



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106660039 B

(45) 授权公告日 2020.10.27

-
- | | |
|---|--|
| (21) 申请号 201580030189.1 | (72) 发明人 M·S·文德兰德 |
| (22) 申请日 2015.05.28 | (74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
代理人 陈长会 黄海波 |
| (65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106660039 A | (51) Int.Cl.
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/54 (2006.01)
C08F 12/34 (2006.01)
C08F 212/36 (2006.01)
C08F 8/36 (2006.01) |
| (43) 申请公布日 2017.05.10 | (56) 对比文件
CN 105229055 A, 2016.01.06 |
| (30) 优先权数据
62/011,694 2014.06.13 US | 审查员 朱璇雯 |
| (85) PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.06 | |
| (86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/032806 2015.05.28 | |
| (87) PCT国际申请的公布数据
W02015/191291 EN 2015.12.17 | |
| (73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州 | |

权利要求书3页 说明书21页

(54) 发明名称

含磺酸聚合物材料作为胺吸附剂

(57) 摘要

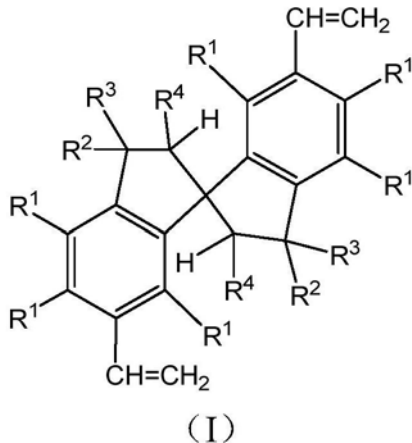
本发明提供了一种捕获碱性含氮化合物的方法。该碱性含氮化合物通过在含磺酸聚合物材料上的吸附(吸附作用)被捕获。该含磺酸聚合物材料是由包含可自由基聚合的螺双茛满单体的可聚合组合物形成的。另外,提供了一种聚合物材料,其是具有至少一个-SO₃H基团的含磺酸聚合物材料和式Q的碱性含氮化合物的反应产物。该聚合物材料具有至少一个式-SO₃⁻(QH⁺)的基团。

1. 一种捕获含氮化合物的方法,所述方法包括:

a) 提供具有至少一个-SO₂OH基团的含磺酸聚合物材料,所述含磺酸聚合物材料包含第一反应混合物的第一反应产物,所述第一反应混合物包含:

i) 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

1) 1重量%至99重量%的式(I)的单体



其中所述重量%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的,

其中

每个R¹为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,其中至少一个R¹为氢;

每个R²独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,或者与连接至同一碳原子的R³结合以形成环状烷基;

每个R³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R²结合以形成环状烷基,或者与连接至相邻碳原子的R⁴结合以形成碳-碳键;并且

每个R⁴独立地为氢,或者与连接至所述相邻碳原子的R³结合以形成碳-碳键;和

2) 1重量%至99重量%的非式(I)的多乙烯基芳族单体,其中所述重量%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的;和

3) 0重量%至25重量%的单乙烯基芳族单体,其中所述重量%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的;和

ii) 含磺酰基化合物;以及

b) 吸附碱性含氮化合物的蒸气到所述含磺酸聚合物材料上,以形成具有至少一个式-SO₃⁻ (碱性含氮化合物·H⁺)的基团的聚合物材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碱性含氮化合物具有不大于150克/摩尔的重均分子量。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述碱性含氮化合物为氨、胍化合物、胺化合物、或含氮杂环化合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中R²与连接至所述同一碳原子的R³结合以形成耦合至一个或多个碳环的环状烷基。

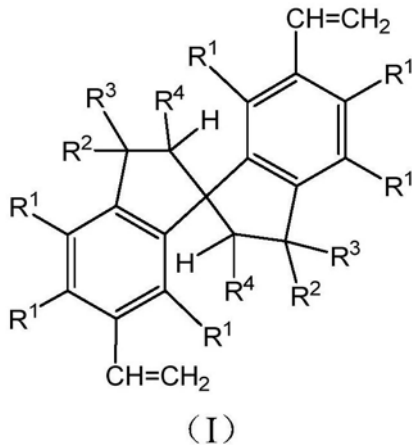
5. 根据权利要求1所述的方法,其中R³与连接至所述同一碳原子的R²结合以形成耦合至一个或多个碳环的环状烷基。

6. 一种具有至少一个式 $-SO_3^-$ (碱性含氮化合物 $\cdot H^+$)的基团的聚合物材料,所述聚合物材料包含酸-碱反应混合物的酸-碱反应产物,所述酸-碱反应混合物包含:

a) 具有至少一个 $-SO_3H$ 基团的含磺酸聚合物材料,所述含磺酸聚合物材料包含第一反应混合物的第一反应产物,所述第一反应混合物包含:

i) 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

1) 1重量%至99重量%的式(I)的单体



其中所述重量%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的,

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,或者与连接至同一碳原子的 R^3 结合以形成环状烷基;

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 结合以形成环状烷基,或者与连接至相邻碳原子的 R^4 结合以形成碳-碳键;并且

每个 R^4 独立地为氢,或者与连接至所述相邻碳原子的 R^3 结合以形成碳-碳键;和

2) 1重量%至99重量%的非式(I)的多乙烯基芳族单体,其中所述重量%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的;和

3) 0重量%至25重量%的单乙烯基芳族单体,其中所述重量%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的;和

ii) 含磺酰基化合物;以及

b) 碱性含氮化合物。

7. 根据权利要求6所述的聚合物材料,其中每个 R^2 和每个 R^3 为烷基。

8. 根据权利要求6所述的聚合物材料,其中 R^4 为氢。

9. 根据权利要求6所述的聚合物材料,其中式(I)的化合物为3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二乙烯基。

10. 根据权利要求6所述的聚合物材料,其中 R^2 与连接至所述同一碳原子的 R^3 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基。

11. 根据权利要求6所述的聚合物材料,其中 R^3 与连接至所述同一碳原子的 R^2 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基。

12. 根据权利要求6所述的聚合物材料,其中所述含磺酸聚合物材料为颗粒或小珠的形式。

13. 根据权利要求6所述的聚合物材料,其中所述具有式 $-SO_3^-$ (碱性含氮化合物 $\cdot H^+$)的基团的聚合物材料为多孔的。

14. 根据权利要求6所述的聚合物材料,其中所述含磺酸聚合物材料具有等于至少 $50m^2/$ 克的BET表面积。

15. 根据权利要求6至14中任一项所述的聚合物材料,其中所述碱性含氮化合物具有不大于150克/摩尔的重均分子量。

16. 根据权利要求15所述的聚合物材料,其中所述碱性含氮化合物为氨、肼化合物、胺化合物、或含氮杂环化合物。

含磺酸聚合物材料作为胺吸附剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年6月13日提交的美国临时专利申请62/011694的优先权,其公开内容全文以引用方式并入。

技术领域

[0003] 本发明提供了一种捕获含磺酸聚合物材料上的碱性含氮化合物的方法以及由该捕获得到的材料。

背景技术

[0004] 氨是常用的化学物质并且存在于许多不同的环境中。例如,在其中无水氨用作肥料或其中存在动物排泄物但可能通风不足的农场里,或在使用含氨清洁剂的办公室和房屋中,氨在多种制造位点处存在以用于广泛范围的化学反应。

[0005] 氨蒸气可造成显著的健康风险。例如,在美国,对于氨蒸气,OSHA已设定25ppm的8小时暴露极限,并且NIOSH最近将IDLH(即刻威胁生命和健康浓度)水平从500ppm降低至300ppm。即,暴露于浓度大于300ppm的氨蒸气30分钟可导致死亡或对健康不可逆的损害。

[0006] 因为患病率和氨的潜在健康风险这两者,已经开发出各种呼吸产品以降低对这种化合物的暴露以及对其它挥发性含氮化合物如胺类的暴露。这些呼吸产品通常包含吸附剂,所述吸附剂可捕获氨或挥发性胺类,从而将它们从空气中去除。活性炭是最常用的吸附剂。活性炭是微孔的并且是用于多种化合物诸如挥发性有机化合物(VOC)通过物理吸附机制的优异的吸附剂。物理吸附的化合物被吸附但不与活性炭的表面发生化学反应。

[0007] 不像许多挥发性有机化合物那样,氨和挥发性胺类通常没有通过物理吸附被有效地捕获。相反,氨和挥发性胺类通常通过化学吸附被更有效地捕获,其中化合物与吸附剂本身或者与浸渍到吸附剂中的化合物发生化学反应。已作出很多努力来用各种可与氨和挥发性胺类发生反应的材料浸渍活性炭。例如,已用各种酸诸如硫酸和磷酸浸渍活性炭。

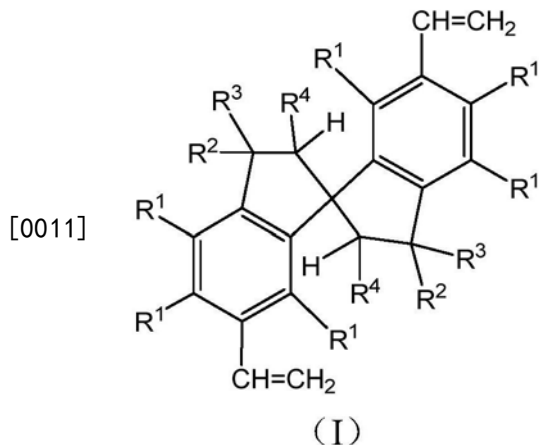
[0008] 虽然作为氨和挥发性胺类的吸附剂,经浸渍的活性炭趋于比活性炭本身更有效,但所用的浸渍化学物质可降低活性炭对其它挥发性有机化合物(VOC)的吸附容量。即,浸渍化学物质占据活性炭的孔并减少可用于通过物理吸附机制捕获其它挥发性有机化合物的表面积。

发明内容

[0009] 提供了一种捕获碱性含氮化合物的方法。该碱性含氮化合物通过在含磺酸聚合物材料上的吸附被捕获。该含磺酸聚合物材料是由包含可自由基聚合的螺双茛满(spirobisindane)单体的可聚合组合物形成的。另外,提供了一种具有至少一个式 $-SO_3^-$ (QH⁺)的基团的聚合物材料。该聚合物材料是具有至少一个 $-SO_3H$ 基团的含磺酸聚合物材料和式Q的碱性含氮化合物的反应产物。

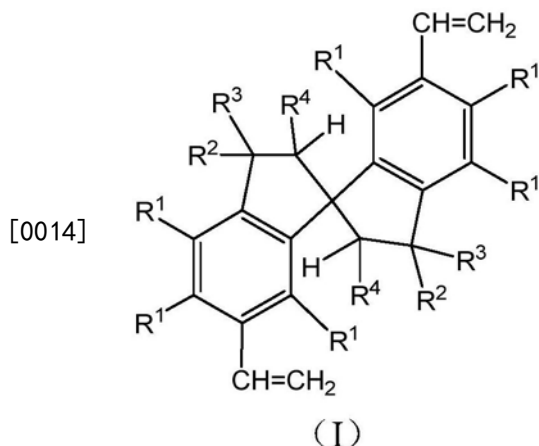
[0010] 在第一方面,提供了一种捕获含氮化合物的方法。该方法包括提供具有至少一个-

SO₃H基团的含磺酸聚合物材料。该含磺酸聚合物材料包含含有(i)前体聚合物材料和(ii)含磺酰基化合物的第一反应混合物的第一反应产物。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。



[0012] 在式(I)中,每个R¹为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,其中至少一个R¹为氢。每个R²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R³结合以形成环状烷基,或者与连接至所述同一碳原子的R³结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基。每个R³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R²结合以形成环状烷基,与连接至所述同一碳原子的R²结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基,或者与连接至相邻碳原子的R⁴结合以形成碳-碳键。每个R⁴独立地为氢,或者与连接至所述相邻碳原子的R³组合以形成碳-碳键。该方法还包括吸附所述含磺酸聚合物材料上的式Q的碱性含氮化合物以形成具有至少一个式-SO₃⁻(QH⁺)的基团的聚合物材料。

[0013] 在第二方面,提供了具有至少一个式-SO₃⁻(QH⁺)的基团的聚合物材料,所述聚合物材料包含含有(a)具有至少一个-SO₃H基团的含磺酸聚合物材料和(b)式Q的碱性含氮化合物的酸-减反应混合物的酸-减反应产物。含磺酸聚合物材料包含含有(i)前体聚合物材料和(ii)含磺酰基化合物的第一反应混合物的第一反应产物。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。



[0015] 在式(I)中,每个R¹为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,其中至少一个R¹为氢。每个R²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R³结合以形成环状烷基,或者与连接至所述同一碳原子的R³结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基。每个R³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R²结合以形成环状

烷基,与连接至所述同一碳原子的 R^2 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基,或者与连接至相邻碳原子的 R^4 结合以形成碳-碳键。每个 R^4 独立地为氢,或者与连接至所述相邻碳原子的 R^3 结合以形成碳-碳键。

具体实施方式

[0016] 提供了一种用于捕获具有至少一个硫酸($-SO_3H$)基团的含磺酸聚合物材料上的式Q的碱性含氮化合物的方法。捕获所述碱性含氮化合物导致形成具有 $-SO_3^-(QH^+)$ 基团的聚合物材料。另外,提供了一种具有式 $-SO_3^-(QH^+)$ 的基团的聚合物材料。该聚合物材料是具有至少一个 $-SO_3H$ 基团的含磺酸聚合物材料和式Q的碱性含氮化合物的反应产物。

[0017] 术语“一个”、“一种”和“该”、“所述”可互换使用,“至少一个(种)”是指一个(种)或多个(种)所述要素。

[0018] 术语“卤素”是指为卤素原子的基团的单价基团。卤素可为氟、氯、溴或碘。

[0019] 术语“烷基”是指为烷烃的基团的单价基团。烷基基团可具有1至20个碳原子。烷基基团可为直链的、支链的、环状的,或它们的组合。当烷基为直链的时,其可具有1至20个碳原子。当烷基为支链的或环状的时,其可具有3至20个碳原子。

[0020] 术语“芳基”是指为芳族碳环化合物的基团的一价基团。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意的环。所述另外的环可为芳族的、脂族的、或它们的组合。芳基基团通常具有5至20个碳原子,或6至10个碳原子。

[0021] 术语“烷芳基”是指被至少一个烷基基团取代的芳基基团。烷芳基基团含有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。

[0022] 术语“芳烷基”是指被至少一个芳基基团取代的烷基基团。芳烷基基团含有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。

[0023] 术语“碳环基团”是指脂族或芳族碳环结构。碳环基团可为饱和的、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。

[0024] 术语“聚合物”既指由一种单体制得的聚合物材料如均聚物,又指由两种或更多种单体制得的聚合物材料如共聚物、三元共聚物等。同样,术语“聚合”是指制备聚合物材料的工艺,所述聚合物材料可为均聚物、共聚物、三元共聚物等。

[0025] 术语“吸附(sorb)”、“吸附(sorbing)”和“吸附作用(sorption)”是指在吸附剂的表面上吸附化合物、吸收化合物、或吸附和吸收化合物两者。术语“吸附剂”是指能够通过吸附作用、吸收作用或两者来吸附化合物的材料。吸附机制可基于化学吸附、物理吸附或两者。

[0026] 术语“微孔”是指直径小于2纳米的孔。

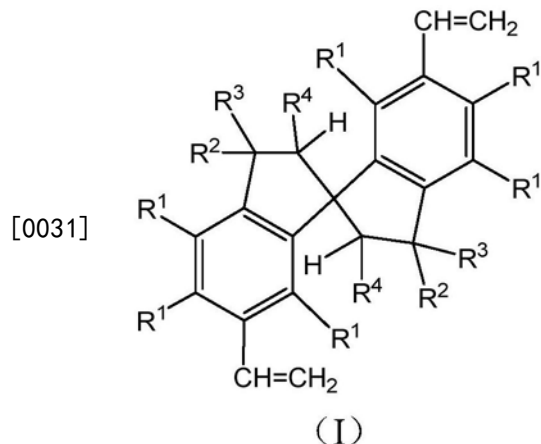
[0027] 术语“中孔”是指直径在2至50纳米范围内的孔。

[0028] 术语“大孔”是指直径大于50纳米的孔。

[0029] 在第一方面,提供了一种捕获含氮化合物的方法。该方法包括提供具有至少一个 $-SO_3H$ 基团的含磺酸聚合物材料。含磺酸聚合物材料包含含有(i)前体聚合物材料和(ii)含磺酰基化合物的第一反应混合物的第一反应产物。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可自由基聚合的螺双茛满单体。该方法还包括吸附所述含磺酸聚合物材料上的式Q的碱性含氮化合物以形成具有至少一个式 $-SO_3^-(QH^+)$ 的基团的聚合物材料。含氮化合物通过酸-碱反应进行吸附并且不共价键合到含磺酸聚合物材料。

[0030] 通过用含磺酰基化合物处理前体聚合物材料来制备含磺酸聚合物材料。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。



[0032] 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 结合以形成环状烷基,或者与连接至所述同一碳原子的 R^3 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基。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 结合以形成环状烷基,与连接至所述同一碳原子的 R^2 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基,或者与连接至相邻碳原子的 R^4 结合以形成碳-碳键。每个 R^4 独立地为氢,或者与连接至所述相邻碳原子的 R^3 组合以形成碳-碳键。

[0033] 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。对于 R^1 而言合适的卤素基团包括但不限于氯和溴。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。在许多实施方案中,芳基基团为苯基。合适的烷芳基和芳烷基基团常常包含具有至多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具有至多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。示例性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。示例性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。

[0034] 在式(I)的单体中至少一个 R^1 为氢。在一些实施方案中,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由前体聚合物材料形成含磺酸聚合物材料期间以引入磺酸基团($-SO_3H$)的位置。即,在含磺酸聚合物材料中,由式(I)单体制备的前体聚合物材料中等于氢的 R^1 基团中的一个被磺酸基团所取代。

[0035] 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 结合以形成环状烷基,或者与连接至所述同一碳原子的 R^3 结合以形成稠合至一个或多

个碳环的环状烷基。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。在许多实施方案中,芳基基团为苯基。合适的烷芳基和芳烷基基团常常包含具有至多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具有至多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。示例性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。示例性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。在许多实施方案中,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个碳原子并且可为芳族的(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性环状烷基为茚基(即,茚的单价原子团)。

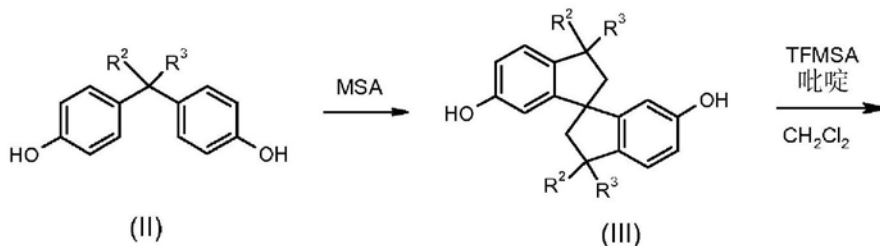
[0036] 每个 R^3 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基,与连接至同一碳原子的 R^2 结合以形成环状烷基,与连接至所述同一碳原子的 R^2 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基,或者与连接至相邻碳原子的 R^4 结合以形成碳-碳键。合适的烷基基团常常具有至多20个碳原子、至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。例如,烷基基团可具有1至10个碳原子、3至10个碳原子、1至6个碳原子、3至6个碳原子或1至4个碳原子。合适的芳基基团常常具有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子。在许多实施方案中,芳基基团为苯基。合适的烷芳基和芳烷基基团常常包含具有至多12个碳原子、至多10个碳原子或至多6个碳原子的芳基基团和具有至多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。示例性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。示例性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。在许多实施方案中,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个碳原子并且可为芳族的(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性环状烷基为茚基(即,茚的单价原子团)。

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

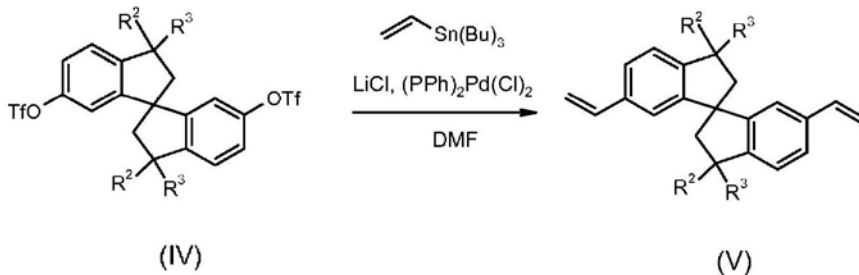
[0038] 在式(I)的单体的一些具体的实施方案中, R^1 为氢或卤素, R^2 为具有1至10个碳原子(例如,1至6个碳原子、1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子)的烷基, R^3 为具有1至10个碳原子(例如,1至6个碳原子、1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子)的烷基,并且 R^4 为氢。在式(I)的单体的其它更具体的实施方案中,每个 R^1 为氢, R^2 为具有1至6个碳原子(例如,1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子)的烷基, R^3 为具有1至6个碳原子,例如1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子)的烷基,并且 R^4 为氢。在式(I)的单体的甚至更具体的实施方案中,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'-螺双茚满-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A所示制备,其中所有的 R^1 和 R^4 基团均为氢,并且其中所有的 R^2 和 R^3 基团均为烷基或氢。

[0040] 反应方案A



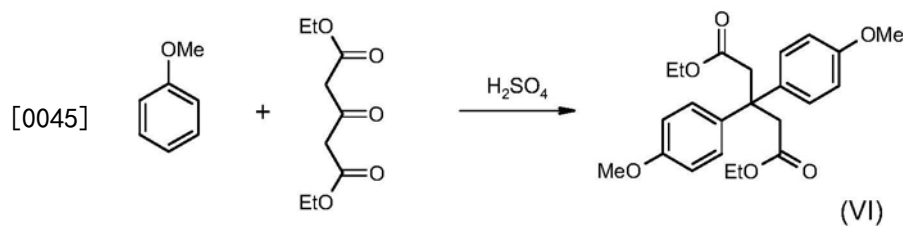
[0041]

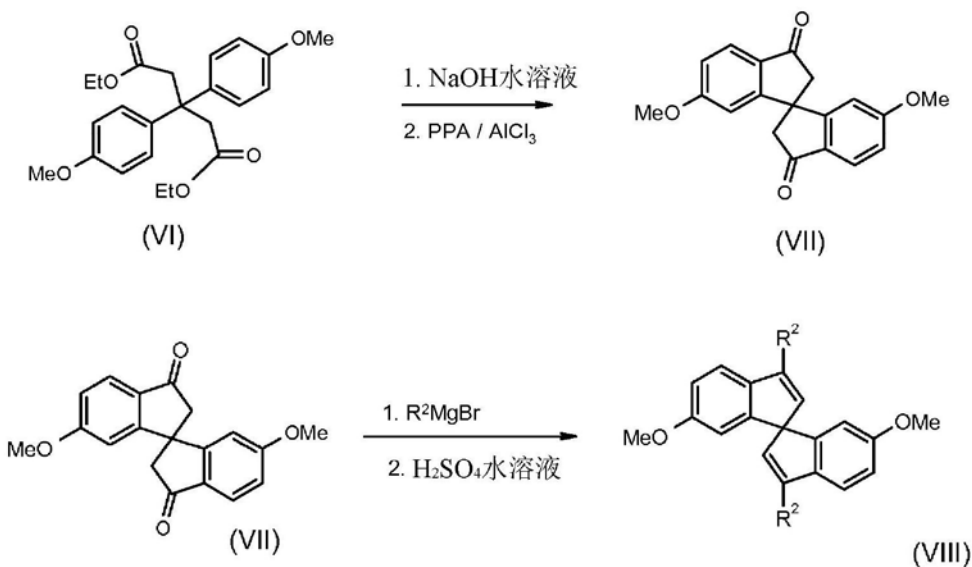


[0042] 使式(II)的双酚化合物与甲磺酸(MSA)反应以产生式(III)的螺双茛满-6,6'-二醇化合物。可使此螺双茛满-6,6'-二醇与三氟甲磺酸酐(TFMSA)在吡啶和溶剂如二氯甲烷的存在下反应以产生式(IV)的螺双茛满-6,6'-双三氟甲磺酸酯化合物。随后可使螺双茛满-6,6'-双三氟甲磺酸酯化合物经受Stille偶联反应以产生式(V)的螺双茛满-6,6'-二乙烯基化合物。即,可使式(IV)的化合物与三丁基(乙烯基)锡在氯化锂、钯催化剂和溶剂诸如N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的存在下反应以引入可聚合基团。关于此合成方法的细节在从作为式(II)的化合物的双酚A开始制备单体3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二乙烯基的实施例部分中有进一步的描述。

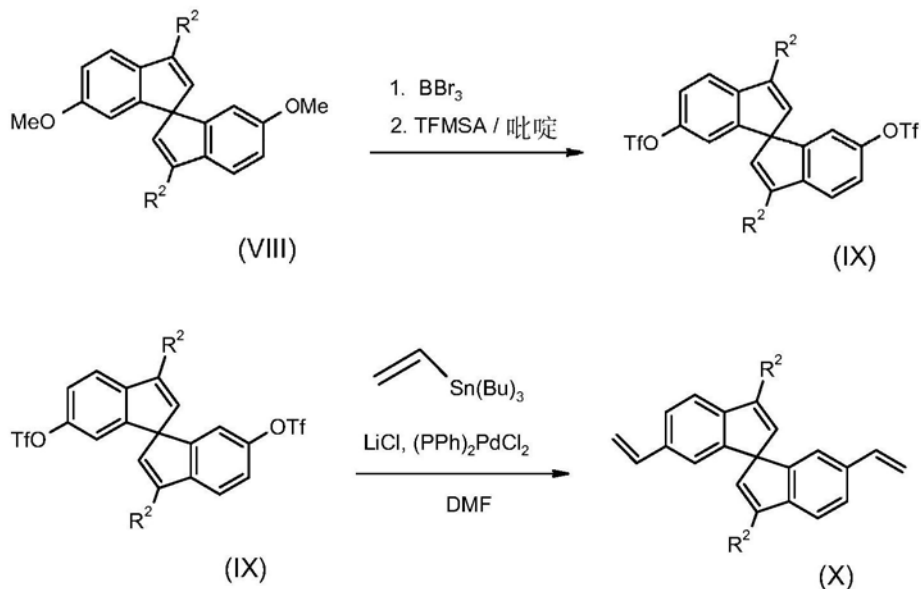
[0043] 式(I)的单体可以如反应方案B所示制备,其中 R^3 和 R^4 组合以形成碳-碳双键,并且其中 R^2 为烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。

[0044] 反应方案B





[0046]



[0047] 在二酮(化合物(VII))的形成中涉及的化学描述于有机化学通讯(Org.Lett.) 2008年第10期第2641页中。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化合物(VI)。该反应之后进行水解,并然后进行由聚磷酸(PPA)和三氯化铝(AlCl₃)介导的傅-克酰基化(Friedel-Crafts acylation)以形成化合物(VII)。各种式(I)的单体可由二酮(化合物(VII))使用格利雅(Grignard)反应来制备。这种类型的反应在使用R²MgBr作为格利雅试剂的反应方案B中举例说明。在用硫酸水溶液处理后形成脱水螺双茚满(化合物(VIII))。化合物(VIII)与三溴化硼(BBr₃)反应以将甲氧基基团转化成羟基基团。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、钯催化剂和溶剂诸如N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的存在下反应。该反应,其常常被称为Stille偶合反应,引入如化合物(X)中所示的聚合型基团。

[0048] 用于制备前体聚合物材料的可聚合组合物至少包含式(I)的单体。在一些实施方案中,仅可聚合组合物中的单体具有式(I),并且前体聚合物材料为均聚物。在其它实施方

案中,可聚合组合物包含式(I)的单体和至少一个不具有式(I)的共聚单体。此类前体聚合物材料为共聚物。

[0049] 常常选择共聚单体以制备多孔的前体聚合物材料。在一些实施方案中,共聚单体包括一种或多种多乙烯基芳族单体。术语“多乙烯基芳族单体”是指不具有式(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。所述另外的环可为芳族的、脂族的、或它们的组合。环中的任一个可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。多乙烯基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)。

[0050] 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。为了制备具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。

[0051] 在一些实施方案中,可聚合组合物可包含1重量%至99重量%的式(I)的单体和1重量%至99重量%的多乙烯基芳族单体。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%的多乙烯基芳族单体、20重量%至80重量%的式(I)的单体和20重量%至80重量%的多乙烯基芳族单体、30重量%至70重量%的式(I)的单体和30重量%至70重量%的多乙烯基芳族单体、或40重量%至60重量%的式(I)的单体和40重量%至60重量%的多乙烯基芳族单体。所述重量百分比基于可聚合组合物中单体的总重量计。

[0052] 在其它实施方案中,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%的多乙烯基芳族单体。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%的多乙烯基芳族单体、70重量%至99重量%的式(I)的单体和1重量%至30重量%的多乙烯基芳族单体、80重量%至99重量%的式(I)的单体和1重量%至20重量%的多乙烯基芳族单体、或90重量%至99重量%的式(I)的单体和1重量%至10重量%的多乙烯基芳族单体。所述重量百分比基于可聚合组合物中单体的总重量计。

[0053] 一些多乙烯基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意的环。所述另外的环可为芳族的、脂族的、或它们的组合。环中的任一个可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。示例性单乙烯基芳族单体包括但不限于苯乙烯、乙基苯乙烯等。

[0054] 在一些实施方案中,多乙烯基芳族单体包含至多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。所述重量百分比基于单乙烯基芳族单体和多乙烯基芳族单体的总重量计。

[0055] 考虑到多乙烯基芳族单体中可能存在杂质,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%的多乙烯基芳族单体。在另一个实施例中,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%的多乙烯基芳族单体。在另一个实施例中,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%的多乙烯基芳族单体。如果期望为多孔的聚合物材料,则单乙烯基芳族单体的量通常被选择为少于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。所述重量百分比基于可聚合组合物中单体的总重量计。

[0056] 在一些实施方案中,微孔的聚合物材料是期望的。为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%的多乙烯基芳族单体。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%的多乙烯基芳族单体。在另一个实施例中,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%的多乙烯基芳族单体。在另一个实施例中,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%的多乙烯基芳族单体。所述重量百分比基于可聚合组合物中单体的总重量计。

[0057] 除各种单体外,可聚合组合物通常还包含用于自由基聚合反应的引发剂。可使用任一种合适的自由基引发剂。在一些实施方案中,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。在其它实施方案中,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被选择为可与可聚合组合物中包含的单体混溶。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。所述重量百分比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。

[0058] 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。示例性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. duPont de Nemours Co., Wilmington, DE) 商购获得的那些,例如VAZO64(2,2'-偶氮双(异丁腈),其常被称为AIBN)和VAZO 52(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))。其它偶氮化合物可从美国弗吉尼亚州里士满的和光化工美国公司(Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA) 商购获得,例如V-601(二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯))、V-65(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))和V-59(2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈))。有机过氧化物包括但不限于双(1-氧代芳基)过氧化物如过氧化苯甲酰(BPO)、双(1-氧代烷基)过氧化物如过氧化月桂酰和二烷基过氧化物如过氧化二枯基或二叔丁基过氧化物以及它们的混合物。活化热引发剂所需的温度常常在25°C至160°C、30°C至160°C或40°C至160°C的范围内。

[0059] 合适的氧化还原引发剂包括芳基亚磺酸盐、三芳基硫鎓盐与呈氧化态的金属、过氧化物或过硫酸盐的组合。具体的芳基亚磺酸盐包括四烷基铵芳基亚磺酸盐如四丁基铵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)、Co(III)、Ag(I)、Ag(II)、Cu(II)、Ce(III)、Al(III)、Mo(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。

[0060] 可聚合组合物通常也包含溶剂。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被选择为可与可聚合组合物中包含的单体混溶。换句话说,可聚合组合物中的单体通常溶于一种或多种溶剂中。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。通过在聚合物过程中延迟增长的聚合物链的相分离的起始点,孔隙率常常可被提高。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。溶解度参数计算可用于选择接近聚合物材料的参数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。

[0061] 增长的聚合物链的相分离起始点也可通过降低聚合速率来延迟。速率可以通过使用较低的聚合温度和选择在较低温度下活化的引发剂来降低。加入到可聚合组合物中的引发剂的量也可影响反应速率。即,反应速率通常随着添加更高量的引发剂而增大。

[0062] 另外,可聚合组合物的固体百分比可影响聚合速率。通常,较低固体百分比趋于有利于孔隙率。基于可聚合组合物的总重量计,固体百分比常常在0.5重量%至80重量%、1重量%至80重量%、1重量%至70重量%、1重量%至60重量%、1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%、2重量%至10重量%、1重量%至8重量%、2重量%至8重量%、1重量%至6重量%或2重量%至6重量%的范围内。

[0063] 如果需要,可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。如果期望多孔聚合物材料,则可使用上文所述的原理来选择可聚合组合物和反应条件。

[0064] 聚合产物,其为前体聚合物材料,可为单一的,其可容易地分裂开以用于洗涤和用于去除任何多余的单体。经洗涤的产物可经干燥以形成粉末。另选地,如果使用悬浮聚合方法或乳液聚合方法,则聚合产物可为小珠或颗粒的形式。

[0065] 前体聚合物材料可为多孔的。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。总孔隙率可基于在接近0.95或更高的相对压力下吸附的氮气或氩气的总量来计算。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 $0.45\text{cm}^3/\text{克}$ 。总孔隙率可为例如至多 $1.2\text{cm}^3/\text{克}$ 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 $0.90\text{cm}^3/\text{克}$ 。

[0066] 前体聚合物材料的总孔隙率和孔尺寸分布可通过选择可聚合组合物中单体和反应条件诸如溶剂选择、可聚合组合物的固体百分比以及聚合速率来改变。在许多实施方案中,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,孔隙率可主要为微孔的。可将各种不具有式(I)的多乙烯基芳族单体添加到可聚合组合物中以制备具有微孔和中孔的前体聚合物材料。因为多乙烯基芳族单体的量相对于式(I)的单体增加,因此可归因于微孔的总孔隙率的百分比

趋于降低。

[0067] 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。微孔趋于增大含磺酰基材料的吸附容量(例如,增大挥发性胺类的吸附容量),趋于改善吸附动力学(例如,挥发性胺类在含磺酰基材料上可被更快或更有效地吸附),或两者。

[0068] 总表面积可由对于在小于0.35、小于0.30、小于0.25、或小于0.20的相对压力下吸附惰性气体诸如氩气的等温线数据的BET(比表面积测试(Brunauer-Emmett, and Teller))分析来计算。总表面积常常为至少50m²/克、至少100m²/克、至少200m²/克、至少400m²/克或至少600m²/克。前体聚合物材料的总表面积可为例如至多1000m²/克或更高、至多900m²/克、至多850m²/克,或至多800m²/克。

[0069] 前体聚合物材料随后用含磺酰基化合物进行处理。该反应将至少一个含磺酰基基团引入前体聚合物材料中。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R¹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,可将含磺酰基基团加成入前体聚合物材料中的双键中,在所述前体聚合物材料中基团R³和R⁴结合以形成碳-碳双键。

[0070] 前体聚合物材料和含磺酰基化合物之间的反应的反应产物为含磺酰基聚合物。如果含磺酰基基团为磺酸基团,则含磺酰基聚合物为含磺酸聚合物。如果含磺酰基基团不为磺酸基团,则含磺酰基聚合物为中间体聚合物材料,其进一步反应以形成含磺酸聚合物材料。含磺酰基聚合物材料具有至少一个被含磺酰基基团取代的芳族环。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。在含磺酰基聚合物材料中每个芳族环通常具有不超过一个含磺酰基基团。

[0071] 在一些实施方案中,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于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诸如例如在约0°C的温度下加入前体聚合物材料中。初始反应可为完全放热反应,因此,如果不够注意,那么溶剂可以在添加过程中沸腾。在合并反应物后,温度常常升高至任何所需的温度诸如室温至最高与回流条件相关联的温度。反应时间可以在几分钟至24小时的范围内。可以改变反应时间和反应温度,以制备具有不同量的含磺酰基基团的中间体含磺酰基聚合物材料。含磺酰基聚合物材料已连接-SO₂X基团,其中X为卤素,诸如氯。然后将具有连接的-SO₂X基团的中间体含磺酰基聚合物材料置于水中以将-SO₂X基团转化成-SO₃H基团。-SO₂X基团转化成-SO₃OH基团常常在室温下在5分钟内、在10分钟内、在20分钟内、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小时内发生。

[0072] 在其它实施方案中,前体聚合物材料与浓硫酸反应,或在催化剂诸如硫酸银的存在下与浓硫酸反应。该反应的产物为含磺酸聚合物材料。当催化剂存在时,反应通常更快进行。在有或没有催化剂的情况下,反应温度通常在室温(例如,20°C至25°C)至150°C的范围内、在室温至125°C的范围内,或在室温至100°C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。因为具有卤化的磺酸,因此可以改变反应时间和

反应温度,以制备具有不同量的磺酸基团的聚合物材料。

[0073] 通常,希望将尽量多的含磺酰基基团(例如,磺酸基团)引入前体聚合物材料中。使用过量的含磺酰基化合物。即,在前体聚合物材料中,含磺酰基化合物的摩尔数可为至多芳族环的摩尔数的10倍。如果希望具有较少的含磺酰基基团,那么可以降低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,在一些实施方案中,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。

[0074] 含磺酸聚合物材料通常包含每克至少0.2毫当量的 $-SO_3H$ 。在一些实施方案中, $-SO_3H$ 的量在含磺酸聚合物材料的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。可使用任何合适的方法来确定每克的毫当量数。在一个优选的方法中,含磺酸聚合物材料的总硫含量通过元素分析来确定。

[0075] 含磺酸聚合物材料可吸附碱性含氮化合物。即,含磺酸聚合物材料可用于捕获碱性含氮化合物。碱性含氮化合物不共价键合到含磺酸聚合物材料。相反,在含磺酸聚合物材料和含氮化合物之间的交互作用为酸-碱反应并且通常导致形成盐。式Q的碱性含氮化合物与磺酸基团经受酸-碱反应以形成式 $-SO_3^-(QH^+)$ 的基团。例如,当碱性含氮化合物为氨时,含磺酸聚合物材料上的至少一些 $-SO_3$ 基团转化成 $-SO_3^-(NH_4^+)$ 基团。

[0076] 可将碱性含氮化合物归类为路易斯碱、布朗斯特-劳里碱或这两者。合适的碱性含氮化合物常常具有低分子量(例如,不大于150克/摩尔)。即,含氮化合物可在室温下或接近室温下为挥发性的,或者可在使用条件下为挥发性的。含氮化合物的示例包括但不限于氨、胍化合物、胺化合物(例如烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、烷醇胺、亚烷基二胺、芳胺)和含氮杂环(饱和的及不饱和的)化合物。具体的碱性含氮化合物包括例如氨、胍、甲基胍、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、乙醇胺、环己胺、吗啉、吡啶、苄胺、苯胍、乙二胺和1,3-丙二胺。

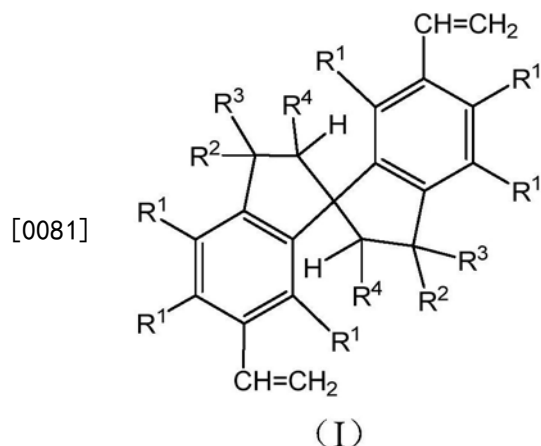
[0077] 吸附的碱性含氮单体的量与含磺酸聚合物上的磺酸基团的数目有关。即,含磺酸聚合物的最大吸附容量等于每克含磺酸聚合物材料的磺酸基团的摩尔数。通常,可吸附每克含磺酸聚合物材料至少0.2毫当量的含氮化合物。在一些实施方案中,吸附的量在含磺酸聚合物材料的0.2毫当量每克至7毫当量每克的范围内、0.2毫当量每克至6毫当量每克的范围内、0.2毫当量每克至5毫当量每克的范围内、0.2毫当量每克至4.5毫当量每克的范围内、0.5毫当量每克至4毫当量每克的范围内、1毫当量每克至4毫当量每克的范围内、2毫当量每克至4毫当量每克的范围内,或3毫当量每克至4毫当量每克的范围内。可使用任何合适的方法来确定每克的毫当量数。一种合适的方法在以下实施例部分中进行了描述。

[0078] 可使用任何吸附含磺酸聚合物材料上的式Q的碱性含氮化合物的方法。该方法可用于例如确定是否已暴露于氨或其它挥发性碱性含氮化合物。在一些实施方案中,通过含磺酸聚合物吸附碱性含氮化合物以及相继形成式 $-SO_3^-(QH^+)$ 的基团在用于检测式Q的碱性含氮化合物存在或不存在的传感器组分中存在。

[0079] 式Q的碱性含氮化合物的吸附的量可使用任何合适的分析方法来确定。例如,可对具有可能已暴露于碱性含氮化合物的含磺酸聚合物材料的元素氮进行分析。在另一个实施

例中, $-SO_3H$ 基团的量可在含磺酸聚合物材料潜在暴露于碱性含氮化合物之前或之后被确定。 $-SO_3H$ 基团的摩尔数减小应与所吸附的碱性含氮化合物的摩尔数成比例。

[0080] 在另一方面, 提供了一种由吸附在具有至少一个 $-SO_3H$ 基团的含磺酸聚合物材料上的式Q的碱性含氮化合物所得的聚合物材料。所得聚合物材料具有至少一个式 $-SO_3^- (QH^+)$ 的基团。更具体地, 该聚合物材料包含含有 (a) 具有至少一个 $-SO_3H$ 基团的含磺酸聚合物材料和 (b) 式Q的碱性含氮化合物的酸-碱反应混合物的酸-碱反应产物。含磺酸聚合物材料包含含有 (i) 前体聚合物材料和 (ii) 含磺酰基化合物的第一反应混合物的第一反应产物。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。



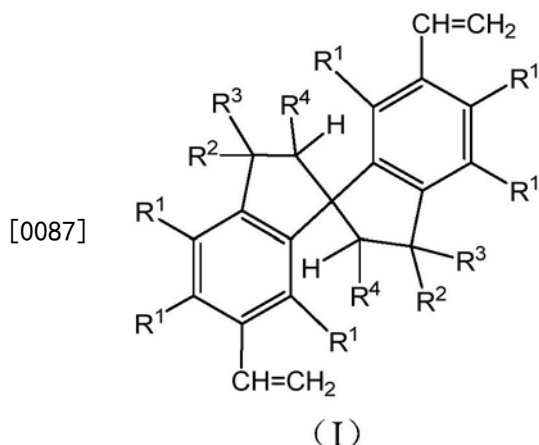
[0082] 在式 (I) 中, 每个 R^1 为氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基, 其中至少一个 R^1 为氢。每个 R^2 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基, 与连接至同一碳原子的 R^3 结合以形成环状烷基, 或者与连接至所述同一碳原子的 R^3 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基。每个 R^3 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基, 与连接至同一碳原子的 R^2 结合以形成环状烷基, 与连接至所述同一碳原子的 R^2 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基, 或者与连接至相邻碳原子的 R^4 结合以形成碳-碳键。每个 R^4 独立地为氢, 或者与连接至所述相邻碳原子的 R^3 组合以形成碳-碳键。

[0083] 在该方面, 聚合物材料可具有仅 $-SO_3^- (QH^+)$ 基团或可包含 $-SO_3H$ 基团和 $-SO_3^- (QH^+)$ 基团两者的混合物。如果含磺酸聚合物材料的最大吸附容量没有达到, 则 $-SO_3H$ 基团和 $-SO_3^- (QH^+)$ 基团的混合物将存在。如果吸附容量已经达到或几乎达到, 则聚合物材料将具有仅 $-SO_3^- (QH^+)$ 基团 (即, 无 $-SO_3H$ 或具有不可检测量的 $-SO_3H$ 基团)。

[0084] 前体聚合物材料、含磺酸聚合物材料和具有 $-SO_3^- (QH^+)$ 基团的聚合物材料均为交联的。

[0085] 各种实施方案提供了捕获含氮化合物的方法以及由含磺酸聚合物材料捕获含氮化合物得到的聚合物材料。

[0086] 实施方案1是一种捕获含氮化合物的方法。所述方法包括提供具有至少一个 $-SO_3H$ 基团的含磺酸聚合物材料。所述含磺酸聚合物材料包含含有 (i) 前体聚合物材料和 (ii) 含磺酰基化合物的第一反应混合物的第一反应产物。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。



[0088] 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 结合以形成环状烷基,或者与连接至所述同一碳原子的 R^3 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基。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 结合以形成环状烷基,与连接至所述同一碳原子的 R^2 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基,或者与连接至相邻碳原子的 R^4 结合以形成碳-碳键。每个 R^4 独立地为氢,或者与连接至所述相邻碳原子的 R^3 组合以形成碳-碳键。所述方法还包括吸附所述含磺酸聚合物材料上的式Q的碱性含氮化合物以形成具有至少一个式 $-SO_3^-(QH^+)$ 的基团的聚合物材料。

[0089] 实施方案2是根据实施方案1所述的方法,其中每个 R^1 为氢或卤素。

[0090] 实施方案3是根据实施方案1或2所述的方法,其中每个 R^2 和每个 R^3 为烷基。

[0091] 实施方案4是根据实施方案1至3中任一项所述的方法,其中 R^4 为氢。

[0092] 实施方案5是根据实施方案1至4中任一项所述的方法,其中式(I)的化合物为3,3',3'',3'''-四甲基-1,1'-螺双茚满-6,6'-二乙烯基。

[0093] 实施方案6是根据实施方案1至5中任一项所述的方法,其中所述可聚合组合物还包含多乙烯基芳族单体或被一个或多个烷基基团取代的多乙烯基芳族单体。

[0094] 实施方案7是根据实施方案6所述的方法,其中所述多乙烯基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。

[0095] 实施方案8是根据实施方案1至7中任一项所述的方法,其中所述可聚合组合物还任选地包含至多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%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的。

[0096] 实施方案9是根据实施方案8所述的方法,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%的多乙烯基芳族单体,其中所述重量%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的。

[0097] 实施方案10是根据实施方案9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%的多乙烯基芳族单体,其中所述重量%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的。

[0098] 实施方案11是根据实施方案1至10中任一项所述的方法,其中所述含磺酸聚合物

为颗粒或小珠的形式。

[0099] 实施方案12是根据实施方案1至11中任一项所述的方法,其中所述含磺酸聚合物材料为多孔的。

[0100] 实施方案13是根据实施方案1至12中任一项所述的方法,其中所述含磺酸聚合物材料为微孔的、中孔的或两者。

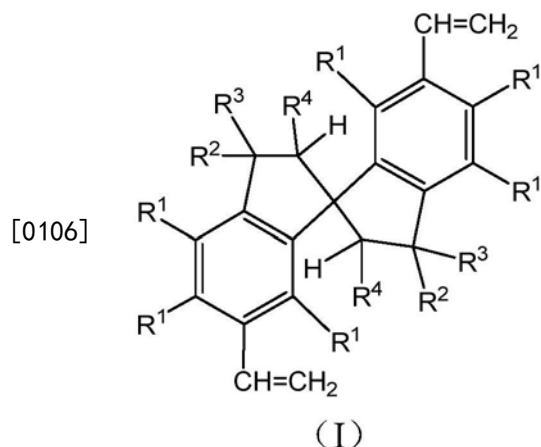
[0101] 实施方案14是根据实施方案1至13中任一项所述的方法,其中所述含磺酸聚合物材料具有等于至少 $50\text{m}^2/\text{克}$ 或至少 $100\text{m}^2/\text{克}$ 的BET表面积。

[0102] 实施方案15是根据实施方案1至14中任一项所述的方法,其中所述含氮化合物具有不大于150克/摩尔的分子量(重均分子量)。

[0103] 实施方案16是根据实施方案1至15中任一项所述的方法,其中所述含氮化合物为氨、胍化合物、胺化合物、或含氮杂环化合物。

[0104] 实施方案17是根据实施方案1至16中任一项所述的方法,其中所述含氮化合物为氨、胍、甲基胍、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、乙醇胺、环己胺、吗啉、吡啶、苄胺、苯胍、乙二胺和1,3-丙二胺或它们的混合物。

[0105] 实施方案18是一种具有至少一个式 $-\text{SO}_3^-(\text{QH}^+)$ 的基团的聚合物材料。该聚合物材料包含含有(a)具有至少一个 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的含磺酸聚合物材料和(b)式Q的碱性含氮化合物的酸-碱反应混合物的酸-碱反应产物。含磺酸聚合物材料包含含有(i)前体聚合物材料和(ii)含磺酰基化合物的第一反应混合物的第一反应产物。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。



[0107] 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 结合以形成环状烷基,或者与连接至所述同一碳原子的 R^3 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基。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 结合以形成环状烷基,与连接至所述同一碳原子的 R^2 结合以形成稠合至一个或多个碳环的环状烷基,或者与连接至相邻碳原子的 R^4 结合以形成碳-碳键。每个 R^4 独立地为氢,或者与连接至所述相邻碳原子的 R^3 组合以形成碳-碳键。

[0108] 实施方案19是根据实施方案18所述的聚合物材料,其中每个 R^1 为氢或卤素。

[0109] 实施方案20是根据实施方案18或19所述的聚合物材料,其中每个 R^2 和每个 R^3 为烷

基。

[0110] 实施方案21是根据实施方案18至20中任一项所述的聚合物材料,其中R⁴为氢。

[0111] 实施方案22是根据实施方案18至21中任一项所述的聚合物材料,其中式(I)的化合物为3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二乙烯基。

[0112] 实施方案23是根据实施方案18至22中任一项所述的聚合物材料,其中所述可聚合组合物还包含多乙烯基芳族单体或被一个或多个烷基基团取代的多乙烯基芳族单体。

[0113] 实施例24是根据实施方案23所述的聚合物材料,其中所述多乙烯基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。

[0114] 实施方案25是根据实施方案18至24中任一项所述的聚合物材料,其中所述可聚合组合物还任选地包含至多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%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的。

[0115] 实施方案26是根据实施方案25所述的聚合物材料,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%的多乙烯基芳族单体,其中所述重量%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的。

[0116] 实施方案27是根据实施方案26所述的聚合物材料,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%的多乙烯基芳族单体,其中所述重量%是基于所述可聚合组合物中单体的总重量计的。

[0117] 实施方案28是根据实施方案18至27中任一项所述的聚合物材料,其中所述含磺酸聚合物为颗粒或小珠的形式。

[0118] 实施方案29是根据实施方案18至28中任一项所述的聚合物材料,其中所述含磺酸聚合物材料为多孔的。

[0119] 实施方案30是根据实施方案18至29中任一项所述的聚合物材料,其中所述含磺酸聚合物材料为微孔的、中孔的或两者。

[0120] 实施方案31是根据实施方案18至30中任一项所述的聚合物材料,其中所述含磺酸聚合物材料具有等于至少50m²/克或至少100m²/克的BET表面积。

[0121] 实施方案32是根据实施方案18至31中任一项所述的聚合物材料,其中所述碱性含氮化合物具有不大于150克/摩尔的分子量(重均分子量)。

[0122] 实施方案33是根据实施方案18至32中任一项所述的聚合物材料,其中所述碱性含氮化合物为氨、胍化合物、胺化合物、或含氮杂环化合物。

[0123] 实施方案34是根据实施方案18至33中任一项所述的聚合物材料,其中所述碱性含氮化合物为氨、胍、甲基胍、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、乙醇胺、环己胺、吗啉、吡啶、苄胺、苯胍、乙二胺、1,3-丙二胺或它们的混合物。

[0124] 实施方案35是根据实施方案18至34中任一项所述的聚合物材料,其中所述聚合物材料具有-SO₃H基团和-SO₃⁻(QH⁺)基团的混合物。

[0125] 实施例

[0126] 表1:材料列表

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)
[0127] 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 Science 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. Baker 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马林克罗特公司(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.Baker 公司(J.T.Baker, Phillipsburg, NJ)
[0128] 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)
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)
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)	日本大阪的和光纯化学工业有限公司(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan)
甲基乙基酮	新泽西州菲利普斯堡的 J.T. Baker 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)
丙酮-D6	马萨诸塞州安多福的剑桥同位素实验室公司(Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, MA)
氯仿-D	马萨诸塞州安多福的剑桥同位素实验室公司(Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, MA)
氯磺酸	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(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)

[0129] 气体吸附分析

[0130] 使用美国乔治亚州诺克斯的麦克默瑞提克仪器公司 (Micromeritics Instrument Corporation (Norcross, GA)) 的快速表面积与孔隙度分析仪 (ASAP2020) 系统, 选用超高纯度吸附质, 进行孔隙率实验和气体吸附实验。下面描述了用于表征示例材料内孔隙率的典型方法。取50至300毫克材料置于麦克默瑞提克 (Micromeritics) 出品的半英寸直径样品管中, 将该样品管放在ASPA 2020的分析端口上, 在超高真空 (3至7 μ m Hg) 下150 $^{\circ}$ C加热2小时, 除去残余的溶剂和其它吸附质。在相对压力 (p/p°) 小于0.1时选用低压投配 (low pressure dosing) 模式 (5cm³/g), 并在相对压力 (p/p°) 处于0.1至0.98范围内时利用线性间隔开的压力点的压力图表, 获得77 $^{\circ}$ K下的氩吸附等温线。该方法使用下列平衡间隔: 相对压力 (p/p°) 小于10⁻⁵时为90秒, 相对压力 (p/p°) 在10⁻⁵至0.1范围内时为40秒, 相对压力 (p/p°) 大于0.1时为20秒。氩吸附分析后, 用氮进行自由空间确定, 两者均在环境温度和77 $^{\circ}$ K下进行。采用多点Brunauer-Emmett-Teller (BET) 分析, 由氩吸附数据计算BET比表面积 (S_{BET})。通过密度泛函理论 (DFT) 分析, 由氩吸附数据计算表观微孔分布, 该分析采用非线性密度泛函理论 (NLDFIT) 模型并使用77 $^{\circ}$ K下碳狭缝孔上的氩。由相对压力 (p/p°) 等于约0.98时吸附的氩的总量计算总孔内容积。BET、DFT和总孔内容积分析使用Micromeritics MicroActive 1.01版本软件来进行。

[0131] 元素分析

[0132] 通过利用LECO TruSpec Micro CHNS元素分析仪 (密苏里州圣约瑟夫的LECO公司 (LECO Corp, St. Joseph, MI)) 的燃烧来分析样品的碳、氢和硫的重量百分比。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。LECO TruSpec Micro CHNS仪器通过首先用环境空气对仪器进行基线定线直至CHNS检测器被稳定来校准。然后, 测量3-4个空坩埚并且设为仪器空白对照。最后, 具有磺胺二甲嘧啶作为标准的校准曲线生成。基于该过程, 每种元素的标准偏差为: 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%。

[0133] 酸当量的确定

[0134] 将磺酸官能的聚合物材料 (约0.200克) 悬浮在20mL去离子水中。向该悬浮液中添加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色 (酚酞端值)。酸当量基于达到滴定端值所需的NaOH的量计算。

[0135] 氨气容量测试

[0136] 使用简单的定制构建的流通递送体系将已知浓度的氨气递送至样品进行测量。递送体系自始至终使用不锈钢管子。将氨递送至在氮加压的气体钢筒 (明尼苏达州圣保罗的氧气服务公司 (Oxygen Service Company, St. Paul, MN)) 中的来自干燥1% (10,000ppm) 的经认证的氨的体系。利用一系列数字式质量流量控制器 (可以商品名DFC26购自纽约州奥尔治堡的奥尔堡公司 (Aalborg, Orangeburg, NY)), 用另外的氮气进一步稀释氨/氮气流, 以将1000ppm氨气流以50mL/min的流速递送至试管。将Gilibrator-2一次风量校准器 (Gilibrator-2 Primary Airflow Calibrator) (美国佛罗里达州圣彼得堡市的醒思达公司 (Sensidyne, St. Petersburg, FL)) 置于各数字式质量流量控制器的输出端处, 来校准控制

器。用Gilibrator流量计测量来自用于生成校准曲线的各流量控制器的一系列流量。利用这些校准曲线,将质量流量控制器设定为以所需的气体流速递送所需浓度的氨。

[0137] 确定材料的除氨能力的步骤如下:将材料装入配衡试管,直至管中的料层高度在夯实后为0.5cm。然后通过对试管中的样品称重来确定样品的质量。然后将试管与系统串联连接,使1000ppm的氨气流流动通过材料。试管的下游侧与管子连接,通向气相色谱仪(SRI 8610C,美国加利福尼亚州托伦斯市的SRI仪器公司(SRI Instruments, Torrance, CA))。氨气流开始经过试验样品时,将此时视为测试开始的时间,启动计时器。然后SRI气相色谱仪定期对气流进行采样,并使样品经过6' × 1/8" × 0.085" AT Alltech Chromosorb 103 80/100 钢柱(伊利诺斯州班诺克本的格雷斯科探索科技公司旗下的奥泰联合公司(Alltech Associates, Grace Davidson Discovery Sciences, Bannockburn, IL))。该气相色谱仪配备有带10.6eV灯的光致电离检测器,用来检测流出物中的氨。据观察,在如下情况下发现氨蒸气的检测结果良好:气相色谱仪对气流采样20秒,使样品流经色谱柱280秒,然后用60秒时间冲出样品,再抽吸下一个样品进行分析。

[0138] 在测试之前,使用在氮气加压的气体钢筒(明尼苏达州圣保罗的氧气服务公司(Oxygen Services Company, St. Paul, MN))中的经认证的57ppm氨气来校准气相色谱仪软件。用该流出物生成的信号将软件设定为50ppm氨气。氨蒸气测试的终点被定义为经过材料的氨气流出物在PID检测器上产生的信号超过按50ppm校准的信号所对应的时间点。基于所用的材料的质量以及在产生表明测试结束的期望信号所需的时间内递送至该材料的氨的量,计算这种材料的氨容量的毫摩尔/克数。

[0139] 制备例1:3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二乙基(SBI-DV)的合成

[0140] 单体3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二乙基(SBI-DV)通过首先制备3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二醇(SBI-二醇)来制备。然后将SBI-二醇转化成全氟甲烷-1-磺酸6'-基(全氟甲烷-1-磺酰氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6-基酯(SBI-双三氟甲磺酸酯),其进一步转化成SBI-DV。

[0141] 3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二醇(SBI-二醇)的合成

[0142] 在5.0L圆底烧瓶中熔化1000.69g (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。将反应混合物的温度保持在135°C至150°C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。通过真空过滤来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(CH₂Cl₂)。将固体在CH₂Cl₂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°C)中过夜。然后通过真空过滤来分离固体并用最小量(约500mL)的冷CH₂Cl₂洗涤。然后将固体置于4.0L锥形瓶中并溶于900mL甲醇(MeOH)中。向该溶液中加入190mL的CH₂Cl₂。溶液保持澄清。搅拌该溶液并以多份加入1.1L去离子水。形成白色沉淀,并将混合物置于冰箱(约0°C)中过夜。通过真空过滤来分离固体并用最小量(约300mL)的冷CH₂Cl₂洗涤。MeOH/CH₂Cl₂/H₂O沉淀再重复一次。使来自第二次沉淀的固体在85°C的真空炉中干燥过夜,以产生214.77克(48%收率)的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)。

[0143] 全氟甲烷-1-磺酸6'-(全氟甲烷-1-磺酰氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6-基酯(SBI-双三氟甲磺酸酯)的合成

[0144] 在250mL圆底烧瓶中,将5.0025克(16.2毫摩尔)SBI-二醇和4.755mL(47.1毫摩尔)吡啶溶于150mL的CH₂Cl₂中。将烧瓶置于冰/水浴中。向该溶液中逐滴加入7.930mL(58.8毫摩尔)三氟甲磺酸酐(TFMSA)。在加入完成后,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 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,用无水硫酸钠(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小时以去除任何残余的吡啶。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

[0145] (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。

[0146] 3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛满-6,6'-二乙烯基(SBI-DV)的合成

[0147] 在250mL圆底烧瓶中,将5.0025克(8.74毫摩尔)SBI-双三氟甲磺酸酯溶于75mL无水N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。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。然后将有机层与等体积的氟化钾(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。然后将有机层用无水Na₂SO₄干燥,过滤,并且在减压下浓缩滤液,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)。

[0148] 制备例2:由SBI-DV形成的均聚物

[0149] 通过将17.3毫克AIBN溶于19.2mL的EtOAc中来制备0.9毫克/mL的AIBN溶液。在20mL小瓶中,使0.3002克(914毫摩尔)SBI-DV溶于6.0mL的EtOAc中。向该溶液中加入2.0mL AIBN/EtOAc溶液。因此聚合混合物由以4.0%固体和0.6%重量%AIBN(基于SBI-DV的量计)的SBI-DV的EtOAc溶液组成。向该聚合混合物中鼓入氮气并持续10分钟。然后将小瓶封盖并置于90℃砂浴中。在此升高的温度下将聚合体系加热16小时。形成白色沉淀,通过真空过滤来分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL 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 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。如通过氩吸附所确定,该材料具有820.2m²/g的S_{ABET}(使用BET方法计算的表面积)和0.619cm³/g(p/p^o=0.945)的总

孔内容积。

[0150] 制备例3:由SBI-DV和DVB形成的共聚物

[0151] 通过将50.1毫克BPO溶于10.0mL的EtOAc中来制备5.0毫克/mL的过氧化苯甲酰(BPO)溶液。在40mL小瓶中,在4.33mL EtOAc中溶解0.2003克(610微摩尔)SBI-DV和261 μ L(1.83毫摩尔)DVB(80%,工业级)。向该溶液中加入1.75mL BPO/EtOAc溶液。因此聚合混合物由以1:3摩尔比以7.4%固体和2%重量%BPO(基于SBI-DV和DVB的量计)的SBI-DV/DVB的EtOAc溶液组成。向该聚合混合物中鼓入氮气并持续10分钟。然后将小瓶封盖并置于80°C砂浴中。在此升高的温度下将聚合体系加热17小时。形成白色沉淀,通过真空过滤来分离并用EtOAc洗涤。将固体置于20mL小瓶中并向小瓶中加入10mL 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 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°C干燥过夜。如通过氩吸附所确定,该材料也具有788.3m²/g的S_{ABET}和0.665cm³/g(p/p^o=0.975)的总孔内容积。

[0152] 实施例1

[0153] 通过将2.7mL氯磺酸加入14mL在冰/水浴中冷却至0°C的DCE中来制备氯磺酸/1,2-二氯乙烷(DCE)溶液。将该溶液加入包含0.2330克在制备例2中制备的材料(SBI-DV均聚物)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,从冰浴中取出封盖的小瓶并将其置于85°C的沙浴中。18小时后在该升高的温度下,通过真空过滤来分离固体聚合物材料而停止反应。该固体用20mL CH₂Cl₂洗涤两次。然后将固体置于包含15mL去离子水的20L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。如通过元素分析所确定,基于硫的重量百分比计,该材料的酸当量为4.10毫摩尔/克。如通过液体滴定所测量,该材料的酸当量为3.14毫摩尔/克。

[0154] 使含磺酸聚合物材料暴露于氨。根据上文所述的氨容量测试,该材料的氨容量被确定为3.02毫摩尔/克。如通过氮吸附所确定,该材料也具有832.2m²/g的S_{ABET}和0.217cm³/g(p/p^o=0.979)的总孔内容积。

[0155] 实施例2

[0156] 通过将2.7mL氯磺酸加入14mL在冰/水浴中冷却至0°C的DCE中来制备氯磺酸/DCE溶液。将该溶液加入到包含0.2129克在制备例3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,从冰浴中取出封盖的小瓶并将其置于85°C的沙浴中。18小时后在升高的温度下,通过真空过滤来分离固体聚合物材料而停止反应。该固体用20mL CH₂Cl₂洗涤两次。然后将固体置于包含15mL去离子水的20L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。如通过元素分析所确定,基于重量百分比的硫计,该材料的酸当量为3.95毫摩尔/克。如通过液体滴定所测量,该材料的酸当量为3.57毫摩尔/克。如通过氩吸附所确定,该材料具有494.1m²/g的S_{ABET}和0.416cm³/g(p/p^o=0.979)的总孔内容积。

[0157] 使含磺酸聚合物材料暴露于氨。根据上文所述的氨气容量测试,该材料的氨气容量被确定为2.99毫摩尔/克。