



УДК 544

Высокоэффективная жидкостная хроматография с лазерной десорбцией/ионизацией в идентификации компонентов смесей теллурурганических соединений

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

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

В данной работе показана возможность хроматографического разделения некоторых представителей теллурурганических соединений с последующим детектированием с помощью поверхностно активированной лазерной десорбции/ионизации. Приведены и обсуждены хроматограммы исследуемых соединений, а также масс-спектры поверхностно активированной лазерной десорбции/ионизации. Показана возможность идентификации новых теллурурганических соединений при изучении реакционных смесей известных исследуемых соединений.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, поверхностно активированная лазерная десорбция/ионизация, теллурурганические соединения

In this work we demonstrate the possibility of chromatographic separation of some organic tellurium compounds with subsequent detection using surface-assisted laser desorption/ionization. Presented and discussed chromatograms of investigated compounds, and also mass spectra of surface-assisted laser desorption/ionization. The possibility of identifying new tellurorganic compounds in the study of reaction mixtures of known compounds.

Keywords: high-performance liquid chromatography, surface-assisted laser desorption/ionization, organic tellurium compounds

Введение

В настоящее время интерес к теллурурганическим соединениям (ТОС) обусловлен тем, что в препаративной органической химии эти соединения находят применение в качестве реагентов (селективных окислителей, дегалогенирующих агентов при получении алкенов и алкинов), катализаторов в промышленности и противоопухолевых препаратов в медицине [1,2]. Данное обстоятельство делает весьма актуальным решение задачи мониторинга технологических и биохимических процессов и, в первую очередь, качественного состава образцов. Низкая летучесть и

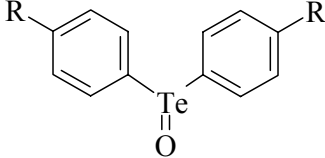
высокая термолабильность органических соединений теллура затрудняет использование газовой хроматографии и масс-спектрометрии электронного удара для исследования их структуры и свойств. Поэтому для анализа компонентов смесей ТОС необходимо применять другие варианты хроматографии и более мягкие методы ионизации.

Целью данной работы был подбор условий разделения компонентов смесей теллурурганических соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC; ВЭЖХ) с последующим детектированием их методом поверхностно активированной лазерной десорбции/ионизации (SALDI; ПАЛДИ).

Эксперимент

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

Таблица 1. Исследуемые теллурурганические соединения

№	Название класса	Структурная формула (R = H; H ₃ C; H ₃ CO; (CH ₃) ₂ N; Br)
Соединения двухвалентного теллура		
1	Диарилтеллуриды	
π-Теллураны		
2	Диарилтеллуроксиды	

Хроматографическое поведение исследуемых соединений проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Эксперимент проводился на жидкостном хроматографе Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, США) с УФ-спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей (DAD).

Образцы исследуемых веществ массой $2 \pm 10\%$ мг растворяли в 1 мл подходящего растворителя (метанол). Смеси исследуемых веществ готовили из растворов индивидуальных компонентов. Реакционные смеси ТОС получали следующим образом. Диарилтеллуриды (диарилтеллуриды) взвешивали по 10 мг $\pm 10\%$ на аналитических весах, смешивали и вносили в капилляр, запаянный 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: 50, 100, 150, 200, 250 $\pm 2^\circ\text{C}$.

Перед анализом образовавшуюся реакционную смесь растворяли в 1 мл метанола. Объем вводимой пробы составлял 5 мкл. Растворы образцов вводились в хроматограф с помощью микрошприца. Для улучшения разделения компонентов использовали градиент ацетонитрила (AcN).

Элюент А: 0,1 % об. трифторуксусной кислоты (ТФУ)/вода. Элюент В: 0,1 % об. трифторуксусной кислоты (ТФУ)/ацетонитрил. Элюирование начинали с помощью подвижной фазы состава 95 % элюента А и 5 % элюента В. Далее линейно увеличивали концентрацию элюента В до 100 % за 12 мин, затем проводили промывку колонки 100 % элюента В в течение 3 мин. и уравнивание до начальных условий за 2 мин. Скорость подвижной фазы 1 мл/мин. Колонка Agilent Eclipse XDB-C18, 5 мкм, 80 Å, 150 x 4,6 мм. Температура термостата колонки 25°C.

Элюат собирали в виде отдельных фракций по каждому компоненту анализируемых смесей, наносили на металлическую мишень в количестве 1 мкл, выдерживали при комнатной температуре до испарения хроматографической жидкости. 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 ^{130}Te .

Обсуждение результатов

Методы жидкостной хроматографии и лазерной масс-спектрометрии использовались с целью определить возможность их применения для анализа ТОС. Определение времени удерживания анализируемых соединений проводили по УФ-спектрофотометрическому детектору. Масс-спектрометрия с инициированной поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией использовалась нами с целью показать возможность применения данного метода для идентификации ТОС, потому что определение теллурсодержащего фрагмента в исследуемых объектах данным методом не представляет труда, благодаря характерной изотопной картине атома теллура [3]. Исследование хроматограмм индивидуальных компонентов позволило показать отсутствие примесей в исследуемых соединениях (чистота более 98 %) и определить их времена удерживания.

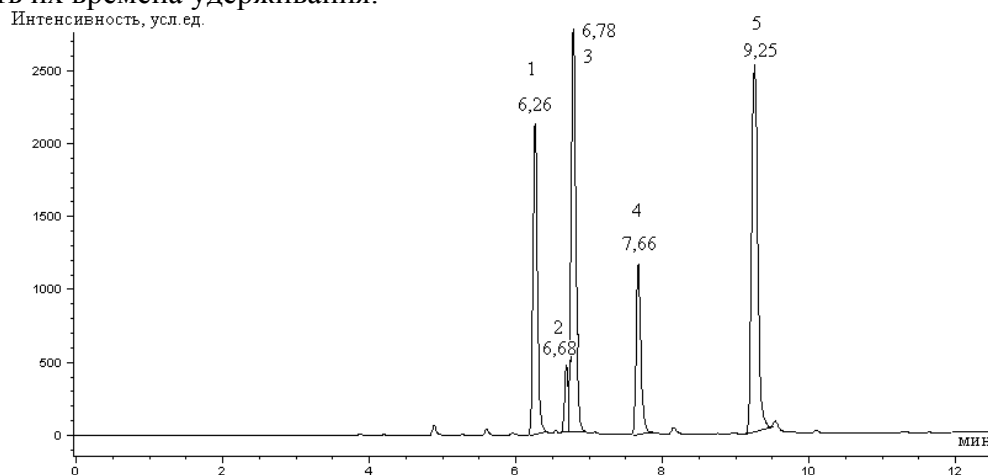


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси диарилтеллуридов:
1) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$, 2) $(4\text{-}(\text{H}_3\text{C})_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$, 3) $(4\text{-}\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$, 4) $(4\text{-}\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$,
5) $(4\text{-}\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$

В качестве модельной смеси ТОС была выбрана смесь, состоящая из пяти диарилтеллуридов (рис. 1). Времена удерживания компонентов в смеси соответствуют временам удерживания индивидуальных диарилтеллуридов. В таблице 2 приведены основные параметры удерживания ТОС на колонке Agilent

Eclipse XDB-C18. На представленной хроматограмме видно, что пики 2 и 3 недостаточно хорошо разделены (разрешение пиков $R_s = 1,58$). Изменение условий хроматографического разделения исследуемых соединений позволило подобрать такие условия, при которых разделение пиков ди(*n*-диметиламинофенил)теллуриоксида и ди(*n*-метоксифенил)теллуриоксида в изучаемой смеси значительно улучшилось (рис. 2). Это было достигнуто, благодаря увеличению концентрации ТФУ в подвижной фазе до 0,4 %. В этом случае происходит модификация поверхности сорбента ТФУ и наблюдается взаимодействие ди(*n*-диметиламинофенил)теллуриоксида с модификатором поверхности по кислотно-основному типу, в результате этого его время удерживания значительно уменьшается и наблюдается хорошее разделение всех компонентов модельной смеси.

Таблица 2. Основные параметры удерживания ТОС на колонке Agilent Eclipse XDB-C18

№	Формула соединения	Время удерживания, мин. (t_R)	K' в смеси	K' индивидуальных	$\lg K'$	$\delta(\Delta G)_{i,st}$, Дж/моль
1	$(C_6H_5)_2TeO$	6,256	3,15	3,14	0,498	0
2	$(4-(H_3C)_2NC_6H_4)_2TeO$	6,683	3,43	3,44	0,535	-211
3	$(4-CH_3OC_6H_4)_2TeO$	6,777	3,49	3,45	0,543	-254
4	$(4-H_3CC_6H_4)_2TeO$	7,662	4,08	4,07	0,610	-641
5	$(4-BrC_6H_4)_2TeO$	9,249	5,13	5,11	0,710	-1209

где K' – фактор удерживания, $\lg K'$ – логарифм фактора удерживания, $\delta(\Delta G)_{i,st}$ – разность дифференциальных мольных энергий Гиббса адсорбции веществ ($T = 298,15\text{ K}$).

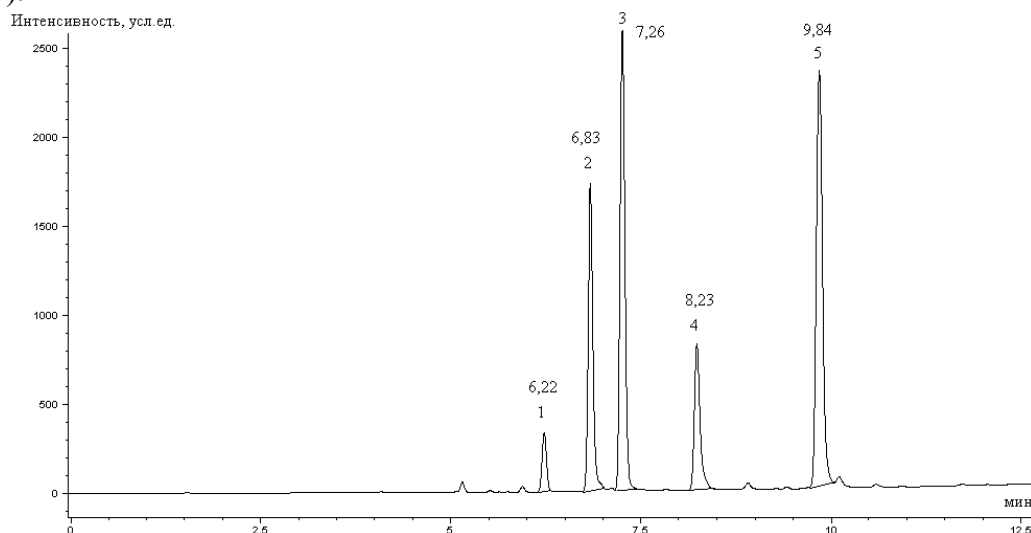


Рис. 2. Хроматограмма модельной смеси диарилтеллуриоксидов (0,4 % ТФУ): 1) $(4-(H_3C)_2NC_6H_4)_2TeO$, 2) $(C_6H_5)_2TeO$, 3) $(4-CH_3OC_6H_4)_2TeO$, 4) $(4-H_3CC_6H_4)_2TeO$, 5) $(4-BrC_6H_4)_2TeO$

После подбора хроматографических условий разделения были проанализированы реакционные смеси, полученные при нагревании ТОС. Для получения сложной по составу реакционной смеси ТОС нагревание компонентов исходной смеси необходимо было проводить при температуре 100-150 °С в течение 2 часов (рис. 3).

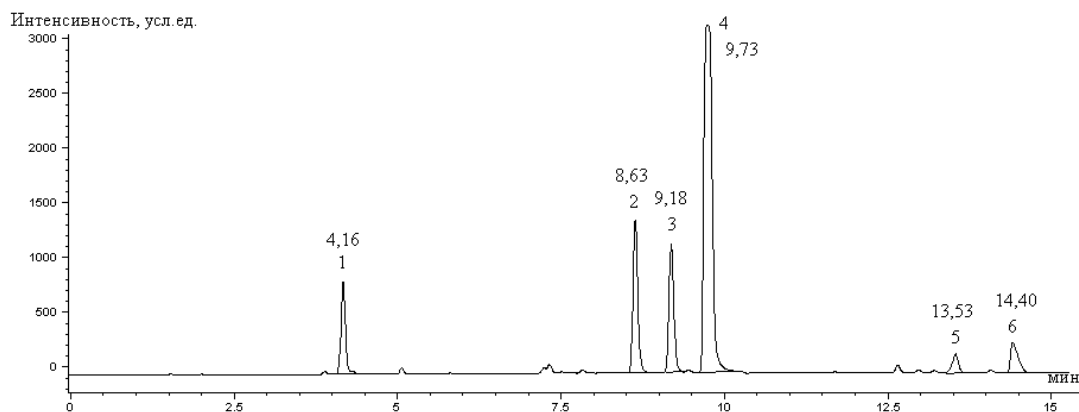


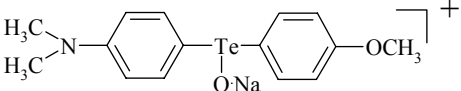
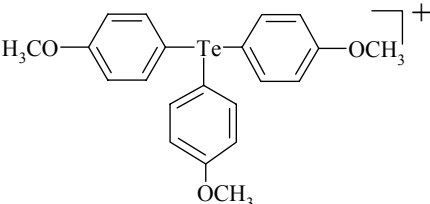
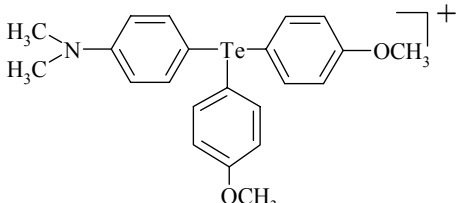
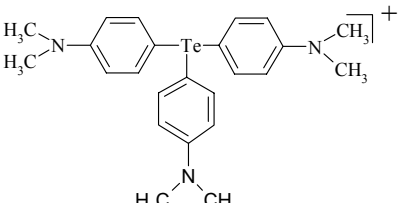
Рис. 3. Хроматограмма реакционной смеси ТОС: $(4-(\text{H}_3\text{C})_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ и $(4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$, нагревание при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов

Для каждого компонента данной смеси (пики № 1-6) были получены масс-спектры ПАЛДИ с поверхности подложки из нержавеющей стали, которые приведены на рис. 4.

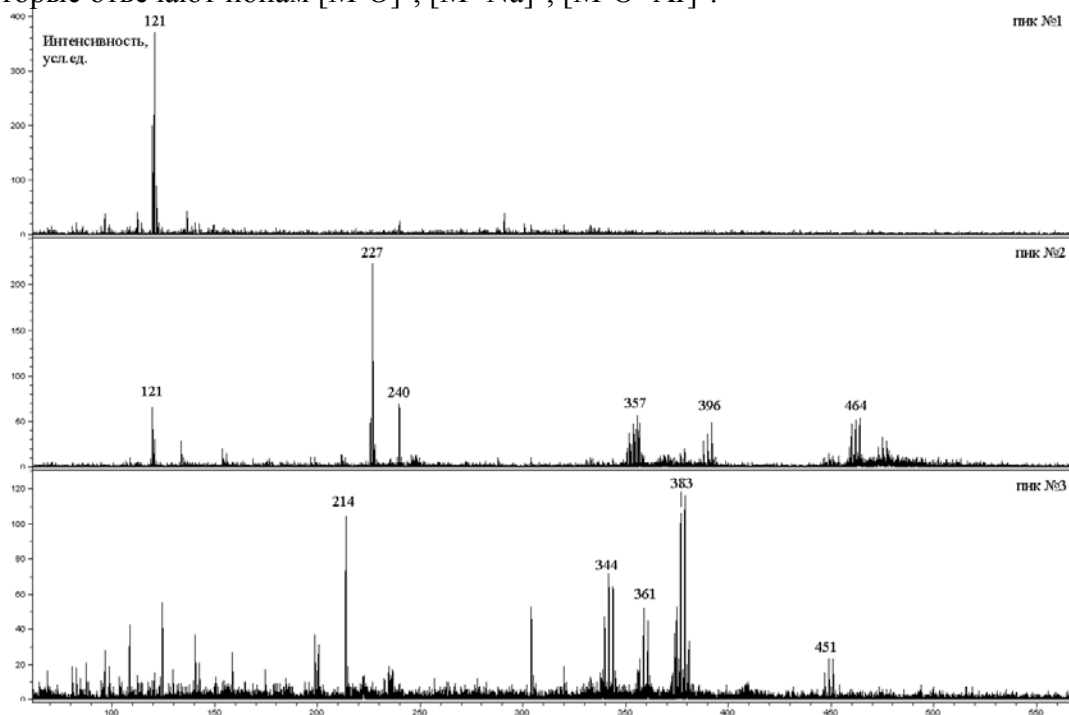
В табл. 3 приведены структурные формулы ионов, образование которых удалось зафиксировать при ионизации исследуемых компонентов реакционной смеси.

Таблица 3. Структурные формулы идентифицированных ионов

Значение m/z	Структурная формула иона
1	2
121	
214	
227	
240	
344	
357	
361	
383	

1	2
396	
451	
464	
490	

Приведенные масс-спектры доказывают содержание теллуруганических соединений в реакционной смеси (пики № 2-5). Наибольший интерес представляет пик № 2, который соответствует несимметричному *n*-диметиламинофенил(*n*-метоксифенил)теллуороксиду. Молекулярный ион данного соединения зафиксировать не удалось. Однако в масс-спектре пика № 2, обнаружены ионы с $m/z = 357$, 396, 464, которые отвечают ионам $[M-O]^+$, $[M+Na]^+$, $[M-O+Ar]^+$.



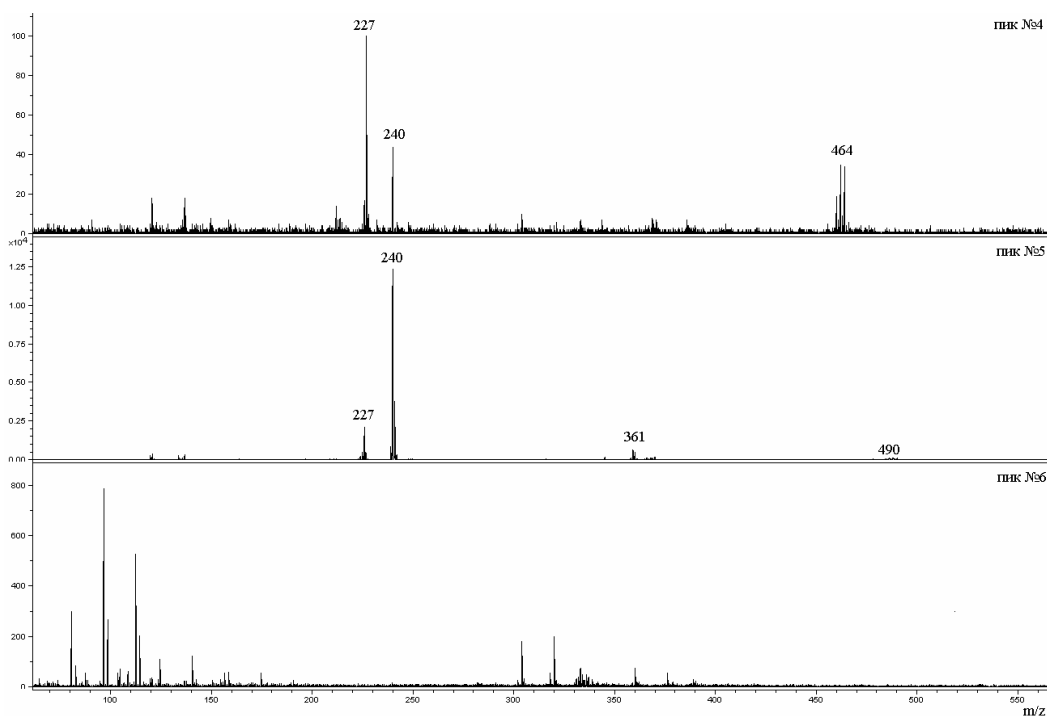


Рис. 4. Масс-спектры ПАЛДИ компонентов смеси ТОС: $4\text{-(H}_3\text{C)}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ и $(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$, нагретых при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов

Заключение

1. Изучено хроматографическое поведение диарилтеллуридов и их смесей в условиях ОФ ВЭЖХ. Рассчитаны значения фактора удерживания и разности дифференциальных мольных энергий Гиббса для адсорбции этих веществ.

2. Изучены масс-спектры ПАЛДИ, полученные для данных веществ после их разделения методом ОФ ВЭЖХ.

3. Показана сложность состава реакционных смесей исследуемых веществ, а также возможность образования несимметричного диарилтеллурида из симметричных соединений при нагревании.

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 теллуриорганических соединений. – Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского университета, 1983. – 328 с.

3. Sturgeon G.D., Gross M.L. Mass spectrometry of organic selenium and tellurium compounds. // The chemistry of organic selenium and tellurium compounds./ Edited by Patai S., Rapoport Z. New York: John Wiley & sons. – 1986. – V.1. – P. 243–285.

Сорокин Александр Анатольевич – аспирант, кафедра органической, биорганической и медицинской химии, Самарский государственный университет, Самара, тел. (927)705-35-86

Редькин Николай Анатольевич – к.х.н., ассистент, кафедра аналитической и экспертной химии, Самарский государственный университет, Самара, тел. (846) 278-09-47

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

Буряк Алексей Константинович – д.х.н., зав. лабораторией, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, тел. (495)330-19-29

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., Department of analytical and expert chemistry, assistant 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 chromato-mass-spectrometry, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry