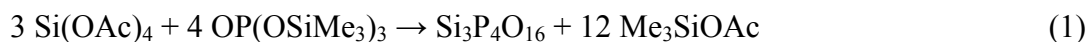


## C6190 Pokročilá anorganická chemie - praktikum

Úloha 4. Příprava silikofosfátového xerogelu (Dr. A. Stýskalík)

### Příprava porézního a homogenního silikofosfátového xerogelu



TTP může být použit jako prekurzor pro přípravu silikofosfátových gelů.<sup>1,2</sup> Jeho výhodami jsou relativně vysoká reaktivita (snadné odstoupení trimethylsilylové skupiny oproti alkylesterům kys. fosforečné díky vyšší reaktivitě vazby P–O–Si vs. P–O–C), mísitelnost s organickými rozpouštědly a navíc je možné se vyhnout použití kyseliny fosforečné (voda, H<sup>+</sup>). Tyto všechny přednosti umožňují provádět kondenzační reakci v bezvodém prostředí. Vzhledem k hydrolytické nestabilitě vazeb Si–O–P tak bylo možné připravit zcela nové silikofosfátové materiály<sup>1,2</sup> (samozřejmě je k tomu nutný také vhodný Si prekurzor – např. Si(OAc)<sub>4</sub>, viz úloha Příprava octanu křemičitého).

Octan křemičitý (3.000 g, 11.36 mmol) navážíme do předem zvážené Schlenkovy nádoby v suchém boxu a rozpustíme v toluenu (50 cm<sup>3</sup>, lze použít také THF, dichlormethan,...). Mírný nadbytek TTP nabere do injekční stříkačky, jehla uzavřeme gumovou zátkou. Vše pak vytáhneme ze suchého boxu a Schlenkovu nádobu s roztokem Si(OAc)<sub>4</sub> připojíme k vakuové lince. TTP následně přikapeme k tomuto roztoku za míchání při laboratorní teplotě (proud suchého dusíku, septum, injekční stříkačka, nyní přesné vážení na kapku TTP, 4.761 g; 15.15 mmol). Po přikapání TTP a důkladném rozmíchání reakční směsi míchání zastavíme a reakční směs umístíme do olejové lázně o teplotě 80 °C. Polykondenzační reakce (1) vedou ke vzniku bezbarvého gelu během cca 30 min. Gel ponecháme v olejové lázni při 80 °C po dobu jednoho týdne (je možné pozorovat synerezi gelu).

Gel následně vysušíme v dynamickém vakuu olejové vývěvy do konstantní hmotnosti (24–48 h), rozpouštědlo a těkavé produkty jímáme do vymrazovací nádoby. Výtěžek xerogelu (=suchý gel, bílý prášek) stanovíme zvážením celé Schlenkovy nádoby s produktem (proto je nutné zvážit prázdnou Schlenkovku předem!). Výtěžek činí obvykle více než 100 % (rovnice 1 popisuje ideální reakci, kdy dojde ke kompletní kondenzaci všech organických skupin, k tomu však nedochází). Místo toho se k charakterizaci gelu používá tzv. stupeň kondenzace,

DC [%] – tj. poměr zreagovaných organických skupin ku celkovému množství organických skupin v reakční směsi (2). Pro takto připravený silikofosfátový xerogel činí DC obvykle asi 85 %.

$$DC = (n_{\text{total}} - n_{\text{residual}})/n_{\text{total}} \quad (2)$$

### Charakterizace xerogelu

TG/DSC (vzduch, 5 K min<sup>-1</sup>):

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$  :

<sup>13</sup>C CPMAS NMR (ppm)  $\delta$  :

<sup>29</sup>Si CPMAS NMR (ppm)  $\delta$  :

<sup>31</sup>P MAS NMR (ppm)  $\delta$  :

BET SA:

GC-MS nebo NMR analýza vedlejších produktů:

### Otázky

1/ Porovnejte teoretický hmotnostní úbytek (z vážení produktu) s praktickým hmotnostním úbytkem. Vysvětlete případný rozdíl.

2/ Nakreslete koordinační okolí pro všechny signály Si v <sup>29</sup>Si MAS NMR spektrech.

### Literatura

<sup>1</sup>Styskalik, A.; Skoda, D.; Moravec, Z.; Abbott, J. G.; Barnes, C. E.; Pinkas, J. Synthesis of Homogeneous Silicophosphate Xerogels by Non-hydrolytic Condensation Reactions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *197*, 204–212.

<sup>2</sup>Styskalik, A.; Skoda, D.; Moravec, Z.; Babiak, M.; Barnes, C. E.; Pinkas, J. Control of Micro/Mesoporosity in Non-hydrolytic Silicophosphate Xerogels. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (14), 7477–7487.