



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 302

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 10 80
(21) PV 7260-80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 107/04
// C 07 C 109/16

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 06 84

(75)

Autor vynálezu KAHOVEC JAROSLAV ing.CSc., PRAHA

(54) Nové hydrofilní polyformazany na bási celulosy a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká nových hydrofilních polyformazanů na bási celulosy a způsobu jejich přípravy.

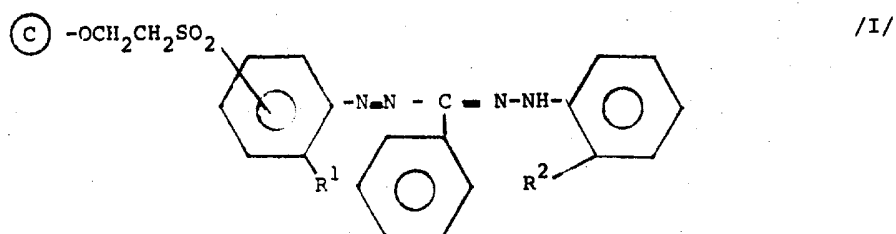
Nízkomolekulární formazany našly uplatnění jako analytická činidla a redoxindikátory a jako prekursori pro přípravu tetrazoliových solí. Formazanové seskupení bylo též zavedeno na polymerní skelet: jsou popsány polyformazany s polystyrenovým a polyethylenovým skeletem. Jejich příprava však je dosti pracná: zahrnuje nesnadnou přípravu reaktivního polymeru - polyaldehydu nebo polyaminu - vhodného k výstavbě formazanového seskupení nebo neméně obtížnou přípravu formazanu nesoucího reaktivní skupiny nezbytné k jeho fixaci na polymer. /Schulz R.C., Holländer R., Kern W.: Makromol.Chem. 40, 16 /1960/. Kinoshita M., Schulz R.C.: Makromol.Chem. 111, 137 /1968/. Kurusu Y., Yoshida H., Okawara M.: Makromol.Chem. 143, 73 /1971/. Grote M., Kettrup A.: Z.Anal.Chem. 195, 366 /1979/./. Kromě toho, uvedené skelety, zvláště polystyrenový silně přispívají k hydrofobnosti výsledného polymeru. Hydrofobnost je ovšem nežádoucí při použití těchto polymerů ve vodných roztocích.

Jsou známy i polyformazany s hydrofilním polysacharidovým skeletem. Reaktivní nosič se získá selektivní oxidací polysacharidu, při které vznikají převážně aldehydové skupiny. Polysacharid s aldehydovými skupinami se potom použije k výstavbě formazanového seskupení. /Mester L.: J.Amer.Chem.Coc. 77, 5452/1955/. Mester L., Móczár E.: Chem.Ind. 1956, 823. Mester L.,

Major A.: Chem.Ind.1957,469/. Při oxidaci polysacharidů ovšem dochází i k jejich degradaci a k změně nejen chemických, ale i fyzikálních vlastností. Podle jiného způsobu se nejdříve připraví mnohostupňovou syntézou formazan nesoucí speciální reaktivní skupiny při připojení chemickou vazbou k celulóse. /Grote M., Kettrup A.: Z.Anal.Chem.295,366/1979//.

Dosud popsané způsoby přípravy polyformazanů jsou vesměs synteticky náročné a výrobně nákladné, ať už proto, že zahrnují mnoho syntetických stupňů, nebo že používají méně běžné chemikálie. Většina popsaných polyformazanů je hydrofobní, některé mají vzhledem k svému charakteru lineárního polymeru vlastnosti nevhodné pro použití jako sorbent.

Předmětem vynálezu jsou nové hydrofilní polyformazany na bázi celulosy obecného vzorce I,



kde $\textcircled{\text{C}}$ znamená celulosový skelet, $R^1 = \text{H}$ nebo OH , $R^2 = \text{H}$ nebo COOH .

Hydrofilní polyformazany podle vynálezu se získají diazotací 2-/4-aminofenylsulfonyl/ ethylcelulosy nebo 2-/3-amino-4-hydroxyfenylsulfonyl/ ethylcelulosy a jejich kopulací s fenylhydrazonem nebo 2-karboxyfenylhydrazonem benzaldehydu.

Při syntéze hydrofilních polyformazanů podle vynálezu odpadá pracná příprava funkcionalizovaného nízkomolekulárního formazanu. Výstavbou formazanového seskupení na celulóse není podstatně narušena její chemická a fyzikální struktura; proto si produkt uchovává vysokou hydrofilnost a porositu celulosy. Při syntéze těchto polyformazanů se uplatňují jen reakce s vysokou konverzí a užívají se jen levné průmyslově vyráběné chemikálie. Celulosové polyformazany podle vynálezu je možno připravit v různých formách, například jako porézní kuřičky nebo jako reagenční papírky. Celulosové polyformazany lze užít jako sorbenty pro zachycování, koncentraci a separaci kovů z vodných roztoků, dále pak ve formě reagenčních papírků k důkazu, popřípadě k stanovení kovů.

Příklad 1

Polyformazan I, $R^1 \text{ H}$, $R^2 \text{ H}$

5,5 ml vodné suspence /2-/4-aminofenylsulfonyl/ethyl/ derivátu perlové celulosy /tj. cca 0,25 g sušiny o obsahu 0,18 mmol aminofenylskupiny/g/ se dobře odsaje, rozmíchá s 5 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové /1:1/ a při teplotě $0-5^\circ\text{C}$ se diazotuje roztokem 0,13 g dusitanu sodného v 2 ml vody. Při stejné teplotě se míchá ještě 1-2 hodiny. Potom se diazocelulosa odsaje a promývá ledovou vodou, dokud je filtrát kyselý. Důkladně odsátá diazocelulosa se potom po částech přidává k roztoku 0,025 g fenylhydrazonu benzaldehydu v 5 ml pyridinu při teplotě nižší než 5°C . Po přidání veškeré diazocelulosy se při stejné teplotě mí-

chá ještě 2 hodiny a další 2 hodiny pak při laboratorní teplotě.

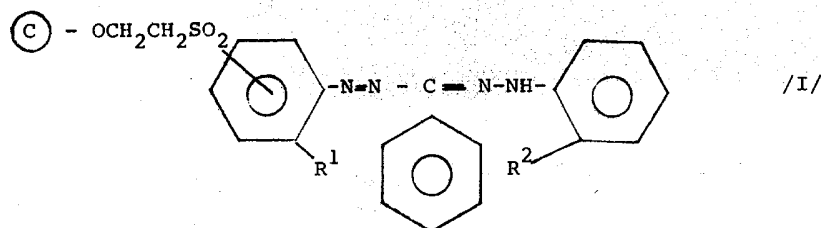
Příklad 2

Polyformazan I, R^1 OH, R^2 COOH

Vodná suspence 2-/3-amino-4-hydroxyfenylsulfonfyl/ ethylderivátu perlové celulosy /0,48 g sušiny o obsahu 0,67 mmol NH_2 /g/ se dobře odsaje, rozmíchá s 10 ml zředěné HCl /1:1/ a při teplotě 0-5 °C se diazotuje roztokem 0,42 g NaNO_2 v 6 ml H_2O . Při téže teplotě se míchá ještě 1- 2 hodiny. Potom se diazocelulosa odsaje a promývá ledovou vodou, dokud je filtrát kyselý. Dobře odsátá diazocelulosa se potom postupně vnáší do roztoku 0,22 g 2-karboxyfenylhydrazonu benzaldehydu v 10 ml pyridinu při teplotě nižší než 5 °C. Po přidání veškeré diazocelulosy se reakční směs míchá při teplotě nižší než 5 °C 2 hodiny a další 2 hodiny pak při laboratorní teplotě. Polyformazan se potom promyje pyridinem a vodou.

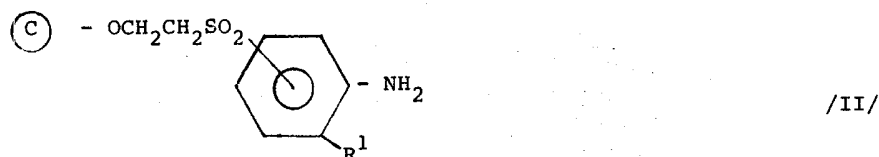
P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Nové hydrofilní polyformazany na bási celulosy obecného vzorce I,

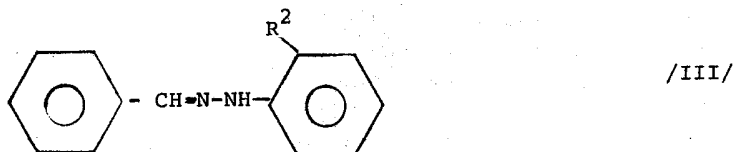


kde (C) značí celulosový skelet, $R^1 = \text{H}$ nebo OH, $R^2 = \text{H}$ nebo COOH.

2. Způsob přípravy hydrofilních polyformazanů obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačený tím, že se aminoderivát celulosy vzorce II



diazotuje a kopuluje s derivátem fenyldiazonu benzaldehydu vzorce III,



kde R^1 , R^2 , (C) mají stejný význam jako v bodě 1.