



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257525

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

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

(22) Přihlášeno 10 01 86

(21) PV 248-86.M

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 02 89

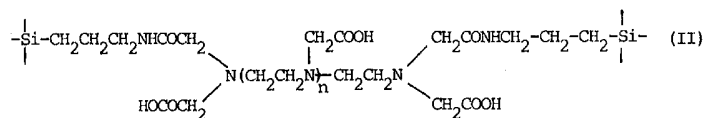
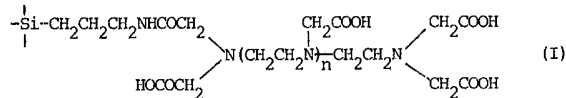
(75)

Autor vynálezu

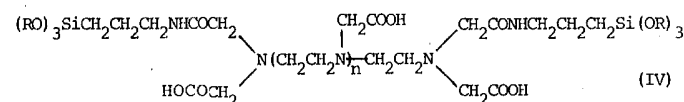
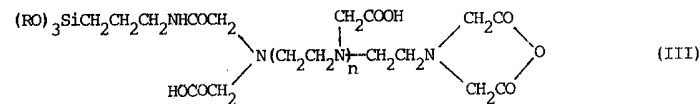
PORSCH BEDŘICH ing. CSc., KAHOVEC JAROSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Anorganické materiály modifikované chemicky vázanými komplexonovými seskupeními

Jsou popsány anorganické materiály s povrchem modifikovaným chemicky vázanými komplexonovými seskupeními, vyznačené tím, že sestávají z anorganického porézního nebo neporézního materiálu vybraného ze skupiny sestávající z kysličníku křemičitého, kysličníku hlinitého, kysličníku titaničitého a skla, jejichž povrch je modifikován chemicky vázanými komplexonovými seskupeními obecného vzorce I a II.



kde $n = 1$ nebo 0 . Podstata přípravy materiálů spočívá v reakci výše uvedeného anorganického porézního nebo neporézního materiálu s organokřemičitými činidly obecného vzorce III a IV



kde R = methyl, ethyl a $n = 0$ nebo 1 .

Vynález se týká anorganických materiálů modifikovaných komplexonovým seskupením, které je k jejich povrchu vázáno chemickou vazbou.

V technických oborech, jako je kapalinová chromatografie, immobilizace enzymů, heterogenní katalýza, příprava plněných polymerů nebo laminátů, se uplatňují anorganické materiály, jako silikagel, porézní sklo, alumina, oxid titaničitý modifikované organokřemičitými sloučeninami, které na jejich povrch zavádějí různé organické funkční skupiny (viz například K.K. Unger: Porous Silica, Elsevier, New York 1979).

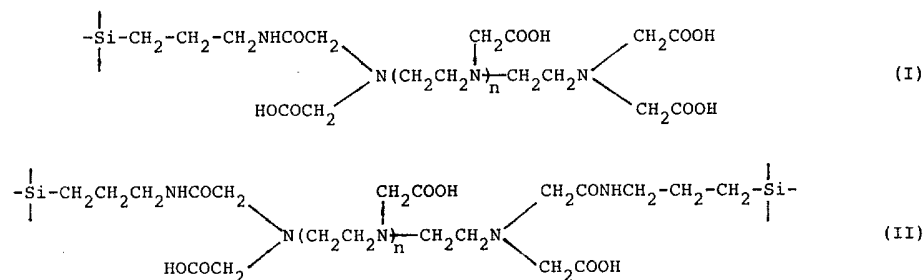
V této široké paletě materiálů dosud chybí anorganické materiály modifikované komplexonovým seskupením na bázi ethylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA) nebo diethylenetriaminpentaoctové kyseliny (DTPA). Je tomu tak proto, že dosud nebyla známa vhodná alkoxysilyl (nebo chlorsilyl) modifikovaná komplexonová sloučenina, která by snadnou přípravu takových materiálů umožnila.

Jsou známy anorganické materiály s chelatujícím seskupením ethylendiaminového nebo 8-hydrochinolinového typu, protože k jejich přípravě existují dostupné alkoxysilany nesoucí příslušné skupiny (Pleuddemann E.P.: Silane Coupling Agents, Plenum Press, New York, 1980). Jejich hlavním nedostatkem je nízká chelatující schopnost ve srovnání s EDTA nebo DTPA. Ani příprava anorganických materiálů s chelatujícími skupinami EDTA, resp. DTPA-modifikací komerčně dostupnými silany, jako je 3-aminopropyltriethoxysilan nebo 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilan a následnou polymeranalogickou reakcí s vhodným derivátem EDTA, resp. DTPA - nebyla dosud popsána.

Zjistili jsme, že tímto postupem se nedospěje k dobrým výsledkům, protože polymeranalogická reakce je zdlouhavá, neprobíhá kvantitativně, výsledný povrch je z hlediska interakcí vždy značně heterogenní a dosahuje se pouze nízkých chelatačních kapacit. Na druhé straně existují polymerní komplexony, které nesou seskupení EDTA nebo DTPA (viz například čs. AO č. 211 634).

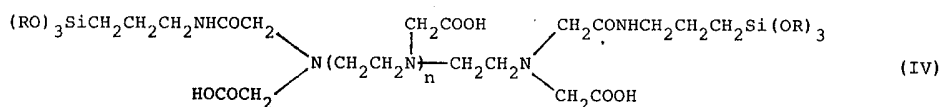
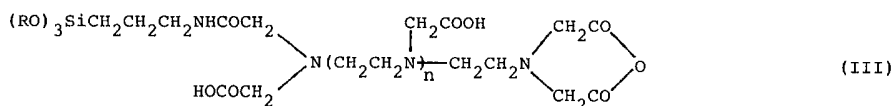
Obecnou nevýhodou těchto materiálů je, že botnají a některé obsahují funkční skupiny i ve hmotě, ne pouze na povrchu. Důsledkem je kromě malé mechanické stability i pomalé ustavování rovnováhy při chelataci kationtů.

Tyto nedostatky řeší anorganické materiály podle vynálezu. Podstatou vynálezu jsou anorganické materiály s povrchem modifikovaným chemicky vázanými komplexonovými seskupeními vyznačené tím, že sestávají z anorganického porézního nebo neporézního materiálu vybraného ze skupiny sestávající z kysličníku křemičitého, kysličníku hlinitého, kysličníku titaničitého a skla, jejichž povrch je modifikován chemicky vázanými komplexonovými seskupeními obecného vzorce I a II



kde $n = 1$ nebo 0 .

Podstata přípravy materiálů podle vynálezu spočívá v reakci anorganického porézního nebo neporézního materiálu, vybraného ze skupiny sestávající z kysličníku křemičitého, kysličníku hlinitého, kysličníku titaničitého nebo skla, s organokřemičitými činidly obecného vzorce III a IV

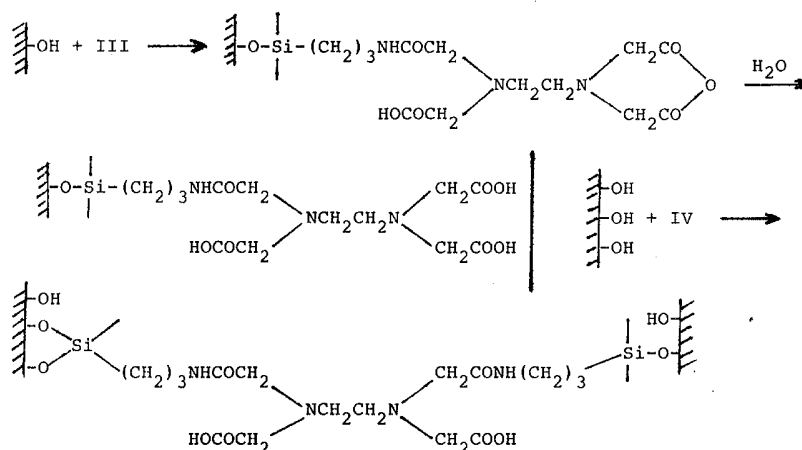


kde R = methyl, ethyl a n = 0 nebo 1.

Tyto materiály jsou snadno připravitelné v jediné operaci (s následnou hydrolyzou), přičemž na povrchu jsou pevnou chemickou vazbou vázána pouze seskupení I a II. Organokřemičitá žinidla III a IV nutná k přípravě materiálů podle vynálezu lze snadno vyrobit podle čs. AO 256 456 reakcí 3-trialkoxysilylpropylaminu s dianhydridy komplexů v bezvodém prostředí.

Potřebné anorganické materiály jsou běžně dostupné a jejich volba se řídí požadavky aplikace. Například pro kapalinovou chromatografii jsou vhodné silikagely o střední velikosti částic 3 až 50 μm o specifickém povrchu 5 až 600 m^2/g .

Reakce mezi nosičem a organokřemičitým činidlem probíhá mezi hydroxylovými skupinami nosiče a skupinou alkoxylovou, resp. hydroxylovou (vzniklou hydrolýzou) činidel III, event. IV. V případě $n = 0$ tedy:



Tím se vytvoří pevná chemická vazba k povrchu nosiče a povrch obsahuje seskupení I a II.

Reakci lze provádět v polárních rozpouštědlech jako jsou alkoholy, dimethylformamid, pyridin, voda při teplotách od 15 °C do teploty varu příslušného rozpouštědla. Po reakci je výhodné promýt modifikované materiály rozpouštědly odstraňujícími přebytek činidel a výsledný materiál sušit.

Dále uvedené příklady charakterizují látky podle vynálezu, aniž jej omezují.

P ř í k l a d 1

Do roztoku směsi silanů III a IV (R ... ethyl, n = 0; 15 g) v methanolu (300 ml) se vnese 13 g silikagelu o velikosti částic 10 μm , měrný povrch 450 m^2/g . Směs se ponechá reagovat za občasného míchání při teplotě místnosti 240 hodin. Výsledný produkt se po odsátí promyje methanolem, vodou, methanolem a suší 3 hodiny při 85 $^{\circ}\text{C}$.
Výměnná kapacita: 0,63 mmol Cu^{++}/g .

P ř í k l a d 2

Směs silanů jako v příkladu 1 (13 g) se rozpustí ve 300 ml destilované vody při 45 °C a vnese se silikagel (13 g, shodný s příkladem 1). Směs se zahřívá 8 hodin na 80 °C. Produkt se odsaje, promyje vodou, methanolem a suší 3 hodiny při 85 °C.
Výměnná kapacita: 0,51 mmol Cu⁺⁺/g.

P ř í k l a d 3

Jako v příkladu 1 s tím, že místo silikagelu se použije porézní sklo.

P ř í k l a d 4

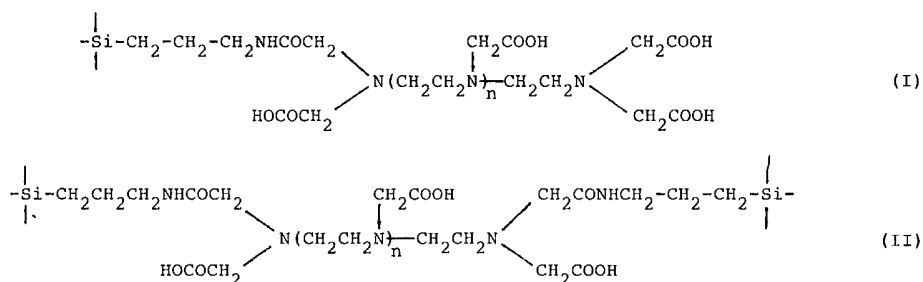
Jako v příkladu 2 s tím, že místo silikagelu se použije kysličník hlinitý.

P ř í k l a d 5

Jako v příkladu 1 s tím, že místo silikagelu se použije kysličník titaničitý.

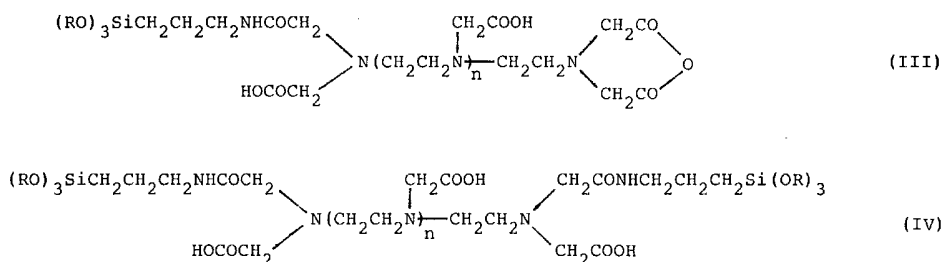
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Anorganické materiály modifikované chemicky vázanými komplexonovými seskupeními vyznačený tím, že sestávají z anorganického porézního nebo neporézního materiálu vybraného ze skupiny sestávající z kysličníku křemičitého, kysličníku hlinitého, kysličníku titaničitého a skla, jejichž povrch je modifikován chemicky vázanými komplexonovými seskupeními obecného vzorce I a II



kde $n = 1$ nebo 0 .

2. Způsob přípravy anorganických materiálů modifikovaných komplexonovým seskupením podle bodu 1, vyznačený tím, že anorganický materiál jako v bodě 1, reaguje s organokřemičitými či-nidly obecného vzorce III a IV



kde $n = 0$ nebo 1 a $R = \text{methyl, ethyl}$.