



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

229 972

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 05 01 82

(21) PV 89-82

(51) Int. Cl.

C 07 C 121/82

(40) Zverejnené 25 11 83

(45) Vydané 01 02 86

(75)

Autor vynálezu

MARKO VLADIMÍR ing. CSc.,

GEMETNER PETER ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

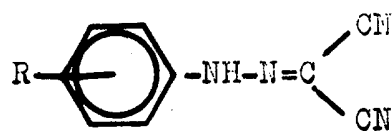
Fenylhydrazonopropándinitrilové deriváty makromolekulových
látek a způsob ich přípravy

Vynález sa týka fenylylhydrazonopropándinitrilových derivátov makromolekulových látok a spôsobu ich prípravy.

Nízkomolekulové deriváty fenylylhydrazonopropándinitrilu sú látky so širokým spektrom biologickej účinnosti. Pod svojím starším názvom karbonylkyanidfenylhydrazóny sú popísané ako pesticídy [U.S. pat. 3,062,635, Japon. pat. 73 87,020], defolianty [U.S. pat. 3,186,824], ako látky s antimoluskovou účinnosťou [Holand. pat. 6,411,189], ako aj farebné biocídne prísady do náterových hmôt [Japon. pat. 74 120,931]. Bola popísaná tiež ich schopnosť kovalentne, selektívne a reverzibilne reagovať s nízkomolekulovými tiolovými zlúčeninami, ako aj schopnosť inhibovať tiolové enzýmy [L. Drobnica, E. Šturdík, Biochim. Biophys. Acta 585, 462 (1979)].

Uvedené vlastnosti ponúkajú možnosti použiť tieto látky, ich spojením s vhodnou matricou, ako nosiče so širokým použitím v enzýmovom inžinierstve. Popísaný postup prináša prípravu nových, makromolekulových, derivátov fenylylhydrazonopropándinitrilu.

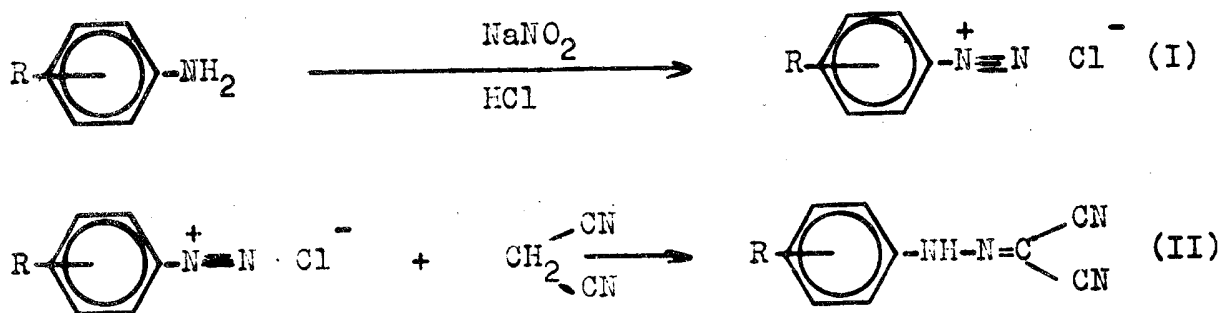
Podstatou vynálezu sú fenylylhydrazonopropándinitrilové deriváty makromolekulových látok obecného vzorca:



kde R predstavuje sieťovanú celulózu s obsahom 80 % hmot. celulózy a 20 % hmot. epichlórhydrínu, alebo celulózový reťazec o molekulovej hmotnosti $100\,000 \pm 10\,000$, alebo polyetylénový zvyšok sieťovaného perlového poly(p-aminostyrénu) s obsahom 8 % hmot. divinylbenzénu a s priemerom partikul 0,1 až 0,2 mm a príprava fenylylhydrazonopropándinitrilových derivátov makromolekulových látok z polymérnych aromatických amínov obecného vzorca:



kde R predstavuje sieťovanú celulózu s obsahom 80 % hmot. celulózy a 20 % hmot. epichlórhydrínu, alebo celulózový reťazec o molekulovej hmotnosti $100\,000 \pm 10\,000$, alebo polyetylénový zvyšok sieťovaného perlového poly(p-aminostyrénu) s obsahom 8 % hmot. divinylbenzénu a s priemerom partikúl 0,1 až 0,2 mm, keď v prvom stupni prebieha diazotácia polymérnych aromatických amínov (I), pri pomere aminoskupiny aminopolyméru : kyselina chlorovodíková : dusitan sodný 1 : 0,4 až 10 : 0,2 až 5, pri teplote 0° až 5°C , po dobu 0,5 až 1,5 h, na ktorú naväzuje kopulácia vzniknutých diazóniových solí s propándinitrilom (II) za prispenia solí slabých zásad (s výhodou octanu sodného), pri pomere aminoskupiny polymérov : propándinitril : octan sodný 1 : 0,2 až 4 : 1 až 10, pri teplote 0°C až 25°C po dobu 0,5 až 1,5 h.



Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy je, že sa získa nový typ polymérov a to fenyldiazonopropándinitrilové deriváty, makromolekulových látok s možnosťou uplatnenia v enzýmovom inžinierstve, konkrétne v oblasti imobilizovaných enzýmov a afinitnej chromatografie tiolových enzýmov a tiež pri selektívnej izolácii nízkomolekulových tiolových zlúčenín. Imobilizované enzýmy na báze pripravených aktivovaných polymérov môžu slúžiť ďalej ako enzýmové reaktory s rôznym použitím (napr. v analytike, pri syntéze rôznych zlúčenín). Afinitná chromatografia tiolových enzýmov s využitím polyfenyldiazonopropándinitrilov je založená na vlastnosti funkčných skupín týchto polymérov selektívne a reverzibilne viazať proteíny cez ich tiolové skupiny. Rovnaký princíp selektívnej a kovalentnej

väzby je možné využiť aj pri izolácii nízkomolekulových tio-
lov. Popísaný spôsob prípravy umožňuje dosiahnuť vysoké kon-
verzie aminoskupín východiskových aminopolymérov, je nenároč-
ný na použité chemikálie, ktoré sú buď komerčne dostupné, a-
lebo sa dajú ľahko pripraviť (P. Gemeiner et al.: Collection
Czechoslov. Chem. Commun. 45, 2847 (1980)). Uvedený spôsob
prípravy umožňuje využiť rôzne aminopolyméry s aromatickými
aminoskupinami (aminobenzylcelulózy, poly(p-aminostyrén)) s
rôznym obsahom amínových skupín. Najlepšie výsledky sa dosiah-
li s p-aminobenzylcelulózou s 90 %-ným stupňom konverzie a
obsahom 0,67 mmol fenylyhydrazonopropándinitrilu/g celulózy.

Príklad 1

1 g sieťovanej p-aminobenzylcelulózy s obsahom 80 % hmot.
celulózy a 20 % hmot. epichlórhydrínu a s obsahom 0,75 mmol
aminoskupín/g sa suspenduje v 10 ml 1 %-nej kyseliny chloro-
vodíkovej. Suspenzia sa ochladí na 0 °C, za silného miešania
sa po častiach pridá roztok 75 mg dusitanu sodného v 0,75 ml
vody a pokračuje sa v miešaní a chladení 1,5 h. Prileje sa
roztok 70 mg propándinitrilu v 0,5 ml etanolu a nakoniec sa
pridá roztok 350 mg octanu sodného v 3 ml vody. Odstaví sa
chladenie a nechá sa miešať za postupného samovoľného zahrie-
vania 1,5 h. Produkt reakcie (0,95 g) sa odfiltruje, premyje
postupne vodou, roztokom močoviny koncentrácie 0,1 mol.l⁻¹,
roztokom chloridu sodného koncentrácie 1 mol.l⁻¹, vodou a e-
tanolom. Obsahuje 5,65 % dusíka a 0,67 mmol fenylyhydrazono-
propándinitrilu/g.

Príklad 2

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije
1 g p-aminobenzylcelulózy s obsahom 80 % hmot. celulózy a
20 % hmot. epichlórhydrínu a s obsahom 0,35 mmol aminoskupín/g,
4,7 ml 1 %-nej kyseliny chlorovodíkovej, 35 mg dusitanu sodné-
ho v 0,35 ml vody, 33 mg propándinitrilu v 0,25 ml etanolu,
165 mg octanu sodného a diazotácia a kondenzácia prebiehajú
30 min. Produkt (0,90 g) obsahuje 2,1 % dusíka a 0,1 mmol fe-
nylyhydrazonopropándinitrilu/g.

Príklad 3

229 972

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije 4 g p-aminofenacylaminoetylcelulózy o molekulovej hmotnosti $100\ 000 \pm 10\ 000$ s obsahom 0,3 mmol aminoskupín/g. Produkt (0,93 g) obsahuje 1,9 % dusíka a 0,23 mmol fenylyhydrazonopropándinitrilu/g.

Príklad 4

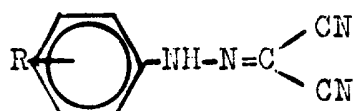
Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije 1 g sieťovaného perlového poly(p-aminostyrénu) s obsahom 8 % hmot. divinylbenzénu, s priemerom partikúl 0,1 až 0,2 mm a s obsahom 4,8 mmol aminoskupín/g a diazotácia prebieha pri 5 °C. Výsledný produkt obsahuje 6,9 % dusíka a 0,04 mmol fenylyhydrazonopropándinitrilu/g.

Vynález má použitie pri separácii nízkomolekulových ako i makromolekulových tielov a pri príprave imobilizovaných enzýmov s možnosťou uplatnenia v bioinžinierstve, biochémií, analytickej a preparačnej chémii.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

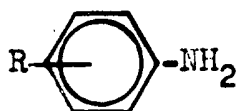
229 972

1. Fenylhydrazonopropándinitrilové deriváty makromolekulových látok obecného vzorca



kde R predstavuje sieťovanú celulózu s obsahom 80 % hmot. celulózy a 20 % hmot. epichlórhýdrínu, alebo celulózový reťazec o molekulovej hmotnosti $100\,000 \pm 10\,000$, alebo polyetylénový zvyšok sieťovaného perlového poly(p-aminostyrénu) s obsahom 8 % hmot. divinylbenzénu a priemerom partikul 0,1 až 0,2 mm.

2. Spôsob prípravy fenylhydrazonopropándinitrilových derivátov makromolekulových látok *vyznačený tým*, že v dvojstupňovej syntéze sa v prvom stupni diazotujú polyanilíny obecného vzorca



kde R predstavuje sieťovanú celulózu s obsahom 80 % hmot. celulózy a 20 % hmot. epichlórhýdrínu, alebo celulózový reťazec o molekulovej hmotnosti $100\,000 \pm 10\,000$, alebo polyetylénový zvyšok sieťovaného perlového poly(p-aminostyrénu) s obsahom 8 % hmot. divinylbenzénu a s priemerom partikul 0,1 až 0,2 mm, pri pomere aminoskupiny aminopolyméru : kyselina chlorovodíková : dusitan sodný 1 : 0,4 až 10 : 0,2 až 5 pri teplote 0° až 5°C , po dobu 0,5 až 1,5 h a v druhom stupni prebieha kopulácia vzniknutých polymérnych diazóniových solí s propándinitrilom za príslenia solí slabých

zásad, (s výhodou octanu sodného) při pomere aminoskupiny polymerov : propándinitril : octan sodný 1 : 0,2 až 4 : 1 až 10, při teplotě 0 ° až 25 °C po dobu 0,5 až 1,5 h.