

УДК 541.64.678.746-13:678.01:54

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ  
α-АМИНОКИСЛОТ И ГАЛОГЕНМЕТИЛИРОВАННЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ**

*C. V. Рогожин, B. A. Даванков, C. Г. Вырбанов,  
B. B. Коршак*

Взаимодействие  $\alpha$ -аминокислот с галогенметилированными сополимерами стирола с дивинилбензолом (ДВБ) представляет несомненный интерес в связи с тем, что этим путем может быть получен ряд амфотерных, комплексообразующих и дисимметрических ионообменников. В патентах [1, 2] среди различных аминов, реагирующих с хлорметилированными сополимерами стирола с ДВБ, упоминаются и  $\alpha$ -аминокислоты, но условия и результаты взаимодействия не приводятся. Нами были синтезированы бром- и иодметилированные сополимеры стирола с ДВБ [3, 4], которые по своей реакционной способности намного превосходят [5] широко известные хлорметилированные сополимеры. В данной работе изучена возможность прямого взаимодействия синтезированных сополимеров с  $\alpha$ -аминокислотами.

Цвиттер-ионная структура  $\alpha$ -аминокислот является, очевидно, основным препятствием в процессе аминирования. Она обуславливает плохую растворимость аминокислот в органических растворителях. Кроме того, протонирование аминогрупп затрудняет их реакции с галоидными алкилами. Поэтому аминирование галогенметилированных сополимеров  $\alpha$ -аминокислотами требует, как правило, высокой температуры. Так, например, аланин реагирует с иодметилированным сополимером стирола с 1,5% ДВБ при кипячении в среде ацетофенона (т. кип. 202°) с образованием в течение 15 час. ионита с обменной емкостью 2,18 мг-экв/г. В растворителях, кипящих при 100° и ниже (диоксан, вода, тетрагидрофуран, ацетон, этанол и т. д.) аминирование аланином практически не идет. Добавление поташа или щелочи, т. е. частичный перевод аминокислоты в ее щелочную соль, не приводит к положительным результатам. Наибольшая емкость ионита (0,6 мг-экв/г) в этой серии опытов была достигнута в случае 15-ти часового кипячения сополимера с избытком аланина в диоксане. В этих же условиях была проверена способность целого ряда других  $\alpha$ -аминокислот к взаимодействию с иодметилированным сополимером. При этом были выявлены следующие закономерности.

Моноаминодикарбоновые кислоты (аспаргиновая, глутаминовая и  $\alpha$ -аминоадипиновая) совершенно не реагируют с иодметилированным сополимером, очевидно, вследствие полной ионизации аминогрупп. Напротив, диаминомонокарбоновые кислоты (орнитин и лизин) дают в тех же условиях иониты с обменной емкостью 1,62 и 1,54 мг-экв/г соответственно. Реакция идет, очевидно, преимущественно по неионизованным  $\omega$ -аминогруппам.

Гидроксилсодержащие  $\alpha$ -аминокислоты медленно реагируют с иодметилированным сополимером. Серин, треонин, аллотреонин, оксипролин и тирозин образуют иониты с обменной емкостью 1,14, 0,85, 0,72, 0,98 и

0,20 мг-экв/г соответственно. При этом оксигруппа аминокислоты участия в реакции не принимает, что подтверждается неспособностью этанола и изопропанола реагировать с иодметилированным сополимером при кипячении в диоксане.

Реакционная способность моноаминомонокарбоновых кислот определяется их растворимостью и нуклеофильностью аминогруппы, которые зависят от типа заместителя при  $\alpha$ -углеродном атоме. Увеличение размера заместителя в ряду глицин (0) \*, аланин (0,6),  $\alpha$ -аминомасляная кислота (0,71), норлейцин (0,83),  $\alpha$ -аминокаприловая кислота (0,84), фенилаланин (0,91), триптофан (1,36) приводит к повышению растворимости аминокислоты, что благоприятно оказывается на результатах взаимодействия с иодметилированным сополимером. Такое же влияние оказывает и увеличение электронодонорности заместителя в ряду глицин (0), аланин (0,6), лейцин (0,84), валин (1,13).

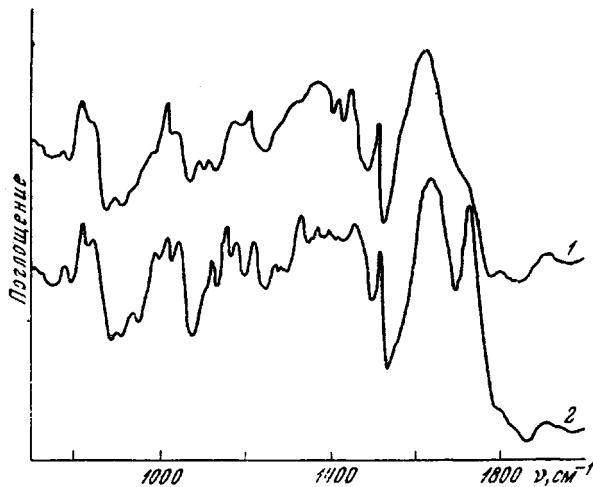


Рис. 1. ИК-спектры ионитов на основе пролина (1) и N,N-диметилвалина (2) во внутрисолевой форме сополимером аминокислоты с вторичными и третичными аминогруппами: саркозин (2,85), пролин (2,80) и N,N-диметилвалин (2,23), обладающие значительной растворимостью в горячем диоксане и повышенной основностью (в отличие от других аминокислот со свободной NH<sub>2</sub>-группой N,N-диметилвалин дает устойчивые средние соли с карбоновыми кислотами: щавелевой, винной, дibenзоилвинной, камфорной).

Пролин взаимодействует с сополимером уже при 60°, причем скорость реакции сильно зависит от применяемого растворителя (см. табл. 1).

Таблица 1  
Взаимодействие иодметилированного сополимера стирола с 1,5% ДВБ с пролином  
(Продолжительность 15 час., 60°; 2,25 моля пролина на моль ICН<sub>2</sub>-группы)

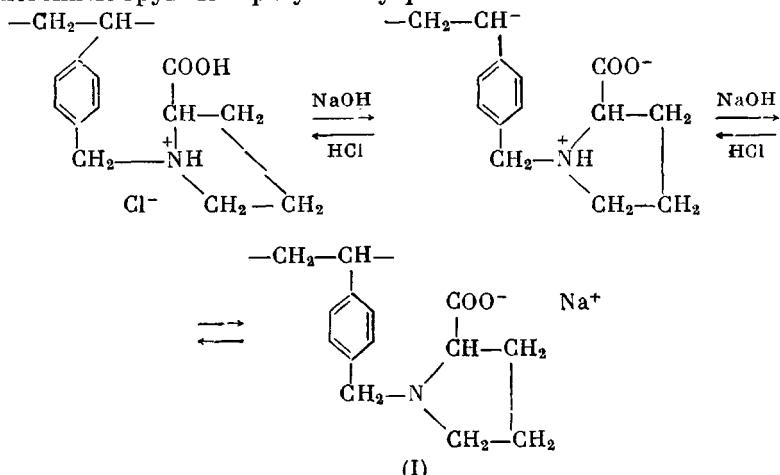
Растворитель	Содержание N в ионите, %	Растворитель	Содержание N в ионите, %
Диоксан + вода (1 : 1)	Следы	Диоксан + этанол (1 : 1)	2,43
Диоксан + вода (6 : 1)	1,48	Диоксан + этанол (6 : 1)	2,95
Этанол	Следы	Диоксан + метанол (6 : 1)	3,25

Хлорметилированный сополимер в присутствии NaI [5] хорошо аминируется пролином в диоксане с небольшой добавкой метанола. Содержание азота в ионите достигает при 60° через 5, 12 и 15 час. 1,25, 3,07 и 3,21% соответственно. При 50° реакция идет медленно и содержание азота в ионите достигает через 10 час. всего 1,13%.

В рассматриваемом процессе можно допустить существование побочной реакции: взаимодействия галогенметильной группы сополимера с ионизированной карбоксильной группой аминокислоты с образованием сложноэфирной связи [6, 7]. Однако в данном случае этого не происхо-

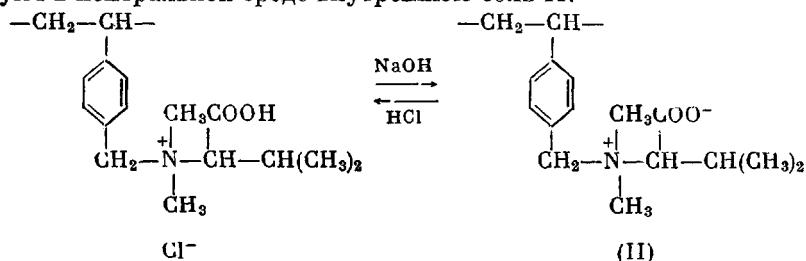
\* В скобках указана обменная емкость образующихся ионитов в мг-экв/г.

дит, о чём говорит устойчивость образующегося ионита по отношению к щелочам, легко отщепляющим аминокислоты, связанные сложноэфирной связью с алкильной группой. Кроме того, в спектре тщательно очищенного ионита отсутствует полоса поглощения при  $1735 \text{ см}^{-1}$ , характерная для сложноэфирной связи (рис. 1). Из спектра ионита следует также, что его ионогенные группы образуют внутреннюю соль I:

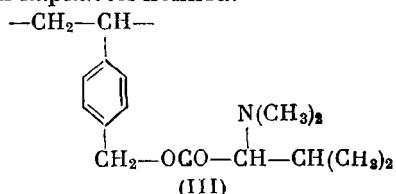


*N,N*-Диметилвалин реагирует с иодометилированным сополимером еще легче, чем пролин. При проведении реакции в смеси диоксана с этанолом (6 : 1) и использовании 1,5 моля *N,N*-диметилвалина на моль  $\text{CH}_2\text{I}$ -групп уже через 10 час. при  $50^\circ$  образуется ионит, содержащий 3,56 % N. В хлорметилированный сополимер в присутствии 0,5 моля NaI удается ввести при  $40$ ,  $45$  и  $50^\circ$  соответственно 3,44, 3,67 и 3,60 % N. Аналитическая емкость ионита, полученного при  $45^\circ$ , составляет 2,62 мг-экв/г.

Судя по ИК-спектру (рис. 1), структурные фрагменты данного ионита образуют в нейтральной среде внутреннюю соль II:



Однако ионит содержит значительное число фрагментов III со сложноэфирной связью (полоса поглощения  $1735 \text{ см}^{-1}$ ) между *N,N*-диметилвалином и каркасом ионита:



Интересно, что ионит на основе метиламиноуксусной кислоты (саркозина) содержит значительно меньшее число подобных звеньев, а в ионите на основе пролина они практически отсутствуют. Сложноэфирные фрагменты в ионите на

Таблица 2  
Набухаемость ионитов в различных растворителях (мл/г)

Растворитель	Аминокислотный компонент ионита	
	пролин	<i>N,N</i> -диметилвалин
Вода	0,78	0,65
0,5 н. HCl	1,30	1,39
0,5 н. NaOH	1,26	0,70
Метанол	1,05	1,69
Этанол	0,98	1,67
Диоксан	1,01	0,81
Бензол	0,81	0,68
Хлороформ	1,01	1,02

основе N,N-диметилвалина оказались очень устойчивыми к кислотному гидролизу. Пятичасовая обработка ионита спиртовой щелочью при 100° приводит к исчезновению полосы поглощения при 1735 см<sup>-1</sup> в его спектре. Однако в этих условиях происходит и частичное расщепление четвертичных аммониевых оснований, в результате чего содержание азота в ионите уменьшается с 3,36 до 1,18%.

На рис. 2, а и б представлены кривые потенциометрического титрования ионитов на основе пролина и N,N-диметилвалина. Первый ионит является амфотерным, он хорошо набухает в кислых и щелочных средах и обладает минимумом набухаемости в нейтральных средах. Второй ионит проявляет обменную емкость лишь по кислотам. В нейтральных и щелочных средах он находится во внутрисолевой цвиттер-ионной форме, которой и соответствует минимум набухаемости. Из рис. 2, б видно, что ионит сорбирует некоторое количество HCl даже в нейтральных средах. Этот факт согласуется с наличием третичных аминных групп в его структуре (III).

Ценным свойством ионитов на основе пролина и N,N-диметилвалина является их хорошая набухаемость в целом ряде органических растворителей (табл. 2), что открывает возможности для их использования в неводных средах.

Интересный трифункциональный ионит с третичной сульфониевой, аминной и карбоксильной группами образуется при взаимодействии йодметилированного сополимера с метионином:

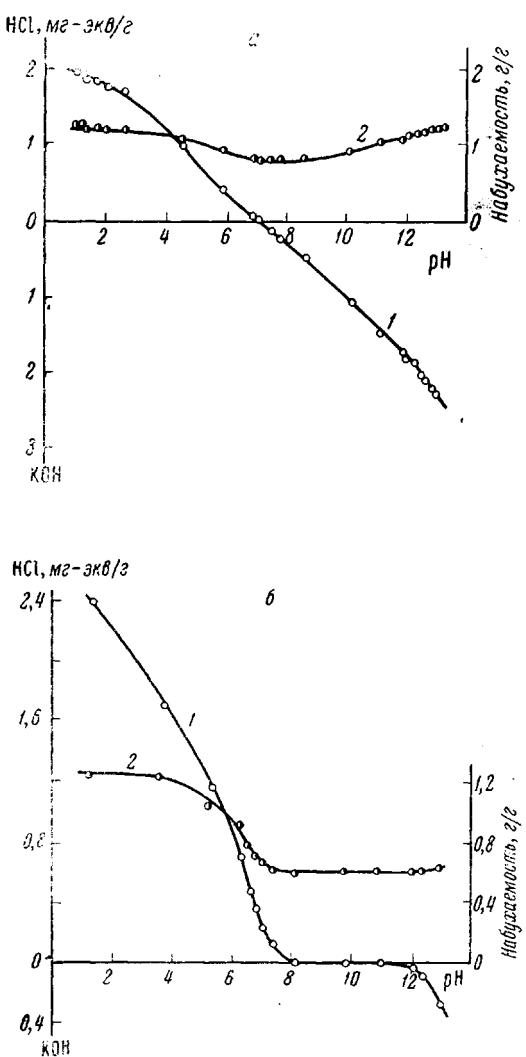
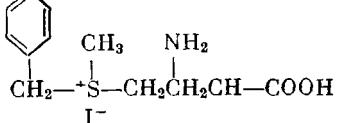


Рис. 2. Зависимость обменной емкости (1) и набухаемости (2) от pH равновесного раствора ионита на основе  
а — пролина, б — N,N-диметилвалина

N-ацетилметионина образуется ионит с аналитической емкостью 2,0 мг-экв/г, тогда как при использовании метионина емкость достигает лишь 0,64 мг-экв/г (этот факт можно объяснить значительно большей растворимостью N-ацетилметионина в диоксане).



Протекание реакции именно по атому серы подтверждается тем фактом, что N-ацетилметионин реагирует с сополимером даже быстрее, чем сам метионин. Так, через 15 час. при 60° в смеси диоксана со спиртом (6 : 1) при использовании

В спектре ионитов нет полосы поглощения при  $1735 \text{ см}^{-1}$ , что говорит об отсутствии сложноэфирных связей в их структуре. Атом азота в случае N-ацетилметионина также не может быть местом связи с каркасом ионита, так как амиды не реагируют в этих условиях с иодметилированными сополимерами, что было проверено на ацетамиде.

Обменная емкость ионита на основе N-ацетилметионина по соляной кислоте начинает проявляться при  $\text{pH} < 5$ . В щелочной среде ионит недостаточно устойчив.

Гидролиз амидных групп в продуктах взаимодействия N-ацетилметионина с иодметилированным сополимером затруднен. Нагревание ионита с концентрированной соляной кислотой до  $100^\circ$  приводит к разрушению третичных сульфониевых групп. При  $80^\circ$  гидролиз протекает достаточно полно лишь за 20 час. В щелочной среде третичные сульфониевые группы разрушаются уже при  $40-50^\circ$ .

С точки зрения синтеза диссимметрических ионообменников определенный интерес могут представить продукты взаимодействия галогенметилированного сополимера и пролина, N,N-диметилвалина и диаминомокарбоновых кислот.

Сарказин не обладает оптической активностью. Метионин дает иониты с диастереомерными структурными звенями, так как третичный атом серы является вторым центром асимметрии. Эти два ионита заслуживают внимания как комплексообразующие сорбенты.

## Экспериментальная часть

Иодметилированный сополимер стирола с 1,5% ДВБ получали заменой хлора в хлорметилированном сополимере на иод по методике [4]. Содержание иода 40,3%. Размер гранул 0,1–0,15 мм.

Оригит и лизин выделяли из их хлоргидратов при пропускании 5%-ных водных растворов через колонку с анионитом H-O в основной форме и упаривания фильтрата.

N,N-Диметилвалин получали бромированием изовалериановой кислоты согласно методике [8] и обработкой полученной α-бромизовалериановой кислоты (250 г) 33%-ным водным раствором диметиламина (2 л) в течение 3 недель [9]. Затем смесь упаривали, остаток растворяли в разбавленной HCl и экстрагировали эфиром непрерагированную α-бромизовалериановую кислоту (50 г). Водную фазу упаривали, остаток обрабатывали насыщенным раствором поташа; N,N-диметилвалин образует несмешивающийся маслянистый слой. После отделения к нему добавляли спиртовый раствор KOH и упаривали досуха. Остаток выдерживали в вакуум-экскаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до тех пор, пока он не переставал давать качественную реакцию на диметиламин. После этого его растворяли в этаноле и нейтрализовали спиртовым раствором HCl. Раствор фильтровали, упаривали и кристаллизовали N,N-диметилвалин из диоксана, а затем из смеси ацетона с этанолом; т. пл. 147–148°. По литературным данным т. пл. 139–140° [10], 152° [11]. Выход 72% от теоретич.

Ионит на основе пролина получали при взаимодействии хлорметилированного сополимера стирола с 1,5% ДВБ с пролином в смеси диоксана с метанолом (6 : 1) при  $60^\circ$  в присутствии NaI. Продолжительность реакции 15 час. На моль хлорметильных групп брали 2,25 моля пролина и 0,5 моля NaI. Ионит содержит 3,21% N, аналитическая емкость 2,29 мг-экв/г.

Ионит на основе N, N-диметилвалина получали аналогично при  $45^\circ$  в течение 10 час. в смеси диоксана с этанолом (6 : 1) с использованием 1,5 моля аминокислоты и 0,5 моля NaI на моль хлорметильных групп. Ионит содержит 3,67% N, что соответствует емкости 2,62 мг-экв/г.

Потенциометрическое титрование ионитов, тщательно промытых 0,5 н. HCl, 0,5 н. KOH и водой до полного удаления посторонних ионов (при этом иониты переходят во внутрисолевую форму), проводили равновесным методом [12] с помощью 0,1 н. растворов KOH и HCl в 1 н. растворе KCl. Навески ионитов (0,5 г) выдерживали в течение 10 суток в контакте с растворами, затем измеряли pH равновесного раствора и часть его оттитровывали до pH 7. Из этих данных рассчитывали обменную емкость ионита при данном значении pH.

Набухаемость ионитов определяли в специальных стаканчиках с пористым дном. После выдерживания ионита в растворителе избыток последнего удаляли центрифугированием при 1500 g в течение 10 мин. Набухаемость вычисляли по привесу пробы с учетом влажности исходного ионита.

## Выводы

1. При изучении способности ряда  $\alpha$ -аминокислот реагировать с галогенметилированными сополимерами стирола с дивинилбензолом найдено, что проведение этой реакции в мягких условиях возможно в случае диаминомонокарбоновых кислот, аминокислот с вторичными и третичными аминогруппами и метионина.

2. Найдены оптимальные условия получения ионитов на основе пролина, N,N-диметилвалина и N-ацетилметионина. Изучены структура и свойства этих ионитов.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 V 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Böhm, пат. Чехословакии 87192, 1957; РЖХим., 1961, 5П191; пат. ФРГ 1034360, 1958; Chem Zbl., 1960, 4954.
2. A. Reiche, H. Gross, пат. ГДР 20475, 1958; Chem. Abstrs., 56, 1610, 1962.
3. С. В. Рогожин, В. В. Коршак, В. А. Даванков, Л. А. Маслова, Высокомолек. соед., 8, 1275, 1966.
4. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Высокомолек. соед., 8, 1686, 1966.
5. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, В. В. Коршак, М. П. Цюрупа, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1612.
6. W. Charlton, J. H. Cundall, Англ. пат. 810025, 1959; РЖХим., 1961, 2П150.
7. R. B. Merrifield, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2149, 1963.
8. Синтез органических препаратов, Изд-во иностр. лит., 1949, сб. 1, стр. 126.
9. P. Karrer, Helv. chim. acta, 5, 469, 1922; Chem. Zbl., 1922, III, 768.
10. S. Kanao, J. pharm. Soc. Japan, 66, 6, 1946; Chem. Abstrs., 45, 7957, 1951.
11. R. E. Bowman, H. H. Stroud, J. Chem. Soc., 1950, 1342.
12. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клейна, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1963.

---

## SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF IONITES BASED ON $\alpha$ -AMINOACIDS AND HALOGENMETHYLATED COPOLYMERS OF STYRENE WITH DIVINYLBENZENE

S. V. Rogozhin, V. A. Davankov, S. G. Vyrbanov, V. V. Korshak

### Summary

Iodomethylated copolymers of styrene with divinylbenzene and chloromethylated ones in presence of sodium iodide react in mild conditions with diaminocarboxylic acids, methionine and aminoacids with secondary and tertiary aminogroups. High capacity ionites on basis of proline, N,N-dimethylvaline and N-acetylmethionine have been obtained. The first is amphoteric ionite, the second has zwitter-ion structure and the third contains tertial sulphonic groups.