



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

252383

(11)

(11)

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 30/48

(22) Prihlásené 17 09 85
(21) (PV 6613-85)

(40) Zverejnené 18 12 86

(45) Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

BUSZEWSKI BOGUSLAW mgr. ing., LUBLIN (PLR),
JURÁŠEK ADOLF doc. ing. DrSc., BEREK DUŠAN ing. CSc.,
NOVÁK IVAN ing. CSc., GARAJ JÁN prof. ing. DrSc., BRATISLAVA (ČSSR)

(54) Spôsob prípravy sorbentov s vysokou hustotou chemicky viazanej alkylovej fázy

1

2

Účelom riešenia je zlepšenie spôsobu prípravy sorbentov s vysokou hustotou chemicky viazanej alkylovej fázy. Uvedeného účelu sa dosiahne tak, že sa na bezvodý oxid kremičitý pôsobí monochlórtrialkylsilánom a bezvodým dusíkatým aktivátorom, ako sú trietanolamín, morfolín, chinolín, pyrrolidón, N-metylpyrrolidón, piperidín pri teplote 90 až 140 °C po dobu 4 až 24 hodín. Vhodný pomer dusíkatého aktivátora vzhľadom na monochlórtrialkylsilán zabezpečuje počas reakcie pK_a prostredie v rozmedzí 2,5 až 11,5, ktoré je potrebné pre efektívnu modifikáciu sorbenta. Spôsob prípravy sorbentov s vysokou hustotou chemicky viazanej alkylovej fázy má použitie v chémii, biochémii a medicíne.

Vynález sa týka spôsobu prípravy sorbentov s vysokou hustotou chemicky viazanej alkylovej fázy na báze oxidu kremičitého.

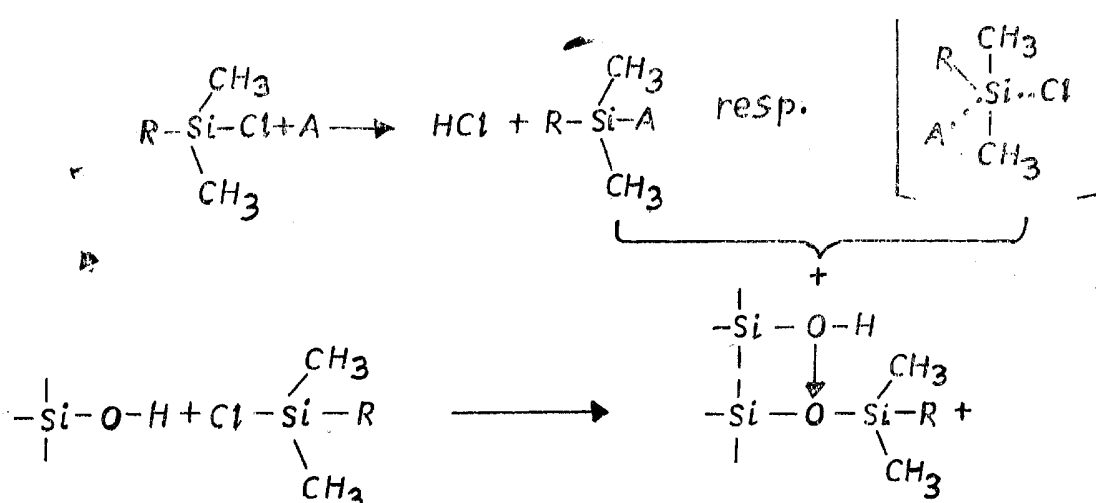
V posledných rokoch nastal pokrok v príprave náplní kolón pre kvapalinovú chromatografiu s cieľom dosiahnuť väčšiu selektivitu separácií. Namiesto doteraz štandardne používaných nemodifikovaných adsorpčných náplní sa zaviedli povrchovo modifikované náplne. Známe sú dva spôsoby modifikácie povrchu nosiča. Prvý spôsob sa zakladá na dynamickom nanosení kvapalnej fázy, pri ktorom sa tekutý modifikátor spája s povrchom nosiča na báze oxidu kremičitého (napr. silikagél, pórovité sklo atď.) vo forme tenkého filmu — polymolekulovej vrstvy prostredníctvom adhézných síl fyzikálnej povahy. Druhý spôsob spočíva vo vytvorení stabilnej siloxánovej väzby medzi aktívnymi atómami modifikátora a hydroxylovými skupinami pochádzajúcimi od oxidu kremičitého v dôsledku chemickej reakcie. V literatúre je opísaných niekoľko spôsobov povrchovej modifikácie oxidu kremičitého, pri ktorých sa ako modifikátory používajú chlór-, amino- a alkoxyorganosilány [K. K. Unger, N. Becker, R. Roumeliotis: J. Chromatogr. 125, 115 (1976); R. E. Majors: J. Chromatogr. Sci. 18, 489 (1980); J. F. Erard, L. Nagy, E. sz. Kovats: Coll. Surf. 9, 109 (1984)]. Doteraz najlepšie výsledky sa dosahujú pri použití veľmi reaktívneho dimetylalkylaminosilánu, ktorý je však drahý a pri jeho príprave sa musí použiť plyný dimetylamin. Alkoxyorganosilány sú zlúčeniny, ktoré nedávajú reprodukovateľné výsledky z hľadiska hustoty a rovnomerného pokrytia povrchu oxidu kremičitého. Vyššie uvedené náplne s chemicky viazanou fázou sa získavajú substitučnými reakciami chlóru v organochlórsiláne s hydroxylovými skupinami. Nevýhodou tejto reakcie je nízky stupeň pokrytia viazanou organickou

fázou v dôsledku uvoľňujúceho sa chlorovodíka. G. E. Berendsen a L. de Galan popísali vyššie uvedené reakcie chlór-silánov v prítomnosti pyridínu, ktorý chemicky viaže nežiadúci chlorovodík [G. E. Berendsen, L. de Galan: J. liq. Chromatogr. 1, 561 (1978)]. Ani táto reakcia však nevedie k získaniu dostatočne hustej a rovnomerne rozloženej chemicky viazanej „kvapalnej“ fázy na povrchu nosiča. Predovšetkým reprodukovateľnosť modifikačnej reakcie je nedostatočná. Okrem toho reagenty reakcie nesmú obsahovať vodu, ktorá sa v prípade použitia pyridínu ťažko odstraňuje.

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy sorbentov s vysokou hustotou chemicky viazanej alkylovej fázy podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa na bezvodý oxid kremičitý pôsobí monochlórttrialkylsilánom (dimethyloktadecylchlorsilánom, dimethylalkylchlorsilánom, trimetylchlorsilánom) ako modifikátorom povrchu v prítomnosti aktivátora. Ako aktivátory sa používajú dusíkaté alifatické alebo heterocyklické zlúčeniny typu trietanolamin, morfolín, chinolín, pyrrolidón, N-metylpyrrolidón, piperidín, ktoré zabezpečujú disociačnú konštantu pK_a reakcie v rozmedzí hodnôt 2,5 až 11,5 s výhodou pK_a 5,25 až 10,5, pričom reakcia sa uskutočňuje pri teplotách 90 až 140 °C po dobu 4 až 24 hodín s výhodou 6 až 10 h.

Mólový pomer monochlórttrialkylsilánu ku oxidu kremičitému je 0,2 do 0,8 a objemový pomer dusíkatého aktivátora k modifikátoru je v rozmedzí od 0,5 do 2.

Chemická reakcia silánu a aktivátora vedie buď priamo k vzniku modifikovaného sorbenta alebo medziproduktu, ktorý následnou reakciou s hydroxylovými skupinami povrchu nosiča vedie ku vzniku viazanej alkylovej fázy. Deje prebiehajúce pri tomto procese možno znázorniť schémou:



vedľajšie produkty reakcie

kde predstavuje

R alkyl s počtom uhlíkov C₁ až C₂₂ s výhodou C₁₈ alebo aryl s výhodou fenyl alebo aralkyl s výhodou benzyl,

A aktivátor je zo skupiny látok trietanolamín, morfolín, chinolín, piperidín, N-metylpyrolidón, pyrrolidón,

—Si—O—H povrch nosiča obsahujúci hydroxylové skupiny.

Výhodou použitia aktivátora podľa vynálezu je zníženie reakčnej teploty, skrátenie reakčnej doby. Súčasne prebieha neutralizácia vznikajúceho chlorovodíka. Použitie aktivátory sú vybraté tak, aby sa z nich ľahko odstraňovali nežiadúce stopy vody pomocou regenerovateľného makromolekulového síta. Ďalšou výhodou navrhovaného spôsobu prípravy sorbentov s veľkou hustotou a rovnomerným pokrytím povrchu je zablokovanie až 96 % hydroxylových skupín na povrchu oxidu kremičitého. Husté a rovnomerné pokrytie zabezpečuje dobrú solvolytickú odolnosť náplne a predovšetkým analytickú stabilitu, ktorá dáva reprodukovateľné výsledky chromatografickej analýzy. Okrem toho získané náplne netreba dodatočne silanizovať tzv. „end capping“.

Príklad 1

5 g silikagélu s merným opovrchom 420 m² · g⁻¹ sa dá do reaktora, ktorý umožňuje vzájomné zmiešanie všetkých komponentov. Sorbent sa v reaktore suší pri tlaku 10 Pa, pri teplote 200 °C počas 4 hodín, čím sa odstráni fyzikálne adsorbovaná voda. Potom sa sorbent nechá reagovať s 25,1 ml 0,5 mol roztoku dimetyloktadecylchlórsilánu v suchom bezvodom toluéne, čo je trojnásobný nadbytok vzhľadom na množstvo silanolových skupín, nachádzajúcich sa na povrchu silikagélu. Potom sa pridá bezvodý morfolín v objemovom pomere 1,5 : 1 vzhľadom k dimetyloktadecylchlórsilánu. Tento pomer reagujúcich látok zabezpečuje pK_a reakcie 8,30. Reaktor sa zahrieva na teplotu 110 °C počas 6 hodín. Po vychladnutí a otvorení reaktora sa sorbent pretesie na sklenenú fritu (Schott, hustota G-4) a premýva sa postupne: benzénom, acetónom, metanolom a dietyléterom v množstve po 50 ml, čím sa vymyjú vedľajšie produkty reakcie. Potom sa premytý sorbent vysuší. Týmto spôsobom získaný sorbent s chemicky viazanou alkylovou fázou obsahuje 25 % hmot. uhlíka na povrchu silikagélového nosiča.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako aktivátor sa použije trietanolamín v objemovom pomere 0,5 : 1 vzhľadom k dimetyloktadecylchlórsilánu.

dom k 0,2 mol množstvu dimetyloktadecylchlórsilánu. Tento pomer látok zabezpečuje pK_a reakcie 2,5. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 140 °C počas 12 hodín. Týmto spôsobom sa získa sorbent s chemicky viazanou alkylovou fázou obsahujúcou 20,3 % hmot. uhlíka na povrchu.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako aktivátor pri reakcii sa použije bezvodý chinolín v objemovom pomere 1,25 : 1 vzhľadom k 0,5 mol množstvu dimetyloktadecylchlórsilánu, čo zabezpečuje pK_a reakcie 4,8. Reakcia prebieha pri teplote 130 °C počas 10 hodín. Týmto spôsobom sa získava sorbent s chemicky viazanou alkylovou fázou s obsahom 21,3 % hmot. uhlíka na povrchu.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako aktivátor sa pri reakcii použije bezvodý N-metylpyrolidón v objemovom pomere 1,5 : 1 vzhľadom k 0,4 mol množstvu dimetyloktadecylchlórsilánu, čo zabezpečuje pK_a reakcie 10,6. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 125 °C počas 10 hodín. Týmto spôsobom sa získava sorbent s chemicky viazanou alkylovou fázou s obsahom 20,8 % hmot. uhlíka na povrchu.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako aktivátor pri reakcii sa použije bezvodý piperidín v objemovom množstve 1 : 1 vzhľadom k 0,6 mol množstvu dimetyloktadecylchlórsilánu. Tento pomer reagentov zabezpečuje pK_a reakcie 11,1, pričom reakcia sa uskutočňuje pri teplote 100 stupňov Celsia v priebehu 16 hodín. Týmto spôsobom sa získa sorbent s chemicky viazanou C₁₈ fázou s obsahom 19,65 % hmot. uhlíka na povrchu.

Príklad 6

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako aktivátor pri reakcii sa použije bezvodý pyrrolidón v objemovom množstve 2 : 1 vzhľadom k 0,8 mol množstvu dimetyloktadecylchlórsilánu, čo zabezpečuje pK_a reakcie 11,5. Reakcia prebieha pri teplote 90 °C počas 25 hodín. Týmto spôsobom sa získa sorbent s chemicky viazanou alkylovou fázou s obsahom 17,2 % hmot. uhlíka na povrchu.

Príklad 7

Postupuje sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa sorbent nechá reagovať s 0,4 mol roztoku dimetyloktadecylchlórsilánu v su-

chom bezvodom toluéne v prítomnosti bezvodého morfolínu v objemovom pomere 1,5 ku 1 vzhľadom k dimetyloktylchlórsilánu. Tento pomer reagujúcich látok zabezpečuje pK_a reakcie 8,3. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 110 °C počas 8 hodín. Týmto spôsobom sa získa sorbent s chemicky viazanou alkylovou fázou s obsahom 16,5 % hm. uhlíka na povrchu.

Príklad 8

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa sorbent nechá reagovať s 0,7 mol roztoku trimetylchlórsilánu v suchom bezvodom toluéne v prítomnosti bezvodého morfolínu v objemovom pomere 1,5 : 1 vzhľadom k trimetylchlórsilánu. Tento po-

mer reagujúcich látok zabezpečuje pK_a reakcie 8,3. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 95 °C počas 8 hodín. Týmto spôsobom sa získa sorbent s chemicky viazanou alkylovou fázou s obsahom 10,2 % hm. uhlíka na povrchu.

Sorbenty s vysokou hustotou chemicky viazanej alkylovej fázy môžu nájsť široké použitie ako náplne kolón na analytické a preparatívne chromatografické separácie, ďalej v tenkovrstvovej chromatografii a v zariadeniach používaných v klinických a biochemických diagnostických analýzach a predkoncentráciu zriedených a predseparáciu mnohokomponentných systémov.

Spôsob prípravy sorbentov s vysokou hustotou chemicky viazanej alkylovej fázy má použitie v chémii, biochémii a medicíne.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy sorbentov s vysokou hustotou chemicky viazanej alkylovej fázy, pri ktorom sa na bezvodý silikagél pôsobí modifikátorom povrchu monochlórtrialkylsilánom a aktivátorom pri teplote 90 až 190 °C počas 10 až 170 hodín vyznačený tým, že sa na bezvodý silikagél pôsobí ako modifikátorom povrchu dimetyloktadecylchlórsilánom alebo dimetyloktylchlórsilánom alebo trimetylchlórsilánom a aktivátorom vybratým zo

skupiny, ktorá zahŕňa alifatické alebo heterocyklické dusíkaté zlúčeniny s pK_a od 2,5 do 11,5, akými sú trietanolamín, morfolín, chinolín, pyrrolidón, N-metylpyrrolidón, piperidín, pričom mólový pomer monochlórtrialkylsilánu ku silikagélu je 0,2 až 0,8 : 1 a objemový pomer dusíkatého aktivátora ku modifikátoru povrchu je 0,5 až 2 : 1, pri teplote 90 až 140 °C a po dobu 4 až 24 hodín.