

УДК 543.544:667.287.5

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕРОВ ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНАТОВ МЕДИ (II)

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

(кафедра аналитической химии)

Изучено хроматографическое поведение тетра-4-нитро-тетра-5-феноксифталоцианата меди в условиях обращенно- и нормально-фазовой ВЭЖХ. Установлено, что это соединение и ряд аналогичных октазамещенных фталоцианатов меди содержат структурные изомеры, для разделения которых наиболее подходит система гексан – толуол (20:80) – Силасорб-600 (колонка 150×3,9 мм). Сопоставлены хроматографические свойства комплексов меди (II) с тетра-4-нитро-тетра-5-феноксифталоцианином и тетра-4-*трет*-бутилфталоцианином.

При синтезе тетра- и октазамещенных фталоцианинов возможно образование смеси структурных изомеров, лишь немногие из которых проявляют уникальные свойства (высокая каталитическая активность, стабильность и т.д.). Полученные соединения идентифицируют с помощью элементного анализа, ЯМР, ЭСП и ИК-спектроскопии. Для подбора условий разделения изомеров фталоцианинов и определения примесей в целевом продукте наиболее перспективен метод ВЭЖХ. В настоящей работе изучено удерживание комплексов меди с рядом замещенных фталоцианинов (соединения I–VI, рис. 1, табл. 1) на сорбентах μ -Бондапак- C_{18} , Силасорб-600 и Диасорб-130- NH_2 в условиях ВЭЖХ.

Экспериментальная часть

Соединения I–VI синтезированы и очищены в лаборатории проф. Г.П. Шапошникова (ИХР РАН, г. Иваново) по методикам [1, 2]. Для исследования хроматографических свойств использовали свежеприготовленные растворы соединений I–VI в пиридине и диметилформамиде.

В качестве подвижных фаз использовали ацетонитрил (6,2; 6), этилацетат (4,3; 6), метилэтилкетон (4,5; 6), изопропанол (4,3; 2), метанол (6,6; 2), диметилформамид (6,4; 3), гексан (0; 0), толуол (2,3; 7), хлороформ (4,4; 8), декан (–0,3; 0), тетрагидрофуран (4,2; 3) или их смеси. В скобках указана полярность и группа селективности

растворителей [3]. Все растворители марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки.

Хроматографическое поведение соединений исследовали на хроматографе фирмы Waters (США) с колонками из нержавеющей стали 300×3,9 мм, помещенными в воздушный термостат с рабочим диапазоном температур от 20 до 150° (сорбент μ -Бондапак- C_{18} (10 мкм); 150×3,9 мм, сорбент Силасорб-600 (7 мкм), расход элюента 1 мл/мин, объем пробы 2–50 мкл, длины волн детектирования 669–680 нм), а также на микроколоночном жидкостном хроматографе «Миличром-4» с колонками из нержавеющей 64×3 мм (Силасорб 600 (5 мкм); 80×2 мм, сорбент Диасорб-130- NH_2 (7 мкм), расход элюента 100 или 200 мкл/мин, объем пробы 2–15 мкл; спектрофотометрический детектор $\lambda = 336$ нм, температура 20°, если не оговорено особо).

Мертвое время (1,4; 1,6 мин для μ -Бондапак C_{18} , Силасорб-600 соответственно) определяли по фронту нарушений на хроматограмме. Для микроколонок мертвый объем определяли по удерживанию несорбируемого компонента (CCl_4), для колонок Силасорб-600 и Диасорб-130- NH_2 оно составило 112 и 123 мкл соответственно. Для оценки хроматографического поведения соединений использовали коэффициент емкости (k').

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Hewlett Packard 8452A», $l = 1$ см.

Результаты и их обсуждение

Прежде всего определяли параметры удерживания комплекса I с целью подбора наиболее перспективных хроматографических систем для разделения структурных изомеров соединений I–VI. Подвижные фазы выбирали на основании данных по удерживанию тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина, тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-додексахлорфталоцианина и их комплексов с металлами [4, 5].

Колонка μ -Бондапак C_{18} (300×3,9 мм). В таких подвижных фазах, как ацетонитрил–этилацетат (50:50), диметилформамид, изопропанол, комплекс I дает два пика. Первый пик (узкий) соответствует неустойчивым

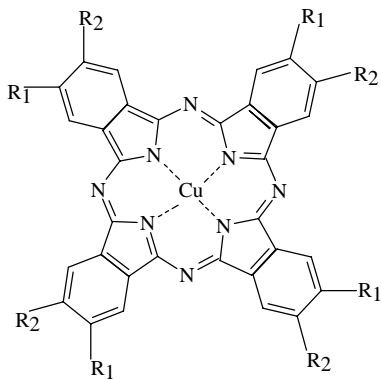
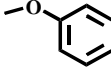
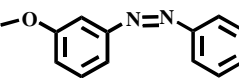
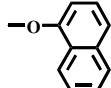
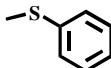
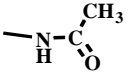
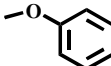
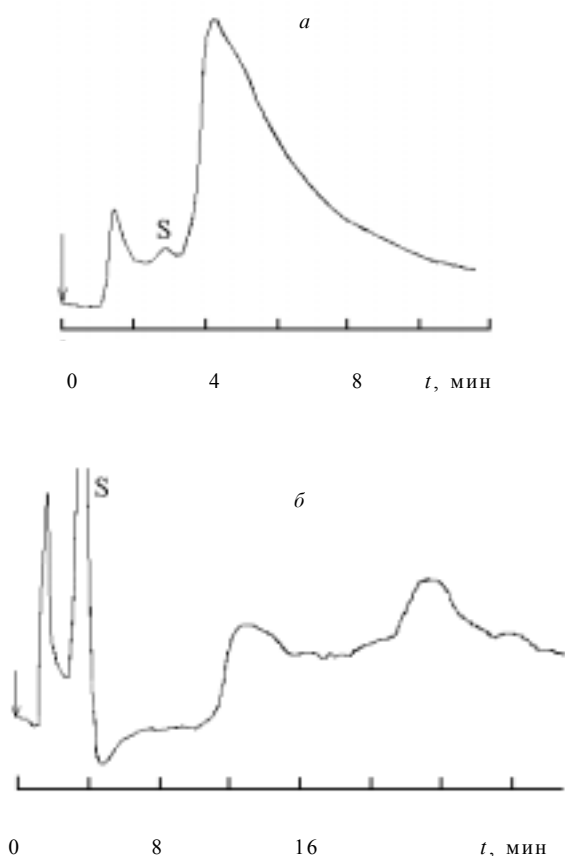


Рис. 1. Структурные формулы фталоцианатов меди I–VI

Т а б л и ц а 1

Структура октазамещенных фталоцианатов меди

Соединение	Обозначение	R ₁	R ₂
Тetra-4-нитро-тетра-5-феноксифталоцианат меди	I	-NO ₂	
Тetra-4-нитро-тетра-5-[(4-фенилазо)-фенокси]фталоцианат меди	II	-NO ₂	
Тetra-4-нитро-тетра-5-[1-нафтокси]фталоцианат меди	III	-NO ₂	
Тetra-4-нитро-тетра-5-трет-бутилфталоцианат меди	IV	-NO ₂	-C(CH ₃) ₃
Тetra-4-нитро-тетра-5-фенилтиофталоцианат меди	V	-NO ₂	
Тetra-4-ациламино-тетра-5-феноксифталоцианат меди	VI		



компонентам. Его можно отнести к примесям, возможно, фрагментам исходных соединений или каким-либо промежуточным соединениям. У второго пика (широкого) тыл сильно размыт, хотя времена удерживания невелики ($k' \approx 1,6 - 2,1$) (рис. 2, *a*). В ацетонитриле второй пик полностью размывается. При применении в качестве элюента смеси ацетонитрил – метилэтилкетон (90:10) на хроматограмме у второго пика возникает плечо (рис. 2, *б*). По-видимому, сильное размывание пиков свидетельствует о том, что соединение представляет собой смесь структурных изомеров, а не индивидуальный комплекс меди с тетра-4-нитро-тетра-5-феноксифталоцианином. Механизм удерживания соединений I–VI сложен. Боковые заместители R₁ и R₂ полярной (нитро-группы) и неполярной (фенокси-группы) природы оказывают противоположное влияние на удерживание. Отметим, что исследуемые соединения на неполярной фазе удерживаются значительно слабее, чем, например, комплекс меди с тетра-4-трет-бутилфталоцианином (CuPc^t). Таким образом, наличие нитро-групп сильно влияет на удерживание, уменьшая взаимодействие молекул сорбата с неподвижной фазой. Ниже сопоставлены коэффициенты емкости комплексов меди с тетра-4-нитро-тетра-5-феноксифталоцианином и тетра-4-трет-бутилфталоцианином.

Колонка Силасорб-600 (150×3,9 мм). Практически во всех исследованных подвижных фазах (толуол, гексан–толуол (20:80), (40:60)) на хроматограммах наблюдаются 3–4 пика (рис. 3). В подвижной фазе гексан–хлороформ (50:50) пик соединения I размывается. В случае полярной

Рис. 2. Хроматограммы тетра-4-нитро-тетра-5-феноксифталоцианата меди. Колонка μ -Бондапак-С₁₈ (300×3,9 мм), подвижные фазы: *a* – ацетонитрил – этилацетат (50:50) ($T = 40^\circ$), *б* – ацетонитрил – метилэтилкетон (90:10). S – пик растворителя

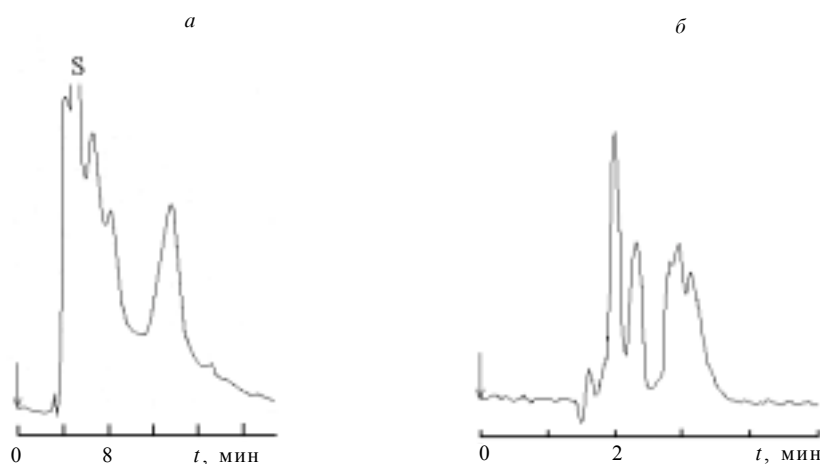


Рис. 3. Хроматограммы комплексов меди: *a* – с тетра-4-нитро-тетра-5-феноксифталоцианином, *б* – с тетра-4-нитро-тетра-5-фенилтиофталоцианином. Колонка Силасорб-600 (150×3,9 мм), подвижная фаза – гексан–толуол (20:80); S – пик растворителя

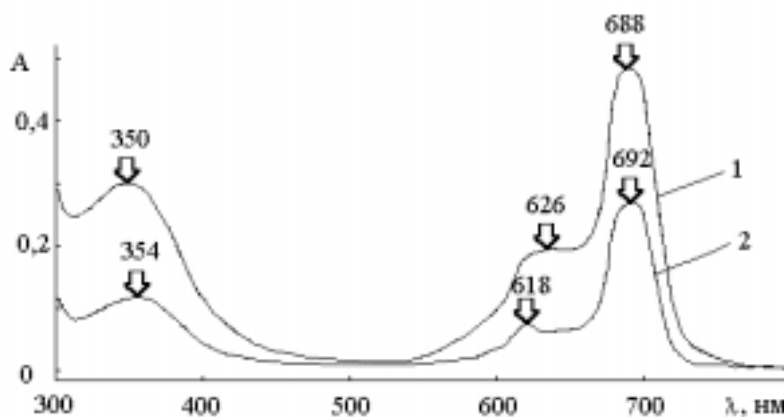


Рис. 4. ЭСП 1-й (1) и 4-й (2) фракций, полученных при разделении тетра-4-нитро-тетра-5-феноксифталоцианата меди на колонке Силасорб-600 (150×3,9 мм) с элюентом гексан–толуол (20:80)

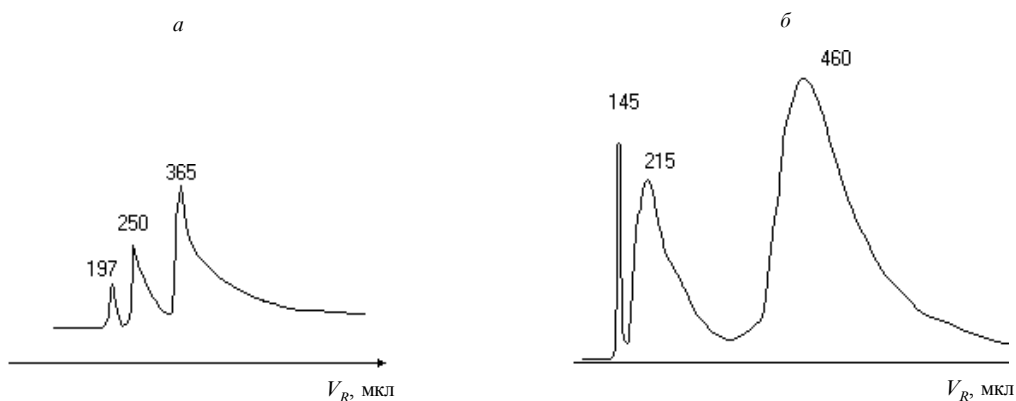


Рис. 5. Хроматограммы комплексов меди: *a* – с тетра-4-ацетиламино-тетра-5-феноксифталоцианином (колонка Диасорб-130-NH₂, подвижная фаза гексан–толуол (60:40)), *б* – с тетра-4-нитро-тетра-5-трет-бутилфталацианином (колонка Силасорб 600 (64×3 мм), подвижная фаза гексан - толуол (40:60))

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты емкости комплексов меди с рядом октазамещенных фталоцианинов

Соединение	Диасорб-130-NH ₂ (80×2 мм)				Силасорб-600 (64×3 мм)	Силасорб 600 (150×3,9 мм)
	ДМФА-МеОН (70:30)	ДМФА	ДН-ТГФ (90:10)	ГН-ТЛ (60:40)	ГН-ТЛ (40:60)	ГН ТЛ (20:80)
I	0,3; 0,6; 0,8	0,1; 0,7	4,4	1,6	0,7	0,4; 1,4; 1,6; 3,4
II	0,3; 0,6	0; 0,6; 0,8	6,5	1,3	0,7	0,4; 1,5
III	0,4; 0,6; 0,8	0,1; 0,7	1,0; 2,7	1,0; 1,3	0,6	0,9; 1,6; 1,9; 2,2
IV	0,6	0,1; 0,5	0,8; 4,2	1,0; 1,7; 2,6	0,8; 2,7	0,3; 0,7; 1,9
V	0,6	0; 0,5; 0,7	1,9; 4,8	1,0; 1,6	0,5	0,5; 0,8; 1,2; 1,3; 1,4
VI				0,6; 1,0; 2,0	0,5; 0,8	
CuPc ^f	0,8	0,7	2,0			0,5

неподвижной фазы наличие полярных нитро-групп способствует более сильному взаимодействию адсорбат-адсорбент, чем в случае CuPc^f (табл. 2), значения k' возрастают.

При разделении структурных изомеров соединения I в подвижной фазе гексан-толуол (20:80) были отобраны соответствующие пикам фракции и сняты электронные спектры поглощения (ЭСП) (рис. 4). В ЭСП изомера четвертой зоны (предположительно D_{4v} -симметрии) максимум Q -полосы смещен батохромно по отношению к таковому в спектре изомера первой зоны.

Колонка Диасорб-130-NH₂ (80×2 мм). Свойства данного сорбента зависят от природы элюента, поэтому его можно использовать в качестве как обращенной фазы, так и нормальной. Например, хроматографическое

поведение соединения I исследовали в подвижных фазах диметилформамид – метанол (70:30) и гексан – толуол (60:40). Оба варианта в этом случае позволяют разделить изомеры (табл. 2).

Из полученных данных следует, что полярные неподвижные фазы больше подходят для анализа исследуемых соединений. При использовании колонки обычной длины хроматограммы содержат большее количество пиков. Однако в ряде случаев на микроколонках происходит разделение структурных изомеров до базовой линии (рис. 5). Из вышеизложенного следует, что разделение рандомеров представляет собой нелегкую задачу, поэтому целесообразно систематическое изучение влияния структурных особенностей фталоцианинов на параметры их удерживания в условиях ВЭЖХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишкина О.В., Майзлин В.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 2000. **70**. С. 815.
2. Шишкина О.В., Майзлин В.Е., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 2000. **70**. С. 1002.
3. Snyder L.R. // J. Chromatogr. 1974. **92**. P. 223.
4. Brykina G.D., Uvarova M.I., Shpigun O.A. // Mikrochim. Acta. 1998. **128**. P. 251.
5. Лазарева Е.Е., Уварова М.И., Брыкина Г.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 107.

Поступила в редакцию 15.02.01