

УДК 543.544:547.579.733

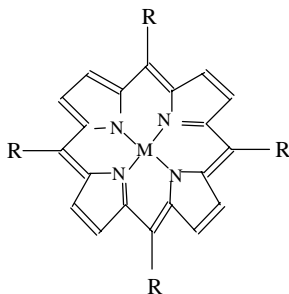
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

Г. Д. Брыкина, Т. В. Афанаскина, К. В. Успенский, Т. С. Бокова, Е. Р. Милаева, О. А. Шпигун

(кафедра аналитической химии, кафедра органической химии, e-mail: shpigun@analyt.chem.msu.ru)

Определены хроматографические параметры удерживания (k') тетраарилпорфиринов, тетра-*n*-гексилпорфирина в различных подвижных фазах на «Милихроме-4» с колонкой «Нуклеосил- C_{18} ». Обоснована зависимость k' от природы заместителей и металла в молекулах порфиринов. Найдены условия для хроматографического разделения соединений.

Исследование хроматографических свойств порфиринов – актуальная задача, связанная с поиском эффективных способов их очистки и разделения смесей [1, 2]. Настоящая работа посвящена исследованию методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) свободных оснований порфиринов, содержащих арильные и алкильные группы в *мезо*-положениях, и их комплексов с металлами общей формулы:



МТФП: R = Ph, M = Hn, Pt(II), Fe(III);
 МТФП(ОН): R = 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил,
 M = Hn, Pt(II), Fe(III);
 МТГП: R = *n*- C_6H_{13} , M = Hn, Zn (II), Pd (II).

Цель работы состоит в сопоставлении влияния природы заместителей в порфириновом макроцикле, а также природы иона металла на хроматографические параметры удерживания данных соединений.

Экспериментальная часть

Мезо-тетрафенилпорфирин, *мезо*-тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)порфирин и их комплексы Pt и Fe были синтезированы по известным методикам [3–5]. Чистота соединений была подтверждена методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), ИК-спектроскопии и ТСХ.

ЭСП соединений в хлороформе ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ M) снимали в кварцевых кюветах на спектрофотометре «Varian 100S». ИК-спектры соединений в вазелиновом масле записывали на спектрофотометре «Perkin Elmer, Spectrum One».

Хроматографическое поведение соединений исследовали на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром-4» с колонкой из нержавеющей стали 64×2 мм, сорбент Нуклеосил- C_{18} (5 мкм); расход элюента 50, 100 или 200 мкл/мин, объем пробы 3–20 мкл; спектро-

фотометрический детектор, температура 20°, $\lambda = 404$ нм. В качестве подвижных фаз использовали ацетонитрил (АН), ацетонитрил–этилацетат (ЭА) в соотношениях 3:2, 3:1 и 1:1, а также ацетонитрил–ацетон (АЦ) (1:1). Соединения растворяли в хлороформе.

Для оценки хроматографического поведения соединений использовали коэффициенты емкости (k'). Мертвый объем колонки определяли по удерживанию нитрометана, $V_m = 119$ мкл.

Результаты и их обсуждение

Удерживание свободных оснований порфиринов в ацетонитриле и его смесях с ЭА и АЦ увеличивается в ряду $H_2ТФП < H_2ТФП(ОН) < H_2ТГП$. Более заметно k' этих соединений различаются в подвижной фазе АН–ЭА (3:1) (рис. 1). Наибольшее удерживание $H_2ТГП$ на обращенной фазе связано, по-видимому, с тем, что гексильные заместители представляют собой структурные фрагменты сорбента Нуклеосил- C_{18} и легче погружаются в жидкий неполярный слой C_{18} , чем арильные, в связи с чем они сильнее взаимодействуют с сорбентом. К уменьшению объемов удерживания $H_2ТФП$ и $H_2ТФП(ОН)$ по сравнению с $H_2ТГП$ приводит, по-видимому, и то, что фенильные кольца в этих соединениях располагаются перпендикулярно плоскости макроциклической системы порфирина, что может несколько затруднить взаимодействие с поверхностью. Порфирин, содержащий группы 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, $H_2ТФП(ОН)$, во всех подвижных фазах

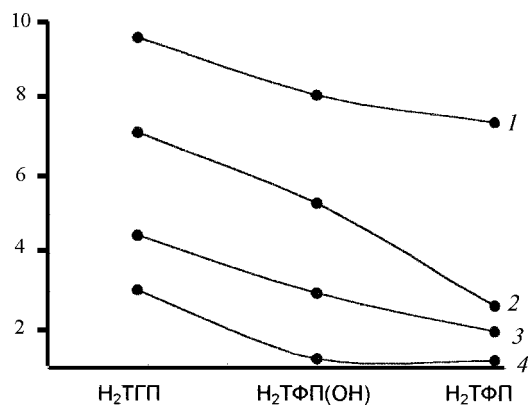


Рис. 1. Величины k' свободных оснований порфиринов в АН (1), АН–ЭА(3:1) (2), АН–АЦ(1:1) (3), АН–ЭА(1:4) (4)

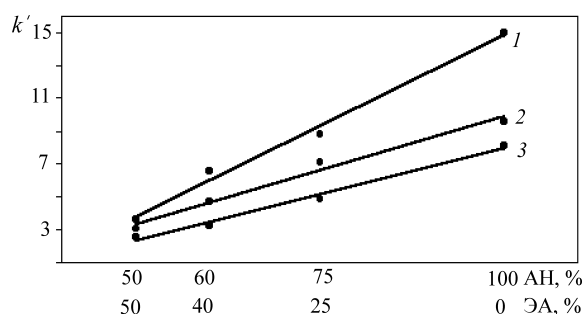


Рис. 2. Зависимость k' PdТГП (1), H₂ТГП (2), ZnТГП (3) от соотношения АН–ЭА в подвижной фазе

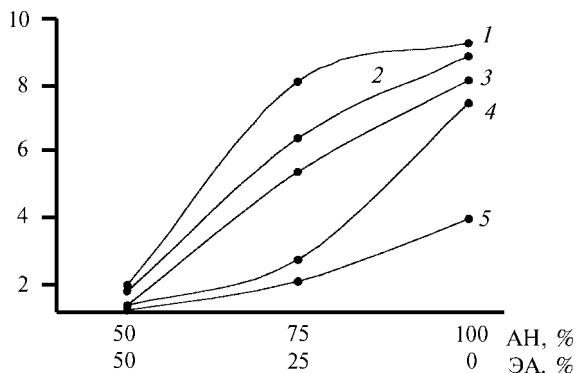
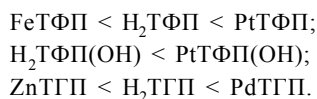


Рис. 3. Зависимость k' PtТФП(ОН) (1), PtТФП (2), H₂ТФП(ОН) (3), H₂ТФП(4) и FeТФП (5) от соотношения АН–ЭА в подвижной фазе

удерживается дольше чем H₂ТФП на колонке. Кроме того, объемистые алкильные заместители в порфиринах сольватируются значительно хуже самого макроцикла [6]. Уменьшение полярности системы АН–ЭА по сравнению с АН приводит к закономерному для обращенно-фазовой ВЭЖХ уменьшению коэффициентов емкости всех соединений (рис. 2, 3). В подвижной фазе АН–ЭА (1:1) удержание порфиринов меньше, чем в более полярной АН–АЦ (1:1).

Замена координационного узла порфирина N₄H₂ на N₄M существенно влияет на удержание. Закономерно то, что координационно-ненасыщенные комплексы железа и цинка удерживаются слабее свободных оснований порфиринов, а координационно-насыщенные комплексы платины и палладия – сильнее. Порядок элюирования сохраняется во всех подвижных фазах и соответствует следующим рядам:



Лучшей подвижной фазой для разделения смесей порфиринов является та, в которой более всего различаются k' свободных оснований порфиринов – ацетонитрил-этилацетат (3:1). Примеры хроматограмм приведены на рис. 4, 5.

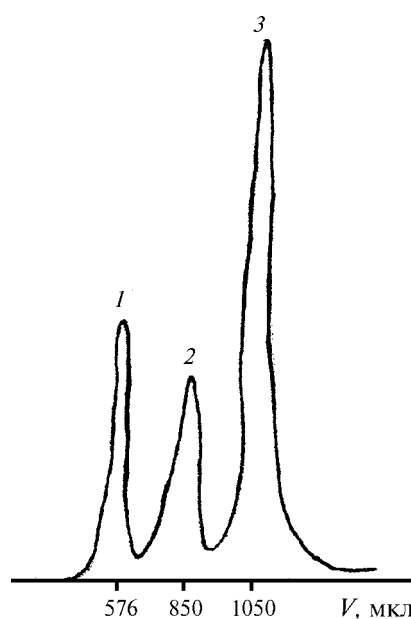


Рис. 4. Хроматограмма смеси ZnТГП (1), H₂ТГП (2), PdТГП (3) (подвижная фаза АН–ЭА (3:1), F = 200 мкл/мин)

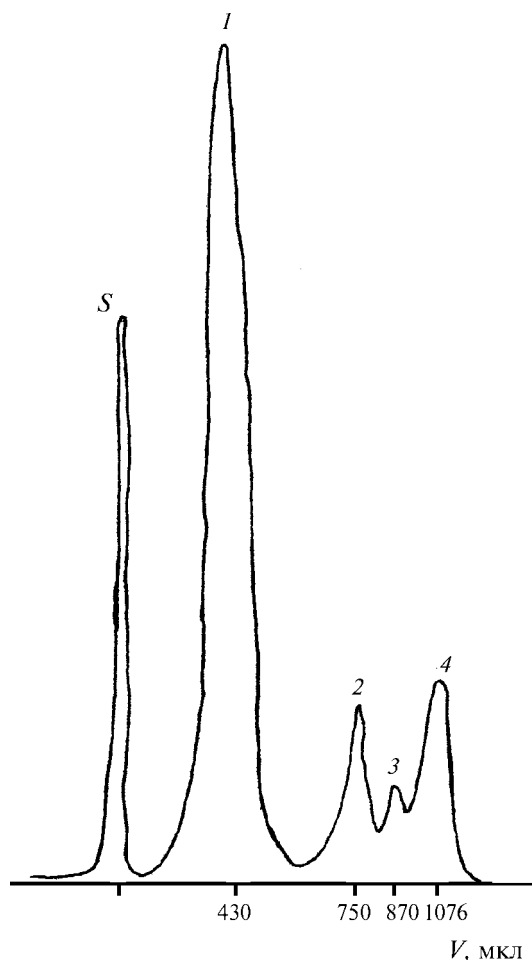


Рис. 5. Хроматограмма смеси H₂ТФП (1), H₂ТФП(ОН) (2), PtТФП (3) и PtТФП(ОН) (4) (подвижная фаза АН–ЭА (3:1), F = 200 мкл/мин)

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 99-03-33052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Biesaga M., Pырzylska K., Trojnowicz* // *Talanta*. 2000. **51**. P. 209.
2. *Uvarova M.I., Brykina G.D., Spigun O.A.* // *J. Porphirins Phthalocyanines*. 2000. **4**. P. 209.
3. *Rothemund P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1935. **57**. P. 2010.
4. *Traylor T.G., Nolan K.B., Hildreth R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. **105**. P. 6149.
5. *Milgrom L.R., Jones C.C., Harriman A.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*. 1988. P. 71.
6. *Березин М.Б.* / *Успехи химии порфиринов*. Т. 1. Л., 1983. С. 251.

Поступила в редакцию 28.06.01