

УДК 541.183:667.287.5:541.49:543.544

АДСОРБЦИЯ ОКТА-4,5-КАРБОКСИФТАЛОЦИАНАТА ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА НА СОРБЕНТАХ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.Д. Брыкина, В.С. Жарикова, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун

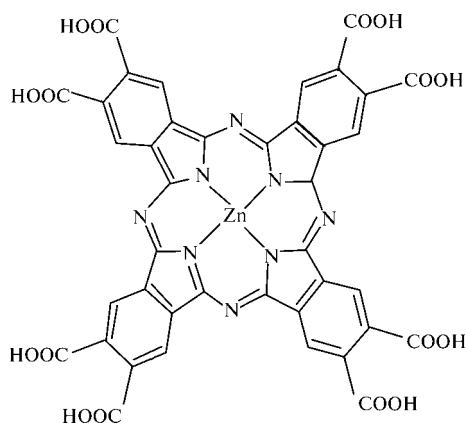
(кафедра аналитической химии)

Показана возможность физической иммобилизации окта-4,5-карбокситефталоцианата на неполярных адсорбентах для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в присутствии хлорида полидиаллилдиметиламмония. Полученный адсорбент испытан при разделении модельной смеси фенолов в условиях ВЭЖХ.

Колонки с силикагелями, модифицированными порфиринами и фталоцианатами, проявляют высокую селективность по отношению к полиароматическим углеводородам, пептидам, фуллеренам и др. соединениям. Обычно используют ковалентное закрепление модификатора [1]. В настоящей работе изучена физическая иммобилизация водорастворимого окта-4,5-карбокситефталоцианата цинка ($(\text{ZnPc}(\text{COOH})_8)$) на поверхности неполярных адсорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) путем адсорбции из растворов в присутствии полиэлектролита. Ранее для разделения геминпептидов использовали микроколонку с Диасфер-110- C_{18} , динамически модифицированную $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ в присутствии полиэлектролита [2]. Возникла необходимость выяснить механизм иммобилизации фталоцианатов с использованием полиэлектролитов, поскольку ранее не изучали влияние растворимых полиэлектролитов на состояние $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ в растворе и на его адсорбцию сорбентами для ВЭЖХ.

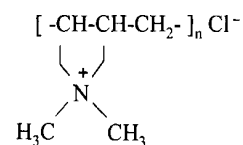
Экспериментальная часть

$\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ синтезирован и очищен в ИГХТУ (г. Иваново). Стандартный $1,5 \times 10^{-4}$ М раствор



Окта-4,5-карбокситефталоцианат цинка

$\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ готовили растворением точной навески в дистиллированной воде; 1%-й раствор хлорида полидиаллилдиметиламмония (ПДА) готовили разбавлением 20%-го раствора в мерной колбе дистиллированной водой.



Хлорид полидиаллилдиметиламмония

Адсорбцию изучали на гидрофобных носителях для ВЭЖХ в статических (навеска сорбента 0,2 г; объем раствора 10 мл; время контакта фаз 1 ч) и в динамических (навеска 1г) условиях. Равновесную концентрацию модификатора до и после сорбции определяли по собственному поглощению растворов, снимая электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов до и после контакта фаз, а также спектры диффузного отражения (ДО) адсорбатов после отфильтровывания и высушивания их на воздухе.

ЭСП измеряли на спектрофотометре "Shimadzu 2201", спектры диффузного отражения – на "Спектротоне" (Узбекистан). Хроматограммы модельной смеси фенолов получали в системе ВЭЖХ, состоящей из насоса "Марафон" (Россия), спектрофотометрического детектора "Biotronik BT-8200" (Германия), стальной колонки 100×4 мм, упакованной Диасорб-130- C_4 , модифицированным окта-4,5-карбокситефталоцианатом цинка с хлоридом полидиаллилдиметиламмония.

Результаты и их обсуждение

Наличие в молекуле окта-4,5-карбокситефталоцианата цинка полярных гидрофильных карбоксигрупп обуславливает растворимость соединения в воде и высокую практически необратимую адсорбцию на аминированном и стандартных силикагелях. Модифи-

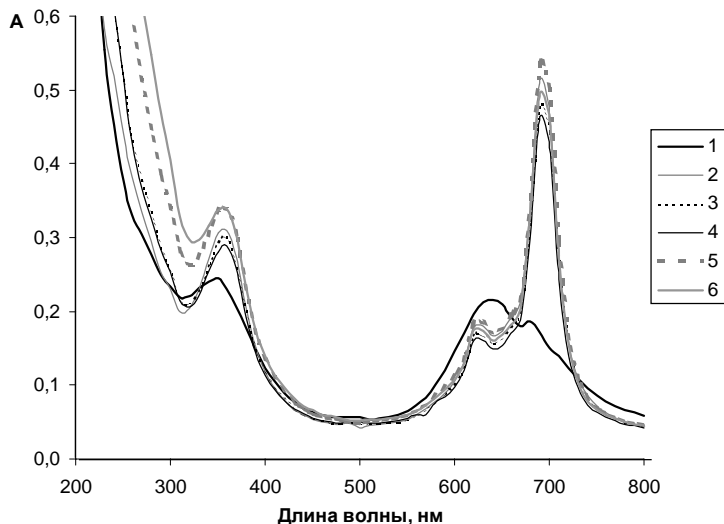


Рис. 1. ЭСП $5,3 \cdot 10^{-6}$ М раствора $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ (1) в присутствии ПДА при pH 7,3; $I = 0,02$; мольное отношение ПДА:Zn = 0,5 (2); 1 (3); 2 (4); 4 (5); 6 (6)

катор $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ на гидрофобизированных силикагелях не адсорбируется. Аналогично ведет себя и хлорид полидиаллилдиметиламмония. Однако в присутствии полиэлектролита модификатор сорбируется, при этом сорбция не превышает 20%. Наиболее подходят для иммобилизации модификатора сорбенты марки Диасорб-С₁, -С₄, -С₁₆. На Силасорбе-С₁₈ объемистый комплекс практически не адсорбируется. Адсорбция фталоцианата из водно-диметилформамидных растворов в присутствии ПДА увеличивается на 5–8% по сравнению с адсорбцией из водных растворов. Процесс адсорбции может быть связан с взаимодействиями $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ и полиэлектролита в растворе.

Хромофорная система фталоцианинов позволяет спектрофотометрически исследовать эффекты слабых взаимодействий в растворах [3]. Чтобы подтвердить наличие взаимодействий $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ с ПДА, записывали ЭСП индивидуальных соединений и их смесей с разными соотношениями компонентов $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$:ПДА от 1:0,5 до 1:6 в интервале pH 2,0–8,5 и выявляли изменения в спектре $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$. При постоянной концентрации $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ $0,5 \times 10^{-5}$ М ЭСП существенно зависит как от соотношения компонентов, так и от pH (рис.1). Так, при pH > 5 Q-полоса в спектре $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ (640 нм) расщепляется в присутствии ПДА на две с максимумами 690 и 630 нм, а полоса Core (350 нм) батохромно смещается на 10 нм. Изменяется интенсивность всех полос поглощения. В кислых средах при pH < 4 в присутствии полиэлектролита Q-полоса и полоса Core смещаются гипсохромно на 20 и 10 нм соответственно. Ниже приведены максимумы полос в ЭСП растворов с соотношением ZnPc:ПДА = 1:4 в зависимости от pH.

pH	λ_{max} , нм (A^{max})
3,3	620(0,17); 340(0,23)
4,5	620(0,18); 340(0,23)
6,5	690(0,40); 620(0,16); 360(0,27)
8,4	690(0,52); 620(0,17); 360(0,32)

Влияние pH на интенсивность и положение полос поглощения в ЭСП может быть связано с тем, что при pH < 5 происходит протонирование карбоксильных групп и процесс ассоциации за счет образования межмолекулярных водородных связей усиливается. В интервале pH 6–8 равновесие мономер–димер смещается влево, как и в присутствии полиэлектролита и ДМФА. Таким образом, изменения в ЭСП могут быть связаны с образованием комплекса фталоциана-

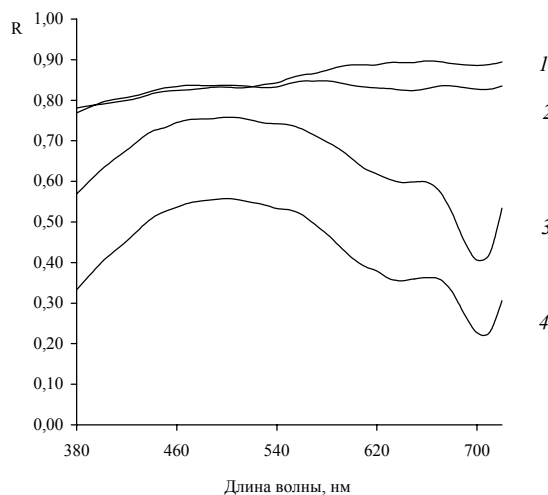


Рис. 2. Спектры ДО адсорбатов $\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$ на Силасорбе-С₁₈, полученных в статических (1, 2) и динамических (3, 4) условиях в присутствии ДМФА (2), в нижней (3) и верхней (4) частях колонки

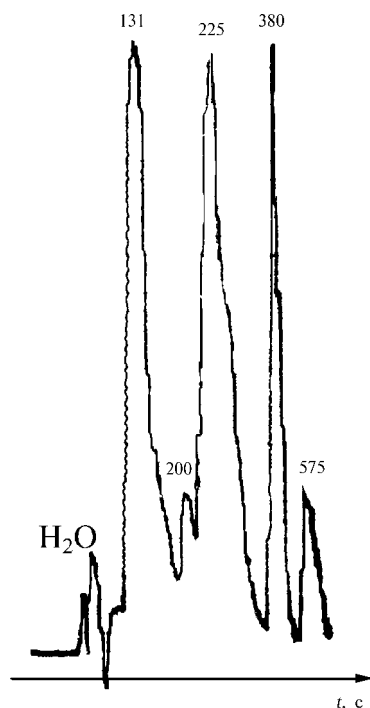


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси 1×10^{-4} М растворов фенолов (t_R , с): резорцин(131), фенол(200), 5-нитро-2-аминофенол(225), нитрофенол(380), п-хлорфенол(575), объем пробы 100 мкл. Колонка 100×4 мм упакована Диасорб-130-С₄, модифицированным $ZnPc(COOH)_8$; подвижная фаза АН(8%)– H_3PO_4 (0,1%)– $NaCl$ (0,1M)– H_2O ; скорость ПФ 1 мл/мин; длина волны детектирования 280 нм

та с ПДА преимущественно за счет электростатического взаимодействия многозарядного аниона фталоцианата, карбоксильные группы которого диссоциированы (рН 8–9) с поликатионами ПДА. Кроме того, координационно-ненасыщенный атом цинка фталоцианата может координировать ПДА через атом азота. Эти процессы, как и присутствие ПДА, смещают равновесие мономер–димер в сторону образования мономера, что облегчает образование комплекса. Для взаимной нейтрализации зарядов достаточен 2–4-кратный избыток ПДА в зависимости от рН.

Образующийся комплекс, более гидрофобный, чем исходные соединения, адсорбируется на поверхности за счет неспецифических гидрофобных взаимодействий неполярных фрагментов макроцикла и полиэлектролита с алкильными углеводородными радикалами неполярных сорбентов.

Сопоставление спектров ДО адсорбатов $ZnPc(COOH)_8$, полученных из водных растворов ПДА в статических и динамических условиях (рис. 2), показывает, что адсорбция в динамических условиях больше, чем в статических, однако приводит к неравномерному заполнению поверхности. Наибольшая адсорбция наблюдается в верхней части колонки. С ростом концентрации $ZnPc(COOH)_8$ на поверхности максимум при 690 нм становится более выраженным и смещается в длинноволновую область на 10 нм.

Таким образом, адсорбция в статических условиях позволила получить сорбент с поверхностью, равномерно заполненной модификатором. Стальная колонка 100×4 мм для ВЭЖХ была заполнена модифицированным Диасорб-С4 и промыта электролитом (хлорид натрия) и неэлектролитами (изопропанол, уксусная кислота, ацетонитрил, метанол), часто применяемыми в качестве компонентов подвижных фаз. При этом модификатор, содержание которого на поверхности составляет 1 мкмоль/г, практически не десорбировался. Колонка была испытана при анализе модельной смеси фенолов (рис. 3). Получены удовлетворительные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уварова М.И., Брыкина Г.Д., Шпигун О.А. // ЖАХ. 2000. 55. С.1014.
2. Брыкина Г. Д., Матусова С. М., Шпигун О.А. и др. // ЖАХ (в печати).
3. Козляк Е. И., Ерохин А. С., Яцимирский А. К. // ЖОХ. 1988. 58. С. 76.

Поступила в редакцию 30.06.03

THE ADSORPTION OF ZINC OCTA-4, 5-CARBOXYPHTHALOCYANINE AT THE PRESENCE OF THE POLYELECTROLYTE ON THE SORBENTS FOR HPLC

G.D. Brykina, V.S. Zharikova, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

A possibility of the physical immobilization of zinc octa-4, 5-carboxyphthalocyanine on nonpolar adsorbents for HPLC at the presence of polydiallyldimethylammonium chloride was shown. The separation of a model mixture of phenols was investigated on the modified HPLC adsorbent.