

# ДАННЫЕ ПО ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПРОГРАМИРОВАННОЙ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТЬЮ ГАЗОНОСИТЕЛЯ, II

## ГАЗОВОЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКИЛ-АЛКОКСИСИЛАНОВ

Й. НАДЬ, Т. ГАБОР и Д. КОВАЧ-МАТО

(Кафедра Неорганической Химии Будапештского Политехнического Института)

(Поступило 1 IX 1969 г.)

В предшествующей нашей работе [1] мы применили газовой-хроматографические зависимости, установленные Коста Нетто [2], а также Мазором и Такачем. [3] к исследованию триметил-алкокси-силанов.

Продолжая эту работу, мы исследовали также и метил-триалкокси-силаны. Измерения проводили при разных температурах и получили более обобщенные зависимости.

При постоянной температуре и неизменных условиях газовой хроматографии эффективный (нетто), удерживаемый объем компонента является постоянным. Справедливость наших опытных данных доказывается тем, что в случае гомологического ряда  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_n\text{H}_{2n+1}$  (где  $n = 1-6$ ) при температурах 75, 100, 125 и 150°C, а в случае гомологического ряда  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3$  (где  $n = 1-6$ ) при температурах 150, 175 и 200°C логарифмы эффективного удерживаемого объема являются линейной функцией числа углеродных атомов алкокси-групп (рис. 1а и 1б). Первые члены обоих гомологических рядов являются исключениями. Коэффициенты уравнения

Таблица 1

Константы уравнения  $\lg V_N^T = A + Bn$  для гомологических рядов  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_n\text{H}_{2n+1}$  и  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3$  при разных температурах

| Соединения                          | t °C | A      | B       |
|-------------------------------------|------|--------|---------|
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$        | 75   | 1,1624 | 0,30968 |
|                                     | 100  | 0,9275 | 0,27021 |
|                                     | 125  | 0,7408 | 0,24445 |
|                                     | 150  | 0,5412 | 0,21329 |
| $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$ | 150  | 0,4871 | 0,5641  |
|                                     | 175  | 0,3526 | 0,4848  |
|                                     | 200  | 0,1571 | 0,4173  |

$$\lg V_N = a + bn \quad (1)$$

рассчитанные методом наименьших квадратов, сведены в таблицу № 1.

Применяя методы сравнительного расчёта физико-химических свойств [4] — нам удалось вывести следующие зависимости.

Третий метод сравнительного расчёта сравнивает значения одного свойства в ряде веществ при двух значениях параметра условий.

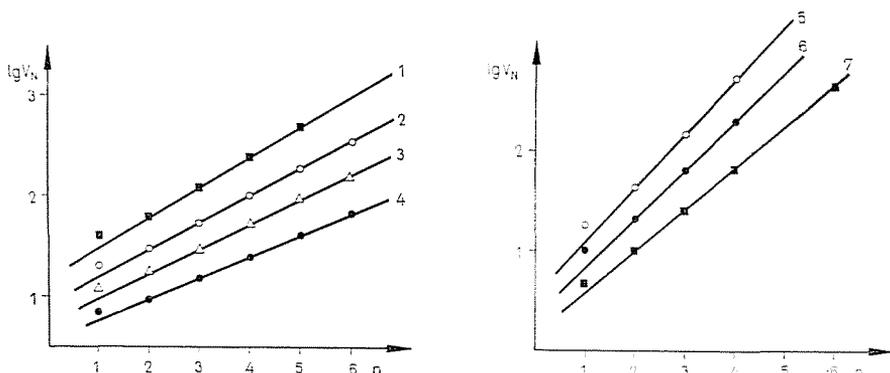


Рис. 1. Взаимосвязь между логарифмами эффективных удерживаемых объемов в зависимости от числа углеродных атомов алкокси-групп в случае а,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_n\text{H}_{2n+1}$ ; б  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3$  гомологических рядов при температурах 1, 75°C; 2, 100°C; 3, 125°C, 4, 150°C; 5, 150°C; 6, 175°C; 7, 200°C

Таким образом, если уравнение (1) справедливо как при температуре  $T_1$ , так и при температуре  $T_2$

$$\lg V_N^{T_1} = a^{T_1} + b^{T_1}n \quad (2)$$

$$\lg V_N^{T_2} = a^{T_2} + b^{T_2}n, \quad (3)$$

то между логарифмами эффективных удерживаемых объёмов данного гомологического ряда, измеряемых на одной и той же колонне, но при разных температурах, имеется линейная зависимость:

$$\lg V_N^{T_1} = A + B \lg V_N^{T_2}, \quad (4)$$

где:

$$A = a^{T_1} - a^{T_2} \frac{b^{T_1}}{b^{T_2}}, \quad (4.1)$$

$$B = \frac{b^{T_1}}{b^{T_2}}, \quad (4.2)$$

справедливость зависимости подтверждается рис. 2а и 2б. Уравнение (4) удобнее для качественной идентификации веществ, чем уравнение Антуановского типа Амброза-Пурнеля [5].

Первый метод сравнительного расчёта сравнивает значения данного свойства в двух рядах веществ. Таким образом, между логарифмами эффективных удерживаемых объемов двух изученных гомологических рядов, измеряемыми при неизменных изотермических условиях газовой хроматографии, имеется линейная зависимость (рис. 3), отражаемая уравнением (5).

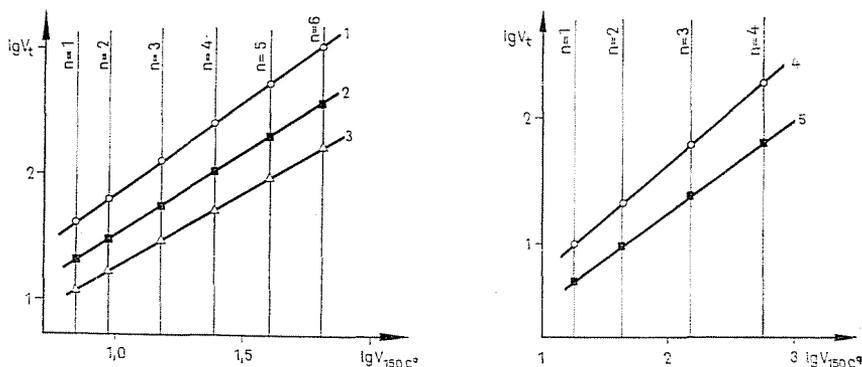


Рис. 2. Взаимосвязь между логарифмами эффективных удерживаемых объемов, измеряемыми при температурах 1, 75°C; 2, 100°C; 3, 125°C; 4, 175°C; 5, 200°C, в зависимости от логарифма эффективных удерживаемых объемов, измеряемых при 150°C в случае а,  $(CH_3)_3SiOC_nH_{2n+1}$ ; б,  $CH_3Si(OC_nH_{2n+1})_3$  гомологических рядов

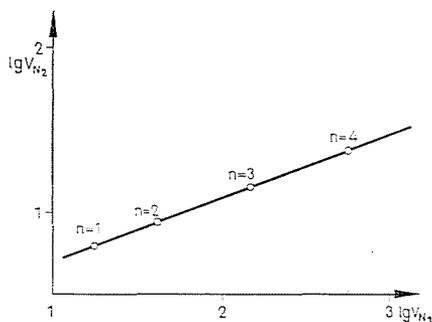


Рис. 3. Взаимосвязь между логарифмами эффективных удерживаемых объемов членов гомологических рядов  $(CH_3)_3SiC_nH_{2n+1}$  ( $\lg N_1$ ) и  $CH_3Si(C_nH_{2n+1})_3$  ( $\lg N_2$ ) при температуре 150°C

$$\lg V_{N_2} = 0,96385 + 2,65969 \cdot \lg V_{N_1} \quad (5)$$

(где  $V_{N_2}$  для  $MSi(OR)_3$  ряда

$V_{N_1}$  для  $M_3SiOR$  ряда

Уравнение (1), являющееся основой метода сравнительных расчётов — подобно остальным уравнениям гомологических рядов — для первых членов не действительно. Однако, другие взаимосвязи, выведенные из уравнения (1),

действительны для всех членов (включая и первые члены) гомологических рядов, и таким образом, расширяется их область применения.

Вышесказанное объясняется тем, что в случае сходных гомологических рядов — основная молекула увеличивается на одно и то же звено, и это вызывает у обоих гомологических рядов одинаковое изменение. Объективным отражением этого изменения являются уравнения (4) и (5), действительные для гомологического ряда.

Таблица 2

Константы уравнения  $t_R = a + \frac{b}{F_c}$

| Соединения   | 50°C  |         | 75°C  |          | 100°C |         |
|--|-------|---------|-------|----------|-------|---------|
|  | a     | b       | a     | b        | a     | b       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOCH <sub>3</sub>                   |       |         | 0,092 | 64,09    | 0,070 | 39,714  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 0,220 | 126,868 | 0,131 | 84,581   | 0,083 | 50,385  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |       |         | 0,218 | 146,673  | 0,122 | 75,994  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     |       |         | 0,405 | 284,006  | 0,199 | 124,554 |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    |       |         | 0,801 | 558,594  | 0,347 | 217,116 |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    |       |         | 1,695 | 1131,608 | 0,527 | 404,818 |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 0,337 | 285,139 | 0,197 | 128,371  | 0,107 | 66,930  |
| CH <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                   |       |         |       |          |       |         |
| CH <sub>3</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>     |       |         |       |          |       |         |
| CH <sub>3</sub> Si(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>     |       |         |       |          |       |         |
| CH <sub>3</sub> Si(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>     |       |         |       |          |       |         |
| CH <sub>3</sub> Si(OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>    |       |         |       |          |       |         |
| Ar   | 0,026 | 20,800  | 0,036 | 19,370   | 0,037 | 18,714  |

В предшествующей нашей работе мы показали линейную взаимосвязь между временем удерживания и обратной величиной объемной скорости газонесителя для членов гомологического ряда и их продуктов гидролиза. В дальнейшем, методом наименьших квадратов рассчитали коэффициенты уравнения  $t_R = a + \frac{b}{F_c}$  для обоих гомологических рядов при 4 и 3 температурах. Результаты расчетов сведены в таблицу 2.

Как видно на рис. 4 прямые уравнения  $t_R = f(F_c^{-1})$ , определяемые при изотермических условиях для обоих гомологических рядов пересекаются в одной точке. Геометрическим местом этих точек является ось абсцисс, а это место зависит от температуры и качества вещества.

Из ранее примененного нами четвертого метода сравнительных расчетов следует, что при постоянной температуре и при неизменных условиях газовой хроматографии — время удерживания любого компонента ( $t_{R1}$ ) является линейной функцией времени удерживания вещества ( $t_{R2}$ ), выбранного в качестве стандарта (рис. 5).

$$t_{R1} = a_1 - a_2 \frac{b_1}{b_2} + \frac{b_1}{b_2} \cdot t_{R2} \quad (6)$$

где: числовые значения  $a_1$  и  $a_2$ ,  $b_1$  и  $b_2$  сведены в таблицу 2.

для нижеуказанных соединений

| 125°C |         | 150°C |         | 175°C |         | 200°C |         |
|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| a     | b       | a     | b       | a     | b       | a     | b       |
| 0,072 | 29,454  | 0,050 | 24,361  |       |         |       |         |
| 0,093 | 33,920  | 0,051 | 27,444  |       |         |       |         |
| 0,124 | 46,193  | 0,073 | 32,856  |       |         |       |         |
| 0,180 | 68,523  | 0,090 | 43,302  |       |         |       |         |
| 0,293 | 107,468 | 0,131 | 59,430  |       |         |       |         |
| 0,432 | 179,020 | 0,184 | 86,378  |       |         |       |         |
|       |         | 0,078 | 35,720  | 0,067 | 26,642  | 0,056 | 20,094  |
|       |         | 0,124 | 60,945  | 0,086 | 39,469  | 0,062 | 26,588  |
|       |         | 0,333 | 176,693 | 0,201 | 81,292  | 0,106 | 43,495  |
|       |         | 1,040 | 626,195 | 0,566 | 219,248 | 0,236 | 82,636  |
|       |         |       |         |       |         | 0,781 | 597,969 |
| 0,040 | 17,562  | 0,038 | 17,079  | 0,041 | 16,068  | 0,037 | 15,617  |

Из того факта, что прямые рис. 4 пересекаются на оси абсцисс, следует, что:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{b_1}{b_2} \quad (6.1)$$

и вследствие этого уравнение [6] упрощается следующим образом:

$$t_{R1} = \frac{b_1}{b_2} \cdot t_{R2} \quad (7)$$

и таким образом, его практическое применение гораздо проще.

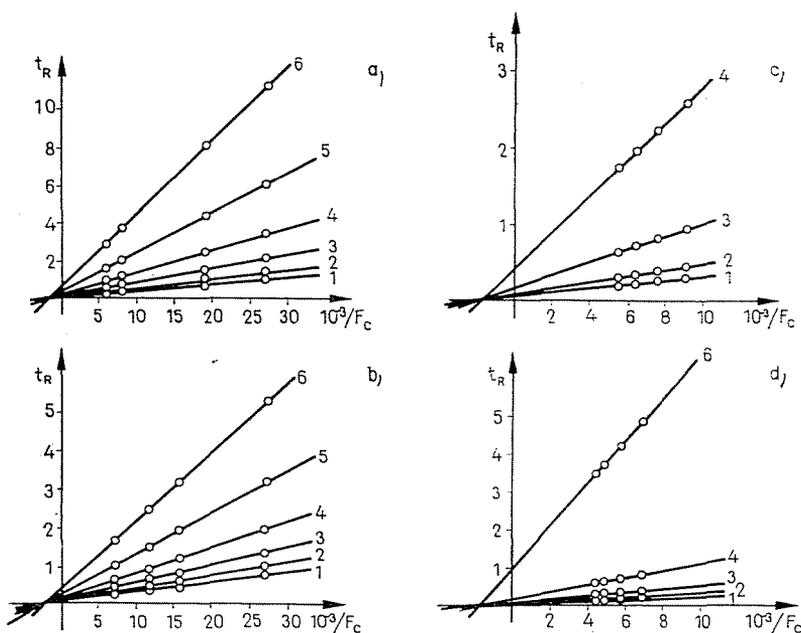


Рис. 4. Взаимосвязь между временами удерживания в зависимости от обратной величины объемной скорости газонесителя. а. гомологический ряд  $(CH_3)_3SiOC_nH_{2n+1}$  при  $100^\circ C$ ; в. тот же ряд при  $125^\circ C$ ; с. гомологический ряд  $CH_3Si(OC_nH_{2n+1})_3$  при  $175^\circ C$ ; д. тот же ряд при  $200^\circ C$ . Цифрами на графике обозначаются числа углеродных атомов алкокси-групп

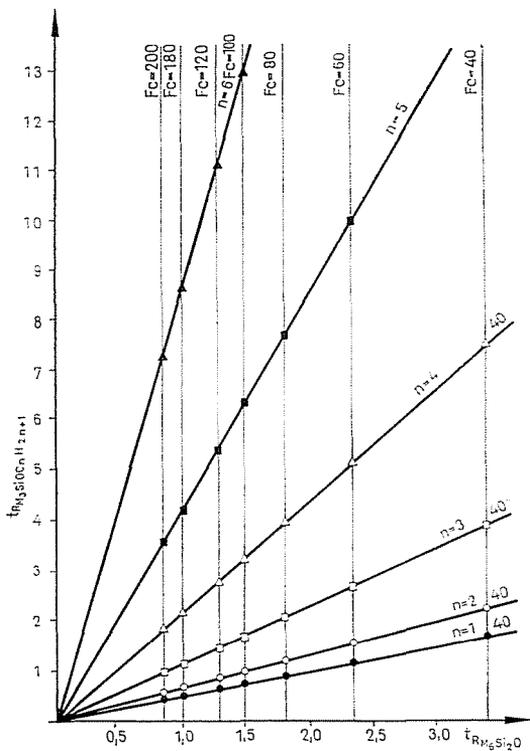


Рис. 5. Взаимосвязь между временами удерживания триметил-алкокси-силанов в зависимости от времен удерживания гексаметил-дисилоксана, измеряемыми при изотермических ( $75^\circ C$ ) неизменных условиях газовой хроматографии

Шестой метод сравнительного расчета сравнивает значения одного свойства вещества при двух значениях параметра условий, в зависимости от значений другого параметра условий. Наша работа показала, что между временами удерживания одного и того же вещества, измеряемыми при двух тем-

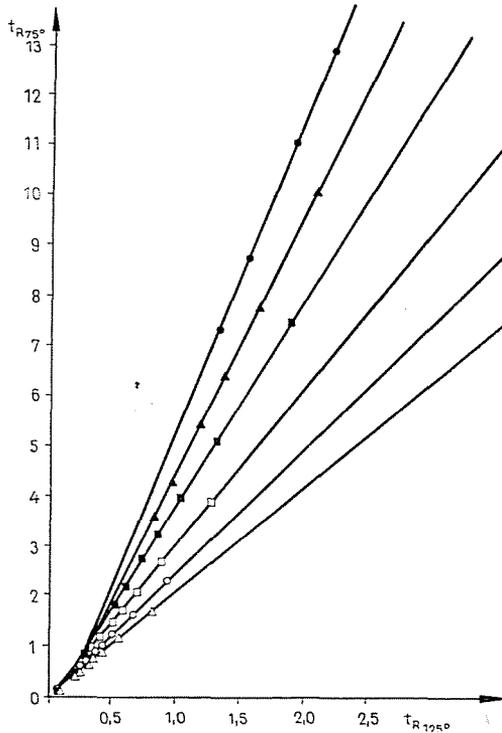


Рис. 6. Взаимосвязь между временами удерживания триметилалкокси-силанов, измеряемыми при температурах 75°С и 125°С (прочие условия газовой хроматографии неизменны). Цифрами на графике обозначаются объемные скорости газоносителя

пературах, существует линейная зависимость. В качестве примера на рис. 6 мы сравнили времена удерживания первых шести членов гомологического ряда триметил-алкокси-силанов, измеряемые при температурах 75 и 125°С при одинаковых (но переменных от точки к точке) значениях объемной скорости газоносителя. Вышеуказанная зависимость может успешно применяться в газовой хроматографии с программированием температуры.

### Экспериментальная часть

Исследования проводились на газовом хроматографе типа GCHF-18.2 (фирмы Вилли—Гиде), который снабжен катарометром. Для измерения применяли «У»-образную стальную (марки V4a) колонну длиной 1 м с внутрен-

ним диаметром 6 мм, заполненную хромсорбом W (с размером частиц 60—80 мэш), пропитанным 15% полисилоксановым полимером SE 30. В качестве газоносителя применяли азот при объемных скоростях 30—270 мл/сек.

Выражаем благодарность ассистентам Ренате Фаркаш и Иштвану Барта за полученные от них соединения и лаборанткам Эстер Чомор и Илоне Яньи за оказанную помощь в экспериментальной работе.

### Резюме

Нами вычислены коэффициенты уравнения  $t_R = a + bF_c^{-1}$  и  $\lg V_N = a + bn$  (где  $n = 1-6$ ) для членов гомологического ряда алкил-триалкокси-силанов и триалкилалкоксисиланов при разных температурах. Для полученных данных применили методы сравнительного расчёта физико-химических свойств и пришли к следующим выводам.

1) В случае гомологического ряда изотермические функции  $t_R = a + bF_c^{-1}$  пересекаются в одной точке на оси абсцисс.

2) На основе первого метода сравнительных расчетов получена линейная зависимость между логарифмами эффективных удерживаемых объемов двух исследованных гомологических рядов, измеряемыми при одинаковых условиях газовой хроматографии.

3) На основе третьего метода сравнительных расчетов получена линейная зависимость между логарифмами эффективных удерживаемых объемов для членов одного и того же гомологического ряда, измеряемыми на одной и той же колонне, но при разных температурах.

4) На основе четвертого метода сравнительных расчетов получена линейная зависимость между временами удерживания исследованных веществ и вещества, выбранного в качестве стандарта, измеряемыми при неизменных условиях газовой хроматографии. Далее, установлено, что прямые проходят через начало координат.

5) На основе шестого метода сравнительных расчетов установлена линейная зависимость между временами удерживания одного и того же вещества, измеряемыми при двух температурных и при одинаковых (но переменных от точки к точке) значениях объемной скорости (остальные условия неизменны).

### Литература

1. Надь Й., Габор Т., Ковачне-Мато Д.: *Per Politechn.* **12**, 245 (1968)
2. COSTA-NETTO, C., КОФФЕР, J. T., DE ALENCAR, J. W.: *J. Chrom* **15**, 301 (1964)
3. MÁZOR, L., ТАКА́CS, J.: *Chrom.* **38**, 317 (1968)
4. Карапетьянц, М. X.: Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. Москва, Наука. 1965. 10—67, 133—175, 189—195 стр.
5. AMBROSE, D., PURNELL, J. H.: *Gas Chromatography*, 1958. ed. Desty D. M. Second Symposium in Amsterdam 1958. Academic Press, New York and Butterworths Sci. Publ. London, 1958. 369 old.

Проф. Др. Йожеф Надь, } Будапешт, XI.  
 Др. Тамаш Габор } пл. Геллерта 4.  
 Дьерди Ковач-Мато } Венгрия.