



УДК 544

Сорбция диарилтеллуридов из водно-ацетонитрильных растворов в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии

Сорокин А.А.¹, Гарькин В.П.¹, Елисеева Е.В.¹,
Редькин Н.А.¹, Буряк А.К.²

¹ Самарский государственный университет, Самара

² Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

Поступила в редакцию 12.03.2014 г.

Аннотация

В данной работе изучено сорбционное поведение теллуриорганических соединений с помощью обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для исследуемых диарилтеллуридов рассмотрены модели вытеснительной (конкурентной) сорбции Снайдера-Сочевинского, Скотта-Кучеры и Эльтекова.

Ключевые слова: диарилтеллуриды, высокоэффективная жидкостная хроматография, сорбция, модель Снайдера-Сочевинского, модель Скотта-Кучеры, модель Эльтекова

In this research, we investigated the sorption behavior of telluroorganic compounds by reversed-phase high performance liquid chromatography. The models of displacement (competitive) sorption Snyder-Sochevinsky, Scott-Kucera, Eltekov was obtained for investigated diaryltelluroxides.

Keywords: diaryltelluroxides, high performance liquid chromatography, sorption, model of Snyder-Sochevinsky, model of Scott-Kucera, model of Eltekov

Введение

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии является очень удобным и наиболее перспективным для изучения сорбции труднолетучих соединений из водно-органических растворов. Изучение сорбции таких соединений представляет важную задачу не только для теоретической хроматографии, разрабатывающей универсальные модели удерживания, но и для аналитической и препаративной хроматографии, которые используются при промышленном получении веществ, как для разделения, так и для производственного контроля синтезов. В качестве объектов исследования нами были выбраны теллуриорганические соединения [1], химия которых предоставляет широкие возможности для теоретических исследований и последующего практического применения полученных результатов. Так в недавно открытых реакциях сочетания теллуриорганические соединения выступают синтетическими эквивалентами винильных или арильных карбокатионов, что является альтернативой широко используемым в современной органической химии реакциям Хека, Соногашира,

Сузуки. Найдена каталитическая активность диорганителлуридов в реакциях окисления под действием перекиси водорода, в том числе и в двухфазных системах. Исследование радикальных реакций теллурурганических соединений показало перспективы их применения в качестве инициаторов радикальной полимеризации, а также для синтеза производных углеводов, нуклеозидов и других природных соединений. Получен ряд новых гетероциклических систем, содержащих атом теллура.

Целью данной работы явилось изучение сорбции теллурурганических соединений из водно-ацетонитрильных растворов на неполярных сорбентах различной природы с помощью известных в литературе моделей удерживания Снайдера-Сочевинского, Скотта-Кучеры и Эльтекова.

Эксперимент

В работе были исследованы диарилтеллуриды, которые были получены по известным методикам на химическом факультете Самарского государственного университета [1]. Общая структурная формула диарилтеллуридов представлена ниже:



(R = H; H₃C; H₃CO; (CH₃)₂N; Br)

Сорбционное поведение исследуемых диарилтеллуридов изучали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) в изократическом режиме на стальных колонках: с размерами 4,6x150 мм, заполненная сорбентом Zorbax Eclipse XDB-C18 ($S_{уд.} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$, зернение 5 мкм) и 2,1x100 мм, заполненная сорбентом Hypercarb ($S_{уд.} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$, зернение 5 мкм). Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, США) с УФ-спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей (DAD), насосом Quaternary Pump 1200 и программным обеспечением для обработки хроматографических данных ChemStation Rus версия A.10.02 (Agilent Technologies, США). Детектирование осуществляли при длине волны 254 нм. В качестве элюента использовали смеси ацетонитрил/вода различного состава с добавлением трифторуксусной кислоты. Образцы исследуемых веществ массой $2 \pm 10\%$ мг растворяли в 1 мл подвижной фазы. Объем вводимой пробы составлял 5 мкл. Растворы образцов вводили в хроматограф с помощью микрошприца. Анализ данных проводили из 3 параллельных измерений.

Значение фактора удерживания для малых проб вещества рассчитывали по формуле:

$$k = \frac{(t_R - t_M)}{t_M} \quad (2)$$

где t_R – время удерживания исследуемого соединения; t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (NaN_2).

Полученные факторы удерживания диарилтеллуридов представлены в таблице 1.

На сорбенте Hypercarb для ди(4-бромфенил)теллуриоксида (соединение 5) не были получены факторы удерживания при составах подвижной фазы 50/50 и 60/40 в связи с его низкой растворимостью в элюенте такого состава.

Таблица 1. Факторы удерживания диарилтеллуриоксидов (4-RC₆H₄)₂TeO на сорбентах Zorbax Eclipse XDB-C18 и Hypercarb при различных соотношениях ацетонитрил/вода (% об.)

№	R	Фактор удерживания k									
		Zorbax Eclipse XDB-C18					Hypercarb				
		50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10
1	H	0.54	0.33	0.23	0.18	0.15	1.45	1.04	0.88	0.81	0.69
2	CH ₃	1.25	0.69	0.43	0.30	0.24	4.61	2.87	2.16	1.81	1.87
3	CH ₃ O	0.63	0.35	0.22	0.16	0.13	6.46	3.99	3.25	2.78	2.78
4	(H ₃ C) ₂ N	0.44	0.27	0.18	0.14	0.11	10.3	7.29	6.05	5.59	4.13
5	Br	3.47	1.73	1.00	0.64	0.46	-	-	6.69	6.71	6.63

*Значения факторов удерживания рассчитаны с точностью $\pm 0,01$.

Обсуждение результатов

Для понимания процесса сорбции исследуемых диарилтеллуриоксидов на неполярных сорбентах рассмотрим, как влияет состав подвижной фазы на их хроматографическое удерживание. В настоящее время в жидкостной хроматографии наиболее часто применяются модели вытеснительной (конкурентной) сорбции Снайдера-Сочевинского, Скотта-Кучеры и Эльтекова [2]. Рассмотрим возможности их применения для удерживания диарилтеллуриоксидов.

Модель *Снайдера-Сочевинского* [3–6] предполагает, что однородная поверхность сорбента полностью покрыта адсорбционным слоем. Сорбция соединений происходит за счет вытеснения молекул более полярного компонента подвижной фазы молекулами сорбата. Зависимость удерживания от концентрации полярной добавки в элюенте определяется уравнением:

$$\lg k = a - n' \cdot \lg N \quad (3)$$

Для исследуемых диарилтеллуриоксидов были построены графики зависимости логарифма фактора удерживания ($\lg k$) от логарифма мольной доли модификатора подвижной фазы ($-\lg X_m$) (рис. 1). В таблице 2 представлены коэффициенты линейного уравнения Снайдера-Сочевинского для исследуемых сорбатов.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Снайдера-Сочевинского для исследуемых диарилтеллуриоксидов (4-RC₆H₄)₂TeO

№	R	Сорбент Eclipse XDB-C18 $0.25 < X_m < 0.75$			Сорбент Hypercarb $0.25 < X_m < 0.75$		
		$a \pm \Delta a$	$n' \pm \Delta n'$	R^2	$a \pm \Delta a$	$n' \pm \Delta n'$	R^2
		1	H	-1.01 \pm 0.01	1.18 \pm 0.01	0.96	- 0.25 \pm 0.01
2	CH ₃	-0.86 \pm 0.01	1.53 \pm 0.01	0.98	0.10 \pm 0.01	0.84 \pm 0.01	0.86
3	CH ₃ O	-1.12 \pm 0.01	1.47 \pm 0.01	0.97	0.29 \pm 0.01	0.76 \pm 0.01	0.86
4	(H ₃ C) ₂ N	-1.15 \pm 0.01	1.27 \pm 0.01	0.98	0.53 \pm 0.01	0.78 \pm 0.01	0.96
5	Br	-0.62 \pm 0.01	1.87 \pm 0.01	0.99	-	-	-

Согласно построенным зависимостям величина n' на сорбенте Eclipse XDB-C18 для исследуемых диарилтеллуридов составляет от 1 до 2. Это означает, что одна молекула диарилтеллурида в среднем вытесняет от одной до двух молекул ацетонитрила с поверхности сорбента. На сорбенте Hypercarb величина n' меньше единицы. Это означает, что каждая молекула диарилтеллурида вытесняет с поверхности Hypercarb не более одной молекулы ацетонитрила.

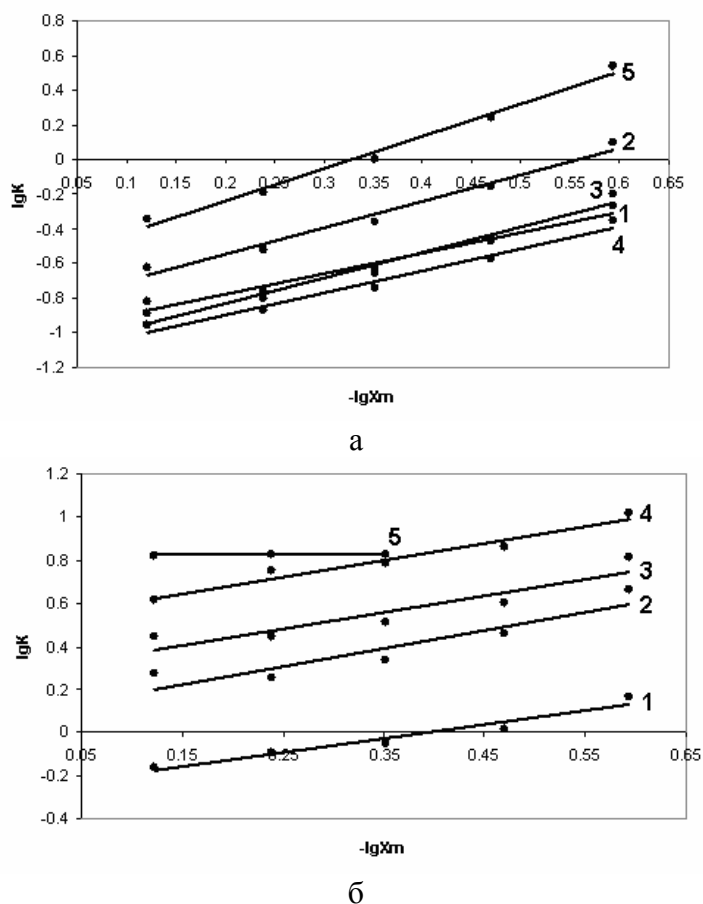


Рис. 1. Зависимости между логарифмом фактора удерживания и логарифмом мольной доли модификатора (ацетонитрил) для диарилтеллуридов на сорбенте а) Zorbax Eclipse XDB-C18; б) Hypercarb

Значение величины n' можно рассчитать теоретически как отношение площади молекулы сорбата к площади молекулы ацетонитрила, используя программу HyperChem 7.0. Рассчитанные значения n' для исследуемых сорбатов (1,64÷2,60) по своей величине превосходят значения n , полученные в ходе эксперимента. Это объясняется тем, что молекулы соприкасаются с сорбентом не всей своей поверхностью, а только некоторой ее частью, так называемой «посадочной площадкой». Чем больше n' , тем больше «посадочная площадка» на поверхности, с которой соприкасается молекула, тем сильнее хроматографическое удерживание. Введение заместителей в исследуемые молекулы увеличивает «посадочную площадку» сорбатов на поверхности неполярного сорбента и поэтому с нее выталкивается больше молекул ацетонитрила.

Таким образом, наличие линейных корреляций между логарифмами факторов удерживания и логарифмами мольной доли ацетонитрила в подвижной фазе

свидетельствует о выполнимости вытеснительной модели Снайдера-Сочевинского для данных соединений на сорбентах Eclipse XDB-C18 и Hypercarb.

В вытеснительной модели сорбции *Скотта-Кучеры* [7] устанавливается зависимость между хроматографическим удерживанием исследуемых соединений и мольной долей органического модификатора подвижной фазы:

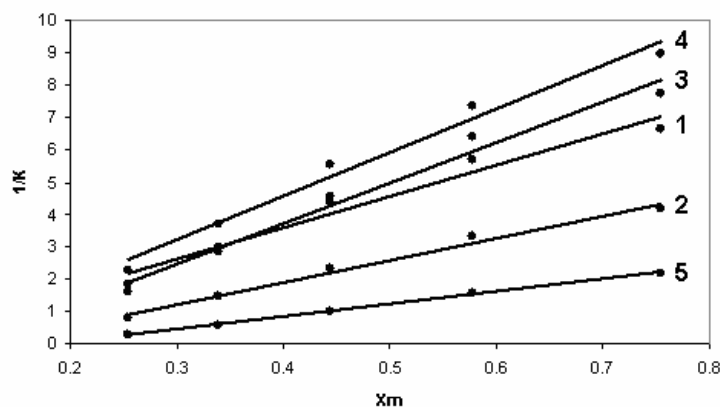
$$1/k = A + B \cdot X_m, \quad (4)$$

где A , B – константы, X_m – мольная доля органического модификатора.

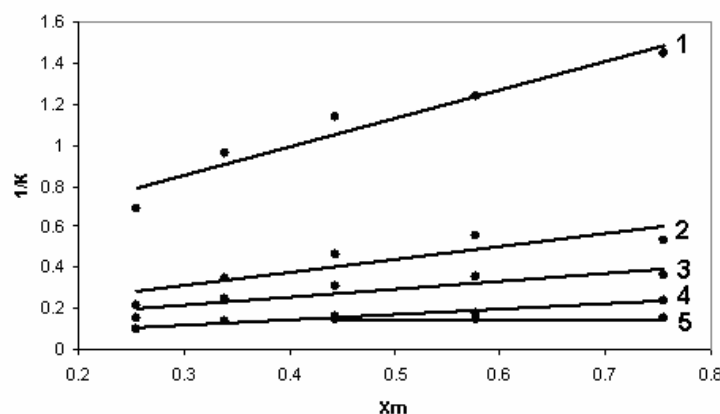
На рис. 2 представлены данные зависимости для изучаемых диарилтеллуридов. В таблице 3 представлены соответствующие коэффициенты.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения Скотта-Кучеры для исследуемых диарилтеллуридов (4-RC₆H₄)₂TeO

№	R	Сорбент Eclipse XDB-C18 0.25 < X _m < 0.75			Сорбент Hypercarb 0.25 < X _m < 0.75		
		A ± ΔA	B ± ΔB	R ²	A ± ΔA	B ± ΔB	R ²
1	H	-0.25±0.01	9.61±0.01	0.96	0.43±0.01	1.40±0.01	0.93
2	CH ₃	-0.84±0.01	6.84±0.01	0.99	0.12±0.01	0.63±0.01	0.79
3	CH ₃ O	-1.31±0.01	12.52±0.01	0.98	0.10±0.01	0.39±0.01	0.80
4	(H ₃ C) ₂ N	-0.84±0.01	13.50±0.01	0.98	0.04±0.01	0.27±0.01	0.96
5	Br	-0.71±0.01	3.86±0.01	0.99	-	-	-



а



б

Рис. 2. Зависимости обратной величины фактора удерживания диарилтеллуридов от мольной доли модификатора (ацетонитрил) в подвижной фазе на сорбенте а) Zorbax Eclipse XDB-C18; б) Hypercarb

Данные зависимости носят линейный характер, что свидетельствует об отсутствии ассоциативных явлений в водно-ацетонитрильном растворе.

Вытеснительная модель сорбции, предложенная Эльтековым [8–9], дает более подробную информацию о механизме сорбции на используемых сорбентах. В этом случае устанавливается зависимость между константой распределения K_x между поверхностным и объемным растворами (полное содержание) диарилтеллуридов и мольной долей модификатора и основного компонента в подвижной фазе. При этом предполагается образование монослоя постоянного состава на поверхности сорбента и ассоциация отсутствует. Математическое выражение для данной модели записывают в виде:

$$\ln K_x = Z - m \ln X_m - n \ln(1 - X_m) \quad (5)$$

где X_m – мольная доля органического модификатора в подвижной фазе; m и n – число молекул модификатора и основного компонента в подвижной фазе, вытесняемое одной молекулой сорбата.

Константу распределения K_x вещества, выраженную через мольные доли в адсорбированном монослое (полное содержание) и объемном растворе ($K_x = X_a / X$) рассчитывали из хроматографических данных по формуле:

$$K_x = 1 + k \cdot \frac{V_M}{V_a}, \quad (6)$$

где $V_M = t_M \cdot F_c$ – мертвый объем колонки; $V_a = W_a \cdot S_{y\delta} \cdot \delta$ – объем адсорбционного слоя в колонке, δ – толщина слоя; W_a и $S_{y\delta}$ – масса и удельная поверхность адсорбента.

При расчете объема адсорбционного слоя в колонке V_a использовали значение толщины адсорбционного слоя δ , индивидуально подобранное для каждого диарилтеллурида. Усредненное значение толщины адсорбционного $\delta_{cp} = 12,62 \text{ \AA}$, что соответствует средней длине молекул диарилтеллуридов.

В таблице 4 представлены значения константы распределения K_x диарилтеллуридов, выраженные через мольные доли в адсорбированном монослое (полное содержание) при сорбции их на сорбентах Zorbax Eclipse XDB-C18 и Hypercarb при различных соотношениях ацетонитрил/вода (% об.), рассчитанные по уравнению (6).

Таблица 4. Константа распределения K_x (полное содержание) диарилтеллуридов (4-RC₆H₄)₂TeO между поверхностным и объемным растворами при различных соотношениях ацетонитрил/вода (% об.)

№	R	Константа распределения K_x (полное содержание)									
		Zorbax Eclipse XDB-C18					Hypercarb				
		50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10
1	H	3.84	2.76	2.20	1.92	1.79	4.78	3.71	3.29	3.10	2.80
2	CH ₃	6.54	4.07	2.92	2.34	2.06	11.1	7.30	5.74	4.97	5.11
3	CH ₃ O	3.41	2.35	1.85	1.60	1.50	13.3	8.59	7.19	6.30	6.29
4	(H ₃ C) ₂ N	2.59	1.97	1.65	1.49	1.40	19.3	14.0	11.7	10.9	8.34
5	Br	17.2	9.05	5.67	3.99	3.13	-	-	16.5	16.5	16.3

Построенные зависимости $\lg K_x - [-m \cdot \lg X_m + n \cdot \lg(1 - X_m)]$ являются линейными только в интервале 50–80 % (об.) органического модификатора. При использовании подвижной фазы ацетонитрил/вода $m > n$ для исследуемых диарилтеллуридов на обоих сорбентах. Это означает, что поверхностный слой сорбента содержит в

основном молекулы ацетонитрила, при этом молекулы исследуемых диарилтеллуридов вытесняют их из сорбционного слоя.

По построенным зависимостям были получены параметры уравнения Эльтекова, которые представлены в таблице 5. Значения m и n были получены в ходе построения дополнительных корреляций вида $\lg K_x - m \cdot \lg X_m$ и $\lg K_x - n \cdot \lg(1 - X_m)$.

Исходя из представленных в таблице данных видно, что $m > n$ для исследуемых диарилтеллуридов на обоих сорбентах. Это означает, что поверхностный слой сорбента содержит в основном молекулы ацетонитрила, при этом молекулы исследуемых диарилтеллуридов вытесняют из сорбционного слоя молекулы ацетонитрила. Линейные зависимости, построенные для каждого соединения с высокими коэффициентами корреляции, свидетельствуют о выполнимости модели Эльтекова для исследуемых диарилтеллуридов в интервале концентраций ацетонитрила в подвижной фазе от 50 до 80 % (об.).

Таблица 5. Коэффициенты уравнения Эльтекова

№	R	Сорбент Eclipse XDB-C18 $0,25 < X_m < 0,75$			Сорбент Hypercarb $0,25 < X_m < 0,75$		
		Z	m	n	Z	m	n
1	H	-0.75	0.25	0.21	-0.22	0.46	0.40
2	CH ₃	-1.17	0.52	0.43	-0.45	0.74	0.59
3	CH ₃ O	-0.92	0.32	0.26	-0.27	0.69	0.56
4	(H ₃ C) ₂ N	-0.67	0.22	0.19	0	0.73	0.67
5	Br	-1.6	1.0	0.84	-	-	-

Заключение

Изучена сорбция диарилтеллуридов из водно-ацетонитрильных растворов на неполярных сорбентах различной природы в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Проведено исследование влияния состава подвижной фазы на хроматографическое удерживание с помощью вытеснительных моделей удерживания. Рассчитаны константы уравнений Снайдера-Сочевинского, Скотта-Кучеры и Эльтекова для диарилтеллуридов в системах Zorbax Eclipse XDB-C18–ацетонитрил–вода ($0,25 < X_m < 0,75$) и Hypercarb–ацетонитрил–вода ($0,25 < X_m < 0,75$) с высокими коэффициентами корреляции.

Работа выполнена в рамках проекта № 02.740.11.0650 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

Список литературы

1. Садеков И.Д., Максименко А.А., Минкин В.И. Химия теллуриорганических соединений. Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского университета, 1983. 328 с.
2. Ланин С.Н. Адсорбционные модели удерживания в жидкостной хроматографии. 100 лет хроматографии / отв. ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. 739 с.
3. Snyder L.R., Quony M.A., Glajch J.L. Solvent – Strength Selectivity in Reversed – Phase HPLC // Journal of Chromatographia. 1987. Vol. 24. P. 33-44.

4. Snyder L.R. Mobile phase effects in liquid – solid chromatography. Importance of adsorption – site geometry, adsorbate delocalization and hydrogen bonding // *Journal of Chromatography*. 1983. Vol. 255. №1. P. 3-26.

5. Snyder L.R., Glajch J.L., Kirkland J.J. Theoretical basis for systematic optimization of mobile – phase selectivity in liquid – solid chromatography // *Journal of Chromatography*. 1989. Vol. 123. №5. P. 10-28.

6. Soczewicky E. Mechanistic molecular model of liquid-solid chromatography. Retention-eluent composition relationships // *Journal of Chromatography A*. 2002. Vol. 966. P.109-116.

7. Буланова А.В., Полякова Ю.Л. Хроматография в медицине и биологии. Самара: Издательство «Самарский университет». 2006. 116 с.

8. Эльтеков Ю.А. Зависимость коэффициента емкости от состава бинарного элюента // *Журн. физ. химии*. 1991. Т. 65. №9. С. 2573-2575.

9. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. Особенности жидкостной хроматографии при отрицательных значениях коэффициентов емкости // *Журн. физ. химии*. 1994. Т.70. № 3. С.532-537.

Сорокин Александр Анатольевич – к.х.н., заместитель начальника научно-исследовательского центра по разработке аналитических методов, ООО «Озон», Самарская обл., Жигулевск, тел. +7 (927)7053586

Гарькин Виталий Петрович – к.х.н., доцент, Самарский государственный университет, кафедра органической, биоорганической и медицинской химии, Самара, тел. +7 (846)334-54-05

Елисева Елена Вячеславовна – аспирант, Самарский государственный университет, кафедра органической, биоорганической и медицинской химии, Самара

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

Буряк Алексей Константинович – д.х.н., заведующий лабораторией, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Москва

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.

Gar'kin Vitaly P. – Cand.Sc.Chem, docent, Samara State University, Department of organic, bioorganic and medical chemistry, Samara

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

Red'kin Nikolay A. – Cand.Sc.Chem, chief lecturer, Samara State University, Department of analytical and expert chemistry, Samara

Buryak Alexey K. –Dr.Sc.Chem., head of laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Laboratory of physical-chemical basis of chromatography and chromate-mass spectrometry, **Moscow**