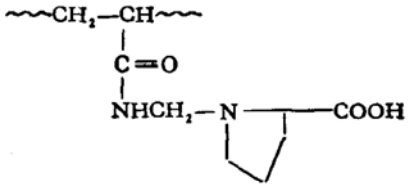
# 亲水性手性配体交换树脂的合成

何炳林　阎虎生　余　暎　程晓辉　倪爱国

（南开大学高分子化学研究所，天津300071）

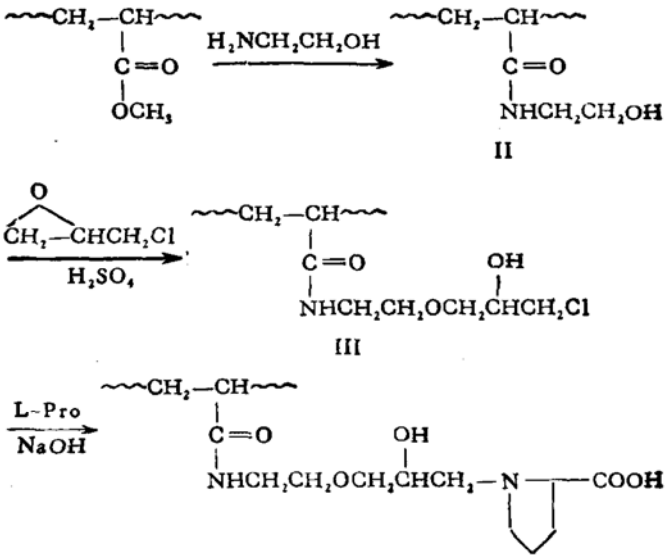
**关键词**　聚丙烯酰胺、手性、配体交换色谱、DL 氨基酸、拆分

在配体交换色谱拆分 DL 氨基酸中，载体的基质对拆分效率有很大的影响。Lefebvr等[1,2]报道，以聚丙烯酰胺为骨架的手性树脂 (I) 与以疏水性的聚苯乙烯为骨架的手性树脂相比，前者由于亲水性的骨架，作为色谱填料时的传质和配体交换速度都较快，因而对 DL 氨基酸有较好的拆分效率。但我们发现此树脂中基质与



I

手性基团 L 脯氨酸之间的亚甲基在酸性和碱性条件下是不稳定的。如当用 0.1 mol/L $NH_3$ 或 0.1mol/L $(NH_4)_2CO_3$ 为洗脱剂时，手性基团 L 脯氨酸将逐渐脱落，因此此载体的应用受到限制。本文合成了在酸性和碱性条件下都稳定的具有聚丙烯酰胺骨架的手性树脂，同时在树脂骨架与手性基团间引入一间隔基，此间隔基可能对配体交换更有利，因而提高树脂的拆分活性。树脂合成路线如下：



II

III

IV

1992-03-27 收稿，1992-05-14 收修改稿

## 一、实 验 部 分

**1. 手性配体交换树脂（IV）的合成**　丙烯酸甲酯与二乙烯基苯在水相中进行自由基悬浮聚合，得珠状交联聚丙烯酸甲酯树脂．聚丙烯酸甲酯树脂与乙醇胺在乙二醇催化下于 95℃ 反应 12h，得树脂 II，树脂 II 与环氧氯丙烷在硫酸存在下反应，得到树脂 III，树脂 III 与 L 脯氨酸在氢氧化钠存在下反应，得到手性树脂 IV．

**2. DL 氨基酸的拆分**　将手性树脂 IV 在 0.1 mol/L 乙酸铜溶液中浸泡 12h，然后将树脂装入玻璃柱（0.57×20cm），用淋洗液淋洗柱直至平衡，加入待分离样品溶液，用淋洗液以一定流速洗脱，洗脱流出液用 GZ-1 型高稳紫外检测仪（北京新技术应用研究所产，检测波长为 254nm）检测．

## 二、结果与讨论

聚丙烯酸甲酯树脂在乙二醇催化下可与伯胺和仲胺发生取代反应，形成聚丙烯酰胺树脂[3]．本文以聚丙烯酸甲酯树脂与乙醇胺反应，得到聚（N-2-羟基乙基丙烯酰胺）树脂（II），树脂 II 的氮含量为 9.94%，且树脂 II 在水中有很高的溶胀度，说明期望的反应确已进行．

树脂 II 与环氧氯丙烷反应形成树脂 III．醇羟基与环氧乙基反应既可以用酸催化，也可以用碱催化[4]．如果用碱催化，树脂 II 与环氧氯丙烷反应形成的树脂 III 在碱性条件下可脱去一分子氯化氢，形成环氧乙基，此环氧乙基可进一步与树脂上未反应的羟基反应，从而使树脂发生附加交联，使树脂 III 的功能基量降低．而如果用酸作催化剂，则可避免此副反应，因此本文选择硫酸作为催化剂．表 1 为树脂 II 与环氧氯丙烷反应形成树脂 III 的反应条件对反应程度的影响．

表 1　树脂 II 与环氧氯丙烷反应条件和树脂 III 的氯含量

| No. | 反应温度 (℃) | 反应时间 (h) | $H_2SO_4$ 用量a) (ml) | 树脂III氯含量 (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 95 | 24 | 0.5 | 5.62 |
| 2 | 105 | 24 | 0.5 | 7.31 |
| 3 | 115 | 24 | 0.5 | 10.46 |
| 4 | 95 | 12 | 0.5 | 4.91 |
| 5 | 95 | 18 | 0.5 | 5.36 |
| 6 | 95 | 24 | 0.1 | 1.71 |
| 7 | 95 | 24 | 0.3 | 3.47 |

a）其它条件：2g 树脂 II，10ml 二氯六环，10ml 环氧氯丙烷

表 1 中的 1、2、3 号实验表明，在所试验的温度范围内，随着反应温度的升高，产物氯含量增大．4、5、1 号实验表明反应时间对反应程度的影响，延长反应时间使反应更加完全．6、7、1 号实验表明催化剂硫酸用量对反应的影响，随着硫酸用量的增加，反应速度加快，产物氯含量增大．

表 2 为树脂 III 与 L 脯氨酸反应形成手性树脂（IV）的结果．

表 2 中 1-4 号实验为反应时间对反应程度的影响，随着反应时间的增长，所形成的树脂 IV 含 L 脯氨酸基的量增大．5、4、6 号实验表明反应温度对反应的影响，反应温度由 40℃ 增

表 2　树脂 III 与 L-脯氨酸反应[a)]

| No. | 温度 (℃) | 时间 (h) | L-Pro- (mmol/g) | $Cu^{2+}$ 交换量 (mmol/g) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 2 | 0.46 | 0.39 |
| 2 | 60 | 4 | 0.87 | 0.85 |
| 3 | 60 | 6 | 1.27 | 1.00 |
| 4 | 60 | 12 | 1.76 | 1.37 |
| 5 | 40 | 12 | 1.29 | 1.10 |
| 6 | 80 | 12 | 1.45 | 1.20 |

a) 3g 树脂 III，2.3g L-脯氨酸，0.9g 氢氧化钠

加到 60℃ 时，树脂 IV 中 L 脯氨酸的含量增大，反应温度升到 80℃ 时，树脂 IV 中 L 脯氨酸的含量反而降低．另外在碱性环境中，高温易引起 L 脯氨酸的消旋化，因此树脂 III 与 L 脯氨酸的反应在不高于 60℃ 的条件下进行为宜．

手性树脂 IV 的 $Cu^{2+}$ 络合物与 D 型或 L 型氨基酸配位时，其配位能力是不同的，因此树脂 IV-$Cu^{2+}$ 可将 DL 氨基酸进行色谱拆分．图 1 为推测的络合物的结构，由图可知，L 型所形成的络合物比 D 型形成的络合物稳定，因此 D 型先于 L 型流出．图 2 为 DL 组氨酸和 DL 苯丙氨酸的拆分色谱图，由图可知，本文所合成的手性树脂对 DL 氨基酸具有很高的拆分活性．

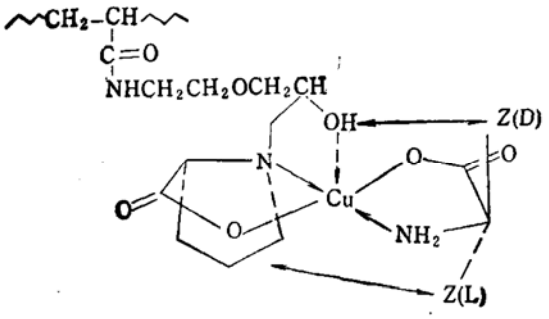



图 1　络合物的结构

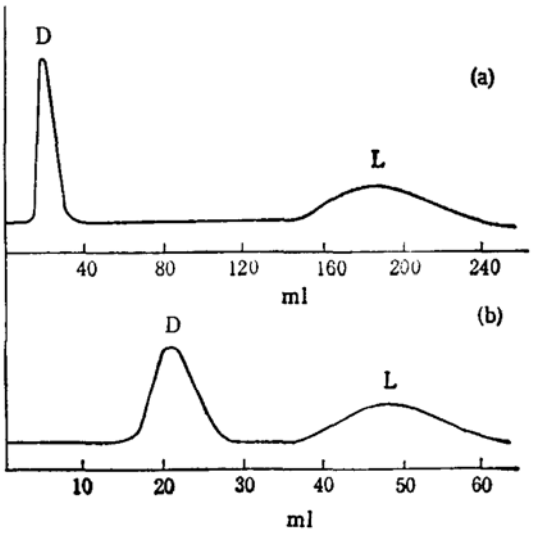



图 2　DL 组氨酸和 DL 苯丙氨酸的拆分色谱图
(a) DL-His，洗脱剂：0.2mol/L $(NH_4)_2CO_3$-$1\times10^{-4}$mol/L $Cu(OAc)_2$，流速：20ml/h；
(b) DL-Phe，洗脱剂：0.1mol/L$(NH_4)_2CO_3$-$1\times10^{-4}$ mol/L $Cu(OAc)_2$，流速：20ml/h

## 参　考　文　献


[1] Lefebvre, B., Audebert, R., Quivoron, C., *Isr. J. Chem.*, 15(1976), 69.
[2] Lefebvre, B., Audebert, R., Quivoron, C., *J. Liq. Chromatogr.*, 1(1978), 761.
[3] 阎虎生、程晓辉、何炳林，高等学校化学学报，13(1992)，270.
[4] Chitwood, H. C., Freure, B. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68(1946), 680.