

УДК 544.2; 546.05; 543.05

Сорбция и разделение оптических изомеров 2-бутанола хиральными пористыми координационными полимерами

Ю. А. Сацкая¹, Н. П. Комарова², К. С. Гавриленко^{2,3},
О. В. Манойленко², Ж. В. Черненко¹, М. А. Кискин⁴,
С. В. Колотилов¹, И. Л. Еременко⁴, В. М. Новоторцев⁴

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: svk001@mail.ru

² ООО «Енамин»
ул. Красноткацкая, 61, Киев 03022, Украина. E-mail: kgavrio@mail.ru

³ Научно-производственный химико-биологический центр Киевского национального университета имени Тараса Шевченко
ул. Красноткацкая, 61, Киев 03022, Украина

⁴ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
Ленинский просп., 31, Москва 119991, ГСП-1, Российская Федерация

Показано, что пористые координационные полимеры (ПКП) 3d-металлов, содержащие хиральные центры в фрагментах депротонированных (S)-молочной, (R)-аспарагиновой кислот или тримезоил-(S)-аланина, характеризуются разными значениями сорбционной емкости в отношении индивидуальных оптических изомеров 2-бутанола при сорбции таких субстратов из газовой фазы, а разница между значениями сорбционной емкости в отношении (R)- и (S)-изомеров 2-бутанола коррелирует с величиной энантиомерного избытка, достигаемой при разделении рацемата спирта на соответствующем ПКП методом колоночной хроматографии.

Ключевые слова: хиральные пористые координационные полимеры, сорбция оптических изомеров, разделение рацемата, цинк, никель, кобальт, 2-бутанол, лактат, аминокислоты.

Разделение оптических изомеров органических веществ имеет первостепенное значение для нужд фармацевтики и биохимии [1, 2]. В настоящее время как одни из наиболее перспективных методов разделения оптических изомеров рассматриваются селективная сорбция и хроматография. Однако различие в способности хиральных сорбентов сорбировать оптические изомеры обычно очень мало, что обусловлено близостью химических свойств таких веществ [3]. Таким образом, актуальную задачу современной физической химии представляет определение факторов, влияющих на селективность сорбции оптических изомеров.

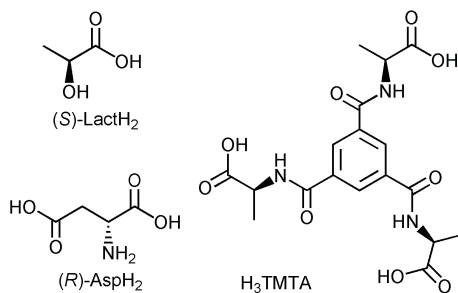
В настоящее время для хроматографического разделения широкого круга рацематов (в том числе, рацематов фармацевтических веществ — бензодиазепинов, бензотиадиазинов, дигидропиридинов и лактамов) используется ряд хиральных фаз, полученных на основе природных изомеров (например, производных винной кислоты) [3]. Относительно недавно начались

активные исследования нового класса пористых сорбентов — хиральных пористых координационных полимеров (ПКП), преимущества которых заключаются в возможности формирования кристаллической решетки с порами практически одинакового размера, наряду с возможностью введения хиральной группы в каждую элементарную ячейку вещества [4, 5]. Показано, что ПКП обладают высокой селективностью в отношении сорбции разных нехиральных газов [6] или органических веществ [7]. Относительно недавно начаты исследования применения хиральных ПКП для разделения оптических изомеров в газовой фазе, но уже можно сделать вывод о перспективности таких систем для анализа рацематов [8—13]. Эффективное разделение оптических изомеров с использованием хиральных ПКП может достигаться путем адсорбции из растворов и газовой фазы [10, 11, 14—17], хроматографии [8, 18—20] или пропускания рацемата через мембраны [9].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании различия сорбционной емкости хиральных ПКП в отношении чистых изомеров 2-бутанола, а также в ответе на вопрос о том, существует ли симбатность между сорбционной емкостью хирального ПКП в отношении чистого определенного изомера и способностью такого ПКП выделять оптический изомер из рацемата при хроматографии.

Эффективность разделения оптических изомеров спиртов в большинстве случаев существенно увеличивается с ростом количества функциональных групп в их составе, способных к относительно высокоэнергетическим взаимодействиям с функциональными группами сорбента. В то время как описаны примеры адсорбционного выделения одного из изомеров 2-бутанола с энантиомерным избытком (*ee*) около 100 % [16, 21] ($ee = 100 \% |c(R) - c(S)| / (c(R) + c(S))$), в большинстве случаев изомеры бутанола разделяются хуже, чем диолы или спирты, содержащие фенольные заместители (фенилэтанол и аналоги). Так, образцы диолов, выделенных из сорбента после адсорбции, характеризуются *ee* до 75 % [9, 14], селективность сорбции или хроматографического разделения 1-фенилэтанола (и аналогов), как правило, превышает селективность сорбции или хроматографического разделения 2-бутанола (и аналогов) [18, 19, 22]. В ряде случаев вообще не наблюдалось различия между адсорбцией [21] оптических изомеров бутанола хиральными ПКП или временем их удержания на хроматографической колонке [18, 19]. Таким образом, исследование факторов, влияющих на эффективность разделения оптических изомеров 2-бутанола хиральными ПКП, представляет нетривиальную задачу.

В настоящей работе исследованы как сорбция чистых оптических изомеров 2-бутанола из газовой фазы хиральными ПКП $[Zn_2(bdc)(Lact)(DMF)]_n \times nDMF$ (**1**·*n*DMF), $[Ni_2(asp)_2(bipy)]_n \cdot nCH_3OH \cdot nH_2O$ (**2**·*n*CH₃OH·*n*H₂O), $[Co_3(TMTA)_2(bipy)_4]_n \cdot 28nH_2O$ (**3**·28*n*H₂O) (Lact²⁻ = (*S*)-лактат, Asp²⁻ = дианион (*R*)-аспарагиновой кислоты, TMTA³⁻ = трианион тримезоил-(*S*)-аланина, bdc²⁻ = 1,4-бензолдикарбоксилат, bipy = 4,4'-бипиридин, DMF = N,N-диметилформамид), так и разделение рацемата 2-бутанола на хроматографических колонках, наполненных соединениями **1**·*n*DMF и **2**·*n*CH₃OH·*n*H₂O.



Экспериментальная часть

Коммерчески доступные реактивы и растворители использовали без дополнительной очистки. Оптические изомеры 2-бутанола («Acros Organics») содержали 99 % чистого изомера. Хиральные ПКП получены по известным методикам [14, 23, 24]. Состав образцов подтвержден данными элементного анализа с использованием анализатора «Carlo Erba 1106», а фазовая чистота — методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра «Bruker D8 Advance» (CuK_α-излучение, λ_{Cu} = 1,542 нм).

Для разделения рацемата 2-бутанола использовали хроматографическую колонку диаметром 3 мм длиной 20 см. Колонку заполняли сорбентом на 10 см и заливали 2-бутанолом доверху. Колонку выдерживали 30 мин, после чего по отдельности отбирали 4 пробы по 0,2 мл. Содержание чистых изомеров 2-бутанола в пробах проводили методом жидкостной хроматографии на колонке Chiralpak IB (длина 250 мм, внутренний диаметр 4,6 мм, скорость потока 0,5 мл/мин, элюент — смесь *n*-гексана с пропанолом-2 90 : 10 (по объему)). Абсолютную конфигурацию изомера 2-бутанола определяли путем сравнения его хроматограммы с хроматограммой чистого изомера. Перед анализом каждую порцию спирта, полученную после прохождения колонки (0,09 мл), модифицировали путем обработки фенилизотиоцианатом в 7 мл бензола при постоянном перемешивании при 70 °С в течение 24 ч. Образцы стандартов получали таким же методом исходя из 0,2 мл чистого (*R*)- или (*S*)-изомера спирта и 0,6 мл фенилизотиоцианата, при этом не наблюдали рацемизации.

Изотермы адсорбции чистых изомеров (*R*)-2-бутанола и (*S*)-2-бутанола из газовой фазы измеряли гравиметрически с использованием кварцевых микровесов. Каждая точка на изотерме адсорбции и десорбции соответствует равновесному состоянию (отсутствию изменения веса при определенном давлении). Перед сорбционными измерениями образцы выдерживали в ацетоне в течение 5 сут (ацетон меняли раз в день), после чего активировали при 120 °С и 10⁻² торр.

Для измерения изотермы адсорбции рацемата 2-бутанола из раствора навески **1** по 100 мг выдерживали в порциях раствора 2-бутанола в CCl₄ (1 мл раствора, содержание 2-бутанола варьировали от 40 до 350 мг/мл) при постоянном перемешивании в течение 24 ч при 20 °С, после чего концентрацию 2-бутанола в равновесной смеси определяли методом газовой хроматографии с использованием калибровочной кривой. Для анализа использовали колонку DB WAXeter (30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, пленка носителя 0,25 мкм).

Результаты и обсуждение

Соединения 1—3 представляют собой 3D-координационные полимеры [14, 23, 24]. Оптическая активность этих ПКП обусловлена наличием в их составе хиральных фрагментов окси- или аминокислот — (*S*)-молочной, (*R*)-аспарагиновой или триэзоил-(*S*)-аланина соответственно. Поры в кристаллических решетках исследованных ПКП представляют собой каналы, диаметр которых в сольватированных соединениях составляет в среднем 5 Å в случае 1·*n*DMF [23], 4 Å в случае 2·1,28CH₃OH×0,72H₂O [14], 7 Å в случае 3·28H₂O [24]. ПКП 1—3 не содержат вакансий в координационных сферах ионов металлов. В то же время при десольватации 1·*n*DMF из состава этого соединения удаляются как сольватные, так и координированные молекулы DMF, что ведет, таким образом, к образованию координационно-ненасыщенного иона Zn²⁺ (это соединение далее обозначается 1'). Такая десольватация происходила при подготовке образца (нагревание при 120 °С в вакууме) для исследования сорбции чистых изомеров 2-бутанола из газовой фазы (по данным дериватографии температура десольватации 1 при атмосферном давлении составляет 200 °С [23]). Значения объема пор, который может быть занят молекулами растворителя в 1·*n*DMF, 2·1,28CH₃OH×0,72H₂O и 3·28H₂O, рассчитанный по кристаллографическим данным с использованием программы Platon [25] в предположении, что кристаллическая решетка при десольватации не меняется, составляют 0,53; 0,14 и 0,35 см³/г для молекулы-зонда с *r* = 1,4 Å соответственно (все молекулы растворителя, в том числе координированный DMF в 1·*n*DMF, удалены). При этом расчет показывает, что поры и полости в этих соединениях могут быть заняты только молекулами с *r* < 2,7 Å для 1·*n*DMF, *r* < 2,2 Å в случае 2·1,28CH₃OH×0,72H₂O и *r* < 3,4 Å для 3·28H₂O.

Из газовой фазы при 303 К во всем диапазоне *p/p_s* образец 1' лучше сорбирует (*R*)-2-бутанол, чем (*S*)-изомер (рис. 1). Изотерма адсорбции (*R*)-2-бутанола резко растет начиная от очень малых давлений (*p/p_s* = 3,5·10⁻³), и при *p/p_s* = 0,25 сорбционная емкость 1' достигает 0,12 см³/г. Дальнейшее увеличение давления *p* приводит к плавному росту количества адсорбированного (*R*)-2-бутанола до 0,19 см³/г при *p/p_s* = 0,90, после чего наблюдается резкий рост изотермы до 0,79 см³/г при *p/p_s* = 0,98. В отличие от (*R*)-изомера, сорбция (*S*)-изомера начинается при *p/p_s* ≈ 0,02, при *p/p_s* = 0,07 комплекс 1' сорбирует 0,016 см³/г (*R*)-2-бутанола, после чего изотерма плавно возрастает до 0,089 см³/г при *p/p_s* = 0,90. Повышение *p*, как и в случае (*R*)-изомера, ведет к увеличению количества адсорбированного (*S*)-2-бутано-

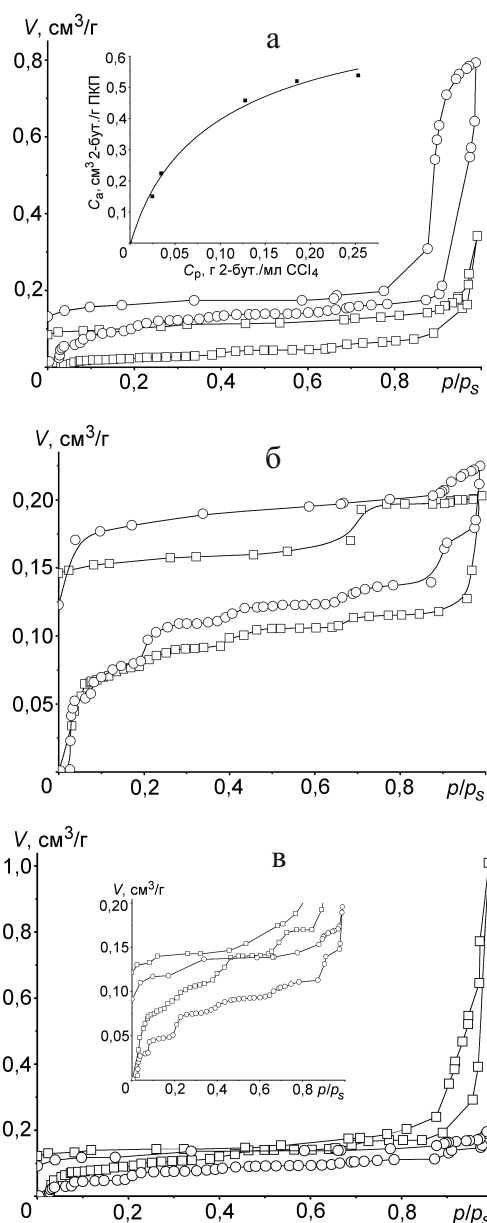


Рис. 1. Изотермы сорбции (*R*)-2-бутанола (○) (*S*)-2-бутанола (□) комплексами 1' (а), 2 (б) и 3 (в); *T* = 303 К. Вставки: а — изотерма адсорбции рацемата 2-бутанола из раствора в CCl₄ при 293 К; в — изотерма в диапазоне *V* от 0 до 0,2 см³/г.

ла, достигая 0,34 см³/г при *p/p_s* = 0,98. В целом форма изотермы адсорбции (*S*)-2-бутанола подобна форме изотермы адсорбции (*R*)-изомера, но во всем диапазоне *p/p_s* сорбционная емкость в отношении (*S*)-изомера ниже в 2—4 раза. Отметим, что координация 2-бутанола к иону Zn²⁺ (если она происходит) не является единственной причиной адсорбции, потому что на изотермах нет перегибов при достижении соотношения 2-бутанола и Zn²⁺, равного 1 моль/моль.

В отличие от соединения **1'** изотермы адсорбции изомеров 2-бутанола комплексом **2** практически идентичны в диапазоне p/p_s от 0 до 0,19, при более высоких давлениях сорбционная емкость в отношении (*R*)-изомера превышает сорбционную емкость в отношении (*S*)-изомера; в диапазоне p/p_s от 0,23 до 0,87 разница между изотермами составляет примерно 0,02 см³/г (около 10 %). Как и в случае **1**, изотермы адсорбции 2-бутанола соединением **2** резко повышаются при увеличении давления при $p/p_s > 0,93$.

Соединение **3** во всем диапазоне давлений сорбирует (*S*)-2-бутанол лучше, чем (*R*)-изомер. Различия в сорбционной емкости составляет около 0,03—0,06 см³/г при p/p_s от 0,08 до 0,87, однако при повышении давления до значений p/p_s , превышающих 0,98, изотерма сорбции (*S*)-2-бутанола резко возрастает до 1,0 см³/г (точка не показана на рис. 1), а наибольшая сорбционная емкость в отношении (*R*)-изомера составляет 0,2 см³/г.

Форма изотерм адсорбции изомеров 2-бутанола не соответствует изотермам типа I (адсорбция в микропористых сорбентах) по классификации IUPAC [26]. Кинетический радиус 2-бутанола r составляет около 2,6 Å (в предположении, что значение r 2-бутанола близко к значению r 2-метилпропана [6]). Значения объема пор, который может быть занят молекулами с $r = 2,6$ Å, составляют 0,11 см³/г в **1**·*n*DMF и 0,17 см³/г в **3**·28*n*H₂O. В случае **2**·*n*1,28CH₃OH·0,72*n*H₂O, как отмечалось выше, поры могут быть заняты молекулами с $r < 2,2$ Å, а объем пор для молекулы с $r = 2,1$ Å составляет 0,08 см³/г. Таким образом, объем как минимум одного из изомеров адсорбированного 2-бутанола в случае всех трех комплексов даже до начала резкого подъема изотерм при высоких давлениях превышает величину объема пор, который может быть занят этим субстратом в предположении, что кристаллическая решетка ПКП не меняется (для **1** — 0,19 см³/г (*R*)-изомера при $p/p_s = 0,78$; для **2** — оба изомера; для **3** — 0,19 см³/г (*S*)-изомера при $p/p_s = 0,89$).

На дифрактограмме образца **1**·*n*DMF, выдержанного в рацемате 2-бутанола, возникают новые малоугловые рефлексы при $2\theta = 2,34^\circ$; $4,36^\circ$ и $4,55^\circ$ (отвечающие межплоскостным расстояниям 37,7; 20,2 и 19,4 Å соответственно), а также широкий рефлекс $6,7^\circ$. Кроме того, в диапазоне 2θ от $7,5^\circ$ до 35° возникают новые рефлексы, а некоторые рефлексы **1**·*n*DMF исчезают. После испарения 2-бутанола при комнатной температуре «новые» рефлексы исчезают и дифрактограмма образца становится подобной дифрактограмме исходного комплекса. Такие изменения могут быть признаком искажения ячейки соединения **1** и проявления рефлекса 001, который отсутствовал на дифрактограмме исходного соединения из-за систематического погашения реф-

лексов в кристаллах пространственной группы $P2_12_12_1$ (орторомбическая сингония; теоретическое положение рефлекса в соединении **1** $2\theta = 4,30^\circ$), а также может быть признаком появления новой фазы, которая может формироваться вследствие реакции **1** с бутанолом.

В случае всех трех изученных ПКП изотермы десорбции обоих изомеров 2-бутанола образцами **1'**, **2** и **3** не совпадают с изотермами адсорбции, а уменьшение давления до нуля не ведет к полной десорбции этого спирта (рис. 1). На основании описанных выше данных можно заключить, что взаимодействие 2-бутанола с ПКП **1'**, **2** и **3** не является классической физической адсорбцией в микропорах. В области малых давлений отличия формы изотерм от ожидаемой для микропористых сорбентов могут быть связаны с затрудненной диффузией этого спирта в порах, и все описанные данные согласуются с предположением о перестройке структуры сорбента (например, изменение конформации функциональных групп лигандов при взаимодействии с 2-бутанолом). Предположение о перестройке структуры ПКП **1** и **3** при взаимодействии с 2-бутанолом также может объяснять резкий рост изотерм при высоких давлениях: в случае если подъем изотерм при высоких давлениях был бы связан с конденсацией этого спирта на поверхности микрокристаллов, отличия между изотермами сорбции оптических изомеров не наблюдались бы, а при отсутствии структурной перестройки сорбционная емкость не превышала бы величину объема пор. Такая перестройка структуры **1** при взаимодействии с молекулами-гостями может быть подобна структурной перестройке хирального ПКП $[Zn_2(bda)_2(dabco)]_n$ ($bda = (R)$ -2,2'-дигидрокси-1,10-бинафтил-5,5'-дикарбоновая кислота, $dabco = 1,4$ -диазабицикло[2.2.2]октан) [27]. Очевидно, разная адсорбция (*R*)- и (*S*)-изомеров обусловлена отличиями в энергии взаимодействия оптических изомеров этого спирта с хиральными группами в составе ПКП, что связано с разным расположением двух или большего числа функциональных групп, взаимодействующих с асимметричными фрагментами сорбента, в изомерах 2-бутанола [28].

Селективность ПКП по отношению к сорбции чистых оптических изомеров может быть оценена селективностью сорбции es , которая определяется как отношение количеств изомеров, сорбируемых в одинаковых условиях [13]. По критерию es соединения **1'**—**3** в случае сорбции изомеров из газовой фазы превосходят селективность ПКП $[Ni_3(btc)_2(3-pic)_6(1,2-pd)_3]_n$ в сорбции этил-3-гидроксипропаноата [12] и сравнимы с селективностью ПКП $[Zn_2(cam)_2(dabco)]_n$ в сорбции 2,5-гександиола [13] (обозначения лигандов и

Результаты разделения некоторых спиртов хиральными ПКП

Комплекс, метод	Субстрат	Результат разделения	Литература
Сорбция из газовой фазы			
1'	(<i>R</i>)-2-Бутанол/(<i>S</i>)-2-Бутанол	$es = 0,19/0,09 \text{ см}^3/\Gamma = 2,1^a$	Наст. работа
2		$es = 0,17/0,12 \text{ см}^3/\Gamma = 1,4^a$	Наст. работа
3		$es = 0,13/0,21 \text{ см}^3/\Gamma = 0,6^a$	Наст. работа
$[\text{Ni}_3(\text{btc})_2(3\text{-pic})_6(1,2\text{-pd})_3]_n^{\delta}$	(<i>R</i>)-Этил-3-гидроксibuтират	$es = 0,524(1)/0,494(1) \text{ см}^3/\Gamma = 1,06^b$	[12]
$[\text{Zn}_2(\text{cam})_2(\text{dabco})]_n^{\Gamma}$	(<i>2R,5R</i>)-2,5-Гександиол/ (<i>2S,5S</i>)-2,5-Гександиол	$es = 0,388/0,254 \mu\text{г}/\text{см}^2 = 1,5^{\Gamma}$	[13]
$[\text{Ni}_3(\text{btc})_2(3\text{-pic})_6(1,2\text{-pd})_3]_n^{\delta}$	Рацемат этил-3-гидроксibuтирата	$ee = 0,7\text{—}1,0 \%$ ^д	[12]
Хроматография			
1	Рацемат 2-бутанола	$ee_{\text{max}} = 4,4 \pm 1,5 \%$	Наст. работа
$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_{4/3}(\text{L1})(\text{DEF})_{19}(\text{H}_2\text{O})_6]_n^{\epsilon}$	2-Бутанол	Нет отличия между (<i>R</i>)- и (<i>S</i>)-изомерами	[18]
	1-Фенилэтанол	$t_r(\text{R}) = 11,2 \text{ мин}; t_r(\text{S}) = 7,8 \text{ мин}$	[18]
$[\text{Cu}(\text{sala})]_n^{\kappa}$	О-Трифторацетил-2-метилбутанол-1	$\alpha = k_2/k_1 = 1,01$	[19]
	О-Трифторацетил-1-фенилэтанол	$\alpha = k_2/k_1 = 1,29$	[19]
Сорбция жидкого субстрата или сорбция из раствора (<i>ee</i> относятся к спирту, выделенному из сорбента после сорбции)			
1	Рацемат 2-бутанола	$ee = 14 \%$	[22]
$[\text{M}_3(\text{L3})_3\text{Cu}(\text{L4})]_n^3$	Рацемат 2-бутанола	ee от 45,2 до 77,1 %	[17]
$[\text{Cd}(\text{QA})_2]_n^{\text{и}}$	Рацемат 2-бутанола	$ee = 98,2 \%$	[21]
1	Рацемат 1-фенилэтанола	$ee = 21 \%$	[22]
2 ^к	Рацемат 1,3-бутандиола	$ee = 17,9^{\text{к}}$	[14]
	Рацемат 1,2-бутандиола	$ee = 5,1^{\text{к}}$	[14]
	Рацемат 2,3-бутандиола	$ee = 1,5^{\text{к}}$	[14]

^a $V((R)\text{-}2\text{-бутанола})/V((S)\text{-}2\text{-бутанола})$ при $p/p_s = 0,9$, $T = 303 \text{ K}$; es — энантиоселективность; ^б сорбция из газовой фазы, 1,2-pd = 1,2-пропандиол, 3-pic = 3-пиколин, $\text{H}_3\text{btc} = 1,3,5\text{-бензолтрикарбоновая кислота}$; ^в оценка по Дубинину — Радушкевичу для вариантов сорбции сорбентом на основе (*S*)-1,2-pd/(*R*)-1,2-pd, $T = 300 \text{ K}$; ^г $\text{H}_2\text{cam} = (1R,3S)\text{-камфорная кислота}$, dabco = 1,4-дизабицикло(2.2.2)октан; $m((2R,5R)\text{-}2,5\text{-гександиола})/m((2S,5S)\text{-}2,5\text{-гександиола})$; ^д избыток (*S*)-субстрата в сорбенте на основе (*R*)-1,2-pd/избыток (*R*)-субстрата в сорбенте на основе (*S*)-1,2-pd; ^е хроматография отдельных изомеров на колонке, $l = 5 \text{ см}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$; t_r — время удерживания субстрата на хроматографической колонке $\text{H}_3\text{btb} = 1,3,5\text{-трис-(4-карбокисифенил)бензол}$, $\text{H}_2\text{L1} = 2\text{-(N-(4S)-бензил-2-оксалолидинонидиль)-1,4-бензолдикарбоновая кислота}$, DEF = N,N-диэтилформамид; ^ж хроматография рацемата на колонке; $l = 2 \text{ м}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{sala} = \text{N-(2-гидроксибензил)-(S)-аланин}$; α — фактор разделения; ^з $\text{M} = \text{Cd}^{\text{II}}$ или Zn^{II} ; L3H₂ = 1,4-бензолдикарбоновая кислота или 1,4-транс-циклогександикарбоновая кислота; L4 = основание Шиффа из 4-гидрокси-3-формил-5-алкилпиридина и (1*R*,2*R*)-циклогександиамина или (1*S*,3*R*)-2,2-диметилциклопентан-1,3-диамина; ^и сорбция из жидкой фазы, HQA = 6'-метокси-(8*S*,9*R*)-цинхонан-9-ол-3-карбоновая кислота; сорбируется предпочтительно (*S*)-изомер; ^к сорбция из жидкой фазы, 278 K, ee приведены без поправки на ee исходного спирта.

конфигурации хиральных центров приведены в таблице). Учитывая, что молекула 2-бутанола содержит только одну гидроксигруппу, способную к образованию водородных связей со структурными элементами ПКП, высокое значение es для 1'—3 по сравнению с es сорбции изомерных 2,5-гександиолов $[\text{Zn}_2(\text{cam})_2(\text{dabco})]_n$ не может объясняться только

ролью многоцентровых взаимодействий, а, вероятно, связано также с лучшим соответствием размера пор ПКП размеру пор субстрата (ПКП $[\text{Zn}_2(\text{cam})_2(\text{dabco})]_n$ содержит каналы размером $3 \times 3,5 \text{ \AA}$ [29], однако структура этого соединения, вероятно, более устойчива к перестройке в условиях эксперимента по сравнению с комплексом 1).

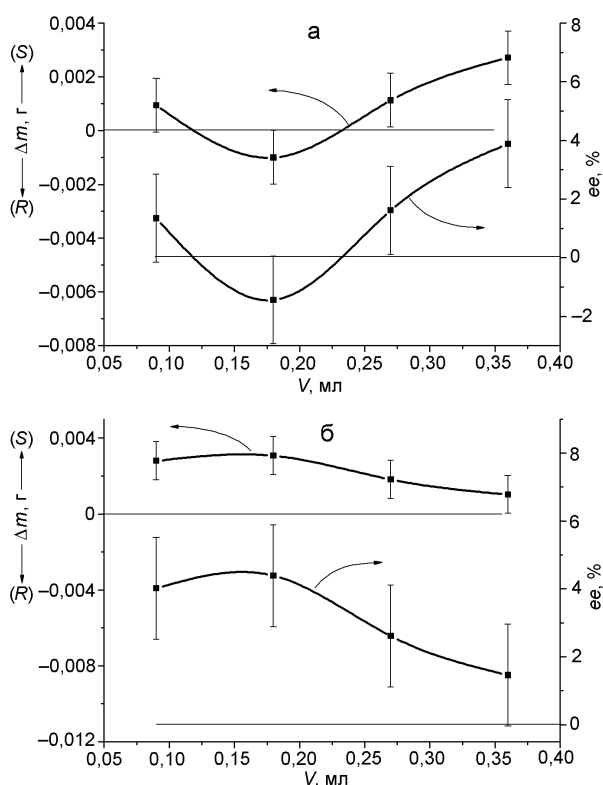


Рис. 2. Результаты анализа раствора, полученного после пропускания рацемата 2-бутанола через колонку, заполненную ПКП $1 \cdot n\text{DMF}$, без предварительного выдерживания рацемата на колонке (а) и после 45-минутного выдерживания рацемата на колонке (б).

Важность соответствия размера пор и субстрата для эффективности разделения оптических изомеров отмечалась ранее [17].

Для определения сорбционной емкости $1 \cdot n\text{DMF}$ в отношении 2-бутанола из раствора была измерена равновесная изотерма адсорбции этого спирта из раствора в CCl_4 (рис. 1, а). Изотерма описывается уравнением Ленгмюра. Оценка по Ленгмюру максимального достигнутого количества адсорбированного 2-бутанола (из рацемата) соединением **1** дает значение $0,79(3) \text{ см}^3/\text{г}$ ($4,8$ моль/моль Zn_2). Это значение примерно соответствует сорбционной емкости **1'** в отношении (R)-изомера из газовой фазы при исследовании образца $1 \cdot n\text{DMF}$; близость этих величин может быть косвенным признаком незначительной адсорбции CCl_4 . Отметим, что образец $1 \cdot n\text{DMF}$ показал более высокую эффективность в разделении оптических изомеров, и по этой причине были исследованы сорбционные характеристики сольватированного образца.

С целью определения влияния растворителя на селективность сорбции изомеров комплексом $1 \cdot n\text{DMF}$ нами была исследована сорбция 2-бутанола

из растворов, содержащих рацемат этого спирта в разных растворителях ($0,17 \text{ г } 1 \cdot n\text{DMF}$ в 2 мл раствора с концентрацией $5,5 \text{ М}$). Установлено, что использование растворов в CCl_4 или бензоле не приводит, в пределах ошибки, к появлению избытка оптического изомера в растворе, а в случае раствора в 1,4-диоксане найден избыток (S)-изомера в растворе, величина его энантиомерного избытка в растворе ee составляет около $0,4 \pm 0,2 \%$. Такой избыток (S)-изомера в растворе соответствует избытку около 16% (R)-изомера в твердой фазе, что согласуется с найденной ранее величиной ee для 2-бутанола, выделенного из образца $1 \cdot n\text{DMF}$ после его выдерживания в рацемате 2-бутанола без растворителя (14%) [22]. В случае сорбции рацемата 2-бутанола активированным образцом **1'** достигается вдвое меньший избыток (S)-изомера в растворе по сравнению с $1 \cdot n\text{DMF}$.

Пропускание рацемата 2-бутанола через колонку, наполненную образцом $1 \cdot n\text{DMF}$ (массой $0,45 \text{ г}$), без выдерживания 2-бутанола в колонке для приближения к состоянию адсорбционного равновесия (так называемое уравнивание системы) ведет к обогащению смеси (S)-изомером (соответственно, сорбируется (R)-изомер (рис. 2, а)). Однако значительный энантиомерный избыток наблюдается только после пропускания $0,3 \text{ мл}$ рацемата. В случае предварительного выдерживания колонки с 2-бутанолом в течение 45 мин в растворе, выходящем из колонки, наблюдается избыток (S)-2-бутанола (рис. 2, б), и его энантиомерный избыток во второй порции (от $0,09$ до $0,18 \text{ мл}$) составляет $ee = 4,4 \pm 1,5 \%$. Таким образом, колонка, содержащая $0,45 \text{ г}$ сорбента, позволяет получить $0,07 \text{ г}$ раствора, содержащего энантиомерный избыток (S)-2-бутанола $4,4 \pm 1,5 \%$, или $0,3 \text{ г}$ раствора с $ee = 3,1 \%$. Удержание (R)-2-бутанола на хроматографической колонке согласуется с более высокой адсорбцией именно этого изомера из газовой фазы. В отличие от изученных ранее ПКП $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_{4/3}(\text{L1})(\text{DEF})_{19}(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ [18] и $[\text{Cu}(\text{sala})]_n$ [19], использование **1** в качестве носителя для хроматографии позволяет разделять оптические изомеры 2-бутанола (таблица; отметим, что значение ee образца спирта после пропускания через хроматографическую колонку заведомо ниже, чем ee образцов спирта, выделенного из сорбента после выдерживания в рацемате).

Пропускание 2-бутанола через колонку, наполненную $2 \cdot n\text{CH}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, не приводит к разделению изомеров, что согласуется с незначительным отличием между изотермами сорбции изомеров 2-бутанола из газовой фазы. В случае сорбции изомерных бутандиолов соединением **2** достигаются относительно невысокие значения ee — на уровне величин ee ,

найденных для сорбции одноатомных спиртов соединением **1** (таблица). Таким образом, меньшая эффективность **2** в хроматографическом разделении рацемата 2-бутанола по сравнению с соединением **1** в целом коррелирует с эффективностью этих ПКП в адсорбционном разделении оптических изомеров спиртов.

В результате проведенного исследования показано, что сорбция оптических изомеров 2-бутанола на ПКП **1—3** из газовой фазы отличается; соединения **1** и **2** лучше сорбируют (*R*)-2-бутанол, тогда как **3** лучше сорбирует (*S*)-2-бутанол. Сорбция 2-бутанола соединениями **1—3** не является классической физической адсорбцией и, вероятно, сопровождается перестройкой структуры сорбента. Установлено, что разбавление рацемата 2-бутанола бензолом или CCl_4 ухудшает селективность сорбции изомеров комплексом **1**-DMF, в то время как использование раствора 2-бутанола в 1,4-диоксане в пределах ошибки не влияет на способность этого ПКП разделять оптические изомеры. ПКП **1** при использовании в качестве неподвижной фазы для хроматографического разделения рацемата 2-бутанола преимущественно удерживает (*R*)-2-бутанол, в то время как использование **2** не приводит к разделению изомеров, что согласуется с различием между сорбционной емкостью этих ПКП в отношении оптических изомеров 2-бутанола из газовой фазы (различие в сорбционной емкости **1'** в отношении разных изомеров 2-бутанола превышает различие в сорбционной емкости **2**). Принимая во внимание зависимость эффективности хроматографического разделения оптических изомеров от времени выдерживания рацемата на колонке, а также различие в равновесной сорбции чистых изомеров 2-бутанола из газовой фазы, можно заключить, что хроматографическое разделение оптических изомеров комплексом **1** достигается благодаря различиям термодинамических характеристик адсорбции изомеров, а не возможным отличиям в скорости их адсорбции.

Литература

1. Ленинджер А. Основы биохимии. — М.: Мир, 1985. — Т. 1.
2. Машковский М. Лекарственные средства. — М.: Новая волна, 2014.
3. Алленмарк С. Хроматографическое разделение энантиомеров. — М.: Мир, 1991.
4. Юткин М. П., Дыбцев Д. Н., Федин В. П. // Успехи химии. — 2001. — **80**. — С. 1061—1086.
5. Yoon M., Srirambalaji R., Kim K. // Chem. Rev. — 2012. — **112**. — P. 1196—1231.
6. Li J.-R., Kuppler R. J., Zhou H.-C. // Chem. Soc. Rev. — 2009. — **38**. — P. 1477—1504.
7. Zou R., Abdel-Fattah A. I., Xu H. et al. // Cryst. Eng. Commun. — 2010. — **12**. — P. 1337—1353.
8. Kuang X., Ma Y., Su H. et al. // Anal. Chem. — 2014. — **86**. — P. 1277—1281.
9. Huang K., Dong X., Ren R., Jin W. // AIChE Journal. — 2013. — **59**. — P. 4364—4372.
10. Li P., He Y., Guang J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2014. — **136**. — P. 547—549.
11. Dybtsev D. N., Yutkin M. P., Samsonenko D. G. et al. // Chem. Eur. J. — 2010. — **16**. — P. 10348—10356.
12. Bradshaw D., Prior T. J., Cussen E. J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2004. — **126**. — P. 6106—6114.
13. Liu B., Shekhah O., Arslan H. K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2012. — **51**. — P. 807—810.
14. Vaidhyanathan R., Bradshaw D., Rebilly J.-N. et al. // Ibid. — 2006. — **45**. — P. 6495—6499.
15. Seo J. S., Whang D., Lee H. et al. // Nature. — 2000. — **404**. — P. 982—986.
16. Li G., Yu W., Ni J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2008. — **47**. — P. 1245—249.
17. Das M. C., Guo Q., He Y. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2012. — **134**. — P. 8703—8710.
18. Padmanaban M., Müller P., Lieder C. et al. // Chem. Commun. — 2011. — **47**. — P. 12089—12091.
19. Xie S.-M., Zhang Z.-J., Wang Z.-Y., Yuan L.-M. // J. Amer. Chem. Soc. — 2011. — **133**. — P. 11892—11895.
20. Nuzhdin A. L., Dybtsev D. N., Bryliakov K. P. et al. // Ibid. — 2007. — **129**. — P. 12958—12959.
21. Rood J. A., Noll B. C., Henderson K. W. // Main Group Chem. — 2009. — **8**. — P. 237—250.
22. Suh K., Yutkin M. P., Dybtsev D. N. et al. // Chem. Commun. — 2012. — **48**. — P. 513—515.
23. Dybtsev D. N., Nuzhdin A. L., Chun H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2006. — **45**. — P. 916—920.
24. Chen Z., Liu X., Zhang C. et al. // Dalton Trans. — 2011. — **40**. — P. 1911—1918.
25. Van der Sluis P., Spek A. L. // Acta Crystallogr. A. — 1990. — **46**. — P. 194—201.
26. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W. et al. // Pure & Appl. Chem. — 1985. — **57**. — P. 603—619.
27. Kitao T., Tokunaga Y., Umeyama D. et al. // Inorg. chim. acta. — 2015. — **424**. — P. 221—225.
28. Dalglish C. E. // J. Chem. Soc. — 1952. — P. 137—141.
29. Dybtsev D. N., Yutkin M. P., Peresyphkina E. V. et al. // Inorg. Chem. — 2007. — **46**. — P. 6843—6845.

Поступила в редакцию 28 ноября 2014 г.

Сорбція і розділення оптичних ізомерів 2-бутанолу хіральними пористими координаційними полімерами

Ю. А. Сацка¹, Н. П. Комарова², К. С. Гавриленко^{2,3}, О. В. Манойленко²,
Ж. В. Черненко¹, М. А. Кіскін⁴, С. В. Колотілов¹, І. Л. Єрьомєнко⁴, В. М. Новоторцев⁴

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: svk001@mail.ru

² ТОВ “Снамін”
вул. Червоноткацька, 61, Київ 03022, Україна. E-mail: kgavrio@mail.ru

³ Науково-виробничий хіміко-біологічний центр Київського національного університету імені Тараса Шевченка
вул. Червоноткацька, 61, Київ 03022, Україна

⁴ Інститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
Ленинский просп., 31, Москва 119991, ГСП-1, Российская Федерация

Показано, що пористі координаційні полімери (ПКП) 3d-металів, які містять хіральні центри у фрагментах депротонованих (S)-молочної, (R)-аспарагінової кислот або тримезойл-(S)-аланіну, характеризуються різними значеннями сорбційної ємності у відношенні індивідуальних оптичних ізомерів 2-бутанолу при сорбції таких субстратів з газової фази, а різниця між значеннями сорбційної ємності у відношенні (R)- і (S)-ізомерів 2-бутанолу корелює з величиною енантіомерного надлишку, який досягається при розділенні рацемату спирту на відповідному ПКП методом колонкової хроматографії.

Ключові слова: хіральні пористі координаційні полімери, сорбція оптичних ізомерів, розділення рацемату, цинк, нікель, кобальт, 2-бутанол, лактат, амінокислоти.

Sorption and Separation of Optical Isomers of 2-Butanol by Chiral Porous Coordination Polymers

Yu. A. Satska¹, N. P. Komarova², K. S. Gavrilenko^{2,3}, O. V. Manoylenko²,
Zh. V. Chernenko¹, M. A. Kiskin⁴, S. V. Kolotilov¹, I. L. Eremenko⁴, V. M. Novotortsev⁴

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: svk001@mail.ru

² Enamine Ltd.
Vul. Chervonotkatska, 61, Kyiv 03022, Ukraine. E-mail: kgavrio@mail.ru

³ ChembioCenter, Taras Shevchenko National University of Kyiv
Vul. Chervonotkatska, 61, Kyiv 03022, Ukraine

⁴ N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
Leninsky Prosp., 31, Moscow 119991, GSP-1, Russian Federation

It was shown that porous coordination polymers (PCPs) of 3d metals containing chiral centers in fragments of deprotonated (S)-lactic, (R)-aspartic acids or trimesoyl-(S)-alanine were characterized by different values of sorption capacity in respect to individual optical isomers of 2-butanol in the case of such substrate sorption from gaseous phase, and the difference between the sorption capacity values in respect to (R)- and (S)- isomers of 2-butanol correlated with the value of enantiomeric excess achieved at separation of the racemic alcohol on corresponding PCP by column chromatography.

Key words: chiral coordination polymers, sorption of optical isomers, separation of racemate, zinc, nickel, cobalt, 2-butanol, lactate, aminoacids.