

УДК 543.544:667.287.5

УДЕРЖИВАНИЕ ТЕТРА-4-ТРЕТ-БУТИЛФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ЦИНКОМ И КОБАЛЬТОМ В СИСТЕМАХ ДИАСОРБ-130-NH₂-СПИРТ

Г. Д. Брыкина, С. М. Матусова, М. И. Уварова, О. А. Шпигун

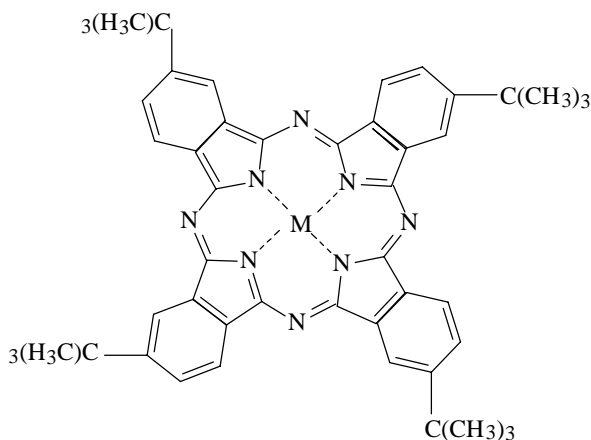
(кафедра аналитической химии)

Изучено удерживание тетра-4-трет-бутилфталоцианина и его комплексов с Zn и Co в спиртах и их смесях на колонке Диасорб-130-NH₂. Показано, что хроматографические пики соединений не всегда симметричны, имеют размытый тыл, однако растворенные в толуоле или таких подвижных фазах, как изопропанол, изопропанол – метанол (4:1) CoPc^t, ZnPc^t и H₂Pc^t могут быть идентифицированы по параметрам удерживания, зависящим от природы реакционного центра.

Цель работы состояла в оценке пригодности колонки Диасорб-130-NH₂ для идентификации металлфталоцианинов методом ВЭЖХ при использовании в качестве подвижных фаз спиртов и их смесей. Данные о поведении этих соединений в других хроматографических системах приведены в [1].

Экспериментальная часть

Тетра-4-трет-бутилфталоцианин (H₂Pc^t) и его комплексы с Zn(II) и Co(II) предоставлены докт. хим. наук Л.Г. Томиловой (МГУ). Формула соединений приведена ниже:

M = H₂, Zn, Co

Хроматографическое поведение соединений, растворенных в толуоле или подвижной фазе, исследовали на микроколоночном жидкостном хроматографе «Миличром-4» с колонкой из нержавеющей стали 80×2 мм, заполненной сорбентом Диасорб-130-NH₂ (Биохиммак, Россия). Расход подвижной фазы 50 или 100 мкл/мин, объем пробы 2–15 мкл. Детектирование проводили при λ=336 нм. Объем удерживания несорбируемого компонента (V_m) составлял 119 мкл. Каждое соединение хроматографировали трижды. В качестве подвижных фаз использовали растворители для ВЭЖХ без дополнительной очистки: метанол, этанол, *n*-пропанол, изопропанол, бутанол и их смеси.

Результаты и их обсуждение

При использовании в качестве подвижных фаз этанола, *n*-пропанола и бутанола колонка работает как обращенно-фазовая. Наиболее гидрофобному соединению H₂Pc^t соответствуют более высокие коэффициенты емкости (k') (рис. 1). В метаноле H₂Pc^t удерживается слабее, чем CoPc^t и ZnPc^t, т.е. колонка работает в нормально-фазовом режиме. В метаноле, склонном к образованию межцепочечных ассоциатов, по-видимому, наиболее благоприятные условия, с одной стороны, для аксиальной координации кобальтом NH₂-групп на поверхности сорбента (k' высокие), и с другой стороны, для ассоциации H₂Pc^t в растворе за счет π-π-взаимодействий молекул (k' < 1). Образование моно- и дисольватов центральным атомом металла, например MPc^tL, MPc^tL₂, с молекулами спиртов (L) в подвижной фазе затрудняет приближение макроциклов к поверхности сорбента. Особенно это характерно для CoPc^t (рис. 1, кривая 3). Некоторое уменьшение коэффициентов емкости H₂Pc^t и ZnPc^t при переходе от *n*-пропанола к *n*-бутанолу может быть связано с процессами ассоциации сорбатов при более низкой диэлектрической проницаемости (ε) *n*-бутанола и с его более высокой вязкостью по сравнению с другими спиртами [2].

Коэффициенты емкости CoPc^t при использовании в качестве подвижных фаз *n*-пропанола и изопропанола

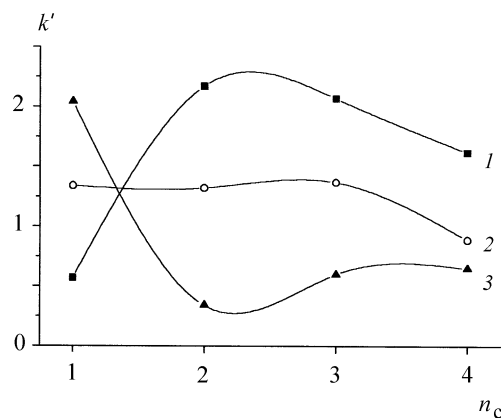


Рис. 1. Зависимость коэффициентов емкости H₂Pc^t (1), ZnPc^t (2) и CoPc^t (3) от числа атомов углерода в спирте

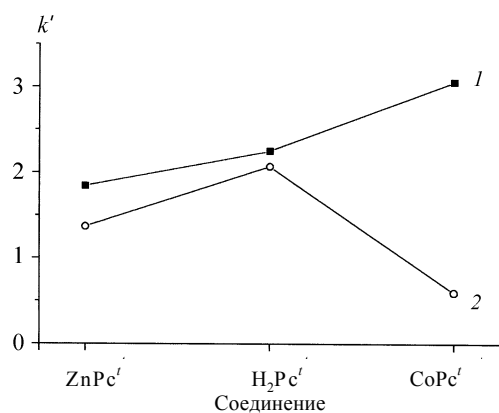


Рис. 2. Величины коэффициентов емкости соединений в изопропаноле (1) и в *n*-пропаноле (2)

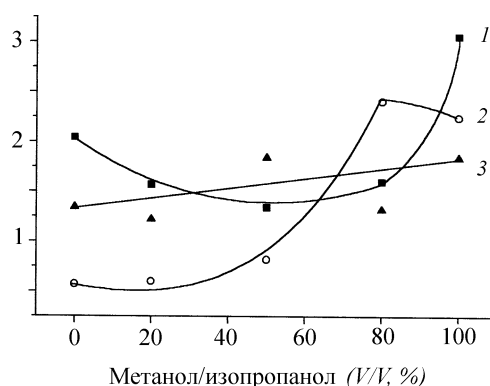


Рис. 3. Зависимость коэффициентов емкости CoPc^I (1), H_2Pc^I (2) и ZnPc^I (3) от соотношения изопропанола и метанола в подвижной фазе

различаются примерно в 5 раз (рис. 2); k' H_2Pc^I и ZnPc^I при переходе от *n*-пропанола к изопропанолу увеличиваются лишь незначительно. Таким образом, в системах Диасорб-130-NH₂-спирт пропиловый спирт является более сильным элюентом, чем изопропанол, т.е. сильнее взаимодействует с поверхностью сорбента и центральным атомом металла сорбатов, обеспечивая более низкие коэффициенты емкости. Это может быть связано с тем, что чем меньше разветвлена углеводородная цепь спирта и чем меньше алкильных групп связано с атомом углерода, при котором стоит гидроксил, тем легче осуществляется ассоциация молекул, образование моно- и дисольватов [3].

Метанол также более сильный элюент, чем изопропанол (рис. 3). Коэффициенты емкости соединений, режим работы колонки зависят от соотношения спиртов в подвижной фазе (рис. 3). Кривая для CoPc^I проходит через минимум. Это свидетельствует о разных вкладах в удерживание аксиальной координации кобальтом амино-групп поверхности в изопропаноле и метаноле. В более сильном элюенте (CH₃OH) он меньше. Для тетра-4-*трет*-бутилфталоцианата цинка, как правило, характерны более

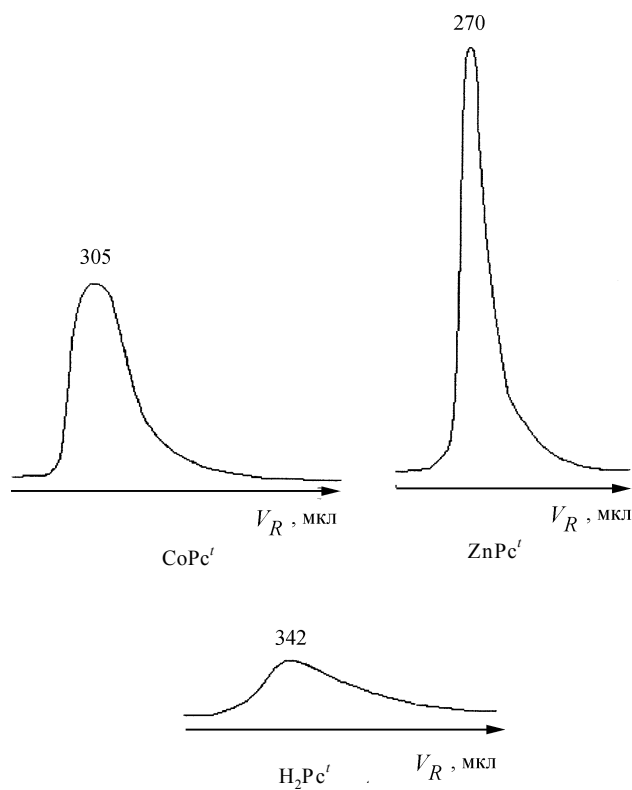


Рис. 4. Хроматографические пики тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина и его комплексов с кобальтом и цинком. Колонка Диасорб-130-NH₂ (80×2 мм), подвижная фаза – изопропанол-метанол (4:1)

низкие коэффициенты емкости, чем для тетра-4-*трет*-бутилфталоцианата кобальта, т.е. кобальт более склонен к координации амино-групп сорбента.

Хроматографические пики MPc^I достаточно широки и несимметричны, имеют размытый тыл (рис. 4). Более сильно размыт пик H_2Pc^I . Уширение пиков свидетельствует о межмолекулярных взаимодействиях на границе раздела «поверхность сорбента – жидкость» и процессах ассоциации H_2Pc^I на поверхности [4]. Сильное межмолекулярное взаимодействие макроциклических молекул друг с другом препятствует хроматографическому разделению CoPc^I , ZnPc^I и H_2Pc^I на колонке Диасорб-130-NH₂ в изученных подвижных фазах. Однако растворенные в толуоле или подвижных фазах изопропанол, изопропанол – метанол (4:1) CoPc^I , ZnPc^I и H_2Pc^I могут быть идентифицированы по параметрам удерживания, зависящим от природы металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brykina G.D., Uvarova M.I., Shpigun O.A.// Mikrochim. Acta. 1998. 128. P. 251.
2. Справочник химика. Т. 1. М., 1962. С. 936.
3. Общая химия / Под ред. Е.М. Соколовой. М., 1975. С. 660.
4. Сычев С.Н. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмы удерживания в ВЭЖХ. Орел, ГТУ. 2000. С. 140.