

РАСЩЕПЛЕНИЕ РАЦЕМАТОВ ДИССИММЕТРИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ С *L*- α , γ -ДИАМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

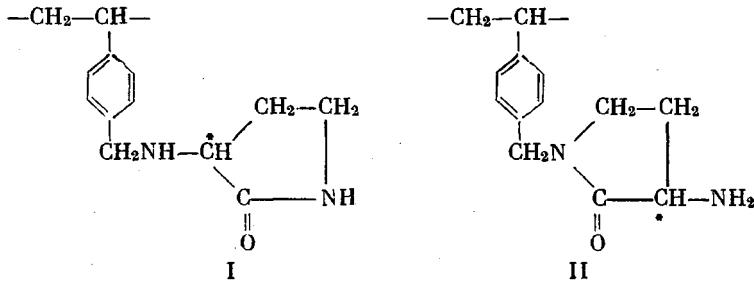
С. В. Рогожин, И. А. Ямков, В. А. Даванков

В продолжение работ по изучению диссимметрических сорбентов с трифункциональными аминокислотными группировками [1—4] нами получены аниониты на основе хлорметилированного макросетчатого полимера стирола (ХМП) и метиловых эфиров *L*-лизина (емкость 2,2—2,7 мг-экв/г), *L*-орнитина (емкость 2,2—2,7 мг-экв/г) и *L*- α , γ -диаминомасляной кислоты (2,0—2,5 мг-экв/г).

В реакции эфиров диаминокарбоновых кислот с ХМП участвуют в первую очередь более основные группы ω -NH₂. Однако значительная часть молекул реагирует, по-видимому, по α -аминогруппам. Сорбенты с *L*-лизином и с *L*-орнитином были получены нами ранее [5] реакцией медных комплексов указанных аминокислот с поли-*n*-винилбензилдиметилсульфонийхлоридом. Поэтому в данной работе основное внимание было удалено аминированию ХМП метиловым эфиром α , γ -диаминомасляной кислоты. Изучение ИК-спектра полученного анионита показало, что наряду с аминированием в этом случае протекает циклизация группы γ -NH₂ со сложноэфирной группой: полоса поглощения сложноэфирной группы при 1715 см^{-1} размыта и наблюдается вторая слабо выраженная полоса в области 1700 см^{-1} .

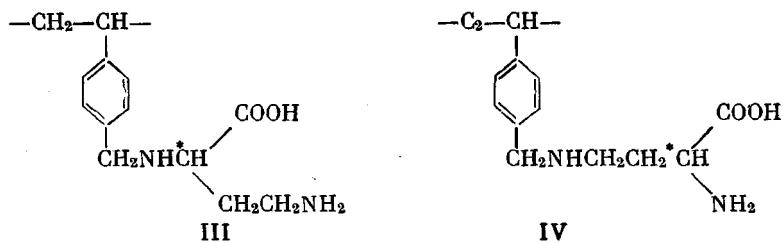
Обработка анионита водной щелочью приводит к завершению процесса циклизации, в продукте реакции наблюдается единственный максимум поглощения в области 1700 см^{-1} . Дальнейшая щелочная обработка не вызывает разрушения образовавшегося лактамного цикла. Однако в противоположность структуре, возникающей при циклизации глутаминовой кислоты (при реакции ХМП с диметиловым эфиrom глутаминовой кислоты [4]), в данном случае пирролидонового цикл разрушается после 24 час. кипячения сорбента в 6 н. HCl. В ИК-спектре продукта гидролиза (после обработки его водной щелочью) имеется свободная ионизованная карбоксильная группа с максимумом поглощения при 1580 см^{-1} , а полосы поглощения амидных групп отсутствуют. Относительная легкость кислотного гидролиза пирролидонового цикла, образующегося при циклизации остатка α , γ -диаминомасляной кислоты, очевидно, связана с электроноакцепторным индуктивным влиянием аммонийного катиона, расположенного по соседству с карбонильной группой амида. Гидролиз лактамных циклов приводит к увеличению степени набухания сорбента в водных растворах щелочей с 80 до 160 вес. %. При этом степень набухания в диоксане и простейших спиртах сохранялась на уровне 70—90 %, в кислотах — ~100 вес. %.

Циклизированная и открытая формы сорбента использованы для расщепления рацематов методом лигандообменной хроматографии [6]. В первом случае сорбент имеет в своей структуре элементарные звенья двух типов (I и II):



Звенья такой структуры могут образовывать с ионами металлов пятичленные хелатные кольца с участием α -аминогруппы, находящейся в третьем положении пирролидонового цикла, и амидного атома кислорода.

Гидролиз лактамного цикла приводит к сорбенту со структурами III и IV



Прочность комплексов, образуемых структурами III и IV, существенно выше прочности комплексов, образуемых структурами I и II, что должно благоприятно сказываться на степенях расщепления рацематов. Однако структурная неоднородность сорбента, несомненно, сильно ухудшает результаты лигандообменной хроматографии рацематов (таблица).

Расщепление рацематов сорбентом с L - α , γ -диаминомасляной кислотой в циклизованной (I+II) и открытой (III+IV) формах

Стационарный лиганд	Рацемат	Cu^{2+} -форма сорбента		Ni^{2+} -форма сорбента	
		абсолютные конфигурации антиподов * (элюент)	степень расщепления, %	абсолютные конфигурации антиподов * (элюент)	степень расщепления, %
I+II	Пролин	L (вода); D ($1H.NH_3$)	18	L (вода), D ($1H.NH_3$)	16
III+IV	"	L ($0,1H.NH_3$); D ($1H.NH_3$)	40	L ($0,1H.NH_3$); D ($1H.NH_3$)	12
I+II	Валин	L (вода); D ($1H.NH_3$)	12	L (вода); D ($1H.NH_3$)	8
III+IV	"	D (вода); L ($1H.NH_3$)	12	D (вода); L ($1H.NH_3$)	5
I+II	Миндальная кислота	D ($0,01H.NH_3$); L ($0,01H.NH_3$)	18	L (вода); D ($1H.NH_3$)	3
III+IV	То же	L ($0,1H.NH_3$); D ($0,1H.NH_3$)	0,5	L ($0,1H.NH_3$); D ($0,1H.NH_3$)	0
I+II	Аспарагиновая кислота	D (вода); L ($1H.NH_3$)	3	L ($0,1H.NH_3$); D ($1H.NH_3$)	13
III+IV	То же	D (вода); L ($1H.NH_3$)	15	L ($0,1H.NH_3$); D ($1H.NH_3$)	17
I+II	Орнитин	D (вода); L ($1H.NH_3$)	3	L ($0,1H.NH_3$); D ($0,1H.NH_3$)	0
III+IV	"	D (вода); L ($1H.NH_3$)	4	L ($0,1H.NH_3$); D ($0,1H.NH_3$)	0
I+II	Треонин	L (вода); D ($1H.NH_3$)	3	D (вода); L ($1H.NH_3$)	11
III+IV	"	D ($0,1H.NH_3$); L ($1H.NH_3$)	1	D ($0,1H.NH_3$); L ($1H.NH_3$)	1

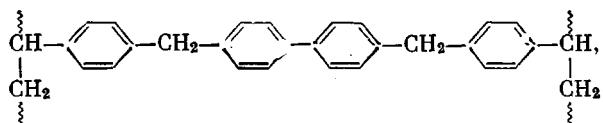
* L и D — абсолютные конфигурации антиподов, которые приведены в порядке их элюирования.

Сравнение результатов расщепления рацематов показывает, что после гидролиза лактамного цикла степень расщепления DL -пролина Cu -формой сорбента возрастает до 40 %. Возрастают и степени расщепления триденатной аспарагиновой кислоты, особенно на сорбенте, заряженном ионами меди. Применение Ni^{2+} вместо Cu^{2+} в качестве металла-комплексообразователя приводит к обращению порядка выхода антиподов аспарагиновой кислоты.

Степени расщепления рацематов валина, орнитина, треонина и миндальной кислоты гидролизованной формой сорбента не превышают, а в ряде случаев ниже соответствующих значений для сорбента с циклизированной α , γ -диаминомасляной кислотой.

Оптическая чистота исходной L - α , γ -диаминомасляной кислоты составляла 90 %. Дихлоргидрат метилового эфира L - α , γ -диаминомасляной кислоты получали согласно [7]. Ионит с L - α , γ -диаминомасляной кислотой получали взаимодействием хлормети-

лированного макросетчатого полимера стирола [8] (5 мол.% спивающих мостиков структуры



содержание хлора 21,2%) с дихлоргидратом метилового эфира *L*- α , γ -диаминомасляной кислоты в избытке NaHCO_3 , [9]. В системе диоксан – метанол (6 : 1) при 60° продолжительность реакции составляла 30 час., катализатор – NaI . На 1 моль хлорметильных групп брали 1 моль дихлоргидрата эфира, 8 молей NaHCO_3 и 0,3 моля NaI . Анион содержал 6,05% азота, аналитическая емкость 2,2 мг-экв-г. После гидролиза 1 н. водной щелочью в течение 7 суток при 20° и затем 6 н. HCl при 110° в течение 24 час. аналитическая емкость сорбента не изменялась.

Хроматографию рацематов (0,2 г) проводили на колонках объемом 30 мл при скорости элюирования 15 мл/час.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямков, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2325.
2. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. А. Ямков, В. П. Кабанов, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2327.
3. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямков, В. П. Кабанов, Ж. общ. химии, 42, 1614, 1972.
4. С. В. Рогожин, И. А. Ямков, В. А. Даванков, Т. Ф. Колесова, В. М. Воеводин, Высокомолек. соед., А17, 564, 1975.
5. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямков, Высокомолек. соед., Б15, 216, 1973.
6. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Докл. АН СССР, 192, 1288, 1970.
7. D. W. Adamson, J. Chem. Soc., 1943, 39.
8. Бельг. пат. 756082; Chem. Abstrs, 75, 6841b, 1971.
9. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. И. Песлякас, Высокомолек. соед., Б14, 276, 1972.

УДК 541.64:546.212:532.72

ДИФФУЗИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭФИР – ВОДА

A. М. Сазонов, А. Б. Порай-Кошиц

Изучение температурной и концентрационной зависимостей коэффициентов диффузии D воды в полиэфиры (ПЭ) различной степени влажности представляет как практический интерес для расчета массопередачи при сушке ПЭ, так и теоретический (выяснение механизма диффузии и структуры растворов последних). Поэтому мы провели измерения D воды в ПЭ различного молекулярного веса M .

ПЭ состава $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ синтезировали в нормальных условиях равновесной поликонденсации. Оценку M производили по концентрации групп OH. Влажность исследованных ПЭ была в пределах 0,5–10 вес. %. D измеряли на поляризационном интерферометре [1] с точностью $\pm(3-5)\%$ при разности концентраций воды в отдающей и принимающей среде $\sim 0,65$ вес. % ($0,36$ моль/л). Указанные разности концентраций при измерении дифференциальных коэффициентов D являлись минимальными и определялись предельной чувствительностью интерферометра, отвечая разности показателей преломления безводного ПЭ и ПЭ, содержащего 0,65% воды, не более $\Delta n = (1-2) \cdot 10^{-4}$.

Стабильность температуры в диапазоне 20–120° составляла $\pm 1^\circ$. Во избежание возникновения конвективных токов в растворах ПЭ при $T > 70^\circ$ измерение D произ-