



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

236 317

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 01 11 83

(21) PV 8058-83

(51) Int. Cl.³

C 01 B 33/113,
C 01 F 7/02,
C 01 G 23/04,
C 07 F 7/08

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 01 01 88

(75)
Autor vynálezu

ČAPKA MARTIN ing. CSc.,
ROSENBERG IVAN ing.,
VOZKA STANISLAV ing. CSc., PRAHA

(54)

Anorganické nosiče modifikované
(3-fenoxypropyl)silyl-skupinou

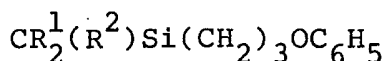
Anorganické nosiče modifikované
(3-fenoxypropyl)silyl-skupinou vzniklé
interakcí anorganického póresního nebo
nepóresního materiálu A, kde A představu-
je SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 nebo sklo s organo-
křemičitým činidlem obecného vzorce
 $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_5$ kde představuje R^1
chlor nebo alkoxyskupinu o jednom až
štyřech atomech uhlíku a R^2 je R^1 nebo
methyl. Takto připravené anorganické
materiály jsou vhodné především ke chro-
matografickému dělení látek a jako plniva
polymerů.

Vynález se týká anorganických materiálů modifikovaných (3-fenoxypropyl)silyl skupinou, která je k povrchu nosiče vázána chemickou vazbou.

V řadě technických oborů se uplatňují anorganické materiály jako silikagel, alumina, oxid titaničitý, poresní sklo modifikované organokřemičitými sloučeninami, které zavádějí na jejich povrch různé funkční skupiny jako (3-aminopropyl)silyl, oktadecyl, (2-fenylethyl)silyl nebo 3-(2,3-epoxypropoxy)propylsilylskupinu, které se pak používají jako nosiče pro fixaci enzymů, pro chromatografické dělení látek, nebo jako plniva polymerů (např. E. Grushka: Bonded stationary phases in chromatography, Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor 1974; R.R. Myears, J.S. Long. (eds): Film forming composition, Part III, Dekker, New York 1972; J. Götz (ed.): Survey papers of the XIth Int. Congress on Glass, ČSTS-Dům techniky, Praha 1977; K.K. Unger: Porous silica, Elsevier 1979).

Dosud bylo málo užíváno nosičů modifikovaných na povrchu fenylowymi skupinami a pokud byly připraveny, fenylskupina byla vázána buď přímo na křemík, nebo prostřednictvím ethylenové skupiny (viz K.K. Unger Porous silica) v důsledku této vazby elektronová hustota fenylskupiny byla jen málo zvýšena. Anorganické materiály podle vynálezu však obsahují na povrchu fenylskupiny vázané prostřednictvím silylpropoxyskupiny a tedy elektronová hustota aromatické skupiny je v důsledku elektronové donace alkoxy skupinou silně zvýšena. Tyto materiály jsou tedy jak účinnější donory pro charge-transfer interakci, tak reaktivnější substráty v elektrofilních substitucích.

Podstatou vynálezu jsou anorganické nosiče modifikované (3-fenoxypropyl)silyl skupinou vzniklé interakcí anorganického materiálu A kde představuje SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 nebo sklo s organokřemičitým činidlem obecného vzorce



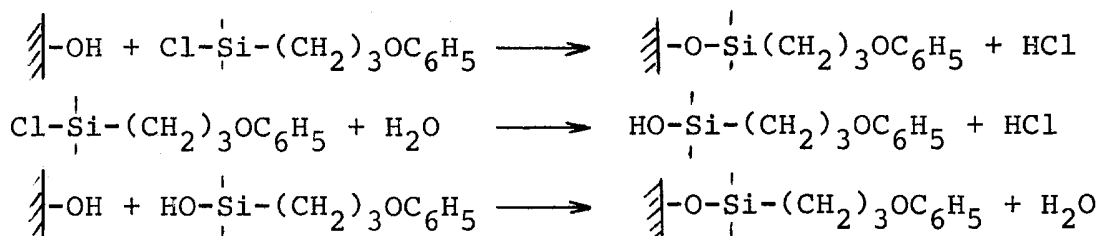
238 317

kde R^1 představuje chlor nebo alkoxylo o jednom až čtyřech atomech uhlíku, R^2 představuje R^1 nebo methyl.

Anorganické materiály jsou běžně dostupné a jejich zrnitost, povrch i velikost porů se řídí požadavky jejich aplikace; například pro použití v kapalinové chromatografii jsou vhodné částečně hydratované křemičité oxidy (siliky) o průměru částic 3-50 μm výhodně kulového tvaru o povrchu 30 až 600 m^2/g a středním průměru porů 3 až 30 nm pro jiné aplikace například pro použití těchto materiálů jako plniv do polymerů nejsou nutné poresní materiály.

Organokřemičitá činidla nutná k přípravě anorganických materiálů podle vynálezu lze snadno připravit podle **čs. autor. osvědčení 224 790** reakcí allylphenyletheru s trichlorsilanem nebo methyldichlorsilanem.

Interakce mezi anorganickým materiálem a organokřemičitým činidlem probíhá mezi hydroxylovou skupinou anorganického materiálu a vazbou Si-Cl organokřemičitého činidla, při čemž tato skupina někdy bývá předem zhydrolysována na silanolovou skupinu



kde --- představuje povrch anorganického nosiče A.

Interakcí tedy vzniká chlorovodík, který je vhodné z reakce odstranit. Chlorovodík lze částečně odstranit fyzikálním způsobem (např. profukováním směsi inertním plynem), pro jeho úplné odstranění je však výhodné použít chemického vázání vhodným akceptorem např. terc. aminem, pyridinem, chinolinem a pod. Zvláště výhodné je k tomuto účelu použití hexamethyldisilazanu, který má tu výhodu, že trimethylsilyluje ty hydroxylové skupiny povrchu, které se nezúčastnily interakce s 3-fenoxypentyltrichlorsilanem nebo (3-fenoxypentyl)methyldichlorsilanem. Obdobným způsobem probíhá úprava nosiče je-li R^1 = alkoxylo, není však zapotřebí akceptor chlorovodíku.

Vlastní interakci je vhodné provádět v aprotickém rozpouštědle, výhodně toluenu, za teploty od 20°C do teploty varu rozpouštědla v přítomnosti akceptoru chlorovodíku dodaném buď předem,

současně nebo po organokřemičitém činidle. Vzájemný poměr anorganického materiálu a organokřemičitého se řídí jednak zamýšlenou aplikací, jednak podle velikostí povrchu anorganického materiálu. Lze předpokládat, že při monomolekulárním pokrytí povrchu nosiče zaujme jedna 3-fenoxypopylsilylskupina přibližně $0,25$ až 1 nm^2 dostupného povrchu.

Po provedené interakci je vhodné promýt modifikované materiály rozpouštědly odstraňující případný přebytek činidla, nezreagovaný akceptor chlorovodíku, produkt jeho reakce s chlorovodíkem a vedlejší produkty. Velmi často bývá účelné modifikovaný materiál sušit. Takto připravené materiály obsahují chemicky vázané fenoxypopylsilylskupiny (což bylo prokázáno infračervenou spektroskopií) a uplatňují se v řadě oborů, především pak jako nosiče v chromatografii a jako plniva makromolekulárních látek.

Dále uvedené příklady charakterisují látky podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly nebo omezovaly. Navážky jsou v hmotnostních dílech.

Příklad 1

325 dílů 3-fenoxypopyltrichlorsilanu bylo rozpuštěno v 8000 dílech toluenu a přidáno 300 dílů vysušené siliky o středním průměru porů 10 nm a specifickém povrchu $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Směs byla ponechána stát týden, potom 48 h. udržována ve varu, přidáno 300 dílů pyridinu a po týdnu odfiltrována a promyta toluenem, methanolem, směsí methanolu a vody 1:1, znovu methanolem a sušena. V produktu bylo zjištěno $4,9 \%$ C a v infračerveném spektru byly zjištěny tyto pásy (KBr tableta) dublet valenční vibrace alifatické CH_2 skupiny u 2920 a 2950 cm^{-1} , pás uhlíkatého skeletu fenylu u 1599 cm^{-1} , komplexní pás u 780 cm^{-1} odpovídající mimoúrovňové deformační vibraci C-H fenylové skupiny.

Příklad 2

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo pyridinu byl použit hexamethyldisilazan. Produkt obsahoval $5,1 \%$ C a v jeho infračerveném spektru byly rovněž nalezeny pásy uvedené v příkladu 1.

Příklad 3

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo 3-fenoxypopyl-

propyltrichlorsilanu byl použit (3-fenoxypropyl)methyldichlorsilan. Produkt obsahoval 5,1 % C a v jeho infračerveném spektru byly rovněž nalezeny pásy uvedené v příkladu 1.

Příklad 4

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky byla použita alumina (Al_2O_3) s měrným povrchem $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Produkt obsahoval 3,9 % C a v jeho infračerveném spektru byly rovněž nalezeny pásy uvedené v příkladu 1.

Příklad 5

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky byl použit velmi jemný oxid titaničitý o středním průměru částic $1 \mu\text{m}$. Produkt obsahoval 0,4 % C a v jeho infračerveném spektru byly nalezeny pásy uvedené v příkladu 1.

Příklad 6

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky bylo použito poresního skla [Corning Glass CPG 10 typ 240] o středním průměru porů 25 nm a specifickém povrchu $95 \text{ m}^2/\text{g}$. Produkt obsahoval 3 % C a v jeho infračerveném spektru byly nalezeny pásy uvedené v příkladu 1.

Příklad 7

300 dílů 3-fenoxypropyltrimethoxysilanu bylo rozpuštěno v 6000 dílech toluenu a ke směsi bylo přidáno 350 dílů siliky o specifickém povrchu $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Směs byla ponechána stát týden, poté zahřáta na 70°C po 3 h. a po promytí toluenem a acetonem byl získán materiál o obsahu 3,1 % C v jehož IČ spektru byly nalezeny pásy jako v příkladu 1.

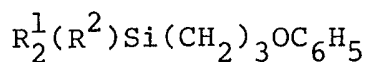
Příklad 8

Příklad 7 byl zopakován s tím rozdílem, že místo 3-fenoxypropyltrimethoxysilanu byl použit 3-fenoxypropyltris(2-ethoxyethoxy)silan. Získaný materiál obsahoval 2,9 % C a v IČ spektru vykazoval stejné pásy jako v příkladu 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

236 317

Anorganické nosiče modifikované (3-fenoxypropyl)silyl_skupinou vzniklé interakcí anorganického póresního nebo nepóresního materiálu A, kde A představuje SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 nebo sklo s organokřemičitým činidlem obecného vzorce



kde představuje R^1 chlor nebo alkoxy skupinu o jednom až čtyřech atomech uhlíku, R^2 je R^1 nebo methyl.