

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **221470**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406273**

(22) Data zgłoszenia: **27.11.2013**

(51) Int.Cl.

C08G 79/04 (2006.01)

C08G 73/00 (2006.01)

(54)

**Chiralne poliamfolyty pochodne kwasu dimetylofosfinowego,
polialkilenopoliamin i glutaminy oraz sposób ich wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

07.07.2014 BUP 14/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.04.2016 WUP 04/16

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MIROSŁAW SOROKA, Wrocław, PL

MARCELINA PYCLIK, Myszków, PL

RAFAŁ WAL, Lewin Brzeski, PL

KATARZYNA GĘBALA, Rzepin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner

PL 221470 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są chiralne poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i glutaminy, które są przeznaczone do stosowania jako enancjoselektory i diastereoselektory, oraz kompleksy do wytwarzania chiralnych katalizatorów homogennych i heterogennych.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania chiralnych poliamfolitów pochodnych kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i glutaminy.

Spośród naturalnych aminokwasów znane są jedynie nieliczne poliamfolity L-alaniny. Znany z publikacji Barbucci et al. *Macromolecules* 1989, 22, 3138–3143, sposób wytwarzania chiralnych poliamfolitów zawierających L-alaninę polega na addycji grupy NH alaniny do 1,4-diakroilopiperazyny, a następnie polimeryzacji rodnikowej diadduktu. Chiralne poliamfolity można również otrzymać przez polimeryzację izonitryli, które otrzymuje się z odpowiednich pochodnych aminokwasów lub peptydów. Sposób ten jest opisany w publikacji van der Eijk et al. *Macromolecules* 1980, 13, 1391–97.

Znany jest również sposób wytwarzania żywicy zawierającej L-alaninę, który polega na reakcji L-alaniny lub jej C-zablokowanej pochodnej z chlorometylowanym polistyrenem. Inny sposób wytwarzania poliamfolitów zawierających L-alaninę jest opisany w niemieckim patencie DE2814408 i polega na kondensacji mieszaniny alaniny i poliamin, z epichlorohydryną.

Chiralne poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i glutaminy nie były dotychczas opisane w literaturze naukowej ani technicznej.

Chiralne poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i glutaminy o wzorze I, w którym **A** oznacza fragment struktury kwasu dimetylofosfinowego, **x** oznacza liczbę takich fragmentów w poliamfolicie, natomiast **B** oznacza fragment struktury polialkilenopoliaminy, w którym **n** i **p** mogą być takie same lub różne i oznaczają liczby całkowite od 2 do 12, natomiast **q** jest liczbą struktur aminopolialkenowych i wynosi od 2 do 6, **y** oznacza liczbę fragmentów poliaminopolialkenowych w polimerze, natomiast **C** oznacza fragment struktury glutaminy, a **z** oznacza liczbę takich fragmentów w poliamfolicie, ponadto wolne miejsca fragmentu **A** mogą wiązać się tylko z wolnymi miejscami we fragmencie **B** i **C**.

Sposób wytwarzania chiralnych poliamfolitów pochodnych kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i glutaminy, przedstawionych wzorem ogólnym I, w którym **A** oznacza fragment struktury kwasu dimetylofosfinowego, **x** oznacza liczbę takich fragmentów w poliamfolicie, natomiast **B** oznacza fragment struktury polialkilenopoliaminy, w którym **n** i **p** mogą być takie same lub różne i oznaczają liczby całkowite od 2 do 12, natomiast **q** jest liczbą struktur aminopolialkenowych i wynosi od 2 do 6, **y** oznacza liczbę fragmentów poliaminopolialkenowych w polimerze, natomiast **C** oznacza fragment struktury glutaminy, a **z** oznacza liczbę takich fragmentów w poliamfolicie, przy czym wolne miejsca fragmentu **A** mogą się wiązać tylko z wolnymi miejscami we fragmencie **B** i **C**, w którym **y** oznacza liczbę moli fragmentów **B**, a **z** oznacza liczbę moli fragmentów **C**, polega na tym, że w pierwszym etapie jedną część molową kwasu fosfinowego poddaje się reakcji z co najmniej jedną częścią molową formaldehydu zawartego w substancji wybranej z grupy formalina, triksan i paraform, i co najmniej dwiema częściami molowymi grup -NH-, na które składa się suma grup -NH- pochodzących od polialkilenopoliaminy wybranej z grupy zawierającej: 1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobutan, 1,5-diaminopentan, 1,6-diaminoheksan, 2-metylo-1,5-diaminopentan, 1,2-diaminocykloheksan, bis-(heksametyleno)triaminę, dietylenotriaminę, N-(3-aminopropylo)-1,3-diaminopropan, N-(2-aminoetylo)-1,3-diaminopropan, N,N'-bis(3-aminopropylo)etylenodiaminę, trietylenotetraminę, tetraetylenopentaminę i pentaetylenoheksaminę, i aminowych grup -NH- pochodzących od glutaminy, a reakcję prowadzi się w temperaturze 273–373 K, w wodzie, w obecności aktywatora w postaci dowolnego kwasu Brønsteda, aż do przereagowania substratów i utworzenia się mieszaniny kwasów aminometylofosfinowych, pochodnych polialkilenopoliamin i glutaminy, którą w drugim etapie poddaje się usieciowaniu co najmniej jedną częścią molową formaldehydu, w obecności aktywatora w postaci dowolnego kwasu Brønsteda, aż do przereagowania substratów i utworzenia się chiralnego poliamfolitu zawierającego fragmenty strukturalne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliaminy i glutaminy, który w trzecim etapie poddaje się dosieciowaniu co najmniej 0,5 częściami molowymi formaldehydu, po czym tak otrzymany chiralny poliamfolit wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej.

W sposobie według wynalazku chiralny poliamfolit wydziela się przez dekantację, sączenie lub wirowanie, ewentualnie przez odparowanie lotnych składników pod zmniejszonym ciśnieniem.

W sposobie według wynalazku kwas Brønsteda stosuje się w ilości wynikającej z bilansu kwasowo-zasadowego użytych reagentów, powiększonej o ułamek liczby moli kwasu fosfinowego, którą

oblicza się ze wzoru: $n_H = n_N - n_P + w \cdot n_P$, w którym n_H oznacza liczbę moli protonów w kwasie Brønsteda, n_N oznacza sumaryczną liczbę moli atomów azotu w polialkilenopoliaminie i aminowych atomów azotu w glutaminie, n_P oznacza liczbę moli kwasu fosfinowego, a w jest ułamkiem w zakresie od 0 do 0,6 dla pierwszego etapu reakcji i od 0,2 do 1,2 dla drugiego etapu reakcji. Korzystnie jako kwas Brønsteda stosuje się kwas solny.

Sposób według wynalazku polega również na tym, że wszystkie etapy reakcji realizuje się w sposób ciągły, dozując się formaldehyd do mieszaniny jednej części molowej kwasu fosfinowego i dwóch części molowych grup -NH- pochodzących od polialkilenopoliaminy i glutaminy, z wyliczoną jak poprzednio ilością kwasu Brønsteda, tak, aby końcowa ilość formaldehydu wynosiła co najmniej dwie części molowe.

W wariacie sposobu według wynalazku, w pierwszym etapie wykonuje się osobno reakcje kwasu fosfinowego, formaldehydu z polialkilenopoliaminą i osobno reakcję kwasu fosfinowego z formaldehydem i glutaminą, aż do przereagowania składników, a następnie w drugim etapie miesza się produkty obydwu reakcji i poddaje usiecuiowaniu formaldehydem.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania i na schemacie reakcji.

Przykład 1.

Chiralny poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:1:6. Do roztworu bis(heksametyleno)triaminy (4,31 g, 0,020 mola) w wodzie (7 cm³), dodaje się L-glutaminę (1,46 g, 0,010 mola), a po rozpuszczeniu, wkrapla się ostrożnie w temperaturze 300–310 K 12M kwas solny (1,83 cm³, 0,022 mola), po czym 50% kwas fosfinowy (6,22 cm³, 0,060 mola), a następnie 37% formalinę (5,32 cm³, 0,072 mola). Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 345 K i kontroluje się przebieg reakcji pobierając w określonych odstępach czasu próbki 0,10 cm³ mieszaniny reakcyjnej i rozcieńczając je 0,50 cm³ wody, a następnie mierząc widma NMR tych próbek. Z widma ³¹P NMR wynika, że po godzinie w mieszaninie pozostaje na 6,00 mola fosforu mniej niż 0,01 mola (<0,2%) nieprzereagowanego kwasu fosfinowego, mniej niż 0,01 mola kwasu fosforowego i 0,33 mola (5%) kwasu fosfonowego (2,68 d, $J_{HP}=643$ Hz), a głównymi składnikami mieszaniny są związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PH [2,49 mola A 9,10 dt ($J_{HP}=549$ Hz, $J_{HCP}=8,9$ Hz), 2,22 mola B 9,69 dt ($J_{HP}=553$ Hz, J_{HCP} nieozn.)]. Na widmie widać również związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PCH₂N (0,83 mola, szeroki multiplet 14–18 ppm). Na widmie ¹H NMR widać sygnały wszystkich fragmentów pochodzących od produktów, a także tryplet przy około 6,5 ppm od jonów NH₄⁺, co świadczy o częściowej hydrolizie grupy amidowej glutaminy.

Do mieszaniny dodaje się następną porcję 37% formaliny (5,32 cm³, 0,072 mola) i kontynuuje się reakcję w temperaturze 345 K przez godzinę, co powoduje przereagowanie kwasów aminometylofosfinowych i wytwarza się poliamfolit, który powoduje częściowe zżelowanie mieszaniny. Widmo ³¹P NMR zawieszony tego żelu w wodzie ma bardzo niski stosunek sygnału do szumów, co wskazuje na to, że większość składników mieszaniny nie rozpuszcza się w wodzie. Na widmie widać już tylko sygnały kwasu fosforowego i kwasu fosfonowego (2,80 d, $J_{HP}=645$ Hz).

Następnie dodaje się jeszcze jedną porcję 37% formaliny (5,32 cm³, 0,072 mola), miesza z już wytworzonym żelem, a mieszaninę ogrzewa się ponownie w temperaturze 345 K przez 3 godziny. Na widmie ³¹P NMR zawieszony tego żelu w wodzie widać przede wszystkim szumy, co wskazuje na to, że wszystkie substraty przereagowały całkowicie, dając produkt, który nie rozpuszcza się w wodzie. Na widmie widać niewielkie sygnały kwasu fosforowego i kwasu fosfonowego. Również na widmie ¹H NMR widać znaczne pogorszenie się stosunku sygnału do szumów, a resztkowe sygnały od fragmentów strukturalnych pochodzących od bis(heksametyleno)triaminy, L-glutaminy i pochodnych kwasu aminometylofosfinowego i bis(aminometylo)fosfinowego, są o rząd wielkości mniejsze od sygnału metanolu i o dwa rzędy mniejsze niż sygnał od wody, co świadczy o tym, że wszystkie substraty przereagowały ze sobą, dając poliamfolit. Na widmie widać również tryplet od kationu NH₄⁺ (tryplet przy 6,5 ppm), co świadczy o częściowej hydrolizie grupy amidowej glutaminy.

Wytworzony twardy żel rozdrabnia się, a następnie suszy się do stałej masy na płycie grzejnej o temperaturze 323–333 K. Otrzymuje się w wyniku chiralny poliamfolit MP115Z, który zawiera 6,3 mmola/g grup aminowych i 5,4 mmola/g grup fosfinowych, i 0,9 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 1.

Przykład 1a.

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast 1,83 cm³, 0,022 mola 12M kwasu solnego, dodaje się 0,50 cm³, 0,0060 mola 12M kwasu solnego, a 37% formalinę dodaje się w jednej porcji (16,0 cm³, 0,216 mola), prowadzi się reakcję w temperaturze 293K, kontrolując przebieg reakcji za pomocą widm NMR. Po 21 godzinach nie widać już na widmie sygnałów pochodzących od kwasu fosfinowego, a głównymi składnikami mieszaniny są polimeryczne związki zawierające 68%P fragmentów N-CH₂-P-H i 28%P fragmentów N-CH₂-P-CH₂-N. Po 42 godzinach ciepla mieszanina zamienia się w żel, a na widmie ³¹P NMR obserwuje się znaczne obniżenie stosunku sygnałów do szumu, co jest związane z tym, że większość reagentów została wbudowana w strukturę poliamfolitu, a głównymi sygnałami są sygnały pochodzące od polimerycznych fragmentów N-CH₂-P-H i N-CH₂-P-CH₂-N. Na widmie ¹H NMR widać niewielkie sygnały od jonów NH₄⁺ (tryplet przy 7 ppm), co świadczy o tym, że w tych warunkach grupa amidowa glutaminy hydrolizuje w nieznacznym stopniu. Zmniejszenie ilości kwasu solnego do 0,0030 moli powoduje, że reakcja zatrzymuje się na pierwszym etapie, a na widmie ³¹P NMR (RW183) widać tylko sygnały od związków posiadających fragmenty strukturalne N-CH₂-P-H.

Dalej postępuje się jak w przykładzie 1 i otrzymuje się chiralny poliamfolit RW185, który zawiera w swojej strukturze więcej grup amidowych niż poliamfolit uzyskany w przykładzie 1.

Przykład 1b.

Chiralny poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:1:6. Do mieszaniny bis(heksametyleno)triaminy (4,31 g, 0,020 mola), wody (7 cm³) i L-glutaminy (1,46 g, 0,010 mola), dodaje się w temperaturze poniżej 298K 37% formalinę (16,0 cm³, 0,216 mola), co powoduje wytrącenie się oleistego osadu. Mieszaninę pozostawia się na godzinę w temperaturze 298 K, a następnie w tej samej temperaturze dodaje porcjami przy energicznym mieszaniu do mieszaniny 50% kwas fosfinowego (6,22 cm³, 0,060 mola) i 12M kwas solny (1,83 cm³, 0,022 mola), po czym miesza się jeszcze aż roztwór stanie się homogenny i pozostawia ten roztwór w temperaturze 298 K bez mieszania do przereagowania. Po kilku dniach otrzymuje się przezroczysty żel o właściwościach zbliżonych do produktu opisanego w przykładzie 1, który bez dalszej przeróbki nadaje się do stosowania.

Przykład 2.

Chiralny poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:7. Do roztworu bis(heksametyleno)triaminy (4,31 g, 0,020 mola) w wodzie (7 cm³), dodaje się L-glutaminę (2,92 g, 0,020 mola), a po rozpuszczeniu, wkrapla się ostrożnie w temp. 300–310 K 12M kwas solny (2,00 cm³, 0,024 mola), po czym 50% kwas fosfinowy (7,25 cm³, 0,070 mola), a następnie 37% formalinę (6,22 cm³, 0,084 mola). Mieszaninę utrzymuje się w temp. 345 K i kontroluje się przebieg reakcji pobierając w określonych odstępach czasu próbki 0,10 cm³ mieszaniny reakcyjnej i rozcieńczając je 0,50 cm³ wody, a następnie mierząc widma NMR tych próbek. Z widma ³¹P NMR wynika, że po godzinie w mieszaninie pozostaje na 7,00 mola fosforu około 0,12 mola (<2%) nieprzereagowanego kwasu fosfinowego, 0,03 mola kwasu fosforowego i 0,58 mola kwasu fosfonowego (2,49 d, J_{HP}=640 Hz), a głównymi składnikami mieszaniny są związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PH [3,03 mola A 9,07 dt (J_{HP}=551 Hz, J_{HCP} nieozn.), 2,24 mola B 9,57 dt (J_{HP}=547 Hz, J_{HCP}=10,3 Hz)]. Na widmie widać również związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PCH₂N (szeroki multiplet 14–17 ppm), około 0,78 mola.

Do mieszaniny dodaje się następną porcję 37% formaliny (6,22 cm³, 0,084 mola) i kontynuuje się reakcję w temperaturze 345 K przez godzinę, co powoduje przereagowanie kwasów aminometylofosfinowych i wytwarza się polimeryczny produkt, który powoduje częściowe zżelowanie mieszaniny. Widmo ³¹P NMR zawiesiny tego żelu w wodzie ma niski stosunek sygnału do szumów, co wskazuje na to, że większość składników mieszaniny nie rozpuszcza się w wodzie. Na widmie widać sygnały kwasu fosforowego i kwasu fosfonowego, a głównymi składnikami mieszaniny są związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PH i NCH₂PCH₂N.

Następnie dodaje się jeszcze jedną porcję 37% formaliny (6,22 cm³, 0,084 mola), miesza z już wytworzonym żelem, a mieszaninę ogrzewa się ponownie w temperaturze 345 K przez 3 godziny. Na widmie ³¹P NMR zawiesiny tego żelu w wodzie widać już tylko szumy, co wskazuje na to, że wszystkie substraty przereagowały całkowicie, dając produkt, który nie rozpuszcza się w wodzie. Również na widmie ¹H NMR widać znaczne pogorszenie się stosunku sygnału do szumów, a resztkowe sygnały od fragmentów strukturalnych pochodzących od bis(heksametyleno)triaminy i L-glutaminy, są o rząd wielkości mniejsze od sygnału metanolu przy 3,36 ppm i o 2–3 rzędy mniejsze od sygnału wody przy

4,80 ppm, co świadczy o tym, że wszystkie substraty przereagowały ze sobą, dając poliamfolit. Na widmie widać również tryplet przy 7 ppm od kationu NH_4^+ , który powstaje w wyniku częściowej hydrolizy grupy amidowej.

Wytworzony twardy żel rozdrabnia się, a następnie suszy się do stałej masy na płycie grzejnej o temperaturze około 323–333 K. Otrzymuje się w wyniku chiralny poliamfolit MP117Z, który zawiera 5,9 mmola/g grup aminowych i 5,2 mmola/g grup fosfinowych, i 1,5 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 2.

Przykład 2a.

Postępuje się jak w przykładzie 2 z tą różnicą, że reakcję prowadzi się w temperaturze 293 K, a 37% formalinę dodaje się od razu w jednej porcji ($18,7 \text{ cm}^3$, 0,25 mola) i nie dodaje się kwasu solnego. Przebieg reakcji kontroluje się mierząc widma NMR (RW177). Wprawdzie po 46 godzinach nie obserwuje się produktów hydrolizy glutaminy, to jednak stopień przereagowania kwasu fosfinowego nie przekracza 10%P. Na widmie ^{31}P NMR nie widać sygnałów od związków zawierających fragmenty strukturalne $\text{N-CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-N}$, a jedynie sygnały pochodzące od fragmentów $\text{N-CH}_2\text{-P-H}$ (poniżej 10%P). Po 94 godzinach nie widać istotnych zmian na widmie ^{31}P NMR i na widmie ^1H NMR, co świadczy o tym, że kwas fosfinowy i glutamina nie są wystarczająco silnymi kwasami do katalizy tej reakcji.

Przykład 2b.

Postępuje się jak w przykładzie 2 z tą różnicą, że reakcję prowadzi się w temperaturze 293 K, a 37% formalinę dodaje się od razu w jednej porcji ($18,7 \text{ cm}^3$, 0,25 mola) i dodaje się 12M kwas solny ($0,25 \text{ cm}^3$ 0,0030 mola). Przebieg reakcji kontroluje się mierząc widma NMR (RW171). Po 46 godzinach nie widać już na widmie sygnałów pochodzących od kwasu fosfinowego, a głównymi składnikami mieszaniny są polimeryczne związki zawierające 72%P fragmentów $\text{N-CH}_2\text{-P-H}$ i 25%P fragmentów $\text{N-CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-N}$. Po 42 godzinach ciepla mieszanina zamienia się w lepłą ciecz, a na widmie ^{31}P NMR obserwuje się znaczne obniżenie stosunku sygnałów do szumu, co jest związane z tym, że większość reagentów została wbudowana w strukturę poliamfolitu, a głównymi sygnałami są sygnały pochodzące od polimerycznych fragmentów $\text{N-CH}_2\text{-P-H}$ i $\text{N-CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-N}$. Na widmie ^1H NMR widać niewielkie sygnały od jonów NH_4^+ (tryplet przy 7 ppm, poniżej 5% molowych), co świadczy o tym, że w tych warunkach grupa amidowa glutaminy hydrolizuje w nieznacznym stopniu, jednak również reakcja polikondensacji zachodzi wolno, nawet po 94 godzinach ciągle jeszcze ponad połowę % molowych P stanowią związki zawierające fragment $\text{N-CH}_2\text{-P-H}$.

Przykład 2c.

Postępuje się jak w przykładzie 2 z tą różnicą, że reakcję prowadzi się w temperaturze 293 K, a 37% formalinę dodaje się od razu w jednej porcji ($18,7 \text{ cm}^3$, 0,25 mola) i dodaje się 12M kwas solny ($1,00 \text{ cm}^3$, 0,012 mola). Przebieg reakcji kontroluje się mierząc widma NMR (RW175). Już po 2 godzinach widać na widmie tylko niewielkie sygnały pochodzące od kwasu fosfinowego, a głównymi składnikami mieszaniny są polimeryczne związki zawierające fragmenty $\text{N-CH}_2\text{-P-H}$ i $\text{N-CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-N}$. Po 46 godzinach ciepla mieszanina zamienia się w lepłą ciecz, a na widmie ^{31}P NMR obserwuje się znaczne obniżenie stosunku sygnałów do szumu, co jest związane z tym, że większość reagentów została wbudowana w strukturę poliamfolitu, a głównymi sygnałami są sygnały pochodzące od polimerycznych fragmentów $\text{N-CH}_2\text{-P-H}$ (25%P) i $\text{N-CH}_2\text{-P-CH}_2\text{-N}$ (70%P). Na widmie ^1H NMR widać niewielkie sygnały od jonów NH_4^+ (tryplet przy 7 ppm, około 5% molowych), co świadczy o tym, że w tych warunkach grupa amidowa glutaminy hydrolizuje w nieznacznym stopniu. Po 94 godzinach mieszanina zamienia się w gęsty żel, a na widmie ^{31}P NMR widać już tylko szumy.

Dalej postępuje się jak w przykładzie 2 i otrzymuje się chiralny poliamfolit RW175, który zawiera w swojej strukturze ponad 95% grup amidowych.

Przykład 3.

Chiralny poliamfolit z bis(heksametyleno)triaininy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:3:8. Do roztworu bis(heksametyleno)triaininy (4,31 g, 0,020 mola) w wodzie (7 cm^3), dodaje się L-glutaminę (4,38 g, 0,030 mola), a po rozpuszczeniu, wkrapla się ostrożnie w temp. 300–310 K 12M kwas solny ($2,17 \text{ cm}^3$, 0,026 mola), po czym 50% kwas fosfinowy ($8,33 \text{ cm}^3$, 0,080 mola), a następnie 37% formalinę ($7,16 \text{ cm}^3$, 0,096 mola). Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 345 K i kontroluje się przebieg reakcji pobierając w określonych odstępach czasu próbki $0,10 \text{ cm}^3$ mieszaniny reakcyjnej i rozcieńczając je $0,50 \text{ cm}^3$ wody, a następnie mierząc widma NMR tych próbek.

Z widma ^{31}P NMR wynika, że po godzinie w mieszaninie pozostaje na 8,00 mola fosforu około 0,44 mola (<6%) nieprzereagowanego kwasu fosfinowego. Na widmie ^1H NMR widać sygnały od

wszystkich fragmentów strukturalnych substratów i produktów, a także sygnał od kationu NH_4^+ (około 10% molowych), co świadczy o częściowej hydrolizie grup amidowych glutaminy.

Do mieszaniny dodaje się następną porcję 37% formaliny ($7,16 \text{ cm}^3$, 0,096 mola) i kontynuuje się reakcję w temperaturze 345 K przez godzinę, co powoduje przereagowanie kwasów aminometylofosfinowych i wytwarza się polimeryczny produkt, który powoduje częściowe zżelowanie mieszaniny. Widmo ^{31}P NMR zawiesiny tego żelu w wodzie ma niski stosunek sygnału do szumów, co wskazuje na to, że większość składników mieszaniny nie rozpuszcza się w wodzie.

Następnie dodaje się jeszcze jedną porcję 37% formaliny ($7,16 \text{ cm}^3$, 0,072 mola), a mieszaninę ogrzewa się ponownie w temperaturze 345 K przez 3 godziny. Na widmie ^{31}P NMR widać głównie szumy, co wskazuje na to, że wszystkie substraty przereagowały, dając produkt. Na widmie ^1H NMR widać sygnały od wszystkich fragmentów strukturalnych pochodzących od bis(heksametyleno)triaminy i L-glutaminy, które są o rząd wielkości mniejsze od sygnału metanolu przy 3,87 ppm i o 2–3 rzędy mniejsze od sygnału wody przy 5,35 ppm, co świadczy o tym, że wszystkie substraty przereagowały ze sobą, dając chiralny poliamfolit. Na widmie widać również sygnał od kationu NH_4^+ (około 2% molowych), co świadczy o częściowej hydrolizie grup amidowych glutaminy.

Otrzymuje się w wyniku chiralny poliamfolit MP121R, który zawiera około 5,7 mmola/g grup aminowych i 5,0 mmola/g grup fosfinowych, i 1,9 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 3.

Przykład 4.

Chiralny poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:5:10. Do roztworu bis(heksametyleno)triaminy (2,15 g, 0,010 mola) w wodzie ($3,5 \text{ cm}^3$), dodaje się L-glutaminę (3,65 g, 0,025 mola), a po rozpuszczeniu, wkrapla się ostrożnie w temp. 300–310 K 50% kwas fosfinowy ($5,21 \text{ cm}^3$, 0,050 mola), 12M kwas solny ($1,25 \text{ cm}^3$, 0,015 mola), a następnie 37% formalinę ($4,48 \text{ cm}^3$, 0,060 mola), po czym postępuje się analogicznie jak w przykładzie 1 i uzyskuje podobne rezultaty z tą różnicą, że stosunek molowy L-glutaminy do bis(heksametyleno)triaminy wynosi 5:2. Na widmie ^1H NMR widać również sygnał od kationu NH_4^+ (około 20% molowych), co świadczy o częściowej hydrolizie grup amidowych glutaminy.

Lotne składniki roztworu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 20 kPa) z łaźni o temperaturze końcowej 345 K i otrzymuje się w wyniku chiralny poliamfolit MP123Z, który zawiera około 5,3 mmola/g grup aminowych i 4,9 mmola/g grup fosfinowych, i 2,4 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 4.

Przykład 5.

Chiralny poliamfolit z etylenodiaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:1:3. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: etylenodiaminę (0,60 g, 0,010 mola), wodę ($2,5 \text{ cm}^3$), L-glutaminę (1,46 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy ($3,12 \text{ cm}^3$, 0,030 mola), 12M kwas solny ($0,50 \text{ cm}^3$, 0,030 x 0,20 mola) i 37% formalinę (3 x $2,66 \text{ cm}^3$, razem 0,108 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit MP119R, który zawiera 6,3 mmola/g grup aminowych i 6,3 mmola/g grup fosfinowych, i 2,1 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 5. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 6.

Chiralny poliamfolit z etylenodiaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:2:4. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: etylenodiaminę (0,60 g, 0,010 mola), wodę ($2,5 \text{ cm}^3$), L-glutaminę (2,92 g, 0,020 mola), kwas fosfinowy ($4,17 \text{ cm}^3$, 0,040 mola), 12M kwas solny ($0,67 \text{ cm}^3$, 0,040 x 0,20 mola) i 37% formalinę (3 x $3,56 \text{ cm}^3$, razem 0,144 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit, który zawiera 5,6 mmola/g grup aminowych i 5,6 mmola/g grup fosfinowych, i 2,8 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 6. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 7.

Chiralny poliamfolit z heksametylenodiaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:1:3. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: heksametylenodiaminę (1,16 g, 0,010 mola), wodę ($3,5 \text{ cm}^3$), L-glutaminę (1,46 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy ($3,12 \text{ cm}^3$, 0,030 mola), 12M kwas solny ($0,50 \text{ cm}^3$, 0,030 x 0,20 mola) i 37% formalinę (3 x $2,66 \text{ cm}^3$, razem

0,108 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit RW115R, który zawiera 5,6 mmola/g grup aminowych i 5,6 mmola/g grup fosfinowych, i 1,9 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 7. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 8.

Chiralny poliamfolit z heksametylenodiaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:2:4. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: heksametylenodiaminę (1,16 g, 0,010 mola), wodę ($3,5\text{ cm}^3$), L-glutaminę (2,92 g, 0,020 mola), kwas fosfinowy ($4,17\text{ cm}^3$, 0,040 mola), 12M kwas solny ($0,67\text{ cm}^3$, $0,040 \times 0,20$ mola) i 37% formalinę ($3 \times 3,56\text{ cm}^3$, razem 0,144 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit RW109R, który zawiera 5,2 mmola/g grup aminowych i 5,2 mmola/g grup fosfinowych, i 2,6 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 8. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 9.

Poliamfolit z dietylenotriaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:7. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: dietylenotriaminę (1,03 g, 0,010 mola), wodę ($3,5\text{ cm}^3$), L-glutaminę (1,46 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy ($3,65\text{ cm}^3$, 0,035 mola), 12M kwas solny ($1,0\text{ cm}^3$, $0,01 \times 3 + 0,01 - 0,035 + 0,035 \times 0,2 = 0,012$ mola) i 37% formalinę ($3 \times 3,11\text{ cm}^3$, razem 0,126 mola), a reakcję prowadzi się w temp. 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit MP113R, który zawiera 7,1 mmola/g grup aminowych i 6,2 mola/g grup fosfinowych, i 1,8 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 9. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 10.

Chiralny poliamfolit z N-(2-aminoetylo)-1,3-diaminopropanu, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:7. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: N-(2-aminoetylo)-1,3-diaminopropan (2,34 g, 0,020 mola), wodę ($3,5\text{ cm}^3$), L-glutaminę (2,64, 0,020 mola), kwas fosfinowy ($3,65\text{ cm}^3$, 0,035 mola), 12M kwas solny ($1,83\text{ cm}^3$, $0,01 \times 3 + 0,02 - 0,035 + 0,035 \times 0,20 = 0,022$ mola) i 37% formalinę ($2 \times 3,11 + 1,56\text{ cm}^3$, razem 0,105 mola), a reakcję prowadzi się w temp. 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit RW111R, który zawiera 6,9 mmola/g grup aminowych i 6,1 mmola/g grup fosfinowych, i 1,7 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 10. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 11.

Chiralny poliamfolit z N-(3-aminopropilo)-1,3-diaminopropanu, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:7. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: N-(3-aminopropilo)-1,3-diaminopropan (1,31 g, 0,010 mola), wodę ($3,5\text{ cm}^3$), L-glutaminę (1,46 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy ($3,65\text{ cm}^3$, 0,035 mola), 12M kwas solny ($1,83\text{ cm}^3$, $0,01 \times 3 + 0,02 - 0,035 + 0,035 \times 0,20 = 0,022$ mola) i 37% formalinę ($2 \times 3,11 + 1,56\text{ cm}^3$, razem 0,105 mola), a reakcję prowadzi się w temp. 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit RW113Z, który zawiera 6,8 mmola/g grup aminowych i 5,9 mmola/g grup fosfinowych, i 1,7 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 11. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 12.

Chiralny poliamfolit z trietylenotetraminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:1:4. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: trietylenotetraminę (1,46 g, 0,010 mola), wodę ($5,0\text{ cm}^3$), L-glutaminę (1,46 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy ($4,17\text{ cm}^3$, 0,040 mola), 12M kwas solny ($0,67\text{ cm}^3$, $0,040 \times 0,20$ mola) i 37% formalinę ($2 \times 3,56 + 1,77\text{ cm}^3$, razem 0,120 mola), a reakcję prowadzi się w temp. 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit KG229R, który zawiera 7,7 mmola/g grup aminowych i 6,1 mmola/g grup fosfino-

wych, i 1,5 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 12. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 13.

Chiralny poliamfolit z bis(3-aminopropyl)etylenodiaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:2:5. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: bis(3-aminopropyl)etylenodiaminę (1,74 g, 0,010 mola), wodę (6,0 cm^3), L-glutaminę (2,92 g, 0,020 mola), kwas fosfinowy (4,95 cm^3 , 0,050 mola), 12M kwas solny (0,83 cm^3 , 0,050 x 0,20 mola) i 37% formalinę (2 x 4,44+2,22 cm^3 , razem 0,150 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit KG231R, który zawiera 6,5 mmola/g grup aminowych i 5,5 mmola/g grup fosfinowych, i 2,2 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 13. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 14.

Chiralny poliamfolit z tetraetylenopentaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:9. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: tetraetylenopentaminę (1,89 g, 0,010 mola), wodę (5,0 cm^3), L-glutaminę (1,46 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy (4,69 cm^3 , 0,045 mola), 12M kwas solny (1,17 cm^3 , 0,050-0,045+0,045 x 0,20 mola) i 37% formalinę (2 x 4,00+2,00 cm^3 , razem 0,135 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit KG233R, który zawiera 8,1 mmola/g grup aminowych i 6,1 mmola/g grup fosfinowych, i 1,4 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 14. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 15.

Chiralny poliamfolit z pentaetylenoheksaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:1:5. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: pentaetylenoheksaminę (2,32 g, 0,010 mola), wodę (5,0 cm^3), L-glutaminę (1,46 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy (5,21 cm^3 , 0,050 mola), 12M kwas solny (1,67 cm^3 , 0,060-0,050+0,050 x 0,20 mola) i 37% formalinę (2 x 4,44+2,22 cm^3 , razem 0,150 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit KG235R, który zawiera 8,4 mmola/g grup aminowych i 6,0 mmola/g grup fosfinowych, i 1,2 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 15. Widmo ^1H NMR wskazuje na częściową hydrolizę grup amidowych glutaminy w tych warunkach reakcji. Obniżenie temperatury i wydłużenie czasu reakcji zapobiega hydrolizie grup amidowych.

Przykład 16.

Chiralny poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-glutaminy i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:1:6.

W pierwszym reaktorze, do roztworu bis(heksametyleno)triaminy (4,31 g, 0,020 mola) w wodzie (4 cm^3), dodaje się ostrożnie w temp. 300–310 K 12M kwas solny (0,83 cm^3 , 0,010 mola), po czym 50% kwas fosfinowy (5,18 cm^3 , 0,050 mola), a następnie 37% formalinę (4,44 cm^3 , 0,060 mola), po czym mieszaninę utrzymuje się w temp. 345 K i kontroluje się przebieg reakcji mierząc widma ^{31}P NMR. Po godzinie w mieszaninie nie ma już kwasu fosfinowego i wytwarza się mieszanina kwasów aminometylofosfinowych.

W drugim reaktorze, do wody (3 cm^3), dodaje się L-glutaminę (1,46 g, 0,010 mola), a po rozpuszczeniu, wkrapla się ostrożnie w temp. 300–310 K 12M kwas solny (0,17 cm^3 , 0,0020 mola), po czym 50% kwas fosfinowy (1,04 cm^3 , 0,010 mola), a następnie 37% formalinę (0,89 cm^3 , 0,012 mola), po czym mieszaninę utrzymuje się w temp. 345K i kontroluje się przebieg reakcji mierząc widma ^{31}P NMR. Po godzinie w mieszaninie pozostaje jeszcze około 5% nieprzereagowanego kwasu fosfinowego.

Zawartość obydwu reaktorów miesza się razem, a do tak uzyskanej mieszaniny dodaje się 37% formalinę (5,32 cm^3 , 0,072 mola) i kontynuuje się reakcję w temperaturze 345 K przez godzinę, co powoduje przereagowanie kwasów aminometylofosfinowych i wytwarza się polimeryczny produkt, który powoduje zżelowanie mieszaniny. Następnie dodaje się jeszcze jedną porcję 37% formaliny (2,66 cm^3 , 0,048 mola), miesza z już wytworzonym żelem, i mieszaninę ogrzewa się ponownie w tem-

peraturze 345 K przez 3 godziny, po czym wytworzony twardy żel rozdrabnia się, a następnie suszy się do stałej masy na płycie grzejnej o temperaturze 323–333 K. Otrzymuje się chiralny poliamfolit o właściwościach zbliżonych do opisanego w przykładzie 1.

P r z y k ł a d 17.

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast 50% roztworu kwasu fosfinowego stosuje się równoważną ilość roztworu sporządzonego z jednowodnego podfosforynu sodu (6,36 g, 0,060 mola), wody (10 g) i 12M kwasu solnego (5,0 cm³, 0,060 mola), i otrzymuje się chiralny poliamfolit o właściwościach zbliżonych do właściwości poliamfolitu uzyskanego w przykładzie 1.

P r z y k ł a d 18.

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast 12M kwasu solnego stosuje się 6M kwas siarkowy (1,00 cm³, 0,0060 mola), otrzymuje się chiralny poliamfolit o właściwościach zbliżonych do opisanego w przykładzie 1.

P r z y k ł a d 19.

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast 12M kwasu solnego stosuje się 4M kwas fosforowy (1,00 cm³, 0,0040 mola), otrzymuje się chiralny poliamfolit o właściwościach zbliżonych do opisanego w przykładzie 1.

P r z y k ł a d 21.

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast L-glutaminy stosuje się D-glutaminę, otrzymuje się chiralny poliamfolit o właściwościach zbliżonych do opisanego w przykładzie 1, ale o odwróconej konfiguracji centrów stereogennych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Chiralne poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i glutaminy o wzorze I, w którym **A** oznacza fragment struktury kwasu dimetylofosfinowego, **x** oznacza liczbę takich fragmentów w poliamfolicie, natomiast **B** oznacza fragment struktury polialkilenopoliaminy, w którym **n** i **p** mogą być takie same lub różne i oznaczają liczby całkowite od 2 do 12, natomiast **q** jest liczbą struktur aminopolialkenowych i wynosi od 2 do 6, **y** oznacza liczbę fragmentów poliaminopolialkenowych w polimerze, natomiast **C** oznacza fragment struktury glutaminy, a **z** oznacza liczbę takich fragmentów w poliamfolicie, ponadto wolne miejsca fragmentu **A** mogą wiązać się tylko z wolnymi miejscami we fragmencie **B** i **C**.

2. Sposób wytwarzania chiralnych poliamfolitów pochodnych kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i glutaminy, przedstawionych wzorem ogólnym I, w którym **A** oznacza fragment struktury kwasu dimetylofosfinowego, **x** oznacza liczbę takich fragmentów w poliamfolicie, natomiast **B** oznacza fragment struktury polialkilenopoliaminy, w którym **n** i **p** mogą być takie same lub różne i oznaczają liczby całkowite od 2 do 12, natomiast **q** jest liczbą struktur aminopolialkenowych i wynosi od 2 do 6, **y** oznacza liczbę fragmentów poliaminopolialkenowych w polimerze, natomiast **C** oznacza fragment struktury glutaminy, a **z** oznacza liczbę takich fragmentów w poliamfolicie, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie jedną część molową kwasu fosfinowego poddaje się reakcji z co najmniej jedną częścią molową formaldehydu zawartego w substancji wybranej z grupy formalina, trioksan i paraform, i co najmniej dwiema częściami molowymi grup -NH-, na które składa się suma grup -NH- pochodzących od polialkilenopoliaminy wybranej z grupy obejmującej bis(heksametyleno)triaminę, dietylenotriaminę, N-(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropan, N-(2-aminoetylo)-1,3-diaminopropan, N,N'-bis(3-aminopropyl)etylenodiaminę, trietylenotetraminę, tetraetylenopentaminę, pentaetylenoheksaminę, 1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobutan, 1,5-diaminopentan, 1,6-diaminoheksan, 2-metylo-1,5-diaminopentan, 1,2-diaminocykloheksan i aminowych grup -NH- pochodzących od glutaminy, a reakcję prowadzi się w temperaturze 273–373 K, w wodzie, w obecności aktywatora w postaci dowolnego kwasu Brønsteda, aż do przereagowania substratów i utworzenia się mieszaniny kwasów aminometylofosfinowych, pochodnych polialkilenopoliamin i glutaminy, którą w drugim etapie poddaje się usieciowaniu co najmniej jedną częścią molową formaldehydu, w obecności aktywatora w postaci dowolnego kwasu Brønsteda, aż do przereagowania substratów i utworzenia się chiralnego poliamfolitu zawierającego fragmenty strukturalne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliaminy i glutaminy, który w trzecim etapie poddaje się dosieciowaniu co najmniej 0,5 częściami molowymi formaldehydu, po czym tak otrzymany chiralny poliamfolit wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że chiralny poliamfolit wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez dekantację, sączenie lub wirowanie lub przez odparowanie lotnych składników pod zmniejszonym ciśnieniem.

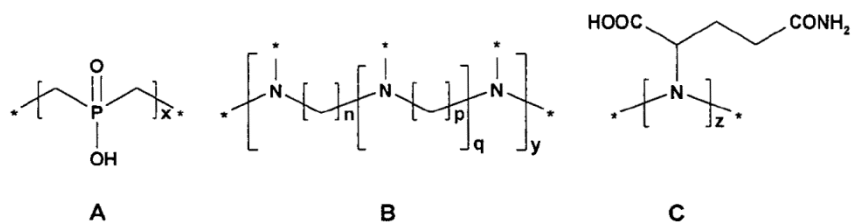
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kwas Brønsteda stosuje się w ilości wynikającej z bilansu kwasowo-zasadowego, powiększonej o ułamek liczby moli kwasu fosfinowego, którą oblicza się ze wzoru: $n_H = n_N - n_P + w \cdot n_P$, w którym n_H oznacza liczbę moli protonów w kwasie Brønsteda, n_N oznacza sumaryczną liczbę moli atomów azotu w polialkilenopoliaminie i aminowych atomów azotu w glutaminie, n_P oznacza liczbę moli kwasu fosfinowego, a w jest ułamkiem w zakresie od 0 do 0,6 dla pierwszego etapu i od 0,2 do 1,2 dla drugiego etapu reakcji.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako kwas Brønsteda stosuje się kwas solny.

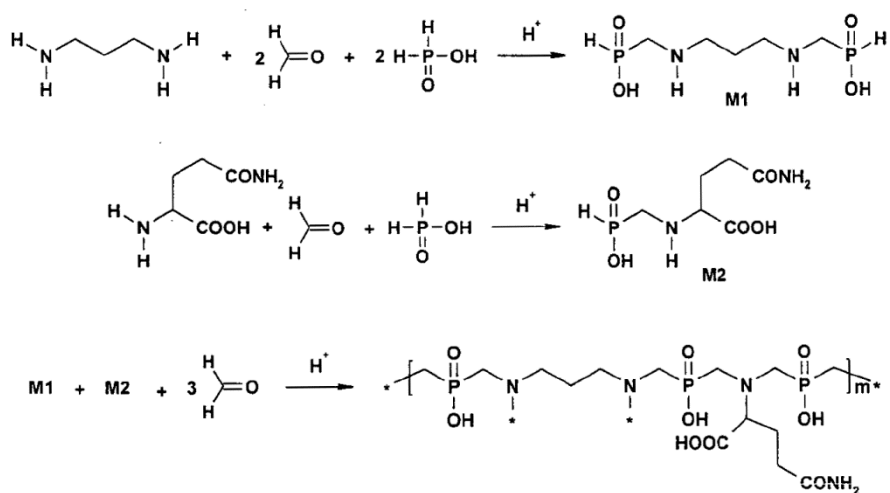
6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wszystkie etapy reakcji realizuje się w sposób ciągły i stopniowo dozuje się formaldehyd do mieszaniny jednej części molowej kwasu fosfinowego z dwoma równoważnikami grup -NH- pochodzących od polialkilenopoliaminy i glutaminy, tak, aby końcowa ilość formaldehydu wynosiła co najmniej dwie części molowe.

7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie wykonuje się osobno reakcję kwasu fosfinowego z formaldehydem i polialkilenopoliaminą, i osobno reakcję kwasu fosfinowego z formaldehydem i glutaminą, a następnie w drugim etapie miesza się produkty obydwu reakcji, dodaje się formaldehyd i kontynuuje sieciowanie poliamfolitu.

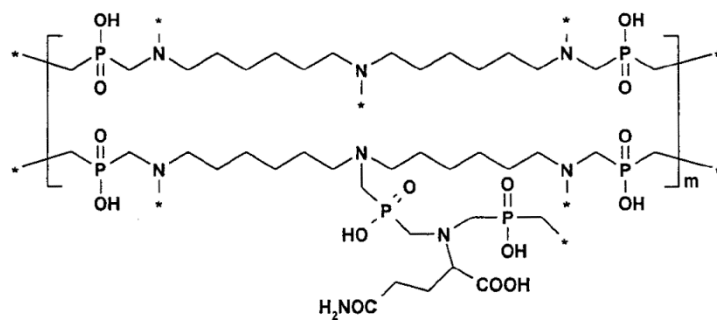
Rysunki



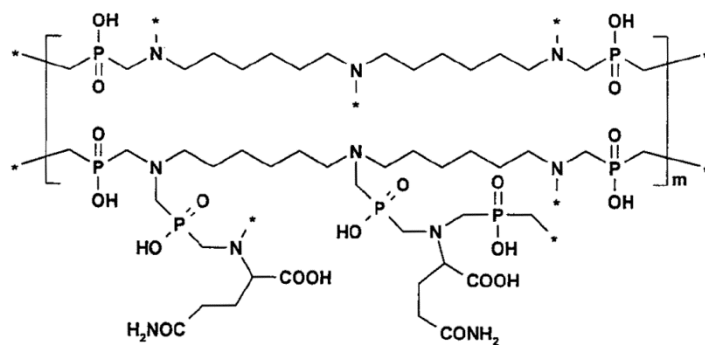
WZÓR I



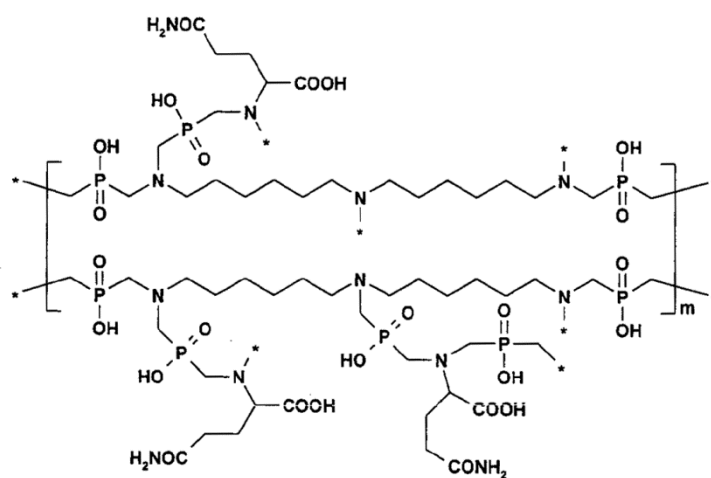
SCHEMAT REAKCJI



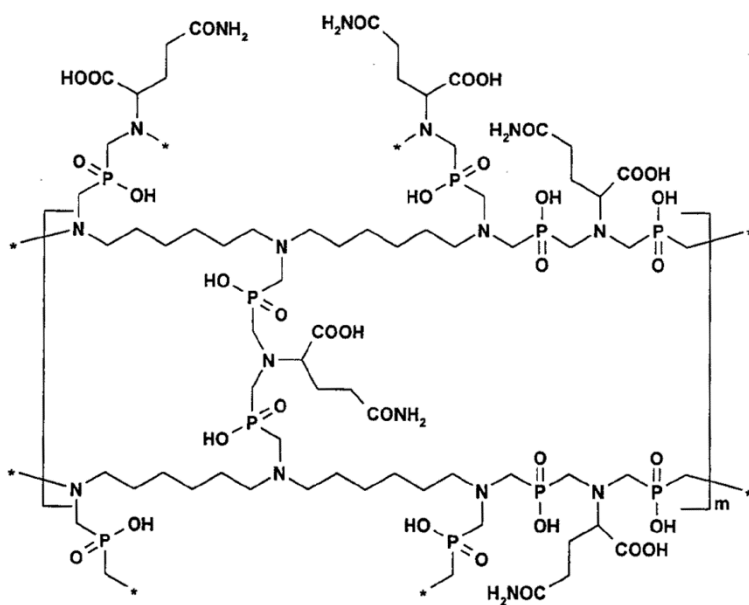
WZÓR 1



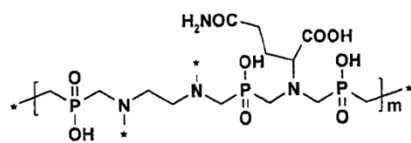
WZÓR 2



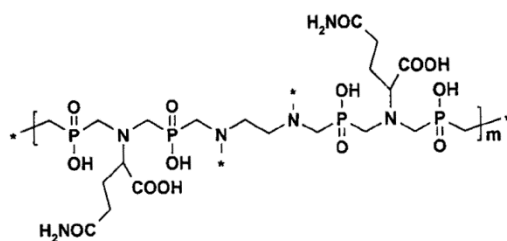
WZÓR 3



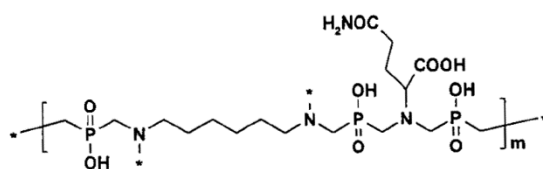
WZÓR 4



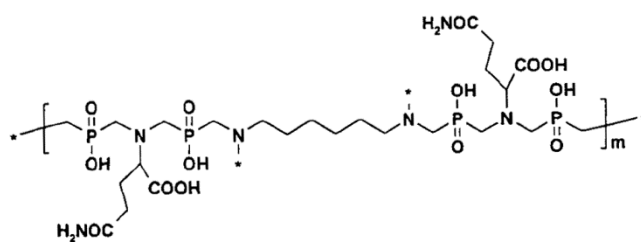
WZÓR 5



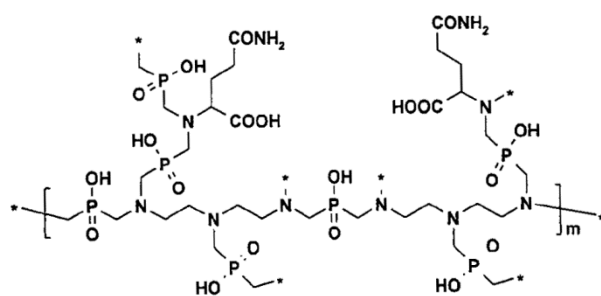
WZÓR 6



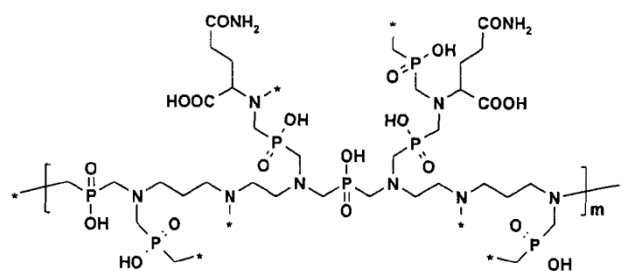
WZÓR 7



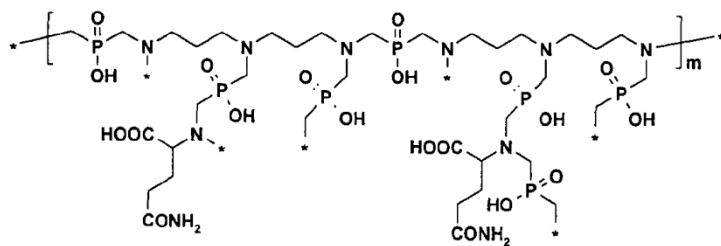
WZÓR 8



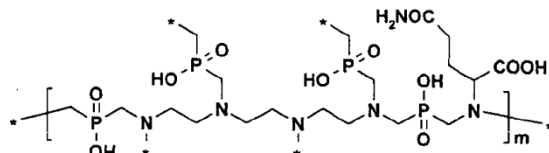
WZÓR 9



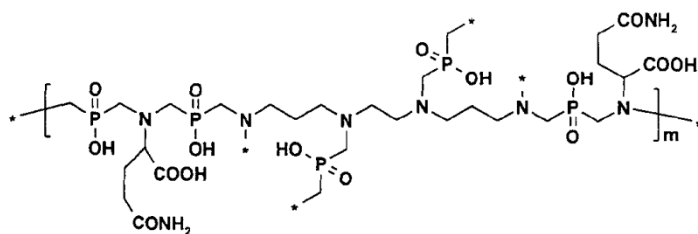
WZÓR 10



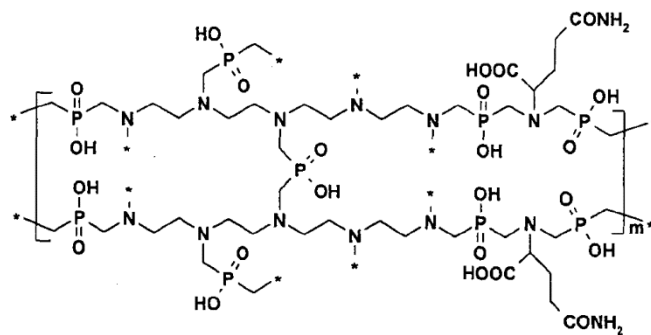
WZÓR 11



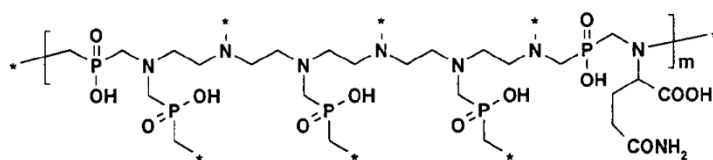
WZÓR 12



WZÓR 13



WZÓR 14



WZÓR 15