

24



На правах рукописи

Родина Татьяна Александровна

**ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ - МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ
ДИАРИЛТЕЛЛУРОКСИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

Специальность 05.11.11– хроматография
и хроматографические приборы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

18 ИЮН 2009

Москва

2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук
Буряк Алексей Константинович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Ларин Александр Васильевич
ИФХЭ РАН

кандидат химических наук
Ревельский Александр Игоревич
Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Московская Академия тонкой
химической технологии
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «16» июня 2009 года в 15 час 00 мин
на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций
Д 002.259.04 при ИФХЭ РАН по адресу: 19991, г. Москва, Ленинский пр-т, д.
31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФХЭ РАН

Автореферат размещен на сайте Института: <http://phyche.ac.ru>

Отзывы на автореферат (заверенные печатью) просим выслать по адресу:
119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп. 4, ИФХЭ РАН
ученому секретарю совета по защите докторских и кандидатских диссертаций
Д 002.259.04

Автореферат разослан «15» июля 2009 года.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д 002.259.04

кандидат химических наук

Л.Н. Коломиец

Актуальность темы. Теллурурганические соединения (ТОС) - это интересные и практически важные объекты органической химии. Первый представитель органических соединений на основе теллура, а именно, диэтилтеллурид был получен Велером 160 лет тому назад. Вновь к ТОС интерес был проявлен более 30 лет тому назад в связи с установлением их биологической активности. За это время были разработаны и получены основные данные по методам синтеза, реакционной способности и строению органических производных теллура. В настоящее время ТОС широко используются как катализаторы окислительно-восстановительных реакций, бактерициды, инсектициды, ингибиторы коррозии металлов, антиоксиданты. Прогресс в области синтеза теллурурганических соединений вызвал интенсивные исследования биологической активности ТОС. В частности, выявлено, что пара-замещённые диарилтеллуорокислы и их производные обладают противоопухолевой активностью.

Диарилтеллуорокислы – реакционноспособные соединения. Для их определения в реакционных смесях и биологических жидкостях необходимо применение «мягких» методов анализа.

Исследование возможности использования высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ - МС) для анализа ТОС обусловлено следующим: во-первых, эти высококипящие и лабильные соединения необходимо исследовать в более «мягких» по сравнению с ГХ - МС условиях; во-вторых, хромато – масс-спектрометрический метод позволяет использовать хроматографические и масс-спектрометрические данные для идентификации продуктов трансформации этих соединений. Сравнение возможностей применения различных методов ионизации, в частности, “электрораспыления” (ЭР, ESI) и химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД, APCI), необходимо для получения обобщённых схем фрагментации, устойчивых к варьированию условий эксперимента.

В связи с этим разработка хроматографических и масс-спектрометрических методов исследования ТОС является актуальной задачей, решение которой расширит применение этих соединений в химии, биологии, медицине и фармацевтике.

Цель работы:

Цель диссертационной работы – исследование хроматографического поведения и масс-спектров диарилтеллуридов и их производных методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для создания физико-химических основ анализа этих нестабильных и реакционноспособных соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- получить значения характеристик удерживания (фактора удерживания, разности дифференциальных молярных энергий Гиббса) диарилтеллуридов в условиях ОФ ВЭЖХ-МС;
- исследовать масс-спектры диарилтеллуридов и их производных в режимах электрораспыления и химической ионизации при атмосферном давлении;
- изучить зависимость интенсивности получаемых молекулярных и фрагментных ионов от напряжения на «капилляре» масс-спектрометрического детектора;
- идентифицировать основные продукты, образующиеся при нагревании диарилтеллуридов.

Научная новизна:

1. Впервые изучено хроматографическое поведение диарилтеллуридов в условиях ОФ ВЭЖХ - МС. Получены значения характеристик удерживания исследованных соединений (фактора удерживания, ΔG).
2. Впервые проведено систематическое исследование масс-спектров диарилтеллуридов в режимах электрораспыления и химической ионизации при атмосферном давлении.
3. Впервые изучены масс-спектры диарилтеллуридов, - имидов и - дигалогенидов при различном напряжении, прикладываемом к «капилляру» масс-спектрометрического детектора.
4. Методом ВЭЖХ-МС проведена идентификация несимметричного диарилтеллурида, образующегося при нагревании симметричных диарилтеллуридов.

Практическая значимость работы: Разработаны физико-химические основы ОФ ВЭЖХ-МС, НФ ВЭЖХ-МС и с использованием прямого ввода в масс-спектрометрический детектор методов анализа и идентификации индивидуальных ТОС и их смесей. Показано, что диарилтеллуросиды можно анализировать методом ОФ ВЭЖХ-МС, диарилтеллуриды - НФ ВЭЖХ-МС, диарилтеллуриды и диарилтеллурдигалогениды с использованием прямого ввода в масс-спектрометрический детектор.

Предложены обобщённые схемы фрагментации диарилтеллуросидов, диарилтеллуридов, диарилтеллурдигалогенидов в режимах электрораспыления и химической ионизации при атмосферном давлении. Полученные результаты являются основой при выборе методов масс-спектрометрического исследования и идентификации других производных этих классов ТОС.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Хроматографические характеристики удерживания диарилтеллуросидов в условиях ОФ ВЭЖХ (фактор удерживания и дифференциальные молярные энергии Гиббса).
2. Масс-спектры диарилтеллуросидов, диарилтеллуридов, диарилтеллуридов и диарилтеллурдигалогенидов в режимах химической ионизации при атмосферном давлении и электрораспыления, схемы фрагментации соединений этих классов.
3. Результаты идентификации методом ВЭЖХ-МС несимметричного диарилтеллуросида, образующегося при нагревании симметричных диарилтеллуросидов.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии» (Самара, 2005 г.), Международной конференции, посвящённой 60-летию создания института физической химии Российской академии наук, (Москва, 2005 г.), X Международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (Москва, 2006 г.), Всероссийском симпозиуме «Хроматография в химическом анализе и физико-

химических исследованиях» (Москва-Клязьма, 2007 г.), конференции молодых ученых ИФХЭ РАН (Москва, 2007 г.), где автор занял 1 - место.

Публикации. По результатам исследования опубликовано 3 статьи в журналах из списка рекомендованного ВАК и 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Материал изложен на 184 страницах машинописного текста, включает 76 рисунков и 19 таблиц. Библиография состоит из 152 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование темы диссертационной работы, выбор объектов исследований и сформулированы цели и задачи работы.

Обзор литературы

Рассмотрены номенклатура, способы получения, физико-химические и химические свойства ТОС соединений. Проведен анализ работ, посвященных исследованиям ТОС методами ИК-спектроскопии, ПМР, ЯМР, УФ-спектрофотометрии, ГХ, ГХ - МС, МАЛДИ, ВЭЖХ, ВЭЖХ - МС, а также биологической активности и апробации активности на различных биологических объектах. Проведено сравнительное исследование различных методов анализа и идентификации ТОС. Проведенный анализ литературы позволил обосновать целесообразность использования метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для идентификации исследуемых соединений. В качестве основного направления исследований ТОС выбрано использование метода ОФ ВЭЖХ-МС с различными методами ионизации, а именно, методом химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) и методом ионизации электрораспылением (ЭР).

Экспериментальная часть

Исследования проводили с использованием жидкостного хроматографа 1100 LCMSD фирмы Agilent Technologies (США) с градиентным насосом Quaternary Pump 1100, автоматическим инжектором Autosampler 1100, воздушным термостатом Column compartment 1100, с программным обеспечением для обработки хроматографических данных ChemStation A.09.03 (Agilent Technologies, США), укомплектованного: УФ-спектрофотометрическим детек-


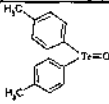
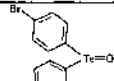
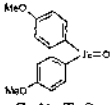
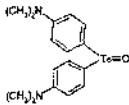
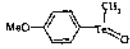
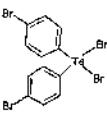
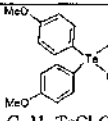
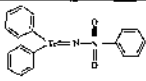
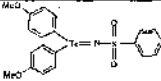
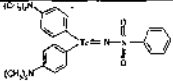
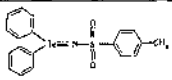
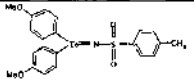
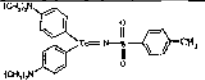
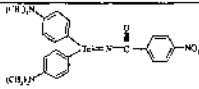
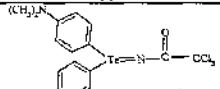
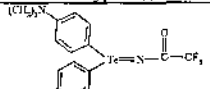
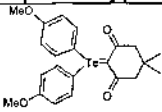

тором (DAD) и детектором по светорассеянию (PL-ELS-1000 ELSD фирмы Polymer Laboratories, Великобритания) и оснащенного масс-спектрометрическим детектором с ионизацией при атмосферном давлении в режиме электрораспыления (ЭР, API-ES) и химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД, APCI). Скорость сканирования масс-спектрометрического детектора 0,6 сек/цикл по полному ионному току, масс-спектры получали в диапазоне масс: 100 – 1500 Да. Образцы взвешивали на аналитических весах Ohaus (фирмы Ohaus Corporation, США) первого класса точности. Расчет липофильности проводили с помощью программы "Daylight" версия 4.61.

Хроматографические разделения проводили на колонках: LUNA C18(2) фирмы Phenomenex (США) с силикагелем, модифицированным октадецильной фазой (C18), размером частиц сорбента – 5 мкм, размером пор 100 Å, 100 x 4,6 мм; Oпух monolithic C18 фирмы Phenomenex (США), 50 x 4,6 мм; Zorbax CN 150 x 4,6 мм, 5 мкм, 120 Å (Agilent Technology, США). Наиболее характерные условия хроматографирования приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия хроматографического разделения.

№	Хроматографический режим
1	Элюент А: 2.5% ацетонитрила, 0.1% трифторуксусной кислоты/вода; Элюент В: 0.1% трифторуксусной кислоты/ацетонитрил. От 0 % элюента В линейное увеличение градиента за 5.5 мин до 100% В, далее промывка колонки 100% элюента В в течение – 1.5 мин, затем уравнивание до начальных условий за 0.5 мин. Скорость подвижной фазы 2,2 мл/мин. Колонка: Luna C18.
2	Элюент А: 2.5% ацетонитрила, 0.1% трифторуксусной кислоты/вода; Элюент В: 0.1% трифторуксусной кислоты/ацетонитрил. От 0 % элюента В линейное увеличение градиента за 2.2 мин до 100% В, далее промывка колонки 100% элюента В в течение – 0.5 мин, затем уравнивание до начальных условий за 0.3 мин. Скорость подвижной фазы 3,75 мл/мин. Колонка: Phenomenex, опух monolithic C18.
3	Элюент С: 10% изопропанола, 6% хлороформа, 84% гексана; Элюент D: 100% изопропанола. От 0 % элюента D в течение 1 мин., затем линейное увеличение градиента за 11.0 мин до 100% D, далее промывка колонки 100% элюента D в течение – 3 мин, затем уравнивание до начальных условий за 5.0 мин. Скорость подвижной фазы 1 мл/мин. Колонка: Zorbax CN.

Таблица 2. Объекты исследования

Диарилтеллуросиды		
 $C_{12}H_{10}TeO$ дифенилтеллуросид	 $C_{14}H_{14}TeO$ ди(<i>n</i> -метилфенил)теллуросид	 $C_{12}H_8TeOB_2$ ди(<i>n</i> -бромфенил)теллуросид
 $C_{14}H_{14}TeO_3$ ди(<i>n</i> -метоксифенил)теллуросид	 $C_{16}H_{26}TeON_2$ ди(<i>n</i> -диметиламинофенил)теллуросид	 $C_8H_{10}TeO_2$ метил(<i>n</i> -метоксифенил)теллуросид
Диарилтеллурдигалогениды		
 $C_{12}H_8TeOB_4$ ди(<i>n</i> -бромфенил)теллурдибромид	 $C_{14}H_{14}TeCl_2O_2$ ди(<i>n</i> -метоксифенил)теллурдихлорид	
Диарилтеллуриды		
 $C_{18}H_{15}TeNSO_2$ Te, Te-дифенил-N-(фенилсульфонил)теллуриды	 $C_{20}H_{19}TeNSO_4$ Te, Te-ди(<i>n</i> -диметоксифенил)-N-(фенилсульфонил)теллуриды	 $C_{22}H_{23}TeN_3SO_2$ Te, Te-ди(<i>n</i> -диметиламинофенил)-N-(фенилсульфонил)теллуриды
 $C_{10}H_{17}TeNSO_2$ Te, Te-диэтил-N-(<i>n</i> -метилфенилсульфонил)теллуриды	 $C_{21}H_{21}TeNSO_4$ Te, Te-ди(<i>n</i> -диметоксифенил)-N-(<i>n</i> -метилфенилсульфонил)теллуриды	 $C_{23}H_{27}TeN_3SO_2$ Te, Te-ди(<i>n</i> -диметиламинофенил)-N-(<i>n</i> -метилфенилсульфонил)теллуриды
 $C_{23}H_{24}TeN_4O_3$ Te, Te-ди(<i>n</i> -диметиламинофенил)-N-(<i>n</i> -нитрофенил)теллуриды	 $C_{18}H_{20}TeN_3Cl_3O$ Te, Te-ди(<i>n</i> -диметиламинофенил)-N-(трихлорацетил)теллуриды	 $C_{18}H_{20}TeN_3F_3O$ Te, Te-ди(<i>n</i> -диметиламинофенил)-N-(трифлорацетил)теллуриды
Диарилтеллуриды		Диарилдителлуриды
 $C_{22}H_{24}TeO_4$ 2-[ди-(4-метоксифенил)-λ ⁴ -телланилиден]-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона		 $C_{14}H_{14}Te_2O_2$ ди(<i>n</i> -метоксифенил)дителлурид

Образцы растворяли в 300 мкл: 70% раствора ацетонитрила в воде, метаноле, хлороформе, этаноле, изопропанолем, смеси метанол/хлороформ (1/1). Масса навески образцов составляла 2±5 мг. Объём вводимой пробы 5÷15 мкл. Все эксперименты проводились при комнатной температуре (20 - 25°C). Объекты исследования представлены в табл. 2.

Исследованные соединения синтезированы на кафедре органической химии химического факультета СамГУ к.х.н. В.П. Гарькиным, которому автор выражает свою искреннюю благодарность.

Обсуждение результатов.

1. Исследование диарилтеллуридов методом ОФ ВЭЖХ-МС

Пара-замещённые диарилтеллуриды, исключая диарилтеллурид, до начала наших работ не исследовались методом жидкостной хроматографии. В связи с этим для их исследования выбран наиболее распространённый в настоящее время вариант жидкостной хроматографии – ОФ ВЭЖХ с различными способами детектирования.

На рис. 1 представлены хроматограммы модельной смеси диарилтеллуридов, полученные методом ОФ ВЭЖХ, зарегистрированные с помощью УФ-спектрофотометрического детектора (а) и масс-спектрометрического детектора в режиме электрораспыления (б).

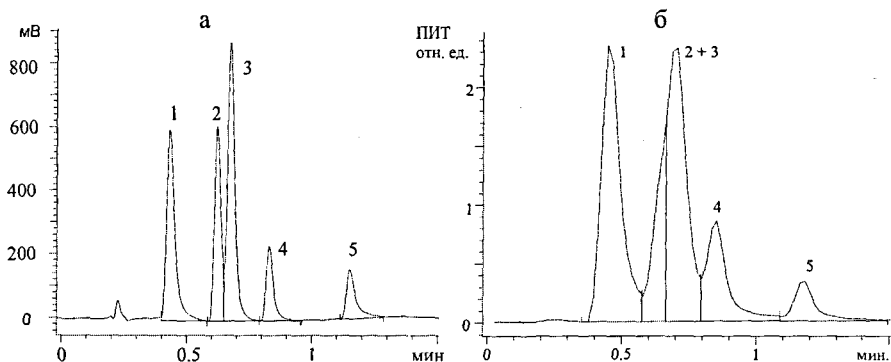


Рис.1. Хроматограммы модельной смеси (хроматографический режим № 2), зарегистрированные с помощью УФ-спектрофотометрического детектора (а) и масс-спектрометрического детектора в режиме электрораспыления (б). 1 - дифенилтеллурид, 2 - ди(*n*-метоксифенил)теллурид, 3 - ди(*n*-диметиламинофенил)теллурид, 4 - ди(*n*-метилфенил)теллурид, 5 - ди(*n*-бромфенил)теллурид.

Полученные логарифмы удерживания и дифференциальные мольные энергии Гиббса для всех исследованных диарилтеллуридов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры удерживания теллуридов органических соединений на разных сорбентах, модифицированных октадецильной фазой.

№	Название соединения	$\delta(\Delta G)_{i,ст.}$ Дж/моль	Lg K'	
			Колонка	
			Luna C18	Monolit Onyx C18
1	дифенилтеллурид	0	0.307	0.491
2	ди(<i>n</i> -метоксифенил) теллурид	-209	0.346	0.556
3	ди(<i>n</i> -диметиламинофенил) теллурид	-731	0.438	0.562
4	ди(<i>n</i> -метилфенил) теллурид	-543	0.405	0.613
5	ди(<i>n</i> -бромфенил) теллурид	-1471	0.571	0.707

¹ – расчёт $\delta(\Delta G)_{i,ст.}$ проведён по удерживанию для колонки Luna C18.

Причина изменения в хроматографическом удерживании ди(*n*-диметиламинофенил)теллурида на различных колонках заключается в разной остаточной силанольной активности, большей в случае Luna C18(2), что вызывает увеличение его удерживания по сравнению с удерживанием на Monolit Onyx C18.

На рис. 2 показан полный масс-спектр дифенилтеллурида, полученный в режиме ХИАД.

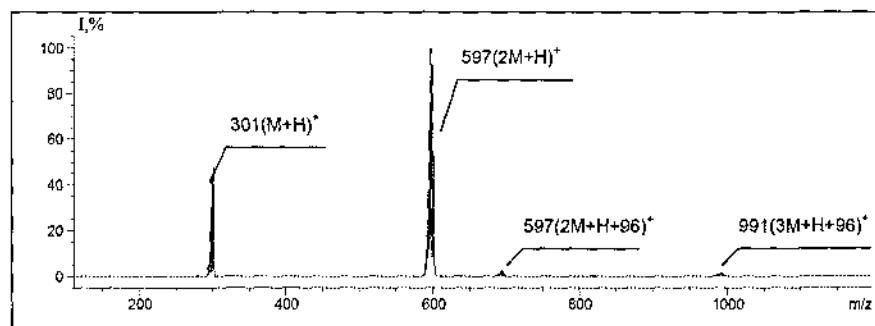


Рис. 2. Масс-спектр дифенилтеллурида в режиме ХИАД.

Масс-спектр, представленный на рис. 2, состоит из двух наиболее интенсивных групп пиков, принадлежащих протонированному молекулярному иону и протонированному димеру дифенилтеллуриоксида.

Сложное изотопное распределение, характерное для соединений содержащих теллур, показано на рис. 3.

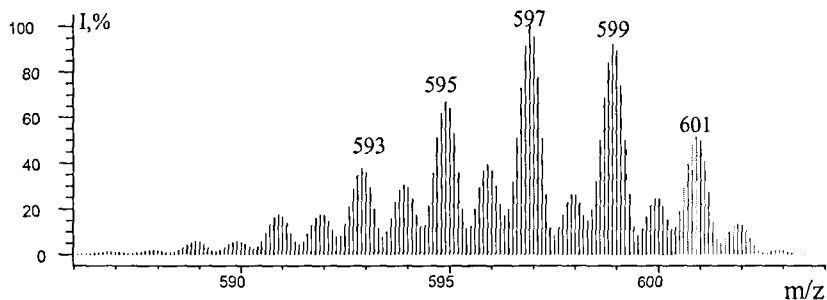


Рис. 3. Масс-спектр протонированного димера дифенилтеллуриоксида.

Полученные масс-спектры дифенилтеллуриоксида в режиме электрораспыления отличаются от масс-спектров в режиме ХИАД интенсивностью протонированного молекулярного иона и интенсивностью протонированного димера. Как видно из результатов, представленных в таблице 4, в режиме ионизации ЭР соотношение интенсивностей $(M+H)^+ / (2M+H)^+$ является стабильно высоким. В режиме ХИАД при разных концентрациях дифенилтеллуриоксида были получены различные соотношения $(M+H)^+ / (2M+H)^+$.

Таблица 4. Влияние количества вводимого образца для дифенилтеллуриоксида на соотношение $(M+H)^+ / (2M+H)^+$ при разных режимах ионизации.

№	Растворитель пробы	Концентрация, мг/мл	Метод ионизации	$(M+H)^+ / (2M+H)^+$
1	AcN/H ₂ O	2±0,2	ХИАД	2/1
2	MeOH	10±1	ХИАД	1/1.7
3	MeOH	10±1	ЭР	25/1
4	AcN/H ₂ O	2±0,2	ЭР	20/1

Наличие димера является косвенным подтверждением молекулярной массы, а образование димера, по интенсивности значительно превышающей молекулярный ион, может привести к неверной трактовке результатов анализа.

Усложнение структуры исследуемого соединения, а именно, введение различных заместителей в бензольное кольцо, приводит к образованию новых фрагментов, как правило, соответствующих потере молекулярным ионом этих заместителей, либо более сложным перегруппировочным процессам. Вместе с тем, для рассмотренных дифенилтеллуридов наблюдаются и общие закономерности при фрагментации (рис. 5).

Уширение пиков в масс-спектрометрическом детекторе приводит к наложению масс-спектров соседних пиков. В результате масс-спектр компонента, элюирующегося раньше, может накладываться на масс-спектр последующего соединения.

Для хроматограммы на рис. 1 (б) первый пик соответствует дифенилтеллуриду, в его масс-спектре присутствуют следующие наиболее интенсивные ионы: $m/z = 301 - (M+H)^+$, с $m/z = 597 - (2M+H)^+$. Вторым элюируется - ди(п-метоксифенил)теллуриды, его масс-спектр содержит ионы с $m/z = 361 - (M+H)^+$, $m/z = 719 - (2M+H)^+$. В масс-спектре ди(п-диметиламинофенил)теллуриды, третий хроматографический пик, кроме ионов с $m/z = 387 (M+H)^+$ и с $m/z = 769 (2M+H)^+$ присутствуют низкомолекулярные фрагменты $m/z = 108 - (CH_3NH_2-Ph+H)^+$, $m/z = 122 - ((CH_3)_2N-Ph+H)^+$, соответствующие отщеплению от молекулы фрагментов с аминогруппой. Масс-спектр ди(п-метилфенил)теллуриды, пик №4, содержит ион с $m/z = 329 (M+H)^+$ и соответствующий димер. В масс-спектре пятого пика, т.е. ди(п-бромфенил)теллуриды, основными ионами являются ион с $m/z = 457 (M+H)^+$ и димер молекулярного иона.

В связи с тем, что исследуемые соединения не анализировались ранее методом ВЭЖХ - МС, сведений о том, как ведут себя эти соединения в масс-спектрометре нет. Поэтому диарилтеллуриды исследованы нами при различных энергиях, прикладываемых к «капилляру» масс-спектрометрического детектора. Полученные данные представлены в виде диаграмм, рис. 4.

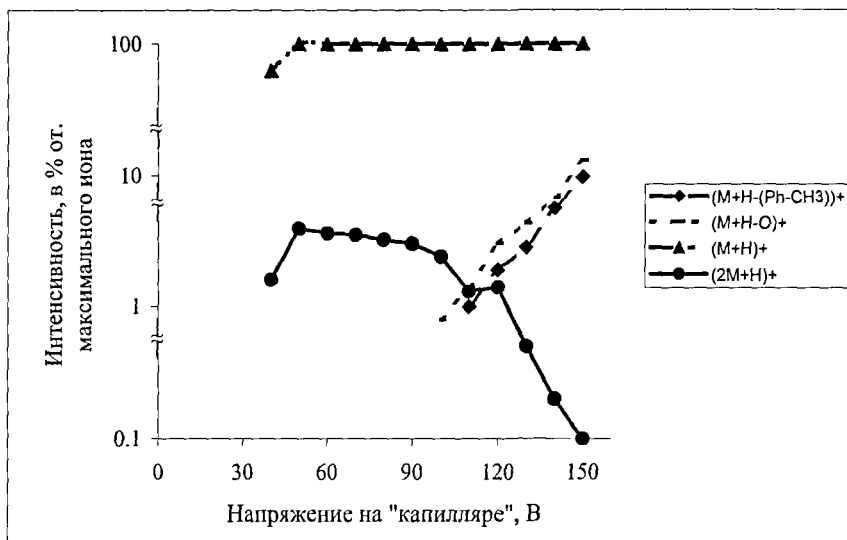


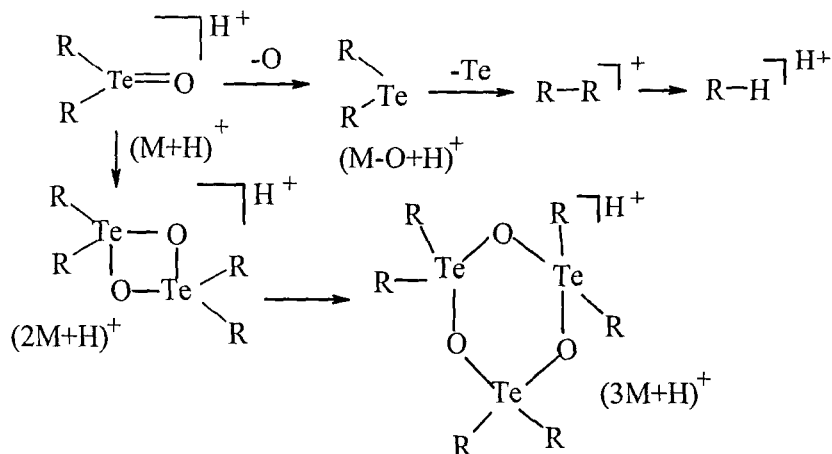
Рис. 4. Зависимость интенсивности для ионов, присутствующих в масс-спектре ди(п-метилфенил)теллуриоксида.

Из представленной диаграммы видно, что протонированный молекулярный ион (Рис. 4) ди(п-метилфенил)теллуриоксида имеет стабильное значение в широком диапазоне прикладываемых напряжений и только при низких энергиях его интенсивность уменьшается. Вместе с тем для фрагментных ионов возможно варьирование интенсивности в зависимости от прикладываемого напряжения.

Рассмотрение масс-спектров всех исследуемых диарилтеллуриоксидов в широком диапазоне напряжений на «капилляре» позволило выявить общие закономерности фрагментации этих соединений в режимах ионизации ЭР и ХИАД (рис. 5).

Приведённая схема показывает основные направления фрагментации диарилтеллуриоксидов. Исследуемые соединения образуют протонированные молекулярный ион, его димеры и тримеры. Фрагментация молекулярного иона проходит с отщеплением атома кислорода, выбросом атома теллура и образованием соответствующих дифенилов, а затем происходит их распад до низкомолекулярных фрагментов. Фрагменты с молекулярной массой ниже 100 а.е.м.

не регистрируются масс-спектрометром из-за особенностей аппаратурного оформления.



где R = C₆H₅, p-CH₃C₆H₄, p-CH₃OC₆H₄, p-(CH₃)₂NC₆H₄, p-BrC₆H₄

Рис. 5. Обобщённая схема фрагментации диарилтеллуридов.

Приведённые выше схемы фрагментации справедливы для режима ЭР и ХИАД. Различием является присутствие интенсивных тримеров и их ассоциатов с фрагментными ионами, характерных только для режима ЭР.

2. Исследование образования несимметричных диарилтеллуридов при разных температурах методом ОФ ВЭЖХ-МС

При совместном нагревании ди(п-диметиламинофенил)теллурида и ди(п-метоксифенил)теллурида образуется несимметричный Te₂Te-(*n*-диметиламинофенил)-(*n*-метоксифенил)теллурид (рис. 6), хроматограмма представлена на рис. 7. Пики №1-№3, №5-№8 представляют продукты деструкции исходных соединений, полученных в результате проведения реакции. Пик № 4 содержит исходные диарилтеллуриды и несимметричный диарилтеллурид. Его масс-спектр содержит ион с $m/z = 387 - (M+H)^+$, $m/z = 108 - (CH_3NH_2-Ph+H)^+$, $m/z = 122 - ((CH_3)_2N-Ph+H)^+$ - ди(*n*-диметиламинофенил)теллурида, $m/z = 361 - (M+H)^+$ ди(*n*-

метоксифенил)теллуруоксида, $m/z = 374 - (M+H)^+$ Te,Te-(*n*-диметиламинофенил) - (*n*-метоксифенил)теллуруоксида и их димеры.

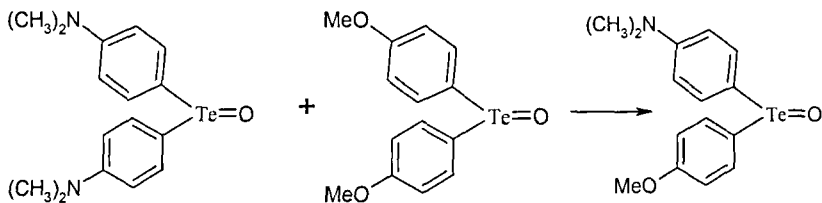


Рис. 6. Схема образования несимметричного Te,Te-(*n*-диметиламинофенил)-(*n*-метоксифенил)теллуруоксида при нагревании смеси ди(*p*-диметиламинофенил)теллуруоксида и ди(*p*-метоксифенил)теллуруоксида при 150°C в течении 2 часов.

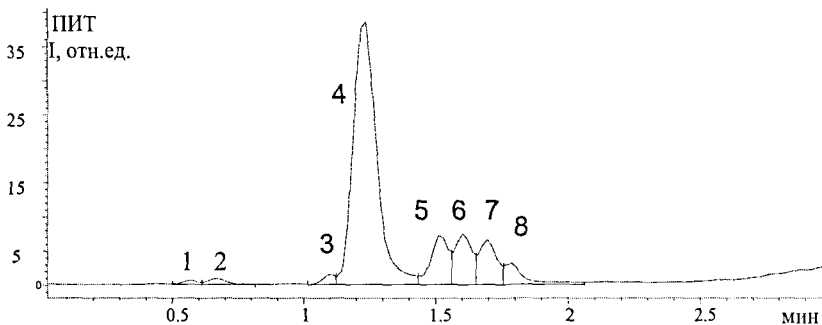


Рис. 7. Хромотограмма реакционной смеси (хроматографический режим № 1) образования Te,Te-(*n*-диметиламинофенил)-(*n*-метоксифенил) теллуруоксида, зарегистрированная по ПИТ.

В данном случае можно с уверенностью утверждать, что при нагревании смеси, состоящей из ди(*n*-диметиламинофенил)теллуруоксида и ди(*n*-метоксифенил)теллуруоксида, образуется несимметричный диарилтеллуруоксид. Подтверждением этого является образование молекулярного иона с $m/z = 374$ и протонированного димера с $m/z = 747$.

Протонированный димер ди(*p*-диметоксифенил)теллуруоксида имеет максимальный $m/z = 717$, протонированный димер ди(*p*-диметиламинофенил)теллуруоксида - $m/z = 769$, протонированный димер Te,Te-(*p*-диметиламинофенил)-(*p*-метоксифенил)теллуруоксида - $m/z = 743$, их несимметричные димеры, образованные ди(*p*-диметоксифенил)теллуруоксидом и Te,Te-(*p*-диметиламинофенил)-(*p*-метоксифенил)теллуруоксидом с $m/z = 730$, а

также ди(п-диметиламинофенил)теллуроскидом и Те,Те-(п-диметиламинофенил)-(п-метоксифенил)теллуроскидом с $m/z = 758$.

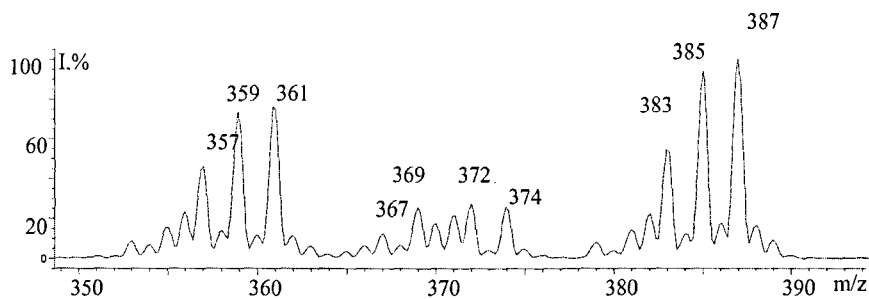


Рис. 8. Фрагмент масс-спектра пика № 4 (рис. 7), область молекулярных ионов.

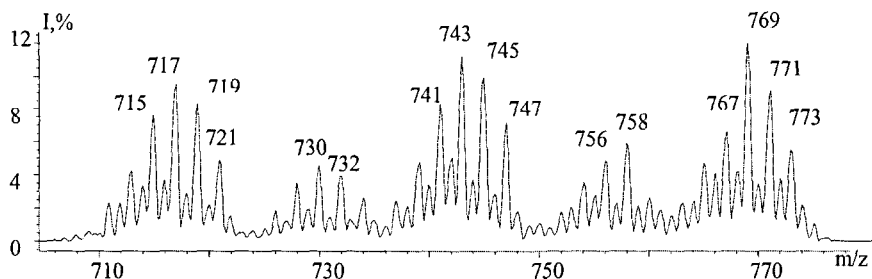
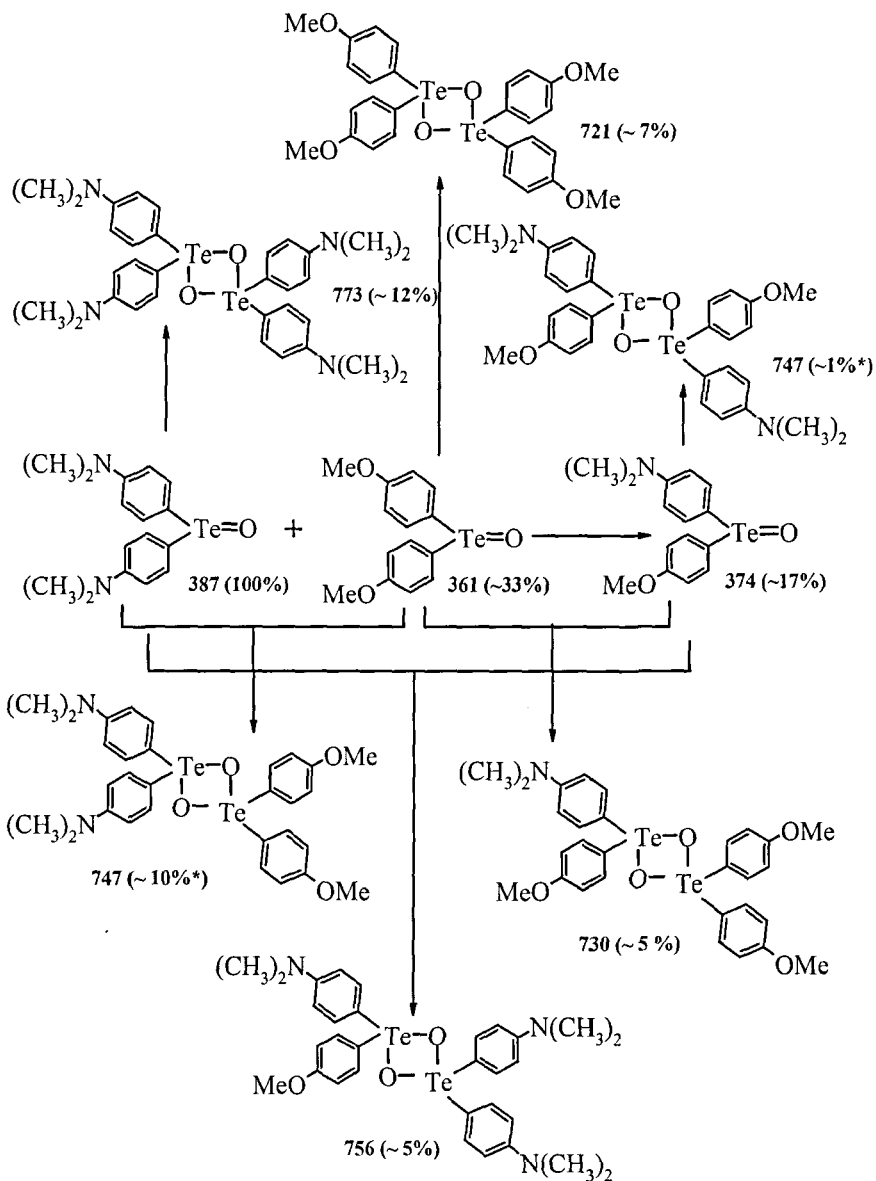


Рис. 9. Фрагмент масс-спектра пика № 4 (рис. 7), область димеров.

Как видно из представленной схемы (рис. 10), в масс-спектре должны присутствовать пики ионов шести димеров из хроматографического пика, в котором присутствуют ди(п-диметоксифенил)-, ди(п-диметиламинофенил)- и Те,Те-(п-диметиламинофенил)-(п-метоксифенил)теллуроскиды. Однако полученные результаты свидетельствуют о наличии в масс-спектре пяти групп ионов. Это объясняется тем, что два димера имеют одинаковую молекулярную массу и, соответственно, идентичны по соотношению элементов в брутто формуле и изотопному распределению.

Хроматографические данные также подтверждают образование несимметричного производного: молекула, содержащая два разных заместителя имеет промежуточное удерживание по сравнению с молекулами содержащими по два одинаковых.



* - предположительная величина, полученная на основании интенсивности других диммеров.

Рис. 10. Предполагаемая схема образования димерных ионов $\text{Te}_2(\text{n-диметиламинофенил})(\text{n-метоксифенил})$ теллуриоксида и исходных диарилтеллуриоксидов.

3. Исследование диарилтеллурдигалогенидов

Исследование диарилтеллурдигалогенидов методом ОФ ВЭЖХ-МС показало, что эти соединения гидролизуются на стадии пробоподготовки. Выяснено, что величина удерживания ди(п-бромфенил)теллуриоксида совпадает с таковой ди(п-бромфенил)теллурдигалогенида. Симметричная форма хроматографического пика указывает, что хроматографируется индивидуальное соединение, следовательно, гидролиз протекает не в хроматографической колонке, а при пробоподготовке. Полученные ионы с $m/z = 457 - (M+H)^+$, $m/z = 915 - (2M+H)^+$ соответствуют ди(п-бромфенил) теллуриоксиду.

В условиях НФ ВЭЖХ-МС на сорбенте Zorbax CN происходит необратимая сорбция этих соединений. В связи с этим проведено исследование методом прямого ввода в масс-спектрометрический детектор.

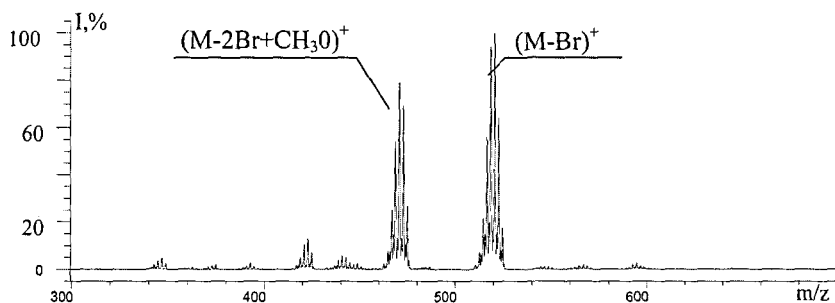


Рис. 11. Масс-спектр ди(п-бромфенил)теллурдигалогенида в условиях прямого ввода в масс-спектрометр, режим ионизации ХИАД.

В масс-спектре (рис. 11) видно, что в области молекулярного иона сигнал отсутствует, однако образуется ион $(M-Br)^+$, являющийся самым интенсивным из представленных, а также ион, соответствующий ассоциату фрагментного иона с растворителем пробы - метанолом. Для диарилтеллурдигалогенидов также не удалось зарегистрировать $(M+H)^+$. Можно утверждать, что соединения данного класса следует анализировать с помощью прямого ввода в масс-спектрометр, а для идентификации использовать ион $(M-Hal)^+$.

4. Исследование диарилтеллуридов

В условиях ОФ ВЭЖХ происходит гидролиз диарилтеллуридов до соответствующих диарилтеллуридов. Хроматограммы и масс-спектры продуктов гидролиза Te,Te-дифенил-N-фенилсульфонилтеллурида представлены на рис. 12, 13.

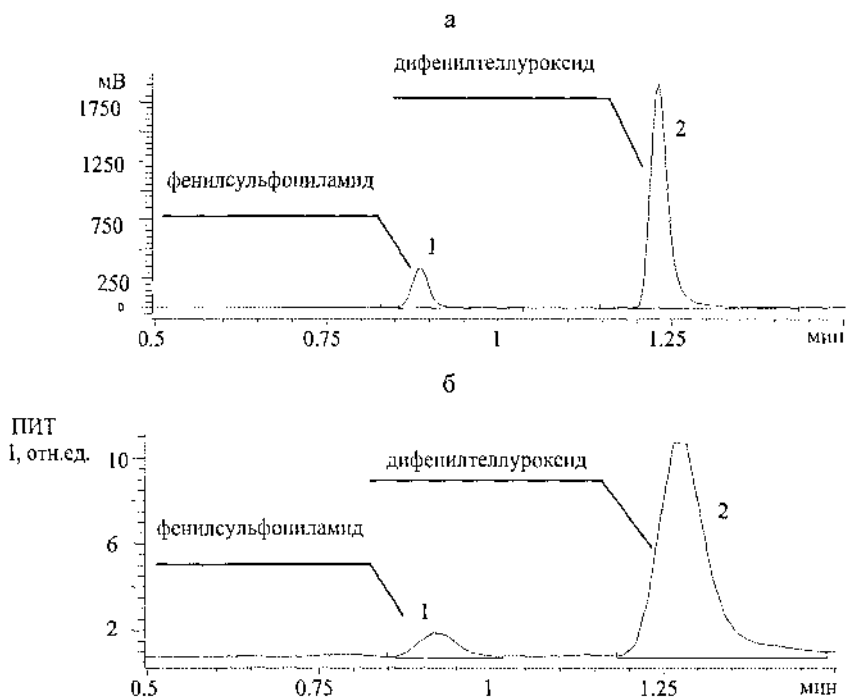


Рис. 12. Хроматограммы Te,Te-дифенил-N-фенилсульфонилтеллурида (хроматографический режим №1), зарегистрированные УФ-спектрофотометрическим детектором (а) и масс-спектрометрическим детектором по ПИТ в режиме электрораспыления (б).

Отсутствие молекулярного иона связано с гидролизом Te,Te-дифенил-N-фенилсульфонилтеллурида в момент растворения. Идентификация характеристических ионов в масс-спектрах позволила подтвердить, что теллуриды гидролизуются до исходных соединений.

Использование ХИАД не позволило получить масс-спектр первого хроматографического пика, поскольку образовавшиеся соединения не ионизируются в этих условиях. В связи с этим был проведён анализ в режиме ионизации

электрораспыления. Первый хроматографический пик соответствует фенилсульфонамиду, второй – дифенилтеллуриду (рис. 12 (б)).

Полученный масс-спектр первого хроматографического пика содержит следующие ионы: $m/z = 158 - (M+H)^+$, $m/z = 180 - (M+Na)^+$, $m/z = 141 - (M-NH_2+H)^+$, $m/z = 334 - (2M+Na)^+$ фенилсульфонамина.

Масс-спектр второго хроматографического пика характеризуется наличием у каждого иона характерной для соединений теллура картиной изотопного распределения и соответствует масс-спектру дифенилтеллурида.

При анализе теллуридов методом НФ ВЭЖХ-МС выяснено, что в выбранных условиях эти соединения необратимо сорбируются.

В условиях прямого ввода в масс-спектрометрический детектор получены протонированные молекулярные ионы для всех исследованных теллуридов. Кроме того, в масс-спектрах присутствуют фрагментные ионы и ассоциаты с растворителем пробы - метанолом.

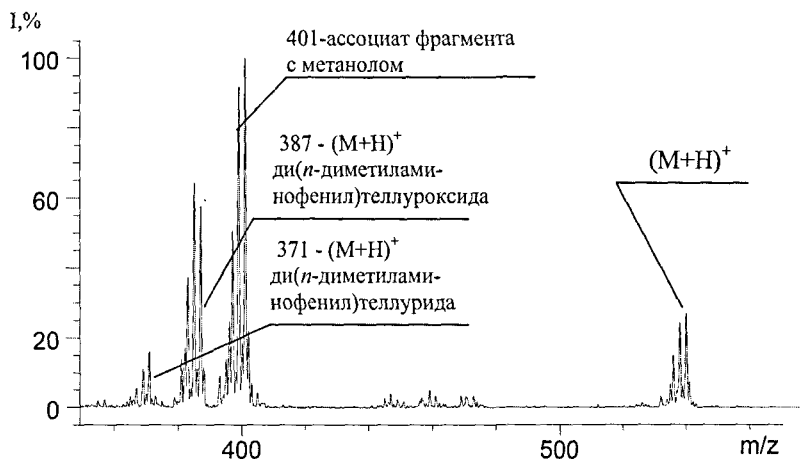


Рис. 13. Фрагмент масс-спектра Te, Te -ди(*n*-диметиламинофенил)-*N*-*n*-толилсульфонилтеллурида в условиях прямого ввода в масс-спектрометр, режим ионизации ХИАД.

Проведено варьирование напряжения на «капилляре» масс-спектрометра для всех исследованных диарилтеллуридов.

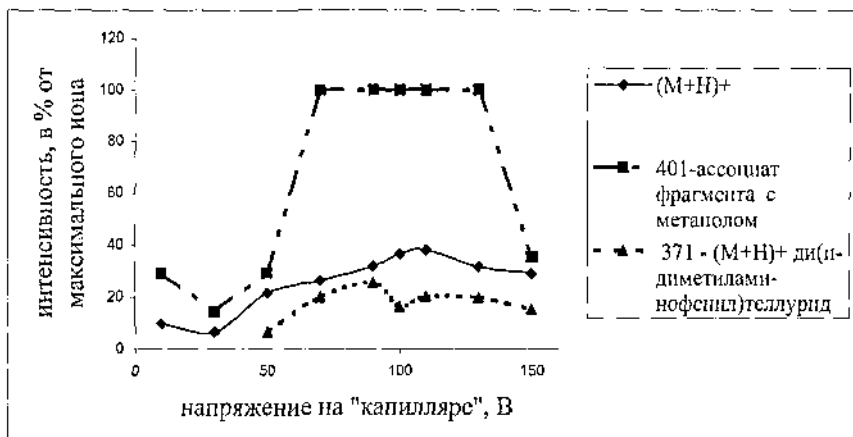


Рис. 14. Зависимость интенсивности образующихся ионов при варьировании напряжения на «капилляре», для Te, Te-ди(*n*-диметиламинофенил)-*N*-*n*-толилсульфонилтеллуридами.

Из диаграммы зависимости интенсивности образовавшихся ионов от энергии прикладываемого напряжения (рис. 14) видно, что наиболее интенсивным ионом в рассматриваемом случае является ассоциат фрагментного иона с метанолом - растворителем пробы. Оптимальный интервал напряжений находится в области 70-130 В. Аналогичная ситуация наблюдается и для остальных диарилтеллуридов.

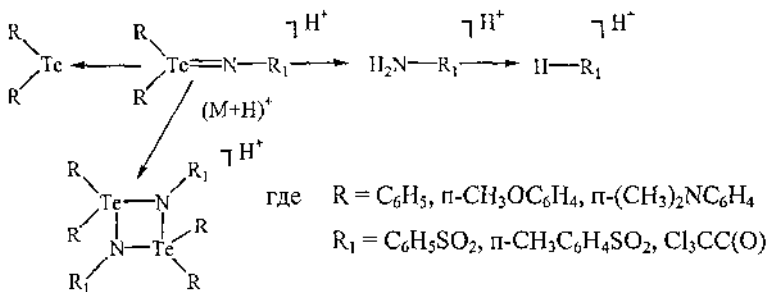


Рис. 15. Обобщённая схема фрагментации диарилтеллуридов.

Из приведённой на рис. 15 схемы видно, что диарилтеллуриды образуют ассоциаты с метанолом и димеры. Кроме того, фрагментация молекулярного иона проходит с разрывом имидной связи и образованием соответствующих диарилтеллуридов и фенилсульфонаминов. Затем происходит распад до низкомолекулярных фрагментов.

5. Исследование диарилтеллуридов и диарилдителлуридов.

В результате анализа диарилтеллуридов и диарилдителлуридов выяснено, что исследовать данные соединения представляется возможным методом НФ ВЭЖХ-МС и с помощью прямого ввода в масс-спектрометр. В условиях прямого ввода в масс-спектрометр проведено варьирование напряжения на «капилляре» масс-спектрометра, поскольку ранее эти соединения методом ВЭЖХ-МС не исследовались.

На рис. 16 представлена хроматограмма 2-[ди-(4-метоксифенил)- λ^4 -телланилиден]-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона в условиях НФ ВЭЖХ-МС.

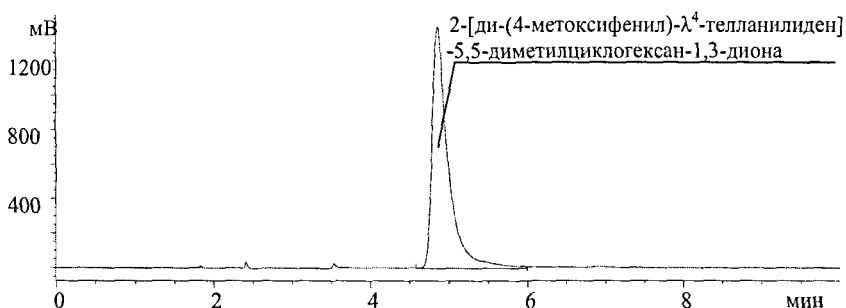


Рис. 16. Хроматограмма 2-[ди-(4-метоксифенил)- λ^4 -телланилиден]-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона зарегистрированная с помощью УФ-спектрофотометрического детектора. Режим элюирования № 3.

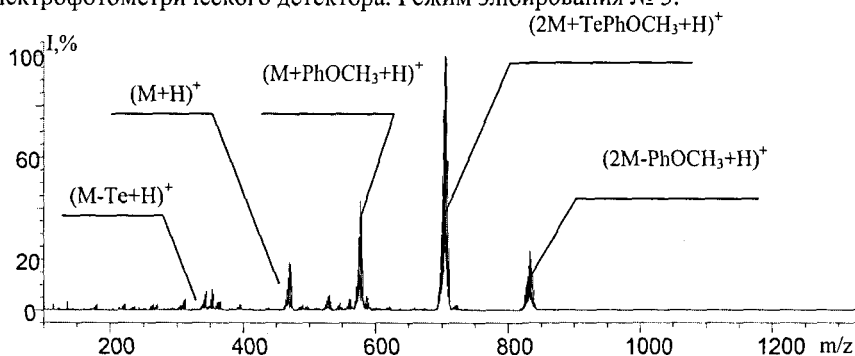


Рис. 17. Масс-спектр ди(*n*-метоксифенил)дителлурида в режиме ХИАД.

Из рис. 17 видно, что при масс-спектрометрическом анализе в режиме ионизации ХИАД образуется протонированный молекулярный ион $(M+H)^+$, фрагмент, обусловленный потерей атома теллура $(M-Te+H)^+$, а также фрагментные ионы, обусловленные образованием устойчивых ассоциатов протонированного моле-

кулярного иона с фрагментами молекулы. Образование фрагментных ионов, содержащих 1-, 2-, 3- и 4 – атома теллура, подтверждаются характерной для каждого набора атомов теллура картиной изотопного распределения. На рис. 17 есть ионы с одним атомом теллура с $m/z = 344 (M-Te+H)^+$, с $m/z = 470 (M+H)^+$ и $577 (M+PhOCH_3+H)^+$ - двумя, с $m/z = 705 - (2M+TePhOCH_3+H)^+$ - тремя и с $m/z = 833 - (2M-PhOCH_3+H)^+$ - четырьмя атомами.

Выводы.

1. Изучено хроматографическое поведение диарилтеллуридов в условиях ОФ ВЭЖХ-МС. Определены значения фактора удерживания и разности дифференциальных мольных энергий Гиббса для этих соединений;
2. Изучены масс-спектры диарилтеллуридов в режимах электрораспыления и химической ионизации при атмосферном давлении. Использование химической ионизации при атмосферном давлении приводит к образованию протонированного молекулярного иона, его димеров и ассоциатов с молекулами элюента. Ионизация в режиме электрораспыления отличается образованием более интенсивных димеров и тримеров.
3. Проведено систематическое исследование масс-спектров диарилтеллуридов при использовании прямого ввода в масс-спектрометрический детектор в широком диапазоне напряжений на «капилляре» масс-спектрометра. Показано, что использование химической ионизации при атмосферном давлении приводит к образованию молекулярного иона, его фрагментов, димеров и ассоциатов с молекулами элюента.
4. Изучено хроматографическое и масс-спектрометрическое поведение диарилтеллуридов, диарилтеллуридигалогенидов и диарилтеллуридителлуридов. В режиме ХИАД диарилтеллуриды и диарилтеллуридигалогениды образуют устойчивые молекулярные ионы. Диарилтеллуридигалогениды в этом режиме не образуют молекулярных ионов, основной ион – фрагмент, стабилизированный за счёт выброса галогена из молекулярного иона.
5. На основании данных ВЭЖХ-МС подтверждено образование несимметричных диарилтеллуридов при нагревании симметричных соединений.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. В.П. Гарькин, Т.А. Родина, Н.В. Соловова, А.К. Буряк Исследование соотношений «биологическая активность - хроматографическое удерживание» теллурурганических соединений // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. № 6, Вып. 4, С. 1350-1357.
2. Родина Т.А., Гарькин В.П., Буряк А.К. ВЭЖХ-МС теллуридов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. № 7, Вып. 2, С.16-21.
3. В.П. Гарькин, Т.А. Родина, Н.В. Соловова, А.К. Буряк Обращенно-фазовая жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием некоторых теллурурганических соединений // Журн. физическая химия. 2008. Т. 82, № 6, С. 1007-1011.
4. Т.А.Родина, В.П.Гарькин, А.К.Буряк Определение теллуридов методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием// Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии». Самара. 2005 г. С. 112.
5. Т.А. Родина, В.П. Гарькин, А.К. Буряк Особенности определения органических соединений на основе теллура методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием // Международная конференция, посвящённая 60-летию создания Института физической химии Российской академии наук, Москва. 2005 г. С.179.
6. В.П. Гарькин, Т.А. Родина, А.К. Буряк, Н.В. Соловова Исследование соотношений «биологическая активность-хроматографическое удерживание» для теллурурганических соединений // X Международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии», Москва-Клязьма, 2006 г. С. 270.
7. Т.А. Родина, В.П. Гарькин, А.К. Буряк Влияние заместителей на удерживание и фрагментацию теллуридов при ВЭЖХ-МС исследовании // X Международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии», Москва-Клязьма, 2006 г. С. 233.
8. Т.А. Родина, В.П. Гарькин, А.К. Буряк ВЭЖХ-масс-спектрометрия теллуридов // Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях», Москва-Клязьма, 2007 г. С. 46.
9. В.П. Гарькин, Т.А. Родина, Н.В. Соловова, А.К. Буряк Обращенно-фазовая ВЭЖХ некоторых теллурурганических соединений // Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях», Москва-Клязьма, 2007 г. С. 119.

Заказ № 80/05/09 Подписано в печать 13.05.2009 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,5



ООО "Цифровичок", тел. (495) 797-75-76; (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru