

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**Г.Н. Туркельтауб^{@,1}, доцент, Е.А. Чернышев², чл-корр. РАН***Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий)*¹*Кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарина*²*Кафедра химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова
Москва, 119571 Россия*[@]*Автор для переписки, e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru*

Метод препаративной газовой хроматографии предложен для выделения некоторых высококипящих элементоорганических соединений. Выделение высококипящих веществ необходимо проводить при температуре, значительно ниже температуры кипения, так как большинство выделяемых соединений термически неустойчивы при таких температурах. Неподвижные фазы для препаративной газовой хроматографии имеют температурный предел 350°C. Рассмотрены особенности выделения высококипящих веществ при снижении температуры колонки относительно температуры кипения вещества. Понижение температуры колонки достигнуто путем одновременного изменения параметров хроматографического опыта (длины колонки, степени пропитки, скорости газа-носителя). Однако при увеличении отношения температуры кипения к температуре колонки наблюдается изменение формы пика, возрастание его ширины. Поэтому возможность препаративного выделения высококипящих веществ зависит от снижения температуры колонки при сохранении эффективности разделения.

Ключевые слова: *препаративная газовая хроматография, элементоорганические соединения.*

ISOLATION OF SOME HIGH-BOILING ORGANOMETALLIC COMPOUNDS BY PREPARATIVE GAS CHROMATOGRAPHY**G.N. Turkeltaub, E.A. Chernyshev***Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),**Moscow, 119571 Russia*[@]*Corresponding author e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru*

Preparative gas chromatography is proposed to isolate some high-boiling organometallic compounds. Isolation of high-boiling substances should be conducted at a column temperature significantly below the boiling point, because most isolated compounds are thermally unstable at such temperatures. Stationary phases for preparative gas chromatography have a temperature limit of 350°C. The reduction of the column temperature is based on simultaneous changing the parameters of the chromatographic experiment (column length, impregnation degree, flow rate of the carrier gas). The influence of reducing the column temperature on the shape of the chromatographic peak is shown. The peak has an asymmetric shape, and its width increases. Therefore, the possibility of high-boiling substances preparative isolation depends on temperature decrease as the column separation efficiency is maintained.

Keywords: *preparative gas chromatography, organometallic compounds.*

Введение

До сегодняшнего дня выделение высококипящих веществ, таких как масла для диффузионных насосов, термически нестойкие соединения, проводится методами вакуумной дистилляции, молекулярной перегонки. Последний используется для выделения термически нестойких веществ и соединений с молекулярной массой до 1400 Да. Казалось бы, эту область должна полностью перекрывать высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), однако, как видно на примере некоторых полиорганосилоксанов, селективность жидкостной хроматографии [1, 2] уступает газовой. Возможно, умение предсказывать закономерности хроматографического удерживания для молекул разной структуры и сорбентов разного типа позволит увеличить селективность ВЭЖХ [3].

Максимальная температура газохроматографического разделения зависит от термостойкости неподвижных фаз. В литературе прослеживается широкий разброс данных (370–480°C) по максимально-допустимой рабочей температуре (МДРТ) наиболее термостойких кремнийорганических фаз [4, 5]. Одновременно в монографии [6], посвященной термической деструкции полиорганосилоксанов, показано, что связь Si–C устойчива до температуры 350°C, выше которой наблюдается отрыв органических радикалов.

Вещества, выделяемые методом молекулярной перегонки, успешно разделяются газохроматографическим методом выделения высококипящих веществ при пониженной температуре [7]. При этом парциальное давление этих веществ при температуре анализа составляет менее 1 мм рт. ст. Уменьшение парциального давления сопровождается отклонением изотермы распределения от линейности и значительным увеличением ширины хроматографического пика. Казалось бы, это делает невозможным использование этого метода в препаративной хроматографии, где концентрации разделяемых на колонне веществ значительно выше. Однако выбор оптимальных условий хроматографического разделения позволяет получить достаточно хорошие результаты.

Целью данной работы является выбор оптимальных условий хроматографического выделения некоторых высококипящих элементоорганических веществ (см. таблицу) методом препаративной газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

Анализ исходной смеси и определение чистоты выделенных соединений осуществляли на хроматографах ЛХМ-7А и ЦВЕТ-530 с детектором по теплопроводности. Выделение проводили на препаративном газовом хроматографе ПАХВ-07 СКБ ИНХС.

Колонку длиной 1 или 2 м, диаметром от 14 до 24 мм заполняли сорбентом с помощью вибратора. Колонки были заполнены готовым сорбентом хроматомом N AW с 5% SE-30. Отдельные порции сорбента готовили в фарфоровой чашке методом испарения порциями по 20 г. На твердый носитель хроматон N AW наносили 15% полиметил-γ-трифторпропилсилоксановой жидкости ФС-303. На кирпич марки ИНЗ-600, обработанный парами диметилдихлорсилана, наносили 14% полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-6. Этот сорбент прогревали при 400°C в течение 24 ч. При этом оставшееся количество жидкости ПФМС-6 составляло 6.8%. Полученный сорбент мог длительное время работать при температуре 350°C. Высокая температура кипения некоторых из этих соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля, поэтому при конденсации 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. Величина объемной скорости газа-носителя была ограничена степенью улавливания собираемого соединения. Значение наибольшей объемной скорости устанавливалось отдельно для каждой смеси и менялось от 0.7 до 1.5 л/мин. Этот диапазон скоростей не позволил использовать колонки диаметром более 24 мм.

Результаты и их обсуждение

Используя известную связь объема удерживания с температурой колонки, временем анализа, скоростью газа-носителя и выражая теплоту растворения через температуру кипения по правилу Трутона, получили следующее уравнение [7]:

$$4.6 \frac{T_K}{T} = \lg \frac{u}{W} + \lg \tau + C, \quad (1)$$

где: T – температура колонки; T_K – температура кипения анализируемого вещества; u – линейная скорость газа-носителя; W – количество неподвижной фазы, отнесенное к единице площади сечения ($W = L \cdot \delta \cdot \rho$); L – длина колонки; δ – толщина слоя неподвижной фазы; τ – время удерживания; ρ – плотность жидкой фазы, C – постоянная.

Основным критерием препаративной хроматографии является производительность. Производительность (Π) зависит 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.

Параметры выделения некоторых высококипящих элементоорганических соединений методом препаративной газовой хроматографии

№ соединения	Соединение	Объем пробы, V, мл	Производительность, П, мл/ч	Коэффициент отбора, K _o	Коэффициент улавливания, K _y	Время цикла, τ, мин	Концентрация вещества в смеси, C _o , %
1	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ Si[O(CH ₃)(C ₆ H ₅)Si] ₂ (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	1.0	0.96	0.80	0.70	15	0.43
2	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ Si[O(CH ₃)(C ₆ H ₅)Si] ₃ (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	1.0	1.15	0.75	0.70	15	0.55
3	[O(CH ₃)(C ₄ H ₉ S)Si] ₃	1.0	0.34	0.85	0.80	24	0.20
4	[O(CH ₃)(C ₄ H ₉ S)Si] ₄	1.0	0.83	0.80	0.80	24	0.52
5	[O(CH ₃)(C ₄ H ₉ S)Si] ₅	1.0	0.49	0.90	0.80	24	0.27
6	[(C ₈ H ₁₇ O) ₂ CH ₃ SiC ₅ H ₄] ₂ Fe	0.30	0.32	0.70	0.80	24	0.76
7	P ₃ N ₃ Cl ₂ (OR) ₄ *	0.25	0.06	0.78	0.48	24	0.25
8	P ₃ N ₃ Cl(OR) ₅ *	0.25	0.25	0.76	0.80	24	0.66
9	P ₃ N ₃ (OR) ₆ *	0.25	0.02	0.80	0.45	24	0.08
10	Гексил- <i>o</i> -карборан	0.50	1.16	0.64	0.95	15	0.96

*R – CH₂CF₂CF₂H

Жидкость ПФМС-5, выпускаемая отечественной промышленностью [8], используется в качестве неподвижной фазы для газовой хроматографии. Она представляет собой полидисперсную смесь ω,ω'-диметилтетрафенилолигометилфенилсилоксанов. Из этой жидкости методом молекулярной перегонки получен ряд фракций. Препаративное выделение индивидуальных соединений проведено из такой фракции на хроматографе ПАХВ-07 (рис. 1). Формулы этих соединений приведены в таблице под № 1 и 2.

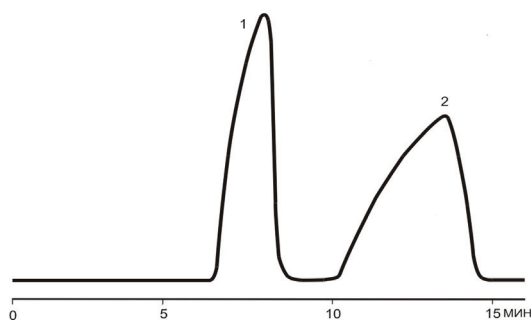


Рис. 1. Хроматограмма препаративного разделения смеси ω,ω'-диметилтетрафенил(метилфенил)тетра- и пентасилоксанов. Колонка длиной 1 м, диаметром 24 мм. Сорбент 6.8% ПФМС-6 на ИНЗ-600 ДМДХС. Температура колонки 350°C.

Температуры кипения этих соединений составляют соответственно 543 и 590°C, поэтому температура испарителя была выбрана 600°C. Скорость газа-носителя составляла 1.5 л/мин. Конденсация этих высококипящих веществ происходит с коэффициентом улавливания до 70%. Это значение может быть повышено до 80% при уменьшении скорости газа-носителя до 0.5–0.7 л/мин, но это приводит к уменьшению производительности. Чистота выделенных соединений составляла 99%.

Введение тиенильного заместителя у атома кремния в состав олигоорганосилоксана улучшает его смазывающие свойства [8]. Температуры кипения метилтиенилциклотри-, тетра- и пентасилоксанов немного ниже температур кипения соответствующих метилфенилциклосилоксанов. Тем не менее, температура кипения метилтиенилциклопентасилоксана превышает 500°C.

При подборе условий выделения этих соединений (№ 3, 4, 5 в таблице) использовали неподвижные фазы ПФМС-6 и ПМС-100 на ИНЗ-600, обработанном диметилдихлорсиланом, и метилсиликоновый каучук SE-30 на хроматоне N AW. Был выбран сорбент с 5% SE-30 на хроматоне N AW (рис. 2), так как при выделении данных соединений на ИНЗ-600 наблюдалась сильная адгезия. Это приводило к тому, что в выделенном веществе содержались по 1-2% примесей других метилтиенилциклосилоксанов.

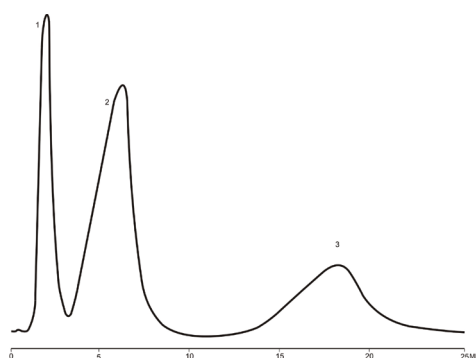


Рис. 2. Хроматограмма препаративного разделения метилтиенилциклосилоксанов:

1 – [O(CH₃)(C₄H₉S)Si]₃; 2 – [O(CH₃)(C₄H₉S)Si]₄;
3 – [O(CH₃)(C₄H₉S)Si]₅.

Колонка длиной 1 м, диаметром 24 мм. Сорбент 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 300°C. Скорость газа-носителя 1.0 л/мин.

При выделении метилтиенилциклосилоксанов основная часть вещества уносится из ловушки вместе с образовавшимся аэрозолем. Использование электроосаждения позволило повысить коэффициент улавливания до 80%. Чистота выделенных соединений составляла 99%.

Уникальные свойства алкилпроизводных ферроценов открывают широкие возможности для их применения в технике. Данные соединения обладают высокой температурой кипения, но при этом многие из этих соединений термически неустойчивы при таких температурах.

Температура кипения 1,1'-бис(метилдиоктоксисил)ферроцена (соединение № 6 в таблице) составляет 538°C. Из хроматограммы препаративного разделения 1,1'-бис(метилдиоктоксисил)ферроцена, представленной на рис. 3, видно, что время выделения при температуре колонки 300°C составляет около 25 мин.

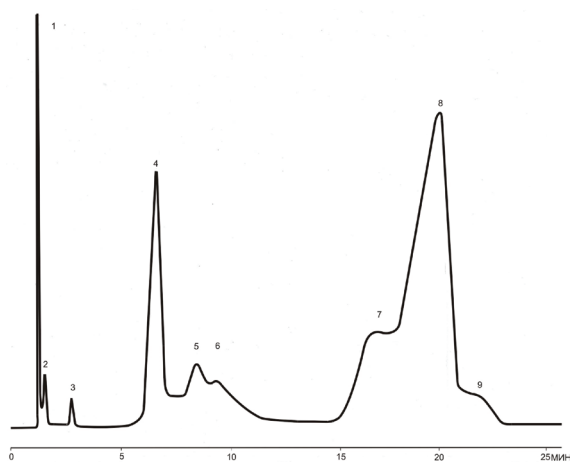


Рис. 3. Хроматограмма препаративного выделения 1,1'-бис(метилдиоктоксисил)ферроцена: 1 – растворитель; 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9 – неизвестные примеси; 8 – целевое соединение. Колонка длиной 1 м, диаметром 14 мм. Сорбент 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 300°C.

Чтобы уменьшить время выделения, надо было увеличить скорость газа-носителя. Однако при скорости выше 0.8 л/мин резко падал коэффициент улавливания, поэтому диаметр колонки был выбран 14 мм. Температура испарителя была выбрана 450°C. Эта температура низка для вещества с температурой кипения 538°C, но при этой температуре в выделенном веществе отсутствовали продукты деструкции. Тем не менее, твердые продукты накапливались в небольшом количестве в испарителе, что приводило к необходимости механической его очистки. Низкая температура испарителя не позволила увеличить объем пробы более 0.3 мл. Чистота выделенного соединения составляла 99%.

Хлорциклофосфазены, в которых часть атомов хлора замещена фторалкоксигруппами, не удается

разделить ректификацией, хотя эти соединения значительно отличаются по температурам кипения. Так, $P_3N_3Cl_2(OCH_2CF_2CF_2H)_4$ (№ 7 в таблице) имеет температуру кипения 355°C, $P_3N_3Cl(OCH_2CF_2CF_2H)_5$ (№ 8) – 374°C, а $P_3N_3(OCH_2CF_2CF_2H)_6$ (№ 9) – 412°C.

Нами было установлено, что смеси данных хлорциклофосфазенов довольно плохо делятся на метилсиликоновых неподвижных фазах (SE-30 и ПМС-100) и на полиметилфенилсилоксановой неподвижной фазе ПФМС-4. Однако соединения эти хорошо разделяются на фторсиликоновой жидкости ФС-303. На рис. 4 представлена хроматограмма смеси, полученная после разделения на препаративной колонке.

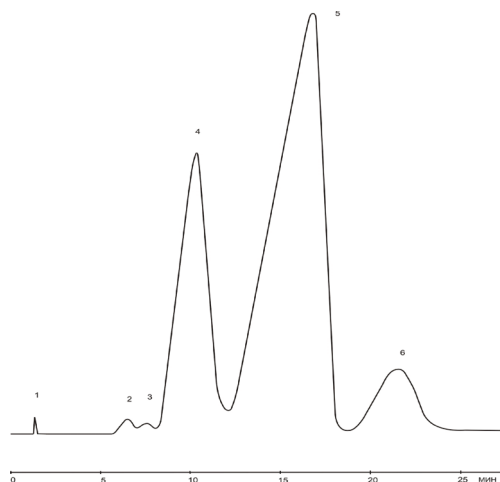


Рис. 4. Хроматограмма препаративного разделения фторалкоксихлорциклотрифосфазенов: 1 – реакция ввода; 2, 3 – неизвестные примеси; 4 – $P_3N_3Cl_2(OCH_2CF_2CF_2H)_4$; 5 – $P_3N_3Cl(OCH_2CF_2CF_2H)_5$; 6 – $P_3N_3(OCH_2CF_2CF_2H)_6$. Колонка длиной 1 м, диаметром 24 мм. Сорбент хроматон N AW с 15% ФС-303.

Выделение было проведено при температуре колонки 235°C и скорости газа-носителя 0.8 л/мин. Объем пробы составлял 0.25 мл. При увеличении объема пробы наблюдалась «перегрузка» и резко ухудшалось разделение. Время удерживания последнего компонента составляет 25 мин. Уменьшение времени удерживания может быть достигнуто повышением температуры колонки и скорости газа-носителя. К сожалению, повышение температуры колонки выше 235°C ограничено ее термостойкостью [5], а увеличение скорости газа-носителя приводит к значительному падению коэффициента улавливания и потерям выделенных веществ. Чистота выделенных соединений составляла 99%.

Выделение некоторых алкилпроизводных карборанов проводилось с целью определения их термодинамических характеристик. При этом требовалась концентрация основного компонента не ниже 99.99% (или, иначе, суммарное содержание приме-

сей не выше 0.01%). Выделение гексил-*o*-карборана проводилось из концентратов, полученных ректификацией. Концентрат содержал 96% выделяемого вещества.

При выделении этого соединения особое значение приобретает адсорбция на поверхности твердого носителя. В качестве сорбента был выбран хроматон N AW, пропитанный 5% SE-30. Этот твердый носитель, как было показано выше, отвечает предъявляемым требованиям.

Препаративное выделение проводилось при температуре 225°C (рис. 5).

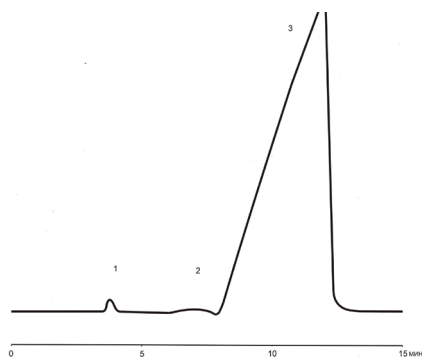


Рис. 5. Хроматограмма препаративного выделения гексил-*o*-карборана: 1, 2 – неизвестные примеси; 3 – гексил-*o*-карборан.

Колонка длиной 1 м, диаметром 24 мм. Сорбент 5% SE-30 на хроматоне N AW.

Список литературы:

1. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 3. С. 313–318.
2. Туркельтауб Г.Н., Полякова В.С., Чернышев Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 2. С. 185–188.
3. Белякова Л.Д., Буряк А.К., Ларионов О.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 551–574.
4. Яшин Я. И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит, 2009. 528 с.
5. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 1. С. 46–49.
6. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция. Л.: Наука, 1982. 208 с.
7. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 3. С. 305–312.
8. Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. Олигоорганосилоксаны. М.: Химия, 1985. 264 с.

Однако в этих условиях нам удалось добиться чистоты 99.96%. Это объясняется тем, что примеси накапливались в колонке и вытеснялись с поверхности сорбента гексил-*o*-карбораном.

Использование колонки с большим содержанием другой неподвижной фазы (15% ПМС-100 на хроматоне N AW) при одновременном повышении температуры колонки до 280°C не дало положительного результата.

Чтобы уменьшить количество сорбированного вещества, нами использовался прогрев колонки при 300°C в течение 2 ч в конце каждого дня. Кроме того, колонка промывалась растворителем после каждого ввода гексил-*o*-карборана. В качестве растворителя были опробованы ацетон, бензол, толуол. Использование бензола и толуола привело к потере эффективности колонки, поэтому мы остановились на ацетоне. После каждого ввода пробы гексил-*o*-карборана добавлялось 0.5 мл ацетона. Все это позволило получить гексил-*o*-карборан чистотой 99.99%.

При выделении гексил-*o*-карборана образуется аэрозоль, поэтому использовалось электроосаждение. При скорости газа-носителя 0.8 л/мин коэффициент улавливания составлял 90%.

Таким образом, показана возможность выделения высококипящих веществ методом препаративной газовой хроматографии.

References:

1. Turkel'taub G.N., Chernyshev E.A. // Sorbcionnye i khromatograficheskie processy (Sorption and chromatographic processes). 2005. V. 5. № 3. P. 313–318.
2. Turkel'taub G.N., Polyakova V.S., Chernyshev E.A. // Sorbcionnye i khromatograficheskie processy (Sorption and chromatographic processes). 2012. V. 12. № 2. P. 185–188.
3. Belyakova L.D., Buryak A.K., Larionov O.G. // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov (Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces). 2013. V. 49. № 6. P. 551–574.
4. Yashin YA.I., Yashin E.YA., Yashin A.Ya. Gazovaya khromatografiya (Gas chromatography). M.: TransLit, 2009. 528 p.
5. Turkel'taub G.N., Chernyshev E.A. // Vestnik MITHT. 2008. V. 3. № 1. P. 46–49.
6. Kharitonov N.P., Ostrovskij V.V. Termicheskaya i termookislitel'naya destrukiya (Thermal and thermo-oxidative destruction). L.: Nauka, 1982. 208 p.
7. Turkel'taub G.N., Chernyshev E.A. // Sorbcionnye i khromatograficheskie processy (Sorption and chromatographic processes). 2005. V. 5. № 3. P. 305–312.
8. Sobolevskij M.V., Skorokhodov I.I., Grinevich K.P. Oligoorganosiloksany (Oligoorganosiloxanes). M.: Khimiya, 1985. 264 p.