



УДК 544

Применение масс-спектрометрии с инициированной матрицей или поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией в сочетании с тонкослойной хроматографией для анализа σ - и π -теллуранов

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

Самарский государственный университет, Самара

Буряк А.К.

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

Поступила в редакцию 2.02.2010 г.

Аннотация

Целью данной работы является изучение возможности применения масс-спектрометрии с инициированной матрицей или поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией в сочетании с тонкослойной хроматографией для анализа σ - и π -теллуранов. Представлены масс-спектры ряда теллуруорганических соединений. Показано, что теллуросодержащие фрагменты могут быть легко определены, благодаря характерной изотопной картине атома теллура, даже на фоне высокоинтенсивного спектра пластин для ТСХ и продуктов трансформации.

Ключевые слова: σ - и π -теллураны, масс-спектрометрия, тонкослойная хроматография

The aim of this work is to study the possibility of using matrix or surface assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for analysis of σ - and π -telluranes in combination with thin layer chromatography. We present mass spectra of some organic tellurium compounds. It is shown that organic tellurium fragments can be easily determined, due to the characteristic isotopic distributions of an atom of tellurium, even against the backdrop of high-intensity spectrum plates for TLC and the products of transformation.

Keywords: σ - and π -telluranes, mass spectrometry, thin layer chromatography

Введение

Масс-спектрометрия является удобным и наиболее часто используемым методом исследования органических соединений. Особенно важно использование масс-спектрометрических данных для исследования соединений, содержащих полиизотопные элементы, такие как теллур. Низкая летучесть и высокая термоллабильность органических соединений теллура затрудняет использование масс-спектрометрии электронного удара для исследования их структуры и свойств. Поэтому для исследования теллуруорганических соединений (ТОС) целесообразно

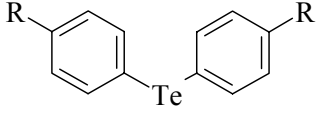
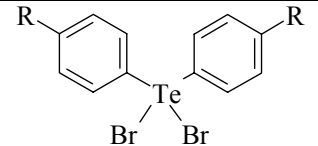
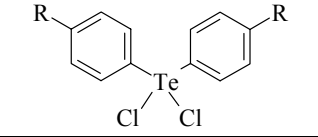
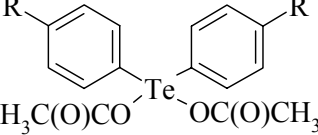
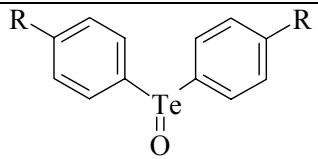
использовать альтернативные способы ввода образца в масс-спектрометр или другой тип ионизации, например, матрично или поверхностно активированную лазерную десорбцию/ионизацию (МАЛДИ (MALDI), ПАЛДИ (SALDI)), позволяющую реализовать оба эти подхода. Использование матрицы, способной перераспределять энергию лазера, позволяет не только испарить образец без длительного нагревания, но и провести его ионизацию в мягких условиях. В настоящее время интерес к теллурорганическим соединениям обусловлен тем, что в препаративной органической химии эти соединения находят применение в качестве реагентов (селективных окислителей, дегалогенирующих агентов при получении алкенов и алкинов) и катализаторов [1, 2].

Целью данной работы является изучение возможности применения масс-спектрометрии с инициированной матрицей или поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией в сочетании с тонкослойной хроматографией для анализа σ - и π -теллуранов.

Эксперимент

В работе были исследованы теллурорганические соединения (табл. 1), которые были получены по известным методикам на кафедре органической, биоорганической и медицинской химии Самарского государственного университета [2].

Таблица 1. Исследуемые теллурорганические соединения

№	Название класса	Структурная формула (R = H; H ₃ C; H ₃ CO; (CH ₃) ₂ N; Br)
Соединения двухвалентного теллура		
1	Диорганилтеллуриды	
Соединения четырехвалентного теллура σ -Теллураны		
2	Диорганилтеллурдибромиды	
3	Диорганилтеллурдихлориды	
4	Диорганилтеллурдиацетаты	
π -Теллураны		
5	Диорганилтеллуросиды	

Подготовка образцов

Для изучения масс-спектров использовались растворы исследуемых соединений (10 г/л), а также образцы, нанесенные на графитированную термическую сажу (ГТС) и силикагель, закрепленный на поверхности пластин для ТСХ. В качестве растворителей применяли метанол, дихлорметан и хлороформ.

Для нанесения образцов ТОС использовали ГТС марки Sterling MT с удельной поверхностью 7,6 м²/г и диаметром зерна 0,14 – 0,16 мм. Для получения образцов со степенью заполнения поверхности 100 %, к 100 мг ГТС добавляли 0,5 мл соответствующего растворителя и 60-80 мкл раствора ТОС с концентрацией 10 г/л. При получении образцов со степенью заполнения поверхности 50 и 10 %, использовали соответственно 30-40 и 6-8 мкл такого раствора. После прибавления растворов ТОС к ГТС растворитель выпаривали на воздухе. Полученные образцы использовали для получения спектров.

Для получения образцов ТОС, нанесенных на силикагель, применяли метод восходящей ТСХ [3]. Исследуемые вещества наносились на пластинки ТСХ Silica gel 60 F₂₅₄ с помощью микрошприца (объем пробы 2 мкл) из растворов в этаноле или хлороформе. Концентрация исследуемых соединений в растворе составляла 10 г/л. В качестве подвижных фаз применялись полярные и слабополярные органические растворители и их смеси в различных соотношениях. Определение зон исследуемых компонентов проводили в УФ свете при длине волны 254 нм.

Масс-спектрометрия МАЛДИ

Растворы исследуемых соединений различной концентрации (растворители: хлороформ, этанол) перемешивали с используемой матрицей (α -циано-4-гидроксикоричная кислота, 2,5-дигидроксибензойная кислота, никотиновая кислота, дитранол) и наносили на металлическую мишень в виде раствора или суспензии и выдерживали при комнатной температуре до испарения растворителя.

Использовали масс-спектрометр MALDI TOF Ultraflex (BRUKER DALTONICS). Азотный лазер (длина волны = 337 нм) с частотой импульса 20 Гц.

Цифрами на рисунках указаны массовые числа (отношение массы к заряду иона) m/z теллурсодержащих фрагментов для изотопов ¹³⁰Te.

Обсуждение результатов

Масс-спектрометрия с инициированной матрицей или поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией в сочетании с тонкослойной хроматографией использовалась нами с целью показать возможность применения данных методов для идентификации ТОС. Масс-спектры электронной ионизации исследуемых образцов, как правило, не содержат пики молекулярных ионов, либо их интенсивность мала, что затрудняет идентификацию компонентов смесей σ - и π -теллуранов.

Общая схема фрагментации диарилтеллуридов при их ионизации с поверхности металлической мишени представлена на рисунке 1.

Для масс-спектров диарилтеллуридов характерно присутствие серии пиков ионов, образованных при присоединении к молекулярному иону протона, метильной группы, ионов натрия и калия, в масс-спектрах также наблюдаются высокоинтенсивные пики ионов Ar_nTe^+ ($n = 2-6$).

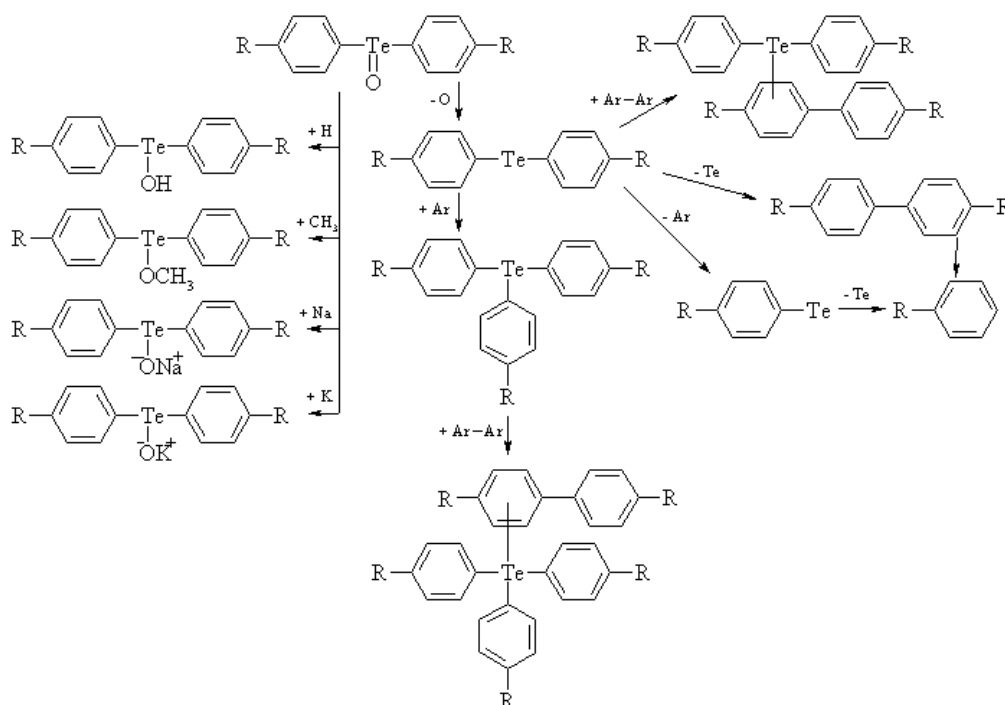


Рис. 1. Схема фрагментации иницированной матрицей лазерной десорбции/ионизации диарилтеллуридов, где R = H; H₃C; H₃CO

Вид масс-спектра поверхностно активированной лазерной десорбционной ионизации зависит от используемой мощности лазера и концентрации исследуемого соединения на поверхности мишени. Для получения воспроизводимых спектров мощность лазера подбирали так, чтобы интенсивность основного иона (Ar_3Te^+) в масс-спектре была максимальной. При концентрации диарилтеллуридов выше, чем 10^{-5} г/мл, в масс-спектре присутствует максимальное количество пиков ионов. Основным в спектре является пик иона Ar_3Te^+ , а протонированный молекулярный ион практически не фиксируется. При снижении концентрации образцов до 10^{-7} г/мл, интенсивность пика молекулярного иона становится сравнимой с интенсивностью пика иона Ar_3Te^+ . Дальнейшее уменьшение концентрации образца приводит к увеличению уровня шумов и снижает информативность спектров.

Образовавшиеся фрагменты испытывают многочисленные соударения, в результате которых возможно образование диариллов, взаимодействие теллуриорганических фрагментов с арильными радикалами и диарилами с образованием ионов, обладающих массовым числом большим, чем у молекулярного иона (рис. 2):

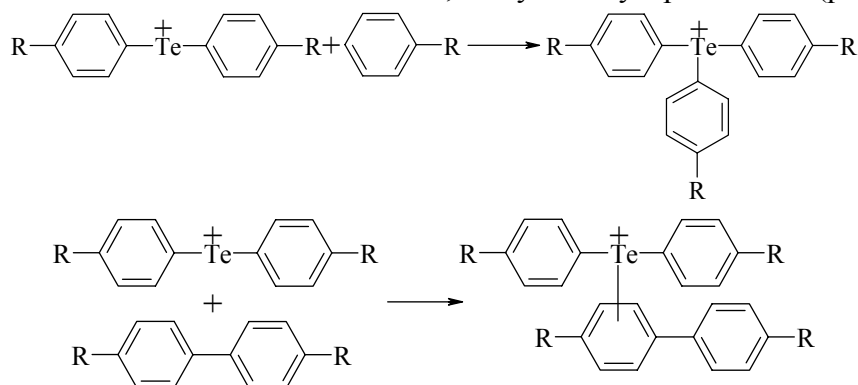


Рис. 2. Схема образования ионов, обладающих массовым числом большим, чем у молекулярного иона

Подбор условий приготовления образца (замена металлической поверхности слоем графитированной термической сажи и низкая степень заполнения поверхности образцом теллуторганического соединения) позволил получать хорошо воспроизводимые масс-спектры диарилтеллуридов с интенсивным пиком $[M+H]^+$ (рис. 3).

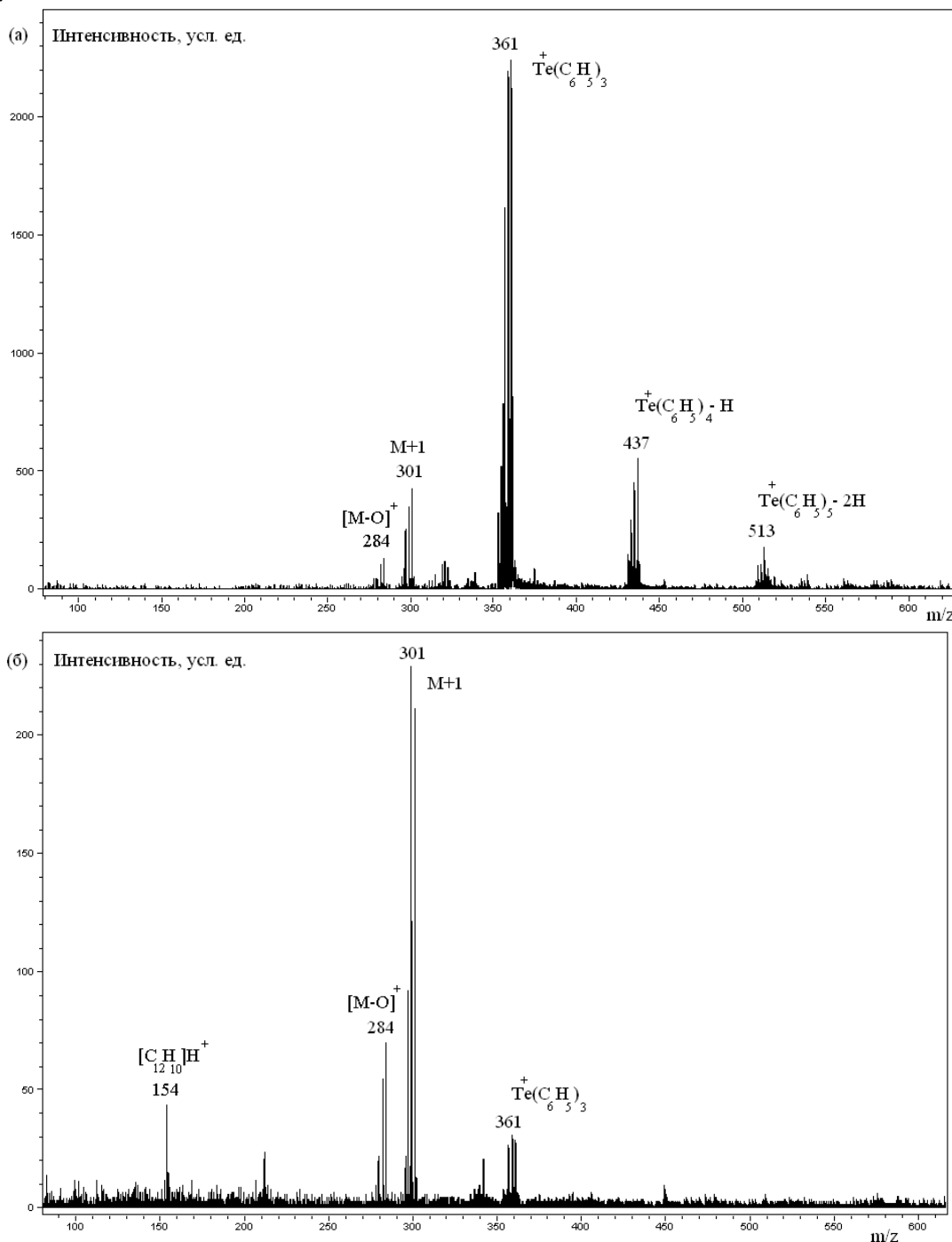


Рис. 3. Масс-спектр лазерной десорбции/ионизации дифенилтеллурида, нанесенного на графитированную термическую сажу: а) степень заполнения поверхности 100%, б) степень заполнения поверхности 10%

Применение различных матриц для получения спектров не приводит к принципиальным изменениям в масс-спектре и лишь усложняет его за счет появления ионов как самой матрицы, так и продуктов взаимодействия матрицы с исследуемыми

соединениями. Теллурсодержащие фрагменты могут быть легко определены, благодаря характерной изотопной картине теллура (рис. 4).

Для разделения смесей теллурурганических соединений был использован метод тонкослойной хроматографии [3-5].

При выборе наиболее подходящей по составу подвижной фазы для хроматографического разделения теллурурганических соединений на поверхности силикагеля мы использовали данные об элюирующей силе органических растворителей [4].

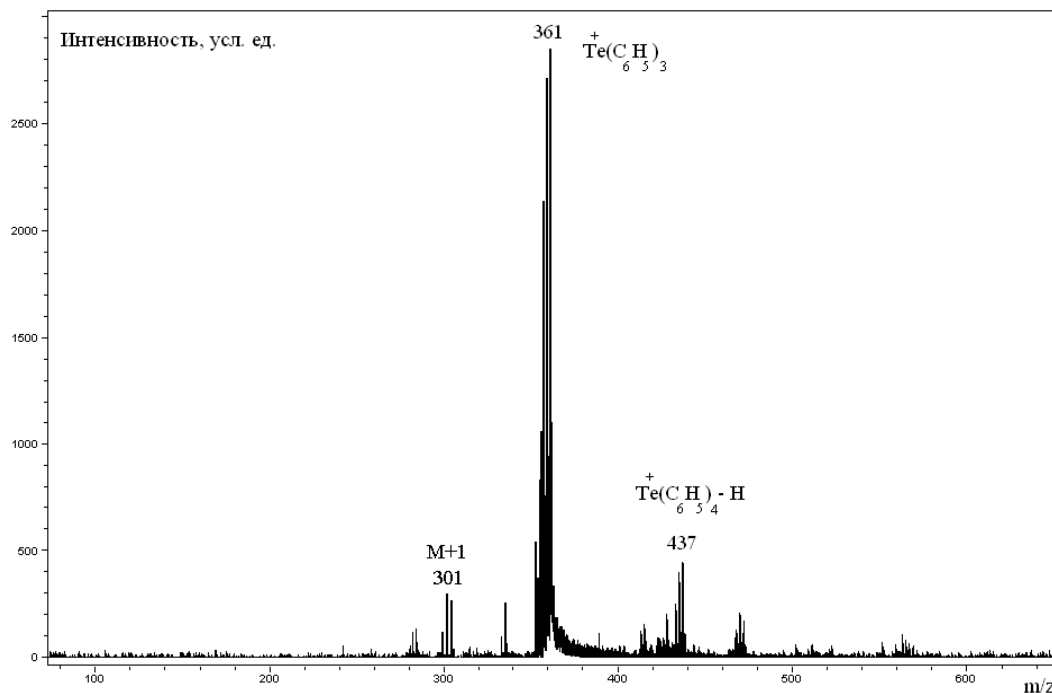
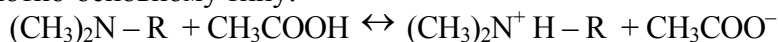


Рис. 4. Масс-спектр матрично активированной лазерной десорбции/ионизации дифенилтеллурида (матрица α -циано-4-гидроксикоричная кислота)

При использовании однокомпонентных подвижных фаз с $\varepsilon' \leq 0,5$ и бинарных смесей на их основе значения R_f , отличные от нуля, получены только для ди(4-метоксифенил)теллурида.

Добавление уксусной кислоты модифицирует поверхность силикагеля и сильно влияет на значения R_f исследуемых соединений. Однако разделения смесей органических соединений теллура, относящихся к одному типу теллуранов, с использованием бинарных смесей достичь не удалось. Поэтому нами были исследованы более сложные трехкомпонентные подвижные фазы такие как: н-гексан – ацетонитрил – уксусная кислота, н-гексан – хлороформ – уксусная кислота, н-гексан – этилацетат – уксусная кислота.

В присутствии уксусной кислоты теллурурганические соединения, содержащие 4-диметиламинофенильную группу (диарилтеллуриды, диарилтеллуриды), остаются на старте. Такое «аномальное» поведение этих соединений может быть объяснено их сильным взаимодействием с уксусной кислотой (модификатором сорбента) по кислотно-основному типу:



Наибольшей селективностью к нашим соединениям обладает подвижная фаза н-гексан – этилацетат – уксусная кислота при соотношении компонентов 35,7:35,7:28,6 % об. При ее использовании удается разделить смесь, состоящую из трех диарилтеллуридов, имеющих сходное строение (рис. 5). Это могут быть

смеси дифенилтеллуриоксид, ди(4-метилфенил)теллуриоксид, ди(4-метоксифенил)-теллуриоксид или дифенилтеллуриоксид, ди(4-метоксифенил)теллуриоксид и ди(4-бромфенил)теллуриоксид (хроматограммы этих смесей представлены на рис. 5а и 5б). Значения R_f компонентов исследуемых смесей представлены в таблице 2.

Таблица 2. Примеры разделения трехкомпонентных смесей диарилтеллуриоксидов (Silica gel 60 F₂₅₄, aluminum sheets, MERCK, подвижная фаза н-гексан - этилацетат - уксусная кислота = 35,7:35,7:28,6 % об.)

№ смеси	Состав смеси	R_f
1	$(C_6H_5)_2TeO$	0,55
	$(4-H_3CC_6H_4)_2TeO$	0,60
	$(4-CH_3OC_6H_4)_2TeO$	0,46
2	$(C_6H_5)_2TeO$	0,54
	$(4-BrC_6H_4)_2TeO$	0,64
	$(4-CH_3OC_6H_4)_2TeO$	0,46

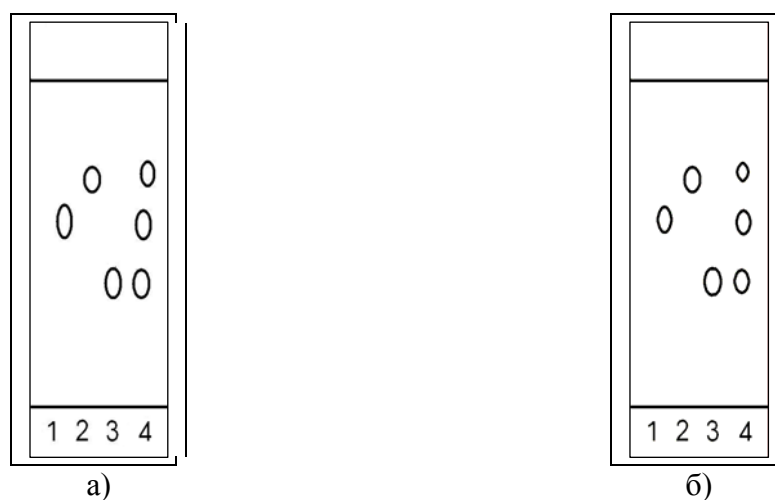
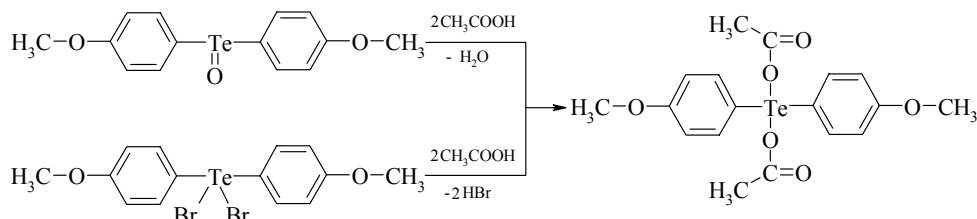


Рис. 5. Хроматограмма изучаемых соединений в системе н-гексан – этилацетат – уксусная кислота при объемном соотношении компонентов 35,7:35,7:28,6

- а) 1 – дифенилтеллуриоксид
 2 – ди(4-метилфенил)теллуриоксид
 3 – ди(4-метоксифенил)теллуриоксид
 4 – смесь соединений 1 – 3
- б) 1 – дифенилтеллуриоксид
 2 – ди(4-метоксифенил)теллуриоксид
 3 – ди(4-бромфенил)теллуриоксид
 4 – смесь соединений 1 – 3

Ди(4-метоксифенил)теллуридибромид, ди(4-метоксифенил)теллуриоксид и ди(4-метоксифенил)теллуридиацетат не могут быть разделены в выбранных нами условиях, что является следствием их превращения в ди(4-метоксифенил)теллуридиацетат по схеме:



Превращение σ - и π -теллуранов в соответствующие диарилтеллуридиацетаты было подтверждено с помощью масс-спектров поверхностно активированной

лазерной десорбции/ионизации компонентов разделенной смеси. Типичный спектр дифенилтеллуриоксида, полученный с поверхности пластины для тонкослойной хроматографии представлен на рис. 6а. Несмотря на сложный характер спектра, теллурсодержащие фрагменты могут быть легко выделены, благодаря характерной изотопной картине (рис. 6б, 6в).

Для идентификации теллурурганических соединений после разделения в условиях метода тонкослойной хроматографии, было предложено использовать спектры, полученные с пластины для тонкослойной хроматографии. В этом случае масс-спектры могут быть использованы для сравнения со спектрами, полученными с поверхности металлической мишени.

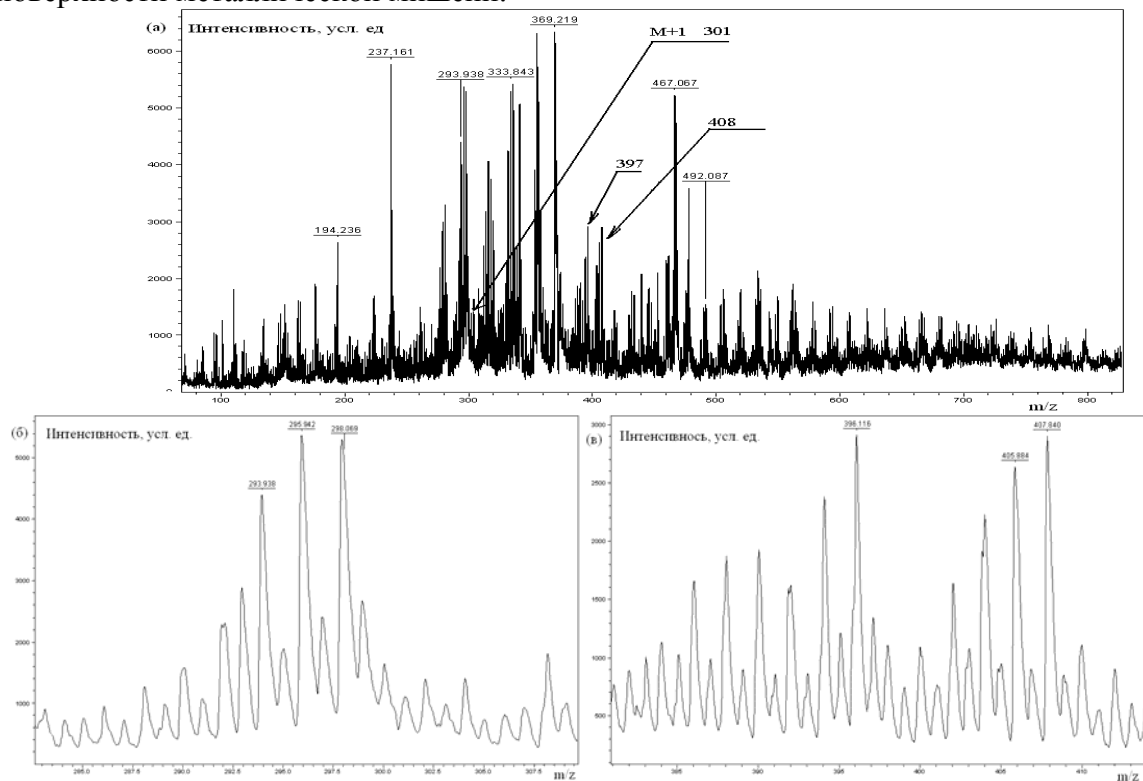


Рис. 6. Масс-спектр лазерной десорбции/ионизации дифенилтеллуриоксида, полученный с поверхности пластины для тонкослойной хроматографии:
а) полный спектр, б) и в) теллурсодержащие фрагменты в спектре

Заключение

1. Показано, что для разделения смесей, содержащих σ - и π -теллураны, методом тонкослойной хроматографии необходимо использовать подвижные фазы, содержащие большое количество (до 35% по объему) уксусной кислоты. Предложены способы группового и индивидуального определения теллурурганических соединений в их смесях методом тонкослойной хроматографии.

2. Исследованы масс-спектры поверхностно активированной лазерной десорбции/ионизации диарилтеллуриоксидов. Предложен метод получения спектров, содержащих высокоинтенсивные сигналы молекулярных ионов этих соединений.

3. Исследованы масс-спектры матрично активированной лазерной десорбции/ионизации диарилтеллуриоксидов. Показано, что применение различных матриц для получения спектров не приводит к принципиальным изменениям в масс-спектре и лишь усложняет его за счет появления в спектре ионов как самой матрицы,

так и продуктов взаимодействия матрицы с исследуемыми соединениями. Теллурсодержащие фрагменты могут быть легко определены, благодаря характерной изотопной картине атома теллура.

4. Показано, что особенностью всех исследуемых спектров является низкая интенсивность молекулярного иона на фоне наиболее интенсивного иона TeAr_3^+ . Производные четырехвалентного теллура в спектрах дают два ряда ионов. Первый ряд состоит из димеров, тримеров и тетрамеров молекулярного иона, а второй – из димеров, тримеров и тетрамеров ионов диарилтеллуридов, образующихся при отщеплении галогенов и кислорода от диарилдигалогенидов и диарилтеллуридов соответственно. Производные двухвалентного теллура образуют ионы, которые состоят, в основном, из димеров, тримеров и тетрамеров молекулярного иона. Кроме вышеназванных ионов, в спектрах некоторых соединений присутствуют кластеры, образованные при присоединении к теллуруорганическим ионам арильных и диарильных радикалов.

Список литературы

1. Petraghani N., Stefani H.A. Advances in organic tellurium chemistry // Tetrahedron. – 2005. – V.61. – P.1613 – 1679.
2. Садеков И.Д., Максименко А.А., Минкин В.И. Химия теллурурганических соединений. – Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского университета, 1983. – 328 с.
3. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии, том №1. / пер. с англ. М.А. Кошевич и Б.П. Лапина; под ред. В.Г. Березкина. – Ф. Гейсс. – М., 1999. – 404с.
4. Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. – М.: Изд. МИР, 1980г. – 250с.
5. Златкис А.И. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. – М.: Изд. МИР, 1979 – 248 с.

Сорокин Александр Анатольевич – аспирант, кафедра органической, биоорганической и медицинской химии, Самарский государственный университет, Самара, тел. (927)7053586

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

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

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

Sorokin Alexander A. – postgraduate student, Department of organic, bioorganic and medical chemistry Samara State University, Samara, e-mail: alanso@list.ru

Red'kin Nikolay A. – cand.chem.sci., assistant, Department of analytical and expert chemistry :Samara State University, Samara

Gar'kin Vitaly P. – cand.chem.sci., Department of organic, bioorganic and medical chemistry Samara State University, Samara

Buryak Alexey K. – doctor of chemistry, manager of laboratory, Laboratory of physical and chemical bases of a chromatography and chromatomass spectrometry Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences