

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРЕМНЕЗЕМУ, ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО АРИЛДІАЗОНІЄВИМИ ГРУПАМИ

Бібліографічні дані

[Опис](#)

Деклараційний патент на корисну модель

(11)2828 (51) МПК
C09C 1/28 (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)

(24)16.08.2004

(21)2004010686 (22) 30.01.2004

(46)16.08.2004, бюл. № 8

(71)КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА (UA);
НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. О.О.БОГОМОЛЬЦЯ (UA)

КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО (UA);
НАЦИОНАЛЬНЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.А. БОГОМОЛЬЦА (UA)

TARAS SHEVCHENKO KYIV NATIONAL UNIVERSITY (UA); O. BOHOMOLETS
NATIONAL MEDICAL UNIVERSITY (UA)

(72)Зайцев Володимир Миколайович (UA); Зайцева Галина Миколаївна (UA); Халаф Вікторія
Анатоліївна (UA); Гождзінський **Сергій Мартинович** (UA)

Зайцев Владимир Николаевич (UA); Халаф Виктория Анатольевна (UA); Гождзинський
Сергей Мартынович (UA)

Zaitsev Volodymyr Mykolaiovych (UA); Khalaf Viktoria Anatoliivna (UA); Hozhdzinskiyi Serhii
Martynovych (UA)

(73)КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА, вул.
Володимирська, 64, м.Київ-33, 01033, Україна (UA); НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМ. О.О.БОГОМОЛЬЦЯ, бул. Шевченка, 13, м.Київ-4, 01601 (UA)

КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО (UA);
НАЦИОНАЛЬНЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.А. БОГОМОЛЬЦА (UA)

TARAS SHEVCHENKO KYIV NATIONAL UNIVERSITY (UA); O. BOHOMOLETS
NATIONAL MEDICAL UNIVERSITY (UA)

(98)Зайцева Галина Миколаївна
вул. Василенка, 25, кв. 139, м.Київ, 03124
(UA)

(54)СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРЕМНЕЗЕМУ, ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО
АРИЛДІАЗОНІЄВИМИ ГРУПАМИ

(57)[немає даних]

Корисна модель належить до способів одержання твердих сорбентів на основі кремнезему, і може бути використаний для синтезу сорбентів, придатних для вилучення із розбавлених розчинів фенолів, нафтолів, ароматичних амінів.

Відомий спосіб одержання кремнезему хімічно модифікованого арилдіазонієвими групами, що включає обробку кремнезему розчинним у толуолі модифікатором – $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (С. В. Маркин, Г. В. Кудрявцев, А. В. Юдин, Т. Э. Вертинская, Г. В. Лисичкин // Журнал общей химии, т.55, вып.12, с.2761-2767). Суміш перемішують протягом 20-ти хвилин, розчин випарюють, одержаний порошок нагрівають у вакуумі при 70°C протягом 1 години. Потім відмивають ефіром в екстракторі Сокслета 20 годин і сушать у вакуумі 2 години, поступово підвищуючи температуру до 120°C . Одержаний кремнезем з привитими п-нітрофенілетильними групами змішують із солянокислим розчином хлориду титану(Ш). Суміш кип'ятять при перемішуванні протягом 20 хвилин. Сорбент відфільтровують, промивають соляною кислотою. Далі до кремнезему, що містить утворені в результаті відновлення аміногрупи, додають при -2°C розчин 2М HCl , а потім - розчин нітриту натрію. Суміш перемішують, декантують, сорбент промивають декілька раз льодяною водою. До промитого сорбенту додають розчин саліцилової кислоти, який нейтралізували до $\text{pH}=8$. Суміш витримують при $4-6^\circ\text{C}$ протягом 4 годин, продукт відфільтровують, промивають водою і висушують у вакуумі. Одержаний продукт містив привиті арилдіазонієві групи. Спільними ознаками з корисною моделлю, що заявляється, є діазотування аміногруп ароматичного аміну на поверхні кремнезему.

Причинами, що перешкоджають одержанню потрібного технічного результату є надмірна складність процесу, що вимагає використання досить екзотичного відновника розчину хлориду титану (III).

За прототип вибрано відомий спосіб одержання кремнезему хімічно модифікованого арилдіазонієвими групами, що включає обробку амінопропілкремнезему неводним розчином хлорангідриду органічної кислоти в присутності органічної основи, наступне активування продукту, який відрізняється тим, що з метою підвищення концентрації арилдіазонієвих груп і ступеня їхньої однорідності на поверхні кремнезему при одночасному спрощенні способу, у якості хлорангідриду кислоти використовують хлорангідрид (4-диметиламіно)-азобензол-4'-фенілсульфофосфокислоти (авторське свідоцтво СРСР №1839166, МПК⁵ C01B33/12, 30.12.93, Бюл.№47-48).

Спільними ознаками з корисною моделлю, що заявляється, є обробка амінопропілкремнезему неводним розчином модифікатора, промивання органічним розчинником, обробка активатором.

Причинами, що перешкоджають одержанню потрібного технічного результату є довготривалість процесу з використанням хлорангідридів, які здатні до гідролізу.

В основу корисної моделі поставлено задачу у способі одержання кремнезему, хімічно модифікованого арилдіазонієвими групами, шляхом зміни параметрів способу забезпечити скорочення часу проведення синтезу.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання кремнезему, хімічно модифікованого арилдіазонієвими групами, який включає обробку амінопропілкремнезему неводним розчином модифікатора, промивання органічним розчинником, обробку активатором, згідно з корисною моделлю, в якості модифікатора беруть розчинений у толуолі п-аміноацетофенон при мольних співвідношеннях амінопропільних груп до модифікатора від 1:1 до 1:3, суміш амінопропілкремнезему з розчином п-аміноацетофенону кип'ятять 1-3 години, в якості активатора беруть натрію нітрит, після активації одержаний кремнезем, модифікований арилдіазонієвими групами, промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони.

Згідно з корисною моделлю, до реакційної суміші додають 0,1-0,3мл піридину, з розрахунку на 1г кремнезему.

Згідно з корисною моделлю, одержаний кремнезем, модифікований арилдіазонієвими групами, після промивання дистильованою водою додатково промивають розчином калію тетрафтороборату.

Для здійснення способу, що заявляється, брали такі реагенти та пристрої:

- апарат Сокслета;
- зворотний холодильник;
- калію бромід кваліфікації х. ч.;
- круглодонна колба;
- льодяна баня;
- насадка Діна-Старка;
- натрію нітрит кваліфікації х. ч.;
- п-аміноацетофенон кваліфікації ч. д. а.;
- перистальтичний насос;
- піридин кваліфікації ч. д. а.;
- силохром, модифікований амінопропільними групами, за ТУ 6-09-10-1454-80;
- скляний фільтр;
- калію тетрафтороборат кваліфікації ч. д. а.;
- толуол, зневоднений дією металічного натрію;
- хлороводнева кислота кваліфікації х. ч.;

Спосіб, що заявляється, здійснюють таким чином. У круглодонній колбі з насадкою Діна-Старка нагрівають до кипіння і кип'ятять протягом 1-3 години суміш силохрому, модифікованого амінопропільними групами, з толуольним розчином модифікатора - п-аміноацетофенону. В окремих прикладах до реакційної суміші додавали 0,1-0,3мл піридину (у розрахунку на 1г кремнезему). Тверду фазу відфільтровують, промивають у приладі Сокслета толуолом до відсутності жовтого забарвлення промивного розчину, висушують при температурі $100-140^\circ\text{C}$. До одержаного кремнезему додають розчин HCl з молярною концентрацією 2моль/л, 1%-ний розчин KBr і охолоджують у бані з льодом до температури $0-4^\circ\text{C}$. При постійному перемішуванні додають розчин активатора ($c(\text{NaNNO}_2)=0,25\text{моль/л}$) і витримують 1-3хв. Одержаний кремнезем, хімічно модифікований арилдіазонієвими групами, (діазонійарилкремнезем) відділяють від рідкої фази на фільтрі, промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони. В окремих випадках одержаний кремнезем, хімічно модифікований арилдіазонієвими групами, після промивання водою додатково промивають розчином KBF_4 . Одержаним вологим продуктом заповнюють хроматографічну колонку і відразу використовують для хімічного зв'язування фенолів, ароматичних амінів, нафтолів.

Ємність діазонійарилкремнезему по відношенню до фенолу вивчали в динамічних умовах. Через колонку, заповнену сорбентом, ($m_c=0,05-0,2\text{г}$) пропускали порціями по 1мл розчин фенолу, що мав концентрацію 0,1ммоль/л, з оптимальною швидкістю пропускання 1мл/хв. У кожній порції розчину, що пройшов через колонку,

фотометричне визначали вміст фенолу, використовуючи кольорову реакцію фенолу з 4-аміноантипірином. Ємність сорбенту Γ розраховували за формулою:

$$\Gamma = \left(\sum_{i=1}^n (n_0 - n_p) \right) / g,$$

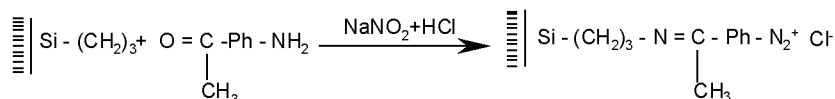
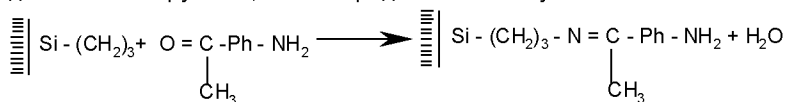
де n_0 - кількість молей речовини в розчині до контакту з діазонійарилкремнеземом;

n_p - кількість молей речовини в кожній порції розчину після контакту з діазонійарилкремнеземом;

n - число порцій;

g - наважка сорбенту.

Ємність кремнезему, модифікованого арилдіазонієвими групами, одержаного за способом, що заявляється, становила 1 - 8,5 мкмоль/г в межах рН розчину 8-10. Час проведення синтезу кремнезему, модифікованого арилдіазонієвими групами, становить від 5 до 10 годин. Процес одержання кремнезему, модифікованого арилдіазонієвими групами, можна представити наступною схемою:



Одержаний за способом, що заявляється, діазонійарилкремнезем реагує з водними та водно-органічними розчинами, фенолів, нафтолів й ароматичних амінів, утворюючи забарвлені сполуки. Так, наприклад, при взаємодії з водними розчинами фенолу кремнезем забарвлюється в інтенсивно жовтий колір, з резорцином утворюється сполука червоного кольору, з пірокатеїном - кремнезем забарвлюється у коричневий колір. За інтенсивністю забарвлення можна робити висновки про вміст відповідних забруднювачів у воді.

Далі корисна модель ілюструється такими прикладами конкретної реалізації.

Приклад 1. До 1г силохрому, модифікованого амінопропільними групами, (кількість закріплених амінопропільних груп 0,18 моль/г, $S_{\text{пов}}=120 \text{ м}^2/\text{г}$, $d=0,1-0,25 \text{ мм}$) додають розчин, що містить 0,0558г (0,25 ммоль) модифікатора - л-аміноацетофенону в 50мл толуолу. Мольне співвідношення амінопропільних груп до модифікатора 1:1,4. Суміш кип'ятять протягом 2 год. Після чого відфільтровують, промивають у приладі Сокслета толуолом до відсутності жовтого забарвлення в промивній рідині. Висушують при температурі 130-140°C. До одержаного кремнезему додають 100мл розчину HCl з молярною концентрацією 2 моль/л, 3мл 1% KBr і охолоджують у бані з льодом до температури 0-4°C. При постійному перемішуванні додають 100мл розчину активатора ($c(\text{NaNO}_2)=0,25 \text{ моль/л}$). Одержаний кремнезем, хімічно модифікований арилдіазонієвими групами, відділяють від рідкої фази на фільтрі, промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони.

Приклади 2-4. Діазонійарилкремнезем одержували так, як описано у прикладі 1 за винятком того, що змінювали параметри способу, а також під час модифікації додавали розчин піридину, а одержаний продукт додатково промивали розчином калію тетрафтороборату. Параметри та об'єми розчинів наведені у прикладах 2-4 таблиці.

Спосіб, що заявляється, простий, може бути реалізований на стандартному обладнанні, а також не потребує додаткових капітальних затрат на апаратуру та обладнання.

Таблиця

№ п/п	Мольне співвідношення амінопропільних груп до модифікатора	Час кип'ятіння суміші, годин	Об'єм розчину KBF_4 , у розрахунку на 1г кремнезему, мл	Об'єм піридину, у розрахунку на 1г кремнезему, мл	t активації, °C	Ємність сорбенту по фенолу, мкмоль/г
1	1:1,4	2	-	-	0	4,8
2	1:3	1	50	0,1	0	8,5
3	1:1,5	3	80	0,2	2	8,1
4	1:1	3	100	0,3	4	6,2