



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 394

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 12 09 80
(21) PV 6211-80

(51) Int. Cl.³ C 08 F 220/36
C 12 N 11/08

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 01 07 84

(75) Autor vynálezu KÜHN MANFRED dr., BERLÍN (NDR),
BUTTGEREIT KÄTHE, BERLÍN (NDR),
BENEŠ MILAN ing. CSc., PRAHA,
ČOUPEK JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Hydrofilní trojrozměrné kopolymery s chemicky vázanými komplexy kovů a způsob jejich výroby

Vynález se týká hydrofilních trojrozměrných kopolymerů s chemicky vázanými komplexy kovů, které sestávají z hydrofilních makroporézních kopolymerů hydroxyalkylmethakrylátů, kde alkyl obsahuje 2 až 6 atomů uhlíku, s alkylendimethakryláty, kde alkylen obsahuje 2 - 4 atomy uhlíku, které obsahují chemicky vázané komplexy heterocyklických sloučenin s makrocyclickými sloučeninami obsahujícími kov, vybranými ze skupiny porfyrinů nebo ftalocyaninů. Vyrábí se tak, že se hydrofilní makroporézní kopolymery uvedených hydroxyalkylmethakrylátů s alkylendimethakryláty nechají reagovat s makrocyclickými sloučeninami obsahujícími kov, vybranými ze skupiny porfyrinů nebo ftalocyaninů, jejichž kovové atomy mají elektronakceptorové vlastnosti. Reakce kopolymerů obsahujících heterocyklické sloučeniny s makrocyclickými sloučeninami obsahujícími kov se provádí ve vodě, roztocích tlumičů pH 7-12, organických rozpouštědlech, popřípadě pod interní atmosférou, při teplotě 20-100 °C, s výhodou 20 až 30 °C.

Vynález se týká hydrofilních trojrozměrných kopolymerů hydroxyalkylmethakrylátů se sítivými komonomery, které obsahují chemicky vázané komplexy kovů tvořených heterocyklem a kov obsahující makrocyclickou sloučeninu, vybranou z řady porfyrinů a ftalocyaninů, jakož i způsob jejich výroby. Takové polymery mohou být využity v chemickém průmyslu, při zpracování ropy a při ochraně životního prostředí.

Je známo, že heterocykly s endocyclickým terciárním dusíkovým atomem, mající volný elektronový pár, jsou v nízkomolekulární i v polymerní formě dobrými ligandy pro přechodné kovy. Kromě toho jsou tyto heterocyclické sloučeniny schopny tvořit komplexy i s kovy vázanými koordinačně v makrocyclických sloučeninách, jako jsou porfyriny a ftalocyaniny. V souvislosti se syntézou modelů enzymů a katalyzátorů obsahujících kovy pro průmyslové účely roste o takové komplexy kovů zájem.

Katalyzátory při heterogenní katalýze se z různých důvodů váží stále častěji na nerozpustnou matici. Užívají se především syntetické polymery, jako je polystyren, nebo anorganické nosiče na bázi silikagelu, skla nebo kysličníku hlinitého. Porůznu se také zkoušelo navázání aktivního centra metaloenzymů na nerozpustnou matici, aby se tak využilo výhodných vlastností biokatalyzátorů bez nestabilní proteinové složky.

V případě metaloporfyrinů, aktivního centra homoproteidů, byla již tato immobilizace provedena (např. J.Amer.Chem.Soc.96 (1974) 6800; J.Amer.Chem.Soc.97 (1975) 2132-2136; J.Amer.Soc.97 (1975) 5125; Makromol. Chem.178 (1977) 1621-1631; DDR-WP 136 269, (1978)). Jako nosiče byly v těchto případech použity především polystyren a silikagel. Také metalokomplexy ftalocyaninů byly již navázány na polystyrénový nosič (J.chem.Soc., Chem. Commun.1976, 86-88).

Nosiče používané dosud pro immobilizaci však mají řadu nedostatků. Nosiče na bázi polystyrénu nelze v důsledku hydrofobního charakteru polymerního řetězce pro řadu účelů použít (J. Amer.Chem.Soc. 101 (1976) 4016). Dříve jmenované anorganické nosiče mají nedostatky v tom, že při vazbě komplexní složky katalyzátorů je vazební poměr jen velmi nízký a kromě toho není takováto kovalentní vazba pro různá použití dostatečně stálá. Nedostatky tohoto druhu nemají kopolymerů hydroxyalkylmethakrylátů s alkylendimethakryláty, které jsou substituovány heterocyclickou sloučeninou. Jsou to snadno dostupné, chemicky stabilní hydrofilní makroporézní kopolymerů s dobrými mechanickými vlastnostmi. Obsah heterocyclických sloučenin se může podle potřeby upravit změnou podmínek syntézy a přizpůsobit tak potřebám katalytického procesu. Jsou směřitelné vodou i organickými rozpouštědly, v nichž částečně botnají, a mohou se tudíž s výhodou používat ve všech rozpouštědlech nebo směsích rozpouštědel. Z uvedených důvodů našly tyto nosiče již úspěšné použití při afinitní chromatografii a při immobilizaci biopolymerů.

Předmětem vynálezu jsou hydrofilní trojrozměrné kopolymerů s chemicky vázanými komplexy kovů, které sestávají z hydrofilních makroporézních kopolymerů hydroxyalkylmethakrylátů, kde alkyl obsahuje 2 až 6 atomů uhlíku, s alkylendimethakryláty, kde

alkylen obsahuje 2 až 4 atomy uhlíku, které mají v postranním řetězci navázané heterocyklické sloučeniny s pěti nebo šestičlenným kruhem, obsahujícím jeden nebo více endocyklických terciárních atomů dusíku s elektrondonorovými vlastnostmi, jichž prostřednictvím jsou vytvořeny komplexy s makrocyclickými sloučeninami obsahujícími kov, vybranými ze skupiny porfyrinů a ftalocyaninů.

Jako heterocyklické sloučeniny se s výhodou používají imidazol, pyridin, pyrimidin, purin, thiazol, triazol, thiadiazol, oxydiazol a další, stejně jako jejich deriváty.

Syntéze hydrofilních trojrozměrných kopolymerů podle vynálezu se provádí tak, že se hydrofilní makroporézní kopolymery hydroxyalkylmethakrylátů, kde alkyl obsahuje 2 až 6 atomů uhlíku, s alkylendimethakryláty, kde alkylen obsahuje 2 až 4 atomy uhlíku, které mají v postranním řetězci navázané heterocyklické sloučeniny s pěti nebo šestičlenným kruhem, obsahujícím jeden nebo více endocyklických terciárních atomů dusíku s elektrondonorovými vlastnostmi, se ponechají reagovat s makrocyclickými sloučeninami obsahujícími kov, vybranými ze skupiny porfyrinů nebo ftalocyaninů, jejichž kovové atomy mají elektronakceptorové vlastnosti. Reakce kopolymerů obsahujících vázané heterocyklické sloučeniny s makrocyclickými sloučeninami obsahujícími kov se s výhodou provádí ve vodě, roztocích tlumičů pH 7 až 12, organických rozpouštědlech nebo jejich směsích, popřípadě pod inertní atmosférou, při teplotě 20 až 100 °C, s výhodou při 20 až 30 °C.

Reakční doby jsou 5 až 180 minut. Volbou délky reakční doby se může nejjednodušeji měnit stupeň konverze metaloporfyrinů a metaloftalocyaninů.

Porfyriny nebo ftalocyaniny obsahující kov, které přicházejí v úvahu pro tvorbu komplexu, mohou být na makrocyclické kruhové struktuře různě substituovány. Tak se mohou například použít o sobě známé metaloderiváty protoporfyrinů, mesoporfyrinu, deuteroporfyrinu, hematoporfyrinu nebo jen syntetickou cestou přístupné meso-tetra-aryporfyriny, oktaethylporfyriny, stejně jako nesubstituované ftalocyaniny nebo ftalocyaniny, které se stanou ve vodě rozpustnými po zavedení hydroxylových skupin nebo sulfoskupin na ftalocyaninový kruh.

Také druh kovu, který je koordinačně vázán v porfyrinu nebo ftalocyaninu, je u způsobu podle vynálezu v širokém rozmezí volně volitelný.

Kov musí mít elektronakceptorové vlastnosti a být schopen vázat se na heterocykly, které mají terciární dusíkový atom s volným elektronovým párem. Příkladem jsou transitní kovy, jako železo, nikl, kobalt, měď, vanad, mangan a další.

Tvorba komplexu mezi polymerem s vázanou heterocyklickou sloučeninou a metaloporfyrinem nebo metaloftalocyaninem se může provádět v nejrozličnějších rozpouštědlech, musí se jen zaručit, aby se v nich metaloporfyriny a metaloftalocyaniny alespoň částečně rozpouštěly. V závislosti na substituentech makrocyclických kruhů metaloporfyrinů a metaloftalocyaninů se mohou požívat jak vodné systémy, tak organická rozpouštědla.

Způsob přípravy kopolymerů podle vynálezu představuje vznik komplexu mezi trojrozměrnými kopolymerem hydroxyalkylmethakrylátů se síťovadly vybranými ze skupiny divinylických nebo polyvinyllických monomerů methakrylátového typu, která obsahují heterocyklické sloučeniny, a mezi metaloporfyriny nebo metaloftalocyaniny. Jejich příprava není technologicky náročná a vyznačuje se v širokém oboru reakčních podmínek dobrou reprodukovatelností. Hlavní předností přípravy polymerních komplexních katalyzátorů je její jednoduchost. Další předností vynálezu je nenáročnost podmínek, při nichž reagují výchozí složky, vysoká hydrolytická stabilita a hydrofilní vlastnosti finálního produktu. V neposlední řadě k přednostem patří i snadná regenerovatelnost nových heterogenních katalyzátorů.

V dalším je vynález vysvětlen na příkladech provedení, které jej však nijak neomezuje.

Příklad 1

1 g kopolymeru hydroxyethylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem, obsahujícího heterocyklické sloučeniny (připraven podle čs. AO 186 929 nebo DDR - WP - 136 269) s vylučovacím limitem molekulové hmotnosti 300 000 dalton, byl botán ve 25 ml destilované vody po 12 hodin. Pak bylo k suspenzi kopolymeru přidáno 0,1 mMol vodorozpustného a kov obsahujícího tetrasulfoftalocyaninu a suspenze byla míchána 60 minut při laboratorní teplotě. Nosič byl odfiltrován a pečlivě promýván vodou, až filtrát zůstal bezbarvý. Takto se připraví z původně bezbarvých polymerů obsahujících heterocyklické sloučeniny intenzivně zbarvené nosiče. Obsah komplexně vázaného tetrasulfoftalocyaninu se vypočte na základě stanovení tetrasulfoftalocyaninu v promývací vodě. Heterocyklické sloučeniny vázané na kopolymerech a na ně v komplexu navázané množství tetrasulfoftalocyaninu jsou uvedeny v následující tabulce:

Heterocyklická sloučenina	Kov v tetrasulfoftalocyaninu	Navázané množství mg/g nosiče
Imidazol	Fe	28
Imidazol	Co	16
Benzimidazol	Fe	21
Benzimidazol	Co	14
Pyridin	Fe	34
Benzthiazol	Co	11
2-ethyl-1,3,4-oxadiazol	Co	9

Příklad 2

1 g kopolymeru hydroxyethylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem, obsahující heterocyklické sloučeniny (podle čs. AO 186 929 nebo DDR - WP - 136 269) s vylučovacím limitem molekulové hmotnosti 1 000 000 dalton, byl botán 12 hodin v 25 ml dimethylformamidu nebo v jiném polárním aprotickém rozpouštědle, které bylo zbaveno rozpouštěného kyslíku probubláváním dusíkem nebo argonem. K suspenzi pak bylo přidáno 0,1 mMol metaloporfyrinu nebo metaloftalocyaninu a suspenze byla míchána 180 minut při teplotě laboratoře. Po od-

filtrování byl nosič pečlivě promýván dimethylformamidem a acetonem, až byl filtrát zcela bezbarvý. Intenzivně zbarvené nosiče byly sušeny při normální teplotě za sníženého tlaku. Obsah vázaného porfyrinu nebo ftalocyaninu byl vypočten na základě stanovení zbytkových obsahů jmenovaných sloučenin v eluátu. Heterocyklické sloučeniny vázané na polymer a množství v komplexu vázaných metaloporfyrinů a metaloftalocyaninů jsou uvedeny v následující tabulce:

Heterocyklická sloučenina	Metaloporfyrin	Metaloftalo- cyanin	Navázané množství mg/g nosiče
Imidazol	Fe-Protoporfyrin IX-dimethylester	-	25
Imidazol	Fe-Mesoporfyrin IX-dimethylester	-	20
Imidazol	Fe-Deuteroporfyrin IX-dimethylester	-	28
Benzimidazol	Fe-meso-Tetra-fenyl-porfyrin	-	13
Pyridin	Fe-Oktaethylporfyrin	-	9
Benzthiazol	Fe-meso-Tetra-fenyl-porfyrin	-	11
Imidazol	-	Cu-ftalocyanin	20
Imidazol	-	Co-ftalocyanin	16
Imidazol	-	Co-4,4',4'',4'''-Tetraaminoftalocyanin	18
Benzimidazol	-	Cu-ftalocyanin	12

Příklad 3

1 g kopolymeru hydroxyethylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem, obsahujícího heterocyklické sloučeniny, připraveného podle čs AO 186 929 nebo DDR-WP-136 269 ($M_w \text{ lim} = 300\,000$ dalton), byl suspendován a ponechán stát 12 hodin v 25 ml libovolného tlumivého roztoku pH 10. Pak byl ve stejném tlumivém roztoku přidán rozpuštěný metaloporfyrin nebo metaloftalocyanin (0,1 mmol) a suspenze byla míchána při teplotě laboratoře po 30 minut. Nosič byl odfiltrován, pečlivě promyt pufrům pH 10, dimethylformamidem a acetonem až do bezbarvého eluátu, vysušen ve vakuu při normální teplotě. V následující tabulce jsou uvedeny typy heterocyklických sloučenin a množství vázaného metaloporfyrinu nebo metaloftalocyaninu.

Heterocyklická sloučenina	Metaloporfyrin	Metaloftalo- cyanin	Navázané množství mg/g nosiče
Imidazol	Fe-Protoporfyrin IX	-	34
Imidazol	Fe-Mesoporfyrin IX	-	26
Imidazol	Fe-Deuteroporfyrin IX	-	20

pokrač. tabulky

Pyridin	Fe-Protoporfyrin IX	-	27
Imidazol	-	Fe-Tetrasulfoftalo-	16
		cyanin	
Imidazol	-	Co-Tetrasulfoftalo-	11
		cyanin	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Hydrofilní trojrozměrné kopolyмеры s chemicky vázanými komplexy kovů, sestávající z hydrofilních makroporézních kopolymerů hydroxyalkylmethakrylátů, kde alkyl obsahuje 2 až 6 atomů uhlíku, s alkylendimethakryláty, kde alkylen obsahuje 2 až 4 atomy uhlíku, které mají v postranním řetězci navázané heterocyklické sloučeniny s pěti nebo šestičlenným kruhem, obsahujícím jeden nebo více endocyklických terciárních atomů dusíku s elektrondonorovými vlastnostmi jejichž prostřednictvím jsou vytvořeny komplexy s makrocyclickými sloučeninami obsahujícími kov, vybranými ze skupiny porfyrinů a ftalocyaninů.
2. Způsob výroby hydrofilních trojrozměrných kopolymerů podle bodu 1, vyznačený tím, že se hydrofilní makroporézní kopolyмеры hydroxyalkylmethakrylátů, kde alkyl obsahuje 2 až 6 atomů uhlíku s alkylendimethakryláty, kde alkylen obsahuje 2 až 4 atomy uhlíku, které mají v postranním řetězci navázané heterocyklické sloučeniny s pěti nebo šestičlenným kruhem, obsahujícím jeden nebo více endocyklických terciárních atomů dusíku s elektrondonorovými vlastnostmi, se ponechají reagovat s makrocyclickými sloučeninami obsahujícími kov, vybranými ze skupiny porfyrinů nebo ftalocyaninů, jejichž kovové atomy mají elektronakceptorové vlastnosti.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se reakce kopolymerů obsahujících vázané heterocyklické sloučeniny s makrocyclickými sloučeninami obsahujícími kov, provádí ve vodě, roztocích tlumičů pH 7 až 12, organických rozpouštědlech nebo jejich směsích, popřípadě pod inertoní atmosférou, při teplotě 20 až 100 °C, s výhodou 20 až 30 °C.