Макаров Андрей Александрович. Новые газохроматографические фазы на основе фуллерена : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.02.- Санкт-Петербург, 2003.- 163 с.: ил. РГБ ОД, 61 03-2/406-8

САНКТ-ГЕТЕРБУРГСКИЙГОСУДАРСТВЕННЬТЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Хршический факультет

УДК 543.544

МАКАРОВ АНДРЕИ АЛЕКСАНДРОВРТЧ

НОВЫЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСЬСИЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ

ФУЛЛЕРЕНА

Спещ1альность 02.00.02 - АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: д.х.н. Карцова Л.А.

Санкт-Петербург 2003 г.

**СОДЕРЖАНИЕ**

**ВВЕДЕНИЕ 4**

**ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ** 8

1.1. Иерархия углеродных структур и их физические характеристики 8

1.1.1. Графит 11

1.1.2. Нанотрубки 13

1.1.3. Фуллерены 15

*1.1.3.1. Химические свойства фуллеренов.* 18

*1.1.3.2. Разделение фуллеренов хроматографическгти методами* 24

1.2. Сорбционые материалы на основе углерода 27

1.2.1. Методы характеристики поверхности и состава углеродных материалов 27

*1.2.1.1. Определениеудельнойплощадиповерхности.* 27

*1.2.1.2. Микрофотографирование* 29

*1.2.1.3. Масс-спектрометрическое исследование* 29

1.2.2. Твердофазная экстракция с участием углеродных материалов 30

1.3. Использование углеродных материалов в хроматографии 33

1.3.1. Сорбенты на основе графитированной сажи для газовой хроматографии 33

1.3.2. Применение фуллеренов в газовой и жидкостной хроматографии 34

1.4. Процессы комнлексообразования с участием фуллеренов 37

1.4.1. Супрамолекулярная химия и комплексы типа «гость-хозяин» 38

1.4.2. Физико-химические методы исследования комплексов 45

1

1.4.3. Методы количественной оценки комплексообразования 47

1.5. Хроматографические оценки селективности и эффективности

разделения 48

1.5.1. Параметры хроматографического разделения.

Эффективность 48

*1.5.1.2. Селективность* 51

**ГЛАВА 2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ** 57

2.1. Реактивы и материалы 57

2.2. Подготовка хроматографических колонок 59

2.2.1. Неподвижная фаза для газовой хроматографии на основе Сбо 59

2.2.2. Подготовка фаз смешанного состава 60

2.2.3. «Раскрытие» нанотрубок и подготовка колонок на их основе 61

2.3. Модификация поверхности сорбента в тонкослойной

хроматографии с использованием Сбо 63

2.3.1. Модификация поверхности ТСХ-пластин краун-эфирами и тетрафенилпорфирином 64

2.4. Анализ тестовых соединений на пластинках, модифицированных фуллереном Сбо 65

2.4.1. Разделение смеси фуллеренов в режиме ТСХ 66

2.5. Условия газохроматографического анализа и обработка результатов 67

2.6. Использование фуллерена Сбо в качестве сорбирующего

элемента в режиме твердофазной микроэкстракции 72

722.6.1. Подготовка стержней для проведения твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) 72

2.6.2. Подготовка концентрирующих элементов-игл для ТФМЭ 73

*2.6.2.1. Игла с фуллереиовой саэюей в качестве сорбирующего*

*элемента* 73

*2.6.2.2. Игла с дибензо-24-краун-8 в качестве сорбирующего*

*элемента* 74

2.6.3. Эксперименты в режиме твердофазной микроэкстракцди 75

2.7. Контроль исследуемых образцов фуллерена методами высокоэффективной жидкостной хроматограф1Ш 79

2.8. Количественная оценка процессов комплексообразования в системе Сбо-макроцикл 80

2.8.1. Определение константы образования комплекса [60]фуллерен-(3-ЦД 80

2.8.2. Получение ассоциата Сбо + дибензо-24-краун-8 85

2.9. Характеристика углеродных нанотрубок (измерение удельной площади поверхности, микрофотографхфование) 86

2.9.1. Измерение удельной площади поверхности 86

2.9.2. Микрофотографирование углеродных нанотрубок 88

2.10. Масс-спектроскопия углеродных материалов 89

**ГЛАВА 3. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ** ^^

3.1. Свойства и характеристика поверхностей углеродных

материалов - фуллеренов и нанотрубок 95

3.2. Стратегия выбора способа подготовки неподвижных фаз на основе Сбо и нанотрубок 99

**ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФАЗ СМЕШАННОГО**

**СОСТАВА НА ОСНОВЕ Сбо ^^^**

**ПРИЛОЖЕНИЕ 137**

**ВЫВОДЫ 146**

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 148**

**ВВЕДЕНИЕ**

Разработка новой технологии получения *фуллереное* с достаточно большими выходами - использование электродугового метода -стимулировала дальнейшие интенсиБные исследовашш физико-химических характеристик аллотропной модификации углерода Сбо, взаимодействий органических соединений с фуллеренами, создания материалов на их основе.

Образующаяся в результате распыления графита сажа, осаждающаяся на стенках газоразрядной камеры, содержит наряду с фуллеренами *панотрубки,* представляющие собой графитовые слои, свернутые в однослойную или многослойную трубки, которые формируются преимущественно на поверхности катода. Уникальные свойства углеродных нанотрубок (например, обнаруженный капиллярный эффект) позволяют рассчитывать на их эффективное использование в различных областях науки и технологш!.

Изучение хроматографического поведения углеродных материалов -фуллеренов (Сбо) и нанотрубок (или *тубуленов)* позволяет, с одной стороны, выяснить возможности использования их в качестве сорбентов для разделегшя органических соединений различных классов, а с другой - получить независимую информацию о свойствах этих чрезвычайно интересных материалов хроматографическими методами. К тому же поиск новых селективных сорбентов и неподвижных фаз, термически и химически стабильных, позволяюш|1х разделять смеси веществ гидрофильной и гидрофобной природы, является предметом активного обсуждения в последние годы.

Фуллерены характеризуются высокой термической стабильностью и гидрофобностью, устойчивостью к окислению, способностью к донорно-акцепторным взаимодействиям. Эти свойства, а также сферическая форма и

каркасная структура молекулы Сео делают его привлекательным в качестве неподвижной фазы для газовой хроматографии. Ближайший по составу углеродный «родственник» фуллерена - графитированная термическая сажа, характеризуемая как неспецифический адсорбент, - уже длительное время применяется в хроматографии в качестве таких сорбентов как *карбохромы* и *карбопаки.*

Для фуллерена работы в этом направлении стали появляться лишь в последние годы. При этом сами фуллерены существенно отличаются от графхтгированной сажи по химическим свойствам, что может оказаться принципиальным и при их исполъзованрш в качестве газо-хроматографических сорбентов.

Молекулу Сбо можно рассматривать как электронодефицитный полнен с частично делокализованными 71-электронами. Такой характер данного углеродного кластера мог бы проявиться и при взаимодействии с органическими соединениями различных классов в процессе газохроматографического анализа.

Нанотрубки также весьма интересны для этих целей, поскольку могут включать во внутреннюю полость некоторые неорганические молекулы. Относительно включения органических соединений надежные данные пока отсутствуют.

Информация, имеющаяся в литературе по использованию этих материалов в хроматографии, крайне скудна и касается либо данных по термодинамическим характеристикам сорбции различных веществ на капиллярных колонках с иммобилизованным С^о, либо - хроматографического разделения самих фуллеренов на различных сорбентах.

Таким образом **цель данного исследования** - методами газовой хроматографии изучить возможности использования фуллеренов в качестве компонентов хроматографических фаз для экспрессного и селективного

разделения органических соединений различных классов; провести

5

сопоставление углеродных сорбентов различной топологии с атомами углерода, находящимися в *sp^-гибрщщом* состояшш, на примере *графитироваииой сажи* - *наиотрубок - фуллереиа.*

Для реализации поставленной задачи было запланировано:

- отработать способ подготовки насадочных хроматографических колонок для газовой хроматографии на основе новых углеродных материалов (фуллеренов и нанотрубок);

- используя константы Мак-Рейнольдса, факторы емкости, индексы удерживания, термодинамические характеристики, выявить закономерности хроматографического удержггеания сорбатов различной природы на неподвижных газохроматографических фазах на основе самого фуллерена Сео и его композиций;

- количественно оценить способность обсуждаемых неподвижных фаз к дисперсионным взаимодействиям;

- сопоставить полярность новых неподвижных фаз для газовой хроматографии и склонность к селективному удерживанию органических соединений различных классов.

Диссертационная работа состоит из четырех глав, приложения и списка литературы.

*1 глава {Обзор литературных данных)* включает пять разделов. В *первом -* обс^'ждается иерархия углеродных структур - графита, нанотрубок, фуллеренов; специфика химических свойств фуллерена СбО; разделение фуллереновых кластеров хроматограф1гческими методами. Во *втором разделе* литературного обзора рассматриваются свойства углеродных сорбционных материалов, методы характеристики поверхности (определение удельной поверхности, микрофотографирование, масс-спектрометрические

исследования); проведение твердофазной экстракции с использованием углеродных сорбентов; в *третьем -* обсуждается использование сорбентов на основе графитированной сажи в хроматографии, а также представлен обзор

имеющихся публикаций по применению фуллеренов в газовой и жидкостной хроматографии. В *четвертом разделе* описаны процессы комплексообразования с участием фуллеренов Сбо и Суо- И, наконец, в *пятом* -представлены хроматографические оценки селективности и эффективности разделения.

*Во 2 главе* рассматриваются *общие характеристики объектов и методов исследования,* аппаратура, условия хроматографического анализа и способы подготовки неподвижных фаз на основе Сбо, нанотрубок, графитированной сажи, смешанных композиций: Сео + дибензо-24-краун-8, Сбо+ дибензо-ЗО-краун-10, Сбо + Р-циклодекстрин + апиезон L, а также неподвижных фаз сравнения (дибензо-ЗО-краун-10; (3-циклодекстрин + апиезон L; апиезон L); способы оценки полярности и селект1гоности неподвижных фаз по константам Мак-Рейнольдса; расчет константы комплексообразования Сео с р-циклодекстрином по спектральным данным; постановка экспериментов в реж1ше твердофазной микроэкстракции и ТСХ по модификации различных поверхностей фуллереном Сбо-

*3 глава* посвящена сравнительной характеристике углеродньпс сорбционных материалов: графитированной сажи, фуллерена Сбо, нанотрубок. Обсуждается их сорбщаднная емкость по отношению к и-алканам, температурные зависимости факторов удерживания, значения дифференциальной мольной свободной энергии сорбщга, приходящейся на метиленовое звено, а также зависимости факторов удерживания от числа углеродных атомов в н-алканах.

В *4 главе* рассматриваются селективность, полярность, сорбционные свойства неподвижных газохроматографических фаз смешанного состава, включающих, наряду с Сбо, макроциклические агенты с гидрофильной (ДБ-24-К-8, ДБ-ЗО-К-10) и гидрофобной (Р-циклодекстрин) полостями; обсуждается синергетический эффект этих фаз.

выводы

1. Предложена общая схема подготовки газохроматографических неподвижных фаз для насадочных колонок на основе углеродистых материалов (фуллеренов и нанотрубок) и проведена сравнительная оценка газохроматографических сорбционных характеристик углеродистых материалов.

2. На основании сравнения факторов удерживания неполярных (w-алканов) и полярных органических соединений с различными функциональными группами показано, что дифференциальные мольные свободные энергии (дисперсионный потенциал) ниже у фуллерена, чем у других углеродистых адсорбентов и сопоставимы с неполярными неподвижными фазами, свидетельствуя о том, что фуллерен по своим свойствам ближе к неподвижной жидкой фазе, чем к углеродистым адсорбентам.

3. Впервые обнаружена способность нанотрубок, в отличие от других углеродных сорбентов, к селективной сорбции алканов нормального строения, что может быть объяснено не только гидрофобностью поверхности, но и ролью микропор. В то же время удерживание разветвленных алканов нанотрубками сопоставртю с их удерживанием на графитированной саже.

4. Проведено сопоставление параметров хроматографического разделения органических соединений различных классов на колонках с Сбо, графитированной сажей (карбохром) и нанотрубками. Установлено повышенное сродство фуллерена Сео к ароматическим углеводородам и гетероциклическим соединениям по сравнению с другими углеродным сорбентами.

5. Показано, что модификация сорбентов на основе фуллеренов

макроциклами с гидрофильной (ДБ-24-К-8 и ДБ-ЗО-К-10) и гидрофобной

полостью (р-циклодекстрин) прмодит к двум следствиям: увеличению

146

селективности при разделении смесей полярных и неполярных соединений, и к расширению рабочего температурного диапазона модифицированных сорбентов (90-180 °С) по сравнению с немодифицированными (< 120 °С).

6. Отмечен синергетический эффект; увеличение селективности на фазах смешанного состава при разделении структурных и позгшдоных изомеров. Методами ИК, УФ/В спектрофотометрии подтверждена гршотеза о возможном образовании ассоциата Сбо - макроцикл. На основании спектральных данных рассчитана константа комплексообразования между Сбо и р-циклодекстрином (~ 4500 л^-моль"^).

7. Показано, что возможно использование фуллерена Сбо в сорбирующем элементе для концентрирования ароматических углеводородов в режиме твердофазной микроэкстракции.