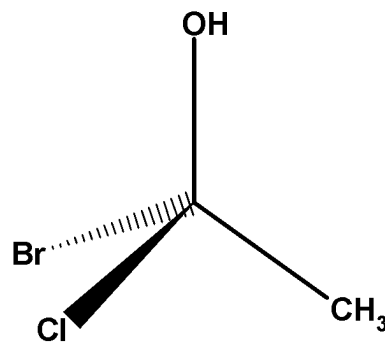
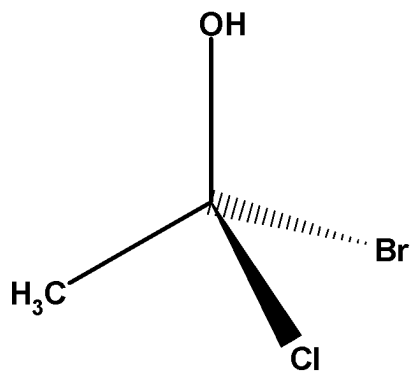


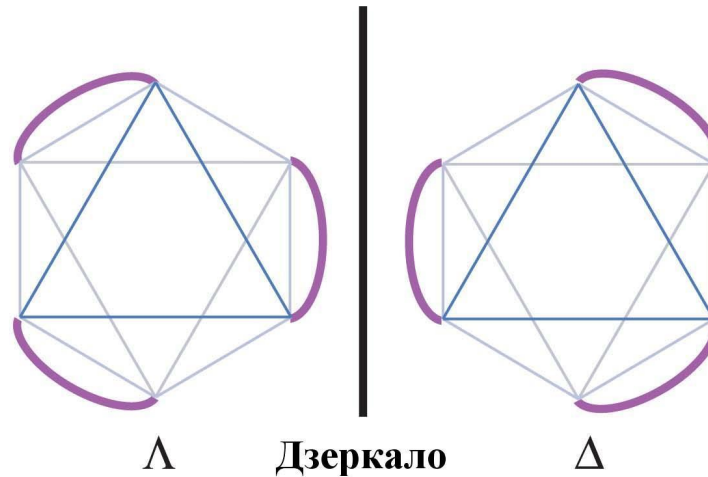
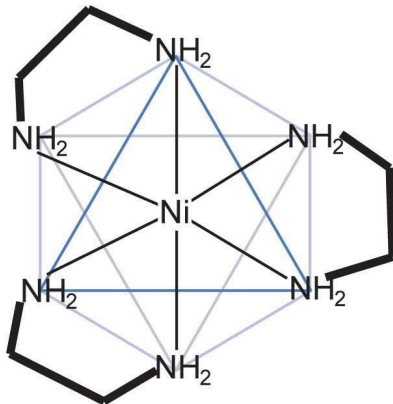
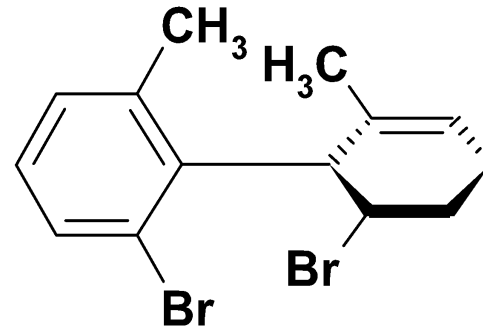
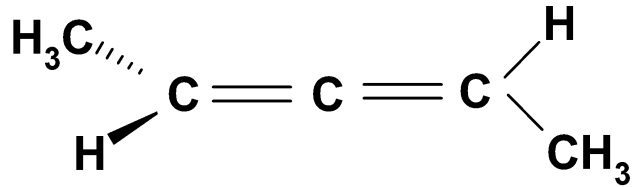
**СТВОРЕННЯ І
ЗАСТОСУВАННЯ
ХІРАЛЬНИХ СОРБЕНТІВ**

Задача: розділення або детектування оптично-активних ізомерів (хіральних сполук). Задача є важливою для біохімії, біотехнології, фармацевтики тощо.

Причина оптичної активності – асиметрія молекули, можливість існування двох форм, що співвідносяться як дзеркальні відбиття.



Приклади хіральних молекул



Особливість задачі: майже усі фізичні і хімічні властивості оптичних ізомерів є ідентичними.

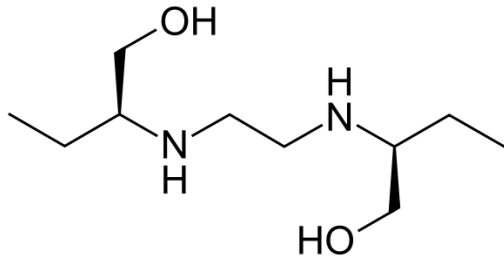
Відмінності у фізичних властивостях:

- різні напрямки обертання поляризованого світла

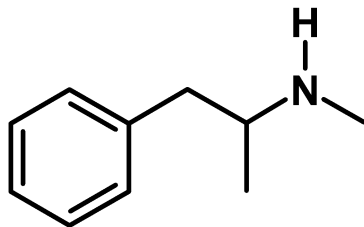
Відмінності у хімічних властивостях:

- різна взаємодія з хіральноними сполуками, що обумовлено кращою або гіршою “комплементарністю” реагентів.

Важливість розділення і/або аналізу оптичних ізомерів



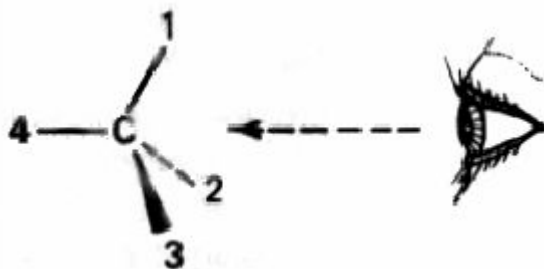
Етамбутол – один ізомер є лікарським засобом проти туберкульозу, інший викликає сліпоту



Метамфетамін - D-ізомер є стимулятором ЦНС (наркотик, використання сильно обмежено), L-ізомер не стимулює ЦНС, але стимулює ПНС (застосовується як лікарський препарат)

Позначення оптичних ізомерів

За хімічною природою замісників (абсолютна конфігурація):



Замісники нумеруються по старшинству. “Наймолодший” розміщується найдалше від ока.

Старшинству спадає за годинниковою стрілкою – R-ізомер

Старшинству спадає проти годинникової стрілки – S-ізомер

За обертанням площини поляризації світла:

Площина обертається проти годинникової стрілки – L-ізомер

Площина обертається за годинниковою стрілкою – D-ізомер

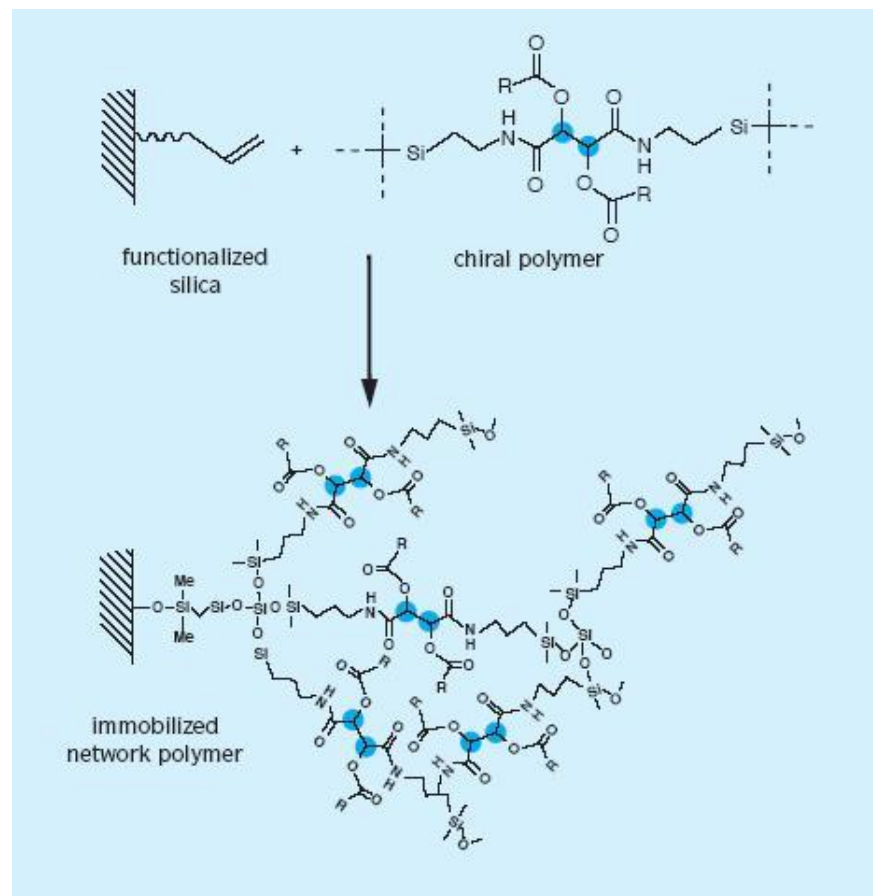
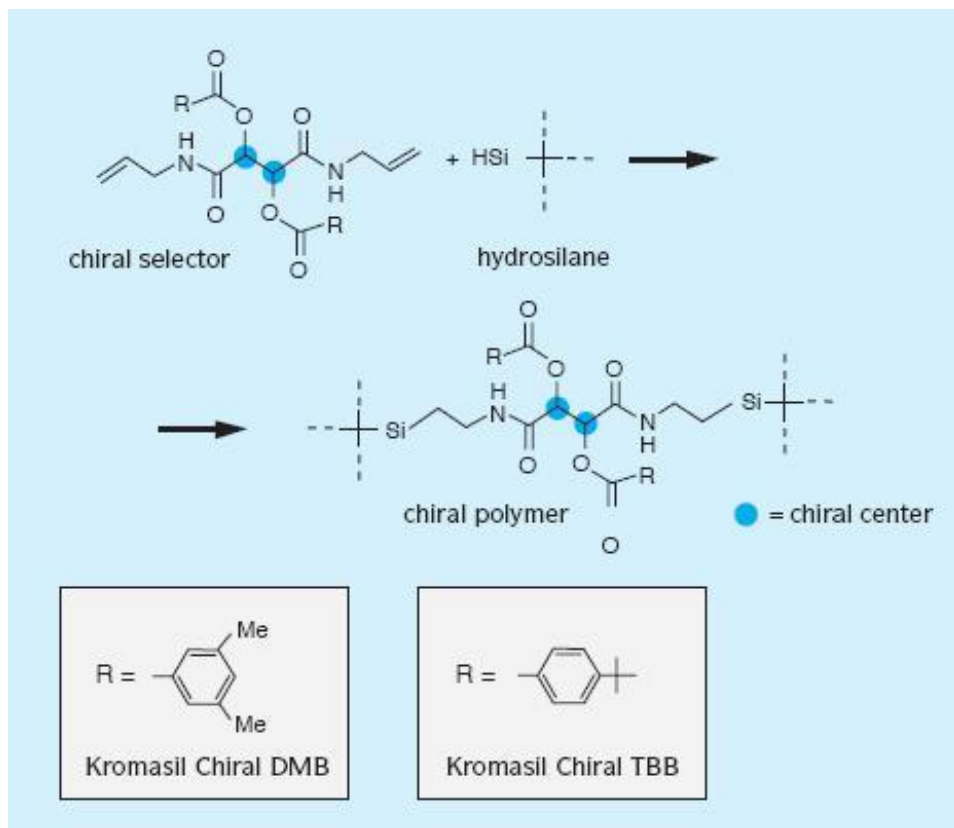
Методи розділення оптичних ізомерів

- Кристалізація солей з хіральними катіонами або аніонами
- Сорбція на хіральному сорбенті, хроматографія на хіральному носії
- Біосинтез хіральної молекули
- Біорозклад одного з хіральних ізомерів

Комерційні сорбенти для хроматографії

Сорбенти типу Kromasil-Chiral (на основі похідних винної кислоти)

<http://www.bcmst.ru/analyt2/3/>



Створення мультифункціональних матеріалів на основі хіральних молекул

Поєднання хіральності з:

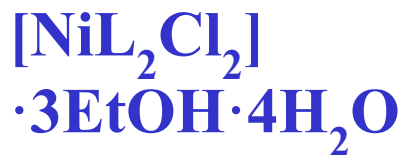
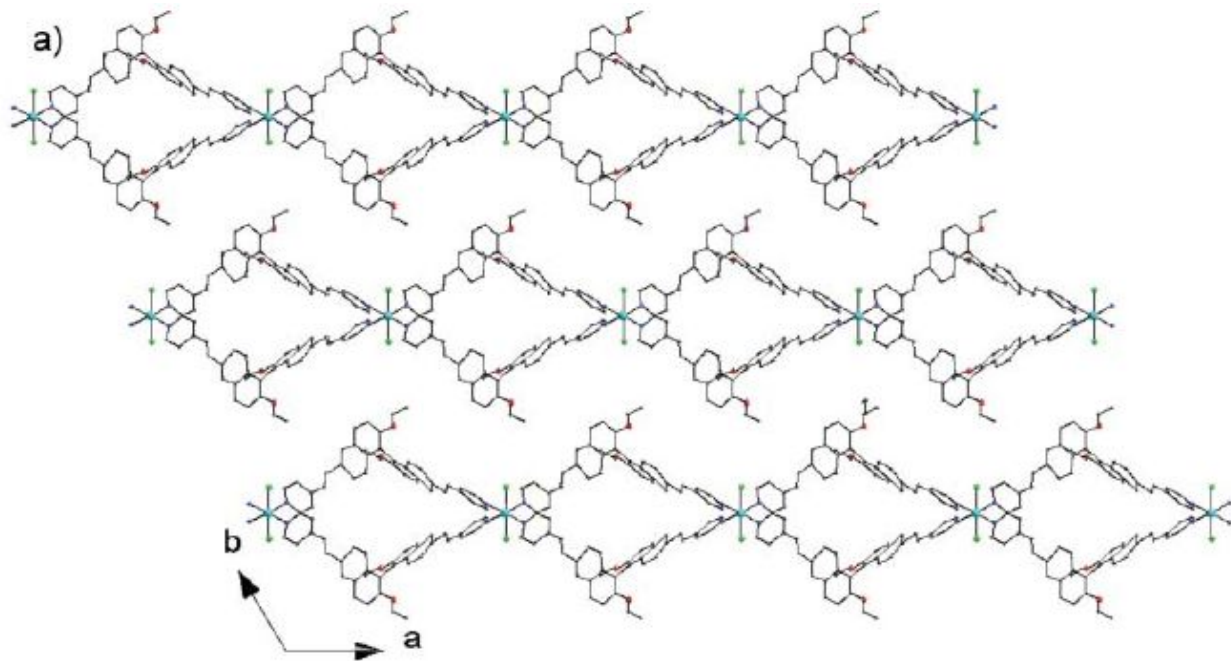
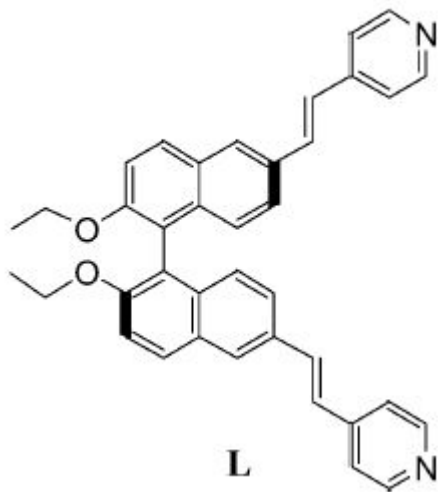
- нетривіальними магнітними властивостями;
- нетривіальними електропровідними властивостями

Сорбція хіральних молекул, енантіоселективний каталіз, строго кажучи, не є прикладами мультифункціональності.

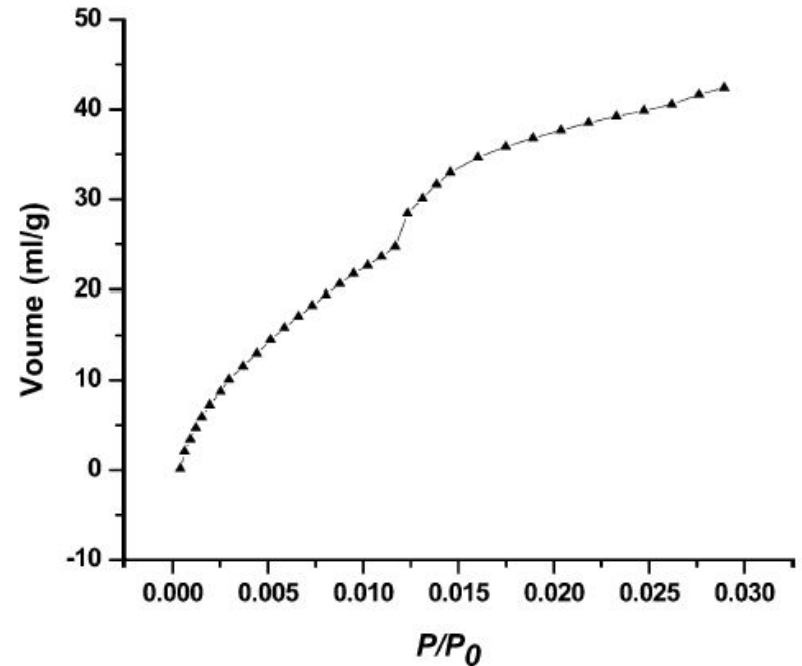
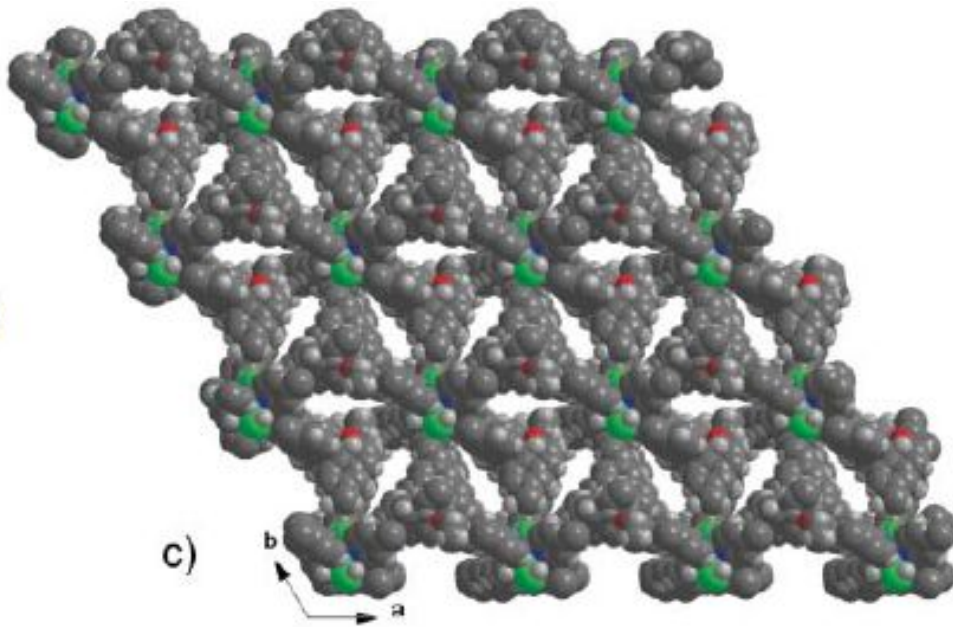
Проте, такі дослідження важливі для створення матеріалів, електронна будова яких може змінюватися при взаємодії з хіральними молекулами.

Хіральний пористий координаційний полімер на основі бінафтолу

C.-D. Wu, W. Lin, *Dalton Trans.*, 2006, 4563–4569



Хіральний пористий координаційний полімер на основі бінафтолу



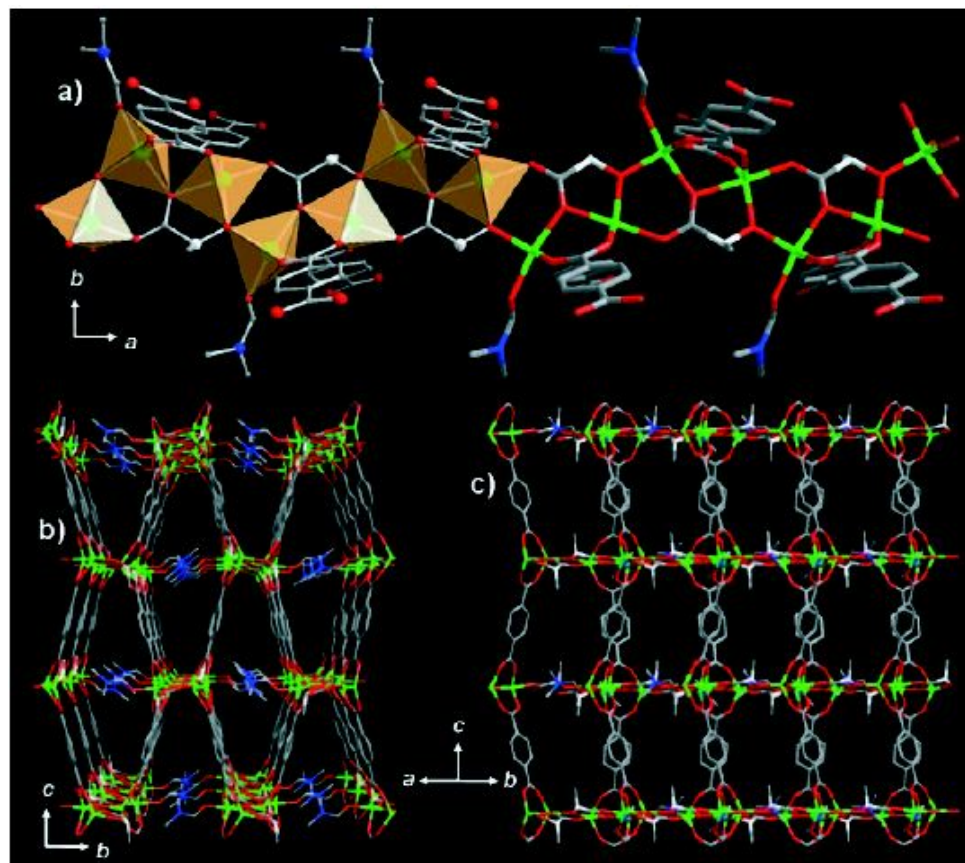
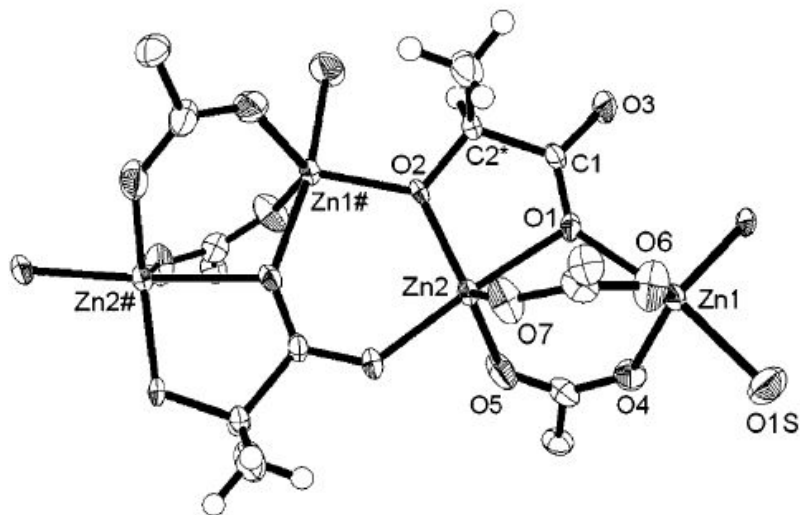
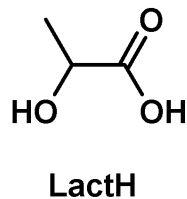
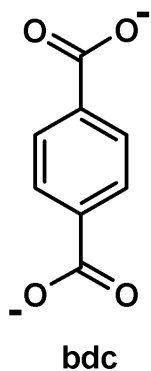
Ізотерма сорбції CO_2

Сорбцію хіральних субстратів не досліджено

Хіральні пористі координаційні полімери на основі лактатів

D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, K. Kim *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 916–920

$[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{L-Lact})(\text{DMF})]_x\text{DMF}$



Хіральний пористий координаційний полімер на основі L-лактату

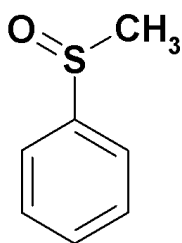
Властивості $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{L-Lact})(\text{DMF})] \times 0,4\text{DMF}$
(частину некоординованих молекул DMF видалено)

$$S_L = 190 \text{ м}^2/\text{г} \text{ (по } \text{N}_2 \text{ при } 77 \text{ К)}$$

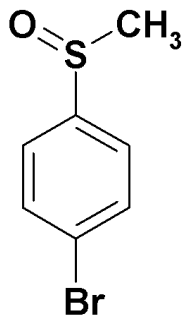
Сорбція сульфоксидів з розчину в CH_2Cl_2 :

- сполуки I та II сорбуються, по 0,7 і 0,2 молекули на формульну одиницю, відповідно. Надлишок S-ізомеру в адсорбованому стані – 20 %.

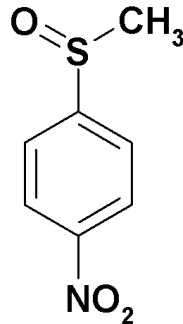
- сполуки III та IV не сорбуються



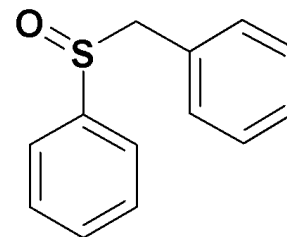
I



II



III



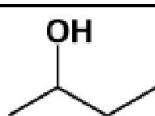
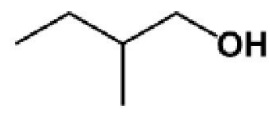
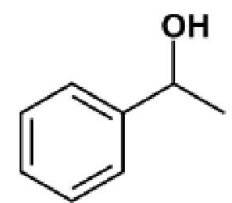
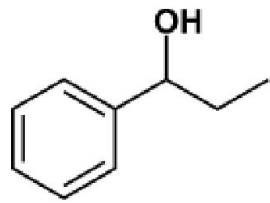
IV

Хіральний пористий координаційний полімер на основі L-лактату

[Zn₂(bdc)(L-Lact)(DMF)]

K. Suh, M. P. Yutkin, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, K. Kim, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 513

Сорбція спиртів з чистої речовини (без розчинника):

Substrate	Formula ^c	ee ^d , %
	1-Bu	14(<i>R</i>) ^a
	1-MeBu	7(<i>R</i>) ^a
	1-PhEtOH	21(<i>S</i>) ^a /20(<i>S</i>) ^b
	1-(PhPrOH) _{0.75}	12(<i>S</i>) ^a /11(<i>S</i>) ^b

а - визначено методом поляриметрії;

б - визначено методом рідинної хроматографії;

с - Bu - 2-бутанол,

MeBu = 2-метил-1бутанол,

PhEtOH = 1-феніл-1-етанол,

PhPrOH = 1-феніл-1-пропанол

д - буква позначає ізомер, що переважно сорбується

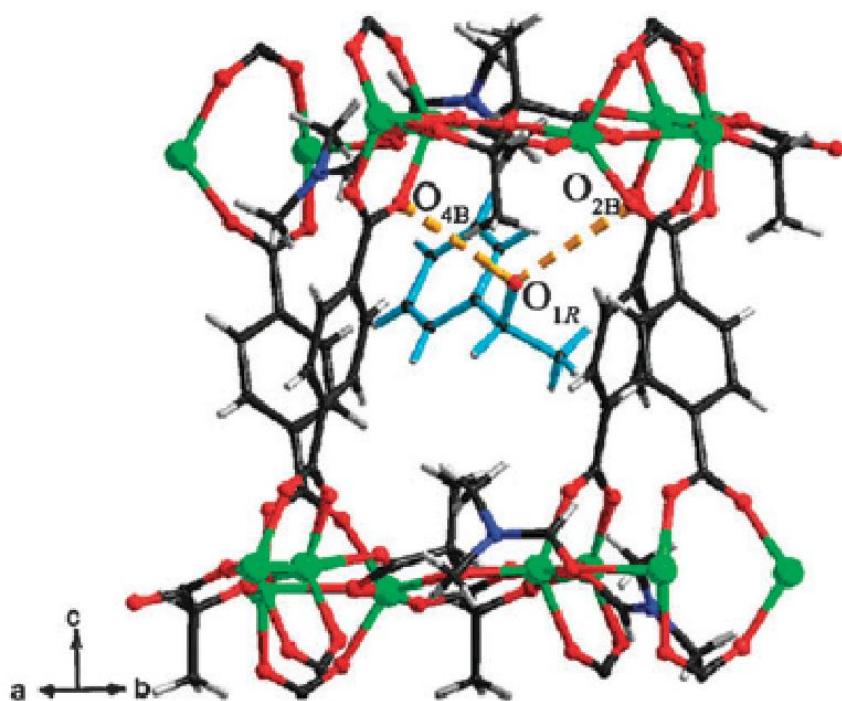
ee – енантіомерний надлишок,

$$ee = 100 * (R - S) / (R + S)$$

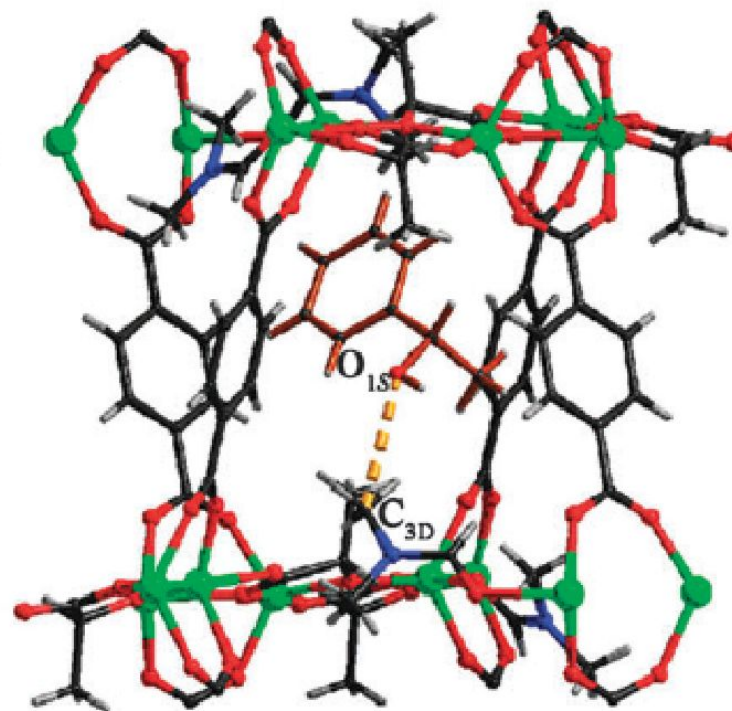
Хіральний пористий координаційний полімер на основі L-лактату



K. Suh, M. P. Yutkin, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, K. Kim, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 513



Адукт з R-фенілетанолом

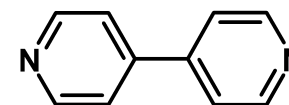
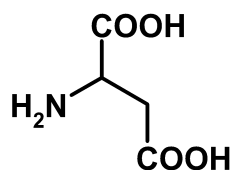


Адукт з S-фенілетанолом

Дані монокристалального РСтА
Пунктирні лінії позначають найкоротші контакти

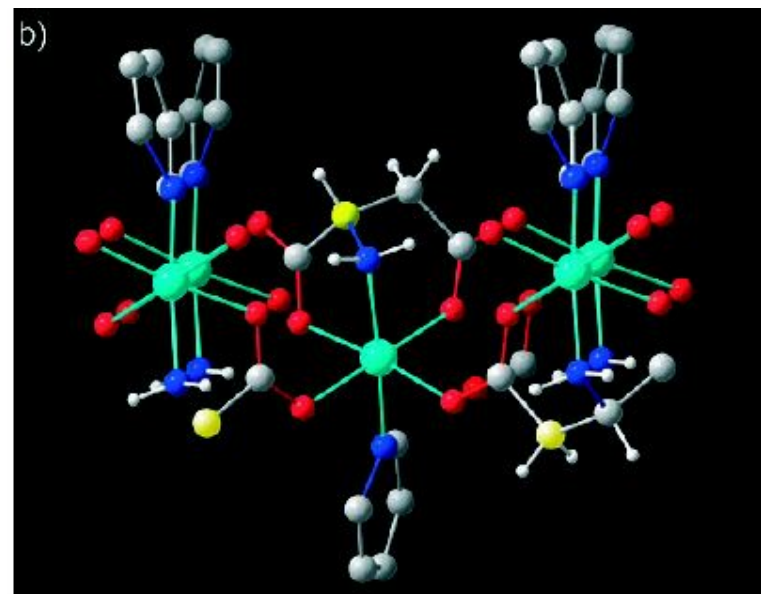
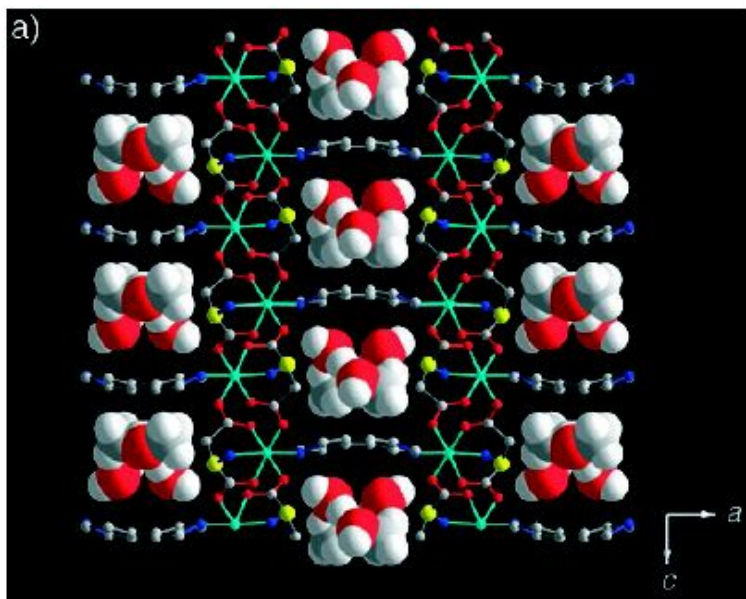
Хіральний пористий координаційний полімер на основі аспарагату

R. Vaidhyanathan, D. Bradshaw, J.-N. Rebilly, J. P. Barrio, J. A. Gould, N. G. Berry, M. J. Rosseinsky *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 6495–6499



bipy

Аспарагінова кислота



Пори заповнено водою і метанолом

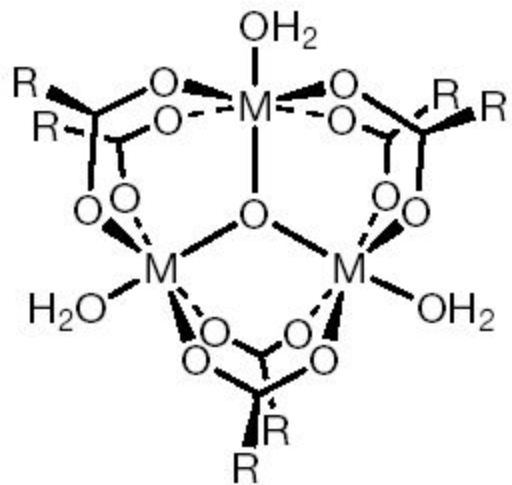
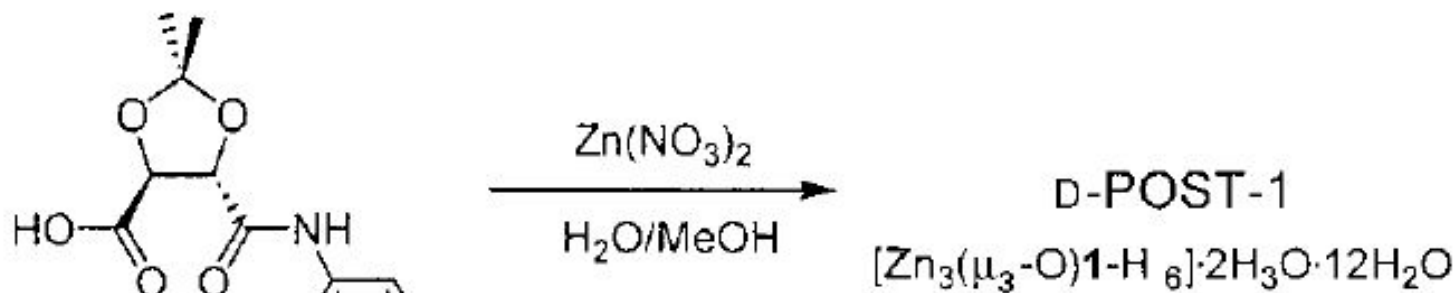
Хіральний пористий координаційний полімер на основі аспарагату

Diol	Extracted <i>ee</i> value ^[b]	Standard <i>ee</i> value ^[c]
1,2-propanediol	5.35	0.16
1,3-butanediol	17.93	0.62
1,2-butanediol	5.07	0.88
2,3-butanediol	1.5 ^[d]	0.5
1,2-pentanediol	13.9 ^[e]	0.34
2,4-pentanediol	24.5	0.00
2-methyl-2,4-pentanediol	53.77	0.46
2,5-hexanediol	3.4 ^[f]	0.0
1,2-hexanediol	5	0.09

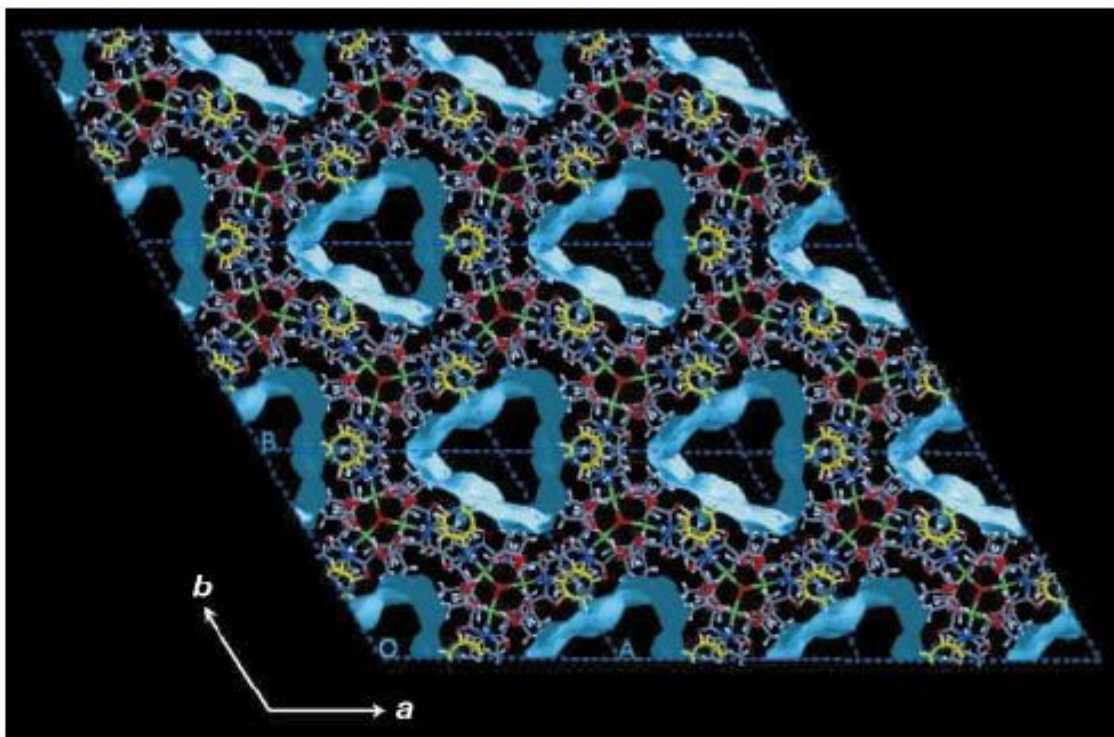
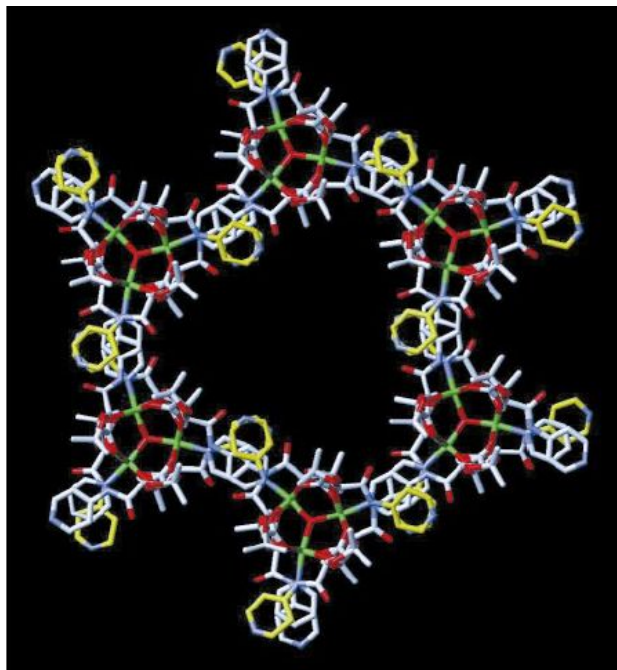
ee – енантіомерний надлишок,
 $ee = 100 * (R - S) / (R + S)$

Хіральный пористий координаційний полімер на основі тартрату

J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim
Nature, 2000, 404, 982



Хіральний пористий координаційний полімер на основі тартрату



Сорбція рацемату $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipy})_3]\text{Cl}_2$ з метанольного розчину:
сорбується Δ форма, енантіомерна чистота 66 %.