



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

224 908

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 17 06 82

(21) PV 4499 - 82

(51) Int. Cl.³ C 08 B 15/02

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 01 11 84

(75)

Autor vynálezu

PETRUŠ LADISLAV ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

0-(2-Oxoetyl) celulóza a spôsob jej prípravy

Vynález sa týka prípravy nového typu aldehydového derivátu celulózy, O-(2-oxoetyl)celulózy bázičky katalyzovanou elimináciou nitrometánu z O-(3-nitro-2-hydroxypropyl)celulózy, získanej z O-(3-jód-2-hydroxypropyl)celulózy substitúciou jódu nitroskupinou pôsobením alkalického dusitanu.

Najprístupnejším aldehydovým derivátom celulózy je 2,3-di-aldehydocelulóza, ktorá sa pripravuje jodistanovou oxidáciou celulózy [T.P. Nevell: Methods Carbohyd. Chem. 3, 164 (1963)]. V prípade aplikácie postupu na makroporóznu sférickú celulózu však od určitého, pomerne nízkeho stupňa oxidácie dochádza k deštrukcii jej sférického tvaru, čím sa strácajú samotné výhody perlovej celulózy. Iným typom aldehydového derivátu celulózy je 6-aldehydocelulóza, ktorá sa pripravuje oxidáciou 6-O-tozylcelulózy dimetylsulfoxidom pri zvýšenej teplote [J. Hamuro, Jap. patent 75 54,684; C.A. 83, 166 084 u (1975)] alebo fotolýzou 6-azido-6-deoxycelulózy v zmesi 2-metoxyetanolu a benzénu a následnou hydrolýzou 6-aldimino-6-deoxycelulózy v slabo kyslom prostredí [D.Horton, A.E.Luetzow a O.Theander: Carbohyd. Res. 26, 1 (1973)]. 6-Aldehydo-2,3-di-O-fenylkarbamoylcelulóza bola pripravená pôsobením zmesi dicyklohexylkarbodiimidu, pyridínium-trichloracetátu a suchého dimetylsulfoxidu resp. zmesi oxidu fosforečného a suchého dimetylsulfoxidu na 2,3-di-O-fenylkarba-

moylcelulózu [Z.I.Kuznecova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1101, 1979]. Reakciou 4-izotiokyanátobenzaldehydu s aminoderivátmi celulózy boli pripravené benzaldehydové deriváty celulózy (V.Marko, P.Gemeiner, A.Breier a M.Uher, PV 9364-81). Navrhovaný postup rozširuje sortiment derivátov celulózy obsahujúcich aldehydové skupiny.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že východisková O-(3-jód-2-hydroxypropyl)celulóza sa v prvom stupni pôsobením alkalického dusitanu, s výhodou dusitanu sodného v organickom rozpúšťadle, s výhodou v dimetylformamide za prítomnosti viacsýtného fenolu, s výhodou floroglucinu prevedie na O-(3-nitro-2-hydroxypropyl)celulózu, ktorá po izolácii, s výhodou odfiltrovaním tuhej fázy z reakčnej zmesi zriedenej vodou a jej premytím metanolom, acetónom a vodou, sa v druhom stupni nechá reagovať v alkalickom vodnom roztoku, s výhodou v roztoku hydroxidu sodného pod dusíkom. Vzniknutá O-(2-oxoetyl)celulóza sa z reakčnej zmesi izoluje s výhodou odfiltrovaním tuhej fázy a jej premytím vodou do neutrálnej reakcie.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy O-(2-oxoetyl)celulózy je, že nespôsobuje nežiadúce zmeny fyzikálnych vlastností celulózy. Táto výhoda má predovšetkým význam v prípade aplikácie postupu na sférickú makroporéznu celulózu, ktorá si v konečnom produkte zachováva guľový tvar čiastočiek a porozitu východiskového materiálu. Prednosťou O-(2-oxoetyl)celulózy v porovnaní s doteraz pripravenými aldehydovými derivátmi celulózy je, že obsahuje prístupnejšie aldehydové skupiny v bočnom reťazci viazané na základný anhydroglukózový reťazec celulózy cez oxametylé-

nové mostíky. Ďalšou výhodou uvedeného spôsobu prípravy O-(2-oxo-etyl)celulózy je, že z medziproduktu, O-(3-nitro-2-hydroxypropyl)-celulózy, ktorú je možné skladovať dlhšiu dobu, môže byť požadovaný aldehydový derivát uvoľnený tesne pred použitím.

Východisková O-(3-jód-2-hydroxypropyl)celulóza je prístupný derivát celulózy (L.Petruš a P.Gemeiner, PV 8653-81). Substitúcia jódu nitroskupinou bola v chémii sacharidov aplikovaná pri príprave metyl-2,3,4-tri-O-acetyl-6-deoxy-6-nitro- α -D-glukopyranozidu resp. 2,3,4,5-di-O-benzyliden-1,6-dideoxy-1,6-dinitro-D-mannitolu z odpovedajúcich jódderivátov (J.M.Sugihara, W.J.Teerlink, R.MacLeod, S.M.Dorrence a C.H.Springer, J. Org. Chem. 28, 2079 (1963)). Bázicky katalyzovaný rozklad α -hydroxynitroalkánov na aldehyd nižší o jeden uhlík za eliminácie molekuly nitrometánu predstavuje nový prístup k nitrometánovej syntéze, t.j. využíva jej vratnosť.

Príklad 1

O-(3-Nitro-2-hydroxypropyl)celulóza. Sférická O-(3-jód-2-hydroxypropyl)celulóza (2,5 g, 19,5 % sušina, 17,4 % jódu, stupeň substitúcie jódhydroxypropylevými skupinami 0,30) sa premyla metanolom (3 x 5 ml) a dimetylformamidom (3 x 5 ml). K odsatej O-(3-jód-2-hydroxypropyl)celulóze sa pridal dimetylformamid (10 ml), dusitan soľný (1 g) a floroglucín dihydrát (1,5 g) a zmes sa pomaly miešala pri teplote miestnosti v uzavretej nádobe pod dusíkom 48 hodín. Potom sa k reakčnej zmesi pridala voda (20 ml), po premiešaní sa tuhá fáza odfiltrovala a premývala metanolom, acetónom (oba 5 x 10 ml) a vodou do negatívnej reakcie

na dusitany. Získala sa svetlehnedá sférická O-(3-nitro-2-hydroxypropyl)celulóza (2,4 g, 16,8 % sušina, 0,8 % dusíka, 0,8 % jódu, stupeň substitúcie nitrohydroxypropylovými skupinami 0,10). V infračervenom spektre pripravenej O-(3-nitro-2-hydroxypropyl)celulózy sú prítomné charakteristické pásy pre alifatickú nitroskupinu pri 1382 a 1550 cm^{-1} .

O-(2-Oxoetyl)celulóza. Zmes odsatej sférickej O-(3-nitro-2-hydroxypropyl)celulózy (2 g) a 1 M vodného roztoku hydroxidu sodného (10 ml) sa pomaly miešala pri teplote miestnosti pod dusíkom 1 hodinu. Tuhá fáza sa odfiltrovala a premyla vodou do neutrálnej reakcie. Získala sa biela sférická O-(2-oxoetyl)celulóza (1,9 g, 15,0 % sušina, 0,3 % dusíka) nerozpustná vo vode a bežných organických rozpúšťadlách. Dáva reakcie typické pre alifatické aldehydy a celulózu. Skladuje sa vo forme medziproduktu, O-(3-nitro-2-hydroxypropyl)celulózy, z ktorej sa uvoľní tesne pred použitím.

Stanovenie aldehydových skupín v O-(2-oxoetyl)celulóze. Odsatá sférická O-(2-oxoetyl)celulóza (0,3 g) sa premyla etanolom (5 x 2 ml) a po odsatí sa zahrievala so zmesou etanolu (5 ml) a 4-nitrofenylhydrazínu (0,1 g) pri teplote 80°C 4 hodiny. Tuhá fáza sa odfiltrovala a extrahovala acetónom. Získal sa 4-nitrofenylhydrazón O-(2-oxoetyl)celulózy vo forme červenohnedých perličiek s obsahom 2,0 % dusíka, čo po odrátaní zbytkového dusíka v aldehydovom deriváte odpovedá stupňu substitúcie 2-oxoetylovými skupinami 0,07, t.j. pripravená sférická O-(2-oxoetyl)celulóza obsahuje 70 mmólov aldehydových skupín na 1 mól anhydroglukózových jednotiek.

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

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

224 908

1. O-(2-Oxoetyl)celulóza vzorca $R-O-CH_2-CH=O$, kde R predstavuje celulózu.

2. Spôsob prípravy podľa bodu 1 v y z n a č e n ý tým, že na východiskovú O-(3-jód-2-hydroxypropyl)celulózu sa v prvom stupni pôsobí roztokom alkalického dusitanu, s výhodou dusitanu sodného v organickom rozpúšťadle, s výhodou v dimetylformamide za prítomnosti viacsýtného fenolu, s výhodou floroglucínu pri teplote miestnosti po dobu 40 až 50 hodín pri 5 až 25 mólovom nadbytku dusitanu a floroglucínu na viazaný jód, pričom na medziprodukt, O-(3-nitro-2-hydroxypropyl)celulózu, ktorá sa z výhodou izoluje po zriedení reakčnej zmesi vodou, odfiltrovaní tuhej fázy a jej premytí metanolom, acetónom a vodou do negatívnej reakcie na dusitany, sa v druhom stupni pôsobí alkalickým vodným roztokom, s výhodou 1 M roztokom hydroxidu sodného pri teplote miestnosti pod dusíkom po dobu 0,5 až 2 hodiny, čím sa získa O-(2-oxoetyl)celulóza, ktorá sa z reakčnej zmesi izoluje s výhodou odfiltrovaním a premytím tuhej fázy vodou do neutrálnej reakcie.