

4. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 133.
 5. К. С. Минскер, П. А. Кирпичников, И. С. Колюбакина, И. Л. Бендерский, Г. Т. Федосеева, Н. А. Мукменева, Л. В. Верижников, Высокомолек. соед., А10, 2500, 1968.
 6. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 64.
 7. И. В. Михайлов, Т. Т. Страшнова, Г. М. Терехова, Химич. волокна, 1963, № 4, 66.
 8. F. C. Busck, J. T. Yoke, J. Organ. Chem., 27, 3675, 1962.
 9. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Успехи химии, 37, 3, 1968.
 10. К. Наканиси, Инфракрасные спектры молекул, изд-во «Мир», 1965.
 11. Вест, Сб. Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1957.
-

УДК 541.64:547.466

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРЕТ.БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ α -АМИНОКИСЛОТ В СИНТЕЗЕ ДИССИММЕТРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ

*B. A. Даванков, С. В. Рогожин, И. И. Песлякас,
B. C. Веса*

В предыдущей работе [1] показана возможность синтеза амфотерных комплексообразующих и диссимметрических сорбентов на основе галогенметилированных макросетчатых полимеров стирола и ряда α -аминокислот (аланина, серина, треонина, тирозина и оксициролина), используя метиловые эфиры аминокислот с последующим щелочным гидролизом сложноэфирных групп ионита. Однако этот метод малопригоден для синтеза диссимметрических сорбентов с такими аминокислотными остатками, как норвалин, валин, изовалин, норлейцин, лейцин, изолейцин, β -фенил- α -аланин и α -аминомасляная кислота, так как сложноэфирные группы образующихся в указанных случаях ионитов гидролизуются щелочами в мягких условиях крайне медленно.

В целях синтеза ионитов на основе упомянутых оптически активных α -аминокислот как диссимметрических сорбентов для расщепления рацематов [2] мы изучили взаимодействие трет.бутиловых эфиров аминокислот с хлорметилированным макросетчатым (5 мол.% спивающего агента) сополимером стирола. Известно, что трет.бутиловые эфиры α -аминокислот легко расщепляются кислотами (CF_3COOH , HCl , HBr) в различных органических растворителях: CH_2Cl_2 , бензоле [3], диоксане и водно-этанольных смесях [4], причем в литературе нет указаний о возможности рацемизации оптически активного аминокислотного остатка во время гидролиза.

Трет.бутиловые эфиры α -аминокислот получали [3, 5] взаимодействием аминокислот в диоксане с жидким изобутиленом в присутствии серной кислоты как катализатора.

Аминирование хлорметилированного сополимера основаниями трет.бутиловых эфиров аминокислот проводили в присутствии NaI как катализатора при 50° в смеси диоксана с метанолом (6:1). Расход эфира аминокислоты на 1 моль группы CH_2Cl составлял 2,5 моля (эфир аминокислоты является одновременно акцептором HCl , выделяющегося во время реакции). Из представленных в табл. 1 результатов аминирования видно, что реакция протекает за 32 часа на 75–85% (отношение аналитической емкости образующегося ионита к теоретической величине, вычисленной без учета присутствия в сополимере структурных звеньев, не

Таблица 1

Взаимодействие трет.бутиловых эфиров аминокислот с хлорметилированным макросетчатым сополимером стирола

Аминокислотный компонент ионита	Содержание N в ионите (мг-экв/г) в зависимости от продолжительности реакции, часы				Степень аминирования, % (за 32 часа)
	8	12	16	32	
α-Аланин	1,02	1,34	1,71	2,36	78
α-Аминомасляная кислота	1,59	1,61	1,81	2,31	80
Норвалин	1,53	1,65	1,97	2,11	76
Валин	1,25	1,53	1,88	2,09	75
Изовалин	1,41	—	1,50	1,68	60
Норлейцин	1,70	1,90	2,11	2,12	78
Лейцин	1,70	1,68	1,93	2,08	78
Изолейцин	1,70	1,90	1,95	2,09	78
Треонин	0,90	1,09	1,67	2,14	78
Тирозин	0,67	0,81	1,58	1,98	84
β-Фенил-α-аланин	1,41	1,46	1,87	2,00	82

содержащих групп CH_2Cl). Из сравнения скорости взаимодействия хлорметильных групп полистирола с трет.бутиловыми эфирами аминокислот с полученными ранее [1] результатами взаимодействия (в аналогичных условиях) с метиловыми эфирами тех же аминокислот видно, что трет.бутиловые эфиры реагируют несколько медленнее. Это, несомненно, связано с экранированием аминогруппы громоздким трет.бутильным радикалом. Однако за исключением трет.бутилового эфира изовалина, где

Таблица 2

Набухаемость ионитов в различных растворителях

Аминокислотный компонент ионита	Аналитическая емкость, мг-экв/г	Набухаемость ионитов (г/г сухой смолы) в растворителях							
		вода	0,5 н. HCl	0,5 н. NaOH	1 н. NH_4OH	метанол	этанол	акетон	диоксан
L-Валин	2,32	0,84	1,18	1,56	1,58	1,42	1,17	0,68	0,97
L-Изолейцин	2,51	0,54	0,82	1,32	1,30	1,20	1,01	0,67	1,05

пространственные затруднения особенно велики (степень аминирования сополимера 60%), увеличение продолжительности реакции более 32 час. нецелесообразно, так как 80%-ное превращение может считаться более чем достаточным.

Гидролиз сложноэфирных групп образовавшихся ионитов проводили 20%-ной водной и водно-диоксановой (1:1) соляной кислотой при температуре кипения смеси ($\sim 110^\circ$). Для контроля процесса гидролиза использовали ИК-спектроскопию [1]. Скорость гидролиза эфирных групп существенно зависит от структуры аминокислотного остатка ионита. Так, сложноэфирные группировки ионитов на основе гидроксилсодержащих α-аминокислот (обладающих более высокой набухаемостью) гидролизуются быстрее — степень превращения за 5–7 час. составляет 70–95%. В случае нейтральных α-аминокислот степень превращения за 5–10 час. составляет 60–90%. Интересно, что во всех случаях основная часть сложноэфирных групп гидролизуется за первые 5 час., в дальнейшем

скорость гидролиза резко понижается. Крайне медленно проходит гидролиз сложноэфирных групп ионита на основе изовалина: за 6 час. 70% сложноэфирных групп превращаются в кислотные, и эта степень гидролиза не изменяется при увеличении продолжительности реакции до 16 час. Однако даже в этом случае достигаемая степень превращения (70%) может считаться удовлетворительной.

Таким образом, использование трет.бутиловых эфиров является более универсальным методом, пригодным для синтеза диссимметрических сорбентов на основе всех ранее упомянутых α -аминокислот.

Щелочная гидролиз метиловых эфиров аминокислот обычно проходит так же легко, как и кислотный гидролиз трет.бутиловых эфиров. Существенные преимущества использования последних в гидрофобных полимерных системах, вероятно, связаны с тем, что стадии гидролиза трет.бутиловых эфиров кислотами предшествует протонирование аминогрупп. Появление заряда в элементарном звене полимера способствует его гидратации и облегчает протекание процесса гидролиза. Роль сольватации полимера видна также из того факта, что скорость щелочного гидролиза полимерных метиловых эфиров значительно возрастает при добавлении к реакционной среде диоксана или этанола, тогда как влияние диоксана на скорость кислотного гидролиза трет.бутиловых эфиров менее значительно вследствие большей гидратации последних.

Основной причиной резкого падения скорости полимераналогичных превращений на последних стадиях реакции (в данном случае реакций аминирования хлорметильных групп и гидролиза сложноэфирных групп) являются стерические препятствия, неодинаковые для различных элементарных звеньев полимеров вследствие различий в его микроструктуре. Если бы падение скорости реакции вызывалось взаимной стабилизацией соседних функциональных групп, как это предполагается в некоторых случаях [6], то этот эффект был бы более выражен в менее перегруженных в стерическом отношении системах, где взаимодействие функциональных групп более вероятно. В изученных нами реакциях более резкое падение скорости всегда наблюдалось в системах, неблагоприятных для сближения функциональных групп соседних звеньев полимера (системы, содержащие изовалин, изолейцин, валин и т. д.).

Применение трет.бутиловых эфиров позволило нам синтезировать диссимметрические сорбенты на основе *L*-валина и *L*-изолейцина. Полученные иониты обладают высокой обменной емкостью и набухаемостью в воде и различных органических растворителях (табл. 2). Способность давать комплексы с ионами переходных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) позволяет использовать их как для селективной сорбции металлов, так и для расщепления рацематов методом хроматографии лигандов [2]. Первые результаты, полученные при расщеплении рацематов, подтверждают сохранение оптической активности аминокислотного компонента ионита во время гидролиза сложноэфирных групп.

Методика эксперимента

Иониты на основе трет.бутиловых эфиров *L*-валина ($[\alpha]_D = 25,4^\circ$, $c = 2,5$, этанол) и *L*-изолейцина ($[\alpha]_D = 35,8^\circ$, $c = 2,5$, этанол) [7] получали при их взаимодействии с хлорметилированным макросетчатым (степень спивки 5 мол. %, диаметр гранул 0,1–0,2 мм, содержание хлора 6 мг-экв/г) сополимером стирола в смеси диоксана с метанолом (6 : 1) при 50° в присутствии NaI в течение 32 час. На 1 моль групп CH_2Cl брали 2,5 моля трет.бутилового эфира аминокислоты и 0,5 моля NaI.

Кислотный гидролиз эфирных групп ионитов проводили 20%-ной HCl (15 молей на 1 моль аминокислоты, находящейся в ионите) в смеси с диоксаном (1 : 1) при температуре кипения смеси. Иониты промывали после реакции аминирования 0,5 н. HCl, а после гидролиза 0,5 н. NaOH, 0,5 н. HCl и водой до полного удаления посторонних ионов. Аналитическую емкость рассчитывали на основании результатов элементного анализа. Набухаемость ионитов определяли по методике [8].

Выводы

1. Изучено взаимодействие хлорметилированных макросетчатых со-полимеров стирола с трет.бутиловыми эфирами нейтральных и гидро-ксилсодержащих α -аминокислот и кислотный гидролиз сложноэфирной связи образующихся ионитов.

2. Синтезированы диссимметрические ионообменные сорбенты на ос-нове *L*-валина и *L*-изолейцина и изучены их основные свойства.

Институт элементоорганических соединений АН СССР
Институт биохимии АН ЛитССР

Поступила в редакцию
17 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. И. Песлякас, Высокомолек. соед., **B14**, 276, 1972.
2. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Докл. АН СССР, **192**, 1288, 1970.
3. Дж. Гриштейн, М. Виниц, Химия аминокислот и пептидов, изд-во «Мир», 1965, стр. 758.
4. V. R. Stimson, E. J. Watson, J. Chem. Soc., 1954, 2848.
5. R. W. Roeske, J. Organ. Chem., **28**, 1251, 1963.
6. C. L. Arcus, J. Chem. Soc., 1949, 2732.
7. W. Anderson, F. M. Callahan, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 3359, 1960.
8. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, С. Г. Вырабанов, В. В. Коршак, Высо-комолек. соед., **A10**, 1277, 1968.

УДК 541.64:543.47

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ АКРИЛОВЫХ И ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТ

*С. Ш. Рашидова, А. А. Ким, М. А. Аскаров,
М. Х. Илхамов*

В данной работе исследовано полярографическое поведение пропар-гилакрилата (ПА), пропаргилметакрилата (ПМА) и дипропаргилитако-ната (ДПИ) на фоне $0,05M$ (C_2H_5)₄NI в 95%-ном этиловом спирте, и на основании этих данных исследована кинетика их полимеризации.

Экспериментальная часть

Полярографические измерения проводили на полярографе LP-7 с саморегистрирующим устройством. Ртутные капельные электроды имели следующие характеристики: $m_1 = 2,77$, $m_2 = 3,75$ мг/сек, $t_1 = 2,4$ и $t_2 = 2,5$ сек. Характеристики капилляров снимали в дистиллированной воде в отсутствие напряжения поляризации. При измерениях с ДПИ использовали второй капилляр. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный каломельный электрод. Полярографические исследования осуществляли в термостатированных условиях при $25 \pm 0,2^\circ$. Полярографические кривые снимали при чувствительности 0,11 мкА/мм и скорости наложения напряжения 200 мв/мин. Полярографическое микрокулонометрирование проводили по методу, предложенному Стромбергом [1].

Мономеры очищали непосредственно перед употреблением. ПА — т. кип. $49,5 - 50^\circ / 25$ мм, $n_D^{20} 1,4486$, $d_4^{20} 1,0119$, *MR*: вычислено 29,16; найдено 29,08; ПМА — т. кип. $61^\circ / 21$ мм, $n_D^{20} 1,4559$, $d_4^{20} 0,9822$, *MR*: вычислено 34,30; найдено 33,74; ДПИ — т. кип. $136 - 137^\circ / 5$ мм, $n_D^{20} 1,4850$, $d_4^{20} 1,1384$, *MR*: вычислено 51,95; найдено 51,84. Дважды перегнанный пропаргиловый эфир масляной кислоты, полученный по методике [2], имел константы: т. кип. $94 - 95^\circ / 70$ мм, $n_D^{20} 1,4280$. Очищенный перегонкой над натрием диоксан имел следующие константы: т. кип. $101,5^\circ / 760$ мм, $n_D^{20} 1,4224$. Пере-кись бензоила очищали перекристаллизацией из абсолютного метанола, т. пл. $103,5^\circ$.