

УДК 543.51 + 546.722

С.В. Шульга, О.В. Севериновская, О.А. Варзацкий, В.А. Покровский, С.В. Волков

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ (MALDI)  
МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИСДИОКСИМАТОВ ЖЕЛЕЗА (II)**

Методом MALDI MS исследованы особенности ионизации ряда макробициклических трисдиоксиматов железа (II) (клатрохелатов). Зарегистрирован эффект образования псевдомолекулярных ионов клатрохелатов в результате ион-молекулярной ассоциации с катионами щелочных металлов, предложено применение ион-образующих добавок к традиционно используемым матрицам, что позволило получить спектры веществ, не ионизирующихся в обычных матрицах. Рассмотрены особенности ионизации комплексов, содержащих различные функциональные группы в присутствии ион-образующих добавок.

*ВВЕДЕНИЕ.* Масс-спектрометрия является важным физико-химическим методом исследования реакций синтеза и модификации макроциклических соединений. В процессах темплатного синтеза клатрохелатов нередко образуются ЯМР-неразличимые и хроматографически трудно разделяемые смеси, в силу чего применение масс-спектрометрических методов необходимо для однозначной идентификации продуктов синтеза. В отличие от других методов ионизации, таких как электроспрей-ионизация (ESI), бомбардировка быстрыми атомами (FAB) и плазменная десорбция/ионизация (PADI), метод MALDI MS позволяет получить воспроизводимые информативные спектры макробициклических комплексов различной природы и функциональности [I–IV] в рутинном эксперименте.

При исследовании нового класса полигалогензамещенных клатрохелатов нами было обнаружено, что, в отличие от ранее изученных клатрохелатов с донорными заместителями, эти макроциклические соединения, содержащие акцепторные заместители, не дают информативных MALDI масс-спектров в стандартных условиях. Сигнал, соответствующий молекулярному иону  $M^+$ , обладает низкой интенсивностью или отсутствует, наблюдается интенсивная фрагментация и присутствуют пики псевдомолекулярных ассоциатов  $[M+Na^+]^+$ ,  $[M+K^+]^+$ .

Мы предположили, что присутствие в пробе дополнительного источника катионов приведет к увеличению ионообразования в результате ион-молекулярной ассоциации, что позволит идентифицировать соединения, не образующие молекулярных ионов в обычных условиях. С этой целью

проведены серии экспериментов 1–4 с применением различных матриц и ионных добавок в различных режимах регистрации сигнала.

Для определения закономерностей процесса ионизации нами был изучен ряд клатрохелатов I–IV, отличающихся зарядом комплекса и электродонорными свойствами заместителей в реберных фрагментах. В этом ряду клатрохелат I является катионным комплексом, вещества II–VI — внутрикомплексные соединения. Клатрохелаты II–IV, изученные нами ранее, содержат электродонорные заместители и хорошо ионизируются. Комплексы V–VI — галогензамещенные клатрохелаты, плохо ионизируются в стандартных условиях MALDI MS.

*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.* Исследованные клатрохелаты I–VI (рис. 1) получены по методикам, описанным в работах [3–5]. Исходные (стоковые) растворы клатрохелатов готовили в хлористом метиле и ацетонитриле (HPLC Grade, Sigma-Aldrich) с концентрацией 2 ммоль/л. В качестве ионизирующего агента был использован тетрафенилборат натрия (Sigma-Aldrich). Матрицами служили 2,5-дигидроксibenзойная кислота и паранитроанилин (Fluka). Исходные растворы матриц и тетрафенилбората натрия готовили в ацетонитриле (HPLC Grade, Sigma-Aldrich) с концентрацией 2 ммоль/л.

Масс-спектрометрические измерения проводили в четырех сериях экспериментов.

Серия 1 — спектрометрию ряда I–VI осуществляли без использования матриц LDI MS. Стоковый раствор клатрохелата разбавляли до концентраций 20, 50, 200 мкмоль/л, 5 мкл полученного ана-

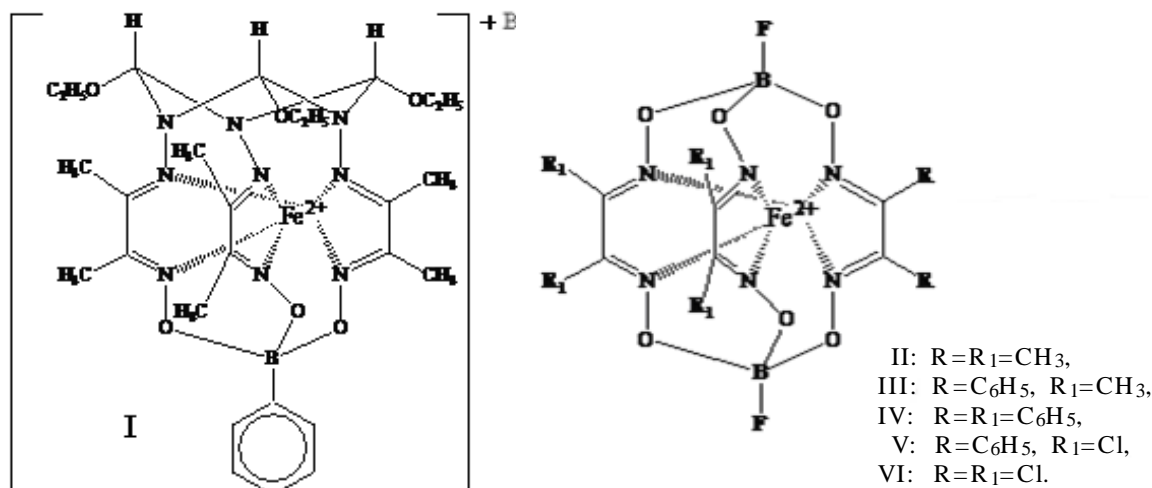


Рис. 1. Структура исследованных клатрохелатов.

лита наносили на стандартную стальную подложку и высушивали при комнатной температуре.

Серия 2 — ряд клатрохелатов изучали методом MALDI MS, с использованием матриц паранитроанилина и 2,5-дигидроксibenзойной кислоты. Стоковые растворы клатрохелатов (объемом 10 мкл) смешивали с раствором матрицы в соотношении 1:10, разбавляли хлористым метиленом до концентрации клатрохелата 20, 50, 200 мкмоль/л, 5 мкл полученного анализа наносили на стандартную стальную подложку и высушивали при комнатной температуре.

Серия 3 проведена аналогично серии 2, с добавлением ионообразующего соединения — тетрафенилбората натрия, совместно с матрицами паранитроанилина и 2,5-дигидроксibenзойной кислоты. Подготовку пробы осуществляли так: к 10 мкл стокового раствора клатрохелата добавляли 20 мкл раствора тетрафенилбората натрия, затем доливали 100 мкл раствора матрицы, разбавляли хлористым метиленом до концентрации клатрохелата 20, 50, 200 мкмоль/л, 5 мкл полученного анализа наносили на стандартную стальную подложку и высушивали при комнатной температуре.

Серия 4 выполнена аналогично серии 1, с применением тетрафенилбората натрия в качестве ионообразующей матрицы, без добавления стандартных матриц паранитроанилина и 2,5-дигидроксibenзойной кислоты. К 10 мкл исходного раствора клатрохелата добавляли 20 мкл тетрафенилбората натрия, разбавляли хлористым метиленом до концентрации клатрохелата 20, 50, 200 мкмоль/л, 5 мкл полученного анализа наносили на стандартную стальную подложку и высушивали при ком-

натной температуре.

Масс-спектрометрические измерения проводили на приборе Autoflex II (Bruker Daltonics, Германия), оборудованном азотным лазером ( $\lambda = 337$  нм), с использованием программного обеспечения Flexcontrol 2.2 (Bruker Daltonics, Германия). Прибор калибровали по фуллерену  $C_{60}$  ( $M^+ = 720.0$  Да, Merck, США). Для обработки спектров использовали программное обеспечение mMass и Bruker DataAnalysis. Эксперименты проводили в линейном (LP) и рефлектронном (RP) режимах с регистрацией отрицательных и положительных ионов. Экспериментальные данные (отношения масса/заряд, ионные токи наиболее интенсивных сигналов и относительные интенсивности сигнал/шум пиков клатрохелатов I–VI) выборочно приведены в таблице.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Оксимгидразонатный комплекс I является ионным соединением. Во всех сериях экспериментов наблюдался один интенсивный мультиплет катиона массой  $M^+ = 653.7$  а.е.м. (рис. 2). Образования ассоциатов не обнаружено. Интенсивность молекулярного иона мало зависит от применяемой матрицы и ионообразующих добавок. Определен путь ионизации — диссоциация ионного комплекса.

Трисдиоксиматные комплексы железа (II) (рис. 1, II–VI), содержащие электронодонорные заместители, в первой серии экспериментов образуют интенсивные мультиплеты  $M^+$  (458, 830, 706 а.е.м.), ассоциация с катионами выражена слабо (рис. 3). В отрицательной области регистрации ионов для серии 1 интенсивность пиков ниже, ухудшается соотношение сигнал/шум. Спектрометрия клатрохелатов II–IV с применением матрицы паранитро-

### Интенсивность сигналов серий 1–4

Соединение	$m/z$ ( $I_{[M]^+}$ )	$m/z$ ( $I_{[M+Na^+]^+}$ )	$I_{\text{отн}}, \%$			
			серия 1	серия 2	серия 3	серия 4
I	652 (590)	675 (0)	$6.3 \cdot 10^5$	$7.9 \cdot 10^5$	$5.9 \cdot 10^5$	$5.3 \cdot 10^5$
II	458 (203)	481 (460)	$2.0 \cdot 10^4$	$6.6 \cdot 10^5$	$4.6 \cdot 10^5$	$4.2 \cdot 10^5$
III	830 (493)	853 (167)	$3.8 \cdot 10^4$	$6.5 \cdot 10^5$	$4.9 \cdot 10^5$	$3.8 \cdot 10^5$
IV	706 (177)	729 (850)	$1.3 \cdot 10^5$	$8.8 \cdot 10^5$	$8.5 \cdot 10^5$	$7.3 \cdot 10^5$
V	747 (70)	770 (707)	$7.0 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$	$7.7 \cdot 10^5$	$6.4 \cdot 10^5$
VI	656 (0)	679 (0)	0	0	0	0
VI*	656 (980)		$1.1 \cdot 10^4$	$9.8 \cdot 10^5$	$9.7 \cdot 10^5$	$3.8 \cdot 10^4$

\* Данные  $m/z$  ( $I_{[M]^-}$ ) приведены для режима регистрации отрицательных ионов.

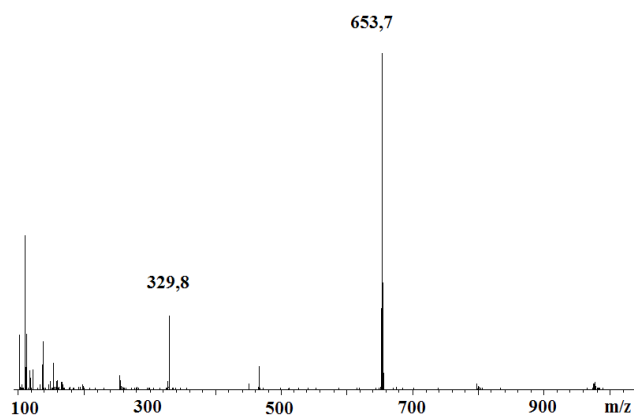


Рис. 2. Масс-спектр оксимгидразонатного комплекса железа (II), полученный методом LDI (серия 1) в положительном режиме регистрации ионов.

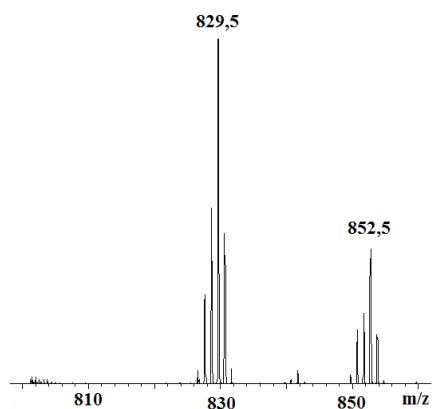


Рис. 3. Масс-спектр трисидоксиматного комплекса III, полученный методом MALDI в положительном режиме регистрации ионов в присутствии следовых количеств щелочных металлов (серия 2).

анилина (серия 2) позволяет улучшить воспроизводимость результатов и повысить отношение сигнал/шум.

В случае комплексов II–IV, в сериях измерений 3, 4, интенсивность сигналов ион-молекулярных ассоциатов возрастает, а интенсивность  $M^+$  падает. Основным путем ионизации является одноэлектронное окисление до молекулярного иона  $M^+$ .

Для нового класса полигалогензамещенных клатрохелатов, содержащих акцепторные группы, установлено, что в отличие от описанных выше комплексов сигнал, соответствующий молекулярному иону  $M^+$ , обладает низкой интенсивностью во всех сериях измерений или вовсе отсутствует. Кроме того, для дихлорзамещенного комплекса V в масс-спектрах наиболее

интенсивные сигналы в области катионов всегда соответствуют ион-молекулярным ассоциатам (рис. 4). Гексахлорзамещенный клатрохелат VI в режиме регистрации катионов не дает сигналов свыше 300 а.е.м., но в отрицательной области регистрируется интенсивный сигнал  $M^-$  (656 а.е.м.), соответствующий аниону одноэлектронно восстановленного клатрохелата.

Для всех клатрохелатов, кроме ионного соединения I и гексахлорзамещенного VI, во всех сериях наблюдается присутствие в масс-спектрах пиков, соответствующих ион-молекулярным ассоциатам  $[M+Na^+]^+$ . В сериях 1, 2 это можно объяснить наличием следовых примесей катионов в матрицах, для серий 3–4 интенсивность этих ассоциатов увеличивается симбатно концентрации тетрафенилбората натрия.

Следует отметить, что образование ион-молекулярных ассоциатов в условиях MALDI и ESI MS экспериментов — распространенный и хорошо изученный эффект, характерный для молекул, содержащих донорные и хелатообразующие группы [6–17]. Однако для клатрохелатов, не содержащих донорных групп на периферии лигандной оболочки, этот эффект не был отмечен ранее.

В качестве “ионизирующего агента” для исследований методом MALDI полигалогензамещенных клатрохелатов мы использовали тетрафенилборат натрия — эта соль содержит липофильный, слабокоординирующий анион и обладает достаточной растворимостью в неводных средах.

В масс-спектрах, полученных в линейном режиме регистрации ионов в положительной облас-

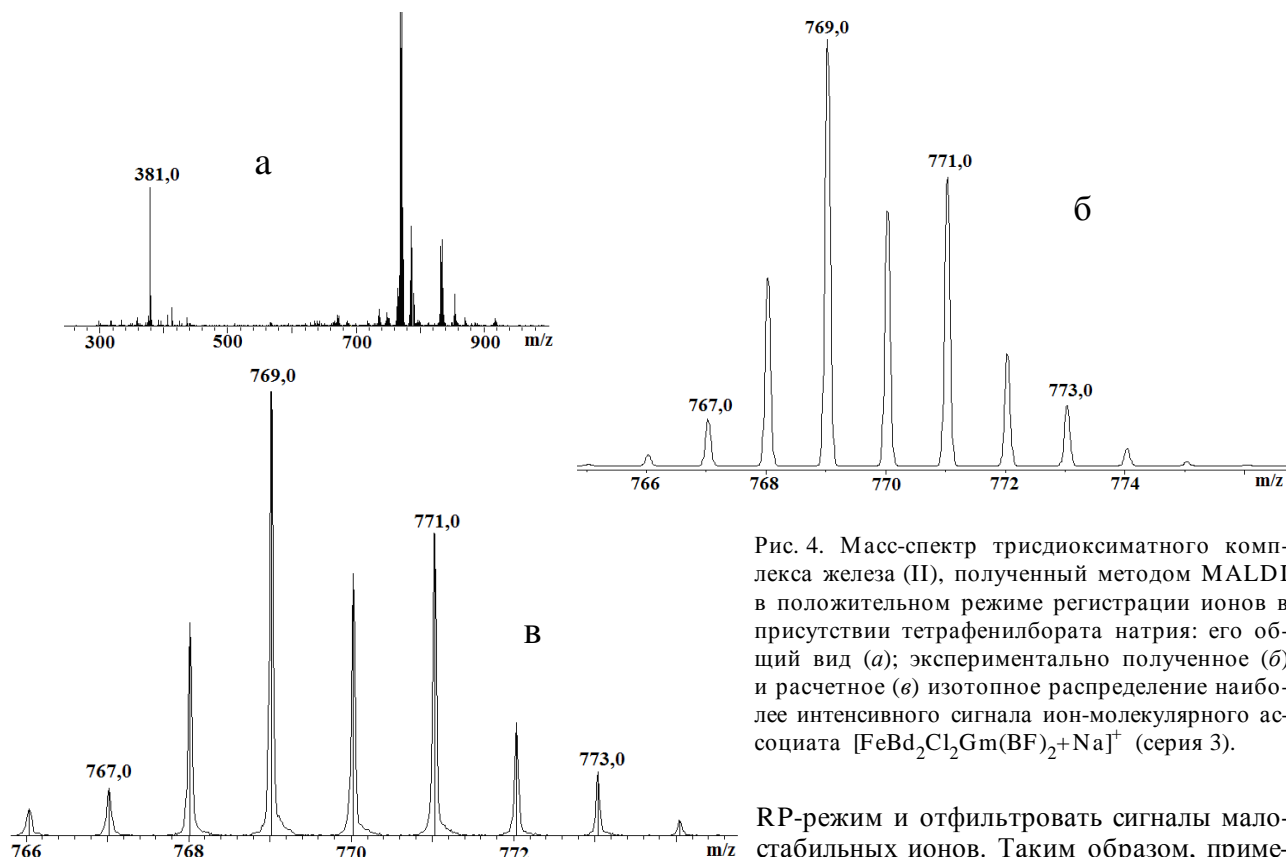


Рис. 4. Масс-спектр трисдиоксиматного комплекса железа (II), полученный методом MALDI в положительном режиме регистрации ионов в присутствии тетрафенилбората натрия: его общий вид (а); экспериментально полученное (б) и расчетное (в) изотопное распределение наиболее интенсивного сигнала ион-молекулярного ассоциата  $[\text{FeBd}_2\text{Cl}_2\text{Gm}(\text{BF})_2+\text{Na}]^+$  (серия 3).

ти для соединений, содержащих как донорные, так и акцепторные заместители (исключая гексахлорзамещенный клатрохелат VI), наблюдаются высокоинтенсивные пики, соответствующие ион-молекулярным ассоциатам клатрохелатов с катионами  $\text{Na}^+$ . Увеличение концентрации тетрафенилбората приводит к росту интенсивностей пиков. При этом в случае алкил-арилсодержащих комплексов наблюдается увеличение интенсивности пика соответствующего ассоциата с катионом натрия  $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$  и уменьшение пика молекулярного иона  $\text{M}^+$ . Оптимальные результаты были получены при соотношении исследуемое вещество: тетрафенилборат: матрица 1:2:10 (серия 3).

Для оценки относительной стабильности образующихся ионов были проведены измерения в рефлекторном режиме (RP) регистрации ионов. Установлено, что при задержке экстракции катионов более 300 нс интенсивность сигналов ион-молекулярных ассоциатов оставалась на прежнем уровне. При этом пики, соответствующие короткоживущим ионам, исчезают. Стабильность ион-молекулярных ассоциатов позволяет использовать

RP-режим и отфильтровать сигналы мало-стабильных ионов. Таким образом, применение рефлекторного режима регистрации ионов целесообразно для изучения макроциклических комплексов.

Изотопное распределение в мультиплете псевдомолекулярного иона идентично теоретически рассчитанному по брутто-формуле соответствующего ассоциата (рис. 4, б, в), что позволяет однозначно идентифицировать пик и установить состав исследуемого соединения. Наиболее интенсивные сигналы нефрагментированных ионов всех исследуемых соединений зарегистрированы в серии 3. Экспериментальные данные этой серии — отношения масса/заряд, ионные токи наиболее интенсивных сигналов и относительные интенсивности сигнал/шум пиков клатрохелатов I–VI, приведены в таблице.

**РЕЗЮМЕ.** Методом MALDI MS виявлено особливості іонізації макробіциклических трисдиоксиматів заліза (II) у взаємозв'язку з природою замісників. Встановлено, що катіонний комплекс іонізується шляхом гетеролітичної дисоціації іонної пари. Для клатрохелатів з донорними замісниками характерно утворення молекулярного іона шляхом одноелектронного окиснення до  $\text{M}^+$ , а основним процесом для дигалогензаміщених клатро-

хелатів є утворення іон-молекулярних асоціатів з однозарядними катіонами. Спектри у негативній області реєстрації іонів малоінформативні. Гексахлорзаміщений клатрохелат не утворює катіонів ні шляхом окиснення, ні за рахунок асоціації. Але, на відміну від клатрохелатів з донорними замісниками, він дає інформативний спектр у негативній області реєстрації іонів, де спостерігається продукт його одноелектронного відновлення  $M^-$ . Показано можливість застосування тетрафенілборатів лужних металів в якості матриць та іон-утворюючих добавок для MALDI MS, що є ефективним для дослідження речовин, які важко іонізуються. Розроблено методику для MS досліджень металокомплексів з акцепторними замісниками із застосуванням йон-утворюючих реагентів.

**SUMMARY** The peculiarities of ionization process of macrobicyclic tris-dioximates of iron (II) considering the influence of substituents have been emerged by MALDI mass spectroscopy technique. It was found that the cationic complex is ionized by heterolytic dissociation of the ion pair. The formation of the molecular ion by one-electron oxidation to  $M^+$  is characteristic for clathrochelates with donor substituents. For di-halogen substituted clathrochelates the main process is the formation of ion-molecular associates with single-charged cations. The spectra of negative ions are not informative. Hexahalogen-substituted clathrochelates do not form cations neither by oxidation nor by association. But unlike clathrochelates with donor substituents, they have informative spectra in the range of negative ions, where one-electron reduction products  $M^-$  are registered. We developed technique for MS study of metal complexes with acceptor substituents using ionizing additives and showed the possibility of application of tetraphenylborates salts of alkali metals as matrices and ionizing additives for MALDI MS for the study of hardy-ionized compounds.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко  
НАН Украины, Киев

Поступила 17.03.2011

УДК 546.28.72.667:548.3

## О.І. Бардін, М. Дашкевич, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Б. Коваль, Р.Є. Гладішевський ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Tm—Fe—Si ПРИ 800 °C

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Tm—Fe—Si побудовано при 800 °C методами рентгенівського фазового та структурного аналізів. Встановлено, що бінарна сполука  $Tm_2Fe_{17}$  зі структурою типу  $Th_2Ni_{17}$  характеризується областю гомогенності 10.5—12.5 % ат. Tm. Часткове заміщення пар атомів  $Fe_2$  атомами Tm приводить до збільшення параметру  $a$  елементарної комірки та зменшення параметру  $c$ . Визначено, що розчинність Si в сполуці  $Tm_2Fe_{17}$  становить 15 % ат. вздовж ізоконцентрати 10.5 % ат. Tm. Межі твердих розчинів на основі інших бінарних сполук систем Tm—Fe та Tm—Si не перевищують 5 % ат. Вісім тернарних

© О.І. Бардін, М. Дашкевич, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Б. Коваль, Р.Є. Гладішевський, 2011

1. Варзацький О.А., Волошин Я.З., Ткаченко Е.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 3. -С. 65—66.
2. Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Kramer R. // Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties. -Amsterdam: Elsevier, 2002.
3. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Belov A.S. et al. // Inorg. Chem. -2008. -**47**, № 6. -P. 2155—2161.
4. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Palchik A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2006. -**359**, № 2. -P. 553—569.
5. Варзацький О.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Иваново, 2006.
6. Vincenti M., Irico A. // Int. J. Mass Spectrom. -2002. -**214**, № 1. -P. 23—36.
7. Wang P., Ohanessian G., Wesdemiotis S. // Ibid. -2008. -**269**, № 1-2. -P. 34—45.
8. Mayeux C., Tammiku-Tau J., Massi L. et al. // J. Amer. Soc. Mass Spectrom. -2009. -**20**, № 9. -P. 1912—1924.
9. Gal G., Pierre-Charles Maria, Massi L. et al. // Int. J. Mass Spectrom. -2007. -**267**, № 1-3. -P. 7—23.
10. Toshihiro Fujii // Mass Spectrom. Rev. -2000. -**19**, № 3. -P. 111—138.
11. Guangdi Wang, Cole R.B. // Anal. Chem. -1998. -**70**, № 5. -P. 873—881.
12. Juan Zhang, Knochenmuss R., Stevenson E. // Int. J. Mass Spectrom. -2002. -**213**, № 2-3. -P. 237—250.
13. Neubert H., Kevin A. Knights, Yolanda R. et al. // Macromolecules. -2003. -**36**, № 22. -P. 8297—8303.
14. Ping Xiang, Yiming Lin, Peng Li et al. // J. Appl. Polymer Science. -2007. -**105**, № 2. -P. 859—864.
15. Sung-Seen Choi, Hye Min Lee, Soonmin Jang et al. // Int. J. Mass Spectrom. -2009. -**279**, № 1. -P. 53—58.
16. Jurg M. Daniel, Sebastian D. Friess, Sudha Rajagopalan et al. // Ibid. -2002. -**216**, № 1. -P. 1—27.
17. Грень А.И., Мазена А.В., Ракипов И.М. и др. // Масс-спектрометрия. -2008. -**5**, № 3. -С. 203—210.