

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 37/04 (2024.08); B01J 31/34 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2023134856, 25.12.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.12.2023Дата регистрации:
14.01.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.12.2023

(45) Опубликовано: 14.01.2025 Бюл. № 2

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Шульгин Дмитрий Борисович

(72) Автор(ы):

Гржегоржевский Кирилл Валентинович
(RU),

Деникаев Андрей Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Denikaev A. et al.: Covalent Grafting
of Eosin Y to the Giant Keplerate { Mo₁₃₂}
through an Organosilicon Linker in Homogeneous
Regime. Journal Inorganics, 11, 239, 30.05.2023,
p. 1-15. Grzhegorzhevskii K. et al. The precise
modification of a nanoscaled Keplerate-type
polyoxometalate with NH₂-groups: reactive sites,
mechanisms and dye (см. прод.)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА {
Mo₁₃₂} И ОРГАНИЧЕСКОГО АНИОННОГО КРАСИТЕЛЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии фотокатализаторов и может быть использовано в химической отрасли промышленности. Способ получения фотокатализатора на основе полиоксометаллата {Mo₁₃₂} и органического анионного красителя включает несколько этапов. Прививание кремнийорганического линкера, при выполнении которого смешивают полиоксометаллат {Mo₁₃₂} с метанолом в атмосфере аргона и готовят стоковый раствор путем смешивания 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) с метанолом. Далее смешивают стоковый раствор с метанольным раствором полиоксометаллата {Mo₁₃₂} и выдерживают полученный раствор. В смесь добавляют толуол и отделяют

образовавшийся осадок, который вновь смешивают с толуолом и отделяют осадок от толуольной фазы, получая конъюгат {Mo₁₃₂}@Si₆. Затем осуществляют синтез тетрабутиламмониевой соли конъюгата {Mo₁₃₂}@Si₆ смешением конъюгата {Mo₁₃₂}@Si₆, дистиллированной воды, хлороформа, тетрабутиламмония бромид. После разделения фаз и удаления хлороформа смешивают полученный порошок с гексаном, отделяют осадок и высушивают его. Осуществляют синтез органического анионного красителя в виде эфира N-гидроксисукцинимид (NHS-эфир) красителя эозина-Y и проводят синтез фотокатализатора путем смешения конъюгата {Mo₁₃₂}@Si₆@TBA₃₀ с полученным NHS-эфиром органического

анионного красителя. Технический результат изобретения заключается в получении нового

целевого фотокатализатора и обеспечивает способ его получения. 7 з.п. ф-лы, 1 пр.

(56) (продолжение):

conjugation. J. Article, Inorganic Chemistry Frontiers, v. 9(7), 01.02.2022, p. 1541-1555. EP 3819029 B2, 13.09.2023. WO 2019057507 A1, 28.03.2019.

RU 2833049 C1

RU 2833049 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 37/04 (2024.08); **B01J 31/34** (2024.08)(21)(22) Application: **2023134856, 25.12.2023**(24) Effective date for property rights:
25.12.2023Registration date:
14.01.2025

Priority:

(22) Date of filing: **25.12.2023**(45) Date of publication: **14.01.2025** Bull. № 2

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intelektualnoj sobstvennosti, Shulgin Dmitrij
Borisovich**

(72) Inventor(s):

**Grzhegorzhevskii Kirill Valentinovich (RU),
Denikaev Andrei Dmitrievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING PHOTOCATALYST BASED ON POLYOXOMETALLATE {Mo₁₃₂} AND ORGANIC ANIONIC DYE**

(57) Abstract:

FIELD: photochemistry.

SUBSTANCE: invention relates to photocatalyst technology and can be used in chemical industry. Method of producing photocatalyst based on polyoxometallate {Mo₁₃₂} and organic anionic dye includes several steps. Grafting of organosilicon linker, when performing which polyoxometallate {Mo₁₃₂} is mixed with methanol in an argon atmosphere and a stock solution is prepared by mixing 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) with methanol. Then stock solution is mixed with methanol solution of polyoxometallate {Mo₁₃₂} and obtained solution is held. Toluene is added to the mixture and the formed precipitate is separated, which is again mixed with toluene and the precipitate is separated from the toluene phase to obtain a {Mo₁₃₂}@Si₆ conjugate. Method then

includes synthesis of tetrabutylammonium salt of conjugate {Mo₁₃₂}@Si₆ by mixing conjugate {Mo₁₃₂}@Si₆, distilled water, chloroform, tetrabutylammonium bromide. After separation of phases and removal of chloroform, the obtained powder is mixed with hexane, the precipitate is separated and dried. Method comprises synthesis of an organic anionic dye in the form of an ester of N-hydroxysuccinimide (NHS-ester) of an eosin-Y dye and the photocatalyst is synthesized by mixing the {Mo₁₃₂}@Si₆@TBA₃₀ conjugate with the obtained NHS-ester of an organic anionic dye.

EFFECT: obtaining a novel target photocatalyst and providing a method for production thereof.

8 cl, 1 ex

Изобретение относится к способу получения фотокатализатора на основе полиоксометаллата и может быть использовано в химической отрасли промышленности.

В качестве прототипа выбран способ получения фотокатализатора на основе полиоксометаллата (ПОМ) типа «Evans-Showell» и органического компонента, при синтезе которого 1-(2,4-динитрофенил)-4,4'-бипиридин монохлорид и 4-аминопиридин растворяют в изопропанол при нагревании с обратным холодильником в течение двух часов. Затем охлаждают раствор и добавляют изопропанол и равное ему количество n-гексана. Образовавшийся осадок отфильтровывают и выдерживают при 4-6°C в течение трех суток, при этом выход образовавшегося осадка составляет 40%, затем, полученный продукт смешивают в водном растворе с нитратом меди (II) и ПОМ типа «Evans-Showell» $(\text{NH}_4)_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{H}_4\text{O}_{38}]$, перемешивают в течение 10 мин при комнатной температуре, доводят pH до 4.0 с помощью гидроксида калия, после этого продолжают перемешивание в течение 30 мин. Полученную реакционную смесь помещают в тefлоновый реактор и автоклавируют при 80°C в течение 5 дней. После медленного охлаждения до комнатной температуры собирают выпавшие светло-зеленые кристаллы, которые промывают водой (выход продукта 42%) [Веб-ресурс: <https://web.archive.org/web/20231204044033/https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.inorgchem.3c00565>, дата публикации: 22.06.2023 г.]

Недостатком прототипа является высокая технологическая сложность процесса получения фотокатализатора, заключающаяся в необходимости использования автоклава, что сопряжено с работой с высоким давлением и является источником потенциального риска аварий (взрывов) в производственном цикле. Кроме того, для работы фотокатализатора требуется облучение УФ-светом длиной волны 405 нм, ввиду чего в ходе эксплуатации требуется использование средств защиты органов зрения. Также катализатор, используемый в процессе синтеза, требует предварительной активации в вакууме при 100°C в течение 12 часов. При этом катализатор работает в гетерогенном режиме, что накладывает ряд сложностей, связанных с необходимостью долгого и трудоемкого измельчения реагентов для эффективного протекания реакции, а также ставит вопрос о стандартных условиях, связанных с зависимостью эффективности катализатора от степени помола, которая, также может влиять на стабильность фотокатализатора. При всем при этом, фотокатализатор, полученный данным способом требует повторной активации посредством нагрева в течение 12 часов при циклическом использовании. В совокупности вышесказанное требует создания нового способа получения не менее эффективного фотокатализатора.

Техническая проблема, на решение которой направлено изобретение, заключается в расширении арсенала способов получения фотокатализаторов.

Технический результат, на достижение которого направлено изобретение, заключается в получении нового фотокатализатора на основе полиоксометаллата $\{\text{Mo}_{132}\}$ и органического анионного красителя.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Способ получения фотокатализатора на основе полиоксометаллата $\{\text{Mo}_{132}\}$ и органического анионного красителя включает этапы, при выполнении которых:

- осуществляют прививание кремнийорганического линкера, при выполнении которого:

- смешивают полиоксометаллат $\{\text{Mo}_{132}\}$ с метанолом в атмосфере аргона;

- готовят стоковый раствор путем смешивания 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) с метанолом;

- посредством заполненного аргонном шприца смешивают стоковый раствор с метанольным раствором полиоксометаллата $\{Mo_{132}\}$;

- выдерживают полученный раствор;

- смешивают раствор с толуолом и отделяют образовавшийся осадок;

- смешивают осадок с толуолом и отделяют осадок от толуольной фазы, получая конъюгат $\{Mo_{132}\}@Si_6$;

- осуществляют синтез тетрабутиламмониевой соли конъюгата $\{Mo_{132}\}@Si_6$;

- осуществляют синтез органического анионного красителя в виде эфира N-гидроксисукцинимид (NHS-эфир) красителя эозина-Y;

- осуществляют синтез фотокатализатора путем смешения конъюгата $\{Mo_{132}\}@Si_6@TBA_{30}$ с полученным NHS-эфиром органического анионного красителя;

Последний этап конъюгации с NHS-эфиром органического анионного красителя можно проводить в различных органических апротонных растворителях. Выдержку реакционной смеси могут производить в атмосфере любого инертного газа. При этом выдержка может быть произведена в атмосфере аргона при положительном давлении.

Смешение стокового раствора с метанольным раствором полиоксометаллата $\{Mo_{132}\}$ могут производить посредством шприца, предварительно заполненного аргонном. При этом введение стокового раствора может быть выполнено более эффективно при повторной промывке шприца, предварительно заполненного аргонном, свежей порцией метанола.

Синтез тетрабутиламмониевой соли конъюгата $\{Mo_{132}\}@Si_6$ могут осуществлять путем смешения конъюгата $\{Mo_{132}\}@Si_6$, дистиллированной воды, хлороформа, тетрабутиламмония, отделения первой органической фазы, с последующим добавлением к оставшейся водной фазе насыщенного водного раствора натрия и хлороформа, отделения второй органической фазы и объединения с первой органической фазой, удаления хлороформа, отмывание полученного порошка гексаном, отделения осадка и высушивания.

При этом удаление хлороформа могут производить различными устройствами для сепарации раствора. Предпочтительно удаление хлороформа могут производить посредством вакуумного испарителя. Температура при этом может составлять 40°C.

Отмывание полученного порошка гексаном может быть произведено любым образом. При этом отмывание могут производить посредством использования вибрационного шейкера. Предпочтительно отмывание посредством вибрационного шейкера могут осуществлять при 1600 об/мин, в течение 10 мин.

Изобретение может быть выполнено из известных материалов с помощью известных средств, что свидетельствует о его соответствии критерию патентоспособности «промышленная применимость».

Изобретение характеризуется ранее неизвестной из уровня техники совокупностью существенных признаков, описывающих предложенный способ получения фотокатализатора на основе полиоксометаллата $\{Mo_{132}\}$ и органического анионного красителя.

Фотокатализатор на основе полиоксометаллата $\{Mo_{132}\}$ и органического анионного красителя представляет собой ковалентный конъюгат нанокластерного полиоксометаллата (ПОМ) кеплератного типа $\{Mo_{132}\}$ и органического анионного красителя эозина-Y (EY), который играет роль фотосенсибилизатора. ПОМ и EY связаны через кремнийорганический линкер (3-аминопропилтриметоксисилан).

Полученный фотокатализатор представляет собой тетрабутиламмонийную соль, что позволяет ему работать в неводных средах: неполярных и полярных апротонных и протонных растворителях.

Благодаря этому обеспечивается достижение технического результата, заключающегося в получении нового фотокатализатора на основе полиоксометаллата {Mo₁₃₂} и органического анионного красителя тем самым расширяя арсенал способов получения фотокатализаторов.

Изобретение обладает ранее неизвестной из уровня техники совокупностью существенных признаков, что свидетельствует о его соответствии критерию патентоспособности «новизна».

Из уровня техники известен способ получения фотокатализатора на основе полиоксометаллата типа «Evans-Showell» и органического компонента. Однако из уровня техники не известен способ получения фотокатализатора на основе полиоксомолибдата {Mo₁₃₂} и органического анионного красителя. Ввиду этого изобретение соответствует критерию патентоспособности «изобретательский уровень».

Для иллюстрации возможности реализации и более полного понимания сути изобретения ниже представлен вариант его осуществления, который может быть любым образом изменен или дополнен, при этом настоящее изобретение ни в коем случае не ограничивается представленным вариантом.

Способ получения фотокатализатора на основе полиоксометаллата {Mo₁₃₂} и органического анионного красителя реализуют следующим образом.

Сначала осуществляют этап прививания кремнийорганического линкера, во время которого метанольный раствор полиоксометаллата (ПОМ) обрабатывают стехиометрическим количеством 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) в атмосфере аргона, с целью достижения желаемой степени модификации – 6 молекул АПТМС на 1 ПОМ.

Для этого 0.19 г {Mo₁₃₂} растворяют в свежеперегнанном и предварительно осушенном метаноле (50 мл) и активно перемешивают в потоке аргона в течение 10 мин. Затем готовят стоковый раствор АПТМС в сухом метаноле (29.65 мкл АПТМС в 5 мл метанола). 1000 мкл стокового раствора (содержащего 39.14 миллимоль АПТМС) добавляют к метанольному раствору ПОМ с помощью шприца, предварительно заполненного аргоном. Затем шприц промывают 1 мл метанола, после чего полученный с его помощью раствор также добавляют к ПОМ. Реакционную смесь оставляют под положительным давлением аргона на 24 часа. Затем, для выделения продукта и удаления непрореагировавшего АПТМС добавляют 50 мл толуола, что приводит к образованию осадка, который отделяют при центрифугировании (6000 об./мин, 10 мин). К полученному осадку приливают 12 мл толуола и полученную смесь подвергают интенсивному перемешиванию на вибрационном шейкере (2700 об./мин, 10 мин), затем осадок отделяют центрифугированием, а толуольную фазу удаляют. Данный цикл отмывки проводят повторно. Отмытый осадок представляет собой конъюгат {Mo₁₃₂} с 6 молекулами АПТМС ({Mo₁₃₂}@Si₆).

Затем осуществляют этап синтеза тетрабутиламмонийной соли конъюгата {Mo₁₃₂}@Si₆, при выполнении которого полученный конъюгат переводят из водной фазы в хлороформную, содержащую тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), с последующим выделением продукта в виде порошка.

Для этого 0.2 г конъюгата {Mo₁₃₂}@Si₆ растворяют в 5 мл дистиллированной воды

и добавляют 50 мл хлороформа, содержащего 1.1352 г ТБАБ. После интенсивного перемешивания водно-хлороформной смеси органическую фазу (1 фаза) собирают с помощью делительной воронки. К оставшейся водной фазе отдельно добавляют равный объем насыщенного водного раствора хлорида натрия, а затем 20 мл хлороформа, для 5 полной экстракции тетрабутиламмоний соли ПОМ в органическую фазу. Полученную водно-хлороформную смесь разделяют на делительной воронке и органическую фазу (2 фаза) объединяют с 1 фазой. После этого хлороформ удаляют на ротационном вакуумном испарителе при 40 °С. Полученный порошок отмывают 6 мл гексана на вибрационном шейкере (1600 об/мин, 10 мин) с последующим центрифугированием 10 (6000 об/мин, 10 мин) для отделения осадка. Гексан сливают и цикл промывки с гексаном повторяют еще два раза. После выделения осадка его высушивают на воздухе – получают соль $\{Mo_{132}\}@Si_6@TBA_{30}$.

Затем осуществляют этап синтеза эфира N-гидроксисукцинимид (NHS) красителя эозина-У (ЕУ) посредством образования промежуточного интермедиата с 15 дициклогексилкарбодиимидом (DCC).

Для этого 1,5 г дикалиевой соли ЕУ растворяют в 40 мл ацетонитрила. Затем 0,2431 г NHS добавляют и полученную смесь нагревают с обратным холодильником при кипячении в атмосфере аргона в течение 30 мин. После этого, 0,44 г DCC отдельно растворяют в 6 мл ацетонитрила и добавляют к реакционной смеси с помощью шприца. 20 Реакционную смесь оставляют при нагревании на 2 часа в атмосфере аргона. Затем смесь оставляют перемешиваться в атмосфере аргона при комнатной температуре на 12 часов. После этого реакционную смесь помещают в холодильник при 4 °С на несколько часов. Выпавшую в осадок дициклогексилмочевину удаляют с помощью 25 фильтрования на стеклянном пористом фильтре и промывают ее ацетоном, чтобы собрать часть продукта, который на ней адсорбировался. Затем, ацетон-ацетонитрильную смесь упаривают на ротационном вакуумном испарителе и полученный продукт перерастворяют в хлороформе, чтобы отчистить от исходной дикалиевой соли ЕУ, которая плохо растворима в $CHCl_3$. После отделения не прореагировавшего эозина хлороформ отгоняют на ротационном вакуумном испарителе. ЕУ-NHS получают в 30 виде красного порошка.

Затем осуществляют этап синтеза конъюгата $\{Mo_{132}\}@Si_6@TBA_{30}$ с эозином-У, во время которого происходит ковалентное связывание тетрабутиламмонийной соли $\{Mo_{132}\}@Si_6@TBA_{30}$ с анионным красителем – эозином-У, за счет клик-реакции с 35 аминогруппами на поверхности ПОМ.

Для этого 100 мг $\{Mo_{132}\}@Si_6@TBA_{30}$ растворяют в 20 мл ацетонитрила (также может быть использован ацетон, дихлорметан, тетрагидрофуран). Отдельно 2.6 мг ЕУ-NHS растворяют в 6 мл ацетонитрила, затем отбирают aliquоту 3 мл, добавляют к раствору с $\{Mo_{132}\}@Si_6@TBA_{30}$ и вносят 1 мкл триэтиламина (ТЭА). Молярное 40 соотношение $\{Mo_{132}\}@Si_6@TBA_{30}$:ЕУ-NHS:ТЭА составляет 1:1:2. Реакционную смесь перемешивают в атмосфере аргона в течение 24 часов. После этого растворитель удаляют на ротационном вакуумном испарителе при 40 °С. Полученный порошок растворяют в 5 мл хлороформа и отмывают 5 мл воды при интенсивном перемешивании для экстракции не прореагировавшего эозина в водную фазу. Данный цикл отмывки 45 повторяют 4 раза, пока водная фаза не станет бесцветной. После отмывки хлороформную фазу отделяют на делительной воронке. Хлороформ удаляют на ротационном вакуумном испарителе при 40 °С. Полученный порошок представляет

собой конечный продукт $\{Mo_{132}\}@Si_6@TBA_{30}@EY$.

Таким образом обеспечивается достижение технического результата, заключающегося в получении нового фотокатализатора на основе полиоксометаллата $\{Mo_{132}\}$ и органического анионного красителя тем самым расширяя арсенал способов получения фотокатализаторов.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения фотокатализатора на основе полиоксометаллата $\{Mo_{132}\}$ и органического анионного красителя включает этапы, при выполнении которых:

- осуществляют прививание кремнийорганического линкера, при выполнении которого:

- смешивают полиоксометаллат $\{Mo_{132}\}$ с метанолом в атмосфере аргона;

- готовят стоковый раствор путем смешивания 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) с метанолом;

- посредством заполненного аргоном шприца смешивают стоковый раствор с метанольным раствором полиоксометаллата $\{Mo_{132}\}$;

- выдерживают полученный раствор;

- смешивают раствор с толуолом и отделяют образовавшийся осадок;

- смешивают осадок с толуолом и отделяют осадок от толуольной фазы, получая конъюгат $\{Mo_{132}\}@Si_6$;

- осуществляют синтез тетрабутиламмониевой соли конъюгата $\{Mo_{132}\}@Si_6$ путем смешения конъюгата $\{Mo_{132}\}@Si_6$, дистиллированной воды, хлороформа,

тетрабутиламмония бромида, отделения первой органической фазы, а к оставшейся водной фазе добавления насыщенного водного раствора хлорида натрия и хлороформа, отделения второй органической фазы и объединения с первой органической фазой, удаления хлороформа, смешения полученного порошка с гексаном, отделения осадка и высушивания;

- осуществляют синтез органического анионного красителя в виде эфира N-гидроксисукцинимид (NHS-эфир) красителя эозина-Y;

- осуществляют синтез фотокатализатора путем смешения конъюгата $\{Mo_{132}\}@Si_6@TBA_{30}$ с полученным NHS-эфиром органического анионного красителя.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что удаление хлороформа производят вакуумным испарителем.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что выдержку производят в атмосфере аргона при положительном давлении.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что смешение производят заполненным аргоном шприцем с последующей промывкой метанолом.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что удаление хлороформа производят посредством вакуумного испарителя.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что удаление хлороформа производят при температуре 40°C.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что отмывание полученного порошка гексаном производят посредством использования вибрационного шейкера.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что отмывание посредством вибрационного шейкера осуществляют при 1600 об/мин в течение 10 мин.