

三甲基硅烷化的硅酸根阴离子的气相色谱保留特性

加尔佐 (G. GARZÓ) 等

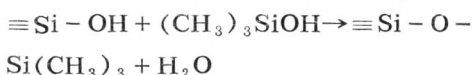
用各种人工合成的和天然的硅酸盐制备了具有定型结构的纯挥发性三甲基硅烷化的硅酸盐。用薄层色谱法接质谱法来分离和鉴定这些纯化化合物。采用四种不同极性的固定相在有程序升温的气相色谱柱上作了十一个标准物的色谱。同时,也测定了上述化合物的气相色谱特性及保留指数。

三甲基硅烷化的硅酸盐的保留,主要取决于分子中存在的三甲基硅基的数目。它导致了不同分子量和结构的分子有相似的保留。

类似的法则使得有可能判断天然的和人工合成的三甲基硅烷化硅酸盐的色谱图中显示出的未知峰的性质。

引 言

硅酸根的结构主要用X光衍射来研究,但有时也用化学法^[1-3]。大约十年以前,伦茨(Lentz)^[4]提出了用硅酸根阴离子的三甲基硅烷衍生物的气相色谱分析作为阐明硅酸根结构的工具。以后,格茨(GÖtz)及其同事^[5,6]报道了同样的方法。按照这个方法,硅酸盐矿物和酸反应,释放出硅酸,可以进一步在酸性介质中和单官能团的有机硅化合物反应,得到稳定的有机甲硅烷基衍生物。若硅酸的反应对象是在水介质中从三甲基氯硅烷生成的,例如三甲基硅烷醇,则其反应为:



这些三甲基硅烷化的酸,命名为TMS-SA,可溶于普通的有机溶剂,并具有足够高的挥发性,能作气相色谱和质谱研究。

当三甲基硅烷化以后,用气相色谱检定硅烷化的矿石时,原结构的三甲基硅烷衍生物在色谱图上通常作为主峰出现。然而,一

般说来,在三甲基硅烷化过程中也发生一些付反应。它们使气相色谱图发生歧变,并减少主要衍生物的产率。

格茨和马森(Masson)^[6,7]报道了用直接三甲基硅烷化的方法,把原始结构转化成它们的三甲基硅烷衍生物而不生成可观察到的付产品。然而在我们的经验中,付反应的抑制需要进一步研究。

本工作的目的是研究经三甲基硅烷化后,从人工合成的和天然的硅酸盐中得到的几个TMS-SA结构物的气相色谱行为。我们的样品是纯的化合物,由薄层色谱(TLC)分离三甲基硅烷化反应的混合物制备而得。化合物的分子量和化学计量是用质谱法和燃烧分析法来确定的。

研究的化合物列于表1。

表中第三列的简写符号用来表示这些样品。在这些符号中, $M = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5} = \text{TMS}$, $Q = \text{Si}(\text{O}_{0.25})_4 = \text{SiO}_4$ 的四面骨架。在表上标有星号的化合物是在我们的实验室中首次制成的。

化合物的命名及其结构表明它们是直链的、环状的及多环的结构。最后一列中表示

表 1 已研究的化合物

三甲基硅烷化的硅酸 TMS-SA	分子式	简符	结构式
三甲基硅烷一硅酸	$[(CH_3)_3Si]_4[SiO_4]$	M_4Q	
三甲基硅烷二硅酸	$[(CH_3)_3Si]_6[Si_2O_7]$	M_6Q_2	
三甲基硅烷三硅酸	$[(CH_3)_3Si]_8[Si_3O_{10}]$	M_8Q_3	
三甲基硅烷四硅酸	$[(CH_3)_3Si]_{10}[Si_4O_{13}]$	$M_{10}Q_4$	
三甲基硅烷环三硅酸	$[(CH_3)_3Si]_6[Si_3O_9]$	M_6Q_3	
三甲基硅烷环四硅酸	$[(CH_3)_3Si]_8[Si_4O_{12}]$	M_8Q_4	
三甲基硅烷双环六硅酸*	$[(CH_3)_3Si]_{10}[Si_6O_{17}]$	$M_{10}Q_6$	
三甲基硅烷三环七硅酸*	$[(CH_3)_3Si]_{10}[Si_7O_{19}]$	$M_{10}Q_7$	
三甲基硅烷六环八硅酸	$[(CH_3)_3Si]_8[Si_8O_{20}]$	M_8Q_8	
三甲基硅烷七环十硅酸*	$[(CH_3)_3Si]_{10}[Si_{10}O_{23}]$	$M_{10}Q_{10}$	

* 由德意志民主共和国，柏林—阿德勒斯霍夫无机化学中央研究所生产。

的仅是多环物结构的一例，每种可能有几个异构体（见表 2）。在异构化合物的结构鉴定中， ^{29}Si -核磁共振谱是一个有价值的工具^[8-10]。

实 验

TMS-SA 的制备

TMS-SA是按照格茨和马森^[6]的直接法，用已知结构的硅酸盐矿，经三甲基硅烷化制备而得知的。

为了对所有母体结构为不同溶解度和含水量的硅酸盐的 TMS-SA都能达到最大产率，硅烷化试剂的组分，特别是水的量要变

表 2 可能的和已研究的异构体的数目

多 环	可能的异构体数目	研究的异构体数目
$M_{10}Q_7$	10	1
$M_{10}Q_6$	8	2
M_8Q_8	2	1
$M_{10}Q_{10}$	2	1

化得很少。

M_4Q 、 M_6Q_2 、 M_8Q_3 、 $M_{10}Q_4$ 、 M_6Q_3 和 M_8Q_4 (资料 4、6、14)，以及 $M_{10}Q_7$ (资料 11)， M_8Q_8 (资料 12) 和 $M_{10}Q_{10}$ (资料 13) 的制备已经详细叙述过了。

$M_{10}Q_6$ 是用四乙基铵硅酸盐 $1.0 N(C_2H_5)_4OH \cdot 1.0SiO_2 \cdot 10H_2O$ 制备的。六甲基二硅氧烷 (30毫升)，氯化三甲基硅烷 (15毫升) 和异丙醇 (3毫升) 在 $17^\circ C$ 下一起搅拌。磨细的硅酸盐 (2.5克) 分几次加入，此混合物振荡 30 分钟。硅氧烷层用水洗几次，并干燥。在产物中加入安柏莱特 15 离子交换树脂，混合物在室温下搅拌二天。过滤后，在 $130^\circ C$ 下蒸馏以除去六甲基二硅氧烷。用薄层色谱分离最终产品，以制备二个 $M_{10}Q_6$ 异构体^[14]。

透视石的三甲基硅烷化反应，是在六甲基二硅氧烷 (18毫升)，氯化三甲基硅烷 (4毫升) 异丙醇 (2毫升) 和水 (0.4毫升) 的混合物中搅拌加入磨细的硅酸盐 (1克)。混合物在 $24^\circ C$ 下振荡 50 分钟。此后，接着制备四乙基铵硅酸盐。

气相色谱

在带有火焰电离鉴定器的珀金—埃尔默 (Perkin-Elmer) 900 型气相色谱仪上分析。柱的条件如下：

(1) 1.5米 \times 2.7毫米不锈钢；在经酸洗、二甲基二氯硅烷硅烷化处理的 80—100 目 Chromosorb G 上涂渍 1%OV-1。

(2) 同 (1)；固定相，3%OV-17。

(3) 同 (1)；固定相，3%QF-1。

(4) 20米 \times 0.2毫米玻璃毛细管柱，涂渍 APL^[15]。

恒温柱温度列于表 3。程序升温条件如下：起始温度 $70^\circ C$ ；最后温度 $300^\circ C$ ；升温

速度 $10^\circ C/分$ 。

填充柱用氮 (20毫升/分) 作载气。毛细管柱用氢 (2毫升/分) 作载气。样品量为每组分 10^{-5} 克 (填充柱) 和 10^{-7} 克 (毛细管柱)。样品用正己烷稀释。

在注入样品化合物的同时，注入两个适宜的二甲基硅氧烷链状齐聚物— $[(CH_3)_3SiO_{0.5}]_2[(CH_3)_2SiO]_n$ 和甲烷^[16]，来测量保留指数。

用珀金—埃尔默 D-24 电子积分器的计时单元测量保留时间。数据由分辨率为 0.01 分的金茨勒 (Kienzle) 打印机记录。

从三次连续测定计算，我们的保留指数的精度为 $\pm 2DN$ 单位。

表 3 三甲基硅烷化硅酸的二甲基硅氧烷数 (DN)

筒符	分子量	APL(毛细管柱)		OV-1(填充柱)		OV-17(填充柱)	
		温度, $^\circ C$	DN	温度, $^\circ C$	DN	温度, $^\circ C$	DN
M_4Q	384	80	511.5	80	515.5	80	515
M_6Q_2	606	140	796.5	140	797	140	792.5
M_6Q_3	666	160	855.5	170	854	160	902
M_8Q_4	888	200	1121.5	200	1117	200	1150
M_8Q_3	828	210	1172	210	1138.5	210	1165.5
M_8Q_8	1128	200	1170.5	200	1158.5		
				240	1141	240	1318
$M_{10}Q_7$	1230	210	1413	240	1390.5	240	1522.5
$M_{10}Q_{10}$	1410	210	1447	240	1399	240	1599.5
$M_{10}Q_6^{(1)}$	1170	210	1446	240	1428.5	240	1549.5
$M_{10}Q_6^{(2)}$	1170	210	1470	240	1445	240	1561
$M_{10}Q_4$	1050	210	—	240	1456.5	240	1574

结果和讨论

测量了上述化合物在各种固定相上的气相色谱特性：等温保留指数。按照我们以前的建议^[16]，对于这些有机硅化合物保留指数的测定，使用二甲基硅氧烷齐聚物的类似系列作次级标准。所得保留值称为二甲基硅氧烷数，缩写为 DN。其定义为：

$$DN_x = \left[\frac{\log t'_x - \log t'^{D_m}}{\log t'^{D_{m+1}} - \log t'^{D_m}} + m \right] \cdot 100$$

t'_x , t'^{D_m} , $t'^{D_{m+1}}$ 分别为样品及两个相连续

的二甲基硅氧烷环所调准的保留时间。

六甲基环三硅氧烷和八甲基环四硅氧烷的DN值分别定义为300和400。DN值易于转化为科瓦茨(Kovtás)保留指数。例如80°C下, M₄Q在APL和SE-30上的DN值分别为511.5和515.5。相应的科瓦茨体系中的RI值分别为1017和1203。

已研究的十一个TMS-SA的DN值示于表3。选择的三个固定相代表了极性和非极性两类,同时也代表了硅氧烷相和非硅氧烷相两类。

这三个相上的所有DN值反映了令人感兴趣的现象:除去M₄Q,所研究的TMS-SA的DN值形成了三个很好的分离组。例如,在APL上,DN的范围,第一组是800到900;第二组是1100到1200;第三组是1400到1500。这样,分子量和结构显著不同的化合物,显示了相同的气相色谱保留。

再如在OV-17上, M₁₀Q₁₀和M₁₀Q₄的DN值是相似的,而分子量却显著不同;并且, M₁₀Q₄是直链状分子而M₁₀Q₁₀有一个多环的笼状结构。

从表3可以明显地看出,保留特性主要取决于位于分子表面的M基的数目,而分子骨架的大小和结构只有较小的影响。

资料的数据和我们的经验表明,不论哪种类型的化合物,它们的气相色谱保留主要是以分子的表面原子来决定的。而其分子骨架的分子量和结构通常可以忽略。对这样一个意外现象的解释,可以考虑是大体积的TMS(M)基的明显的屏蔽效应。

十一个样品分子混合物在四个固定相上的程序升温色谱图以线图的形式示于图1。只有在20米玻璃毛细管柱上才能达到完全分离。这里也可以明显地看到按M基的数目分组流出。

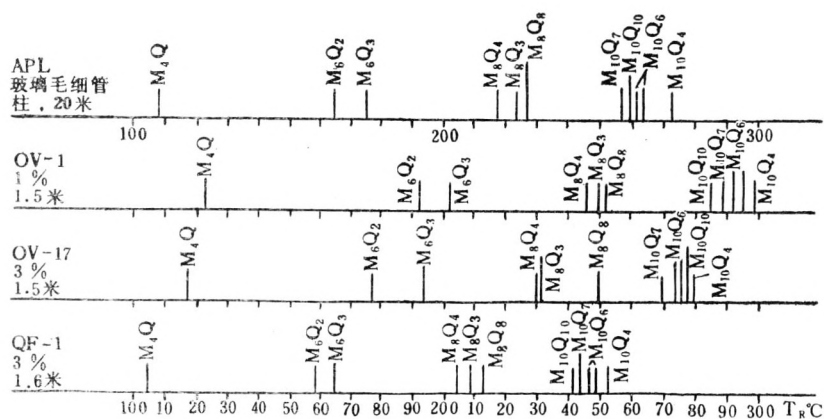


图1 混合试验物质的色谱线图

基于我们熟知的气相色谱同系物规划,程序升温色谱图可以判断某些至今尚未研究的TMS-SA分子,如M₁₀Q₅, M₁₂Q₆, M₁₂Q₅, M₆Q₆的保留温度。

从所观察的M₈Q₃和M₁₀Q₆以及M₆Q₃和M₈Q₄的值可以看出:每增加一个M₂Q原子团,不论是环状或直链的分子,在所有研究的固定相中所引起的保留温度的

增加大约都是44°C。同样, M₈Q₈和M₁₀Q₁₀的保留温度值表示: M₂Q₂原子团引起的保留温度增加大约为30°C。

对于更进一步的多环,像M₈Q₆, M₁₂Q₇的保留值,也能够按照M基的数目,从分组流出的模型来估算。

总之,一般可以认为,所发现的气相色谱保留和分子结构之间的关系,用来作为

TMS-SA反应混合物的色谱图中显示的未知峰的化学和结构鉴定的基础,是近乎正确的。

这个指示信息的气相色谱保留值,可以用透视石作例来说。按照X射线研究^[17],它是环六硅酸盐。格茨和马森^[7]用气相色谱研究了透视石的硅烷化产物,且发表了一个色谱图。其中主峰的保留温度为289°C,认为是三甲基硅烷环六硅酸。按照我们的结果,这个化合物应该的保留温度大约为330°C。重复格茨的实验,在透视石的硅烷化产物的色谱图中,我们发现,没有保留温度为330°C的峰。但是在保留温度分别为291和293°C时显示了二个峰。这些保留温度精确地符合我们在图1(OV-1柱)线图里表示的两个二环六-TMS-SA异构体的标准物质(M₁₀Q₆)。它们也符合格茨发表的保留温度。图2表示了透视石硅烷化产物的色谱图。第三个主峰至今尚未鉴定,但相信是M₁₀Q₆的第三个异构体。这个色谱图表示了毛细管柱对异构体的分辨率很高。

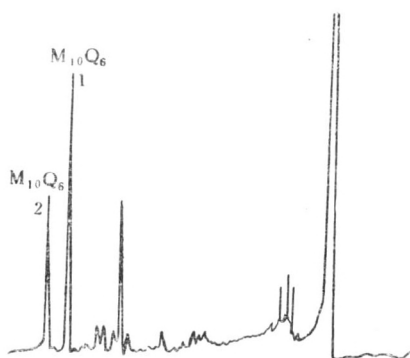


图2 透视石硅烷化产物的色谱图

柱—20米玻璃毛细管;涂渍OV-101;温度—245°C;
载气—N₂;注入口压力—0.6大气压;分流比—1/50;放大器—10×2;纸速—1厘米/分。

总之,我们一般可以认为三甲基硅烷化继之以气相色谱,可以确定三甲基硅烷化期间的新型付反应,即分子内缩合或成环的发生。

参 考 资 料

- [1] E.Thilo, et al., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 267, 76(1951).
- [2] E.Thilo, et al., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 340, 261(1965).
- [3] W.Wieker, et al., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 366, 139(1969).
- [4] C.W.Lentz, *Inorg.Chem.*, 3, 574(1964).
- [5] F.F.H.Wu, et al., *J.Chromatogr.*, 48, 515(1970).
- [6] J.Götz, et al., *J.Chem.Soc.A*, 2683(1970); 686(1971).
- [7] J.Götz, et al., *Comptes Rend. IX. Congr. Int. du Verre, Versailles*, p.261(1971).
- [8] D.Hoebbel, et al., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, in press.
- [9] G.Engelhardt, et al., *J.Organometal.Chem.*, 28, 293(1971).
- [10] H.Janke, et al., *Z.Chem.*, 13, 392(1973).
- [11] D.Hoebbel, et al., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 405, 267(1974).
- [12] D.Hoebbel, et al., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 384, 43(1971).
- [13] D.Hoebbel, et al., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, in press.
- [14] D.Hoebbel, et al., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 405, 163(1974).
- [15] G.Alexander, et al., *J.Chromatogr.*, 91, 25(1974).
- [16] G.Garzó, et al., *Chromatographia*, 4, 554(1971).
- [17] H.G.Heide, et al., *Acta Crystallogr.*, 8, 425(1953).

〔邱希白译自《J.of Chromatography》, 119, April, 173 (1976) 董灵英校〕