



**پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران**

**پژوهشکده شیمی تجزیه و معدنی**

**پایان نامه کارشناسی ارشد**

عنوان

**تهیه فازهای ساکن جدید برای کروماتوگرافی مایع به منظور**

**جداسازی گزینشی ترکیبات غنی از الکترون**

استاد راهنما:

**دکتر کوروش تبار حیدر**

استاد مشاور:

**دکتر محمد مجید مجتهدی**

نگارش:

**اصغر نجفی**

اسفند ۱۳۸۸

این مجموعه را تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادر عزیزم که هر چه دارم از ایشان بوده و هر چه ندارم نتیجه اہمال خودم است. و برادران و خواهرم که

با گل و جودشان گلستان خانواده را همچون بهشتی مامن وجودم ساختند.

و

همسر مهربانم که همواره یار و یاور من بوده و دوشادوش من در تمامی مراحل انجام این رساله همراه من بود.

## شکر و قدردانی:

بر خود لازم می‌دانم از زحمات بی‌دریغ و بی‌شائبه‌ی استاد کرامت‌مردم، جناب آقای دکتر کوروش تبار حیدر شکر و پاسکزاری کرده، و از راهبانی‌ها و نکته‌سنجی‌های استاد مشاور، جناب آقای دکتر محمد مجید مجتهدی، که در این مدت مشوق و راهبانی‌بنده بودند شکر کنم.

از دکتر محمد غفارزاده که به‌نواره نصیحت و راهبانی‌های ایشان در امور تحصیل و زندگی گره‌کشای مشکلات فراروی من بوده است کمال قدردانی را دارم.

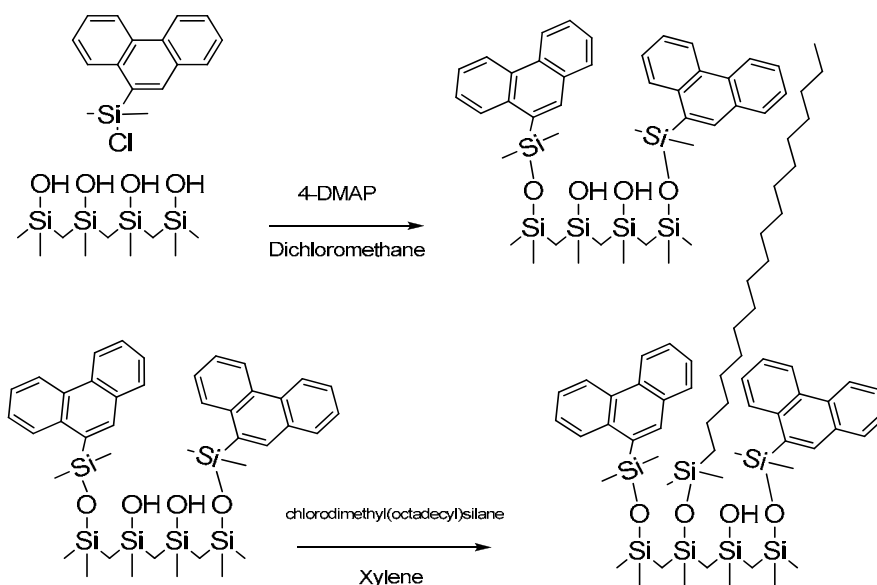
از دکتر سید حمید احمدی به‌عنوان مدیر آموزش و عمومی عزیزم که در دین و ویرایش پایان‌نامه کمک شایانی به‌ایجاب نمودند، شکر می‌کنم. همچنین از همه‌ی اساتید محترمی که افتخار ساگرودی در محضر آنها را داشته‌ام، قدردانی می‌کنم و برای یکایک آنها آرزوی سعادت و بهروزی دارم. از تمام کسانی که به‌عنوان مربی و کارمند بنده رادیه‌سودن این راه‌یاری نمودند، از صمیم قلب قدردانی می‌کنم.

از آقایان مهندس محمد رضا جلالی فراہانی و مهندس محمد اقتداری که به‌نواره پذیرای مشکلات من باروی گشاده بودند بسیار سپاسگزارم. از دوستان عزیز و کرامت‌مرد آقایان حسین پانخنده و میثم فراہانی که در تمام طول گذراندن این رساله از بیچ کمک و مساعدتی کوتاهی نکرده و به‌نواره همراه من بودند کمال قدردانی و سپاس را دارم.

## چکیده:

از آنجایی که یکی از فاکتورهای مهم در جداسازی گزینشی ترکیبات آلی در سیستم‌های کروماتوگرافی پیوندی فاز ساکن می‌باشد، تهیه فازهای ساکن برای جداسازی ترکیبات، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و گسترش فازهای ساکن پیوندی جدید در کروماتوگرافی مایع اهمیت بیشتری دارد. در چند دهه اخیر بیشترین تحقیقات در این زمینه صورت گرفته و هم اکنون نیز مطالعات زیادی در این باره انجام می‌گیرد.

با دانستن این موضوع، بیشترین تلاش برای تهیه یک فاز ساکن جدید ستون کروماتوگرافی مایع متمرکز شد. برای تهیه فاز ساکن جدید و متفاوت، به منظور بالا بردن دانسیته الکترونی فاز ساکن که منجر به برهمکنش بیشتر با ترکیبات غنی از الکترون گردد، سطح سیلیکاژل با ترکیب پلی آروماتیک فناترین اصلاح گردید. همچنین مقداری کلرودی‌متیل‌اکتادسیل-سیلان نیز جهت افزایش سطح هیدروکربنی سیلیکاژل و کاهش سیلانول‌های آزاد به این فاز ساکن جدید اضافه شد.



تست‌های انجام شده روی ستون جدید حاکی از برهمکنش  $\pi-\pi$  بین فاز ساکن و نمونه‌های پلی آروماتیکی را دارد. برای مقایسه فاز ساکن جدید با فاز ساکن  $C_{18}$  تجاری، روی این دو فاز تست جداسازی نمونه‌های پلی آروماتیکی انجام گشت و به این نتیجه رسیده شد که ستون جدید، نمونه تست را با درصد پایین حلال آلی فاز متحرک (استونیتریل)، در زمان کمتر و کیفیت قابل قبول‌تری مورد جداسازی قرار می‌دهد.

**کلمات کلیدی:** کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، فازهای ساکن پیوندی، ستون، سیلیکاژل، برهمکنش  $\pi-\pi$ ، جداسازی

## فهرست مطالب

بخش اول (تئوری).....	۱
۱- مقدمه.....	۲
۲- تاریخچه.....	۴
۳- مروری بر کروماتوگرافی مایع.....	۹
۳-۱- اساس کروماتوگرافی مایع.....	۹
۳-۲- فاز متحرک در کروماتوگرافی مایع.....	۱۰
۳-۳- فاز ساکن در کروماتوگرافی مایع.....	۱۲
۴- سیلیکاژل بستری برای پیوند.....	۱۶
۴-۱- سنتز سیلیکاژل.....	۱۶
۴-۲- خصوصیات سطح سیلیکاژل.....	۱۹
۴-۳- غلظت سیلانول های سطح سیلیکاژل.....	۲۲
۴-۳-۱- روشهای اندازه گیری سیلانول های سطح سیلیکاژل.....	۲۲
۴-۴- هیدروکسیل زدایی و هیدروکسیل زدایی سیلانول در سطح سیلیکاژل.....	۲۴
۴-۴-۱- آب زدایی و هیدروکسیل زدایی سطح سیلیکاژل.....	۲۴
۴-۴-۲- هیدروکسیل زدایی در سطح سیلیکاژل.....	۲۷
۴-۵- تکنیک های جدید برای هیدروکسیل زدایی سطح سیلیکاژل.....	۲۹
۴-۶- مشکلات استفاده از سیلیکاژل به عنوان بستر فاز ساکن.....	۲۹
۵- شرایط سنتز فاز ساکن برای کروماتوگرافی.....	۳۲
۵-۱- شروط لازم برای سنتز فاز ساکن.....	۳۲

- ۳۳..... ۲-۵- فاکتور های موثر در سنتز فاز ساکن.....
- ۳۴..... ۱-۲-۵ باز.....
- ۳۷..... ۲-۲-۵ حلال.....
- ۳۹..... ۳-۲-۵ شرایط دمایی.....
- ۴۰..... ۴-۲-۵ گروه ترک کننده.....
- ۴۰..... ۵-۲-۵ حمام ماورای صوت.....
- ۴۳..... ۶- فازهای پیوندی.....
- ۴۳..... ۱-۶- انواع فازهای پیوندی غیرقطبی و تهیه آنها.....
- ۴۴..... ۱-۱-۶ فاز استری.....
- ۴۴..... ۲-۱-۶ فاز آمینی.....
- ۴۵..... ۳-۱-۶ فاز کربنی.....
- ۴۶..... ۴-۱-۶ فازهای سیلوکسانی.....
- ۴۹..... ۲-۶- انواع فاز ساکن.....
- ۴۹..... ۱-۲-۶ فازهای مونومری.....
- ۵۰..... ۲-۲-۶ فازهای پلیمری.....
- ۵۱..... ۳-۶- جمع بندی.....
- ۵۵..... ۷- هیدروکربن های پلی آروماتیک.....
- ۵۶..... ۱-۷- ساختار شیمیایی هیدروکربن های پلی آروماتیک.....
- ۵۷..... ۲-۷- منابع تولید کننده هیدروکربن های پلی آروماتیک.....
- ۵۷..... ۳-۷- تهیه و آماده سازی نمونه های حقیقی هیدروکربن پلی آروماتیک جهت آنالیز.....
- ۵۸..... ۴-۷- سیستم های آنالیز ترکیبات هیدروکربن پلی آروماتیک.....

- ۶۰..... کروماتوگرافی گازی. ۱-۴-۷
- ۶۳..... استخراج و کروماتوگرافی با سیال فوق بحرانی. ۲-۴-۷
- ۶۶..... کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا. ۳-۴-۷
- بخش دوم (تجربی)..... ۶۹
- ۱-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده..... ۷۰
- ۲-۱- دستگاه های مورد استفاده..... ۷۱
- ۳-۱- آماده سازی مواد شیمیایی مورد استفاده..... ۷۲
- ۱-۳-۱- خشک کردن سیلیکاژل..... ۷۲
- ۲-۳-۱- تهیه هگزاکلروپلاتین ۱٪ در ایزوپروپانول..... ۷۲
- ۳-۳-۱- خشک کردن حلال ها..... ۷۲
- ۴-۱- سنتز مواد اولیه..... ۷۳
- ۱-۴-۱- واکنش ۱..... ۷۳
- ۲-۴-۱- واکنش ۲..... ۷۵
- ۳-۴-۱- واکنش ۳..... ۷۷
- ۴-۴-۱- واکنش ۴..... ۷۸
- ۵-۱- سنتز کلرودی متیل (اکتادسیل) سیلان..... ۷۹
- ۶-۱- تهیه فاز ساکن..... ۸۱
- ۱-۶-۱- تهیه فاز ساکن ستون کروماتوگرافی از نوع فنانتزینی..... ۸۱
- ۱-۶-۱- تهیه فاز ساکن ستون کروماتوگرافی از نوع فنانتزینی هیبرید شده با C<sub>18</sub>..... ۸۲
- ۷-۱- تجزیه عنصری..... ۸۳
- ۱-۷-۱- فاز فنانتزینی (رفلاکس)..... ۸۳



- ۸۳.....۲-۷-۱- فاز فنانتزینی (رفلاکس + تابش امواج ماورای صوت).....
- ۸۴.....۳-۷-۱- فاز فنانتزینی هیبرید شده با C<sub>18</sub>.....
- ۸۴.....۸-۱- پر کردن ستون.....
- ۸۶.....۲- تست ستون.....
- ۸۶.....۱-۲- تست گزارش ستون.....
- ۸۷.....۱-۱-۲- تست گزارش ستون مربوط به ستون C<sub>18</sub> تجاری.....
- ۸۸.....۲-۱-۲- تست گزارش ستون مربوط به ستون فنانتزینی سنتزی.....
- ۸۹.....۳-۱-۲- تست گزارش ستون مربوط به ستون فنانتزینی سنتزی هیبرید شده با C<sub>18</sub>.....
- ۹۰.....۴-۱-۲- تست گزارش ستون مربوط به ستون فنیل تجاری.....
- ۹۱.....۲-۲- تست جداسازی مخلوط ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن.....
- ۹۲.....۱-۲-۲- جداسازی مخلوط ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن با ستون C<sub>18</sub> تجاری با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۳۵/۶۵ حجمی/حجمی).....
- ۹۳.....۲-۲-۲- جداسازی مخلوط ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن با ستون C<sub>18</sub> تجاری با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۴۰/۶۰ حجمی/حجمی).....
- ۹۴.....۳-۲-۲- جداسازی مخلوط ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن با ستون فنانتزینی با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۵۵/۴۵ حجمی/حجمی).....
- ۹۵.....۴-۲-۲- جداسازی مخلوط ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن با ستون فنانتزینی با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۶۰/۴۰ حجمی/حجمی).....
- ۹۶.....۵-۲-۲- جداسازی مخلوط ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن با ستون فنانتزینی هیبرید شده با C<sub>18</sub> با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۴۰/۶۰ حجمی/حجمی).....
- ۹۷.....۶-۲-۲- جداسازی مخلوط ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن با ستون فنانتزینی هیبرید شده با C<sub>18</sub> با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۴۵/۵۵ حجمی/حجمی).....
- ۹۸.....۳-۲- تست مخلوط ترکیبات نیترو آروماتیک.....

۲-۴- تست رفتار ستونهای سنتزی با نمونه های پلی آروماتیک هیدروکربن و آلکیل بنزنها ..... ۱۰۱

۳- جمع بندی کلی ..... ۱۰۹

منابع ..... ۱۱۷

پیوست ..... ۱۲۳

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۳-۱- تاثیر درصد متانول فاز متحرک بر فاکتور بازداری..... ۱۱
- شکل ۳-۲- منحنی وان دیمتر نشان دهنده تاثیر اندازه ذرات بر کارایی ستون..... ۱۳
- شکل ۴-۱- انواع سیلیکاژل..... ۱۸
- شکل ۴-۲- ساختار گروه‌های سیلانولی روی سطح سیلیکاژل..... ۲۰
- شکل ۴-۳- ساختار سیلیکاژل  $5 \mu\text{m}$  با مقیاس‌های متفاوت..... ۲۱
- شکل ۴-۴- آب‌زدایی و هیدروکسیل‌زدایی سطح سیلیکاژل..... ۲۵
- شکل ۴-۵- تبدیل برگشت‌پذیر سیلانول‌های سطح سیلیکاژل..... ۲۶
- شکل ۴-۶- تشکیل پیوند سیلوکسان غیر برگشت‌پذیر در سطح سیلیکاژل..... ۲۷
- شکل ۴-۷- هیدروکسیل‌زدایی در سطح سیلیکاژل..... ۲۸
- شکل ۵-۱- مکانیسم عمومی برای واکنش‌های مونومری در حضور باز به عنوان کاتالیزگر..... ۳۶
- شکل ۵-۲- حمام ماورای صوت..... ۴۱
- شکل ۱-۱- شمایی از قسمت‌های تشکیل دهنده دستگاه پرکننده ستون..... ۸۵
- شکل ۲-۱- تست گزارش ستون در ستون  $C_{18}$  تجاری..... ۸۷
- شکل ۲-۲- تست گزارش ستون در ستون فنانتیرینی..... ۸۸
- شکل ۲-۳- تست گزارش ستون در ستون فنانتیرینی هیبرید شده با  $C_{18}$ ..... ۸۹
- شکل ۲-۴- تست گزارش ستون در ستون فنیل تجاری..... ۹۰
- شکل ۲-۵- جداسازی مخلوط تست ۱۰ تایی ترکیبات پلی‌آروماتیک هیدروکربن در ستون  $C_{18}$  تجاری با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۳۵/۶۵ حجمی/حجمی)..... ۹۲
- شکل ۲-۶- جداسازی مخلوط تست ۱۰ تایی ترکیبات پلی‌آروماتیک هیدروکربن در ستون  $C_{18}$  تجاری با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۴۰/۶۰ حجمی/حجمی)..... ۹۳

- شکل ۲-۷- جداسازی مخلوط تست ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن در ستون فنانتزینی با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۵۵/۴۵ حجمی/حجمی)..... ۹۴
- شکل ۲-۸- جداسازی مخلوط تست ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن در ستون فنانتزینی با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۶۰/۴۰ حجمی/حجمی)..... ۹۵
- شکل ۲-۹- جداسازی مخلوط تست ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن در ستون فنانتزینی هیبرید شده با C<sub>18</sub> با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۴۰/۶۰ حجمی/حجمی)..... ۹۶
- شکل ۲-۱۰- جداسازی مخلوط تست ۱۰ تایی ترکیبات پلی آروماتیک هیدروکربن در ستون فنانتزینی هیبرید شده با C<sub>18</sub> با فاز متحرک، استونیتریل-آب (۴۵/۵۵ حجمی/حجمی)..... ۹۷
- شکل ۲-۱۱- جداسازی ایزوکراتیک ترکیبات نیترو در ستون C<sub>18</sub> تجاری..... ۹۸
- شکل ۲-۱۲- جداسازی ایزوکراتیک ترکیبات نیترو در ستون فنانتزینی..... ۹۹
- شکل ۲-۱۳- جداسازی ایزوکراتیک ترکیبات نیترو در ستون فنانتزینی هیبرید شده با C<sub>18</sub>..... ۱۰۰
- شکل ۲-۱۴- جداسازی ایزوکراتیک ترکیبات نیترو در ستون فیل تجاری..... ۱۰۱
- شکل ۲-۱۵- جداسازی ایزوکراتیک ترکیبات همولوگ فیل در ستون C<sub>18</sub> تجاری..... ۱۰۳
- شکل ۲-۱۶- جداسازی ایزوکراتیک ترکیبات همولوگ متیلنی در ستون C<sub>18</sub> تجاری..... ۱۰۳
- شکل ۲-۱۷- جداسازی ایزوکراتیک ترکیبات همولوگ فیل در ستون فنانتزینی هیبرید شده با C<sub>18</sub>..... ۱۰۴
- شکل ۲-۱۸- جداسازی ایزوکراتیک ترکیبات همولوگ متیلنی در ستون فنانتزینی هیبرید شده با C<sub>18</sub>..... ۱۰۴
- شکل ۲-۱۹- جداسازی ایزوکراتیک ترکیبات همولوگ فیل در ستون فنانتزینی..... ۱۰۵
- شکل ۲-۲۰- جداسازی ایزوکراتیک ترکیبات همولوگ متیلنی در ستون فنانتزینی..... ۱۰۵
- شکل ۲-۲۱- منحنی Log K' بر حسب Log P برای ستون C<sub>18</sub> تجاری..... ۱۰۶
- شکل ۲-۲۲- منحنی Log K' بر حسب Log P برای ستون فنانتزینی سنتزی..... ۱۰۷
- شکل ۲-۲۳- منحنی Log K' بر حسب Log P برای ستون فنانتزینی سنتزی هیبرید شده با C<sub>18</sub>..... ۱۰۷

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۵-۱- بازهای مورد استفاده در واکنش‌های پیوندی مونومری همراه با فرمول و pKa ..... ۳۴
- جدول ۵-۲- دانسیته پیوندی حاصله از نتایج کارهای کینکل و ستل ..... ۳۵
- جدول ۵-۳- خواص فیزیکی حلال‌های مورد استفاده در واکنش‌های پیوندی ..... ۳۸
- جدول ۱-۱- بازده بدست آمده از واکنش ۲ ..... ۷۷
- جدول ۱-۲- بازده بدست آمده از واکنش ۳ ..... ۷۸
- جدول ۱-۳- بازده بدست آمده از واکنش ۴ ..... ۷۹
- جدول ۱-۴- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مربوط به دو مولکول سنتز شده ..... ۷۹
- جدول ۲-۱- پارامترهای به دست آمده از ستون C<sub>18</sub> تجاری ..... ۸۷
- جدول ۲-۲- پارامترهای بدست آمده از ستون فنانتزینی سنتزی ..... ۸۸
- جدول ۲-۳- پارامترهای بدست آمده از ستون فنانتزینی هیبرید شده با C<sub>18</sub> ..... ۸۹
- جدول ۲-۴- پارامترهای بدست آمده از ستون فنیل تجاری ..... ۹۰
- جدول ۲-۵- فاکتور بازداری (K') برای هر یک از پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون C<sub>18</sub> با فاز متحرک استونیتریل-آب (۳۵/۶۵ حجمی/حجمی) ..... ۹۲
- جدول ۲-۶- فاکتور گزینش پذیری ( $\alpha$ ) برای پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون C<sub>18</sub> با فاز متحرک استونیتریل-آب (۳۵/۶۵ حجمی/حجمی) ..... ۹۲
- جدول ۲-۷- فاکتور بازداری (K') برای هر یک از پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون C<sub>18</sub> با فاز متحرک استونیتریل-آب (۴۰/۶۰ حجمی/حجمی) ..... ۹۳
- جدول ۲-۸- فاکتور گزینش پذیری ( $\alpha$ ) برای پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون C<sub>18</sub> با فاز متحرک استونیتریل-آب (۴۰/۶۰ حجمی/حجمی) ..... ۹۳
- جدول ۲-۹- فاکتور بازداری (K') برای هر یک از پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون فنانتزینی سنتزی با فاز متحرک استونیتریل-آب (۵۵/۴۵ حجمی/حجمی) ..... ۹۴

- جدول ۲-۱۰- فاکتور گزینش پذیری ( $\alpha$ ) برای پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون فنانتزینی سنتزی با فاز متحرک استونیتریل-آب (۵۵/۴۵ حجمی/حجمی)..... ۹۴
- جدول ۲-۱۱- فاکتور بازداری ( $K'$ ) برای هر یک از پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون فنانتزینی سنتزی با فاز متحرک استونیتریل-آب (۶۰/۴۰ حجمی/حجمی)..... ۹۵
- جدول ۲-۱۲- فاکتور گزینش پذیری ( $\alpha$ ) برای پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون فنانتزینی سنتزی با فاز متحرک استونیتریل-آب (۶۰/۴۰ حجمی/حجمی)..... ۹۵
- جدول ۲-۱۲- فاکتور بازداری ( $K'$ ) برای هر یک از پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون فنانتزینی هیبرید شده با  $C_{18}$  با فاز متحرک استونیتریل-آب (۴۰/۶۰ حجمی/حجمی)..... ۹۶
- جدول ۲-۱۳- فاکتور گزینش پذیری ( $\alpha$ ) برای پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون فنانتزینی هیبرید شده با  $C_{18}$  با فاز متحرک استونیتریل-آب (۴۰/۶۰ حجمی/حجمی)..... ۹۶
- جدول ۲-۱۴- فاکتور بازداری ( $K'$ ) برای هر یک از پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون فنانتزینی هیبرید شده با  $C_{18}$  با فاز متحرک استونیتریل-آب (۴۵/۵۵ حجمی/حجمی)..... ۹۷
- جدول ۲-۱۵- فاکتور گزینش پذیری ( $\alpha$ ) برای پیک‌های کروماتوگرام مربوط به ستون فنانتزینی هیبرید شده با  $C_{18}$  با فاز متحرک استونیتریل-آب (۴۵/۵۵ حجمی/حجمی)..... ۹۷
- جدول ۲-۱۶- ساختار و  $\text{Log P}$  مربوط به ترکیبات همولوگ فنیلی و متیلنی..... ۱۰۲
- جدول ۳-۱- بازده تولیدی دی‌متیل دی‌فنانتزین-۹-ایل سیلان و کلرودی‌متیل (فنانتزین-۹-ایل) سیلان در آزمایش-ها..... ۱۱۲

## فهرست طیف‌ها

- طیف ۱- طیف رزنانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون کلرودی‌متیل (فنانترین-۹-ایل) سیلان..... ۱۲۳
- طیف ۲- طیف رزنانس مغناطیسی هسته‌ای کربن کلرودی‌متیل (فنانترین-۹-ایل) سیلان..... ۱۲۳
- طیف ۳- طیف جرمی کلرودی‌متیل (فنانترین-۹-ایل) سیلان..... ۱۲۴
- طیف ۴- طیف رزنانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون دی‌متیل دی‌فنانترین-۹-ایل سیلان..... ۱۲۴
- طیف ۵- طیف رزنانس مغناطیسی هسته‌ای کربن دی‌متیل دی‌فنانترین-۹-ایل سیلان..... ۱۲۵
- طیف ۶- طیف فروسرخ دی‌متیل دی‌فنانترین-۹-ایل سیلان..... ۱۲۵
- طیف ۷- طیف جرمی دی‌متیل دی‌فنانترین-۹-ایل سیلان..... ۱۲۶
- ساختار ترکیبات نیترو استفاده شده در تست نیترو..... ۱۲۶
- ساختار ترکیبات پلی‌آروماتیک هیدروکربن..... ۱۲۷

# بخش اول

(تئوری)



## ۱ - مقدمه

اصولاً در هر روش کروماتوگرافی دو فاز ساکن<sup>۱</sup> و فاز متحرک<sup>۲</sup> وجود دارد. فاز ساکن از نوع جامد و یا مایع و فاز متحرک مایع و یا گاز می‌باشد. به روشی که در آن، فاز متحرک گاز باشد، کروماتوگرافی گازی<sup>۳</sup> و در صورت مایع بودن فاز متحرک، کروماتوگرافی مایع<sup>۴</sup> می‌گویند.

یکی از مهم‌ترین و اساسی‌ترین شرایط یک آنالیز مطلوب، انتخاب فاز ساکن مناسب با توجه به خواص ذاتی ترکیبات موجود در نمونه مورد آنالیز می‌باشد. فاز ساکن در جداسازی گزینشی<sup>۵</sup> نمونه‌ها می‌تواند نقش مهمی ایفا کند. با توجه به این موضوع و نقش فاز ساکن در کروماتوگرافی، امروزه سنتز و تولید فازهای ساکن جدید از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده است. تهیه فازهای جدید یکی از زیر شاخه‌های

---

1 Stationary phase  
2 Mobile phase  
3 Gas chromatography  
4 Liquid chromatography  
5 Selective

اصلی علم کروماتوگرافی به شمار می آید. سالیانه بالغ بر چند صد نوع فاز ساکن جدید برای کروماتوگرافی گازی یا مایع تولید می شود که نشان از اهمیت فازهای ساکن در کروماتوگرافی است.

در کروماتوگرافی مایع با فاز معکوس هنوز مکانیسم دقیقی از نحوه بازداري نمونه ها بر روی فاز ساکن ارائه نشده است ولی مکانیسم آب دوستی از پذیرش بیشتری برخوردار است. در کنار این مکانیسم، سایر مکانیسم های دیگر از قبیل برهمکنش مستقیم نمونه با فاز ساکن نیز مطرح شده است که برهمکنش  $\pi-\pi$  بین فاز ساکن غنی از الکترون و ترکیبات دارای الکترون های  $\pi$  الکترون های منفرد می تواند جزئی از آنها بشمار آید.

با دانستن این موارد، هدف از این پروژه، سنتز یک نوع فاز ساکن جدید بر پایه ترکیبات آروماتیکی (فنانترینی) تعریف شد تا مکانیسم برهمکنش  $\pi-\pi$  با آنالیز ترکیبات غنی از الکترون  $\pi$  مورد بررسی قرار گیرد.

## ۲- تاریخچه

نخستین دانشمندی که فعالیت‌هایش تا اندازه‌ای با کروماتوگرافی مشابهت داشت، دای<sup>۱</sup> بود. او در تحقیق‌هایش طی سالهای ۱۸۹۷-۱۹۱۱ میلادی متوجه شد که اجزای نفت خام در حین عبور از لایه‌های مختلف زمین با تغییرهایی مواجه می‌شوند. بدین ترتیب تحقیق‌های وی منجر به مطالعاتی بر روی امکان جداسازی اجزای مختلف مخلوط شد [۱]. دانشمند بعدی که مطالعاتی مشابه دای انجام داد شیمی دانی به نام اینگل<sup>۲</sup> در دانشگاه فنی کارلسروهه<sup>۳</sup> بود [۲].

علیرغم تمامی این کوشش‌ها، اسویت<sup>۴</sup> به عنوان نخستین دانشمندی است که کروماتوگرافی را با جوانب مهم مربوط به آن معرفی کرد. او یک شیمیست نبود بلکه تخصص اصلی او گیاه‌شناسی بود و

---

1 D.T. Day  
2 Engle  
3 Karlsruhe  
4 M.S. Tswett

علاقه به تفکیک رنگ‌های موجود در کلروفیل برگ داشت [۳]. با توجه به اینکه حلال‌های نفتی غیر قطبی قادر به استخراج مواد رنگی از گیاه نیستند، این طور تصور کرد که آنچه باعث تثبیت مواد رنگی می‌شود، پدیده جذب می‌باشد. حلال‌های قطبی با در هم شکستن جاذبه بین این مولکول‌ها، رنگ‌ها را از مواد گیاهی استخراج می‌کنند. نخستین مدرک از تکنیک جداسازی اسویت را می‌توان در نوشته‌های او تحت عنوان «پدیده جذب و کاربرد آن در تجزیه مواد بیوشیمیایی» مشاهده کرد.

ویل و هس<sup>۱</sup> دانشمندانی بودند که این فرایند را به صورت ذیل خلاصه کرده اند «قبلاً در سال ۱۹۰۳ میلادی مرحله مهم طرح توسط اسویت انجام شد، در آنجا تنها عمل جذب و فیلتر ساده مربوط به یک جاذب و جذب شونده وجود داشت. این روش با به کارگیری جداسازی Spatial که در آن جذب شونده بر روی جاذب تقسیم می‌گردد، (کروماتوگرام حقیقی) جایگزین شد».

دوره عمده فعالیت تحقیقاتی تسویت در رابطه با کلروفیل و کروماتوگرافی در سال ۱۹۱۲ میلادی به پایان رسید. در طول بیست سال بعد از او، کار عمده ای در این زمینه صورت نگرفت که این مدت را دوره خاموشی کروماتوگرافی نامیدند. تجدید حیات مجدد کروماتوگرافی در شهر هیدلبرگ<sup>۲</sup> با چاپ سه مقاله در سال ۱۹۳۱ میلادی دوباره شروع شد [۴-۶]. سپس سه جایزه نوبل شیمی بصورت متوالی به تحقیقاتی که در این زمینه انجام شده بود تعلق گرفت. این تحقیقات به ترتیب توسط کارر، کان و روسیکا<sup>۳</sup> در سال‌های ۱۹۳۷-۱۹۳۹ میلادی انجام گرفت [۷].

در نیمه دوم سال ۱۹۳۰ روش جدیدی تحت عنوان کروماتوگرافی جریان<sup>۴</sup> مطرح شد. در این روش اجزای نمونه در ستون کروماتوگرافی تثبیت نگردیده، بلکه با فاز متحرک با شستشو از ستون خارج

1 H. Weil and G. Hesse

2 Heidelberg

3 Karrer, Kuhn and Rusicka

4 Flowing Chromatography