

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

در یکران زندگی دو چیز افونم میکند:

آبی آمان که مینم و میدانم که نیست و خدایی که نمینم و میدانم که هست...

و چه زیباست این یکران افونکر...



پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
پژوهشکده دستگاهوری و آنالیز مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

تهیه و ارزیابی ۲۵،۲۷- دیپروپوکسی - ۲۸،۲۶- بیس - [۳]- پروپیل اکسیدیمتیل -
سیلوکسان [کالیکس [۴]آرن به عنوان فاز ساکن نوین در HPLC به منظور جداسازی
آمینواسیدهای مشتق سازی شده

استاد راهنما

دکتر کوروش تبارحیدر

استاد مشاور

دکتر رضا زادمرد

نگارش

مریم ایمانی

بهمن ۱۳۸۹هـ

تقدیم به

پدر و مادام و خدای رابی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری خداکار نصیحت ساخت که در سایه درخت پربار وجودشان یاسایم و در سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش
نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم.

و تقدیم به

بسر مهربانم و قوی محبت را با همه وجود به من تقدیم و مرا شرمزنده الطاف کریانهاست کردی و با دلگرمیت مشوق این راه طولانی شدی

و تقدیم به

فرشته کوچکی که بصبرانه برای آمدنش بجز شادی نمیکنم.

با سکر از

استاد عزیزم جناب آقای دکتر تبار حیدر که صبورانه در کنار من بودند و مراد انجام این پروژه هدایت کردند.

استاد دلسوزم جناب آقای دکتر زاورم که همراه مشوق و کمک من در انجام این پروژه بودند.

جناب آقای دکتر سالی که قبول زحمت کرده و داوری پایان نامه من را بر عهده گرفتند.

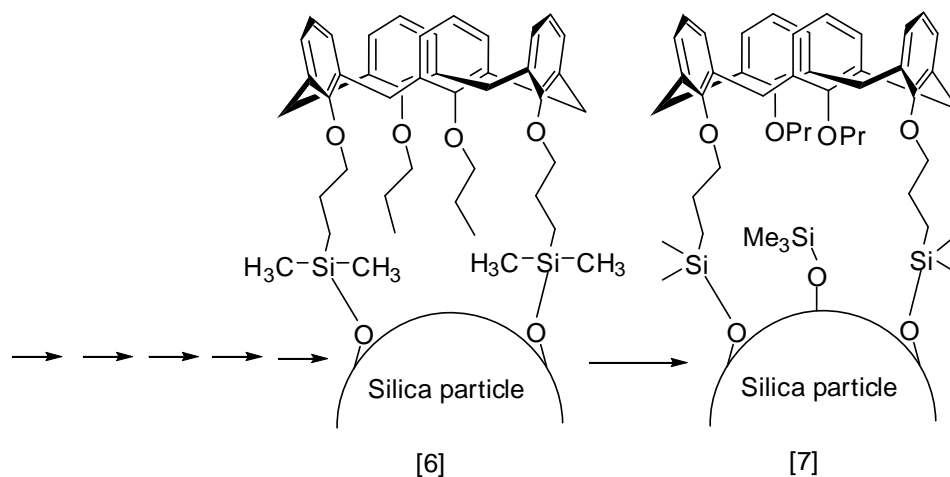
از اساتید عزیزم در پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی، جناب آقای دکتر کارکش، دکتر احمدی، دکتر شلونی و سرکار خانم دکتر وثوق.

از دوستان خوبم، خانم باهر انطاری، ملیحه رمضانعلی، سعیده محمد جعفری، زهرا پروین، زهرا سرست، سیده شیروزی و آقای شکری.

ببخشید از آقایان محمدتین و اصغر نجفی که در انجام این پروژه به بنده کمک کردند.

چکیده

تهیه فازهای ساکن HPLC همیشه مورد تقاضا بوده است. تولید فازهای ساکن بدلیل کاربرد وسیع HPLC همیشه ادامه دارد. استفاده از فازهای ساکن یکپارچه در علم جداسازی به خاطر خواص منحصر به فرد این فازها در تراوایی، انتقال جرم، کارایی و خروجی مناسب همواره الهام بخش کار محققین بوده است. کار حاضر روشی برای سنتز فاز ساکن جدید بر پایه پیوند سیلوکسان است. به منظور سنتز این فاز، لیگاند ۲۷، ۲۵- دیپروپوکسی- ۲۸، ۲۶- بیس- [۳- پروپیل اکسیدیمتیل سیلوکسان] کالیکس [۴] آرن طی ۶ مرحله سنتز و روی سیلیکاژل تثبیت و (Calix[4]Pr) به منظور داشتن کارایی بهتر نگهدارنده با تریمتیلکلروسیلان اصلاح شد. ویژگیهای فازهای سنتز شده با استفاده از آنالیز عنصری، طیفسنجی زیرقرمز و تجزیه گرمایی مورد بررسی قرار گرفتند.



(Calix[4]Pr) تهیه و برای جداسازی آمینواسیدهای مشتق‌سازی شده توسط HPLC مورد استفاده قرار گرفت. اثر شویش یکنواخت و شبیه، pH و دمای ستون در زمان بازداری و گزینشپذیری Fmoc-Aminoacid ها مورد مطالعه قرار گرفت. در رابطه با مکانیسم بازداری نیز بحث شد. نتایج نشان داد که فاز جدید همانند فازهای معکوس عمل میکند. با این وجود به نظر میرسد که برهمکنشهای طرد اندازه، الکترون- π ، π - π و آبگریز در فرایند جداسازی نقش دارند.

کلمات کلیدی: کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، آمینواسیدهای مشتق‌سازی شده، ارزیابی فاز ساکن کالیکس [4] آر ن

فصل اول: پیشینه و مطالعات تئوری

- ۱-۱ درآمدی بر کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا
- ۲-۱-۱ بررسی ساختار سطحی کازل
- ۱-۲-۱ اندازه‌گیری غلظت سیلانولهای سطح سیلیکاژل
- ۳-۱ فازهای پیوندی
- ۱-۳-۱ روش‌های سنتز فازهای پیوندی
- ۱-۳-۱-۱ فاز استری
- ۲-۱-۳-۱ فاز آمینی و کربری
- ۴-۱-۳-۱ فازهای ساکن سطح کسان
- ۱-۵-۱-۳-۱ فازهای ساکن کالیکس آر ن
- ۴-۱ کالیکس [n] آرنها
- ۱-۴-۱ مقدمه
- ۲-۴-۱ صورتبندی کالیکس آر ن

.....۱۳.....	۳-۴-۱ نمایش صورتبندی کالیکس آرنها
.....۱۴.....	۴-۴-۱ کاربرد کالیکس آرنها
.....۱۵.....	۱-۴-۴-۱ کالیکس آرنها برای جداسازی
.....۱۵.....	۲-۴-۴-۱ به عنوان فاز جامد در استخراج
.....۱۵.....	۳-۴-۴-۱ به عنوان فاز ساکن
.....۱۶.....	۴-۴-۴-۱ به عنوان اصلاحگر فاز متحرک
.....۱۶.....	۵-۴-۱ شناسایی ترکیبات با استفاده از کالیکس آرنها
.....۱۷.....	۱-۵-۴-۱ شناسایی آمینواسیدها
.....۱۸.....	۲-۵-۴-۱ شناسایی آمینواسیدها با استفاده از کالیکس آرنها
.....۱۹.....	۳-۵-۴-۱ شناسایی آمینواسیدها با پتیدوکالیکس [۴] آرنها
.....۱۹.....	۴-۵-۴-۱ شناسایی اولیگوپتید
.....۲۰.....	۵-۱ آمینواسیدها
.....۲۰.....	۱-۵-۱ اهمیت و کاربرد آمینواسیدها
.....۲۱.....	۲-۵-۱ روشهای جداسازی و اندازهگیری آمینواسیدها
.....۲۱.....	۱-۲-۵-۱ کروماتوگرافی روی کاغذ
.....۲۱.....	۲-۲-۵-۱ الکتروفورز
.....۲۲.....	۳-۲-۵-۱ کروماتوگرافی ستونی با رزینهای تعویض کننده یون
.....۲۲.....	۴-۲-۵-۱ کروماتوگرافی RP-HPLC
.....۲۵.....	<u>فصل دوم: مواد، تجهیزات و روش کار</u>
.....۲۶.....	<u>۱-۲ سنتز فاز ساکن ستون کروماتوگرافی</u>
.....۲۶.....	<u>۱-۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز لیگاند</u>

..... ۲۶	<u>HPLC</u> ۲-۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده برای
..... ۲۷	۳-۱-۲ تجهیزات مورد استفاده
..... ۲۷	<u>۴-۱-۲ دستگاههای مورد استفاده برای آنالیز و بررسی نتایج</u>
..... ۲۷	<u>۵-۱-۲ خشک کردن حلالها و آمادهسازی مواد شیمیایی مختلف</u>
..... ۲۷	۱-۵-۱-۲ دی متیل فرامید DMF
..... ۲۸	<u>۲-۵-۱-۲ تتراهیدروفوران THF</u>
..... ۲۸	<u>۳-۵-۱-۲ پارازیلین</u>
..... ۲۸	<u>۴-۵-۱-۲ استونیتربیل</u>
..... ۲۸	<u>۵-۵-۱-۲ تولوئن</u>
..... ۲۸	<u>۶-۵-۱-۲ دیکلرومتان</u>
..... ۲۹	<u>۷-۵-۱-۲ خشک کردن سیلیکاژل</u>
..... ۲۹	<u>۸-۵-۱-۲ تهیه هگزا کلروپلاتین ۱٪ در ایزوپروپانول</u>
..... ۲۹	<u>۹-۵-۱-۲ تهیه بافر در pH های متفاوت</u>
..... ۳۲	<u>۶-۱-۲ سنتز لیگاند کالیکس [۴]آرن</u>
..... ۳۲	۱-۶-۱-۲ سنتز ۵ و ۱۱ و ۱۷ و ۲۳- پارا- ترشیو- بوتیل - ۲۵ و ۲۶ و ۲۷ و ۲۸- تتراهیدروکسیکالیکس [۴]آرن (۲)
..... ۳۳	۲-۶-۱-۲ سنتز ۲۵ و ۲۶ و ۲۷ و ۲۸- تتراهیدروکسیکالیکس [۴]آرن (۳)
..... ۳۵	۳-۶-۱-۲ سنتز ۲۶ و ۲۸- دیروپنوکسی - ۲۵ و ۲۷ دیهیدروکسیکالیکس [۴]آرن (Cone) (۴)
..... ۳۶	۴-۶-۱-۲ سنتز ۲۶ و ۲۸- دیروپنوکسی - ۲۵ و ۲۷ دیروپوکسیکالیکس [۴]آرن (Cone) (۵)
..... ۳۸	۵-۶-۱-۲ سنتز ۲۶ و ۲۸- بیس [۳- (کلرودیمتیلسیلیل) پروپنوکسی] - ۲۵ و ۲۷ دیروپوکسیکالیکس [۴]آرن (Cone) (۶)
..... ۴۰	<u>۶-۶-۱-۲ سنتز فاز ساکن دو عاملی</u>

۷-۶-۱-۲ سنتز فاز ساکن دو عاملی هیبرید شده یا تریمتیلکلروسیلان (End capping)

فصل سوم: آنالیز و نتیجه‌گیری

۱-۳ تعیین خصوصیات فاز ساکن

۱-۳-۱ آنالیز عنصری

۱-۳-۲ طیفسنجی فرورسرخ

۱-۳-۳ روش گرماوزن سنجی (TGA)

۱-۳-۴ گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)

۲-۳ پر کردن ستون

۳-۳ تست ستون

۱-۳-۳ تست گزارش ستون

۱-۳-۳-۱ تست گزارش ستون مربوط به ستون C₁₈ تجاری

۱-۳-۳-۲ تست گزارش ستون مربوط به ستون فنیل تجاری

۱-۳-۳-۳ تست گزارش ستون مربوط به ستون کالیکسآرن سنتزی

۲-۳-۳ تست مربوط به مخلوط ۱۰ تایی آمینواسیدهای مشتق‌سازی شده

۱-۲-۳-۳ تهیه مخلوط آمینواسیدهای مشتق‌سازی شده

۲-۲-۳-۳ بهینه سازی روش برای جداسازی آمینواسیدها

۳-۲-۳-۳ تست مخلوط آمینواسیدها با استفاده از روش بهینه شده و ستون C₁₈

۴-۲-۳-۳ تست مخلوط آمینواسیدها با استفاده از روش بهینه شده و ستون فنیلی

۳-۳-۳ تست مخلوط ترکیبهای نیتروآروماتیک

۱-۳-۳-۳ تست مربوط به ستون C₁₈ تجاری

۲-۳-۳-۳ تست مربوط به ستون فنیل تجاری

۳-۳-۳-۳ تست مربوط به ستون کالیکسآرن سنتزی

۴-۳-۳ گزینشپذیری متیلنی و فنیلی

۵-۳-۳ تست گزینشپذیری فضایی

۴-۳ جمعندی و نتیجهگیری

منابع

پیوست

۷۱

۷۲

۷۹

۸۲

۸۶

۹۰

فصل اول

مبینه و مطالعات تئوری

۱-۱ درآمدی بر کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

آنچه امروزه به عنوان کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) شناخته میشود، حاصل حدود ۴۰ سال کار و تحقیق مداوم در زمینه گسترش فازهای ساکن به منظور جداسازی ترکیبهای گوناگون میباشد.

جداسازیها در HPLC براساس توزیع مایع-مایع [۱] یا از طریق مایع-جامد (جذبی) انجام میشود [۲]. هر دو

این روشها با وجود مزایا مشکلاتی را نیز در برداشتنده که از آن جمله میتوان به موارد زیر اشاره کرد. برای مثال کروماتوگرافی مایع-مایع با اینکه گزینشپذیری مناسبی داشت اما بهتدریج هنگام شویش، با عبور فاز متحرک بخشی از فاز ساکن مایع را در خود حل میکرد و تکرارپذیری کاهش مییافت. این مشکل هنگام کار کردن در شرایط شویش شیبی^۱ بیشتر میشد بنابراین پیش از شویش فاز متحرک از فاز ساکن اشباع شده و سپس از داخل ستون عبور میکرد. با این کار شویش فاز ساکن با فاز متحرک کم و تکرارپذیری افزایش مییافت [۳].

در رابطه با کروماتوگرافی مایع-جامد نیز چند مشکل اساسی وجود داشت. در این نوع فازها اغلب از سیلیکاژل به منظور فاز ساکن استفاده میشد. از معایب سیلیکاژل، ناتوانی بکارگیری فازهای متحرک بر پایه آبی است، سیلیکاژل در حضور آب به شدت فعالیت خود را از دست میدهد، بنابراین قدرت بازداري و در نتیجه گزینش پذیری آن هم کاهش مییابد. همچنین تنها در pH محدودی ۴ تا ۸ قادر به کار است. سیلیکاژل حلالیت قابل توجهی در آب دارد، ستونی که با این ترکیب پر شده باشد به تدریج در حضور آب مقدارش تغییر کرده بنابراین تکرارپذیری در کار نخواهیم داشت. بعلاوه این ستونها در جداسازی ترکیبهای غیرقطبی نیز با محدودیت روبرو بودند.

بروز چنین مشکلاتی این علم را بسوی گسترش فازهای پیوندی برای استفاده در کروماتوگرافی پیش برد که

بسیاری از معایب HPLC را برطرف میکرد [۴].

¹ High performance liquid chromatography

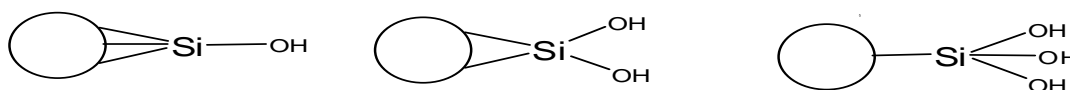
² Liquid-solid chromatography

³ Gradient

۱-۱-۲ بررسی ساختار سیلیکاژل

بافت ذرات سیلیکاژل اولیه شامل هسته‌های از اتمهای سیلیکون می‌باشد که توسط اتمهای اکسیژن با پیوند

سیلوکسانی^۴ (سیلیسیوم-اکسیژن-سیلیسیوم) به هم متصل شده‌اند. در سطح هر ذره اولیه مقداری گروههای هیدروکسیل اشباع نشده از پلیمر سیلیسیک اسید^۵ باقی مانده، که همین گروهها سبب قطبشیدن سیلیکاژل میشود. علاوه بر این بعدا خواهیم دید که از گروههای هیدروکسیل برای ایجاد پیوند استفاده خواهد شد. از لحاظ تئوری گروههای هیدروکسیل سطح سیلیکاژل به سه دسته تقسیم میشوند، که از چپ به راست دارای یک، دو^۶ و سه گروه هیدروکسیل میباشند.



شکل ۱-۱ اشکال متفاوت گروههای هیدروکسیل موجود در سطح سیلیکاژل

احتمال وجود هر یک از این فرمها در سیلیکاژل وجود دارد. میزان حضور هر فرم توسط سیندورف^۷ و مایکل^۸ با استفاده از تکنیک NMR مشخص شده است [۵-۶]. نتایج نشان میداد که بیشترین حالت قرار گرفتن گروههای هیدروکسیل به فرم یکتایی می‌باشد.

۱-۲-۱ اندازه‌گیری غلظت سیلانولهای سطح سیلیکاژل

یکی از مهمترین مطالعاتی که در زمینه سیلیکاژل انجام شده است، تخمین غلظت گروههای هیدروکسیل روی سطح آن می‌باشد. تعداد زیادی از محققین با روشهای مختلف غلظت سیلانولهای سطح سیلیکاژل را اندازه‌گیری و برای بیان مقدار آن بیشتر از واحد $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ یا OH/nm^2 استفاده کرده‌اند.

⁴ Siloxane bonds

⁵ Silicic acide

⁶ Geminal

⁷ Sindorf

⁸ Maciel

سه روش عمومی جهت اندازه‌گیری گروه‌های سیلانولی در سطح سیلیکاژل وجود دارد، که شامل روشهای شیمیایی، فیزیکی و محاسبات تئوری میباشد.

نتایجی که از تکنیکهای مختلف تجزیهای برای تعیین غلظت سیلانولهای سطح سیلیکاژل به دست آمده است، تقریباً با یکدیگر مشابهت داشته و مقدار آن برابر $8 \pm 1 \mu\text{mol/m}^2$ است [۷-۱۴].

۱-۳ فازهای پیوندی

به منظور رفع مشکلات فازهای ساکن، HPLC به سمت فازهای جدید آلی که به صورت شیمیایی با نگهدارنده پیوند خورده بودند پیش رفت [۱۵-۱۸].

آنچه در کروماتوگرافی مایع اهمیت فراوانی یافته، توانایی جداسازی ترکیبهای مختلف با قطبیت‌های متفاوت و گزینشپذیری در تجزیه ترکیبهای پیچیده میباشد که تهیه فازهای ساکن نیز میبایستی در این جهت پیش می‌رفتند. فازهای جدید قادر به جداسازی ترکیبهایی با قطبیت متفاوت، در حضور فاز متحرک آبی و آلی و در گستره وسیعتری از pH بودند.

فازهای پیوندزده به سیلیکاژل را بسته به قطبیتشان به دو گروه فاز نرمال (فاز ساکن قطبی و فاز متحرک غیرقطبی) و فاز معکوس (فاز ساکن غیر قطبی و فاز متحرک قطبی) تقسیم بندی میکنند، که امروزه استفاده از فازهای معکوس بسیار متداول شده است. در ادامه مختصر شرحی بر روشهای تهیه انواع فازهای پیوندی خواهد آمد.

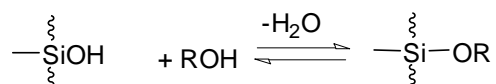
۱-۳-۱ روش های سنتز فازهای پیوندی

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

پیوندی به کار گرفته میشوند. گروه‌های آلی بسته به هدف جداسازیها میتوانند قطبی یا غیر قطبی باشند.

۱-۱-۳-۱ فاز استری

فاز استری از اولین انواع فازهای پیوندی هستند که اولین بار توسط هالاز و سباستین [۱۹] ابداع شد، و از واکنش مستقیم بین سیلیکاژل و الکل بدست میآید (شکل ۱-۳ الف). این نوع پیوند به دلیل ناپایداری در محلول متلاشی میشود (آبکافت استر). به همین دلیل در استفاده از محلولهای آبی به عنوان فاز متحرک در کروماتوگرافی فاز معکوس، محدودیت ایجاد میشود.



شکل ۱-۲ آبکافت استر در حضور محلولهای آبی

۱-۱-۳-۲ فاز آمینی و کربنی

به منظور رفع نقایص فازهای استری، فازهای پیوندی Si-C و Si-N گسترش پیدا کردند. مراحل ساخت شامل

یک مرحله کلردار کردن گروههای هیدروکسیل سطح سیلیکاژل با استفاده از تیونیل کلرید (یا فسوژن) و سپس

واکنش سیلیکای کلردار شده با ترکیب گرینیارد مناسب برای ایجاد پیوند Si-C [۲۰] یا با آمین برای ایجاد پیوند

Si-N میباشد [۲۱]. شکل ۱-۳ ب این مراحل را نشان میدهد.

دو فاز جدید نسبت به فاز سیلیکات استر، مقاومت بیشتری در برابر آب کافت که در کروماتوگرافی فاز معکوس

مورد نیاز است از خود نشان میدادند.

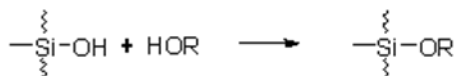
این دو نیز تمام انتظارات را برآورده نمی‌کردند، واکنش گرینارد که برای تهیه فاز Si-C بکاربرده می‌شد، گاهی فقط غلظت کمی از لیگاند را در سطح سیلیکاژل ایجاد میکرد بنابراین دانسیته سطحی مناسبی ایجاد نمیشد. محدوده مقاومت فاز Si-N در برابر pH بین ۴ تا ۸ بود. این محدودیتها استفاده از این دو فاز را محدود کرد و شرکتهای تولید کننده ستونهای تجاری کمتر به سمت تولید این فازها رفتند [۴].

۱-۳-۱-۴ فازهای ساکن سیلوکسان

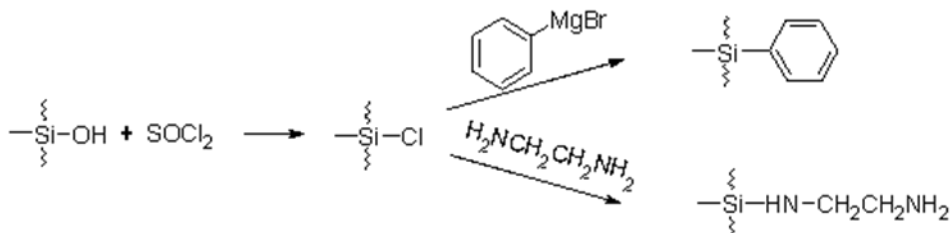
پرکاربرترین و در دسترسترین پرکنندههای ستون، شامل فازهایی با پیوند سیلوکسان میباشند. شکل ۱-۳-۱ فاز پیوندی سیلوکسان (Si-O-Si-C) را که از واکنش هیدروکسیلهای سطح سیلیکاژل با واکنشگرهای آلی سیلیکون بهوجود میآیند را نشان میدهد. این واکنشگرها میتوانند بسته به گروه R مورد نظر دارای گروههای عاملی متفاوت از جمله کلر، آلكوكسى، آلکیل آمین و یا سایر گروهها باشند [۲۲].

واکنشگرهای آلی سیلیکون بسته به نوع گروه عاملی دارای واکنشپذیری متفاوتی با سطح هستند. واکنش پذیرترین سیلانها، تریاورگانیلدیمتیلآمینوسیلانها میباشند که دارای پیوند $Si-N$ هستند [۲۳]. مکانیسم این واکنش شامل حملهی نوکلئوفیلی اتمهای اکسیژن سطح سیلیکاژل به اتم سیلیکون واکنشگر سیلان بوده که یک حدواسط پنجتایی تولید میکند و سپس با حذف گروه آمینی پیوند سیلوکسان ایجاد میشود.

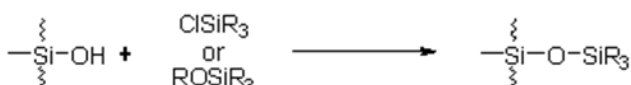
الف) فاز استر



ب) فاز کربنی و فاز آمینی

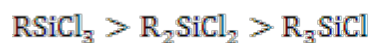


ج) فاز سیلوکسان



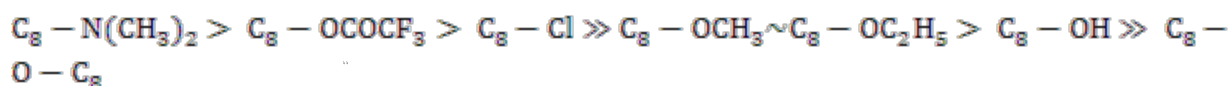
شکل ۱-۳ انواع گروههای بکاررفته برای ایجاد فازهای پیوندی

در سری همرده سیلانهای آلی کلردار با کاهش تعداد کلرها واکنشپذیری نیز کاهش مییابد.



مقایسههای دیگر روی واکنشپذیری سیلانهای $n\text{-C}_8\text{H}_{17}(\text{CH}_3)_2\text{Si-X}$ توسط لارک^{۱۱} و همکارانش انجام شد

که نتیجهای به ترتیب زیر در رابطه با واکنشپذیری سیلانها بدست آمد [۲۴].



که در این سری منظور از C_8 ، $n\text{-C}_8\text{H}_{17}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ است.

این گروه از فازهای ساکن تهیه شده پایداری خوبی در مقابل آبکافت از خود نشان داده، و ستونهای پر شده

با این مواد بهدلیل انتقال جرم سریع دارای کارایی بالا میباشند.

¹¹ Lork

بیشترین نوع از این فازها که بطور تجاری نیز موجود میباشد حاصل واکنش واکنشگرهای تک عاملی است که

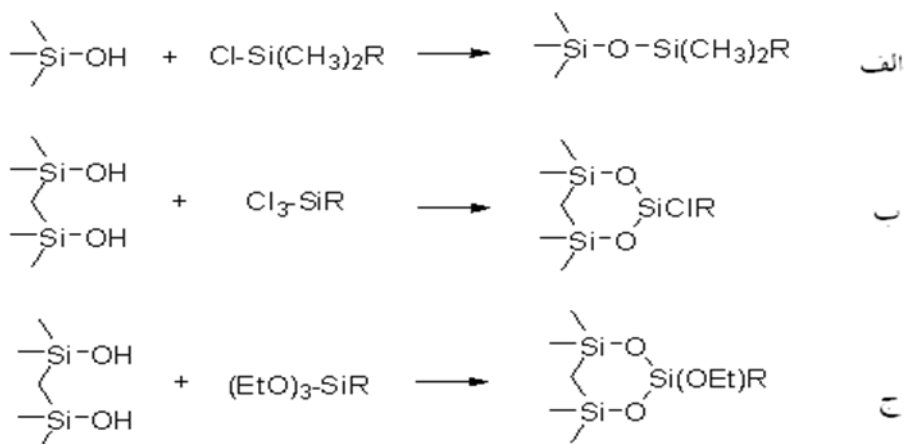
در شکل ۴-۱ الف نشان داده شده است. اما برخی دیگر از پرکنندههای تجاری از فازهای پلیمری که در نتیجه

واکنش واکنشگرهای دو یا سه عاملی بوجود میآیند استفاده میکنند (شکل ۴-۱ ب و ۴-۱ ج).

فازهای پلیمری قادر به مقاومت بیشتر در pHهای پایینتر، نسبت به فازهای مونومری هستند، با این وجود تهیه

فازهای پلیمری بصورت کنترلشده و یکنواخت کمی مشکل است و در نتیجه نسبت به فازهای مونومری

تکرارپذیری و گزینشپذیری متغیری را از خود نشان میدهند.



شکل ۴-۱ شیمی فازهای پیوندی ستونهای انباشته. الف) واکنش سیلانولهای سطحی با کلرو دیمتیلسیلان، ب) واکنش سیلانولهای سطحی با سیلان سه عاملی، ج) واکنش سیلانولهای سطحی با آلکوکسی سیلان سه عاملی

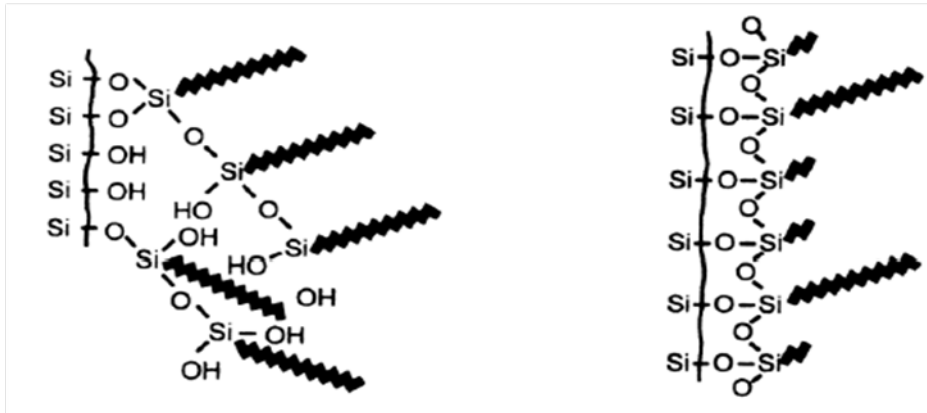
نوع دیگری از فازهای ساکن سیلوکسان، فاز پلیمری افقی^{۱۲} نامیده میشود (شکل ۵-۱ ب) که مقاومت بسیار

خوبی را در pHهای بالا و پایین از خود نشان میدهد [۲۵].

¹² Horizontal polymerization

ب) پلیمره شدن افقی

الف) پلیمره شدن عمودی



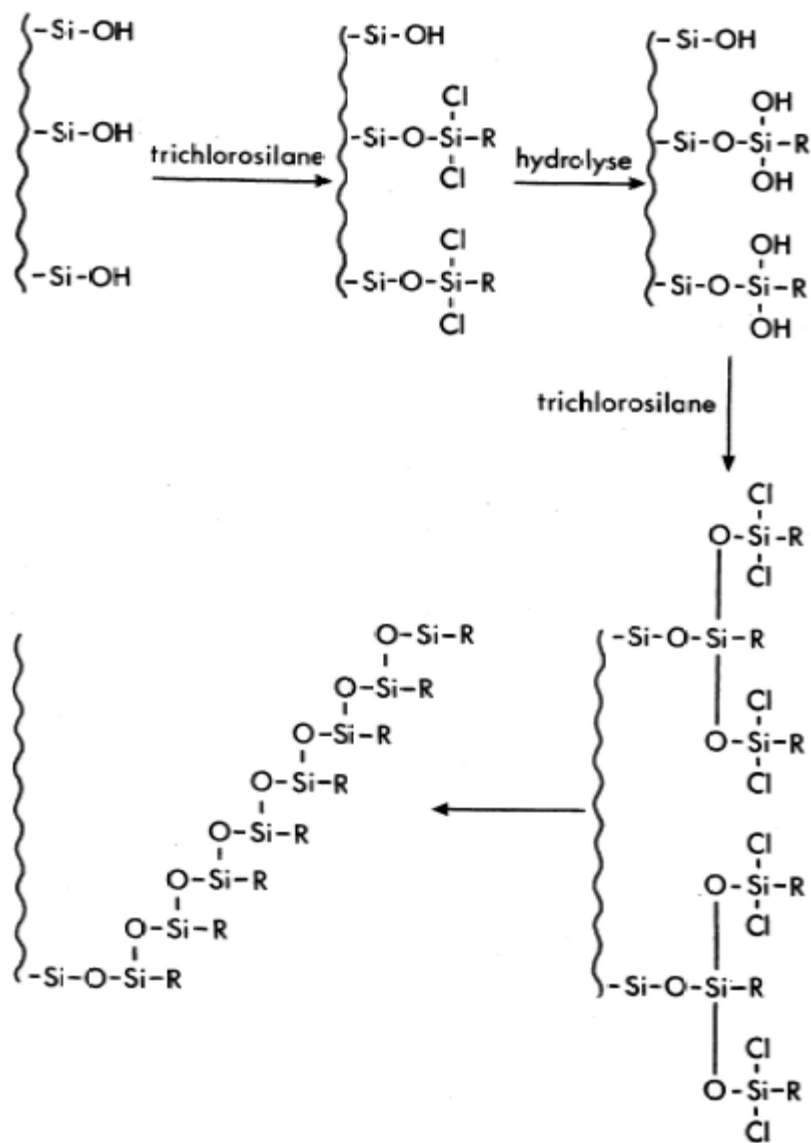
شکل ۱-۵ انواع فازهای پلیمری C₁₈ پیوند خورده به سیلیکازل

تهیه فازهای پلیمری در شرایط کنترلشده علاوه بر مقاومت در pHهای بالا و پایین درصد فاز بالایی نیز تولید

میکنند که به جداسازی بهتر نمونهها کمک میکند. شکل زیر سنتز یک فاز پلیمری بصورت یکنواخت را نشان

میدهد. از این فاز در جداسازی (PAHs) استفاده شد و نتایج بهتری نسبت به فازهای مونومری به دست آمد که

میتوان این امر را ناشی از درصد فاز بیشتر دانست. [۲۶].



شکل ۱-۶ فاز پلیمری سنتز شده بصورت یکنواخت با درصد فاز بالا

گروههای عاملی مورد استفاده در فازهای سیلوکسان معمولاً از نوع اکتادسیل است که این فازها جزو متداول

ترین پرکنندههای ستون میباشند. گروههای عاملی دیگر همانند آمین، نیتریل، فیل، اتیل یا اکتیل نیز به سطح سیلیکا

متصل میشوند. از آنجایی که در بهترین حالت تنها ۴۵٪ از گروههای سیلانول سطح با لیگاند

موردنظر پیوند برقرار میکنند ، و چون سیلانولهای آزاد سبب ایجاد پیکهای نامتقارن میشوند ، گئوههای سیلانول آزاد باقیمانده با یک واکنشگر آلی سیلیکون مانند تریمتیلکلروسیلان برای کاهش دنباله‌دار شدن پیکها پوشانده میشوند.

۱-۳-۱-۵-۱ فازهای ساکن کالیکسآرن

علاقه به استفاده از این در شمولکولها در تجزیه و جداسازی در سالهای اخیر به دلیل توانایی آنها در تشکیل

کمپلکسهای برگشتپذیر با ترکیبات خنثی و باردار بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۷].

استفاده از این نوع ترکیبات به عنوان فاز ساکن در کروماتوگرافی مایع توجه بسیاری از محققین را به خود جلب

کرده است. از جمله میتوان به گلنن^{۱۴} و همکارانش اشاره کرد که از تتراستر کالیکس [۴] آرن پیوندی به سیلیکا به

عنوان فاز ساکن، برای جداسازی یونهای فلزی و آمینو اسید استرها استفاده کرد [۲۸-۳۰].

به دلیل استفاده‌ی مشتقات کالیکس [۴] آرن در این پایان‌نامه لازم است تا تاریخچه‌ی در رابطه با این درشت

مولکولها آورده شود.

۴-۱ کالیکس [n] آرنها

معروفترین و متنوعترین دسته از ماکروسیکلها به صورت حلقه‌های چندتایی حاصل از ترکیب فنول و

فرمالدئید کالیکسآرنها میباشند (شکل ۷-۱). توسعه‌ی تحقیقات در این زمینه جایزه‌ی نوبل شیمی را در سال ۱۹۸۷

برای کرام، لن و پدerson^{۱۶} به ارمغان آورد. کالیکسآرنها با ساختاری سببی شکل، مانند سیکلودکسترینها

دارای توانایی تشکیل کمپلکسهای میزبان-مهمان هستند [۳۱].

¹³ Calixarene stationery phase

¹⁴ Glennon

¹⁵ Calix[n]arenes

¹⁶ Pederson, Lehn and Cram