

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **221472**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406275**

(22) Data zgłoszenia: **27.11.2013**

(51) Int.Cl.

C08G 79/04 (2006.01)

C08G 73/00 (2006.01)

(54) **Chiralne poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego,
polialkilenopoliamin i leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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 221472 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są chiralne poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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 leucyny, izoleucyny lub norleucyny.

Wprawdzie leucyna oraz izoleucyna odgrywają ważną rolę w konstrukcji białek, jako tak zwane „tłuste” aminokwasy, to jednak nie znalazły zastosowania do syntezy poliamfolitów. Również norleucyna nie znalazła zastosowania do syntezy poliamfolitów. Jedynym alifatycznym aminokwasem, z którego otrzymano poliamfolity jest alanina. Barbucci et al. w *Macromolecules* 1989, 22, 3138–3143, opisali sposób wytwarzania chiralnych poliamfolitów zawierających L-alaninę, który polega na addycji grupy NH alaniny do 1,4-diakroilopiperazyny. 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, jednak nie zastosowano tego sposobu do wytwarzania poliamfolitów zawierających fragmenty strukturalne leucyny, izoleucyny lub pokrewnej im norleucyny.

Wprawdzie znane są również sposoby wytwarzania żywic poliamfolitowych zawierających alaninę. Na przykład w patencie SU318594 opisano sposób wytwarzania, który polega na reakcji alaniny lub jej C-zablokowanej pochodnej z chlorometylowanym polistyrenem. Inny sposób wytwarzania poliamfolitów zawierających L-alaninę jest opisany w patencie DE2814408 i polega na reakcji mieszaniny amin i alaniny, z epichlorohydryną. Jednak nie zastosowano tych sposobów do wytwarzania poliamfolitów z leucyny, izoleucyny i norleucyny.

Chiralne poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i leucyny, izoleucyny lub norleucyny nie były dotychczas opisane w literaturze naukowej ani technicznej.

Chiralne poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i leucyny, izoleucyny lub norleucyny 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 leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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 leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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 leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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**, 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, trioksan 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-diaminohexan, 2-metylo-1,5-diaminopentan, 1,2-diaminocykloheksan, bis(heksametyleno)triaminę, dietylenotriaminę, N-(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropan, N-(2-aminoetylo)-1,3-diaminopropan, N,N'-bis(3-aminopropyl)etylenodiaminę, trietylenotetraminę, tetraetylenopentaminę i pentaetylenoheksaminę, i grup -NH- pochodzących od leucyny, 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 leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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

ralne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliaminy i leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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 liczbę moli atomów azotu w polialkilenopoliaminie, 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 formaldehyd do mieszaniny jednej części molowej kwasu fosfinowego i dwóch części molowych grup -NH- pochodzących od polialkilenopoliaminy i leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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 kwasem glutaminowym, aż do przereagowania składników, a następnie w drugim etapie miesza się produkty obydwu reakcji i poddaje usieciowaniu formaldehydem.

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

Przykład 1.

Poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-leucyny 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-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), a po rozpuszczeniu, wkrapla się ostrożnie w temperaturze 300–310 K 12M kwas solny (1,84 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 około 0,19 mola (3%) nieprzereagowanego kwasu fosfinowego (11,41 t, $J_{HP}=531$ Hz), 0,07 mola kwasu fosforowego (3,64s) i 0,29 mola kwasu fosfonowego (6,59 d, $J_{HP}=635$ Hz), a głównymi składnikami mieszaniny są związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PH [2,94 mola A 13,35 dt ($J_{HP}=549$ Hz, $J_{HCP}=10,4$ Hz), 1,98 mola B 13,85 dt ($J_{HP}=547$ Hz, $J_{HCP}=10,4$ Hz), około 0,03 mola C 15,5 szeroki dt (J nieozn.)]. Na widmie widać również związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PCH₂N (szeroki multiplet 19–22 ppm).

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 zawiesziny 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 polimeryczne zawierające fragment strukturalny NCH₂PH [A – poszerzone sygnały przy około 13,4 dt (J nieozn.), B – poszerzone sygnały przy 13,9 dt (J nieozn.) i ślady C szerokie sygnały przy około 15 dt (J nieozn.)]. Na widmie widać również związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PCH₂N (bardzo szeroki multiplet 18,5–21,5 ppm).

Następnie dodaje się jeszcze jedną porcję 37% formaliny (2,66 cm³, 0,048 mola), miesza z już wytworzonym żelem, a mieszaninę ogrzewa się ponownie w temperaturze 345 K przez 3 godziny. Na widmie ³¹P NMR zawiesziny 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. Widoczne są jeszcze związki polimeryczne zawierające fragment strukturalny NCH₂PH [A – bardzo szerokie sygnały przy około 13,4 dt (J nieozn.), B – bardzo szerokie sygnały przy 13,9 dt (J nieozn.), natomiast nie widać już sygnałów C (były szerokie sygnały przy około 15)]. Na widmie widać również sygnały charakterystyczne dla związków zawierających fragment strukturalny NCH₂PCH₂N (bardzo szeroki multiplet 18,5–21,5 ppm), które pochodzą od niskocząsteczkowych poliamfolitów. Na widmie widać także niewielkie sygnały kwasu fosforowego i kwasu fosfonowego. Nie widać natomiast sygnałów od kwasu fosfinowego. 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-leucyny i pochodnych kwasu aminometylofosfinowego i bis(aminometylo)fosfinowego, są o rząd wielkości mniejsze od sygnału metanolu przy 3,44 ppm i o dwa rzędy mniejsze niż sygnał od wody przy 4,91 ppm, co świadczy o tym, że wszystkie substraty przereagowały ze sobą, dając poliamfolit.

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 KG105, który zawiera 6,4 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.

Poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku moliowym 2:1:6. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast L-leucyny stosuje się L-izoleucynę. Z widma ^{31}P NMR wynika, że po godzinie w mieszaninie pozostaje na 6,00 mola fosforu około 0,08 mola (1%) nieprzereagowanego kwasu fosfinowego, 0,04 mola kwasu fosforowego (3,4s) i 0,25 mola kwasu fosfonowego (6,5 d, $J_{\text{HP}}=637$ Hz), a głównymi składnikami mieszaniny są związki zawierające fragment strukturalny NCH_2PH [2,84 mola A 13,2 dt ($J_{\text{HP}}=549$ Hz, $J_{\text{HCP}}=10,4$ Hz), 1,98 mola B 13,7 dt ($J_{\text{HP}}=547$ Hz, $J_{\text{HCP}}=10,4$ Hz), około 0,10 mola C 15 szeroki dt (J nieozn.)]. Na widmie widać również związki zawierające fragment strukturalny $\text{NCH}_2\text{PCH}_2\text{N}$ (szeroki multiplet 19–22 ppm).

Po następnym etapie widmo ^{31}P NMR zawiesiny tego żelu w wodzie ma niski stosunek sygnału do szumów (14), 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 polimeryczne zawierające fragment strukturalny NCH_2PH i związki zawierające fragment strukturalny $\text{NCH}_2\text{PCH}_2\text{N}$.

Po trzecim etapie na widmie ^{31}P NMR zawiesiny żelu w wodzie widać przede wszystkim szumy, co wskazuje na to, że wszystkie substraty przereagowały całkowicie, dając produkt, który nie rozpuszcza się w wodzie. Widoczne są jeszcze słabe sygnały od związków polimerycznych zawierających fragmenty strukturalne NCH_2PH , natomiast głównym sygnałem jest szeroki sygnał charakterystyczny dla związków polimerycznych zawierających fragment strukturalny $\text{NCH}_2\text{PCH}_2\text{N}$ (bardzo szeroki multiplet 18,5–20,5 ppm). Na widmie widać także niewielkie sygnały kwasu fosforowego i kwasu fosfonowego. Nie widać natomiast sygnałów od kwasu fosfinowego. 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-izoleucyny i pochodnych kwasu aminometylofosfinowego i bis(aminometylo)fosfinowego, są o rząd wielkości mniejsze od sygnału metanolu przy 3,30 ppm i o dwa rzędy mniejsze niż sygnał od wody przy 4,76 ppm, co świadczy o tym, że wszystkie substraty przereagowały ze sobą, dając w wyniku chiralny poliamfolit MP135 w postaci żelu, który zawiera 6,4 mmola/g grup aminowych i 5,4 mmola/g grup fosfinowych, i 0,9 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 1b.

Poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-norleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku moliowym 2:1:6. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast L-leucyny stosuje się L-norleucynę. Z widma ^{31}P NMR wynika, że po godzinie w mieszaninie nie ma sygnałów od kwasu fosfinowego. Na 6,00 moli fosforu w mieszaninie widać około 0,16 mola kwasu fosfonowego (7,3 d, $J_{\text{HP}}=646$ Hz), a głównymi składnikami mieszaniny są związki zawierające fragment strukturalny NCH_2PH [2,46 mola A 13,6 dt ($J_{\text{HP}}=550$ Hz, $J_{\text{HCP}}=10,4$ Hz), 2,17 mola B 14,0 dt ($J_{\text{HP}}=547$ Hz, $J_{\text{HCP}}=10,4$ Hz), około 0,15 mola C ok.15 ppm, szeroki dt (J nieozn.)]. Na widmie widać również sygnały związków zawierających fragment strukturalny $\text{NCH}_2\text{PCH}_2\text{N}$ (około 1.1 mola, szeroki multiplet 1922 ppm).

Po następnym etapie widmo ^{31}P NMR zawiesiny tego żelu w wodzie ma niski stosunek sygnału do szumów (7), 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 polimeryczne zawierające fragment strukturalny NCH_2PH i związki zawierające fragment strukturalny $\text{NCH}_2\text{PCH}_2\text{N}$ (4,6 mola, 76%).

Po trzecim etapie na widmie ^{31}P NMR zawiesiny żelu w wodzie widać przede wszystkim szumy (S/N<2), co wskazuje na to, że wszystkie substraty przereagowały całkowicie, dając produkt, który nie rozpuszcza się w wodzie. Widoczne są jedynie bardzo słabe sygnały od kwasu fosfonowego. Na widmie ^1H NMR widać również znaczne pogorszenie się stosunku sygnału do szumów, a resztkowe sygnały od fragmentów strukturalnych pochodzących od bis(heksametyleno)triaminy, L-norleucyny

i pochodnych kwasu aminometylofosfinowego i bis(aminometylo)fosfinowego, są o dwa rzędy wielkości mniejsze od sygnału metanolu przy 3,63 ppm i o trzy rzędy mniejsze niż sygnał od wody przy 5,08 ppm, co świadczy o tym, że wszystkie substraty przereagowały ze sobą, dając w wyniku chiralny poliamfolit MP169 w postaci żelu, który zawiera 6,4 mmola/g grup aminowych i 5,4 mmola/g grup fosfinowych, i 0,9 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 2.

Poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-leucyny 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-leucynę (2,62 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 (6,27 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 0,10 mola (1%) nieprzereagowanego kwasu fosfinowego, 0,02 mola kwasu fosforowego (3,63s) i 0,28 mola kwasu fosfonowego (6,93 d, J_{HP}=642 Hz), a głównymi składnikami mieszaniny są związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PH [2,85 mola A 13,42 dt (J_{HCP}=550 Hz, J_{HCP}=10,4 Hz), 2,28 mola B 13,91 dt (J_{HP}=548 Hz, J_{HCP}=10,3 Hz), około 0,04 mola C około 15,5 szeroki dt (J nieozn.)]. Na widmie widać również związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PCH₂N (szeroki multiplet 18,5–22 ppm), około 1,20 mola.

Do mieszaniny dodaje się następną porcję 37% formaliny (6,27 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 żelowanie 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 [A – poszerzone sygnały przy około 13,4 dt (J nieozn.), B – poszerzone sygnały przy 13,9 dt (J nieozn.)]. Nie widać już sygnału C (szerokie sygnały przy około 15 dt). Na widmie widać również związki zawierające fragment strukturalny NCH₂PCH₂N (bardzo szeroki multiplet 18,5–21,5 i dalej do 30 ppm).

Następnie dodaje się jeszcze jedną porcję 37% formaliny (3,14 cm³, 0,042 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 głównie szumy, co wskazuje na to, że wszystkie substraty przereagowały całkowicie, dając produkt, który nie rozpuszcza się w wodzie. Na widmie widać jedynie niewielkie sygnały kwasu fosfonowego i śladowych ilości niskocząsteczkowych poliamfolitów rozpuszczalnych 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, L-leucyny i pochodnych kwasu aminometylofosfinowego i bis(aminometylo)fosfinowego, są o rząd wielkości mniejsze od sygnału metanolu przy 3,48 ppm i o 2–3 rzędy mniejsze od sygnału wody przy 4,94 ppm, co świadczy o tym, że wszystkie substraty przereagowały ze sobą, dając poliamfolit.

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 KG 107, który zawiera 6,0 mmola/g grup aminowych i 5,3 mmola/g grup fosfinowych, i 1,5 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 2.

Przykład 2a.

Poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:7. Postępuje się jak w przykładzie 2 z tą różnicą, że zamiast L-leucyny stosuje się L-izoleucynę. Otrzymuje się w wyniku chiralny poliamfolit MP133 w postaci żelu, który zawiera 6,0 mmola/g grup aminowych i 5,3 mmola/g grup fosfinowych, i 1,5 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 2b.

Poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-norleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:7. Postępuje się jak w przykładzie 2 z tą różnicą, że zamiast L-leucyny stosuje się L-norleucynę. Otrzymuje się w wyniku chiralny poliamfolit w postaci żelu, który zawiera 6,0 mmola/g grup aminowych i 5,3 mmola/g grup fosfinowych, i 1,5 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 3.

Poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-leucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:3:8. Do roztworu bis(heksametyleno)triaminy (4,3 g, 0,020 mola) w wodzie (7 cm³), dodaje się L-leucynę (3,94 g, 0,030 mola), a po rozpuszczeniu, wkrapla się ostrożnie w temp. 300–310 K 12M kwas solny (1,33 cm³, 0,016 mola), po czym 50% kwas fosfinowy (8,29 cm³, 0,080 mola), a następnie 37% formalinę (7,16 cm³, 0,096 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.

Do mieszaniny dodaje się następną porcję 37% formaliny (7,16 cm³, 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 żelowanie mieszaniny.

Następnie dodaje się jeszcze jedną porcję 37% formaliny (3,58 cm³, 0,048 mola), miesza z już wytworzonym żelem, a mieszaninę ogrzewa się ponownie w temperaturze 345 K przez 3 godziny. 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, który zawiera 5,8 mmola/g grup aminowych i 5,2 mmola/g grup fosfinowych, i 1,9 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 3.

Przykład 3a.

Poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:3:8. Postępuje się jak w przykładzie 2 z tą różnicą, że zamiast L-leucyny stosuje się L-izoleucynę. Otrzymuje się w wyniku chiralny poliamfolit w postaci żelu, który zawiera 5,8 mmola/g grup aminowych i 5,2 mmola/g grup fosfinowych, i 1,9 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 3b.

Poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-norleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:3:8. Postępuje się jak w przykładzie 2 z tą różnicą, że zamiast L-leucyny stosuje się L-norleucynę. Otrzymuje się w wyniku chiralny poliamfolit w postaci żelu, który zawiera 5,8 mmola/g grup aminowych i 5,2 mmola/g grup fosfinowych, i 1,9 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 4.

Chiralny poliamfolit z bis(heksametyleno)triaminy, L-leucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:5:10. Do roztworu bis(heksametyleno)triaminy (2,15 g, 0,010 mola) w wodzie (3,5 cm³), dodaje się L-leucynę (3,28 g, 0,025 mola), a po rozpuszczeniu, wkrapla się ostrożnie w temp. 300–310 K 12M kwas solny (0,83 cm³, 0,010 mola), 50% kwas fosfinowy (5,18 cm³, 0,050 mola), a następnie 37% formalinę (4,48 cm³, 0,060 mola), po czym postępuje się analogicznie jak w przykładzie 1 i uzyskuje podobne rezultaty z tą różnicą, że stosunek molowy L-leucyny do bis(heksametyleno)triaminy wynosi 5:2. 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, który zawiera 5,5 mmola/g grup aminowych i 5,0 mmola/g grup fosfinowych, i 2,5 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 4.

Przykład 5.

Chiralny poliamfolit z etylenodiaminy, L-leucyny 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 cm³), L-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy (3,12 cm³, 0,030 mola), 12M kwas solny (0,50 cm³, 0,030 x 0,20 mola) i 37% formalinę (2 x 2,66+1,77 cm³, razem 0,096 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 6,5 mmola/g grup aminowych i 6,5 mmola/g grup fosfinowych, i 2,2 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 5.

Przykład 6.

Chiralny poliamfolit z etylenodiaminy, L-leucyny 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 cm³), L-leucynę (2,62 g, 0,020 mola), kwas fosfinowy (4,17 cm³, 0,040 mola), 12M kwas solny (0,67 cm³, 0,040 x 0,20 mola) i 37% formalinę (3 x 3,56 cm³, 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 MP165, który zawiera 5,9 mmola/g grup aminowych i 5,9 mmola/g grup fosfinowych, i 2,9 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 6.

Przykład 6a.

Chiralny poliamfolit z etylenodiaminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:2:4. Postępuje się jak w przykładzie 6 z tą różnicą, że stosuje się L-izoleucynę zamiast L-leucyny. Otrzymuje się chiralny poliamfolit MP165a, który zawiera 5,9 mmola/g grup aminowych i 5,9 mmola/g grup fosfinowych, i 2,9 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 7.

Chiralny poliamfolit z heksametylenodiaminy, L-leucyny 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 cm³), L-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy (3,12 cm³, 0,030 mola), 12M kwas solny (0,50 cm³, 0,030 x 0,20 mola) i 37% formalinę (2 x 2,66+1,77 cm³, razem 0,096 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach). Otrzymuje się chiralny poliamfolit RW151, który zawiera 5,8 mmola/g grup aminowych i 5,8 mmola/g grup fosfinowych, i 1,9 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 7.

Przykład 7a.

Chiralny poliamfolit z heksametylenodiaminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:1:3. Postępuje się jak w przykładzie 7 z tą różnicą, że stosuje się L-izoleucynę zamiast L-leucyny. Otrzymuje się chiralny poliamfolit, który zawiera 5,8 mmola/g grup aminowych i 5,8 mmola/g grup fosfinowych, i 1,9 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 8.

Chiralny poliamfolit z heksametylenodiaminy, L-leucyny 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 (2,5 cm³), L-leucynę (2,62 g, 0,020 mola), kwas fosfinowy (4,17 cm³, 0,040 mola), 12M kwas solny (0,67 cm³, 0,040 x 0,20 mola) i 37% formalinę (2 x 3,56+1,77 cm³, razem 0,120 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach). Otrzymuje się chiralny poliamfolit RW121, który zawiera 5,4 mmola/g grup aminowych i 5,4 mmola/g grup fosfinowych, i 2,7 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 8.

Przykład 8a.

Chiralny poliamfolit z heksametylenodiaminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:1:3. Postępuje się jak w przykładzie 8 z tą różnicą, że stosuje się L-izoleucynę zamiast L-leucyny. Otrzymuje się chiralny poliamfolit RW119, który zawiera 5,4 mmola/g grup aminowych i 5,4 mmola/g grup fosfinowych, i 2,7 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 9.

Chiralny poliamfolit z dietylenotriaminy, L-leucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:1:6. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: dietylenotriaminę (1,03 g, 0,010 mola), wodę (3,5 cm³), L-leucynę (0,66 g, 0,0050 mola), kwas fosfinowy (3,12 cm³, 0,030 mola), 12M kwas solny (0,50 cm³, 0,030 x 0,20 mola) i 37% formalinę (2 x 2,66+1,77 cm³, razem 0,096 mola), a reakcję prowadzi się w temp. 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit, który zawiera 8,0 mmola/g grup aminowych i 6,8 mmola/g grup fosfinowych, i 1,1 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 9.

Przykład 10.

Chiralny poliamfolit z dietylenotriaminy, L-leucyny 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 cm³), L-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy (3,65 cm³, 0,035 mola), 12M kwas solny (1,00 cm³, 0,012 mola) i 37% formalinę (3 x 3,11 cm³, razem 0,126 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach). Otrzymuje się chiralny poliamfolit MP167, który zawiera 7,3 mmola/g grup aminowych i 6,4 mmola/g grup fosfinowych, i 1,8 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 10.

Przykład 10a.

Chiralny poliamfolit z dietylenotriaminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:7. Postępuje się jak w przykładzie 10 z tą różnicą, że zamiast L-leucyny stosuje się L-izoleucynę. Otrzymuje się chiralny poliamfolit MP167a, który zawiera 7,3 mmola/g grup aminowych i 6,4 mmola/g grup fosfinowych, i 1,8 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 11.

Chiralny poliamfolit z N-(2-aminoetylo)-1,3-diaminopropanu, L-leucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:1:3. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: N-(2-aminoetylo)-1,3-diaminopropan (1,17 g, 0,010 mola), wodę (3,5 cm³), L-leucynę (0,66 g, 0,0050 mola), kwas fosfinowy (3,12 cm³, 0,030 mola), 12M kwas solny (0,50 cm³, 0,030 x 0,20 mola) i 37% formalinę (2 x 2,66+1,77 cm³, razem 0,096 mola), a reakcję prowadzi się w temp. 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach). Otrzymuje się chiralny poliamfolit, który zawiera 7,7 mmola/g grup aminowych i 6,6 mmola/g grup fosfinowych, i 1,1 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 11.

Przykład 12.

Chiralny poliamfolit z N-(2-aminoetylo)-1,3-diaminopropanu, L-leucyny 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 (1,17 g, 0,010 mola), wodę (3,5 cm³), L-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy (3,65 cm³, 0,035 mola), 12M kwas solny (0,58 cm³, 0,070 mola) i 37% formalinę (3 x 3,11 cm³, 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 RW155, który zawiera 7,1 mmola/g grup aminowych i 6,2 mmola/g grup fosfinowych, i 1,8 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 12.

Przykład 12a.

Chiralny poliamfolit z N-(2-aminoetylo)-1,3-diaminopropanu, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:7. Postępuje się jak w przykładzie 12 z tą różnicą, że stosuje się L-izoleucynę zamiast L-leucyny. Otrzymuje się chiralny poliamfolit RW123, który zawiera 7,1 mmola/g grup aminowych i 6,2 mmola/g grup fosfinowych, i 1,8 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 13.

Chiralny poliamfolit z N-(3-aminopropilo)-1,3-diaminopropanu, L-leucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:1:6. 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 cm³), L-leucynę (0,66 g, 0,0050 mola), kwas fosfinowy (3,12 cm³, 0,030 mola), 12M kwas solny (0,50 cm³, 0,030 x 0,20 mola) i 37% formalinę (2 x 2,56+1,77 cm³, razem 0,096 mola), a reakcję prowadzi się w temp. 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit, który zawiera 7,5 mmola/g grup aminowych i 6,4 mmola/g grup fosfinowych, i 1,1 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 13.

Przykład 14.

Chiralny poliamfolit z N-(3-aminopropilo)-1,3-diaminopropanu, L-leucyny 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 cm³), L-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy (3,65 cm³, 0,035 mola), 12M kwas solny (0,58 cm³, 0,070 mola) i 37% formalinę (3 x 3,11 cm³, 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, 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 14.

Przykład 14a.

Chiralny poliamfolit z N-(3-aminopropilo)-1,3-diaminopropanu, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:7. Postępuje się jak w przykładzie 14 z tą różnicą, że stosuje się L-izoleucynę zamiast L-leucyny. Otrzymuje się chiralny poliamfolit RW157, który zawiera 6,9 mmola/g grup aminowych i 6,1 mmola/g grup fosfinowych, i 1,7 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 15.

Chiralny poliamfolit z trietylenotetraminy, L-leucyny 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 cm³), L-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy (4,17 cm³, 0,040 mola), 12M kwas solny (0,67 cm³, 0,0080 mola) i 37% formalinę (3 x 3,56 cm³, razem 0,144 mola), a reakcję prowadzi się w temp. 345 K w czasie 5 godzin (1+1+3 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit, który zawiera 7,8 mmola/g grup aminowych i 6,3 mmola/g grup fosfinowych, i 1,6 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 15.

Przykład 16.

Chiralny poliamfolit z trietylenotetraminy, L-leucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:2:5. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: trietylenotetraminę (1,46 g, 0,010 mola), wodę (5,0 cm³), L-leucynę (2,62 g, 0,020 mola), kwas fosfinowy (5,21 cm³, 0,050 mola), 12M kwas solny (0,83 cm³, 0,010 mola) i 37% formalinę (3 x 4,44 cm³, razem 0,180 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 7,0 mmola/g grup aminowych i 5,8 mmola/g grup fosfinowych, i 2,3 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 16.

Przykład 16a.

Chiralny poliamfolit z trietylenotetraminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:2:5. Postępuje się jak w przykładzie 16 z tą różnicą, że stosuje się L-izoleucynę zamiast L-leucyny. Otrzymuje się chiralny poliamfolit KG245, który zawiera 7,0 mmola/g grup aminowych i 5,8 mmola/g grup fosfinowych, i 2,3 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 17.

Chiralny poliamfolit z bis(3-aminopropyl)etylenodiaminy, L-leucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:1:4. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: bis(3-aminopropyl)etylenodiaminę (1,74 g, 0,010 mola), wodę (5,0 cm³), L-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy (4,17 cm³, 0,040 mola), 12M kwas solny (0,67 cm³, 0,0080 mola) i 37% formalinę (3 x 3,56 cm³, 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 7,5 mmola/g grup aminowych i 6,0 mmola/g grup fosfinowych, i 1,5 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 17.

Przykład 18.

Chiralny poliamfolit z bis(3-aminopropyl)etylenodiaminy, L-leucyny 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 cm³), L-leucynę (2,62 g, 0,020 mola), kwas fosfinowy (4,95 cm³, 0,050 mola), 12M kwas solny (0,83 cm³, 0,0010 mola) i 37% formalinę (3 x 4,44 cm³, razem 0,180 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 6,8 mmola/g grup aminowych i 5,6 mmola/g grup fosfinowych, i 2,3 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 18.

Przykład 18a.

Chiralny poliamfolit z bis(3-aminopropyl)etylenodiaminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:2:5. Postępuje się jak w przykładzie 18 z tą różnicą, że stosuje się L-izoleucynę zamiast L-leucyny. Otrzymuje się chiralny poliamfolit KG247, który zawiera 6,8 mmola/g grup aminowych i 5,6 mmola/g grup fosfinowych, i 2,3 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 19.

Chiralny poliamfolit z bis(3-aminopropyl)etylenodiaminy, L-leucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:3:6. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: bis(3-aminopropyl)etylenodiaminę (1,74 g, 0,010 mola), wodę (7,0 cm³), L-leucynę (3,94 g, 0,030 mola), kwas fosfinowy (6,25 cm³, 0,060 mola), 12M kwas solny (1,00 cm³, 0,060 x 0,20 mola) i 37% formalinę (2 x 5,33+2,67 cm³, razem 0,176 mola), a reakcję prowadzi się w temperaturze 345 K w czasie 4 godzin (1+1+2 w kolejnych etapach), otrzymuje się chiralny poliamfolit, który zawiera 6,3 mmola/g grup aminowych i 5,4 mmola/g grup fosfinowych, i 2,7 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 19.

Przykład 20.

Chiralny poliamfolit z tetraetylenopentaminy, L-leucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:1:8. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: tetraetylenopentaminę (1,89 g, 0,010 mola), wodę (5,0 cm³), L-leucynę (0,66 g, 0,0050 mola), kwas fosfinowy (4,17 cm³, 0,040 mola), 12M kwas solny (1,50 cm³, 0,018 mola) i 37% formalinę (3 x 3,56 cm³, 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 8,9 mmola/g grup aminowych i 6,5 mmola/g grup fosfinowych, i 0,8 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 20.

Przykład 21.

Chiralny poliamfolit z tetraetylenopentaminy, L-leucyny 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 ($5,0 \text{ cm}^3$), L-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy ($4,69 \text{ cm}^3$, 0,045 mola), 12M kwas solny ($2,00 \text{ cm}^3$, 0,0240 mola) i 37% formalinę ($3 \times 4,00 \text{ cm}^3$, razem 0,162 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 8,3 mmola/g grup aminowych i 6,2 mmola/g grup fosfinowych, i 1,4 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 21.

Przykład 21a.

Chiralny poliamfolit z tetraetylenopentaminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 2:2:9. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się L-izoleucynę zamiast L-leucyny. Otrzymuje się chiralny poliamfolit MP171, który zawiera 8,3 mmola/g grup aminowych i 6,2 mmola/g grup fosfinowych, i 1,4 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 22.

Chiralny poliamfolit z pentaetylenoheksaminy, L-leucyny 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 ($5,0 \text{ cm}^3$), L-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), kwas fosfinowy ($5,21 \text{ cm}^3$, 0,050 mola), 12M kwas solny ($1,67 \text{ cm}^3$, 0,020 mola) i 37% formalinę ($3 \times 4,44 \text{ cm}^3$, razem 0,180 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 8,6 mmola/g grup aminowych i 6,1 mmola/g grup fosfinowych, i 1,2 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 22.

Przykład 23.

Chiralny poliamfolit z pentaetylenoheksaminy, L-leucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:2:6. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się: pentaetylenoheksaminę (2,32 g, 0,010 mola), wodę ($5,0 \text{ cm}^3$), L-leucynę (2,62 g, 0,020 mola), kwas fosfinowy ($6,25 \text{ cm}^3$, 0,060 mola), 12M kwas solny ($2,67 \text{ cm}^3$, 0,0320 mola) i 37% formalinę ($3 \times 5,33 \text{ cm}^3$, razem 0,216 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 7,7 mmola/g grup aminowych i 5,8 mmola/g grup fosfinowych, i 1,9 mmola/g grup karboksylowych, a jego reprezentatywną strukturę przedstawia wzór 23.

Przykład 23a.

Chiralny poliamfolit z pentaetylenoheksaminy, L-izoleucyny i kwasu fosfinowego w stosunku molowym 1:2:6. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się L-izoleucynę zamiast L-leucyny. Otrzymuje się chiralny poliamfolit MP173, który zawiera 7,7 mmola/g grup aminowych i 5,8 mmola/g grup fosfinowych, i 1,9 mmola/g grup karboksylowych.

Przykład 24.

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 ($0,83 \text{ cm}^3$, 0,010 mola), po czym 50% kwas fosfinowy ($5,18 \text{ cm}^3$, 0,050 mola), a następnie 37% formalinę ($4,44 \text{ cm}^3$, 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-leucynę (1,31 g, 0,010 mola), a po rozpuszczeniu, wkrapla się ostrożnie w temp. 300–310 K 12M kwas solny ($0,17 \text{ cm}^3$, 0,0020 mola), po czym 50% kwas fosfinowy ($1,04 \text{ cm}^3$, 0,010 mola), a następnie 37% formalinę ($0,89 \text{ cm}^3$, 0,012 mola), po czym mieszaninę utrzymuje się w temp. 345 K i kontroluje się przebieg reakcji mierząc widma ^{31}P NMR. Po godzinie w mieszaninie pozostaje jeszcze około 10% nieprzereagowanego kwasu fosfinowego.

Zawartość obydwu reaktorów miesza się razem, a do tak uzyskanej mieszaniny dodaje się 37% formalinę ($5,32 \text{ cm}^3$, 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 żelowanie mieszaniny. Następnie dodaje się jeszcze jedną porcję 37% formaliny ($2,66 \text{ cm}^3$, 0,048 mola), miesza z już wytworzonym żelem, i mieszaninę ogrzewa się ponownie w temperaturze 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.

Przykład 25.

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast 12M kwasu solnego stosuje się 6M kwas siarkowy ($1,00 \text{ cm}^3$, 0,0060 mola), otrzymuje się chiralny poliamfolit o właściwościach zbliżonych do opisanego w przykładzie 1.

Przykład 26.

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast 12M kwasu solnego stosuje się 4M kwas fosforowy ($1,00 \text{ cm}^3$, $0,0040 \text{ mola}$), otrzymuje się chiralny poliamfolit o właściwościach zbliżonych do opisanego w przykładzie 1.

Przykład 27.

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

Przykład 28.

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 ($31,8 \text{ g}$, $0,30 \text{ mola}$), wody (30 g) i 12M kwasu solnego ($25,0 \text{ cm}^3$, $0,30 \text{ mola}$), i otrzymuje się chiralny poliamfolit o właściwościach zbliżonych do właściwości poliamfolitu uzyskanego w przykładzie 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Chiralne poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego, polialkilenopoliamin i leucyny, izoleucyny lub norleucyny o wzorze 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 leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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 leucyny, izoleucyny lub norleucyny o wzorze 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, a **y** oznacza liczbę fragmentów poliaminopolialkenowych w polimerze, natomiast **C** oznacza fragment struktury leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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, triksan, 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 i 1,2-diaminocykloheksan, i grup -NH- pochodzących od leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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 leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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 leucyny, izoleucyny lub norleucyny, który w trzecim etapie poddaje się dosieciowaniu co najmniej 0,5 części molowej 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_H oznacza liczbę moli atomów azotu w polialkilenopoliaminie, n_P oznacza liczbę moli kwasu

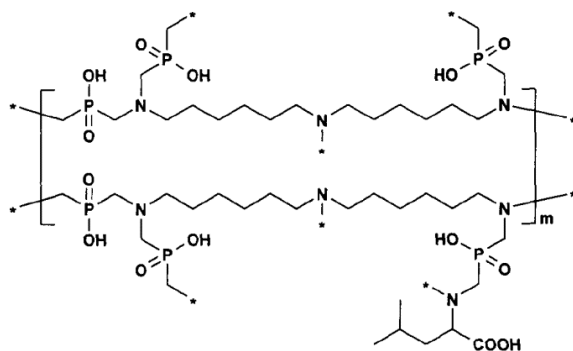
fosfinowego, a **w** jest ułamkiem w zakresie od 0 do 0,6 dla pierwszego etapu i od 0,2 do 1,2 dla drugiego etapu reakcji.

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

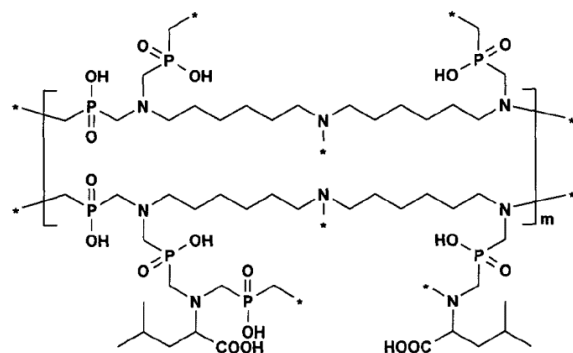
6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wszystkie etapy reakcji realizuje się w sposób ciągły i stopniowo dozuje się formaldehyd do mieszaniny jednej części molowej kwasu fosfinowego z dwoma równoważnikami grup -NH- pochodzących od polialkilenopoliaininy i leucyny, izoleucyny lub norleucyny, 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 polialkilenopoliaininą, i osobno reakcję kwasu fosfinowego z formaldehydem i leucyną, izoleucyną lub norleucyną, a następnie w drugim etapie miesza się produkty obydwu reakcji, dodaje się formaldehyd i kontynuuje sieciowanie poliarnfolitu.

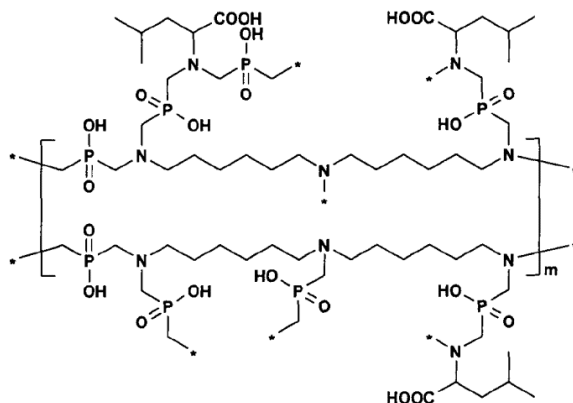
Rysunki



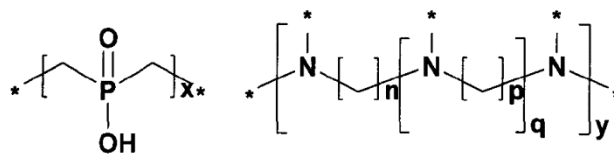
WZÓR 1



WZÓR 2

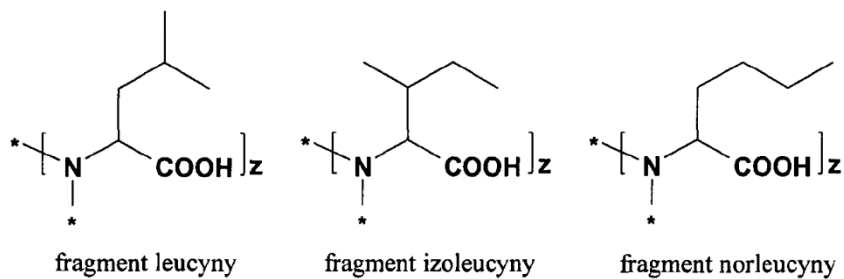


WZÓR 3



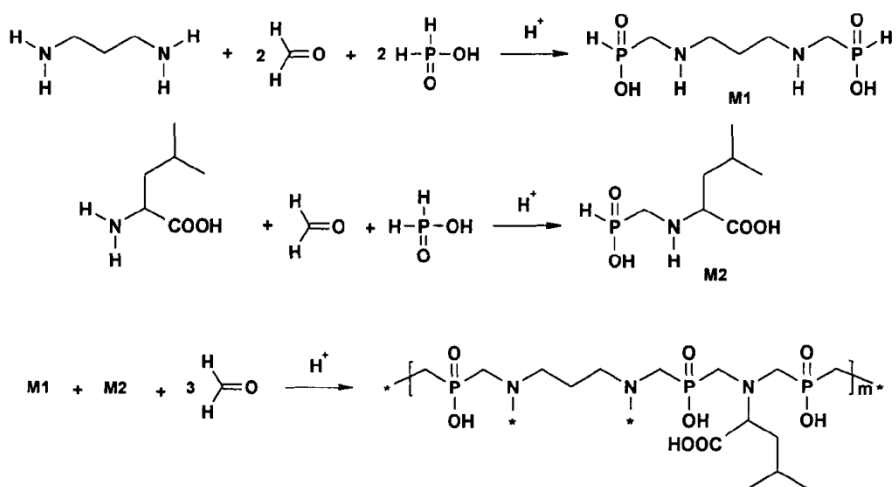
A

B

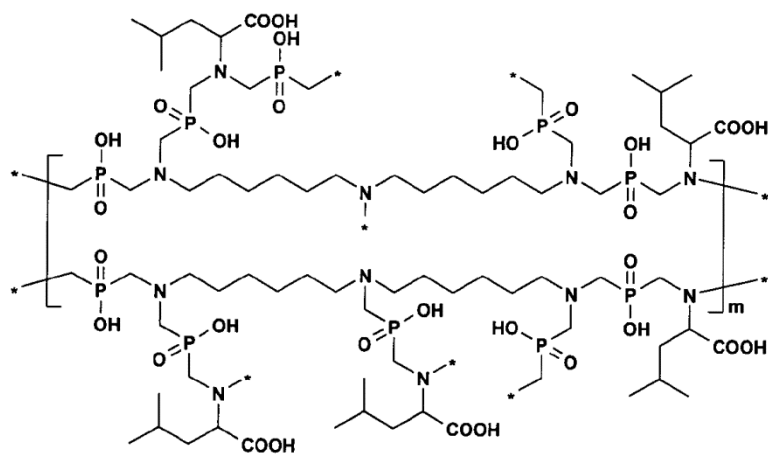


C

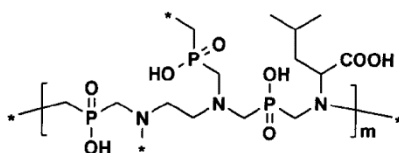
WZÓR I



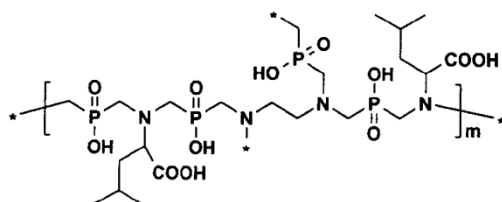
SCHEMAT REAKCJI



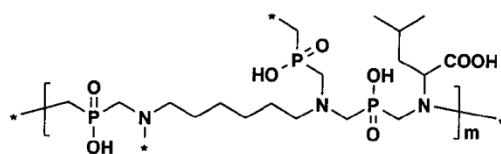
WZÓR 4



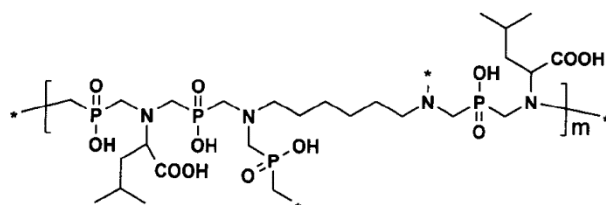
WZÓR 5



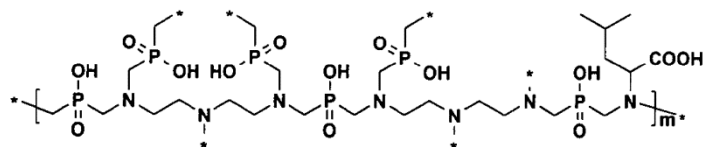
WZÓR 6



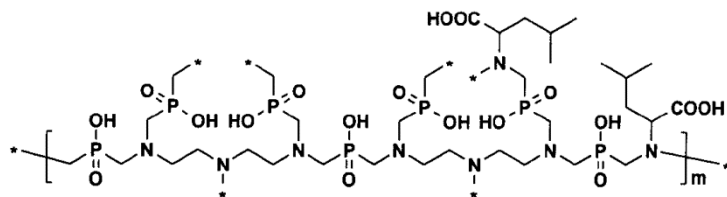
WZÓR 7



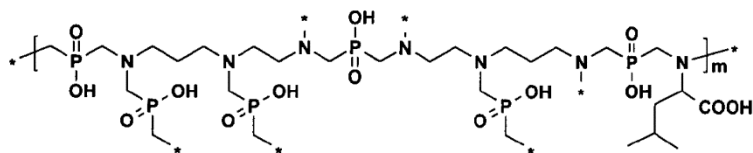
WZÓR 8



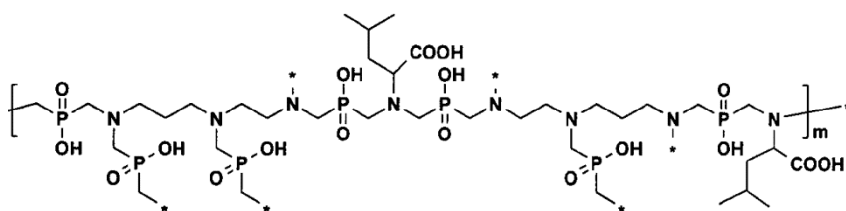
WZÓR 9



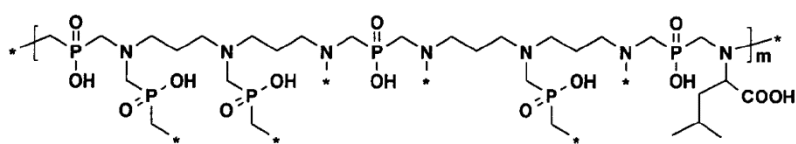
WZÓR 10



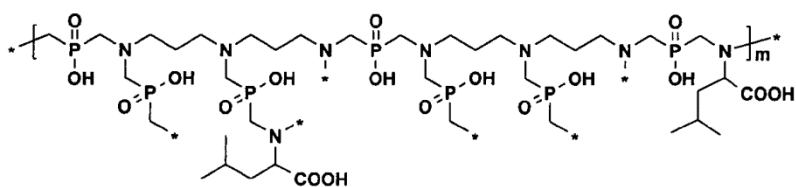
WZÓR 11



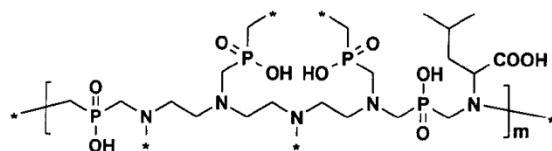
WZÓR 12



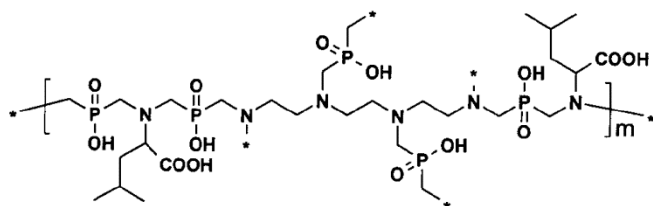
WZÓR 13



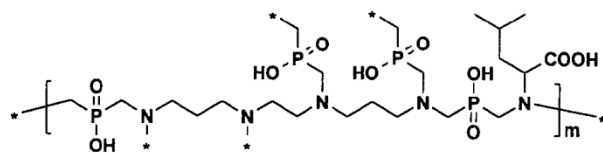
WZÓR 14



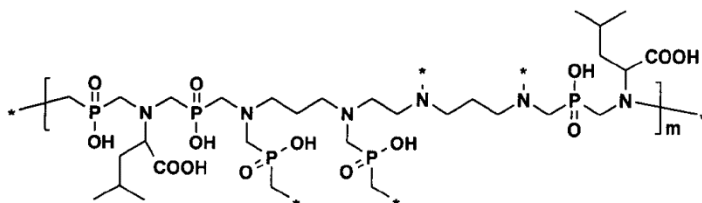
WZÓR 15



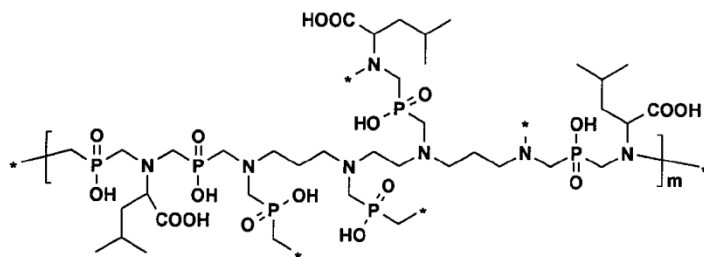
WZÓR 16



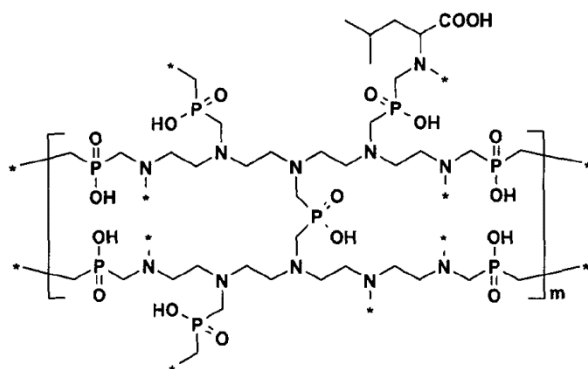
WZÓR 17



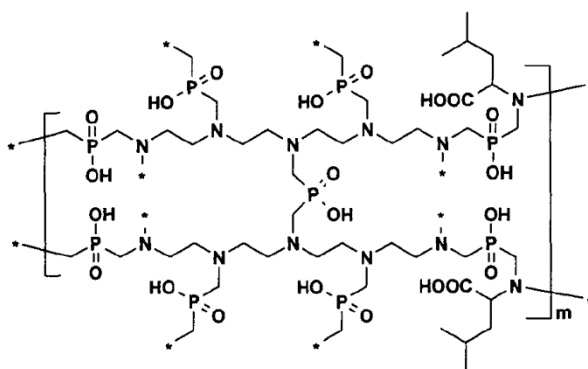
WZÓR 18



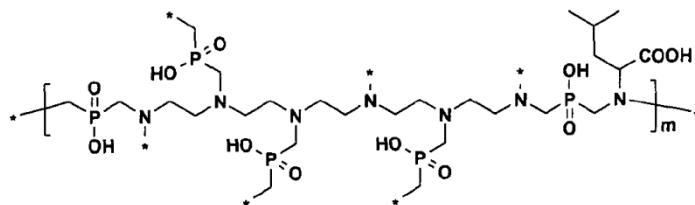
WZÓR 19



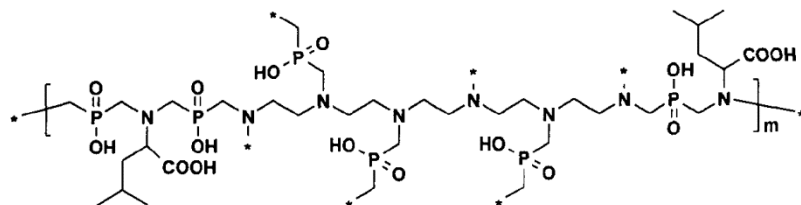
WZÓR 20



WZÓR 21



WZÓR 22



WZÓR 23

