



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1724306 A1

(51) B 01 D 15/08, G 01 N 30/48

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГКНТ СССР

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

2

(21) 4840451/26

(22) 18.06.90

(46) 07.04.92. Бюл. № 13

(71) Институт химии поверхности АН УССР  
(72) В.А.Басюк, Т.Ю.Громовой, Е.Г.Хильчев-  
ская и А.А.Чуйко

(53) 543 181 02 (088.8)

(56) Fulcher C., Crowell M.A., Bayliss et al.  
Synthetic aspects of the characterization of  
some silica-bonded complexing agents. -  
Anal. Chim. Acta, 1981, 129, p. 29-47.

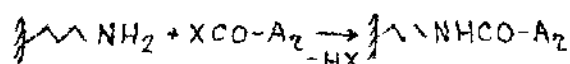
Авторское свидетельство СССР  
№ 762916, кл. В 01 D 15/08, 1980.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ САЛИЦИЛАМИ-  
ДОПРОПИЛКРЕМНЕЗЕМА

(57) Изобретение относится к получению сорбентов для жидкостной хроматографии, содержащих на поверхности амидные производные салициловой кислоты. Цель изобретения состоит в ускорении процесса получения сорбента с сохранением степени ацилирования поверхностных аминогрупп не менее 50%. Для этого аминопропилкремнезем обрабатывают салициловой кислотой из соотношения 1 моль аминогрупп и 1,5-2,5 моль салициловой кислоты. Обработку проводят в вакууме при 160-200°C в течение 20-40 мин. 1 табл.

Изобретение относится к хроматографии, а именно к получению кремнеземного сорбента, содержащего на поверхности амидные производные салициловой кислоты.

Кремнеземы, содержащие химически привитые амиды ароматических карбоновых кислот, являются перспективными носителями для синтеза аффинных сорбентов и иммобилизованных аналитических азореагентов путем азосочетания. Для получения таких кремнезёмов широко используется реакция ацилирования аминопропилкремнезема (АПК) активированными производными ароматических карбоновых кислот по схеме

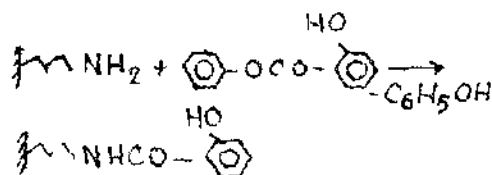


где Ar — арил;

X = Cl, Br и т.п.

Для того, чтобы полученные кремнеземы обладали высокой сорбционной емкостью необходимо чтобы степень ацилирования исходных аминопропилных групп составляла не менее 50%.

Наиболее близким по достигаемому эффекту является способ получения салициламидопропилкремнезема (САПК) состоящий в ацилировании АПК фенольным эфиром салициловой кислоты по схеме



АПК и ацилирующий реагент (0,3 г на 1 г АПК) смешивают в ацетоне. Реакционную

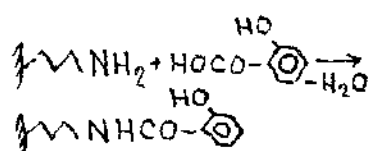
(19) SU (11) 1724306 A1

смесь нагревают с обратным холодильником при 60°C в течение 1 ч. Раствор декантируют, продукт отмывают в 0,5 л ацетона и сушат при 70°C. Длительность процесса с учетом всех операций составляет 10–12 ч.

Недостатками известного способа являются длительность и многостадийность (вспомогательные стадии отмывки и сушки), а также необходимость использования малодоступного ацилирующего реагента.

Целью изобретения является ускорение процесса при сохранении степени ацилирования не менее 50%.

Согласно способу получения САПК, включающему взаимодействие АПК с ацилирующим реагентом при нагревании, в качестве ацилирующего реагента берут салициловую кислоту, причем на 1 моль аминопропильных групп берут 1,5–2,5 моль салициловой кислоты, а нагревание ведут в вакууме при 160–200°C в течение 20–40 мин. Химизм процесса описывается схемой



При осуществлении предлагаемого способа используют салициловую кислоту квалификации "Ч" и АПК на основе широкопористого силикагеля "Силохром С-120" (ТУ 6-09-17-48-82, фракция 0,315–0,5) Кремнезем помещают в вакуумный реактор из молибденового стекла. После предварительного вакуумирования в течение 0,5 ч при 150°C в реактор добавляли γ-аминопропилтриэтоксисилан. Силанизацию проводят при 140–160°C в течение 2 ч. Затем непрореагировавший силан и летучие продукты реакции удаляют вакуумированием при той же температуре. Концентрация привитых аминопропильных групп 0,29 ммоль/г.

Процесс получения САПК ведут в реакторе из молибденового стекла цилиндрической формы (диаметр 4 см, длина 20 см), снабженном коническим шлифом через который осуществляют загрузку реагентов, присоединение к вакуумной системе (ловушка с жидким азотом и форвакуумный насос ЗНВР-1Д) и выгрузку продукта модифицирования (САПК). В реактор загружают АПК и салициловую кислоту, из расчета на 1 моль аминопропильных групп АПК берут 1,5–2,5 моль салициловой кислоты. После вакуумирования реактор нагревают при 160–200°C в течение 20–40 мин.

Контроль качества продуктов модифицирования осуществляют следующим образом. Для полуколичественной оценки качества САПК используют метод ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах САПК для которых степень ацилирования составляет более 50%, наблюдают интенсивные полосы поглощения "амид I" и "амид II" около 1670 и 1570 см<sup>-1</sup> соответственно. Присутствие полос поглощения в области 1700 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии в САПК примеси адсорбированной салициловой кислоты. Для количественной оценки степени ацилирования аминогрупп АПК используют данные элементного анализа на углерод, сравнивая их с данными для исходного АПК.

Расчет числа ммоль привитой салициловой кислоты, приходящих на 1 г кремнезема, производят по формуле

$$N = P_c / 1,2 n_c,$$

где  $P_c$  – количество углерода, %, по данным анализа за вычетом содержания углерода в исходном АПК,

$n_c$  – число атомов углерода в привитой группе.

Степень превращения (СП, %) аминопропильных групп определяют по формуле

$$СП = \frac{N}{N_{ап}} \cdot 100\%,$$

где  $N_{ап}$  – концентрация аминопропильных групп.

**Пример 1.** В реактор из молибденового стекла помещают 10 г АПК с концентрацией аминогрупп 0,29 ммоль/г и 0,8 г (5,8 ммоль) салициловой кислоты. Реактор присоединяют к форвакуумному насосу через ловушку с жидким азотом и нижнюю зону реактора, содержащую реагенты, помещают вертикально в цилиндрическую печь, нагретую до 180°C. Реактор нагревают при постоянной откачке паров воды, образующихся при ацилировании. Избыток салициловой кислоты конденсируется в верхней (холодной) зоне реактора в виде плотной корки и не загрязняет полученный САПК. После 30-минутного нагревания реактор извлекают из печи, охлаждают и отсоединяют от вакуумной системы. Продукт выгружают и взвешивают (около 10,5 г). По данным анализа на углерод степень ацилирования аминопропильных групп исходного АПК составляет 60%. В ИК-спектре с АПК наблюдают полосы поглощения при 1670–1570 см<sup>-1</sup>. Длительность процесса с учетом всех операций составляет 1,0–1,5 ч.

Данные по режиму и степени ацилирования приведены в таблице.

Примеры 2-5. Поступают по примеру 1, за исключением того, что изменяют соотношение количества салициловой кислоты на 1 моль аминопропильных групп. Если соотношение в предлагаемых пределах (примеры 1-3), поставленная цель достигается. При содержании салициловой кислоты ниже предлагаемого интервала (пример 4) степень ацилирования ниже 50%. Если содержание салициловой кислоты выше предлагаемого интервала (пример 5), то степень ацилирования остается на уровне примера 3 (60%), следовательно, введение более 2,5 моль салициловой кислоты на 1 моль аминопропильных групп нерационально, так как эффект при этом увеличивается.

Примеры 6-9. Поступают по примеру 1, за исключением того, что изменяют температуру, при которой проводят ацилирование. Если температура в пределах предлагаемого интервала (примеры 6 и 7), то цель достигается. При температуре ниже предлагаемого интервала (пример 8) степень ацилирования аминогрупп ниже 50%, а если температура выше (пример 9), то наблюдается частичное декарбоксилирование салициловой кислоты и потемнение продукта.

Примеры 10-13. Поступают по примеру 1, за исключением того, что изменяют время ацилирования. Если время ацилирования в пределах предлагаемого интервала (примеры 10 и 11), то цель достигается. Если

время ацилирования меньше предлагаемого интервала (пример 12) то продукт содержит значительное количество адсорбированной салициловой кислоты при степени ацилирования ниже 50%. Увеличение длительности ацилирования более предлагаемого интервала (пример 13) не приводит к увеличению степени ацилирования.

Таким образом, способ получения САПК позволяет существенно ускорить процесс ацилирования при сохранении степени ацилирования аминогрупп не менее 50%.

По предлагаемому способу процесс ацилирования происходит в течение 1,0-1,5 ч, а по известному - 10-12 ч, кроме того, предлагаемый способ позволяет обходиться без органических растворителей.

#### Формула изобретения

Способ получения салициламидопропилкремнезема, включающий взаимодействие аминопропилкремнезема с ацилирующим реагентом при нагревании, отличающийся тем, что, с целью ускорения процесса при сохранении степени ацилирования аминогрупп не менее 50%, в качестве ацилирующего реагента используют салициловую кислоту, причем на 1 моль аминопропильных групп берут 1,5-2,5 моля салициловой кислоты, а нагревание проводят в вакууме при 160-200°C в течение 20-40 мин.

Пример	Молей салициловой кислоты на 1 моль АП - групп	Температура, °C	Время обработки, мин	Степень ацилирования аминогрупп, %	Примечание
1	2	180	30	60	Содержит адсорбированный реагент Потемнение продукта
2	1,5	180	30	60	
3	2,5	180	30	60	
4	0,5	180	30	35	
5	3,5	180	30	60	
6	2	160	30	60	
7	2	200	30	65	
8	2	120	30	20	
9	2	250	30		
10	2	180	20	60	
11	2	180	40	65	
12	2	180	10	25	
13	2	180	60	60	

1724306

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Редактор И Шулла	Составитель В Басюк Техред М.Моргентал	Корректор О.Кравцова
------------------	---	----------------------

Заказ 1132	Тираж	Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб , 4/5		

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101