



УДК 544

## Сорбция диарилтеллуридов из водно-ацетонитрильных растворов в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии

Сорокин А.А.<sup>1</sup>, Гарькин В.П.<sup>1</sup>, Елисеева Е.В.<sup>1</sup>,  
Редькин Н.А.<sup>1</sup>, Буряк А.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный университет, Самара

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

Поступила в редакцию 12.03.2014 г.

### Аннотация

В данной работе изучено сорбционное поведение теллуриорганических соединений с помощью обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для исследуемых диарилтеллуридов рассмотрены модели вытеснительной (конкурентной) сорбции Снайдера-Сочевинского, Скотта-Кучеры и Эльтекова.

**Ключевые слова:** диарилтеллуриды, высокоэффективная жидкостная хроматография, сорбция, модель Снайдера-Сочевинского, модель Скотта-Кучеры, модель Эльтекова

In this research, we investigated the sorption behavior of telluroorganic compounds by reversed-phase high performance liquid chromatography. The models of displacement (competitive) sorption Snyder-Sochevinsky, Scott-Kucera, Eltekov was obtained for investigated diaryltelluroxides.

**Keywords:** diaryltelluroxides, high performance liquid chromatography, sorption, model of Snyder-Sochevinsky, model of Scott-Kucera, model of Eltekov

### Введение

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии является очень удобным и наиболее перспективным для изучения сорбции труднолетучих соединений из водно-органических растворов. Изучение сорбции таких соединений представляет важную задачу не только для теоретической хроматографии, разрабатывающей универсальные модели удерживания, но и для аналитической и препаративной хроматографии, которые используются при промышленном получении веществ, как для разделения, так и для производственного контроля синтезов. В качестве объектов исследования нами были выбраны теллуриорганические соединения [1], химия которых предоставляет широкие возможности для теоретических исследований и последующего практического применения полученных результатов. Так в недавно открытых реакциях сочетания теллуриорганические соединения выступают синтетическими эквивалентами винильных или арильных карбокатионов, что является альтернативой широко используемым в современной органической химии реакциям Хека, Соногашира,

Сузуки. Найдена каталитическая активность диорганителлуридов в реакциях окисления под действием перекиси водорода, в том числе и в двухфазных системах. Исследование радикальных реакций теллурурганических соединений показало перспективы их применения в качестве инициаторов радикальной полимеризации, а также для синтеза производных углеводов, нуклеозидов и других природных соединений. Получен ряд новых гетероциклических систем, содержащих атом теллура.

Целью данной работы явилось изучение сорбции теллурурганических соединений из водно-ацетонитрильных растворов на неполярных сорбентах различной природы с помощью известных в литературе моделей удерживания Снайдера-Сочевинского, Скотта-Кучеры и Эльтекова.

## Эксперимент

В работе были исследованы диарилтеллуриды, которые были получены по известным методикам на химическом факультете Самарского государственного университета [1]. Общая структурная формула диарилтеллуридов представлена ниже:



(R = H; H<sub>3</sub>C; H<sub>3</sub>CO; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N; Br)

Сорбционное поведение исследуемых диарилтеллуридов изучали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) в изократическом режиме на стальных колонках: с размерами 4,6x150 мм, заполненная сорбентом Zorbax Eclipse XDB-C18 ( $S_{уд.} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$ , зернение 5 мкм) и 2,1x100 мм, заполненная сорбентом Hypercarb ( $S_{уд.} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$ , зернение 5 мкм). Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, США) с УФ-спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей (DAD), насосом Quaternary Pump 1200 и программным обеспечением для обработки хроматографических данных ChemStation Rus версия A.10.02 (Agilent Technologies, США). Детектирование осуществляли при длине волны 254 нм. В качестве элюента использовали смеси ацетонитрил/вода различного состава с добавлением трифторуксусной кислоты. Образцы исследуемых веществ массой  $2 \pm 10\%$  мг растворяли в 1 мл подвижной фазы. Объем вводимой пробы составлял 5 мкл. Растворы образцов вводили в хроматограф с помощью микрошприца. Анализ данных проводили из 3 параллельных измерений.

Значение фактора удерживания для малых проб вещества рассчитывали по формуле:

$$k = \frac{(t_R - t_M)}{t_M} \quad (2)$$

где  $t_R$  – время удерживания исследуемого соединения;  $t_M$  – время удерживания несорбирующегося вещества ( $\text{NaN}_2$ ).

Полученные факторы удерживания диарилтеллуридов представлены в таблице 1.

На сорбенте Hypercarb для ди(4-бромфенил)теллуриоксида (соединение 5) не были получены факторы удерживания при составах подвижной фазы 50/50 и 60/40 в связи с его низкой растворимостью в элюенте такого состава.

Таблица 1. Факторы удерживания диарилтеллуриоксидов (4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeO на сорбентах Zorbax Eclipse XDB-C18 и Hypercarb при различных соотношениях ацетонитрил/вода (% об.)

№	R	Фактор удерживания $k$									
		Zorbax Eclipse XDB-C18					Hypercarb				
		50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10
1	H	0.54	0.33	0.23	0.18	0.15	1.45	1.04	0.88	0.81	0.69
2	CH <sub>3</sub>	1.25	0.69	0.43	0.30	0.24	4.61	2.87	2.16	1.81	1.87
3	CH <sub>3</sub> O	0.63	0.35	0.22	0.16	0.13	6.46	3.99	3.25	2.78	2.78
4	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> N	0.44	0.27	0.18	0.14	0.11	10.3	7.29	6.05	5.59	4.13
5	Br	3.47	1.73	1.00	0.64	0.46	-	-	6.69	6.71	6.63

\*Значения факторов удерживания рассчитаны с точностью  $\pm 0,01$ .

### Обсуждение результатов

Для понимания процесса сорбции исследуемых диарилтеллуриоксидов на неполярных сорбентах рассмотрим, как влияет состав подвижной фазы на их хроматографическое удерживание. В настоящее время в жидкостной хроматографии наиболее часто применяются модели вытеснительной (конкурентной) сорбции Снайдера-Сочевинского, Скотта-Кучеры и Эльтекова [2]. Рассмотрим возможности их применения для удерживания диарилтеллуриоксидов.

Модель *Снайдера-Сочевинского* [3–6] предполагает, что однородная поверхность сорбента полностью покрыта адсорбционным слоем. Сорбция соединений происходит за счет вытеснения молекул более полярного компонента подвижной фазы молекулами сорбата. Зависимость удерживания от концентрации полярной добавки в элюенте определяется уравнением:

$$\lg k = a - n' \cdot \lg N \quad (3)$$

Для исследуемых диарилтеллуриоксидов были построены графики зависимости логарифма фактора удерживания ( $\lg k$ ) от логарифма мольной доли модификатора подвижной фазы ( $-\lg X_m$ ) (рис. 1). В таблице 2 представлены коэффициенты линейного уравнения Снайдера-Сочевинского для исследуемых сорбатов.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Снайдера-Сочевинского для исследуемых диарилтеллуриоксидов (4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeO

№	R	Сорбент Eclipse XDB-C18 $0.25 < X_m < 0.75$			Сорбент Hypercarb $0.25 < X_m < 0.75$		
		$a \pm \Delta a$	$n' \pm \Delta n'$	$R^2$	$a \pm \Delta a$	$n' \pm \Delta n'$	$R^2$
		1	H	-1.01 $\pm$ 0.01	1.18 $\pm$ 0.01	0.96	- 0.25 $\pm$ 0.01
2	CH <sub>3</sub>	-0.86 $\pm$ 0.01	1.53 $\pm$ 0.01	0.98	0.10 $\pm$ 0.01	0.84 $\pm$ 0.01	0.86
3	CH <sub>3</sub> O	-1.12 $\pm$ 0.01	1.47 $\pm$ 0.01	0.97	0.29 $\pm$ 0.01	0.76 $\pm$ 0.01	0.86
4	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> N	-1.15 $\pm$ 0.01	1.27 $\pm$ 0.01	0.98	0.53 $\pm$ 0.01	0.78 $\pm$ 0.01	0.96
5	Br	-0.62 $\pm$ 0.01	1.87 $\pm$ 0.01	0.99	-	-	-

Согласно построенным зависимостям величина  $n'$  на сорбенте Eclipse XDB-C18 для исследуемых диарилтеллуридов составляет от 1 до 2. Это означает, что одна молекула диарилтеллурида в среднем вытесняет от одной до двух молекул ацетонитрила с поверхности сорбента. На сорбенте Hypercarb величина  $n'$  меньше единицы. Это означает, что каждая молекула диарилтеллурида вытесняет с поверхности Hypercarb не более одной молекулы ацетонитрила.

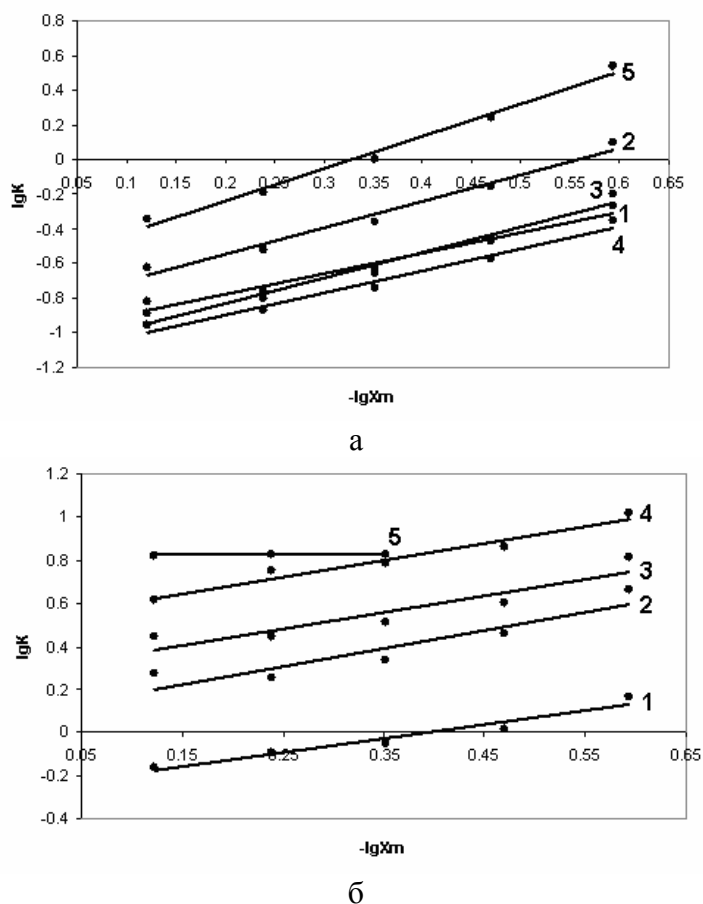


Рис. 1. Зависимости между логарифмом фактора удерживания и логарифмом мольной доли модификатора (ацетонитрил) для диарилтеллуридов на сорбенте а) Zorbax Eclipse XDB-C18; б) Hypercarb

Значение величины  $n'$  можно рассчитать теоретически как отношение площади молекулы сорбата к площади молекулы ацетонитрила, используя программу HyperChem 7.0. Рассчитанные значения  $n'$  для исследуемых сорбатов (1,64÷2,60) по своей величине превосходят значения  $n$ , полученные в ходе эксперимента. Это объясняется тем, что молекулы соприкасаются с сорбентом не всей своей поверхностью, а только некоторой ее частью, так называемой «посадочной площадкой». Чем больше  $n'$ , тем больше «посадочная площадка» на поверхности, с которой соприкасается молекула, тем сильнее хроматографическое удерживание. Введение заместителей в исследуемые молекулы увеличивает «посадочную площадку» сорбатов на поверхности неполярного сорбента и поэтому с нее выталкивается больше молекул ацетонитрила.

Таким образом, наличие линейных корреляций между логарифмами факторов удерживания и логарифмами мольной доли ацетонитрила в подвижной фазе

свидетельствует о выполнимости вытеснительной модели Снайдера-Сочевинского для данных соединений на сорбентах Eclipse XDB-C18 и Hypercarb.

В вытеснительной модели сорбции *Скотта-Кучеры* [7] устанавливается зависимость между хроматографическим удерживанием исследуемых соединений и мольной долей органического модификатора подвижной фазы:

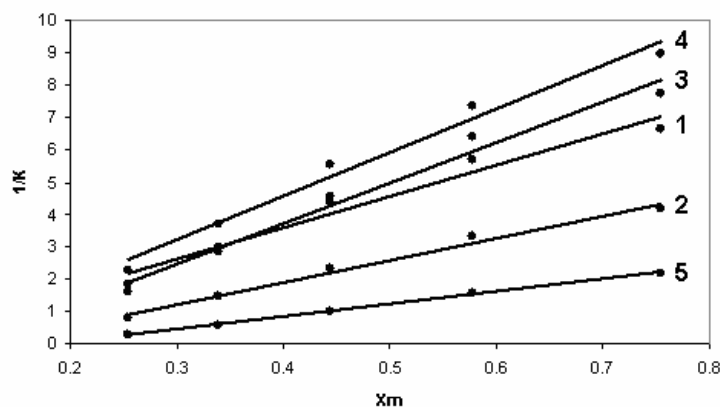
$$1/k = A + B \cdot X_m, \quad (4)$$

где  $A$ ,  $B$  – константы,  $X_m$  – мольная доля органического модификатора.

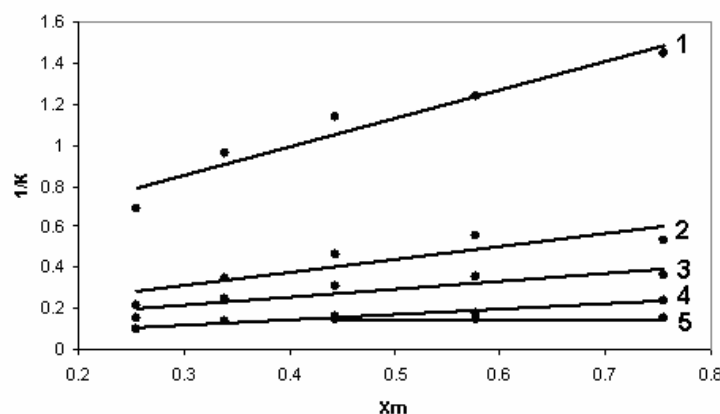
На рис. 2 представлены данные зависимости для изучаемых диарилтеллуридов. В таблице 3 представлены соответствующие коэффициенты.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения Скотта-Кучеры для исследуемых диарилтеллуридов  $(4\text{-RC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$

№	R	Сорбент Eclipse XDB-C18 $0.25 < X_m < 0.75$			Сорбент Hypercarb $0.25 < X_m < 0.75$		
		$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	$R^2$	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	$R^2$
1	H	$-0.25 \pm 0.01$	$9.61 \pm 0.01$	0.96	$0.43 \pm 0.01$	$1.40 \pm 0.01$	0.93
2	CH <sub>3</sub>	$-0.84 \pm 0.01$	$6.84 \pm 0.01$	0.99	$0.12 \pm 0.01$	$0.63 \pm 0.01$	0.79
3	CH <sub>3</sub> O	$-1.31 \pm 0.01$	$12.52 \pm 0.01$	0.98	$0.10 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.01$	0.80
4	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> N	$-0.84 \pm 0.01$	$13.50 \pm 0.01$	0.98	$0.04 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$	0.96
5	Br	$-0.71 \pm 0.01$	$3.86 \pm 0.01$	0.99	-	-	-



а



б

Рис. 2. Зависимости обратной величины фактора удерживания диарилтеллуридов от мольной доли модификатора (ацетонитрил) в подвижной фазе на сорбенте а) Zorbax Eclipse XDB-C18; б) Hypercarb

Данные зависимости носят линейный характер, что свидетельствует об отсутствии ассоциативных явлений в водно-ацетонитрильном растворе.

Вытеснительная модель сорбции, предложенная Эльтековым [8–9], дает более подробную информацию о механизме сорбции на используемых сорбентах. В этом случае устанавливается зависимость между константой распределения  $K_x$  между поверхностным и объемным растворами (полное содержание) диарилтеллуридов и мольной долей модификатора и основного компонента в подвижной фазе. При этом предполагается образование монослоя постоянного состава на поверхности сорбента и ассоциация отсутствует. Математическое выражение для данной модели записывают в виде:

$$\ln K_x = Z - m \ln X_m - n \ln(1 - X_m) \quad (5)$$

где  $X_m$  – мольная доля органического модификатора в подвижной фазе;  $m$  и  $n$  – число молекул модификатора и основного компонента в подвижной фазе, вытесняемое одной молекулой сорбата.

Константу распределения  $K_x$  вещества, выраженную через мольные доли в адсорбированном монослое (полное содержание) и объемном растворе ( $K_x = X_a / X$ ) рассчитывали из хроматографических данных по формуле:

$$K_x = 1 + k \cdot \frac{V_M}{V_a}, \quad (6)$$

где  $V_M = t_M \cdot F_c$  – мертвый объем колонки;  $V_a = W_a \cdot S_{y\delta} \cdot \delta$  – объем адсорбционного слоя в колонке,  $\delta$  – толщина слоя;  $W_a$  и  $S_{y\delta}$  – масса и удельная поверхность адсорбента.

При расчете объема адсорбционного слоя в колонке  $V_a$  использовали значение толщины адсорбционного слоя  $\delta$ , индивидуально подобранное для каждого диарилтеллурида. Усредненное значение толщины адсорбционного  $\delta_{cp} = 12,62 \text{ \AA}$ , что соответствует средней длине молекул диарилтеллуридов.

В таблице 4 представлены значения константы распределения  $K_x$  диарилтеллуридов, выраженные через мольные доли в адсорбированном монослое (полное содержание) при сорбции их на сорбентах Zorbax Eclipse XDB-C18 и Hypercarb при различных соотношениях ацетонитрил/вода (% об.), рассчитанные по уравнению (6).

Таблица 4. Константа распределения  $K_x$  (полное содержание) диарилтеллуридов ( $(4\text{-RC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$  между поверхностным и объемным растворами при различных соотношениях ацетонитрил/вода (% об.)

№	R	Константа распределения $K_x$ (полное содержание)									
		Zorbax Eclipse XDB-C18					Hypercarb				
		50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10
1	H	3.84	2.76	2.20	1.92	1.79	4.78	3.71	3.29	3.10	2.80
2	CH <sub>3</sub>	6.54	4.07	2.92	2.34	2.06	11.1	7.30	5.74	4.97	5.11
3	CH <sub>3</sub> O	3.41	2.35	1.85	1.60	1.50	13.3	8.59	7.19	6.30	6.29
4	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> N	2.59	1.97	1.65	1.49	1.40	19.3	14.0	11.7	10.9	8.34
5	Br	17.2	9.05	5.67	3.99	3.13	-	-	16.5	16.5	16.3

Построенные зависимости  $\lg K_x - [-m \cdot \lg X_m + n \cdot \lg(1 - X_m)]$  являются линейными только в интервале 50–80 % (об.) органического модификатора. При использовании подвижной фазы ацетонитрил/вода  $m > n$  для исследуемых диарилтеллуридов на обоих сорбентах. Это означает, что поверхностный слой сорбента содержит в

основном молекулы ацетонитрила, при этом молекулы исследуемых диарилтеллуридов вытесняют их из сорбционного слоя.

По построенным зависимостям были получены параметры уравнения Эльтекова, которые представлены в таблице 5. Значения  $m$  и  $n$  были получены в ходе построения дополнительных корреляций вида  $\lg K_x - m \cdot \lg X_m$  и  $\lg K_x - n \cdot \lg(1 - X_m)$ .

Исходя из представленных в таблице данных видно, что  $m > n$  для исследуемых диарилтеллуридов на обоих сорбентах. Это означает, что поверхностный слой сорбента содержит в основном молекулы ацетонитрила, при этом молекулы исследуемых диарилтеллуридов вытесняют из сорбционного слоя молекулы ацетонитрила. Линейные зависимости, построенные для каждого соединения с высокими коэффициентами корреляции, свидетельствуют о выполнимости модели Эльтекова для исследуемых диарилтеллуридов в интервале концентраций ацетонитрила в подвижной фазе от 50 до 80 % (об.).

Таблица 5. Коэффициенты уравнения Эльтекова

№	R	Сорбент Eclipse XDB-C18 $0,25 < X_m < 0,75$			Сорбент Hypercarb $0,25 < X_m < 0,75$		
		Z	m	n	Z	m	n
1	H	-0.75	0.25	0.21	-0.22	0.46	0.40
2	CH <sub>3</sub>	-1.17	0.52	0.43	-0.45	0.74	0.59
3	CH <sub>3</sub> O	-0.92	0.32	0.26	-0.27	0.69	0.56
4	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> N	-0.67	0.22	0.19	0	0.73	0.67
5	Br	-1.6	1.0	0.84	-	-	-

## Заключение

Изучена сорбция диарилтеллуридов из водно-ацетонитрильных растворов на неполярных сорбентах различной природы в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Проведено исследование влияния состава подвижной фазы на хроматографическое удерживание с помощью вытеснительных моделей удерживания. Рассчитаны константы уравнений Снайдер-Сочевинского, Скотта-Кучеры и Эльтекова для диарилтеллуридов в системах Zorbax Eclipse XDB-C18–ацетонитрил–вода ( $0,25 < X_m < 0,75$ ) и Hypercarb–ацетонитрил–вода ( $0,25 < X_m < 0,75$ ) с высокими коэффициентами корреляции.

*Работа выполнена в рамках проекта № 02.740.11.0650 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.*

## Список литературы

1. Садеков И.Д., Максименко А.А., Минкин В.И. Химия теллуриорганических соединений. Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского университета, 1983. 328 с.
2. Ланин С.Н. Адсорбционные модели удерживания в жидкостной хроматографии. 100 лет хроматографии / отв. ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. 739 с.
3. Snyder L.R., Quony M.A., Glajch J.L. Solvent – Strength Selectivity in Reversed – Phase HPLC // Journal of Chromatographia. 1987. Vol. 24. P. 33-44.

4. Snyder L.R. Mobile phase effects in liquid – solid chromatography. Importance of adsorption – site geometry, adsorbate delocalization and hydrogen bonding // *Journal of Chromatography*. 1983. Vol. 255. №1. P. 3-26.

5. Snyder L.R., Glajch J.L., Kirkland J.J. Theoretical basis for systematic optimization of mobile – phase selectivity in liquid – solid chromatography // *Journal of Chromatography*. 1989. Vol. 123. №5. P. 10-28.

6. Soczewicky E. Mechanistic molecular model of liquid-solid chromatography. Retention-eluent composition relationships // *Journal of Chromatography A*. 2002. Vol. 966. P.109-116.

7. Буланова А.В., Полякова Ю.Л. Хроматография в медицине и биологии. Самара: Издательство «Самарский университет». 2006. 116 с.

8. Эльтеков Ю.А. Зависимость коэффициента емкости от состава бинарного элюента // *Журн. физ. химии*. 1991. Т. 65. №9. С. 2573-2575.

9. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. Особенности жидкостной хроматографии при отрицательных значениях коэффициентов емкости // *Журн. физ. химии*. 1994. Т.70. № 3. С.532-537.

---

**Сорокин Александр Анатольевич** – к.х.н., заместитель начальника научно-исследовательского центра по разработке аналитических методов, ООО «Озон», Самарская обл., Жигулевск, тел. +7 (927)7053586

**Гарькин Виталий Петрович** – к.х.н., доцент, Самарский государственный университет, кафедра органической, биоорганической и медицинской химии, Самара, тел. +7 (846)334-54-05

**Елисева Елена Вячеславовна** – аспирант, Самарский государственный университет, кафедра органической, биоорганической и медицинской химии, Самара

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

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

**Sorokin Alexander A.** – cand. chem. sci., deputy chief of the scientific research center for the development of analytical methods, Limited (liability) company «Ozon», Samara region, Zhigulevsk, e-mail: [alanso@list.ru](mailto:alanso@list.ru).

**Gar'kin Vitaly P.** – Cand.Sc.Chem, docent, Samara State University, Department of organic, bioorganic and medical chemistry, Samara

**Eliseeva Elena V.** –postgraduate student, Samara State University, Department of organic, bioorganic and medical chemistry, Samara, e-mail: [eliseeff@mail.ru](mailto:eliseeff@mail.ru)

**Red'kin Nikolay A.** – Cand.Sc.Chem, chief lecturer, Samara State University, Department of analytical and expert chemistry, Samara

**Buryak Alexey K.** –Dr.Sc.Chem., head of laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Laboratory of physical-chemical basis of chromatography and chromate-mass spectrometry, **Moscow**