

*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

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 им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук по адресу: 19991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФХЭ РАН

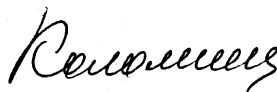
Автореферат размещен на сайте Института: <http://phyche.ac.ru>

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 » мая 2009 года.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций

кандидат химических наук



Л.Н. Коломиец

**Актуальность темы.** Теллурорганические соединения (ТОС) - это интересные и практически важные объекты органической химии. Первый представитель органических соединений на основе теллура, а именно диэтилтеллурид, был получен Велером более 160 лет тому назад. Вновь к ТОС интерес был проявлен ~ 30 – 35 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 теллурорганических соединений, вызвал интенсивные исследования биологической активности ТОС. В частности выявлено, что пара – замещённые диарилтеллуриды и их производные обладают противоопухолевой активностью.

Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ - МС) для анализа ТОС обусловлено следующим: во-первых эти высококипящие и лабильные соединения исследуются 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. Применение 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.

### **Цель работы:**

Целью диссертационной работы являлось 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 реакционно-способных соединений.

### **Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:**

- получить значения характеристик удерживания исследуемых соединений (фактора удерживания, разности дифференциальных мольных энергий Гиббса) теллуриорганических соединений в условиях ОФ ВЭЖХ-МС;
- исследовать масс-спектры ТОС в режимах электрораспыления и химической ионизации при атмосферном давлении;
- изучить зависимость интенсивности полученных молекулярных и фрагментных ионов от напряжения на «капилляре» масс-спектрометрического детектора;
- на основе полученных данных, разработать физико-химические основы хромато-масс-спектрометрического метода идентификации соединений этого класса.

### **Научная новизна:**

1. Впервые изучено хроматографическое поведение диарилтеллуридов в условиях ОФ ВЭЖХ - МС. Получены значения характеристик удерживания исследованных соединений (фактора удерживания,  $\Delta G$ ).
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, ПФ ВЭЖХ-МС и с использованием прямого ввода в масс-спектрометрический детектор методы анализа и идентификации, индивидуальных ТОС и их смесей. Показано, что диарилтеллуросиды необходимо анализировать методом ОФ ВЭЖХ-МС, диарилтеллуриды - ПФ ВЭЖХ-МС, диарилтеллуриды и диарилтеллурдигалогениды только с использованием прямого ввода в масс-спектрометрический детектор.

Показано, что при использовании ХИАД, образуются димеры и ассоциаты исходного соединения с молекулами элюента. Использование электрораспыления, приводит к фрагментации исходного соединения, димерам, тримерам и ассоциатам с фрагментами, составляющими исходные молекулы. Впервые методом ВЭЖХ-МС идентифицирован несимметричный диарилтеллуросид.

**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 хроматографическом анализе и физи-

ко-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 из рекомендованных ВАК списка, 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. Проведённый 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-

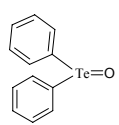
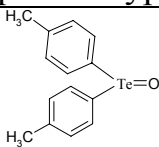
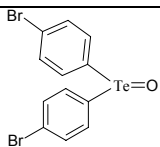
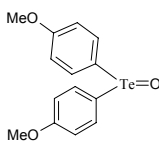
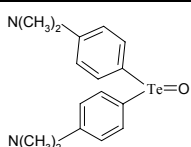
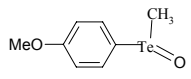
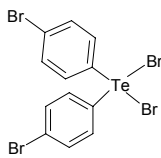
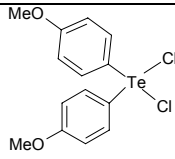
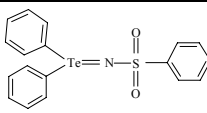
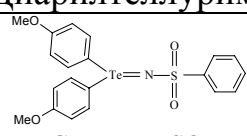
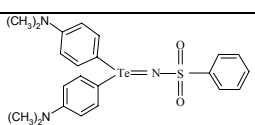
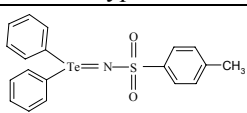
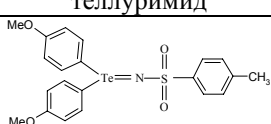
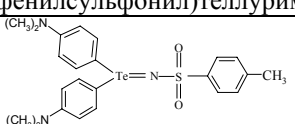
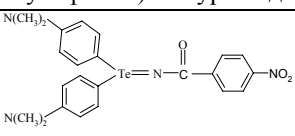
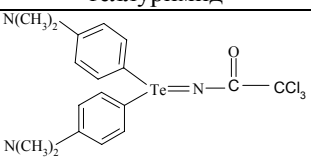
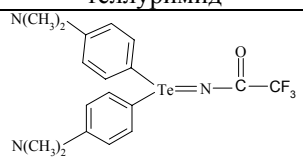
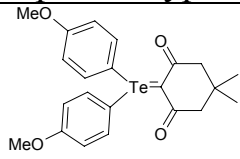
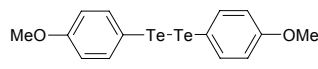
тором (DAD) и детектором по светорассеянию (PL-ELS-1000 ELSD фирмы Polymer Laboratories, Великобритания); оснащенный масс-спектрометрическим детектором с ионизацией при атмосферном давлении в режиме электрораспыления (ЭР, API-ES) и химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД, APCI). Скорость 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; Onyx 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 таблице 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, onyx 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	 $C_{12}H_8TeOBr_2$ ди( <i>n</i> -бромфенил)теллуросид
 $C_{14}H_{14}TeO_3$ ди( <i>n</i> -метоксифенил)теллуросид	 $C_{16}H_{20}TeON_2$ ди( <i>n</i> -диметиламинофенил)теллуросид	 $C_8H_{10}TeO_2$ метил( <i>n</i> -метоксифенил)теллуросид
Диарилтеллуридыгалогениды		
 $C_{12}H_8TeOBr_4$ ди( <i>n</i> -бромфенил)теллуридыбромид	 $C_{14}H_{14}TeCl_2O_2$ ди( <i>n</i> -метоксифенил)теллуридыдихлорид	
Диарилтеллуриды		
 $C_{18}H_{15}TeNSO_2$ Те,Те-дифенил-N-(фенилсульфонил)теллуриды	 $C_{20}H_{19}TeNSO_4$ Те,Те-ди( <i>n</i> -диметоксифенил)-N-(фенилсульфонил)теллуриды	 $C_{22}H_{25}TeN_3SO_2$ Те,Те-ди( <i>n</i> -диметиламинофенил)-N-(фенилсульфонил)теллуриды
 $C_{19}H_{17}TeNSO_2$ Те,Те-дифенил-N-( <i>n</i> -метилфенилсульфонил)теллуриды	 $C_{21}H_{21}TeNSO_4$ Те,Те-ди( <i>n</i> -диметоксифенил)-N-( <i>n</i> -метилфенилсульфонил)теллуриды	 $C_{23}H_{27}TeN_3SO_2$ Те,Те-ди( <i>n</i> -диметиламинофенил)-N-( <i>n</i> -метилфенилсульфонил)теллуриды
 $C_{23}H_{24}TeN_4O_3$ Те,Те-ди( <i>n</i> -диметиламинофенил)-N-( <i>n</i> -нитрофенилацетил)теллуриды	 $C_{18}H_{20}TeN_3Cl_3O$ Те,Те-ди( <i>n</i> -диметиламинофенил)-N-(трихлорацетил)теллуриды	 $C_{18}H_{20}TeN_3F_3O$ Те,Те-ди( <i>n</i> -диметиламинофенил)-N-(трифторацетил)теллуриды
Диарилтеллуриды		Диарилдителириды
 $C_{22}H_{24}TeO_4$ 2-[ди-(4-метоксифенил)-λ <sup>4</sup> -телланилиден]-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона	 $C_{14}H_{14}Te_2O_2$ ди( <i>n</i> -метоксифенил)дителириды	



Образцы растворяли в 300 мкл: 70% раствора ацетонитрила в воде, метаноле, хлороформе, этаноле, изопропаноле, 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 таблице № 2.

Исследованные соединения синтезированы на кафедре органической химии химического факультета СамГУ к.х.н. В.П. Гарькиным и к.х.н. Н.А. Редькиным, которым автор выражает свою искреннюю благодарность.

### Результаты и обсуждение.

#### 1. Исследование диарилтеллуридов методом ОФ ВЭЖХ-МС

Пара-замещённые диарилтеллуриды, исключая диарилтеллуриды, 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).

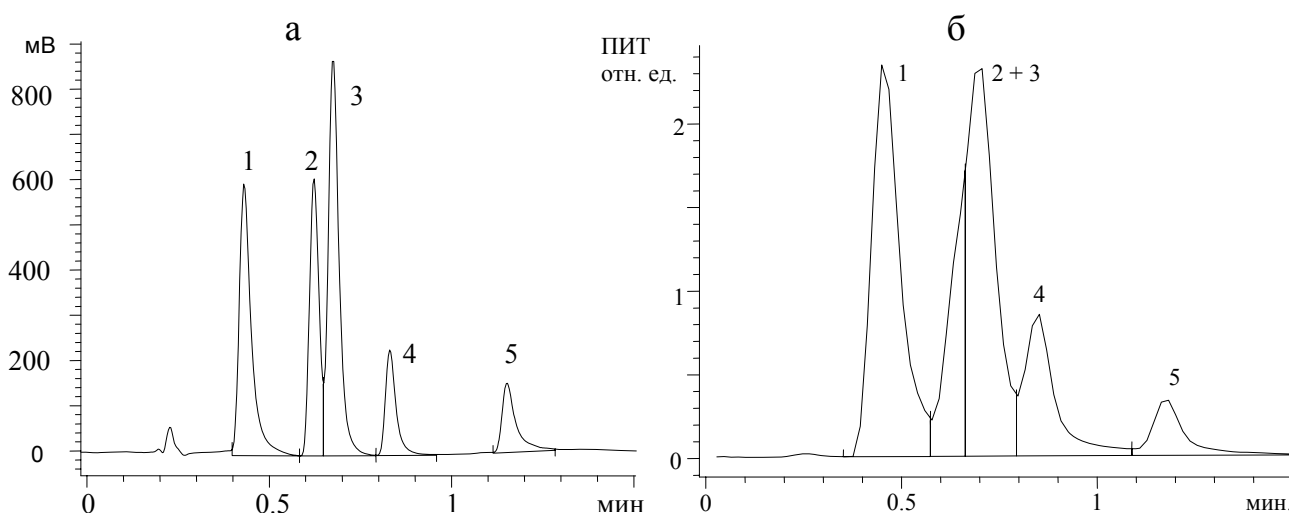


Рис.1. Хроматограммы модельной смеси (хроматографический режим № 2), зарегистрированные с помощью УФ-спектрофотометрического детектора (а) и масс-спектрометрического детектора в режиме электрораспыления (б). 1 - дифенилтеллуриды, 2 - ди(*n*-метоксифенил)теллуриды, 3 - ди(*n*-диметиламинофенил) теллуриды,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

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

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

№	Название соединения	$^1\delta(\Delta G)_{i,st}$	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

<sup>1</sup> – расчёт  $\delta(\Delta G)_{i,st}$  проведён по удерживанию для колонки Luna C18.

Причиной 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.

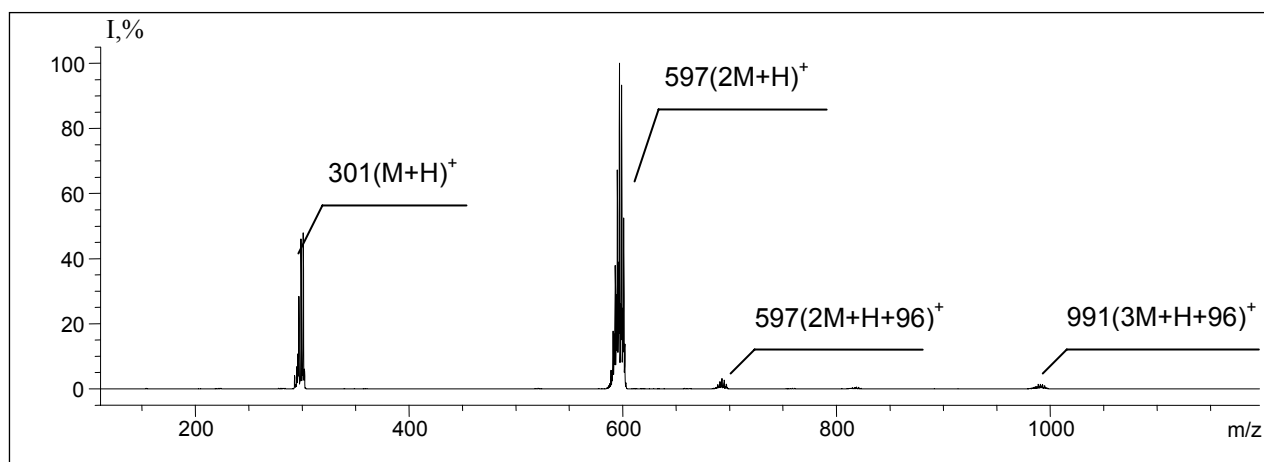


Рис. 2. Масс-спектр дифенилтеллурида в режиме ХИАД.

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

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

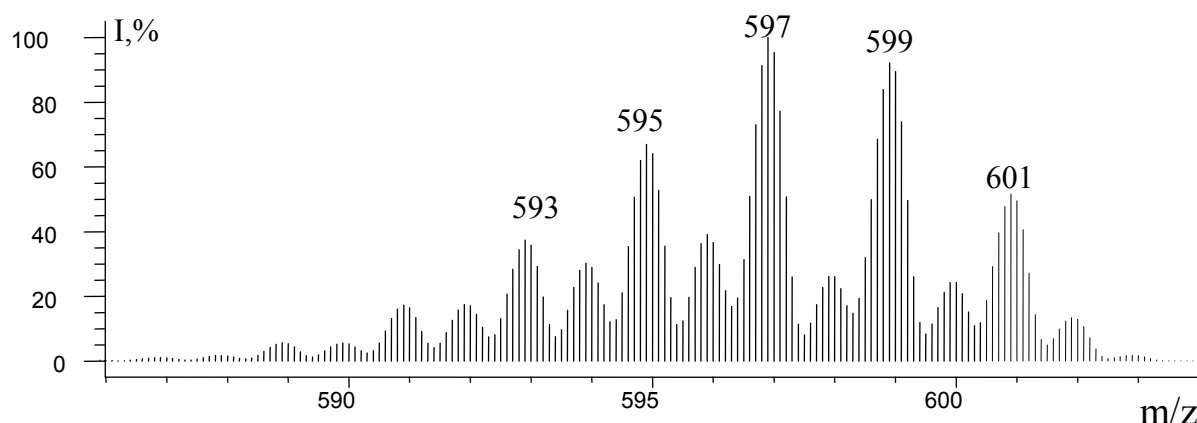


Рис. 3 Масс-спектр протонированного димера дифенилтеллурыоксида.

Полученные масс-спектры дифенилтеллурыоксида в режиме электрораспыления отличается 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 дифенилтеллурыоксида были получены различные соотношения  $(M+H)^+ / (2M+H)^+$ .

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

№	Растворитель пробы	Концентрация, мг/мл	Метод ионизации	$(M+H)^+ / (2M+H)^+$
1	AcN/H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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)теллурид, его масс-спектр содержит ионы с  $m/z = 361 - (M+H)^+$ ,  $m/z = 719 - (2M+H)^+$ . В масс-спектре ди(п-диметиламинофенил)теллурида, 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)теллурида, пик №4, содержит ион с  $m/z = 329 (M+H)^+$  и соответствующий димер. В масс-спектре пятого пика, т.е. ди(п-бромфенил)теллурида, основным ионом является 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.

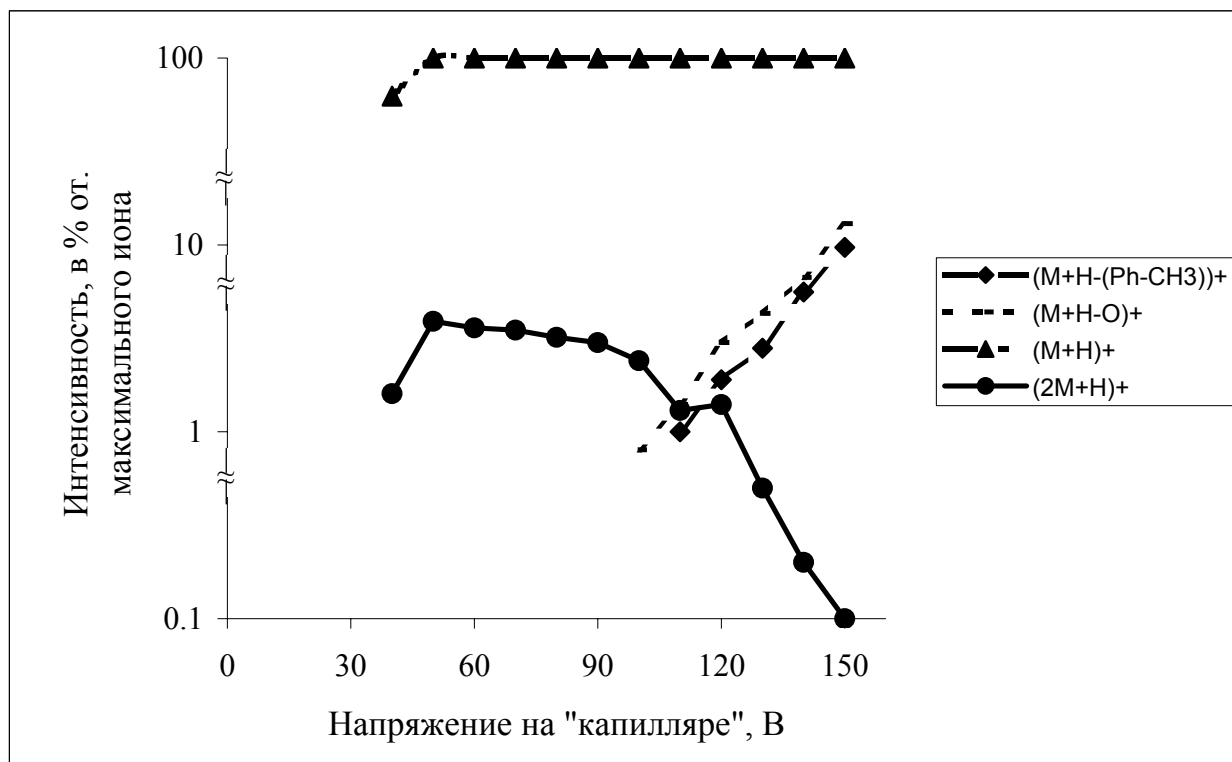
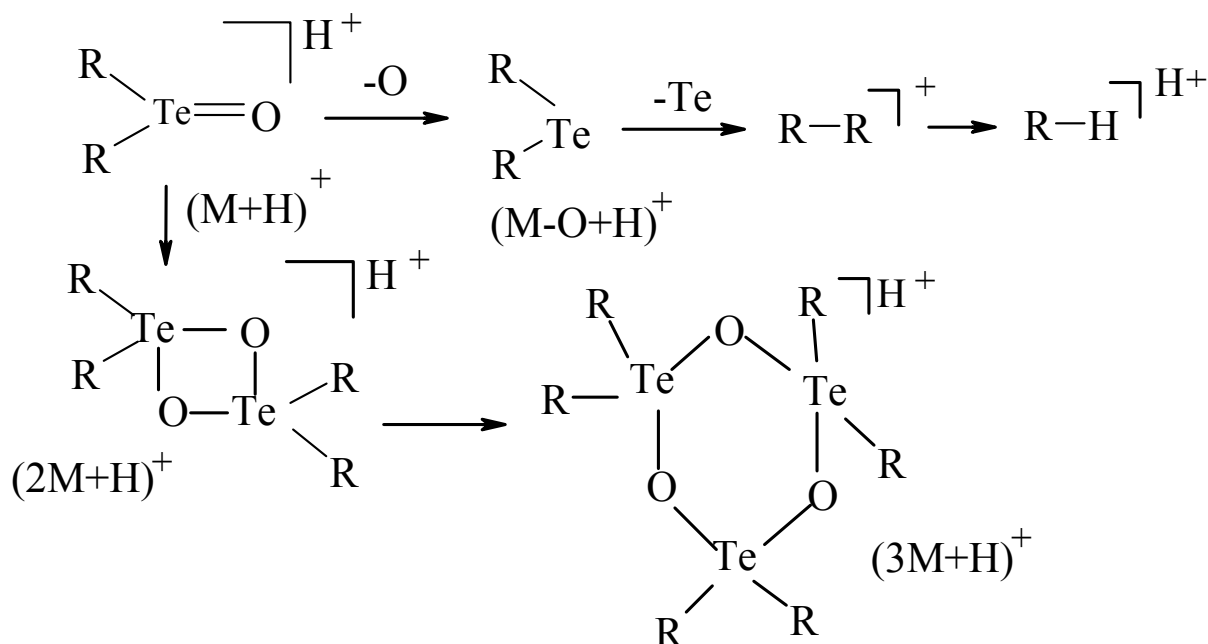


Рис. 4 Зависимость интенсивности для ионов, присутствующих в масс-спектре ди(п-метилфенил)теллуриоксида.

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 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 аппаратного оформления.



где R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, п-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, п-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, п-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, п-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Рис. 5 Обобщённая схема фрагментации диарилтеллуридов.

Приведённые выше схемы фрагментации справедливы для режима ЭР и ХИАД. Различием является присутствие интенсивных триммеров 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 Te,Te-(*n*-диметиламинофенил)-(п-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  $m/z = 387 - (\text{M}+\text{H})^+$ ,  $m/z = 108 - (\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-Ph}+\text{H})^+$ ,  $m/z = 122 - ((\text{CH}_3)_2\text{N-Ph}+\text{H})^+$  - ди(*n*-диметиламинофенил)теллурида,  $m/z = 361 - (\text{M}+\text{H})^+$  ди(п-метоксифенил)теллурида,  $m/z = 374 - (\text{M}+\text{H})^+$  Te,Te-(*n*-диметиламинофенил)-(п-метоксифенил)теллурида и их димеры.

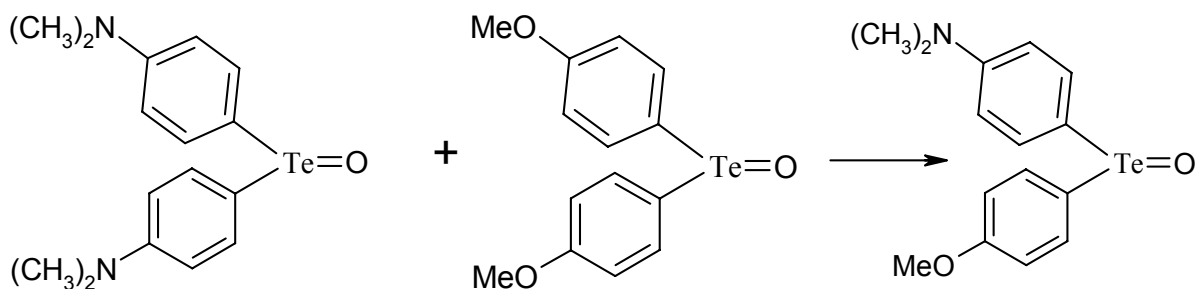


Рис. 6 Схема образования несимметричного Те,Те-*n*-диметиламинофенил, *n*-метоксифенилтеллуриоксида при нагревании смеси ди(*p*-диметиламинофенил)теллуриоксида и ди(*p*-метоксифенил)теллуриоксида при 150°C в течении 2 часов.

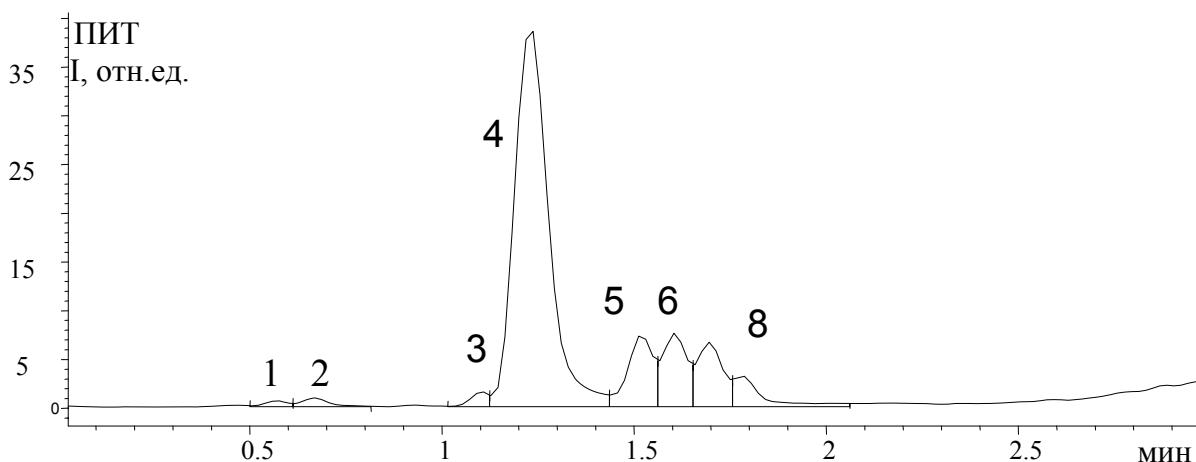


Рис. 7 Хроматограмма реакционной смеси (хроматографический режим № 1) образования Те,Те-(*n*-диметиламинофенил)-(*n*-метоксифенил) теллуриоксида, зарегистрированная по ПИТ.

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

Протонированный димер ди(*p*-диметоксифенил)теллуриоксида имеет максимальный  $m/z = 717$ , протонированный димер ди(*p*-диметиламинофенил)теллуриоксида -  $m/z = 769$ , протонированный димер Те,Те-(*p*-диметиламинофенил)-(*p*-метоксифенил)теллуриоксида -  $m/z = 743$ , их несимметричные димеры, образованные ди(*p*-диметоксифенил)теллуриоксидом и Те,Те-(*p*-диметиламинофенил)-(*p*-метоксифенил)теллуриоксидом с  $m/z = 730$ , а также ди(*p*-диметиламинофенил)теллуриоксидом и Те,Те-(*p*-диметиламинофенил)-(*p*-метоксифенил)теллуриоксидом с  $m/z = 758$ .

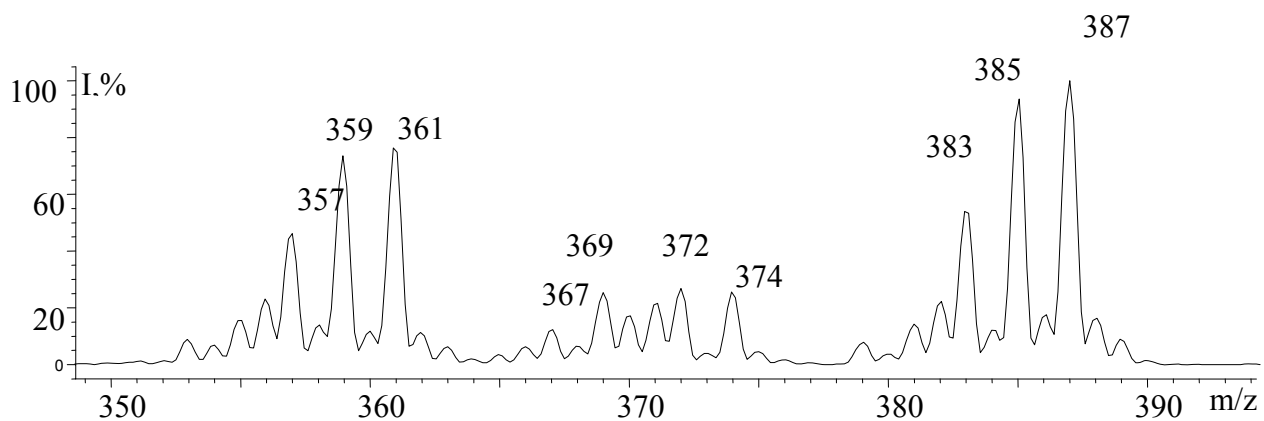


Рис. 8 Фрагмент масс-спектра пика № 4, рис. 7, область молекулярных ионов.

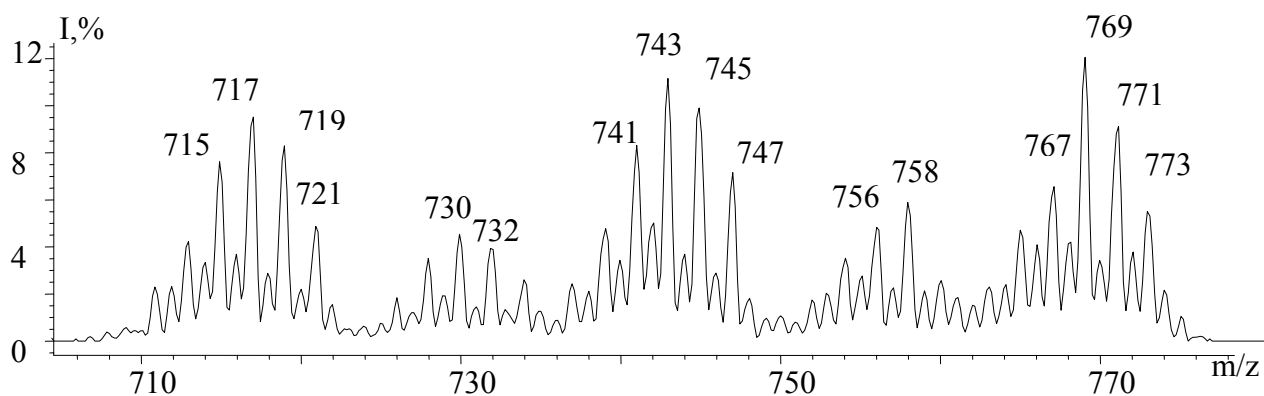
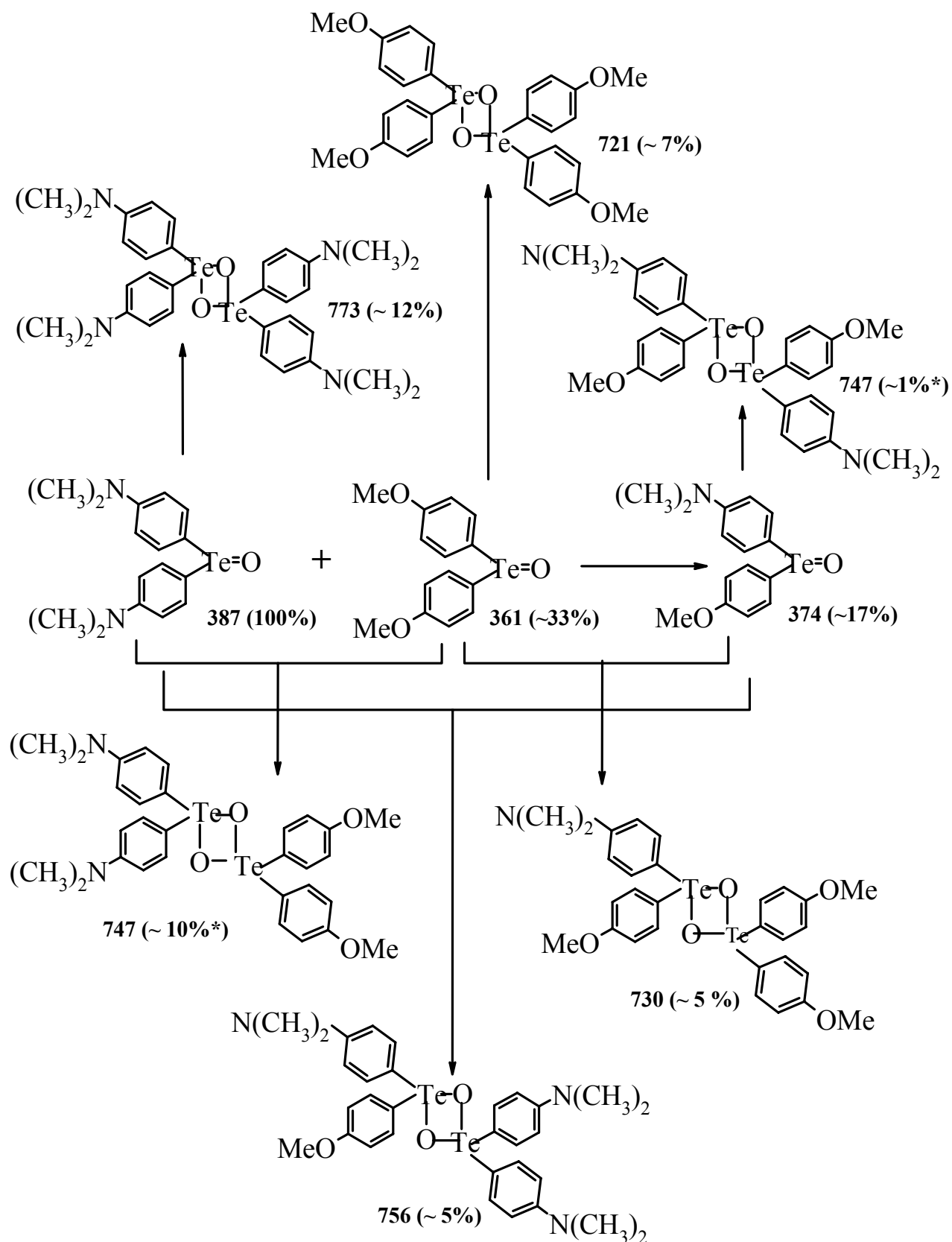


Рис. 9 Фрагмент масс-спектра пика №4, рис. 7, область димеров.

Как видно, из представленной схемы (рис.10), в масс-спектре должны присутствовать пики ионов шести димеров для хроматографического пика, в котором присутствуют ди(п-диметоксифенил)-, ди(п-диметиламинофенил)- и Те,Те-(*n*-диметиламинофенил)-(*n*-метоксифенил)теллуроксиды. 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.





\* - предположительная величина, полученная на основании интенсивности других димеров.

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

### 3. Исследование диарилтеллурдигалогенидов

Исследование диарилтеллурдигалогенидов методом ОФ ВЭЖХ-МС показано, что эти соединения гидролизуются на стадии пробоподготовки. Выяснено, что величина удерживания ди(п-бромфенил)теллуросида 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) теллуросиду.

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

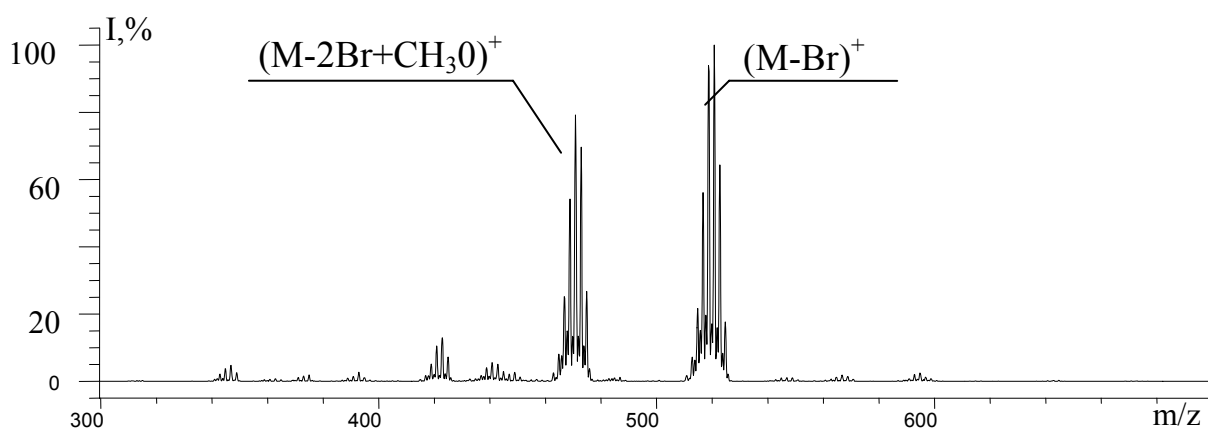


Рис. 11 Масс-спектр ди(п-бромфенил)теллурдигалогенида в условиях прямого ввода в масс-спектрометр, режим ионизации ХИАД.

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, так же не удалось зарегистрировать  $(M+H)^+$ . Можно утверждать, что соединения данного класса следует анализировать с помощью прямого ввода в масс-спектрометр, а для идентификации ионов использовать  $(M-Hal)^+$ .

#### 4. Исследование диарилтеллуриимидов

В условиях ОФ ВЭЖХ происходит гидролиз диарилтеллуриимидов до соответствующих диарилтеллуриоксидов. Хроматограммы и масс-спектры Те,Те-дифенил-N-фенилсульфонилтеллуриимида представлены на рис. 12, 13.

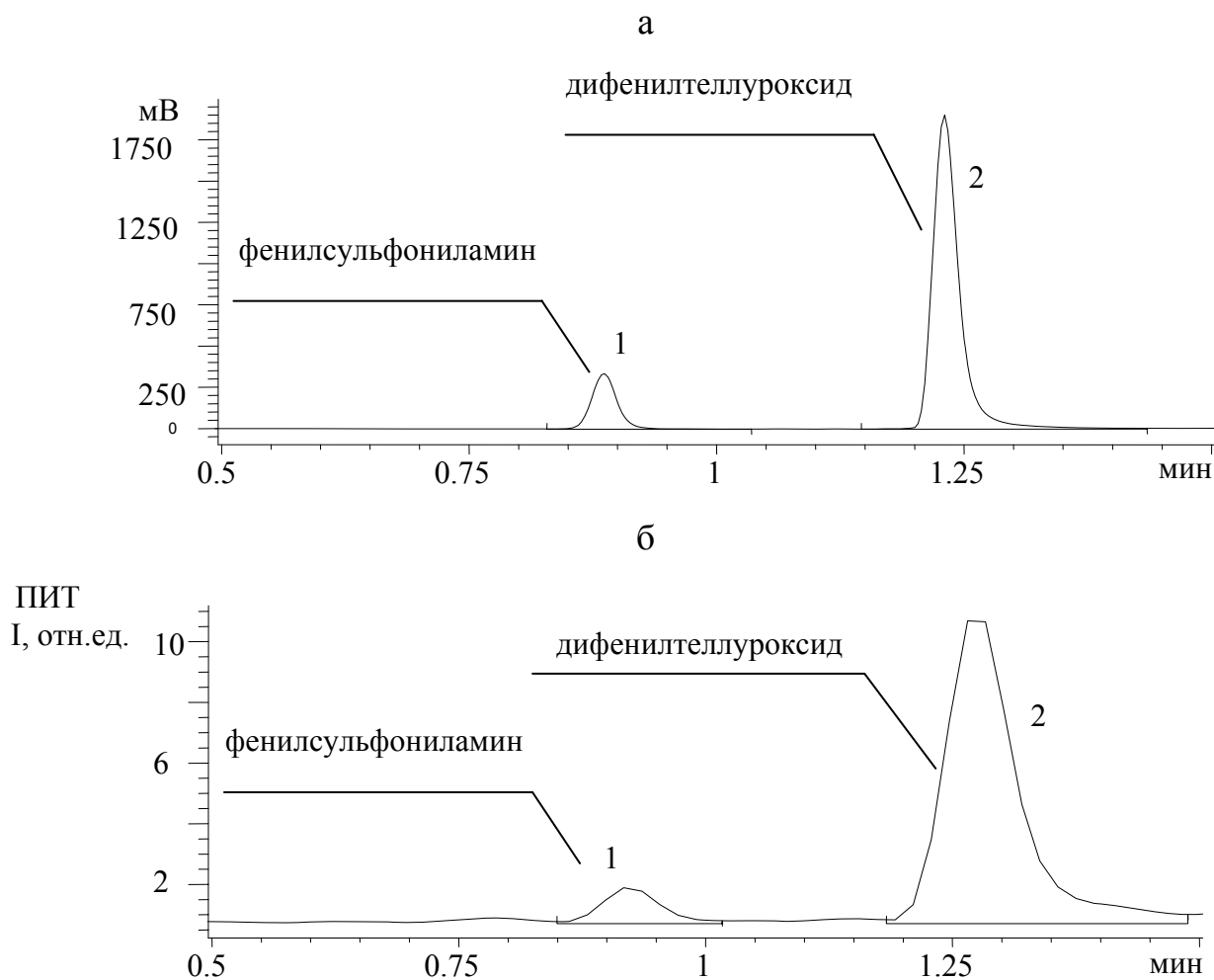


Рис. 12 Хроматограммы Те,Те-дифенил-N-фенилсульфонилтеллуриимида (хроматографический режим №1) зарегистрированные УФ-спектрофотометрическим детектором (а) и масс-спектрометрическим детектором по ПИТ в режиме электрораспыления (б).

Отсутствие молекулярного иона связано с гидролизом Те,Те-дифенил-N-фенилсульфонилтеллуриимида в момент растворения. Идентификация характеристических ионов в масс-спектрах позволила подтвердить, что теллуриимид гидролизуеться до исходных соединений.

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

электрораспыления. Первый хроматографический пик соответствует – фенилсульфонамину, 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 ПФ 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.

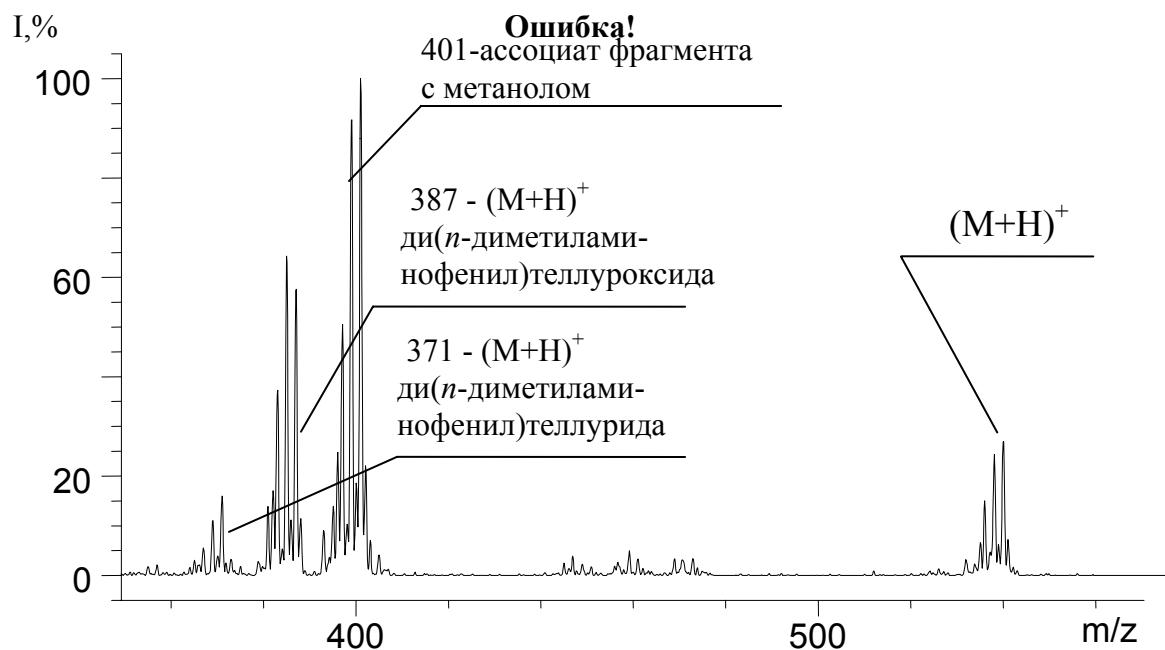


Рис. 13 Фрагмент масс-спектра  $Te, Te$ -ди(*n*-диметиламинофенил)-*N-n*-толилсульфо-нителлурида в условиях прямого ввода в масс-спектрометр, режим ионизации ХИАД.

Проведено варьирование напряжения на «капилляре» масс-спектрометра.

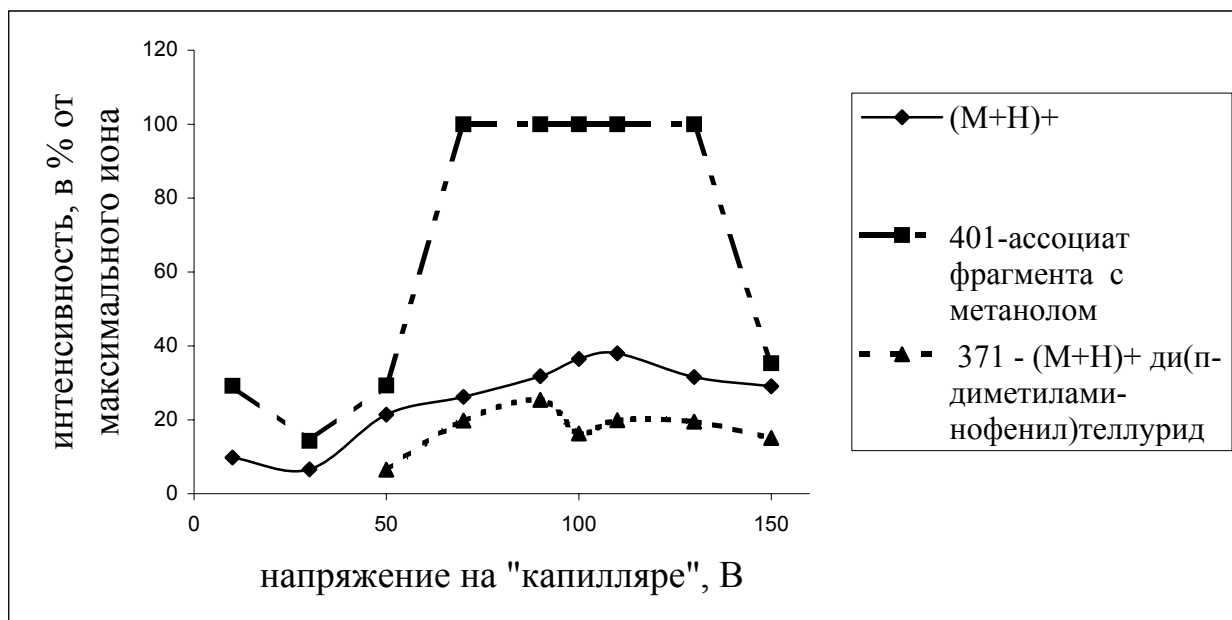


Рис. 14 Зависимость интенсивности образующихся ионов, при варьировании напряжения на «капилляре», для Te,Te-ди(*n*-диметиламинофенил)-*N*-*n*-толилсульфо-нителлуримида.

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 диарилтеллуриимидов.

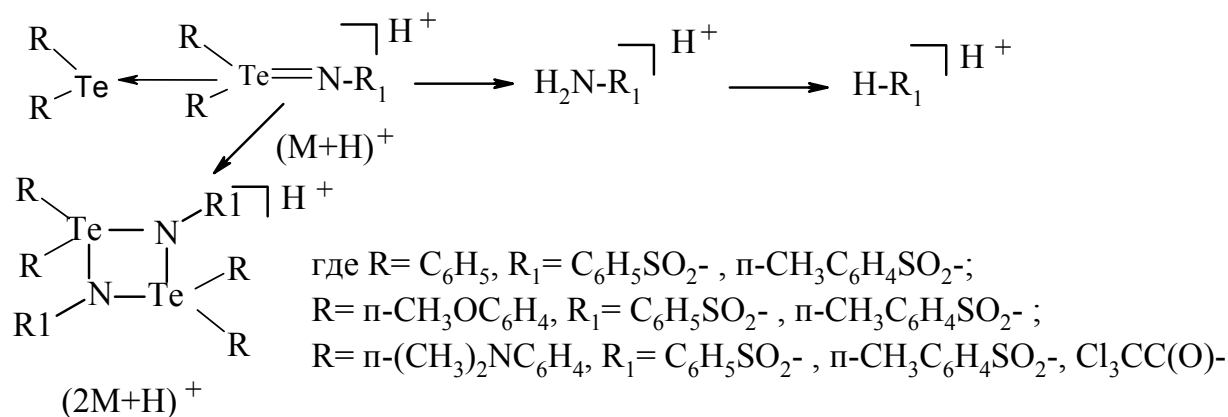


Рис. 15 Обобщённая схема фрагментации диарилтеллуриимидов.

Из приведённой на рис. 15 схемы видно, что диарилтеллуриимиды 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 ПФ 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)- $\lambda^4$ -телланилиден]-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона в условиях ПФ ВЭЖХ-МС.

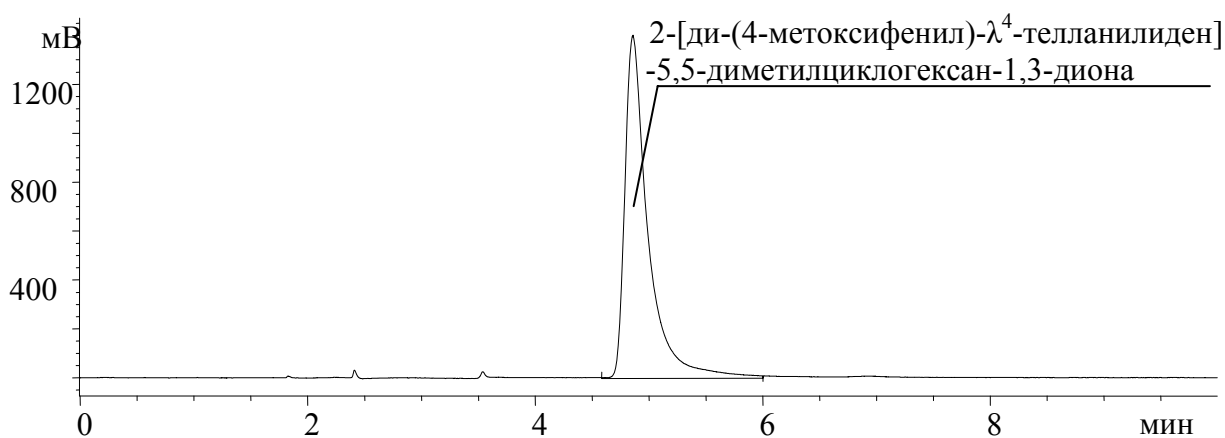


Рис. 16 Хроматограмма 2-[ди-(4-метоксифенил)- $\lambda^4$ -телланилиден]-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона зарегистрированная с помощью УФ-спектрофотометрического детектора. Режим элюирования № 3.

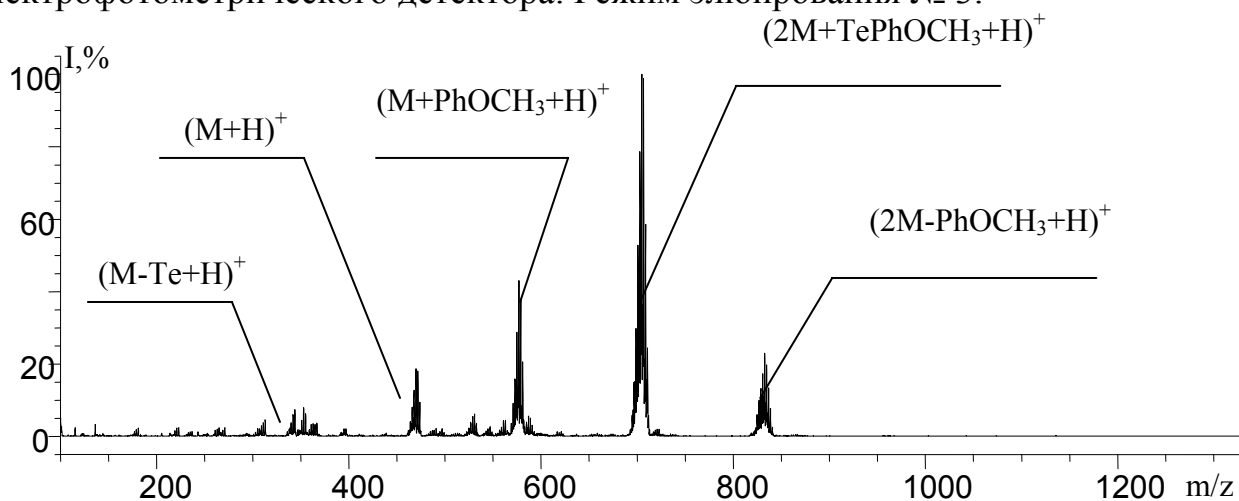


Рис. 17 Масс-спектр ди(*n*-метоксифенил)дителлурида в режиме ХИАД.

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 протони-

рованного молекулярного 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. Таким образом, представленный на Рис. 17 а масс-спектр соответствует ионам с  $m/z = 470 (M+H)^+$  - содержит два атома теллура, с  $m/z = 344 (M-Te+H)^+$  - содержит один атом теллура, с  $m/z = 577 (M+PhOCH_3+H)^+$  - содержит два атома теллура, с  $m/z = 705 - (2M+TePhOCH_3+H)^+$  - три атома теллура, с  $m/z = 833 - (2M-PhOCH_3+H)^+$  - содержит четыре атома теллура.

### **Выводы.**

1. Изучено хроматографическое поведение диарилтеллуридов в условиях ВЭЖХ-МС. Показано, что диарилтеллуриды необходимо анализировать с использованием обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, теллуриды с использованием прямо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.
2. Изучены масс-спектры диарилтеллуридов в режимах электрораспыления и химической ионизации при атмосферном давлении. Показано, что использование химической ионизацией при атмосферном давлении приводит к фрагментации исходного соединения, образованию димеров и ассоциатов с молекулами элюента. Использование электрораспыления, приводит к фрагментации исходного соединения, димерам, тримерам и ассоциатам с фрагментами, составляющими исходные молекулы.
3. Изучены масс-спектры диарилтеллуридов при использовании прямого ввода в масс-спектрометрический детектор. Показано, что использование химической ионизацией при атмосферном давлении приводит к фрагментации исходного соединения, образованию димеров и ассоциатов с молекулами элюента.
4. Изучено хроматографическое поведение диарилтеллуридов. В режиме химической ионизацией при атмосферном давлении эти соединения образуют устойчивые молекулярные ионы. Диарилтеллуриды в этом режиме не

образуют молекулярных ионов. Основной ион в масс-спектрах галогенидов – 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» теллуридов // Журнал «Сорбционные и хроматографические процессы». 2006 г. Воронеж. № 6, Вып. 4, с. 1350-1357.
2. Родина Т.А., Гарькин В.П., Буряк А.К. ВЭЖХ-МС теллуридов // Журнал «Сорбционные и хроматографические процессы». 2007 г. Воронеж. № 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 теллуридов // Журнал «Физическая химия». 2008 г. Москва. № 6, том 82, 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 теллуридов // 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 хроматографическом 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 теллуридов // Всероссийский симпозиум «Хроматография в хроматографическом анализе и физико-химических исследованиях», Москва-Клязьма, 2007 г. с. 119