

УДК 543.544:667.287.5

ВЭЖХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ТЕТРА (3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ОКСИФЕНИЛ)-ДОДЕКАХЛОРОФТАЛОЦИАНИНОМ

Е.Е. Лазарева, М.И. Уварова, Г.Д. Брыкина

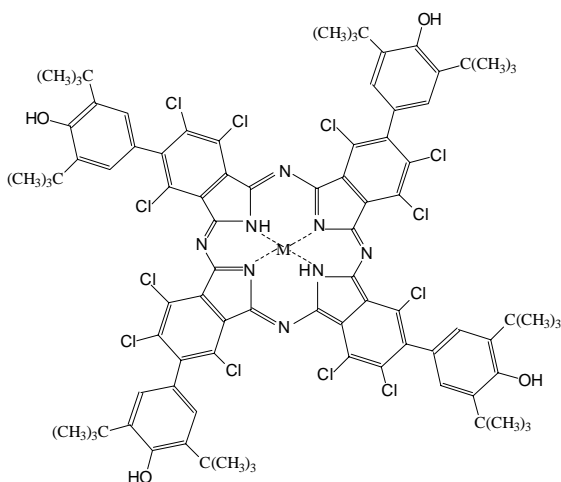
(кафедра аналитической химии)

В условиях нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ изучены хроматографические свойства комплексов некоторых металлов с тетра (3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)-додекахлорфталоцианином и сопоставлены с хроматографическими свойствами комплексов с тетрафенилпорфирином и трет-бутилфталоцианином. Рассмотрено влияние структуры лиганда, природы центрального атома металла на механизм удерживания соединений.

Исследовано хроматографическое удерживание тетра (3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)додекахлорфталоцианина и его комплексов с Mg (II), Zn (II), Cu (II), Co (II), Pt (II), Pd (II) в условиях нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ. Цель работы – проследить влияние структуры лиганда, природы подвижной и неподвижной фаз, центрального атома металла на удерживание соединений, сопоставить полученные результаты с данными по удерживанию других металлфталоцианинов и оценить степень очистки соединений методом ВЭЖХ.

Экспериментальная часть

Для исследования хроматографических свойств использовали свежеприготовленные растворы соединений* в этилацетате или тетрагидрофуране.



В качестве подвижных фаз использовали растворители: хлороформ (4.4; 8), ацетонитрил (6.2; 6), метилэтилкетон (4.5; 6), этилацетат (4.3; 6), пиридин (5.3; 3), тетрагидрофуран (4.2; 3), изопропанол (4.3; 2), гексан (0.0; 0), декан (-0.3; 0), трихлорэтилен или их смеси. В скобках указаны полярность и группа селективности растворителей. Все растворители марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки.

Хроматографическое поведение соединений исследовали на микроколоночном хроматографе «Миличром-4» (колонка из нержавеющей стали 64×3 мм, сорбент Силасорб-600 (5 мкм), расход элюента 50 и 100 мкл/мин, объем пробы 5–15 мкл, спектрофотометрический детектор $\lambda = 404$ нм) и хроматографе «Waters», США (колонка из нержавеющей стали 300×3.9 мм, сорбент μ -Bondapak C₁₈ (10 мкм), расход элюента 1 мл/мин, объем пробы 5–20 мкл, спектрофотометрический детектор $\lambda = 670$ нм).

Объем удерживания несорбируемого компонента (V_m) на обращенно- и нормально-фазовой колонках составлял соответственно 1.2 мл и 112 мкл.

Результаты и их обсуждение

Обращенно-фазовая ВЭЖХ. На хроматограммах лиганда и его комплексов (кроме цинкового) практически во всех подвижных фазах (изопропанол, этилацетат, ацетонитрил – изопропанол (20:80), ацетонитрил – этилацетат (20:80), ацетонитрил – трихлорэтилен (50:50), (70:30)) наблюдаются два пика. Учитывая, что металлфталоцианины получить в чистом виде практически невозможно, первый пик ($k' \leq 0.33$ в зави-

*Соединения были синтезированы на кафедре органической химии химического факультета МГУ докт. хим. наук Е.Р. Милаевой.

симости от растворителя) мы относим к примесям, возможно, это фрагменты исходных соединений. Пик примеси на хроматограмме металлокомплексов меньше, чем соответствующий пик на хроматограмме лиганда (рис. 1, а, б), по-видимому, из-за того, что комплексы синтезировали из предварительно очищенного лиганда и продукт реакции (комплекс) вновь подвергали очистке [1].

Пик лиганда практически полностью размывается в таких подвижных фазах, как ацетонитрил – изопропанол (20:80), ацетонитрил – этилацетат (20:80), ацетонитрил – трихлорэтилен (70:30) и появляется на хроматограмме только при повышении температуры колонки до 50° (рис. 2). В малополярных подвижных фазах все комплексы выходят в одно и то же время, пики шире, чем у соответствующих комплексов с *трет*-бутильными фталоцианинами (рис. 3). Пики комплексов в более селективных подвижных фазах на

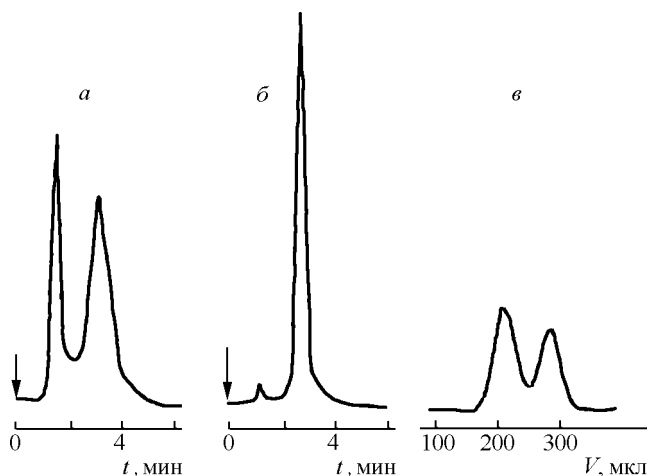


Рис. 1. Хроматограммы лиганда (а, в) и его комплекса с кобальтом (б): а, б – колонка μ -Bondapak C_{18} (300×3.9 мм), подвижная фаза – этилацетат, $\lambda=670$ нм, $T=20^\circ$; в – колонка Силасорб-600 (64×3 мм), подвижная фаза – декан-тетрагидрофуран (75:25), $\lambda=404$ нм, $T=20^\circ$

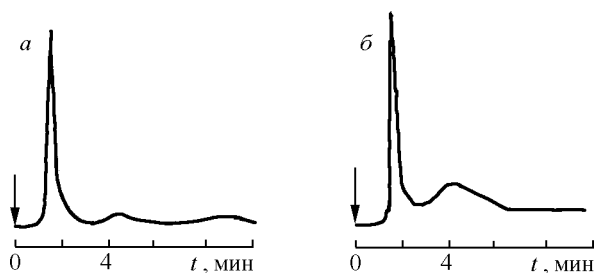
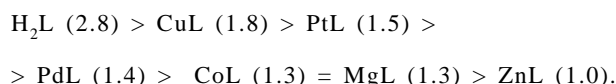


Рис. 2. Хроматограммы лиганда при $T=20^\circ$ (а) и $T=50^\circ$ (б). Колонка μ -Bondapak C_{18} (300×3.9 мм), подвижная фаза ацетонитрил – изопропанол (20:80), $\lambda=670$ нм

основе ацетонитрила сильно размываются, хотя коэффициенты емкости невелики. Размывание полос уменьшается при повышении температуры колонки до 50°, возможно даже разделение некоторых пар металлфталоцианинов (рис. 4, а). Удерживание комплексов при использовании наиболее селективных подвижных фаз, например ацетонитрил – этилацетат (20:80) при $T=50^\circ$, уменьшается в следующем ряду:

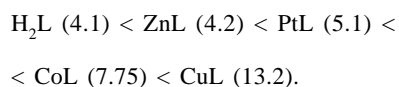


Этот ряд близок к рядам удерживания металлокомплексов порфиринов и фталоцианинов. Координационно-насыщенные комплексы меди, платины и палладия удерживаются сильнее координационно-ненасыщенных комплексов кобальта, магния и цинка, способных присоединять аксиальные лиганды.

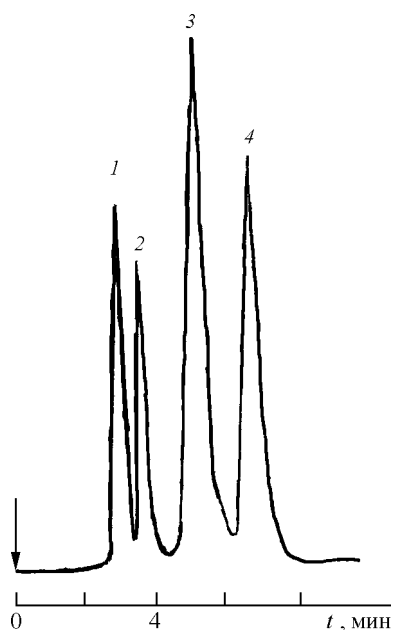
Нормально-фазовая ВЭЖХ. В ряде подвижных фаз природа центрального атома, связанного со столь крупным лигандом, на объем удерживания комплексов не влияет. Так, в подвижных фазах гексан, гексан – изопропанол (99:1, 98:2, 95:5, 90:10) объемы удерживания соединений не различаются, комплексы выходят из колонки вместе с растворителем.

В подвижных фазах с одинаковой полярностью, но относящихся к разным группам селективности (тетрагидрофуран, этилацетат, изопропанол), коэффициенты емкости для лиганда и комплексов меньше единицы и составляют 0.46–0.55 (тетрагидрофуран), 0.55–0.73 (этилацетат), 0.70–0.84 (изопропанол). Несколько большее удерживание соединений в изопропаноле может быть связано с высокой вязкостью этого растворителя. В хлороформе лиганд ($k'=0.72$) и комплекс с кобальтом ($k'=0.64$) дают по одному пику, а комплексы платины, палладия, магния, меди и цинка – по два (первый пик по объему удерживания соответствует лиганду). То есть использованные в [1] методы очистки не освобождают полностью металлфталоцианин от лиганда. В этой подвижной фазе можно разделить некоторые металлокомплексы, например кобальта и меди (рис. 4, б).

Наибольшие времена удерживания характерны для соединений в наименее полярной подвижной фазе, в декане. В этой подвижной фазе объемы удерживания комплексов более заметно зависят от природы металла. Удерживание (k') увеличивается в ряду



Хотя хроматографические пики сильно размыты, исследуемые комплексы можно идентифицировать, как



и в обращенно-фазовом варианте, по объемам удерживания. В смесях декан – тетрагидрофуран (98:2) и (95:5) объемы удерживания соединений закономерно уменьшаются, пики становятся симметричными. Вид хроматограмм изменяется при использовании смеси декан – тетрагидрофуран (75:25): на хроматограмме лиганда наблюдается два пика (рис. 1, в), на хроматограмме комплексов появляются дополнительные пики, связанные с недостаточной очисткой соединений.

Таким образом, времена удерживания металлфталоцианинов в обоих вариантах ВЭЖХ достаточно близки. Это может быть связано с тем, что центральный атом металла и ароматическая система макроцикла лиганда не принимают участия в образовании связи адсорбент – адсорбат [2]. Исследованные нами соединения, имеющие фрагменты полярной и неполярной природы, на полярной поверхности (силохром) удерживаются за счет взаимодействия электроотрицательных атомов боковых заместителей с активными центрами полярной поверхности, образуя систему водородных связей, а на неполярной поверхности – за счет неспецифических взаимодействий π -систем бензольных заместителей с алифатическими углеводородными радикалами алкилированного силикагеля. В обоих случаях времена удерживания невелики, так как взаимодействия адсорбент - адсорбат достаточно слабы. Возможны и стерические препятствия при адсорбции таких объемистых молекул. В результате хроматографические свойства комплексов металлов с тетра (3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)додекахлорфталоцианином не столь хороши как у комплексов с тетрафенилпорфирином [3] и *трет*-бутилфталоцианином (рис. 3).

В условиях нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ изучены хроматографические свойства комплексов некоторых металлов с тетра (3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-додекахлорфталоцианином и сопоставлены с хроматографическими свойствами комплексов с тетрафенилпорфирином и *трет*-бутилфталоцианином. Рассмотрено влияние структуры лиганда, природы центрального атома металла на механизм удерживания соединений.

Рис. 3. Хроматограмма смеси тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина (PC^1) (4) и его комплексов: $RhClPC^1$ (1), $ZnPC^1$ (2), $LuPC_2^1$ (3). Колонка μ -Bondapak C_{18} (300×3.9 мм), подвижная фаза ацетонитрил – изопропанол (20:80), $\lambda=670$ нм, $T=50^\circ$

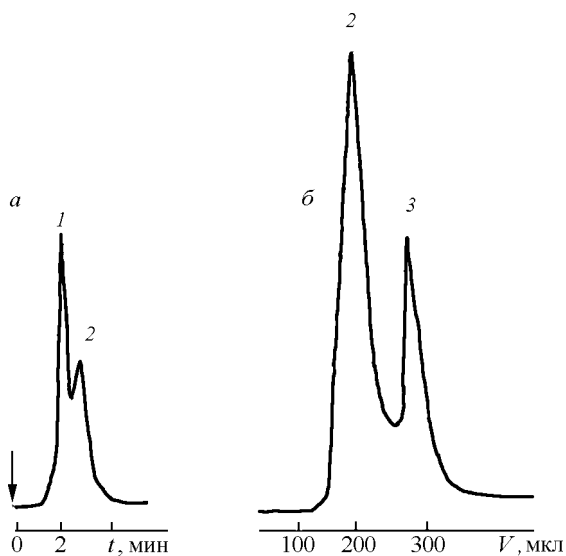


Рис. 4. Хроматограммы смесей ZnL (1) и CoL (2) (а), CoL (2) и CuL (3): а - колонка μ -Bondapak C_{18} (300×3.9 мм), подвижная фаза – ацетонитрил-этилацетат (20:80), $\lambda=670$ нм, $T=50^\circ$; б – колонка Силасорб-600 (64×3 мм), подвижная фаза хлороформ, $\lambda=404$ нм, $T=20^\circ$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милаева Е.Р., Чечулина И.Н., Бундель Ю.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1989. 30. С. 385.
2. Борисенкова С.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1984. 25. С. 427.
3. Брыкина Г.Д., Гришина Л.Е., Уварова М.И., Шпигун О.А. // ЖАХ. 1997. 52. С. 498.