

dr Rafał Wawrzyniak  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
Wydział Chemii  
Zakład Chemii Analitycznej  
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Poznań; 2012

Omówienie cyklu publikacji naukowych wydanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora stanowiących osiągnięcie naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego.

Temat cyklu prac: **"SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI  
ADSORBENTÓW DLA KAPILARNEJ KOMPLEKSACYJNEJ  
CHROMATOGRAFII GAZOWEJ"**

## Spis treści

Wstęp.....	1
Cel i zakres badań .....	2
Omówienie wyników badań zawartych w publikacjach.....	5
Elementy nowości naukowej - podsumowanie.....	34
Literatura.....	36
Stosowane akronimy.....	39
Wykaz prac stanowiących cykl publikacji.....	40

## Wstęp

Zainteresowanie adsorbentami jako fazami stacjonarnymi w GC sięga 1960 roku [1,2]. Jednak gazowa chromatografia adsorpcyjna (GSC) jest techniką pozostającą w cieniu gazowej chromatografii podziałowej (GLC). Wynika to z nieliniowego przebiegu izoterm adsorpcji dla wielu związków, który powoduje niekompletny odzysk analizowanego związku a piki charakteryzują się asymetrycznym kształtem. Duża powierzchnia właściwa stosowanych sorbentów w kolumnach PLOT powoduje, że obserwowane oddziaływania są zdecydowanie silniejsze niż w kolumnach WCOT przez co nie nadają się do analizy związków o dużej polarności i wysokich temperaturach wrzenia. Kolumny kapilarne pokryte adsorbentami charakteryzują się niższą kinetyką transferu przenoszenia masy niż kolumny pokryte filmem ciekłej fazy stacjonarnej, co wpływa na ich mniejszą sprawność. Jednak w odniesieniu do kolumn WCOT posiadają one lepszą selektywność podczas separacji izomerów izotopowych jak i geometrycznych. Najczęściej GSC wykorzystuje się w analizie gazów nieorganicznych oraz węglowodorów o małej masie cząsteczkowej, dając zdecydowanie lepszą separację związków niż kolumny z ciekłymi fazami stacjonarnymi.

Owszem istnieją kolumny pokryte fazami polisiloksanowymi przystosowane specjalnie do analizy lotnych związków, jednak ze względu na bardzo dużą grubość filmu sprawność takich kolumn jest zdecydowanie niższa niż o tradycyjnej grubości fazy stacjonarnej.

Z innych zalet kolumn pokrytych adsorbentami należy wymienić ich zdecydowanie większą niż dla ciekłych faz stacjonarnych odporność na tlen zawarty w analizowanych próbkach. Wprowadzenie adsorbentów do kolumn kapilarnych wymusiło zmiany w stosowanych dotychczas metodach pokrywania kolumn kapilarnych. Należało również opracować metody pozwalające na uzyskanie pokryć charakteryzujących się odpowiednią wytrzymałością mechaniczną co w przypadku sorbentów nie jest takie proste.

## Cel i zakres badań

Prezentowany cykl publikacji naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego składa się z siedmiu monotematycznych publikacji naukowych [H1-H7] wybranych z dwudziestu siedmiu prac autora. Wybrane prace są oryginalnymi pracami o charakterze badawczym zamieszczonymi w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i umieszczonych na liście filadelfijskiej. Wyniki badań uzyskały również ochronę patentową - trzy decyzje o udzieleniu patentu w Urzędzie Patentowym RP [H8-H10]. Prezentowana tematyka jak i wyniki nie były prezentowane w pracy doktorskiej.

Badania prowadzone były dwuetapowo. Celem pierwszego etapu badań (prace H1, H10) było opracowanie metody pozwalającej na otrzymanie kolumn kapilarnych pokrytych krzemionką, charakteryzujących się wysoką stabilnością mechaniczną jak i termiczną fazy stacjonarnej.

Jak wiadomo jakość kolumny uzależniona jest od jakości filmu pokrywającego ścianki kolumny kapilarnej. Wszelkiego rodzaju "niedoskonałości" pokrycia znajdują od razu odbicie w wartościach liczby półek, selektywności czy inertyności otrzymanej kolumny chromatograficznej. W przypadku kolumn kapilarnych z porowatą warstwą adsorpcyjną do nanoszenia fazy stacjonarnej wykorzystuje się metodę statyczną, dynamiczną oraz polimeryzację *in situ*.

Metoda statyczna została wprowadzona w 1968 roku przez J. Bouche i M. Verzele [3]. Wykorzystuje się ją przy pokrywaniu kolumny porowatymi polimerami, sitami molekularnymi lub krzemionką. Metoda ta polega na napełnieniu kolumny zawiesiną adsorbenta i odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem. Adsorbent wprowadzony do kolumny podczas tego procesu tworzy na ściankach warstwę filmu fazy stacjonarnej. Ostatecznie otrzymany film poddaje się procesowi suszenia, przepuszczając przez kolumnę gaz nośny.

Metoda dynamiczna pokrywania kolumn kapilarnych po raz pierwszy została opisana przez Dijkstra i DeGoeij [4]. Stosuje się ją w przypadku sit molekularnych, zeolitów oraz tlenku glinu. Metoda ta polega na przepuszczeniu z dużą, stałą szybkością przez kolumnę zawiesiny fazy stacjonarnej. Faza jest rozmieszczana równomiernie na ściankach kolumny za pomocą pęcherzyka gazu lub kropli rtęci. W przypadku tej metody na końcu pokrywanej kolumny kapilarnej stosuje się kolumnę buforową, dzięki której unikamy zwiększenia szybkości przepływu roztworu podczas opuszczania pokrywanej kolumny kapilarnej.

Metoda pokrywania polegająca na polimeryzacji *in situ* została opisana przez Hollis`a w 1973 [5]. Jest ona wykorzystywana przy pokrywaniu kolumn kapilarnych sitami molekularnymi, zeolitami, porowatymi polimerami oraz krzemionką. Polega ona na napełnieniu kolumny roztworem zawierającym monomer oraz katalizator. Następnie kolumnę ogrzewa się i następuje proces polimeryzacji a tworzący się polimer osadza się na ściankach kolumny kapilarnej. Po reakcji, pozostałości rozpuszczalnika, monomeru oraz katalizatora usuwa się z kolumny poprzez przepłukanie gazem.

Kolumny PLOT tak samo jak kolumny WCOT wymagają powolnego (około 24 godzinnego) procesu kondycjonowania. Ma on na celu usunięcie rozpuszczalnika, pozostałości niskocząsteczkowych związków oraz desorpcji związków zaadsorbowanych na powierzchni sorbentu.

Szczegóły dotyczące przygotowania roztworów pokrywających dla wymienionych powyżej metod zostały opisane w pracy Mohnke i Heybey [6].

Kolumny kapilarne z porowatą warstwą stacjonarną (PLOT) charakteryzują się niższą stabilnością mechaniczną niż kolumny z ciekłą fazą stacjonarną (WCOT). Zmiana szybkości przepływu gazu nośnego jak i zmiana programu temperaturowego może doprowadzić do oderwania cząstek adsorbenta z kolumny i w skrajnych przypadkach doprowadzić do zablokowania układu chromatograficznego. Obecnie stosuje się dwie metody zwiększające stabilność mechaniczną kolumn PLOT. Pierwsza polega na chemicznym związaniu cząsteczek adsorbenta do ścianek kolumny. Druga metoda natomiast opiera się na fizycznym przyklejeniu adsorbenta do ścianek kolumny za pomocą „kleju”.

Realizacja pierwszego celu badań wymagała:

- doboru związku do immobilizowania adsorbenta, który zapewniłby wysoką stabilność mechaniczną i termiczną otrzymanego pokrycia,
- wyboru metody i szczegółów technicznych związanych z nanoszeniem w/w filmu,
- opracowania metody pokrywania zapewniającej uzyskanie na ściankach kolumny monowarstwy adsorbenta.

W drugim etapie badań powstały prace **H2-H9**, które dotyczyły syntezy faz chemicznie związanych posiadających grupy ketoiminowe i koordynacyjnie związane sole metali przejściowych, oraz zbadania natury oddziaływań specyficznych pomiędzy otrzymanymi fazami a wybraną grupą adsorbentów.

Realizacja przedstawionego celu badań wymagała:

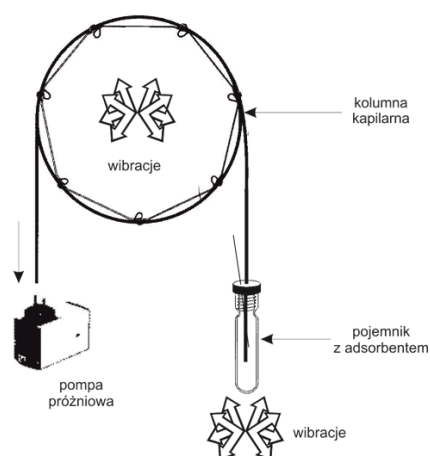
- wykonania syntezy oraz charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych adsorbentów,
- scharakteryzowania oddziaływań specyficznych pomiędzy adsorbentem a adsorbentem na podstawie parametrów retencyjnych oraz termodynamicznych, wyznaczonych dla odpowiednio dobranych grup związków testowych,
- analizy zgromadzonych danych retencyjnych za pomocą metod numerycznych opartych na ilościowej zależności struktura-retencja,
- wyznaczenie właściwości donorowo-akceptorowych adsorbentów z wykorzystaniem inwersyjnej chromatografii gazowej,
- porównanie właściwości otrzymanych adsorbentów z komercyjnymi fazami stacjonarnymi,
- wyznaczenie parametrów kinetycznych charakteryzujących jakość otrzymanego pokrycia,
- określenie aplikacyjnego wykorzystania otrzymanych kolumn oraz porównanie otrzymanych wyników z możliwościami kolumn komercyjnych.

Prace nad celami drugiego etapu badań prowadzono w ramach projektu badawczego: „Badania nad syntezą oraz właściwościami nowych pochodnych  $\beta$ -diketonów z podstawnikami funkcjonalizującymi w grupie metylenowej” (Grant KBN, Nr 0253/B/H03/2010/38), w którym uczestniczyłem jako wykonawca.

## Omówienie wyników badań zawartych w publikacjach

W pracy **H1** przedstawiłem wyniki moich badań dotyczących metody pokrywania ścianek kolumny kapilarnej adsorbentem. Opracowana metoda polega na fizycznym przyklejeniu adsorbenta do ścianek kolumny kapilarnej<sup>1</sup>. Jako klej zastosowałem film polimetylowodorosiloksanowy o grubości 1  $\mu\text{m}$ , który nanosiłem na ścianki kolumny kapilarnej metodą statyczną. Polimer ten wybrałem ze względu na możliwość jego późniejszego usieciowania oraz ze względu na jego "obojętny" charakter w przypadku oddziaływań z analizowanymi związkami. Następnie do kolumny kapilarnej w sposób dynamiczny wprowadzałem adsorbent w postaci zawiesiny przy jednoczesnym stosowaniu wibracji pokrywanej kolumny kapilarnej i pojemnika z adsorbentem.

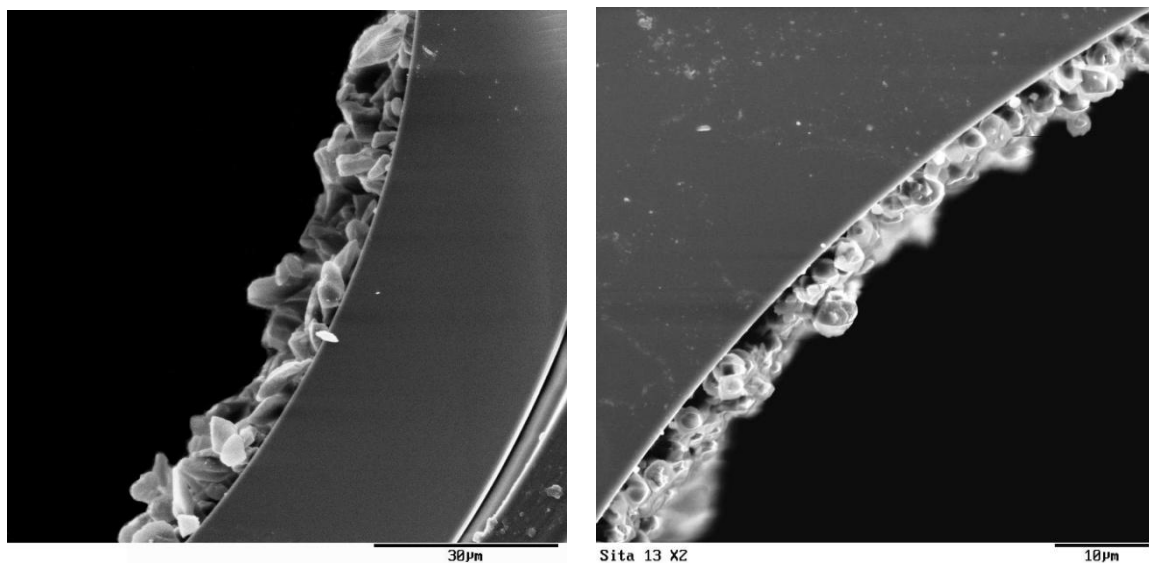
W trakcie prowadzonych badań okazało się, że opracowana metoda może zostać wykorzystana także w przypadku innych adsorbentów, co przedstawiłem w pracy **H1**. Z powodu jej uniwersalności postanowiłem zastrzec szczegóły opracowanej metody. W roku 2010 otrzymała ona ochronę patentową pod numerem PL- 205233 B1 [**H10**].



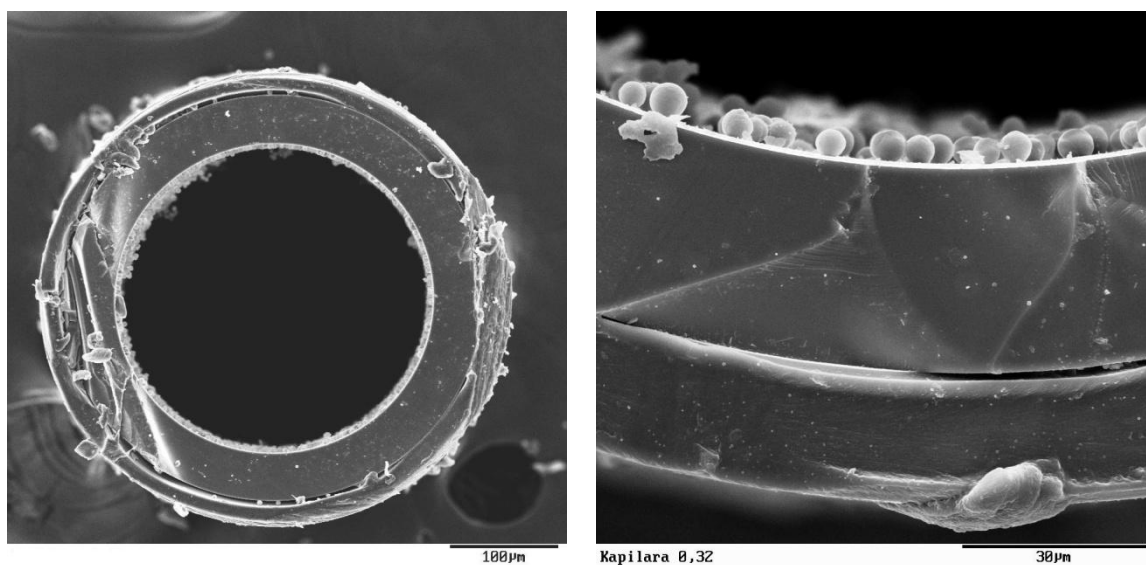
**Rysunek 1.** Schemat aparatury wykorzystanej do pokrywania kolumny PLOT metodą wibracyjno-próżniową

Zdjęcia mikroskopowe kolumn kapilarnych pokrytych różnego typu adsorbentami za pomocą opracowanej metody zamieściłem rysunkach 2 i 3.

<sup>1</sup> Szczegółową dyskusję na temat właściwości kolumn kapilarnych typu PLOT oraz metod pokrywania i immobilizowania faz stacjonarnych w tego typu kolumnach przedstawiłem w książce: Colin Poole "Gas chromatography" (Elsevier Inc., USA, 2012, ISBN: 978-0-12-385540-4), rozdział: Gas Solid Chromatography (PLOT Columns).



**Rysunek 2.** Zdjęcia mikroskopowe (SEM) kolumn kapilarnych otrzymanych metodą wibracyjno-próżniową; krzemionka Macherey-Nagel o nieregularnym kształcie ziarna (po lewej); sita molekularne 13X (po prawej)



**Rysunek 3.** Zdjęcia mikroskopowe (SEM) kolumn kapilarnych otrzymanych metodą wibracyjno-próżniową; przekrój poprzeczny kolumny o średnicy 320µm pokrytej krzemionką o sferycznym kształcie ziarna (po lewej), fragment kolumny w powiększeniu przedstawiający szczegóły warstwy fazy stacjonarnej składającej się z filmu immobilizującego i adsorbenta (po prawej)

W monotematycznym cyklu publikacji **H2-H7** omówiłem wyniki badań dotyczących procesu modyfikacji krzemionki, którą wykorzystałem jako pokrycie kolumn kapilarnych w



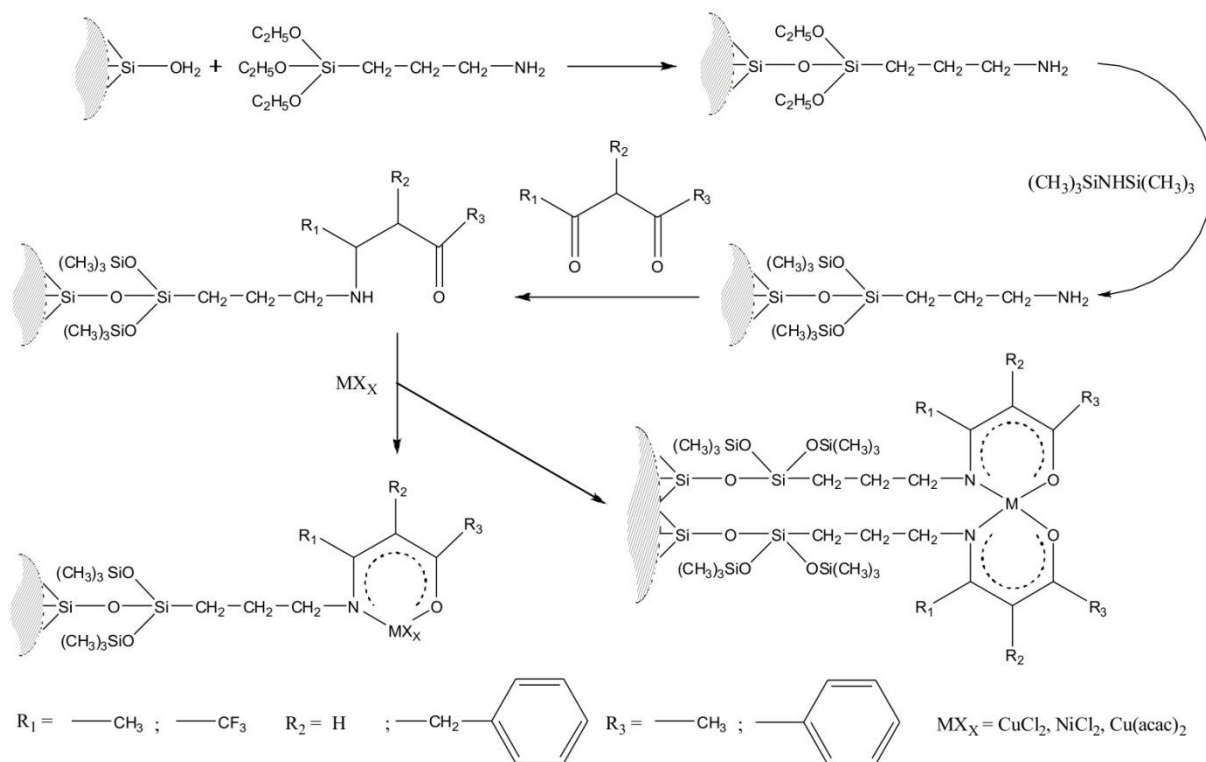
kompleksacyjnej chromatografii gazowej (CGC). Powierzchnię krzemionki modyfikowałem stosując związki krzemoorganiczne z grupami ketoiminowymi. Grupy te charakteryzują się właściwościami elektronowo-donorowo-akceptorowymi, co wykorzystałem do koordynacyjnego związania soli takich metali jak: miedź(II), nikiel(II) i chrom(III). W wyniku modyfikacji otrzymałem nowe układy o zmienionych właściwościach EDA.

Wcześniej w chromatografii gazowej ketoiminowe kompleksy metali były wykorzystywane przez Belcher'a [7, 8] do separacji metali przejściowych. Jest to możliwe ze względu na wysoką lotność tej grupy związków. Wysokie wartości stałych trwałości tychże kompleksów umożliwiły również przeprowadzenie rozdziału metali za pomocą chromatografii cieczowej [9]. Natomiast Bazylak wykorzystał ketoiminowe kompleksy metali rozpuszczone w ciekłej fazie stacjonarnej do analizy związków organicznych [10].

W przeciwieństwie do nielicznych doniesień literaturowych o wykorzystaniu grup ketoiminowych w chromatografii, istnieją liczne publikacje dotyczące wykorzystania w chromatografii grup będących składowymi grupy ketoiminowej, czyli aminowych i  $\beta$ -diketonianowych. Fazy chemiczne zawierające grupy aminowe wprowadził w 1970 roku do chromatografii gazowej Haken [11-13]. Natomiast ich zdolności do wiązania metali przejściowych zostały wykorzystane przez Akapo [14], do otrzymania faz stacjonarnych zawierających kompleksy miedzi(II) i kobaltu(II).

Grupy  $\beta$ -diketonianowe oraz ich kompleksy z metalami przejściowymi były wykorzystywane w chromatografii głównie jako kompleksy rozpuszczone w ciekłej fazie stacjonarnej [15-17], choć można znaleźć prace w których stosowane były w formie faz chemicznie związanych [18].

Celem jaki sobie postawiłem było zbadanie natury oddziaływań specyficznych pomiędzy związkami organicznymi a grupami ketoiminowymi oraz ich pochodnymi zawierającymi koordynacyjnie związane sole metali przejściowych. Realizacja zaplanowanego celu wymagała doboru odpowiedniego sorbenta oraz optymalizacji samego procesu syntezy. Tworzenie grup ketoiminowych na powierzchni krzemionki postanowiłem przeprowadzić dwoma drogami.



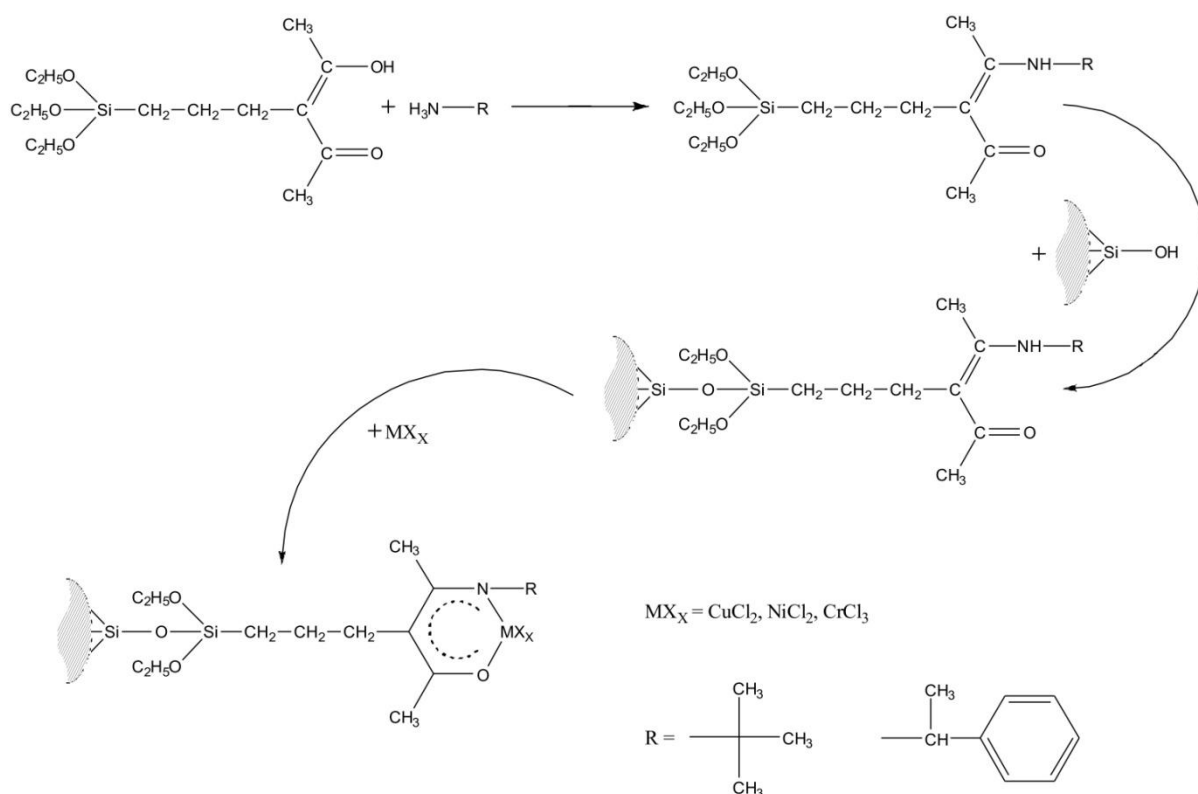
**Rysunek 4.** Schemat syntezy faz chemicznie związanych metoda 1

Pierwsza z wybranych dróg (rysunek 4) polegała na związaniu z powierzchniowymi silanolami trietoksylilopropylamino silanu. Zastosowany w syntezie związek krzemoorganiczny z trzema grupami etoksyłowymi łączy się z powierzchniowymi silanolami za pomocą jednej (2/3 przereagowanych cząsteczek) lub dwóch (1/3 przereagowanych cząsteczek) grup alkoksyłowych. Stąd też po reakcji pozostają w zastosowanym związku krzemoorganicznym nieprzereagowane grupy alkoksyłowe, które pod wpływem wilgoci mogą łatwo ulec hydrolizie do grup hydroksyłowych. Wolne grupy hydroksyłowe negatywnie wpływają na proces separacji zachodzący na kolumnie chromatograficznej. Dlatego po związaniu aminopropylsilanu wykonałem proces end-capping`u (stosując heksametylodysilazan) mający na celu zablokowanie pozostałych grup alkoksyłowych oraz obecnych na powierzchni krzemionki grup silanolowych nie biorących udziału w reakcji. Następnie przeprowadziłem reakcję pomiędzy adsorbentem zawierającym grupy aminowe a pochodnymi pentano-2,4-dionu otrzymując fazy chemicznie związane z grupami ketoiminowymi. Na koniec wykorzystując właściwości otrzymanych grup związałem sole metali przejściowych za pomocą wiązań koordynacyjnych.

Druga droga (rysunek 5) polegała na przeprowadzeniu reakcji pomiędzy wybranymi aminami a trietoksylilopropyl-2,4-pentanodionem. Otrzymany w reakcji związek

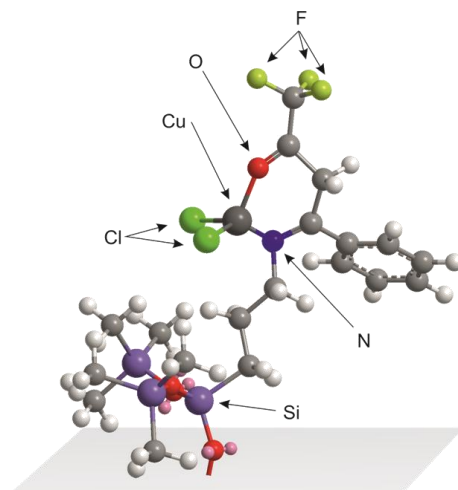
krzemoorganiczny z grupą ketoiminową był następnie wiązany z powierzchnią sorbenta. Ostatnim etapem syntezy było koordynacyjne związanie soli metalu przejściowego.

W przypadku tej metody byłem zmuszony do rezygnacji z wykonania reakcji "end-cappingu". Decyzja moja wynikała z obawy przed możliwością siliłowania grupy hydroksylowej do formy iminoenolowej. Owszem wiązanie można łatwo odtworzyć w procesie hydrolizy, jednak podczas tej reakcji można również doprowadzić do ponownego otrzymania grupy aminowej i  $\beta$ -diketonianowej.



**Rysunek 5.** Schemat syntezy faz chemicznie związanych metodą 2

Przykładową strukturę przestrzenną fazy chemicznie związanej z grupami trifluorofenyloketoiminowymi przedstawiłem na rysunku 6.



**Rysunek 6.** Struktura przestrzenna fazy chemicznie związanej z grupą trifluorofenyloketoinimową

### Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych sorbentów

W pracach (**H2-H4**, **H7**) zamieściłem również wyniki badań mających na celu wnikliwą charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych sorbentów. Obejmowała ona:

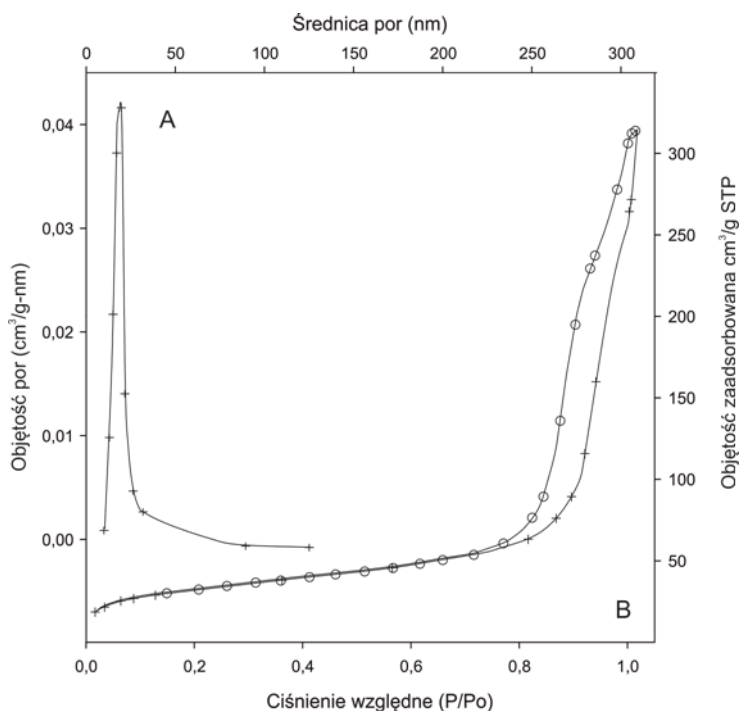
- pomiar pełnej izotermy adsorpcji/desorpcji azotu metodą BET w temperaturze  $-195^{\circ}\text{C}$ ,
- analizę elementarną mającą na celu oznaczenie zawartości węgla, wodoru i azotu,
- widma IR z transformacją Fouriera (FTIR),
- widma UV-Vis wykonane techniką refleksyjną,
- widma EPR wykonane w temperaturze  $-195^{\circ}\text{C}$ ,
- widma NMR dla ciała stałego ( $^{29}\text{Si}$  CP-MAS-NMR oraz  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR),
- analizę termogravimetryczną oraz różnicową kalorymetrię skaningową.

Wykonana analiza adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) dostarczyła informacji na temat struktury powierzchni omawianych w pracy adsorbentów. Na rysunku 7 zamieściłem jedynie wyniki uzyskane dla adsorbenta trifluorofenyloketoinimowego zawierającego związany chlorek miedzi(II). Dla pozostałych adsorbentów oraz materiału wyjściowego (krzemionki) różnice w przebiegu krzywych nie były na tyle duże aby wpływały na poniższą dyskusję wyników.

Jak wiadomo, materiały stosowane w chromatografii nie powinny posiadać mikroporów, czyli porów o rozmiarze poniżej  $20 \text{ \AA}$  [19-20]. Obecność ich bowiem przyczynia się do spowolnienia transferu masy. Na podstawie przebiegu krzywej zamieszczonej na rysunku 7A stwierdziłem, że adsorbenty posiadają głównie strukturę mezoporowatą z niewielką ilością makroporów. Na podstawie rysunku 7A stwierdziłem, że rozkład rozmiaru

porów jest dość wąski. Izoterma zamieszczona na rysunku 7B jest klasyczną izotermą typu IV, czyli związaną z kondensacją kapilarną zachodzącą w mezoporach. Natomiast przebieg histerezy adsorpcji/desorpcji zgodnie z zaleceniami IUPAC zakwalifikowałem do typu H3 [21].

Kształty pętli histerezy są często identyfikowane ze specyficzną strukturą porów, mimo że wpływ różnych czynników na histerezy adsorpcji nie jest dotąd w pełni poznany. W przypadku typu H3, adsorbent nie wykazuje żadnego ograniczenia adsorpcji przy wysokich wartościach  $p/p_0$ . Odpowiedzialne są za to agregaty cząstek o kształcie płytek i świadczy o obecności w adsorbencie porów szczelinowych [21]. Szczegółowe dane analizy BET dla poszczególnych adsorbentów zamieściłem w tabeli 1. Na ich podstawie widać, że proces silanizacji spowodował zmniejszenie objętości porów oraz ich średnicy i tym samym przyczynił się do zmniejszenia powierzchni stosowanego materiału. Jest to objaw normalny przy tego typu modyfikacji powierzchni krzemionki [22-23].



**Rysunek 7.** Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu oraz rozkład porów dla krzemionki posiadającej fazę chemicznie związaną trifluorofenyloketoinową z chlorkiem miedzi(II)

Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna adsorbentów

Lp	Adsorbent	Analiza elementarna [%]				Powierz. właściwa [m <sup>2</sup> /g]	Objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Średnica porów Å	Stężenie pow. silanu [μmol/m <sup>2</sup> ]
		C	H	N	metal				
1		4,19	0,63	0,18		91	0,49	202	2,12
2		4,19	0,63	0,18	1,60	91	0,47	200	2,12
3		4,19	0,63	0,18	0,70	90	0,46	203	2,12
4		12,99	2,57	0,9		349	1,04		3,82
5		12,99	2,57	0,9	0,32	349	1,04		3,82
6		12,99	2,57	0,9	0,41	349	1,04		3,82
8		5,38	0,78	0,59		89	0,35	158	1,60
9					1,60	89	0,35	158	1,60
10					0,40	89	0,35	158	1,60
11		2,69	0,55	0,28		94	0,41	173	1,69
12		2,66	0,54	0,28	0,45	93	0,40	171	1,69
13		3,29	0,69	0,26	0,81	93	0,40	171	1,69

Korzystając z zależności zaproponowanej przez Berendsena i Galana [24] oraz Hemetsbergera [25] określiłem stężenie powierzchniowe silanu pokrywającego krzemionkę.

$$[Si] = \frac{\%C \cdot 10^6}{(100 \cdot n \cdot 12 - \%C \cdot M) \cdot S_{BET}} [\mu mol / m^2]$$

%C – zawartość procentowa węgla związanego z powierzchnią krzemionki;

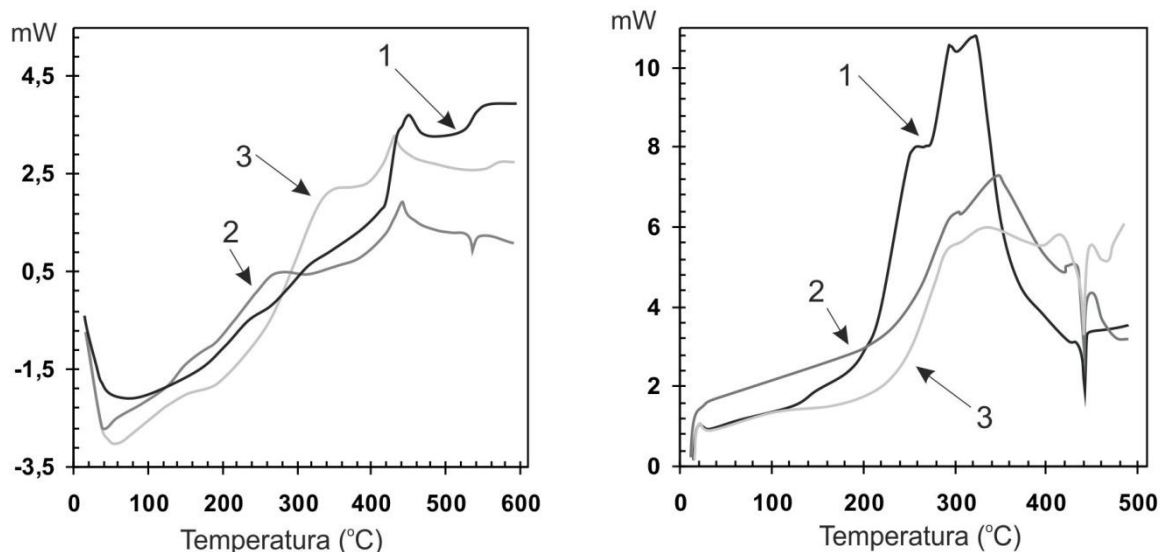
n – liczba atomów węgla w związku krzemoorganicznym

M – ciężar cząsteczkowy związanego silanu;

S<sub>BET</sub> – powierzchnia właściwa wyjściowej krzemionki;

Stężenie grup silanolowych na powierzchni krzemionki jest szacowane na około 8 μmoli/m<sup>2</sup> [22]. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1 tylko część z dostępnych silanoli na powierzchni krzemionki uległa reakcji ze związkiem krzemoorganicznym. O pozytywnym przebiegu wykonanej reakcji end-capping`u świadczą wyniki analizy elementarnej. Opierając się na założeniach Grushka i Kikta [26], że trietoksysilan reaguje maksymalnie z dwoma grupami silanolowymi oraz że w reakcji może uczestniczyć maksymalnie 75% dostępnych powierzchniowych silanoli stwierdziłem, że reakcja zachodziła z dobrą wydajnością.

Ważnym parametrem charakteryzującym fazy stacjonarne stosowane w chromatografii gazowej jest ich stabilność termiczna. Pomiary wykonałem metodą termogravimetryczną (TG) oraz różnicową kalorymetrią skaningową (DSC). Szczególnie przydatną metodą w przypadku faz chemicznie związanych okazała DSC - rysunek 8. Metoda ta bowiem umożliwia uzyskanie informacji o zachodzących pod wpływem temperatury przemianach tylko na samej powierzchni nośnika. Pomiary przeprowadzano zawsze w atmosferze gazu obojętnego, bowiem obecność tlenu znacząco obniżała wyniki – co przedstawiłem na rysunku 8. W przypadku większości otrzymanych adsorbentów dla form nie zawierających kompleksów metali, pierwsze przemiany związane z dekompozycją obserwowano powyżej 270°C. Natomiast ich odpowiedniki, zawierające koordynacyjnie związane sole metali, charakteryzowały się już mniejszą stabilnością i w przypadku dwóch adsorbentów wynosiła ona tylko 220°C.

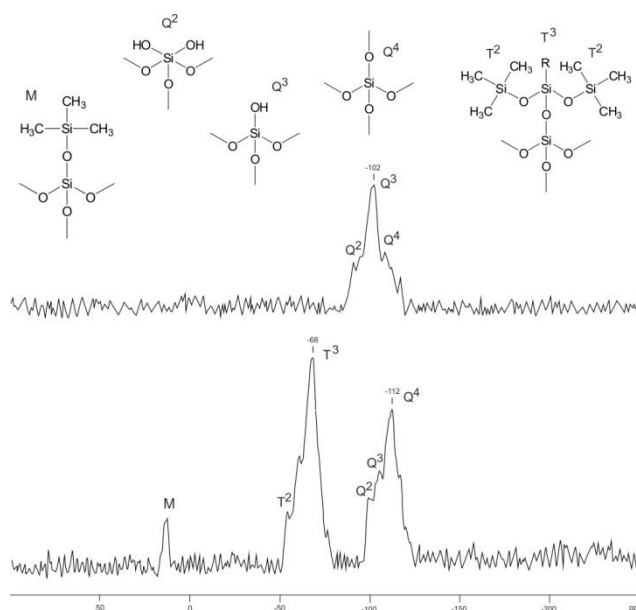


**Rysunek 8.** Analiza DSC wykonana w atmosferze gazu obojętnego (po lewej), w obecności powietrza (po prawej); 1 - adsorbent z grupami tert-butyloketoiniminowymi, 2 - adsorbent z grupami tert-butyloketoiniminowymi i koordynacyjnie związaną miedzią(II), 3 - adsorbent z grupami tert-butyloketoiniminowymi i koordynacyjnie związanym niklem(II)

Przebieg reakcji modyfikacji powierzchni krzemionki związkami krzemooorganicznymi kontrolowałem stosując  $^{29}\text{Si}$  NMR dla ciała stałego ( $^{29}\text{Si}$  CP-MAS-NMR). Widma  $^{29}\text{Si}$  NMR pozwalają na rozróżnienie atomów krzemu obecnych w modyfikowanym sorbencie krzemionkowym. Tonhi w swojej pracy [27] przyporządkował wartości przesunięć chemicznych strukturom występującym na powierzchni krzemionki posiadającej fazy chemicznie związane. Widma wykonałem dla niemodyfikowanej wyjściowej krzemionki oraz dla krzemionki po reakcji z trietoksysililopropyloamino silanem i z HMDS. Widma z pracy **H7** zamieściłem na rysunku 9. Na obu widnieją pasma rezonansowe pochodzące od grup dihydroksyluksanowych ( $\text{Q}^2$ ), hydroksyluksanowych ( $\text{Q}^3$ ) oraz od wiązań siluksanowych ( $\text{Q}^4$ ). W przypadku krzemionki o zmodyfikowanej powierzchni sygnały  $\text{Q}^2$  i  $\text{Q}^3$  uległy zmniejszeniu przy jednoczesnym wzroście sygnału  $\text{Q}^4$ . Na tej podstawie można wnioskować, że grupy hydroksylowe obecne na powierzchni zostały wyeliminowane podczas tworzenia wiązań chemicznych pomiędzy stosowanymi związkami krzemooorganicznymi a powierzchniowymi silanolami. Ponadto na widmie krzemionki modyfikowanej pojawiły się dodatkowe pasma. Pasma przy 13 ppm pochodzą od grupy  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  powstałej w wyniku reakcji end-cappingu. Pozostałe silne pasma rezonansowe przy -55 ppm i -68 ppm pochodzą od siluksanowego wiązania zwrotnego oznaczonego  $\text{T}^2$

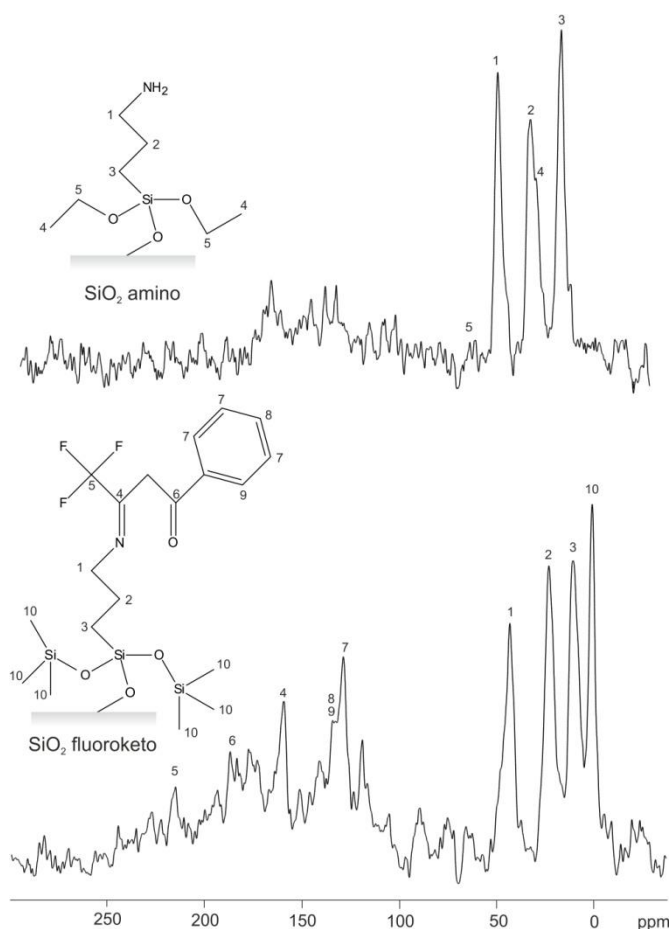


i T<sup>3</sup>. Świadczy to, że wyniku prowadzonej reakcji end-capping`u z powodzeniem zablokowano grupy etoksyłowe pochodzące z trietoksydimetylopropyloamino silanu.



**Rysunek 9.** Widma <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR wyjściowej krzemionki użytej w procesie syntezy (górne) oraz krzemionki po reakcji z trietoksydimetylopropyloamino silanem i z HMDS (dolne)

Przy weryfikacji przebiegu syntezy faz chemicznie związanych wykorzystałem również <sup>13</sup>C NMR dla ciała stałego (<sup>13</sup>C CP-MAS-NMR). Widma zamieściłem na rysunku 10. Pierwsze wykonałem dla krzemionki po reakcji z trietoksydimetylopropyloamino silanem. Pasma przy 43 ppm pochodzi od atomu węgla bezpośrednio związanego z grupą NH<sub>2</sub>. Sygnały przy 26 i 10 ppm pochodzą od pozostałych atomów węgla w łańcuchu propylowym związanego związku krzemoorganicznego. Sygnały przy 23 i 58 ppm pochodzą od atomów węgla grupy etoksyłowej wykorzystywanej do wiązania aminosilanu z grupami sililowymi. Drugie posiada dodatkowo sygnały pochodzące od grupy ketoiminowej. Sygnał przy 194 ppm pochodzi od atomu węgla grupy C=O, a przy 165 ppm od C=N. Pasma przy 219 ppm pochodzi natomiast od atomu węgla związanego bezpośrednio z atomami fluoru obecnymi w grupie -CF<sub>3</sub>. O obecności pierścienia benzenowego w grupie ketoiminowej świadczą sygnały przy 128, 130 i 133 ppm. Odnotowane pasmo przy 0 ppm pochodzi od grup -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> co tak jak w przypadku <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR świadczy o pozytywnym przebiegu reakcji end capping`u.



**Rysunek 10.** Widma  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR krzemionki po reakcji z trietoksylpropylamino silanem (górne) oraz krzemionki z fazą chemicznie związaną z grupami trifluorofenyloketoinimowymi i po procesie end-capping`u (dolne)

Skutecznym narzędziem badawczym w analizowaniu przemian zachodzących na powierzchni krzemionki okazała się również spektroskopia w podczerwieni. Za pomocą spektroskopii w podczerwieni analizowałem sorbenty po poszczególnych etapach syntezy [H7]. Widma wykonałem techniką FTIR stosując pastylki KBr. Obecność faz chemicznie związanych na powierzchni krzemionki potwierdzają pasma w zakresie od 690 do 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma przy 3650  $\text{cm}^{-1}$  jest charakterystyczne dla drgań rozciągających grup silanolowych jak i dla cząsteczek wody i z tego powodu nie miało znaczenia analitycznego w przypadku charakteryzowania powierzchni otrzymanych adsorbentów. Pasma przy 970  $\text{cm}^{-1}$  pochodzi od wolnych grup silanolowych i jego intensywność malała wraz w prowadzeniem procesu modyfikacji. Obecność grupy ketoiminowej potwierdza pasmo przy 1720  $\text{cm}^{-1}$  pochodzące od grupy karbonylowej. Natomiast pasma w zakresie od 690 do 760  $\text{cm}^{-1}$  pochodzą od drgań Ar-H, N-H a przy 2890 do 2960 od drgań C-H. Pozostałe obserwowane pasma od 1580 do 1630  $\text{cm}^{-1}$  informowały o obecności wiązań C=C.

Określenie ilości jak i sposobu związania metali przejściowych w badanych adsorbentach jest bardzo ważne bowiem będzie rzutowało na właściwości EDA fazy stacjonarnej. Stężenie powierzchniowe obecnych w adsorbentach metali wyznaczyłem polarograficznie lub stosując ICP-OES. Z punktu widzenia dalszego zastosowania chromatograficznego ważne jest w jakiej formie występuje metal przejściowy - czy jest on naniesiony fizycznie na powierzchnię adsorbenta, czy też doszło do koordynacyjnego związania z grupami ketoiminowymi. W tym celu wykonałem dla każdego adsorbenta widma UV-Vis techniką refleksyjną. Kontrolnie wykonałem również pomiary dla adsorbentów z fazami chemicznie zwiazanymi niezawierającymi metali przejściowych oraz dla niemodyfikowanej krzemionki na powierzchnię której w sposób fizyczny naniosłem sole stosowanych metali. Dodatkowe pasmo absorpcji jakie pojawiało się w przypadku ketoiminowych adsorbentów zawierających sól metalu przejściowego sugeruje, że obecny w nich metal jest związany koordynacyjnie. W przypadku metali posiadających właściwości paramagnetyczne do potwierdzenia powyższych obserwacji wykorzystałem spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Pomiary wykonałem w temperaturze ciekłego azotu. Na podstawie zgromadzonych widm EPR prezentowanych w pracach **H2-H4** oraz **H7** można potwierdzić powstanie po związaniu z grupą ketoiminową struktury nadsubtelnej co jest niezbitym dowodem na obecność wiązania pomiędzy grupami funkcyjnymi a metalami przejściowymi obecnymi w badanych sorbentach.

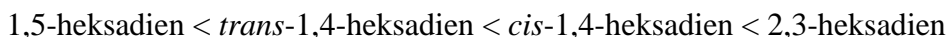
O chromatograficznej przydatności wykonanych kolumn można dopiero powiedzieć na podstawie stosownych eksperymentów. Z uwagi na fakt, że na sam proces chromatograficzny wpływ ma wiele czynników zarówno ze strony samej kolumny jak i cząsteczek adsorbatów podjąłem próbę ich scharakteryzowania oraz określenia ich ilościowego wpływu na retencję związków. W tym celu wytypowałem związki testowe, które podzieliłem na kilka grup o zbliżonej budowie i właściwościach elektronowo-donorowych. Wśród badanych związków znalazły się węglowodory alifatyczne o liniowym lub rozgałęzionym łańcuchu, węglowodory cykliczne i aromatyczne oraz halogenopochodne węglowodorów alifatycznych i aromatycznych. Przy rozpatrywaniu natury oddziaływań adsorbat-adsorbent zwróciłem uwagę na: liczbę, typ wiązania wielokrotnego (podwójne, potrójne) oraz ich położenia w cząsteczce. Przeanalizowałem również liczbę, rodzaj podstawników oraz miejsce ich podstawienia w cząsteczce. Oddzielne miejsce w dyskusji poświęciłem związkom posiadającym halogenopodstawniki.

Dyskusję oddziaływań przeprowadziłem w oparciu o wartości takich parametrów retencyjnych jak: współczynnik retencji ( $k$ ), indeks retencji Kováts'a ( $I$ ), właściwą objętość retencji ( $V_g$ ) oraz molekularny indeks retencji [28, 29]. Ostatni z wymienionych parametrów został wprowadzony przez Evans'a i określany jest także terminem efektywna masa cząsteczkowa (zdefiniowana jako:  $Me = 0,14027I + 2,016$ ). W pracy wykorzystywałem różnicę ( $\Delta Me$ ) pomiędzy  $Me$  a rzeczywistą masą cząsteczkową ( $M$ ). Z definicji dla  $n$ -alkanów  $\Delta Me$  jest równe zero, a każda dodatkowa funkcja wprowadzona do cząsteczki (wiązanie wielokrotne, podstawnik) powoduje wystąpienie różnicy pomiędzy  $Me$  a  $M$ . Kolumną odniesienia była kolumna pokryta adsorbentem z grupami ketoiminowymi lecz nie zawierająca soli metali przejściowych.

### Oddziaływania specyficzne z liniowymi węglowodorami alifatycznymi

Analizując oddziaływania cząsteczek węglowodorów o liniowej budowie łańcucha węglowego posiadających wiązania wielokrotne stwierdziłem, że na siłę oddziaływań specyficznych ma wpływ struktura, konfiguracja cząstek adsorbentu, a także liczba, typ oraz położenie wiązania wielokrotnego. Obecność metali bloku  $d$  koordynacyjnie związanych z adsorbentami decyduje o charakterystycznej kolejności elucji alkanów i alkenów. Wynika to ze zdolności metalu do oddziaływań koordynacyjnych z elektronami  $\pi$  wiązania wielokrotnego. Alkeny są wtedy dłużej zatrzymywane w kolumnie niż odpowiadające im alkany, co prowadzi do elucji niezgodnej z temperaturami wrzenia tych związków (np. pentan ( $t_{wrz}=35^\circ\text{C}$ ) i 1-penten ( $t_{wrz}=30^\circ\text{C}$ ) oraz analogicznie heksan ( $t_{wrz}=69^\circ\text{C}$ ) i 1-heksen ( $t_{wrz}=63^\circ\text{C}$ ), itd.). Na siłę oddziaływań specyficznych, a tym samym na wartości parametrów retencyjnych ma wpływ rodzaj wiązania wielokrotnego (podwójne lub potrójne), co widać na przykładzie wartości  $\Delta Me$  dla takich związków jak heksan-1 i heksyn-1. Również położenie wiązania lub wiązań wielokrotnych decyduje o kolejności wymywania z kolumny, co jest widoczne w przypadku izomerów heksynów i heksadienów. Wartości  $\Delta Me$  zamieszczone w pracach **H3** i **H4** wskazują, iż fazy stacjonarne zawierające jony miedzi(II) wykazują silniejsze oddziaływania adsorbent-adsorbat, aniżeli adsorbent referencyjny czy zawierający nikiel(II) oraz chrom(III). Na podstawie wartości  $\Delta Me$  uzyskanych dla poszczególnych izomerów heksynów stwierdziłem, że siła oddziaływań pomiędzy nimi a fazą stacjonarną zależy również od dostępności wiązania potrójnego.

W przypadku izomerów heksadienów wartości  $\Delta Me$  maleją wraz ze wzrostem odległości pomiędzy wiązaniami wielokrotnymi w następującym szeregu:

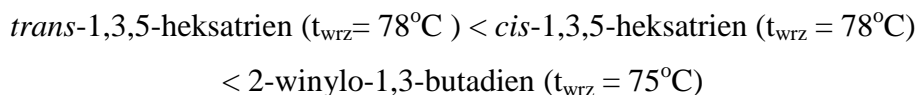


Wpływ dostępności wiązania wielokrotnego na retencję cząsteczki adsorbentu również można zaobserwować na przykładzie izomerów *cis/trans*. W tym przypadku cząsteczki o konfiguracji *trans* są zawsze eluowane przed cząsteczkami posiadającymi konfigurację *cis*.

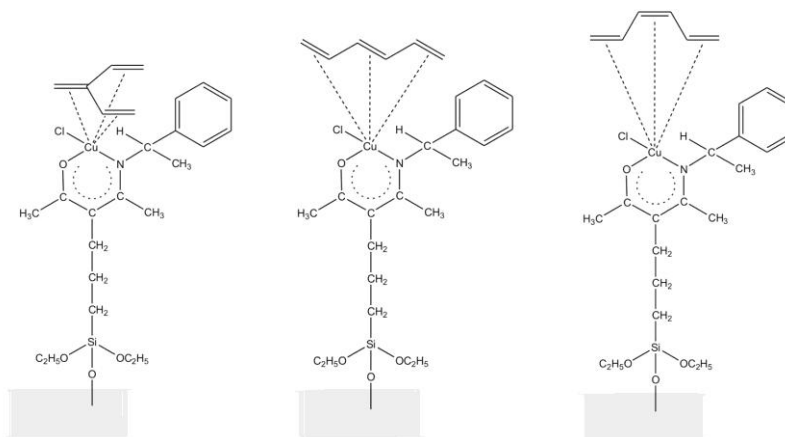
Omawiana zależność dotyczy zarówno cząsteczek z jednym jak i z wieloma wiązaniami wielokrotnymi (np. *cis/trans*-2-heksen i *cis/trans*-1,4-heksadien).

Przykładem ilustrującym wysoką selektywność oddziaływań pomiędzy badanymi fazami stacjonarnymi a cząsteczkami adsorbentów są izomery  $C_6H_8$  posiadające trzy wiązania  $C=C$ .

Stosując kolumny kapilarne z omawianymi w pracy adsorbentami uzyskano następującą kolejność elucji, niezgodną z temperaturami wrzenia:



Uzyskana kolejność elucji wynika z dostępności wiązań wielokrotnych co przedstawiłem na rysunku 11.



**Rysunek 11.** Wpływ dostępności wiązań wielokrotnych na retencję izomerów  $C_6H_8$ .

### Oddziaływania specyficzne z rozgałęzionymi węglowodorami alifatycznymi

Analizując wpływ obecności podstawników w łańcuchu węglowodorów rozgałęzionych na ich właściwości retencyjne zauważyłem dwa aspekty. Z jednej strony podstawniki, stanowią przeszkodę steryczną, utrudniając bezpośredni kontakt adsorbentu

z centrum akceptorowym elektronów. Z drugiej strony w wyniku efektu indukcyjnego obecność podstawników alkilowych powoduje wzrost gęstości elektronów wiązania wielokrotnego. Przykładem ilustrującym wyżej wymienione efekty jest grupa izomerów dimetylobutenów. Związki te z omawianych kolumn są eluowane w następującej kolejności:



W przypadku węglowodorów rozgałęzionych charakterystyczna jest również zmiana kolejności elucji izomerów *cis/trans* w stosunku do omawianej wcześniej grupy węglowodorów alifatycznych o liniowej budowie łańcucha węglowego. Wymieniona zależność została również zauważona między innymi przez Hively`a [30]. Przykładem jest para izomerów 3-metylo-2-pentenu, w przypadku której izomer *cis* jest wymywany przed izomerem *trans*. Na podstawie wartości molekularnego indeksu retencji ( $\Delta Me$ ) zamieszczonego w pracach **H3** i **H4** stwierdziłem, że interakcje adsorbatów należących do tej grupy związków są znacznie słabsze niż w przypadku węglowodorów o liniowej budowie łańcucha węglowego. Powodem tego jest zapewne duża przeszkoda steryczna, która skutecznie utrudnia oddziaływania pomiędzy adsorbentem a adsorbentem. Na podstawie wartości  $\Delta Me$  stwierdziłem, że czynnik steryczny dominuje nad efektem indukcyjnym. Zgromadzone dane retencyjne w pracach **H3** i **H4** wskazują na wysoką selektywność oddziaływań pomiędzy grupami ketoiminowymi adsorbentów a węglowodorami alifatycznymi, pozwalającą na rozdział wielu izomerów o zbliżonych temperaturach wrzenia. W przypadku wszystkich testowanych kolumn obecność metali przejściowych była czynnikiem powodującym wzrost oddziaływań, które były silniejsze niż w przypadku kolumn referencyjnych. Z pośród wybranych metali przejściowych jony miedzi(II) okazały się szczególnie podatnymi na oddziaływania elektronowo-donorowe. W wyżej wymienionych pracach oprócz danych retencyjnych zamieściłem również chromatogramy prezentujące możliwości rozdzielenia otrzymanych kolumn.

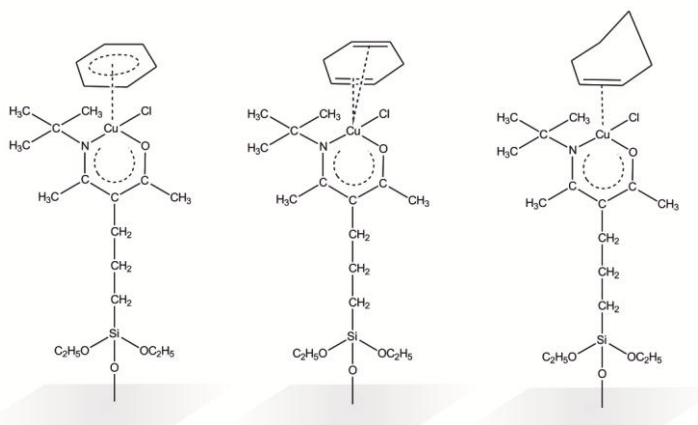
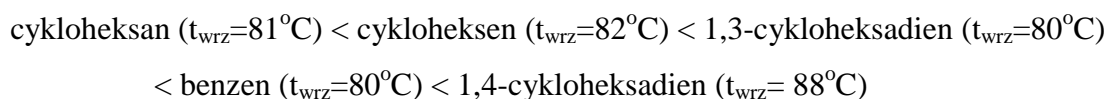
### **Oddziaływania specyficzne ze związkami alicyklicznymi**

Na podstawie parametrów retencyjnych wyznaczonych dla związków cyklicznych [**H2**, **H6**] stwierdziłem, że obecność metylowego lub etylowego podstawnika w związkach alicyklicznych powoduje obniżenie siły oddziaływań pomiędzy adsorbentem a cząsteczkami

adsorbatów. Odpowiedzialny jest za to czynnik steryczny a przykładem są metylocyklopentan i metylocykloheksan dla których wartości  $\Delta Me$  są niższe niż dla odpowiadającym im cykloalkanów (cyklopentanu i cykloheksanu). Analizując wartości molekularnego indeksu retencji okazało się, że negatywny wpływ podstawnika etylowego (etylocykloheksan) był mniejszy niż podstawnika metylowego (metylocykloheksan). W przypadku cząsteczek cyklicznych posiadających wiązanie wielokrotne obecność podstawnika alkilowego wpływała pozytywnie na oddziaływania. Wpływ ten był tym silniejszy im podstawnik znajdował się bliżej wiązania wielokrotnego. Odpowiedzialny jest za to efekt indukcyjny podstawnika alkilowego, w wyniku którego dochodziło do wzrostu gęstości chmury elektronowej wiązania wielokrotnego. Przykładem opisującym tę zależność jest para związków: 4-metylo-1-cykloheksen i 1-metylo-1-cykloheksen, dla których wartości  $\Delta Me$  wzrastają w wymienionej kolejności.

W przypadku węglowodorów o budowie cyklicznej, zawierających dwa wiązania wielokrotne, oddziaływania pomiędzy adsorbentami pokrywającymi ścianki kolumn kapilarnych a węglowodorami o izolowanych wiązaniach wielokrotnych (1,4-cykloheksadien, 1,5-cykloheptadien) są silniejsze niż dla związków o skumulowanych wiązaniach wielokrotnych (1,3-cykloheksadien, 1,3-cykloheptadien).

O wpływie dostępności wiązań wielokrotnych na retencję związków świadczy również kolejność elucji niepodstawionych węglowodorów cyklicznych  $C_6$ , która wzrasta w następującej kolejności:



**Rysunek 12.** Wpływ dostępności wiązań wielokrotnych na retencję związków cyklicznych  $C_6$

Cykloheksan jest eluowany jako pierwszy ponieważ nie posiada wiązań wielokrotnych a budowa jego pierścienia z pośród eluowanych związków najbardziej odbiega od płaskiej budowy pierścienia benzenowego. Analizując budowę cykloheksenu zauważymy, że cząsteczka przyjmuje konfigurację półkrzesła co może wpływać na oddziaływania, ponieważ cząsteczka może oddziaływać z centrum EDA w położeniu bocznym. Pierścień cząsteczki 1,3-cykloheksadienu w miarę wzrostu liczby wiązań wielokrotnych ulega wypłaszczeniu. Natomiast cząsteczki benzenu i 1,4-cykloheksadienu posiadają już całkowicie płaską budowę, dzięki temu mogą one oddziaływać z centrum EDA w położeniu bocznym jak i w położeniu płaskim.

Opisana powyżej zależność dotyczy również związków cyklicznych o 8 atomach węgla. Okazuje się, że cyklooktatrien mimo czterech wiązań wielokrotnych charakteryzuje się słabszymi oddziaływaniami niż 1,5-cyklooktadien. Wynika to z budowy tego związku, gdzie odległość pomiędzy poszczególnymi wiązaniami wielokrotnymi jest największa z pośród omawianych związków cyklicznych C<sub>8</sub> a ponadto łańcuch charakteryzuje się usztywnioną i do tego niepłaską budową co skutecznie utrudnia kontakt z centrum EDA adsorbenta. Natomiast cząsteczka 1,5-cyklooktadienu posiada symetrycznie rozmieszczone wiązania w pierścieniu o budowie łódkowej przez co możliwy bardzo dobry kontakt z centrum EDA. W cząsteczce 1,3-cyklooktadienu mimo skumulowanych wiązań cząsteczka posiada taką budowę przestrzenną, że kontakt elektronów  $\pi$  pochodzących z wiązań wielokrotnych z centrum EDA adsorbenta jest utrudniony co potwierdzają już niższe wartości  $\Delta Me$  jakie uzyskano dla tego związku.

### **Oddziaływania specyficzne z węglowodorami aromatycznymi**

W przypadku węglowodorów aromatycznych i adsorbentów o właściwościach EDA głównym typem oddziaływań jakich możemy się spodziewać są oddziaływania z chmurą elektronową pierścienia aromatycznego. Postanowiłem w pracach **H2** i **H6** przeanalizować jak obecne w pierścieniu podstawniki będą wpływać na retencję związku aromatycznego. Przy interpretacji uwzględniłem typ łańcucha (liniowy lub rozgałęziony, nasycony lub nienasycony), a także miejsca podstawienia w pierścieniu aromatycznym. Interpretację oddziaływań przeprowadziłem w oparciu o wartości  $\Delta Me$ , odnosząc je do wartości dla niepodstawionej cząsteczki benzenu. Podstawniki z jednej strony w wyniku występującej zawady przestrzennej przeszkadzają w dostępie do pierścienia aromatycznego, a z drugiej



w wyniku efektu indukcyjnego mogą powodować wzrost gęstości chmury elektronowej i tym samym przyczyniać się do wzrostu oddziaływań.

Izomery butylobenzenów są przykładem związków jak na oddziaływania adsorbat-adsorbent wpływa stopień rozgałęzienia podstawnika alkilowego. Okazało się że wraz ze wzrostem stopnia rozgałęzienia łańcucha (*n*-butylobenzen > *sec*-butylobenzen > *iso*-butylobenzen > *tert*-butylobenzen) malała moc oddziaływań adsorbat-adsorbent, co świadczy o dominacji czynnika sterycznego nad czynnikiem indukcyjnym.

Mono-, di- i trimetylopodstawione pochodne benzenu pozwoliły na przeanalizowanie, jak na moc oddziaływań specyficznych wpływa ilość podstawników oraz miejsce ich podstawienia w pierścieniu. Najsilniejsze oddziaływania odnotowałem w przypadku tri a najsłabsze w przypadku dipodstawionych metylowych pochodnych benzenu. Wartości  $\Delta Me$  uzależnione były również od rozmiarów zawady przestrzennej wynikających z położenia podstawników i w przypadku trimetylo pochodnych benzenu malały w następującym szeregu:



Na przykładzie etylobenzenu i propylobenzenu oraz ich pochodnych posiadających wiązanie wielokrotne stwierdziłem, że obecność wiązania wielokrotnego w podstawniku alkilowym wpływała korzystnie na wzrost oddziaływań. Świadczą o tym wartości molekularnego indeksu retencji, które były wyższe dla cząsteczek z wiązaniem wielokrotnym. W przypadku 3-fenylo-1-propenu ( $t_{wz} = 155^{\circ}\text{C}$ ) i kolumn zawierających związaną miedź(II) oddziaływania były tak silne, że związek ten był eluowany po propylobenzenie ( $t_{wz} = 159^{\circ}\text{C}$ ).

Analizując dane retencyjne uzyskane dla metylowych pochodnych styrenu stwierdziłem, że obecność podstawnika metyloвого w pozycji 2 lub 3 nie powodowała zmiany wartości  $\Delta Me$ . Jednak kiedy podstawnik metylovy znajdował w pozycji  $\alpha$  to przyczyniał się do obniżenia wartości  $\Delta Me$ .

W przypadku tej grupy związków obecność metali przejściowych w kolumnach była również czynnikiem wpływającym na wzrost oddziaływań. Wraz ze wzrostem oddziaływań obserwowałem wzrost selektywności oddziaływań o czym świadczą większe różnice w indeksach retencji pomiędzy poszczególnymi adsorbatami. O możliwościach analitycznego wykorzystania otrzymanych kolumn świadczą zamieszczone w pracy **H2** chromatogramy.

### **Oddziaływania specyficzne z chloropochodnymi alkanów i alkenów**

Kolejną grupą związków jaką wybrałem w celu dalszej charakterystyki oddziaływań adsorbat-adsorbent były chloropochodne węglowodorów alifatycznych [**H5**].

Rozpatrując wpływ obecności chloru w łańcuchu węglowym na retencję związku przeanalizowałem zarówno aspekty pozytywne jak i negatywne. Z jednej strony, z uwagi na wolne pary elektronowe chlor będzie wpływał na wzrost oddziaływań z centrum EDA fazy stacjonarnej. Jednak z drugiej strony może on modyfikować inne centra elektronowodorowe obecne w cząsteczce adsorbentu. Przykładem tego może być zdolność chloru do obniżania gęstości elektronowej wiązania wielokrotnego. Chlor z uwagi na swoje rozmiary może również utrudniać bezpośredni kontakt cząsteczki adsorbentu z centrum elektronowodorowym. Wpływ zawady przestrzennej w przypadku więcej niż jednego chloropodstawnika będzie uzależniony od geometrii ich rozmieszczenia w cząsteczce.

Charakterystykę oddziaływań przeprowadziłem w oparciu o wartości molekularnego indeksu retencji. Na podstawie grupy dichloropodstawionych izomerów butanu stwierdziłem, że wraz ze zmniejszaniem się odległości pomiędzy chloropodstawnikami spadała moc oddziaływań w następującej kolejności: 1,4-dichlorobutan, 1,3-dichlorobutan, 1,2-dichlorobutan, 1,1-dichlorobutan. Najniższe wartości molekularnego indeksu retencji występowały dla cząsteczek posiadających oba chloropodstawniki przy tym samym atomie węgla, np. 1,1-dichlorobutan, 2,2-dichlorobutan. Omawiany negatywny wpływ chloropodstawnika wzrastał wraz z liczbą podstawników przy tym samym atomie węgla, co widać na przykładzie di- i trichloropochodnych metanu oraz etanu.

Natomiast w przypadku monopodstawionych cząsteczek spadek oddziaływań powodowała zmiana położenia chloropodstawnika z pozycji skrajnej (np. 1-chlorobutan) na pozycję we wnętrzu łańcucha węglowego (np. 2-chlorobutan). Podobne efekty wpływu chloropodstawników omówili w swojej pracy D'Amato i Castello [31].

W przypadku chloropochodnych posiadających w łańcuchu węglowodorowym wiązania wielokrotne zauważyłem, że negatywny wpływ chloropodstawników był tym większy im znajdowały się one bliżej wiązania wielokrotnego. Podyktowane jest to omawianą wcześniej zawadą powodowaną przez duże rozmiary omawianych podstawników, a ponadto w wyniku efektu indukcyjnego dodatkowo obniżają one gęstość elektronową wiązania wielokrotnego. Przykładem są dichloropochodne butenu dla których oddziaływania wzrastały w następującym szeregu: 1,3-dichloro-2-buten, 1,2-dichloro-3-buten, 1,4-dichloro-2-buten. O indukcyjnym wpływie podstawników chlorowych powodującym obniżenie oddziaływań specyficznych z badanymi wypełnieniami donoszą w swojej pracy również Gilpin i Sisco [32].

## Oddziaływania specyficzne z halogenopochodnymi węglowodorów aromatycznych

Charakterystykę oddziaływań przeprowadziłem także dla halogenopochodnych związków aromatycznych. Wykonałem ją w oparciu o wartości molekularnego indeksu retencji, których wartości zamieściłem w pracy **H5**.

Analizując wyniki uwzględniłem, że na podstawioną fluorowcem cząsteczkę benzenu współdziałają dwa efekty: indukcyjny i rezonansowy. Efekt indukcyjny jest związany z elektroujemnością atomów, decyduje o wyciąganiu elektronów. Im wyższa elektroujemność fluorowca tym większy efekt indukcyjny. Z kolei w wyniku efekt rezonansowego fluorowiec może stać się donorem elektronów. Jednakże efekt rezonansowy jest znacznie słabszy niż efekt indukcyjny, dlatego obecność fluorowca jako podstawnika w pierścieniu aromatycznym powoduje obniżenie gęstości chmury elektronowej. Nie należy również zapominać, że obecność fluorowca wywołuje efekt steryczny. Z uwagi na rozmiary fluorowców, utrudniają one bezpośredni kontakt cząsteczki adsorbentu z centrum elektronowo-donorowym. Gdy podstawników tych jest więcej niż jeden, wpływ ich jest uzależniony od geometrii rozmieszczenia w cząsteczce.

Na przykładzie fluoro-, chloro- oraz bromobenzenu, przeanalizowałem omawiane powyżej efekty. Brom jako pierwiastek mniej elektroujemny niż chlor wyciąga mniej elektronów, co czyni go słabszym dezaktywatorem chmury elektronowej. Z drugiej jednak strony brom jako podstawnik stanowi znacznie większą (z powodu swoich rozmiarów) przeszkodę steryczną niż chlor czy fluor. Promienie jonowe tych pierwiastków wynoszą odpowiednio 0,136 dla fluoru 0,181 dla chloru oraz 0,195 nm dla bromu. Tak więc efekt końcowy jest wypadkową tych dwóch czynników. Uzyskane wyniki świadczą, że najkorzystniejszą relację pomiędzy elektroujemnością a promieniem jonowym uzyskano w przypadku chlorobenzenu, następnie fluorobenzenu i najmniej korzystną w przypadku bromobenzenu.

Otrzymane kolumny okazały się również selektywne wobec cząsteczek różniących się położeniem podstawników. Decydujący ma tutaj wpływ efekt steryczny. Wraz z rosnącą odległością dwóch podstawników, maleje dostępność chmury elektronowej do centrum elektronowo-akceptorowego. Zgodnie z powyższym związki są wymywane w następującej kolejności (niezgodnej z ich temperaturami wrzenia): 1,3-dichlobenzen ( $t_{wz} = 180^{\circ}\text{C}$ ), 1,4-dichlorobenzen ( $t_{wz} = 174^{\circ}\text{C}$ ), 1,2-dichlorobenzen ( $t_{wz} = 180^{\circ}\text{C}$ ).

Porównując wartości molekularnego indeksu retencji otrzymane dla pochodnych dichlorobenzenów oraz chlorotoluenów, zaobserwowałem znaczny wzrost wartości  $\Delta Me$  dla

tych ostatnich. Jest to spowodowane obecnością podstawnika alkilowego, który wykazuje efekt indukcyjny powodujący dostarczenie elektronów do pierścienia aromatycznego. Najwyższe wartości  $\Delta Me$  tak jak można było się spodziewać uzyskano w przypadku izomeru posiadającego podstawniki położone względem siebie w pozycji *para*. Zatem obecność grupy aktywującej jest przyczyną silniejszych oddziaływań specyficznych z adsorbentem.

Na podstawie wyznaczonych parametrów retencyjnych widać, że obecność metalu przejściowego w adsorbencie przyczyniała się do wzrostu siły oddziaływań i poprawy selektywności kolumny chromatograficznej. Tak jak w przypadku wcześniej opisywanych grup związków i tym razem największą poprawę selektywności stwierdzono dla kolumn zawierających sole miedzi(II).

### **Chemometryczna interpretacja oddziaływań molekularnych**

Ze względu na złożoną naturę procesu separacji, postanowiłem przeprowadzić chemometryczną ocenę wpływu na retencję wybranych właściwości oraz budowy przestrzennej cząsteczki adsorbentu. Badania przeprowadziłem na przykładzie kolumn kapilarnych, których ścianki pokryto warstwą adsorpcyjną zawierającą grupy 3-benzylketoiminowe. Związki testowe należały do grupy węglowodorów alifatycznych o budowie liniowej i rozgałęzionej [**H4**], cyklicznych i aromatycznych [**H6**] oraz halogenopochodnych węglowodorów alifatycznych i aromatycznych [**H5**].

W budowie modeli obliczeniowych jako zmienną niezależną wybrałem molekularny indeks retencji ( $\Delta Me$ ). Modele zbudowałem w oparciu o wielokrotną regresję liniową (MLR). Do obliczeń wykorzystałem program AdmeWorks ModelBuilder w wersji 3.0.60 firmy Fujitsu Kyushu System Engineering Ltd.. W celu opisania właściwości adsorbatów, zastosowałem deskryptory opisujące: długość (GEOM1), szerokość (GEOM2), grubość (GEOM3) cząsteczki w odniesieniu do jej masy, symetrię cząsteczki (SYMM2), liczbę wiązań podwójnych (NDB) i potrójnych (NTB) a w przypadku halogenozwiązków dodatkowo elektroujemność (ENEG). Wymienione powyżej deskryptory zostały wyznaczone w tym samym programie w którym sporządzono model matematyczny na podstawie danych otrzymanych metodami pół-empirycznymi (AM1).

Na podstawie danych zamieszczonych w pracy **H4** stwierdziłem, że na oddziaływania węglowodorów liniowych z badanymi wypełnieniami decydujący wpływ ma obecność wiązań wielokrotnych, przy czym wpływ wiązań potrójnych jest trzykrotnie większy niż wiązań podwójnych. W oddziaływaniach preferowane są cząsteczki adsorbatów

o symetrycznej budowie i dużej "grubości" molekuly. Natomiast wzrost długości oraz szerokości cząsteczki adsorbentu jedynie w przypadku silnych oddziaływań (obserwowanych dla kolumn ze związanymi chlorkiem miedzi(II)) wpływały korzystnie na obserwowane oddziaływania.

W przypadku węglowodorów rozgałęzionych decydującym czynnikiem w oddziaływaniach były obecne w cząsteczce wiązania podwójne. Symetryczna budowa cząsteczki adsorbentu przyczyniała się także do korzystnych oddziaływań adsorbent-adsorbent, jednak wpływ ten był kilkukrotnie mniejszy niż w przypadku węglowodorów o budowie liniowej. Natomiast wzrost zarówno długości, szerokości jak i grubości molekuly adsorbentu miał wpływ negatywny na oddziaływania.

Analizując wartości deskryptorów otrzymane dla węglowodorów alicyklicznych [**H6**] stwierdziłem, że obecność wiązań wielokrotnych (NDB) w cząsteczce adsorbentu będzie czynnikiem korzystnie wpływającym na oddziaływania. Na podstawie pozostałych wartości stwierdziłem, że podstawniki obecne w związku alicyklicznym powodujące wzrost długości (GEOM1) jak i szerokości (GEOM2) cząsteczki adsorbentu również powodują wzrost oddziaływań. Natomiast takie rozmieszczenie podstawników, które będzie powodowało wzrost grubości cząsteczki adsorbentu (GEOM3) będzie miało wpływ negatywny. Okazało się również, że symetryczna budowa cząsteczki adsorbentu (SYMM2) jest czynnikiem niekorzystnie wpływającym na siłę oddziaływań adsorbent-adsorbent.

Na podstawie modelu otrzymanego dla związków aromatycznych stwierdziłem, że grupa tych związków w oddziaływaniach zachowuje się odmiennie niż omawiana wcześniej grupa związków alicyklicznych. Okazało się, że najsilniej z badanymi adsorbentami będą oddziaływać cząsteczki adsorbentów charakteryzujące się dużą szerokością (GEOM2) jak i symetrycznością (SYMM2) molekuly. Uzyskane wartości NDB potwierdziły, że obecność dodatkowych wiązań wielokrotnych w cząsteczce (styren i jego pochodne) będzie powodowała wzrost siły oddziaływań. Okazało się, że w przypadku związków aromatycznych wzrost długości (GEOM1) jak i grubości cząsteczki (GEOM3) będzie wpływał niekorzystnie na oddziaływania. W przypadku tego ostatniego deskryptora wartości sięgały aż -3,5 jednostek.

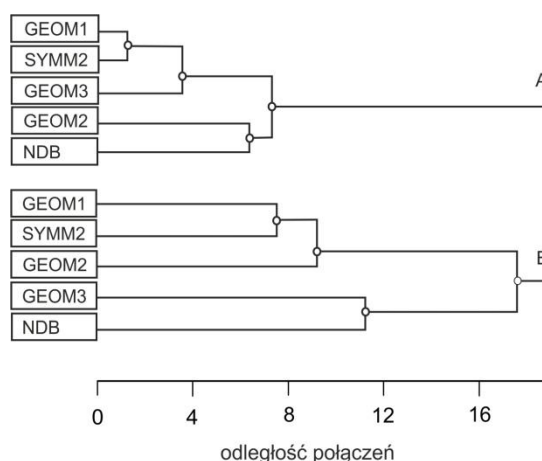
Sporządzając model dla halogenopochodnych związków alifatycznych i aromatycznych dotychczas wykorzystywaną grupę deskryptorów rozszerzyłem o deskryptor ENEG opisujący elektroujemność cząsteczki. Na podstawie zgromadzonych w pracy **H5** danych stwierdziłem, że istotnym czynnikiem wpływającym na siłę oddziaływań

halogenopochodnych związków organicznych jest ich elektroujemność. Przy czym wpływ elektroujemności związków aromatycznych (15-19 jednostek) jest dwukrotnie większy niż w przypadku związków alifatycznych (7-8 jednostek).

W chloropochodnych związków alifatycznych oprócz wymienionej powyżej elektroujemności jedynie wzrost długości cząsteczki adsorbentu (GEOM1) był czynnikiem wpływającym pozytywnie na oddziaływania z badanymi adsorbentami. Dla pozostałych deskryptorów otrzymałem wartości ujemne co świadczy, że wraz ze wzrostem rozmiarów cząsteczki adsorbentu będą słaby oddziaływania pomiędzy testowanymi adsorbentami a adsorbentami należącymi do omawianej grupy związków.

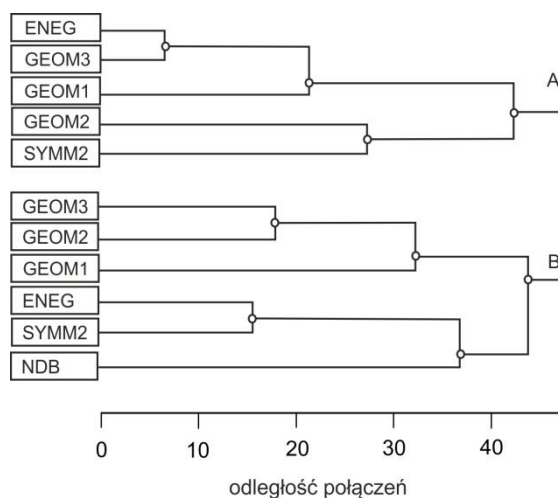
Specyfika oddziaływań w cząsteczkach halogenopochodnych węglowodorów aromatycznych uległa zmianie. Preferowane jest takie rozmieszczenie podstawników, które będzie się przyczyniało do wzrostu długości cząsteczki (GEOM1). Natomiast symetryczne rozmieszczenie podstawników (SYMM2) będzie miało negatywny wpływ na oddziaływania, tak samo jak rozmieszczenie podstawników powodujące wzrost grubości (GEOM3) i w mniejszym stopniu szerokości (GEOM2) cząsteczki adsorbentu.

W pracach **H5** i **H6** zamieściłem dodatkowo dendrogramy przedstawiające korelację deskryptorów. Sporządziłem je stosując algorytm oparty na kompletnym łączeniu aglomeracji. Na przykładzie dendrogramu dla związków alicyklicznych i aromatycznych [**H6**] można zauważyć iż korelacja dla obu grup związków jest zbliżona. Jednak korelacja w przypadku związków aromatycznych jest słabsza niż w przypadku związków alicyklicznych o czym świadczą węzły na dendrogramie przesunięte w prawą stronę.



**Rysunek 13.** Dendrogram pokazujący skorelowanie deskryptorów dla węglowodorów alicyklicznych (A) i aromatycznych (B).

Zarówno dla halogenopochodnych węglowodorów alifatycznych i aromatycznych deskrytorem najmocniej skorelowanym jest deskryptor opisujący elektroujemność cząsteczki (ENEG). Deskryptor ten w przypadku chloropochodnych węglowodorów alifatycznych jest skorelowany z deskrytorem opisującym symetrię cząsteczki (SYMM2), natomiast w przypadku halogenopochodnych węglowodorów aromatycznych z deskrytorem opisującym grubość cząsteczki (GEOM3). Porównując oba dendrogramy zauważymy, że dla węglowodorów aromatycznych skorelowanie deskryptorów jest większe niż dla węglowodorów alifatycznych.



**Rysunek 14.** Dendrogram pokazujący skorelowanie deskryptorów dla halogenopochodnych węglowodorów aromatycznych (A) i chloropochodnych węglowodorów alicyklicznych (B).

### Termodynamiczna interpretacja oddziaływań

Interpretację oddziaływań pomiędzy adsorbatem a adsorbentem przeprowadziłem również w oparciu o wartości parametru termodynamicznego jakim jest entalpia adsorpcji  $-\Delta H_a$  [H7]. Otrzymane wyniki porównałem z wartościami entalpii skraplania  $-\Delta H_L$  [33]. Okazało się, że związki testowe posiadają wartości entalpii adsorpcji wyższe niż entalpii skraplania. Na tej podstawie można stwierdzić, że obserwowane efekty zależą nie tylko od kondensacji związków na powierzchni adsorbenta, ale również od fizyko-chemicznych interakcji pomiędzy adsorbatem i adsorbentem. Zmierzone wartości ciepła adsorpcji zwykle są poniżej 60 kJ/mol [34], co wskazuje, że w badanych układach chromatograficznych nie dochodzi do chemisorpcji i podstawowy warunek kompleksacyjnej chromatografii gazowej polegający na całkowitej odwracalności oddziaływań adsorbat-adsorbent jest spełniony. Zauważyłem także, że wartości entalpii adsorpcji adsorbentów zawierających koordynacyjnie związane sole metali przejściowych są wyższe niż adsorbentu nie zawierającego metalu. Na

podstawie wyższych wartości entalpii adsorpcji otrzymanych dla adsorbentów ze związanym chlorkiem miedzi(II) niż dla adsorbentów ze związanym acetyloacetonianem miedzi(II) można stwierdzić, że na oddziaływania adsorbat-adsorbent ma również wpływ typ przeciwjonu związanego z atomem miedzi(II). Duża różnica między wartościami  $-\Delta H_a$  uzyskanymi dla n-alkanów a wartościami  $-\Delta H_a$  dla pozostałych związków wskazują na różnorodny charakter oddziaływań adsorbat-adsorbent, zarówno niespecyficzny jak i specyficzny. Wynika to z natury elektronowej cząsteczki adsorbentu, czyli obecności w cząsteczce wiązań wielokrotnych, ich liczby oraz położenia w cząsteczce. Nie bez znaczenia była również obecność grup funkcyjnych decydujących o polarności cząsteczki.

Wyznaczone wartości  $-\Delta H_a$  wskazują, że obecność wiązania wielokrotnego w cząsteczce adsorbentu powoduje wzrost wartości ciepła adsorpcji. Obserwowany przyrost jest większy dla cząsteczek posiadających wiązania potrójne niż dla cząsteczek z wiązaniami podwójnymi. Świadczą o tym np. wartości  $-\Delta H_a$  otrzymane np. dla: heksanu, 1-heksenu, 1-heksynu. Na przykładzie cząsteczek 1-heksen i 1,3-heksadien widać, że wartości  $-\Delta H_a$  były również uzależnione od liczby wiązań wielokrotnych w cząsteczce i wzrastały wraz ze wzrostem liczby tych wiązań w cząsteczce. Porównując wartości  $-\Delta H_a$  otrzymane dla cząsteczki heksanu z wartościami  $-\Delta H_a$  otrzymanymi dla cykloheksanu i analogicznie dla pary związków: 1-heksen i cykloheksen widać, że budowa cykliczna jest również czynnikiem przyczyniającym się do wzrostu wartości  $-\Delta H_a$ . Natomiast obecność podstawnika/ów w cząsteczce powoduje obniżenie wartości  $-\Delta H_a$ . Spadek wartości  $-\Delta H_a$  jest proporcjonalny do wzrostu stopnia rozgałęzienia molekuly adsorbentu. Opisywana zależność dotyczy zarówno cząsteczek alkanów (heksan, 2-metylopentan, 2,3-dimetylobutan) jak cząsteczek posiadających wiązania wielokrotne (1-heksen, 2-metylo-1-penten, 2,3-dimetylo-1-buten). Omówione powyżej zależności pomiędzy właściwościami i strukturą cząsteczki adsorbentu a wartościami ciepła adsorpcji wskazują na potencjalne możliwości rozdziału związków o zbliżonych właściwościach, w tym izomerów pozycyjnych.

### **Charakterystyka donorowo-akceptorowa wykonana za pomocą inwersyjnej chromatografii gazowej**

Dokładne przeanalizowanie natury oddziaływań adsorbat-adsorbent wymagało wyznaczenia właściwości donorowo-akceptorowych otrzymanych adsorbentów. Przeprowadziłem to w oparciu o dane uzyskane za pomocą inwersyjnej chromatografii gazowej (IGC). Wybrałem w tym celu grupę związków testowych, których właściwości



donorowo-akceptorowe zostały zdefiniowane za pomocą liczby akceptorowej  $AN^*$  i donorowej  $DN^*$ . Na podstawie danych retencyjnych oraz zależności podanej poniżej określiłem wartości  $K_A$  i  $K_D$  [35, 36].

$$\frac{\Delta G_{sp}}{AN^*} = K_A \frac{DN^*}{AN^*} + K_D$$

gdzie  $\Delta G_{sp}$  jest swobodną energią adsorpcji związku testowego,  $K_A$  i  $K_D$  to stałe opisujące właściwości akceptorowe i donorowe adsorbenta;  $AN^*$  liczba akceptorowa związku testowego,  $DN^*$  liczba donorowa związku testowego.

W badaniach zastosowałem zaproponowaną przez Gutmann'a [37] skalę liczb akceptorowych i donorowych. Zdecydowałem się na tą skalę, ponieważ jest ona najczęściej wykorzystywana w badaniach ICG i daje to możliwość odniesienia uzyskanych wyników do wartości uzyskanych w innych ośrodkach badawczych. Uzyskane wyniki zamieszczone w pracy **H7** świadczą, że badana grupa adsorbentów jest zdolna głównie do oddziaływań o charakterze akceptorowym. Obecność metalu przejściowego w adsorbencie powodowała dalszy wzrost charakteru akceptorowego. Odnotowałem również, że wraz ze wzrostem temperatury pomiaru dochodziło do spadku zdolności akceptorowych jak i donorowych adsorbenta.

### **Charakterystyce adsorbentów za pomocą stałych McReynolds'a**

Wykonałem również porównanie adsorbentów posiadających grupy trifluorofenyloketoinowe z innymi fluorowanymi fazami stacjonarnymi wykorzystywanymi w chromatografii gazowej. Posłużyłem się w tym celu stałymi McReynolds'a [38] jako najbardziej dogodnym sposobem porównania faz stacjonarnych między sobą. Stałe te zostały wprowadzone do charakterystyki selektywności ciekłych faz stacjonarnych w chromatografii podziałowej. Jednak jak wynika z prac prowadzonych przez Gawdzik [39] i Zenkevich [40] mogą one być również wykorzystane do charakterystyki adsorbentów. Grupa związków testowych została tak dobrana aby można ocenić ich zdolność do specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych, takich jak dyspersja, indukcja, orientacja, tworzenie wiązań wodorowych czy oddziaływań typu charge-transfer. Na podstawie wykonanych pomiarów stwierdziłem, że adsorbenty z grupami trifluorofenyloketoinowymi mają wartości stałych McReynolds'a zbliżone do poli(chlorotrifluoroetylenowych) ciekłych faz stacjonarnych. Tylko stała  $y'$  (opisująca silne

oddziaływania typu donorowego) miała wartości zbliżone do popularnych poli(trifluoropropylometylowych) faz stacjonarnych [41].

### **Parametry opisujące jakość rozdziału i sprawność kolumny**

Dla kolumn pokrytych adsorbentami z grupami trifluorofenyloketoininowymi i 3-benzylketoininowymi (prace **H5-H7**) wyznaczyłem parametry charakteryzujące kinetykę procesów zachodzących w kolumnie chromatograficznej. Przy charakteryzowaniu sprawności otrzymanych kolumn posłużyłem ilością pólek na metr kolumny. Natomiast do opisu pasma chromatograficznego wykorzystałem współczynnik asymetryczności piku ( $A_s$ ). Dodatkowo w pracach podałem również wartości rozdzielczości pików ( $R_s$ ), jako parametru przydatnego przy porównywaniu możliwości separacyjnych otrzymanych kolumn. Ponieważ wiadomo, że wartość wymienionych parametrów uzależnione są między innymi od szybkości przepływu gazu nośnego przez kolumnę dlatego pomiary przeprowadziłem przy trzech różnych wartościach przepływu: 0.5, 1 i 2 cm<sup>3</sup>/min. Największą liczbę pólek uzyskałem w przypadku kolumn nie posiadających związanych soli metali przejściowych oraz w przypadku adsorbatów nie posiadających wiązań wielokrotnych oraz heteroatomu. Co świadczy, że sprawność otrzymanych kolumn maleje wraz ze wzrostem oddziaływań adsorbat-adsorbent. Silne oddziaływania pomiędzy adsorbentem a adsorbentem przyczyniły się również do pogorszenia wartości parametrów opisujących symetryczność piku ( $A_s$ ) oraz rozdzielczość ( $R_s$ ). Mimo to liczba pólek dla otrzymanych kolumn waha się od 47000 do 97000, co jest wartością dobrą dla kolumn typu PLOT.

Jednorodność oraz stabilność mechaniczna fazy stacjonarnej pokrywającej ścianki kolumny kapilarnej jest bardzo ważnym parametrem wpływającym na zachowanie się kolumny chromatograficznej w procesie separacji związków. Zmienna grubość fazy stacjonarnej powoduje zmiany w szybkości przepływu gazu nośnego przez kolumnę co odbija się negatywnie na sprawności kolumny. Na podstawie wykonanych zdjęć mikroskopowych wykonanych techniką SEM zamieszczonych na rysunku 3 stwierdziłem, że grubość filmu immobilizującego posiada założoną podczas preparatyki grubość to jest 1μm a adsorbent pokrywał ścianki kolumny kapilarnej w postaci monowarstwy o grubości 5μm. Ze względu na fakt, że zdjęcia mikroskopowe mogą dostarczyć informacji jedynie na temat małego wycinka kolumny chromatograficznej postanowiłem dla otrzymanych kolumn wyznaczyć współczynnik oporu przepływu ( $F$ ). Współczynnik ten został wprowadzony przez firmę

Restek [42] i wyraża, w jakim stopniu przepływ przez kolumnę kapilarną jest spowolniony w stosunku do kolumny bez pokrycia.

$$F = t_{r1}/t_{r2}$$

$$\% \text{ oporu przepływu} = (1-F) \times 100$$

gdzie:  $t_{r1}$  – czas retencji związku niezatrzymywanego na kolumnie bez pokrycia

$t_{r2}$  – czas retencji związku niezatrzymywanego na kolumnie badanej

Wartości współczynnika  $F$  wyznaczyłem przykładowo dla kolumn pokrytych adsorbentem z grupami 1,1,1-trifluoro-4-fenyloketoinimowymi. Pomiary wykonałem na podstawie czasu retencji metanu. Wartości tego współczynnika wyrażone w procentach zamieściłem w pracy **H7**. Kolumna pokryta adsorbentem bez związanego metalu posiada opory przepływu na poziomie 16%, kolumna z koordynacyjnie związanym  $\text{CuCl}_2$  na poziomie 19% a z  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  20%. Uzyskane wyniki świadczą, że opracowana metoda pokrywania kolumn porowatą warstwą adsorpcyjną pozwala na otrzymywanie kolumn o wysokiej powtarzalności pokrycia. Po półrocznym okresie eksploatacji kolumn ponownie wyznaczyłem współczynniki oporu przepływu oraz wykonałem zdjęcia mikroskopowe, lecz nie odnotowałem zmian w fazach stacjonarnych. O wysokiej stabilności mechanicznej warstwy adsorpcyjnej pokrywającej ścianki kolumn chromatograficznych świadczy również fakt, że podczas eksploatacji tychże kolumn nie obserwowałem zakłóceń elektrycznych linii bazowej w postaci większych szumów czy pików o bardzo małej szerokości co świadczyłoby o wyłapywaniu przez detektor cząsteczek adsorbenta.

Przytoczone w pracach chromatogramy świadczą o dużych możliwościach rozdzielczych otrzymanych kolumn w stosunku do szerokiej grupy związków organicznych w tym izomerów strukturalnych a nawet stereoizomerów. Opierając się na procedurach zamieszczonych w bazie aplikacji chromatograficznych ScanView [43] oceniłem możliwości analitycznego wykorzystania kolumn pokrytych adsorbatami z grupami ketoiminowymi. W tym celu na kolumnie z grupami 3-benzyloketoinimowymi i związanym koordynacyjnie chlorkiem niklu(II) wykonałem analizę związków należących do grupy BTX (aplikacja nr 621) [**H6**]. Wyniki porównałem z możliwościami separacyjnymi kolumny komercyjnej, pokrytej fazą stacjonarną CP-Sil 5 CB. Poziom detekcji oznaczanych związków jest zbliżonym do poziomu uzyskanego na kolumnie komercyjnej. Chromatogramy różnią się jednak kolejnością elucji niektórych związków co może okazać się cechą przydatną,

pozwalającą w niektórych przypadkach na uzyskanie lepszej separacji związków na badanych kolumnach niż na kolumnie komercyjnej.

Otrzymane kolumny zastosowałem również do oznaczania chloropochodnych związków organicznych w wodzie stosując technikę fazy nadpowierzchniowej. W pierwszym przypadku na podstawie procedury analitycznej A00720 wykonałem analizę na kolumnie pokrytej adsorbentem posiadającym chlorek miedzi(II) związany za pomocą grup 3-benzylketoiminowych [H5]. Poziom sygnału oznaczanych związków (przy stężeniu na poziomie ppb) był identyczny jak na kolumnie komercyjnej pokrytej fazą CP-Wax 8CB. Ponadto przy nieznacznie wydłużonym czasie analizy (około 1min) na testowanej kolumnie uzyskałem lepszy niż kolumnie komercyjnej rozdział 1,3- od 1,4-dichlorobenzenu. W drugim przypadku wybrałem procedurę oznaczoną numerem 1426. Otrzymane wyniki na kolumnie pokrytej adsorbentem z grupami 4,4,4-trifluoro-1-fenylketoiminowymi i acetyloacetonianem miedzi(II) [H7] porównałem z rozdziałem wykonanym na kolumnie kapilarnej pokrytej fazą CP-PoraBOND Q. Stężenie oznaczanych związków było na poziomie 10ppm. Wielkość sygnału otrzymana dla poszczególnych związków nie odbiegała od wartości jakie można uzyskać na kolumnie komercyjnej. Kolumna z grupami ketoiminowymi zapewniała ponadto lepszą separację związków o wyższych temperaturach wrzenia niż kolumna komercyjna. Odnotowałem również inną kolejności elucji niż na kolumnie pokrytej CP-PoraBOND Q w przypadku 1,1,1-trichloroetanu i tetrachlorometanu.

## Elementy nowości naukowej - podsumowanie

Krzemionka jest materiałem bardzo często wykorzystywanym w chromatografii. Grupy silanolowe obecne na jej powierzchni można łatwo modyfikować za pomocą związków krzemoorganicznych, dzięki czemu możliwe jest otrzymanie faz stacjonarnych znacząco różniących się właściwościami chromatograficznymi.

Szczególną grupę faz stacjonarnych stanowią fazy o właściwościach elektronowo-donorowo-akceptorowych. Podczas oddziaływań dochodzi do przeniesienia ładunku (charge-transfer) co daje możliwości rozdziału związków o zbliżonej budowie i właściwościach, w tym izomerów. W trakcie prowadzonych badań opracowałem metodę nanoszenia na ścianki kolumny kapilarnej porowatej warstwy adsorpcyjnej charakteryzującej się wysoką stabilnością mechaniczną i termiczną. Opracowana metoda ze względu na zastosowaną procedurę może służyć do nanoszenia wszystkich adsorbentów stosowanych w chromatografii gazowej.

W wyniku przeprowadzonej modyfikacji powierzchni krzemionki otrzymałem trzynaście nowych adsorbentów z fazami chemicznie związanymi zawierającymi grupy ketoiminowe. Syntezę grup ketoiminowych przeprowadziłem dwoma drogami. Pierwsza polegała na otrzymaniu silanu z grupami ketoiminowymi w wyniku reakcji pomiędzy trietoksylilopropylo-2,4-pentanodionem a aminami i następnie na jego związaniu z powierzchnią krzemionki. Druga z metod polegała na związaniu z powierzchnią krzemionki trietoksylilopropyloamino silanu, a następnie przeprowadzeniu reakcji pomiędzy fazą chemicznie związaną zawierającą grupy aminowe a pochodnymi acetyloacetonianu.

Otrzymane grupy ketoimiowe zdolne do oddziaływań elektronowo-donorowo-akceptorowych różniły się typem podstawników oraz ich rozmieszczeniem. Zdolności grup ketoiminowych do tworzenia kompleksów wykorzystałem do modyfikacji otrzymanych adsorbentów poprzez koordynacyjne związanie soli takich metali przejściowych jak miedzi(II), niklu(II) lub chromu(III). Badania prowadziłem głównie w oparciu o chlorki wyżej wymienionych metali, jedynie w jednym przypadku zastosowałem acetyloacetonian miedzi(II).

Scharakteryzowałem właściwości fizykochemiczne otrzymanych adsorbentów na podstawie analizy elementarnej określając zawartość węgla, wodoru i azotu. W oparciu o uzyskane dane obliczyłem stężenie powierzchniowe silanu na powierzchni modyfikowanej krzemionki. Na podstawie pełnej izotermi adsorpcji-desorpcji azotu określiłem strukturę porowatą otrzymanych adsorbentów. Stosując metodę termogravimetryczną oraz różnicową kalorymetrię skaningową wyznaczyłem trwałość termiczną. Przebieg reakcji modyfikowania powierzchni krzemionki kontrolowałem stosując widma IR z transformacją Fouriera, widma NMR dla ciała stałego wykonane dla  $^{29}\text{Si}$  oraz dla  $^{13}\text{C}$ . Obecność metali przejściowych w adsorbentach kontrolowałem za pomocą widm UV-Vis oraz EPR, a ilość związanego metalu określiłem na podstawie oznaczeń wykonanych metodą polarograficzną lub ICP-OES. Zdjęcia z mikroskopu elektronowego pozwoliły mi na określenie grubości jak i jakości fazy stacjonarnej pokrywającej ścianki kolumny kapilarnej. Natomiast wartości współczynnika oporu przepływu posłużyły do porównywania pokryć między sobą.

Na podstawie parametrów retencyjnych oraz termodynamicznych odpowiednio dobranych związków testowych scharakteryzowałem oddziaływania specyficzne oraz ich wpływ na retencję.

Stwierdziłem różnice w oddziaływaniach adsorbat-adsorbent w zależności od budowy przestrzennej cząsteczek adsorbatów (liniowa, rozgałęziona, cykliczna), typu podstawników oraz ilości i położenia wiązań wielokrotnych.

Odnotowałem, że obecność metalu jako czynnika zdolnego do oddziaływań koordynacyjnych przyczyniała się do wzrostu parametrów retencyjnych jak i termodynamicznych.

Zastosowałem metodę wielokrotnej regresji liniowej do zbudowania modeli matematycznych mających na celu określenie ilościowego wkładu budowy przestrzennej oraz wybranych właściwości cząsteczek adsorbatów na ich retencję.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazałem możliwości analitycznego wykorzystania otrzymanych kolumn kapilarnych w kompleksacyjnej chromatografii gazowej do selektywnego rozdzielania izomerów strukturalnych i stereoizomerów.

## Literatura

- [1] M.J.E. Golay, *Nature*. 199, 1963, 370.
- [2] J.J. Kirkland, *Anal. Chem.* 35, 1963, 1295.
- [3] J. Bouche, M. Verzele. *J. Gas Chromatogr.* 6, 1968, 501.
- [4] G. Dijkstra, J. DeGeey. *Gas Chromatography*. London : Butterworths, 1958. pp.56.
- [5] O.L.Hollis. *J. Chromatogr. Sci.* 11, 1973, 335.
- [6] M. Mohnke, J. Heybey. *J. Chromatogr.* 471, 1989, 37.
- [7] R. Belcher, M. Pravica, W.I. Stephen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 93, 1971, 41.
- [8] R. Belcher, R.J. Martin. *Anal. Chem.* 45, 1973, 1197.
- [9] E. Gaetani, C.F. Laureri, A. Mangia. *Anal. Chem.* 48, 1976, 1725.
- [10] J. Masłowska, G. Bazylak. *Collest. Pol. J. Chem.* 62, 1988, 133.
- [11] J.R. Ashes, J.K. Haken. *J. Chromatogr.* 60, 1971, 33.
- [12] J.R. Ashes, J.K. Haken. *Anal. Chem.* 45, 1973, 1121.
- [13] J. Appleyard, J.K. Haken. *J. Chromatogr.* 93, 1974, 319.
- [14] S.O. Akapo, *Anal. Chim. Acta.* 314, 1997, 35.
- [15] V. Schurig, W. Burkle, K. Hintzer, R. Weber. *J. Chromatogr.* 475, 1989, 23.
- [16] J.E. Picker, R.E. Sievers. *J. Chromatogr.* 217, 1981, 275.
- [17] W. Kowalski, *J. Chromatographia.* 31, 1991, 168.
- [18] W. Wasiak, W. Urbaniak, I. Obst, R. Wawrzyniak. *Acta Chromatographica.* 1, 1992, 56.
- [19] J. Nawrocki, B. Buszewski. *J. Chromatogr. A.* 449, 1988, 1.

- [20] J. Novak, B. Buszewski. *Chem. Papers.* 44, 1990, 31.
- [21] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.* 75, 1985, 603.
- [22] K.K. Unger, *Porous Silica.* Amsterdam : Elsevier Science B.V., 1979. pp. 6-7.
- [23] E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.L. Vrancken. *Characterization and chemical modification of the surface.* Amsterdam : Elsevier Science B.V., 1995.
- [24] G.E. Berendsen, L. de Galan. *J. Liq. Chromatogr.* 1, 1978, 561.
- [25] H. Hemetsberger, M. Kellermann, H. Ricken. *Chromatographia.* 10, 1977, 726.
- [26] E. Grushka, E.J. Kikta Jr. *Anal. Chem.* 45, 1977, 1004A.
- [27] E. Tonhi, S. Bachmann, K. Albert, I.C.S.F. Jardim, K.E. Collinsa, C.H. Collinsa. *J. Chromatogr. A.* 948, 2002, 97.
- [28] M.B. Evans, J.F. Smith. *J. Chromatogr.* 8, 1962, 303.
- [29] M.B. Evans, *Chromatographia.* 11, 1978, 183.
- [30] R.A. Hively, *Anal. Chem.* 35, 1963, 1921.
- [31] G. Castello, G. D`Amato. *J. Chromatogr.* 354, 1986, 65.
- [32] R.K. Gilpin, W.R. Sisco. *Anal. Chem.* 50, 1978, 1337.
- [33] I. Gajewska, S. Pietras, J. Rudzińska, A. Schellenberg. *Poradnik fizykochemiczny.* Warszawa : WNT, 1974. pp. 264.
- [34] Erbil, H. Yildirim. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces.* Oxford : Blackwell Publishing Ltd., 2006. p. 289.
- [35] A. Voelkel in: A. Dąbrowski, V.A. Tertykh (Eds). *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents, Studies in Surface Science and Catalysis.* Amsterdam : Elsevier Science B.V., 1996. p. 465.
- [36] M.N. Belgacem, A. Gandini, in: E. Pefferkorn (ed.). *Interfacial Phenomena in Chromatography.* New York : Marcel Dekker, Inc., 1999. p. 41.
- [37] A. Voelkel, B. Strzemieniecka, K. Adamska, K. Milczewska. *J. Chromatogr. A.* 1216, 2009, 1551.
- [38] W.O. McReynolds, *J. Chromatogr. Sci.* 8, 1970, 685.
- [39] B. Gawdzik, T. Matynia. *Chromatographia.* 38, 1994, 643.
- [40] I.G. Zenekevich, *J. Anal. Chem.* 65, 2010, 648.
- [41] H. Rotzsche, *Stationary Phases in Gas Chromatography.* Amsterdam : Elsevier Science Publishers B.V., 1991. p. 227-229, 280-282.

- [42] J. de Zeeuw, B. Bromps, T. Vezza, R. Morehead, G. Stidsen. *Advances in Porous Layer Open Tubular Columns*. Technical Article, American Laboratory. 2010, <http://www.americanlaboratory.com>.
- [43] ScanView 8,. (Varian Analytical Instruments), Middelburg, The Netherlands.
- [44] V. Schurig, *Chromatographia*. 13, 1980, 263.
- [45] V. Schurig, W. Burkle. *J. Amer. Chem. Soc.* 104, 1982, 7573.



## Stosowane akronimy

akronim	znaczenie polskie	znaczenie angielskie
$\Delta H_a$	entalpia adsorpcji	enthalpy of adsorption
$\Delta H_L$	entalpia skraplania	enthalpy of liquefaction
$\Delta Me$	molekularny indeks retencji	molecular retention index
AN*	liczba akceptorowa	acceptor number
As	współczynnik asymetryczności piku	peak asymmetry factor
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Brunauer-Emmett-Teller
CGC	kompleksacyjna chromatografia gazowa	complexation gas chromatography
CP-MAS-NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego z cross-polaryzacją i wirowaniem próbki pod magicznym kątem	cross polarization magic angle spinning nuclear magnetic resonance
DN*	liczba donorowa	donor number
DPOL	deskryptor - elektryczny moment dipolowy	sigma/pi charge electronic descriptors - electric dipole moment
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa	differential scanning calorimetry
EDA	elektronowo-donorowo-akceptorowe	electron-donor-acceptor
ENEG	deskryptor - elektroujemność	mopac 7 descriptor - electronegativity
EPR	spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego	electron paramagnetic resonance
F	współczynnik oporu przepływu	flow restriction factor
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourie'a	Fourier transform infrared
GEOM1	deskryptor - geometryczny zależność pomiędzy masą cząsteczki a jej długością	geometric moments of molecules descriptor - mass weighted length
GEOM2	deskryptor - geometryczny zależność pomiędzy masą cząsteczki a jej szerokością	geometric moments of molecules descriptor - mass weighted width
GEOM3	deskryptor - geometryczny zależność pomiędzy masą cząsteczki a jej grubością	geometric moments of molecules descriptor - mass weighted thickness
HMDS	heksametylodisilazan	hexametylodisilazane
I	indeks retencji Kovatsa	Kovats retention index
ICP-OES	optyczna spektrometria emisyjna z jonizacją w indukowanej plazmie	inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IGC	inwersyjna chromatografia gazowa	inverse gas chromatography
k	współczynnik retencji	retention factor
$K_A$	właściwości akceptorowe	acceptor properties
$K_D$	właściwości donorowe	donor properties
MLR	wielokrotna regresja liniowa	multiple linear regression
NDB	deskryptor - liczba wiązań podwójnych	fragment descriptor generation routine - number of double bonds
NTB	deskryptor - liczba wiązań potrójnych	fragment descriptor generation routine - number of triple bonds
PLOT	kolumna otwarta z warstwą porowatą	porous layer open tube
QSRR	ilościowa relacja pomiędzy strukturą a retencją	quantitative structure-retention relationships
$R_s$	rozdzielczość pików	peak resolution
SYMM2	deskryptor - symetria geometryczna	symmetry descriptor - geometrical symmetry
TG	termo grawimetryczny	thermo gravimetric
$V_g$	objętość właściwa retencji	specific retention volume
WCOT	kolumna otwarta z pokrytą ścianką	wall coated open tube

## Wykaz prac stanowiących cykl publikacji

- [H1] **R.Wawrzyniak**, W.Wasiak, New method for bonding an adsorbent film to the walls of capillary columns, *Journal of Separation Sciences*, 26, 1219 (2003)
- [H2] **R.Wawrzyniak**, W.Wasiak, Silica Modified with Ketoimine Group – Containing Silane as an Adsorbent in Capillary Columns, *Chromatographia* 59(3-4), 205 (2004)
- [H3] **R.Wawrzyniak**, W.Wasiak, Ketoimine modified silica as an adsorbent for gas chromatographic analysis of olefins, *Journal of Separation Sciences* 28, 2454 (2005)
- [H4] **R.Wawrzyniak**, Quantitative relationship and application of 3-benzylketoimine metal dichlorides in the analysis of volatile hydrocarbons, *Journal of Separation Sciences* 32, 1415 (2009)
- [H5] **R. Wawrzyniak**, W. Wasiak, Interpretation of interactions of halogenated hydrocarbons with modified silica adsorbent coated with 3-benzylketoimine group silane, *Chemical Papers* 65 (5), 626 (2011)
- [H6] **R.Wawrzyniak**, Separation of alicyclic and aromatic hydrocarbons on plot column coated with 3-benzylketoiminepropyl group, *Chemical Papers* 66 (7), 626 (2012)
- [H7] **R. Wawrzyniak**, K. Adamska, Characterization of Surface of Trifluorophenylketoiminepropyl Stationary Phase Coated Porous Layer Open Tubular Columns, *Journal of chromatography A* 1249, 215 (2012)
- [H8] **R.Wawrzyniak**, W.Wasiak, W.Urbaniak, Nowy środek kompleksujący jony metali oraz sposób jego otrzymania, *Pat. RP: PL-196528 B1* (2008)
- [H9] **R. Wawrzyniak**, W. Wasiak, W. Urbaniak, Wypełnienie do chromatografii gazowej oraz sposób wytwarzania, *Pat. RP: PL-202002 B1* (2009)
- [H10] **R. Wawrzyniak**, W. Wasiak, Sposób wytwarzania kolumny kapilarnej do chromatografii, *Pat. RP: PL- 205233 B1* (2010)

