

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНОХЛОРСИЛАНОВ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**Г.Н. Туркельтауб, д.х.н., доцент, *Е.А. Чернышев, чл.-корр. РАН, профессор***кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина***кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова**МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия**e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru*

Метод газовой хроматографии, основанный на использовании хроматографических колонок с эффективностью до 10000 теоретических тарелок, предложен для выделения и анализа некоторых изомеров органохлорсиланов, которые активно реагируют с влагой воздуха. Высокая чистота (до 99%) выделенных соединений достигается за счет увеличения селективности путем понижения температуры. Исследованы условия выделения некоторых изомеров органохлорсиланов с температурами кипения до 400°C методом препаративной газовой хроматографии. Показаны пути преодоления методических трудностей, возникающих при выделении высококипящих изомеров. Приведены данные по выделению изомеров хлорсиланов, содержащих различные радикалы (метил-, винил-, фенил-, адамантил-).

Ключевые слова: препаративная газовая хроматография, кремнийорганические соединения, изомеры.

Введение

Органохлорсиланы нашли широкое применение в народном хозяйстве в качестве исходных продуктов для получения каучуков, компаундов, газопроницаемых материалов. На их основе получают широкий набор органополисилоксанов и поликарбосилоксанов.

Однако на свойства полученных поликарбосилоксанов значительное влияние оказывает соотношение между 1,1- и 1,2-изомерами бис-(силил)этана, находящимися в исходном продукте. Это соотношение изомеров обусловлено методом синтеза исходного мономера – взаимодействием винил- и хлоргидросиланов в присутствии катализаторов Спайера [1, 2]. Образующиеся изомеры имеют близкие значения упругостей пара, и их разделение представляет значительные трудности.

Аналогичное сочетание изомеров получается при кремнийалкилировании 1,3-диметиладамантана винилхлорсиланами. Большое внимание было уделено разделению 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,4-диена и 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,5-диена. На основе этих мономеров синтезирована новая группа олигомеров – олигоорганосилоксаны.

Для разделения этих изомеров необходимо использование колонок с высокой эффективностью.

Целью данной работы является разработка условий выделения некоторых изомеров органохлорсиланов методом препаративной газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

Анализ исходной смеси и определение чистоты выделенного соединения проводили на колонке диаметром 4 мм, длиной от 2 до 12 м на газовом хроматографе ЛХМ-72. Выделение проводили на препаративном газовом хромато-

графе Фрактовап Р фирмы «Carlo Erba». Использовали колонки диаметром 26 мм, длиной от 6 до 8 м. Колонки были заполнены хроматоном N AW с 5% SE-30.

Особое внимание уделяли коэффициенту улавливания выделяемых веществ (таблица). Нами было установлено, что оптимальная температура конденсации составляет от –5 до –10°C. В качестве охлаждающей смеси использовался ацетон с сухим льдом. Значение максимальной объемной скорости газа-носителя было найдено экспериментально и составляло 0.8–1.0 л/мин. При увеличении скорости выше этого значения резко возрастали потери выделенного вещества. Это ограничение объемной скорости газа-носителя не позволяет использовать колонки диаметром более 26 мм.

Высокая температура кипения некоторых из этих соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля [3], когда большая часть чистого вещества уносится из ловушки. Для разрушения аэрозоля было использовано электроосаждение. Стекланную ловушку обертывали медной фольгой. На ловушку подавали напряжение от высоковольтного индуктора ИВ 100. Выделяемые органохлорсиланы активно реагируют с влагой воздуха. Проба вводилась специальным шприцом с тефлоновым поршнем.

Все приведенные в таблице соединения 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 этих соединений. Перед началом выделения прогревали колонку и весь хроматограф при максимальной температуре. Выделение начинали с «бедных» фракций. При этом происходит «досушка» колонки и пассивация сорбента. Выделение индивидуального

соединения из целевой фракции начинали только после того, как хроматограмма «перестанет изменяться» после очередного повторного ввода пробы. Выделенное вещество отбирали из ловушки и тут же запаивали в ампулы. Было необходимо отобрать вещество из всех ловушек, а не только из «целевой». После отбора все ловушки заменяли новыми сухими ловушками. 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 промывали щелочью, растворителем, затем сушили.

Результаты и их обсуждение

Для выделения методом препаративной газовой хроматографии ряда индивидуальных изомеров с требуемой степенью чистоты [4] необходимо подобрать колонку с высокой эффективностью. Выделение соединений с чистотой 99% достигается при разрешении пиков $R_S = 1$ и коэффициенте отбора $K_o = 0.95\text{--}0.98$. Коэффициент отбора представляет отношение массы выделяемого вещества, направленного в ловушку, к его общему содержанию в смеси [4].

В препаративной газовой хроматографии повышение эффективности (числа теоретических тарелок n) обычно достигается увеличением длины колонки. Это приводит к увеличению времени удерживания выделяемых компонентов. Для его уменьшения приходится повышать

температуру колонки. При этом разрешение пиков R_S вновь ухудшается из-за уменьшения значения фактора разделения α [5]:

$$R_S = 0,25 \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k}{k + 1} \sqrt{n},$$

где k – фактор удерживания.

Кроме того, эффективность колонки в препаративной газовой хроматографии резко падает с увеличением удельной нагрузки (величины пробы) [6].

Основным критерием препаративной хроматографии является производительность. Производительность (Π) зависит [4] от объема пробы (V), начальной концентрации компонента в смеси (C_o), времени цикла (τ), то есть отрезка времени, через который проба повторно вводится в хроматограф, коэффициента отбора (K_o) и коэффициента улавливания (K_y):

$$\Pi = \frac{V \cdot C_o \cdot K_y \cdot K_o}{\tau}$$

Оценка эффективности выбора условий для каждой смеси может быть проведена на основе значений этих величин, которые приведены в таблице. На рис. 1 представлена аналитическая хроматограмма смеси $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$. Из хроматограммы найдены значения фактора разделения α , которые приведены в таблице. Пики примесей не идентифицировали.

Выделение некоторых изомеров органохлорсиланов методом препаративной газовой хроматографии

№ соединения	Соединение	Объем пробы, V , мл	Конц. вещества в смеси, C_o , %	Коэффициент отбора, K_o	Коэффициент улавливания, K_y	Время цикла, τ , мин	Длина колонки, L , м	Температура колонки, t_C , °C	Производительность, Π , мл/ч	Фактор разделения, α
1	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	0.25	0.56	0.80	0.98	10	6	170	0.66	1.08
2	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$		0.39	0.75					0.43	
3	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$	0.25	0.49	0.85	0.90	12	6	175	0.47	1.08
4	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$		0.41	0.80					0.36	
5	$\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CCl}_2$	0.20	0.49	0.80	0.90	20	8	100	0.21	1.05
6	$\text{Cl}_3\text{SiCCl}=\text{CHCl}$		0.41	0.55					0.12	
7		0.15	0.48	0.80	0.90	15	1 + 5	140	0.21	1.06
8			0.43	0.55					0.13	
9	1,3- $(\text{CH}_3)_2$ -5-Ad- $(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	0.25	0.44	0.70	0.80	15	8	220	0.25	1.10
10	1,3- $(\text{CH}_3)_2$ -5-Ad- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2\text{CH}_3$		0.41	0.70	0.75				0.16	

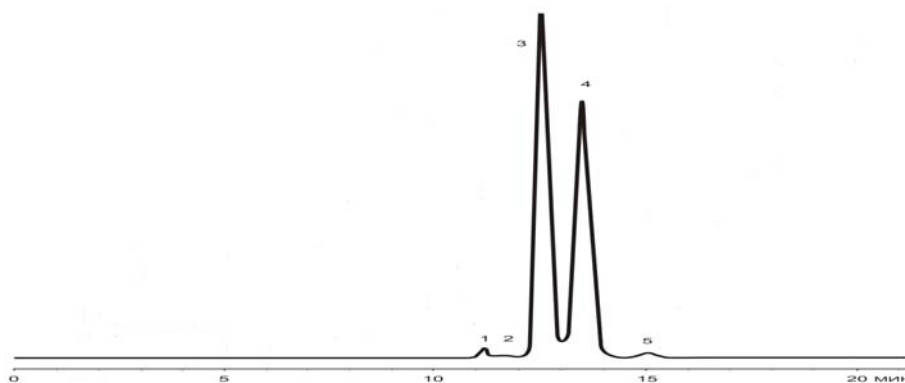


Рис. 1. Аналитическая хроматограмма смеси $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (пик № 3) и $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ (пик № 4) на колонке длиной 6 м и диаметром 4 мм.

Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 160°C.

Фактор разделения α при температуре колонки 160°C составляет 1.09 (строки 1 и 2 таблицы). При 170°C $\alpha = 1.08$, а при анализе на колонке длиной 2 м при 130°C $\alpha = 1.12$. Однако на препаративной колонке длиной 2 м при 130°C наблюдается большая асимметрия пиков,

что приводит к резкому ухудшению разделения даже при сравнительно малых величинах пробы. Хроматограмма этой же смеси, полученная на препаративном хроматографе с колонкой длиной 6 м при температуре 170°C, показана на рис. 2.

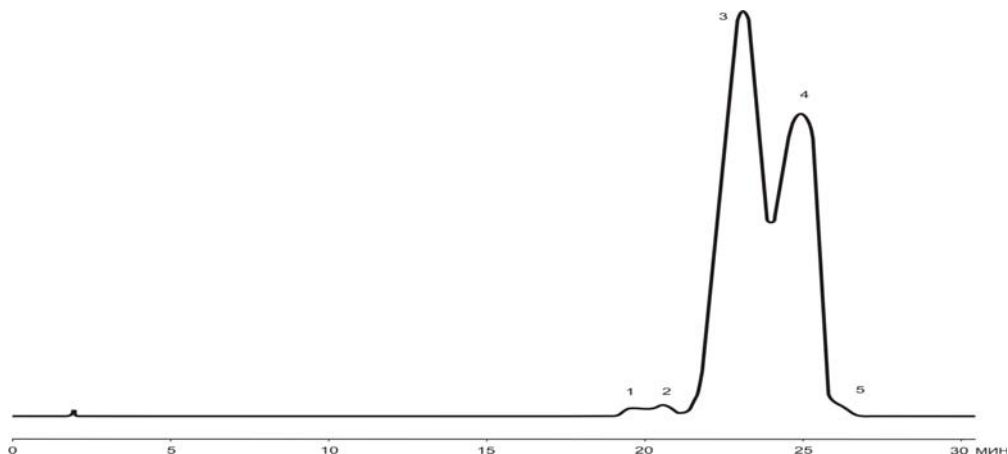


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (пик № 3) и $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ (пик № 4) на препаративной колонке длиной 6 м и диаметром 26 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW.

Из хроматограмм (рис. 1 и 2) видно, что смесь состоит из пяти компонентов. Небольшое число пиков позволяет сократить время цикла до 10 мин вместо 27 мин (рис. 3). Это дает возможность увеличить производительность более чем в два раза.

При этом величина производительности (строки 3 и 4 в таблице) немного уменьшилась по сравнению с предыдущими соединениями (строки 1 и 2 в таблице).

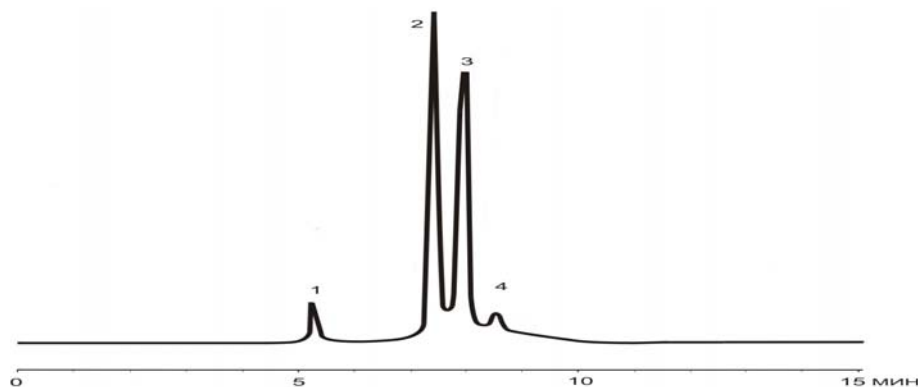


Рис. 3. Аналитическая хроматограмма смеси $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ (пик № 2) и $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ (пик № 3). Колонка длиной 6 м и диаметром 26 мм.

Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 175°C.

Трудности разделения α - и β -хлорвинилсилана (винилсиланы с атомом хлора в винильной группе) связаны с их очень близкими свойствами. Однако низкая температура кипения этих изомеров $\text{Cl}_3\text{SiCCl}=\text{CHCl}$ и $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CCl}_2$ позволяет провести разделение при температуре, соответствующей наибольшему значению фактора разделения $\alpha = 1.05$. Выбор длины препаративной колонки 8, а не 12 м, связан со значительным увеличением времени удерживания.

Время удерживания возрастает не только пропорционально длине колонки, но и за счет падения средней линейной скорости газа-носителя (из-за увеличения давления на входе в колонку) (рис. 4). Малое значение фактора разделения $\alpha = 1.05$ не позволяет увеличить объем пробы на величину, превышающую 0.2 мл. Время цикла удалось сократить до 20 мин, что позволило удержать производительность в необходимых пределах.

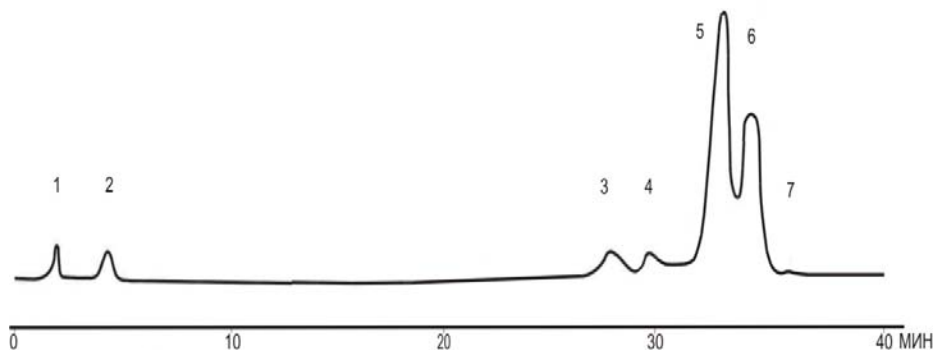


Рис. 4. Хроматограмма продуктов синтеза α - и β -хлорвинилсиланов (пики № 5 и 6, соответственно) на препаративной колонке длиной 8 м, диаметром 26 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 100°C.

При разделении смеси 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,4-диена и 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,5-диена (строки 7 и 8 в таблице) фактор разделения $\alpha = 1.05$. Понижение температуры колонки со 140 до 90°C не позволяет улучшить разделение. Препаративное разделение проведено на составной колонке: колонка

длиной 1 м, диаметром 26 мм, сорбент: 10% дексил 300 на хроматоне N AW; к этой колонке присоединялась колонка длиной 5 м, диаметром 26 мм, сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 140°. Использование составной колонки позволило увеличить фактор разделения α с 1.05 до 1.06 (рис. 5).

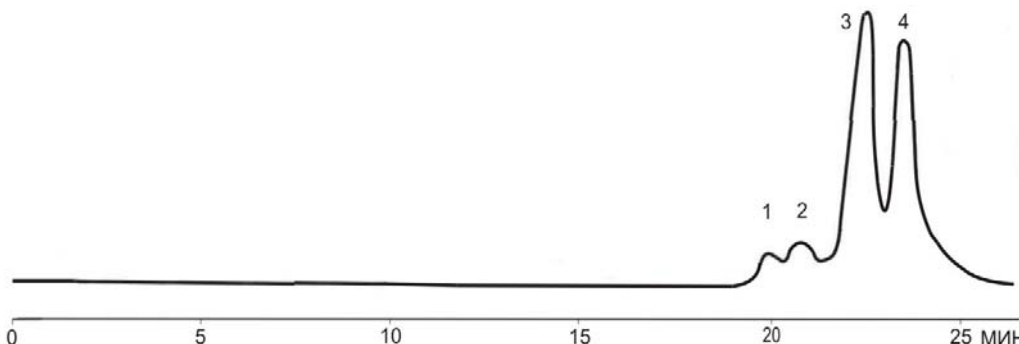


Рис. 5. Аналитическая хроматограмма смеси 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,4-диена (пик № 3) и 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,5-диена (пик № 4) (характеристики разделения см. в тексте).

При разделении соединений 1,3-(CH_3)₂-5-Ad-(CH_2)₂SiCl₂CH₃ и 1,3-(CH_3)₂-5-Ad-CH(CH_3)SiCl₂CH₃ при температуре 220°C фактор разделения α вырос до 1.10. Однако это не позволило повысить величину пробы, так как высокая температура кипения при выделении этих соединений потребовала поднять температуру колонки до 276°C. Чтобы понизить температуру колонки, надо увеличить скорость газа-носителя. Однако объемная скорость газа-носителя составляет 1 л/мин. При ее увеличении начнет падать коэффициент улавливания. Уменьшение

диаметра колонки с 26 до 18 мм позволяет увеличить линейную скорость газа-носителя вдвое при той же величине объемной скорости. При этом температура колонки была снижена до 220°C (рис. 6). Высокая температура кипения этих соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля, поэтому было использовано электроосаждение.

Таким образом, метод газовой хроматографии предложен для выделения изомеров органохлорсиланов, которые активно реагируют с влагой воздуха.

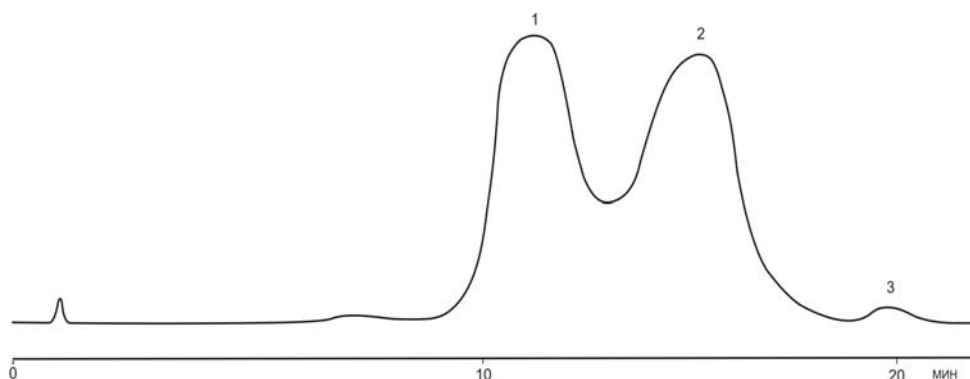


Рис. 6. Хроматограмма продуктов синтеза 1,3-(CH₃)₂-5-Ad-(CH₂)₂SiCl₂CH₃ (пик № 1) и 1,3-(CH₃)₂-5-Ad-CH(CH₃)SiCl₂CH₃ (пик № 2) на препаративной колонке длиной 8 м, диаметром 18 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 220°C.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шелудяков В.Д., Жунь В.И., Туркельтауб Г.Н., Полякова М.В., Кузнецова М.Г., Бернадский А.А., Миронов В.Ф. Реакции винилхлорсиланов с магнием // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 5. С.1051–1054.
2. Шелудяков В.Д., Жунь В.И., Власенко С.Д., Бочкарев В.Н., Слюсаренко Т.Ф., Кисин А.В., Носова В.М., Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. Гидросилилирование винилсиланов // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 7. С.2022–2029.
3. Туркельтауб Г.Н., Бочкарев В.Н., Бубенчикова З.И. Особенности конденсации высококипящих соединений в условиях препаративной газовой хроматографии // Журн. физ. химии. 1989. Т.68. № 5. С. 1418.
4. Сакодынский К.И., Волков С.А. Препаративная газовая хроматография. М.: Химия, 1972. 208 с.
5. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. 216 с.
6. Glueckauf E. Theory of Chromatography. Part 13. Behaviour of wide bands in a chromatographic column // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. P. 729–737.

SEPARATION OF ORGANOCHLORSILANES BY PREPARATIVE GAS CHROMATOGRAPHY

G.N. Turkeltaub[@], E.A. Chernyshev

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: nadyamiron@yandex.ru

The preparative gas chromatography method has been used for isolation and analysis of the organochlorsilanes isomers. The reaction of the organochlorsilanes with vapour of the water in the air has been studied. The method for isolation of the organochlorsilanes is proposed. It is based on using chromatographic column with efficiency up to 10000 theoretical plates. A high degree of purity (up to 99%) of the isolated compounds is achieved by an increase of separation selectivity, which is turned results from a temperature decrease. The effect of the parameters of chromatographic experiment (the column length, impregnation degree, the rate of gas-carrier) on the isolation of the compounds boiling up to 400°C was investigated.

Key words: preparative gas chromatography, organosilicon, isomers.