

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



OHAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226911
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 45/00

(22) Přihlášeno 28 10 81
(21) (PV 7919-81)

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 05 86

(75)
Autor vynálezu

KAHOVEC JAROSLAV ing. CSc., MATĚJKA ZDENĚK ing. CSc., TOMÁŠEK
JOSEF ing. CSc., PRAHA

(54) Polymerní polydonorové komplexony a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká polymerních polydonorových komplexonů s více než šesti donorovými místy v strukturní jednotce a způsobu jejich přípravy.

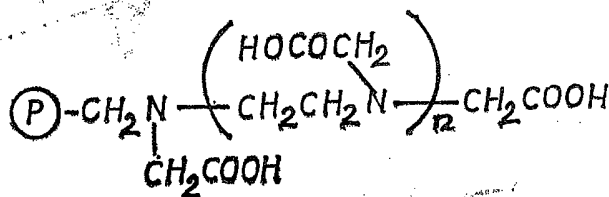
Polymerní komplexony našly uplatnění v různých oborech chemie i chemické technologie a pryskyřice na bázi kyseliny iminodietové jsou již běžně komerčně dostupné. Zavedení chelatotvorného sekupení kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA) na polymerní skelet je popsáno ve vědecké i patentové literatuře [čs. a. o. 211 634].

Kromě nejběžnějšího komplexonu — EDTA — jsou známy a v chemii používány i jiné komplexony, které vykazují určité přednos-

2

ti, jako je vyšší stabilita kovových chelátů nebo selektivita. Tyto zlepšené vlastnosti jsou většinou důsledkem přítomnosti většího počtu donorových míst v molekule než poskytuje kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA). Příkladem takových komplexonů jsou kyselina diethylentriaminpentaoctová (DTPA), kyselina triethylentetraminhexaoctová (TTHA), kyselina 1,2-diaminocyklohexantetraoctová (DCTA) a kyselina ethylen-glykolbis(2-aminoethyl)ethertetraoctová.

Z polymerních polydonorových komplexonů s více než šesti donorovými místy byly dosud popsány jen látky typu



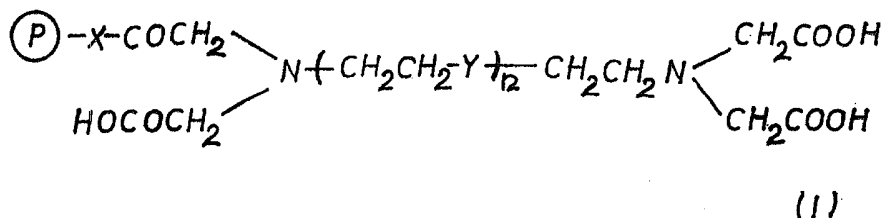
Ⓟ je styrendivinylbenzenový skelet

$n = 2, 3$

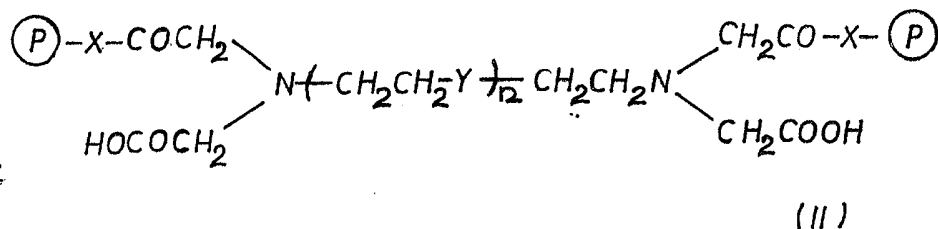
které se připravují reakcí chlormethylovaného kopolymeru styren-divinylbenzen s diethylentetraminem nebo triethylentetraminem a následující karboxymethylací chloroctanem sodným. Tyto komplexonové pryskyřice jsou chemicky nejednotné: u polyaminů existuje více možností vazby na polymerní

nosič a navíc karboxymethylace derivátu triethylentetraminu není úplná (Blasius E., Bock I.: J. Chromatog. 14, 244 /1964/; Szabacka O., Inczédy J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 99, 363 /1979/).

Předmětem vynálezu jsou polymerní polydonorové komplexony s více než šesti donorovými místy v strukturní jednotce obecného vzorce I

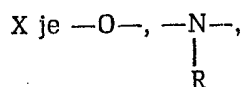


a II



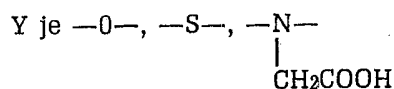
kde

Ⓟ je polymerní skelet lineární nebo trojrozměrný, přírodní nebo syntetický vybraný ze skupiny sestávající z polysacharidů, polyakrylátů, polymethakrylátů, polyethyleniminu, polystyrenu, polyethylenu, případně jejich modifikací



kde

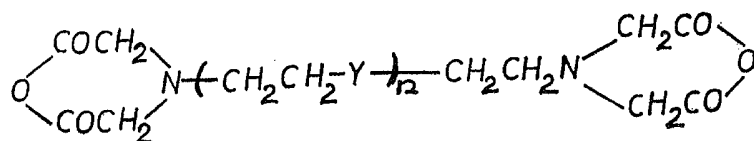
R je H, alkyl s 1 až 6 C atomy, fenyl, případně fenyl substituovaný 1 až 2 alkyly nebo alkoxyly s 1 až 6 C atomy



a n je 1 až 3.

Podstata způsobu přípravy polymerních polydonorových komplexonů podle vynálezu spočívá v tom, že se na polymerní sloučeninu vzorce Ⓟ —XH, kde Ⓟ je polymerní skelet lineární nebo trojrozměrný, přírodní nebo syntetický vybraný ze skupiny sestávající z polysacharidů, polyakrylátů, polymethakrylátů, polyethyleniminu, polystyren, polyethylenu, případně jejich modifikací a X je —O—, —N—, přičemž

R = H, alkyl s 1 až 6 C atomy, fenyl, případně fenyl substituovaný 1 až 2 alkyly nebo alkoxyly s 1 až 6 atomy, působí dianhydridem obecného vzorce



kde

Y a n mají výše uvedený význam za přítomnosti terciárního aminu a popřípadě inertního rozpouštědla.

Tato reakce probíhá hladce, nevznikají při ní žádné vedlejší produkty a poskytuje vysoké výtěžky.

K reakci lze použít například dianhydrid kyseliny diethylentriaminpentaoctové, dianhydrid kyseliny triethyltetraaminhexaoctové nebo dianhydrid kyseliny ethylenglykolbis(2-aminoethyl)ethertetraoctové.

Dianhydridy komplexů lze snadno připravit z příslušných komplexů anhydridací acetanhydridem v pyridinu.

Jako výchozí polymery —XH lze užít lineární nebo trojrozměrné, přírodní i syntetické polymery nesoucí hydroxylovou nebo primární či sekundární aminoskupinu, například škrob, celulózu, chitosan, polyethylenimin, polyvinylamin, 6-amino-6-desoxycelulózu. Lze užít i síťované polymery,

jako jsou poly[2-hydroxyethyl-methakrylát-co-ethylendimethakrylát], poly[2-hydroxy-3-aminopropyl-methakrylát-co-ethylendimethakrylát], poly(vinylbenzylamin-co-divinylbenzen), a to v gelové i makroporézní formě.

Získané polymerní komplexony, v nichž je komplexon vázán k polymernímu skeletu esterově, jsou stálé ve vodě, v neutrálních i v silně kyselých roztocích; amidově vázané komplexony pak i v alkalických roztocích. Z vodných roztoků sorbují polykomplexony podle vynálezu kovové ionty v množství až 1,5 mmol/g polymeru.

Komplexonové polymery podle vynálezu obsahující zakotvené komplexony s více než 6 donorovými místy tvoří pevnější cheláty s ionty kovů než analogické polymery se zakotvenou EDTA. To se markantně projevuje při sorpci kovů z vodných roztoků jejich EDTA chelátů (viz takulka).

Sorpce mědi z EDTA roztoku $[\text{EDTA}]$: $[\text{kov}]$ 2 : 1, pH 8,0

komplexonový polymer	objemový distribuční koeficient (ml. ml ⁻¹)	
	Cu ⁺⁺	Ni ⁺⁺
⑤—NH—EDTA	2,60	3,49
⑥—NH—DTPA	9,25	10,30
⑥—NH(CH ₂) ₆ NH—DTPA	23,60	25,55

⑤—NH—EDTA produkt reakce 4-amino-fenylsulfonylethylderivátu poly[2-hydroxyethyl-methakrylát-co-ethylendimethakrylátu] s EDTA dianhydridem.

⑥—NH—DTPA produkt podle příkladu 2

⑥—NH(CH₂)₆NH—DTPA produkt podle příkladu 3

Komplexonové polymery podle vynálezu jsou vhodné k získávání těžkých kovů z pokovovacích lázní, k odstraňování těžkých kovů z odpadních vod, ke koncentraci a separaci těžkých kovů v hydrometalurgii, k separaci kovů v analytické chemii.

Příklad 1

Směs 3,4 g vysušené perlové celulózy, 7,2 gramu dianhydridu kyseliny diethyltriampentaoctové a 100 ml bezvodého pyridinu byla zahřívána na 65 °C po dobu 24 hodin. Potom byla reakční směs zředěna vodou. Produkt odsát a promyt několikrát filtátem a vodou. Charakteristika produktu: obsah dusíku 3,86 %, tj. 0,92 mmol vázané DTPA/g. Infračervené spektrum: přítomný ester, karboxylát. Sorpce mědi: 0,85 mmol Cu⁺⁺/g.

Příklad 2

Se směsí 13,6 g vysušeného makroporézního poly[2-hydroxy-3-aminopropyl-methakrylát-co-ethylendimethakrylátu] o obsahu 1,74 mmol N/g, 10,5 g dianhydridu kyseliny diethyltriampentaoctové a 70 ml bezvodého pyridinu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1. Charakteristika produktu: obsah dusíku 3,84 %, tj. 0,69 mmol vázané DTPA/g. Infračervené spektrum: přítomný amid, karboxylát. Sorpce mědi: 0,70 mmol Cu⁺⁺/g.

Příklad 3

Se směsí 14 g vysušeného makroporézního poly[2-hydroxy-3-(6-aminohexylamino)-propyl-methakrylát-co-ethylendimethakrylátu] (připraveného reakcí kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát s hexamethyldiaminem a obsahujícího 1,5 milimolů vázaného hexamethyldiaminu/g), 14,9 g dianhydridu kyseliny diethyltriampentaoctové a 200 ml bezvodého pyridi-

nu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1. Charakteristika produktu: obsah dusíku 5,72 %. Infračervené spektrum: přítomný amid, karboxylát. Sorpce mědi: 0,22 mmol Cu⁺⁺/ml sorbentu.

Příklad 4

Se směsí 3,5 g vysušené perlové celulózy, 7 g dianhydridu kyseliny ethylenglykolbis-(2-aminoethyl)ethertetraoctové a 70 ml bezvodého pyridinu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1. Charakteristika produktu: obsah dusíku 2,90 %, tj. 1,03 mmol vázaného komplexonu/g. Infračervené spektrum: přítomny ester, karboxylát. Sorpce mědi: 0,91 mmol Cu^{++}/g .

Příklad 5

Se směsí 5 g makroporézního poly[2-methylaminoethyl-methakrylát-co-ethylendimethakrylátu] o obsahu dusíku 2,2 %, který byl připraven suspenzní kopolymerací 2-(4-toluensulfonyloxy)-ethyl-methakrylátu s ethylendimethakrylátem za přítomnosti toluenu a následující aminací vodným methylaminem 7 g dianhydridu kyseliny diethylentriaminpentaoctové a 100 ml bezvodého pyridinu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1.

Charakteristika produktu: obsah dusíku 4,65 %, sorpce mědi 0,7 mmol Cu^{++}/g .

Příklad 6

Se směsí 4 g bezvodé perlové celulózy, 9 gramů dianhydridu bis[2-(bis(karboxymethyl)imino)ethyl]-sulfidu a 100 ml bezvodého pyridinu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1.

Charakteristika produktu: obsah dusíku 2,51 %, tj. 0,89 mmol vázaného komplexonu/g. IR spektrum: ester, karboxylát. Sorpce mědi 0,81 mmol Cu^{++}/g .

Příklad 7

Se směsí 4 g makroporézního polyvinylbenzylamin-co-divinylbenzenu [obsahujícího 4,27 % dusíku, připraveného Gabriellovou reakcí z chlormethylovaného kopolymernu styren-divinylbenzen], 12 g dianhydridu kyseliny diethylentriaminpentaoctové a 60 ml bezvodého pyridinu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1. Charakteristika produktu: obsah dusíku 5,44 %. Infračervené spektrum: přítomen amid $-\text{CO}-\text{NH}-$. Sorpce mědi (dynamicky): 0,2 mmol Cu^{++}/ml .

Příklad 8

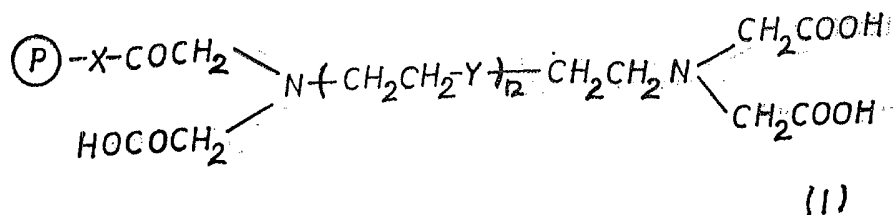
Se směsí 2,35 g zesíťného polyethyleniminu (Diaion CR 40), 20 g bisanhydridu kyseliny diethylentriaminpentaoctové a 100 ml bezvodého pyridinu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1. Charakteristika produktu: obsah dusíku 17,43 %. Infračervené spektrum: přítomen amid $-\text{CONH}-$. Sorpce mědi (dynamicky): 0,6 mmol Cu^{++}/ml .

Příklad 9

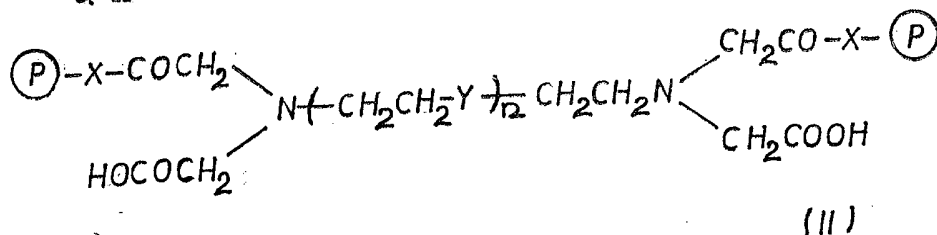
K roztoku 1 g polyvinylaminu v pyridinu bylo přidáno 20 g dianhydridu kyseliny diethylentriaminpentaoctové a reakční směs byla zahřívána na 65 °C po dobu 24 hodin. Po zředění vodou byl nerozpustný produkt odfiltrován a promyt filtrátem a vodou. Charakteristika produktu: obsah dusíku 9,8 %, infračervené spektrum: přítomny amid, karboxylát. Sorpce mědi: 1,2 mmol Cu^{++}/g .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Polymerní polydonorové komplexony svíce než šesti donorovými místy v strukturní jednotce obecného vzorce I

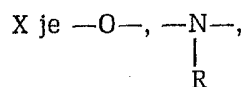


a II



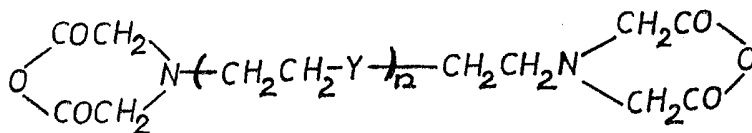
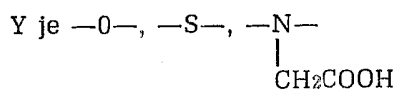
kde

Ⓟ je polymerní skelet lineární nebo trojrozměrný, přírodní nebo syntetický vybraný ze skupiny sestávající z polysacharidů, polyakrylátů, polymethakrylátů, polyethyleniminu, polystyrenu, polyethyleny, případně jejich modifikací

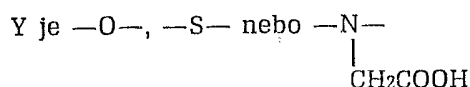


kde

R je H, alkyl s 1 až 6 C atomy, fenyl, případně fenyl substituovaný 1 až 2 alkyly nebo alkoxyly s 1 až 6 C atomy



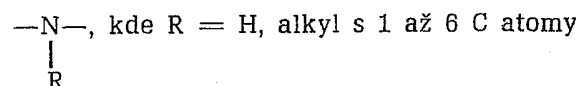
kde



a n je 1 až 3.

2. Způsob výroby polymerních polydonorových komplexonů s více než šesti donorovými místy v strukturní jednotce podle bodu 1 vyznačený tím, že se na sloučeninu

Ⓟ —XH, kde Ⓟ je polymerní skelet lineární nebo trojrozměrný přírodní nebo syntetický vybraný ze skupiny sestávající z polysacharidů, polyakrylátů, polymethakrylátů, polyethyleniminu, polystyrenu, polyethyleny, případně jejich modifikací a X je —O—,



nebo fenyl, případně fenyl substituovaný 1 až 2 alkyly nebo alkoxyly s 1 až 6 C atomy, působí dianhydridem obecného vzorce