



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227575

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 01 11 82

(21) PV 7745-82

(40) Zverejnené 26 08 83

(45) Vydané 01 06 86

(51) Int. Cl.³

C 08 B 15/02

(75)

Autor vynálezu

PETRUŠ LADISLAV ing. CSc.,
NÉMETHY TOMÁŠ ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy sférickej O-(2-oxoetyl)celulózy

Vynález sa týka prípravy sférickej O-(2-oxoetyl)celulózy.

Aldehydové deriváty celulózy možno rozdeliť do dvoch skupín. Deriváty prvej skupiny majú aldehydovú funkciu vytvorenú oxidačnou reakciou na niektorom atóme uhlíka anhydroglukózového reťazca celulózy; do tejto skupiny sa zaraďuje 2,3-dialdehydocelulóza [T. P. Nevell: Methods Carbohydr. Chem. 3, 164 (1963)] a 6-aldehydocelulóza [D. Horton, A. E. Leutzow a O. Theander: Carbohydr. Res. 26, 1 (1973); J. Hamuro: Jap. patent 75 54,684; C. A. 83, 166 084 u (1975); Z. I. Kuznecova: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1101 (1979)]. Druhá skupina aldehydových derivátov celulózy je charakteristická tým, že má aldehydovú skupinu viazanú na základný celulózyvý reťazec prostredníctvom bočného reťazca, mostíka, čím sa táto reaktívna funkčná skupina stáva prístupnejšou pre chemické reakcie na celulózovom polyméri. Z aldehydových derivátov celulózy druhého typu sú známe dva. Prvým sú benzaldehydové deriváty celulózy, ktoré sa pripravujú reakciou 4-izotiokyanátobenzaldehydu s aminoderivátmi celulózy [V. Marko, P. Gemeiner, A. Breier a M. Uher AO 221024]. Druhým derivátom je O-(2-oxoetyl)celulóza, ktorá sa pripravuje z O-(3-jód-2-hydroxypropyl)celulózy cez O-(3-nitro-2-hydroxypropyl)celulózu, ktorá bázicky

katalyzovanou elimináciou nitrometánu poskytuje požadovaný produkt s obsahom aldehydových skupín 30 až 80 mmol na 1 mol anhydroglukózových jednotiek [L. Petruš AO 224908.]

Navrhovaný spôsob predstavuje alternatívny postup prípravy O-(2-oxoetyl)celulózy a poskytuje produkt s vyšším obsahom aldehydových skupín. Podstata vynálezu spočíva v tom, že sférická makroporézna celulóza sa v prvom stupni výmenou kvapalín cez metanol, bezvodý metanol a roztok metanolátu sodného v bezvodom metanole, odsatím pod suchým dusíkom a vysušením pri teplote miestnosti a tlaku 2 až 4 kPa po dobu 0,5 až 1 h prevedie na bezvodú alkaliceľulózu, ktorá sa v druhom stupni refluxuje v dioxánovej suspenzii s brómacetaldehyd-dietylacetátom za prítomnosti jodidu sodného za vzniku O-(2,2-dietoxyetyl)celulózy, ktorá sa z reakčného prostredia izoluje odsatím tuhej fázy a jej premytím metanolom a vodou. Z nej sa potom v treťom stupni pôsobením 0,05 molárnej kyseliny chlorovodíkovej pri teplote 100 °C po dobu 20 až 30 min pripraví a odsatím a premytím tuhej fázy vodou do neutrálnej reakcie izoluje biela sférická O-(2-oxoetyl)celulóza s obsahom aldehydových skupín 150 až 200 mmol a 1 mol anhydroglukózových jednotiek.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy sférickej O-(2-oxoetyl)celulózy je, že umožňuje zís-

kat produkt s vyšším stupňom substitúcie oxoetylovými skupinami, t. j. s vyšším obsahom aldehydových skupín ako v prípade jej prípravy cez O-(3-nitro-2-hydroxypropyl)celulózu. Vypracovaný spôsob zároveň zabezpečuje zachovanie guľového tvaru čiastočiek a porozitu východiskovej sférickej celulózy. Výhodou uvedeného spôsobu je aj to, že z medziproduktu, O-(2,2-dietoxyetyl)celulózy, ktorú je možné skladovať ľubovoľnú dobu ako stabilný derivát, môže byť O-(2-oxoetyl)celulóza uvoľnená tesne pred použitím.

Príklad 1

O-(2,2-Dietoxyetyl)celulóza. Odsatá sférická makroporézna celulóza (8 g; 15,1 % sušina) sa postupne premývala metanolom (5 × 15 ml), bezvodým metanolom (3 × 15 ml) a 10 % roztokom metanolátu sodného v bezvodom metanole (3 × 15 ml). Po odsatí pod suchým dusíkom sa vzorka sušila v exikátore (3 kPa) pri teplote miestnosti 1 h. Potom sa pridal brómacetál (7,3 g), bezvodý dioxán (5 ml) a bezvodý jodid sodný (1 g) a zmes sa refluxovala 5 h. Tuhá fáza sa odfiltrovala a premývala metanolom (5 × 15 ml) a potom vodou do negatívnej reakcie na halogenidy, čím sa získala biela sférická O-(2,2-dietoxyetyl)celulóza (8,7 g; 14,5 % sušina).

O-(2-Oxoetyl)celulóza. Zmes O-(2,2-dietoxyetyl)celulózy (5 g) a 0,05 M kyseliny chlorovodíkovej (15 ml) sa zahrievala pri teplote 100 °C

20 min. Tuhá fáza sa odfiltrovala a premyla vodou do neutrálnej reakcie. Získala sa biela sférická O-(2-oxoetyl)celulóza (4,5 g; 14,3 % sušina) nerozpustná vo vode a bežných organických rozpúšťadlách. Dáva reakcie typické pre alifatické aldehydy a celulózu. Skladuje sa vo forme medziproduktu, O-(2,2-dietoxyetyl)celulózy, z ktorej sa uvoľní tesne pred použitím.

Stanovenie aldehydových skupín v O-(2-oxoetyl) celulóze. Sférická O-(2-oxoetyl) celulóza (0,3 g) sa premyla etanolom (5 × 2 ml) a po odsatí sa zahrievala so zmesou etanolu (5 ml) a 4-nitrofenylhydrazínu (0,1 g) pri 80 °C 4 hodiny. Tuhá fáza sa odfiltrovala a extrahovala acetónom. Získal sa 4-nitrofenylhydrazón O-(2-oxoetyl)celulózy vo forme žltých perličiek s obsahom 3,9 % dusíka, čo odpovedá stupňu substitúcie 2-oxoetylovými skupinami 0,18, t. j. pripravená sférická O-(2-oxoetyl)celulóza obsahuje 180 mmólov aldehydových skupín na 1 mól anhydroglukózových jednotiek. (Slepý pokus s východiskovou sférickou celúlozou resp. s „hydrolyzovanou“ sférickou celúlozou (0,05 M kyselina chlorovodíková 100 °C, 20 min) poskytol vzorky s nenastaviteľným obsahom dusíka).

Vynález má využitie pri príprave aktivovaných matric pre kovalentné viazanie biochemikálií s uplatnením vo všetkých oblastiach enzýmového inžinierstva a v organickej syntéze pri príprave polymérnych reagentov.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy sférickej O-(2-oxoetyl)celulózy vyznačený tým, že sférická celulóza sa v prvom stupni výmenou kvapalín cez metanol, bezvodý metanol a roztok metanolátu sodného v bezvodom metanole, odsatím pod suchým dusíkom a vysušením pri teplote miestnosti a tlaku 2 až 4 kPa po dobu 0,5 až 2 hod. prevedie na bezvodú alkalice-

lúzu, ktorá sa v druhom stupni refluxuje v dioxanovej suspenzii s brómacetaldhyd-dietylacetálom za prítomnosti bezvodého jodidu sodného za vzniku O-(2,2-dietoxyetyl)celulózy, z ktorej sa v treťom stupni pôsobením zriedenej minerálnej kyseliny pripraví a odsatím tuhej fázy izoluje biela sférická O-(2-oxoetyl)celulóza.