

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Liquori, G. Anzuino, V. M. Coiro, M. D'Alagni, P. De Santis, M. Savino, *Nature*, 206, 358, 1965.
2. A. M. Liquori, M. De Santis Savino, M. D'Alagni, *J. Polymer Sci.*, B4, 943, 1966.
3. М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, *Приборы и техника эксперимента*, 5, 221, 1967.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворах*, изд-во «Наука», 1964.
5. А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, О. В. Орлова, А. А. Пасынская, Э. А. Разумовская, Л. М. Шульпина, Высокомолек. соед., A12, 2103, 1970.

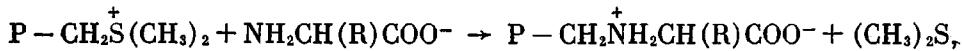
УДК 541.64:547(466+583.5)

СИНТЕЗ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ α -АМИНОКИСЛОТ С ПОЛИ-*n*-ВИНИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛСУЛЬФОНИЙХЛОРИДОМ

С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямков

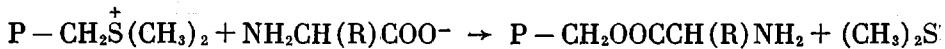
Одним из наиболее распространенных способов получения хелатообразующих смол является взаимодействие хлорметилированного сшитого полимера стирола с аминокислотами или их производными [1–3]. Наилучшим растворителем для аминокислот является вода. Однако в воде эту реакцию не удается провести достаточно эффективно, так как хлорметилированный сополимер стирола в воде не набухает. Более перспективным представляется использование сульфониевых смол для получения хелатообразующих сорбентов с аминокислотными группировками. Присутствие сильноосновных сульфониевых групп обеспечивает высокую набухаемость исходного полимера в воде. Известно также, что сульфониевые соединения могут служить алкилирующими агентами. Несколько примеров применения полимерных сульфониевых смол для алкилирования ряда химических соединений описано в [4–6]. Однако систематическое изучение реакций полимерных сульфониевых соединений отсутствует. В данной работе изучены реакции α -аминокислот с поли-*n*-винилбензилдиметилсульфонийхлоридом.

Считали [7], что эта реакция с Na-солью аминокислот протекает следующим образом:



где *P* — полистирольный каркас ионита.

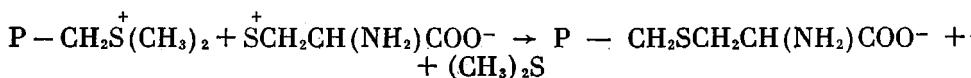
Однако изучение ИК-спектров полученных этим способом хелатообразующих смол показало, что значительная часть молекул аминокислоты при повышенной температуре реагирует с сульфониевой смолой не амино-группой, а ионизированной карбоксильной группой. На рисунке приведены ИК-спектры ряда продуктов реакции. Видно, что в спектрах 1–3, наряду с ником, соответствующим колебаниям ионизованного карбоксила (1640 – 1650 cm^{-1}), присутствует интенсивная полоса поглощения сложноэфирной группы (1730 – 1750 cm^{-1}). Следовательно, в этих условиях происходит параллельная реакция



Суммарное количество аминокислотных остатков, введенных по обеим реакциям в полимерный каркас ионита, может быть легко рассчитано из данных элементного анализа (табл. 1) по содержанию азота в конечном

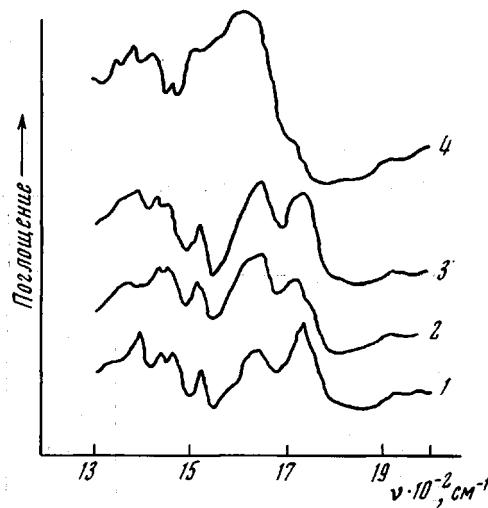
ионите. Кроме аминокислотных группировок, образующийся полифункциональный ионит содержит некоторые количества сульфониевых групп и продуктов их расщепления — сульфидных групп. Из табл. 1 видно также, что α -аминокарбоновые кислоты с алифатическим заместителем у α -углеродного атома, а также серин (оксиаминокарбоновая кислота), пролив (гетероциклическая иминокислота) и цистеин (меркаптоаминокарбоновая кислота) дают сорбенты с высокой аналитической емкостью — до 2 мг-экв/г и выше.

Особый случай представляет реакция *L*-цистеина с сульфониевым полимером. Здесь, как нам казалось, можно было получить диссимметрический сорбент, содержащий аминокислотные остатки, однозначно связанные с макросетчатым полистирольным каркасом. Молекула цистеина имеет три функциональные группы, способные реагировать с сульфониевыми основаниями: карбоксильную, сульфидрильную и аминную. Однако в щелочной среде в мягких условиях молекула цистеина должна реагировать преимущественно ионизованной сульфидрильной группой, так как меркаптид-анион значительно более нуклеофильен, чем карбоксилат-анион и аминогруппа (рК сульфидрильной группы — 10,28, поэтому уже при рН раствора порядка 11–11,5 все SH-группы будут ионизованы). При проведении реакции в щелочной среде при комнатной температуре (способ 1) был получен ионит с *L*-цистеином, имеющий аналитическую емкость 2,3 мг-экв/г остатков аминокислоты. В ИК-спектрах ионита (рисунок) отсутствует полоса поглощения сложноэфирной группы. Это позволяет утверждать, что в данных условиях карбоксилат-анион не реагирует с сульфониевым полимером. По аминогруппам *L*-цистеина реакция протекает лишь в очень незначительной степени, так как в аналогичных условиях *S*-бензил-*L*-цистеин плохо взаимодействует с поли-*n*-винилбензилдиметилсульфонийхлоридом. Таким образом в мягких условиях можно достичь однозначного присоединения молекулы цистеина к полимерному каркасу сульфидными связями.



Нами также была изучена возможность получения диссимметрического сорбента с *L*-цистеином реакцией хлоргидрата *L*-цистеина с хлорметилированным сополимером стирола (способ 2). В этих условиях также можно получить сорбент с однозначно присоединенными остатками цистеина, так как NH_3^+ - и COOH -группы неактивны в реакциях нуклеофильного замещения. Солянокислый цистеин хорошо растворим в диметилформамиде, в котором набухает хлорметилированный сополимер. Полученные в присутствии избытка хлоргидрата *L*-цистеина (2,5 моля на 1 моль ClCH_2^- -групп) результаты приведены в табл. 2.

Применение катализатора несколько улучшает результаты, поэтому в реакционную смесь вводили каталитические количества NaI . Повышение температуры практически не увеличивает емкости получаемого сорбента.



ИК-спектры ионитов с валином (1), орнитином (2), серином (3), *L*-цистеином (4)

Проведение же реакции в инертной атмосфере приводит к образованию ионита с большей аналитической емкостью. Инертная атмосфера исключает окисление цистеина до нереакционноспособного цистина.

Сравнение двух способов получения ионитов с *L*-цистеиновыми группировками свидетельствует о преимуществе первого метода, так как он значительно проще (не требуется ни нагревание, ни инертная атмосфера)

Таблица 1
Состав хелатообразующихся ионитов

Аминокислотный компонент	Содержание в смоле		Аналитическая емкость (мг-экв/г), вычисленная по содержанию	
	N	S	N	S
Глицин	2,83	—	2,0	—
Аланин	2,79	3,92	2,0	1,2
Валин	2,80	—	2,0	—
Изовалин	2,28	4,56	1,6	1,4
Лейцин	2,55	4,47	1,8	1,4
Изолейцин	3,23	2,78	2,3	0,9
Серин	2,75	4,06	2,0	1,3
Пролин	3,40	—	2,4	—
Триптофан	4,16	—	1,5	—
Метионин	1,35	9,33	0,9	2,9
Гистидин	5,50	4,31	1,3	1,3
Орнитин	3,73	—	1,3	—
Аспаргиновая кислота	1,86	—	1,3	—
Аспарагин	3,21	—	1,1	—
Цистеиновая кислота	1,30	8,95	0,9	2,8
Цистein	3,21	9,31	2,3	2,9
<i>S</i> -бензил- <i>L</i> -цистein	1,28	—	0,9	—

Таблица 2
Взаимодействие хлоргидрата *L*-цистеина с хлорметилированным сополимером стирола

Темпера- тура реак- ции, °C	Катали- затор	Найдено, %		Аналитическая емкость (мг-экв/г) по содержанию		Примечание
		N	S	N	S	
70	—	1,03	2,46	0,7	0,8	—
70	NaI	1,07	2,85	0,8	0,9	—
85	»	1,04	3,57	0,7	1,1	—
70	»	1,53	4,11	1,1	1,3	Атмосфера аргона
85	»	2,41	5,36	1,7	1,7	Атмосфера аргона

и при одинаковом времени проведения реакции приводит к ионитам с большей аналитической емкостью (2,3 против 1,7 мг-экв/г). Следует отметить, что ионит подобной структуры был получен ранее [5] взаимодействием сульфониевого полимера с образующейся при реакции Na с *L*-цистеином в жидком аммиаке Na-солюю цистеина, однако в этом случае в составе конечного ионита нельзя судить ни по содержанию азота, ни по содержанию серы.

Экспериментальная часть

Поли-*n*-винилбензилдиметилсульфонийхлорид получали при взаимодействии хлорметилированного макросетчатого полимера стирола (содержание хлора 21,2%, 5 мол.-% спивающего агента (*n,n'*-бис-хлорметилдифенила), размер гранул — 0,1–0,2 мм) с диметилсульфидом в смеси метанол — метиленхлорид (2 : 1) при комнатной температуре. Продолжительность реакции 5 суток. На 1 моль хлорметильных

групп брали 2 моля диметилсульфида. Анионит содержал 9,6% серы, аналитическая емкость 3 мг-экв/г.

Ионит с валином получали взаимодействием сульфониевой смолы (см. выше) с валином в присутствии KOH в воде при 65°, продолжительность реакции 15 час. На 1 моль сульфониевых групп брали 2,5 моля валина и 2,5 моля KOH. Ионит содержал 2,8% азота, аналитическая емкость 2 мг-экв/г. Аналогично получены иониты с глицином, аланином, лейцином, изолейцином, изовалином, серином, пролином, гистидином, орнитином, триптофаном, аспарагином. При получении ионитов с аспарагиновой и L-цистеиновой кислотами брали 5 моля KOH.

Ионит с L-цистеином (способ 1) получали взаимодействием сульфониевой смолы с L-цистеином в присутствии KOH в воде при комнатной температуре, продолжительность реакции 15 час. На 1 моль сульфониевых групп брали 2,5 моля хлоргидрата L-цистеина и 9 молей KOH. Ионит содержит 3,21% азота, аналитическая емкость 2,3 мг-экв остатков L-цистеина на 1 г сорбента.

При реакции S-бензил-L-цистеина с сульфониевой смолой брали 2,5 моля аминокислоты и 3 моля KOH на 1 моль сульфониевых групп.

Ионит с L-цистеином (способ 2) получали взаимодействием хлорметилированного макросетчатого сополимера с хлоргидратом L-цистеина в диметилформамиде при 85° в атмосфере аргона. Продолжительность реакции 15 час., катализатор NaI. На 1 моль хлорметильных групп брали 2,5 моля хлоргидрата аминокислоты и 0,2 моля NaI. Ионит содержит 2,41% азота и 5,36% серы, аналитическая емкость 1,7 мг-экв/г.

Выводы

1. Взаимодействием α -аминокислот с поли-n-винилбензилдиметилсульфонийхлоридом получен ряд полифункциональных хелатообразующих ионитов.

2. Синтезирован двумя способами диссимметрический сорбент с L-цистеином, связанным с полистирольным каркасом сульфидной связью.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Wolf, R. Hering, Chem. Technik, 10, 661, 1958.
2. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, С. Г. Вырбанов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 1277, 1968.
3. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 1283, 1968.
4. M. J. Hatch, Пат. ФРГ, 1075883, 1960; Chem. Abstrs, 55, 17105, 1961.
5. C. W. Roberts, D. H. Haigh, J. Organ. Chem., 27, 3375, 1962.
6. L. C. Dorman, J. Lowe, J. Organ. Chem., 34, 158, 1969.
7. P. Херинг, Хелатообразующие ионообменники, изд-во «Мир», 1971, стр. 55.

УДК 541.64:532.13

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Г. И. Тарасова, С. А. Павлова, В. В. Коршак

В настоящее время в ряде работ [1–5] приведены исследования вискоизометрических параметров основных классов полиэфиров и полиамидов. Однако в них не всегда учитывается тот факт, что наличие полярных групп, расположенных вдоль цепи, может служить причиной проявления специфического влияния взаимодействия между ними на размеры клубков макромолекул в растворителях разной природы. Вследствие этого не исключено, что в разных растворителях макромолекулы будут обладать различающимися конформациями, и невозмущенные размеры клубков будут зависеть от природы растворителя [6, 7].

Характеристическим параметром, отражающим все особенности строения полимерной цепи, являются невозмущенные размеры цепи, которые можно определить из измерений характеристических вязкостей в θ -услов-