



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105229055 B

(45)授权公告日 2017.04.26

(21)申请号 201480027585.4

C08G 61/00(2006.01)

(22)申请日 2014.04.22

C08G 63/66(2006.01)

C08L 81/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105229055 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(30)优先权数据

61/823,148 2013.05.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/034926 2014.04.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/186094 EN 2014.11.20

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 M·S·文德兰德

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 吕小羽

(51)Int.Cl.

C08G 75/00(2006.01)

C08J 5/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1175600 A,1998.03.11,

CN 102861611 A,2013.01.09,

JP 特开2002-241348 A,2002.08.28,

DE 3434286 A1,1985.05.30,

WO 2005/012397 A2,2005.02.10,

Hans R. Kricheldorf et al.Cyclic and Multicyclic Poly(ether sulfone)s by Polycondensation of 5,5'',6,6''-Tetrahydroxy-3,3,3'',3''-tetramethyl Spirobisindane and 4,4''-Difluorodiphenylsulfone.《Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry》.2007,第45卷(第23期),第5597-5605页.

Fujian Liu et al.Efficient and stable solid acid catalysts synthesized from sulfonation of swelling mesoporous polydivinylbenzenes.《Journal of Catalysis》.2010,第271卷(第1期),第52-58页.

审查员 丰小庆

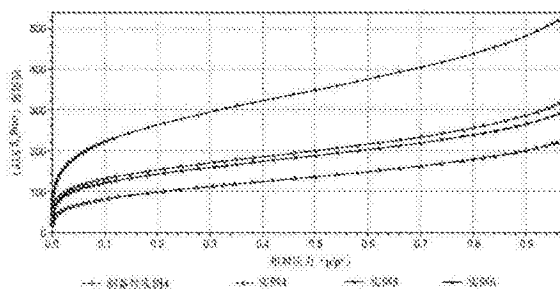
权利要求书3页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

基于可自由基聚合的螺双茛单体的含磺酰基聚合物

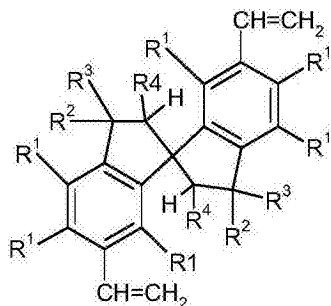
(57)摘要

本发明提供了含磺酰基聚合物材料和制备这些材料的方法。更具体地,通过用含磺酰基化合物处理前体聚合物材料来制备含磺酰基聚合物材料。前体聚合物材料由包含可自由基聚合的螺双茛单体的可聚合组合物形成。含磺酰基聚合物材料为多孔的。根据用于形成前体聚合物材料的特定单体和反应条件,孔的尺寸可以在微孔区域、中孔区域或两者中。



1. 一种包含反应混合物的反应产物的含磺酰基聚合物材料,所述反应混合物包含:

a) 前体聚合物材料,所述前体聚合物材料包含可聚合组合物的聚合产物,所述可聚合组合物包含式(I)的单体



(I)

其中

每个 R^1 为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,其中至少一个 R^1 为氢;

每个 R^2 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^3 组合以形成环烷基,或与连接至所述同一碳原子的 R^3 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基;

每个 R^3 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 组合以形成环烷基,与连接至所述同一碳原子的 R^2 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基,或与连接至相邻碳原子的 R^4 组合以形成碳-碳键;以及

每个 R^4 独立地为氢或与连接至所述相邻碳原子的 R^3 组合以形成碳-碳键;以及

b) 含磺酰基化合物,

其中

所述含磺酰基聚合物材料具有至少一个式

$-SO_2R^5$ 的基团和在所述含磺酰基聚合物材料中的针对每个芳族环的至多一个式 $-SO_2R^5$ 的基团;

R^5 为 $-OH$ 、 $-NH_2$ 或 $-NR^6-Q-N(R^6)_2$;

每个 R^6 独立地为氢或烷基;

Q 为单键、亚烷基或式 $-(Q^1-NR^6)_x-Q^2-$ 的基团;

每个 Q^1 为亚烷基;

Q^2 为亚烷基;并且

x 为1至4范围内的整数。

2. 根据权利要求1所述的含磺酰基聚合物材料,其中每个 R^1 为氢或卤素。

3. 根据权利要求1所述的含磺酰基聚合物材料,其中每个 R^2 和每个 R^3 为烷基。

4. 根据权利要求1所述的含磺酰基聚合物材料,其中 R^4 为氢。

5. 根据权利要求1所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述式(I)的化合物为3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茚-6,6'-二乙烯基。

6. 根据权利要求1所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述可聚合组合物还包含聚乙烯芳族单体或被一个或多个烷基基团取代的聚乙烯芳族单体;其中所述聚乙烯芳族单体是指不是式(I)的单体并且具有多个各自键合到芳族碳环基团的乙烯基基团的单体。

7. 根据权利要求1所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述可聚合组合物任选地还包含

至多25重量%的单乙烯基芳族单体或被一个或多个烷基基团取代的单乙烯基芳族单体,其中所述重量%为基于所述可聚合组合物中单体的总重量计。

8. 根据权利要求7所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述可聚合组合物包含1重量%至99重量%的式(I)的单体、0重量%至25重量%的单乙烯基芳族单体和1重量%至99重量%的聚乙烯芳族单体,其中所述重量%为基于所述可聚合组合物中单体的总重量计;其中所述聚乙烯芳族单体是指不是式(I)的单体并且具有多个各自键合到芳族碳环基团的乙烯基基团的单体。

9. 根据权利要求1所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基聚合物材料为颗粒或小珠的形式。

10. 根据权利要求1所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基基团为 $-SO_2OH$ 或其盐。

11. 根据权利要求10所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基聚合物材料为阳离子交换树脂。

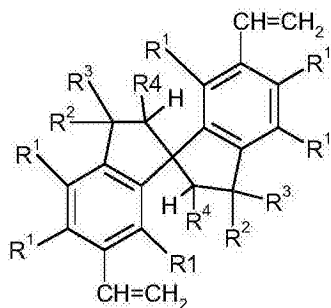
12. 根据权利要求1所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基基团为 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NR^6-Q-N(R^6)_2$ 或它们的盐。

13. 根据权利要求12所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基聚合物材料为阴离子交换树脂。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基聚合物材料为多孔的。

15. 一种制备含磺酰基聚合物材料的方法,所述方法包括:

a) 形成包含式(I)的单体的可聚合组合物



(I)

其中

每个 R^1 为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,其中至少一个 R^1 为氢;

每个 R^2 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^3 组合以形成环烷基,或与连接至所述同一碳原子的 R^3 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基;

每个 R^3 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 组合以形成环烷基,与连接至所述同一碳原子的 R^2 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基,或与连接至相邻碳原子的 R^4 组合以形成碳-碳键;以及

每个 R^4 独立地为氢或与连接至所述相邻碳原子的 R^3 组合以形成碳-碳键;以及

b) 通过反应所述可聚合组合物制备前体聚合物材料;

c) 用含磺酰基化合物处理所述前体聚合物材料以形成所述含磺酰基聚合物材料,其中

所述含磺酰基聚合物材料具有至少一个式
-SO₂R⁵的基团和在所述含磺酰基聚合物材料中的针对每个芳族环的至多一个式-SO₂R⁵
的基团；

R⁵为-OH、-NH₂或-N(R⁶)-Q-N(R⁶)₂；

每个R⁶独立地为氢或烷基；

Q为单键、亚烷基或式-(Q¹-NR⁶)_x-Q²-的基团；

每个Q¹为亚烷基；

Q²为亚烷基；并且

x为1至4范围内的整数。

基于可自由基聚合的螺双茚单体的含磺酰基聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年5月14日提交的美国临时专利申请61/823148的权益,该申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 从可自由基聚合的螺双茚单体制备的聚合物材料被官能化以提供含磺酰基的基团。描述了所得的含磺酰基聚合物材料和制备含磺酰基聚合物材料的方法。

背景技术

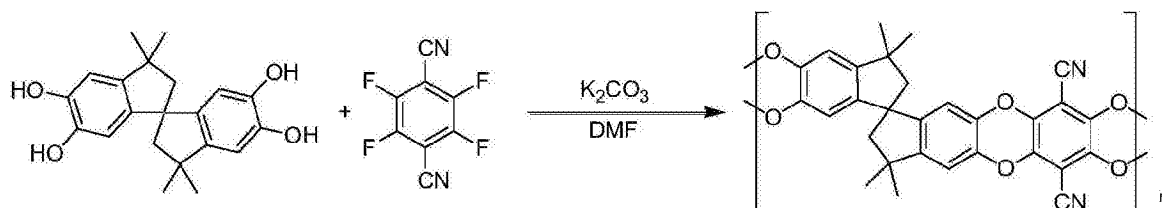
[0004] 用于高压色谱柱中的离子交换树脂期望可承受通常遇到的相对高的压力和/或相对高的高温。较高压力可常常赋予更大的分离能力。此类离子交换树脂通常被交联以在高压和/或高温条件下为变形或断裂提供弹性。例如,用于高压分离的许多可商购获得的离子交换树脂基于被官能化以提供离子基团的二乙烯基苯交联的聚苯乙烯。

[0005] 对于一些应用,希望离子交换树脂为多孔的。带有微孔(即,小于2纳米的孔)的多孔材料可以特别地用于一些分离。微孔可引起增大的容量,与带电材料和离子的相互作用的改善的动力学、或两者。多孔离子交换树脂已通过对由二乙烯基苯制备的聚合物材料加成磺酸基团来制备。此类材料例如在Liu等人,催化杂志,2010年,第271卷,第52页-第58页中有所描述。虽然这些材料可包含一些微孔,但大多数孔趋于在中孔范围内(例如,2纳米至50纳米的孔径)。

[0006] 多孔的聚合物材料已使用含螺双茚材料来制备。例如,反应方案A示出5,5',6,6'-四羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1-螺双茚与2,3,5,6-四氟对苯二腈的反应以形成带有稠合的二氧杂环己烯环作为连接基团的聚合物材料。这些聚合物和它们的合成方法例如在Budd等人,化学通讯,2004年,第230页以及美国专利号7,690,514(McKeown等人)中更充分地描述。

[0007] 反应方案A

[0008]

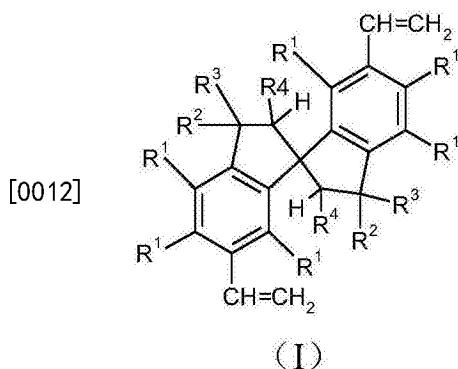


[0009] 这些聚合物材料具有包含扭曲的正则点的刚性骨架。骨架的该特性导致聚合链彼此包络不良。聚合物链之间的间隙空间趋于导致微孔性。然而,这些聚合物材料不适于需要大的材料体积的应用。聚合时间趋于是漫长的(例如,若干天),并且用于形成聚合物的单体常常相当昂贵。

发明内容

[0010] 提供含磺酰基聚合物材料和制备这些材料的方法。更具体地,通过用含磺酰基化合物处理前体聚合物材料来制备含磺酰基聚合物材料。前体聚合物材料由包含可自由基聚合的螺双茛单体的可聚合组合物形成。含磺酰基聚合物材料可以用作离子交换树脂。通常,含磺酰基聚合物材料为多孔的。根据用于形成前体聚合物材料的特定单体和反应条件,孔尺寸可以在微孔区域、中孔区域或两者中。

[0011] 在第一方面,提供包括反应混合物的反应产物的含磺酰基聚合物材料,所述反应混合物包含a) 前体聚合物材料和b) 含磺酰基化合物。前体聚合物材料包括可聚合组合物的聚合产物,所述可聚合组合物包含式(I)的单体。



[0013] 在式(I)中,每个 R^1 为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,其中至少一个 R^1 为氢。每个 R^2 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^3 组合以形成环烷基,或与连接至同一碳原子的 R^3 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基。每个 R^3 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 组合以形成环烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基,或与连接至相邻碳原子的 R^4 组合以形成碳-碳键。每个 R^4 独立地为氢或与连接至相邻碳原子的 R^3 组合以形成碳-碳键。含磺酰基聚合物材料具有至少一个式 $-SO_2R^5$ 的基团和在含磺酰基聚合物材料中的针对每个芳族环的至多一个式 $-SO_2R^5$ 的基团。基团 R^5 为 $-OH$ 、 $-NH_2$ 或 $-N(R^6)-Q-N(R^6)_2$ 。基团Q为单键、亚烷基或式 $-(Q^1-NR^6)_x-Q^2-$ 的基团,其中每个 Q^1 和 Q^2 独立地为亚烷基,并且其中x为1至4范围内的整数。每个基团 R^6 独立地为氢或烷基。

[0014] 在第二方面,提供制备含磺酰基聚合物材料的方法。所述方法包括形成包含如上所述的式(I)的单体可聚合组合物,通过反应可聚合组合物制备前体聚合物材料,并且然后用含磺酰基化合物处理前体聚合物材料以形成含磺酰基聚合物材料。含磺酰基聚合物材料具有至少一个式 $-SO_2R^5$ 的基团和在含磺酰基聚合物材料中的针对每个芳族环的至多一个式 $-SO_2R^5$ 的基团。基团 R^5 与上文定义的相同。

附图说明

[0015] 图1是对于制备性实例4和实例4-6在77°K下的氩吸附等温线的曲线图。

[0016] 图2是对于制备性实例4和实例4-6的累积表面积对孔宽度的曲线图。

具体实施方式

[0017] 通过用含磺酰基化合物处理前体聚合物材料来制备含磺酰基聚合物材料。前体聚合物材料由包含可自由基聚合的螺双茛单体的可聚合组合物形成。常常为多孔的含磺酰基聚合物材料可以用作离子交换树脂。

[0018] 术语“一个”、“一种”和“该”与“至少一个”可互换地使用以指所述要素中的一个或多个。

[0019] 术语“卤素”是指为卤素原子的原子团的单价基团。卤素可为氟、氯、溴或碘。

[0020] 术语“烷基”是指为烷烃的原子团的单价基团。烷基基团可具有1至20个碳原子。烷基基团可以是直链、支链、环状的、或者是它们的组合。当烷基是直链的时，其可具有1至20个碳原子。当烷基是支链或环状的时，其可具有3至20个碳原子。

[0021] 术语“芳基”是指为芳族碳环化合物的原子团的单价基团。芳基基团具有至少一个芳族碳环并可具有1至5个连接至或稠合至芳族碳环的任选的环。所述另外的环可以是芳族的、脂族的或它们的组合。所述芳基基团通常具有5至20个碳原子，或6至10个碳原子。

[0022] 术语“烷芳基”是指被至少一个烷基基团取代的芳基基团。烷芳基基团包含6至40个碳原子。烷芳基基团常常包含具有5至20个碳原子的芳基基团和具有1至20个碳原子的烷基基团。

[0023] 术语“芳烷基”指被至少一个芳基基团取代的烷基基团。芳烷基基团包含6至40个碳原子。芳烷基基团常常包含具有1至20个碳原子的烷基基团和具有5至20个碳原子的芳基基团。

[0024] 术语“碳环基团”是指脂族或芳族碳环结构。碳环基团可以是饱和的、部分不饱和的或不饱和的。碳环基团常常包含5至20个碳原子。

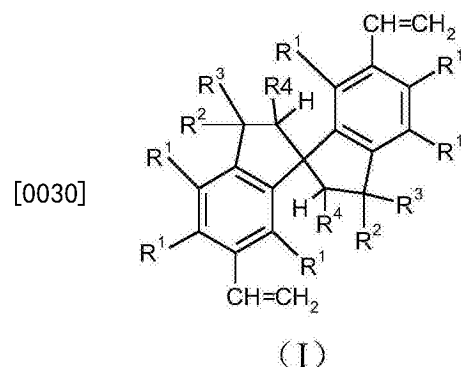
[0025] 术语“聚合物”既指由一种单体制备的聚合物材料诸如均聚物，又指由两种或更多种单体制备的聚合物材料诸如共聚物、三元共聚物等。同样，术语“聚合”是指制备聚合物材料的工艺，所述聚合物材料可以是均聚物、共聚物、三元共聚物等。

[0026] 术语“微孔”是指直径小于2纳米的孔。

[0027] 术语“中孔”是指直径在2纳米至50纳米范围内的孔。

[0028] 术语“大孔”是指直径大于50纳米的孔。

[0029] 通过用含磺酰基化合物处理前体聚合物材料来制备含磺酰基聚合物材料。前体聚合物材料包括可聚合组合物的聚合产物，所述可聚合组合物包含式(I)的单体。



[0031] 在式(I)中，每个 R^1 为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，其中至少一个 R^1 为氢。每个 R^2 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基，与连接至同一碳原子的 R^3 组合以形成环烷基，或与连接至同一碳原子的 R^3 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基。每个 R^3 独立

地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 组合以形成环烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基,或与连接至相邻碳原子的 R^4 组合以形成碳-碳键。每个 R^4 独立地为氢或与连接至相邻碳原子的 R^3 组合以形成碳-碳键。

[0032] 在式(I)中,每个 R^1 独立地为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。适于 R^1 的卤素基团包括但不限于氯基和溴基。合适的烷基基团常常具有至多20个碳原子、至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。例如,烷基基团可具有1至10个碳原子、3至10个碳原子、1至6个碳原子、3至6个碳原子或1至4个碳原子。合适的芳基基团常常具有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施例中,芳基基团为苯基。合适的烷芳基和芳烷基基团常常具有带有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子的芳基基团和带有至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子的烷基基团。示例烷芳基基团为被一个或多个具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团取代的苯基。示例芳烷基基团为被苯基取代的具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团。

[0033] 在式(I)的单体中至少一个 R^1 为氢。在一些实施例中,存在至少一个 R^1 等于在式(I)中示出的每个芳族环上的氢。即,存在至少两个 R^1 基团等于在式(I)的单体中的氢。这常常是与含磺酰基化合物发生反应以在含磺酰基聚合物材料形成期间将式- SO_2R^5 的基团引入到前体聚合物材料中的位置。即,在最终含磺酰基聚合物材料中, R^1 基团中的一个等于在前体聚合物材料中的氢,所述前体聚合物材料由用式- SO_2R^5 的含磺酰基基团置换式(I)的单体来制备。

[0034] 在式(I)中,每个 R^2 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^3 组合以形成环烷基,或与连接至同一碳原子的 R^3 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基。合适的烷基基团常常具有至多20个碳原子、至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。例如,烷基基团可具有1至10个碳原子、3至10个碳原子、1至6个碳原子、3至6个碳原子或1至4个碳原子。合适的芳基基团常常具有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施例中,芳基基团为苯基。合适的烷芳基和芳烷基基团常常具有带有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子的芳基基团和带有至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子的烷基基团。示例烷芳基基团为被一个或多个具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团取代的苯基。示例芳烷基基团为被苯基取代的具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团。

[0035] 通过 R^2 和 R^3 的组合以形成的合适的环状烷基基团可具有至多10个碳原子、至多8个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施例中,环状烷基基团具有3至8个碳原子或3至6个碳原子。环状烷基基团可任选地稠合至一个或多个碳环。每个碳环通常具有至多10个碳原子、至多8个碳原子或至多6个碳原子并且可以是芳族的(即,不饱和的)、部分不饱和的或饱和的。稠合碳环常常为苯环。具有一个或多个稠合碳环的示例环状烷基为茚基(即,茚的单价原子团)。

[0036] 每个 R^3 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 组合以形成环烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基,或与连接至相邻碳原子的 R^4 组合以形成碳-碳键。合适的烷基基团常常具有至多20个碳原子、

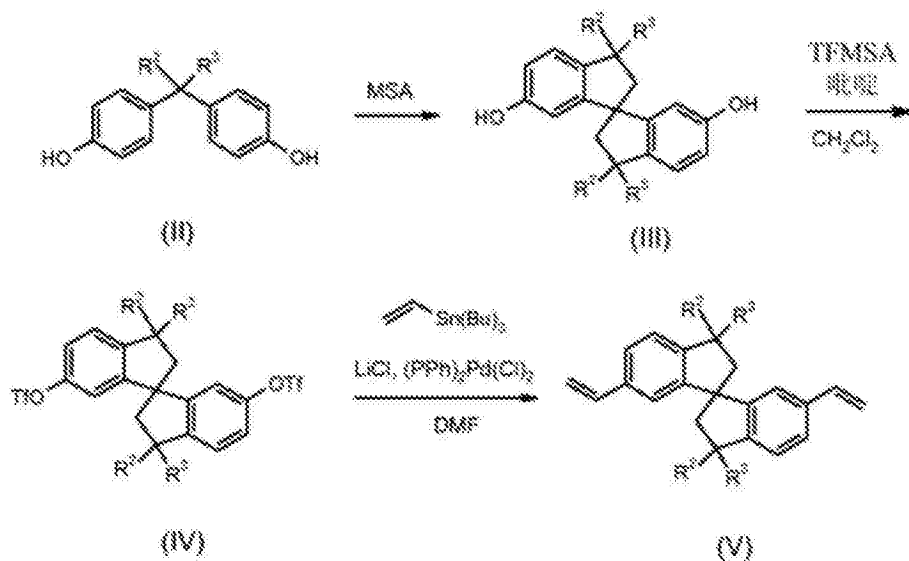
至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。例如,烷基基团可具有1至10个碳原子、3至10个碳原子、1至6个碳原子、3至6个碳原子或1至4个碳原子。合适的芳基基团常常具有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施例中,芳基基团为苯基。合适的烷芳基和芳烷基基团常常具有带有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子的芳基基团和带有至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子的烷基基团。示例烷芳基基团为被一个或多个具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团取代的苯基。示例芳烷基基团为被苯基取代的具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基基团。通过 R^2 和 R^3 的组合以形成的合适的环状烷基基团可具有至多10个碳原子、至多8个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施例中,环状烷基基团具有3至8个碳原子或3至6个碳原子。环状烷基基团可任选地稠合至一个或多个碳环。每个碳环通常具有至多10个碳原子、至多8个碳原子或至多6个碳原子并且可以是芳族的(即,不饱和的)、部分不饱和的或饱和的。稠合碳环常常为苯环。具有一个或多个稠合碳环的示例环状烷基为茚基(即,茚的单价原子团)。

[0037] 每个 R^4 独立地为氢或与连接至相邻碳原子的 R^3 组合以形成碳-碳键。

[0038] 在式(I)的单体的一些具体的实施例中, R^1 为氢或卤素, R^2 为具有1至10个碳原子(例如,1至6个碳原子、1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子)的烷基, R^3 为具有1至10个碳原子(例如,1至6个碳原子、1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子)的烷基,并且 R^4 为氢。在式(I)的单体的其它更具体的实施例中,每个 R^1 为氢, R^2 为具有1至6个碳原子(例如,1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子)的烷基, R^3 为具有1至6个碳原子(例如,1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子)的烷基,并且 R^4 为氢。在式(I)的单体的甚至更具体的实施例中,每个 R^1 为氢, R^2 为甲基, R^3 为甲基并且 R^4 为氢;该单体为3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茚-6,6'-二乙烯基。

[0039] 式(I)的单体可使用任何已知的方法制备。例如,单体可以如反应方案B中所示进行制备,其中所有 R^1 和 R^4 基团为氢,并且其中所有 R^2 和 R^3 基团为烷基或氢。

[0040] 反应方案B

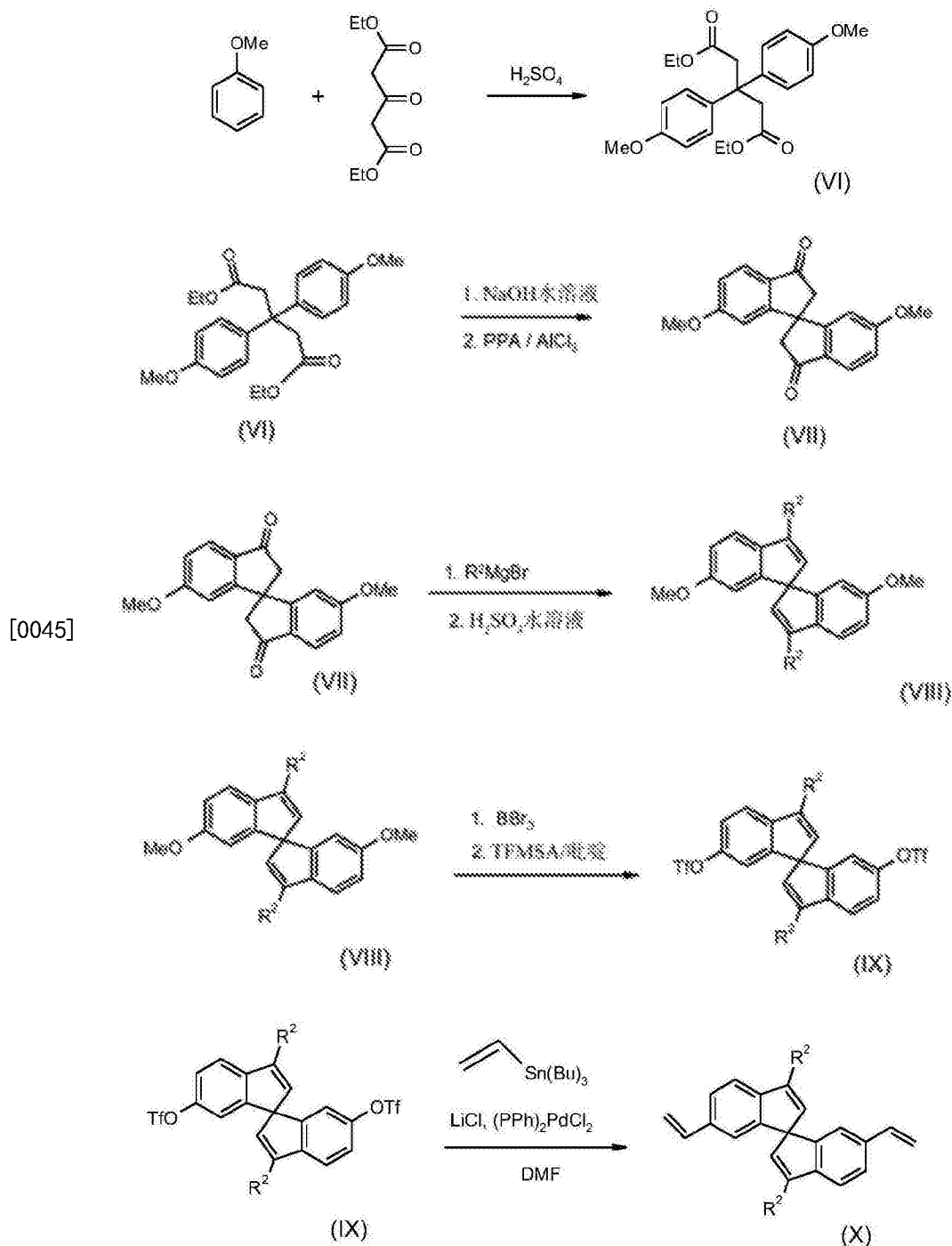


[0042] 使式(II)的双酚化合物与甲磺酸(MSA)反应以产生式(III)的螺双茚-6,6'-二醇化合物。可使螺双茚-6,6'-二醇与三氟甲基磺酸酐(TFMSA)在吡啶和溶剂诸如二氯甲烷的

存在下反应,以产生式(IV)的螺双茛-6,6'-双三氟甲磺酸酯化合物。随后可使螺双茛-6,6'-双三氟甲磺酸酯化合物经受施蒂勒偶合反应以产生式(V)的螺双茛-6,6'-二乙烯基化合物。即,可使式(IV)的化合物与三丁基(乙烯基)锡在氯化锂、钯催化剂和溶剂诸如N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的存在下反应以引入聚合型基团。关于该合成方法的细节在从作为式(II)的化合物的双酚A开始制备单体3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二乙烯基的实例部分中有进一步地描述。

[0043] 式(I)的单体可以如反应方案C中所示进行制备,其中 R^3 和 R^4 组合以形成碳-碳双键,并且其中 R^2 为烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。

[0044] 反应方案C



[0046] 二酮(化合物(VII))的形成中涉及的化学在有机化学通讯第2008年第10期第2641页中有所描述。更具体地,使二乙基-1,3-丙酮二羧酸酯与甲氧基苯在硫酸的存在下反应以形成式(VI)。该反应之后进行水解,并且然后通过多磷酸(PPA)与三氯化铝(AlCl_3)介导傅克酰化以形成化合物(VII)。式(I)的各种单体可以由二酮(化合物(VII))使用格利雅反应来制备。该类型反应在使用 R^2MgBr 作为格利雅试剂的反应方案C中举例说明。在用硫酸水溶液处理后形成脱水螺双茛(化合物(VIII))。使化合物(VIII)与三溴化硼(BBr_3)反应以将甲氧基基团转化为羟基基团。然后使羟基基团与三氟甲磺酸酐(TFMSA)在吡啶和溶剂诸如二氯甲烷的存在下反应以产生带有三氟甲磺酸根基团的化合物(IX)。使三氟甲磺酸根基团与三丁基(乙烯基)锡在氯化锂、钨催化剂和溶剂诸如N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的存在下反应。该反应,其常常被称为施蒂勒偶合反应,引入如化合物(X)中所示的聚合型基团。

[0047] 用于制备前体聚合物材料的可聚合组合物包括至少式(I)的单体。在一些实施例中,在可聚合组合物中的唯一单体是式(I)的单体,并且前体聚合物材料为均聚物。在其它实施例中,可聚合组合物包括式(I)的单体,并且至少一个共聚单体不是式(I)的单体。此类前体聚合物材料为共聚物。

[0048] 常常选择共聚单体以制备多孔的前体聚合物材料。在一些实施例中,共聚单体包括一种或多种聚乙烯芳族单体。术语“聚乙烯芳族单体”是指不是式(I)的单体并且具有多个(例如,两个或三个)各自键合到芳族碳环基团的乙烯基基团的单体。芳族碳环基团具有至少一个芳族碳环并可具有1至5个连接至或稠合至芳族碳环的任意的环。所述另外的环可以是芳族的、脂族的或它们的组合。所述环中的任一个可以任选地被一个或多个烷基基团取代。芳族碳环基团通常具有5至20个碳原子、6至20个碳原子或6至10个碳原子。聚乙烯芳族单体常常为二乙烯基芳族单体(例如,二乙烯基苯或被一个或多个烷基基团取代的二乙烯基苯)或三乙烯基芳族单体(例如,三乙烯基苯或被一个或多个烷基基团取代的三乙烯基苯)。

[0049] 可聚合组合物常常包含至少1重量%、至少5重量%、至少10重量%、至少20重量%、至少30重量%、至少40重量%或至少50重量%的式(I)的单体。为了制备带有微孔的聚合物材料,可聚合组合物常常包含至少40重量%、至少50重量%、至少60重量%、至少70重量%、至少80重量%或至少90重量%的式(I)的单体。

[0050] 在一些实施例中,可聚合组合物可包括1重量%至99重量%的式(I)的单体和1重量%至99重量%的聚乙烯芳族单体。例如,可聚合组合物可包含10重量%至90重量%的式(I)的单体和10重量%至90重量%的聚乙烯芳族单体、20重量%至80重量%的式(I)的单体和20重量%至80重量%的聚乙烯芳族单体、30重量%至70重量%的式(I)的单体和30重量%至70重量%的聚乙烯芳族单体,或40重量%至60重量%的式(I)的单体和40重量%至60重量%的聚乙烯芳族单体。所述重量%基于可聚合组合物中单体的总重量计。

[0051] 在其它实施例中,可聚合组合物可包含50重量%至99重量%的式(I)的单体和1重量%至50重量%的聚乙烯芳族单体。例如,可聚合组合物可包含60重量%至99重量%的式(I)的单体和1重量%至40重量%的聚乙烯芳族单体、70重量%至99重量%的式(I)的单体和1重量%至30重量%的聚乙烯芳族单体、80重量%至99重量%的式(I)的单体和1重量%至20重量%的聚乙烯芳族单体,或90重量%至99重量%的式(I)的单体和1重量%至10重量%的聚乙烯芳族单体。所述重量%基于可聚合组合物中单体的总重量计。

[0052] 一些聚乙烯芳族单体包含一种或多种单乙烯基芳族单体作为杂质。如本文所用，术语“单乙烯基芳族单体”是指具有键合到芳族碳环基团的单个乙烯基基团的单体。芳族碳环基团具有至少一个芳族碳环并可具有1至5个连接至或稠合至芳族碳环的任选的环。所述另外的环可以是芳族的、脂族的或它们的组合。所述环中的任一个可以任选地被一个或多个烷基基团取代。芳族碳环基团通常具有5至20个碳原子、6至20个碳原子或6至10个碳原子。示例单乙烯基芳族单体包括但不限于苯乙烯、乙基苯乙烯等。

[0053] 在一些实施例中，聚乙烯芳族单体包含至多25重量%、至多20重量%、至多15重量%、至多10重量%或至多5重量%的单乙烯基芳族单体。例如，工业级二乙烯基苯通常包含约20重量%的乙基苯乙烯。所述重量%基于单乙烯基芳族单体和聚乙烯芳族单体的总重量。

[0054] 鉴于可以存在于聚乙烯芳族单体中的杂质，可聚合组合物常常包含1重量%至99重量%的式(I)的单体、0重量%至25重量%的单乙烯基芳族单体和1重量%至99重量%的聚乙烯芳族单体。又如，可聚合组合物包含1重量%至98重量%的式(I)的单体、1重量%至20重量%的单乙烯基芳族单体和1重量%至98重量%的聚乙烯芳族单体。又如，可聚合组合物包含5重量%至90重量%的式(I)的单体、5重量%至19重量%的单乙烯基芳族单体和5重量%至90重量%的聚乙烯芳族单体。如果多孔的聚合物材料是期望的，那么单乙烯基芳族单体的量通常选择为少于15重量%、少于10重量%或少于5重量%，并且常常另外包含至少50重量%的式(I)的单体。所述重量%基于可聚合组合物中单体的总重量。

[0055] 在一些实施例中，微孔的聚合物材料是期望的。为了制备微孔聚合物材料，可聚合组合物常常包含40重量%至99重量%的式(I)的单体、0重量%至15重量%的单乙烯基芳族单体和1重量%至60重量%的聚乙烯芳族单体。例如，可聚合组合物包含50重量%至99重量%的式(I)的单体、0重量%至10重量%的单乙烯基芳族单体和1重量%至50重量%的聚乙烯芳族单体。又如，可聚合组合物包含60重量%至99重量%的式(I)的单体、0重量%至10重量%的单乙烯基芳族单体和1重量%至40重量%的聚乙烯芳族单体。又如，可聚合组合物包含70重量%至99重量%的式(I)的单体、0重量%至10重量%的单乙烯基芳族单体和1重量%至30重量%的聚乙烯芳族单体。所述重量%基于可聚合组合物中单体的总重量计。

[0056] 除各种单体外，可聚合组合物通常包含用于自由基聚合反应的引发剂。任何合适的自由基引发剂均可使用。在一些实施例中，自由基引发剂为通常在高于室温的温度下活化的热引发剂。在其它实施例中，自由基引发剂为氧化还原引发剂。合适的自由基引发剂通常选为可与被包含在可聚合组合物中的单体混溶。自由基引发剂通常以在0.05重量%至10重量%的范围内、在0.05重量%至5重量%的范围内、在0.05重量%至2重量%的范围内、在0.05重量%至1重量%的范围内、在0.1重量%至5重量%的范围内、在0.2重量%至5重量%的范围内、在0.5重量%至5重量%的范围内、在0.1重量%至2重量%的范围内或在0.1重量%至1重量%的范围内存在。所述重量%基于可聚合组合物中单体的总重量计。引发剂的类型和量均可影响聚合速率，其继而影响多孔聚合物材料的形成。

[0057] 合适的热引发剂包括但不限于有机过氧化物和偶氮化合物。示例偶氮化合物包括但不限于可以商品名VAZO自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours Co. (Wilmington, DE))商购获得的那些，诸如VAZO 64(2,2'-偶氮二(异丁腈)，其常常被称为AIBN)和VAZO 52(2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈))。其它偶氮化合物可自弗吉尼亚州里士

满的和光化工美国有限公司 (Wako Chemicals USA, Inc. (Richmond, VA)) 商购获得, 诸如V-601 (二甲基2,2'-偶氮二(2-丙酸甲酯))、V-65 (2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)) 和V-59 (2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈))。有机过氧化物包括但不限于双(1-氧代芳基)过氧化物诸如过氧化苯甲酰(BPO)、双(1-氧代烷基)过氧化物诸如过氧化月桂酰和二烷基过氧化物诸如过氧化二枯基或二叔丁基过氧化物以及它们的混合物。激活热引发剂所需的温度常常在25℃到160℃、30℃到160℃或40℃到160℃的范围内。

[0058] 合适的氧化还原引发剂包括与呈氧化态的金属、过氧化物或过硫酸盐组合的芳基亚磺酸盐或三芳基硫鎓盐。具体的芳基亚磺酸盐包括四烷基铵芳基亚磺酸盐诸如四丁基铵4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐、四丁基铵4-三氟甲基苯亚磺酸盐和四丁基铵3-三氟甲基苯亚磺酸盐。具体的三芳基硫鎓盐包括带有三苯基铈阳离子和带有选自 PF_6^- 、 AsF_6^- 和 SbF_6^- 的阴离子的那些。合适的金属离子包括例如第III族金属、过渡金属和镧系金属的离子。具体的金属离子包括但不限于Fe(III)、钴(III)、银(I)、银(II)、铜(II)、铈(III)、铝(III)、钼(VI)和Zn(II)。合适的过氧化物包括过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等。合适的过硫酸盐包括例如过硫酸铵、四烷基过硫酸铵(例如,四丁基过硫酸铵)等。

[0059] 可聚合组合物通常也包括溶剂。可以选择任何合适的溶剂或溶剂的混合物。一种或多种溶剂通常选为可与在包括在可聚合组合物中的单体混溶。换句话说,在可聚合组合物中的单体通常溶解在一种或多种溶剂中。另外,一种或多种溶剂的选择可改变由可聚合组合物形成的前体聚合物材料的孔隙率。孔隙率可常常通过在聚合过程中延缓不断增长的聚合链的相分离的开始来提高。即,使用对于单体和不断增长的聚合物材料均带有良好溶解度的溶剂趋于提高孔隙率。溶解度参数计算可以用于选择靠近聚合物材料的溶解度的溶剂或溶剂混合物。趋于提高孔隙率的溶剂包括但不限于乙酸乙酯、乙酸戊酯(即,正乙酸戊酯),和甲基乙基酮。

[0060] 不断增长的聚合链的相分离的开始也可以通过降低聚合速率来延缓。速率可以通过使用较低的聚合温度和选择在较低温度下激活的引发剂来降低。向可聚合组合物中加入的引发剂的量也可影响反应的速率。即,反应速率通常随较高量引发剂的添加而提高。

[0061] 另外,可聚合组合物的固体%可影响聚合的速率。通常,较低固体%趋于有利于孔隙率。基于可聚合组合物的总重量,固体%常常在0.5重量%至50重量%、1重量%至40重量%、1重量%至30重量%、1重量%至20重量%、1重量%至15重量%、1重量%至10重量%、1重量%至6重量%或2重量%至6重量%的范围内。

[0062] 如果需要的话,那么可以使用其它类型的聚合方法,诸如例如乳液聚合方法和悬浮聚合方法。如果多孔聚合物材料是期望的,那么可聚合组合物和反应条件可以使用上面讨论的原理来选择。

[0063] 是前体聚合物材料的聚合产物可以是整体料,所述整体料可以容易破碎分开用于洗涤以除去任何残余单体。经洗涤的产物可经干燥以形成粉末。另选地,如果使用悬浮聚合或乳液聚合方法,那么聚合产物可以为小珠或颗粒的形式。

[0064] 前体聚合物材料可以为多孔的。孔隙率可以由在冷冻条件下使用氮或氩作为吸着物在各种分压(例如, 10^{-6} 至0.98)下获得的吸附等温线来表征。总孔隙率可以基于接近于0.95或更高的相对压力下吸附的氮的总量来计算。总孔隙率常常为至少 $0.20\text{cm}^3/\text{克}$ 、至少 $0.30\text{cm}^3/\text{克}$ 、至少 $0.40\text{cm}^3/\text{克}$ 或至少 $0.45\text{cm}^3/\text{克}$ 。总孔隙率可以例如至多 $1.2\text{cm}^3/\text{克}$ 或更高、

至多 $1.1\text{cm}^3/\text{克}$ 、至多 $1.0\text{cm}^3/\text{克}$ 、至多 $0.95\text{cm}^3/\text{克}$ 或至多 $0.90\text{cm}^3/\text{克}$ 。

[0065] 前体聚合物材料的总孔隙率和孔尺寸分布可以通过在可聚合组合中单体的选择和反应条件诸如溶剂选择、可聚合组合物的固体%和聚合速率来变化。在许多实施例中，多孔聚合物材料为微孔、中孔或两者。由包含式(I)的单体的可聚合组合物制备的均聚物趋于为微孔的。根据具体的反应条件，孔隙率可以主要为微孔的。不是式(I)的单体的各种聚乙烯芳族单体可以被加成到可聚合组合物以制备具有微孔和中孔两者的前体聚合物材料。随着相对于式(I)的单体的聚乙烯芳族单体的量的增加，可归因于微孔的总孔隙率的百分比趋于降低。

[0066] 对于一些应用，具有主要为微孔的孔隙率的前体聚合物材料可以是有利的。微孔趋于增加含磺酰基材料的离子交换容量(例如，更多离子材料或带电材料可以吸附在离子交换树脂上)、趋于改善吸附动力学(例如，离子材料或带电材料可以更快或更有效地吸附在离子交换树脂上)，或两者。

[0067] 总表面积可以从在小于0.35、小于0.30、小于0.25或小于0.20的相对压力下的等温线数据的BET(布鲁诺尔-埃米特和特勒)分析来计算。总表面积常常为至少 $100\text{m}^2/\text{克}$ 、至少 $200\text{m}^2/\text{克}$ 、至少 $400\text{m}^2/\text{克}$ 或至少 $600\text{m}^2/\text{克}$ 。前体聚合物材料的总表面积可以例如至多 $1000\text{m}^2/\text{克}$ 或更高、至多 $900\text{m}^2/\text{克}$ 、至多 $850\text{m}^2/\text{克}$ ，或至多 $800\text{m}^2/\text{克}$ 。

[0068] 前体聚合物材料随后用含磺酰基化合物进行处理。该反应引起向前体聚合物材料加成式 $-\text{SO}_2\text{R}^5$ 的含磺酰基基团和形成含磺酰基聚合物材料。含磺酰基基团通常置换键合到碳原子的氢原子，所述碳原子是前体聚合物的芳族环的一部分。例如，含磺酰基基团常常置换等于在前体聚合物中的氢的 R^1 基团。另选地或除此之外，含磺酰基基团可置换氢原子，所述氢原子键合到在任何芳基基团中、在任何芳烷基基团的芳基部分中或在前体聚合物材料中的任何烷芳基基团的芳基部分中的碳原子。另外，含磺酰基基团可以加成到在前体聚合物材料中的双键，其中基团 R^3 和 R^4 组合以形成碳-碳双键。在含磺酰基聚合物材料中至少一个芳族环包含含磺酰基基团。通常，含磺酰基聚合物材料具有等于芳族环总数的含磺酰基基团的最大数。通常在含磺酰基聚合物材料中存在每芳族环不超多一个的含磺酰基基团。

[0069] 含磺酰基基团是式 $-\text{SO}_2\text{R}^5$ 的基团，其中基团 R^5 为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{N}(\text{R}^6)-\text{Q}-\text{N}(\text{R}^6)_2$ 。这些 R^5 中的任一个根据pH条件可以为盐的形式。适于盐的阳离子包括但不限于碱金属、碱土金属、铵离子或四烷基铵离子。适于盐的阴离子包括但不限于卤化物、硫酸根、磷酸根、硝酸根和羧酸根(例如，乙酸根)。

[0070] 在一些实施例中，含磺酰基基团是式 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 的基团，或共轭碱的盐(阴离子是 $-\text{SO}_3^{-1}$)。在其它实施例中，含磺酰基基团是式 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 的基团，或共轭酸的盐(阳离子是 $-\text{SO}_2\text{NH}_3^{+1}$)。在其它实施例中，含磺酰基基团是式 $-\text{SO}_2\text{NR}^6-\text{Q}-\text{N}(\text{R}^6)_2$ 的基团，或共轭酸的盐。每个基团 R^6 独立地为氢或烷基。合适的 R^6 烷基基团常常具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子或1至3个碳原子。在许多例子中， R^6 烷基基团为甲基或乙基。基团Q为单键、亚烷基或式 $-(\text{Q}^1-\text{NR}^6)_x-\text{Q}^2-$ 的基团，其中每个 Q^1 和 Q^2 独立地为亚烷基，并且其中x为1至4范围内的整数。适于Q、 Q^1 和 Q^2 的亚烷基基团常常具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子或1至3个碳原子。如果Q为单键，那么磺酰基基团具有胍基基团(即 $-\text{NH}-\text{N}(\text{R}^6)_2$ ，其常常为 $-\text{NH}-\text{NH}_2$)。在式 $-(\text{Q}^1-\text{NR}^6)_x-\text{Q}^2-$ 中变量x通常为在1至4、1至3，或1至2范围内的整数。

[0071] 任何已知方法可以用于将含磺酰基基团引入到前体聚合物材料中。即，可以使前

体与任何已知含磺酰基化合物反应。具体的 $-SO_2R^5$ 基团的形成常常包括使前体与含磺酰基化合物反应,并且然后还使中间聚合物材料与另一种化合物诸如水、氨、氢氧化铵、聚胺或肼反应。术语“聚胺”是指具有式 $-N(R^6)_2$ 的至少两个氨基基团的化合物,其中 R^6 与上文定义的不同。聚胺常常为式 $NH(R^6)-Q-N(R^6)$ 的聚胺。

[0072] 在一些实施例中,使前体聚合物材料与作为含磺酰基化合物的卤代磺酸(例如氯磺酸)反应。使前体聚合物材料与溶解在适当有机溶剂中的卤代磺酸的溶液混合。合适的有机溶剂包括各种卤代溶剂诸如1,2-二氯乙烷、二氯甲烷和氯仿。卤代磺酸的溶液常常在低于室温的温度下,诸如例如在约0℃下被加入到前体聚合物材料。初始反应可以完全放热反应,因此,如果不够注意,那么溶剂可以在添加过程中沸腾。在组合反应物后,温度常常被提高至任何期望的温度,诸如室温最高至与回流条件相关联的温度。反应时间可在几分钟至24小时的范围内。反应时间和反应温度可以变化以制备带有不同的含磺酰基基团量的聚合物材料。在该反应后,含磺酰基聚合物材料具有附接的 $-SO_2X$ 基团,其中X为卤素,诸如氯。这些基团通常进一步反应以提供式 $-SO_2R^5$ 的基团。为了制备基团 $-SO_2OH$,将带有附接的 $-SO_2X$ 基团的中间聚合物材料置于水中。在室温下在30分钟内、在1小时内、在2小时内、在4小时内、在8小时内、在12小时内、在24小时内、在36小时内、在48小时内、在60小时内,或在72小时内常常可发生 $-SO_2X$ 基团到 $-SO_2OH$ 基团的转化。

[0073] 在其它实施例中,使前体聚合物材料与浓硫酸或与在催化剂(诸如硫酸银)存在下的浓硫酸反应。当催化剂存在时,反应通常更快进行。使用或不使用催化剂时,反应温度常常在室温(例如,20℃-25℃)至150℃的范围内、在室温至125℃的范围内,或在室温至100℃的范围内。反应时间可从几分钟(例如,5分钟、10分钟或30分钟)变为24小时或更长。与卤代磺酸一样,反应时间和反应温度可以变化以制备带有不同的含磺酰基基团量的聚合物材料。在该反应后,含磺酰基聚合物材料具有附接的 $-SO_2OH$ 基团。

[0074] 通常,希望将尽量多的含磺酰基基团引入到前体聚合物材料中。使用过量的含磺酰基化合物。即,含磺酰基化合物的摩尔数可至多为在前体聚合物材料中的芳族环摩尔数的10倍。如果希望具有较少的含磺酰基基团,那么可以减小含磺酰基化合物的摩尔数、可以缩短反应时间,或可以降低反应温度。例如,在一些实施例中,在每个芳族环上不存在磺酰基基团,并且含磺酰基化合物与芳族环的摩尔比小于1。

[0075] 为了制备 $-SO_2NH_2$ 基团,具有 $-SO_2X$ 基团(使用如上所述的卤代磺酸进行制备)的含磺酰基中间聚合物材料

[0076] 可以用氨气或氢氧化铵进行处理。为了使 $-SO_2X$ 基团到 $-SO_2NH_2$ 基团的转化最大,氨或氢氧化铵的摩尔数常常多达 $-SO_2X$ 基团摩尔数的10倍。通常在室温下在30分钟内、在1小时内、在2小时内、在4小时内、在8小时内、在12小时内、在24小时内、在36小时内、在48小时内、在60小时内,或在72小时内常常发生该反应。反应温度常常在室温至与回流条件相关联的温度的范围内。

[0077] 为了制备 $-SO_2NH-NH_2$ 基团,具有 $-SO_2X$ 基团(使用如上所述的卤代磺酸进行制备)的含磺酰基中间聚合物材料可以用肼进行处理。要么一水合肼要么无水肼可以溶解于有机溶剂中。为了使 $-SO_2X$ 基团到 $-SO_2NH-NH_2$ 基团的转化最大,肼的摩尔数常常多达 $-SO_2X$ 基团摩尔数的10倍。通常在室温下在30分钟内、在1小时内、在2小时内、在4小时内、在8小时内、在12小时内、在24小时内、在36小时内、在48小时内、在60小时内,或在72小时内常常发生该反

应。反应温度常常在室温至与回流条件相关联的温度的范围内。常常选择无水条件或有机溶剂取代水以使-SO₂OH基团的制备减至最少。

[0078] 为了制备-SO₂NR⁶-Q-N(R⁶)₂,其中Q为式-(Q¹-NR⁶)_x-Q²-的基团,具有-SO₂X基团(使用如上所述的卤代磺酸进行制备)的含磺酰基中间聚合物材料可以用式(R⁶)HN-Q-N(R⁶)₂(例如,(R⁶)HN-(Q¹-NR⁶)_x-Q²-N(R⁶)₂)的含氨基的化合物进行处理。这些化合物的合适例子包括但不限于乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺等。为了使-SO₂X基团到-SO₂NR⁶-Q-N(R⁶)₂基团的转化最大,反应性的含氨基基团的摩尔数常常多达-SO₂X基团摩尔数的10倍。通常在室温下在30分钟内、在1小时内、在2小时内、在4小时内、在8小时内、在12小时内、在24小时内、在36小时内、在48小时内、在60小时内,或在72小时内常常发生该反应。反应温度常常在室温至与回流条件相关联的温度的范围内。常常选择无水条件或有机溶剂取代水以使-SO₂OH基团的制备减至最少。

[0079] 含磺酰基聚合物材料通常每克包含至少0.2毫当量的-SO₂R⁵。在一些实施例中,-SO₂R⁵的量在含磺酰基聚合物材料的0.2毫当量每克至7毫当量每克的范围内、0.2毫当量每克至6毫当量每克的范围内、0.2毫当量每克至5毫当量每克的范围内、0.2毫当量每克至4.5毫当量每克的范围内、0.5毫当量每克至4毫当量每克的范围内、1毫当量每克至4毫当量每克的范围内、2毫当量每克至4毫当量每克的范围内,或3毫当量每克至4毫当量每克的范围内。任何合适的方法可以用于测定毫当量每克。在一个优选的方法中,含磺酰基聚合物材料的总硫含量通过元素分析来测定。

[0080] 在一些实施例中,含磺酰基聚合物材料具有-SO₂OH基团或其盐,并且可以用作用于带正电材料或离子的分离或浓缩的离子交换树脂。即,含磺酰基聚合物材料起到阳离子交换树脂的作用。通过含磺酰基聚合物材料,带正电材料趋于比中性材料或带负电材料或离子被保持得更长。此外,通过含磺酰基聚合物材料,带有较大正电荷的带正电材料或离子(例如钙离子)趋于比带有较小正电荷的带正电材料或离子(例如钠离子)被保持得更长。在一些实施例中,选择在分离过程中的pH条件,使得含磺酰基聚合物材料为带负电的。

[0081] 在其它实施例中,含磺酰基聚合物材料具有-SO₂NH₂基团或-SO₂NR⁶-Q-N(R⁶)₂基团或它们的盐,并且可以用作用于带负电材料或离子的分离或浓缩的离子交换树脂。即,含磺酰基聚合物材料起到阴离子交换树脂的作用。通过含磺酰基聚合物材料,带负电材料趋于比中性材料或带正电材料或离子被保持得更长。此外,通过含磺酰基聚合物材料,带有较大负电荷的带负电材料或离子(例如磷酸根离子)趋于比带有较小负电荷的带负电材料或离子(例如硝酸根离子)被保持得更长。在一些实施例中,选择在分离过程中的pH条件,使得含磺酰基聚合物材料为带正电的。

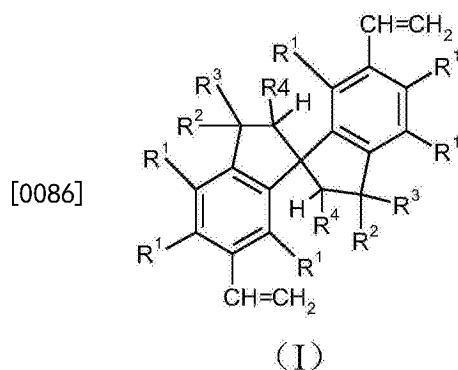
[0082] 离子交换树脂可以置于色谱柱内。离子交换树脂可以用于分析目的、用于从期望材料中分离杂质,或用于期望材料的浓缩。

[0083] 不同于根据反应方案A制备的聚合物和如在美国专利号7,690,514(McKeown等人)中的进一步描述,由式(I)的单体制备的聚合物材料是交联的。因此,使用式(I)的单体的磺酰基聚合物材料当被置于有机溶剂或含水介质中时趋于较少地膨胀。对于其中当与溶剂接触时可以不期望尺寸改变的一些应用来说这可以是期望的。

[0084] 提供含磺酰基聚合物材料和制备含磺酰基聚合物材料的方法的各种实施例。

[0085] 实施例1是一种含磺酰基聚合物材料,所述含磺酰基聚合物材料包括反应混合物

的反应产物,所述反应混合物包含a) 前体聚合物材料和b) 含磺酰基化合物。前体聚合物材料包括可聚合组合物的聚合产物,所述可聚合组合物包含式(I)的单体。



[0087] 在式(I)中,每个 R^1 为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,其中至少一个 R^1 为氢。每个 R^2 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^3 组合以形成环烷基,或与连接至同一碳原子的 R^3 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基。每个 R^3 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 组合以形成环烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 组合以形成被稠合至一个或多个碳环的环烷基,或与连接至相邻碳原子的 R^4 组合以形成碳-碳键。每个 R^4 独立地为氢或与连接至相邻碳原子的 R^3 组合以形成碳-碳键。含磺酰基聚合物材料具有至少一个式 $-SO_2R^5$ 的基团和在含磺酰基聚合物材料中的针对每个芳族环的至多一个式 $-SO_2R^5$ 的基团。基团 R^5 为 $-OH$ 、 $-NH_2$ 或 $-N(R^6)-Q-N(R^6)_2$ 。基团Q为单键、亚烷基或式 $-(Q^1-NR^6)_x-Q^2-$ 的基团,其中每个 Q^1 和 Q^2 独立地为亚烷基,并且其中x为1至4范围内的整数。每个基团 R^6 独立地为氢或烷基。

[0088] 实施例2是根据实施例1所述的含磺酰基聚合物材料,其中每个 R^1 为氢或卤素。

[0089] 实施例3是根据实施例1或2所述的含磺酰基聚合物材料,其中每个 R^2 和每个 R^3 为烷基。

[0090] 实施例4是根据实施例1至3中任一项所述的含磺酰基聚合物材料,其中 R^4 为氢。

[0091] 实施例5是根据实施例1至4中任一项所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述式(I)的化合物为3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茚-6,6'-二乙烯基。

[0092] 实施例6是根据实施例1至5中任一项所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述可聚合组合物还包含聚乙烯芳族单体或被一个或多个烷基基团取代的聚乙烯芳族单体。

[0093] 实施例7是根据实施例6所述的含磺酰基聚合物材料,其中聚乙烯芳族单体为二乙烯基苯、三乙烯基苯、被一个或多个烷基基团取代的二乙烯基苯,或被一个或多个烷基基团取代的三乙烯基苯。

[0094] 实施例8是根据实施例1至7中任一项所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述可聚合组合物任选地还包含至多25重量%的单乙烯基芳族单体或被一个或多个烷基基团取代的单乙烯基芳族单体,其中所述重量%基于所述可聚合组合物中单体的总重量计。

[0095] 实施例9是根据实施例8所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述可聚合组合物包含1重量%至99的重量%式(I)的单体、0重量%至25重量%的单乙烯基芳族单体和1重量%至99重量%的聚乙烯芳族单体,其中所述重量%基于所述可聚合组合物中单体的总重量计。

[0096] 实施例10是根据实施例8所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述可聚合组合物包含40重量%至99的重量%式(I)的单体、0重量%至15重量%的单乙烯基芳族单体和1重

量%至60重量%的聚乙烯芳族单体,其中所述重量%基于所述可聚合组合合物中单体的总重量计。

[0097] 实施例11是根据实施例1至10中任一项所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基聚合物为颗粒或小珠的形式。

[0098] 实施例12是根据实施例1至11中任一项所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基基团为 $-SO_2OH$ 或其盐。

[0099] 实施例13是根据实施例12所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基聚合物材料为阳离子交换树脂。

[0100] 实施例14是根据实施例1至11中任一项所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基基团为 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NR^6-Q-N(R^6)_2$ 或它们的盐。

[0101] 实施例15是根据实施例14所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基聚合物材料为阴离子交换树脂。

[0102] 实施例16是根据实施例1至15中任一项所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基聚合物材料为多孔的。

[0103] 实施例17是根据实施例16所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基聚合物材料为微孔、中孔或两者。

[0104] 实施例18是根据实施例1至17中任一项所述的含磺酰基聚合物材料,其中所述含磺酰基聚合物材料具有等于至少 $100m^2/克$ 的BET表面积。

[0105] 实施例19是一种制备含磺酰基聚合物材料的方法。所述方法包括形成包含如上所述的式(I)的单体的可聚合组合合物,通过反应可聚合组合合物制备前体聚合物材料,并且然后用含磺酰基化合物处理前体聚合物材料以形成含磺酰基聚合物材料。含磺酰基聚合物材料具有至少一个式 $-SO_2R^5$ 的基团和用于在含磺酰基聚合物材料中的每个芳族环的至多一个式 $-SO_2R^5$ 的基团。基团 R^5 与上文定义的相同。

[0106] 实施例20是根据实施例19所述的方法,其中每个 R^1 为氢或卤素。

[0107] 实施例21是根据实施例19或20所述的方法,其中每个 R^2 和每个 R^3 为烷基。

[0108] 实施例22是根据实施例19至21中任一项所述的方法,其中 R^4 为氢。

[0109] 实施例23是根据实施例19至22中任一项所述的方法,其中所述式(I)的化合物为3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茚-6,6'-二乙烯基。

[0110] 实施例24是根据实施例19至23中任一项所述的方法,其中所述可聚合组合合物还包含聚乙烯芳族单体或被一个或多个烷基基团取代的聚乙烯芳族单体。

[0111] 实施例25是根据实施例24所述的方法,其中聚乙烯芳族单体为二乙烯基苯、三乙烯基苯、被一个或多个烷基基团取代的二乙烯基苯、或被一个或多个烷基基团取代的三乙烯基苯。

[0112] 实施例26是根据实施例19至25中任一项所述的方法,其中所述可聚合组合合物任选地还包含至多25重量%的单乙烯基芳族单体或被一个或多个烷基基团取代的单乙烯基芳族单体,其中所述重量%基于所述可聚合组合合物中单体的总重量计。

[0113] 实施例27是根据实施例26所述的方法,其中所述可聚合组合合物包含1重量%至99重量%的式(I)的单体、0重量%至25重量%的单乙烯基芳族单体和1重量%至99重量%的聚乙烯芳族单体,其中所述重量%基于所述可聚合组合合物中单体的总重量计。

[0114] 实施例28是根据实施例27所述的方法,其中所述可聚合组合物包含40重量%至99重量%的式(I)的单体、0重量%至15重量%的单乙烯基芳族单体和1重量%至60重量%的聚乙烯芳族单体,其中所述重量%基于所述可聚合组合物中单体的总重量计。

[0115] 实施例29是根据实施例19至28中任一项所述的方法,其中所述含磺酰基聚合物材料为多孔的。

[0116] 实施例30是根据实施例29所述的方法,其中所述含磺酰基聚合物材料为微孔、中孔或两者。

[0117] 实施例31是根据实施例19至30中任一项所述的方法,其中所述含磺酰基聚合物材料具有等于至少 $100\text{m}^2/\text{克}$ 的BET表面积。

[0118] 实施例32是根据实施例19至31中任一项所述的方法,其中所述含磺酰基基团为 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 或其盐。

[0119] 实施例33是根据实施例32所述的方法,其中所述含磺酰基聚合物材料为阳离子交换树脂。

[0120] 实施例34是根据实施例19至31中任一项所述的方法,其中所述含磺酰基基团为 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^6-\text{Q}-\text{N}(\text{R}^6)_2$ 或它们的盐。

[0121] 实施例35是根据实施例34所述的方法,其中所述含磺酰基聚合物材料为阴离子交换树脂。

[0122] 实施例36是一种离子交换树脂,所述离子交换树脂包含根据实施例1所述的含磺酰基聚合物材料。

[0123] 实施例37是根据实施例36所述的离子交换树脂,其中离子交换树脂为小珠或颗粒的形式。

[0124] 实施例38是根据实施例36至37中任一项所述的离子交换树脂,其中所述含磺酰基基团为 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 或其盐。

[0125] 实施例39是根据实施例36至37中任一项所述的离子交换树脂,其中所述含磺酰基基团为 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^6-\text{Q}-\text{N}(\text{R}^6)_2$ 或它们的盐。

[0126] 实施例40是一种制品,所述制品包括色谱柱和根据实施例36至39中任一项所述的定位在色谱柱内的离子交换树脂。

[0127] 实例:

[0128] 表1:材料术语表

[0129]

化学名称	化学品供应商
4,4'-异亚丙基二酚	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
甲磺酸	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
二氯甲烷	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
甲醇	英国多塞特郡普尔的 BDH 默克公司 (BDH Merck Ltd., Poole Dorset, UK)
吡啶	新泽西州吉布斯敦的 EM 科学公司 (EM Science, Gibbstown, NJ)
三氟甲磺酸	南卡罗来纳州西哥伦比亚的奥克伍德产品公司 (Oakwood Products, West Columbia, SC)
浓盐酸	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
碳酸氢钠	新泽西州菲利普斯堡的 J.T. 贝克公司 (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ)
硫酸钠	英国多塞特郡普尔的 BDH 默克公司 (BDH Merck Ltd., Poole Dorset, UK)
N,N-二甲基甲酰胺	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
三丁基(乙烯基)锡	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
氯化锂	密苏里州圣路易斯的万灵科公司 (Mallinckrodt, St. Louis, MO)
双(三苯基膦)氯化钯 (II)	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
乙醚	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
氟化钾	新泽西州菲利普斯堡的 J.T. 贝克公司 (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ)
乙酸乙酯	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)

[0130]

石油醚	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
过氧化苯甲酰	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
丙酮-D6	马萨诸塞州安多弗的剑桥同位素实验室有限公司 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, MA)
氯仿-D	马萨诸塞州安多弗的剑桥同位素实验室有限公司 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, MA)
硫酸银	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
浓硫酸	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
酚酞	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
氢氧化钠	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
偶氮异丁腈	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
二甲基 2,2'-偶氮二(2-丙酸甲酯)	日本大阪和光纯药工业株式会社 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan Methyl ethyl ketone)
甲基乙基酮	新泽西州菲利普斯堡的 J.T. 贝克公司 (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ)
二乙烯基苯 (80% 工业级)	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
氯磺酸	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
1,2-二氯乙烷	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
浓氢氧化铵	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
一水合肼	马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
四氢呋喃	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)

[0131] 气体吸附分析:

[0132] 使用利用超高纯度的吸附剂的佐治亚州诺克斯市的麦克仪器公司 (Micromeritics Instrument Corporation (Norcross, GA)) 的加速表面积和孔隙率测定 (ASAP) 2020 系统执行孔隙率和气体吸附实验。以下是用于表征在举例说明的材料内的孔隙率的典型方法。在麦克 1/2" 直径样品管中, 60mg-150mg 的材料在 ASPA 2020 的分析端口上的超高真空 (3 μ mHg-7 μ mHg) 下在 150 $^{\circ}$ C 下受热 2 小时, 以除去残余溶剂和其它吸附剂。(实例 5 和实例 6 在 ASPA 2020 的分析端口上的超高真空 (3 μ mHg-7 μ mHg) 下在 70 $^{\circ}$ C 下受热 6 小时, 并且然

后在110℃下受热1小时以除去残余溶剂和其它吸附剂。)使用在 $p/p^\circ < 0.1$ 时的低压投配($5\text{cm}^3/\text{g}$)和来自 $p/p^\circ = 0.1-0.95$ 的直线间距压力点的压力表获得在77K下材料的氮吸附等温线。所述方法使用了以下平衡间隔:在 $p/p^\circ < 10^{-5}$ 时90秒、在 $p/p^\circ = 10^{-5}-0.1$ 时40秒,以及在 $p/p^\circ > 0.1$ 时20秒。在氮吸附分析后,氮在环境温度与77K两者下用于自由空间测定。通过多点BET分析由氮吸附数据计算表观表面积。通过使用标准氮DFT模型的DFT分析由氮吸附数据计算表观微孔分布。由在 $p/p^\circ = 0.95$ 下吸附的氮的总量计算总孔内容积。使用在 $p/p^\circ < 0.1$ 时的低压投配($5\text{cm}^3/\text{g}$)和来自 $p/p^\circ = 0.1-0.95$ 的直线间距压力点的压力图表获得在77K下的氩吸附等温线。所述方法使用了以下平衡间隔:在 $p/p^\circ < 10^{-5}$ 时90秒、在 $p/p^\circ = 10^{-5}-0.1$ 时40秒,以及在 $p/p^\circ > 0.1$ 时20秒。在氩吸附分析后,氩在环境温度与77K两者下用于自由空间测定。通过多点BET分析由氩吸附数据计算表观表面积。通过DFT分析由氩吸附数据计算表观微孔分布,所述DFT分析由NLDFT模型使用在碳狭缝孔上77K下的氩。由在 $p/p^\circ = 0.95$ 下吸附的氩的总量计算总孔内容积。使用麦克MicroActive 1.01版软件执行BET、DFT和总孔内容积分析。

[0133] 元素分析:

[0134] 通过使用LECO TruSpec Micro CHNS元素分析器(密苏里州圣约瑟夫的力可公司(LECO Corp, St. Joseph, MI))燃烧,分析样品的碳、氢、氮和硫重量%。将样品分成一式三份或更好地进行分析。将结果记录为平行测定的平均值。为了从分析中消除环境水,每个样品的等分试样在氮气下于蒸汽板上干燥2小时并使其称重前在氮气吹扫的干燥箱中冷却30分钟。样品置于银胶囊中并且卷曲并置于在环境条件下的自动取样机上。

[0135] 通过首先用环境空气将仪器基线定线直到CHNS检测器稳定为止,来校准LECO TruSpec Micro CHNS仪器。接着,测量3-4个空坩埚并且设为仪器空白对照。最后,用磺胺二甲嘧啶作为标准生成校准曲线。基于该过程对于每个元素的标准偏差为:对于碳小于 ± 0.5 重量%、对于氢小于 ± 0.3 重量%、对于氮小于 ± 0.3 重量%,以及对于硫小于 ± 0.3 重量%。

[0136] 用于通过液体滴定测定阳离子交换容量的过程:

[0137] 含磺酰基聚合物材料(约0.200克)悬浮于20mL去离子水中。向该悬浮液加入1滴1重量%的酚酞水溶液。该悬浮液用0.1M的NaOH水溶液滴定直到保持持续的粉红色(酚酞端值)。基于达到滴定端值所需的NaOH量计算阳离子交换容量。

[0138] 3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二醇(BI-二醇)的合成:

[0139] 在5.0L圆底烧瓶中熔化1000.69克(4.38摩尔)4,4'-异亚丙基二酚(BPA)。一旦所有BPA都熔化,就缓慢加入50.51克(0.526摩尔)甲磺酸(MSA)。将反应混合物的温度保持在135℃-150℃之间,在氮气氛下搅拌反应混合物3小时。3小时后,在仍热的同时,将熔融的反应混合物倒入2.0L去离子水中。形成棕色沉淀物。通过真空过滤分离所得沉淀物并用1.5L去离子水洗涤。然后将经分离的固体放回5.0L圆底烧瓶中并加入1.5L二氯甲烷(CH_2Cl_2)。将固体在 CH_2Cl_2 中于回流下搅拌一小时。然后使烧瓶冷却至室温,并将烧瓶置于冰箱(约0℃)中过夜。然后通过真空过滤分离固体并用最小量(约500mL)的冷 CH_2Cl_2 洗涤。然后将固体置于4.0L锥形瓶中并溶解在900mL甲醇(MeOH)中。向该溶液中加入190mL的 CH_2Cl_2 。溶液保持澄清。搅拌溶液并分批加入1.1L去离子水。形成白色沉淀,并将混合物置于冰箱(约0℃)中过夜。通过真空过滤分离固体并用最小量(约300mL)的冷 CH_2Cl_2 洗涤。再次重复 $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/$

H₂O沉淀。来自第二沉淀的固体在85℃的真空炉中干燥过夜以产生214.77克(48%收率)SBI-二醇。¹H NMR(500MHz, 丙酮-d₆) δ7.85(s, 2H), 7.02(d, J=8.1Hz, 2H), 6.68(dd, J=8.1, 2.4Hz, 2H), 6.19(d, J=2.4Hz, 2H), 2.32(d, J=13.0Hz, 2H), 2.19(d, J=13.0Hz, 2H), 1.35(s, 6H), 1.29(s, 6H)。

[0140] 全氟甲烷-1-磺酸6'-(全氟甲烷-1-磺酰氧基)-3,3,3',3'-四甲基-螺双茛-6基酯(SBI-双三氟甲磺酸酯)的合成:

[0141] 在250mL圆底烧瓶中,向150mL的CH₂Cl₂中溶解5.0025克(16.2毫摩尔)SBI-二醇和4.755mL(47.1毫摩尔)吡啶。将烧瓶置于冰/水浴中。向该溶液中滴加7.930mL(58.8毫摩尔)三氟甲基磺酸酐(TFMSA)。在添加完成后,从冰/水浴中取出烧瓶。将反应混合物在室温下于氮气氛下搅拌1小时。通过加入10mL的HCl水溶液(10重量%)使反应停止。将所得混合物在CH₂Cl₂和饱和碳酸氢钠(NaHCO₃)水溶液之间分配。分离有机层,经由无水硫酸钠(Na₂SO₄)干燥并过滤。在减压下浓缩滤液并在高真空下于室温干燥3小时以移除任何残余吡啶。所得的棕褐色固体(SBI-双三氟甲磺酸酯)称重8.51克(92%收率)。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ7.17(d, J=8.3Hz, 2H), 7.08(dd, J=8.3, 2.3Hz, 2H), 6.55(d, J=2.3Hz, 2H), 2.26(ABq, J=13.2Hz, 4H), 1.34(s, 6H), 1.29(s, 6H)。¹⁹F NMR(470.5MHz, CDCl₃) δ-73.0。

[0142] 3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛-6,6'-二乙烯基(SBI-DV)的合成:

[0143] 在250mL圆底烧瓶中,向75mL无水N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中溶解5.0025克(8.74毫摩尔)的SBI-双三氟甲磺酸酯。向该溶液中加入6.125mL(21.0毫摩尔)乙烯基三丁基锡和22.2225克(52.4毫摩尔)氯化锂(LiCl)。将反应混合物在室温下于氮气氛下搅拌5分钟,然后加入0.6140克(875微摩尔)双(三苯基膦)氯化钯(II)。将反应混合物在室温下于氮气氛下搅拌过夜。在室温下反应24小时后,通过将反应混合物倒入150mL去离子水中来使反应停止。形成沉淀。用二乙醚(Et₂O)(3×200mL)萃取水层和沉淀。合并有机层。然后与等体积的氟化钾(KF)水溶液(10克/100mL)一起于室温下剧烈搅拌有机层,搅拌1小时。形成灰白色沉淀并将混合物真空过滤。然后将滤液放回分液漏斗中并分离有机层。然后经由无水Na₂SO₄干燥有机层、过滤并将滤液在减压下浓缩以产生白色固体。该固体通过硅胶色谱进一步纯化。将材料装载到硅胶柱(8×25cm)上,并用5%的乙酸乙酯(EtOAc)/95%的石油醚(PE)(体积/体积)洗脱柱。合并包含纯SBI-DV的级分,在减压下浓缩并在室温下于高真空下干燥以产生2.3822克(83%收率)的SBI-DV作为白色固体。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ7.34(dd, J=7.9, 1.6Hz, 2H), 7.17(d, J=7.9Hz, 2H), 6.85(d, J=1.6Hz, 2H), 6.64(dd, J=17.6, 10.9Hz, 2H), 5.62(dd, J=17.6, 1.0Hz, 2H), 5.12(dd, J=10.9, 1.0Hz, 2H), 2.32(ABq, J=13.1Hz, 4H), 1.42(s, 6H), 1.36(s, 6H)。

[0144] 制备性实例1:

[0145] 通过在19.2mL的EtOAc中溶解17.3毫克AIBN制成0.9毫克/mL的AIBN溶液。在20mL小瓶中,在6.0mL的EtOAc中溶解0.3002克(914微摩尔)SBI-DV。向该溶液中加入2.0mL的AIBN/EtOAc溶液。聚合混合物因此由在4.0固体%下的SBI-DV和0.6重量%的AIBN(基于SBI-DV的量)的EtOAc溶液组成。用氮气对该聚合混合物鼓泡10分钟。然后对小瓶加盖并置于90℃砂浴中。在该高温下加热聚合体系16小时。形成白色沉淀,通过真空过滤进行分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL的EtOAc。在腕式摇动器上于室温下摇动小瓶一小时。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶

中加入10mL的EtOAc。在腕式摇动器上摇动固体过夜。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。然后将固体在高真空下于90℃干燥过夜。如通过氮吸附所测定,该材料具有853.8m²/克的S_{ABET}(使用BET方法计算的表面积)和0.582cm³/克(p/p°=0.950)的总孔内容积。

[0146] 制备性实例2:

[0147] 通过在10mL的EtOAc中溶解50.1毫克BP0制成5.0毫克/mL的BP0溶液。在8mL小瓶中,在1.437mL的EtOAc中溶解0.2000克(609微摩尔)SBI-DV和29微升(μL)(203微摩尔)DVB(80%,工业级)。向该溶液中加入906μL的BP0/EtOAc溶液。聚合混合物因此由在9.6固体%下按3:1摩尔比的SBI-DV/DVB和2重量%的BP0(基于SBI-DV和DVB的量)的EtOAc溶液组成。用氮气对该聚合混合物鼓泡10分钟。然后对小瓶加盖并置于80℃砂浴中。在该高温下加热聚合体系17小时。形成白色沉淀,通过真空过滤进行分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL的EtOAc。在腕式摇动器上于室温下摇动小瓶一小时。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL的EtOAc。在腕式摇动器上摇动固体过夜。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。然后将固体在高真空下于110℃干燥过夜。如通过氮吸附所测定,该材料具有739.7m²/克的S_{ABET}和0.690cm³/克(p/p°=0.950)的总孔内容积。

[0148] 制备性实例3:

[0149] 通过在10mL的EtOAc中溶解50.1毫克BP0制成5.0毫克/mL的BP0溶液。在8mL小瓶中,在2.452mL的EtOAc中溶解0.2000克(609微摩尔)SBI-DV和87μL(609微摩尔)DVB(80%,工业级)。向该溶液中加入1.117μL的BP0/EtOAc溶液。聚合混合物因此由在8.0固体%下按1:1摩尔比的SBI-DV/DVB和2重量%的BP0(基于SBI-DV和DVB的量)的EtOAc溶液组成。用氮气对该聚合混合物鼓泡10分钟。然后对小瓶加盖并置于80℃砂浴中。在此高温下加热聚合体系17小时。形成白色沉淀,通过真空过滤进行分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL的EtOAc。在腕式摇动器上于室温下摇动小瓶一小时。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL的EtOAc。在腕式摇动器上摇动固体过夜。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。然后将固体在高真空下于110℃干燥过夜。如通过氮吸附所测定,该材料具有810.1m²/克的S_{ABET}和0.848cm³/克(p/p°=0.950)的总孔内容积。

[0150] 制备性实例4:

[0151] 在40mL小瓶中,在17.6mL的EtOAc中溶解0.3011克(917微摩尔)SBI-DV和395μL(2.72毫摩尔)DVB(80%,工业级)。向该溶液中加入13.0毫克BP0。聚合混合物因此由在3.6固体%下按1:3摩尔比的SBI-DV/DVB和2重量%的BP0(基于SBI-DV和DVB的量)的EtOAc溶液组成。用氮气对该聚合混合物鼓泡10分钟。然后对小瓶加盖并置于80℃砂浴中。在此高温下加热聚合体系17小时。形成白色沉淀,通过真空过滤进行分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL的EtOAc。在腕式摇动器上于室温下摇动小瓶一小时。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL的EtOAc。在腕式摇动器上摇动固体过夜。再次通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。然后将固体在高真空下于110℃干燥过夜。如通过氮吸附所测定该材料具有890.2m²/克的S_{ABET}和0.868cm³/克(p/p°=0.951)的总孔内容积。如通过氩吸附所测定,该材料也具有854.1m²/克

的 S_{ABET} 和 $0.657\text{cm}^3/\text{克}$ ($p/p^\circ=0.951$) 的总孔内容积。

[0152] 实例1:

[0153] 通过向在冰/水浴中冷却至 0°C 的14mL的DCE加入2.7mL氯磺酸制备氯磺酸/1,2-二氯乙烷(DCE)溶液。将该溶液加入到包含0.2330克在制备性实例1中制备的材料(SBI-DV均聚物)的40mL小瓶中,其中该小瓶浸没在冰/水浴中。在 0°C 下5分钟后,将加盖的小瓶从冰浴中取出并置于 85°C 砂浴中。在该高温下18小时后,通过由真空过滤分离固体聚合物材料来使反应停止。将固体用20mL的 CH_2Cl_2 洗涤两次。然后将固体置于包含15mL去离子水的20mL小瓶中。将材料在室温下于水中搁置1小时。然后再次通过真空过滤分离固体并用水洗涤直到水洗pH为约5。然后将固体在高真空下于 80°C 干燥过夜。如通过基于硫重量%的元素分析所测定,该材料的酸等同物为4.10毫摩尔/克。如通过液体滴定所测量,对于该材料的酸等同物为3.14毫摩尔/克。

[0154] 实例2:

[0155] 通过向在冰/水浴中冷却至 0°C 的14mL的DCE加入2.7mL氯磺酸制备氯磺酸/DCE溶液。将该溶液加入到包含0.1694克在制备性实例2中制备的材料(SBI-DV/DVB 3:1摩尔比共聚物)的40mL小瓶中,同时将该小瓶浸没在冰/水浴中。在 0°C 下5分钟后,将加盖的小瓶从冰浴中取出并置于 85°C 砂浴中。在该高温下18小时后,通过由真空过滤分离固体聚合物材料来使反应停止。将固体用20mL的 CH_2Cl_2 洗涤两次。然后将固体置于包含15mL去离子水的20mL小瓶中。将材料在室温下于水中搁置1小时。然后再次通过真空过滤分离固体并用水洗涤直到水洗pH为约5。然后将固体在高真空下于 80°C 干燥过夜。如通过基于硫重量%的元素分析所测定,该材料的酸等同物为4.13毫摩尔/克。如通过液体滴定所测量,对于该材料的酸等同物为4.08毫摩尔/克。

[0156] 实例3:

[0157] 通过向在冰/水浴中冷却至 0°C 的14mL的DCE加入2.7mL氯磺酸制备氯磺酸/DCE溶液。将该溶液加入到包含0.1932克在制备性实例3中制备的材料(SBI-DV/DVB 1:1摩尔比共聚物)的40mL小瓶中,同时将该小瓶浸没在冰/水浴中。在 0°C 下5分钟后,将加盖的小瓶从冰浴中取出并置于 85°C 砂浴中。在该高温下18小时后,通过由真空过滤分离固体聚合物材料来使反应停止。将固体用20mL的 CH_2Cl_2 洗涤两次。然后将固体置于包含15mL去离子水的20mL小瓶中。将材料在室温下于水中搁置1小时。然后再次通过真空过滤分离固体并用水洗涤直到水洗pH为约5。然后将固体在高真空下于 80°C 干燥过夜。如通过基于硫重量%的元素分析所测定,该材料的酸等同物为4.03毫摩尔/克。如通过液体滴定所测量,对于该材料的酸等同物为3.87毫摩尔/克。

[0158] 实例4:

[0159] 通过向在冰/水浴中冷却至 0°C 的14mL的DCE加入2.7mL氯磺酸制备氯磺酸/DCE溶液。将该溶液加入到包含0.2129克在制备性实例4中制备的材料(SBI-DV/DVB 1:3摩尔比共聚物)的40mL小瓶中,同时将该小瓶浸没在冰/水浴中。在 0°C 下5分钟后,将加盖的小瓶从冰浴中取出并置于 85°C 砂浴中。在该高温下18小时后,通过由真空过滤分离固体聚合物材料来使反应停止。将固体用20mL的 CH_2Cl_2 洗涤两次。然后将固体置于包含15mL去离子水的20mL小瓶中。将材料在室温下于水中搁置1小时。然后再次通过真空过滤分离固体并用水洗涤直到水洗pH为约5。然后将固体在高真空下于 80°C 干燥过夜。如通过基于硫重量%的元素分析

所测定,该材料的酸等同物为3.95毫摩尔/克。如通过液体滴定所测量,对于该材料的酸等同物为3.57毫摩尔/克。如通过氩吸附所测定,该材料具有494.1m²/克的S_{ABET}和0.397cm³/克(p/p°=0.952)的总孔内容积。

[0160] 实例5:

[0161] 通过向在冰/水浴中冷却至0℃的12mL的DCE加入2.3mL氯磺酸制备氯磺酸/DCE溶液。将该溶液加入到包含0.190克在制备性实例4中制备的材料(SBI-DV/DVB 1:3摩尔比共聚物)的20mL小瓶中,同时将该小瓶浸没在冰/水浴中。在0℃下5分钟后,将加盖的小瓶从冰浴中取出并置于90℃砂浴中。在该高温下18小时后,通过由真空过滤分离固体聚合物材料来使反应停止。将固体用20mL的CH₂Cl₂洗涤两次。

[0162] 然后将所得固体置于包含氢氧化铵水溶液的20mL小瓶中,所述氢氧化铵水溶液通过向5mL去离子水中加入1.7mL浓氢氧化铵来制备。对小瓶加盖并在室温下使用腕式摇动器摇动过夜。通过由真空过滤分离固体聚合物材料来使反应停止。用去离子水洗涤固体直到滤液pH为约8。然后将固体在高真空下于70℃干燥过夜。通过元素分析测定的该材料的官能团等同物基于硫重量%为3.56毫摩尔/克,并且基于氮重量%为3.56毫摩尔/克。如通过氩吸附所测定,该材料具有462.0m²/克的S_{ABET}和0.365cm³/克(p/p°=0.951)的总孔内容积。

[0163] 实例6:

[0164] 通过向在冰/水浴中冷却至0℃的12mL的DCE加入2.3mL氯磺酸制备氯磺酸/DCE溶液。将该溶液加入到包含0.210克在制备性实例4中制备的材料(SBI-DV/DVB 1:3摩尔比共聚物)的20mL小瓶中,同时将该小瓶浸没在冰/水浴中。在0℃下5分钟后,将加盖的小瓶从冰浴中取出并置于90℃砂浴中。在该高温下18小时后,通过由真空过滤分离固体聚合物材料来使反应停止。将固体用20mL的CH₂Cl₂洗涤两次。

[0165] 然后将所得固体置于包含肼/四氢呋喃(THF)溶液的20mL小瓶中,所述肼/四氢呋喃(THF)溶液通过向5mL的THF中加入1.2mL一水合肼来制备。对小瓶加盖并在室温下使用腕式摇动器摇动过夜。通过由真空过滤分离固体聚合物材料来使反应停止。将固体用50mL的THF洗涤。然后将固体置于具有10mL去离子水的20mL小瓶中。将固体在室温下于水中搁置1小时。然后通过真空过滤分离固体并用去离子水洗涤直到水洗pH为约8。然后将固体在高真空下于70℃干燥过夜。通过元素分析测定的该材料的官能团等同物基于硫重量%为3.32毫摩尔/克,并且基于氮重量%为2.53毫摩尔/克。如通过氩吸附所测定,该材料具有323.0m²/克的S_{ABET}和0.277cm³/克(p/p°=0.950)的总孔内容积。

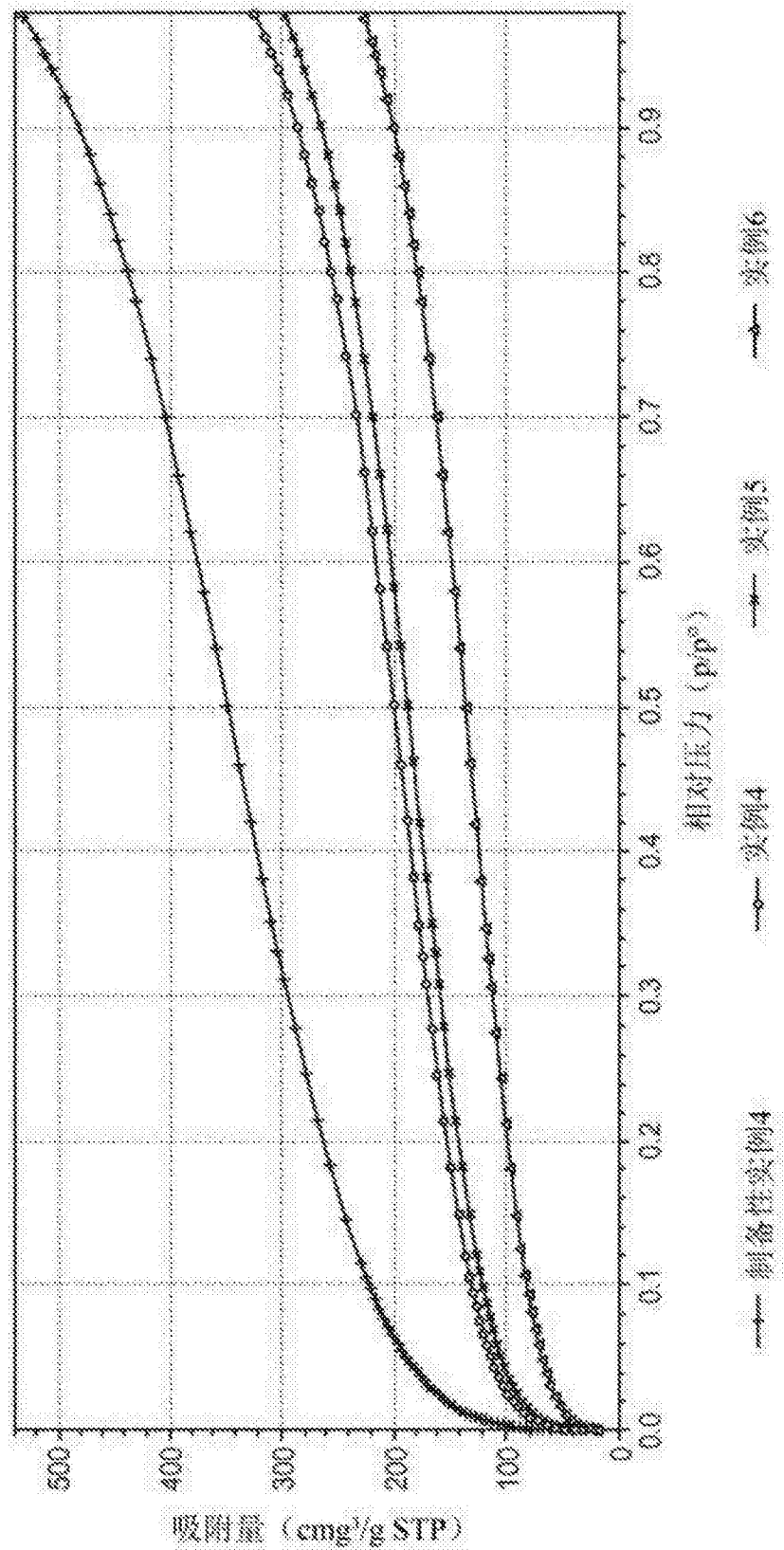


图1

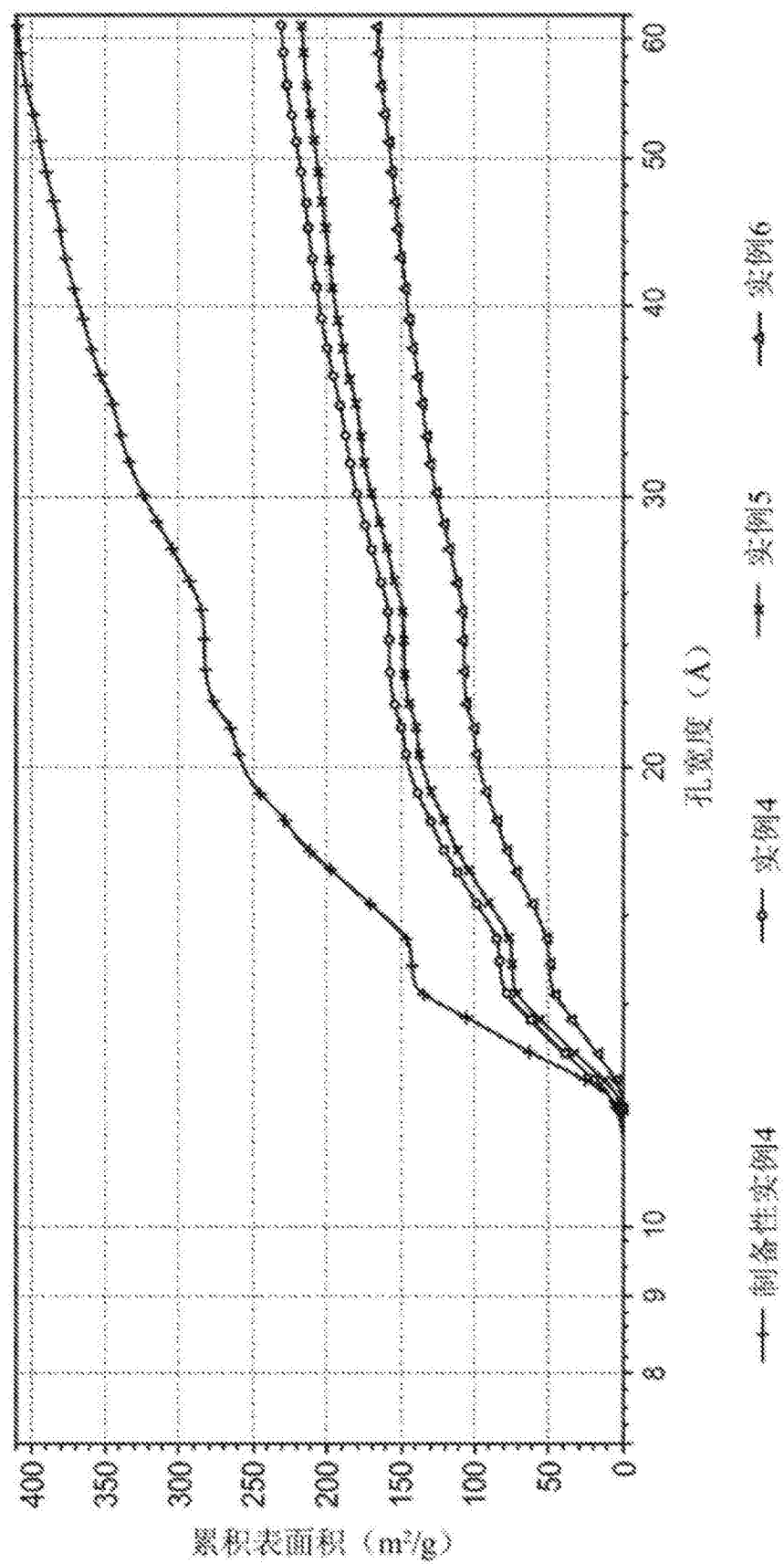


图2