

Hydrophile Polymergele mit reaktiven Gruppen, 2. Mitt.: Chelatharze auf Basis von Glucose- und Saccharose- methacrylaten

Heinrich Gruber

Institut für chemische Technologie organischer Stoffe,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 12. Mai 1980. Angenommen 2. Juli 1980)

Hydrophilic Reactive Polymer Gels, Part II: Chelating Resins Based on Glucose- and Sucrosemethacrylates

A widely applicable method for the preparation of chelating resins based on glucose- and sucrosemethacrylate-gels is described. Primary aromatic amino groups were bonded to the carrier by esterification with 4-nitrobenzoylchloride and subsequent reduction of the nitro groups with sodium dithionite. Diazotation and coupling with various chelating ligands (8-hydroxyquinoline, dithizone, anthranilic acid, salicylic acid and pyrogallol) afforded chelating resins with capacities of max. 1.7 mmol/g. Sucrosemethacrylate-gels were etherified with 4-nitrobenzylchloride, epichlorohydrin, 4-nitrophenyl glycid ether (IIb), acrylonitrile and 4-nitrophenylacrylamide (IVb). Reaction of the gels with IIb or IVb and subsequent reduction of the nitro groups yielded reactive carriers with ether-linked primary aromatic amino groups. Diazotation and coupling with 8-hydroxyquinoline yielded chelating resins. The capacities of the gels were 0.6-0.7 mmol/g and these resins were extremely stable to changes in *pH*.

(Keywords: Gels with chelating anchor groups; Ion exchange; Removal of heavy metals)

Einleitung

Hydrophile Gele auf Basis von Glucose- und Saccharosemethacrylat¹ sollten sich auf Grund ihrer Stabilität sowie ihrer freien Hydroxylgruppen gut als Trägermaterial für die Fixierung von reaktiven Gruppen eignen; denn durch Veresterungs- oder Veretherungsreaktionen mit geeigneten Partnern lassen sich eine Vielzahl von komplexbildenden oder salzbildenden Gruppen einführen, so daß reaktive Gele für verschiedenste Anwendungszwecke hergestellt werden können.

In dieser Arbeit wird über die Einführung von Aminophenyl-Gruppen in Glucose- und Saccharosemethacrylat-Gele und ihre Diazotierung und Kupplung mit einigen Chelatbildnern berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Einführung von esterartig gebundenen Aminophenyl-Gruppen in Glucosemethacrylat-Gele

Durch Umsetzung der Glucosemethacrylat-Gele mit 4-Nitrobenzoylchlorid erhält man Gele mit Nitrophenylgruppen (vgl. Formelschema 1). Je nach dem Molverhältnis der Reaktionspartner kann man dabei Substitutionsgrade bis nahezu 2 erzielen (vgl. Tab. 1).

Formelschema 1

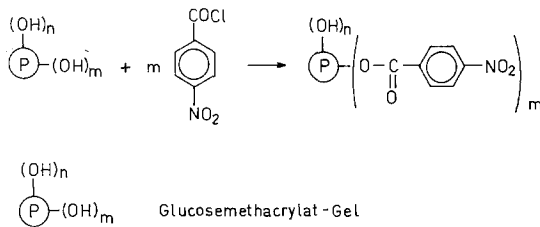


Tabelle 1. *Umsetzung von Glucosemethacrylat-Gel mit 4-Nitrobenzoylchlorid*

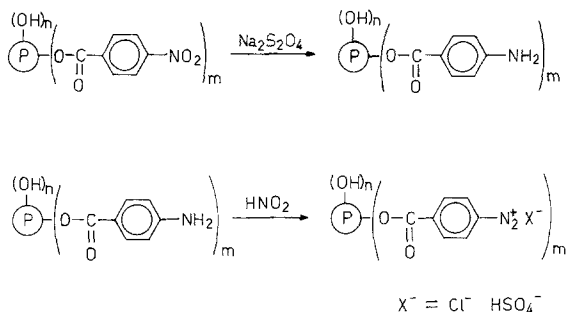
Molverhältnis Glucosemethacrylat-Gel zu 4-Nitrobenzoylchlorid	Substitutionsgrad an 4-Nitrophenyl-Gruppen
1:2	0,4
1:3	0,5
1:4	1,2
1:5	1,9

Bei einem Molverhältnis von Glucosemethacrylat-Gel zu 4-Nitrobenzoylchlorid 1:5 erhält man einen Substitutionsgrad von 1,9. Ein noch größerer Überschuß an Säurechlorid bewirkt keine Erhöhung des Substitutionsgrades mehr, dagegen kann man niedrigere Substitutionsgrade unter 0,4 durch geringere Molverhältnisse einstellen. Ein zu hoher Substitutionsgrad ist für die Verwendung der Gele in wäßriger Lösung nicht wünschenswert, da durch den hohen Anteil an Phenylresten die Hydrophilie wieder eingeschränkt wird. Wenn man beispielsweise annimmt, daß pro Glucoseinheit durchschnittlich 1,5 Hydroxylgruppen

pen durch Methacrylsäureestergruppen blockiert sind und weitere 1,9 Hydroxylgruppen durch die Substitutionen mit Nitrophenylgruppen, so bleiben im Durchschnitt nur mehr 1,6 Hydroxylgruppen frei.

Die Reduktion der Nitrogruppen zu Aminogruppen gelingt unter milden Bedingungen mit einem Überschuß an Natriumdithionit, wobei über 90% der Nitrogruppen reduziert werden, so daß man Gele erhält, die überwiegend Aminophenyl-Einheiten als reaktive Gruppen tragen (vgl. Formelschema 2).

Formelschema 2



Diazotierung und Kupplung

Die trägergebundenen aromatischen Aminogruppen lassen sich mit salpetriger Säure in der üblichen Weise in wäßriger Salzsäure oder Schwefelsäure diazotieren (vgl. Formelschema 2).

Die Diazotierung kann dazu benutzt werden, den Gehalt an Aminogruppen im Gel zu bestimmen, wenn man eine trockene Gel-Probe mit 0,1 n Natriumnitrit-Lösung titriert und den Endpunkt der Titration mit Kaliumjodid-Stärkepapier ermittelt. Die erhaltenen Werte zeigen, daß über 90% der Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert worden sind.

Unter den vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten, die diese hydrophilen Gele mit Diazonierungsgruppen bieten, beschränken wir uns hier zunächst auf Kupplungsreaktionen mit Komponenten, die chelatbildende Gruppen enthalten* (z. B. 8-Hydroxychinolin, vgl. Formelschema 3).

* Bezüglich der Literatur über Chelatharze auf Basis anderer Träger vgl. 1. Mitt.¹⁻⁵.

So erhält man Gele, mit denen man aus wäßrigen Lösungen entsprechend der Selektivität der Ankergruppe Metallionen binden kann. Tab. 2 enthält die Kapazitäten einiger nach diesem Reaktionsschema hergestellten Chelataustauscher.

Formelschema 3

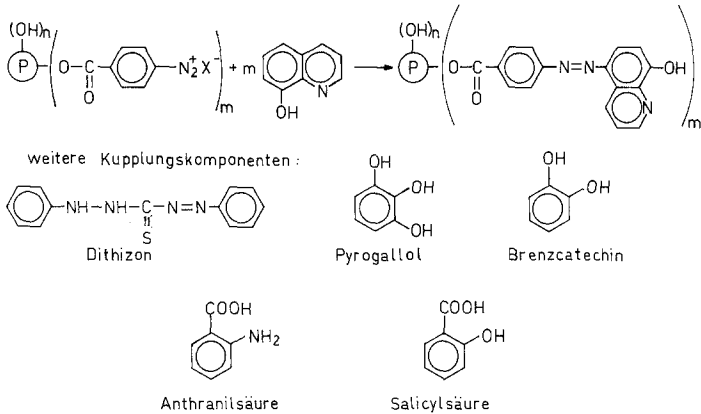


Tabelle 2. Kapazitäten von Chelatharzen auf Basis von Glucosemethacrylat (gemessen in 0,1 M ungepufferten Metallsalzlösungen)

Kupplungskomponente	Kapazität mmol/g Gel
8-Hydroxychinolin	1,6 Cu ²⁺
Dithizon	1,3 Cu ²⁺
Anthranilsäure	1,4 Cu ²⁺
Salicylsäure	1,2 Fe ³⁺
Brenzcatechin	1,3 Fe ³⁺
Pyrogallol	0,6 Bi ³⁺

Die Selektivität dieser Chelatharze wird durch die Reaktionsfähigkeit der jeweiligen Ankergruppe bestimmt. So werden aus Lösungen, die neben Schwermetallen auch Alkali- oder Erdalkalitionen enthalten, nur Schwermetalle aufgenommen. Durch Variation des *pH*-Wertes der Lösungen kann die Selektivität weiter beeinflusst werden. So ist beispielsweise bei *pH* 5 die Kapazität des Hydroxychinolin-Gels für Cu²⁺ (1,6 mmol/g) höher als für Zn²⁺ und Pb²⁺ (1,0 bzw. 1,2 mmol/g). Bei *pH* 3 liegt die Zn- und Pb-Kapazität unter 0,1 mmol/g, während noch 0,9 mmol Cu²⁺ pro g Gel aufgenommen wird. Bei *pH* 1 wird auch Cu²⁺ nicht mehr gebunden.

Die Kapazitäten dieser schwermetallspezifischen Gele sind gegenüber den vergleichbaren chelatbildenden Ionenaustauschern auf Cellulosebasis^{2,3} höher und liegen meist über 1 mmol/g Gel. Die in Tab. 2 angegebenen Kapazitäten lassen sich möglicherweise noch verbessern, da die Kupplungsreaktionen noch nicht optimiert sind. Beispielsweise beträgt beim 8-Hydroxychinolin-Gel bei Monosubstitution (wenn also an jedem Glucosebaustein eine Ankergruppe hängt) die theoretisch erreichbare Kapazität etwa 2 mmol/g. Bisher wurden bei diesem Gel 1,4—1,6 mmol/g erreicht. Bei Disubstitution beträgt die theoretisch mögliche Kapazität 2,5 mmol/g, jedoch ist bei diesem Substitutionsgrad die Hydrophilie der Gele und damit ihre Quellbarkeit in Wasser durch die Anhäufung der aromatischen Reste bereits stark eingeschränkt.

Neben der Selektivität und der Kapazität ist die Stabilität der Chelatharze gegen Säuren und Alkalien wichtig. Der hydrophile Träger selbst ist als vernetzter Polymethacrylsäureester gegen saure und alkalische Hydrolyse extrem beständig¹. Aber auch die chelatbildenden Gruppen, die über Phenylesterbindungen an den Träger gebunden sind, zeigen gegenüber *pH*-Änderungen eine bemerkenswerte Stabilität. So kann man die Diazotierung in 1 *N* Salzsäure oder Schwefelsäure durchführen, ohne daß Phenylesterbindungen gespalten werden. Die Regenerierung der Metalle gelingt mit starken Säuren, beispielsweise kann man Cu^{2+} vom Hydroxychinolin-Gel mit 1 *N* Salzsäure rückgewinnen. Bei wiederholter Beladung und Regenerierung mit max. 3 *N* Salzsäure tritt kein meßbarer Kapazitätsverlust auf. Im alkalischen Bereich sind die Gele bei Raumtemperatur bis etwa *pH* 10—11 stabil, erst bei höheren *pH*-Werten tritt bei erhöhter Temperatur ein Gewichtsverlust auf.

Zeitabhängigkeit der Metallionenaufnahme

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung eines Chelatharzes ist für die technische Verwendung von ausschlaggebender Bedeutung. Abb. 1 zeigt die Aufnahmegeschwindigkeit für Cu^{2+} an einem Hydroxychinolin-Gel. Innerhalb von 5 Minuten werden mehr als 90% der Endkapazität des Gels erreicht. Bei Celluloseaustauschern liegen die Austauschgeschwindigkeiten etwa in der gleichen Größenordnung, allerdings bei geringerer Kapazität. Bei Chelatharzen auf Basis von Styrol-Divinylbenzol sind für die Gleichgewichtseinstellung Stunden bis Tage notwendig.

Analog der hier beschriebenen Methode zur Herstellung von Chelatharzen auf Basis von Glucosemethacrylaten lassen sich auch in

Saccharosemethacrylat-Gele chelatbildende Gruppen einführen. Diese Gele sind bei gleicher Kapazität in Wasser stärker quellbar, da sie im Verhältnis zu den Ankergruppen mehr freie Hydroxylgruppen enthalten.

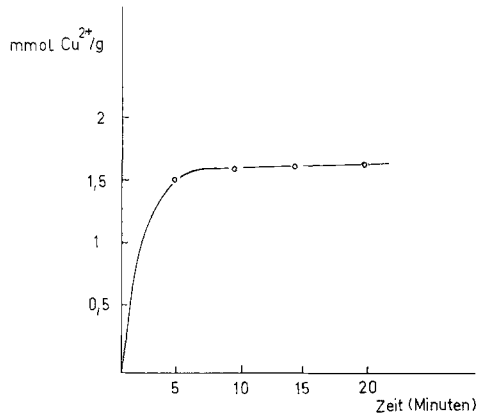


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Cu^{2+} -Aufnahme eines Hydroxychinolin-Gels

Einführung von etherartig gebundenen Aminophenyl-Gruppen in Saccharosemethacrylat-Gele

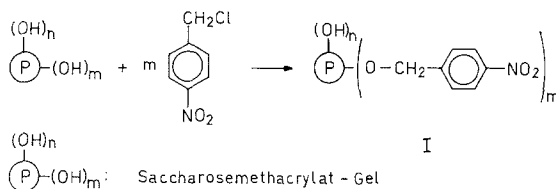
Die Stabilität der esterartig gebundenen Ankergruppen gegen pH -Änderungen reicht dann nicht aus, wenn z. B. stark saure ($pH < 1$) oder stark alkalische ($pH > 10$) Lösungen von Metallionen befreit werden sollen oder wenn die Regenerierung chelatartig gebundener Metalle ebenfalls nur außerhalb dieses pH -Bereiches stattfindet. Zur Abdeckung auch dieser extremen pH -Bereiche sollten sich Harze aus Polymethacrylsäureestern der Glucose und Saccharose eignen, deren chelatbildende Gruppen nicht ester-, sondern etherartig gebunden sind. Zur Einführung etherartig gebundener Aminophenylgruppen, die als Vorstufen für die chelatbildenden Gruppen benötigt werden, bieten sich Kondensations- und Additionsreaktionen der Kohlenhydrat-Reste mit entsprechend substituierten Benzylhalogeniden, Epoxiden und Acrylamiden an.

Veretherung mit 4-Nitrobenzylchlorid

Die Umsetzung von 4-Nitrobenzylchlorid mit an polymeren Trägern gebundenen Hydroxylgruppen wurde bereits von *Campbell et al.*⁴ an Cellulose beschrieben. *Manecke et al.*⁵ führten diese Reaktion mit

vernetztem Polyvinylalkohol durch und erhielten Gele mit 0,8 mmol Nitrogruppen pro g Träger. Analog dieser Methode wurden Saccharosemethacrylat-Gele mit 4-Nitrobenzylchlorid in wäßriger Natronlauge umgesetzt (Formelschema 4).

Formelschema 4

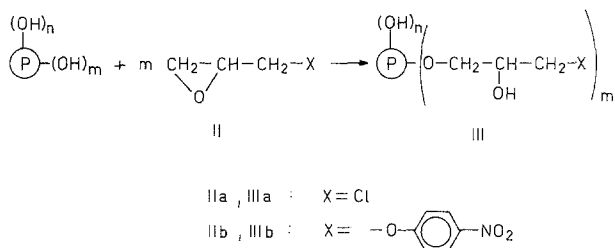


Aus der Stickstoffanalyse der Produkte ergab sich ein Gehalt von maximal 1,11 mmol Nitrogruppen pro g Träger, was einem Substitutionsgrad von 0,5 entspricht. Längere Reaktionszeiten als 1 bis 2 Stunden führten zu keiner Erhöhung des Substitutionsgrades.

Veretherung mit Epoxiden

Die Anlagerung von Epoxiden an polymere Träger wurde an Cellulose⁶ und Agarose-Gelen⁷ im Zusammenhang mit Problemen der Affinitätschromatographie beschrieben. Wir haben als Modellreaktion zunächst die Umsetzung von Saccharosemethacrylat-Gele mit Epichlorhydrin (IIa) untersucht, um die optimalen Reaktionsbedingungen für die Veretherung zu ermitteln (vgl. Formelschema 5, Tab. 3).

Formelschema 5



Wie aus der Tab. 3 hervorgeht, wurden mit Bortrifluorid-Etherat als Katalysator Substitutionsgrade bis 0,8 erzielt. Mit Tetraethylammoniumhydroxid konnten ebenfalls Gele mit diesem Substitutionsgrad

Tabelle 3. Umsetzung von Saccharosemethacrylat-Gelen mit Epichlorhydrin

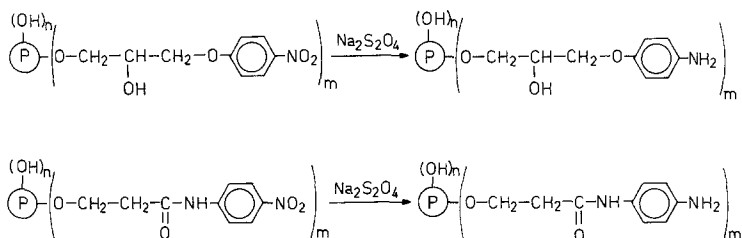
Reaktions- medium	Katalysator	Reaktions- temperatur	Substitutions- grad *
DMF	konz. H ₂ SO ₄	80 °C	0,63
DMF	konz. HCl	80 °C	0,50
DMF	konz. H ₂ SO ₄	100 °C	0,75
DMF	BF ₃ -Etherat	80 °C	0,50
Dioxan	BF ₃ -Etherat	80 °C	0,80
DMF	NaOCH ₃	80 °C	0,50
DMSO	NaOCH ₃	80 °C	0,60
DMF	Tetraethyl- ammonium- hydroxid	70 °C	0,83

* Berechnet aus dem Chlorgehalt.

erhalten werden, jedoch wird beim vorliegenden *pH*-Wert von etwa 14 bei der erforderlichen Reaktionstemperatur von 70–80 °C der hydrophile Träger zum Teil angegriffen: beispielsweise erhält man aus 2 g Saccharosemethacrylat-Gel bei der Umsetzung mit Epichlorhydrin nur noch 1,8 g Gel mit einem Substitutionsgrad von 0,8.

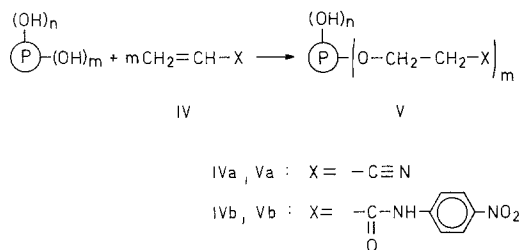
Die Einführung von aromatischen Nitrogruppen gelingt nach dieser Methode durch Umsetzung des Saccharosemethacrylat-Gels mit 4-Nitrophenylglycidylether (IIb). Beispielsweise erhält man in Gegenwart von Tetraethylammoniumhydroxid Gele mit einem Substitutionsgrad bis zu 0,8. Die Nitrogruppen können mit Natriumdithionit zu über 90% zu Aminogruppen reduziert werden (Formelschema 6). Die Reaktion mit Epoxiden bietet den Vorteil, daß durch die Ringöffnung des Oxiranringes eine neue Hydroxylgruppe gebildet wird, was für die Hydrophilie der Gele von Bedeutung ist.

Formelschema 6



Veretherung mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen

Eine weitere Möglichkeit zur O-Alkylierung von Kohlenhydraten ist die Umsetzung mit aktivierten Doppelbindungen, z. B. wurde die Addition von Acrylnitril oder Acrylamid an Cellulose⁸ und Stärke⁹ beschrieben. Wir haben als Modellreaktion die Umsetzung von Saccharosemethacrylat-Gelen mit Acrylnitril (IVa) untersucht (Formelschema 7, Tab. 4).

Formelschema 7Tabelle 4. *Umsetzung von Saccharosemethacrylat-Gelen mit Acrylnitril*

Reaktionsmedium	Katalysator	Temperatur	Substitutionsgrad*
Wasser	KOH	60 °C	0,50
DMF	K ₂ CO ₃	60 °C	0,40
DMF	NaOCH ₃	60 °C	0,65
DMSO	NaOCH ₃	60 °C	0,60
DMF	Tetraethylammoniumhydroxid	60 °C	0,70

* Berechnet aus dem Stickstoffgehalt.

Wie aus Tab. 4 hervorgeht, sind im Vergleich zur Reaktion mit Epoxiden die erzielten Substitutionsgrade etwas geringer, z. B. konnte mit Tetraethylammoniumhydroxid als Katalysator nur ein Substitutionsgrad von 0,7 erreicht werden. Auch hier wird das Gel bei der erhöhten Temperatur im stark alkalischen Medium angegriffen.

Zur Einführung von aromatischen Nitrogruppen wurden die Saccharosemethacrylat-Gele mit 4-Nitrophenylacrylamid (IVb) in Gegen-

wart von Tetraethylammoniumhydroxid umgesetzt, wobei unter den bereits erwähnten Abbaureaktionen Gele mit einem Substitutionsgrad von 0,7 erhalten wurden.

Modellversuche mit 2%iger Kalilauge und Acrylamid zeigten, daß zwar geringere Abbaureaktionen auftreten, jedoch nur Substitutionsgrade um 0,4 erreicht wurden.

Diazotierung und Kupplung

Die durch Umsetzung der Saccharosemethacrylat-Gele mit II b und IV b erhaltenen Gele wurden nach der Reduktion der Nitrogruppen mit Natriumdithionit (Ausbeute über 90%) in der bereits beschriebenen Weise diazotiert und mit geeigneten Reagentien gekuppelt. Das Benzyl-Derivat I wurde wegen des geringen Substitutionsgrades nicht eingesetzt. Die so erhaltenen Chelatharze mit etherartig gebundenen Ankergruppen haben im Vergleich zu den früher beschriebenen geringere Kapazitäten. Beispielsweise erhält man aus einem Gel mit einem Substitutionsgrad von 0,7 an Aminogruppen durch Diazotieren und Kuppeln mit 8-Hydroxychinolin ein chelatbildendes Harz mit einer Kapazität von 0,6 bis 0,7 mmol Cu^{2+} /g. Diese kleineren Kapazitäten ergeben sich hauptsächlich auf Grund der geringeren Substitutionsgrade des Nitrophenyl-Gels, da bei der Reduktion mit Natriumdithionit mehr als 90% der Nitrogruppen reduziert werden und auch die anschließende Diazotierung und Kupplung mit guten Ausbeuten verlaufen.

Die Stabilität dieser Saccharosemethacrylat-Gele mit etherartig gebundenen reaktiven Gruppen wurde am Beispiel eines Hydroxychinolin-Gels untersucht und mit der von früher beschriebenen Gelen mit esterartig gebundenen Ankergruppen verglichen. Dabei ergab sich, daß die Cu^{2+} -Kapazität der Gele mit esterartig gebundenen chelatbildenden Gruppen nach Behandlung mit 6 N Salzsäure um ca. 50% abgenommen hatte, während bei Gelen mit etherartig gebundenen Ankergruppen nur eine Kapazitätsabnahme um ca. 10% festzustellen war. Für die größere Stabilität gegenüber *pH*-Änderungen muß also eine Verringerung der Kapazität in Kauf genommen werden.

Experimenteller Teil

4-Nitrobenzoylchlorid wurde durch Umsetzung von 4-Nitrobenzoesäure mit Thionylchlorid in Gegenwart von *DMF* hergestellt¹⁰, 4-Nitrobenzylchlorid, Acrylnitril, 8-Hydroxychinolin, Dithizon, Salicylsäure, Anthranilsäure, Brenzcatechin und Pyrogallol wurden ohne Reinigung eingesetzt. 4-Nitrophenylglycidylether wurde durch Umsetzung von 4-Nitrophenol mit Epichlorhydrin hergestellt¹¹, 4-Nitrophenylacrylamid durch Reaktion von 4-Nitroanilin mit Acrylsäurechlorid¹². Die Glucosemethacrylat- und Saccharosemethacrylat-Gele wurden nach der in Teil 1¹ beschriebenen Methode erhalten.

1. Einführung von esterartig gebundenen Aminophenylgruppen

1.1. Umsetzung des Glucosemethacrylat-Gels mit 4-Nitrobenzoylchlorid

5 g Glucosemethacrylat-Gel wurden in 80 ml Pyridin suspendiert und unter Rühren 4 h mit der entsprechenden Menge 4-Nitrobenzoylchlorid unter Rückfluß gekocht (Molverhältnisse 1:2, 1:3, 1:4 und 1:5 bezogen auf Glucosemonomethacrylat). Das Produkt wurde abfiltriert, mit Aceton, Wasser und Methanol je 1 h gerührt und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Molverhältnis 1:2: Ausb. 6,1 g, gef. 1,4% N, entspricht einem Substitutionsgrad von 0,4.

Molverhältnis 1:3: Ausb. 6,4 g, gef. 1,65% N, entspricht einem Substitutionsgrad von 0,5.

Molverhältnis 1:4: Ausb. 9,2 g, gef. 3,95% N, entspricht einem Substitutionsgrad von 1,2.

Molverhältnis 1:5: Ausb. 10,2 g, gef. 4,75% N, entspricht einem Substitutionsgrad von 1,9.

IR-Spektrum (KBr-Preßling): 3 400 cm^{-1} (O—H), 3 110 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} (C—H arom.), 2 950 cm^{-1} (C—H), 1 740 cm^{-1} (C=O), 1 610 cm^{-1} (C=C arom.), 1 540 cm^{-1} (NO₂), 1 350 cm^{-1} (NO₂), 1 270 cm^{-1} (C—O).

1.2. Reduktion der Nitrogruppen

5 g des Gels mit Nitrophenylgruppen (Substitutionsgrad 1,9) wurden in 50 ml Pyridin suspendiert und eine Lösung von 20 g Natriumdithionit in 50 ml Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Das so erhaltene Gel mit Aminophenylgruppen wurde abfiltriert, mit Wasser, Aceton und Methanol je 1 h gerührt und nach dem Abfiltrieren bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Die quantitative Bestimmung der Aminogruppen erfolgte durch Titration mit 0,1 N Natriumnitrat-Lösung und ergab einen Gehalt von 3,7 mmol Aminogruppen pro g Träger (Substitutionsgrad 1,8). Ausb. 4,8 g.

IR-Spektrum (KBr-Preßling): 3 450 cm^{-1} (O—H), 3 390 cm^{-1} und 3 240 cm^{-1} (N—H), 2 950 cm^{-1} (C—H), 1 740 cm^{-1} (C=O), 1 630 cm^{-1} (N—H), 1 610 cm^{-1} (C=C arom.), 1 270 cm^{-1} (C—O).

1.3. Diazotierung

2 g des Gels mit Aminophenylgruppen (Substitutionsgrad 1,8) wurden in 20 ml 1 N Salzsäure suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0—5 °C abgekühlt und unter Rühren mit 5%iger wäßriger Natriumnitritlösung diazotiert. Die Nitritlösung wurde so lange zugetropft, bis 15 min nach der letzten Nitrit-Zugabe KI-Stärkepapier noch immer blau gefärbt wurde. Das erhaltene Gel wurde abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und sofort weiter umgesetzt.

1.4. Kupplung

Das nach 1.3 hergestellte Diazonium-Gel wurde rasch abfiltriert und sofort in die eisgekühlte Lösung der Kupplungskomponente gegeben.

8-Hydroxychinolin wurde in Eisessig gekuppelt, Brenzcatechin, Dithizon und Pyrogallol in Pyridin, Salicylsäure und Anthranilsäure in wäßriger Lösung bei pH 8. Die erhaltenen Gele mit chelatbildenden Gruppen wurden mit Wasser, Aceton und Methanol je 1 h gerührt und im Vakuum bei 60 °C gewichtskonstant getrocknet.

2. Einführung von etherartig gebundenen Aminophenylgruppen

2.1. Veretherung mit 4-Nitrobenzylchlorid

2 g Saccharosemethacrylat-Gel wurden mit 50 ml 2%iger Natronlauge und 4,3 g (0,025 mol) 4-Nitrobenzylchlorid 1 h bei 90 °C gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, je 1 h mit Wasser, Aceton und Methanol gerührt und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Ausb. 1,6 g, gef. 1,56% N, entspricht einem Substitutionsgrad von 0,5.

2.2. Veretherung von Saccharosemethacrylat-Gelen mit Epoxiden

2.2.1. Umsetzung mit Epichlorhydrin

2 g Saccharosemethacrylat-Gel wurden in 50 ml wasserfreiem *DMF* suspendiert (bzw. in *DMSO* oder Dioxan, vgl. Tab. 1), mit 0,2 g Katalysator (vgl. Tab. 1) und 10 g Epichlorhydrin versetzt und 3 h bei 80 °C gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, je 1 h mit Wasser, Aceton und Methanol gerührt und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Die dabei erzielten Substitutionsgrade sind aus Tab. 1 ersichtlich.

2.2.2. Umsetzung mit 4-Nitrophenylglycidylether

2 g Saccharosemethacrylat-Gel wurden in 50 ml *DMF* suspendiert, mit 0,5 ml 25%iger Tetraethylammoniumhydroxidlösung versetzt und 4,7 g (0,024 mol) 4-Nitrophenylglycidylether zugegeben und 3 h bei 70 °C gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, je 1 h mit Wasser, Aceton und Methanol gerührt und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Ausb. 1,9 g, gef. 1,70% N, entspricht einem Substitutionsgrad von 0,75.

2.3. Veretherung von Saccharosemethacrylat-Gelen mit ungesättigten Carbonylverbindungen

2.3.1. Umsetzung mit Acrylnitril

2 g Saccharosemethacrylat-Gel wurden in 50 ml Wasser (bzw. *DMF* oder *DMSO*, vgl. Tab. 2) suspendiert, 0,5 g Katalysator (vgl. Tab. 2) und 10 ml Acrylnitril zugegeben und 3 h bei 60 °C gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, je 1 h mit Wasser, Aceton und Methanol gerührt und bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

2.3.2. Umsetzung mit 4-Nitrophenylacrylamid

2 g Saccharosemethacrylat-Gel, 4,7 g (0,024 mol) 4-Nitrophenylacrylamid und 0,2 g Natriummethylat wurden in 50 ml *DMF* unter Rühren 3 h auf 70 °C erhitzt. Das Produkt wurde abfiltriert, je 1 h mit Wasser, Methanol und Aceton gerührt und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Ausb. 1,7 g, gef. 1,62% N, entspricht einem Substitutionsgrad von 0,70.

Die Reduktion der Nitrogruppen, die Diazotierung und Kupplung mit 8-Hydroxychinolin wurden analog den vorher beschriebenen Reaktionen an Gelen mit esterartig gebundenen Nitrophenylgruppen durchgeführt.

3. Bestimmung des Gehaltes an primären aromatischen Aminogruppen

Eine genau abgewogene Menge Gel (0,2–0,3 g) wurde mit 20 ml 1 N Salzsäure versetzt und unter Rühren bei 0–5 °C mit 0,1 N Natriumnitrit-

Lösung titriert. Nach jeder Zugabe wurde mit KI-Stärkepapier auf salpetrige Säure geprüft. Wenn 15 min nach der letzten Zugabe noch immer salpetrige Säure nachweisbar war, wurde der Endpunkt der Titration angenommen.

4. Bestimmung der Kapazität

Eine genau abgewogene Menge Chelatharz (0,3—0,5 g) wurde mit 20 ml 0,1 M Kupferacetat-Lösung versetzt und 24 h gerührt. Dann wurde das Harz abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und im Filtrat der Cu^{2+} -Gehalt komplexometrisch bestimmt. Die Ergebnisse wurden auf 1 g trockenes Harz bezogen.

Zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Metallionenaufnahme wurde eine genau abgewogene Menge Harz (0,3—0,5 g) mit 100 ml 0,01 M Kupferacetat-Lösung gerührt. In bestimmten Zeitabständen wurden jeweils 10 ml der Lösung entnommen und der Cu^{2+} -Gehalt komplexometrisch bestimmt. Die von den Harzen aufgenommene Cu^{2+} -Menge wurde nach der von Manecke et al.⁵ angegebenen Formel berechnet und auf 1 g trockenes Harz bezogen.

Zum Vergleich der Stabilitäten der Gele mit esterartig und etherartig gebundenen Ankergruppen wurde je 1 g Hydroxychinolin-Gel 24 h bei Raumtemperatur mit 6 N Salzsäure gerührt, abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und bei 60 °C im Vakuum gewichtskonstant getrocknet. Vor und nach der Salzsäure-Behandlung wurden die Kapazitäten für Cu^{2+} bestimmt.

Kapazität des Hydroxychinolin-Gels mit esterartig geb. Ankergruppen:
vor der HCl-Behandlung: 1,7 mmol/g, nach der HCl-Behandlung: 0,9 mmol/g.

Kapazität des Hydroxychinolin-Gels mit etherartig geb. Ankergruppen:
vor der HCl-Behandlung: 0,7 mmol/g, nach der HCl-Behandlung: 0,6 mmol/g.

Literatur

- ¹ 1. Mitt., Mh. Chem., im Druck.
- ² Lieser, K. H., Pure appl. Chem. **51**, 1503 (1979).
- ³ Baumann, A. J., Weetall, H. H., Weliky, N., Anal. Chem. **39**, 932 (1967).
- ⁴ Campbell, D. H., Luescher, E., Lerman, L. S., Proc. Nat. Acad. Sci. USA **37**, 575 (1951).
- ⁵ Manecke, G., Vogt, H., Makromol. Chem. **177**, 725 (1976).
- ⁶ Soignet, D. M., Berni, R. J., Benerito, R. R., Tex. Res. J. **36**, 978 (1966).
- ⁷ Porath, J., Fornstedt, N., J. Chromatog. **51**, 479 (1970).
- ⁸ Whistler, R. L., Methods in Carbohydrate Chemistry III, S. 317. New York: Academic Press. 1963.
- ⁹ Smith, H., Gordon, S. H., Russell, C. R., Rist, C. E., Tappi **53**, 1704 (1970).
- ¹⁰ Bosshard, H. H., Mory, R., Schmid, M., Zollinger, H., Helv. chim. acta **42**, 1653 (1959).
- ¹¹ Marle, E. R., J. Chem. Soc. **101**, 305 (1912).
- ¹² Westhead, E. W., Moraetz, H., J. Amer. Chem. Soc. **80**, 237 (1958).