

۹۹۷۵۱

۸۷/۱/۱۰۵۷۸
۸۷/۱/۱۵



پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

پژوهشکده شیمی تجزیه و معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

عنوان

سنتز فاز های ساکن جدید از نوع پلی آروماتیک برای

کروماتوگرافی مایع به منظور جداسازی گزینش پذیر

هیدروکربن های پلی آروماتیک

اساتید راهنما:

دکتر کوروش تبار حیدر

دکتر سید حمید احمدی

استاد مشاور:

دکتر محمد مجید مجتهدی

نگارش:

فرهاد نوروزی

شهریور ۱۳۸۶

۹۹۷۵۱

۱۴۸۷ / ۱۷ / ۱۵

مؤسسه تخصصی زبان معاصر



وزارت علوم ، تحقیقات و فناوری

« پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران »

نتیجه نهایی و امتحان دفاع از پروژه پایان نامه کارشناسی ارشد

در تاریخ ۱۳۸۶/۶/۲۸ در جلسه‌ای در «محل پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران» در حضور هیئت‌داوران و اعضاء هیئت علمی آقای فرهاد گلچکی نروزی زنجانرود از پایان نامه خویش دفاع به عمل آوردند. هیئت‌داوران که قبلاً رساله ایشان را مطالعه نموده‌اند پس از استماع دفاعیات و پرسش‌های لازم در زمینه علمی و تحقیقاتی ایشان نتیجه را به شرح زیر اعلام می‌دارد.

- پایان نامه در وضع فعلی مورد قبول است و نمره آن می‌باشد.
- پایان نامه در وضع فعلی با تصحیحات جزئی مورد قبول است و نمره آن ۱۸/۵ می‌باشد.
- پایان نامه نیاز به تصحیحاتی دارد که پس از انجام آن و تصدیق هیئت‌داوران با نمره مورد قبول خواهد بود.
- پایان نامه و پروژه نیاز به تکمیل دارد و پس از تأیید هیئت‌داوران نمره اعلام خواهد شد.

اعضاء هیئت‌داوران:

امضاء	رشته تخصصی	سمت	نام و نام خانوادگی	۱ - استاد مدعو خارجی:
	شیمی تجزیه	استادیار	دکتر محمد رضا سنگی	
امضاء	رشته تخصصی	سمت	نام و نام خانوادگی	۲ - اساتید راهنما:
	شیمی تجزیه	استادیار	دکتر کورش تبار حیدر	
	شیمی تجزیه	استادیار	دکتر سید حمید احمدی	
امضاء	رشته تخصصی	سمت	نام و نام خانوادگی	۳ - استاد مشاور:
	شیمی آلی	استادیار	دکتر محمد مجید مجتهدی	
امضاء	رشته تخصصی	سمت	نام و نام خانوادگی	۳ - ممتحن داخلی:
	شیمی تجزیه	استادیار	دکتر مریم وثوق	
امضاء	رشته تخصصی	سمت	نام و نام خانوادگی	۴ - امور آموزش:
	شیمی آلی	دانشیار	دکتر علی شریفی	و تحصیلات تکمیلی

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم که حقیقت عشق و فداکاری هستند.

تشکر و قدردانی

سپاس و ستایش پروردگار یکتا را که توفیق اجرای این تحقیق را به من عطا نمود. صمیمانه ترین تشکر و قدر دانی را به استاد ارجمندم جناب آقای دکتر کوروش تبار حیدر و جناب آقای دکتر احمدی که در تمام مراحل انجام پروژه های تحقیقاتی از نظرات ارزنده و پیگیری مستمر و راهنمایی های دلسوزانه شان بهره مند بودم تقدیم می دارم. همچنین از جناب آقای دکتر محمد مجید مجتهدی که نه بعنوان استاد مشاور، که استاد راهنمای دوم بنده، نهایت تشکر و قدر دانی را به عمل می آورم.

از جناب آقای دکتر سنگی که زحمت داوری این پایان نامه را به عهده داشتند سپاس گزارم. از زحمات جناب آقای دکتر محمد بلورچیان، دکتر شریفی، دکتر کارگشا، دکتر تبار حیدر، و خانم دکتر قاسم زاده که افتخار شاگردی آنها را داشته ام سپاسگزاری می نمایم. از دوستان عزیزم آقایان وحید حمیدی، محمد اقتداری و خانم ها صنم رشیدی و مشعل جواد پور به خاطر تمام همفکری ها و همراهی یشان سپاسگزارم. و همچنین از کلیه اعضای هیات علمی، کارمندان و کارکنان پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران قدر دانی و تشکر می نمایم.

چکیده

فاز های ساکن پیوندی در کروماتوگرافی مایع معمولاً از واکنش بین ترکیب اورگانو کلرو سیلان و سیلیکاژل به عنوان بستر تهیه می گردد. درصد کربن فاز ساکن بر روی سیلیکاژل در آنالیز کروماتوگرافی پارامتری تاثیر گذار و مهم است.

با استفاده از برموفنانترین و برموفتالین و واکنش آنها با دی متیل دی کلرو سیلان، ترکیب اورگانو سیلان تهیه گردید. و از واکنش بین ماده تهیه شده و سیلیکاژل در حلال زایلن و دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد و دمیدن گاز نیتروژن به داخل محلول به منظور مخلوط کردن محتویات بالن و جلوگیری از نفوذ هوا به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس گردید و سپس توسط متانول شسته شده و به این ترتیب فاز ساکن جدید با ۴ درصد تهیه گردید. و در ستونی با مشخصات (طول ۱۲/۵ سانتیمتر و قطر ۴ میلی متر) با فشار ۵۰۰ بار پر شد. به منظور تست ستون از آنالیز مخلوطی از چهار ماده پلی آروماتیک (نفتالین، فنانترین، بنزو آلفا آنتراسن و بنزو آلفا پیرن) در ستون تهیه شده و ستون تجاری به ترتیب با مشخصات فنی (-lichrosorb Si 100 (100-5-C10h8) و (Nuclosil 100-100-5-C18) با استفاده از فاز متحرکی با ترکیب در صد ۶۰/۴۰ استون نیتریل و آب و فلو ۱ میلی لیتر در دقیقه با یکدیگر مقایسه شد. و نتایج بدست آمده زمان های باز داری ۱۵-۷ دقیقه در ستون نفتالنی در مقایسه با زمان های ۷۰-۶۰ دقیقه در ستون تجاری بدست آمد. نتایج نشان داد که سرعت آنالیز در ستون جدید بیشتر از ستون تجاری است و پیک های متقارن تر و تیزتری با کشیدگی کمتری از خود نشان داد.

به این ترتیب با این ستون می توان ترکیبات پلی آروماتیک سنگین تر و با حلقه های بیشتر را در زمان های بسیار کوتاه تر نسبت به ستون های متداول جداسازی کرد.

بخش نظری

- ۱- مروری بر کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا بر روی فازهای معکوس..... ۸
- ۱-۱- انواع گوناگونی از فازهای پیوندی غیرقطبی و تهیه آنها..... ۱۰
- ۱-۱-۱ فاز استری ۱۰
- ۱-۱-۲ فاز آمینی ۱۱
- ۱-۱-۳ فاز کربنی..... ۱۱
- ۱-۱-۳-۱ هالوژنه کردن بستر ۱۱
- ۱-۱-۳-۲ واکنش با واکنشگر گرینارد ۱۲
- ۱-۱-۴ فازهای سیلوکسانی ۱۲
- ۱-۲-۱ انواع فاز ساکن ۱۴
- ۱-۲-۱-۱ فازهای مونومری ۱۴
- ۱-۲-۲-۱ فازهای پلیمری ۱۶
- ۱-۳-۱ بستر فاز ساکن ۱۶
- ۱-۴-۱ نشانندن فاز ساکن بر روی بستر به دو شکل فیزیکی و شیمیایی انجام می شود..... ۱۷
- ۱-۵-۱ تقسیم بندی فاز ساکن بر اساس قطیت..... ۱۸
- ۱-۶-۱ سنتز فازهای پیوندی..... ۱۹
- ۱-۶-۱-۱ واکنشگر اورگانو سیلان ۱۹
- ۱-۶-۲-۱ استفاده از واکنشگرهای آلکوکسی سیلان:..... ۲۲
- ۱-۷-۱ تهیه ای در محل ۲۲

- ۸-۱- دانسیته پوشش سطح ۲۳
- ۹-۱- پیشرفت واکنش ۲۴
- ۲- خصوصیات کروماتوگرافی مایع فاز معکوس ۳۰
- ۱-۱- مکانیسم بازداری ۳۰
- ۲-۲- وابستگی به ترکیب حلال ۳۳
- ۳-۲- وابستگی به دما ۳۵
- ۴-۲- نوع فاز ساکن پر شده ۳۷
- ۵-۲- پایداری فازها ۳۸
- ۶-۲- تکرار پذیری زمان بازداری ۳۹
- ۷-۲- بهینه سازی ۴۰
- ۸-۲- شرایط کاربردی ۴۱
- ۹-۲- خواص تجزیه ای کروماتوگرافی فاز معکوس پیوندی ۴۲
- ۱۰-۲- جمع بندی ۴۴
- ۳- ساختار سیلیکاژل ۴۸
- ۱-۳- ساختار سیلیکاژل قبل از پیوند ۴۸
- ۲-۳- ساختار سیلیکاژل بعد از پیوند خوردن ۵۰
- ۴- تکنیک های پر کردن ستون های کروماتوگرافی مایع ۵۴
- ۱-۴- خشک ۵۴
- ۲-۴- مرطوب ۵۵
- ۳-۴- مراحل پر کردن ستون ۵۷

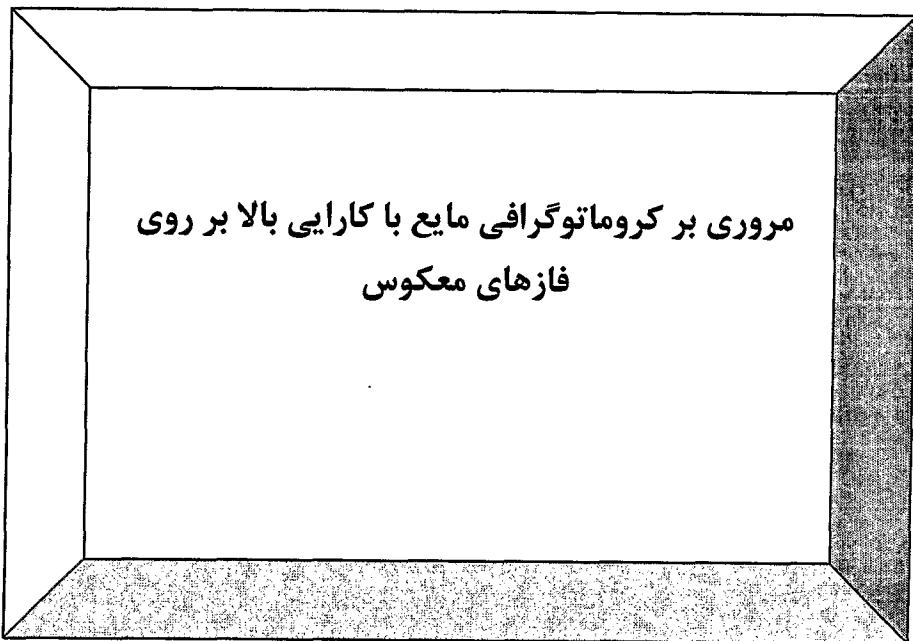
- ۵- هیدروکربن های پلی آروماتیک ۶۰
- ۵-۱- ساختار شیمیایی ۶۱
- ۵-۲- واکنش ها ۶۲
- ۵-۳- هیدروکربن های پلی آروماتیک در آب ۶۲
- ۵-۴- هیدروکربن های پلی آروماتیک در رسوبات ۶۲
- ۵-۵- سمیت هیدروکربن های پلی آروماتیک ۶۳
- ۶-۱- شیشه آلات مورد نیاز ۶۸
- ۶-۲- مواد اولیه ۶۸
- ۶-۳- دستگاه ها ۶۸
- ۶-۴- تهیه مواد اولیه ۶۹
- ۶-۴-۱- خشک کردن حلال ها ۶۹
- ۶-۵- تهیه نفتیل لیتیم ۷۰
- ۶-۶- سنتز واکنشگر سیلانیزه کننده ۷۰
- ۶-۷- تهیه فناتریل لیتیم ۷۱
- ۶-۸- سنتز واکنشگر سیلانیزه کننده ۷۲
- ۶-۹- سنتز فاز ساکن ۷۲
- ۶-۹-۱- سنتز پرکننده ستون کروماتوگرافی از نوع نفتالی ۷۲
- ۶-۹-۲- سنتز پرکننده ستون کروماتوگرافی از نوع فناترنی ۷۳
- ۶-۱۰- آنالیز عنصری ۷۴
- ۶-۱۰-۱- فاز نفتالی ۷۵

۶-۱۰-۲- فاز فنانترنی ۷۵

۶-۱۱- پر کردن ستون ۷۵

۶-۱۲- تست ستون پر شده ۷۶

بخش نظری



مروری بر کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا بر روی
فازهای معکوس

۱- مروری بر کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا بر روی فازهای معکوس

اکثر آنالیزها توسط کروماتوگرافی جامد-مایع یا مایع-مایع با استفاده از فاز ساکن قطبی و فاز متحرک غیر قطبی انجام می شود. با چنین سیستم هایی بر همکنش های ویژه ای بین آنالیت و فاز ساکن رخ می دهد و بازداری ترکیبات اساساً به نوع گروه های عاملی موجود در مولکول وابسته است.

تکنیک های متنوعی از کروماتوگرافی فاز معکوس در سال ۱۹۵۰ توسط هاوارد^۱ و مارتین^۲ [۱] ابداع شد که در آن از فازهای ساکن غیر قطبی و شوینده های غیر قطبی استفاده می شد، کروماتوگرافی فاز معکوس تا سال ۱۹۶۹، فقط در شیوه^۳ کروماتوگرافی مایع-مایع بکار گرفته می شد که آن هم به دلیل فقدان جاذب های مناسب بود. فاز ساکن مایعی با ترکیب غیر قطبی و وزن مولکولی بالا بود، به عنوان مثال لوک^۴ [۲] در مطالعه بر روی کروماتوگرافی مایع-مایع از سیستم استونیتریل و اسکوالان^۵ استفاده کرد.

از زمان ابداع فازهای پیوندی شیمیایی در سال ۱۹۶۹ توسط هالاز^۶ و سباستین^۷ [۳] کروماتوگرافی فاز معکوس بطور چشمگیری توسعه یافت و تکنیک های جدید پیوند زدن ابداع شد، و از سال ۱۹۷۴ سیلیکا ریز ذره بکار گرفته شد، به ترتیبی که امروزه ستون های کارآمدی با فازهای ساکن پیوندی وجود دارد. باید به این موضوع اشاره کرد که پیوند زدن شیمیایی بر روی سطح سیلیکا برای گروه های قطبی و کم قطبی نیز امکان پذیر است و فقط محدود به کروماتوگرافی فاز معکوس نمی شود و بنابراین در کروماتوگرافی فاز نرمال نیز استفاده می شود. به همین دلیل پراید^۸ [۴] توسعه در فاز پیوندی را مهمترین پیشرفت کروماتوگرافی مایع اعلام کرد.

¹ haward

² martin

³ mode

⁴ Locke

⁵ squalen

⁶ Halasz

⁷ Sebastian

⁸ pryde

استفاده از کروماتوگرافی فاز پیوندی بجای کروماتوگرافی مایع - مایع چندین مزیت دارد، که عبارتند از :

۱. در کروماتوگرافی مایع - مایع ، فاز ساکن و متحرک بایستی کاملاً غیر قابل امتزاج (مخلوط نشدنی) باشد که به ندرت امکان پذیر است ، از این رو ضروریست که پیش ستون تغلیظ شده با فاز ساکن لود شده^۱ زیاد استفاده شود .

۲. فاز ساکن بر روی بستر جامد تنها بوسیله نیروهای بین سطحی و مکانیکی نگه داشته می شوند به همین دلیل نمی توان در سرعت جریان های بالا از آن استفاده کرد ، که به دو دلیل ، از یک سو در نتیجه سرعت های بالا نیروهای برشی بزرگی ایجاد شده و فاز ساکن را شسته و همراه خود حمل می کند و از طرف دیگر گرمای تولید شده موضعی توسط این نیروها امتزاج پذیری فازها را افزایش می دهد .

۳. با سیستمی مشخص و معین فقط در گستره محدودی از فاکتورهای ظرفیت و ضریب توزیع می توان آزمایش انجام داد . به این معنی که تغییر قدرت حلال شوینده (فاز متحرک) در کروماتوگرافی مایع - مایع تقریباً به استثناء سیستم های سه تایی غیر ممکن است .

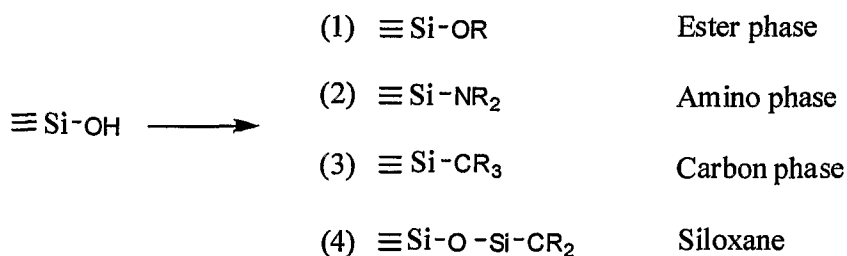
۴. استفاده از شویش گرادینانی و کاردردهماهای بالا در مواقعی که ویسکوزیته حلال زیاد است و نیاز به دماهای بالا را دارد ، غیر ممکن است . بالاخره اینکه کارایی ستون ضعیف است که به دلیل ضخامت کم فاز ساکن مایع است و باید به این نکته توجه کرد که حل شدن فاز ساکن در شوینده باعث ایجاد مزاحمت هایی می شود . در این روش زمانی که بعد از جداسازی ، بررسی های طیف سنجی مورد نیاز است ، یا در کروماتوگرافی تهیه ای ، بهینه سازی شیوه آنالیز با نقصان روبرو می شود .

¹ Loaded

۱-۱- انواع گوناگونی از فازهای پیوندی غیرقطبی و تهیه آنها

چهار نوع پیوند برای اتصال بین گروه عاملی آلی و سطح سیلیکا وجود دارد که برای آماده کردن

فازهای پیوندی بکار گرفته می شوند :



گروه های آلی قطبی یا غیر قطبی می توانند باشند .

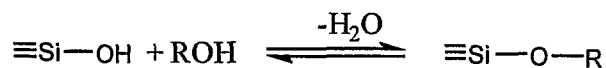
۱-۱-۱ فاز استری

فاز ساکن استری اولین بار توسط هالاز و سبستین [۳] ابداع شد، و از واکنش مستقیم بین سیلیکاژل و

الکل بدست می آید . این نوع پیوند به دلیل ناپایداری در محلول متلاشی می شود (هیدرولیزاستر) . به

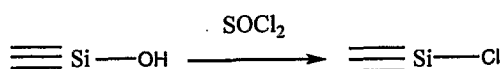
همین دلیل در استفاده از محلول های آبی به عنوان فاز متحرک که در کروماتوگرافی فاز معکوس خیلی مهم

و اساسی است ، محدودیت ایجاد میشود .



۱-۱-۲- فاز آمینی

فازهای آمینی از نقطه نظر سولولیز پایدارتر از فازهای استری هستند و از آنها می توان در حلال های آبی با pH در گستره ۵-۷ استفاده کرد. به منظور تهیه این نوع فازها، سیلانول های موجود در سیلیکا با اتم های کلر تیونیل کلراید جانشین می شود.



و سپس گروه های کلرو سیلان با آمینی نوع اول یا دوم (RNH₂ و R₂NH) برای رسیدن $\equiv \text{Si}-\text{NR}_2$ واکنش می دهند که ساختارش بررسی^۱ شکل است. و واکنش های پلیمریزاسیون ناخواسته غیرممکن می شوند و در نتیجه مقاومت در انتقال جرم در فاز ساکن کم است. و از آنجا که به نظر نمی رسد که این جاذب ها کاربردهای متعددی داشته باشند. بطور تجاری در دسترس نیستند.

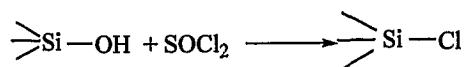
۱-۱-۳- فاز کربنی

فاز ساکن کربنی بوسیله SiCR₃ واکنش بین مشتق گرینارد مناسب با ترکیبات آلی لیتم با گروه

های $\equiv \text{Si}-\text{Cl}$ بدست می آید

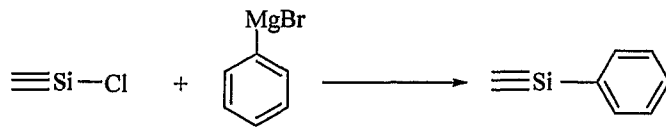
سنتز فاز ساکن از نوع $\text{>Si}-\text{CR}_3$ معمولاً در دو مرحله انجام می گیرد:

۱-۱-۳-۱- هالوژنه کردن بستر

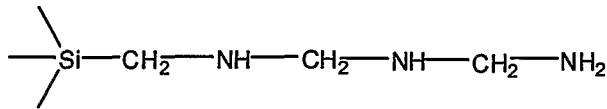


^۱ Brush

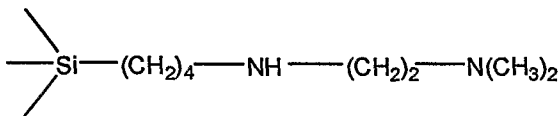
۱-۳-۲ واکنش با واکنشگر گرینیارد .



هالاز و سباستین [۳] شیوه متفاوتی در تهیه ای فازهای پیوندی شیمیایی حاوی پیوند کربن - سیلیکون استفاده کردند . آنها سیلیکاژل را با دی متیل دی کلروسیلان و سپس در معرض هگزا متیل دی سیلان به منظور کلروبرموناسیون قرار دادند، و به دنبال آن با دی اتیلن تری آمینواکنش دادند . محصول با ساختار زیر تولید می شود :



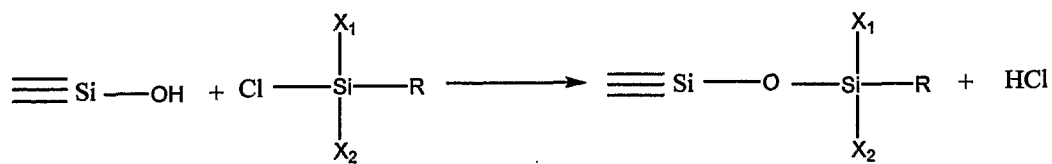
با دی بوتیل دی کلروسیلان و N،N دی متیل اتیلن دی آمین فازی به ساختار زیر رسیدند :



این فازهای مونومری از نوع بررسی بوده و ، از لحاظ گرمایی و هیدرولیتیکی از فاز استری پایدارترند و انتقال جرم خیلی سریع دارند . پیوند فاز کربنی در محلول های خیلی بازی ناپایدار است .

۱-۱-۴ فازهای سیلوکسانی

فازهای ساکن پیوندی در مواردیکه فاز ساکن از طریق پیوند سیلوکسان با بستر ایجاد می شود بوسیله واکنش گروه های سیلانول سطح بستر با واکنشگر اورگانو کلرو سیلان بدست می آید .

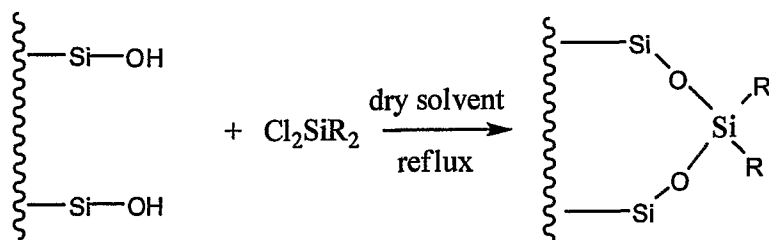


همچنین استفاده از اورگانوآلکیل سیلان نیز امکان پذیر است. اما دیلدر^۱ و همکارانش [۵] تشکیل ذرات توده ای با این روش را مشاهده کردند.

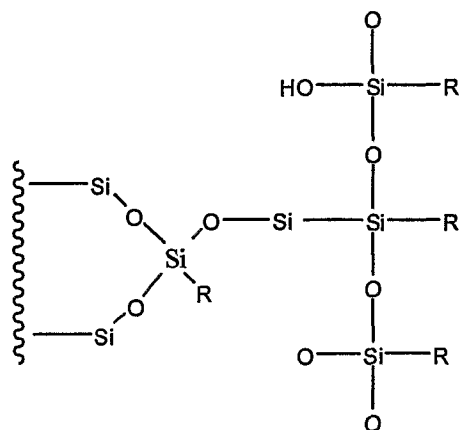
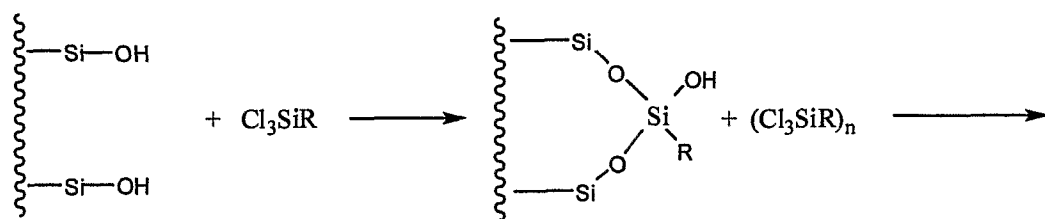
استفاده از واکنشگر مونوکلروسیلان در قیاس با دی کلرو و تری کلروسیلان برای اجتناب از پلیمریزاسیون، ارجح تر است، معمولاً گروه عاملی زنجیر اکتادسیل است و فازهای اکتادسیل سیلان یکی از متداول ترین پرکننده فاز ساکن نوع سیلوکسان است که بدست می آیند.

فازهایی دیگر همانند آمین، نیتریل، فنیل، اتیل یا اکتیل نیز همچنین به سطح سیلیکا متصل می شوند. از آنجائیکه فقط ۴۵٪ گروه های سیلانول سطح پیوند می خورند، و از آنجائیکه سیلانول های آزاد سبب پیک های نامتقارن می شوند، گروه های سیلانول آزاد باقی مانده بوسیله واکنش با تری متیل کلروسیلان پوشانده شده، و سطح کاملاً هیدروفوبیکی بدست می آید.

اگر دی یا تری سیلان در مشتق سازی استفاده شود. واکنش های زیر امکان پذیر می شود:



¹ Deelder



فقط ۲ تا از کلر تری کلر و یا دی آلكوكسى باقى مانده به گروه هاى هيدروكسيل هيدروليز مى شوند اگر آب از سيستم حلال خارج نشود. كه اين خود منتهى به واكنش زيادى با واكنشگر زيادى و تشكيل فازهاى چند لايه اى مى شود. اگرچه اين فازها در كروماتوگرافى گازى مفيد هستند، ولى به دليل انتقال جرم كند و گيرافتادن حلال در شبكه پليمرى، در كروماتوگرافى مايع كمتر مورد نياز است.

۲-۱- انواع فاز ساكن

۱-۲-۱- فازهاى مونومرى

فازهاى مونومرى بطور بسيار گسترده اى بكار گرفته شده اند. كارايى هاى آنها خيلى بيشتر از كارايى هاى بدست آمده از فازهاى پليمرى هستند. كه به واسطه ميزان نفوذ سريعتر در فاز ساكن است. واكنش تهيه اى در حلال كاملاً خشك انجام مى شود (عموماً تولوئن) تحت رفلاكس طولانى و خارج كردن اسيد كلريدريك بطور پيوسته توسط حباب هاى نيتروژن خالص كه از بين مخلوط مى گذرد. زمانيكه

واکنشگر دی یا تری کلروسیلان است ، عدم حضور آب به منظور اجتناب از واکنشهای پلیمریزاسیون پیوند عرضی بسیار موثر است . از طرفی با مونوکلروسیلان ، پلیمریزاسیون رخ نمی دهد . روشهای گوناگونی در مقالات شرح داده شد . هوپر^۱ و ماژور^۲ [۶] اطلاعات جالبی درباره شیوه های پیوندی ارائه دادند . کینگستون^۳ و گرهارت^۴ [۷] در جزئیات اصلاح سازی بی پوراسیل^۵ با اکتا دسیل تری کلرو سیلان شرح دادند .

مشارکت پارامترهای متفاوت در کیفیت فازهای پیوندی و پیشرفت واکنش (پوشش سطح) اخیراً مطالعه و بحث شده است . جابجایی واکنش بوسیله محصول ها گاهی اوقات بسیار جدی است ، خصوصاً برای فاز کربنی به این دلیل که محصول واکنش نمک معدنی است . واکنش پذیری واکنشگر ها نیز مورد توجه قرار گرفته است ، کارچ^۶ [۸] و همکارانش متوجه شدند زمانی که از واکنشگر های دی یا تری کلروسیلان و محیط عاری از آب استفاده شود نسبت به مونوکلروسیلان ، پوشش بیشتری از فازهای مونومری بدست می آید. استفاده از مقدار زیادی سیلان و خارج کردن محصولات فرار بطور پیوسته از ظرف واکنش ضروری است . با این حال هوپر و ماژور [۶] قابلیت تکرارپذیری خوبی برای واکنش پیوندی بدست آوردند .

فاز های مونومری پیوندی را اغلب با عباراتی جالب مانند *molecular fur, brushes, bristles*

توصیف می کنند

¹ Hopper
² Majors
³ Kingston
⁴ Gerhart
⁵ Porasil B
⁶ Karch