



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230335
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 8/10

(22) Přihlášeno 07 12 82
(21) (PV 8836-82)

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 15 10 86

(75)
Autor vynálezu

LABSKÝ JIŘÍ ing. CSc., PRAHA, ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., HŘEBEČ,
KÁLAL JAROSLAV prof. ing. DrSc., ŽŮRKOVÁ EVA ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy polymerů s visícími polydonorovými komplexonovými skupinami

1

Vynález se týká způsobu přípravy polymerů s visícími polydonorovými komplexonovými skupinami.

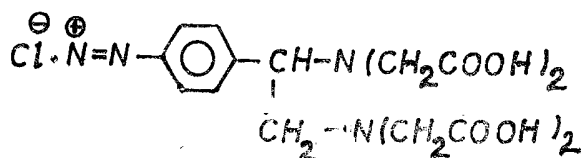
Komplexony jsou nízkomolekulární sloučeniny obsahující současně amino- a karboxylové skupiny, které se vyznačují mimořádnou schopností vázat kovové ionty nekovalentní vazbou leč velmi pevně ve formě chelátu. Nejjednodušším, širě používaným komplexonem je kyselina iminodiacetová, nejrozšířenějším pak zřejmě kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA). Komplexony po zavedení do praxe znamenaly převratnou změnu v odměrné analýze kovů a jsou dnes nepostradatelným nástrojem v řadě odvětví, kdy se využívá tvorby velmi pevných komplexů, zejména s některými kovy.

Podobně jako ionexy znamenaly značný krok vpřed v oblasti acidobazických reakcí, ochraně životního prostředí a značně rozšířily počet chemických nástrojů tím, že původně rozpustné kyseliny či báze imobilizovaly na povrch polymerní matrice, a tím, při zachování většiny pozitivních vlastností komplexonů doplnily ještě velmi snadnou separovatelnost z média. Proto i imobilizace komplexonů na nerozpustný skelet zna-

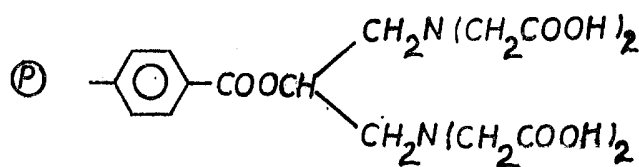
2

mená novou kvalitu. Pryskyřice na bázi kyseliny iminodiacetové jsou již komerčně dostupné.

Pokusy o přípravu polymerních komplexonů se šestidonorovým jednotným a plně funkčním komplexonovým seskupením EDTA je však dosud popisováno jen omezeně. Tak například je popsána pryskyřice syntetizovaná polykondenzací kyseliny fenylendiamintetraoctové s resorcinolem a formaldehydem; kopulací diazoniové soli s proteiny vzniká komplexon navázaný k proteinu, sloužící ke značení bílkoviny radionuklidem

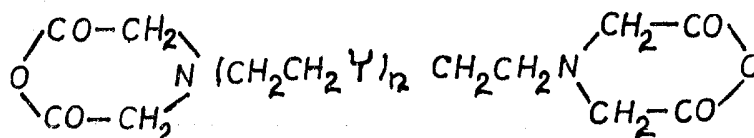
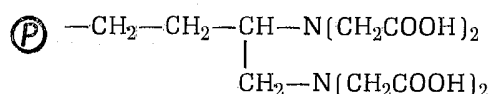


reakcí 2-hydroxypropaa-1,3-dinitrilitetraoctové kyseliny s chlormethylovaným polystyrenem se získá polymerní komplexon se skupinami



kde

je polymerní skelet, jinou cestou za relativně tvrdých podmínek zahřívání na 115 až 120 °C po dobu 8 — 13 dní se získá polymer typu

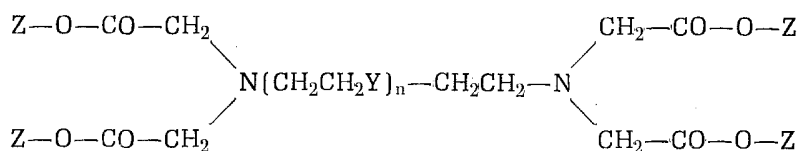


kde Y je O, S nebo N—CH₂COOH a n celé číslo včetně nuly. Příprava anhydridů se děje zpravidla reakcí nízkomolekulárních komplexonů s acetanhydridem v pyridínu, z něhož se pak separuje jako krystalická látka. Ohlédneme-li od zdlouhavé přípravy některých dianhydridů, je nevýhodou i velmi omezená rozpustnost a konečně i ne-

Výhodnější cestou je syntéza polymerních komplexonů podle čs. AO 211 634 reakcí polymerního skeletu nesoucího skupiny s aktivním vodíkem, jako jsou OH, NH₂, NH a další s 4,4'-ethylen-bis(2,6-morfolindionem), mající analogii s EDTA. Podle čs. autorského osvědčení č. 226 911 se rozšiřuje předmět vynálezu předešlého i na další komplexony, pokud jsou schopné vytvořit dianhydrid obecného vzorce

schopnost některých komplexonů tvořit anhydridy (například cyklohexan-1,2-dinitrilotetraoctová kyselina).

Nevýhody tohoto postupu odstraňuje způsob přípravy polymerů s visícími polydono-rovými komplexonovými skupinami podle tohoto vynálezu. Spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce



kde Y je kyslík či skupina N—CO—O—Z, Z je vodík nebo skupina RO—, kde R je alkyl, s výhodou rozvětvený, obsahující 1 až 7 uhlíkových atomů a n = 0—4, tedy směsný anhydrid komplexonu, přidá k polymeru s lineární či trojrozměrnou, zesíťnou strukturou obsahujícímu amino- či hydroxyskupiny, vybranému ze skupiny obsahující přírodní polysacharidy, proteiny, polyakryláty či methakryláty a za míchání ponechá reagovat při teplotě 0 — 50 °C po dobu 0,5 — 10 hodin.

Popisovaná reakce probíhá velmi snadno v běžných rozpouštědlech, přičemž syntéza směsného anhydridu z chloromravenčanů je velmi rychlá a bez separace může být použit k acylaci polymeru.

Jako výchozí polymery lze použít přírodní či syntetické lineární polymery, jako je agarosa, škrob, celulóza, dextran, chitosan, proteiny, polyethylenimin, polyvinylamin,

polyvinylalkohol a rovněž chemicky modifikované mnohé další polymery s volnými hydroxylovými či aminovými skupinami. S výhodou lze použít rovněž zesíťných polymerů jak v makroporézní, tak i gelové formě, jako například poly(2-hydroxyethylmethakrylát-co-ethylendimethakrylát), poly(2-hydroxy-3-aminopropylmethakrylát-co-ethylendimethakrylát), poly(vinylbenzylamin-co-divinylbenzen) a mnohé další.

Komplexonové skupiny na polymeru, získané podle vynálezu jsou vhodné pro značení přírodních polymerů radionuklidy kovů při sledování jejich osudu v organismech, k získávání kovů z odpadních vod, ke koncentraci a separaci kovů v hydrometalurgii, analytické chemii atd.

Příklad 1

20 g mikrokrytalické celulózy a 10 g

bromkyanu stálo při 25 °C 30 minut (při pH 10,7), poté bylo pH upraveno zředěnou HCl na 7,8. K této reakční směsi bylo přidáno 26 g 1,6-diaminohexanu a objem upraven na 300 ml. Mícháno 2 hodiny, 3× promyto ethanolem, vodou a lyofilisováno. 500 ml DMF, 3,0 g EDTA, 4,6 g N-ethylmorpholinu bylo smícháno a ochlazen na 0 °C. K této reakční směsi bylo za míchání a chlazení (0 — 10 °C) přikapáno 6,6 g chloromravenčanu 2-ethylbutylnatého. Za 30 minut bylo k této acylační směsi [stále chlazen na —5 °C a mícháno] přidáno během 30 minut 20 g mikrokrytalické celulózy modifikované 1,6-diaminohexanem. Reakční směs byla zředěna 500 ml vody a pH upraveno na 8,5. Za 24 hodin byla celulóza 3× promyta destilovanou vodou a lyofilisována. Produkt je schopen vázat 1,6 mmol Cu iontů/g.

Příklad 2

1,2 g EDTA, 50 ml DMF, 4 g N-methylpiperidinu bylo ochlazen na —5 °C a přidáno 6,4 g chloromravenčanu cyklohexylnatého. Za míchání a chlazení na —5 °C udržováno 30 minut.

Hovězí sérový albumin (100 mg) byl rozpuštěn v 300 ml dimethylsulfoxidu a přidána acylační směs (25 °C). Za 24 hodin byla reakční směs zředěna 500 ml vody a pH upraveno na 8,3. Dialysováno 72 hodin proti tekoucí vodě a 48 hodin proti destilované vodě (10 × 1000 ml). Komplex albumin-EDTA byl zkoušen na schopnost vazby ²³⁹Pu: Dusičnan plutonia (20 kBq, 10 μl) byl ultrafiltrován přes membránu (25 nm póry) a přidán k roztoku albumin-EDTA (1,0 ml, 2% roztok v/w) a pH bylo nastaveno na 5,8. Výsledný roztok byl puštěn přes kolonu (0,9 × 60 cm) plněnou Sephadex G-15, pufr: 0,1 M tris a 1 M NaCl, pH 8. Analýza eluátu ukázala, že 30 % aktivity ²³⁹Pu bylo vázáno na albumin-EDTA komplex.

Příklad 3

Kopolymer akrylamidu a 4-nitrofenylesteru kyseliny 6-methakryloylaminohexanové připraveného radikálovou polymerizací za standardních podmínek byl rozpuštěn v 50 mililitrech DMF a zahříván 5 hodin/50 °C s 5 g 3,6,9-triazaundekan-1,11-diaminem. Polymerní roztok byl dialysován 5 dní proti tekoucí vodě a odpařen k suchu.

15 ml DMF, 1,2 g 1,2-cyklohexandinitrilotetracetové kyseliny, 0,4 g triethylaminu bylo smícháno a za chlazení na —10 °C bylo přidáno najednou 0,7 g chloromravenčanu 1-methylpropylnatého. Za 30 minut byla tato reakční směs přidána k výše připravenému polymeru rozpuštěnému v 50 ml dimethylsulfoxidu. Za 24 hodin byla reakční směs zředěna 100 ml 5% NaOH. a dialyzována. Po dialýze byl přidán k vodnému roztoku polymeru roztok 10 g síranu měďnatého v 250 ml vody a dialyzováno 5 dní proti tekoucí vodě. Bylo zjištěno, že 1 g polymeru váže 0,08 g mědi.

Příklad 4

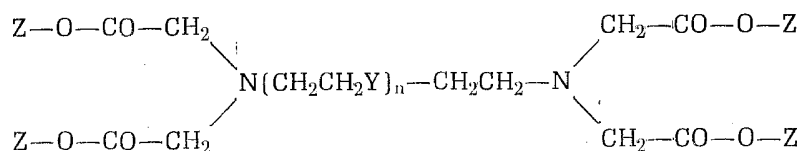
10 g G-gelu (kopolymer glycidylmethakrylátu s ethylendimethakrylát 6:4 hmot.) byl zahříván s 50 ml 3-azapentan-1,5-diaminu 5 hodin na 50 °C, promyt 1000 mililitry ethanolu a usušen.

200 ml dioxanu, 8 g 3-karboxymethyl-3-azapentan-1,5-dinitrilotetraoctové kyseliny, 4,6 g N-ethylmorpholinu se ochladí na —10 °C a přidá se během 10 minut 4,2 g chloromravenčanu ethylnatého. Za 30 minut (chlazen, občas zatřepáno) se reakční směs nalije na výše upravený G-gel. Za 24 hodin byla reakční směs zředěna 150 ml 5% roztoku NaOH. G-gel byl promýván destilovanou vodou do neutrální reakce. G-gel byl schopen vázat měď 86 mg/g gelu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy polymerů s visícími polydonorovými komplexonovými skupinami,

vyznačený tím, že se sloučenina obecného vzorce I



kde Y je kyslík či skupina N—CH₂CO—O—Z, Z je vodík nebo skupina R—O—CO—, kde R je alkyl, s výhodou rozvětvený, obsahující 1 — 7 uhlíkových atomů a n = 0—4 v roztoku, přidá k polymeru s lineární či trojrozměrnou, zesíťnou strukturou obsa-

hujícímu amino- či hydroskupiny, vybranému ze skupiny obsahující přírodní polysacharidy, proteiny, polyakryláty či methakryláty a za míchání ponechá reagovat při teplotě 0 — 50 °C po dobu 0,5 — 10 hodin.