



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249 610

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 02 85
(21) PV 762-85

(51) Int. Cl.
B 01 J 39/08

(40) Zveřejněno 18 09 86
(45) Vydáno 01 10 88

(75)
Autor vynálezu

ŠPAČEK PAVEL ing.CSc.,
VOZKA STANISLAV RNDr.CSc.,
ROSENBERG IVAN ing., PRAHA

(54)

Způsob přípravy katexu na bázi sulfonovaného
3-fenoxypopylsilikagelu

Způsob přípravy katexu spočívá v tom, že na 3-fenoxypopylsilikagel se působí přímo kyselinou sírovou o koncentraci 20 - 100 % při teplotách 0 - 60 °C po dobu 5 minut do 1 měsíce za případné přítomnosti inertního rozpouštědla. Stupeň sulfonace a tím i iontovýmenná kapacita v rozmezí cca 0,05 - 1,2 miligramekvivalentu na gram sorbentu se reguluje pomocí koncentrace, teploty a doby působení kyseliny sírové. Silikagelový nosič zaručuje dostatečnou mechanickou pevnost náplně kolony a prakticky vylučuje botnání. S výjimkou silně alkalické oblasti je sorbent také dostatečně hydrolyticky stabilní.

249 610

Vynález se týká způsobu přípravy katexu na bázi sulfonovaného 3-fenoxypopylsilikagelu.

Při chromatografickém dělení celé řady polárních látek se s úspěchem používá sorbent nesoucí kladně nabitou ionizovatelnou skupinu, tj. katex. Své uplatnění nachází nejen při dělení nízkomolekulárních elektrolytů, ale i při separaci celé řady biologických a biochemických preparátů, jako například aminokyselin, peptidů, a pod. Doplnuje tak vhodným způsobem jinak relativně univerzální sorbenty pro práci v reverzní fázi, kdy separace probíhá především na bázi hydrofóbních interakcí. Při chromatografii na ionexovém nosiči se uplatňují vzájemné interakce více či méně kladně a záporně nabitých skupin. Častým požadavkem (ne však nezbytným) přitom je, aby ionex měl co největší počet ionizovatelných skupin tak, aby se pokud možno neuplatňovaly jiné separační principy než iontového původu. Jako výchozí suroviny pro přípravu ionexu se většinou používají různé syntetické polymerní pryskyřice jako například polystyren, které pro účely přípravy silného katexu jsou zpravidla substituovány sulfoskupinou. Sulfoskupina je na matrici vázána například působením kyseliny chlorsulfonové nebo oxidu sírového. Výhodou katexových pryskyřic je relativně značná iontovýměnná kapacita, nevýhodou může být jejich botnání nebo i chemická nestabilita.

Uvedené nevýhody odstraňuje příprava katexu na bázi sulfonovaného 3-fenoxypopylsilikagelu podle vynálezu.

Způsob přípravy katexu podle vynálezu spočívá v tom, že na 3-fenoxypopylsilikagel se působí přímo kyselinou sírovou a koncentraci 20 - 100% při teplotách 0 - 60 °C po dobu 5 minut do 1 měsíce za případné přítomnosti inertního rozpouštědla.

Výhody způsobu podle vynálezu jsou v tom, že stupeň sulfonace a tím i iontovýměnná kapacita v rozmezí ca 0,05 - 1,2

miligramekvivalentu na gram sorbentu se reguluje pomocí koncentrace, teploty a doby působení kyseliny sírové. Není přitom třeba nepříjemné a obtížné práce s kyselinou chlorsulfonovou nebo oxidem sírovým. Silikagelový nosič zaručuje dostatečnou mechanickou pevnost náplně kolony a prakticky vylučuje botnání. S výjimkou silně alkalické oblasti je sorbent také dostatečně hydrolyticky stabilní.

Sulfonaci lze provádět přímo kyselinou sírovou při pokojové teplotě nebo i za chlazení, přičemž pro přípravu nosiče s nižší iontovýmennou kapacitou lze sulfonační směs s výhodou ředit inertním ředidlem například vodou, alkoholem, acetonem, dioxanem a pod. Použití například methanolu je zvláště důležité tehdy, když se pracuje se zředěnou kyselinou sírovou, která již poměrně hydrofobní 3-fenoxypopylsilikagel nesmáčí. Práce za chladu eventuálně za chlazení se doporučuje tehdy, chceme-li při další reakční době zaručit minimální atak výchozího sorbentu kyselinou sírovou. V průběhu sulfonace je vhodné zaručit alespoň minimální nepřetržité promíchávání reakční směsi. Po ukončení reakce je katex oddělen od zbývajících sulfonační směsi například filtrací, centrifugací nebo dekančí, promyt do neutrální reakce vodou, a buď bezprostředně plněn do kolony nebo běžným způsobem usušen a uskladněn.

V dalším bude vynález blíže objasněn na několika příkladech, aniž je na ně omezen.

Příklad 1

Do reakce byl vzat 1 g 3-fenoxypopylsilikagelu, který byl roztřepán s 5 ml koncentrované kyseliny sírové (H_2SO_4) (p.a. resp. ch.č., obsah min. 96% kyseliny sírové) ve skleněné, dobře uzavřené nádobce. Reakční doba byla 1 týden při 25 - 30 °C, přičemž každý den byla sedimentovaná část suspenze alespoň třikrát roztřepána. Po uplynutí 1 týdne byl sulfonovaný sorbent oddělen od zbývajících kyseliny sírové na fritě č.4 a odsátý katex byl nejprve na fritě vykryt malým množstvím (ca 5 ml) zředěné kyseliny sírové (1:1) odsáté bez míchání. Smyslem této operace bylo snížit zředovací teplo při přímém styku koncentrované kyseliny sírové s vodou, a předejít tak případnému odhydrolyzování již navázaných sulfoskupin. Dále byl produkt promýván destilovanou vodou, přičemž po každém přidání vody byla suspenze na fritě znovu rozmíchána a teprve po 2 až 5 minutách byla voda odsáta. Po vymizení kyselé reakce filtrátu (univerzální pH papírek), nejméně však po promytí 250 ml vo-

dy, byl nosič na fritě ještě 4krát rozmíchán a odsát s 50 ml acetonu. Po odsátí posledního podílu acetonu byl produkt na fritě vzduchem prakticky vysušen a sušení bylo dokončeno v sušárně při 100 °C po dobu 2 hodin. Elementární analýzou bylo nalezeno 3,70% síry, tj. ca 1,06 mval. $-SO_3H$ skupin v 1 g sorbentu.

Příklad 2

Pokus byl proveden analogicky jako v příkladu 1, pouze na sulfonaci 1 g 3-fenoxypopylsilikagelu bylo použito 50 ml koncentrované kyseliny sírové. V získaném produktu bylo stanoveno 3,93% síry, tj. ca 1,13 mval. sulfoskupin/ 1 g katexu.

Příklad 3

Pro sulfonaci bylo použito 1 g 3-fenoxypopylsilikagelu a 20 ml 96% kyseliny sírové p.a. Reakce probíhala při teplotě místnosti po dobu 1/2 hodiny. Suspenze byla zpracována obdobně jako v příkladu 1. Elementární analýza produktu prokázala 3,03% síry, což odpovídá 0,87 mval. iontovýmenných skupin/ 1 g katexu.

Příklad 4

Celý pokus byl proveden stejně jako v příkladu 3, pouze sulfonační doba byla prodloužena na 4 hodiny. Takto připravený sorbent obsahoval 3,82% síry a titrační analýzou bylo prokázáno 1,1 mval. $-SO_3H$ skupin v 1 g suchého sorbentu.

Příklad 5

1 g 3-fenoxypopylsilikagelu byl sulfonován ve 20 ml koncentrované kyselině sírové po dobu 1 hodiny při teplotě 60 °C. Zpracování sorbentu po sulfonaci bylo stejné jako v příkladu 1 a elementární analýzou bylo nalezeno 2,92% síry, tj. 0,84 mval. sulfoskupin na 1 g katexu.

Příklad 6

249 810

3-fenoxypopylsilikagel byl sulfonován tak, že na 1 g základního sorbentu bylo použito 30 ml kyseliny sírové, reakce probíhala 4 hodiny při teplotě 15 °C (vodou chlazená lázeň) za nepřetržitého míchání. Takto připravený katex obsahoval 3,32% síry, tj. 0,95 mval. sulfoskupin/ 1 g sorbentu.

Příklad 7

1 g 3-fenoxypopylsilikagelu byl sulfonován zředěnou kyselinou sírovou tak, že na 14 ml 96% kyseliny sírové bylo přidáno 6 ml destilované vody. Reakce probíhala 8 hodin při teplotě místnosti a v suchém produktu bylo nalezeno 2,49% síry a iontovýměnná kapacita ca 0,71 mval. na 1 g katexu.

Příklad 8

Pokus probíhal za stejných podmínek jako v příkladu 7, pouze 1 g 3-fenoxypopylsilikagelu byl před sulfonací suspendován v 5 ml methanolu p.a. a pak bylo přidáno 20 ml koncentrované kyseliny sírové. Katex obsahoval 3,52% síry, tj. 1,01 mval. skupin $-SO_3H$ v 1 g sorbentu.

Příklad 9

Reakce byla vedena stejně jako v příkladu 7 s tím rozdílem, že 1 g výchozího sorbentu byl smočen 10 ml methanolu a pak sulfonován směsí 12 ml koncentrované kyseliny sírové a 8 ml vody. Produkt obsahoval 0,35% síry, tj. ca 0,1 mval. $-SO_3H$ skupin /1 g katexu.

P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

249 610

Způsob přípravy katexu na bázi sulfonovaného 3-fenoxypropylylsilikagelu, vyznačený tím, že na 3-fenoxypropylylsilikagel se působí přímo kyselinou sírovou o koncentraci 20 - 100% při teplotách 0 - 60 °C po dobu 5 minut do 1 měsíce za případné přítomnosti inertního rozpouštědla.