

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.07;547.022;54.021

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИАРИЛТЕЛЛУРОКСИДОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ

© 2019 г. Е. В. Елисеева¹*, Н. А. Редькин¹, В. П. Гарькин¹, И. С. Пыцкий², А. К. Буряк²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева”,
Самара, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: eveletskaya@gmail.com

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

После доработки 05.06.2019 г.

Принята к публикации 13.06.2019 г.

В работе изучены особенности идентификации симметричных и несимметричных диарилтеллуридов в условиях хромато-масс-спектрометрии с электроспреей ионизацией (HPLC/MS-ESI). Показано, что для диарилтеллуридов при ионизации в условиях ESI характерно образование димерных ионов и ионов-ассоциатов с компонентами подвижной фазы. Кроме того, было установлено влияние изменения концентрации аналитов в растворе и объема инъекции на вид хроматографических и масс-спектрометрических данных.

DOI: 10.1134/S004418561906010X

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных направлений применения диарилтеллуридов является препаративный органический синтез. Основой этого служит высокая реакционная способность данного класса соединений. В то же время известно, что теллуриорганические соединения (ТОС) токсичны [1, 2]. Эти два фактора требуют решения целого ряда важных задач со стороны аналитической химии.

Во-первых, требуется разработка подходов к контролю синтезов с участием ТОС, который включает установление структуры целевых и побочных продуктов, прогнозирование направленных реакций, подбор условий синтеза.

Во-вторых, необходимо минимизировать риски негативного воздействия соединений теллура на окружающую среду и здоровье человека при работе и последующем применении веществ, полученных в ходе синтезов с участием ТОС. Для этого требуется обеспечить контроль примесного органических производных теллура в продуктах синтезов и других объектах техногенного характера.

Для достижения положительного решения вышеописанных задач необходимо применение современных методов анализа. Среди всего многообразия методов сочетание жидкостной хромато-

графии и масс-спектрометрии зарекомендовало себя, как высокочувствительный и информативный метод, позволяющий не только определять следовые количества веществ, но и устанавливать структуру соединений. Электроспреей ионизация (ESI) и химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI), применяемые в таких анализах, позволяют переводить молекулы веществ в газовую фазу из раствора без длительного воздействия высоких температур в процессе хроматографирования. За счет этого спектры, получаемые при ионизации ESI и APCI, отличаются наличием стабильного высокоинтенсивного молекулярного иона, что облегчает идентификацию и повышает информативность результатов анализа [3]. Поэтому в данной работе была изучена специфика идентификации диарилтеллуридов в условиях HPLC/MS-ESI анализа.

Частично возможность использования хроматографических методов с масс-спектрометрическим детектированием в анализе диарилтеллуридов представлены ранее в ряде наших работ [4–6]. В них были установлены некоторые особенности и закономерности определения теллуридов без учета влияния их реакционной способности на результаты анализа.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности протекания реакций в смеси диарил-

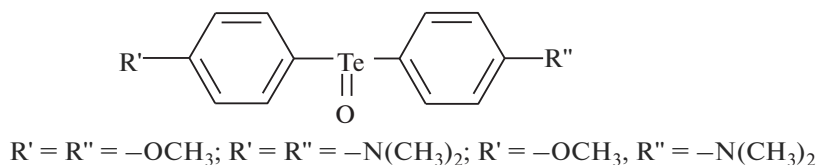


Рис. 1. Структура исследуемых диарилтеллуридов.

теллуридов в зависимости от их концентрации в растворе в условиях хромато-масс-спектрометрии с электроспреей ионизацией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали смеси трех диарилтеллуридов: ди(4-метоксифенил)теллурида, ди(4-диметиламинофенил)теллурида и 4-диметиламинофенил-4-метоксифенилтеллурида, структура которых представлена на рис. 1.

Хроматографическое разделение диарилтеллуридов проводили методом обращено-фазовой ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity с масс-спектрометрическим детектором BrukerMaxisImpact с ионизацией электрораспылением.

Для исследования были использованы два хроматографических режима (табл. 1).

Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме регистрации положительных ионов в диапазоне m/z 50–3000 при напряжении на капилляре 3500 В и напряжении на скиммере 500 В. Скорость потока и температура азота со-

ставляла 4.5 л/мин и 250°C соответственно. Скорость записи спектров – 4 спектра в секунду.

Обработку полученных хроматограмм и масс-спектров осуществляли с помощью программного обеспечения DataAnalysis 4.2. Подтверждение правильности установления брутто-формулы ионов осуществляли сравнением экспериментальных значений m/z с расчетными значениями масс ионов и характеристическим изотопным распределением теллуридовсодержащих ионов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании поведения диарилтеллуридов в условиях хромато-масс-спектрометрического анализа были установлены некоторые особенности идентификации, связанные с высокой реакционной способностью данного класса соединений. В частности, склонность к образованию димерных ионов и ионов-ассоциатов с компонентами подвижной фазы при ионизации в масс-детекторе, а также взаимодействие с водой в процессе элюирования при уменьшении концентрации аналитов в испытуемых растворах.

В работе в процессе подбора хроматографических условий разделения диарилтеллуридов перво-

Таблица 1. Хроматографические условия

	Хроматографический режим № 1	Хроматографический режим № 2
Хроматографическая колонка	ZORBAX SB-C18 (2.1 × 150 мм, 3.5 μм)	ZORBAX SB-C18 (2.1 × 150 мм, 3.5 μм)
Подвижная фаза А	Вода–метанол–ацетонитрил–ТФУ (50 : 40 : 10, 0.05%)	Вода–метанол–ацетонитрил–ТФУ (50 : 40 : 10, 0.01%)
Подвижная фаза Б	Ацетонитрил с добавлением 0.05% ТФУ	Ацетонитрил с добавлением 0.01% ТФУ
Режим подачи элюента	Градиентный 0–3 мин: ПФ А 4–10 мин: ПФ Б 11–15 мин: ПФ А	Градиентный 0–1 мин: ПФ А 12–13 мин: ПФ Б 14–15 мин: ПФ А
Скорость потока, мл/мин	0.5	0.5
Температура термостата колонок	45°C	25°C
Объем вводимой пробы	1 мкл	0.1 мкл
Концентрации исследуемых соединений в метаноле, мкг/мл	5000	500, 250, 100, 50, 5

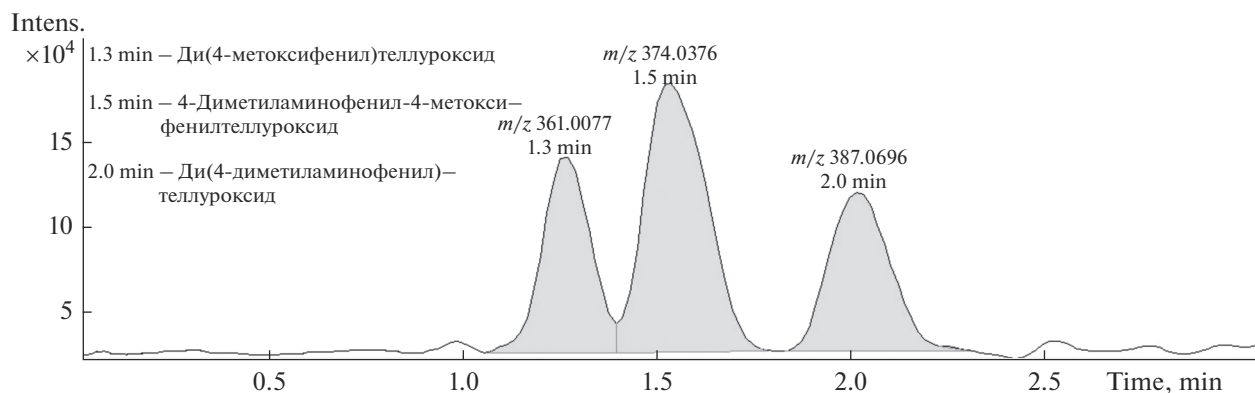


Рис. 2. Хроматограмма по ПИТ смеси диарилтеллуридов в условиях хроматографического режима № 1.

начально использовали растворы с высокой концентрацией анализов 5000 мкг/мл, при этом объем инъекции составлял 1 мкл. Для элюирования использовали хроматографический режим № 1. На рис. 2 представлена хроматограмма по полному ионному току (ПИТ), полученная в данных условия анализа.

По хроматографическим данным видно, что в описываемых условиях хроматографирования не достигнуто полное разделение ди(4-метоксифенил)теллурида и 4-дметиламинофенил-4-метоксифенилтеллурида. Критерий разделения составил 0.94, в то время как для большинства практических методик рекомендуется его значение не ниже 1.2.

В условиях применения масс-спектрометрического детектирования недостаточность идентификации по временам удерживания при низкой эффективности хроматографического разделения компонентов смеси дополняется возможностью идентификации по данным масс-спектров. Нами были детально изучены особенности масс-спектрометрических данных и выделены основные идентификационные признаки исследуемых диарилтеллуридов.

В условиях HPLC/MS-ESI анализа исследуемые диарилтеллуриды образуют протонированные молекулярные ионы $[M + H]^+$, интенсивность которых максимальна в масс-спектрах ESI. Образующиеся фрагментные ионы малоинтенсивны. При отщеплении кислорода от молекулы диарилтеллурида образуются ионы $[M - O]^+$, отвечающие структуре диарилтеллуридов. Также характерным для диарилтеллуридов является выброс атома теллура из структуры иона $[M - O]^+$ с образованием ионов биариллов. Для диарилтеллуридов характерной особенностью является образование ассоциатов с компонентами подвижной фазы $[M + H + CH_3OH - H_2O]^+$, $[M + H + CF_3COOH - H_2O]^+$ и протонированных димеров $[2M + H]^+$. Димеры

образуют ассоциаты с трифторуксусной кислотой $[2M + H + CF_3COOH - H_2O]^+$.

Образование ионов-ассоциатов с трифторуксусной кислотой и метанолом в масс-детекторе в процессе ионизации обусловлено способностью диарилтеллуридов легко взаимодействовать с данными компонентами подвижной фазы. Подтверждением этому может служить выявленная нами в работе [7] реакция взаимодействия диарилтеллуридов с трифторуксусной кислотой (ТФУ), протекающая в процессе элюирования в условиях обращено-фазовой тонкослойной хроматографии (рис. 4) с образованием диарилтеллуридтрифторацетатов.

Однако по сравнению с результатами работы [7] протекание этого процесса при элюировании не зафиксировано в настоящем исследовании. Объясняется этот факт тем, что при хромато-масс-спектрометрическом исследовании мы использовали подвижную фазу с концентрацией ТФУ в 10 раз меньшей. Кроме того, условия ВЭЖХ анализа подобраны таким образом, что элюирование компонентов происходит быстрее, вследствие чего время взаимодействия ТФУ и диарилтеллуридов значительно меньше. По этим причинам взаимодействие исследуемых соединений с трифторуксусной кислотой мы зафиксировали только в виде образования малоинтенсивных ионов-ассоциатов при ионизации ESI.

Аналогичным образом может быть объяснено и образование ионов-ассоциатов с метанолом. Следует отметить, что содержание метанола в подвижной фазе составляет 50%, но при этом взаимодействие с диарилтеллуридами в процессе элюирования также не наблюдается. Данное явление обусловлено значительно более низкой полярностью связи О—Н по сравнению с трифторуксусной кислотой.

На основании полученных хромато-масс-спектрометрических данных и предположении о природе процессов образования ионов, связанных

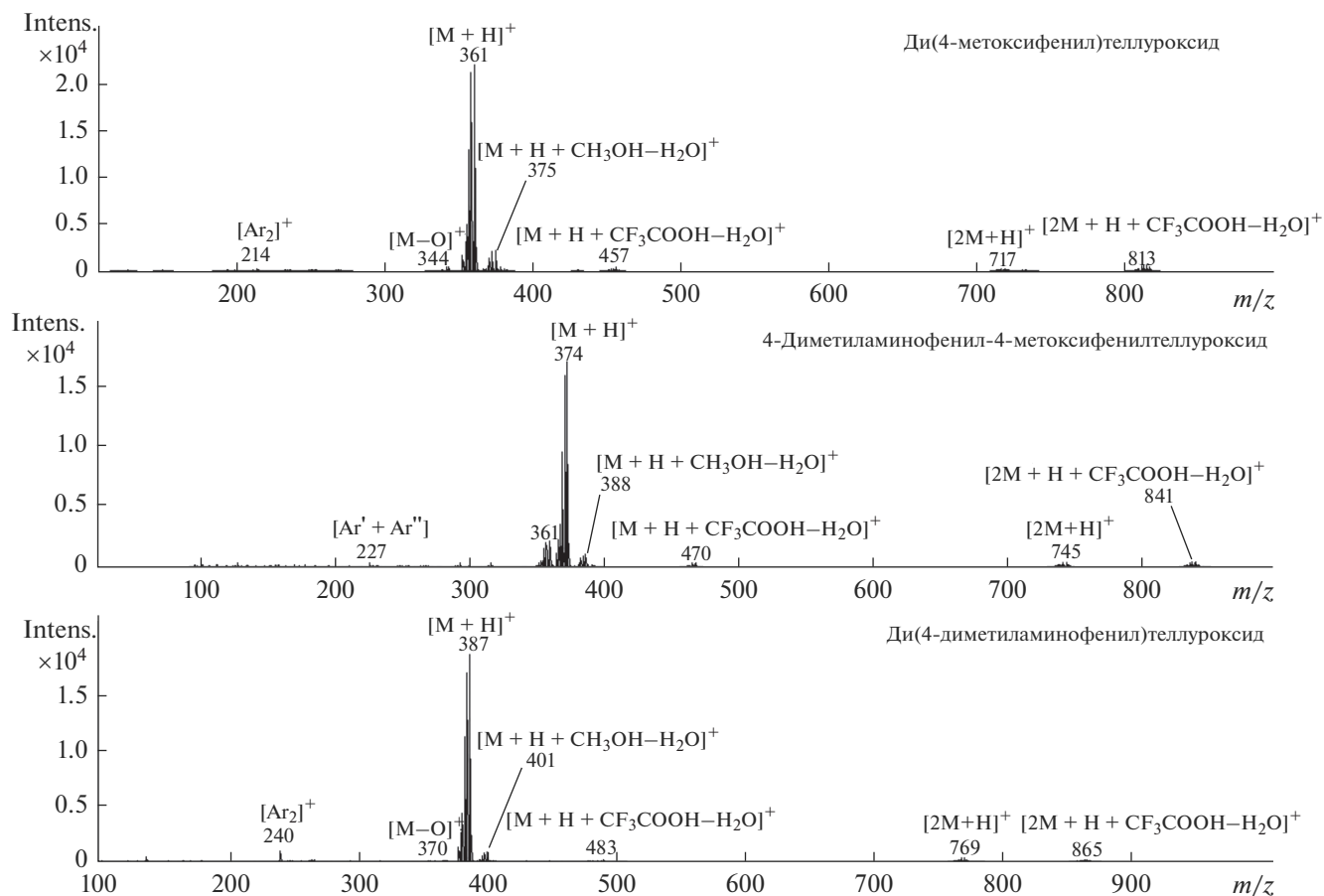


Рис. 3. Масс-спектры исследуемых диарилтеллуриксидов (5000 мкг/мл) в условиях хроматографического режима № 1.

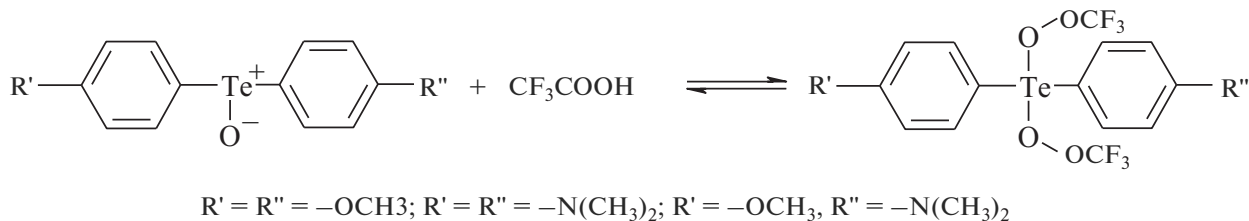


Рис. 4. Взаимодействие диарилтеллуриксидов с трифторуксусной кислотой.

с реакционной способностью диарилтеллуриксидов, нами предложена обобщенная схема образования ионов (рис. 5).

Таким образом, мы показали, что даже при недостаточной эффективности хроматографического разделения возможна идентификация диарилтеллуриксидов по данным масс-спектров. Однако при более детальном рассмотрении масс-спектров, полученных при элюировании в условиях хроматографического режима № 1 наблюдается наложение масс-спектров, вследствие которого невозможно установить наличие некоторых ионов. В частности, по причине того, что для пары

4-диметиламинофенил-4-метоксифенилтеллуриоксида и ди(4-метоксифенил)теллуриоксида не достигнуто достаточное хроматографическое разделение, в масс-спектре 4-диметиламинофенил-4-метоксифенилтеллуриоксида присутствует молекулярный ион ди(4-метоксифенил)теллуриоксида с m/z 361. За счет этого в масс-спектре несимметричного диарилтеллуриоксида невозможно обнаружить ион $[\text{M}-\text{O}]^+$ m/z 368.

Для достижения наиболее эффективного разделения исследуемых теллуриорганических соединений был изменен градиентный режим подачи элюента, снижена температура термостата коло-

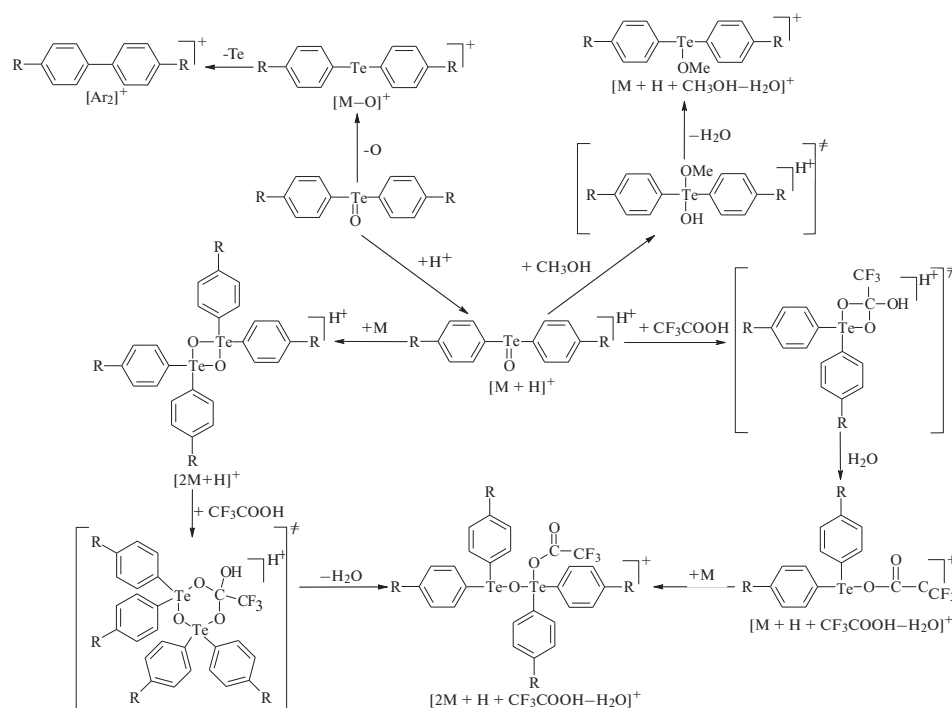


Рис. 5. Предполагаемая обобщенная схема образования ионов диарилтеллуридов в условиях HPLC/MS-ESI.

нок и инжестируемое количество образцов путем уменьшения концентрации растворов и объема вводимой пробы (хроматографический режим № 2). В результате было достигнуто более эффективное разделение (рис. 4).

На рис. 6 представлена хроматограмма ПИТ раствора с концентрацией диарилтеллуридов 500 мкг/мл. В отличие от хроматограмм для растворов с концентрацией 5000 мкг/мл на хроматограмме ПИТ раствора с меньшей концентрацией наблюдается искажение формы хроматографических пиков, по виду представляющее собой наложение двух пиков и указывающее на возможность присутствия в системе двух соединений, время удерживания которых одинаково. Для объяснения данного явления были проанализированы данные соответствующих масс-спектров.

Как и в случае масс-спектров для растворов с концентрацией 5000 мкг/мл в масс-спектрах растворов с меньшими концентрациями присутствуют молекулярные ионы, димерные ионы, ионы-ассоциаты, которые имеют незначительную относительную интенсивность. Это свидетельствует о том, что присутствие данных ионов в масс-спектрах обусловлено спецификой ионизации диарилтеллуридов, а не процессами, которым они способны подвергаться при элюировании.

Отличительной особенностью масс-спектров при уменьшении концентрации растворов является присутствие ионов $[M + H + H_2O]^+$ и $[2M + H + H_2O]^+$.

Данные ионы имеют значительную относительную интенсивность, которая возрастает при уменьшении концентрации диарилтеллуридов в растворе. Для ди(4-диметиламинофенил)теллурида и 4-диметиламинофенил-(4-метоксифенил)теллурида при концентрациях 5, 50 и 100 мкг/мл интенсивность иона $[M + H + H_2O]^+$ значительно превышает интенсивность молекулярного иона. Для ди(4-метоксифенил)теллурида при концентрациях 100 и 50 мкг/мл интенсивность ионов $[M + H]^+$ и $[M + H + H_2O]^+$ соизмерима, и только при концентрации 5 мкг/мл ион $[M + H + H_2O]^+$ имеет максимальную интенсивность. В табл. 2 представлено изменение соотношения интенсивностей данных ионов в зависимости от концентрации аналитов в растворе.

Присутствие ионов $[M + H]^+$ и $[M + H + H_2O]^+$ в масс-спектрах свидетельствует о том, что в процессе элюирования диарилтеллуриды подвергаются взаимодействию с водой, являющейся компонентом подвижной фазы, с образованием соответствующих диарилтеллуригидридов. Изменение соотношения интенсивностей ионов $[M + H]^+$ и $[M + H + H_2O]^+$ указывает на то, что в системе устанавливается равновесие между двумя формами соединения, которое зависит от концентрации исследуемых соединений.

Взаимодействие с водой, содержащейся в подвижной фазе, при элюировании исследуемых соединений подтверждают также хроматографи-

Таблица 2. Соотношение интенсивностей ионов $[M + H]^+$ и $[M + H + H_2O]^+$ (%) в масс-спектрах диарилтеллу-роксилов $R'-Te(O)-R''$ в зависимости от концентрации в растворе

Концентрация, мкг/мл	Соотношение интенсивностей ионов $[M + H]^+$ и $[M + H + H_2O]^+$					
	$R' = R'' = 4-CH_3O(C_6H_4)$		$R' = 4-CH_3O(C_6H_4),$ $R'' = 4-(CH_3)_2N(C_6H_4)$		$R' = R'' = 4-(CH_3)_2N(C_6H_4)$	
	$[M + H]^+$	$[M + H + H_2O]^+$	$[M + H]^+$	$[M + H + H_2O]^+$	$[M + H]^+$	$[M + H + H_2O]^+$
500	92.9	7.1	75.6	24.4	72.1	27.9
250	86.8	13.2	58.6	41.4	54.0	46.0
100	55.1	44.9	29.0	71.0	37.3	62.7
50	41.2	58.8	24.3	75.7	28.0	72.0
5	31.5	68.5	21.0	79.0	24.9	75.1

ческие данные. При переходе от концентрации 500 мкг/мл к концентрации 5 мкг/мл искажение формы пика наиболее выражено для растворов с концентрациями 50 мкг/мл и 100 мкг/мл (рис. 9). Это указывает на то, что в растворе присутствует два соединения, которые элюируются одновременно.

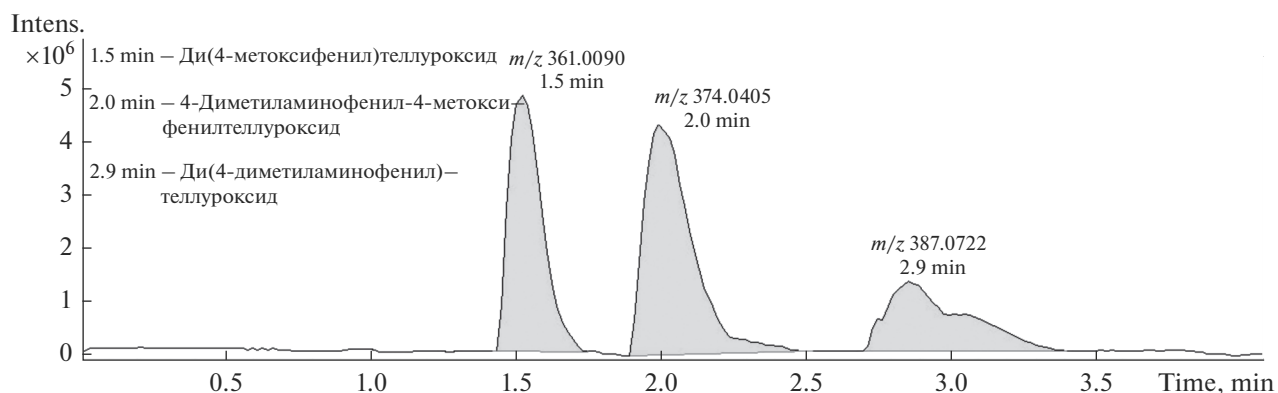
Рост интенсивности пиков $[M + H + H_2O]^+$ в масс-спектрах и искажение формы пика для исследуемых диарилтеллу-роксилов неодинаково. Так, при концентрации ди(4-метоксифенил)теллу-роксида 100 мкг/мл пик $[M + H + H_2O]^+$ имеет меньшую интенсивность относительно иона $[M + H]^+$ и искажение формы хроматографического пика менее выражено, чем для 4-диметиламинофенил(4-метоксифенил)теллу-роксида и ди(4-диметиламинофенил)теллу-роксида при той же концентрации. Выявленная особенность указывает на то, что 4-диметиламинофенил(4-метоксифенил)теллу-роксид и ди(4-диметиламинофенил)теллу-роксид легче взаимодействуют с водой, чем для ди(4-метоксифенил)теллу-роксида. Данный факт объясняется различным электронодонорным эффектом заместителей в ароматическом кольце диарилтеллу-роксилов.

По сравнению с CH_3O -группой $(CH_3)_2N$ -группа обладает большим электронодонорным эффектом, что усиливает полярность связи Te^+-O^- и способствует смещению равновесия в описываемой реакции в сторону образования диарилтеллу-ри-гидроксилов.

Установленная особенность существования диарилтеллу-роксилов в двух формах в присутствии воды может использоваться при подборе условий синтеза. В частности, путем смещения равновесия реакции гидратации возможно регулирование процессов переноса гидроксильной группы при использовании исследуемых соединений в качестве катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выделены основные направления фрагментации и образования ионов. В условиях HPLC/MS-ESI для диарилтеллу-роксилов образуют стабильные молекулярные ионы, димерные ионы и ассоциаты с компонентами подвижной фазы. Описанные ионы позволяют повысить точность идентификации

**Рис. 6.** Хроматограмма ПИТ смеси диарилтеллу-роксилов в условиях хроматографического режима № 2.

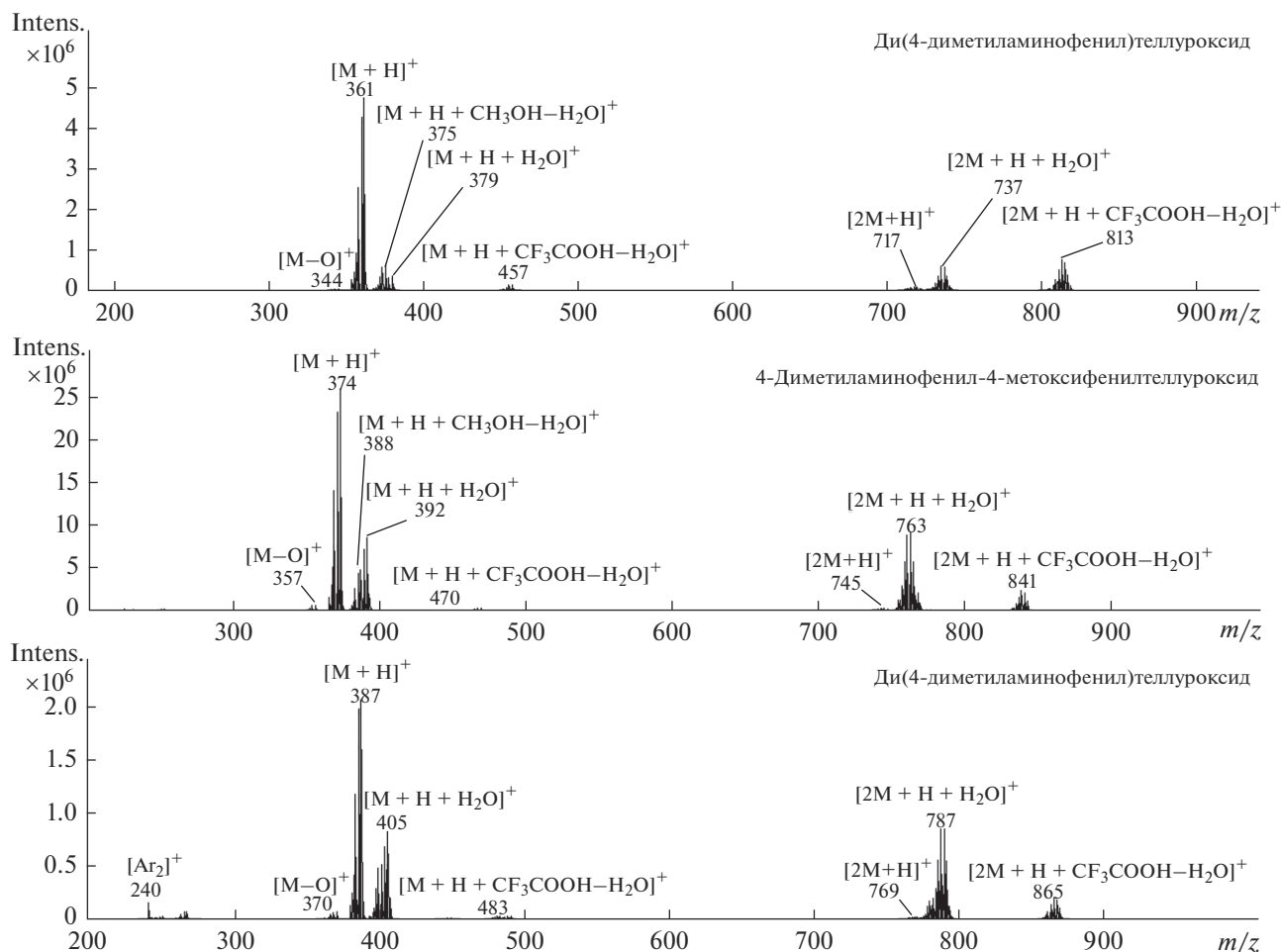


Рис. 7. Масс-спектры исследуемых диарилтеллуридов (500 мкг/мл) в условиях хроматографического режима № 2.

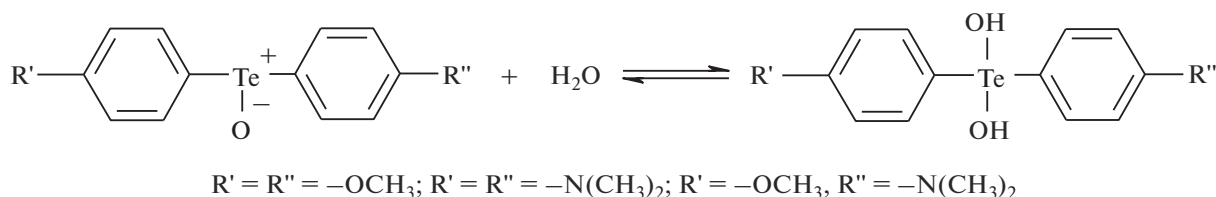


Рис. 8. Образование диарилтеллурдигидроксилов [8].

теллуридов в присутствии других классов теллурорганических соединений.

По хромото-масс-спектрометрическим данным установлено, что в силу своей высокой реакционной способности, диарилтеллуриды в процессе элюирования обратимо взаимодействуют с водой с образованием органических соединений четырехвалентного теллура и другими компонентами подвижной фазы непосредственно в масс-детекторе при ионизации с образованием ионов-ассоциатов. Выявлено влияние концентрации аналитов в растворе и их структуры, соотношения компо-

нентов подвижной фазы, полярности растворителей на процессы превращения диарилтеллуридов при элюировании и образования ионов-ассоциатов при ионизации. Так при элюировании равновесие смещается в сторону реакции гидратации при уменьшении концентрации исходной формы и увеличении электронодонорного эффекта заместителей в структуре диарилтеллуридов. Также показано, что образование ионов-ассоциатов с трифторуксусной кислотой и метанолом в масс-детекторе и отсутствие взаимодействия с данными компонентами в процессе элюирования

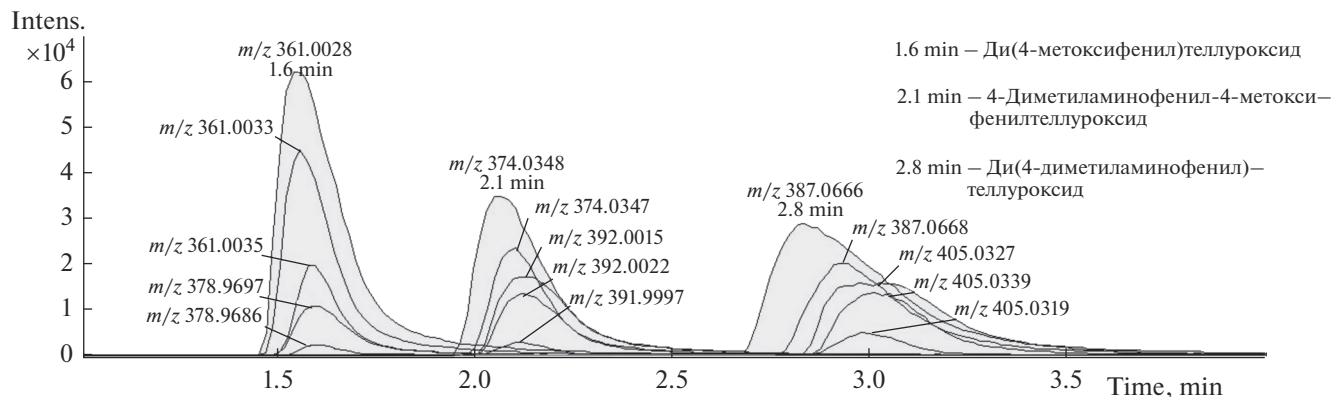


Рис. 9. Вид хроматографических пиков диарилтеллуридов в зависимости от концентрации раствора (5, 50, 100, 250 и 500 мкг/мл).

обусловлено значительно более низким содержанием в подвижной фазе трифторуксусной кислоты и меньшей полярностью связи О—Н в метаноле по сравнению с водой и ТФУ.

При идентификации диарилтеллуридов соединений по масс-спектрам необходимо учитывать форму существования вещества в растворе и все возможные факторы, влияющие образование ионов при ионизации, так как это оказывает непосредственное влияние на вид масс-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Srivastava K., Panda A., Sharma S., Singh H.B.* // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 861. P. 174.
2. *Petragnani N.* Tellurium in organic synthesis. Netherlands: Academic Press, 2007. 372 p.
3. *Bruins A.P.* // *Mass Spectrom. Rev.* 1991. V. 10. № 1. P. 53.
4. *Eliseeva E.V., Red'kin N.A., Gar'kin V.P., Pytskii I.S., Buryak A.K.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2015. V. 51. № 6. P. 1050.
5. *Sorokin A.A., Gar'kin V.P., Red'kin N.S., Buryak A.K.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. № 12. P. 2163.
6. *Gar'kin V.P., Rodina T.A., Solovova N.B., Buryak A.K.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 82. № 6. P. 881.
7. *Елисеева Е.В., Сорокин А.А., Редькин Н.А., Гарькин В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 4. С. 621.
8. *Irgolic K.J.* Organotellurium compounds. Stuttgart: Georg ThiemeVerlag, 1990. 1004 p.