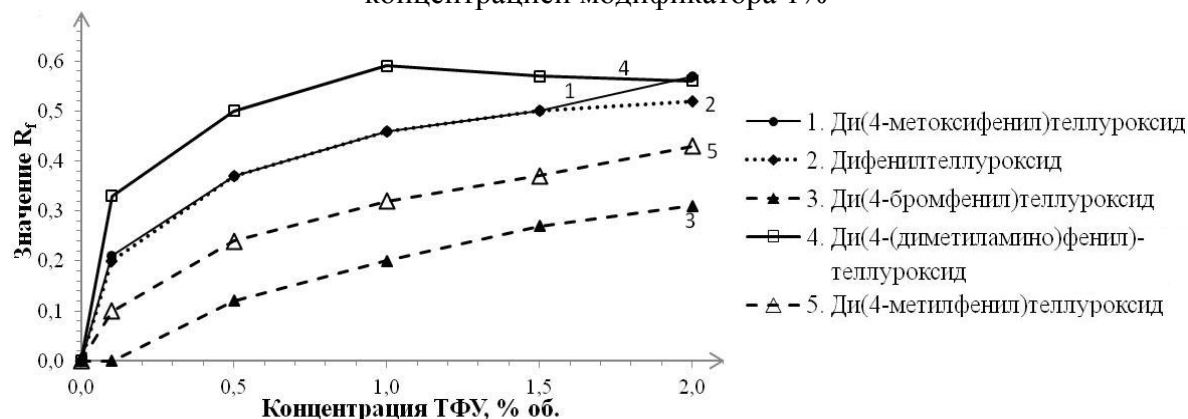


Рис. 2. Зависимость значений R_f диарилтеллуридов от концентрации модификатора в подвижной фазе вода – ацетонитрил – ТФУ с постоянным соотношением вода – ацетонитрил (40:60)

Элюирование ди(4-(диметиламино)фенил)теллурида в ОФ ТСХ при использовании подвижных фаз, содержащих кислотный модификатор также является преимуществом данного метода перед НФ ТСХ. Так в работе [9] было сделано предположение, что элюирование органических производных теллура, содержащих 4-(диметиламино)фенильный заместитель невозможно из-за

протонирования атома азота, приводящего к уменьшению растворимости этих соединений в органической подвижной фазе с одновременным увеличением сродства их к неподвижной фазе. В подобранных же нами условиях, видимо, протонирование диметиламино-групп происходит в меньшей степени из-за уменьшения концентрации кислоты в подвижной фазе.

Сравнение хроматограмм, полученных в условиях НФ и ОФ ТСХ можно отметить, что для ОФ ТСХ наблюдается меньшее размытие хроматографических зон. Данный факт позволяет работать с большим количеством определяемых компонентов в ОФ ТСХ, что является более предпочтительным при сочетании методов ТСХ и ИК в анализе соединений.

Основным недостатком предложенной хроматографической системы разделения σ - и π -теллуранов является возможность ее использования для соединений, принадлежащих только к одному классу теллуруорганических соединений, так как даже небольшое присутствие кислоты в подвижной фазе приводит к превращению исследуемых соединений в соответствующие диарилтеллуридилаты. Данный факт был уже описан нами в работе [9]. К сожалению, даже минимальное количество органической кислоты приводит к реакции ее с определяемыми соединениями. Поэтому была предпринята попытка уменьшить влияние кислоты в подвижной фазе на удерживание теллуруорганических соединений.

Для решения данной задачи нами была проведена обращено-фазовая тонкослойная хроматография в подвижных фазах, в которых рН задавался не органической кислотой, а фосфатной буферной смесью. Наилучшие результаты разделения модельной смеси теллуруорганических соединений показали подвижные фазы «ацетонитрил – фосфатная буферная смесь (50:50)». Зависимости значения R_f исследуемых соединений от рН подвижной фазы представлены на рисунке 3.

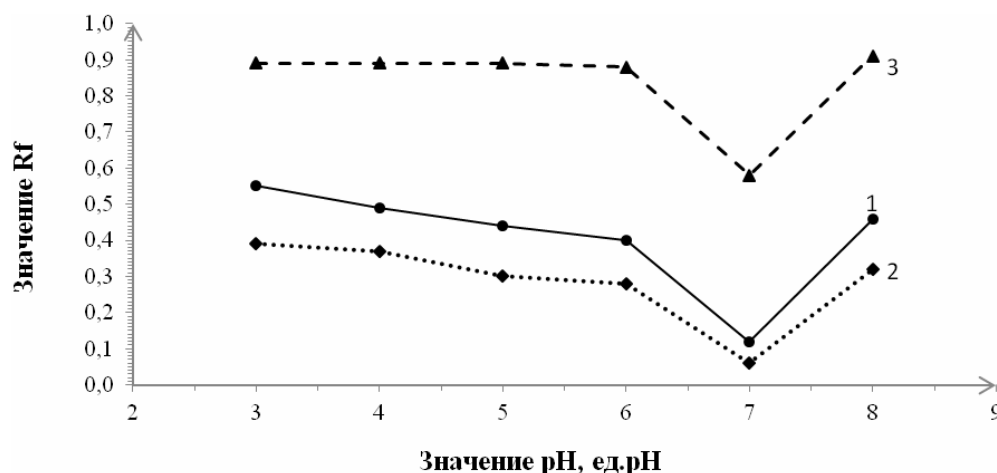


Рис. 3. Зависимость значений R_f ди(4-метоксифенил)теллурида (1), ди(4-метоксифенил)дителлурида (2), Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллуримида (3) от рН подвижной фазы.

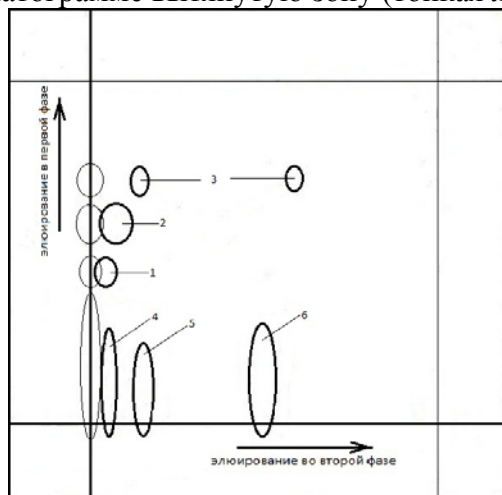
Значения фактора задержки ди(4-метоксифенил)теллурида, ди(4-метоксифенил)дителлурида и Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллуримида практически линейно уменьшаются в интервале от 3 до 6. При рН=7 значения R_f для данных соединений скачкообразно уменьшаются, а при рН=8 резко возрастают. Такой скачок обусловлен специфическим взаимодействием исследуемых соединений с компонентами буферных смесей, в результате чего

увеличивается элюирующая сила подвижной фазы. Для разделения теллурурганических соединений при $pH=7$ была использована фаза ацетонитрил – вода (50:50). Отсутствие компонентов фосфатных буферных смесей в данной подвижной фазе привело к уменьшению элюирующей силы.

Данные зависимости показывают, что любая из фаз, содержащих в качестве одного компонента фосфатную буферную смесь, пригодна для разделения ди(4-метоксифенил)теллурида, ди(4-метоксифенил)дителлурида и Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллурида. Меньшей селективностью обладает фаза состава ацетонитрил – вода (50:50), поскольку значения факторов удерживания ди(4-метоксифенил)теллурида и ди(4-метоксифенил)дителлурида различаются незначительно. Незначительное влияние pH на селективность и резкое уменьшение R_f в фазе с $pH=7$ свидетельствует о том, что разделение органических производных теллура в большей степени зависит от взаимодействия компонентов подвижной фазы с исследуемыми соединениями, а не от значения ее pH .

Групповой индивидуальный анализ компонентов смесей теллурурганических соединений возможен с использованием двумерной обращено-фазовой тонкослойной хроматографии. Нами было проведено разделение модельной смеси, состоящей из шести компонентов: ди(4-метоксифенил)теллурида, ди(4-метоксифенил)дителлурида, ди(4-метоксифенил)теллурида, ди(4-метоксифенил)дителлурида, Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллурида (Рис. 4).

В фазе ацетонитрил – фосфатная буферная смесь (50:50) при $pH=4$ проведено разделение ди(4-метоксифенил)дителлурида, ди(4-метоксифенил)теллурида, Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллурида. Из-за неселективности этой фазы к диарилтеллуридам, они после первого элюирования образуют на хроматограмме вытянутую зону (тонкая линия на рис. 4.).



- 1 Ди(4-метоксифенил)дителлурид
- 2 Ди(4-метоксифенил)теллурид
- 3 Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллурида
- 4 Ди(4-бромфенил)теллурида
- 5 Ди(4-метоксифенил)теллурида
- 6 Ди(4-(диметиламинофенил)теллурида

Рис. 4. Хроматограмма изучаемых соединений при двумерной обращено-фазовой ТСХ в подвижных фазах ацетонитрил – фосфатная буферная смесь с $pH=4$ (50:50) и ацетонитрил – вода – ТФУ (49:49:2)

После второго элюирования в фазе ацетонитрил – вода – ТФУ (49:49:2) были разделены ди(4-бромфенил)теллурида, ди(4-метоксифенил)теллурида, ди(4-(диметиламинофенил)теллурида, которые образуют три вытянутые зоны на хроматограмме.

Использование подвижной фазы, содержащей ТФУ, приводит к ацидолизу диарилтеллуридов. Так, после элюирования в фазе ацетонитрил – фосфатная

буферная смесь с рН=4 (50:50) Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)-теллуриמידу соответствует одна зона, а после элюирования в подвижной фазе ацетонитрил – вода – ТФУ (49:49:2) – две зоны.

Тонкослойная хроматография теллуорганических соединений с ИК-Фурье спектрометрическим детектированием

ИК-Фурье спектрометрия применима в основном для идентификации индивидуальных соединений и малоинформативна при анализе смесей исследуемых соединений. По этой причине сначала нами были рассмотрены возможности разделения данных соединений методом ТСХ, а затем непосредственно идентификация ГОС методом ИК-Фурье спектрометрии.

Запись спектров исследуемых соединений непосредственно с ТСХ пластины невозможна, так как сигналы сорбента и вспомогательных веществ, таких как, например, УФ индикаторы, перекрывают сигналы определяемых компонентов. Причем даже увеличение концентрации аналитов в 10-20 раз не дает положительного эффекта. Концентрация теллуорганических соединений остается существенно ниже, чем концентрация матричных компонентов ТСХ пластины. Также этому способствует и сильное хроматографическое размытие зон аналитов.

Для решения данной проблемы после элюирования исследуемых соединений нами была проведена экстракция веществ с сорбента. ИК спектры записывали с использованием таблеток с бромидом калия и приставки диффузионного отражения, для которых получили идентичные результаты. При идентификации соединений устраняли влияние мешающих компонентов с помощью программного обеспечения ИК спектрометра. Для этого из спектра экстрагированного анализируемого компонента вычитали спектр экстракта сорбента, изъятых с ТСХ пластины на той же высоте, что и анализируемый компонент.

ИК спектры разделенных компонентов записывали как после элюирования в фазе ацетонитрил–фосфатная буферная смесь (50:50) при рН=4, так и после хроматографирования в системе ацетонитрил – вода – ТФУ (49:49:2). ИК спектры записывали с использованием двух пластин, для которых хроматографирование в первой фазе проводили в идентичных условиях. Второе элюирование проводили только с использованием второй хроматограммы. Это позволило определить, какие компоненты содержатся в наблюдаемых зонах на хроматограммах.

После элюирования в первой фазе идентифицировать диарилтеллуороксиды можно, если в смеси содержится только один представитель данного класса соединений. Причем спектр соединения, полученного после экстракции с ТСХ пластины, совпадает со спектром используемого диарилтеллуороксида. При наличии нескольких диарилтеллуороксидов в смеси, наблюдается перекрывание их сигналов в ИК спектре, что препятствует их идентификации. Спектры соединений, образующих две другие зоны на хроматограмме соответствуют спектрам ди(4-метоксифенил)теллурида и Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллуримида.

После элюирования в фазе ацетонитрил – вода – ТФУ (49:49:2) наблюдается превращение Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллуримида в два соединения, которые по ИК спектрам были идентифицированы как ди(4-метоксифенил)теллуриди(трифторацетат) и 4-нитробензамин. Ди(4-метоксифенил)теллуриди(трифторацетат) и ди(4-метоксифенил)дителлурид не претерпевают изменений, и их спектры до и после хроматографирования совпадают. Ди(4-бромфенил)теллуороксид, ди(4-метоксифенил)теллуороксид и ди(4-

(диметиламинофенил)теллуриды превращаются в соответствующие диарилтеллуриды(трифторацетаты).

Заключение

Изучено влияние содержания трифторуксусной кислоты в подвижной фазе на сорбционные свойства теллуриорганических соединений в условиях обращено-фазовой ТСХ. Показано, что наибольшей селективностью к исследуемым соединениям обладает фаза ацетонитрил – вода – ТФУ (49:49:2). Проведено разделение искусственной смеси диарилтеллуридов методом обращено-фазовой тонкослойной хроматографии.

Изучено хроматографическое поведение теллуриорганических соединений в условиях обращено-фазовой ТСХ с использованием подвижных фаз ацетонитрил – фосфатная буферная смесь с рН от 3 до 8. Установлено, что влияние значения рН на селективность фазы к исследуемым соединениям незначительно, в большей степени влияние оказывает взаимодействие между компонентами подвижной фазы и исследуемыми соединениями. Методом обращено-фазовой ТСХ в фазах ацетонитрил – фосфатная буферная смесь проведено разделение ди(4-метоксифенил)теллурида, ди(4-метоксифенил)дителлурида и Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллурида.

Методом двумерной обращено-фазовой ТСХ проведено разделение модельной смеси диарилтеллуридов, ди(4-метоксифенил)теллурида, ди(4-метоксифенил)дителлурида и Те,Те-ди(4-метоксифенил)-N-(4-нитробензоил)теллурида.

Показано, что использование ИК-Фурье спектроскопии для детектирования соединений после ТСХ разделения, позволяет определить исследуемые соединения, а также установить какие превращения происходят с ними.

Список литературы

1. Редькин Н. А. Хроматография и масс-спектрометрия σ - и π -теллуранов: Диссертация кандидата химических наук / Самарский государственный университет. Самара. 2008. 151 с.
2. Lindemann T., Prange A., Dannecker W., Neidhart B. Stability studies of arsenic, selenium, antimony and tellurium species in water, urine, fish and soil extracts using HPLC/ICP-MS // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 2000. Vol. 368. P. 214-220.
3. Klinkenberg H., van der Wal S., de Koster C., Bart J. On the use of inductively coupled plasma mass spectrometry as an element specific detector for liquid chromatography: optimization of an industrial tellurium removal process // Journal of Chromatography A. 1998. Vol. 794. P. 219-232.
4. Родина Т.А., Гарькин В.П., Буряк А.К. ВЭЖХ–МС теллуридов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 2. С. 338-348.
5. Sturgeon G.D., Gross M.L. Mass spectrometry of organic selenium and tellurium compounds // The chemistry of organic selenium and tellurium compounds. 1986. Vol. 1. P. 243-285.
6. Haller W.S., Irgolic K.J. Diaryl Ditellurides from grignard reagents and elemental tellurium // Journal of Organometallic Chemistry. 1972. Vol. 38. №1. P. 97-103.
7. Swearingen Jr.W., Araya M.A., Plishker M.F. et al. Identification of biogenic organotellurides in *Escherichia coli* K-12 headspace gases using solid-phase

microextraction and gas chromatography // Analytical Biochemistry. 2004. Vol. 331. P. 106-114.

8. You Y., Ahsan K., Detty M.R. Mechanistic studies of the tellurium(II)/tellurium(IV) redox cycle in thiol peroxidase-like reactions of diorganotellurides in methanol // Journal of American Chemical Society. 2003. Vol. 125. № 16. P.4918-4927.

9. Сорокин А.А., Редькин Н.А., Гарькин В.П., Буряк А.К. Применение масс-спектрометрии с иницированной матрицей или поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией в сочетании с тонкослойной хроматографией для анализа σ - и π -теллуранов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып. 4. С. 506-514.

10. Irgolic K.J. // Journal of Organometallic Chemistry. 1977. Vol. 158. P. 259-260.

11. Irgolic K.J. // Journal of Organometallic Chemistry. 1980. Vol.189 P. 114-116.

12. Irgolic K.J. // Journal of Organometallic Chemistry. 1978. Vol. 158. P. 309-310.

13. Al-Rubaie Ali Z., Yousif L.Z., Al-Ba'aj. A.K. A new synthetic method for diphenacyl telluride // Journal of Organometallic Chemistry. 2003. Vol. 673. P. 40-46.

14. Садеков И.Д., Максименко А.А., Минкин В.И. Химия теллуруорганических соединений. – Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского университета, 1983. 328 с.

Елисеева Елена Вячеславовна – аспирант, кафедра органической, биоорганической и медицинской химии, Самарский государственный университет, Самара, тел. (906)3439436

Сорокин Александр Анатольевич – к.х.н., заместитель начальника научно-исследовательского центра по разработке аналитических методов, ООО «Озон», Самарская обл., Жигулевск, тел. (927)7053586

Редькин Николай Анатольевич – к.х.н., старший преподаватель, кафедра аналитической и экспертной химии, Самарский государственный университет, Самара, (927)7650528

Гарькин Виталий Петрович – к.х.н., доцент, кафедра органической, биоорганической и медицинской химии, Самарский государственный университет, Самара, тел. (846)334-54-05

Eliseeva Elena V. – postgraduate student, Department of organic, bioorganic and medical chemistry, Samara State University, Samara, e-mail: eliseeff@mail.ru

Sorokin Alexander A. – cand. chem. sci., deputy chief of the scientific research center for the development of analytical methods, Limited (liability) company «Ozon», Samara region, Zhigulevsk, e-mail: alanso@list.ru

Red'kin Nikolay A. – cand. chem. sci., chief lecturer, Department of analytical and expert chemistry, Samara State University, Samara, e-mail: xiredn@mail.ru

Gar'kin Vitaly P. – cand. chem. sci., docent, Department of organic, bioorganic and medical chemistry, Samara State University, Samara, e-mail: garkin@ssu.samara.ru