



ÚŘAD PROVYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196694

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 09 03 77

(21) (PV 1593-77)

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 15 07 81

(51) Int. Cl.³

C 08 F 120/34

(75)

Autor vynálezu

ŠPAČEK PAVEL ing. CSc., KUBÍN MIROSLAV ing. CSc., PORSCHE BEDŘICH
ing. Csc. a VOZKA STANISLAV RNDr., PRAHA

(54) Způsob výroby polymerních aromatických aminů

Vynález se týká způsobu výroby polymerních aminů za použití dusitanu poly (2-hydroxyethyl-methakrylátu).

Je známa reakce mezi nízkomolekulárními organickými dusitany a různými reaktivními látkami; v polymerní oblasti nebylo však této reakce k praktickým účelům dosud použito. Důvodem může být skutečnost, že nebyla dosud známa vhodná polymerní látka, která by tuto přípravu umožnila, ačkoliv z mnoha důvodů vzniklý polymerní amin může mít řadu prakticky využitelných vlastností.

Reakce mezi polymerním dusitanem 2-hydroxyethylmethakrylátu (přípraveným podle autorského osvědčení č. 195 942) a nízkomolekulárním aromatickým aminem, resp. diaminem může být s výhodou použita pro vazbu aromatické amino-skupiny na tento polymerní nosič. Vzniklý modifikovaný polymer lze použít přímo jako slabě bazický chromatografický materiál, ať již do kolon, nebo pro přípravu tenkých vrstev. V analytické praxi a při nejrůznějších chemických a biochemických separačních technikách může být významná skutečnost, že navázaný primární aromatický amin je možno diazotovat a následující kopulaci za velmi mírných (fyziologických) podmínek immobilizovat citlivé látky kovalentní vazbou na polymerní nosič.

Reakce dusitanu poly(2-hydroxyethyl-methakrylátu) s aromatickými aminy představuje tedy

další z možností chemické modifikace příslušného polymeru.

Předmětem vynálezu je způsob výroby polymerních aromatických aminů, při kterém se aromatický amin nebo diamin nechá reagovat s dusitanem poly(2-hydroxyethyl-methakrylátu) v bezvodém prostředí při teplotě 55 až 150 °C. Reakce lze s výhodou provádět v přítomnosti rozpouštědla, ve kterém jak výchozí polymerní dusitan, tak i reakční produkt botná alespoň ze 2 %. S výhodou se používá například 1,4-dioxan, aceton nebo dimethylformamid. Reakční doba se s výhodou pohybuje od 1 minuty do 2 hodin; záleží na požadovaném stupni konverze a na teplotě při alkylační reakci. Popřípadě nezreagované skupiny esteru dusitanu lze převést na původní hydroxylové skupiny velmi snadno hydrolysou vodou, popřípadě urychlenou ohřevem. Je důležité, že v případě následující diazotace je vzniklá diazoniová sůl polymeru stálější, než dusitan opět vznikající esterifikací zbývajících hydroxylových skupin polymeru; umožní to totiž rozložit ester např. 1 N HCl při 25 °C a eliminovat tak možnost vzniku nitrosních plynů během případné následující kopulace (významné zejména pro vazbu citlivých a biologicky aktivních molekul).

V následujícím je předmět vynálezu blíže objasněn na několika příkladech použití.

Příklad 1

Byl připraven polymerní dusitan esterifikací poly(2-hydro-xyethyl-methakrylátu) kyselinou dusitou (podle autorského osvědčení 195 942), materiál však nebyl sušen, ale převeden do 1,4-dioxanu, pak vhozen do vroucího 5% p-nitranilinu v 1,4-dioxanu a zahříván k varu 1 hodinu. Červenohnědý zbarvený produkt byl pak redukován varem ve směsi 10% HCl (35 % p. a. preparát), 40% H₂O dest. a 50 % dioxanu s přídavkem 6% SnCl₂ p. a. Během asi 2 minut zmizí červené zabarvení (redukce nitrosaminu), za 15 minut zmizí i žlutá barva redukcí nitroskupiny. Vzniklý na polymer vázaný p-fenylendiamin byl pak diazotován 25% vodným roztokem kyseliny octové s přídavkem 1% NaNO₂ při 0 °C, přechodně vzniklý dusitan byl rozložen 3,5 % HCl při 25 °C a polymer kopulován v neutrálním pH s kyselinou Cléveovou (1-naftylamin-6-sulfonová). Vzniklé azobarvivo, vázané na polymer, způsobuje jeho modrofialovou (kyselé prostředí), resp. hnědou (bazické prostředí) barvu.

Příklad 2

Pořadí jednotlivých reakčních kroků, jakož i podmínky reakce byly analogické jako v příkladu 1, místo p-nitranilinu byl však vázán benzidin, který byl po diazotaci kopulován s dimethylanilinem. Kvalitativní důkaz vzniku vázaného azobarviva (barevné přechody podobné jako v příkladu 2) svědčí o kovalentní vazbě benzidinu na polymer.

Příklad 3

Byl připraven polymerní dusitan analogicky jako v příkladu 1. Vazba p-nitranilinu byla provedena v dimethylformamidu při 120 °C během 5 minut. Redukce produktu byla provedena stejně jako v příkladu 2, přičemž na diazotovaný p-fenylendiamin byla kopulací navázána katalasa, resp. glukosooxidasa při 0 °C v neutrálním pH. Poréšní membrána byla pak mnohonásobně promyta 5% vodným roztokem NaCl (100 ml roztoku na 1 ml objemu membrány). Zachovaná enzymatická aktivita byla dokázána použitím H₂O₂, resp. glukosy jako selektivních substrátů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polymerních aromatických aminů, vyznačený tím, že se aromatický amin nebo diamin nechá reagovat s dusitanem poly(2-hydro-xyethyl-methakrylátu) v bezvodém prostředí, při teplotě 55 až 150 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla, ve kterém jak výchozí polymerní dusitan, tak i reakční produkt botná alespoň ze 2 %, s výhodou v 1,4-dioxanu.