



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 990

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 11 83
(21) (PV 8660-83)

(51) Int. Cl.³ C 01 B 33/157

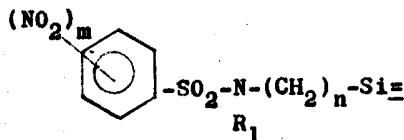
(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 12 86

(75)

Autor vynálezu NONDEK LUBOMÍR ing. CSc., PRAHA

(54) Modifikovaný silikagel pro kapalinovou chromatografii a způsob jeho výroby

Modifikovaný silikagel pro kapalinovou chromatografii obecného vzorce



kde $r_1 = \text{H}$, alkyl, $n = 1$ až 4 a $m = 1$ až 3 .

Způsob výroby modifikovaného silikagelu výše uvedeného složení, při kterém se silikagel původně modifikovaný chemicky vázaným alifatickým primárním nebo sekundárním aminem převede působením nitrovaných benzensulfohalogenidů na příslušný chemicky vázaný nitrovaný benzensulfonamid.

Modifikovaný silikagel podle tohoto vynálezu nebyl dosud popsán a představuje nový typ sorbentu s chemicky vázanými nitroaromatickými skupinami. Vyznačuje se schopností tvořit komplexy s aromatickými polykondenzovanými uhlovodíky.

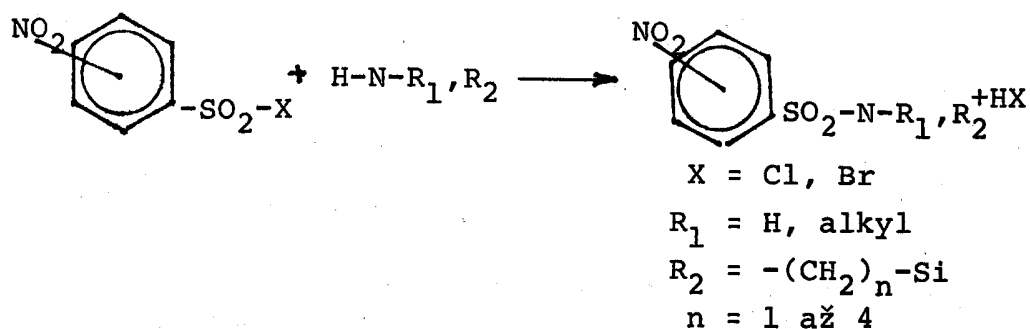
Vynález se týká modifikovaného silikagelu pro kapalinovou chromatografii a způsobu jeho výroby.

Příprava chemicky modifikovaných sorbentů na bázi silikagelu, na jehož povrchu jsou vázány nitroaromáty, je popsána několika autory (J. Chromatogr. 108, 85 (1975), J. Chromatogr. 155, 187 (1978), J. Chromatogr. 234, 321 (1982) a J. Chromatogr. 260, 305 (1983)). Tyto sorbenty mohou být jednak připraveny působením příslušného chlor či alkokysilanu na silikagel (viz např. Chromatographia 13, 277 (1980)) nebo podstatně jednodušším způsobem, který obchází komplikovanou syntézu příslušného reaktivního silánu.

Takový způsob je například založen na reakci chemicky vázaných alkylaminů s reaktivními nitroaromatickými sloučeninami. Tak mohou být tyto chemicky vázané aminy převedeny na chemicky vázané nitrované aniliny (J. Chromatogr. 155, 187 (1978)), nitrované aromatické imidy (J. Chromatogr. 108, 85 (1975)) či nitrované aromatické sulfony (J. Chromatogr. 260, 305 (1982)).

Ukazuje se však, že v některých případech je zmíněná konverze chemicky vázaného alifatického aminu na příslušné nitroaromáty neúplná a takto připravené sorbenty mají obvykle nevhodné chromatografické vlastnosti. Ze zmíněných reakcí probíhá kvantitativně pouze konverze alifatické aminoskupiny na 2,4-dinitroanilinové skupiny (J. Chromatogr. 155, 187 (1978) a 260, 305 (1982)).

Podle tohoto vynálezu bylo zjištěno, že přeměna primárních a sekundárních aminů chemicky vázaných na povrchu silikagelu na chemicky vázané nitrované benzensulfonamidy probíhá kvantitativně již za velmi mírných reakčních podmínek podle obecného reakčního schématu



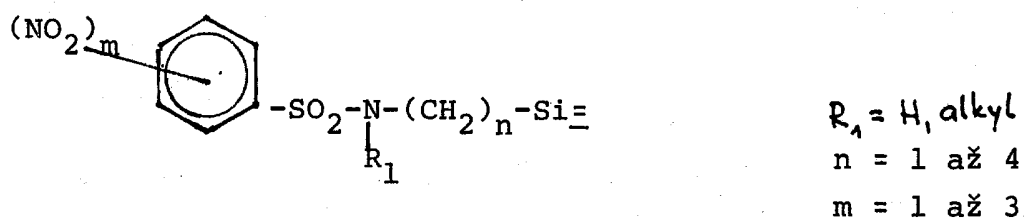
233 990

Modifikovaný silikagel, který je připraven podle výše uvedené rovnice nebyl dosud popsán a představuje tak nový typ sorbentu s chemicky vázanými nitroaromatickými skupinami. Podobně jako obdobné sorbenty modifikované chemicky vázanými nitroaromatickými imidy, sulfony a aniliny se tento typ silikagelu vyznačuje schopností tvořit komplexy s aromatickými polykondenzovanými uhlovodíky.

Jeho vysoká dělicí schopnost je doložena hodnotami retenčních časů, které jsou mimo jiné závislé na počtu nitro skupin ve výchozím benzensulfohalogenidu. Během studia těchto sorbentů pro vysoce účinnou kapalinovou chromatografii byla zjištěna jejich vysoká stálost, která dovoluje užívat uvedené sorbenty pro analýzu vzorků ropy, ropných frakcí, benzínu a podobných směsí obsahujících aromáty a heteroaromáty po dobu mnoha měsíců, aniž by byla pozorována změna dělicích schopností.

Navíc, di- a trinitrobenzensulfonamidy vázané chemicky na povrch silikagelu vykazují vyšší komplexotvornou schopnost než příslušné nitrované aniliny. Při tom je zachována snadnost a reprodukovatelnost přípravy příslušných sorbentů, která je analogická přípravě sorbentů s chemicky vázanými nitrovanými aniliny (AO č. 194 081, 1982).

Podstatou vynálezu je tedy chemicky modifikovaný silikagel obecného vzorce (I)



při jehož přípravě se silikagel nesoucí chemicky vázaný primární či sekundární amin uvede ve styk s roztokem příslušného sulfonylhalogenidu. Tato reakce pak může probíhat buď ve vodně-organickém roztoku, při čemž je vzniklý halogenovodík vázán například uhličitánem či kyselým uhličitánem sodným, nebo ve vhodném

aprotickém rozpouštědle, jako například dimetylsulfoxid či tetrahydrofuran, přičemž vznikající halogenovodík je vázán přídavkem pyridinu či trialkylaminu.

Příprava chemicky modifikovaného silikagelu obecného vzorce (I) i jeho vlastnosti jsou doloženy následujícími příklady, které nijak neomezují ani nevymezují rozsah platnosti vynálezu.

Příklad 1

Ve 100 ml Erlenmayerově baňce se smíchá 5 g silikagelu o specifickém povrchu $210 \text{ m}^2/\text{g}$ a velikosti částic cca $10 \text{ }\mu\text{m}$ modifikovaného γ -aminopropyltriethoxysilanem ($0,9 \text{ mekv H}_2\text{N-}/\text{g}$) s 50 ml vodného metanolu (1:1 objem.) a 5 g jemně rozetřeného kyselého uhlíčitanu sodného. Zmíněná směs se zahřeje za míchání na 50°C a během 30 minut se po částech přidává 5 mekv orto-nitrobenzensulfobromidu. Poté se reakční směs míchá při 50°C další 2 hodiny, tuhý podíl se odfiltruje skleněnou fritou a promyje 250 ml vroucí vody a 150 ml metanolu. Poté se modifikovaný silikagel přenesé do Soxhletova extraktoru, kde se po dobu 8 hodin ^{extrahuje} vřoucí tetrahydrofuranem. Po vysušení při 60°C je získáno 5,5 g chemicky modifikovaného silikagelu. Elementární analýzou je zjištěna více než 99 %-ní konverze původních aminoskupin na orto-nitrobenzensulfonamidové skupiny. 2 g výše uvedeného sorbentu se suspenduje v 15 ml chloridu uhlíčitého po dobu 5 minut za použití ultrazvukové lázně. Suspenze je pod tlakem 50 MPa vháněna do kolony z nerezové oceli o rozměrech $250 \times 4 \text{ mm}$, která je konstruována pro vysoce účinnou kapalinovou chromatografii. Naplněná kolona je 24 hodin promývána čistým n-heptanem a použita poté k dělení testovací směsi polykondenzovaných aromatických uhlovodíků (Tabulka I).

Příklad 2

K suspenzi silikagelu s chemicky vázanými aminopropylskupinami připravené dle Příkladu 1 se přidá za normální teploty a občasněho míchání po dobu jedné hodiny 5 mekv 2,4-dinitrobenzensulfchloridu a směs se poté nechá 24 hodin stát. Po odfiltrování tuhého podílu se postupuje analogicky dle příkladu 1. Je tak získáno 5,6 g chemicky modifikovaného silikagelu, přičemž konverze výchozího aminu je vyšší než 99 %. Stejně jako v příkladu 1 je připravena kolona, na níž je chromatograficky dělena směs polykondenzovaných aromatických uhlovodíků (Tabulka I). Je patrné, že silikagel modifikovaný 2,4-dinitrobenzensulfonamidem je účinnější sor-

bent než silikagel modifikovaný 2,4-dinitroanilinovými skupinami.

Příklad 3

Ve 250 ml kulaté baňce se pod zpětným chladičem refluxuje za míchání suspenze 5 g 4-aminobutyl silikagelu (0,75 mval/g) v 50 ml suchého tetrahydrofuranu s 1 ml suchého pyridinu. Během 30 min se přikape 5 mval 2,4,6-trinitrobenzensulfochloridu v 30 ml suchého tetrahydrofuranu. Směs se refluxuje dále po dobu 3 hodin. Poté se tuhý podíl odfiltruje na skleněné fritě a promyje 250 ml vroucí vody a 250 ml vroucího metanolu. Poté se chemicky modifikovaný silikagel extrahuje v Soxhletově extraktoru tetrahydrofuranem po dobu 8 hodin. Je získáno 5,6 g produktu, přičemž konverze původního aminu na chemicky vázaný 2,4,6-trinitrobenzensulfonamid je cca 95 %. Po naplnění do kolony dle příkladu 1 je chromatograficky dělena testovací směs polykondenzovaných aromatických uhlovodíků (Tabulka 1).

Tabulka 1

Uhlovodík	Retenční čas (minuty)			
	Srv. sorbent	Sorbent I	Sorbent II	Sorbent III
Benzen	2,0	2,0	2,1	2,2
Naftalen	2,3	2,2	3,7	4,1
Anthracen	3,8	3,6	6,7	8,1
Pyren	4,6	4,0	8,9	12,0

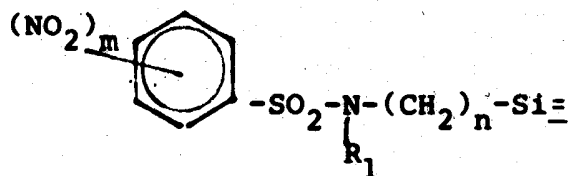
Srv. sorbent byl připraven převedením aminopropyl silikagelu na 2,4-dinitranilinopropyl silikagel (J. Chromatogr. 155, 187 (1978)). Sorbenty I, II a III odpovídají chemicky modifikovaným silikagelům připraveným dle příkladů 1, 2 a 3.

Průtok mobilní fáze složené z n-heptanu a dichlormetanu (15 % objem.) byl 1,5 ml/min.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 988

1. Modifikovaný silikagel pro kapalinovou chromatografii obecného vzorce



kde $\text{R}_1 = \text{H}$, alkyl, $n = 1$ až 4 , $m = 1$ až 3 .

2. Způsob výroby modifikovaného silikagelu podle bodu 1,
 vyznačený tím, že se silikagel původně modifikovaný chemicky vázaným alifatickým primárním či sekundárním aminem převede působením nitrovaných benzensulfohalogenidů na příslušný chemicky vázaný nitrovaný benzensulfonamid.