



УДК 547.128.004.12

## Выделение олигометил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксанов методом препаративной газовой хроматографии

Туркельтауб Г.Н., Родзевич Н.Е., Чернышев Е.А.

*Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В.Ломоносова, Москва*

Поступила в редакцию 12.02.2010 г.

### Аннотация

Исследованы условия выделения ряда олигометил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксанов с температурами кипения до 400 °С методом препаративной газовой хроматографии. Показаны пути преодоления методических трудностей, возникающих при выделении высококипящих веществ.

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

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

**Key words:** preparative gas chromatography, organosilicons

### Введение

Уникальные свойства фторорганосилоксанов открывают широкие возможности для их применения в технике [1]. Олигометил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксаны относятся к группе полярных силиконов, применяемых в качестве полярных неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии. Это определяет особое внимание к этим соединениям. Данные смеси содержат большое число компонентов линейного и циклического строения, обладающих близкими значениями упругостей пара. Для выделения чистых соединений требуется высокая селективность и эффективность разделения.

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

### Эксперимент

При получении полифторорганосилоксановых жидкостей образуется большая доля легких фракций, кипящих при температуре ниже 200-250° при 133,3 Па (1 мм

рт. ст.). Эти фракции включают целый ряд полимергомологов, с метильными и -γ-трифторпропильными радикалами.

Однако проводить препаративное выделение из этих фракций нецелесообразно, так как концентрация отдельных компонентов довольно низкая, а время элюирования компонентов смеси большое. Поэтому эти фракции были разделены на более узкие методом ректификации. Эти узкие фракции использовались в качестве исходных смесей для препаративной газовой хроматографии.

Анализ исходной смеси, и определение чистоты выделенного соединения делали на хроматографе ЦВЕТ-530 с детектором по теплопроводности. Выделение проводили на препаративном газовом хроматографе ПАХВ-07 СКБ ИНХС.

Колонку длиной 1 или 2 м, диаметром 30 мм заполняли сорбентом с помощью вибратора. Сорбент готовили в фарфоровой чашке методом испарения порциями по 20 г. На твердый носитель хроматон N AW наносили 15% полиметил-γ-трифторпропилсилоксановой жидкости ФС-303.

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. 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 30 мм.

## Обсуждение результатов

Для выделения ряда индивидуальных олигофторорганосилоксанов 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  $\alpha$ . 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) [6], поэтому эффективность препаративной колонки должна быть не ниже аналитической.

Повышение эффективности колонки обычно достигается увеличением ее длины, что приводит к увеличению времени удерживания и падению производительности.

Можно получить требуемое разрешение, увеличивая значение фактора разделения  $\alpha$  путем подбора наиболее селективной неподвижной фазы. В газовой хроматографии такой подбор осуществляется на основе относительной полярности [5]. В ходе подбора неподвижной фазы было установлено, что лучшее разделение

метил- $\gamma$ -трифторпропилциклоксиланов и метил- $\gamma$ -трифторпропилолигосилоксанов достигается на колонке с полиметил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксановой жидкостью ФС-303.

К сожалению, полярные жидкие фазы имеют более низкий температурный предел, чем неполярные [7]. При выделении чистых веществ возникает проблема загрязнения их продуктами деструкции недостаточно термостойких неподвижных фаз и самих соединений. Поэтому следует понизить температуру выделения. Уменьшение температуры колонки при сохранении постоянного времени удерживания может быть достигнуто за счет увеличения скорости газа-носителя, снижения степени пропитки, сокращения длины колонки.

Уменьшение степени пропитки приводит к снижению селективности. Увеличение скорости газа-носителя, как указывалось выше, ограничено коэффициентом улавливания и приводит к безвозвратным потерям чистого вещества. Сокращение длины колонки снижает эффективность разделения. Соотношение этих параметров можно варьировать в широких пределах, которое в свою очередь может быть компенсировано селективностью жидкой фазы. Поэтому оптимальные значения всех указанных параметров подбираются для каждой разделяемой смеси.

Основным критерием препаративной хроматографии является производительность. Производительность ( $\Pi$ ) зависит [4] 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 ( $K_V$ ).

Значения этих критериев (величин) представлены в таблице и на их основе может быть проведена оценка качества подобранных условий.

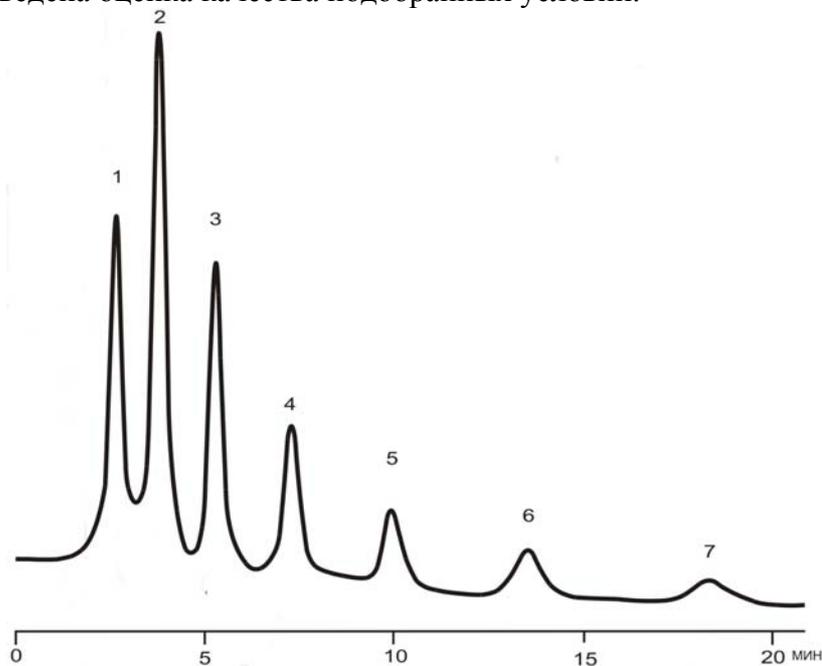


Рис. 1. Аналитическая хроматограмма олигометил- $\gamma$ -трифторпропилсилоксанов.

- 1 –  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;  
 2 –  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ; 3 –  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;  
 4 –  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ; 5 –  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;  
 6 –  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ; 7 –  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

На рис.1 представлена аналитическая хроматограмма олигометил-γ-трифторпропилсилоксанов. Анализ проводился на колонке длиной 1 м, диаметром 2 мм, заполненной 15% полиметил-γ-трифторпропилсилоксановой жидкости ФС-303 хроматоне N AW. Температура колонки 240°C.

На рис.2 показана хроматограмма препаративного разделения метил-γ-трифторпропилциclosилоксанов. Колонка длиной 1 м и диаметром 30 мм была заполнена 15% полиметил-γ-трифторпропилсилоксановой жидкости ФС-303 хроматоне NAW, температура колонки 140°C, объем пробы 0,5 мл.

Однако если проводить выделение из этой смеси, то производительность составит от 0,05 до 0,30 мл/час. Производительность ПГХ обычно на порядок выше (до 2 – 3 мл/час·см<sup>2</sup>) [4]. Поэтому каждая из смесей, показанных на рис.1 и 2, была повторно разделена на ряд более узких фракций, из которых и проводилось препаративное выделение.

Выделение  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]$  и  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2$  проводилось из смеси, представленной на рис. 3.

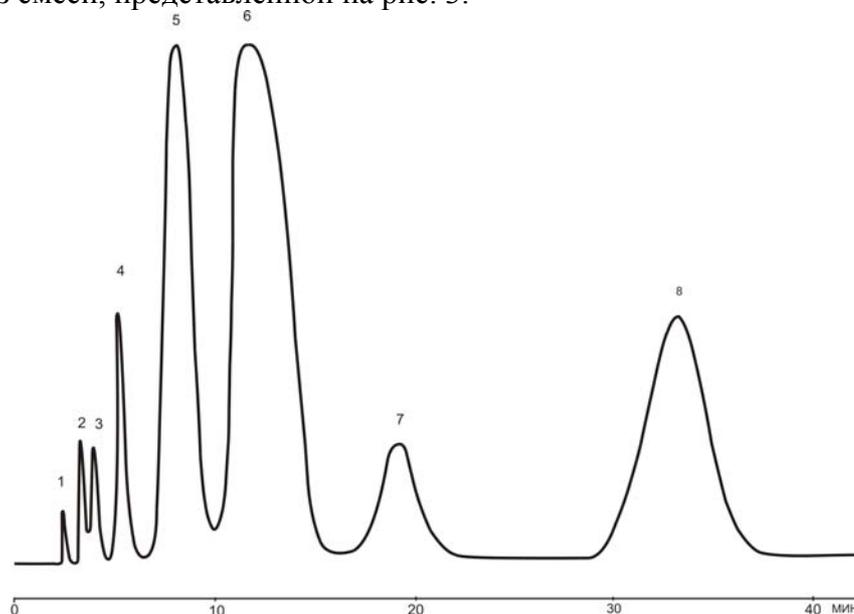


Рис. 2. Хроматограмма препаративного разделения метил-γ-трифторпропилциclosилоксанов.

- 1 – ацетон; 2 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]$ ; 3 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]$ ;  
 4 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2$ ; 5 – неизвестная примесь;  
 6 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2$ ; 7 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2$ ;  
 8 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3$

Довольно высокие значения коэффициента разделения  $\alpha$  позволяют сократить длину колонки до 2 м. Разделение этих соединений (№2 и №3 в таблице) проводится при температуре 160°C и скорости газа-носителя 1,0 л/мин. Коэффициент отбора для соединения №2 составляет 0,85 и 0,80 для соединения №3. Между пиками этих соединений находится пик примеси, который не виден на хроматограмме препаративного разделения, но хорошо виден на аналитической. Было установлено, что увеличение пробы более 0,8 мл приводит к снижению чистоты.

Выделение  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]$  (№1 в таблице) выполнено на колонке длиной 2 м, заполненной тем же сорбентом. Концентрация выделяемого компонента в смеси составляет 85 %. Хроматограмма не приводится. Коэффициент улавливания соединения №1 ниже коэффициентов улавливания соединений №2 и

№3. Это явление объясняется тем, что часть паров соединения №1 не переходит в аэрозоль и поэтому не улавливается при использовании электроосаждения. Использование электроосаждения для разрушения аэрозоля эффективно для высококипящих веществ [2] и приводит к ухудшению коэффициента улавливания для соединений с более низкой температурой кипения (Температура кипения соединения №1 составляет  $264^{\circ}$ , соединений №2 и №3 -  $285^{\circ}$  и  $312^{\circ}$  соответственно.). Однако использование для соединения №1 метода конденсации дает более низкое значение коэффициента улавливания, чем представлено в таблице.

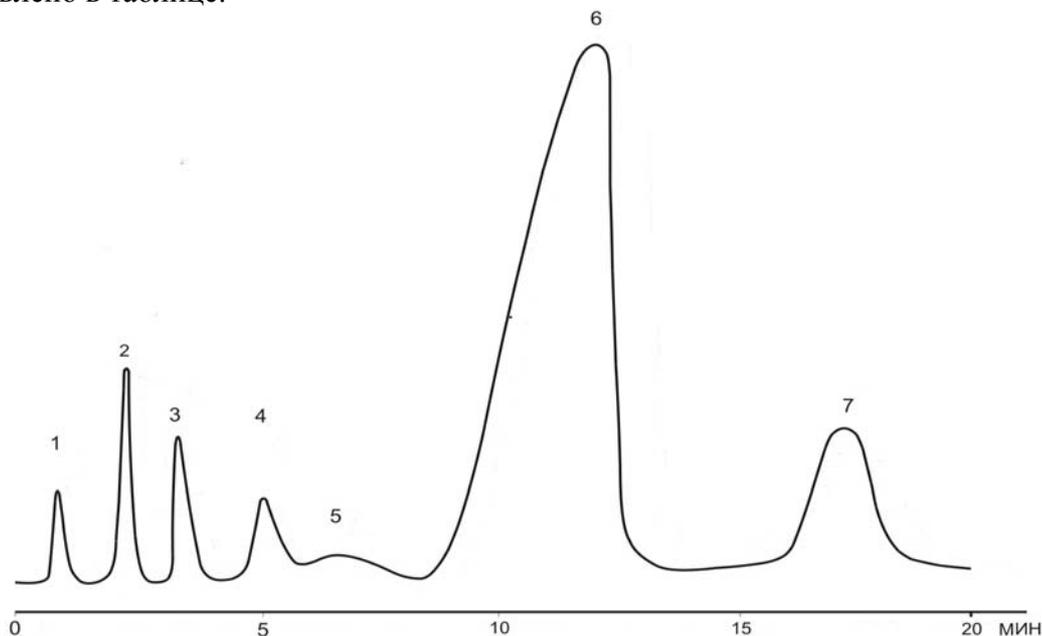


Рис. 3. Хроматограмма препаративного разделения метил-γ-трифторпропилциклоксанов

1 – ацетон; 2,3,5 – неизвестные примеси; 4 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]$ ; 6 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]$ ; 7 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2$

На рис. 4 приведена хроматограмма препаративного разделения  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2$  и  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3$ . Разделение этих соединений (№4, №5 и №6 в таблице) проводится при температуре  $195^{\circ}\text{C}$  и скорости газа-носителя 1,0 л/мин. Длина колонки 2 м. Объем пробы был уменьшен с 0,8 мл до 0,6 мл из-за недостаточно хорошего разделения примесей и выделяемых веществ.

Выделение  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_4$  показано на рис. 5 (длина колонки 1 м, температура  $230^{\circ}\text{C}$ , скорость газа-носителя 1,5 л/мин, объем пробы 0,5 мл). При увеличении пробы резко возрастает асимметрия пика и сильно ухудшается разделение.

Как видно из рис.5, время удерживания  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_4$  составляет 32 мин. Сокращение времени удерживания за счет увеличения температуры колонки ограничено верхним температурным пределом этой неподвижной фазы [7], а повышение скорости газа-носителя - коэффициентом улавливания. Тем не менее, время цикла может быть снижено до 24 мин, так как данная фракция состоит из двух компонентов.

Хроматограмма препаративного выделения  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3$  очень похожа на хроматограмму на рис.5.

Выделение  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$   $[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3$  (№7 в таблице) проводится при температуре  $220^\circ\text{C}$  и скорости газа-носителя 1,3 л/мин, время цикла – 24 мин.

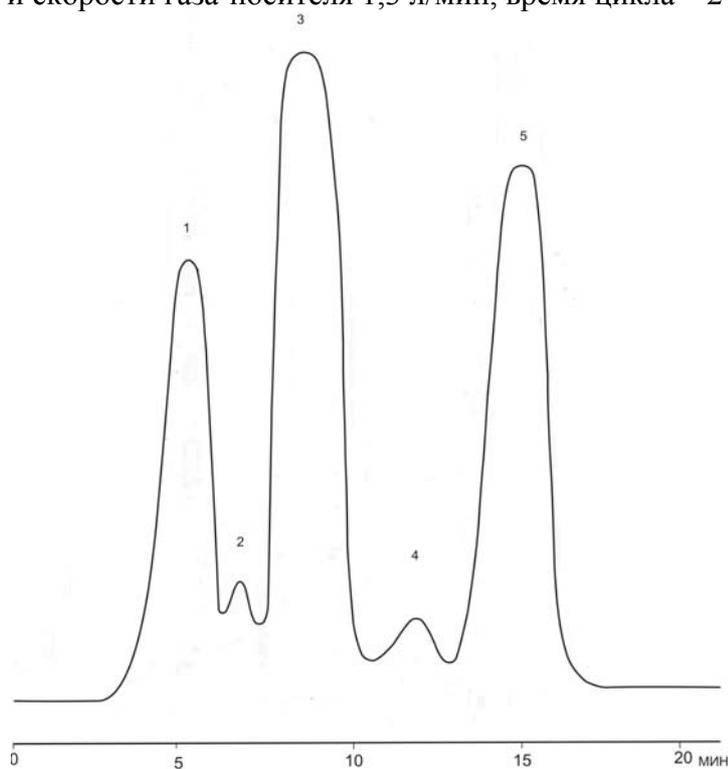


Рис. 4. Хроматограмма препаративного разделения метил-γ-трифторпропилсилоксанов.

1 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2$ ; 2,4 – неизвестные примеси; 3 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2$ ; 5 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3$ .

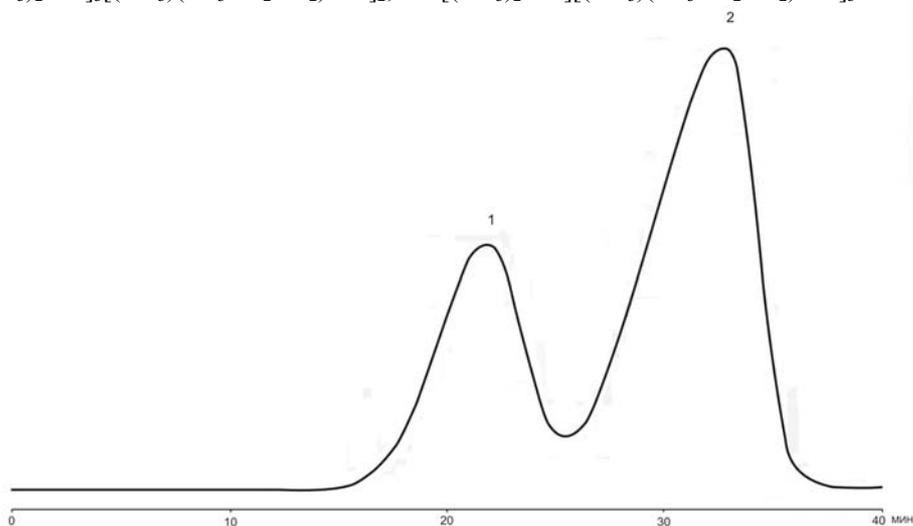


Рис. 5. Хроматограмма препаративного разделения метил-γ-трифторпропилциклоксилоксанов.

1 – неизвестная примесь; 2 –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_4$

Выделение  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (№9, №10 и №11 в таблице) проводится

при температуре 230°C, скорости газа-носителя 1,2 л/мин и длине колонки 1 м. Объем пробы 0,8 мл.

Выделение  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  было выполнено при температуре 240°C. Смесь содержит помимо основного компонента небольшое количество  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  и некоторые неизвестные примеси. Скорость газа-носителя 1,5 л/мин. Длина колонки 1 м. Объем пробы 0,8 мл.

Таблица. Выделение некоторых олигометил-γ-трифторпропилсилоксанов методом препаративной газовой хроматографии

№ соединения	Соединение	Объем пробы, V, мл	Производительность, П, мл/час	Коэф. отбора, $K_o$	Коэф. улавливания, $K_y$	Время цикла τ, ммин	Конц. вещества в смеси, $C_o$ , %	Конц. полученного вещества, I, %	Фактор разделения, α
1	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0,5	1,12	0,79	0,73	15	0,85	99,2	1,38
2	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0,8	1,48	0,85	0,90	20	0,81	99,5	1,20
3	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0,8	0,27	0,80	0,93	20	0,15	99,5	1,20
4	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0,6	0,30	0,80	0,85	18	0,22	99,0	1,32
5	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0,6	0,52	0,80	0,75	18	0,43	99,2	1,32
6	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0,6	0,38	0,85	0,75	18	0,32	99,5	1,24
7	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0,5	0,50	0,80	0,70	24	0,70	99,0	1,27

№ соединения	Соединение	Объем пробы, V, мл	Производительность, П, мл/час	Коеф. отбора, К <sub>о</sub>	Коеф. улавливания, К <sub>у</sub>	Время цикла τ, мин	Конц. вещества в смеси, С <sub>о</sub> , %	Конц. полученного вещества, I, %	Фактор разделения, α
∞	$[(CH_3)_2SiO]_n[(CH_3)_3SiO]_m(C_3H_4F_3)_p(SiO)_q$	0,5	0,55	0,85	0,75	24	0,69	99,0	1,34
9	$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_3SiO]_n(C_3H_4F_3)_m(SiO)_p$	0,7	0,25	0,65	0,65	18	0,25	99,0	1,40
10	$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_3SiO]_n(C_3H_4F_3)_m(SiO)_p$	0,7	0,47	0,80	0,70	18	0,36	99,5	1,40
11	$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_3SiO]_n(C_3H_4F_3)_m(SiO)_p$	0,7	0,35	0,80	0,70	18	0,27	99,9	1,39
12	$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_3SiO]_n(C_3H_4F_3)_m(SiO)_p$	0,8	0,55	0,85	0,70	40	0,78	99,0	1,36

### Список литературы

1. Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П.. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985, с. 1-264.
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.
7. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. Использование отечественных кремнийорганических жидкостей в качестве неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии. // Вестник МИТХТ, 2008, т.3, № 1, с.46-49.

**Туркельтауб Георгий Николаевич** – д.х.н., доцент, Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии имени М.В.Ломоносова. Москва. тел./факс: (495)936-89-37

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

**Родзевич Наталья Евгеньевна** – к.х.н., ст.н.с., Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии имени М.В.Ломоносова. Москва

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

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

**Rodsevich Nataliy E.** – Candidate in Chemistry, senior research worker M.B. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology (MITChT), Moscow