

и атомами кислорода имидных циклов. По мере разрушения имидных циклов T_1 растет, причем для нестабилизированных образцов гораздо быстрее, чем для стабилизированных, что также подтверждает стабилизирующую активность брома.

Характер насыщения узкого и широкого сигналов ЭПР различен. Для широкого сигнала насыщение наступает уже при небольших значениях СВЧ-мощности, тогда как узкий сигнал плохо насыщается. Для ПМЦ-I удается определить $N_{\text{лок}}^{\text{ш}}$ по методикам, описанным в [8, 9]. $N_{\text{лок}}^{\text{ш}}$ на порядок выше N_0 , а время $T_1^{\text{лок}}$ на порядок больше, чем T_1 в среднем по образцу.

Высокие локальные концентрации свидетельствуют о неравномерном распределении ПМЦ по объему образца, а большие времена релаксации $T_1^{\text{лок}}$ — о слабом энергетическом взаимодействии между ПМЦ-I.

Авторы благодарят И. А. Архипову и Н. И. Букетову за помощь в работе.

Выводы

Получены ЭПР-характеристики твердых остатков термодеструкции поли-(4,4'-дифенилоксид)пиromеллитимида в вакууме. Установлено наличие двух видов парамагнитных центров в образцах полипиromеллитимида, выдержанных в вакууме при 600° и выше.

Институт химических наук
АН КазССР
Институт ядерной физики
АН КазССР

Поступила в редакцию
16 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. S. D. Binsk, *Polymer*, **6**, 49, 1965.
2. И. А. Архипова, С. Р. Рафиков, Н. И. Букетова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
3. Е. П. Краснов, В. П. Алексеева, С. Н. Харьков, С. А. Барапова, Высокомолек. соед., **A12**, 873, 1970.
4. Д. Инграм, ЭПР в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961.
5. S. Wyard, *Proc. Phys. Soc.*, **86**, 587, 1965.
6. О. П. Жидков, В. И. Муромцев, И. Г. Ахвlediani, С. А. Сафонов, В. В. Копылов, *Физика твердого тела*, **9**, 1403, 1967.
7. В. И. Муромцев, И. Г. Ахвlediani, С. Н. Сафонов, У. И. Сафонова и др., *Теорет. и экспер. химия*, **4**, 83, 1966.
8. Г. Р. Хуцишили, *Ж. экспер. и теорет. физики*, **5**, 1641, 1966.
9. В. А. Лившиц, Л. С. Любченко, Л. А. Блюменфельд, *Ж. структ. химии*, **10**, 1019, 1969.

УДК 541.64:547.538.141:543.544

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ L-ЦИСТЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРМЕТИЛИРОВАННЫМ СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА. ХРОМАТОГРАФИЯ РАЦЕМАТОВ НА ПОЛУЧЕННОМ СОРБЕНТЕ

**C. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямсанов,
В. П. Кабанов**

В продолжение работ по синтезу диссимметрических сорбентов с трифункциональными аминокислотными ионогенными группировками [1, 2] нами была предпринята попытка получить ионит на основе хлорметилированного сополимера стирола замещением хлора на остатки цистеиновой кислоты. Цистеиновая кислота доступна, так как легко получается при окислении цистеина или цистина [3—5].

L-Цистеиновая кислота чрезвычайно легко растворима в воде, в то время как исходный сополимер хорошо набухает в диоксане. Поэтому аминирование хлорметилированного сополимера L-цистеиновой кислотой проводили в водно-диоксановых смесях (таблица). Оказалось, что реакция аминирования достаточно успешно проходит в присутствии оснований — акцепторов протонов (NaOH , KOH , NaHCO_3 , этилдизопропиламин), поскольку аминогруппа цистеиновой кислоты в нейтральной среде полностью protonирована за счет диссоциации сульфогруппы. В водно-диоксановой среде гидролиз хлорметильных групп катализируется катализатором реакции аминирования NaI . Чтобы понизить до минимума скорость щелочного гидролиза, мы попытались осуществить реакцию аминирования без катализатора (опыты 1—7, 11, 12, 14, таблица). Однако оказалось, что в отсутствие NaI цистеиновая кислота не реагирует с хлорметилированным сополимером.

Большой интерес представляло применение этилдизопропиламина в качестве акцептора протонов. Считалось [6], что он не алкилируется из-за наличия двух объемных изопропильных групп, но может служить акцептором протонов. Аминирование хлорметилированного сополимера этилдизопропиламином в системе диоксан — вода (6 : 1) в присутствии NaI не подтвердило этих предположений. Был получен ионит, содержащий 3,28%

Аминирование хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом L-цистеиновой кислоты (время 15 час.)

Опыт, №	Мольное отношение ЦК * : CH_2Cl	Среда для аминирования *	Акцептор протонов, моль/моль CH_2Cl	Катализатор	Найдено, %		Аналитическая емкость, мг-экв/г	
					S	N	расчетано	
							по S	по N
1	2 : 1	Д — В (6 : 1)	NaOH , 2	Нет	0	0,37	0	0,3
2	1 : 1	Д — В (6 : 1)	NaOH , 2	Нет	0	0,07	0	0,1
3	2 : 1	Д — В (4 : 1)	NaOH , 2	Нет	0	0,08	0	0,1
4	2 : 1	Д — В (6 : 1)	NaHCO_3 , 2,4	Нет	0	0,07	0	0,1
5	2 : 1	Д — В (5 : 1)	NaOH , 4	Нет	0	0,2	0	0,2
6	2 : 1	В	KOH , 4	Нет	--	0,44	—	0,3
7	2 : 1	Д — В (1 : 1)	KOH , 4	Нет	—	0,34	—	0,2
8	2 : 1	Д — В (6 : 1)	ЭДА, 3,5	NaI	1,35	1,86	0,4	1,3
9	2 : 1	Д — В (6 : 1)	ЭДА, 4	NaI	4,71	2,80	1,5	2,0
10	2 : 1	Д — В (6 : 1)	ЭДА, 6	NaI	2,77	2,61	0,9	1,9
11	2 : 1	Д — В (6 : 1)	ЭДА, 4	Нет	0,3	0,42	0,1	0,3
12	2 : 1	Д — В (6 : 1)	ЭДА, 6	Нет	0,3	0,79	0,1	0,6
13	1 : 1	Д — В (6 : 1)	ЭДА, 2	NaI	2,79	2,07	0,9	1,5
14	1 : 1	Д — В (6 : 1)	ЭДА, 2	Нет	0,3	0,51	0,1	0,4
15	2 : 1	Д — В (6 : 1)	ЭДА, 4	NaI	3,20	2,35	1,0	1,7
16	3 : 1	Д — В (6 : 1)	ЭДА, 6	NaI	3,14	2,99	1,0	2,1
17	2 : 1	Д — В (6 : 1)	ЭДА, 2	NaI	0,3	0,7	0,1	0,5

* ЦК — цистеиновая кислота, Д — диоксан, В — вода, ЭДА — этилдизопропиламин; цифры в скобках — объемные соотношения растворителя.

Примечание. Опыты 1—14 проводили при 60°; 15—17 — при 80°; 6—8 — применяли макросетчатый сополимер при 60°.

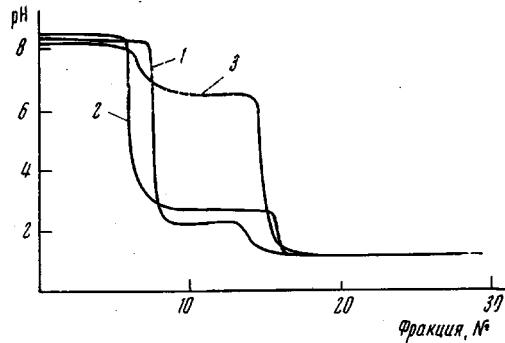


Рис. 1. Изменения pH элюата при пропускании 0,1 н. HNO_3 через колонку с сорбентом, заряженным Cu^{2+} (1), Ni^{2+} (2), Zn^{2+} (3)

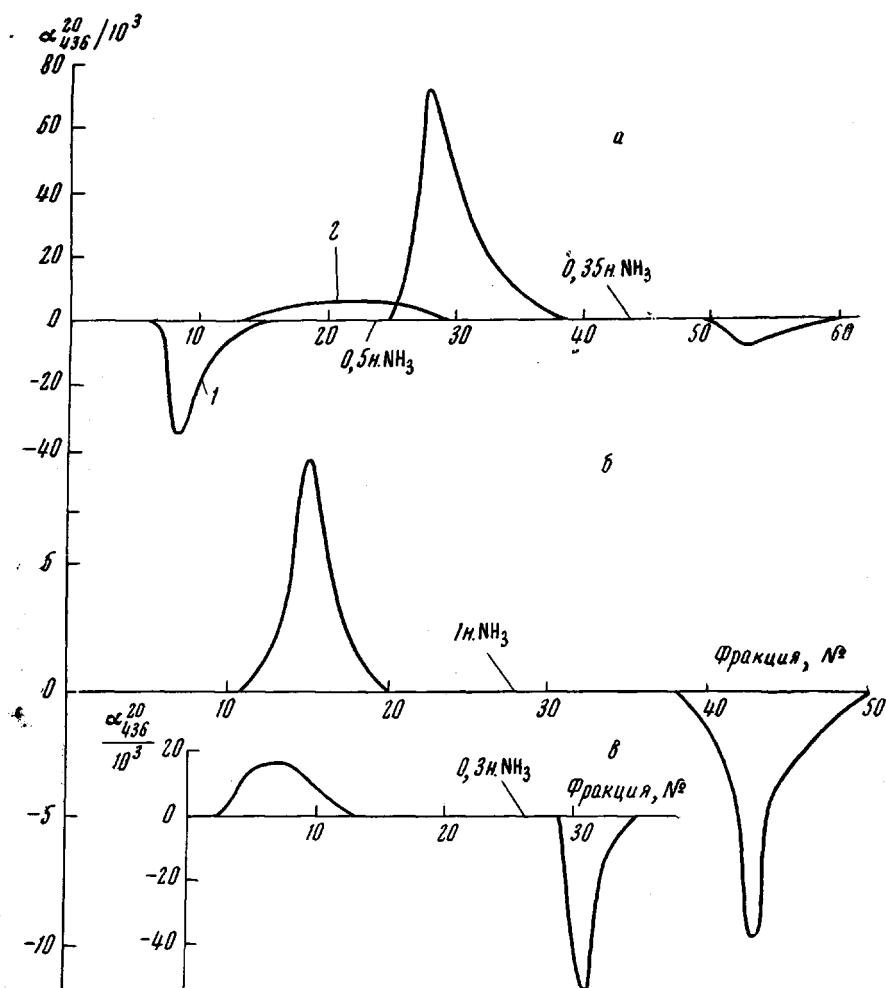


Рис. 2. Хроматография DL-пролина (а), DL-алло-тронина (б) и DL-миндальной кислоты (в) на сорбенте с L-цистеиновой кислотой, заряженной:

а: 1 — ионами Cu^{2+} ; выход: $L = (-) 30$; $D = (+) 36\%$; 2 — ионами Ni^{2+} ; выход $L = (-) 15$; $D = (+) 13\%$; б — ионами Ni^{2+} ; выход $L = (+) 15,5$; $D = (-) 16\%$; в — ионами Cu^{2+}

азота (аналитическая емкость 2,35 мг-экв/г). Тем не менее применение этилдизопропиламина в качестве акцептора протонов при аминировании L-цистеиновой кислотой оказалось успешным. Были получены сорбенты с аналитической емкостью до 1,5 мг-экв/г (вычислено по содержанию серы) (опыт 9). Изучение реакции цистеиновой кислоты с хлорметилированным сополимером в присутствии этилдизопропиламина (опыты 8—17) позволило найти оптимальные условия ее проведения: на один моль цистеиновой кислоты необходимо брать два моля этилдизопропиламина и ~0,3 моля NaI. Изменение этого отношения как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения содержания этилдизопропиламина, приводит к меньшему содержанию остатков цистеиновой кислоты в сорбенте. Увеличение температуры (опыты 15—17) не оказывает положительного влияния на реакцию. Применение избытка аминокислоты по отношению к хлорметильным группам увеличивает степень превращения.

Партия сорбента на основе макросетчатого хлорметилированного сополимера была получена в условиях, аналогичных опыту 9. Аналитическая емкость, вычисленная по содержанию серы, составила 1,2 мг-экв/г.

Наличие полосы поглощения сложноэфирной группы (1740 см^{-1}) в ИК-спектре полученного ионита указывает, что часть молекул цистеиновой кислоты реагирует с хлорметилированным сополимером по карбоксильной группе.

Данные по измерению набухаемости ионита, приведенные ниже, позволяют считать исследованные растворители пригодными для проведения в них хроматографии рацематов.

Набухание (вес. %): вода — 112; 0,5 н. HCl — 108; 0,5 н. KOH — 127; 1 н. NH₃ — 116; метанол — 109; этанол — 105; диоксан — 128; хлороформ — 109.

Поскольку для эффективного расщепления рацематов необходима обработка сорбентов солями переходных металлов, существенной характеристикой сорбента является прочность связывания катионов этих металлов. Кривые, полученные при определении прочности связывания катионов Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ по методике Херинга [7], приведены на рис. 1. Интересно отметить, что величина pH декомплексации ионов Ni²⁺ (2,70) очень близка к величине, полученной при десорбции ионов Cu²⁺ (2,25), тогда как в случае ионитов с аминокарбоновыми ионогенными группировками первая величина близка к pH декомплексации ионов Zn²⁺ (в данном случае 6,50).

На смоле с L-цистеиновой кислотой, заряженной Cu²⁺- и Ni²⁺-ионами, DL-пролин разделен на антиподы (рис. 2, а). Замена ионов Cu²⁺ в сорбенте на Ni²⁺ приводит к обращению порядка выхода оптических изомеров пролина; на рис. 2, б приведена кривая элюирования DL-алло-треонина на смоле с L-цистеиновой кислотой, заряженной Ni²⁺. Здесь подобраны условия стереоселективной сорбции: один из антиподов элюируется 0,15 н. NH₃, другой — 1 н. NH₃. Результаты хроматографии DL-миндальной кислоты приведены на рис. 2, в.

Экспериментальная часть

Этилдизопропиламины получен по [6]; т. кип. 126°.

Ионит на основе L-цистеиновой кислоты получен взаимодействием хлорметилированного макросетчатого сополимера (19,65% Cl, размер гранул 0,1—0,2 мм) с L-цистеиновой кислотой в системе диоксан — вода (6 : 1) при 60°. Продолжительность реакции 15 час. На 1 моль хлорметильных групп брали 2 моля L-цистеиновой кислоты, 4 моля этилдизопропиламина и 0,3 моля NaI. Ионит содержит 3,8% серы. Аналитическая емкость, вычисленная по содержанию серы, 1,2 мг-экв/г.

Хроматографию рацематов проводили на колонках объемом 30 мл, скорость элюирования — 15 мл/час. Загрузка рацематов — 0,2 г.

Выводы

1. Синтезирован диссимметрический комплексообразующий сорбент на основе L-цистеиновой кислоты и макросетчатого хлорметилированного сополимера стирола с использованием этилдизопропиламина в качестве акцептора протонов.

2. Доказана его применимость для хроматографического расщепления рацематов α-амино- и α-оксикислот.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямсков, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2325.
2. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. А. Ямсков, В. П. Кабанов, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2327.
3. A. J. P. Martin, R. L. M. Syngle, Adv. Prot. Chem., 2, 1, 1945.
4. Organic Syntheses collective, v. III, ed. E. C. Horning, New-York — London, 1955, p. 226.
5. W. Roberts, V. Du Vigneaud, J. Biol. Chem., 204, 874, 1953.
6. S. Hünig, M. Kiessl, Chem. Ber., 91, 380, 1958.
7. R. Hering, J. Prakt. Chem., 34, 69, 1966.