

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.Н. Туркельтауб, *Н.Г. Комаленкова, Е.А. Чернышев

* Государственный научный центр Российской Федерации

«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Проведено выделение ряда кремнийорганических гетероциклических соединений с температурами кипения до 400 °С методом препаративной газовой хроматографии. Показаны пути преодоления методических трудностей, возникающих при выделении подобных веществ.

Введение

Всё возрастающие требования к современным материалам инициировали разработки метода получения кремнийорганических мономеров с ароматическими, гетероциклическими и непредельными заместителями. Такие мономеры получены способом термической конденсации, заключающемся во взаимодействии хлористого арила или алкенила с органохлоркремнийгидридом в газовой фазе при температурах 500-700 °С [1]. Данный способ позволяет получить большое число уникальных мономеров, но при этом образуются многокомпонентные смеси. Анализ этих смесей и препаративное выделение индивидуальных соединений требуют колонок с большим числом теоретических тарелок, что характерно для газовой хроматографии.

Целью данной работы является разработка условий анализа и препаративного выделения ряда кремнийорганических гетероциклических соединений методом газовой хроматографии.

Обсуждение результатов

В литературе имеются данные об анализе ряда алкил- и арилхлорсиланов методом газовой хроматографии [2, 3]. При этом авторы особое внимание уделили осушке газоносителя. В работе [3] для разделения фенилхлорсиланов была использована малополярная полиметилфенилсилоксановая неподвижная фаза.

Нами было установлено, что смеси гетероциклических хлорсиланов хорошо разделяются на метилсиликоновых неподвижных фазах (SE-30 и ПМС-100) и полиметилфенилсилоксановой неподвижной фазе ПФМС-4. Также эти вещества хорошо разделяются на фторсиликоновой жидкости ФС-303, однако ее температурный предел

ниже, чем того требуют условия разделения. Кроме того, в ловушке будут присутствовать продукты развала жидкости ФС-303.

Поскольку эти соединения получают методом термической деструкции, то смеси содержат большое число компонентов (рис. 1). Для выделения целевого соединения из такой смеси необходима колонка с большим числом теоретических тарелок. Если отношение времен удерживания двух соседних компонентов составляет 1.05-1.08, то необходима колонка с числом теоретических тарелок около 8000. Для препаративного выделения удельная нагрузка на колонку (отношение объема пробы к площади поперечного сечения) должна быть увеличена. При этом требуемое число теоретических тарелок следует увеличить в полтора раза [4].

На рис. 1 представлена аналитическая хроматограмма кубовых остатков дихлорсилациклопентена на колонке длиной 12 м. Эффективность этой колонки составила 12000 теоретических тарелок.

Кубовые остатки были разделены на ряд фракций методом ректификации. Смеси, полученные дистилляцией продуктов синтеза, содержат от трех до десяти компонентов, поэтому в ряде случаев газохроматографическое выделение проводилось в две стадии.

На рис. 2 представлена хроматограмма узкой фракции, предварительно полученной на препаративной колонке длиной 2 м, диаметром 40 мм, заполненной 5% SE-30 на хроматоне N-AW. Выделение 1,1-дихлор-1-силациклогексадиена-2,4 (соединение 1 (табл.1), пик № 5) и 1,1-дихлор-1-силациклогексадиена-2,5 (соединение 2 (табл.1), пик № 6) проведено на колонке с тем же сорбентом, длиной 8 м, диаметром 26 мм, при температуре колонки 235 °С и скорости газоносителя 1.5 л/мин.

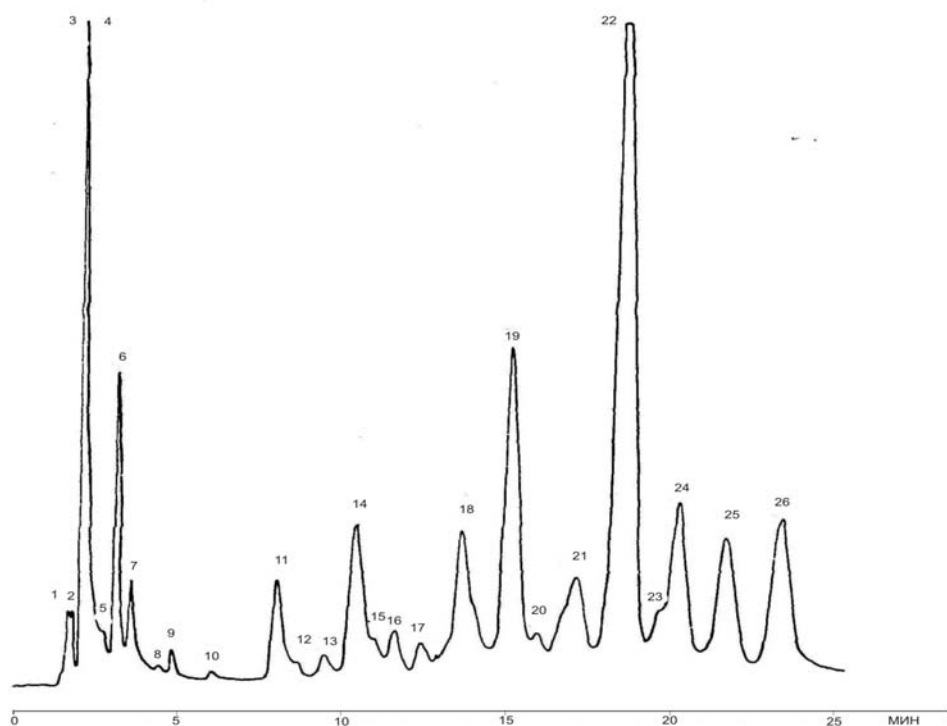


Рис. 1. Аналитическая хроматограмма кубовых остатков дихлорсилациклопентена (пик № 22) на колонке длиной 12 м, диаметром 4 мм.
Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N-AW. Температура колонки 215°C.

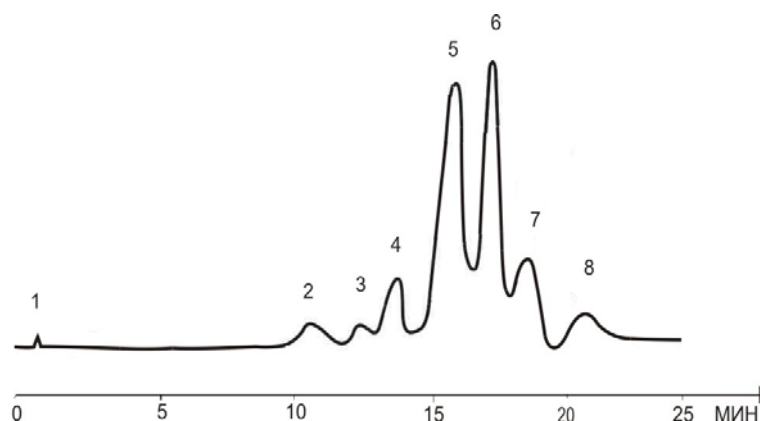


Рис. 2. Хроматограмма узкой фракции, содержащей 1,1-дихлор-1-силациклогексадиен-2,4 (1) (пик № 5) и 1,1-дихлор-1-силациклогексадиен-2,5 (2) (пик № 6), полученная на колонке длиной 8 м, диаметром 26 мм; сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N-AW; температура колонки 235°C. Узкая фракция получена методом препаративной хроматографии на колонке длиной 2 м, диаметром 40 мм, с тем же сорбентом.

Качество подобранных хроматографических условий можно оценить, исходя из значений производительности (Π), чистоты выделенного соединения (I), коэффициентов отбора (K_0), улавливания (K_y), которые приведены в табл. 1. В таблице также даны значения коэффициентов разделения (α), объема пробы (V), начальной концентрации компонента в смеси (C_0), времени цикла (τ), то есть отрезка времени, через который проба

повторно вводится в хроматограф. Близкие времена удерживания разделяемых компонентов создают большие трудности при выделении данных соединений. Поскольку подбор природы неподвижной фазы не позволяет увеличить селективность, то желательно понизить температуру колонки. Однако уменьшение температуры приведет к значительному возрастанию времени удерживания и уменьшению производительности.

Таблица 1. Выделение некоторых кремнийорганических гетероциклических мономеров методом препаративной газовой хроматографии.

№ соед.	Соединение	V, мл	П, мл/ч	K _о	K _у	τ, мин	C ₀	I, %	α
1	1,1-Дихлор-1-силациклогексадиен-2,4	0.30	0.29	0.70	0.95	18	0.44	99.0	1.09
2	1,1-Дихлор-1-силациклогексадиен-2,5	0.30	0.31	0.70	0.95	18	0.47	99.0	1.09
3	1,1-Хлорметил-1-силациклогексадиен-2,4	0.30	0.28	0.70	0.95	18	0.42	99.0	1.09
4	1,1-Хлорметил-1-силациклогексадиен-2,5	0.30	0.29	0.70	0.95	18	0.44	99.0	1.09
5	9,10-Дисила-9,10-дигидроантрацен	0.25	0.13	0.65	0.80	20	0.33	99.0	1.07
6	9- <i>орто</i> -Хлорфенил-9,10-дисила-9,10-дигидроантрацен	0.25	0.12	0.65	0.80	20	0.31	99.0	1.07
7	Дисилатриптицен	0.25	0.20	0.90	0.80	20	0.36	99.0	1.09

Тем не менее, как видно из таблицы, для этих соединений получена требуемая чистота (99%) при удовлетворительной производительности (когда требуемое количество вещества можно наработать за несколько часов).

Для соединений **3** и **4**, представленных в таблице, получены очень близкие харак-

теристики. Это легко понять, так как они отличаются от соединений **1** и **2** заменой одного атома хлора на метильный радикал. При этом мало меняются значения температуры кипения и другие свойства.

Соединения **5**, **6** и **7** имеют температуру кипения около 400°C. На рис. 3 показана аналитическая хроматограмма этих соединений.

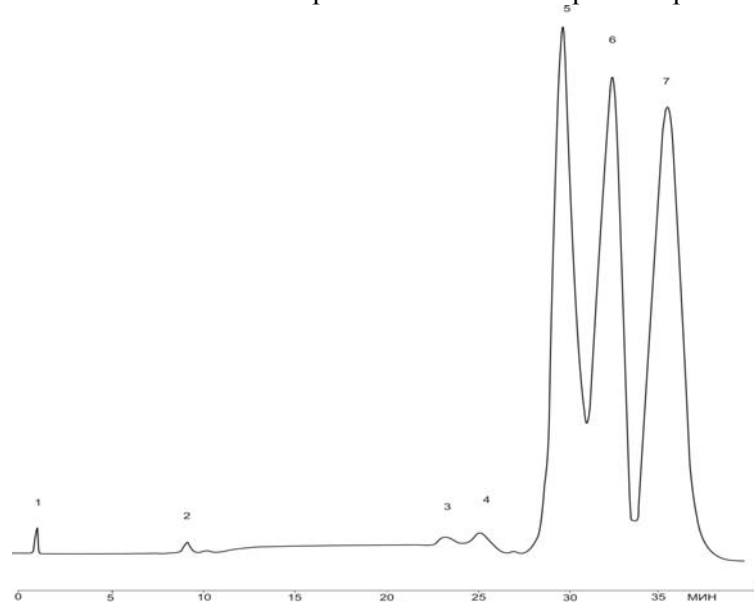


Рис. 3. Аналитическая хроматограмма 9,10-дисила-9,10-дигидроантрацена (**5**) (пик № 5), 9-*орто*-хлорфенил-9,10-дисила-9,10-дигидроантрацена (**6**) (пик № 6) и дисилатриптицена (**7**) (пик № 7) на колонке длиной 12 м, диаметром 4 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N-AW. Температура колонки 285°C.

Хроматограмма получена при температуре колонки 285°C и скорости газа-носителя 100 мл/мин. Видно, что времена удерживания данных соединений желательнo сократить. Однако увеличение температуры и скорости газа-носителя приводит к ухудшению разделения. Кроме того, верхний температурный предел метилсиликонового каучука SE-30

составляет 300°C для аналитической хроматографии, а для препаративной он должен быть понижен на 20-30°C.

Соединения **1–7** отличаются очень высокой реакционной способностью к следам влаги в газе-носителе и на поверхности сорбента. Поэтому все особенности методики выделения гидролитически нестойких веществ

должны строго соблюдаться при разделении хлорорганосилокарбосиланов. В наиболее ответственных случаях мы оставляли поток гелия на ночь. Перед началом выделения колонку и весь хроматограф прогревали при максимальной температуре. Выделение начинали с «бедных» фракций. При этом происходила «досушка» колонки и пассивация сорбента.

Выделение из целевой фракции мы начинали только после того, как хроматограмма «переставала изменяться» после очередного повторного ввода. Выделенное вещество отбирали из ловушки и тут же запаивали в ампулы. Было необходимо отобрать вещество из всех ловушек, а не только из «целевой». Все ловушки удалялись. На их место ставились новые сухие ловушки. После окончания выделения прибор работал еще не менее часа при максимально допустимой температуре, чтобы как можно полнее удалить все следы только что выделенного вещества. Клапаны промывались щелочью и растворителем и сушились.

Всего за один цикл выделяли от 0.1 до нескольких граммов соединений **1–7** в зависимости от объема исходной смеси, но выделение этих веществ проводили многократно. Диаметр колонки меняли в зависимости от объема исходной смеси. Длину колонки увеличивали в зависимости от отношения времен удерживания соседних пиков.

Таким образом, для этих семи соединений была получена требуемая чистота (99%) при удовлетворительной производительности.

Экспериментальная часть

Анализ исходной смеси и определение чистоты выделенных соединений проводили на колонках диаметром 4 мм, длиной от 1 до

12 м, на газовом хроматографе ЛХМ-72. Разделение кубовых остатков проводили на колонке прибора Фрактовап Р фирмы «Carlo Erba». Использовались колонки диаметром 16, 26 и 40 мм и длиной от 1 до 12 м. Колонки были заполнены хроматоном N-AW с 5% SE-30.

Для улучшения разделения были приготовлены колонки, заполненные полиметилфенилсилоксановой неподвижной фазой ПФМС-4 и фторсиликоновой жидкостью ФС-303.

Особое внимание уделяли коэффициенту улавливания выделяемых веществ. Нами было установлено, что оптимальная температура конденсации составляет около -20°C . В качестве охлаждающей смеси использовали ацетон с сухим льдом.

Высокая температура кипения некоторых из этих соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля, когда большая часть чистого вещества уносится из ловушки [5]. Для разрушения аэрозоля было использовано электроосаждение. Стеклоанную ловушку обертывали медной фольгой. На ловушку подавали напряжение от высоковольтного индуктора ИВ 100.

Поскольку вещества **1–7** активно реагируют с влагой воздуха, а также обладают высокой скоростью полимеризации, пробу вводили специальным шприцом с фторопластовым поршнем. Медицинские шприцы, используемые ранее, выходили из строя после каждого ввода пробы. Фторопластовый поршень удается сдвинуть с места после ввода пробы, что позволяет промыть шприц растворителем и подготовить для следующего ввода. Чистое вещество помещали в ампулу, которую сразу запаивали.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чернышев, Е. А. Получение кремнийорганических мономеров пиролизическими методами. // В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений. Труды. – М.: НИИТЭХИМ, 1972. – С. 49–63.
2. Franc, J. Chromatographie organischer Verbindungen. 5. Bestimmung der Phenylchlorsilane mittels der Gaschromatographie / J. Franc, V. Wurst // Collect. Czechosl. Chem. Commun. – 1960. – V. 25, № 3. – P. 701–705.
3. Айнштейн, А. А. Определение объемов удерживания алкил- и арилхлорсиланов / А. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло // Газовая хроматография. – М.: НИИТЭХИМ, 1967. – Вып. 5. – С. 47–57.
4. Conder, J. R. Separation and throughput in production and preparative chromatography / J. R. Conder, J. H. Purnell // Chem. Engineer. Science. – 1970. – V. 25. – P. 353–364.
5. Туркельтауб, Г. Н. Особенности конденсации высококипящих соединений в условиях препаративной газовой хроматографии / Г. Н. Туркельтауб, В. Н. Бочкарев, З. И. Бубенчикова // Ж. физ. химии. – 1989. – Т. 68, № 5. – С. 1416–1418.