

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 1 月 31 日 (31.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/019247 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 83/00 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
G21F 9/12 (2006.01) *B01D 11/02* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/099378
- (22) 国际申请日: 2017 年 8 月 29 日 (29.08.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710621505.3 2017 年 7 月 27 日 (27.07.2017) CN
- (71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215100 (CN)。
- (72) 发明人: 华道本(HUA, Daoben); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215000 (CN)。徐美芸(XU, Meiyun); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215000 (CN)。韩小丽(HAN, Xiaoli); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215000 (CN)。

- (74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江苏省苏州市工业园区若水路 388 号苏州纳米技术国家大学科技园 H-216 室 2 层, Jiangsu 215123 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) Title: LIGAND-CONTAINING CONJUGATED MICROPOROUS POLYMER AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 含配体的共轭微孔聚合物及其应用

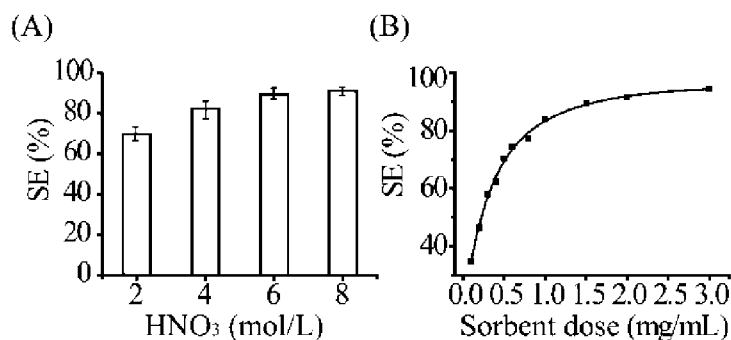


图 3

(57) Abstract: Aligand-containing conjugated microporous polymer. The ligand-containing conjugated microporous polymer is obtained by coupling conjugated microporous polymer and a uranium complexing ligand by means of a covalent bond. The conjugated microporous polymer comprises an aromatic ring and/or a heterocyclic ring. The uranium complexing ligand is selected from one or more of a phosphorus-containing compound, a nitrogen-containing compound, and a sulfur-containing compound. The ligand-containing conjugated microporous polymer can adsorb the radioactive element uranium in a strong-base and strong-radiation environment.

(57) 摘要: 一种含配体的共轭微孔聚合物, 由共轭微孔聚合物和铀络合配体通过共价键耦合得到, 共轭微孔聚合物包括芳香环和/或杂环, 铀络合配体选自含磷基团化合物、含氮基团化合物和含硫基团化合物中的一种或几种。所述含配体的共轭微孔聚合物可在强酸强辐射环境下吸收放射性元素铀。

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

含配体的共轭微孔聚合物及其应用

技术领域

本发明涉及环境保护领域，尤其涉及一种含配体的共轭微孔聚合物及其应用。

背景技术

铀是重要的核电原料，乏燃料中含有高浓度的铀，而从高放射性废液中回收铀并将其再利用，是核能可持续发展的重要保障。然而，乏燃料的高酸度、高放射性是从中提取铀的主要难点和挑战。

目前乏燃料后处理的方法主要是液液萃取法，包括以 CMPO 和 TBP 为混合萃取剂的 Purex 流程，以 HDEHP 和 TBP 为萃取剂的 CTH 流程等。然而，液液萃取法存在着操作工序多，处理过程中会产生大量有机溶剂废液，萃取剂降解造成二次污染等问题。另外，固相吸附因其操作简单，吸附剂可重复利用等优点受到越来越多的关注。多数固体吸附剂主要是将功能化配体接到骨架材料上，然而很多固体吸附剂在受高剂量的辐照后，会导致一系列性能的下降甚至丧失。虽然一些无机材料虽可以耐受强辐照，但却不能实现在强酸下对铀的有效吸附和分离。

共轭微孔聚合物是一类由全共轭分子链围筑的、具有三维网络结构的、微孔型有机高分子材料。共轭微孔聚合物具有大比表面积，结构的可设计性等优点使其具备作为吸附剂的特点，同时其共轭特性使材料具有高的耐辐照性能。有文章报道过将乙酰半胱氨酸功能化的共轭微孔聚合物用于铀的吸附，其对铀的吸附容量达 165 mg/g，且对铀表现出优异的选择性，但上述材料只能在弱酸条件下实现对铀的吸附，当 pH 值小于 3 后，吸附效率下降显著。因此，发展具有高耐酸耐辐照性能的新型固体吸附剂对乏燃料萃取技术至关重要。

发明内容

为解决上述技术问题，本发明的目的是提供一种含配体的共轭微孔聚合物及其应用，本发明的含配体的共轭微孔聚合物可在强酸强辐射环境下吸附放射性元素铀。

本发明提供了一种配体的共轭微孔聚合物，由共轭微孔聚合物和铀络合配体通过共价键耦合得到，所述共轭微孔聚合物包括芳香环和/或杂环，所述铀络合配体选自含磷基团化合物、含氮基团化合物和含硫基团化合物中的一种或几种。

从结构出发，含有芳香环结构的聚合物由于苯环上的 π 键能使个别电子接受的辐射能分

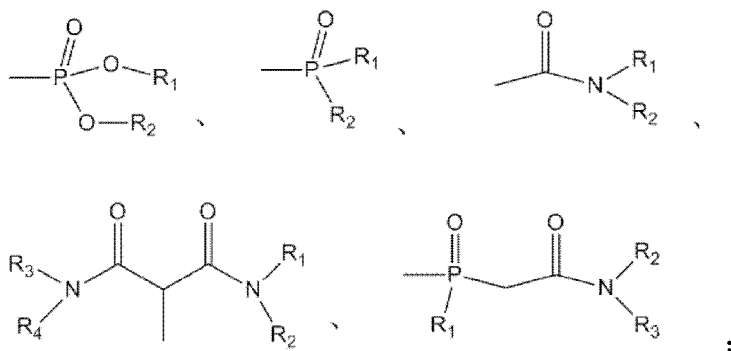
散给 π 键上的所有电子，从而减少 C-C 键因受激发而发生的链断裂，而具有较好的耐辐照性能。共轭微孔聚合物作为骨架，其全共轭的结构能大幅度消耗辐射能量，有效保护配体因辐照引起的分解或变性；且聚合物结构的可设计性为修饰铈配体提供多种途径和方法，有利于在骨架上修饰一种或多种络合铈配体。同时，考虑到强酸条件下的使用，铈络合配体应具有较高化学稳定性，在强酸下能有效地络合铈。本发明的铈络合配体能在强酸下使用，可通过单体连接或后修饰的方法共价连接到聚合物骨架上，用于强酸强辐照环境中对铈的吸附。

进一步地，共轭微孔聚合物由第一单体和第二单体共聚得到，第一单体和第二单体独立地选自苯、苯衍生物、茈、茈衍生物、卟啉、卟啉衍生物、吡啶、吡啶衍生物、噻吩或噻吩衍生物。第一单体和第二单体为含有芳香环和/或杂环的二元、三元或四元化合物，通过耦合反应才能形成共轭微孔聚合物。

进一步地，含磷基团化合物中含有膦酸基、磷酸酯基和磷氧基中的一种或几种。

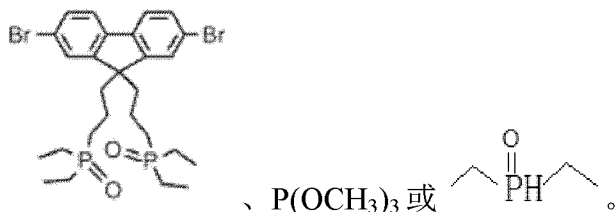
进一步地，含氮基团化合物中含有酰胺基和/或丙二酰胺基。

进一步地，铈络合配体的基团中包括以下基团中的一种或几种：

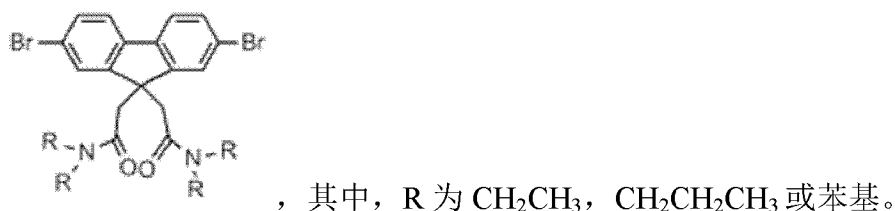


其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立地选自烷基、氢、苯环或杂环基团。

进一步地，含磷基团化合物的结构式为：



进一步地，含氮基团化合物的结构式为：



进一步地，含配体的共轭微孔聚合物的合成方法包括以下步骤：

将第一单体和第二单体进行共聚反应，然后再与铈络合配体化合物进行反应，得到含配体的共轭微孔聚合物，铈络合配体化合物为膦酸、磷酸酯、磷氧化合物、酰胺或丙二酰胺化合物。

进一步地，含配体的共轭微孔聚合物的合成方法包括以下步骤：

将第一单体和铈络合配体化合物进行反应，然后再与第二单体进行共聚反应，得到含配体的共轭微孔聚合物，铈络合配体化合物为膦酸、磷酸酯、磷氧化合物、酰胺或丙二酰胺化合物。

进一步地，当铈络合配体化合物为磷酸酯时，含配体的共轭微孔聚合物的合成方法包括以下步骤：

将 1,3,5-三溴苯、乙酸钾和联硼酸频那醇酯在催化剂的作用下，在 100℃ 下搅拌反应，得到第一产物；将 2,7-二溴茚和四丁基溴化铵在碱存在下，室温下反应，得到第二产物；将第一产物和第二产物在催化剂作用下，先在 90℃ 下反应 24h，再于 120℃ 下反应 72h，得到含配体的共轭微孔聚合物，其中催化剂为四（三苯基膦）钯（ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ）。

进一步地，当铈络合配体化合物为酰胺时，含配体的共轭微孔聚合物的合成方法包括以下步骤：

将 2,7-二溴茚、溴代乙酸乙酯在碱存在下，在室温下搅拌反应，得到第三产物；将第一产物和第三产物在碱和催化剂的作用下，先在 90℃ 下反应 24h，再于 120℃ 下反应 72h，得到含配体的共轭微孔聚合物，其中催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 。

进一步地，当铈络合配体化合物为膦酸时，含配体的共轭微孔聚合物的合成方法包括以下步骤：

将 2,2'-联吡啶、双（1,5-环辛二烯）镍、1,5-环辛二烯混匀，向其中加入第一产物和第三产物，室温下反应，得到第四产物；将第四产物、多聚甲醛、盐酸、膦酸、冰醋酸混匀后，在 90℃ 下反应，得到第五产物；将第五产物与亚磷酸三乙酯混匀后，回流反应 24 小时，得到第六产物；将第六产物在酸中回流反应，得到。反应后冷却至室温，收集沉淀并用 THF，甲醇和水三次后真空干燥，得到含配体的共轭微孔聚合物。

进一步地，当铈络合配体化合物为磷氧化合物时，含配体的共轭微孔聚合物的合成方法包括以下步骤：

将 2,7-二溴茚、四丁基溴化铵在碱和烯丙基溴中混合，室温下反应，得到第七产物；将 1,3,5-三炔基苯、第七产物在四（三苯基膦）钯、CuI 和三乙胺的作用下，90℃ 下反应，得到

第八产物；将第八产物和磷氧化物在引发剂的作用下，在 125℃下反应，得到含配体的共轭微孔聚合物。

本发明还要求保护上述含配体的共轭微孔聚合物作为铀吸附剂的应用。

进一步地，吸附剂用于强酸强辐射环境中。

进一步地，强酸的浓度为 4-6 mol/L；辐射强度为 200-500 KGy。

进一步地，强酸为硝酸。辐射由 γ 射线产生。

进一步地，在 25-45℃下使用吸附剂吸附或分离铀。

本发明的化合物，引入具有高化学稳定性的铀配体，利用本发明的化合物，通过液液萃取法，能有效地从高浓度硝酸溶液中将铀萃取至有机层中，而且共轭结构能有效大幅度耗散辐射能量，有效保护配体因辐照引起的分解或变性。

借由上述方案，本发明至少具有以下优点：

本发明以共轭微孔聚合物为骨架，利用其能有效消耗辐射能量的特点，结合功能化配体（铀络合配体）实现在强酸强辐照环境中对铀的吸附和分离。

上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，并可依照说明书的内容予以实施，以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 中，含配体的共轭微孔聚合物的固体核磁测试结果；

图 2 是本发明实施例 1 中，含配体的共轭微孔聚合物的红外光谱图和 X 射线光电子能谱图测试结果；

图 3 是本发明实施例 2 中，不同条件对吸附剂吸附效率的影响；

图 4 是本发明实施例 2 中，不同盐的浓度对吸附剂吸附容量的影响；

图 5 是本发明实施例 3 中，辐照前后吸附剂的固体核磁及吸附容量的测试结果。

具体实施方式

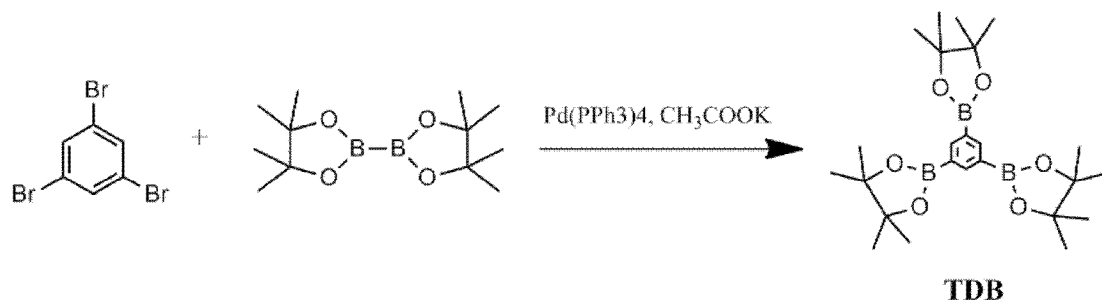
下面结合附图和实施例，对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

实施例 1 含膦酸酯配体的共轭微孔聚合物的制备

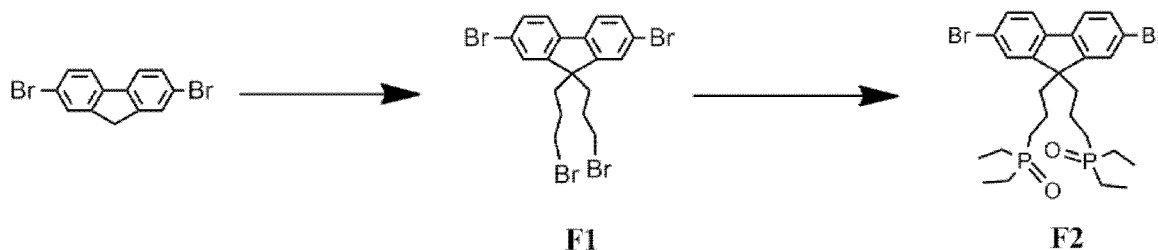
本实施例以膦酸酯配体修饰的共轭微孔聚合物的合成为例，具体方法如下：

(1) 向 1,3,5-三溴苯 (790 mg)，乙酸钾 (1.47 g) 和联硼酸频那醇酯 (2.285 g) 混合物中加入 20ml DMF，N₂ 鼓泡 20 分钟后，向其中加入催化剂四（三苯基膦）钯 (Pd(PPh₃)₄，89 mg，

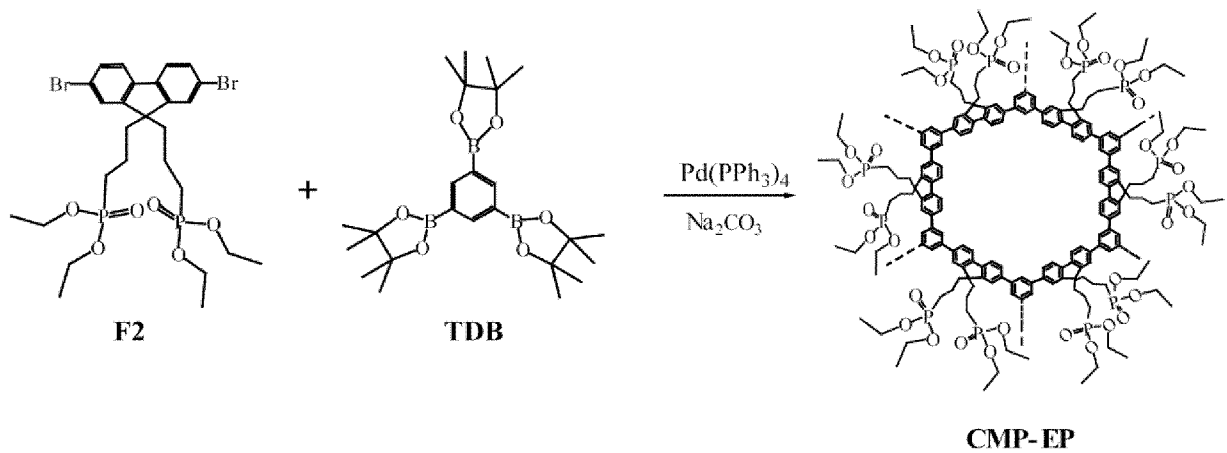
得到混合溶液。将混合溶液在 100℃ 下搅拌反应 24 小时后冷却至室温。然后用二氯甲烷和水萃取，取有机层用水洗三次后，用再无水硫酸钠干燥，过硅胶柱提纯（洗脱剂：10%EtOAc/石油醚），得到白色固体单体 TDB。以上反应的反应路线图如下：



(2) 将 50 g 氢氧化钾溶于 50 ml 水中，加入 2,7-二溴芴（1.23 g）和四丁基溴化铵（370 mg），随后加入 5 ml 1,3-二溴丙烷。将上述混合物在氮气保护下室温搅拌反应 25 分钟后，用二氯甲烷萃取两次，有机层先水洗，再用 1 M HCl 和饱和食盐水洗，最后用无水硫酸镁干燥。除去溶剂后，过硅胶柱提纯（洗脱剂：5% CH₂Cl₂/正己烷）得到白色固体 F-1。将 F-1（250 mg）分散于 3 ml 亚磷酸三乙酯中，氮气保护，在 170℃ 下回流 4 个小时后减压蒸去过量的亚磷酸三乙酯，所得固体过硅胶柱（4%EtOH/CH₂Cl₂）得到单体 F2，其核磁氢谱结果如下：¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ 7.47 (6H, m), 3.92 (8H, m), 1.47 (4H, m), 1.17 (12H, t, J = 7.0 Hz), 0.85 (4H, m)。以上反应的反应路线图如下：



(3) 将 TDB（131.8 mg）和 F2（295 mg）溶于 50 ml DMF，氮气鼓泡 30 分钟后，加入 5 ml 1M Na₂CO₃ 溶液，再加入催化剂四（三苯基膦）钯（Pd(PPh₃)₄，25 mg）。混合物在氮气保护下先在 90℃ 下搅拌反应 24 小时，再 120℃ 下搅拌反应 72 小时，冷却后用 DMF、二氯甲烷分别洗三次，再用水透析后冷冻干燥，得到含配体的共轭微孔聚合物，以下简称 CMP-EP。以上反应的反应路线图如下：



对合成的 CMP-EP 进行物化性质的表征, 包括固体核磁, 红外和 X 射线光电子能谱分析 (XPS), 结果如图 1-2 所示。图 1 (A) 为 CMP-EP 的固相核磁 ^{13}C 谱, 图 1 (B) 为 CMP-EP 的固相核磁 ^{31}P 谱。从图 1 可看出, 产物 CMP-EP 的各个碳都可以在 ^{13}C 固体核磁谱上找到对应的峰, 同时, 磷酸酯中磷对应的峰也可以在 CMP-EP 的 ^{31}P 谱上找到。图 2 (A) 为 CMP-EP 的红外光谱图, 图 2 (B) 为 CMP-EP 的 X 射线光电子能谱图。图 2 (A) 中, 在 2940cm^{-1} 处有 C-C 的伸缩振动峰; 1250cm^{-1} 和 1030cm^{-1} 分别对应磷酸酯上磷氧双键和磷氧单键的伸缩振动峰。图 2 (B) 中, 除了 O 1s 和 C 1s 的归属峰外, 在 133.2eV 处还可以看到 P 2p 对应的峰。以上结果表明, 采用上述方法可成功获得磷酸酯修饰的共轭微孔聚合物 CMP-EP。

实施例 2 强酸环境下铀的吸附

(1) 称取 1mg 实施例 1 制备的 CMP-EP 分散于不同硝酸浓度的铀酰溶液中, 在 25°C 下吸附平衡后过滤除去吸附剂, 利用 ICP-MS 检测溶液中的铀含量, 计算吸附效率。称取不同质量的 CMP-EP 分散于含 6M HNO_3 的铀酰溶液中, 吸附平衡后过滤掉吸附剂, 检测溶液中铀浓度。结果如图 3 所示, 图 3 (A) 图示了硝酸浓度对吸附效率的影响, 图 3 (B) 图示了吸附剂 CMP-EP 的用量对吸附效率的影响。图 3 表明, 本发明制备的磷酸酯修饰的共轭微孔聚合物在乏燃料的酸度范围 ($4\text{--}6\text{M HNO}_3$) 有优异的吸附性能, 吸附效率达 90% 左右。随着吸附剂用量的增加, 其吸附效率随之增加。

(2) 将实施例 1 制备的 CMP-EP 分散于含有不同硝酸钠浓度的铀酰溶液中, 吸附平衡后滤掉吸附剂, 检测溶液中的铀浓度。图 4 (A) 图示了不同盐的浓度对吸附剂吸附容量的影响, 结果表明, 金属盐不会影响吸附剂的吸附性能, 且金属盐的浓度对吸附剂的吸附性能的影响不大。

(3) 模拟乏燃料的酸度环境及离子种类配置混合离子溶液, 溶液中含有 U、Zr、Sr、La、Co、Na、Nd、Sm、Cs、Ce、Cr、Zn、Gd、Ba、Ni 元素 (各离子浓度约为 100 ppm)。

然后称取一定质量的 CMP-EP, 将其分散于上述混合离子溶液中 (混合后的溶液中, 吸

附剂浓度为 1 mg/mL), 待吸附平衡 (约两小时) 后滤去吸附剂, 检测溶液中各种离子的浓度。图 4 (B) 给出了 CMP-EP 对不同离子的分配系数 K_d , 结果显示 CMP-EP 对铀的分配系数高达 2375 mL/g, 远远大于其他金属离子的分配系数, 说明 CMP-EP 能在多种离子存在的强酸溶液中选择性的分离吸附铀。

(4) 此外, 我们还考察了材料的重复性能。称取 20 mg CMP-EP, 将其分散于铀酰的硝酸溶液中 (混合后的溶液中, 吸附剂浓度为 1 mg/mL, 铀酰浓度为 0.04 mmol/L, 硝酸浓度为 6 mol/L), 待吸附平衡后离心 (4000 rpm, 20 分钟) 分离得到吸附后 CMP-EP, 取上层离心液稀释通过 ICP-MS 检测吸附效率。吸附剂先用水洗 3 次, 再向吸附后材料加入 20 mL 洗脱液 (5% NaOH 溶液或 1 mol/L Na_2CO_3 溶液) 后搅拌过夜, 离心分离出样品, 用水洗样品至中性, 再加入铀酰溶液进行第二次吸附。重复上述过程 4 次。结果如图 4 (C) 所示。重复性实验表明, CMP-EP 通过碱性洗脱机洗脱后, 能有效的保持吸附剂对铀的高吸附效率, 证明材料有优异的重复利用性能。

实施例 3 强辐照环境下铀的吸附

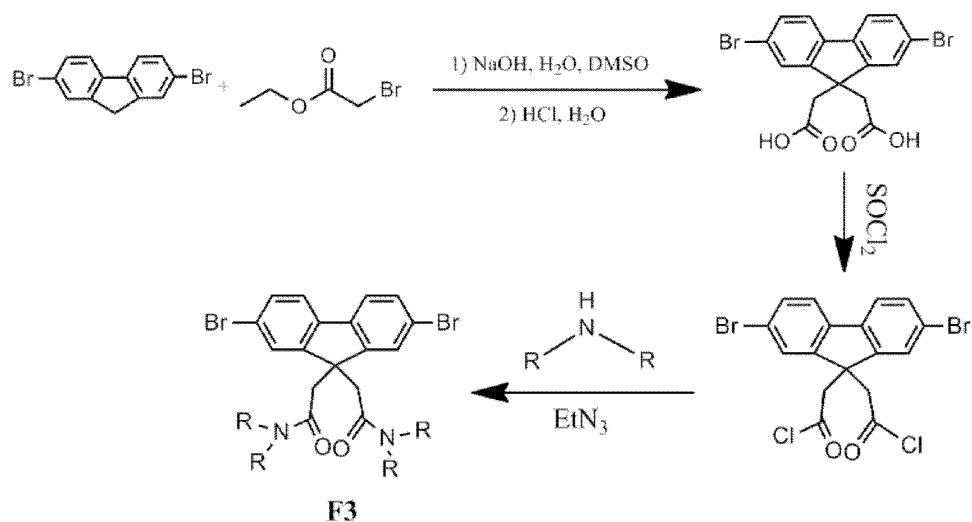
将实施例 1 制备的 CMP-EP 置于空气中进行 500K Gy 的 γ 射线辐照; 另将实施例 1 制备的 CMP-EP 分散于 6 M 硝酸溶液中进行 500K Gy 的 γ 射线辐照。辐照后通过固体核磁及吸附实验考察 CMP-EP 的耐辐照性能, 即将辐照后的 CMP-EP 加入铀酰溶液中, 在 25°C 下吸附平衡后过滤除去吸附剂, 测其吸附容量。结果如图 5 所示, 图 5 (A) 为 CMP-EP 辐照前后的固相 ^{13}C 谱; 图 5 (B) 为 CMP-EP 辐照前后的固相 ^{31}P 谱。图 5 (C) 为 CMP-EP 辐照前后的吸附容量。对比辐照前后材料的固体核磁, 吸附容量及选择性 (图 4 (B)) 发现, CMP-EP 具备优异的耐辐照性能, 在 γ 射线辐照 500K Gy 后, 其吸附性能也没有明显变化。

实施例 4 含酰胺配体的共轭微孔聚合物 CMP-N 的合成

以酰胺为配体, 通过 Suzuki 耦合反应聚合得到共轭微孔聚合物 CMP-N。

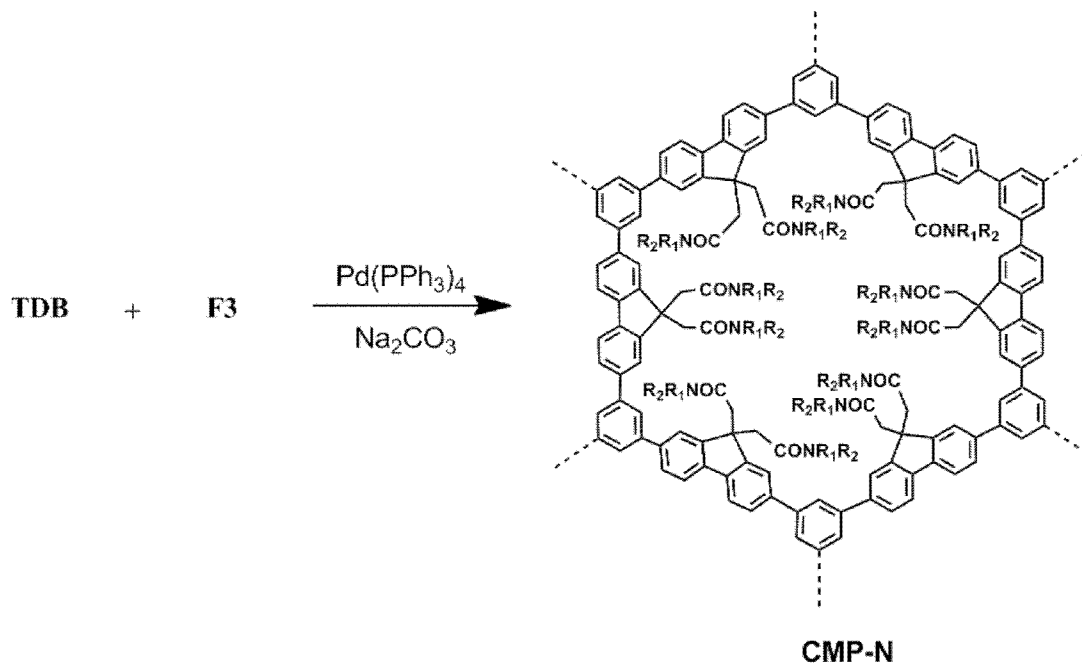
(1) 单体 F3 的合成

将 2,7-二溴苎 (3.3g, 10mmol) 分散于 50%NaOH 水溶液 (8mL) 和 DMSO(80 mL) 的混合溶液中, 在 0°C 下逐滴加入溴代乙酸乙酯 (5g, 30 mmol) 的 DMSO (10 mL) 溶液。滴加完毕后, 混合溶液在室温下搅拌 12 小时。反应结束后, 在冰浴下滴加 10 N HCl 溶液 (18 ml), 并搅拌 30 分钟。收集沉淀, 用水洗三次后真空干燥, 通过乙醇和二氯甲烷重结晶得到白色结晶固体 F3。反应路线图如下, 其中 $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或苯基:



(2) CMP-N 的合成

将实施例 1 制备的 TDB (1 eq) 和 F3 (1.5 eq) 溶于 50 ml DMF, 氮气鼓泡 30 分钟后, 加入 5 ml 1M Na_2CO_3 溶液, 再加入催化剂四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 3% 单体摩尔数)。混合物在氮气保护下先在 90°C 下搅拌反应 24 小时, 再 120°C 下搅拌反应 72 小时, 冷却后用 DMF、二氯甲烷分别洗三次, 再用水透析后冷冻干燥, 得到含配体的共轭微孔聚合物 CMP-N。反应路线图如下:



实施例 5 通过后修饰方法合成含磷酸配体的共轭微孔聚合物 CMP-CP

通过后修饰方法合成含磷酸配体的共轭微孔聚合物 CMP-CP, 具体反应路线见下图。

(1) CMP-C 的合成

将 2,2'-联吡啶 (1 eq), 双(1,5-环辛二烯)镍 [$\text{Ni}(\text{COD})_2$, 1 eq] 和 1,5-环辛二烯 (COD, 1 eq)

溶于无水 THF 和 1,4-二氧六烷的混合溶剂中，随后加入 TDB 和 F3，所得混合溶液氮气保护及在室温下搅拌过夜。反应后，溶液置于冰浴中，滴加 6M HCl 盐酸溶液，搅拌 6 小时。过滤收集沉淀，并依次用氯仿，THF，甲醇及水洗，真空干燥得到 CMP-C。

(2) CMP-CCl 的合成

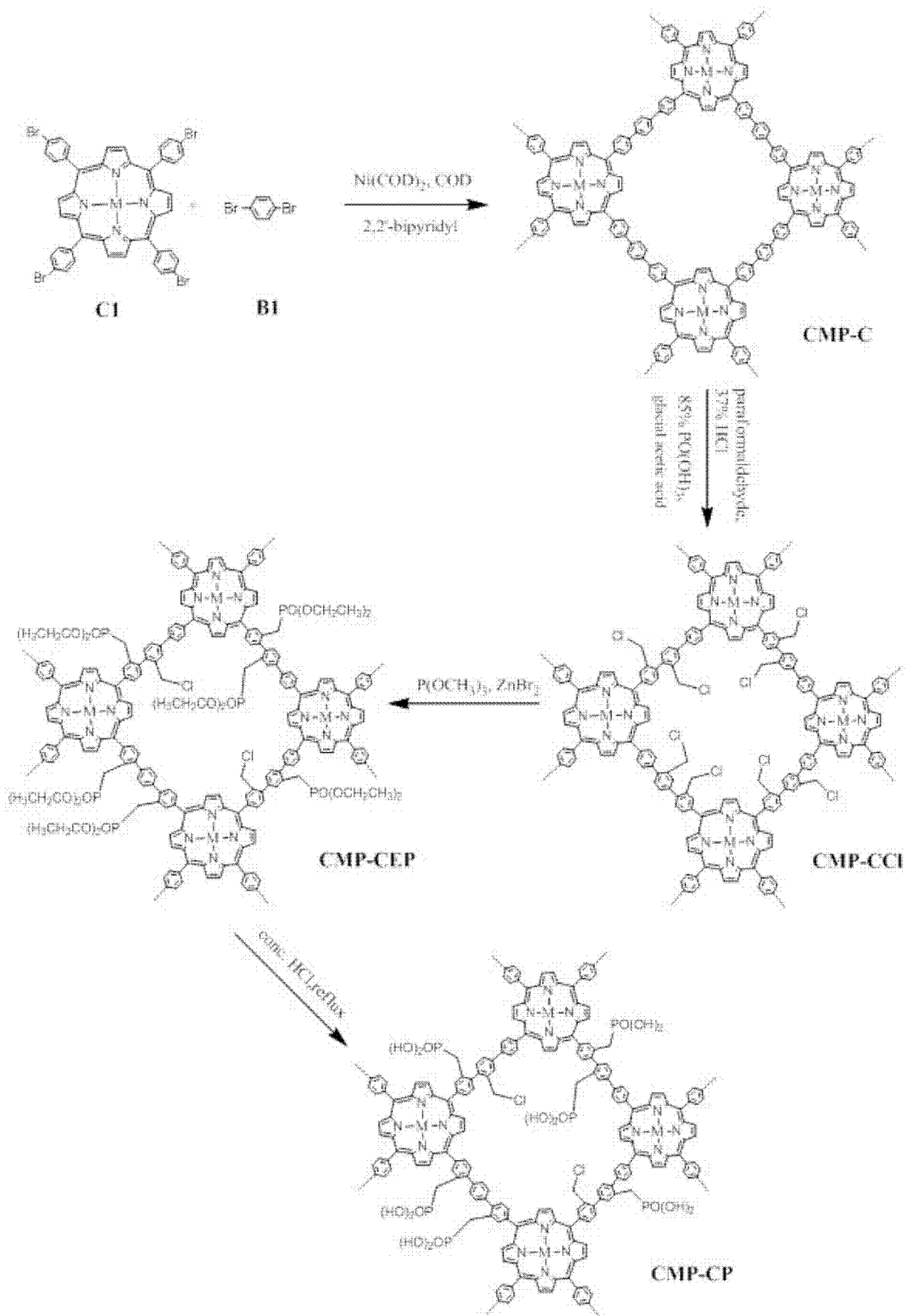
将 200mg CMP-C，0.5g 多聚甲醛，10ml 盐酸（37%），2 ml 磷酸（85%）和 3ml 冰醋酸依次加入安剖瓶中，密封后在 90℃ 下反应三天。反应完成后，过滤收集沉淀，再用水和甲醇次三次后，真空干燥得到 CMP-CCl。

(3) CMP-CEP 的合成

称取 200mg CMP-CCl，将其分散于 10ml 亚磷酸三乙酯中，所得悬浮液在氮气保护下回流 24 小时。反应后冷却至室温，收集沉淀并用 THF，甲醇和水次三次后真空干燥，得到 CMP-CEP。

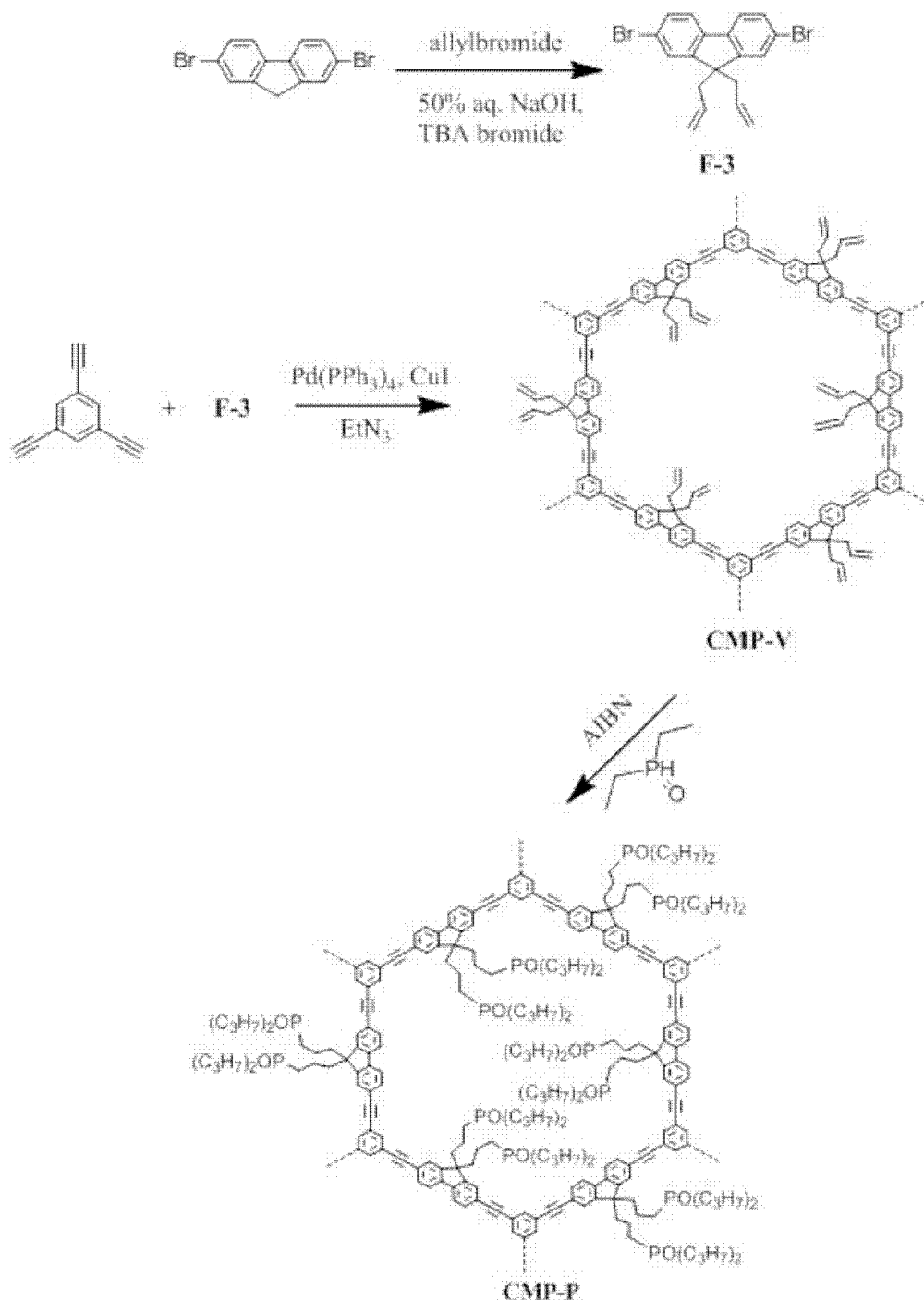
(4) CMP-CP 的合成

称取 200mg CMP-CEP 并分散于 100g 水和 20ml 浓盐酸中，所得悬浮液在氮气下回流两天后，收集沉淀并用水洗至中性，再用甲醇洗三次后真空干燥得到 CMP-CP。



实施例 6 以磷氧化合物为配体的共轭微孔聚合物 CMP-P 的合成

以磷氧化合物为配体的共轭微孔聚合物 CMP-P 的合成，具体路线图见下方。



本实施例也是先合成共轭聚合物骨架，再通过后修饰的方法街上磷氧化合物配体。

(1) F-3 的合成

将 2,7-二溴芴 (1 eq) 和四丁基溴化铵 (2 eq) 加入用氩气脱气后的 DMSO (15ml), 50% (w/w) NaOH(15 ml)和烯丙基溴 (10 eq) 的混合溶液中, 反应溶液在氩气保护下室温搅拌两小时。反应后, 加入叔丁基甲基醚 (125 ml) 和去离子水 (50ml), 再搅拌 15 分钟。分出有机层, 旋蒸除去溶剂后, 过硅胶柱提纯 (环己烷), 所得的固体用氯仿重结晶得到单体 F-3。

(2) CMP-V 的合成

将 1,3,5-三炔基苯 (1 eq), F-3 (1.5 eq), 四 (三苯基膦) 钯 (5% F-3 的摩尔量) 和 CuI

(10% F-3 的摩尔量)置于两口烧瓶中,加入 10mlDMF 和 10ml 三乙胺。溶液在 90℃氮气保护下搅拌 24 小时。反应后冷却至室温,收集沉淀并用氯仿,甲醇和丙酮洗三次,在索氏提取器中用甲醇冲洗三天,真空干燥后得到 CMP-V。

(3) CMP-P 的合成

称取 200mgCMP-V 分散于 20ml 无水甲苯中,加入 20mg AIBN 和 0.05 mol $R_2PH(O)$ 在 125℃氮气保护下搅拌 12 小时。反应后冷却至室温,收集沉淀并用乙醇和水洗三次,真空干燥得到 CMP-P。

以上所述仅是本发明的优选实施方式,并不用于限制本发明,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和变型,这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。

权利要求书

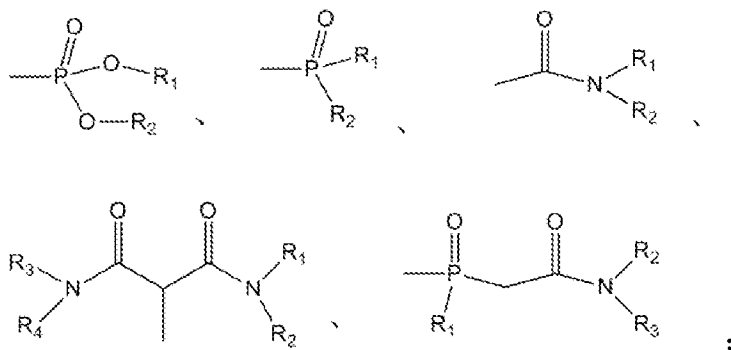
1、一种含配体的共轭微孔聚合物，其特征在于：由共轭微孔聚合物和铈络合配体通过共价键耦合得到，所述共轭微孔聚合物包括芳香环和/或杂环，所述铈络合配体选自含磷基团化合物、含氮基团化合物和含硫基团化合物中的一种或几种。

2、根据权利要求 1 所述的含配体的共轭微孔聚合物，其特征在于：所述共轭微孔聚合物由第一单体和第二单体共聚得到，所述第一单体和第二单体独立地选自苯、苯衍生物、茚、茚衍生物、卟啉、卟啉衍生物、吡啶、吡啶衍生物、噻吩或噻吩衍生物。

3、根据权利要求 2 所述的含配体的共轭微孔聚合物，其特征在于：所述含磷基团化合物中含有膦酸基、磷酸酯基和磷氧基中的一种或几种。

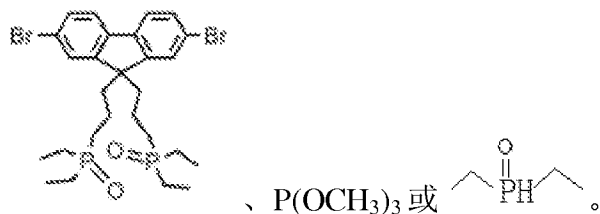
4、根据权利要求 2 所述的含配体的共轭微孔聚合物，其特征在于：所述含氮基团化合物中含有酰胺基和/或丙二酰胺基。

5、根据权利要求 2 所述的含配体的共轭微孔聚合物，其特征在于：所述铈络合配体化合物的基团包括以下基团中的一种或几种：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立地选自烷基、氢、苯环或杂环基团。

6、根据权利要求 1 所述的含配体的共轭微孔聚合物，其特征在于：所述含磷基团化合物的结构式为：



7、根据权利要求 1 所述的含配体的共轭微孔聚合物，其特征在于：所述含氮基团化合物的结构式为：



8、根据权利要求 2-7 中任一项所述的含配体的共轭微孔聚合物，其特征在于，其合成方法包括以下步骤：

将所述第一单体和第二单体进行共聚反应，然后再与铀络合配体化合物进行反应，得到所述含配体的共轭微孔聚合物，所述铀络合配体化合物为膦酸、磷酸酯、磷氧化合物、酰胺或丙二酰胺类化合物。

9、根据权利要求 2-7 中任一项所述的含配体的共轭微孔聚合物，其特征在于，其合成方法包括以下步骤：

将所述第一单体和铀络合配体化合物进行反应，然后再与所述第二单体进行共聚反应，得到所述含配体的共轭微孔聚合物，所述铀络合配体化合物为膦酸、磷酸酯、磷氧化合物、酰胺或丙二酰胺类化合物。

10、权利要求 1-7 中任一项所述的含配体的共轭微孔聚合物作为铀吸附剂的应用。

11、根据权利要求 10 所述的应用，其特征在于：所述吸附剂用于强酸强辐射环境中。

12、根据权利要求 11 所述的应用，其特征在于：强酸的浓度为 4-6 mol/L；辐射强度为 200-500 KGy。

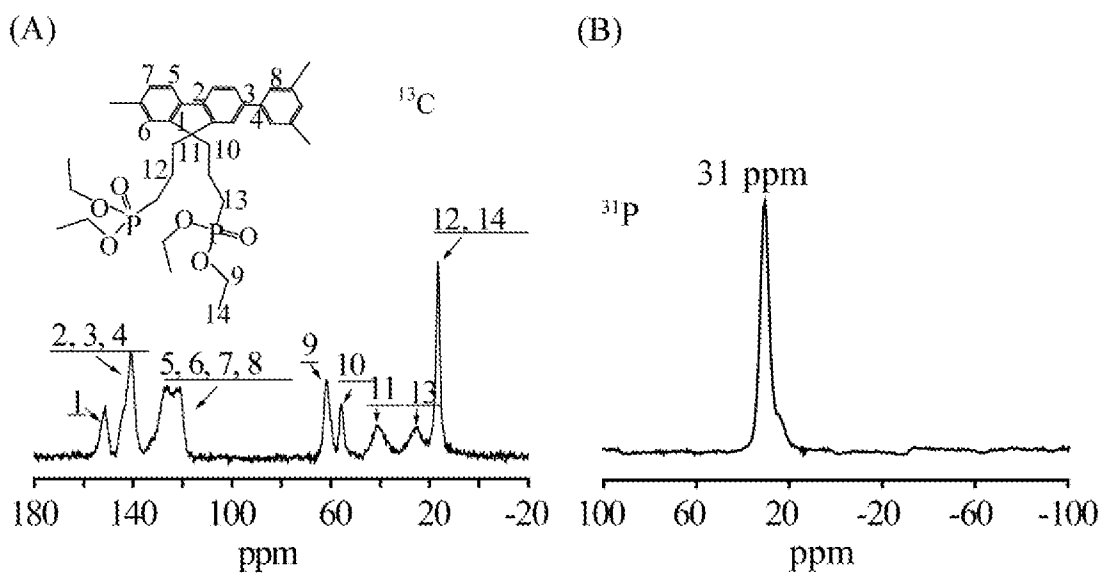


图 1

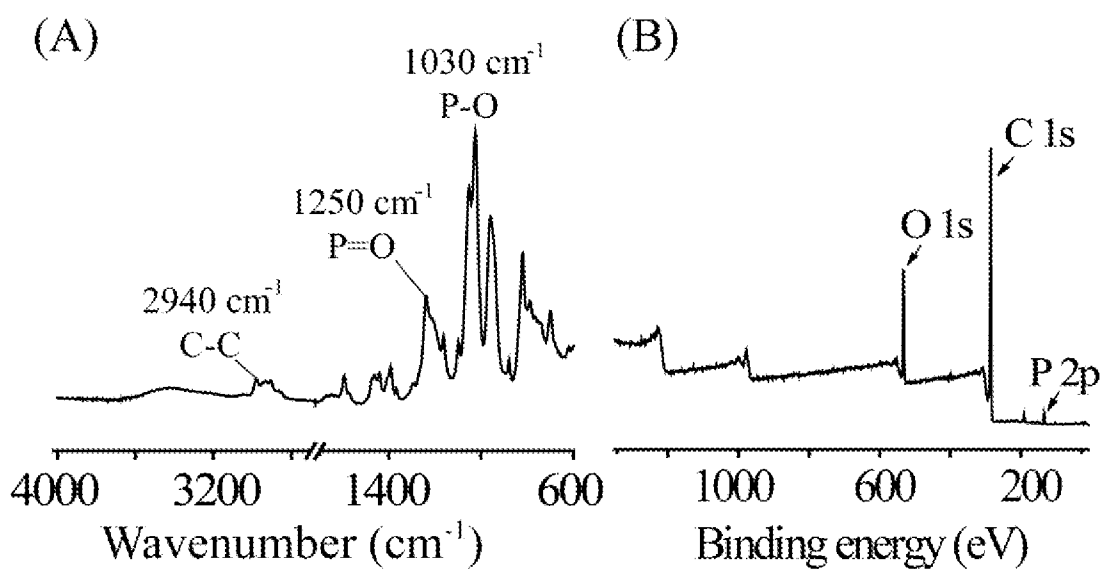


图 2

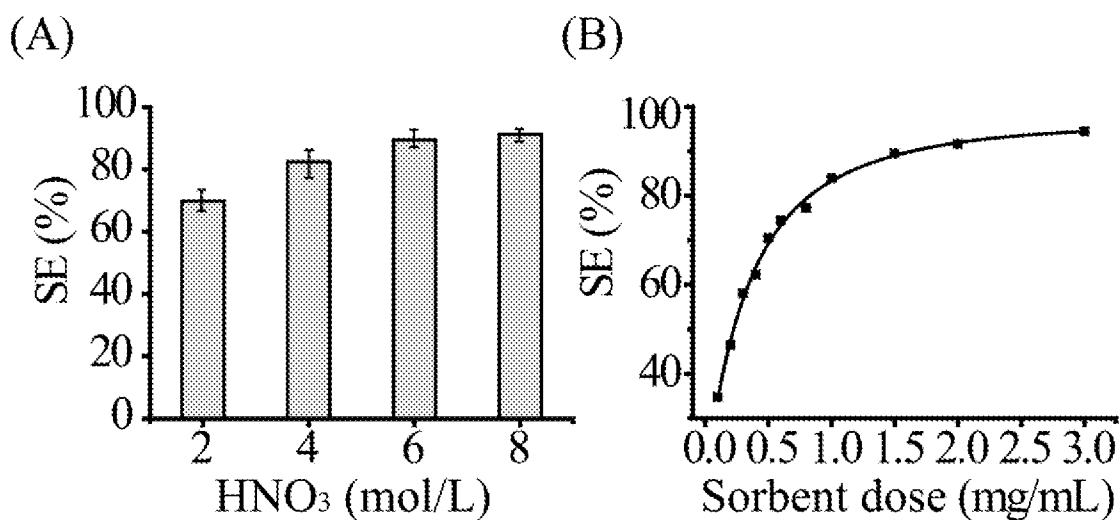


图 3

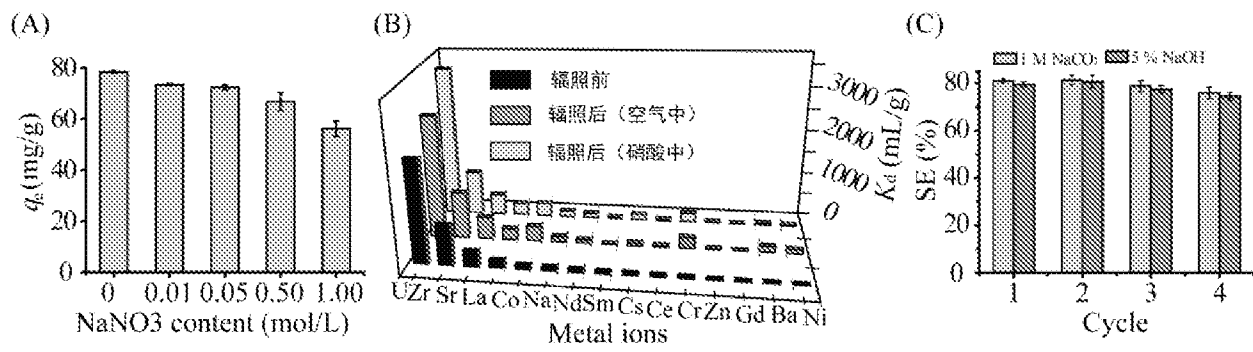


图 4

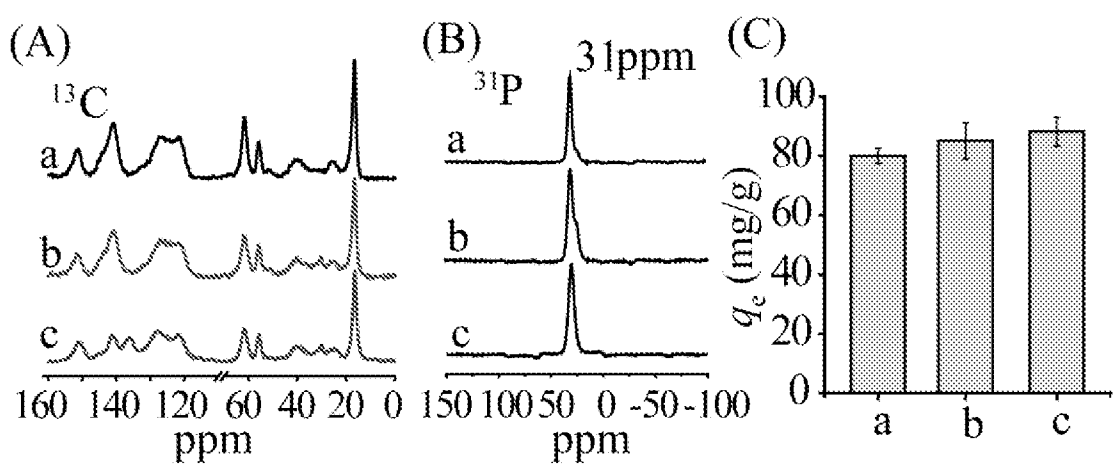


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/099378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 83/00 (2006.01) i; G21F 9/12 (2006.01) i; C02F 1/28 (2006.01) i; B01D 11/02 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G; G21F; C02F; B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI: 共轭, 微孔聚合物, 络合, 配体, 螯合, 铀, 钶系元素, 吸附, 分离, 酸, 辐射, conjugated microporous polymer?, microporous conjugated polymer?, ligand, chelation, uranium, absorb+, adsorb+, sorbent, sorption, acid, radiation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HAN, Xiaoli et al. Acetylcysteine-functionalized Microporous Conjugated Polymers for Potential Separation of Uranium from Radioactive Effluents. Journal of Materials Chemistry A. 07 February 2017 (07.02.2017), 5(10), the abstract, page 5124, scheme 1	1-5, 8-12
A	HAN, Xiaoli et al. Acetylcysteine-functionalized Microporous Conjugated Polymers for Potential Separation of Uranium from Radioactive Effluents. Journal of Materials Chemistry A. 07 February 2017 (07.02.2017), 5(10), the abstract, page 5124, scheme 1	6, 7
A	LI, Baiyan et al. Functionalized Porous Aromatic Framework for Efficient Uranium Adsorption from Aqueous Solutions. ACS Appl. Mater. Interfaces, 28 March 2017 (28.03.2017), 9(14), entire document	1-12
A	彭毅等. 共轭微孔聚合物及其复合材料的制备及应用. 化学通报. 18 August 2016 (18.08.2016), 79(08), entire document. (PENG, Yi et al. Synthesis and Application of Conjugated Microporous Polymers and Their Composite Materials. Chemistry.)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 22 March 2018	Date of mailing of the international search report 20 April 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer JIANG, Fangzhi Telephone No. (86-10) 53962229

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/099378

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106824124 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 June 2017 (13.06.2017), description, paragraphs [0004]-[0019]	1-12
A	CN 104525161 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 April 2015 (22.04.2015), description, paragraphs [0005]-[0037]	1-12
A	CN 105688844 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 June 2016 (22.06.2016), description, paragraphs [0004]-[0027]	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/099378

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106824124 A	13 June 2017	None	
CN 104525161 A	22 April 2015	CN 104525161 B	25 January 2017
CN 105688844 A	22 June 2016	CN 105688844 B	10 November 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/099378

A. 主题的分类

C08G 83/00(2006.01)i; G21F 9/12(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; B01D 11/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G; G21F; C02F; B01D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI: 共轭, 微孔聚合物, 络合, 配体, 螯合, 铀, 铀系元素, 吸附, 分离, 酸, 辐射, conjugated microporous polymer?, microporous conjugated polymer?, ligand, chelation, uranium, adsorb+, adsorb+, sorbent, sorption, acid, radiation

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	HAN Xiaoli等. "Acetylcysteine-functionalized microporous conjugated polymers for potential separation of uranium from radioactive effluents" Journal of Materials Chemistry A, 第5卷, 第10期, 2017年 2月 7日 (2017 - 02 - 07), 摘要, 第5124页Scheme 1	1-5, 8-12
A	HAN Xiaoli等. "Acetylcysteine-functionalized microporous conjugated polymers for potential separation of uranium from radioactive effluents" Journal of Materials Chemistry A, 第5卷, 第10期, 2017年 2月 7日 (2017 - 02 - 07), 摘要, 第5124页Scheme 1	6-7
A	LI Baiyan等. "Functionalized Porous Aromatic Framework for Efficient Uranium Adsorption from Aqueous Solutions" ACS Appl. Mater. Interfaces, 第9卷, 第14期, 2017年 3月 28日 (2017 - 03 - 28), 全文	1-12
A	彭毅等. "共轭微孔聚合物及其复合材料的制备及应用" 化学通报, 第79卷, 第8期, 2016年 8月 18日 (2016 - 08 - 18), 全文	1-12

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:	"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	"&" 同族专利的文件
"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	
"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	

国际检索实际完成的日期

2018年 3月 22日

国际检索报告邮寄日期

2018年 4月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

姜方志

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)53962229

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 106824124 A (东华理工大学) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 说明书第[0004]-[0019]段	1-12
A	CN 104525161 A (东华理工大学) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 说明书第[0005]-[0037]段	1-12
A	CN 105688844 A (东华理工大学) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 说明书第[0004]-[0027]段	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/099378

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106824124	A	2017年 6月 13日	无			
CN	104525161	A	2015年 4月 22日	CN	104525161	B	2017年 1月 25日
CN	105688844	A	2016年 6月 22日	CN	105688844	B	2017年 11月 10日