



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240634

(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

(21) Přihlášeno 28 05 84
(22) PV 4008-84

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

REISSOVÁ ALENA ing., KRALUPY nad Vltavou; ČAPKA MARTIN ing. CSc.,
PRAHA

(54) Anorganické materiály modifikované cyklopentadienylsilylskupinou

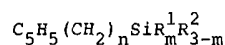
Anorganické materiály modifikované cyklopentadienylsilylskupinou, vzniklé interakcí anorganického porézního nebo neporézního materiálu A, kde A představuje SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , sklo, keramiku nebo aluminosilikát s organokřemičitými činidly obecného vzorce $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_m^1\text{R}_{3-m}^2$ a kde představuje n celé číslo 1 až 12, m celé číslo 0, 1 nebo 2, R^1 alkyl o jednom až čtyřech atomech uhlíku, R^2 alkoxy skupinu o jedné až čtyřech atomech uhlíku, atom chloru nebo bromu.

Takto připravené materiály obsahují chemicky vázané cyklopentadienylové skupiny a mohou se uplatnit jako sorbenty v chromatografii, nosiče heterogenizovaných homogenních katalyzátorů a jako plniva makromolekulárních látek.

Vynález se týká anorganických materiálů modifikovaných cyklopentadienylovými skupinami, které jsou k povrchu nosiče vázány chemickou vazbou.

V řadě technických oborů se uplatňují anorganické materiály jako silikagel, alumina, oxid titaničitý, porézní sklo modifikované organokřemičitými sloučeninami, které zavádějí na jejich povrch různé funkční skupiny (například E. Grushka: Bouded stationary phases in chromatography, Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor 1972, K. K. Unger: Porous silica, Elsevier, New York 1979). Takto upravené anorganické materiály se používají k heterogenizaci homogenních katalyzátorů, jako nosiče pro fixaci enzymů, v kapalinové chromatografii nebo jako plniva polymerů.

Podstatou vynálezu jsou dosud nepopsané anorganické nosiče modifikované cyklopentadienylsilylskupinami, vzniklé interakcí anorganického porézního nebo neporézního materiálu, vybraného ze skupiny sestávající z oxidu křemičitého, oxidu hlinitého, oxidu titaničitého, skla, keramiky nebo alumosilikátu s organokřemičitým činidlem obecného vzorce



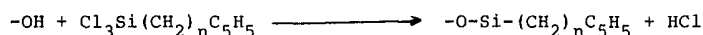
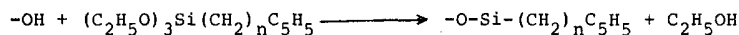
kde představuje

- n celé číslo 1 až 12,
 m celé číslo 0, 1, nebo 2,
 R^1 alkyl o jednom až čtyřech atomech uhlíku a
 R^2 alkoxy skupinu o jednom až čtyřech atomech uhlíku, atom chlóru nebo bromu.

Tyto materiály jsou snadno připravitelné, přičemž cyklopentadienylsilylskupiny jsou na povrch pevně vázány chemickou vazbou.

Potřebné anorganické materiály jsou běžně dostupné a jejich zrnitost, povrch i velikost pórů se řídí požadavky jejich aplikace. Organokřemičitá činidla nutná k přípravě anorganických materiálů podle vynálezu lze snadno připravit.

Interakce mezi anorganickým nosičem a organokřemičitým činidlem probíhá mezi hydroxylovou skupinou anorganického nosiče a vazbou $\text{R}^2\text{-Si}$, případně vazbou HO-Si , vzniklou hydrolyzou vazby $\text{R}^2\text{-Si}$, např.:



kde

$-\text{OH}$ představuje povrch anorganického nosiče. Touto interakcí se tedy vytvoří pevná chemická vazba mezi povrchem nosiče a organokřemičitým činidlem a povrch je tak modifikován stejnorodými skupinami.

Při interakci nosiče s alkoxy silany vzniká alkohol, který je vhodné z reakční směsi odstranit azeotropickou destilací s rozpouštědlem. V případě chlorsilanů se uvolňuje chlorovodík, který lze částečně odstranit fyzikálním způsobem, např. profukováním reakční směsi inertním plynem, pro jeho úplné odstranění je však výhodné použít chemické vázání vhodným akceptorem. Zvláště výhodné je k tomuto účelu použití hexamylsilylazánu, který má tu výhodu, že trimetylsilyluje ty hydroxylové skupiny povrchu, které se nezúčastnily interakce s cyklopentadienylovými silany.

Vlastní interakci lze provádět v rozpouštědle jako toluenu nebo tetrahydrofuranu od 15 °C do teploty varu rozpouštědla v přítomnosti akceptoru chlorovodíku dodaného předem, současně nebo po organickém činidle.

Po vlastní interakci je vhodné promýt modifikované materiály rozpouštědly odstraňující přebytek činidla, nezaagovaný akceptor chlorovodíku, produkt jeho reakce s chlorovodíkem a vedlejší produkty. Velmi často bývá účelné modifikovaný materiál sušit.

Takto připravené materiály obsahují chemicky vázané cyklopentadienylové skupiny a mohou se uplatnit jako sorbenty v chromatografii, nosiče heterogenizovaných homogenních katalyzátorů a jako plniva makromolekulárních látek.

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

P ř í k l a d 1

300 dílů vysušené siliky o středním průměru pórů 3,5 nm a specifickém povrchu 468 m²/g bylo převrstveno 600 díly toluenu a bylo přidáno 15 dílů 3-cyklopentadienylpropyltriethoxysilanu. Směs byla zahřívána na teplotu varu po dobu 4 h. Poté bylo rozpouštědlo oddestilováno, silika byla promyta třikrát toluenem a vysušena ve vakuu. K takto upravené silici bylo přidáno 7 dílů hexametyldisilazanu. Reakční směs byla třepána 3 h a silika byla promyta toluenem do úplného odbarvení a poté byla vysušena za vakua. V produktu byly zjištěny 3 % C a v infračerveném spektru byly pásy 3 040 a 2 970 cm⁻¹, které lze připsat vibracím cyklopentadienylového kruhu.

P ř í k l a d 2

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo 3-cyklopentadienylpropyltriethoxysilanu bylo použito 3-cyklopentadienylpropyltrichlorsilanu. Produkt obsahoval 3,5 % C a v jeho infračerveném spektru byly rovněž nalezeny shodné pásy jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 3

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky byla použita alumina (Al₂O₃) s měrným povrchem 150 m²/g. Získaný produkt obsahoval 2 % C a jeho infračervené spektrum vykazovalo stejné pásy, jaké jsou uvedeny v příkladu 1.

P ř í k l a d 4

Příklad 2 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky byl použit velmi jemný oxid titaničitý o středním průměru částic 1 μm. Produkt obsahoval 1,1 % C, v jeho infračerveném spektru byly nalezeny pásy jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 5

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky bylo použito porézního skla (Corning Glass CPG 10 typ 240) o středním průměru pórů 25 nm a specifickém povrchu 95 m²/g a místo 3-cyklopentadienylpropyltriethoxysilanu bylo použito cyklopentadienylmethyltribromsilanu. Produkt obsahoval 1,3 % C a v jeho infračerveném spektru byly nalezeny pásy jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 6

Příklad 3 byl zopakován s tím rozdílem, že místo 3-cyklopentadienylpropyltriethoxysilanu bylo použito 5-cyklopentadienylpentylidimetylbutoxysilanu. Získaný produkt obsahoval 2,1 % C a vykazoval v IČ spektru stejné pásy jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 7

35 dílů cyklopentadienyldimethylchlorsilanu bylo rozpouštěno v 700 dílech toluenu a ke směsi bylo přidáno 250 dílů siliky o specifickém povrchu $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Směs byla ponechána stát týden, poté zahřáta na 120°C po dobu 2 h a po promytí toluenem a acetonem byl získán materiál o obsahu 2,5 % C, v jehož IČ spektru byly nalezeny pásy jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 8

Příklad 7 byl zopakován s tím rozdílem, že místo cyklopentadienyldimethylchlorsilanu byl použit cyklopentadienyl/dodecylmetoxydibutylsilan/. Produkt obsahoval 4 % C a jeho infračervené spektrum vykazovalo stejné pásy jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 9

Příklad 7 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky byla použita keramická porovina o zrnění 0,1 až 0,2 mm. Produkt obsahoval 5,1 % C a jeho infračervené spektrum vykazovalo pásy stejné jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 10

Příklad 7 byl zopakován s tím rozdílem, že místo siliky bylo použito molekulové síto 4A. Byl získán materiál o obsahu 3,7 % C, v jehož IČ spektru byly nalezeny pásy jako v příkladu 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Anorganické materiály modifikované cyklopentadienylsilylskupinou, vzniklé interakcí anorganického porézního nebo neporézního materiálu A, kde A představuje SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , sklo, keramiku nebo alumosilikát, s organokřemičitými činidly obecného vzorce $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_m^1\text{R}_{3-m}^2$, kde představuje n celé číslo 1 až 12, m celé číslo 0, 1 nebo 2, R^1 alkyl o jednom až čtyřech atomech uhlíku, R^2 alkoxy skupinu o jednom až čtyřech atomech uhlíku, atom chloru nebo bromu.