



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243528

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 B 7/00

/22/ Přihlášeno 30 05 83

/21/ PV 3833-83

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

TOKAR OLDŘICH; DRAGOUN ZDENĚK; POCHOBRADSKÝ JIŘÍ, Ústí nad Labem

(54) Způsob přípravy chelatačních derivátů sférické celulózy s o,o'-dihydroxyazoskupinou

Řešení se týká oboru sorbentů pro těžké kovy. Cílem řešení je příprava sorbentu pro barevné a drahé kovy s vysokou výměnnou kapacitou.

Tohoto cíle podle řešení se dosáhne postupem, při němž se na sférickou celulózu obsahující 2-metoxy-1-aminofenylsulfo-etylové skupiny působí vodným roztokem dusitanu sodného v prostředí zředění kyseliny chlorovodíkové, načež se po promytí diazo-celulózy vodou za míchání provede kopulace. Derivát celulózy se pak přidá do roztoku směsi octanu sodného, kyseliny octové a síranu měďnatého a po kupraci se provede dekuprace kyselinou chlorovodíkovou.

Vynález se týká způsobu přípravy chelatačních derivátů sférické celulózy obsahujících *o,o'*-dihydroxyazoskupiny.

Sloučeniny obsahující *o,o'*-dihydroxyazoskupiny nebo *o*-hydroxy-*o'*-alkoxyazoskupiny v molekule, se vyznačují tvorbou stabilních chelátů s ionty těžkých kovů. Pro tuto vlastnost se využívají v analytické chemii k separaci nebo k maskování těžkých kovů.

Jejich použití je ve většině případů omezeno na extrakční techniku separace, neboť tyto sloučeniny nebyly donedávna navázány na pevný nosič. Separaci kovových iontů extrakcí však nelze použít v těch případech, kdy kovový iont v roztoku je v koncentraci 0,2 ppb/250 ml roztoku, případně i nižší.

Za těchto podmínek je většinou jedinou možností zakoncentrování kovového iontu z roztoku pomocí selektivních sorbentů, jak vyplývá z koncentračního faktoru, který pro ionexovou chromatografii je 1 000, zatímco pro extrakci pouze 75.

První zmínku o navázání sloučenin s *o,o'*-dihydroxyazoskupinou na pevný nosič /celulózu/ popisuje patent NSR č. 2 629 542, jehož nevýhodou je především nízká kapacita připravených sorbentů, která se pohybuje v rozmezí 0,3 až 1,0 mmol kovu/g celulózy.

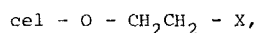
Podle výše uvedeného německého patentu je při přípravě derivátů celulózy obsahujících *o,o'*-dihydroxyazoskupiny nutno vycházet z celulózy obsahující *o*-aminofenolovou skupinu. Celulóza obsahující *o*-aminofenolovou skupinu se připravuje zahříváním směsi 10 g celulózy, 21,2 g 4-/β-sulfatoethylsulfonyl/-2-ami-olenolu a 6 g NaOH v 70 ml dimethylsulfoxidu se 2 ml vody po dobu 15 hodin při 75 °C.

Po okyselení směsi a vymytí reakční kapaliny se provede diazotace a kopulace známými postupy. Příprava tohoto derivátu celulózy je ekonomicky náročná, neboť syntéza 2-aminofenol-4-/β-sulfatoethylsulfonyl/-2-ami-olenolu, který je výchozí surovinou, je víceetapová a probíhá s nízkými výtěžky.

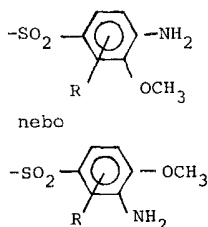
Určitý nedostatek sorbentů, připravených podle výše uvedeného patentu, lze spatřovat v tom, že základní matrice není v kuličkové formě, což má za následek zvýšení tlakové ztráty sloupce sorbentu a z toho vyplývající zhoršení průtoku kapalného média vrstvou sorbentu, v krajním případě úplné ucpání kolony.

Uvedené nevýhody chelatačních derivátů celulózy s *o,o'*-dihydroxyazoskupinou lze odstranit způsobem přípravy podle tohoto vynálezu.

Způsob přípravy chelatačních derivátů sférické celulózy podle vynálezu spočívá v diazotaci sférické celulózy obsahující 2-metoxy-1-aminofenylsulfoetylové skupiny obecného vzorce



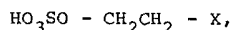
kde X je



kde R je vodík nebo metoxyl,

vodným roztokem dusitanu sodného v prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové a následné kopulaci diazo-celulózy podle vynálezu tím, že vzniklý derivát celulózy se přidá za míchání do roztoku směsi octanu sodného, kyseliny octové a síranu měďnatého a při 70 až 90 °C se míchá 3 až 16 hodin, načež se celulóza odsaje a promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a nakonec vodou do neutrální reakce filtrátu.

Výchozí modifikovaná sférická celulóza obsahující 2-metoxy-1-aminofenylsulfoethylové skupiny se připravuje alkyací sférické celulózy 2-metoxy-1-aminofenyl-/betasulfatoxyethylsulfonyl-/ obecného vzorce



kde X má shora uvedený význam, v alkalickém prostředí.

Diazotace sférické celulózy se provádí známými postupy dusitanem sodným v prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové při teplotě 0 až 20 °C.

Separace diazo-celulózy se provádí odfiltrováním reakční směsi a promytím diazo-celulózy vodou.

Jako kopulační činidla se používají ty kopulační sloučeniny, jež obsahují v molekule hydroxylovou skupinu, ke které kopulují do polohy ortho. S výhodou se používají p-kresol, resorcin, N-/2,6-dihydroxybenzen/iminodiocetová kyselina, 1-naftol-4-sulfonová kyselina, 2-naftol-6-sulfonová kyselina, 2-naftol-4-sulfonová kyselina, 2-naftol-3,6-disulfonová kyselina, 2-naftol-6,8-disulfonová kyselina, 1,8-aminonaftol-4-sulfonová kyselina, 2,5-aminonaftol-7-sulfonová kyselina, 2,8-aminonaftol-6-sulfonová kyselina, 1,8-aminonaftol-3,6-disulfonová kyselina, 1,8-aminonaftol-4,6-disulfonová kyselina, 1,8-aminonaftol-2,4-disulfonová kyselina, 1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová kyselina. Kopulace se provádí známými postupy.

Přeměna metoxyskupiny, nacházející se v ortho poloze k azoskupině, na hydroxyskupinu se provádí demetoxidační kuprací, v prostředí octanu sodného a kyseliny octové známými postupy.

Výhodou způsobu přípravy podle vynálezu je především dosažení vyšších výměnných kapacit připravených sorbentů. Další výhodou je univerzálnější použití výchozího derivátu sférické celulózy, obsahujícího 2-metoxy-1-aminofenylsulfoethylové skupiny, neboť diazotací a kopulací s pasivními komponentami uvedenými v tomto vynálezu, je možno připravit ionex s o-metoxy-o'-hydroxyazoskupinami, který je rovněž chelatační, avšak s jiným pořadím selektivity sorpce kovů ve srovnání s ionexy obsahujícími o,o'-dihydroxyazoskupiny.

Použití hydrofilní a vysoce porézní sférické celulózy jako nosiče o,o'-dihydroxyazoskupin přináší velké zrychlení sorpce kovů a snadnou přístupnost všech aktivních skupin.

Chelatační deriváty sférické celulózy obsahující o,o'-dihydroxyazoskupiny se používají jako sorbenty pro zachycování nebo separaci těžkých kovů.

P ř í k l a d 1

Diazotace celulózy

20,3 g odsáté sférické celulózy, obsahující 2,434 mmol navázaného /beta-sulfatoxyethylsulfonyl-/p-kresidinu/g celulózy se za stálého míchání diazotuje 10,8 ml 2,5 M dusitanu sodného v prostředí 27,0 ml 2,5 M kyseliny chlorovodíkové při teplotě 15 °C po dobu 30 minut. Po ukončení diazotace se diazocelulóza odsaje a promyje 5 x 50 ml vody.

Kopulace s resorcinem

Odsátá a promytá diazo-celulóza se vnese do roztoku resorcinu, připraveného rozpuštěním 3,1 g resorcinu v roztoku 8,3 g octanu sodného krystalického a 1,7 ml ledové kyseliny octové ve 45 ml vody. Směs se míchá při teplotě 10 °C 8 hodin. Potom se derivát celulózy promyje vodou, dokud filtrát není bezbarvý.

Demetoxidační kuprace

Promytý a odsátý derivát celulózy se vnese za míchání do roztoku obsahujícího 23,0 g octanu sodného krystalického, 5,0 ml ledové kyseliny octové a 8,3 g síranu měďnatého krystalického. Při 80 °C se směs míchá 15 hodin. Po ochlazení reakční směsi se derivát celulózy na nuči odsaje, promyje 5 x 50 ml vody, 5 x 50 ml 15% kyseliny chlorovodíkové a nakonec vodou do neutrální reakce filtrátu.

Takto připravená celulóza, obsahující 4-/2',4'-dihydroxyfenylazo/-2-methyl-5-hydroxy-fenylethylsulfonovou skupinu, vykazuje kapacitu pro měď 71,7 mg Cu/g produktu, tj. 1,12 mmol Cu na 1 gram suchého produktu.

P ř í k l a d 2

Diazotace celulózy

23,3 g odsáté sférické celulózy, obsahující 2,506 mmol 3-amino-4-metoxyfenyl-beta-sulfat-oxyethylsulfonu /g celulózy, se za míchání diazotuje, jak je uvedeno v příkladu 1.

Kopulace s kyselinou 2-naftol-6-sulfonovou

Promytá a odsátá diazo-celulóza se vnese do roztoku 13,1 g 48,2% 2-naftol-6-sulfonové kyseliny rozpuštěné ve směsi 50 ml pyridinu a 100 ml vody. Po 12 hodinách míchání při 10 °C se derivát celulózy odsaje na nuči a promyje vodou, dokud filtrát není bezbarvý.

Demetoxidační kuprace

Provede se analogicky, jak je uvedeno v příkladu 1.

Připravená sférická celulóza, obsahující 3/2'-hydroxy-6'-sulfonaftylazo/-4-hydroxyfenyl-ethylsulfonovou skupinu, má sorpční kapacitu 92,26 mg Cu/g produktu, tj. 1,452 mmol Cu na 1 g suchého produktu.

P ř í k l a d 3

Diazotace celulózy

26,4 g odsáté sférické celulózy, obsahující 2,300 mmol navázaného 4-sulfatoxyethylsulfonyl-2,5-dimetoxyanilinu/g celulózy, se za míchání diazotuje podle příkladu 1.

Kopulace s 1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonovou kyselinou

Promytá a odsátá diazo-celulóza se míchá v roztoku obsahujícím 14,0 g 72% kyseliny 1,8-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonové a 1,5 g uhličitanu sodného, bezvodého v 50 ml vody při teplotě 10 °C po dobu 24 hodin. Derivát celulózy se na nuči odsaje a promyje vodou, dokud filtrát nevytéká bezbarvý.

Demetoxidační kuprace

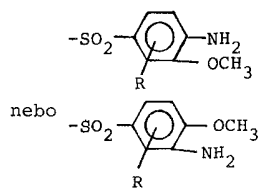
Provede se stejným způsobem, jak je uvedeno v příkladu 1.

Celulóza obsahující 4-/1',8'-dihydroxy-3',6'-disulfo-2'-naftylazo/-2-metoxy-5-hydroxy-fenylethylsulfonové skupiny má sorpční kapacitu 96,58 mg Cu/g produktu, tj. 1,520 mmol Cu/g suchého produktu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy chelatačních derivátů sférické celulózy s o,o'-dihydroxyazoskupinou diazotací sférické celulózy obsahující 2-metoxy-1-aminofenylsulfoetylové skupiny obecného vzorce cel - O - CH₂CH₂ - X,

kde X je



kde R je vodík nebo metoxyl a cel je zbytek celulózy, vodným roztokem dusitanu sodného v prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové a následné kopulaci diazocelulózy, vyznačený tím, že derivát celulózy se přidá za míchání do roztoku směsi octanu sodného, kyseliny octové a síranu měďnatého a při 70 až 90 °C se míchá 3 až 16 hodin, načež se odsaje a promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou.