

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **234795**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422574**

(22) Data zgłoszenia: **16.08.2017**

(51) Int.Cl.
C08G 79/04 (2006.01)
C08G 73/00 (2006.01)

(54)

Poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy oraz sposób ich wytwarzania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.02.2018 BUP 04/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MIROSŁAW SOROKA, Wrocław, PL

ANNA BROL, Boronów, PL

ŁUKASZ STALA, Bełchatów, PL

BARTOSZ JAGUSIAK, Kolonia Grabostów, PL

**MAGDALENA KLOCKAR-CIEPACZ,
Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner

PL 234795 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy, które są przeznaczone do stosowania jako żywice jonowymienne, sorbenty do usuwania jonów metali z roztworów i nośniki katalizatorów.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania poliamfolitów pochodnych kwasu dimetylofosfinowego i 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy.

Z przykładów 10–13 w opisie patentowym PL210341 znane są poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i amin, jednak poliamfolity otrzymane z diamin alifatycznych są rozpuszczalne w wodzie, co ogranicza ich stosowanie. Nieoczekiwanie okazało się, że 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanamina nie tylko tworzy łatwo poliamfolity z kwasem fosfinowym i formaldehydem, ale w dodatku są one nierozpuszczalne w wodzie, co ułatwia ich stosowanie i regenerację.

Poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy nie są opisane w literaturze naukowej i technicznej.

Istotą rozwiązania według wynalazku są poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy o wzorze 1.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania poliamfolitów, pochodnych kwasu dimetylofosfinowego i 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy o wzorze 1, który polega na tym, że dwie części molowe kwasu fosfinowego poddaje się reakcji z jedną częścią molową 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy i co najmniej dwiema częściami molowymi formaldehydu zawartego w formalinie lub paraformie, a reakcję prowadzi się w temperaturze 290–373K, w obecności 0,4–1,2 części molowych HCl, aż do przereagowania substratów i produktów pośrednich, po czym nierozpuszczalny w wodzie poliamfolit wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Poliamfolit z 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy, kwasu fosfinowego i paraformu, wobec 0,6 mola HCl na mol aminy. Synteza w temperaturze 343K.

Do mieszaniny 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy (1,70 g, 0,010 mola) z wodą (2,5 cm³) wkrapla się w temperaturze poniżej 290K (łaznia chłodząca lód-woda) i mieszaniu, 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (2,08 cm³, 0,020 mola), wkrapla się 12M roztwór HCl w wodzie (0,50 cm³, 0,060 mola), a następnie dodaje się paraform (1,20 g, 0,040 mola) i wodę (2,5 cm³). Podczas energicznego mieszania ogrzewa się mieszaninę do temperatury 343K, po czym utrzymuje się temperaturę około 343K i kontroluje się przebieg reakcji pobierając w określonych odstępach czasu próbki 0,10 cm³ mieszaniny reakcyjnej i rozcieńczając je 0,70 cm³ wody, a następnie mierząc widma ³¹P NMR tych próbek. Po 2 godzinach ogrzewania w mieszaninie powstaje bezbarwny żel. Pobiera się próbkę (około 0,10 g), dodaje wodę (0,70 cm³), miesza i pobiera roztwór z nad żelu, z którego mierzy się widma ¹H i ³¹P NMR. Widmo ³¹P NMR tej próbki ma obniżony stosunek sygnału do szumów (<20:1), co dowodzi, że substraty wbudowały się do struktury nierozpuszczalnych w wodzie poliamfolitów. Na widmie nie ma już sygnałów od kwasu fosfinowego. Widoczne są niewielkie sygnały od kwasu fosfonowego [5,29d (J_{HP}=671Hz)], niewielkie sygnały rozpuszczalnych w wodzie poliamfolitów zawierających terminalne grupy >NCH₂PH [szerokie multiplety w zakresie 8ppm–13ppm (J nieozn.)] oraz bardzo szeroki multiplet od 15ppm do 18ppm, który odpowiada fragmentowi strukturalnemu >NCH₂P(O)(OH)CH₂N< w niskocząsteczkowych oligomerach, które są częściowo rozpuszczalne w wodzie, co potwierdza również widmo ¹H NMR. Na widmie ¹H NMR roztworu nad żelem widać sygnały od niewielkiej ilości niskocząsteczkowych oligomerów poliamfolitu. W zakresie 0,8 ppm–1,0 ppm widać kilka sygnałów grup CH₃ w pozycji 5 pierścienia cykloheksanu, w zakresie 1,1 ppm–1,5 ppm widać sygnały grup CH₃ w pozycji 3 oraz sygnały jąder wodoru w pozycji 4 i pozycji 6, w zakresie 1,7 ppm–2,0 ppm widać sygnały jąder wodoru w pozycji 2, w zakresie 2,7 ppm do 3,1 ppm widać sygnały jąder wodoru grupy CH₂ w pozycji 3, w zakresie 3,1ppm do 4,0ppm widać sygnały pochodzące od czterech grup >N-CH₂-P, i sygnały jąder wodoru w pozycji 1. Na widmie widoczne są również sygnały kwasu fosfonowego [6,74d (J_{PH}=671Hz)] i sygnały jąder fosforu w terminalnych grupach o strukturze >N-CH₂-P-H [7,14dt, poszerzony (J_{PH}=559Hz, J_{PCH} nieozn.)]. Reakcję kontynuuje się do zaniku sygnałów pochodzących od związków o strukturze >NCH₂PH, a otrzymany żel (ABr542) suszy się w temperaturze poniżej 340K i otrzymuje 3,8 g szklatego produktu.

Przykład 2

Poliamfolit z 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy, kwasu fosfinowego i paraformu, wobec 1,2 mola HCl na mol aminy. Synteza w temperaturze 323K.

Do mieszaniny 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy (1,70 g, 0,010 mola) i wody (3,84 cm³) wkrapla się 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (2,08 cm³, 0,020 mola) w temperaturze około 273K podczas mieszania dodaje się 12M roztwór HCl w wodzie (1,00 cm³, 0,012 mola) a następnie pozostawia na 15 minut, po czym utrzymując tę temperaturę, dodaje się porcjami przy energicznym mieszaniu paraform (1,20 g, 0,040 mola). Następnie mieszaninę utrzymuje się w temperaturze około 323K przez 2 godziny. Po dwóch godzinach na widmie ³¹P NMR nie widać już sygnałów pochodzących od kwasu fosfinowego, widać natomiast sygnały pochodzące od monomerycznych i oligomerycznych związków, które posiadają fragmenty struktury >N-CH₂-P-H (szerokie dublety multipletów w przedziale od 7 ppm do 14 ppm) – w sumie 1,25 molaP (63% wydajności), oraz sygnały oligomerów zawierających fragment strukturalny >N-CH₂-P-CH₂-N< (szerokie multiplety w przedziale od 15 ppm do 18 ppm) – w sumie 0,65 molaP (32% wydajności). Następnie mieszaninę schładza się do temperatury 293K po czym dodaje się paraform (0,60 g, 0,020 mola) oraz 12M roztwór HCl w wodzie (0,50 cm³, 0,006 mola) i ogrzewa się w temperaturze 323K przez 6 godzin do przereagowania związków zawierających fragmenty strukturalne >N-CH₂-P-H. Po tym czasie pobiera się próbkę mieszaniny (0,10 cm³), do której dodaje się wodę (0,50 cm³), a następnie mierzy się widmo ³¹P NMR. Po 8 godzinach na widmie ³¹P NMR widać już tylko niewielkie sygnały od kwasu fosfonowego [4,89d (J_{HP}=664Hz)], co dowodzi, że substraty wbudowały się w struktury poliamfolitów. Potwierdza to również widmo ¹H NMR, na którym widać tylko sygnały pochodzące od niewielkich ilości poliamfolitów rozpuszczalnych w wodzie. Otrzymany żel (BJa102) suszy się w temperaturze poniżej 340K i otrzymuje produkt.

Przykład 3

Poliamfolit z 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy, kwasu fosfinowego i paraformu, wobec 0,4 mola HCl na mol aminy. Synteza w temperaturze 343K.

Do mieszaniny 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy (1,70 g, 0,010 mola) i wody (4,34 cm³) wkrapla się 50% roztwór kwasu fosfinowego w wodzie (2,08 cm³, 0,020 mola) w temperaturze około 273K, a następnie pozostawia na 15 minut, po czym utrzymując tę temperaturę, dodaje się porcjami przy energicznym mieszaniu paraform (1,20 g, 0,040 mola) oraz 12M roztwór HCl w wodzie (0,33 cm³, 0,0040 mola). Następnie mieszaninę utrzymuje się w temperaturze około 343K przez 2 godziny. Wprawdzie po dwóch godzinach na widmie ³¹P NMR nie widać już sygnałów pochodzących od kwasu fosfinowego, to jednak na widmie przeważają sygnały pochodzące od monomerycznych i oligomerycznych związków, które posiadają fragmenty struktury >N-CH₂-P-H (dwa dublety trypletów i szerokie dublety multipletów w przedziale od 7 ppm do 14 ppm) – w sumie 1,19 molaP (60% wydajności), oraz sygnały oligomerów zawierających fragment strukturalny >N-CH₂-P(O)(OH)-CH₂-N< (szerokie multiplety w przedziale od 15 ppm do 18 ppm) – w sumie 0,52 molaP (26% wydajności).

Dowodzi to, że ta ilość HCl i temperatura, są niewystarczające do utworzenia poliamfolitu, a reakcja wymaga znacznie dłuższego czasu. Następnie mieszaninę schładza się do temperatury 293K po czym dodaje się paraform (0,60 g, 0,020 mola) oraz 12M roztwór HCl w wodzie (0,20 cm³, 0,0024 mola) i ogrzewa się w temperaturze 343K aż do przereagowania związków zawierających fragmenty strukturalne >N-CH₂-P-H. Otrzymany żel suszy się w temperaturze poniżej 340K i otrzymuje produkt w postaci ciała stałego.

Przykład 4

Postępuje się jak w przykładzie 3 z tą różnicą, że zamiast paraformu stosuje się 37% wodny roztwór formaldehydu i otrzymuje się poliamfolit o właściwościach zbliżonych do uzyskanego według procedury opisanej w przykładzie 3.

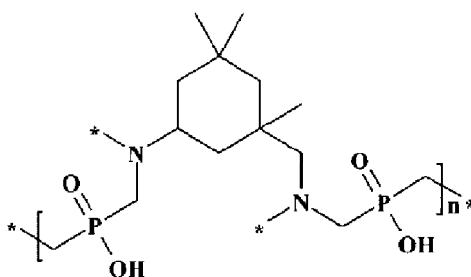
Przykład 5

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że reakcję prowadzi się w temperaturze około 373K. Otrzymuje się poliamfolit o właściwościach zbliżonych do uzyskanego według procedury opisanej w przykładzie 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Poliamfolity pochodne kwasu dimetylofosfinowego i 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy o wzorze 1.
2. Sposób wytwarzania poliamfolitów pochodnych kwasu dimetylofosfinowego i 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy o wzorze 1, **znamienny tym**, że dwie części molowe kwasu fosfinowego poddaje się reakcji z jedną częścią molową 5-amino-1,3,3-trimetylocykloheksanometanaminy i co najmniej dwiema częściami molowymi formaldehydu zawartego w formalinie lub paraformie, a reakcję prowadzi się w temperaturze 290–373K, w obecności 0,4–1,2 części molowych HCl, aż do przereagowania substratów i produktów pośrednich, po czym nierozpuszczalny w wodzie poliamfolit wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej.

Rysunek



WZÓR 1