

9. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Высокомолек. соед., А14, 1156, 1972.
10. З. Лайта, М. Елинек, Высокомолек. соед., 5, 1268, 1963.
11. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Высокомолек. соед., А14, 1855, 1972.
12. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина, Г. Ф. Саблина, И. К. Кузнецова, Высокомолек. соед., Б14, 615, 1972.

УДК 541(64+127):546.31

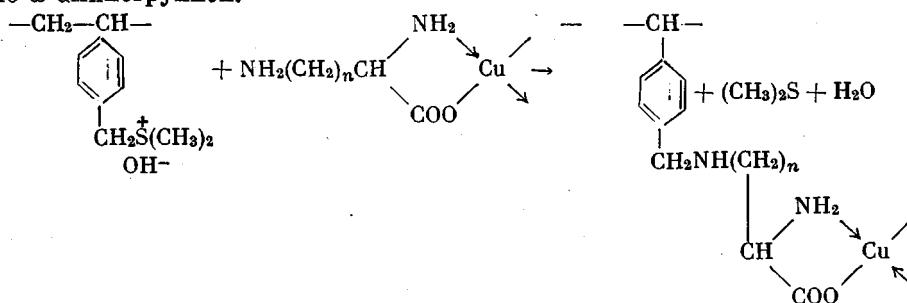
СИНТЕЗ ДИСИММЕТРИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ РЕАКЦИЕЙ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОЛИ-*n*-ВИНИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛСУЛЬФОНИЙХЛОРИДОМ

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

В химии диаминокарбоновых кислот широко применяется селективная защита карбоксильной и α -аминной функциональных групп путем превращения аминокислот в их медные комплексы. Применение комплексов аминокислот для синтеза полимерных систем представляется нам чрезвычайно интересным, так как, с одной стороны, такая защита функциональных групп понижает роль нежелательных побочных процессов, а с другой — металл после завершения реакции легко удаляется простым промыванием полимера кислотой. Трудно представить себе какую-либо другую защитную группу, которую можно было бы удалять с такой же легкостью, что особенно важно для реакции на полимерных нерастворимых каркасах.

Попытки применить медные комплексы α , ω -диаминокарбоновых кислот в реакции с хлорметилированным спирты полимером стирола (ХМП) не принесли успеха из-за нерастворимости комплексов в органических растворителях, в которых набухает ХМП.

Более перспективным представляется использование набухающего в воде полимера с сульфониевыми группировками. Мы, в частности, провели реакцию медных комплексов лизина, орнитина и α , γ -диаминомасляной кислоты с поли-*n*-винилбензилдиметилсульфонийхлоридом (ПС) в щелочных средах с целью получения сорбентов, в которых аминокислотные группировки были бы связаны с полистирольным каркасом исключительно ω -аминогруппой.



$n = 2 - 4$.

Таким образом, нам удалось получить дисимметрические сорбенты с *L*-лизином (*L*-Л) и *L*-орнитином (*L*-О), причем аналитическая емкость первого была более высокой. Медный комплекс *L*- α , γ -диаминомасляной кислоты плохо реагирует с ПС. Понижение реакционной способности в ряду медных комплексов лизина, орнитина и α , γ -диаминомасляной кислоты можно объяснить растущим в этом ряду хелатированием ω -NH₂-группы к металлу, что уменьшает ее реакционную способность.

Для синтеза дисимметрического сорбента с *L*-лизином использовали ПС, полученный реакцией (CH₃)₂S с ХМП в воде при 60° или при комнат-

Таблица 1
Реакция сульфониевого полимера с $[\text{Cu}(\text{L-O})_2]$
при 60° (15 час.)

Опыт, №	$\frac{(\text{CH}_3)_2\text{S}}{\text{—CH}_2\text{Cl}}$	$\frac{[\text{Cu}(\text{L-O})_2]}{\text{—CH}_2\text{Cl}}$	$\frac{\text{KOH}}{[\text{Cu}(\text{L-O})_2]}$	Аналитиче-	Остаточное содержание серы
				ская емкость сорбента	
				мг-экв/г	
1	2 : 1	2 : 1	0	0	—
2	2 : 1	1 : 1	0	0	—
3	2 : 1	1 : 1	2 : 1	1,3	0,9
4	2 : 1	2 : 1	2 : 1	1,3	1,3
5	1 : 1	2 : 1	2 : 1	1,2	—
6	0,5 : 1	2 : 1	2 : 1	0,5	1,2
7	2 : 1	2 : 1	4 : 1	1,2	1,1

ной температуре. Сульфониевый полимер вводили во взаимодействие с водным раствором комплекса $[\text{Cu}(\text{L-L})_2]$. Отношение комплекс : $\text{CH}_2\text{Cl} = 2 : 1$, температура 60° , продолжительность 15 час. Полученные результаты приведены ниже.

$(\text{CH}_3)_2\text{S} : \text{—CH}_2\text{Cl}$	0,2 : 1	1 : 1	2 : 1	4 : 1	8 : 1
Аналитическая емкость сорбента, мг-экв/г	0,6	1,1	1,3	1,7	1,7
Остаточное содержание серы, мг-экв/г	0,3	0,5	1,3	1,0	0,6

В ИК-спектре ионита с аналитической емкостью 1,7 мг-экв/г отсутствует полоса поглощения сложнозэфирной группы, что свидетельствует об эффективной защите карбоксильной группы комплексообразованием.

Для синтеза дисимметрического сорбента с L-орнитином использовали ПС, полученный взаимодействием $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ с ХМП при комнатной температуре в системе метанол — метиленхлорид (2:1). Результаты определения оптимальных условий взаимодействия ПС с водным раствором $[\text{Cu}(\text{L-O})_2]$, приведены в табл. 1.

Интересно, что в отличие от аналогичной реакции $[\text{Cu}(\text{L-L})_2]$ медный комплекс орнитина при отсутствии щелочи с ПС не реагирует (опыты 1, 2 табл. 1). Оптимальным оказалось добавление двух эквивалентов KOH на моль $[\text{Cu}(\text{L-O})_2]$ (опыты 4 и 7). По-видимому, пониженная нуклеофильность групп $\omega\text{-NH}_2$ в комплексе орнитина требует перевода полимерной сульфониевой соли в свободное основание, обладающее большей алкилирующей способностью.

Применение избытка $[\text{Cu}(\text{L-O})_2]$ более 1 моля неподесообразно. Напротив, применение в реакции полимеров с большим содержанием сульфониевых групп увеличивает аналитическую емкость получаемых сорбентов. Таким образом, в условиях опыта 3 получен дисимметрический сорбент с L-орнитином, имеющий аналитическую емкость 1,3 мг-экв/г. В ИК-спектрах ионита отсутствует полоса поглощения сложнозэфирной группы.

Изучение набухаемости дисимметрического сорбента с L-лизином показало, что величины набухания колеблются в очень узких пределах (100–130 вес. %) для спиртов, диоксана, хлороформа и водных растворов кислот и щелочей и достаточны для проведения хроматографии рацематов в этих средах.

Результаты лигандообменной хроматографии некоторых рацематов на дисимметрическом сорбенте с L-лизином представлены в табл. 2.

Известно, что лизин при координации с катионами металлов первого переходного ряда выступает как бидентатный лиганд. При хроматографии рацемических бидентатных аминокислот на сорбенте, заряженном ионами меди, первыми с колонки элюируются L-изомеры аминокислот, что свиде-

Таблица 2

Степень расщепления рацематов сорбентом с L-лизином и условия элюирования энантиомеров
(Объем колонки 30 мл, загрузка рацематов 0,2 г, скорость элюирования 15 мл/час)

Рацемат	Сорбент			
	Cu ²⁺ -форма		Ni ²⁺ -форма	
	абсолютные конфигурации антиподов * (элюент)	степень расщепления, %	абсолютные конфигурации антиподов * (элюент)	степень расщепления, %
Пролин	L (вода); D (1 н. NH ₃)	3	L (вода); D (0,5 н. NH ₃)	9
Аланин	L (вода); D (1 н. NH ₃)	5	L (вода); D (1 н. NH ₃)	8
Валин	L (вода); D (1 н. NH ₃)	8	L (рН 9) **; D (1 н. NH ₃)	13
Изолейцин	L (вода); D (1 н. NH ₃)	5		
Изолейцин	L (0,1 н. NH ₃); D (1 н. NH ₃)	31	L (0,1 н. NH ₃); D (1 н. NH ₃)	84
Миндальная кислота	L (0,5 н. NH ₃); D (0,5 н. NH ₃)	1	L (0,5 н. NH ₃); D (0,5 н. NH ₃)	1
Орнитин	D (вода); L (0,5 н. NH ₃)	2	D (вода); L (0,5 н. NH ₃)	5
Треонин	D (0,04 н. NH ₃); L (0,04 н. NH ₃)	7	L (0,04 н. NH ₃); D (1 н. NH ₃)	10
Алло-треонин	L (вода); D (1 н. NH ₃)	10	L (вода); D (1 н. NH ₃)	22

* L и D — абсолютные конфигурации антиподов, приведенные в порядке их элюирования.

** рН 9 — буферная система 0,1 н. CH₃COONH₄ + NH₃.

тельствует о большей прочности сорбционных комплексов [(L-СЛ)Cu(D-ПЛ)] с противоположной конфигурацией лигандов [1], где СЛ — стационарный лиганд, а ПЛ — подвижный лиганд.

Малые степени расщепления рацематов (исключение — изолейцин) свидетельствуют о том, что стереоселективные эффекты в медных комплексах лизина с аминокислотами невелики. Расщепление более эффективно осуществляется сорбентом, заряженным ионами никеля. ε-Аминные группы лизина в комплексах с никелем, по-видимому, частично участвуют в хелатировании или в образовании полиядерных комплексов. Это приводит к тому, что ε-аминные группы в меньшей степени принимают участие в неспецифическом взаимодействии с молекулами расщепляемого соединения. В ряду аланин, валин, изолейцин степени расщепления увеличиваются: в медных комплексах — соответственно 5, 8 и 31%; в никелевых — 8, 13 и 84%. По-видимому, увеличение объема углеводородного радикала при α-углеродном атоме расщепляемой аминокислоты (ПЛ) приводит к увеличению различия в стабильности диастереоизомерных комплексов [(L-СЛ) · Me(L-ПЛ)] и [(L-СЛ)Me(D-ПЛ)].

Экспериментальная часть

Поли-n-винилбензилдиметилсульфонийхлорид (ПС) получали согласно [2].

Медные комплексы L-лизина, L-орнитина и L-α,γ-диаминомасляной кислоты получали из основного карбоната согласно [3]. Ионит с L-лизином получали взаимодействием ПС (содержание серы — 7,61%, 5 мол. % n,n'-бис-(хлорметил)дифенила в качестве спивающего агента) с медным комплексом L-лизина в воде при 60°. Продолжительность реакции 15 час. На 1 моль сульфониевых групп брали 4 моля комплекса лизина. Ионит содержит 4,78% азота, аналитическая емкость 1,7 мг-экв остатков лизина на 1 г.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, Докл. АН СССР, 193, 94, 1970.
2. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямков, Высокомолек. соед., B15, 216, 1973.
3. K. Vogler, P. Lanz. Helv. chim. acta, 43, 270, 1960.