

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243527

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 B 7/00

/22/ Přihlášeno 30 05 83

/21/ PV 3832-83

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

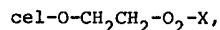
Autor vynálezu

TOKAR OLDŘICH, KREJČOVÁ SOŇA, Ústí nad Labem

(54) Derivát sférické celulózy a způsob jeho přípravy

Řešení se týká oboru speciálních sorbentů pro těžké kovy. Cílem je formulovat polotovar umožňující výrobu sorbentů pro barevné a drahé kovy.

Tohoto cíle se podle řešení dosáhne sférickou celulózou obecného vzorce



kde X je R-derivát metoxyaminofenylové skupiny a R je vodík, nebo metoxyl a cel je zbytek celulózy. Tato látka se připraví reakcí celulózy s hydroxidem alkalického kovu v prostředí toluenu a následnou adicí příslušné skupiny na vzniklou alkaliceulózu.

Vynález se týká derivátu sférické celulózy obsahující 2-metoxy-1-aminofenylsulfoetylové skupiny a způsobu její přípravy.

Polymery s primární aromatickou aminoskupinou, obsahující v ortho poloze k aminoskupině metoxy skupinu, případně hydroxy skupinu, nalézají široké uplatnění v laboratorní a průmyslové praxi, ale převážně jako výchozí materiály pro přípravu celé řady selektivních sorbentů, jejichž základním chelatuujícím seskupením je azoskupina spojující dvě aromatická jádra /benzenová, naftalenová, případně benzenová a naftalenová/ substituovaná dvěma hydroxyly nebo jedním hydroxylem a jedním alkoxyem v polohách artho a ortho s čárkou k azoskupině.

Pro zavedení o-aminofenolového zbytku do makromolekuly polysacharidu byl vypracován postup adice 4-/beta-sulfatoethylsulfonyl/-2-aminofenolu na hydroxylové skupiny celulózy v prostředí dimetylsulfoxidu za přítomnosti hydroxidu sodného /patent NSR 2 629 542, P. Burda K. H. Lieser: Angewandte Makromolekulare Chemie, 64, 197 až 204 /1977//.

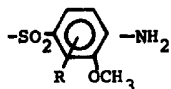
Reakce se provádí zahříváním směsi 10 g celulózy 21,2 g 4/beta-sulfatoethylsulfoxyl/2-aminofenolu a 6 g NaOH v 70 ml dimetylsulfoxidu se 2 ml vody po dobu 15 hodin při 75 °C. Je snahou dosáhnout co nejvyššího stupně navázání o-aminofenolového zbytku do makromolekuly celulózy /vyjádřeného v molech primárních aromatických aminoskupin navázaných na 1 g suché celulózy/, neboť tím je determinována maximálně dosažitelná výměnná kapacita dále připravovaných selektivních sorbentů.

Stupeň adice závisí na kvalitě samotné celulózy, její předúpravě, kvalitě rozpouštědla a všech dalších reakčních podmínkách. Dosud známými způsoby bylo dosaženo stupně navázání o-aminofenolového zbytku do makromolekuly celulózy maximálně $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/g produktu, což je pro dnešní potřeby již nedostatečná kapacita.

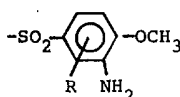
Nyní bylo zjištěno, že vyššího stupně adice lze dosáhnout podle tohoto vynálezu způsobem přípravy sférické celulózy obsahující 2-metoxy-1-aminofenylsulfoetylové skupiny obecného vzorce



kde X je

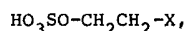


nebo



a kde R je vodík nebo metoxyl a cel je zbytek celulózy sumárního vzorce $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{SN}$ s molekulovou hmotností 375,3997 g, obsahující 47,99 % uhlíku, 5,64 % vodíku, 34,0 % kyslíku, 3,73 % dusíku a 8,55 % síry nebo derivát celulózy sumárního vzorce $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_9\text{SN}$ s molekulovou hmotností 405,427 g, obsahující 47,40 % uhlíku, 5,72 % vodíku, 35,52 % kyslíku, 3,45 % dusíku a 7,91 % síry, přičemž prakticky dosahovaný stupeň konverze může být podle zvolených reakčních podmínek 0,1 až 1.

Způsob přípravy derivátu podle vynálezu spočívá v tom, že se sférická celulóza nejprve odvodní acetonem, posléze toluenem, načež se uvede do styku s vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu v prostředí toluenu a na vzniklou alkaliceulózu se naaduje 2-metoxy-1-aminofenyl-beta-sulfatoxyethylsulfon obecného vzorce



kde X má shora uvedený význam,
předem rozpuštěný v bezvodém pyridinu, při 40 až 90 °C, po dobu 1 až 8 hodin. Po okyselení reakční směsi, aby nedocházelo k rozkladu připraveného derivátu celulózy, se produkt izoluje odfiltrováním, promyje se etanolem a nakonec vodou.

Postupem podle vynálezu se dosáhne stupně adice až $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/g celulózy.

Celulóza obsahující 2-metoxy-1-aminofenylsulfoetylové skupiny nebyla zatím nikde popsána.

P ř í k l a d 1

94,6 g odsáté sférické celulózy /obsah vody v celulóze 82,86 %/ se míchá 45 minut ve ve 130 ml acetonu. Po usazení vrstvy celulózy a odlití 50 ml vodného acetonu se k celulóze přilije 50 ml bezvodého acetonu a směs se míchá 45 minut.

Z reakční směsi se po usazení vrstvy celulózy odlije opět 50 ml vodného acetonu, načež se celulóza převrství 50 ml bezvodého acetonu. Míchá se dalších 45 minut. Nyní se celulóza na nuči odsaje a potom se převede do 130 ml toluenu, kde se míchá 45 minut.

Po odsazení celulózy se vrstva toluenu nad celulóžou slije, přilije se 50 ml čistého toluenu a směs se míchá 45 minut. Celulóza se opět nechá odstát, horní vrstva toluenu se odlije, přilije se 50 ml čistého toluenu, 1 ml Abesonu K a po dokonalém rozmíchání se přilije 24 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného. Při teplotě 10 až 15 °C se směs míchá 1 hodinu.

Nyní k suspenzi alkalické celulózy v toluenu přilije roztok 46,65 g 3-amino-4-metoxyfenyl-beta-sulfatoxyetylsulfonu, připravený rozpuštěním v 50 ml pyridinu při 90 °C. Po 15ti minutách míchání se ke směsi přilije 4 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného.

Při teplotě 60 °C se směs míchá 2 hodiny. Po ukončení syntesy se k reakční směsi přilije 50 ml 15% kyseliny chlorovodíkové, celulóza se odsaje a promyje 3x 100 ml etanolu, a nakonec vodou do neutrální reakce filtrátu.

Obsah dusíku v produktu je 3,51 %, což odpovídá koncentraci 2,506 mmol -NH₂ skupin/g celulózy.

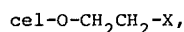
P ř í k l a d 2

Celulóza s navázaným 4-sulfatoxyetylsulfonyl-2,5-dimetoxyanilinem se připraví analogicky, jak je uvedeno v příkladu 1, místo /beta-sulfatoxyetylsulfonyl/-p-kresidinu se však použije 51,23 g 4-sulfatoxyetylsulfonyl/-2,5-dimetoxyanilinu.

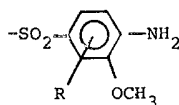
Obsah dusíku v produktu je 3,22 %, což odpovídá koncentraci 2,300 mmol-NH₂ skupin/g celulózy.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

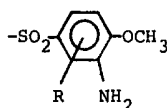
1. Derivát sférické celulózy obecného vzorce



kde X je

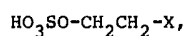


nebo



a kde R je vodík nebo metoxyl a cel je zbytek celulózy, sumárního vzorce $C_{15}H_{21}O_8SN$ s molekulovou hmotností 375,3997 g, obsahující 47,99 % uhlíku, 5,64 % vodíku, 34,09 % kyslíku, 3,73 % dusíku a 8,55 % síry nebo derivát celulózy sumárního vzorce $C_{16}H_{23}O_9SN$ s molekulovou hmotností 405,427 g, obsahující 47,40 % uhlíku, 5,72 % vodíku, 35,52 % kyslíku, 3,45 % dusíku a 7,91 % síry, přičemž dosahovaný stupeň konverze podle zvolených reakčních podmínek 0,1 až 1.

2. Způsob přípravy derivátu podle bodu 1, vyznačený tím, že se sférická celulóza nejprve odvodní acetonem, posléze toluenem a na to se uvede do styku s vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu v prostředí toluenu a na vzniklou alkaliceleulózu se naaduje 2-metoxy-1-aminofenyl-beta-sulfatoxyetylsulfon obecného vzorce



kde X má shora uvedený význam,

předem rozpuštěný v bezvodém pyridinu, při 40 až 90 °C po dobu 1 až 8 hodin.