



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207861

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 D 15/08

(22) Přihlášeno 24 11 78

(21) (PV 7719—78)

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 30 05 83

(75)

Autor vynálezu

VOZKA STANISLAV RNDr. CSc., ŠPAČEK PAVEL ing. CSc., KUBÍN
MIROSLAV ing. CSc., PORSCH BEDŘICH ing. CSc. a HOLLER PETR
ing., Praha

(54) Způsob přípravy silikagelového sorbentu pro kapalinovou chromatografii v obrácené fázi s možností regulace množství vázaného uhlíku

1

Vynález se týká způsobu výroby silikagelového sorbentu pro kapalinovou chromatografii v obrácené fázi s možností regulace množství vázaného uhlíku.

Při preparativní i analytické kapalinové chromatografii se často s úspěchem používá polární mobilní fáze a porézní nosič na bázi silikagelu, jehož povrch je modifikován chemicky vázanou nepolární organickou fází, tzv. chromatografie s obrácenými fázemi. Jedná se zpravidla o modifikaci vazbou alifatického řetězce s jedním až osmnácti atomy uhlíku, přičemž optimální délka navázaného řetězce a tím i procentuální obsah uhlíku a vodíku závisí na charakteru dělené směsi: zhruba lze říci, že čím je menší rozdíl v polaritě molekul dělených látek, tím je třeba použít sorbentu s vyšším obsahem vázaného uhlíku. Na druhé straně však platí, že čím je alifatický řetězec vázaný na silikagel delší, tím obtížněji se ze sterických důvodů dosahuje úplné konverze silanolových skupin původního silikagelu; chceme-li proto vyloučit možnost nežádoucí separace látek jiným mechanismem než je chromatografie s obrácenými fázemi (tj. např. sorpcí), musíme eliminovat nezreagované silanolové

2

skupiny dodatečnou reakcí se stericky málo náročnými molekulami (hexametyldisilazan nebo trimethylchlorsilan ap.).

Jako reaktivní látky pro chemickou modifikaci povrchu silikagelu se zpravidla používají alkylhalogensilany a alkylalkoxysilany s různě velkým alkylem a případně hexametyldisilazan pro vazbu jednouhlíkatých zbytků. Z alkylhalogensilanů se při reakci uvolňuje halogenovodík, z hexametyldisilazanu amoniak, a silanizace se tedy v prvním případě dá urychlit např. přidávkou suchého pyridinu, který váže halogenovodík za vzniku pyridiniumhalogenidu, ve druhém se obvykle aparatura profukuje dusíkem, aby se odstraňoval vznikající plyný amoniak. Nevýhodou tohoto nejčastěji používaného postupu je především dvoustupňová syntéza, kdy v prvním reakčním kroku se váže objemnější alkyl, ve druhém pak reaguje hexametyldisilazan se zbývajících silanolovými skupinami, se všemi z toho plynoucími důsledky jako čas, náklady na chemikálie, nároky na pečlivé provádění řady operací, atd. Jinou nevýhodou je i to, že povrchové vlastnosti modifikovaného sorbentu a tedy i jeho dělicí schopnost při chromato-

grafii s reverzními fázemi závisí na typu alkyly reagujícího v prvním stadiu syntézy, tj. na relativním obsahu vázaného uhlíku, což v případě, kdy je žádoucí mít k dispozici řadu sorbentů lišících se obsahem uhlíku, klade zvýšené nároky na finanční a surovinové zabezpečení výroby. Také katalýza pyridinem a profukování aparatury dusíkem znamená určitou komplikaci a při výrobě většího množství sorbentu se může projevit i ve výrobních nákladech.

Uvedené nevýhody dosud běžně používaného dvoustupňového postupu při přípravě nosiče pro chromatografii v obrácené fázi odstraňuje způsob výroby podle předloženého vynálezu.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že silikagel se silanizuje působením směsi hexametyldisilazanu a alkylhalogensilanu vybraného ze skupiny R_1SiX_3 , $R_1R_2SiX_2$ a $R_1(R_2)_2SiX$, kde X je halogen, R_1 je alkylový radikál s 8 až 22 atomy uhlíku a R_2 je alkylový radikál s 1 až 22 atomy uhlíku, přičemž výsledný obsah uhlíku a vodíku v produktu se řídí poměrem hexametyldisilazanu a alkylhalogensilanu ve výchozí reakční směsi v rozmezí 5 % až 98 % obj. hexametyldisilazanu.

Výhodou postupu podle vynálezu je, že poskytuje sorbent, který je z hlediska pokrytí povrchu silikagelu, chromatografické účinnosti i selektivity dělení přinejmenším ekvivalentní komerčně dostupným sorbentům tohoto typu i sorbentům připraveným podle postupů uvedených v literatuře v případě, že se jako výchozího materiálu použije sférického silikagelu připraveného podle Čs. autorského osvědčení 179 184. Postup přípravy sorbentů pro chromatografii s obrácenými fázemi podle vynálezu dovoluje v jednostupňové reakci připravit sorbent s povrchem dokonale pokrytým alkylovými skupinami. Takové kvality povrchu bylo dosud dosahováno pouze dvoustupňovou reakcí. Popisovaný postup tedy zjednodušuje přípravu sorbentu o hydrolýzu primárně připraveného alkylovaného silikagelu, dokonale vysušení tohoto sorbentu a reakci s metylačným činidlem (hexametyldisilazan, trimethylchlorosilan atd.).

Popisovaný postup snižuje spotřebu silanizačních činidel, která není třeba přidávat v takovém přebytku jako při dvoustupňové reakci. Toto se jeví jako značná výhoda, především v případě silanů s delším alkylovým řetězcem, jejichž cena je vysoká. Kromě toho dovoluje popisovaný způsob provádět reakci s dobrým výsledkem i za studena, což snižuje náklady na aparaturu, náročnost na obsluhu a zvyšuje bezpečnost práce s ohledem na toxicitu látek používaných v reakci.

Jedná se tedy v podstatě o jednostupňovou syntézu, kdy silikagel reaguje současně se směsí alkylhalogensilanu s výhodou okta-decyltrichlorsilanu s osmnácti uhlíkovými atomy v řetězci a hexametyldisilazanu (jednouhlíkatý řetězec), přičemž výsledné množství vázaného uhlíku je dáno vzájemným poměrem obou silanizačních činidel a reakce je současně urychlována odstraňováním vznikajícího chlorovodíku a amoniaku za vzniku chloridu amonného, který je v reakční směsi nerozpustný.

Reakce podle vynálezu se s výhodou provádí v teplotním rozmezí 25 až 125 °C. Obsah hexametyldisilazanu v silanizační směsi se pohybuje s výhodou v rozmezí 70 obj. až 95 obj. %

Praktické provedení reakce je poměrně jednoduché. Vyčištěný silikagel (např. opakováním varem ve zředěné HCl a v destilované H_2O) se sušením zbaví volné molekulárně vázané vody, načež se disperguje v rozpouštědle, které nereaguje s použitými silanizačními činidly jako toluen, hexan, benzen apod., vysušením např. molekulovým sítem, sodíkem, pevným louhem apod. Aby bylo možno zaručit mícháním homogenitu reakční směsi, je třeba použít minimálně stejného objemu rozpouštědla jako je sytný objem silikagelu. K suspenzi se pak přidá vypočtené a odměřené množství alkylhalogensilanu, s výhodou okta-decyltrichlorsilanu a hexametyldisilazanu v předem zvoleném poměru, a to buď obě látky současně nebo nejprve halogensilan, a hned po něm silazan; pokud se obě složky přidávají bezprostředně za sebou za teploty 20±5 °C, dává elementární analýza v obou případech prakticky shodné výsledky pro konečný obsah vázané organické fáze. Je třeba si uvědomit, že molární poměr obou silanizačních činidel v původní směsi není totožný s molárním poměrem navázaných molekul, což je důsledkem jejich rozdílné reaktivity. Při výpočtu celkového množství silanizačního činidla je možno buď převzít údaje z původní literatury nebo orientačně počítat 6 milimolů činidla na 1 g silikagelu s měrným povrchem 600 m²/g. Konečně je třeba dbát na to, aby celková objemová koncentrace silanizačních činidel v organickém rozpouštědle nebyla menší než 5 % obj., protože jinak reakce běží příliš pomalu a větší než 40 % obj. (příliš rychlý průběh reakce, nesnadný odvod tepla, nehomogenní reakční produkt). Silanizace probíhá již za teploty místnosti (20±5 °C), kdy volné silanolové skupiny zreagují prakticky úplně za 5 dní; je vhodné suspenzi každý den alespoň jednou promíchat. Při bodu varu toluenu je reakce skončena už za 6 hodin; v průběhu reakce není třeba aparaturu proplachovat

dušíkem, stačí zabránit přístupu vzdušné vlhkosti uzavírající trubicí naplněnou molekulovým sítem nebo jiným sikativem.

Zpracování produktu je obvyklé a je popsáno v literatuře. V podstatě se jedná o promytí nereaktivním rozpouštědlem např. suchým toluenem k odstranění nezreagovaných činidel, dále např. acetonem, hydrolyzu promytím směsí metanol - voda a usušení produktu. Žádný sorbent připravený podle postupu popsaného v tomto vynálezu nevykazoval pozitivní reakci při testu na přítomnost volných silanolových skupin pomocí metylčerveně. Z hlediska výroby většího množství sorbentu je třeba zdůraznit výhodnost zejména uvedeného postupu, při němž reakce probíhá při teplotě místnosti, a to pro jeho levnost a technologickou jednoduchost.

V dalším je vynález blíže objasněn na několika příkladech.

Příklad 1.

5 g sférického silikagelu připraveného podle čs. autorského osvědčení 179184 bylo dvakrát vyvařeno ve zředěné HCl p. a. (1 : 10), pak dvakrát v destilované H₂O, vždy po dobu 20 min. Byla použita frakce o průměrné velikosti částic 0,010 mm o specifickém povrchu 451 m²/g. Silikagel byl sušen 12 hodin v sušárně při 150 °C, pak byl ihned vpraven do reakční baňky opatřené míchadlem a zpětným chladičem spolu s 62 ml toluenu sušeného čerstvě aktivovaným molekulovým sítem. K suspenzi bylo současně přidáno 5,6 ml hexametyldisilazanu (HMDS) a 0,6 ml oktadecyltrichlorsilanu (ODTS), bylo zapnuto míchání a ohřívání a baňka byla uzavřena zpětným chladičem opatřeným rourkou naplněnou molekulovým sítem. Po 6 hodinách refluxu byl produkt převeden na fritu a postupně promýván suchým toluenem, acetonem, metanolem, směsí metanolu s vodou (2 : 1) a znovu acetonem. Promytý sorbent byl sušen prosáváním vzduchu (5 hod., 25 °C) a v sušárně (12 hod., 120 °C); elementární analýzou bylo nalezeno 9,3 % C, 2,2 % H.

Příklad 2.

Byla provedena obdobná reakce jako v příkladu 1. Na 5 g silikagelu bylo však použito 74 ml toluenu a směsí 5 ml hexametyldisilazanu (HMDS) a 2,4 ml oktadecyltrichlorsilanu (ODTS). Doba, reakce, teplota a zpracování produktu byly stejné jako v příkladu 1; elementární analýzou bylo zjištěno 15,2 % C a 3,1 % H.

Příklad 3.

Použitý silikagel, reakční prostředí, teplota a doba silanizace byla stejná jak v příkladu 1. Na 5 g silikagelu bylo použito směsi 1,2 ml oktadecyltrichlorsilanu (ODTS) a 5,5 ml hexametyldisilazanu (HMDS) v 67 ml toluenu. Zpracování produktu bylo stejné jako v příkladu 1; elementární analýzou bylo stanoveno 13,3 % C a 2,7 % H.

Příklad 4.

5 g silikagelu podle čs. autorského osvědčení 179184 s měrným povrchem 460 m²/g bylo silanizováno směsí 4 ml oktadecyltrichlorsilanu (ODTS) a 4 ml hexametyldisilazanu (HMDS) v 80 ml toluenu. Podmínky při reakci a zpracování produktu byly stejné jako v příkladu 1; elementární analýzou bylo nalezeno 19,7 % C a 3,9 % H.

Příklad 5.

5 g silikagelu se specifickým povrchem 451 m²/g bylo při 25 °C rozmícháno se 4 ml oktadecyltrichlorsilanu (ODTS) a 4 ml hexametyldisilazanu (HMDS) ve 40 ml toluenu. Reakční baňka byla uzavřena rourkou s molekulárním sítem a suspenze stála při teplotě laboratoře 120 hodin (5 dní). Každý den bylo baňkou jednou zatřepáno. Zpracování silikagelu před reakcí i produktu po silanizaci bylo stejné jako v příkladu 1. Elementární analýzou bylo nalezeno 18,7 % C a 3,6 % H. Při chromatografii s reversními fázemi (mobilní fáze směs metanol:voda (7:3)) byly nalezeny kapacitní faktory pro benzen $k' = 4,92$. Pro srovnání uveďme, že při modifikaci silikagelu samotným oktadecyltrichlorsilanem obsahoval produkt 22,3 % C, 4,3 % H a za srovnatelných podmínek byly kapacitní faktory pro benzen $k' = 1,281$, pro difenyl $k' = 6,27$. Naopak, při modifikaci čistým HMDS bylo nalezeno 5,6 % C, 1,5 % H a pro benzen bylo $k' = 0,24$ pro difenyl $k' = 0,62$.

Příklad 6.

5 g silikagelu s měrným povrchem 480 m²/g bylo vyvářeno a sušeno jako v příkladu 1. Suchý silikagel pak byl suspendován ve směsi 4,75 ml oktadecyltrichlorsilanu (ODTS) a 3,75 ml hexametyldisilazanu (HMDS) ve 40 ml toluenu. Reakce probíhala obdobně jako v příkladu 5 při 25 °C po dobu 144 hod. (6 dní). Míchání a zpracování sorbentu bylo stejné jako v příkladu 5; elementární analýzou bylo stanoveno 21,1 % C a 4,1 % H.

Předmět vynálezu

1. Způsob přípravy silikagelového sorbentu pro kapalinovou chromatografii v obrácené fázi s možností regulace množství vázaného uhlíku, vyznačený tím, že silikagel se silanizuje působením směsi hexametyldisilazanu a alkylhalogensilanu vybraného ze skupiny R_1SiX_3 , $R_1R_2SiX_2$ a $R_1(R_2)_2SiX$, kde X je halogen, R_1 je alkylový radikál s 8 až 22 atomy uhlíku a R_2 je alkylový radikál s 1 až 22 atomy uhlíku, přičemž výsledný obsah uhlíku a vodíku v produktu se řídí poměrem hexametyldisilazanu a alkylhalogen-

silanu ve výchozí reakční směsi v rozmezí 5 % až 98 % obj. hexametyldisilazanu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že silikagel se silanizuje působením směsi hexametyldisilazanu a oktaedecyltrichlorsilanu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že směsná silanizace silikagelu se provádí v teplotním rozmezí 25 až 125 °C.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že silanizační směs obsahuje 70 % obj. až 95 % obj. hexametyldisilazanu.