

УДК 543.544:547.979.733

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ТЕТРА(*n*-МЕТОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С Pd (II) МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Е. Е. Лазарева, И. С. Алпеева, Г. Д. Брыкина

(кафедра аналитической химии)

Изучена адсорбция тетра(*n*-метоксифенил)порфирина и комплекса с палладием (II) на сорбентах Силасорб 600, Нуклеосил C₁₈, Диасорб-130-NH₂. По методу Глюкауфа рассчитаны изотермы адсорбции и показано, что данные изотермы принадлежат к S-классу.

Для оптимизации условий разделения порфиринов важно понимание механизмов их адсорбции в различных хроматографических системах. Одним из подходов к исследованию механизмов адсорбции является построение изотерм. В настоящей работе методом микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) изучена адсорбция тетра(*n*-метоксифенил)порфирина (H₂(*n*-OCH₃)₄ТФП) и его комплекса с Pd (II) (Pd(*n*-OCH₃)₄ТФП) (рис. 1) на сорбентах Силасорб 600, Нуклеосил C₁₈, Диасорб-130-NH₂ в условиях нормально- и обращенно-фазового режимов хроматографирования, рассчитаны изотермы адсорбции.

Экспериментальная часть

Исходные растворы готовили растворением точных навесок в известном объеме этилацетата H₂(*n*-OCH₃)₄ТФП и Pd(*n*-OCH₃)₄ТФП. Стандартные растворы соединений получали последовательным разбавлением исходных в 2, 3, 4 и 6 раз (концентрации растворов указаны в таблице).

Хроматографическое поведение соединений исследовали на микроколоночном хроматографе «Миличром-4» со спектрофотометрическим детектором (λ = 404 нм); колонки 64×3, 64×2, 80×2 мм, заполненные сорбентами Силасорб 600 (5 мкм), Нуклеосил C₁₈ (5 мкм), Диасорб-130-NH₂ (7 мкм) соответственно; расход элюента составил 50 и 100 мкл/мин, объем пробы 4 – 15 мкл. В качестве подвижных фаз использовали системы ацетонитрил – этанол (90:10), гексан – изопропанол (90:10). Растворители марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки. Мертвый объем (V_m) для колонок с Силасорбом 600 и Диасорбом-130-NH₂ определяли по удерживанию CCl₄ в гексане, он составил 112 и 123 мкл соответственно; для колонки с Нуклеосилом C₁₈ – по удерживанию нитрометана в ацетонитриле (V_m = 119 мкл).

Величины поверхностной адсорбции (a, моль/г) соединений в зависимости от их концентрации в растворе вычисляли по методу Глюкауфа [1]

$$a = \frac{S_{\text{адс}} C_{\text{исх}} V_{\text{пр}}}{S_{\text{пика}} g}, \quad C_{\text{равн}} = \frac{C_{\text{исх}} V_{\text{пр}} q}{S_{\text{пика}} F} \cdot h$$

где C_{исх}, C_{равн} – исходная и равновесная концентрация раствора (моль/л) соответственно; V_{пр} – объем пробы (л);

g – масса сорбента (0,1 г); F – объемная скорость элюента (л/мин); q – скорость движения диаграммной ленты, (см/мин); S_{адс}, S_{пика} – площадь адсорбции и пика (см²) соответственно.

Результаты и их обсуждение

Для построения изотерм адсорбции получали хроматограммы соединений в подвижных фазах ацетонитрил – этанол (90:10), гексан – изопропанол (90:10) (рис. 2). Перспективность использования этих систем для разделения производных тетрафенилпорфирина с заместителями различной полярности установлена нами ранее [2]. Изученные соединения способны к взаимодействиям с обеими фазами (подвижной и неподвижной). В случае силикагеля с аминопильными группами существенный вклад в удерживание могут вносить остаточные силанольные группы, особенно при использовании малополярных подвижных фаз (тетрагидрофуран, гексан – изопропанол). В обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ помимо неспецифических гидрофобных взаимодействий могут проявляться также взаимодействия между полярными группами в молекулах сорбатов и привитыми аминопильными группами сорбента [3]. Какие взаимодействия доминируют, можно узнать, анализируя изотермы адсорбции (рис. 3). Как видно, адсорбция лиганда и металлокомплекса на сорбенте Диасорб-130-NH₂ в условиях нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ меньше, чем на Силасорбе 600 и Нуклеосиле C₁₈ соответственно. Рас-

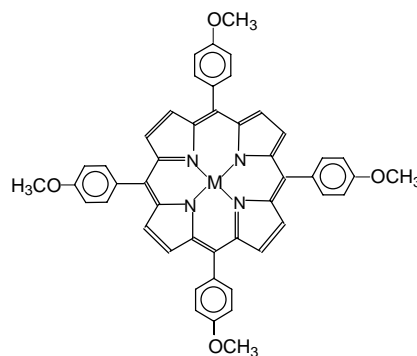


Рис. 1. Структурные формулы тетра(*n*-метоксифенил)порфирина (M = 2H – H₂(*n*-OCH₃)₄ТФП) и его комплекса (M = Pd (II) – Pd(*n*-OCH₃)₄ТФП)

Адсорбция тетра(*n*-метоксифенил)порфирина и его комплекса с Pd (II) на различных сорбентах

Соединение	Ацетонитрил – этанол (90:10)				Гексан – изопропанол (90:10)			
	Нуклеосил C ₁₈		Диасорб-130-NH ₂		Силасорб 600		Диасорб-130-NH ₂	
	C _{равн} · 10 ⁶ , М	α · 10 ⁹ , моль/г	C _{равн} · 10 ⁶ , М	α · 10 ⁹ , моль/г	C _{равн} · 10 ⁶ , М	α · 10 ⁹ , моль/г	C _{равн} · 10 ⁶ , М	α · 10 ⁹ , моль/г
H ₂ (<i>n</i> -OCH ₃) ₄ ТФП	0,36	1,8	1,70	2,2	0,14	0,2	0,36	0,2
	0,47	2,9	3,29	3,45	0,34	0,5	0,62	0,5
	0,66	4,3	3,41	3,71	0,62	0,9	0,805	0,6
	0,99	5,2	4,71	4,5	1,21	1,8	1,14	0,9
	1,54	9,6			2,35	3,0	2,62	2,0
Pd(<i>n</i> -OCH ₃) ₄ ТФП	0,31	2,2	7,33	8,3	0,12	0,2	1,31	0,85
	0,46	2,7	7,61	9,2	0,25	0,4	1,72	1,2
	0,62	3,6	9,00	12,8	0,46	0,7	2,41	1,8
	1,57	7,7	10,70	12,6	0,94	1,5	3,44	2,5
	3,2	13,8			1,70	2,5	6,83	5,2

положение изотерм адсорбции согласуется с порядком выхода соединений из колонки. Пользуясь изотермами адсорбции, можно вычислить коэффициент селективности сорбента для H₂(*n*-OCH₃)₄ТФП и его комплекса с Pd (II), определяемый как отношение равновесных адсорбций лиганда (L) и металлокомплекса (ML) при одинаковых их концентрациях в равновесном растворе [4]. Так, для системы ацетонитрил – этанол (90:10) – Нуклеосил C₁₈ при C=1,5·10⁻⁶ моль/л a(L)/a(ML) = 1,2; для системы ацетонитрил – этанол (90:10) – Диасорб-130-NH₂ при C=4·10⁻⁶ моль/л a(ML)/a(L) = 1,15.

В области низких концентраций порфиринов изотермы близки к линейным. Однако при спрямлении изотерм адсорбции в координатах C/a = f(C) согласно уравнению

$$C/a = \frac{1}{a_m(K-1)} + \frac{C}{a_m}$$

было установлено, что изотермы адсорбции лиганда и металлокомплекса относятся к классу S-изотерм. Это может быть обусловлено тем, что в данном интервале кон-

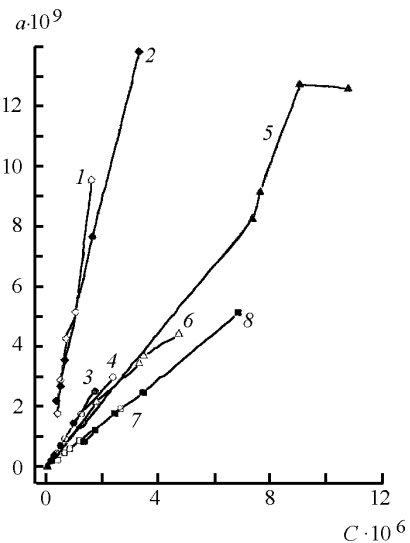


Рис. 3. Изотермы адсорбции H₂(*n*-OCH₃)₄ТФП (1, 4, 6, 7) и Pd(*n*-OCH₃)₄ТФП (2, 3, 5, 8) 1, 2 – ацетонитрил – этанол (90:10) – Нуклеосил C₁₈; 3, 4 – гексан – изопропанол (90:10) – Силасорб 600; 5, 6 – ацетонитрил – этанол (90:10) – Диасорб-130-NH₂; 7, 8 – гексан – изопропанол (90:10) – Диасорб-130-NH₂

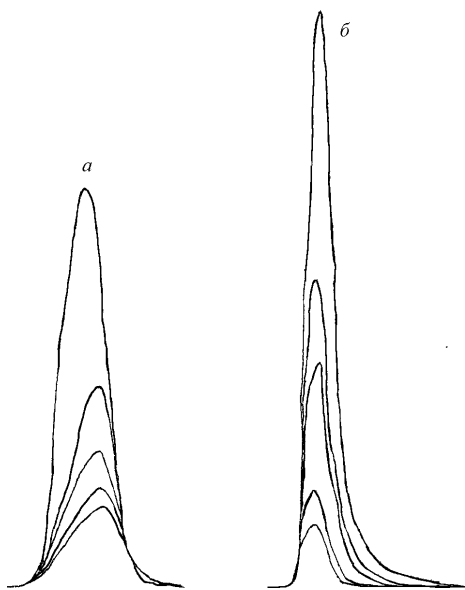


Рис. 2. Хроматограммы H₂(*n*-OCH₃)₄ТФП в системе ацетонитрил – этанол (90:10) на сорбентах Диасорб-130-NH₂ (а) и Нуклеосил C₁₈ (б) (концентрации указаны в таблице)

центраций величины энергий взаимодействия порфирина – растворитель превышают энергию взаимодействия порфирина – адсорбент. По-видимому, для адекватного описания механизмов удерживания производных тетрафенилпорфирина целесообразно применять физико-химическую модель мономолекулярной адсорбции [5], общую для нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ. Модель учитывает взаимодействие сорбат – сорбент, сорбат – элюент, элюент – сорбент, ассоциацию компонентов хроматографической системы в подвижной фазе, а также полярность заместителей, растворимость, процессы сольватации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практические работы по адсорбции и газовой хроматографии / Под ред. А.В. Киселева. М., 1968. С. 265.
2. Лазарева Е.Е., Брыкина Г.Д., Шпигун О.А. // ЖФХ. 2000. 74.
3. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига, 1988. С. 160.
4. Куцевич Ю.Е., Ларионов О.Г., Пронин А.Я., Горячева Н.А. // ЖФХ. 1989. 63. С. 2960.
5. Ланин С.Н., Никитин Ю.С. // ЖАХ. 1991. 46. №8. С. 1493.