

3573/94.

Közzétételi példány **A**



69074

ELJÁRÁS IONOK ELTÁVOLÍTÁSÁRA OLDATOKBÓL KOMPLEXKÉPZÉSSEL

Brigham Young University, Provo, Utah, US

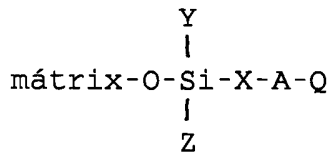
A nemzetközi bejelentés napja: 1993. 06. 08. (PCT/US93/05456)

Elsőbbsége: 1992. 06. 08. (07/985,341) US

**K i v o n a t**

~~A találmány tárgya eljárás, vegyület, valamint köztitermék ionok eltávolítására oldatokból komplexképzéssel.~~

Az ~~A találmány szerinti~~ eljárásban alkalmazott vegyület kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó vegyület, amely egy szilán spacer csoporton keresztül kovalensen egy szilárd hordozó mátrixhoz kötött ligandumot tartalmaz, és képlete

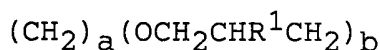


ahol

mátrix jelentése homok, szilikagél, üveg, üvegszál, alumínium-oxid, cirkónium-oxid, titán-oxid, nikkel-oxid, vagy ezek keverékei,

Y és Z jelentése külön-külön a) O-mátrix, b) -X-A-Q csoport, c) klór-, bróm-, jódatom, alkil-, alkoxi-, helyettesített alkil- vagy helyettesített alkoxi-csoport,

X jelentése egy spacer (térközbeállító) csoport, amely egy (1) általános képletű csoport



ahol

$R^1$  jelentése hidrogénatom, -SH, -OH, rövidszénláncú alkilcsoport vagy arilcsoport,

a jelentése egész szám 2 és körülbelül 10 között,

b jelentése 0 vagy 1,

vagy

(2) fenilcsoport vagy (3) metakrilcsoport,

A jelentése kén- vagy oxigénatom,  $NR^2$  vagy  $CH_2$  csoport,

ahol

$R^2$  jelentése hidrogénatom vagy rövidszénláncú alkilcsoport,

azzal a kikötéssel, hogy A jelentése kénatom kell legyen, ha Q nem tartalmaz kénatomot,

Q jelentése Ar csoport vagy rövidszénláncú alkilcsoport,

ahol

Ar jelentése fenil-, tiofenil-, naftil-, bifenil-, piridil-, pirimidinil-, pirazil-, piridazinil-, furil-, tienil-, pirril-, kinolinil- vagy bipiridilcsoport,

azzal a kikötéssel, hogy

1) Q jelentése elektronszívó csoport kell legyen, ha X jelentése fenilcsoporttól eltérő, és

2) Q-nak tartalmaznia kell egy kénatomot, ha A nem tartalmaz kénatomot, és

azzal a további kikötéssel, hogy

A jelentése  $CH_2$ -csoport kell legyen, ha Q jelentése 2-furil-, 2-tienil- vagy 2-pirril-csoport.

Bukhaly Eva

Közzétételi  
példány A



DR. KRZYZEWSKY MIKLOS ügyvéd  
1057. Bp. Vörösmarty tér 3.

3573/94

US206 B017 20/10  
BOLD 15/00

ELJÁRÁS IONOK ELTÁVOLÍTÁSÁRA OLDATOKBÓL KOMPLEXKÉPZÉssel

Brigham Young University, Provo, Utah, US

Feltalálók:

BRUENING,	Ronald L.,	Salt Lake City,	Utah
TARBET,	Bryon J.,	Highland,	Utah
IZATT,	Reed M.,	Provo,	Utah
BRADSHAW,	Jerald S.,	Provo,	Utah, US

A nemzetközi bejelentés napja: 1993. 06. 08. (PCT/US93/05456)

Elsőbbsége: 1992. 06. 08. (07/985,341) US

A találmány tárgya kéntartalmú szénhidrogének, amelyek elektronszívó csoportokat is tartalmaznak, és kovalensen egy szilánhoz - úgymint egy trialkoxi-szilánhoz - vannak kötve; a találmány kiterjed továbbá a közbülső vegyületekre is, amelyek kovalensen kötődnek hidrofil szilárd hordozókhoz; a találmány vonatkozik továbbá olyan eljárásokra, amelyek bizonyos kívánt ionok eltávolítására, elkülönítésére és feldúsítására szolgálnak olyan oldatokból, amelyekben ezek az ionok más ionokkal lehetnek összekeverve, mely utóbbiak sokkal nagyobb koncentrációban is jelen lehetnek, és az eljárás a kéntartalmú szénhidrogének alkalmazásán alapul, amelyek elektronszívó csoportokat tartalmaznak és szilárd hordozókhoz kötöttek. Közelebbről a találmány tárgya eljárás ezeknek az ionoknak az eltávolítására olyan oldatból, amelyben más ionokkal összekeverve vannak jelen, a kívánt ionok komplexének képzésével olyan vegyületekkel, amelyek szilárd hordozóhoz kötött, elektronszívó csoportot tartalmazó kéntartalmú szénhidrogénekből épülnek fel. Az eljárás során az oldatot átáramoltatjuk egy oszlopon, amely szilárd hordozóhoz kötött, elektronszívó csoportot tartalmazó kéntartalmú szénhidrogénekkal van töltve, majd a kívánt ionnak a hozzá kapcsolódó vegyületekkel képzett komplexét szelektíven hasítva úgy, hogy egy felvevő folyadékot áramoltatunk át sokkal kisebb térfogatnyi mennyiségben, mint az oszlopon átengedett oldat térfogata, és így a kívánt ionokat oldatban eltávolítjuk és feldúsítjuk a felvevő folyadékban. Az így eltávolított feldúsított ionokat azután ismert módszerekkel ki-nyerhetjük.

A modern technológiákban tényleges igény van bizonyos ionok, úgymint ruténium, palládium, arany, ezüst és higany ionjainak

kinyerésére és/vagy elkülönítésére akár kation, akár komplex anion formájában oldataikból, amelyekben kelátképző szerekkel és/vagy más, esetleg jelenlevő ionokkal összeverve fordulnak elő. Konkrét példaként említjük (1) ruténium, palládium, arany, ezüst kis mennyiségeinek eltávolítását ipari koncentrátumokból, (2) ruténium, palládium, arany és ezüst eltávolítását nagy mennyiségű alapfémeket tartalmazó oldatokból, és (3) a higany mint mérgező hulladékanyag eltávolítását savas oldatokból; mindegyik esetben tényleges igény van hatékony és gazdaságos elválasztási módszerre. Ezeket az elválasztásokat jelenleg vagy nem kielégítő technológiákkal végzik, vagy gazdaságosabb technológiákat szeretnének. Ezek az ionok gyakran kis koncentrációkban vannak jelen olyan oldatokban, amelyek más ionokat is tartalmaznak, sokkal nagyobb koncentrációkban. Tényleges igény van tehát egy eljárásra ezeknek az ionoknak a szelektív feldúsítására és kinyerésére.

Ismeretes az a tény, hogy a makrociklusos politioéterekre és bizonyos más kéntartalmú szénhidrogén ligandumokra, amelyek oldott formában vannak jelen egy oldószerben, úgymint vízben, jellemző az a tulajdonságuk, hogy szelektíven erős kötéseket tudnak képezni nemesfémekkel, platinacsoport-beli fémekkel és higany-ionokkal külön-külön vagy ilyen ionok csoportjaival, mely ionok oldott formában vannak jelen ugyanabban az oldószerben, amint azt a következő cikkekben ismertetik: R.M. Izatt és munkatársai: A Calorimetric Titration Study of Uni- and Bivalent Metal Ion Interaction with Several Thia Derivatives of 9-crown-3, 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6, 24-crown-8 and with Several Oxathiapentadecanes in Water or Water-Methanol Solvents at 25°C, *Inorganica Chimica Acta*, 30:1-8 (1978) - ezüst- és higanyionok

komplexbe vitele nyíltláncú kéntartalmú szénhidrogénekkal; S.R. Cooper: Crown Thioether Chemistry, Accounts of Chemical Research, 21:141-146, (1988) - ródiom- és ezüstionok komplexbe vitele makrolitikus kéntartalmú ligandumokkal.

Cikkekben, például a Silane Compounds for Silylating Surfaces címűben [Plueddemann, E.P.: a "Silanes, Surfaces and Interfaces Symposium, Snowmass, 1985", a D.E. Leyden, Gordon and Breach Publishers kiadásában, 1-25. oldal, (1986)] és a Silane Coupling Agents címűben [Plueddemann, E.P., a Plenum Press kiadásában, 1-235. oldal, (1982)] számos különböző típusú szerves anyagot sorolnak fel, amelyek szilánvegyületekhez vannak kapcsolva és egyes tulajdonságaikat is elemzik.

A 4 959 153. számú USA-beli szabadalmi leírásban (Bradshaw és munkatársai) ismertetnek bizonyos kéntartalmú szénhidrogéneket, amelyek kovalensen kapcsolódnak egy hidrofil szilárd hordozóhoz, és amelyek alkalmazhatók nemesfémek és platinacsoport-beli fémek, valamint egyes átmeneti fémek szelektív megkötésére. Ezek a technika állása szerinti kéntartalmú szénhidrogének számos esetben eluálhatók egy vagy két eluálószer alkalmazásával, úgy mint aminok vagy cianidok, amelyek nem mindig kívánatos eluálószeresek.

Ezek a technika állása szerinti készítmények nem nyújtanak lehetőséget az eltávolítandó ionok és az eltávolításukra hozzájuk kötött ligandumok közötti kívánt interaktív erősség megválasztására. Az ioneltávolítás és a megkötő ligandumból való ezt követő eluálás kívánt szelektivitását tehát nem mindig sikerül elérni.

A találmányunk szerinti készítményekkel ezek a kívánt célkitűzések megvalósíthatók az interakció erősségének szabályozott

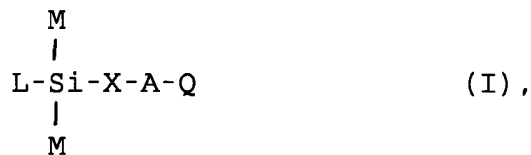
csökkentésével, változó erősségű elektronszívó csoportok megfelelő alkalmazásával.

A találmányunk szerinti, kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó készítmények egyedi tulajdonságai gyakran nagyobb szelektivitást tesznek lehetővé a platina és a nemesfémek között, és az átmeneti fémekkel szemben is, mint a technika állása szerinti anyagok. Ezeknek az új anyagoknak a megkötő ereje továbbá számos mátrixban elegendő olyan ionok eltávolítására is, mint a ruténium, palládium, arany, ezüst és higany, még akkor is, ha igen kis koncentrációban vannak jelen, majd a tisztított ruténium-, palládium-, arany-, ezüst-, higanyionok vagy más ionok eluálthatók számos vizes eluálószer alkalmazásával, úgymint  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  ionokat, EDTA, DTPA, NTA vegyületeket, valamint ammóniát, aminokat, tiokarbamidot vagy  $\text{CN}^-$  ionokat tartalmazó vizes eluálószerekkel. Az ionos formában megadott anyagok sav vagy só formájában alkalmazhatók. Így találmányunk alapját kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó szénhidrogén ligandumok képezik, amelyek megfelelő szerves szilárd hordozóhoz vannak kötve. A vegyületeket, az előállítási módszereket és az anyagok tulajdonságait az alábbiakban írjuk le. Találmányunk kiterjed a vegyületek alkalmazási eljárására is kívánt ionok elválasztására.

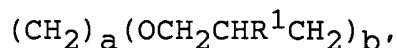
A találmányunk szerinti vegyületek olyan kéntartalmú, elektronszívó csoportot is tartalmazó ligandumok, amelyek egy térközbeállító (spacer) csoporton keresztül kovalensen egy szilíciumatomhoz kapcsolódnak, továbbá kovalensen egy szilárd hordozóhoz vannak kötve.

A közbülső csoportok kéntartalmú szénhidrogének, amelyek egy

elektronszívó csoportot is tartalmaznak kovalensen egy szilánhoz kötve, és a következő (I) általános képlettel jellemezhetők:



ahol L jelentése klór-, bróm-, jódatom, vagy alkil-, alkoxi-, helyettesített alkil- vagy helyettesített alkoxicsoport. Ha L jelentése alkoxicsoporttól eltérő, azt lehasadó csoportnak nevezhetjük. M jelenthet L csoportot vagy -X-A-Q csoportot. L jelentése előnyösen metoxicsoport. X jelenthet bármilyen megfelelő térközbeállító (spacer) csoportot, ami lehetővé teszi, hogy az A-Q csoport ne legyen gátolt, amikor egy szilárd hordozóhoz van kötve. X lehet bármilyen térközbeállító (spacer) csoport a következő (1) általános képletű csoportok közül:



ahol  $R^1$  jelentése hidrogénatom, -SH, -OH, rövidszénláncú alkil- vagy arilcsoport, úgymint fenil-, naftil- vagy piridilcsoport; a jelentése 2-től körülbelül 10-ig terjedő egész szám; b jelentése 0 vagy 1;

vagy X jelentése feniléncsoport (2) vagy metakrilcsoport (3).

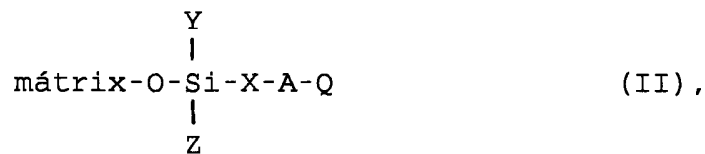
X jelentése előnyösen egy glicidoxi-propil-csoport, amelyben a értéke 3, b értéke 1 és  $R^1$  jelentése hidroxilcsoport.

A jelentése kén- vagy oxigénatom,  $\text{NR}^2$  vagy  $\text{CH}_2$ -csoport, és  $R^2$  jelentése hidrogénatom vagy rövidszénláncú alkilcsoport, azzal a kikötéssel, hogy A jelentése csak kénatom lehet, amennyiben Q nem tartalmaz kénatomot, és A jelentése csak  $\text{CH}_2$ -csoport lehet, ha Ar

jelentése 2-furil-, 2-tienil- vagy 2-pirril-csoport. A jelentése előnyösen kénatom. Q jelentése egy Ar csoport vagy egy rövidszénlácú alkilcsoport. Ar jelentése egy arilcsoport a következők közül: fenil-, tiofenil-, naftil-, bifenil-, piridil-, pirimidinil-, pirazil-, piridazinil-, furil-, tienil-, pirril-, kinolinil- és bipyridilcsoport. Az Ar csoportok önmagukban is elektronszívó tulajdonságúak és lehetnek helyettesíthetetlenek. A rövidszénlácú alkilcsoportoknak azonban kell tartalmazniuk elektronszívó szubsztituenszt, kivéve, ha X feniléncsoportot jelent. Mind az Ar csoport, mind a rövidszénlácú alkilcsoport elektronszívó csoportként például amido-, aldehid-, keton-, szulfonil-, karboxil-, fenilcsoportot, jód-, bróm-, klór- vagy fluoratomot, ciano- vagy nitrocsoportot vagy ezen csoportok közül többet is tartalmazhat. Ha Q jelentése Ar csoport, ezek a csoportok kívánt esetben el lehetnek választva az Ar csoporttól egy alkilcsoport térközbeállítóval (spacer-rel), ami csökkentheti az elektronszívó képességet. Kívánt esetben továbbá az Ar gyűrűk és a rövidszénlácú alkilcsoportok teljesen szubsztituáltak is lehetnek, például az Ar csoport lehet 2,3,4,5,6-pentaklór-fenil-csoport, míg A kénatom, és egy halogénatom az Ar csoporttól egy alkilcsoport térközbeállítóval van elválasztva, ami perhalogénezett lehet. Az A-Q csoportnak kell tartalmaznia legalább egy kénatomot, és ha Q jelentése Ar csoport, akkor a fent felsorolt helyettesítők közül előnyösen jelen van egy vagy több, mivel ezek elektronszívó csoportok, és a kénatom és a feldúsítandó, illetve eltávolítandó fémion közötti log K érték szabályozására szolgálnak. Az elektronsűrűséget szabályozva a kénatomnál irányítható az A-Q ligandum megkötő kapacitása és szelektivitása. Mint azt fent említettük, ha az

A csoporthoz furil-, tienil- vagy pirrilcsoport kapcsolódik 2-helyzetű atomján keresztül, akkor az A csoport csak CH<sub>2</sub>-csoport lehet. A "rövidszénláncú" kifejezés alatt 1-6 szénatomos csoportokat értünk.

Az arany-, ezüst-, palládium-, ruténium- és higanyionok feloldására és/vagy elválasztására alkalmazott készítményeket úgy állítjuk elő, hogy egy (I) általános képletű vegyületet egy szilárd mátrix-szal reagáltatunk a következők közül: homok, szilikagél, üveg, üvegszál, alumínium-oxid, cirkónium-oxid, titán-oxid, nikkel-oxid, vagy más hidrofil szervesetlen hordozó, vagy ezek keverékei, és így egy (II) általános képletű vegyületet kapunk:



ahol X, A és Q jelentése a fenti, mátrix jelentése homok, szilikagél, üveg, üvegszál, alumínium-oxid, cirkónium-oxid, titán-oxid, nikkel-oxid, vagy más hidrofil szervesetlen hordozó, vagy ezek keverékei, Y és Z jelentése külön-külön O-mátrix, L csoport vagy -X-A-Q. Ha Y és Z jelentése L csoportok, ezeket funkcionálisan úgy sorolhatjuk be, mint lehasadó csoportokat, azaz olyan csoportokat, amelyek a szilíciumatomhoz kapcsolódnak, és egy O-(szilárd hidrofil mátrix)-szal reagáltatva lehasadhatnak, vagy az O-mátrix léphet a helyükre. Ha ezek közül a funkcionális lehasadó csoportok közül bármelyik megmarad azután is, hogy egy szilíciumtartalmú térközbeállító csoportot vagy térközbeállító/ligandum csoportot reagáltattunk a szilárd hidrofil mátrix hordozó-

anyaggal, ezeknek a csoportoknak nem lesz közvetlen szerepük a kívánt ion és a szilárd hordozóhoz kapcsolt kéntartalmú, elektronszívó A-Q szénhidrogén ligandum közötti kölcsönhatásban.

Amint azt fent említettük, X jelentése egy térközbeállító (spacer) csoport, ami funkcionális természetű, azaz eléggé hidrofíl ahhoz, hogy vizes környezetben hasson, és elválasztja a ligandumot a szilárd mátrix hordozó felszínétől, hogy a lehető legnagyobbra növelje a kölcsönhatást a ligandum és az elválasztandó kívánt ion között. Az X csoport lehet például glicidoxipropil-, etil-, propil-, fenil- vagy metakrilcsoport.

A találmányunk szerint alkalmazott ligandumokat, amelyekben egyidejűleg van jelen kénatom és elektronszívó csoport, és a ligandumok egy spacer csoporton keresztül kovalensen kötődnek egy szilárd hordozóhoz, amint az a (II) általános képletben látható, nagy szelektivitás jellemzi kívánt ionokkal vagy ioncsoportokkal szemben és ilyenek eltávolítása során egy alapoldatból - ilyen ionok például a  $Pd^{4+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Au^{+}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Hg^{2+}$  - még akkor is, ha abban kis koncentrációban vannak jelen. Az alapoldat ezeknek a fémionoknak a keverékét tartalmazza olyan ionokkal együtt, amelyeket nem kívánunk eltávolítani ("nem kívánt ionok"), és amelyek jóval nagyobb koncentrációban vannak jelen az oldatban. Az elválasztást végre tudjuk hajtani még más komplexképző szerek vagy mátrix alkotórészek, elsősorban savak jelenlétében is, egy elválasztó eszközben, úgymint egy oszlopon, amelyen átáramoltatjuk az oldatot. A kívánt ion(ok) szelektív eltávolításának és feldúsításának folyamata azáltal válik lehetségessé, hogy ez(ek) kvantitatívan komplexbe vihető(k) egy nagyobb oldatmennyiségből, amelyben kis koncentrációban vannak jelen. A kívánt

ionokat az elválasztó oszlopról úgy nyerjük ki, hogy átáramoltatjuk rajta egy felvevő fázis kis térfogatnyi mennyiségét, ami egy olyan szolubilizáló reagenst tartalmaz, amelynek nem kell szelektívnek lennie, de amely a ligandumról kvantitatívan lehasítja a kívánt ionokat. Oszlop helyett más, azzal egyenértékű eszközt is alkalmazhatunk, például egy szuszpenziót, amit szűrünk, egy felvevő folyadékkal mosunk a komplex megbontására és kinyerjük a kívánt iont. A kívánt fémionok kinyerése a felvevő fázisból ismert eljárásokkal könnyen végrehajtható.

Amint azt már említettük, Bradshaw és munkatársai leírták a 4 959 153. számú USA-beli szabadalmi leírásban, hogy egy hidrofil szilárd hordozóhoz kovalensen kötött, kéntartalmú, de elektronszívó csoportot nem tartalmazó szénhidrogének alkalmazhatók nemesfémek és platinacsoport-beli fémek, valamint egyes átmeneti fémek szelektív megkötésére. A kéntartalmú és az elektronszívó csoportok találmányunk szerinti kombinációja gyakran nagyobb szelektivitású a platina és a nemesfémek csoportjába tartozó fémek - azaz arany, ezüst, palládium és ruténium - vonatkozásában, és néhány átmeneti fémmel - így higannyal - szemben, mint a fenti USA-beli szabadalmi leírás anyagai. A találmányunk szerinti ligandumok kötőereje továbbá számos mátrixban elégséges olyan ionok eltávolítására, mint a ruténium, palládium, arany, ezüst és higany, még akkor is, ha igen kis koncentrációban vannak jelen, és ezt követően eluálhatjuk a tisztított ruténiumot, palládiumot, aranyat, ezüstöt, higanyt, vagy más ionokat számos eluálószer alkalmazásával, úgymint  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  vagy  $\text{I}^-$  ionokat, EDTA, DTPA, NTA vegyületeket, vagy ammóniát, aminokat, tiokarbamidot vagy  $\text{CN}^-$  ionokat tartalmazó eluálószerekkel. Számos esetben az

elektronszívó csoportokat nem tartalmazó kéntartalmú szénhidrogén ligandum, amit Bradshaw és munkatársai már leírtak, csak egyes eluálószerekkel, úgymint aminokkal vagy cianidokkal eluálhatók, amelyek nem mindig kívánatos eluálószer. A leírásunkban ismertett készítményekkel ezek a célkitűzések megvalósíthatók a ligandum és az eltávolítandó féminonok közötti kölcsönhatás erősségének szabályozott csökkentésével, amit elektronszívó csoportok megfelelő bevitelével érünk el.

Alkalmazható elektronszívó csoportok például az amido-, aldehid-, keton-, szulfonil-, karboxil-, fenilcsoportok, a jód-, bróm-, klór-, fluoratomok, vagy a ciano- vagy nitrocsoportok. Kívánt esetben ezeket a csoportokat elválaszthatjuk az Ar csoporttól egy alkilcsoport térközbeállítóval (spacer-rel), ami a halogénatom helyettesítők esetében perhalogén-alkil-csoport lehet. Egnél több elektronszívó csoportot is bevihetünk, hogy a ligandum interakciós képességét nagyobb mértékben, kombináltan csökkentjük. Általában a szívócsoporthoz erőssége növekszik az amido-, aldehid-, keton-, szulfonil-, karboxil-, fenilcsoport, jód-, bróm-, klór-, fluoratom, ciano- és nitrocsoport sorban. Az alkilcsoport spacer-ek alkalmazása valamennyire csökkentheti az elektronszívó képességet. A ligandumok interakciós erősségének nagyobb mértékű csökkentésére az erősebb szívócsoporthoz alkalmazzuk. Az interakciós állandó szabályozására alkalmazható a szívócsoporthoz elhelyezése is. Így például monoklór-fenil-csoport szívócsoporthoz esetében a klóratom szívóképessége a meta-, o- és p-helyzet sorrendjében növekszik.

Ezek a paraméterek ligandkombinációk miriádjainak előállítását teszik lehetővé, melyek sokféle interakciós erősséggel ren-



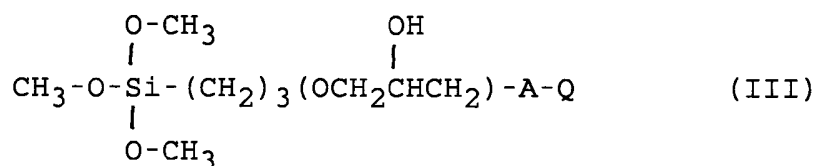
delkezhethetnek a szelektív ioneltávolítás érdekében. Ez lehetővé teszi továbbá a ligandumok olyan megválasztását, hogy számos különböző szelektivitású és interakciós erősségű eluent alkalmazhassunk.

Amint azt fent leírtuk, találmányunk kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó új ligandumokra vonatkozik, amelyek egy spacer-en keresztül kovalensen kötődnek egy szilíciumtartalmú lánchoz, amint az az (I) általános képletben látható, és közbülső vegyületekre is kiterjed, amelyek egy szilárd hordozóhoz vagy mátrixhoz kapcsolódnak, amint azt a (II) általános képletben bemutatjuk. A találmány tárgyát képezi bizonyos kívánt ionok, úgymint  $\text{Pd}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  és  $\text{Hg}^{2+}$  feldúsítása és eltávolítása más ionoktól. Így például valóságos igény van hatékony módszerekre fémionok kinyerésére és/vagy fémionok elválasztására más fémionoktól, úgymint (1) ruténium, palládium, arany és ezüst kis mennyiségeinek elválasztására ródiüm- és/vagy irídiumkoncentrátumokból, (2) ruténium, palládium, arany és/vagy ezüst eltávolítására nagy mennyiségű alapfém tartalmú oldatokból, és (3) a higany mint mérgező hulladékanyag eltávolítására savas oldatokból; ezeknek kielégítő szelektív elválasztására nincs ismert jó eljárás. Azokat az oldatokat, amelyekből az ionokat fel kell dúsítani és/vagy ki kell nyerni, leírásunkban alapoldatoknak nevezzük. Számos esetben a kívánt ionok koncentrációja az alapoldatban sokkal kisebb, mint azoké az egyéb - nem kívánt - ionoké, amelyektől el kell őket választani.

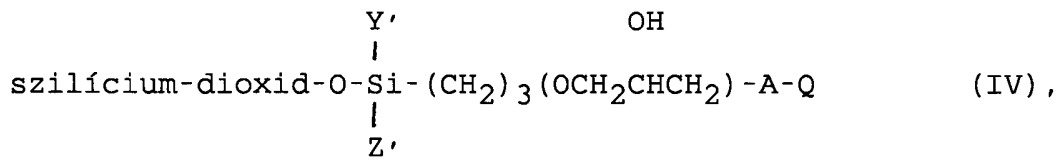
A kívánt ionok feldúsítását úgy végezzük, hogy komplexbe vesszük őket egy (II) általános képletű vegyülettel úgy, hogy a kívánt ionokat tartalmazó alapoldatot átengedjük egy (II) általános

nos képletű vegyülettel töltött oszlopon, így a kívánt ionokat hozzákötjük ennek a vegyületnek a ligandum részéhez, majd ezt követően megbontjuk a ligandumkomplext az oszlopon egy felvevő folyadékot átengedve, amit sokkal kisebb térfogatnyi mennyiségben alkalmazunk, mint az oszlopon átengedett alapoldat térfogata, és a kívánt ionokat eltávolítjuk és feldúsítjuk a felvevő folyadék oldatában. A felvevő folyadék vagy kinyerő oldat erősebb komplexet képez a kívánt ionokkal, mint a (II) általános képletű vegyület ligandum része, és így a kívánt ionokat kvantitatívan lehasítjuk a ligandumról, és feldúsított formában kapjuk a felvevő oldatban. A kívánt ionok eltávolítását a felvevő folyadékból ismert módszerekkel végezzük.

Az (I) és (II) általános képletekkel jellemzett, kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó ligandum vegyületeket különböző, a példákban szemléltetett módszerekkel állíthatjuk elő. Minden ilyen példánkban a szilán és az X vagy "spacer" csoport együtt 3-glicioxi-propil-trimetoxi-szilánt jelent, ami a következő, (III) általános képletű köztiterméket eredményezi:



A következő példákban tehát egy (III) általános képletű vegyületet reagáltatunk szilikagéllal, ennek eredményeképpen az -A-Q ligandum a 3-glicidoxi-propil-trimetoxi-szilánon keresztül egy szilikagél mátrixhoz kapcsolódik, és ez az anyag a (IV) általános képlettel jellemezhető:



ahol Y' és Z' jelentése metoxicsoport vagy O-szilícium-dioxid.

A következő példákban (IV) általános képletű vegyületek előállítását mutatjuk be. Ezek a példák csak szemléltetésre szolgálnak, és nem ölelik fel azt a számos különböző vegyületet, amit a találmány körén belül előállítottunk vagy előállíthatunk. A szilikagél mátrixot helyettesíthetjük számos más szilárd hordozóval és a spacer X csoportot szintén változtathatjuk. Ezenfelül miriádnyi -A-Q ligandum van, amelyeket egy kívánt ionnal szembeni szelektivitásuk kihasználásával alkalmazhatunk.

#### 1. példa

Ebben a példában A jelentése kénatom és Q jelentése fenilcsoport. Szilikagél felszínéhez ligandum csoportként tiofenolt kapcsolunk glicidoxi-propil-trimetoxi-szilánon keresztül a következőképpen. Először 2 g technikai tisztaságú tiofenolt feloldunk 10 ml metanolban, melyben előzőleg 0,2 g fémnátriumot oldottunk. A keveréket lassan beadagoljuk egy háromnyakú, mechanikus keverővel felszerelt gömblombikba, ami 20 ml toluolt és 4,3 g 3-glicidoxi-propil-trimetoxi-szilánt tartalmaz 75°C hőmérsékleten. A reakciót egy éjszakán át hagyjuk lezajlani, így olyan (III) általános képletű köztitermék képződik, amelyben A jelentése kénatom és Q jelentése fenilcsoport. A köztitermékhez 18 g szilikagélt adunk (250-500  $\mu$ -es részecskék). A keveréket ismét elkezdjük keverni és

egy éjszakán át 60-80°C-ra melegítjük. A végterméket szűréssel különítjük el, mielőtt megvizsgálnánk kapacitását ligandumként szelektív ioneltávolításra.

### 2. példa

Az 1. példa szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy tiofenol helyett 4-klór-tiofenolt alkalmazunk. A klóratom elektronszívó csoportként a fenilcsoporton helyezkedik el. A tiofenol molarányát a szilánhoz 1:1,02 értéken tartjuk. A végterméket újra szűrjük és vizsgálat előtt alaposan megszáritjuk.

### 3. példa

A 2. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy reagensként 4-klór-tiofenol helyett az izomer 3-klór-tiofenolt alkalmazzuk.

### 4. példa

Ismét a 2. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy reagensként 4-klór-tiofenol helyett 4-fluor-tiofenolt alkalmazunk, így olyan készítményt kapunk, amelyben a fluoratom elektronszívó csoportként a fenilcsoporthoz kapcsolódik.

### 5. példa

A fenti 2. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy reagensként 4-klór-tiofenol helyett 3,4-diklór-tiofenolt alkalmazunk, így olyan készítményt kapunk, amelyben két szomszédos klóratomot tartalmaz a fenilcsoporton elektronszívó csoportként.

6. példa

A fenti 2. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy reagensként 4-klór-tiofenol helyett 4-nitro-tiofenolt alkalmazunk, így olyan készítményt kapunk, amelyben egy nitrocsoport helyezkedik el a fenilcsoporton elektronszívó csoportként.

7. példa

A fenti 2. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy reagensként 4-klór-tiofenol helyett az izomer 2-klór-tiofenolt alkalmazzuk.

8. példa

A fenti 5. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy reagensként 3,4-diklór-tiofenol helyett 2,6-diklór-tiofenolt alkalmazunk.

9. példa

A fenti 2. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy reagensként 4-klór-tiofenol helyett 2-merkaptopirimidint alkalmazunk, így olyan készítményt kapunk, amelyben A jelentése kénatom és Q jelentése pirimidinilcsoport.

10. példa

A fenti 2. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy reagensként 4-klór-tiofenol helyett 2-merkaptoecetsavat alkalmazunk, így olyan készítményt kapunk, amelyben A jelentése kénatom és Q jelentése  $\text{CH}_2\text{COOH}$  csoport, azaz egy metilcsoport, amelyhez elektronszívó csoportként egy karboxilcsoport

kapcsolódik.

#### 11. példa

A fenti 2. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy reagensként 4-klór-tiofenol helyett tioszalicilsavat alkalmazunk, és oldószerként etanolt. Közvetlenül a szilikagél előtt vizet adagolunk a köztitermék oldékonyságának növelésére. Ebben a készítményben A jelentése kénatom és Q jelentése fenilcsoport, amelyhez karboxilcsoport kapcsolódik.

#### 12. példa

Két helyettesítőt tartalmazó szilíciumtartalmú köztiterméket állítunk elő tetrametoxi-szilánt 4-bróm-tioanizolból és magnéziumból készített Grignard-reagenssel reagáltatva. A Grignard-reagens a szilánhoz viszonyítva 2:1 arányban van jelen. Kétszeresen helyettesített szilíciumtartalmú köztiterméket kapunk, amit nagyvákuumban végzett desztillációval tisztíthatunk. A köztiterméket azután szilikagélhez kötjük a fent leírt módon. Így olyan (II) általános képletű készítményt kapunk, amelyben a mátrix O-szilícium-dioxid, Y jelentése X-A-Q, ahol X jelentése fenilcsoport, A jelentése kénatom, Q jelentése metilcsoport és Z jelentése metoxicssoport vagy O-mátrix. Kívánt esetben Z jelenthet -X-A-Q csoportot is, ha a szilánhoz viszonyítva 3:1 arányban alkalmazzuk a Grignard-reagenst.

#### Fémion visszanyerési és feldúsítási eljárás

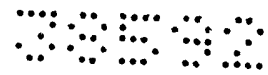
Egy kis koncentrációban jelenlevő kívánt ion vagy ioncsoport szelektív és kvantitatív feldúsítási és eltávolítási eljárását

számos más nem kívánt ion közül egy olyan alapoldatból, amely sok iont tartalmaz, és amelyben a nem kívánt ionok egy vagy több savval és más kelátképző szerekkel együtt sokkal nagyobb koncentrációban lehetnek jelen, a következőképpen hajtjuk végre. A sok iont tartalmazó alapoldatot érintkezésbe hozzuk egy kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó, ligandum mátrixhoz kötött vegyülettel, amint az a (II) általános képleten látható -, mely a kívánt iont vagy ionokat komplexbe viszi a vegyület kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó ligandum részével, azután a kívánt iont a komplexből annak elbontásával vagy sztrippelésével felszabadítjuk egy felvevő oldattal, ami erősebb komplexet képez a kívánt ionokkal, mint a kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó ligandum, vagy ami erősebb komplexet képez a kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó ligandummal. A felvevő vagy kinyerő oldat csak a kívánt ionokat tartalmazza feldúsított formában.

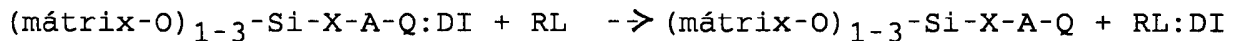
A kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó ligandum szilárd mátrix hordozó szerepe a kívánt ionok (DI-vel jelöljük) megkötése az (V) séma szerint:



A DI-t nem tekintve az (V) séma a (II) vagy a (IV) általános képlet rövidített alakja, ahol A-Q a kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó ligandum helyén áll. DI a kívánt iont jelöli, amit eltávolítunk. Ha háromnál kevesebb mátrix-O van jelen, a többi helyeket az Y és Z vagy az Y' és Z' csoportok foglalják el, amint azt fent leírtuk.



Ha a kívánt ionokat hozzákötöttük a kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó ligandumhoz, ezeket az ionokat azután elkülönítjük egy felvevő folyadék kisebb térfogatnyi mennyiségének alkalmazásával a következő (VI) séma szerint:



ahol a (VI) sémában RL a felvevő folyadékot jelenti.

Az itt leírt előnyös megvalósítási mód során az eljárást úgy hajtjuk végre, hogy a több iont tartalmazó nagy térfogatú alapoldatot - amely tartalmazhat hidrogénionokat is és kelátképző szereket is - érintkezésbe hozzuk egy kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó, szilárd hordozóra felvitt, (II) vagy (IV) általános képletű ligandummal egy szétválasztó oszlopon, amelyen először átáramoltatjuk a keveréket a kívánt fémionok (DI-k) komplexbe vitelére a fenti, szilárd hordozóra felvitt, (II) vagy (IV) általános képletű ligandummal, majd az oszlopon egy felvevő folyadék (RL) - így  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  vagy  $\text{I}^-$  ionokat, EDTA, DTPA, NTA vegyületeket, vagy ammóniát, aminokat, tiokarbamidot vagy  $\text{CN}^-$  ionokat tartalmazó vizes oldat - kisebb térfogatú mennyiségével. A felvevő folyadék lehet például vizes  $\text{K}_2\text{SO}_3$ , ammónia, EDTA,  $\text{NaNO}_2$  vagy hidrogén-bromid oldat, vagy más olyan oldatok, amelyek a kívánt ionnal erősebb komplexet képeznek, mint a szilárd hordozóhoz kötött, kéntartalmú és elektronszívó csoportot is tartalmazó ligandum; vagy erősebb komplexet képeznek a szilárd hordozóhoz kötött, kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó ligandummal, mint a kívánt ion. Ilyen módon a kívánt ionokat a felvevő folyadékkal alkotott oldatukkal



feldúsított formában szedjük le az oszlopról, amint azt a (VI) séma mutatja. A feldúsítás foka, azaz a töményítés mértéke nyilvánvalóan függ a kívánt ionok koncentrációjától az alapoldatban és a kezelendő alapoldat térfogatától. A konkrétan alkalmazott felvevő folyadék szintén befolyásoló tényező. A felvevő folyadéknak nem kell specifikusnak lennie a kívánt ion eltávolítására, mivel egyetlen másik ion sem lép komplexbe a ligandummal. Általában a kívánt ionok koncentrációja 20-1000000-szor nagyobb a felvevő folyadékban, mint az alapoldatban. Oszlop helyett alkalmazhatunk más, azzal egyenértékű berendezést, például egy szuszpenziót, amelyet azután szűrünk és a komplex megbonthatására és a kívánt ion(ok) kinyerésére egy felvevő folyadékkal mosunk. A feldúsított kívánt ionokat azután a felvevő fázisból ismert módszerekkel nyerjük ki.

A kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó, szilárd hordozóhoz kötött ligandumokkal szemben nagy affinitású kívánt ionok például a Pd(II), Ru(III), Pd(IV), Au(III), Au(I), Ag(I), Hg(II). Az előnyös ionok listája nem teljes, és csak annak bemutatására szánjuk, hogy melyek azok az előnyös iontípusok, amelyeket a fent leírt módon megköthetünk a kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó, szilárd hordozóhoz kapcsolt ligandumon. A ligandum affinitása az ionokhoz nyilvánvalóan változik az ion milyenségétől és a ligandum konfigurációjától függően. Ezért tehát lehetséges, hogy - még a fenti listán belül is - azokat az ionokat, amelyeknek affinitása a ligandumhoz nagyobb, szelektíven eltávolítsuk a lista többi ionjaitól, amelyek affinitása ahhoz a ligandumhoz kisebb. A ligandumok helyes megválasztásával és az alapoldat megfelelő előkészítésével lehetséges az

egyik kívánt ion elkülönítése a többitől és feldúsítása azokhoz képest. A "kívánt ionok" és "nem kívánt ionok" terminológia ezért viszonylagos, és általában a ligandumhoz nagyobb affinitású ion lesz a "kívánt ion".

A találmány szerinti eljárás különösen jól kialakítható Pd(II), Ru(III), Ag(I), Au(III) és/vagy Hg(II) ionok eltávolítására más fémionokat is tartalmazó alapoldatokból, mint például vízből, szennyvízből, hulladékanyagokból és ipari oldatokból, és ezüst visszanyerésére szennyezőanyag oldatokból, például fényképező és röntgenfilm emulzióiból.

#### **Kívánt molekulák eltávolítása ligandum-mátrix vegyületekkel**

A következő példákban szemléltetjük, hogyan alkalmazható a kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó, szilárd hordozóhoz kötött, (II) vagy (IV) általános képletű ligandum a kívánt ionok feldúsítására és eltávolítására. A kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó, szilárd hordozóanyaghoz kötött ligandumot rávisszük egy oszlopra. Az oszlopon egy vizes alapoldatot engedünk át, amely tartalmazza a kívánt iont vagy ionokat más, nem kívánt ionokkal és/vagy kelátképző szerekkel összekeverve, amelyek sokkal nagyobb koncentrációban is jelen lehetnek, mint a kívánt ionok. Az oldat átáramlási sebességét növelhetjük nyomást alkalmazva egy szivattyú segítségével az oszlop tetején vagy alján, vagy vákuumot alkalmazva a felvevő tartályban. Miután az alapoldat átfolyt az oszlopon, egy kinyerő oldat - azaz egy olyan vizes oldat, amelynek nagyobb affinitása van a kívánt ionokhoz, mint a ligandumnak - sokkal kisebb térfogatú mennyiségét engedjük át az oszlopon. Ez a felvevő oldat csak a kívánt egy

vagy több iont tartalmazza a későbbi kinyeréshez megfelelő feldúsított formában.

A következő példákkal szemléltetjük az ionok elválasztását és kinyerését szervesen hordozóhoz kötött, kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó ligandumokkal, amelyek előállítását az 1-11. példákban mutattuk be. Ezek a példák nem korlátozóak, és nem ölelik fel azt a számos ionelválasztást, ami a (II) általános képletű anyagokkal lehetséges. Más kívánt ionok elválasztását azonban végezhetjük a következő példákhoz hasonlóan, és a kövendő eljárás szakember számára könnyen meghatározható.

#### 13. példa

Egy oszlopra felviszünk 2 g szilikagélhez kötött, kéntartalmú és elektronszívó csoportként benzolgyűrűt tartalmazó ligandumot, amit az 1. példa szerint állítottunk elő. Az oszlopon vákuumszivattyú alkalmazásával átengedünk 1000 ml, 3 ppm higanyt tartalmazó 1 mólos vizes salétromsavoldatot. Az oszlopot azután a salétromsav eltávolítására 25 ml vízzel mossuk. Végül a higanyt 10 ml 6 mólos sósavoldattal eluáljuk. A kinyert oldat atomabszorpciós spektroszkópiával (AA) végzett vizsgálata azt mutatja, hogy az 1000 ml higanytartalmú oldatban eredetileg jelenvolt higany több mint 95 %-a benne van a 10 ml kinyert oldatban.

#### 14. példa

Külön-külön kísérleteket végzünk 2 g szilikagélhez kötött kéntartalmú szénhidrogénnel, ami a 2., 3., 5., 7. és 8. példák szerinti klór-fenil-csoportot tartalmazza elektronszívó csoportként. A kompozíciót felvisszük egy oszlopra és az átfolyási se-

besség növelésére vákuumszivattyút alkalmazva átengedünk az oszlopon 250 ml oldatot, amely 100 ppm Pd<sup>2+</sup> iont tartalmaz 9 mólos vizes sósavoldatban, 0,1 mólos vizes réz(II)-kloridot, 1 mólos vizes vas(III)-kloridot, 1000 ppm Pt<sup>2+</sup> iont és 0,5 mólos vizes nikkell(II)-kloridot tartalmaz. A feltöltő oldatot kimossuk az oszlopból 25 ml 0,1 mólos sósavoldat átengedésével. Ezután 0,5 mólos dikálium-szulfid oldat 10 ml-ét engedjük át az oszlopon. A kinyert oldat vizsgálata induktívan kapcsolt plazmaspektroszkópiával (ICP) mindegyik esetben azt mutatja, hogy a 250 ml palládiumtartalmú oldatban eredetileg jelenvolt Pd<sup>2+</sup> ionok több mint 99 %-a a 10 ml kinyert oldatban van, és ebben az oldatban a réz-, vas-, platina- és nikkellionok mennyisége 1 ppm-nél kisebb.

#### 15. példa

Egy oszlopra felviszünk 2 g szilikagélhez kötött, kéntartalmú és nitro-fenil-csoport elektronszívó csoportot tartalmazó 6. példa szerinti szénhidrogént. A palládium-, réz-, vas-, platina- és nikkellionokat tartalmazó, a 13. példa szerintivel azonos oldat 250 ml-ét átengedjük az oszlopon. Az oszlopot 25 ml 0,1 mólos sósavoldattal mossuk, majd 10 ml 5 mólos hidrogén-bromid oldattal eluáljuk. A kinyert oldat ICP vizsgálata azt mutatja, hogy az eredeti feltöltőoldatban jelenvolt palládium több mint 99 %-a a 10 ml kinyert oldatban van, és ebben az oldatban a réz-, vas-, platina- és nikkellionok mennyisége 1 ppm-nél kisebb.

#### 16. példa

Egy oszlopra felviszünk 2 g szilikagélhez kötött, kéntartalmú és karboxilcsoport elektronszívó csoportot tartalmazó 10.



-24-

példa szerinti szénhidrogént. Az oszlopon vákuumszivattyú alkalmazásával átengedünk 1000 ml oldatot, amely 10 ppm  $\text{Ag}^+$  iont tartalmaz 5 mólos salétromsavoldatban. Az oszlopon átengedünk 25 ml vizet a salétromsav kimosására, majd átengedünk rajta 10 ml 6 mólos sósavoldatot. A kinyert oldat ICP vizsgálata azt mutatja, hogy az eredeti oldatban jelenvolt ezüst több mint 95 %-a a 10 ml kinyert oldatban van.

#### 17. példa

Egy oszlopra felviszünk 2 g szilikagélhez kötött, kenet és karboxi-fenil-csoport elektronszívó csoportot tartalmazó 11. példa szerinti szénhidrogént. Az oszlopon átengedünk 250 ml oldatot, amely 200 ppm  $\text{Au(III)}$ -iont tartalmaz 6 mólos vizes sósavoldatban. Az oszlopot 25 ml vízzel mossuk, majd az aranyat 10 ml 5 mólos nátrium-jodid oldattal eluáljuk. A kinyert oldat AA vizsgálata azt mutatja, hogy a 250 ml eredeti oldatban jelenvolt arany több mint 99 %-a a 10 ml kinyert oldatban van.

Bár a találmány szerinti megoldás leírása és példákkal való szemléltetése bizonyos olyan specifikus, szilikagélhez kötött, kéntartalmú és elektronszívó csoportokat tartalmazó ligandumokat, valamint alkalmazásukat mutatja be, amelyek a (II) általános képlet körébe esnek, a találmány oltalmi körébe beletartoznak ezeknek a kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó ligandumvegyületeknek más (II) általános képletű analógjai is, valamint ezek alkalmazási eljárása kívánt ionok elválasztására és kinyerésére. A találmány oltalmi köre ezért az igénypontok tartalmára, és annak funkcionálisan egyenértékű formáira terjed ki.



alkilcsoport,  
~~azzal a kikötéssel~~ <sup>amely jellemző</sup>, hogy A jelentése kénatomot kell legyen,  
 ha Q nem tartalmaz kénatomot,

Q jelentése Ar csoport vagy rövidszénláncú alkilcsoport,  
 ahol

Ar jelentése fenil-, tiofenil-, naftil-, bifenil-,  
 piridil-, pirimidinil-, pirazil-, piridazinil-,  
 furil-, tienil-, pirril-, kinolinil- vagy bipi-  
 ridilcsoport,

azzal a kikötéssel, hogy

- 1) Q jelentése elektronszívó csoport kell legyen, ha X  
 jelentése fenilcsoporttól eltérő, és
- 2) Q-nak tartalmaznia kell egy kénatomot, ha A nem tar-  
 talmaz kénatomot, és

azzal a további kikötéssel, hogy

A jelentése CH<sub>2</sub>-csoport kell legyen, ha Q jelentése 2-  
 furil-, 2-tienil- vagy 2-pirril-csoport.

2. Az 1. igénypont szerinti vegyület, ahol A jelentése kén-  
 atom.

3. A 2. igénypont szerinti vegyület, ahol Q a következő  
 elektronszívó csoportok közül legalább egyet tartalmaz: amido-,  
 aldehid-, keton-, szulfonil-, karboxil-, fenilcsoport, jód-,  
 bróm-, klór-, fluoratom, ciano- és nitrocsoport, és ezek keve-  
 rékei.

4. A 3. igénypont szerinti vegyület, ahol X jelentése

$(\text{CH}_2)_a(\text{OCH}_2\text{CHR}^1\text{CH}_2)_b$  csoport, amelyben a értéke 3,  $\text{R}^1$  jelentése hidroxilcsoport és b értéke 1.

5. A 4. igénypont szerinti vegyület, ~~ahol~~ Q jelentése fenilcsoport.

6. A 4. igénypont szerinti vegyület, ~~ahol~~ Q jelentése halogénnel helyettesített fenilcsoport.

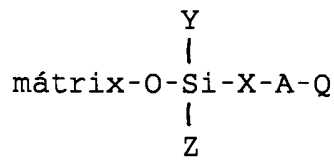
7. A 4. igénypont szerinti vegyület, ~~ahol~~ Q jelentése nitrocsoporttal helyettesített fenilcsoport.

8. A 4. igénypont szerinti vegyület, ~~ahol~~ Q jelentése karboxilcsoporttal helyettesített fenilcsoport.

9. A 4. igénypont szerinti vegyület, ~~ahol~~ Q jelentése karboxilcsoporttal helyettesített rövidszénláncú alkilcsoport.

10. Az 1. igénypont szerinti vegyület, ~~ahol~~ legalább az egyik L jelentése X-A-Q csoport, X jelentése fenilénecsoprt, A jelentése kénatom és Q jelentése rövidszénláncú alkilcsoport.

11. Kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó vegyület, amely egy szilán spacer csoporton keresztül kovalensen egy szilárd hordozó mátrixhoz kötött ligandumot tartalmaz, és képlete

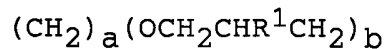


ahol

mátrix jelentése homok, szilikagél, üveg, üvegszál, alumínium-oxid, cirkónium-oxid, titán-oxid, nikkel-oxid, vagy ezek keverékei,

Y és Z jelentése külön-külön a) O-mátrix, b) -X-A-Q csoport, c) klór-, bróm-, jódatom, alkil-, alkoxi-, helyettesített alkil- vagy helyettesített alkoxi-csoport,

X jelentése egy spacer (térközbeállító) csoport, amely egy (1) általános képletű csoport



ahol

$R^1$  jelentése hidrogénatom, -SH, -OH, rövidszénláncú alkilcsoport vagy arilcsoport,

a jelentése egész szám 2 és körülbelül 10 között,

b jelentése 0 vagy 1,

vagy

(2) fenilcsoport vagy (3) metakrilcsoport,

A jelentése kén- vagy oxigénatom,  $\text{NR}^2$  vagy  $\text{CH}_2$  csoport,

ahol

$R^2$  jelentése hidrogénatom vagy rövidszénláncú alkilcsoport,

azzal a kikötéssel, hogy A jelentése kénatom kell legyen, ha Q nem tartalmaz kénatomot,

Q jelentése Ar csoport vagy rövidszénláncú alkilcsoport,  
ahol

Ar jelentése fenil-, tiofenil-, naftil-, bifenil-,  
piridil-, pirimidinil-, pirazil-, piridazinil-,  
fural-, tienil-, pirril-, kinolinil- vagy bipi-  
ridilcsoport,

azzal a kikötéssel, hogy

- 1) Q jelentése elektronszívó csoport kell legyen, ha X  
jelentése fenilcsoporttól eltérő, és
- 2) Q-nak tartalmaznia kell egy kénatomot, ha A nem tar-  
talmaz kénatomot, és

azzal a további kikötéssel, hogy

A jelentése  $\text{CH}_2$ -csoport kell legyen, ha Q jelentése 2-  
fural-, 2-tienil- vagy 2-pirril-csoport.

12. A 11. igénypont szerinti vegyület, ahol A jelentése  
kénatom.

13. A 12. igénypont szerinti vegyület, ahol Q a következő  
elektronszívó csoportok közül legalább egyet tartalmaz: amido-,  
aldehid-, keton-, szulfonil-, karboxil-, fenilcsoport, jód-,  
bróm-, klór-, fluoratom, ciano- és nitrocsoport, és ezek keve-  
rékei.

14. A 13. igénypont szerinti vegyület, ahol X jelentése  
 $(\text{CH}_2)_a(\text{OCH}_2\text{CHR}^1\text{CH}_2)_b$  csoport, amelyben a értéke 3,  $\text{R}^1$  jelentése  
hidroxilcsoport és b értéke 1.

15. A 14. igénypont szerinti vegyület, ahol Q jelentése fenilcsoport.

16. A 14. igénypont szerinti vegyület, ahol Q jelentése halogénnel helyettesített fenilcsoport.

17. A 14. igénypont szerinti vegyület, ahol Q jelentése nitrocsoporttal helyettesített fenilcsoport.

18. A 14. igénypont szerinti vegyület, ahol Q jelentése karboxilcsoporttal helyettesített fenilcsoport.

19. A 14. igénypont szerinti vegyület, ahol Q jelentése karboxilcsoporttal helyettesített rövidszénláncú alkilcsoport.

20. A 11. igénypont szerinti vegyület, ahol Y és Z legalább egyike X-A-Q csoport, X jelentése fenilcsoport, A jelentése kénatom és Q jelentése rövidszénláncú alkilcsoport.

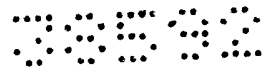
21. Eljárás kívánt ionok eltávolítására azokat más ionokkal együtt tartalmazó oldatokból, azzal jellemezve, hogy

oldat

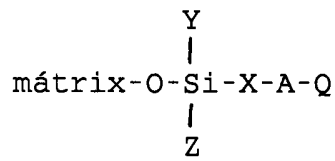
i) az oldatot megfelelő térfogatú mennyiségét (első térfogat) érintkezésbe hozzuk egy kéntartalmú és elektronszívó csoportot tartalmazó vegyülettel, amely egy szilán spacer csoporton keresztül kovalensen egy szilárd hordozó mátrixhoz kötött ligandumot tartalmaz, és képlete

Összeállítás

szilán hordozó ?



- 30 -

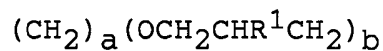


ahol

mátrix jelentése homok, szilikagél, üveg, üvegszál, alumínium-oxid, cirkónium-oxid, titán-oxid, nikkel-oxid, vagy ezek keverékei,

Y és Z jelentése külön-külön a) O-mátrix, b) -X-A-Q csoport, c) klór-, bróm-, jódatom, alkil-, alkoxi-, helyettesített alkil- vagy helyettesített alkoxi-csoport,

X jelentése egy spacer (térközbeállító) csoport, amely egy (1) általános képletű csoport



ahol

R<sup>1</sup> jelentése hidrogénatom, -SH, -OH, rövidszénláncú

.OJ OFF

cú alkilcsoport vagy arilcsoport,

a jelentése egész szám 2 és körülbelül 10 között,

b jelentése 0 vagy 1,

vagy

(2) fenilcsoport vagy (3) metakrilcsoport,

A jelentése kén- vagy oxigénatom, NR<sup>2</sup> vagy CH<sub>2</sub> csoport,

ahol

R<sup>2</sup> jelentése hidrogénatom vagy rövidszénláncú alkilcsoport,

azzal a kikötéssel, hogy A jelentése kénatom kell legyen,

ha Q nem tartalmaz kénatomot,

Q jelentése Ar csoport vagy rövidszénláncú alkilcsoport,

ahol

Ar jelentése fenil-, tiofenil-, naftil-, bifenil-,  
piridil-, pirimidinil-, pirazil-, piridazinil-,  
fural-, tienil-, pirril-, kinolinil- vagy bipi-  
ridilcsoport,

2 azzal a kikötéssel, hogy

- 1) Q jelentése elektronszívó csoport kell legyen, ha X jelentése fenilcsoporttól eltérő, és
- 2) Q-nak tartalmaznia kell egy kénatomot, ha A nem tartalmaz kénatomot, és

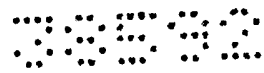
2 azzal a további kikötéssel, hogy

- A jelentése  $\text{CH}_2$ -csoport kell legyen, ha Q jelentése 2-fural-, 2-tienil- vagy 2-pirril-csoport; és

ii) az oldatot eltávolítjuk a vegyülettől, amellyel a kívánt ionokat komplexbe vittük,

iii) a kívánt ionokat komplexben tartalmazó vegyületet egy olyan felvevő oldat az első térfogatnál kisebb térfogatú mennyiségével érintkeztetjük, amelynek affinitása vagy nagyobb a kívánt ionokkal szemben, mint a megkötő vegyületé, vagy affinitása nagyobb a megkötő vegyülettel szemben, mint a kívánt ionoké, így megbontjuk a megkötő vegyület és a kívánt ionok komplexét és a kívánt ionokat feldúsított formában kinyerjük a felvevő oldat az első térfogatnál kisebb térfogatú mennyiségében.

*Handwritten note:*  
A Q csoport  
vegyületének  
affinitása  
nagyobb a  
megkötő  
vegyülettel  
szemben,  
mint a  
kívánt  
ionoké.



22. A 21. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az elválasztandó kívánt ionok a  $\text{Pd}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  és  $\text{Hg}^{2+}$  ionok közül kerülnek ki.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy felvevő oldatként bármilyen olyan oldatot alkalmazunk, amely a kívánt ionokat le tudja hasítani a megkötő vegyületről.

24. A 23. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a felvevő oldat egy olyan vizes oldat, ami a következő ionok és vegyületek közül egyet vagy többet tartalmaz:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ , EDTA, DTPA, NTA,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , aminok, tiokarbamid,  $\text{CN}^-$ .

25. A 23. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy A helyén kénatomot tartalmazó vegyületet alkalmazunk.

26. A 25. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy Q helyén a következő elektronszívó csoportok közül legalább egyet tartalmazó vegyületet alkalmazunk: amido-, aldehid-, keton-, szulfonil-, karboxil-, fenilcsoport, jód-, bróm-, klór-, fluoratom, ciano- és nitrocsoport, és ezek keverékei.

27. A 26. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan vegyületet alkalmazunk, amelyben X jelentése  $(\text{CH}_2)_a(\text{OCH}_2\text{CHR}^1\text{CH}_2)_b$  csoport, amelyben a értéke 3,  $\text{R}^1$  jelentése hidroxilcsoport és b értéke 1.

28. A 27. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy

Q helyén fenilcsoportot tartalmazó vegyületet alkalmazunk.

29. a 28. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kívánt ion higanyion.

30. A 26. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy Q helyén halogénnel helyettesített fenilcsoportot tartalmazó vegyületet alkalmazunk.

31. A 30. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kívánt ion palládiumion.

32. A 26. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy Q helyén nitrocsoporttal helyettesített fenilcsoportot tartalmazó vegyületet alkalmazunk.

33. A 32. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kívánt ion palládiumion.

34. A 26. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy Q helyén karboxilcsoporttal helyettesített fenilcsoportot tartalmazó vegyületet alkalmazunk.

35. A 34. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kívánt ion ezüstion.

36. A 26. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy Q helyén karboxilcsoporttal helyettesített rövidszénláncú alkil-




- 34 -

csoportot tartalmazó vegyületet alkalmazunk.

37. A 36. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kívánt ion aranyion.

34 oldal néz nélkül  
helyely Eke

A meghatalmazott



Dr. Krzyżewski Mikołaj

1051 Budapest, V. Vágóhíd tér 3.  
Tel.: 266-6122 Fax: 118-6105  
Üzenet: 118-6057