



УДК 547.245

Выделение некоторых винилсиланов методом препаративной газовой хроматографии

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

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 26.05.2010 г.

Аннотация

Исследованы условия выделения ряда винилсиланов с температурами кипения до 400°C методом препаративной газовой хроматографии. Показаны пути преодоления методических трудностей, возникающих при выделении столь высококипящих веществ.

Ключевые слова: препаративная газовая хроматография, кремнийорганические соединения

The preparative gas chromatography method has been used for isolation vinylsilanes boiling up to 400°C. The ways are shown for solution of problems which arise in the course of isolation of such high boiling substances.

Keywords: preparative gas chromatography, organosilicon

Введение

Мономерные винилсиланы нашли широкое применение в народном хозяйстве в качестве исходных продуктов для получения газопроницаемых материалов, компаундов, винилсилоксановых каучуков.

Химические и физические свойства винилсиланов зависят от чистоты полученных мономеров, поэтому необходимо получение этих соединений с содержанием основного компонента не ниже 99%. Данные соединения обладают склонностью к полимеризации и легко гидролизуются. Кроме того, трудность разделения представленных смесей заключается в близких значениях упругостей пара выделяемых компонентов.

Метод препаративной газовой хроматографии является одним из современных методов получения чистых веществ. Он отличается высокой селективностью, эффективностью, возможностью гибко проводить процесс.

Целью данной работы является разработка условий выделения ряда винилсиланов методом препаративной газовой хроматографии.

Эксперимент

Анализ исходной смеси и определение чистоты выделенного соединения проводили на колонке диаметром 4 мм, длиной от 1 до 12 м на газовом хроматографе ЛХМ-72. Выделение проводили на препаративном газовом хроматографе Фрактовап Р фирмы "Carlo Erba". Использовали колонки диаметром 18 и 26 мм, длиной 3 м и 6 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 -60 до -10°C. В качестве охлаждающей смеси использовали ацетон с сухим льдом.

Высокая температура кипения некоторых из выделяемых соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля, когда большая часть чистого вещества уносится из ловушки [2]. Для разрушения аэрозоля было использовано электроосаждение. Стеклоянную ловушку обертывали медной фольгой и на ловушку подавали напряжение от индуктора высоковольтного ИВ 100.

Значение наибольшей объемной скорости устанавливалось отдельно для каждой смеси и менялось от 0,2 до 1 л/мин. Этот диапазон скоростей не позволил использовать колонки диаметром более 26 мм.

Обсуждение результатов

Ранее был разработан способ получения винилди- и трисиланов с метильными, фенильными и аллильными радикалами, который заключается во взаимодействии магния в тетрагидрофуране с диметилвинилхлорсиланом или его смесью с другими органохлорсиланами [1]. При этом наряду с основными компонентами образуется целый ряд примесей.

Для выделения методом препаративной газовой хроматографии ряда индивидуальных винилсиланов с требуемой степенью чистоты [3] необходимо подобрать колонку с высокой селективностью и эффективностью. Выделение соединений с чистотой 99% достигается при разрешении пиков $R_s = 1$ и коэффициенте отбора $K_0 = 0,95-0,98$. Коэффициент отбора представляет отношение массы выделяемого вещества, направленного в ловушку, к его общему содержанию в смеси [4]. Чтобы обеспечить такое разрешение [5] пиков, следует рассчитать необходимое число теоретических тарелок (n), используя найденное значение фактора разделения α . При этом примем фактор удерживания $k = 10$ [5].

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

Эффективность колонки в препаративной газовой хроматографии резко падает с увеличением удельной нагрузки (величины пробы) [6], поэтому эффективность препаративной колонки должна быть не ниже аналитической.

Основным критерием препаративной хроматографии является производительность. Производительность (Π) зависит [4] от объема пробы (V), начальной концентрации компонента в смеси (C_0), времени цикла (τ), то есть отрезка времени, через который проба повторно вводится в хроматограф, коэффициента отбора (K_0) и коэффициента улавливания (K_y).

Оценка качества подобранных условий для каждой смеси может быть проведена на основе значений этих величин, которые приведены в таблице.

На рис. 1 представлена аналитическая хроматограмма 1-фенил-2-винил-1,1,2,2-тетраметилсилана (строка 10 в таблице). Пики примесей не идентифицировали.

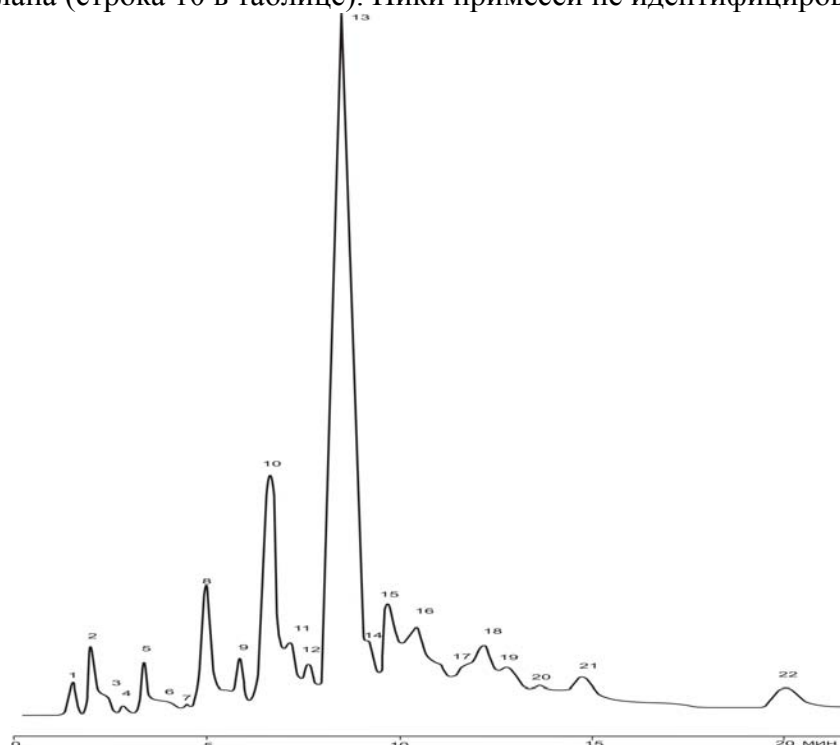


Рис. 1. Аналитическая Хроматограмма
1-фенил-2-винил-1,1,2,2-тетраметилдисилана (пик 13)

Из этой хроматограммы видно, что время удерживания последнего пика составляет 20 минут и при этом пики некоторых примесей плохо делятся с пиком основного вещества. Из отношения времен удерживания выделяемого компонента и ближайшей примеси рассчитали значения фактора разделения α . Из уравнения (1) следует, что эффективность колонки должна составлять около 4500 теоретических тарелок. Для получения требуемого числа теоретических тарелок необходимо увеличение длины колонки, что увеличивает время удерживания компонентов смеси. Для сохранения оптимального времени удерживания можно повысить температуру и увеличить скорость газа-носителя. Повышение температуры колонки уменьшает значение фактора разделения α . Кроме того, это может привести к образованию полимера в испарителе хроматографа или хроматографической колонке. Увеличение скорости газа-носителя приводит к снижению коэффициента улавливания и возрастанию потерь выделяемого вещества. Поэтому оптимальные значения указанных параметров подбираются отдельно для каждой разделяемой смеси.

Для повышения производительности следовало бы разогнать исходную смесь на более узкие фракции. Однако разгонка смесей данных продуктов на более узкие фракции встречает некоторые трудности из-за склонности этих соединений к образованию полимера при повышении температуры.

На рис. 2 представлена хроматограмма препаративного разделения 1,2-дивинил-1,1,2,2-тетраметилдисилана (пик 6). Из-за перегрузки колонки ширина многих пиков увеличивается и некоторые примеси выходят одним пиком, поэтому число пиков на хроматограмме уменьшается.

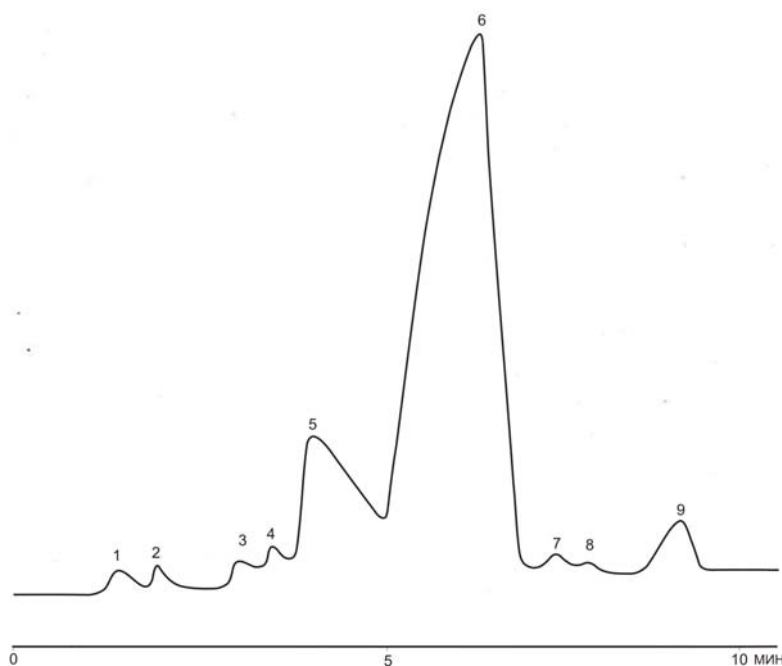


Рис. 2. Хроматограмма препаративного разделения 1,2-дивинил-1,1,2,2-тетраметилдисилана (пик 6)

Колонка диаметром 26 мм и длиной 6 м бала заполнена хроматоном N AW с 5 % SE-30. Температура колонки 170°C Температура испарителя 280°C Скорость газ-носителя 1,0 л/мин. Чистота выделенного соединения - 99,5%. Коэффициент улавливания равен 0.93. В качестве охлаждающей смеси была выбрана смесь ацетона с сухим льдом. Температуры охлаждающей смеси - 60°C.

Хроматограмма препаративного разделения 1,1-дивинил-1,2,2,2-тетраметилдисилана напоминает хроматограмму 1,2-дивинил-1,1,2,2-тетраметилдисилана. Температура колонки 170°C. Скорость газ-носителя 1,0 л/мин. Температура охлаждающей смеси - 60°C.

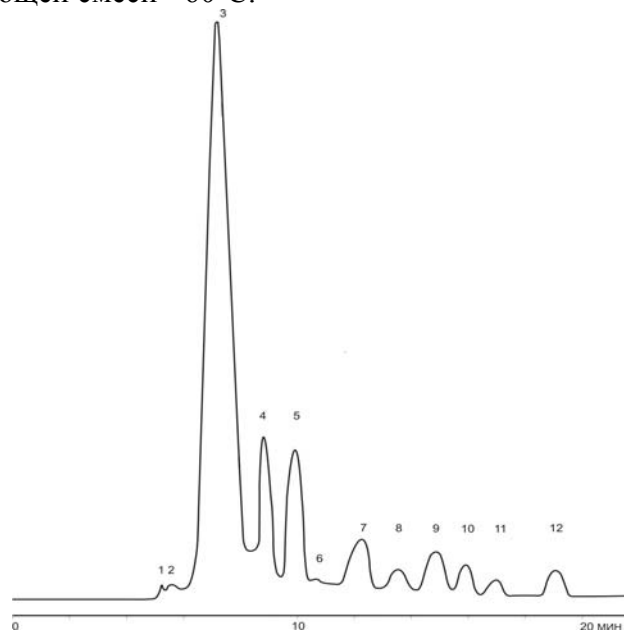


Рис. 3. Хроматограмма препаративного разделения 1-винил-1,1,2,2,2-пентаметилдисилана (пик 3)

На рис. 3 показана хроматограмма препаративного разделения 1-винил-1,1,2,2,2-пентаметилдисилана. Выделение проводили на той же препаративной колонке, скорость газа-носителя 1,0 л/мин, температура колонки 150°C, температура охлаждающей смеси - 60°C.

Выделение 1-винил-1,1,2,2-тетраметилдисилана проводили на той же колонке, температура колонки 120°C, скорость газа-носителя 1,0 л/мин, температура охлаждающей смеси - 60°C.

Выделение 1-винил-2-аллил-1,1,2,2-тетраметилдисилана (температура кипения 175°C) проводили при температуре колонки 185°C, скорость газа-носителя - 1,0 л/мин, температура охлаждающей смеси - 55°C. При увеличении скорости возрастали потери выделяемого вещества (пал коэффициент улавливания).

Выделение 1,1,2,2-тетравинил-1,2-диметилдисилана проводили практически при тех же условиях.

Выделение 1,2-диаллил-1,2-дивинил-1,2-диметилдисилана (температура кипения 210°C) проводили при температуре колонки 190°C и температуре охлаждающей смеси - 50°C.

Выделение 1,3-дивинил-1,1,2,2,3,3-гексаметилтрисилана проводили при температуре колонки 185°C и температуре охлаждающей смеси - 50°C.

Температура кипения 1,3-дивинил-1,2,3-триаллил-1,2,3-триметилтрисилана составляет 299°C. При температуре колонки 250° и скорости газа-носителя 1,0 л/мин не удалось получить удовлетворительное значение коэффициента улавливания варьированием температуры охлаждающей смеси от -60 до -10°C. Поэтому в этом случае было использовано электроосаждение, что позволило повысить коэффициент улавливания до 80%.

Температура кипения 1-фенил-2-винил-1,1,2,2-тетраметилдисилана составляет 302°C. Разделение проводили при температуре колонки 250°C и скорости газа-носителя 1,0 л/мин. Электроосаждением был обеспечен коэффициент улавливания 80%. Коэффициент улавливания увеличивался до 90% при уменьшении скорости газа-носителя с 1,0 до 0,4 л/мин.

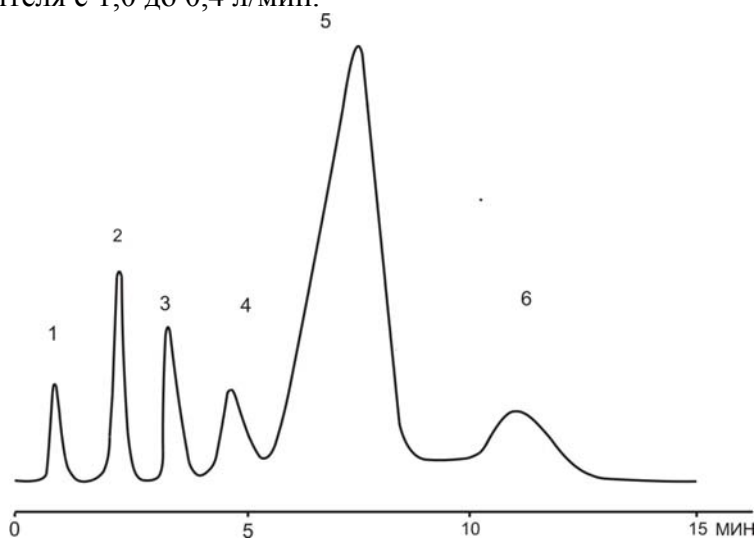


Рис. 4. Хроматограмма препаративного разделения 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетраметилдисилана (пик.5)

На рис. 4 представлена хроматограмма препаративного разделения 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетраметилдисилана (температура кипения 320°). Длина колонки была уменьшена с шести до трех метров, температура колонки составляла 250°C, скорость газа-носителя 1,0 л/мин, было использовано электроосаждение.

Температура испарителя составляла 280°C. Экспериментально было установлено, что при более высокой температуре наблюдается образование полимера, который полностью забивает испаритель. Очистить испаритель можно только механически. Очевидно, что ввод пробы в этих условиях вызывает значительно большую перегрузку колонки. Поэтому размер пробы был уменьшен, что привело к снижению производительности.

На рис. 5 представлена хроматограмма препаративного разделения 1,2-дифенил-1,2-дивинил-1,2-диметилдисилана (температура кипения 352°C) на колонке длиной 3 м и диаметром 18 мм при температуре колонки 250°C и скорости газ-носителя 1,0 л/мин. Было использовано электроосаждение. Уменьшение диаметра колонки позволяет увеличить линейную скорость газа-носителя, что дает возможность остаться в допустимых температурных пределах (250°C - температура колонки, 280°C - температура испарителя).

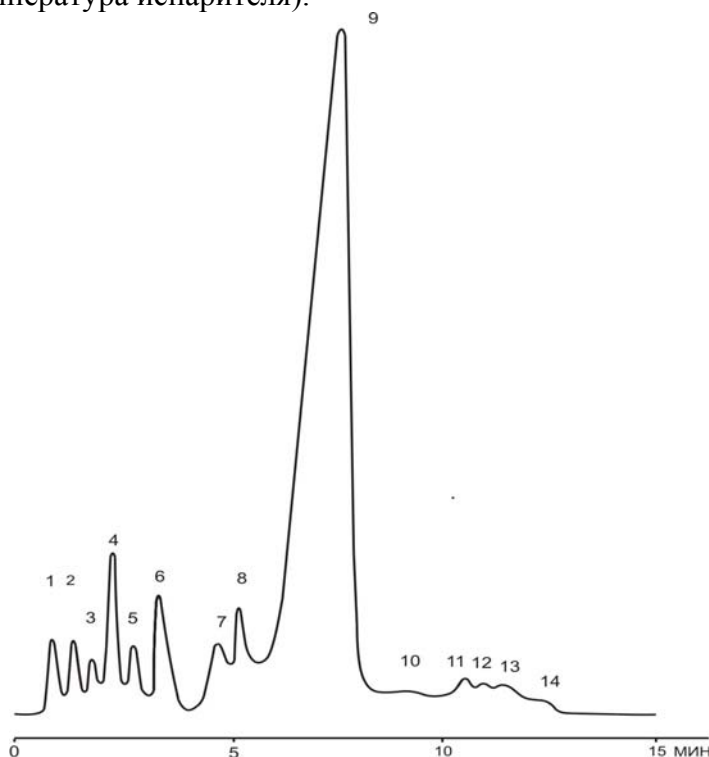


Рис. 5. Хроматограмма препаративного разделения 1,2-дифенил-1,2-дивинил-1,2-диметилдисилана (пик 9)

Таблица. Выделение некоторых винилсиланов методом препаративной газовой хроматографии.

№ соединения	Соединение	Объем пробы, V, мл	Производительность, П, мл/час	Кэфф. отбора, K ₀	Кэфф. улавливания, K _y	Время цикла τ, мин	вещества в смеси, копц.	коэфф. полученного вещества, I _{0/y}	Фактор разделения, α
1	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₃)SiSi(C ₂ H ₃)(CH ₃) ₂	1,0	2,18	0,75	0,90	10	0,62	99,5	1,32
2	(CH ₃)(C ₂ H ₃) ₂ SiSi(CH ₃) ₃	1,0	1,85	0,79	0,90	15	0,65	99,2	1,38
3	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₃)SiSi(CH ₃) ₃	0,8	1,20	0,85	0,93	20	0,63	99,5	1,10
4	(CH ₃) ₂ HSiSi(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₃)	1,0	1,58	0,80	0,90	24	0,88	99,5	1,32
5	(C ₂ H ₅)(CH ₃) ₂ SiSi(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₃)	1,0	1,52	0,90	0,90	24	0,75	99,5	1,24

№ соединения	Соединение	Объем пробы, V, мл	Производительность, П, мл/час	Кэфф. отбора, K ₀	Кэфф. улавливания, K _y	Время цикла τ, мин	конц. вещества в смеси, %	конц. полученного вещества, Γ ₀ , %	Фактор разделения, α
6	(CH ₃)(C ₂ H ₃) ₂ SiSi(C ₂ H ₃) ₂ (CH ₃)	1,0	2,48	0,85	0,90	15	0,81	99,5	1,11
7	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₃)Si(CH ₃) ₂ SiSi(C ₂ H ₃) (CH ₃) ₂	1,0	0,81	0,75	0,90	30	0,60	99,0	1,36
8	(CH ₃)(C ₂ H ₃)(C ₃ H ₅)SiSi(C ₃ H ₅) (C ₂ H ₃)(CH ₃)	0,9	3,06	0,80	0,90	12	0,85	99,0	1,27
9	(CH ₃)(C ₂ H ₃)(C ₃ H ₅)SiSi(C ₃ H ₅) (CH ₃)Si(C ₂ H ₃)(C ₃ H ₅)(CH ₃)	0,7	0,65	0,90	0,85	27	0,55	99,0	1,40
10	(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)SiSi(C ₂ H ₃)(CH ₃) ₂	0,7	0,67	0,75	0,80	24	0,64	99,0	1,07
11	(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂ SiSi(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)	0,4	0,89	0,75	0,80	12	0,74	99,0	1,40
12	(CH ₃)(C ₂ H ₃)(C ₆ H ₅)SiSi(C ₆ H ₅) (C ₂ H ₃)(CH ₃)	0,2	0,43	0,80	0,80	14	0,78	99,0	1,39

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. Хьюпе Х.П. Система сбора разделенных компонентов. В кн.: Препаративная газовая хроматография. М.: Мир, 1972, с.153-171.
3. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки вещества. М.: Наука, 1981, с. 1-320.
4. Сакодынский К.И., Волков С.А. Препаративная газовая хроматография. М.: Химия, 1972, с.1-208.
5. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976, с.1-216.
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, Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии имени М.В.Ломоносова. Москва, тел./факс: 936-89-37

Чернышев Евгений Андреевич – д.х.н., чл.-корр. РАН, проф., Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии имени М.В.Ломоносова. Москва

Жунь Владимир Иванович – д.х.н., проф., Государственный научный центр Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва

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

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

Zhun Vladimir I. - Doctor in Chemistry, professor, State Research Center Russian Federation State scientific-research institute of chemistry and technology of organoelement compounds (GNICHTEOS)