

*На правах рукописи*

**РГБ ОД**

**04 ДЕК 2000**

**УВАРОВА МАРИЯ ИГОРЕВНА**

**ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ  
СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ**

02.00.02 - Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Москва - 2000**

Работа выполнена на кафедре аналитической химии  
Химического факультета Московского государственного  
университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
БРЫКИНА Г.Д.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор  
ШПИГУН О.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
ЛАНИН С.Н.  
доктор химических наук  
ТОМИЛОВА Л.Г.

Ведущая организация: Институт химии растворов РАН, Иваново

Защита состоится 6 декабря 2000 года в 16 час. 10 мин. в ауд. 344  
на заседании диссертационного Совета Д.053.05.60 по химическим наукам при  
Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу:  
119899, ГСП-3, Москва, В-234, Воробьевы горы, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ  
им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 2 ноября 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета  
кандидат химических наук



Торочешникова И.И.

Г441.1-95:61,0  
Г261 33-54 17

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. При использовании фталоцианинов и их структурных аналогов в различных областях науки и техники нужны чистые соединения, не содержащие изомеров и каких-либо примесей. Обычно даже направленный синтез тетра- и октазамещенных фталоцианинов приводит к образованию ряда структурных изомеров.

Для выделения и очистки фталоцианинов (как и порфиринов) широко применяется препаративная хроматография. Определению примесей в металлфталоцианинах посвящено необычайно мало работ и практически не используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Методом ВЭЖХ, несомненно, может быть не только проконтролирована степень разделения и очистки структурных изомеров, но прежде всего подобраны условия для их препаративного хроматографического разделения. Метод ВЭЖХ наиболее перспективен для идентификации изомеров, оценки устойчивости продуктов синтеза, определения примесей в сырых продуктах синтеза и в очищенном материале. Отметим, что до настоящего времени не проводилось исследований, которые связывали бы структуру фталоцианинов с их хроматографическим поведением.

Таким образом, исследование поведения фталоцианинов в различных системах в условиях ВЭЖХ актуально в двух аспектах: в теоретическом - установление связи между структурой соединений и их хроматографическими свойствами и практическом - идентификация фталоцианинов по параметрам удерживания, разделение структурных изомеров, определение степени очистки и др. Актуальной также является разработка различных вариантов косвенного детектирования в ВЭЖХ, поиск новых модификаторов подвижных фаз, поглощающих в видимой области спектра. В связи с этим в настоящей работе для косвенного спектрофотометрического детектирования неэлектролитов предполагается использовать фталоцианины.

Цель работы. На основе изучения хроматографического поведения и адсорбции замещенных фталоцианинов и синтетических порфиринов в различных системах растворителей на различных сорбентах при комнатной и повышенной температурах установить закономерности удерживания фталоцианинов и их структурных аналогов; использовать метод ВЭЖХ для идентификации и количественного определения этих соединений; а также для разделения изомеров, образующихся при синтезе фталоцианинов и порфинов. Конкретные задачи исследования:

- проследить влияние структуры лигандов и центрального атома металла на удерживание соединений;
- использовать ВЭЖХ для идентификации, оценки степени очистки и количественного определения соединений;
- подобрать условия для разделения и идентификации структурных изомеров ряда порфиринов и фталоцианинов;

- изучить механизм адсорбции фталоцианинов и порфиринов, проверить адекватность описания экспериментальных данных уравнениями Снайдера - Сочевинского и Скотта - Кучеры;

- выбрать фталоцианины для использования в качестве модификаторов подвижных фаз для косвенного спектрофотометрического детектирования незлектролитов.

Научная новизна. В условиях нормально- и обращенно-фазового вариантов ВЭЖХ систематически исследовано хроматографическое поведение ряда фталоцианинов (тетра-4-*трет*-бутилфталоцианин, тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)додекалорфталоцианин, окта-4,5-карбокситфалоцианин) и их комплексов с металлами (Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mg(II), Pd(II), Rh(III), Lu(IV), Dy(IV), Tb(IV), Sn(IV) и др.), а также некоторых алкил- и арилзамещенных порфиринов, азапорфиринов и их комплексов с Zn(II), Cu(II) и Pd(II). Найден условия для разделения безметалльных фталоцианинов и их металлокомплексов.

Установлены закономерности удерживания фталоцианинов и порфиринов с боковыми заместителями различной природы. Исследовано влияние температуры колонки на селективность разделения соединений.

Изучена статическая и динамическая сорбция ряда фталоцианинов и порфиринов, рассчитаны изотермы адсорбции. Рассмотрена применимость классических моделей Снайдера - Сочевинского и Скотта - Кучеры для описания экспериментальных данных.

Предложены хроматографические системы и найдены условия для косвенного спектрофотометрического детектирования в видимой области спектра фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, показаны преимущества косвенного детектирования по сравнению с прямым ультрафиолетовым детектированием.

Практическая значимость. Полученные данные по хроматографическим параметрам удерживания фталоцианинов и порфиринов позволили выбрать системы для разделения и количественного определения методом ВЭЖХ с высокой чувствительностью тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина, его комплексов с цинком и никелем, а также 15-фенил-2,8,12,18-тетраметил-3,7-диэтилпорфирина и его комплекса с цинком. Показана перспективность метода ВЭЖХ для качественной идентификации и количественной оценки содержания фталоцианинов в продуктах синтеза и в очищенном материале. Подобраны условия для разделения структурных изомеров тетра-4-фенокситетра-5-нитрофталоцианата меди и атропизомеров 5,15-ди(фенил-2-метокси)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирината цинка. Проанализирован экстракт из фуллереновой сажи, содержащий фуллерены C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выводы о закономерностях удерживания тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина и его комплексов с металлами Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mg(II), Pd(II), Rh(III), Lu(IV), Dy(IV), Tb(IV), Sn(IV) на различных сорбентах.

2. Результаты сопоставления хроматографических свойств замещенных фталоцианинов и их комплексов металлами; а также условия разделения структурных изомеров ди- и триоктадецилсульфамойлпроизводных фталоцианина.
3. Результаты исследования в условиях обращенно- и нормально-фазовой ВЭЖХ поведения алкил-, арил- и азазамещенных порфиринов, их комплексов с Zn(II), Cu(II) и Pd(II); условия разделения близких по структуре порфиринов цинка, а также атропизомеров; *орто*- и *мета*-изомеров дифенилзамещенных порфиринов.
4. Результаты исследования механизма адсорбции некоторых порфиринов и фталоцианинов. Данные по изучению адсорбции соединений методом ВЭЖХ и в статических условиях, построению изотерм адсорбции и расчету термодинамических параметров адсорбции. Выводы о применимости моделей Скотта - Кучеры и Снайдера - Сочевинского.
5. Условия для идентификации и количественного определения тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина, его комплексов с цинком и никелем, а также 15-фенил-2,8,12,18-тетраметил-3,7-диэтилпорфирина и его комплекса с цинком методом ВЭЖХ, а также разделения структурных изомеров октазамещенных фталоцианинов меди.
6. Данные по косвенному спектрофотометрическому детектированию фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в видимой области спектра.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на Международном аэрозольном симпозиуме IAS-3 (Москва, 2-5 декабря 1996), International congress on analytical chemistry (Moscow, June 15-21 1997), VIII International Conference on Spectroscopy and Chemistry of Porphyrins (Minsk, September 22-26 1998), XIX Всероссийском Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Иваново, 21-25 июня 1999), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2000" (Москва, 12-15 апреля 2000).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано шесть статей, в том числе обзор "Порфирины и фталоцианины в высокоэффективной жидкостной хроматографии".

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, посвященного хроматографии фталоцианинов и порфиринов и их применению в качестве неподвижных фаз в ВЭЖХ и др., шести глав экспериментальной части с обсуждением результатов по каждой главе, выводов, библиографии, включающей 111 работ отечественных и зарубежных авторов, и приложения, содержащего электронные спектры поглощения исследованных соединений. Диссертация изложена на 174 страницах машинописного текста, включает 26 таблиц и 58 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Исходные вещества, аппаратура

Тетра-4-*трет*-бутилфталоцианин и его комплексы с металлами синтезированы в лаборатории д.х.н. Томиловой Л.Г., МГУ. Тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)додекалхлорфталоцианин и его комплексы с металлами любезно предоставлены д.х.н. Милаевой Е.Р., МГУ. Окта-4,5-карбоксихлорфталоцианин и его комплексы с металлами получены в ИГХТУ (Иваново). Алкил-, арил- и азамещенные порфирины октадецилсульфамойл-производные фталоцианина, фталоцианин синтезированы в НИОПИК (Москва). Окта-замещенные фталоцианаты меди синтезированы к.х.н. Шишкиной О.В., ИГХТУ (Иваново). Атропизомеры порфиринов и некоторые другие алкил- и арилзамещенные порфирины предоставлены д.х.н. Мамардашвили Н.Ж., ИХР РАН (Иваново). Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  получены к.х.н. Воробьевой С.Л., НИИ ФП (Зеленоград).

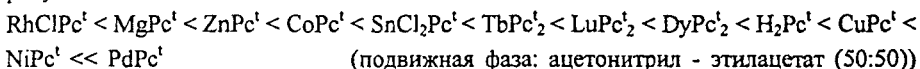
Хроматографическое поведение соединений исследовали на хроматографе фирмы Waters, США, с колонками из нержавеющей стали 300x3,9 мм, сорбент  $\mu$ -Бондапак  $C_{18}$  (10 мкм); 150x3,9 мм, сорбент Новапак  $C_{18}$  (3 мкм); 150x3,9 мм, сорбент Силасорб 600 (7 мкм); 300x3,9 мм, сорбент Сепарон-SGH-NH<sub>2</sub> (7 мкм), помещенными в воздушный термостат с рабочим диапазоном температур от 20 до 150°C, расход элюента 1 мл/мин, объем пробы 2-50 мкл, длины волн детектирования 669-680 нм (фталоцианины), 410 нм (порфирины), 368 нм (фуллерены) и на микроколоночном жидкостном хроматографе Милихром 4 с колонками из нержавеющей стали 64x2 мм, сорбент Нуклесил  $C_{18}$  (5 мкм); 64x3 мм Силасорб 600 (5 мкм); 80x2 мм, сорбент Диасорб-130-NH<sub>2</sub> (7 мкм); расход элюента 100 или 200 мкл/мин, объем пробы 2-15 мкл; спектрофотометрический детектор  $\lambda=336$  нм (фталоцианины), 404 нм (порфирины), температура 20°C, если не оговорено особо. В качестве подвижных фаз использовали ацетонитрил, воду, этилацетат, метилэтилкетон, ацетон, метанол, этанол, изопропанол, уксусную кислоту, диметилформамид, гексан, толуол, хлороформ, хлористый метилен, треххлористый этилен, декан, тетрагидрофуран или их смеси. Величины поверхностной адсорбции соединений в зависимости от их концентрации в подвижной фазе рассчитывали по методу Глюкауфа, либо определяли в статических условиях. Электронные спектры поглощения соединений снимали на спектрофотометре Hewlett Packard 8452A,  $l=1$  см.

### Хроматографическое поведение замещенных фталоцианинов и их комплексов с металлами

В условиях нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ изучено поведение тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина и его комплексов с металлами Zn(II), Cu(II), Mg(II), Ni(II), Pd(II), Co(II), Rh(III), Sn(IV) с соотношением металл : лиганд 1:1; Lu(IV), Dy(IV),

Tb(IV) (1:2), тетра(3,5-ди-*мет*-бутил-4-оксифенил)додекалорфталоцианина и его комплексов с металлами Zn(II), Cu(II), Mg(II), Pd(II), Pt(II), Co(II), фталоцианина, тетра-4-*мет*-бутил-тетрабензотриазпорфирината меди, окта-4,5-карбоксифталоцианина и его комплексов с металлами Zn(II), Cu(II), Co(II), Pb(II), V(IV), октадецилсульфамоил-производных фталоцианина.

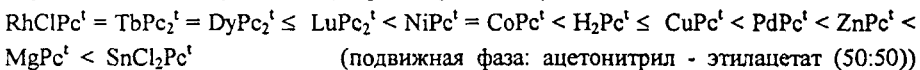
На гидрофобизированных силикагелях удерживание комплексов возрастает в ряду:



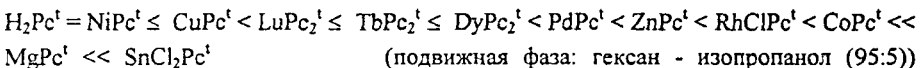
(1)

Удерживание коррелирует со способностью центрального атома металла образовывать связи в аксиальных направлениях. Координационно-насыщенные комплексы (Cu, Ni, Pd) удерживаются сильнее лиганда, а координационно-ненасыщенные (Mg, Zn, Co) и комплексы с аксиальными лигандами (RhCl, SnCl<sub>2</sub>) - слабее. Влияние центрального иона металла (Lu, Dy, Tb) на хроматографическое поведение дифталоцианинов выражено слабо, разделить их не удастся. Это может быть связано с полным экранированием центрального атома редкоземельного элемента двумя макроциклическими лигандами. Вероятно, по этой же причине, близки хроматографические свойства дифталоцианинов и безметального фталоцианина. В ряде подвижных фаз дифталоцианины выходят двумя пиками. Возможно это связано с тем, что для фталоцианатов этого типа - зеленая форма - характерна реакция внутримолекулярного переноса электрона с металла на лиганд с образованием синей формы. Примеры разделения некоторых смесей тетра-4-*мет*-бутилзамещенных фталоцианатов показаны на рис. 1, 2. Зависимость коэффициентов емкости фталоцианинов и их комплексов с металлами от состава подвижной фазы представлены на рис. 3.

Удерживание лиганда и комплексов на аминированном силикагеле в условиях обращенной (2) и нормальной (3) фаз возрастает в рядах:

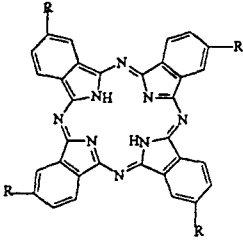


(2)



(3)

В данном случае в качестве координирующихся лигандов выступают не только молекулы подвижной фазы, но и привитые аминопропильные группы сорбента. Отметим, что наиболее подходящими для разделения тетра-4-*мет*-бутилфталоцианина и его комплексов с металлами являются гидрофобизированные силикагели.



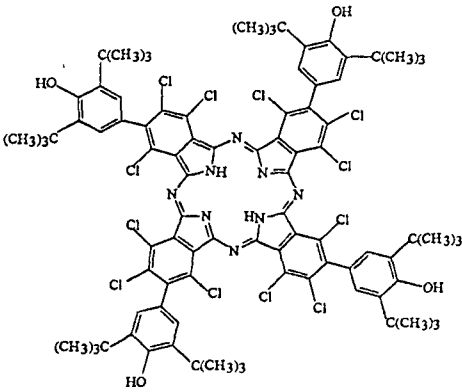
R = H - фталоцианин ( $H_2Pc$ )

R =  $C(CH_3)_3$  - тетра-4-*мет*-

бутилфталоцианин и его комплексы с металлами: Zn, Cu, Mg, Ni, Pd, Co, RhCl,  $SnCl_2$

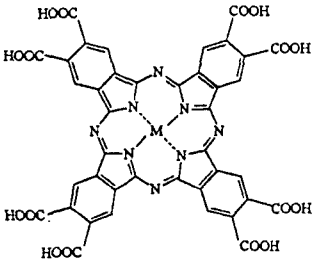
( $H_2Pc^t$ ,  $MPc^t$ )

Lu, Tb, Dy ( $MPc^t_2$ )

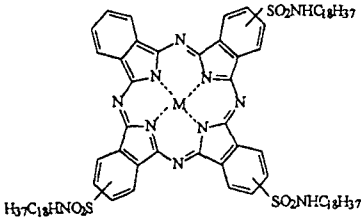


Тетра(3,5-ди-*мет*-бутил-4-оксифенил)додекалорфталоцианин и его комплексы с металлами:

Zn, Cu, Mg, Pd, Pt, Co



Окта-4,5-карбоксофталоцианин и его комплексы с металлами: Zn, Cu, Co, Pb, VO



Триоктадецилсульфамойлфталоцианат ( $M = Sn$ ) и диоктадецилсульфамойлфталоцианины (две группы  $-SO_2NHC_{18}H_{37}$ ) ( $M = H_2, Nb(OH)_3$ )



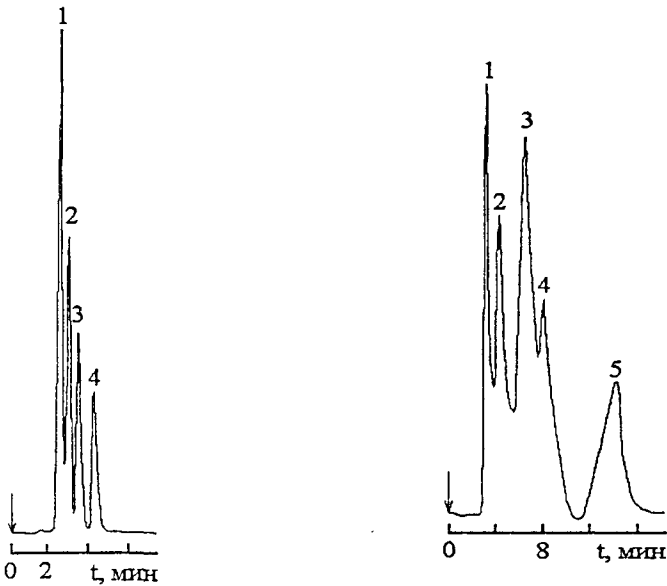


Рис. 1. Хроматограмма смеси тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина (4) и его комплексов с Zn (1), RhCl (2), Lu (3). Колонка  $\mu$ -Бондапак  $C_{18}$ , подвижная фаза - метилэтилкетон.

Рис. 2. Хроматограмма смеси тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина (4) и его комплексов с Zn (1), Co (2), Tb (3), Ni (5). Колонка  $\mu$ -Бондапак  $C_{18}$ , подвижная фаза - ацетон.

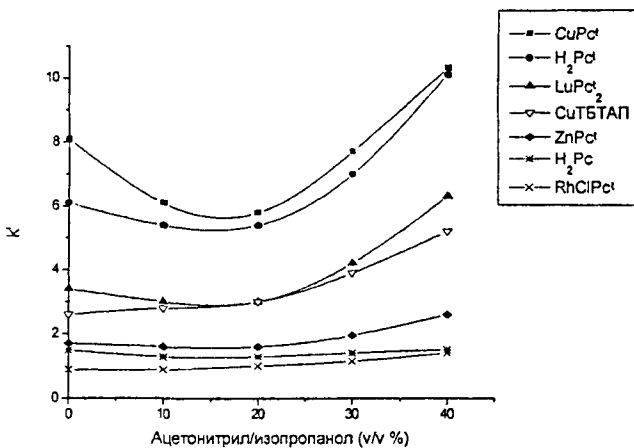


Рис. 3. Зависимость коэффициента емкости фталоцианинов от содержания ацетонитрила в изопропаноле. Колонка  $\mu$ -Бондапак  $C_{18}$ .

Аминированный и немодифицированный силикагели могут быть использованы для разделения координационно-ненасыщенных комплексов.

Времена удерживания тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)додекахлорфталоцианина и его комплексов с металлами в обоих вариантах ВЭЖХ достаточно близки. Это может быть связано с тем, что центральный атом металла и ароматическая система макроцикла лиганда участия в образовании связи адсорбент - адсорбат не принимают. В обоих вариантах времена удерживания невелики, так как взаимодействия адсорбент - адсорбат достаточно слабы. Возможны и стерические препятствия при адсорбции таких объемистых молекул. Следует учитывать также, что крупные алкильные заместители в порфиринах сольватируются значительно хуже самого макроцикла, поэтому наличие восьми *трет*-бутильных групп в молекуле фталоцианина ухудшает их взаимодействие с компонентами подвижных фаз. В результате хроматографические свойства комплексов металлов с тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)додекахлорфталоцианином не столь хороши как у комплексов с тетрафенилпорфирином и тетра-4-*трет*-бутилфталоцианином. Сильное взаимодействие карбокси-групп окта-4,5-карбоксифталоцианинов с остаточными силанольными группами гидрофобизированного силикагеля, по-видимому, приводит к размыванию пиков этих фталоцианинов практически во всех изученных подвижных фазах.

Влияние природы и состава элюента на удерживание замещенных фталоцианинов, имеющих множество возможных центров сольватации различными типами растворителей, не всегда можно однозначно оценить. Так, размывание пиков тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)додекахлорфталоцианина и его комплексов с металлами значительно увеличивается даже при небольшом изменении полярности подвижной фазы при переходе от этилацетата к смеси этилацетат-ацетонитрил (20:80). Порядок выхода  $H_2Pc^I$  и  $CuPc^I$  меняется в зависимости от природы подвижной фазы (рис. 4), что подтверждает условность понятия "координационно-насыщенный комплекс". Тетра-4-*трет*-бутилфталоцианины сильно удерживаются в системе ацетонитрил -  $\mu$ -Бондапак  $C_{18}$ , в то время как коэффициенты емкости октадецилсульфамойл-замещенных фталоцианинов в этой системе невелики. Пики сэндвичевых дифталоцианатов  $MPc^I_2$  полностью размываются в подвижных фазах, содержащих диметилформамид. Выбор подвижных фаз сложен, например, необходимо учитывать растворимость фталоцианинов. Так, окта-4,5-карбоксифталоцианины лучше изучать в системах полярный растворитель - вода. Для исследования тетра-4-*трет*-бутилфталоцианинов наоборот, удобнее брать подвижные фазы средней полярности, такие как ацетон, смеси ацетонитрил - этилацетат, метанол - этилацетат (50:50), или хорошо координирующий растворитель - диметилформамид. Для ди- и триоктадецилсульфамойлфталоцианинов лучшие хроматографические свойства наблюдаются в ацетонитриле, а для тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)додекахлорфталоцианина и его комплексов с металлами в этилацетате.

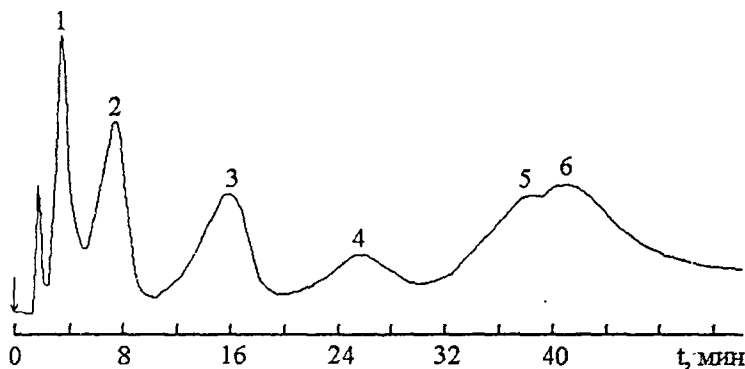


Рис. 4. Хроматограмма смеси тетра-4-трет-бутилфталоцианина (4) и его комплексов с RhCl (1), Zn (2), Cu (3), Ni (5), Pd (6). Колонка  $\mu$ -Бондапак  $C_{18}$ , подвижная фаза - диметилформамид.

Методом ВЭЖХ показано наличие некоторого количества примесей в случае тетра(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)додекахлорфталоцианинов, окта-4,5-карбокситфталоцианинов и октадецилсульфамойлфталоцианинов, неотделяемых обычными методами очистки. Разделены структурные изомеры октадецилсульфамойлфталоцианинов, что подтверждает влияние расположения заместителей в макроцикле на удерживание (рис. 5).

Порядок элюирования безметалльного фталоцианина и его комплексов с металлами близок к ряду удерживания природных и синтетических порфиринов и коррелирует с рядами кинетической и термодинамической устойчивости металлопорфиринов.

Важным параметром оптимизации хроматографического разделения является температура колонки. При повышении температуры размывание пиков фталоцианинов уменьшается (рис. 6). Это можно использовать для повышения чувствительности их определения.

Сравнительное исследование широкого круга структурных аналогов сложного строения показало, что удерживание замещенных фталоцианинов в условиях ВЭЖХ зависит от природы заместителей и их расположения в макроцикле, азазамещения, числа макроциклов в молекуле, природы центрального атома металла. Важным параметром, влияющим на удерживание является также аксиальная координация. Таким образом, хроматографическое поведение металлфталоцианинов разной структуры отражает взаимное влияние атомов в сопряженных и многоконтурных ароматических системах.

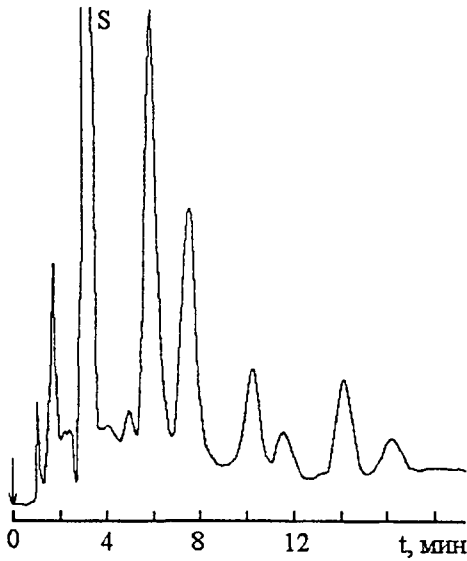


Рис. 5. Хроматограмма комплекса триоктадецилсульфоилфталоцианина с оловом. Колонка  $\mu$ -Бондапак  $C_{18}$ , подвижная фаза - ацетонитрил. S - пик растворителя.

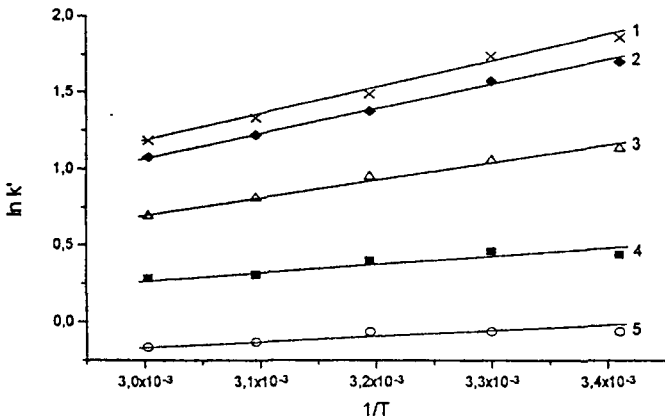
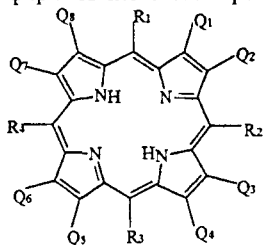


Рис. 6. Зависимость  $\ln k'$  тетра-4-*прет*-бутилзамещенных фталоцианинов от обратной абсолютной температуры:  $CuPc^I$  (1),  $H_2Pc^I$  (2),  $LuPc^I_2$  (3),  $ZnPc^I$  (4),  $RhClPc^I$  (5). Колонка  $\mu$ -Бондапак  $C_{18}$ , подвижная фаза - изопропанол.

## Хроматографическое поведение замещенных порфиринов

Исследовано влияние алкил-, арил-, бензо- и азазамещения в молекуле порфирина, а также наличия атома металла в макроцикле на удерживание синтетических порфиринов сложного строения:



$R_1=R_2=R_4=Q_4=Q_5=H$ ;  $R_3=Q_2=Q_3=Q_6=Q_7=CH_3$ ;  $Q_1=Q_8=C_2H_5$   
 мезо-метилтетраметилдиэтилпорфирин ( $H_2\mu MTMD\Delta EP$ ,  $Zn\mu MTMD\Delta EP$ )

$R_1=R_2=R_4=H$ ;  $R_3=Q_1=Q_3=Q_6=Q_8=CH_3$ ;  $Q_2=Q_4=Q_5=Q_7=C_2H_5$   
 мезо-метилтетраметилтетраэтилпорфирин ( $H_2\mu MTMT\Delta EP$ )

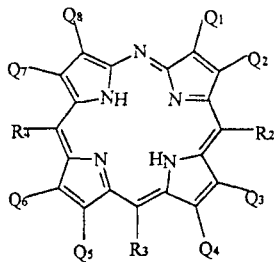
$R_1=R_2=R_3=R_4=Q_4=Q_5=H$ ;  $Q_1=Q_3=Q_6=Q_8=CH_3$ ;  $Q_2=Q_7=C_2H_5$   
 тетраметилдиэтилпорфирин ( $ZnTM\Delta EP$ )

$R_1=R_2=R_4=Q_4=Q_5=H$ ;  $R_3=C_6H_5$ ;  $Q_1=Q_8=C_2H_5$ ;  $Q_2=Q_3=Q_6=Q_7=CH_3$   
 мезо-фенилтетраметилдиэтилпорфирин ( $H_2\mu FTMD\Delta EP$ ,  $Zn\mu FTMD\Delta EP$ )

$R_1=R_2=R_4=H$ ;  $R_3=CN$ ;  $Q_1=Q_2=Q_3=Q_4=Q_5=Q_6=Q_7=Q_8=C_2H_5$   
 мезо-шаноктаэтилпорфирин ( $H_2\mu\sigma O\Delta EP$ )

$R_1=R_2=R_3=R_4=C_6H_{13}$ ;  $Q_1=Q_2=Q_3=Q_4=Q_5=Q_6=Q_7=Q_8=H$   
 мезо-тетрагексилпорфирин ( $H_2\mu TTP$ ,  $Pd\mu TTP$ )

$R_1=R_2=R_3=R_4=C_6H_5$ ;  $Q_1=Q_2=Q_3=Q_4=Q_5=Q_6=Q_7=Q_8=H$   
 мезо-тетрафенилпорфирин ( $H_2TFP$ ,  $ZnTFP$ ,  $CuTFP$ ,  $PdTFP$ )



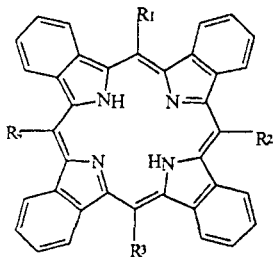
$R_2=R_3=R_4=H$ ;  $Q_1=Q_4=Q_5=Q_8=C_2H_5$ ;  $Q_2=Q_3=Q_6=Q_7=CH_3$   
 моноазатпорфирин II ( $H_2MA\Delta EP$  II)

$R_2=R_3=R_4=H$ ;  $Q_1=Q_3=Q_6=Q_8=CH_3$ ;  $Q_2=Q_4=Q_5=Q_7=C_2H_5$   
 моноазатпорфирин IV ( $H_2MA\Delta EP$  IV,  $CuMA\Delta EP$  IV)

$R_1=R_2=R_3=R_4=CH_3C_6H_4$   
 мезо-тетра-*n*-метилфенилтетрабензопорфирин ( $Zn\mu TMFBTP$ )

$R_1=R_2=R_3=R_4=C_6H_5$   
 мезо-тетрафенилтетрабензопорфирин ( $Zn\mu TFBTP$ )

$R_1=R_2=R_3=R_4=C_6H_4CH_2$   
 мезо-тетрабензилтетрабензопорфирин ( $Zn\mu TBTBP$ )



В условиях обращенной фазы для лигандов и металлокомплексов характерно возрастание времен удерживания с увеличением числа атомов углерода в боковых заместителях (табл. 1, рис. 7). Кроме того, на удерживание оказывает влияние природа заместителей. Так,  $H_2\mu TTP$  удерживается сильнее  $H_2TФП$ , хотя число атомов углерода в боковых цепях у них одинаково и заместители расположены симметрично в  $\mu$ -положениях. Однако гексильные группы ближе по строению к углеводородным радикалам  $C_{18}$ , чем фенильные, и, возможно, поэтому они сильнее взаимодействуют с сорбентом. Отметим сходство хроматографического поведения  $H_2\mu TTP$  и феофитина  $\alpha$ , удерживание которого в условиях обращенной фазы происходит за счет гидрофобных взаимодействий, главным образом фитильного остатка с поверхностью сорбента.

Различие в расположении боковых заместителей в макроцикле также влияет на удерживание, например  $k'$  изомеров  $H_2MAЭП II$  и  $H_2MAЭП IV$  несколько отличаются. Это может быть связано с влиянием функционального замещения на растворимость порфиринов. Известно, что уменьшение плотности упаковки молекул в кристалле приводит к увеличению растворимости. Изомер этиопорфирина II обладает более низкой растворимостью в бензоле и спиртах по сравнению с изомером IV (расположение боковых заместителей соответствует  $H_2MAЭП II$  и IV соответственно). Это свидетельствует о том, что конфигурация молекулы первого из упомянутых порфиринов более благоприятна для получения плотной упаковки молекул в кристалле. Макроциклический лиганд этиопорфирина II более симметричен, так как содержит две оси симметрии. Действительно, во всех исследованных подвижных фазах  $H_2MAЭП II$  удерживается сильнее, чем  $H_2MAЭП IV$ . У мезо-замещенных линковых

Таблица 1. Зависимость времен удерживания порфиринов от количества атомов углерода в боковых заместителях макроцикла.

Соединение	Количество атомов углерода в боковых заместителях	Время удерживания (мин) в подвижной фазе ацетонитрил-этилацетат (80:20)
$H_2\mu TMDЭП$	9	7,1
$H_2MAЭП IV$	12	8,4
$H_2\mu TMTЭП$	13	7,8
$H_2\mu FTMDЭП$	14	7,2
$H_2\mu ЦОЭП$	17	11,5
$H_2TФП$	24	8,2
$H_2\mu TTP$	24	21,8
$Zn\mu TФТБП$	40	6,2
$Zn\mu TMTФТБП$	44	7,4
$Zn\mu TБТБП$	44	9,4

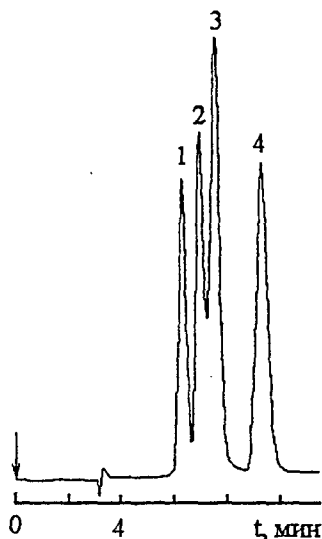


Рис. 7. Хроматограмма смеси цинковых комплексов порфиринов: 1 - ZnТМДЭП, 2 - Zn $\mu$ ТМДЭП, 3 - Zn $\mu$ ФТМДЭП, 4 - ZnТФП. Колонка  $\mu$ -Бондапак C<sub>18</sub>, подвижная фаза - ацетонитрил.

комплексов порфирина и тетрабензопорфина порядок выхода практически во всех подвижных фазах одинаков: ZnТФП < Zn $\mu$ ТБТБП < Zn $\mu$ ТФТБП < Zn $\mu$ ТМФТБП. Это, вероятно, связано с тем, что у двух последних увеличена цепь сопряжения за счет периферийных фенильных колец.

Наличие метильного заместителя в пара-положении в комплексе цинка с  $\mu$ ТМФТБП усиливает донорные свойства заместителей вследствие положительного индуктивного эффекта. У Zn $\mu$ ТБТБП фенил изолирован от ароматической системы макроцикла и не может на нее оказать существенного влияния. Поэтому данный комплекс удерживается слабее предыдущих. Zn $\mu$ ТФТБП отличается от ZnТФП наличием четырех бензо-заместителей и удерживается сильнее его во всех исследованных подвижных фазах. Бензо-заместители также увеличивают цепь сопряжения в макроцикле, что приводит к повышению адсорбции пигмента. В добавление к этому при бензо-замещении существенно увеличивается количество атомов углерода в молекуле (табл. 1). Было установлено, что азамещение одного метинового мостика приводит к увеличению удерживания. Сопоставление удерживания H<sub>2</sub> $\mu$ ТМТЭП и H<sub>2</sub>МАЭП IV показывает, что азамещение больше влияет на удерживание, чем введение метильной группы в  $\mu$ -положение. При аза- и бензозамещении в молекуле порфина ароматичность и жесткость макроцикла растут. Увеличение ароматичности (возрастание порядка связей) в макрокольце приводит к возрастанию сил межмолекулярного

(гидрофобного) взаимодействия, и значит должно увеличивать удерживание на обращенной фазе.

Отметим, что разделение и определение порфиринов с гидрофобными заместителями в макрокольце обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ является более предпочтительным, чем нормально-фазовый.

### Изучение механизма адсорбции фталоцианинов и порфиринов

Для выяснения механизмов адсорбции в различных хроматографических системах нами рассмотрена применимость моделей Скотта-Кучеры и Снайдера-Сочевинского для описания удерживания фталоцианинов и порфиринов в ВЭЖХ, а также рассчитаны и проанализированы изотермы адсорбции.

Линейный характер зависимостей  $1/k' - M$  и  $\lg k' - \lg M$  для тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина и его комплексов с металлами выполняется только в ограниченной области исследованных концентраций этилацетата в системе ацетонитрил - этилацетат - Диасорб-130-NH<sub>2</sub> (рис. 8). Это может указывать на существенное влияние взаимодействий между молекулами сорбата, этилацетата и ацетонитрила в подвижной фазе на удерживание фталоцианинов. Однако, классические модели адекватно описывают удерживание порфиринов, содержащих большое количество атомов углерода ( $C \geq 17$ ) в боковых заместителях макроцикла (H<sub>2</sub>μТГП, H<sub>2</sub>μЦОЭП, H<sub>2</sub>ТФП), т. е. наиболее гидрофобных соединений (система ацетонитрил - этилацетат - μ-Бондапак C<sub>18</sub>) (рис. 9). Эти соединения сильно адсорбируются на неполярной поверхности сорбента и относительно слабо взаимодействуют с полярным компонентом элюента (ацетонитрил). Возможно, для адекватного описания механизмов удерживания фталоцианинов и порфиринов, целесообразно применять квазихимическую модель равновесной адсорбции, общую для нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ. Однако, применение этой модели затруднено из-за сложности рассматриваемых систем и отсутствия количественных характеристик межмолекулярных взаимодействий в таких системах.

Изотермы адсорбции ряда фталоцианинов и порфиринов в системе ацетонитрил - этилацетат (60:40) - μ-Бондапак C<sub>18</sub> относятся к L-типу. Расположение изотерм адсорбции и величины изменения энергии Гиббса адсорбции (табл. 2) согласуются с порядком выхода из колонки исследованных порфиринов и фталоцианинов: H<sub>2</sub>Pc<sup>I</sup> > ZnPc<sup>I</sup> > H<sub>2</sub>μФТМДЭП > ZnμФТМДЭП (рис. 10). Возможно, что аза- и бензозамещение, а также большее количество атомов углерода в боковом обрамлении макроцикла приводят к тому, что наибольшие значения времен удерживания и максимальная адсорбция наблюдаются у тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина. Отметим, что адсорбция цинкового комплекса фталоцианина намного



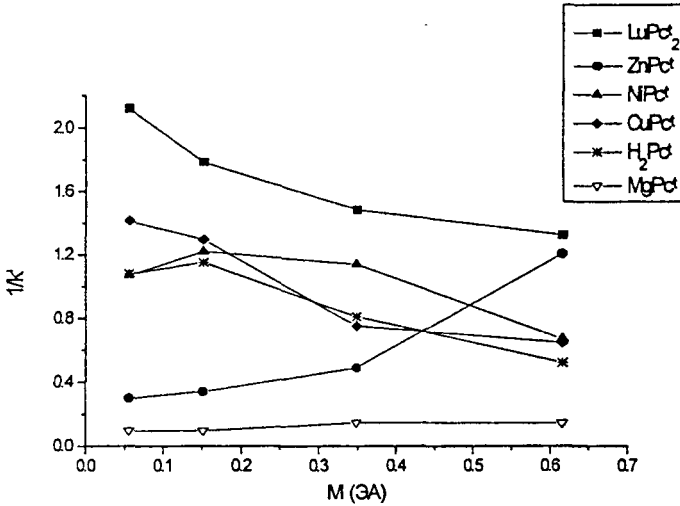


Рис. 8. Зависимость обратной величины коэффициента емкости от мольной доли этилацетата в подвижной фазе ацетонитрил - этилацетат для сорбента Диасорб-130-NH<sub>2</sub>.

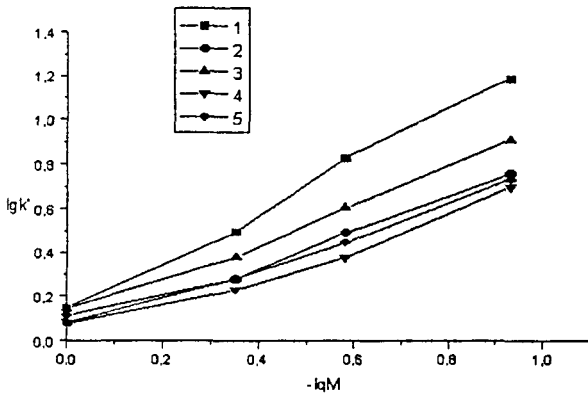
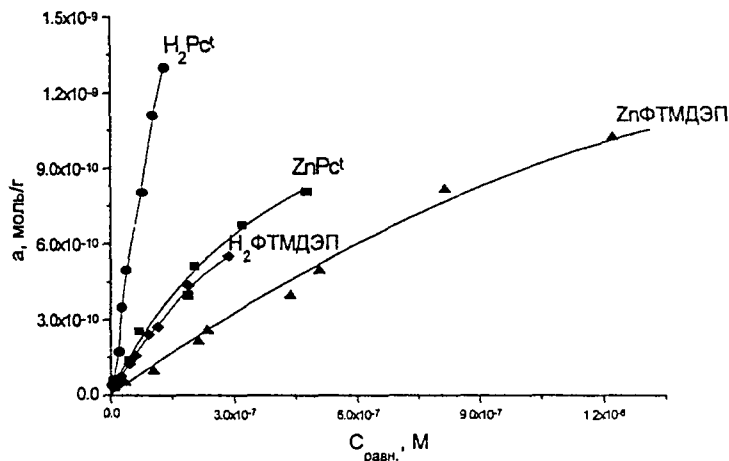


Рис. 9. Зависимость логарифма коэффициентов емкости порфиринов: 1 - H<sub>2</sub>μТГП, 2 - H<sub>2</sub>ТФП, 3 - H<sub>2</sub>μЦОЭП, 4 - H<sub>2</sub>μФТМДЭП, 5 - H<sub>2</sub>μМТМТЭП от отрицательного логарифма мольной доли этилацетата в подвижной фазе ацетонитрил - этилацетат для сорбента μ-Бондапак C<sub>18</sub>.

Таблица 2. Оценочные величины емкости монослоя, констант адсорбции и энергии Гиббса.

Соединение	Емкость моно- слоя $a_m$ , моль/г	Константа адсорбции, $K$	Изменение энергии Гиб- бса адсорбции, $\Delta G^\circ$ , кДж/моль
Zn $\mu$ ФТМДЭП	$2,66 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^5$	-32,5
H $_2\mu$ ФТМДЭП	$1,50 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^6$	-35,2
ZnPc <sup>t</sup>	$1,65 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^6$	-36,0
H $_2$ Pc <sup>t</sup>	$4,71 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^6$	-36,9

Рис. 10. Изотермы адсорбции ( $T=20^\circ\text{C}$ ), система ацетонитрил - этилацетат (60:40) -  $\mu$ -Бондапак  $C_{18}$ .

меньше, чем у лиганда и близка к таковой у безметалльного порфирина, что коррелирует с величинами селективности:  $H_2Pc^t/ZnPc^t$  - 3,2;  $ZnPc^t/H_2\mu\text{ФТМДЭП}$  - 1,1;  $H_2\mu\text{ФТМДЭП}/Zn\mu\text{ФТМДЭП}$  - 1,4. Отсюда следует, что центральный атом металла может способствовать взаимодействию макроциклических молекул с компонентами подвижной фазы, что уменьшает их удерживание и адсорбцию по сравнению с лигандами на обращенно - фазовых сорбентах. Наличие аксиальных лигандов затрудняет взаимодействие пигментов с адсорбционными центрами. Однако, введение металлов другой природы, таких как Ni(II), Pd(II), Cu(II) оказывает противоположное влияние на удерживание и адсорбцию соответствующих комплексов. Сопоставление изотерм адсорбции  $H_2Pc^t$  и  $NiPc^t$ , полученных по данным хроматографического и статического методов, в системах диметилформамид - Нуклеосил  $C_{18}$  и диметилформамид - Преп-Пак-500  $C_{18}$  (относятся к S-типу), позволило представить концентрационные зависимости в более широком интервале (рис. 11).

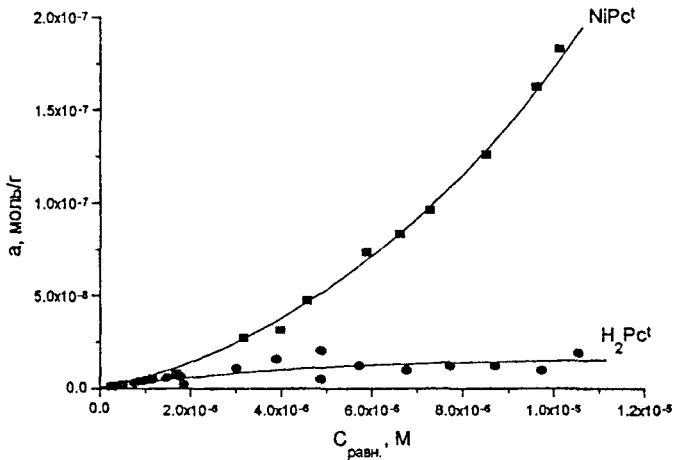


Рис. 11. Изотермы адсорбции ( $T=20^\circ\text{C}$ ), рассчитанные по данным хроматографического и статического методов.

Из-за сильного размывания хроматографических пиков окта-4,5-карбоксифталоцианина и его комплексов с металлами данные по их адсорбции для построения изотерм получали в статических условиях (рис. 12). Все изотермы относятся к классу Ленгмюра. Расположение изотерм адсорбции согласуется с порядком выхода других координационно-насыщенных и ненасыщенных комплексов фталоцианинов из колонки с обращенной фазой:  $\text{VOL} < \text{PbL} < \text{ZnL} < \text{CoL} < \text{H}_2\text{L} < \text{CuL}$ . Уменьшение адсорбции комплексов кобальта, цинка, свинца и ванадила по сравнению с безметалльным фталоцианином, по-видимому, происходит из-за присоединения к центральному атому металла аксиальных лигандов. Это, безусловно, препятствует образованию прочных ассоциатов, в том числе и на поверхности адсорбента. Из полученных данных рассчитаны оценочные величины емкости монослоя, константы адсорбции и изменение энергии Гиббса (табл. 3).

Из данных для построения изотерм адсорбции рассчитаны градуировочные графики для определения фталоцианинов ( $\text{H}_2\text{PcI}$ ,  $\text{ZnPcI}$ ) и порфиринов ( $\text{H}_2\mu\text{ФТМДЭП}$ ,  $\text{Zn}\mu\text{ФТМДЭП}$ ) методом ВЭЖХ в системе АН-ЭА (60:40) -  $\mu$ -Бондапак  $\text{C}_{18}$  и фталоцианинов ( $\text{NiPcI}$ ,  $\text{H}_2\text{PcI}$ ) в системе ДМФА - Нуклеосил  $\text{C}_{18}$ . Пределы обнаружения комплексов и лигандов составляют  $n \cdot 10^{-8}$  М.

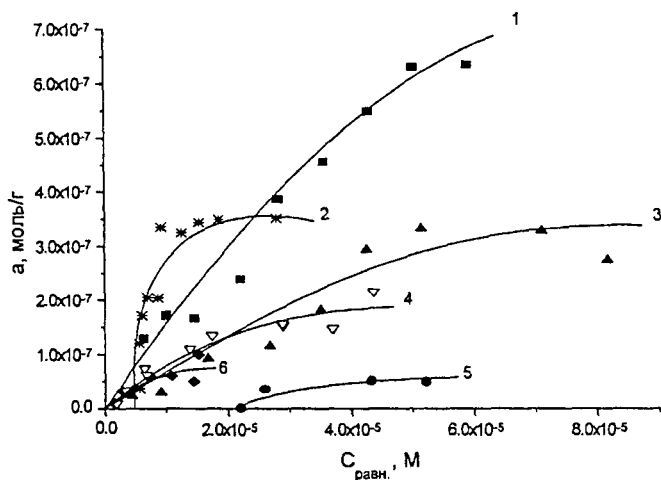


Рис. 12. Изотермы адсорбции ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ) окта-4,5-карбокситефталоцианина (2) и его комплексов с Cu (1), Co (3), Zn (4), VO (5), Pb (6) в системе диметилформамид - вода (30:70) - Преп-Пак-500  $\text{C}_{18}$ .

Таблица 3. Оценочные величины емкости монослоя, констант адсорбции и изменения энергии Гиббса окта-4,5-карбокситефталоцианина и его комплексов с металлами в системе диметилформамид -  $\text{H}_2\text{O}$  (30:70) - Преп-Пак-500  $\text{C}_{18}$ .

Соединение	Емкость монослоя $a_m$ , моль/г	Константа адсорбции, $K$	Изменение энергии Гиббса адсорбции, $\Delta G^{\circ}$ , кДж/моль
$\text{CuPc}(\text{COOH})_8$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^4$	-24,3
$\text{H}_2\text{Pc}(\text{COOH})_8$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,72 \cdot 10^5$	-29,9
$\text{CoPc}(\text{COOH})_8$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$9,47 \cdot 10^3$	-22,7
$\text{ZnPc}(\text{COOH})_8$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$7,26 \cdot 10^4$	-27,7
$\text{PbPc}(\text{COOH})_8$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$4,20 \cdot 10^3$	-32,1
$\text{VOPc}(\text{COOH})_8$	$9,2 \cdot 10^{-8}$	$2,55 \cdot 10^4$	-25,1

### Разделение изомеров фталоцианинов и порфиринов

Для разделения структурных изомеров комплексов I-VI (формулы приведены ниже) наиболее подходящим является нормально-фазовый вариант ВЭЖХ:

	Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
	тетра-4-фенокси-тетра-5-нитрофталоцианат меди (I)	—NO <sub>2</sub>	
	тетра-4-[(4-фенилазо)-фенокси]тетра-5-нитрофталоцианат меди (II)	—NO <sub>2</sub>	
	тетра-4-[1-нафтокси]-тетра-5-нитрофталоцианат меди (III)	—NO <sub>2</sub>	
	тетра-4- <i>трет</i> -бутил-тетра-5-нитрофталоцианат меди (IV)	—NO <sub>2</sub>	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	тетра-4-фенилтио-тетра-5-нитрофталоцианат меди (V)	—NO <sub>2</sub>	
	тетра-4-фенокси-тетра-5-ашиламинофталоцианат меди (VI)		

Во всех исследованных подвижных фазах (толуол, гексан - толуол (20:80), (40:60)) получено 3-4 пика (рис. 13). Наличие полярных нитро-групп способствует сильному взаимодействию адсорбат - адсорбент. Показано, что все исследованные соединения представляют собой смеси структурных изомеров. При использовании гидрофобизированного сорбента с подвижными фазами ацетонитрил - этилацетат (50:50), диметилформамид, изопропанол пика структурных изомеров не разрешаются. Разделение рандомеров представляет собой нелегкую задачу, поэтому, целесообразно систематическое изучение влияния структурных особенностей фталоцианинов на параметры их удерживания в условиях ВЭЖХ.

Исследовано влияние атропизомерии (рис. 14) и *орто*- и *мета*-изомерии на удерживание порфиринов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Подвижные фазы были выбраны на основании исследований, проведенных ранее с алкил- и арилзамещенными порфиринами. Следует отметить, что практически во всех изученных системах (Новапак C<sub>18</sub> - ацетонитрил, ацетонитрил - этилацетат (90:10, 80:20, 70:30)) происходит разделение *орто*- и *мета*-изомеров 5,15-ди(фенил-CH<sub>3</sub>O)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирина цинка, а также атропизомеров 5,15-ди(фенил-2-CH<sub>3</sub>O)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирина цинка. Метокси-группы в *орто*-положениях фенильных мезо- заместителей препятствуют их

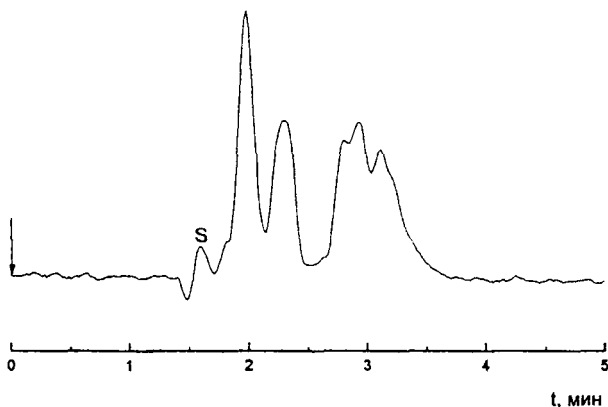


Рис. 13. Хроматограмма комплекса меди с тетра-4-фенилтио-тетра-5-нитрофталоцианином (V). Колонка Силасорб-600, подвижная фаза гексан - толуол (20:80), S - пик растворителя. (150x3,9 мм).

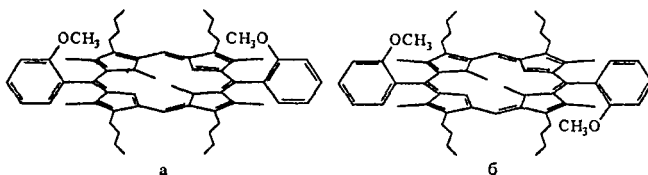


Рис. 14. *Цис*- (а) и *транс*- (б) изомеры 5,15-ди(фенил-2-CH<sub>3</sub>O)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфирина.

свободному вращению, поэтому фенильные кольца перпендикулярны плоскости макроцикла. Для *мета*-изомера, по-видимому, затруднений для свободного вращения не возникает и фенильные заместители могут располагаться в одной плоскости с макрокольцом молекулы порфирина, что увеличивает взаимодействие порфирина с поверхностью сорбента. Возможно, по этой причине *мета*-изомер удерживается сильнее, чем *орто*-изомер. Для атропизомера в *цис*-форме характерно более слабое удерживание на обращенной фазе, по сравнению с *транс*-изомером. Это может быть связано с

большей полярностью *цис*-изомера, что увеличивает его взаимодействие элюентом (рис.15).

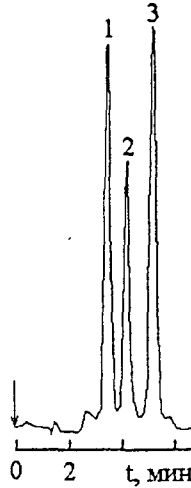


Рис. 15. Хроматограмма смеси цинковых комплексов порфиринов: 1 и 2 соответственно *цис*- и *транс*-изомеры 5,15-ди(фенил-2-СН<sub>3</sub>О)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирината цинка, 3 - 5,15-ди(фенил-3-СН<sub>3</sub>О)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфиринат цинка. Колонка Новапак С<sub>18</sub>, подвижная фаза – ацетонитрил–этилацетат (70:30).

### Косвенное спектрофотометрическое детектирование фуллеренов

При косвенном детектировании на хроматограмме фиксируют изменение концентрации модификатора подвижной фазы, а не определяемого вещества. Использование фталоцианинов в качестве косвенных реагентов представляется перспективным в связи с высокими молярными коэффициентами светопоглощения этих соединений в длинноволновой области спектра ( $\lambda_{\max} = 660-670$  нм,  $\epsilon \sim 5 \cdot 10^5$ ), в которой растворители, применяемые в ВЭЖХ, практически не поглощают.

При выборе в качестве объектов исследования фуллеренов мы учитывали следующее. Молекулы фуллеренов и порфиринов способны к  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиям, что используется для разделения фуллеренов на силикагелях с иммобилизованными порфиринами и фталоцианинами. В длинноволновой области спектра фуллерены практически не поглощают, поэтому по высотам или площадям пиков на хромато-

грамме (косвенные отклики) можно непосредственно судить о количественном соотношении фуллеренов в смеси.

В качестве модификаторов подвижных фаз для косвенного детектирования фуллеренов были выбраны диоктадецилсульфамонифталоцианин ( $H_2Pc(SO_2NHC_{18}H_{37})_2$ ), его комплекс с ниобием ( $((OH)_3NbPc(SO_2NHC_{18}H_{37})_2)$ ), комплекс триоктадецилсульфамонифталоцианина с оловом ( $SnPc(SO_2NHC_{18}H_{37})_3$ ), а также комплекс тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина с цинком ( $ZnPc^I$ ), хорошо растворимые в подвижных фазах.

При косвенном детектировании фуллеренам соответствуют положительные пики (рис. 16), системный пик отрицателен. Это подтверждает наличие сильного межчастичного фуллерен-фталоцианинового взаимодействия, обусловленного близкими диаметрами фуллереновой и порфириновой полостей. π-π-Взаимодействие между молекулами модификатора и анализируемого вещества нарушает распределение фталоцианина между подвижной и неподвижной фазами и приводит к появлению аналитического сигнала. Таков, по-нашему мнению, механизм косвенного детектиро-

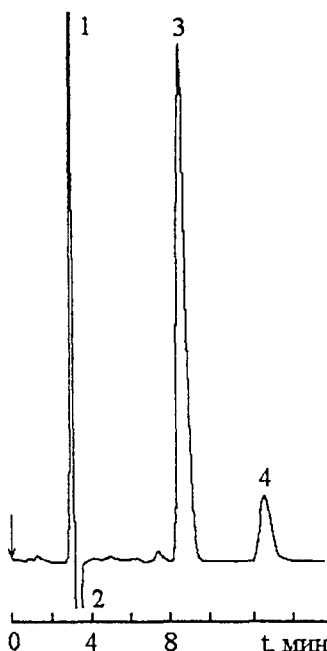


Рис. 16. Хроматограмма смеси фуллеренов  $C_{60}$  (3) и  $C_{70}$  (4). 1 - растворитель (бензол), 2 - модификатор  $ZnPc^I$ . Колонка  $\mu$ -Бондапак  $C_{18}$ , подвижная фаза - ацетонитрил - этилацетат (10:90),  $\lambda=669$  нм.



вания фуллеренов. Взаимодействие модификатора в подвижной и неподвижной фазах с фуллеренами только в одном случае ( $\text{SnPc}(\text{SO}_2\text{NHC}_{18}\text{H}_{37})_3$ ) приводит к некоторому уменьшению времен удерживания фуллеренов.

Хроматограмма (рис. 16) дает представление об истинном соотношении фуллеренов в смеси, в отличие от прямого детектирования, так как в последнем случае ( $\lambda=368$  нм)  $\varepsilon(C_{70}) > \varepsilon(C_{60})$ . Наилучший результат был достигнут при применении  $\text{ZnPc}^{\dagger}$  в качестве модификатора подвижной фазы (90:10) этилацетат - ацетонитрил ( $C_{\text{мод}}=2,0 \cdot 10^{-6}$  М), чувствительность определения по сравнению с таковой при прямом детектировании ( $\lambda=368$  нм) для  $C_{60}$  при  $\lambda=669$  нм возрастает примерно в 2 раза.

Метод косвенного детектирования фуллеренов с помощью фталоцианинов можно применять для быстрого определения соотношений продуктов синтеза в бензоловом (толуоловом) экстракте из фуллереновой сажи. Возможен и количественный анализ, так как концентрационная зависимость линейна в диапазоне  $(3,2-51,0) \cdot 10^{-5}$  М. Установлено, что косвенный отклик увеличивается при повышении концентрации анализируемого соединения ( $C_{60}$ ), уравнение градуировочного графика  $C=3,61 \cdot 10^{-5} h$  ( $R=0,99$ ), где  $h$  - высота хроматографического пика, см;  $C$  - концентрация фуллерена  $C_{60}$ , М; (подвижная фаза этилацетат - ацетонитрил (90:10) - мод.  $\text{ZnPc}^{\dagger}$ ). Содержание  $C_{60}$  в образце фуллереновой сажи составляет 84,2 %.

## Выводы

1. Систематически исследовано хроматографическое поведение тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина и его комплексов с металлами  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Mg}(\text{II})$ ,  $\text{Pd}(\text{II})$ ,  $\text{Rh}(\text{III})$ ,  $\text{Lu}(\text{IV})$ ,  $\text{Dy}(\text{IV})$ ,  $\text{Tb}(\text{IV})$ ,  $\text{Sn}(\text{IV})$  на гидрофобизированных, аминированных и немодифицированном силикагелях методом ВЭЖХ. Установлены закономерности удерживания этих соединений на различных сорбентах в зависимости от состава подвижной фазы, природы центрального атома металла, числа макроциклов в молекуле, температуры и длины колонки. Найдены условия для разделения безметалльных фталоцианинов и порфиринов и их комплексов с металлами.

2. Сопоставлены хроматографические свойства замещенных фталоцианинов и их комплексов с металлами. Показано, что хроматографические характеристики тетра(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)додекахлорфталоцианина, окта-4,5-карбокситфалоцианина и их комплексов с металлами хуже, чем у тетрафенилпорфиринов и тетра-4-*трет*-бутилфталоцианатов. Подтверждено, что центральный атом металла и ароматическая система макроцикла наиболее объемистых лигандов участие в связи адсорбат - адсорбент не принимают, поэтому влияние природы металла на удерживание выражено слабо. Найдены условия для разделения структурных изомеров ди- и триоктадецилсульфамоилпроизводных фталоцианина.

3. В условиях обращенно- и нормально-фазовой ВЭЖХ изучено поведение алкил-, арил- и азамещенных порфиринов, их комплексов с Zn(II), Cu(II) и Pd(II). Подтверждено, что удерживание синтетических порфиринов зависит от количества атомов углерода в боковых заместителях, расположения боковых заместителей и их природы, аза- и бензозамещения, наличия центрального атома металла. Показано, что для идентификации порфиринов с гидрофобными заместителями наиболее перспективны обращенно-фазовые сорбенты. Подобраны условия для разделения близких по структуре порфиринатов цинка, а также атропизомеров; *орто*- и *мета*-изомеров дифенилзамещенных порфиринов.

4. В условиях обращенной фазы исследована адсорбция некоторых фталоцианинов и порфиринов методом ВЭЖХ и статическим. Рассчитаны изотермы адсорбции из статических и хроматографических данных. Показано, что сочетание двух методов изучения адсорбции позволяет получать изотермы в более широком интервале концентраций. Найдено, что процессы адсорбции фталоцианинов в исследованных системах практически равновесны.

Установлено, что классические модели Скотта-Кучеры и Снайдера Сочевинского применимы для описания удерживания порфиринов и фталоцианинов только в ограниченных областях концентраций модификатора (этилацетата). На гидрофобизированном силикагеле эти зависимости близки к линейным для наиболее гидрофобных соединений.

5. Найдены условия для идентификации и количественного определения тетра-4-*трет*-бутилфталоцианина, его комплексов с цинком и никелем, а также 15-фенил-2,8,12,18-тетраметил-3,7-диэтилпорфирина и его комплекса с цинком методом ВЭЖХ. Показана возможность определения этих соединений с высокой чувствительностью со спектрофотометрическим детектированием в видимой (670 и 410 нм - фталоцианинов и порфиринов соответственно) и в ультрафиолетовой (336 нм - фталоцианинов) областях спектра.

6. Изучено хроматографическое поведение тетра(4-нитро-5-фенокси)фталоцианата 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 (60:40) - Силасорб 600 (колонка 150x3,9 мм).

7. Предложены хроматографические системы и найдены условия для косвенного спектрофотометрического детектирования фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в видимой области спектра. Показаны преимущества косвенного детектирования по сравнению с прямым ультрафиолетовым детектированием. Проанализирован экстракт из фуллереновой сажи, содержащий фуллерены C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.

1. . . . .  
^ , - / .  
IAS-3. . 1996. -  
: . . 13.
2. Uvarova M.I., Biykina G.D., Shpigun . . HPLC of tetra-4-t-butylphthalocyanine and its complexes with metals / Abs. of International congress on analytical chemistry. Moscow. 1997.V. 2. E-24.
3. Brykina G.D., Uvarova ML, Shpigun O.A. RP-HPLC of some metal phthalocyanines//Microchim. Acta. 1998. V. 128. '3-4. P. 251.
4. Uvarova M.I., Brykina G.D., Shpigun O.A. The study of adsorption of alkyl- and arylsubstituted porphyrins and their zinc complexes by HPLC method / Abs. of International conference on spectroscopy and chemistry of . . . and their analogs. Minsk. 1998. P. 83.
5. . . . . O.A.  
// . . . . 1999. . 54. 3. . 252.
6. . . . .  
(3,5- - / - -4- ) // .  
. - . . . . 2. . 1999. . 40. 2. . 107.
7. . . . .  
(4- -5- ) / . . . .  
. 1999. . 102.
8. Uvarova M.I., Brykina G.D., Shpigun . . Chromatographic behaviour of some porphyrins and their complexes with Zn, Pd (II) and Cu (II) // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2000. V. 4. P. 209.
9. . . . .  
/ . . . . -  
" -2000". . 2000. . 24.
10. . . . .  
// . . . . 2000.  
. 55. 10. . 1014.
11. . . . .  
-4,5-  
-  
// . . . . 2001. . 75. 1. .  
124.