



УДК 543

Исследование несимметричных диарилтеллуридов методом ОФ ВЭЖХ - МС

Родина Т.А., Буряк А.К.

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

Гарькин В.П., Редькин Н.А.

ГОУ ВПО «Самарский государственный университет», Самара

Поступила в редакцию 23.12.2009 г.

Аннотация

Методом ОФ ВЭЖХ-МС изучены диарилтеллуриды с различными заместителями в бензольных кольцах, «несимметричные», полученные при нагревании соответствующих «симметричных» соединений. Выяснено, что хроматографическое удерживание соответствующих «несимметричных» соединений имеет промежуточное значение между удерживанием симметричных аналогов. Показана возможность исследования подобных плохо разделяемых смесей по характеристическим ионам в варианте ВЭЖХ-МС. Проведена интерпретация масс-спектров исследуемых соединений, образующихся в масс-спектрах перекрывающихся хроматографических пиков. Обнаружены изомерные димеры, позволяющие надёжно идентифицировать присутствие «несимметричных» соединений.

Ключевые слова: исследование смеси диарилтеллуридов, обращеннофазовая высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, электрораспыление и химическая ионизация при атмосферном давлении

The diaryltelluroxides with various substitutions in benzene rings, “unsymmetrical”, yielded by heating of the corresponding symmetrical substances, was investigated by RP HPLC-MS method. It was found, that chromatographic retention of the corresponding “unsymmetrical” substances had intermediate value between retention of the symmetrical analogs. A research ability of similar unresolved mixtures by characteristic ions was shown. Mass spectral data interpretation of the investigated compounds forming in mass spectra of the overlapped chromatographic peaks was studied. The isomeric dimmers, allowing to reliably identify presence of “unsymmetrical” compounds was found.

Key words: diaryltelluroxides mixture analysis, reserved phase high performance liquid chromatography with mass spectrometry detection, electrospray and APCI ionization

Введение

Образование пара-замещённых «несимметричных» диарилтеллуридов при нагревании смеси симметричных, описано ранее, в работе [1]. Однако, выяснить, в какой момент и в каком узле газового хроматографа, либо в камере ионизации масс-спектрометрического детектора происходит образование «несимметричных» диарилтеллуридов, авторам не удалось. Исследование этих новых соединений, а

так же способа их получения интересно с точки зрения развития методов органического синтеза [2, 3]. Для исследования полученных соединений выбран наиболее распространённый вариант обращённофазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ОФ ВЭЖХ-МС) [4-7]. Изучены методом ОФ ВЭЖХ-МС и идентифицированы «несимметричные» диарилтеллуросиды, рассмотрена их фрагментация в режимах электрораспыления (ЭР) и химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД).

Экспериментальная часть

Образование несимметричных диарилтеллуросидов наблюдается при повышенных температурах при совместном нагревании симметричных молекул. Методика получения несимметричных теллуросидов и теллуридов при повышенных температурах следующая: соответствующие диарилтеллуросиды взвешивали по $10 \text{ мг} \pm 10\%$ на аналитических весах, смешивали и вносили в капилляр, запаивая с одного конца. Далее, проводили продувку азотом в течение 30 сек. и запаивали второй конец. Затем, полученную смесь выдерживали в течение 2 часов при соответствующем температурном режиме: 100, 150, 200, $250 \pm 2^\circ\text{C}$. Перед анализом методом ВЭЖХ-МС образовавшуюся реакционную смесь растворяли в 1 мл метилового спирта. Объём вводимой пробы 5 мкл.

Исследования проводили методом обращённофазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ОФ ВЭЖХ-МС) с использованием жидкостного хроматографа 1100 LCMSD фирмы Agilent Technologies (США), укомплектованного: УФ-спектрофотометрическим детектором (DAD) и масс-спектрометром (MCD). В качестве метода ионизации использовали химическую ионизацию при атмосферном давлении (ХИАД, APCI) и электрораспыление (ЭР, ESI). Использовали колонку *Onyx monolithic C18* фирмы Phenomenex (США) длиной – 50 мм, внутренним диаметром - 4,6 мм. Элюирование проводили в условиях линейного градиента ацетонитрила (AcN) (фирмы Panreac, Испания, с чистотой (HPLC-gradient grad) для градиентного элюирования ВЭЖХ, с минимальным содержанием примесей в ацетонитриле, что подтверждается методом газовой хроматографии 99,9% (Minimum assay (G.C.) 99,9%) в 0,1% ТФУ (трифторуксусная кислота фирмы Lancaster с частотой 99%) в воде. Использовали дионизованную воду, полученную на установке Barnstead. Скорость подвижной фазы составляла 3,7 мл/мин. Образцы взвешивали на аналитических весах Ohaus (фирмы Ohaus Corporation, США) первого класса точности. Скорость сканирования масс-спектрометрического детектора 0,6 сек/цикл по полному ионному току, при диапазоне масс 100-1500 Да.

Результаты эксперимента

При совместном нагревании ди(п-диметиламинофенил)теллуросида и ди(п-метоксифенил)теллуросида в течение 2 часов при $100 \pm 2^\circ\text{C}$, образуется несимметричный $\text{Te}_2\text{Te}-(n\text{-диметиламинофенил})-(n\text{-метоксифенил})\text{теллуросид}$ (Рис. 1), хроматограммы представлены на рис. 2.

Основной пик на полученной хроматограмме содержит три компонента, которые в представленных условиях не удалось разделить хроматографически.

Масс-спектр пика состоит из протонированных молекулярных ионов ди(*n*-диметиламинофенил)теллуриоксида ($m/z = 387$), ди(*n*-метоксифенил) теллуриоксида ($m/z = 361$) и Te,Te-(*n*-диметиламинофенил)-(*n*-метоксифенил)теллуриоксида ($m/z = 374$).

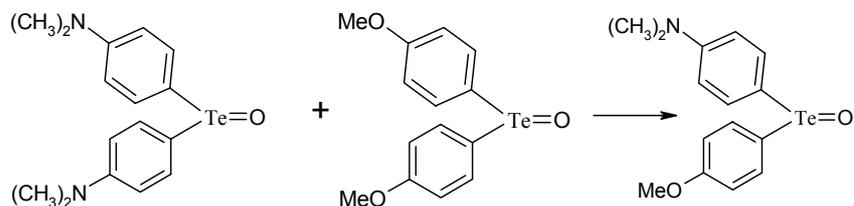


Рис. 1. Схема образования несимметричного Te,Te-*n*-диметиламинофенил, *n*-метоксифенилтеллуриоксида при нагревании смеси ди(*p*-диметиламинофенил)теллуриоксида и ди(*p*-метоксифенил)теллуриоксида при $100 \pm 2^\circ\text{C}$ в течении 2 часов

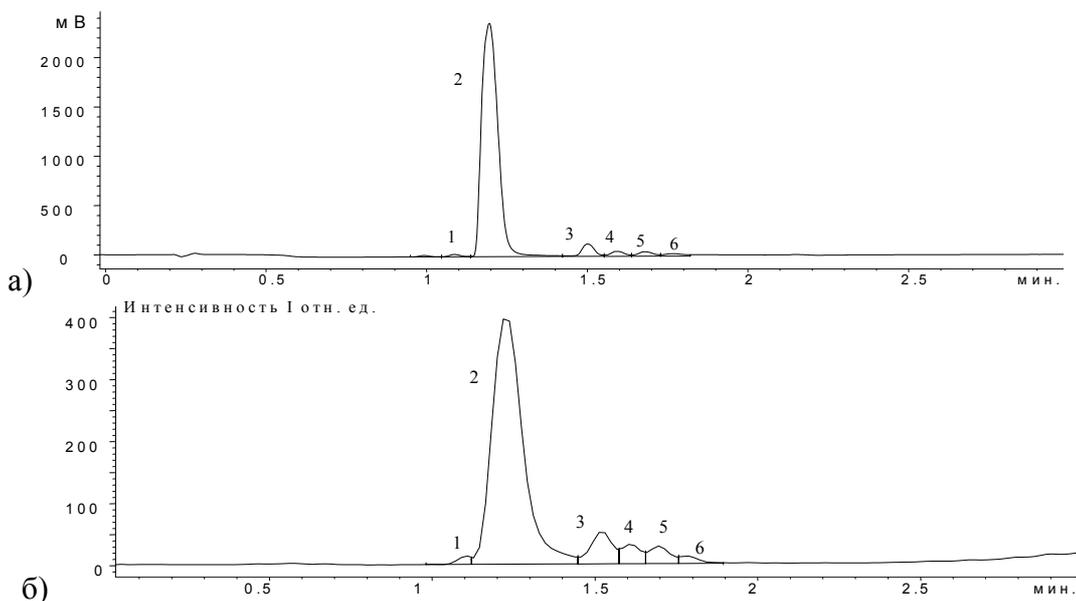


Рис. 2. Хроматограммы реакционной смеси образования Te,Te-*n*-диметиламинофенил, *n*-метоксифенил-теллуриоксида зарегистрированный УФ-спектрофотометрическим детектором (а) и масс-спектрометрическим детектором по ПИТ (б)

Все присутствующие молекулярные ионы содержат в структуре один атом теллура и имеют соответствующую картину изотопного распределения. Кроме того в масс-спектрах присутствуют фрагментные ионы с $m/z = 108$ и $m/z = 122$, которые подтверждают присутствие ди(*n*-диметиламинофенил)-теллуриоксида и являются низкомолекулярными фрагментами соответствующими структурам: $m/z = 108 - (\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-Ph+H})^+$, $m/z = 122 - ((\text{CH}_3)_2\text{N-Ph+H})^+$. Следует отметить, что по соотношению интенсивностей этих ионов фрагмент с $m/z = 108$ выше по интенсивности фрагмента с $m/z = 122$ в рассматриваемом пике. В остальных пиках анализируемой смеси это соотношение другое, т.е. фрагмент с $m/z = 122$ выше по интенсивности фрагмента с $m/z = 108$. В масс-спектре чистого ди(*n*-диметиламинофенил)теллуриоксида так же присутствуют эти ионы. Различие в соотношении ионов 108/122, можно объяснить вкладом фрагментов, образующихся из молекул несимметричного теллуриоксида. Можно предположить, что введение различных заместителей в бензольное ядро влияет на атом теллура и, соответственно, на стабильность при фрагментации всей молекулы.

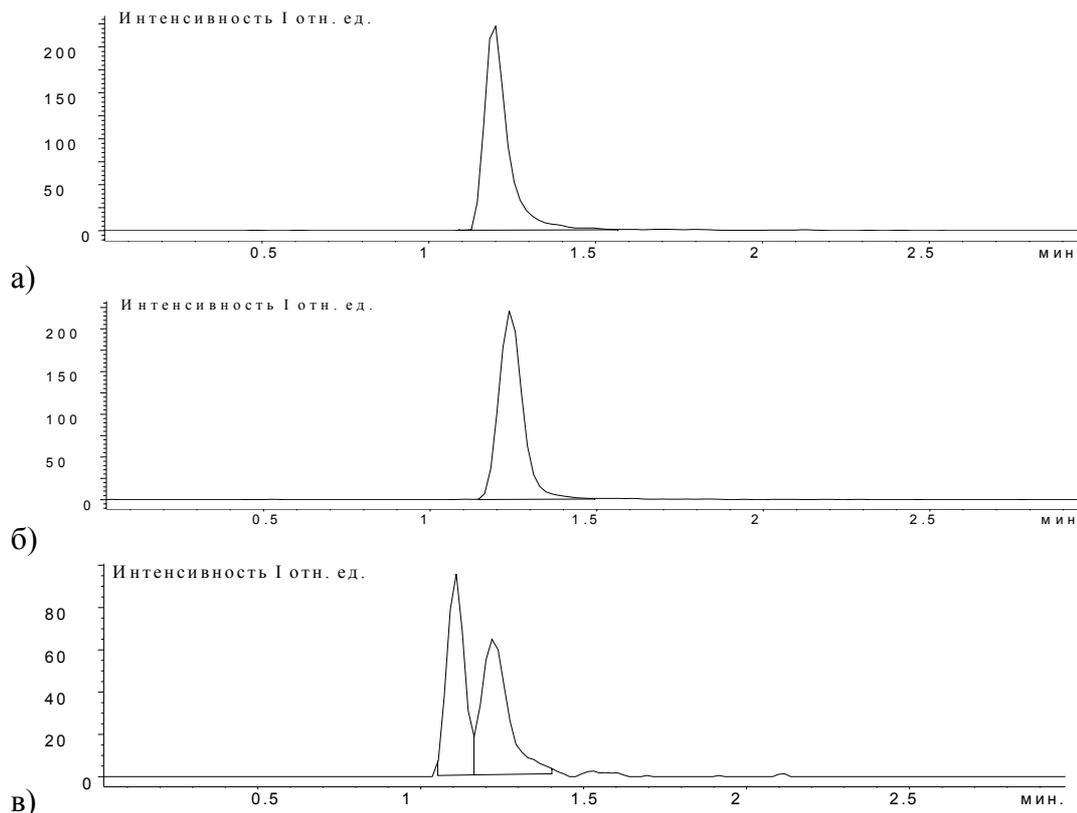


Рис. 3. Масс - хроматограммы реакционной смеси образования *n*-диметиламинофенил(*n*-метиламинофенил)теллуриоксида по основным характеристическим ионам с $m/z = 361$ (а), $m/z = 387$ (б), $m/z = 374$ (в), соответствующим протонированным молекулярным ионам: ди(*n*-метоксифенил)теллуриоксида, ди(*n*-диметиламинофенил)теллуриоксида, *n*-диметиламинофенил(*n*-метокси-фенил)теллуриоксида

Основным и самым интенсивным в этой смеси является пик № 2, содержащий в масс-спектре как симметричные, так и несимметричный теллуриоксиды. Все последующие пики, образовавшиеся в меньших количествах - побочные продукты этого синтеза: 3, 4, 5, 6 содержат теллуриорганические соединения, что ясно благодаря характерной для ТОС картине изотопного распределения, и по всей видимости содержат диметиламинный фрагмент, характеризующуюся появлением в масс-спектрах $m/z = 108 - (\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-Ph} + \text{H})^+$, $m/z = 122 - ((\text{CH}_3)_2\text{N-Ph} + \text{H})^+$. Все эти соединения отличаются друг от друга на 13 а.е.м. – разности характерной для гомологических соединений. Так пик №3 содержит $m/z = 451$; пик №4 – $m/z = 464$; пик №5 – $m/z = 477$, пик №6 – $m/z = 490$, однако идентифицировать эти соединения не удалось.

Для каждого рассматриваемого соединения в масс-спектре пика №2, рис. 4 присутствуют протонированные димеры с соответствующей картиной изотопного распределения, характерного для двух атомов теллура.

На рис. 4 мы видим протонированный димер ди(*n*-метоксинофенил)теллуриоксида с $m/z = 717$, протонированный димер ди(*n*-диметиламинофенил)теллуриоксида – $m/z = 769$. Ион с $m/z = 745$ может принадлежать как протонированному димеру Te_2 , Te_2 -(*n*-диметиламинофенил) – (*n*-метоксифенил)теллуриоксиду, так и смешанному димеру, образованному из исходных оксидов.

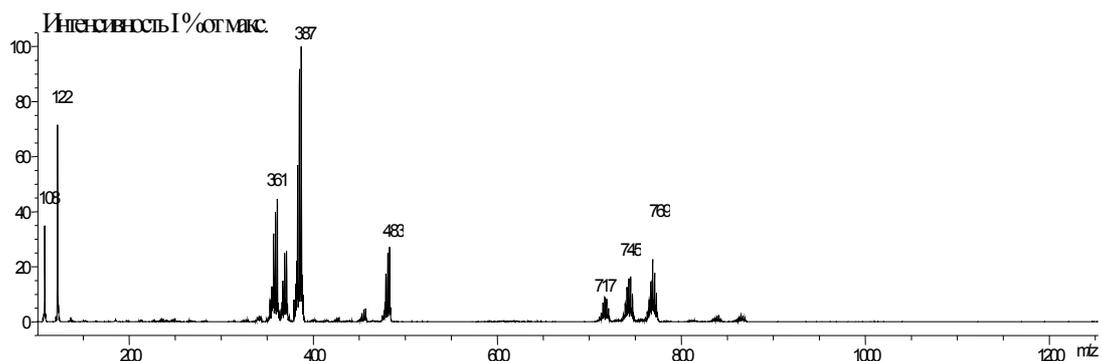


Рис. 4. Масс-спектр хроматографического пика № 2 рис. 2, содержащий продукты синтеза несимметричного Те, Те-*n*-диметиламинофенил, *n*-метоксифенил-теллуриоксида проводимого при 100°C

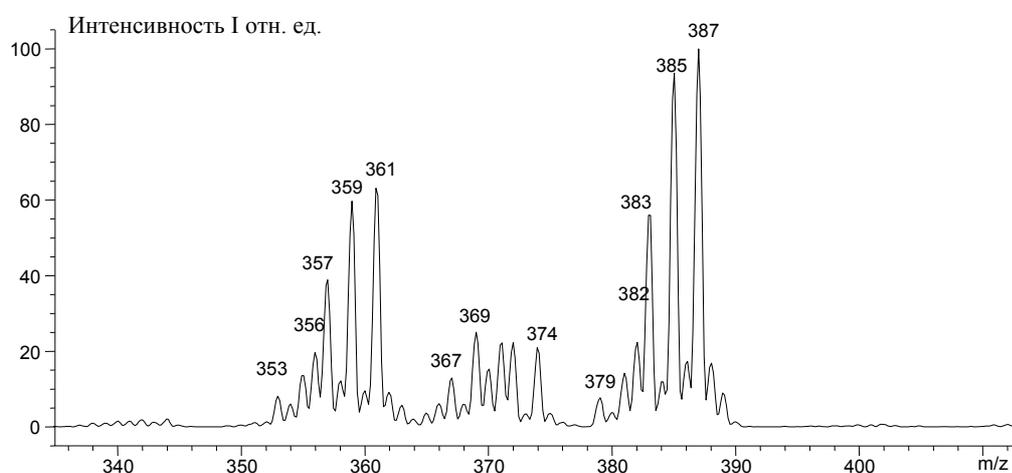


Рис. 5. Фрагмент масс-спектра основного хроматографического пика, полученного при нагревании смеси двух диарилтеллуриоксидов в течении 2 часов при 100°C

На рис. 5 видно, что в микроколичествах образуется *n*-диметиламинофенил(*n*-метоксифенил)теллуриоксид. Косвенным подтверждением его образования является наличие протонированного димера с $m/z = 747$, однако это доказательство не является достаточным поскольку смешанный димер исходных диарилтеллуриоксидов образует ион с аналогичной массой. Кроме того, в масс-спектре присутствует ион с $m/z = 371$, соответствующий потере ди(*n*-диметиламинофенил)теллуриоксидом атома кислорода. Наложение этих групп пиков $(M-O)^+$ и $(M+H)^+$ несимметричного диарилтеллуриоксида усложняет изотопную картину и, соответственно идентификацию, особенно в случае образования малого количества продукта. Примесь *p*-диметиламинофенил(*p*-метиламинофенил)теллуриоксида отделяется от основного пика хроматографически, это пик №1 на рис. №2 и рис. №3. Кроме того, наблюдаются ионы, предположительно образовавшиеся на основе протонированных молекулярных ионов исходных диарилтеллуриоксидов и иона с $m/z = 96$. Это ионы с $m/z = 457$ и $m/z = 483$ (Рис. 4), однако отсутствует соответствующий ион для несимметричного теллуриоксида с $m/z = 470$.

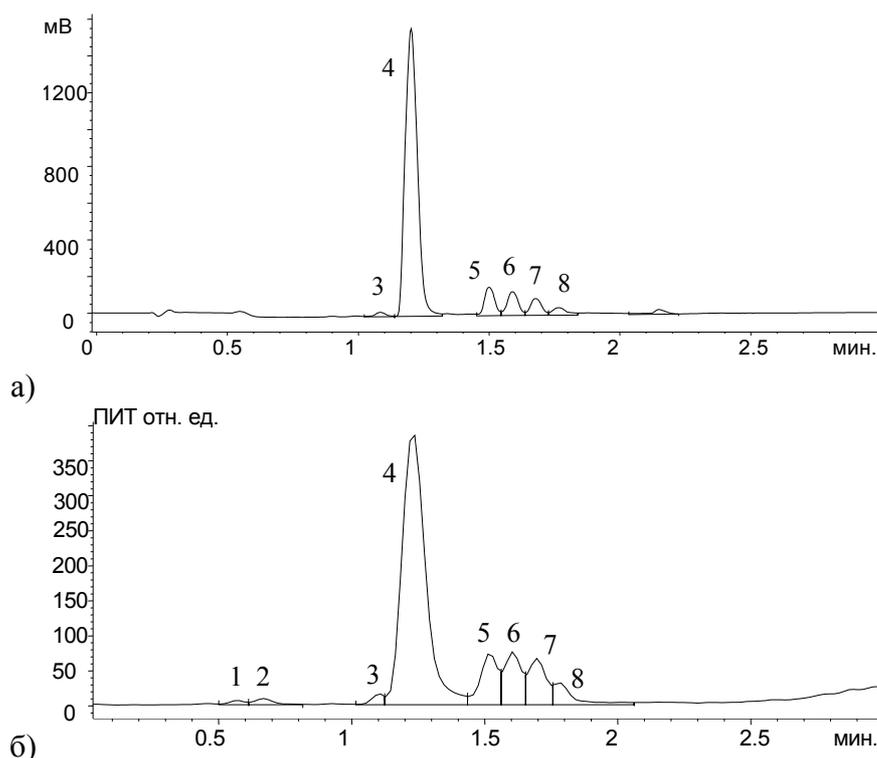


Рис. 6. Хроматограммы реакционной смеси полученная при нагревании смеси двух диарилтеллуридов в течении 2 часов при 150°C образования $\text{Te}, \text{Te}-(n\text{-диметиламинофенил})-(n\text{-метоксифенил})\text{теллурида}$, зарегистрированный УФ-спектрофото-метрическим детектором (а) и масс-спектрометрическим детектором (б)

Увеличение температуры проведения химической реакции на 50°C привело к формированию на хроматограмме Рис. 6 отдельных пиков с $m/z = 108-(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-Ph+H})^+$, $m/z = 122-((\text{CH}_3)_2\text{N-Ph+H})^+$. Первый и второй пики содержат кроме этих двух фрагментов, ещё и фрагменты с низкоинтенсивными ионами фрагмент с $m/z = 145$ и теллурсодержащий фрагмент с $m/z = 271$ идентифицировать которые пока не представляется возможным. Интенсивность фрагмента с $m/z = 108$ ниже интенсивности фрагмента с $m/z = 122$ в первом и втором, а также четвертом, пятом, шестом, седьмом и восьмом пиках. В третьем пике фрагмент с $m/z = 122$ выше по интенсивности фрагмента с $m/z = 108$. Кроме того, пик №3 в этой смеси, содержит протонированный молекулярный ион n -диметиламинофенил(n -метиламинофенил)теллурида $m/z = 373 - (\text{M+H})^+$. Ионы с $m/z = 361$ соответствует протонированному молекулярному иону ди(n -диметоксифенил)теллурида, $m/z = 469$ – предположительно продукт образования побочного соединения при температурной обработке ди(n -диметоксифенил)теллурида и фрагмент с $m/z = 108 - (\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-Ph+H})^+$.

Пики: №5 с $m/z = 451$; №6 – $m/z = 464$; №7 – $m/z = 477$, №8 – $m/z = 490$ стали более интенсивными, по сравнению с предыдущим экспериментом, для хроматограмм зарегистрированных УФ-спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим детекторами. Кроме того, интенсивность фрагментных ионов с $m/z = 108$ и $m/z = 122$ стала приблизительно на 30% ниже по отношению к аналогичным масс-спектрам предыдущей смеси.

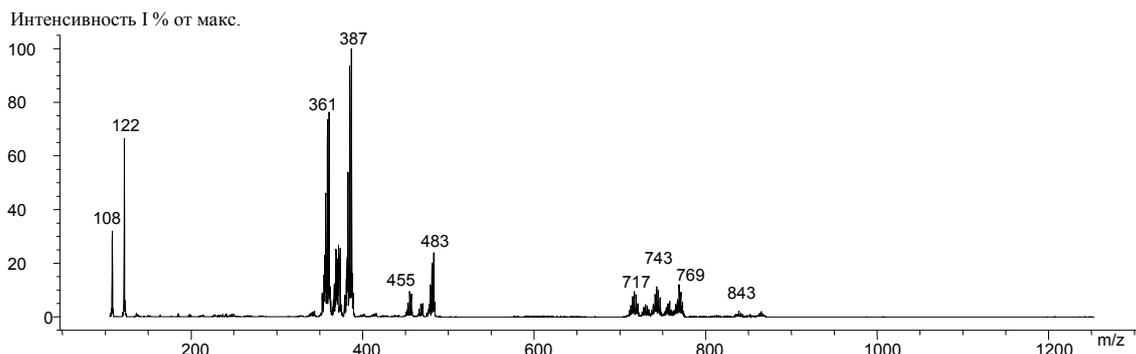


Рис. 7. Масс-спектр пика №4, полученного при нагревании смеси двух диарилтеллуридов в течении 2 часов при 150°C

Пик №4 является самым интенсивным из представленной смеси. Рис. 4 содержит, описанные выше ионы с $m/z = 108$, $m/z = 122$, протонированные молекулярные ионы: ди(*n*-диметиламинофенил)теллурида $m/z = 387$, $m/z = 361$ – ди(*n*-метоксифенил)теллурида, $m/z = 374$ *n*-диметиламинофенил (*n*-метоксифенил)теллурида. На рис. 7 видно, что образуется *n*-диметиламинофенил(*n*-метоксифенил)теллурид. В данном случае можно с уверенностью утверждать, что при нагревании смеси, состоящей из ди(*n*-диметиламинофенил)теллурида и ди(*n*-метоксифенил)теллурида, при 150°C в течении 2 часов образуется несимметричный диарилтеллурид. Подтверждением этого является образование протонированного димера с $m/z = 747$, а также ионов с $m/z = 469$ ($M+N+96$)⁺ и $m/z = 843$ ($2M+N+96$)⁺, которые являются минорными в диапазоне масс: 700-800, 440-480, 820-860 (Рис. 7).

В отличие от предыдущей смеси в масс-спектре присутствуют дополнительные фрагменты соответствующие присоединению иона с $m/z = 96$, это ионы с $m/z = 455$, $m/z = 470$, $m/z = 483$, что является дополнительным подтверждением образования несимметричного соединения.

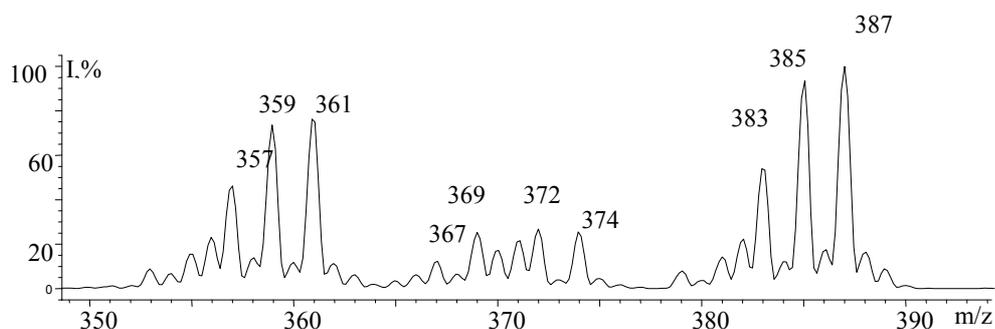


Рис. 8. Фрагмент масс-спектра пика №4, полученного при нагревании смеси двух диарилтеллуридов в течении 2 часов при 150°C, область мономеров

Протонированный димер ди(*n*-диметоксифенил)теллурида имеет $m/z=721$, протонированный димер ди(*n*-диметиламинофенил)теллурида имеет $m/z=773$, протонированный димер *n*-диметиламинофенил(*n*-метоксифенил)теллурида имеет $m/z=747$ и продукты их димеризации $m/z=730$ (ди(*n*-диметоксифенил)теллурид + Те, Те-*n*-диметиламинофенил, *n*-метоксифенилтеллурид), $m/z=756$ (ди(*n*-диметиламинофенил)теллурид + Те, Те-*n*-диметиламинофенил, *n*-метоксифенилтеллурид).

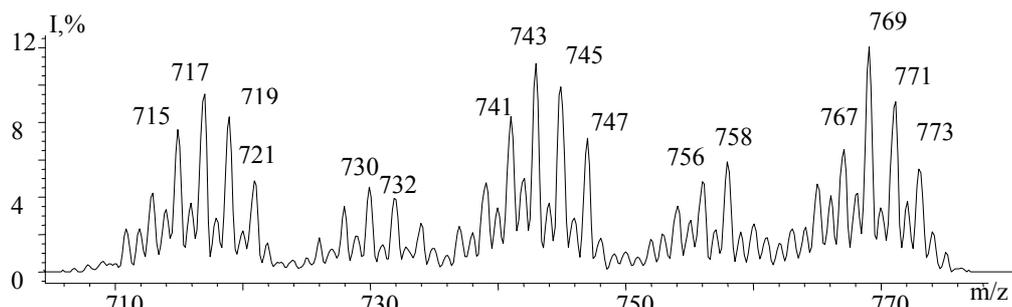
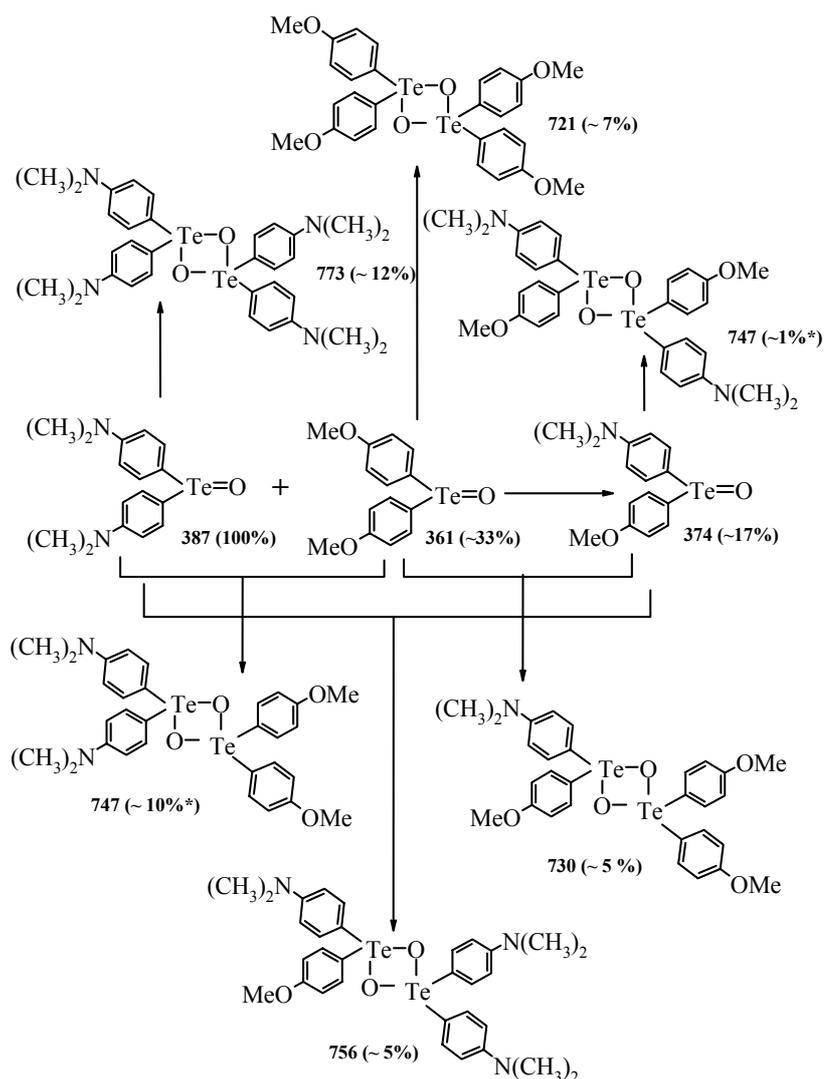


Рис. 9. Фрагмент масс-спектра пика №4, полученного при нагревании смеси двух диарилтеллуридов в течении 2 часов при 150°C, область димеров



* - предположительная величина, полученная на основании интенсивности других димеров

Рис. 10. Предполагаемая схема образования димерных ионов *n*-диметиламинофенил(*n*-метоксифенил)теллуриоксида, при температурной обработке смеси ди(*n*-диметиламинофенил)теллуриоксида и ди(*n*-метоксифенил)-теллуриоксида при 150°C

Как видно, из представленной схемы, в масс-спектре (рис. 10) должно присутствовать шесть димеров для хроматографического пика, в котором присутствуют ди(*n*-диметоксифенил)-, ди(*n*-диметиламинофенил)- и *n*-

диметиламинофенил(*n*-метоксифенил)теллуросиды. Однако полученные результаты свидетельствуют о присутствии в масс-спектре пяти димеров Рис. 9. Это объясняется тем, что два димера имеют одинаковую молекулярную массу и соответственно, идентичны по соотношению элементов в брутто-формуле и изотопному распределению. В связи с этим, в масс-спектре присутствует пять сигналов соответствующих образованию димеров, вместо шести, поскольку два сигнала перекрываются.

Дальнейшее увеличение температуры химической реакции до 200°C и 250°C приводит к деструкции анализируемых соединений и исчезновению смешанного димера.

Заключение

В результате работы идентифицирован несимметричный диарилтеллуросид, обнаруженный в работе [1].

Показано, что в случае перекрывания хроматографических пиков важной характеристикой при идентификации является наличие димерных ионов в масс-спектре. В рассматриваемом случае появление в масс-спектре «смешанных» димеров позволило одновременно подтвердить образование «несимметричного» диарилтеллуросида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН 20П «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов»

Список литературы

1. Редькин Н.А., Гарькин В.П., Ульянов А.В., Буряк А.К. Газовая хроматография – масс-спектрометрия в исследовании теллуросоединений // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7, №1. С. 37-43.
2. Садеков И.Д., Минкин В.И. Специфика реакционной способности теллуросоединений. // Успехи химии. 1995. Т 64. С. 527–561.
3. 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. V. 125. P. 4918-4927.
4. Robert E. Ardrey, Liquid Chromatography - Mass Spectrometry: An Introduction // Wiley, Chichester, 2003. 288 p.
5. Wilfried M.A. Niessen, Liquid Chromatography Mass Spectrometry Niessen // CRC Press. Boca Raton. 2006. 602 p.
6. Simon J.Gaskell «Electrosprey. Principles and Practice» // J. Mass Spectrom., 1997. V. 32. P. 677-688.
7. Шатц. В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне. 1988. 390 с.

Родина Татьяна Александровна – н.с.,
ИФХЭ РАН, Москва

Гарькин Виталий Петрович – проректор по
учебной работе ГОУ ВПО СамГУ, Самара, тел.:
(8462) 334-54-05

Редькин Николай Анатольевич – ассистент
кафедры аналитической и экспертной химии
ГОУ ВПО СамГУ

Буряк Алексей Константинович – д.х.н.,
заведующий лаборатории физико-химических
основ хроматографии и хромато-масс-
спектрометрии, ИФХЭ РАН, Москва

Rodina Tatyana A. – senior scientist, Russian
academy of sciences A.N. Frumkin Institute of
Physical Chemistry and Electrochemistry, E-mail:
rodina@front.ru

Gar`kin Vitaliy P. – Vice Rector for Academic
Affairs, State educational institution of higher
education Samara State University, Samara, tel.
(8462) 334-54-05

Red`kin Nikolay A. – assistant department of
analytical chemistry, State educational institution
of higher education Samara State University,
Samara

Buryak Aleksey K. – head of laboratory,
Russian academy of sciences A.N. Frumkin
Institute of Physical Chemistry and
Electrochemistry