



УДК 543.544

## Выделение некоторых кремнийорганических производных адамантана методом препаративной газовой хроматографии

Туркельтауб Г.Н., Федотов Н.С., Чернышев Е.А.

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

Поступила в редакцию 19.05.2009 г.

### Аннотация

Исследованы условия выделения ряда кремнийорганических производных адамантана с температурами кипения до 400°C методом препаративной газовой хроматографии. Показаны пути преодоления методических трудностей, возникающих при выделении подобных веществ.

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

The preparative gas chromatography method has been used for isolation of organosilicon derivatives of adamantane 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.

**Key words:** preparative gas chromatography, organosilicon derivatives of adamantane

### Введение

Все возрастающие требования к современным материалам инициировали разработки метода получения кремнийорганических мономеров с ароматическими, гетероциклическими и непредельными заместителями. Уникальные свойства кремнийорганических производных адамантана открывают широкие возможности для получения термостойких органосилоксановых жидкостей, каучуков и смол [1]. Однако эти соединения имеют высокую температуру кипения и легко гидролизуются. Кроме того, трудность разделения представленных смесей заключается в близких значениях упругостей пара выделяемых компонентов. Анализ этих смесей и препаративное выделение индивидуальных соединений требуют колонок с большим числом теоретических тарелок.

Целью данной работы является разработка условий выделения ряда кремнийорганических производных адамантана 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 газового хроматографа ЛХМ-72. Выделение проводили на препаративном газовом хроматографе Фрактовап Р фирмы "Carlo Erba". Использовались колонки диаметром 26 мм, длиной от 1 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 около  $-20^{\circ}\text{C}$ . В качестве охлаждающей смеси использовался ацетон с сухим льдом.

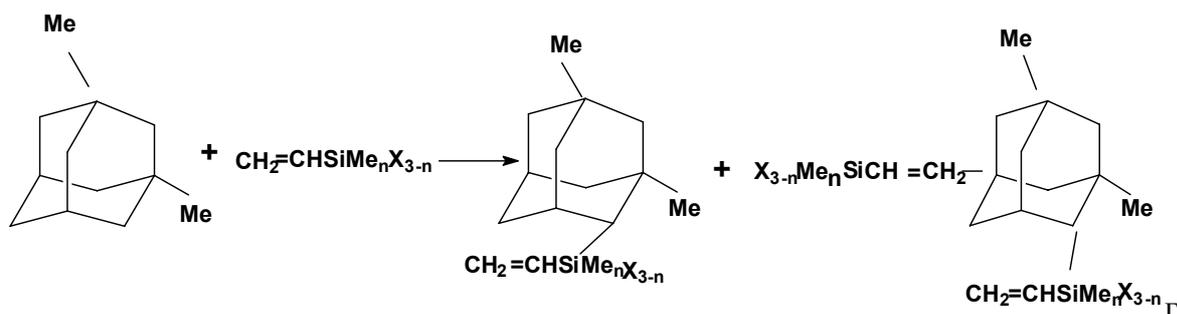
Высокая температура кипения некоторых из этих соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля [2], когда большая часть чистого вещества уносится из ловушки. Для разрушения аэрозоля было использовано электроосаждение. Стеклоанную ловушку обертывали медной фольгой. На ловушку подавали напряжение 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 0,1 до 1 л/мин. Этот диапазон скоростей не позволил использовать колонки диаметром более 26 мм.

Колонки были заполнены готовым сорбентом. Для получения необходимой эффективности колонки мы выбирали отдельные порции купленного сорбента. Мы принимали, что необходимая эффективность метровой секции колонки диаметром 26 мм должна составлять от 700 до 900 теоретических тарелок. При этом эффективность определялась при  $70^{\circ}\text{C}$  для предельных углеводородов (н-октан, н-нонан, н-декан, н-эйкозан) при трех значениях скорости газа-носителя. Давление на входе в колонку длиной 1 метр при скорости газа-носителя 1 л/мин не должна превышать 0,4-0,5 бара. На основе значений эффективности каждой метровой секции составлялась рабочая колонка. Предварительно определялась эффективность каждой банки купленного готового сорбента. Для этого использовались метровые секции колонки диаметром 4 мм. Если эффективность была ниже 800 - 1000 т.т., то сорбент порциями по 15 – 20 г осторожно просеивали. В большинстве случаев эффективность повышалась. Если эффективность оставалась недостаточной, то в данной работе этот сорбент не использовался.

Выделенные вещества обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью по отношению к влаге в воздухе и в газе-носителе. Нами использовалась осушительная колонна диаметром 100 мм и длиной 2 м, заполненная ангидроном. На ночь выходы хроматографа закрывали небольшими колонками с молекулярными ситами. Чистое вещество, полученное методом препаративной газовой хроматографии, помещалось в ампулу, которую сразу запаивали.

## Обсуждение результатов

1,3 - Диметиладамантан вступает в реакцию кремнийалкилирования с винилхлор- и винилэтоксисиланами (1,3-диметиладамантан: винилхлорсилан : перекись трет-бутила:1:1:0,1) в присутствии перекиси трет-бутила  $[(\text{CH}_3)_3\text{CO-}]_2$  [3].



де X = Cl; X = OEt

Хроматограмма продуктов реакции 1,3 - диметиладамантана с винилтрихлорсиланом представлена на рис.1. Из хроматограммы найдены значения фактора разделения  $\alpha$ , которые приведены в таблице.

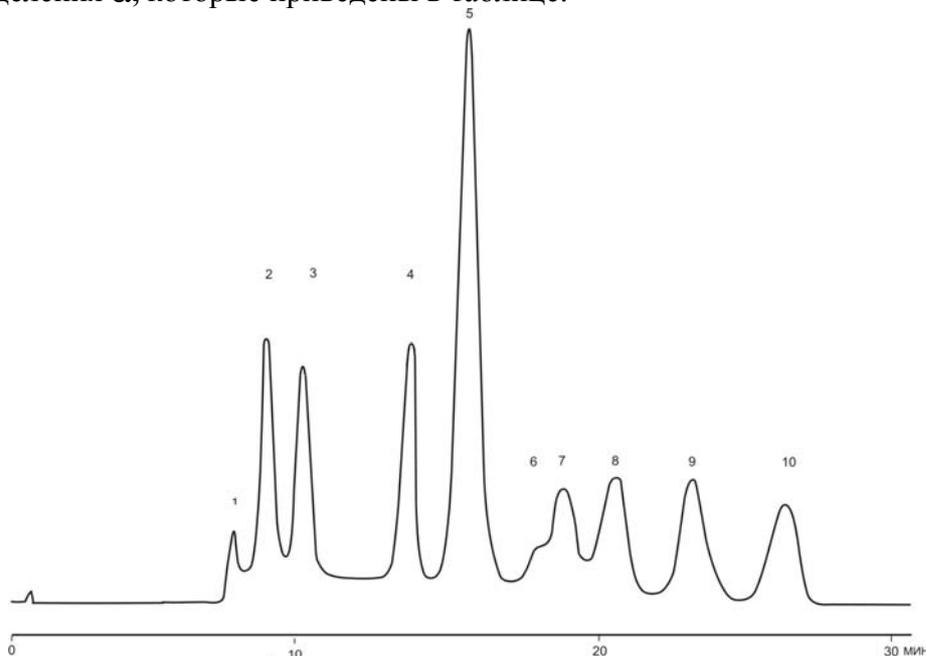


Рис.1. Аналитическая хроматограмма продуктов синтеза 1,3- диметил-5-[2-(трихлорсил)этил]адамантана (пик №5) на колонке длиной 8 м и диаметром 4мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 215°. 1 – x<sub>1</sub>; 2– x<sub>2</sub>; 3 – x<sub>3</sub>; 4 – x<sub>4</sub>; 5 - 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5-Ad-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>; 6 – x<sub>5</sub>; 7 – x<sub>6</sub>; 8 – x<sub>7</sub>; 9 - 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5,7-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ad; 10 – x<sub>8</sub>. (x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> и т.д. обозначают соединения, которые не были идентифицированы).

Примем, что выделение соединений с чистотой 99% достигается при разрешении пиков  $R_s = 1$ . Чтобы обеспечить такое разрешение пиков следует рассчитать необходимое число теоретических тарелок ( $n$ ), используя найденное значение фактора разделения  $\alpha$ . При этом примем фактор удерживания  $k = 10$ .

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

Эффективность колонки в препаративной газовой хроматографии резко падает с увеличением удельной нагрузки (величины пробы) [4,5], поэтому эффективность препаративной колонки должна быть не ниже аналитической.

Однако основным критерием препаративной хроматографии является производительность. Производительность ( $\Pi$ ) зависит [6] от объема пробы ( $V$ ),

начальной концентрации компонента в смеси ( $C_0$ ), времени цикла ( $\tau$ ), 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.

Хроматограмма этой же смеси, полученная на препаративном хроматографе, показана на рис. 2. Из этой хроматограммы видно, что время элюирования последнего пика составляет 30 минут, что выделяемые соединения находятся в смеси в малых концентрациях, что даже при величине пробы 0,4 мл разделение ухудшается. Очевидно, что сокращение времени выделения не может быть осуществлено повышением температуры колонки, поэтому исходная смесь была разогнана на 10 фракций, что позволило увеличить концентрацию выделяемых компонентов в смеси ( $C_0$ ) и уменьшить время цикла ( $\tau$ ).

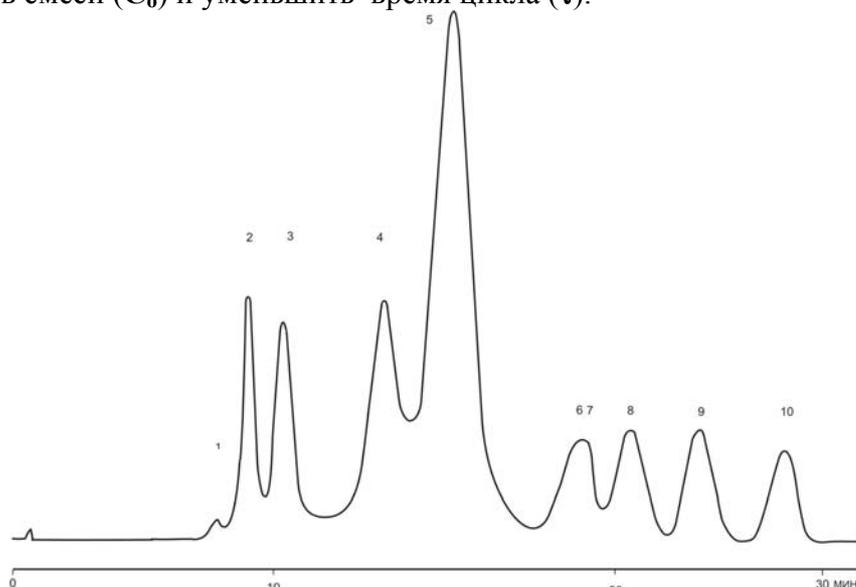


Рис.2. Хроматограмма продуктов синтеза

1,3- диметил-5-[2-(трихлорсиллил)этил]адамантана (пик №5) на препаративной колонке длиной 8 м и диаметром 26 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 245°.

Хроматограмма одной из фракций представлена на рис.3. Из хроматограммы на рис.3 видно, что полученная фракция состоит из четырех компонентов. Уменьшение числа пиков позволяет сократить время цикла до 12 минут. Тем не менее, как видно из таблицы, производительность по этим компонентам не очень высока. Повышение производительности путем увеличения величины пробы приводит к резкому ухудшению качества разделения.

При выделении продуктов реакции 1,3 - диметиладамантана с винилметилдихлорсиланом полученная смесь также была разогнана на ряд фракций.

Из данных, приведенных в таблице для соединений под номерами 3, 4 и 5, видно, что значения производительности, коэффициентов отбора и улавливания мало отличаются от подобных соединений (№1 и №2). Большая производительность, полученная для соединений №1 и №2, связана с более коротким временем цикла при выделении этих веществ.

Таблица. Выделение некоторых адамантилсодержащих соединений кремния методом препаративной газовой хроматографии.

№ соединения	Соединение	Объем пробы, V, мл	Производительность, П, мл/час	Коэфф. отбора, $K_0$	Коэф. улавливания, $K_y$	Время цикла $\tau$ , мин	Конц. вещества в смеси, $C_0$	Конц. полученного вещества I, %	Фактор разделения $\alpha$
1	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -5-Ad-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	0,50	0,74	0,75	0,90	12	0,44	99,0	1,09
2	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -5,7-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Ad	0,50	0,59	0,75	0,90	12	0,35	99,0	1,10
3	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -5-Ad-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,50	0,45	0,70	0,80	15	0,40	99,2	1,10
4	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -5-Ad-(CH)CH <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,50	0,35	0,70	0,80	15	0,31	99,0	1,10
5	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -5,7-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Ad	0,50	0,41	0,75	0,80	15	0,34	99,0	1,09
6	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -5-Ad-(CH)CH <sub>3</sub> SiCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,50	0,37	0,70	0,80	16	0,35	99,0	1,17
7	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -5-Ad-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,50	0,51	0,75	0,80	16	0,48	99,0	1,17
8	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -5-Ad-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,40	0,45	0,80	0,70	15	0,50	99,5	1,17
9	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -5,7-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Ad	0,40	0,18	0,70	0,70	15	0,23	99,0	1,10

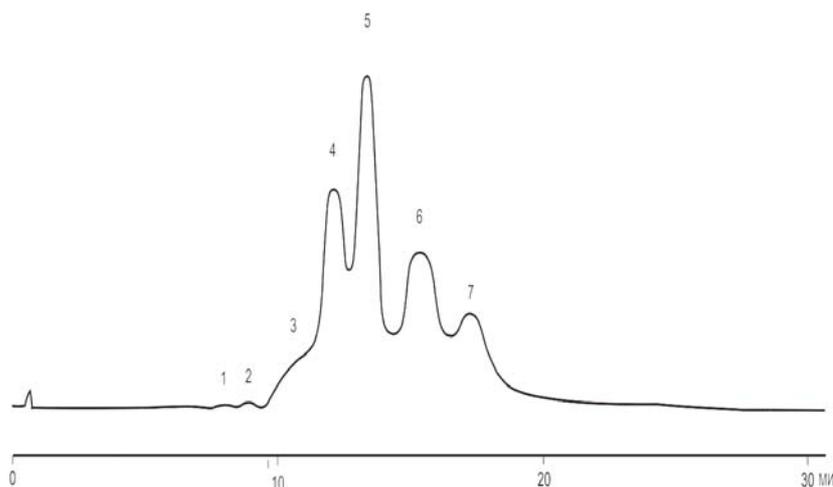


Рис.3. Хроматограмма фракции продуктов синтеза 1,3- диметил-5-[2-(трихлорсиллил)этил]адамантана на препаративной колонке длиной 8 м и диаметром 26 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 255°.

1 – x<sub>1</sub>; 2 – x<sub>2</sub>; 3 – x<sub>3</sub>; 4 – x<sub>4</sub>; 5 – 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5-Ad-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>; 6 – x<sub>5</sub>; 7 — x<sub>5</sub>.

При выделении продуктов реакции 1,3 - диметиладамантана с винилдиметилхлорсиланом полученная смесь снова была разогнана на ряд фракций.

При выделении (рис.4) соединений 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5-Ad-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5-Ad-(CH)CH<sub>3</sub>SiCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> мы попытались подобрать более селективную неподвижную фазу. Эта попытка окончилась неудачей. Нам удалось увеличить фактор разделения  $\alpha$  с 1,12 до 1,24 при понижении температуры колонки с 250 до

220°. Однако это не позволило увеличить величину пробы из-за большего размывания, вызванного нелинейностью изотермы распределения.

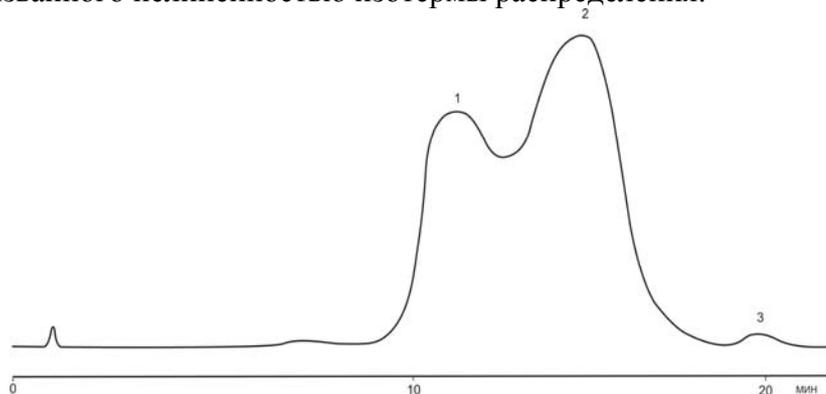


Рис.4. Хроматограмма продуктов синтез

1,3- диметил-5-[2-(трихлорсилил)этил]адамантана на препаративной колонке длиной 8 м и диаметром 26 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 220°. 1 – 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5-[(CH)CH<sub>3</sub>SiCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Ad; 2 – 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Ad; 3 – x<sub>1</sub>.

На рис.5 представлена хроматограмма продуктов реакции 1,3 - диметиладамантана с винилтриэтоксисиланом на колонке длиной 12 м, диаметром 4мм, заполненной тем же сорбентом.

Полученная смесь была разогнана на ряд фракций. Выделение соединений 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5-Ad-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> и 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5,7-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ad (пики №3 и №7 рис.5) проводилось из узких фракций на колонке длиной 12 м, диаметром 26 мм при температуре 285°.

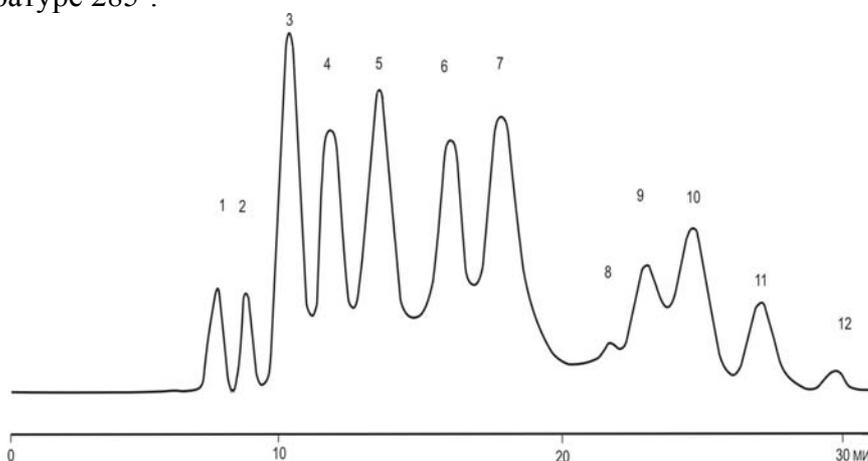


Рис.5. Аналитическая хроматограмма продуктов синтеза 1,3- диметил-5-[2-(триэтоксисилил)этил]адамантана (пик №6) на колонке длиной 12 м, диаметром 4 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 255°. 1 – x<sub>1</sub>; 2 – x<sub>2</sub>; 3 – 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5-Ad-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; 4 – x<sub>3</sub>; 5 – x<sub>4</sub>; 6 – x<sub>5</sub>; 7 – 1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-5,7-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ad; 8 – x<sub>6</sub>; 9 – x<sub>7</sub>; 10 – x<sub>8</sub>; 11 – x<sub>9</sub>

При выделении этих соединений наблюдается образование устойчивого аэрозоля. При этом коэффициент улавливания упал до 30-40%. Для разрушения аэрозоля было использовано электроосаждение, что позволило поднять значения коэффициента улавливания до 70%.

Чистота (концентрация) выделенных веществ составляла 99%. Более низкое значение (98%) соединения №3 в таблице обусловлено малой величиной исходной концентрации.

Из данных, представленных в таблице, легко проследить связь между производительностью выделения, фактором разделения  $\alpha$ , исходной концентрацией и коэффициентом улавливания.

Методом газовой хроматографии подобраны условия анализа и препаративного выделения ряда высококипящих адамантилсодержащих мономеров кремния.

### Список литературы

1. Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневиц К.П.. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985, с. 1-264.
2. Туркельтауб Г.Н., Бочкарев В.Н., Бубенчикова З.И. Особенности конденсации высококипящих соединений в условиях препаративной газовой хроматографии. // Ж. физ. химии, 1989, т.68, №5, с.1418-1419.
3. Федотов Н.С., Гришина Е.В., Шелудяков В.Д., Кузнецова М.Г., Туркельтауб Г.Н., Никольский А.А., Слюсаренко Т.Ф. Кремнийалкилирование 1,3-ди-метиладамантиана винилхлор- и винилэтоксисиланами в присутствии перекиси трет-бутила. // Ж. общ. Химии. 1986. Т. 56, №7. С. 1544-1547.
4. Glueckauf E. Theory of Chromatography. Part 13. Behavior of wide bands in a chromatographic column. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. P. 729-737.
5. Conder J.R., Purnell J.H. Separation and throughput in production and preparative chromatography. // Chemical Engineering Science. 1970. V.25. P.353-364.
6. Сакодынский К.И., Волков С.А. Препаративная газовая хроматография. М.: Химия, 1972, с.1-208.

---

**Туркельтауб Георгий Николаевич** – д.х.н., доцент, Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В.Ломоносова, Москва, тел./факс: 936-88-94

**Чернышев Евгений Андреевич** – д.х.н., чл.-корр. РАН, проф., Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, тел./факс: 4-499 - 255-76-36

**Федотов Николай Семенович** – д.х.н.

**Turkeltaub Georgii N.** – Doctor in Chemistry, docent, M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology (MITChT), Moscow, e-mail: [turkeltaub\\_gn@mail.ru](mailto:turkeltaub_gn@mail.ru)

**Chernyshev Evgenii A.** – professor, corresponding member RAS, Doctor in Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology (MITChT), e-mail: [Va5galina@gmail.ru](mailto:Va5galina@gmail.ru)

**Fedotov Nikolay S.** – Doctor in Chemistry