



УДК 543.544, 547.245

Выделение изомеров бис(метилвинилхлорсиллил)этанов методом препаративной газовой хроматографии

Туркельтауб Г.Н., Жунь В.И., Чернышев Е.А.

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова,
Москва*

Поступила в редакцию 26.09.2012 г.

Аннотация

Исследованы условия выделения некоторых изомеров бис(метилвинилхлорсиллил)этанов с температурами кипения до 300°C методом препаративной газовой хроматографии. Показаны пути преодоления методических трудностей, возникающих при выделении высококипящих изомеров.

Ключевые слова: препаративная газовая хроматография, кремнийорганические соединения, изомеры

The preparative gas chromatography method has been used for isolation the bis(methylvinylchlorsilyl)ethanes isomers boiling up to 300°C. The ways are shown for solution of problems which arise in the course of isolation of such high boiling isomers.

Keywords: preparative gas chromatography, organosilicon, isomers

Введение

Биссиллазамещенные этана нашли широкое применение в народном хозяйстве в качестве исходных продуктов для получения газопроницаемых материалов, компаундов, каучуков. Полимеры, получаемые на их основе, характеризуются лучшими физико-механическими характеристиками, чем органополисилоксаны. Этот факт объясняется тем, что при их гидролизе и дальнейшей поликонденсации образуются полимеры с чередованием С-С и Si-O связей.

Однако на свойства полученных поликарбосилоксанов значительное влияние оказывает соотношение между 1,1- и 1,2-изомерами бис(силлил)этана, находящимися в исходном продукте. Это соотношение изомеров обусловлено методом синтеза исходного мономера - взаимодействием винил- и хлоргидросиланов в присутствии катализаторов Спайера. Образующиеся изомеры, имеют близкие значения упругостей пара, и их разделение представляет значительные трудности. Для выделения изомеров бис(силлил)этанов необходимо использование колонок с высокой эффективностью.

Целью данной работы является разработка условий выделения некоторых изомеров бис(силлил)этана методом препаративной газовой хроматографии.

Эксперимент

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

Особое внимание уделяли коэффициенту улавливания выделяемых веществ. Нами было установлено, что оптимальная температура конденсации составляет от -5 до -10°C. В качестве охлаждающей смеси использовали ацетон с сухим льдом. Значение максимальной объемной скорости газа-носителя было найдено экспериментально и составляло 1 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.

Обсуждение результатов

Ранее было показано [1, 2], что при взаимодействии винил- и хлорметилгидросиланов образуется смесь 1,1- и 1,2-бис(силлил)-замещенных этана. При этом наряду с основными компонентами образуется ряд примесей. Для выделения методом препаративной газовой хроматографии ряда индивидуальных изомеров с требуемой степенью чистоты [3] необходимо подобрать колонку с высокой эффективностью. Выделение соединений с чистотой 99% достигается при разрешении пиков $R_S = 1$ и коэффициенте отбора $K_o = 0,95-0,98$. Коэффициент отбора равен отношению 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].

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

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).

Оценка качества подобранных условий для каждой смеси может быть проведена на основе значений этих величин, которые приведены в таблице. Все соединения, представленные в таблице, были выделены с чистотой 99%.

На рис. 1 представлена аналитическая хроматограмма смеси соединений $(\text{CH})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ и $(\text{CH})_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$. Из хроматограммы найдены значения

фактора разделения α , которые приведены в таблице. Пики примесей не идентифицировали.

Для препаративного выделения использовали колонку диаметром 26 мм, длиной 6 м при температуре 175°C. Значения производительности и других критериев показаны в строках 1 и 2 таблицы. Большое число примесей приводит к низкой производительности, так как время цикла будет равно времени удерживания последнего пика. Все следующие смеси для препаративной хроматографии были получены дистилляцией исходного продукта. Это позволило сократить число соединений в смеси и увеличить концентрацию целевых компонентов.

Аналитическая хроматограмма смеси $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ представлена на рис. 2. (Значения фактора разделения α и других величин приведены в строках 3 и 4 таблицы). Условия анализа полностью соответствуют значениям, приведенным на рис. 1.

Коэффициент α при температуре колонки 157°C составлял 1,09 (строки 3 и 4 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.

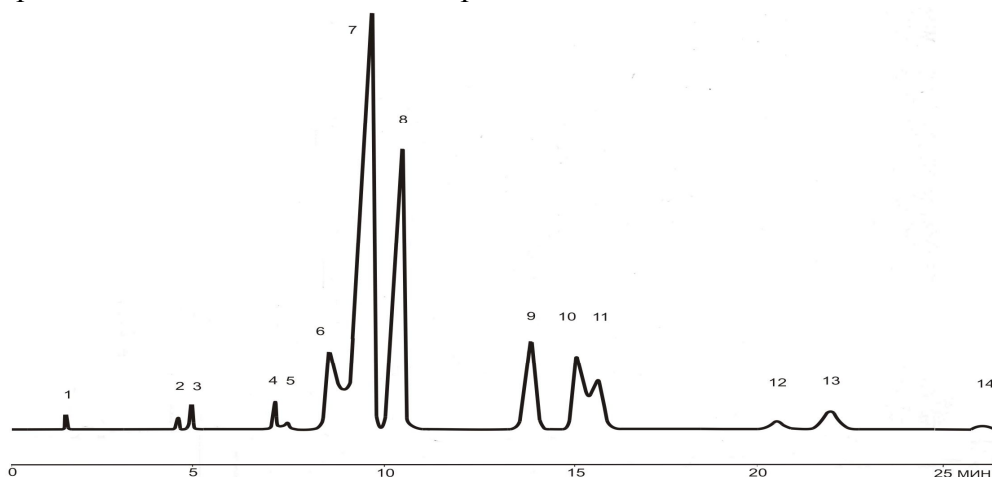


Рис. 1. Аналитическая хроматограмма продуктов синтеза смеси $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (пик 7) и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ (пик 8) на колонке длиной 6 м и диаметром 4 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 157°C

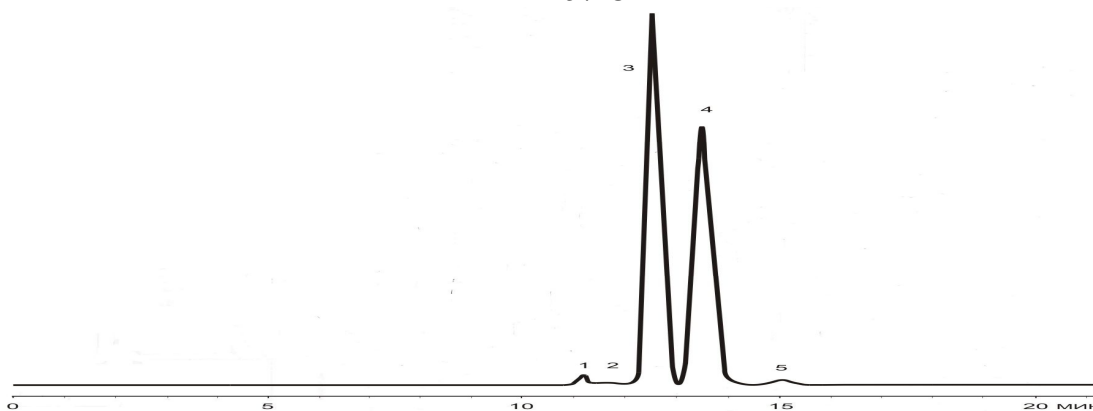


Рис. 2. Аналитическая хроматограмма смеси $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (пик 3) и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (пик 4).

Хроматограмма этой же смеси, полученная на препаративном хроматографе,

показана на рис. 3.

Из хроматограмм (рис. 2 и 3) видно, что смесь состоит из пяти компонентов. Уменьшение числа пиков по сравнению с хроматограммой, показанной на рис. 1, позволяет сократить время цикла до 10 мин. Это дает возможность увеличить производительность более чем в два раза (строки 1 – 4 в таблице).

Сравнительно малая величина пробы определяется ухудшением разделения при ее увеличении. При этом наблюдается корреляция между величиной пробы и фактором разделения α (таблица).

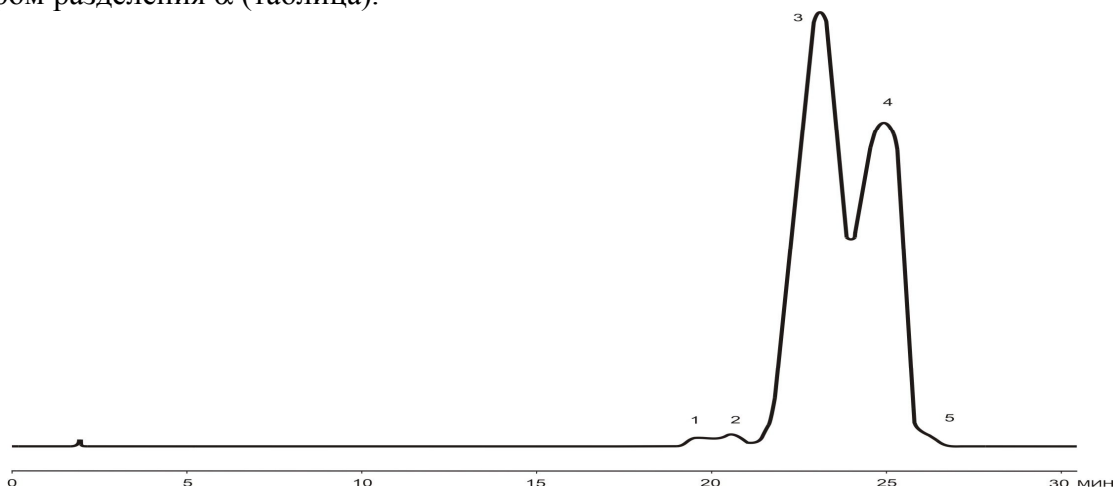


Рис. 3. Хроматограмма разделения смеси $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3)\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (пик 3) и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3)\text{CH}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (пик 4) на препаративной колонке длиной 6 м и диаметром 26 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW.

Температура колонки 170°C

При разделении соединений $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (рис. 4) коэффициент α составлял 1,05. Для разделения этих соединений согласно формуле (1) требуется при коэффициенте емкости $k=10$ более 8500 теоретических тарелок.

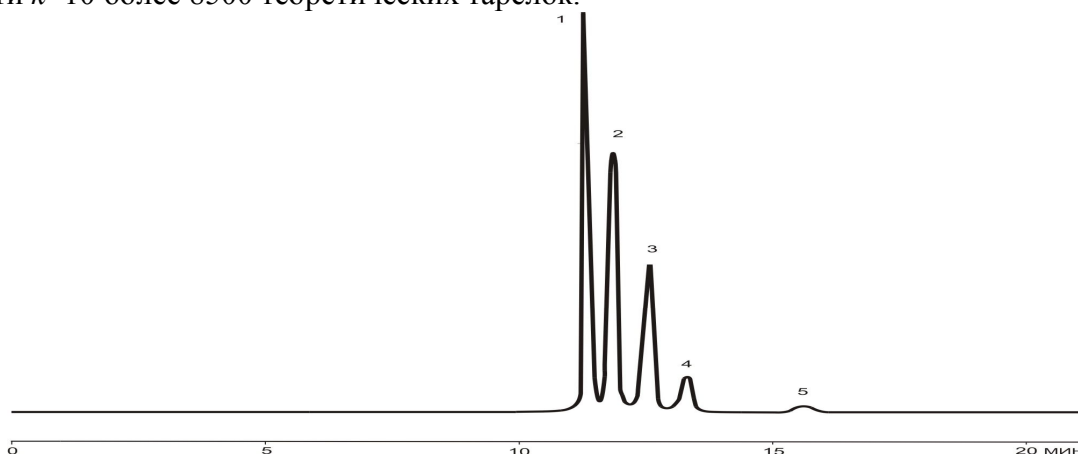


Рис. 4. Аналитическая хроматограмма смеси $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (пик 1) и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (пик 2)

Аналитическая хроматограмма продуктов синтеза смеси $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (пик 1) и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (пик 2) получена на колонке длиной 12 и диаметром 4 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 170°C .

Выделение этих компонентов проводилось на колонке диаметром 26 мм, длиной 8 м при температуре 185°C. Объемная скорость газа-носителя была выбрана 1,2 л/мин. Значения производительности других критериев показаны в строках 5 и 6 таблицы.

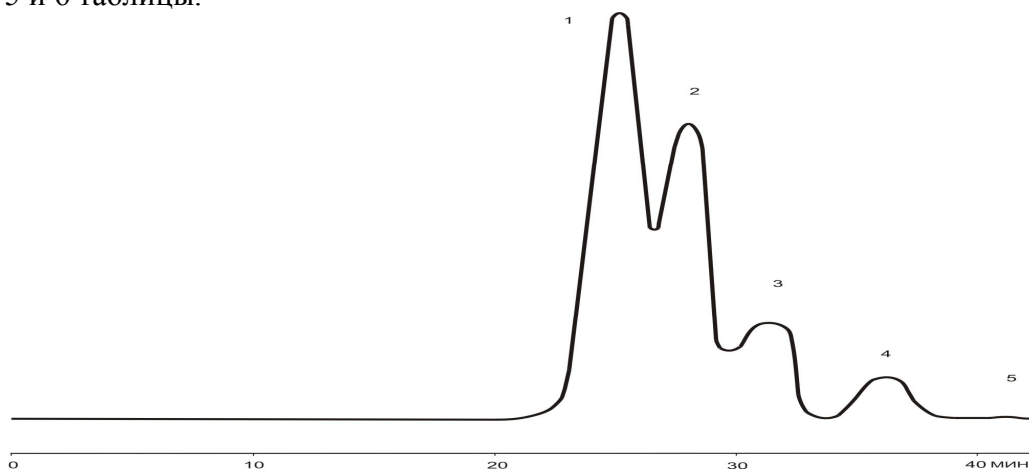


Рис. 5. Хроматограмма разделения смеси $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (пик 1) и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (пик 2) на препаративной колонке длиной 8 м, диаметром 26 мм

Выбор длины препаративной колонки 8, а не 12 метров связан со значительным увеличением времени удерживания, так как линейная скорость газа-носителя ниже в препаративной колонке по сравнению с аналитической.

Температура колонки была повышена до 185°C, чтобы ограничить время удерживания разделяемых компонентов. Кроме того, объемная скорость газа-носителя была увеличена до 1,2 л/мин. Для всех других соединений, представленных в таблице, объемная скорость газа-носителя составляла 1,0 л/мин. Коэффициент улавливания выделяемых соединений при объемной скорости 1,5 л/мин падал до 60-70%. Потеря 40% выделенного вещества недопустима.

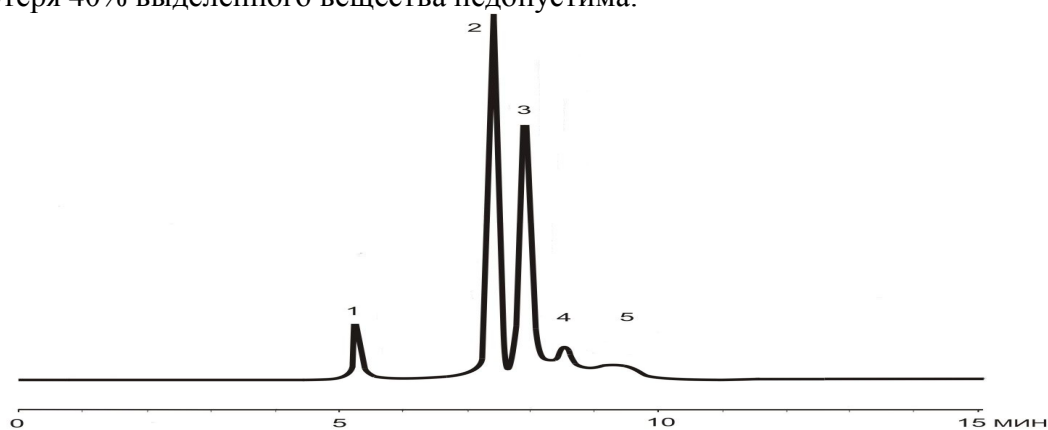


Рис. 6. Аналитическая хроматограмма смеси $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (пик 2) и $\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (пик 3)

Анализ продукта, состоящего из смеси $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, проводился в тех же условиях, что на рис. 1. Это стандартные условия для всех продуктов в таблице (кроме соединений в строках 5 и 6 таблицы).

При препаративном разделении смеси $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ объем пробы был увеличен с 0,20 лишь до 0,25 мл,

хотя для этих соединений фактор разделения $\alpha=1,08$. При этом величина производительности (строки 7 и 8 в таблице) была вдвое выше, чем для предыдущих соединений. Температура колонки 175°C. Колонка длиной 6 м и диаметром 26 мм.

Таблица. Выделение методом препаративной газовой хроматографии некоторых изомеров бис(метилвинилхлорсил)этанов

№ соединения	Соединение	Объем пробы, V, мл	Производительность, ость, П, мл/час	Коэфф. отбора, K ₀	Коэфф. улавливания, K _у	Время цикла τ , мин	Конц. вещества в смеси, C ₀ , %	Фактор разделения, α
1	(CH) ₃ SiCH ₂ CH ₂ SiCl ₃	0.50	0.44	0.70	0.98	27	0.58	1.10
2	(CH) ₃ SiCH(CH ₃)SiCl ₃	0.50	0.28	0.85	0.95	27	0.32	1.10
3	CH ₃ ClC ₂ H ₃ SiCH ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃	0.35	0.92	0.80	0.98	10	0.56	1.09
4	CH ₃ ClC ₂ H ₃ SiCH(CH ₃)Si(CH ₃) ₃	0.35	0.60	0.75	0.98	10	0.39	1.09
5	Cl(C ₂ H ₃) ₂ SiCH ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ Cl	0.20	0.20	0.80	0.90	20	0.47	1.05
6	Cl(C ₂ H ₃) ₂ SiCH(CH ₃)Si(CH ₃) ₂ Cl	0.20	0.12	0.75	0.90	20	0.29	1.05
7	Cl ₂ C ₂ H ₃ SiCH ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃	0.25	0.48	0.85	0.90	12	0.50	1.08
8	Cl ₂ C ₂ H ₃ SiCH(CH ₃)Si(CH ₃) ₃	0.25	0.30	0.80	0.90	12	0.34	1.08
9	CH ₃ (C ₂ H ₃) ₂ SiCH ₂ CH ₂ SiCH ₃ Cl ₂	0.25	0.42	0.85	0.87	18	0.68	1.08
10	CH ₃ (C ₂ H ₃) ₂ SiCH(CH ₃)SiCH ₃ Cl ₂	0.25	0.11	0.80	0.87	18	0.19	1.08
11	Cl(C ₂ H ₃) ₂ SiCH ₂ CH ₂ Si(CH ₃)Cl ₂	0.25	0.40	0.85	0.98	15	0.48	1.08
12	Cl(C ₂ H ₃) ₂ SiCH(CH ₃)Si(CH ₃)Cl ₂	0.25	0.25	0.80	0.98	15	0.32	1.08
13	Cl(C ₂ H ₃) ₂ SiCH ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃	0.25	0.48	0.85	0.90	15	0.63	1.09
14	Cl(C ₂ H ₃) ₂ SiCH(CH ₃)Si(CH ₃) ₃	0.25	0.19	0.80	0.90	15	0.26	1.09
15	(C ₂ H ₃) ₃ SiCH ₂ CH ₂ Si(CH ₃)Cl ₂	0.25	0.78	0.85	0.95	10	0.64	1.09
16	(C ₂ H ₃) ₃ SiCH(CH ₃)Si(CH ₃)Cl ₂	0.25	0.36	0.80	0.95	10	0.32	1.09
17	Cl(C ₂ H ₃) ₂ SiCH ₂ CH ₂ SiCl ₃	0.40	0.63	0.85	0.98	18	0.57	1.10
18	Cl(C ₂ H ₃) ₂ SiCH(CH ₃)SiCl ₃	0.40	0.29	0.80	0.98	18	0.28	1.10
19	CH ₃ (C ₂ H ₃) ₂ SiCH ₂ CH ₂ SiCl ₃	0.50	1.03	0.85	0.90	14	0.63	1.14
20	CH ₃ (C ₂ H ₃) ₂ SiCH(CH ₃)SiCl ₃	0.50	0.52	0.80	0.90	14	0.34	1.14

Анализ продукта, состоящего из смеси CH₃(C₂H₃)₂SiCH₂CH₂SiCH₃Cl₂ и CH₃(C₂H₃)₂SiCH(CH₃)SiCH₃Cl₂, проводился в тех же условиях, что на рис. 1.

Выделение этих соединений проводилось на препаративной колонке длиной 6 м. Температура колонки 180°C. Производительности по этим соединениям мало отличаются от предыдущих значений. Немного меньшая производительность для

соединения в строке 10 связана с его низкой концентрацией в исходной смеси (строки 9 и 10 в таблице).

Соединения $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ были выделены на той же колонке при температуре 185°C . Величина пробы и производительность по этим соединениям почти не отличаются от предыдущих значений (строки 11 и 12 в таблице).

Выделение соединений $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ проведено на той же колонке при температуре 175°C . Хотя фактор разделения α увеличился с 1,08 до 1,09, величина пробы и производительность по этим соединениям практически не изменились (строки 13 и 14 в таблице).

Препаративное выделение соединений $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ было осуществлено на той же колонке при температуре 190°C . Значения производительности для этих соединений немного увеличились, так как время цикла удалось сократить до 10 мин (строки 15 и 16 в таблице).

При разделении соединений $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ фактор разделения α вырос до 1,10. Это позволило повысить величину пробы с 0,25 мл до 0,4 мл. Производительность для этих соединений не увеличилась, так как время цикла выросло с 10 до 18 мин (строки 17 и 18 в таблице). Температура колонки 185°C .

При препаративном выделении соединений $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ и $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ фактор разделения $\alpha = 1,14$. Величина пробы увеличилась до 0,5 мл, а производительность до 1,03 мл/час. Выделение этих соединений проводили при температуре 175°C .

Таким образом, из данных, приведенных в таблице, видна корреляция между производительностью и фактором разделения α . При возрастании фактора разделения α с 1,05 до 1,14 производительность увеличивается с 0,11 до 1,03 мл/час.

Список литературы

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. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки вещества. М.: Наука, 1981. 320 с.
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.

Туркельтауб Георгий Николаевич – д.х.н., доцент, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова. Москва

Чернышев Евгений Андреевич – д.х.н., чл.-корр. РАН, проф., Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва

Жунь Владимир Иванович – д.х.н., проф., начальник отделения ФГУП «МКБ» «Электрон», Москва

Turkeltaub Georgii N.- Doctor in Chemistry, docent, M.B.Lomonosov Moskow State University of Fine Chemical Technology (MITChT)., Moskow, e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru

Chernychev Evgenii A. – professor, corresponding member RAS, Doctor in Chemistry, M.B.Lomonosov Moskow State University of Fine Chemical Technology (MITChT), Moskow

Zhun Vladimir I. - Doctor in Chemistry, professor, Federal State Unitary Enterprise MKB “ELECTRON”, Moskow