



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101765620 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200880100584.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.06.16

C08G 73/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

07011830.2 2007.06.15 EP

C08J 9/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.01.26

(56) 对比文件

US 3775380, 1973.11.27,

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/057542 2008.06.16

CN 1329648 A, 2002.01.02,

(87) PCT申请的公布数据

W02008/152147 EN 2008.12.18

US 4125513, 1978.11.14,

(73) 专利权人 马克斯-普朗克科学促进学会

WO 03/000774 A1, 2003.01.03,

地址 德国慕尼黑

CN 1218791 A, 1999.06.09,

(72) 发明人 马库斯·安东尼提 阿恩·托马斯

US 3654192, 1972.04.04,

皮埃尔·库恩

审查员 段丽斌

(74) 专利代理机构 北京汇泽知识产权代理有限

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 3 页

公司 11228

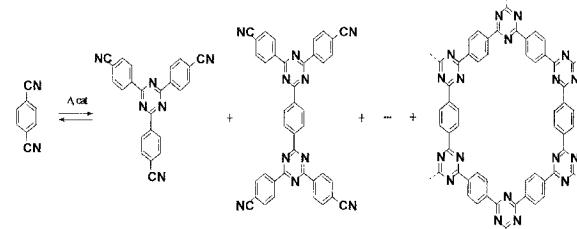
代理人 黄挺 张瑾

(54) 发明名称

有机多孔性固体的制备方法以及通过该方法
可获得的固体

(57) 摘要

本发明涉及制备多孔性固体的方法以及通过该方法可获得的多孔性固体，该方法包括，在含有至少一种路易斯酸盐的熔融盐或熔融盐低共熔混合物中，聚合在它们分子中具有至少一个或至少两个氰基的氰基单体，其中该至少一个或至少两个氰基键合至氰基单体中的刚性连接基团。由于它们的孔隙率和相关的极高比表面积，多孔性固体作为吸附剂、过滤和绝缘材料，以及催化剂载体是有用的。



1. 一种制备多孔性固体的方法,该方法包括,在含有至少一种路易斯酸盐的熔融盐或熔融盐低共熔混合物中,聚合分子中具有至少两个氰基的氰基单体,其中所述至少两个氰基键合至所述氰基单体中的刚性连接基团,所述至少一种路易斯酸盐与所述氰基单体的摩尔比 ≥ 0.5 。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合在ZnCl₂熔融盐中进行。
3. 根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其中所述氰基单体在它们分子中具有两个、三个或四个氰基。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述氰基单体在它们分子中具有两个氰基。
5. 根据权利要求3所述的方法,在所述氰基单体中的所述刚性连接基团为芳族基团。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种路易斯酸盐与所述氰基单体的摩尔比 ≥ 5 。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述摩尔比在0.8至1.2的范围内。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述摩尔比在0.9至1.1的范围内。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合在400至500℃的温度下进行。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合在>500℃范围内的温度下进行。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述聚合600至700℃范围内的温度下进行。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合以两步骤进行,第一步骤在400至500℃范围内的温度下,第二步骤在600至700℃范围内的温度下。
13. 一种制备多孔性固体的方法,该方法包括,在含有至少一种路易斯酸盐的熔融盐或熔融盐低共熔混合物中,聚合分子中具有一个或多个氰基的氰基单体,其中所述氰基键合至所述氰基单体中的刚性连接基团,所述至少一种路易斯酸盐与所述氰基单体的摩尔比 ≥ 0.5 。
14. 多孔性固体,其通过根据权利要求1-13中任一项所述的方法可获得。
15. 根据权利要求14所述的多孔性固体,其具有 $\geq 500\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。
16. 根据权利要求15所述的多孔性固体,其具有 $\geq 1000\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。
17. 根据权利要求16所述的多孔性固体,其具有 $\geq 2000\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。
18. 根据权利要求14~17任一项所述的多孔性固体,其具有 $\geq 0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 的总的孔体积。
19. 根据权利要求18所述的多孔性固体,其具有 $\geq 1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的总的孔体积。
20. 根据权利要求19所述的多孔性固体,其具有 $> 2\text{cm}^3/\text{g}$ 的总的孔体积。
21. 根据权利要求14-20中任一项限定的多孔性固体作为吸附剂材料、过滤材料、绝缘材料或催化剂载体的用途。

有机多孔性固体的制备方法以及通过该方法可获得的固体

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔性固体的制备方法,以及通过该方法可获得的多孔性固体。由于它们的孔隙率和大的比表面积,这些固体证实基本上在高比表面积是优点的所有应用领域中作为催化剂载体、作为分离用和色谱中的材料、电极材料和绝缘材料是有用的。

[0002] 发明背景

[0003] 在多孔性材料领域中,除了高孔隙率和相关的大表面积以外,可调整的孔尺寸是强烈期望的。

[0004] 文献中有很多具有纳米范围的孔的无机材料的报道。微孔材料的一个实例是沸石。近来,已合成很多中孔材料。自Mobil科学家发现M41S族材料以来该领域中最新进展由A. Vinu等人总结于Science and Technology of Advanced Materials 2006, 7, pp. 753–771中。在该篇综述文章中,描述了经由通过使用作为模板的中孔二氧化硅 SBA-15 的复制合成,随后溶解二氧化硅框架来合成中孔碳氮化物。关于这种六边形中孔碳氮化物的更多细节在Advanced Materials 2005, 17, pp. 1648–1652 中给出。

[0005] 不同于无机材料,对具有规则有序网络的有机材料的报道非常稀少。近来,Yaghi 小组制备了所谓的共价有机框架(COFs)。苯基二硼酸与六羟基三亚苯的缩合反应描述于 Science 2005, 310, pp. 1166–1170 中。该构思延伸至 Science 2007, 316, pp. 268–272 中的三维框架。

[0006] 通过硬模板法使用二氧化硅纳米微粒作为模板制备的具有良好限定的孔隙率和 11nm 孔径的中孔聚(苯并咪唑)描述于 Macromolecules, 2007, 40, pp. 1299–1304 中。A. Fischer 等人在 Advanced Materials 2007, 19, pp. 264–267 和 F. Goettmann 在 Angewandte Chemie Int. Ed. 2006, 45, pp. 4467–4471 中使用纳米尺寸二氧化硅球和熔融氨腈制备中孔石墨状碳氮化物。D. R. Miller 等人在 J. Mater. Chem. 2002, 12, pp. 2463–2469 中描述了合成富氮的碳氮化物粉末。结构特征是通过氮原子连接的三嗪环形成二维聚合物。报道了该材料的 2 至 5m²/g 的低表面积。这是由于聚合反应期间通过放气形成大孔。

[0007] US 3,164,555 涉及耐热性半导体聚合物的生产方法,该方法包括在惰性气氛中在催化剂存在下加热乙腈。例如,乙腈、苄腈或丙腈在作为催化剂的氯化锌存在下起反应。D. R. Anderson 等人在 J. Polymer Sci. A-I, 4 (1966), pp. 1689–1702 中描述了含有 s- 三嗪环的耐热性聚合物。例如,二氰基联苯在氯磺酸存在下起反应。US 4,061,856 提到含有三芳基-s- 三嗪环的聚合或共聚产物。在本专利的实施例 4 中,1,4- 二氰基苯(对苯二腈)在对甲苯磺酸一水合物存在下起反应。然而,布朗斯特酸催化的多腈聚合将不会产生多孔性聚合物。这可通过以下事实解释形成的聚合物并未充分交联允许聚合物链的有效堆积而未形成规则孔,或通过缺乏合适的模板解释。

[0008] US 3,775,380 涉及在催化剂如金属氯化物的存在下,通过加热至约 410 到约 550°C 的温度,具有至少两个氨基的芳族腈聚合以形成可固化的聚合组合物。在该专利的作业实例中,二氰基苯在氯化锌催化剂存在下转换。然而,由于只有催化量的氯化锌存在,可获得非孔性材料。与上述酸催化聚合的情况类似,这可能是由于不充分的框架交联所致,或

由于缺乏适当的模板所致。

[0009] 鉴于上述,强烈需要进一步的有机材料,其显示具有相关高比表面积的多孔性网络,而且其能通过简单方式制备。

[0010] 发明简述

[0011] 本发明人已出乎意料地发现多孔性有机材料固体可以通过简单方法制备,该简单方法包括在含有至少一种路易斯酸盐的熔融盐或熔融盐低共熔混合物存在下,聚合在分子中包括刚性连接基团的氰基单体。用于根据本发明的方法的氰基单体在它们的分子中具有至少两个氰基,其中该至少两个氰基键合至氰基单体中的刚性连接基团。

[0012] 根据另一实施方案,氰基单体在它们的分子中可具有一个以上键合至刚性连接基团的氰基,优选它们在它们的分子中具有一个键合至刚性连接基团的氰基。

[0013] 基于上述发现完成本发明。具体地,本发明涉及上述方法、通过该方法可获得的多孔性固体以及这些固体的不同用途。本发明的多孔性固体显示出高孔隙率和相关的极高的比表面积与总的孔体积。由此,这些材料能用于各种该高的表面积是有利的领域,例如作为吸附剂材料、过滤材料、绝缘材料或作为催化剂载体。

[0014] 附图简述

[0015] 图 1 是示出根据本发明可获得的多孔性固体的图解形成机制的示意图,1,4- 二氰基苯作为起始化合物。

[0016] 图 2 示出实施例 1 中获得的材料的吸附 - 解吸等温线。

[0017] 图 3 示出在实施例 11 通过在不同温度下聚合 1,4- 二氰基苯获得的多孔性固体的孔径分布。

[0018] 图 4 是示出在实施例 11 中在不同反应温度下获得的多孔性固体的 C/N 和 C/H 摩尔比变化的图表。

[0019] 发明详述

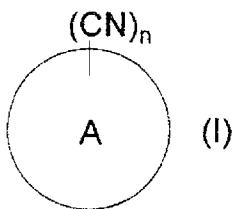
[0020] 根据本发明的制备方法包括聚合在它们的分子中具有至少两个氰基的氰基单体,其中该至少两个氰基键合至刚性连接基团。

[0021] 表征氰基单体中连接基团的术语“刚性”意欲表示这样的连接基团,当含有其的氰基单体被引入多孔性固体的框架时,该连接基团将防止分子框架任何显著的扭转或构象变化。换言之,由于在下述环三聚反应后将保留的连接基团是刚性的,形成的多孔性固体的框架将是足够稳定的并具有永久的多孔性结构。

[0022] 在产生多孔性固体的聚合期间,均属于不同氰基单体或低聚物的游离氰基将进行环三聚,以得到多孔性固体,该多孔性固体因此包含三嗪环,特别是 1,3,5- 三嗪环。为了进行上述聚合反应(缩合反应),氰基单体分子中的至少两个氰基优选是随意可接近的,即非位阻的。理想的聚合机制示于以 1,4- 二氰基苯作为起始化合物的图 1 中。本领域熟练技术人员会意识到,除了提供 1,3,5- 三嗪环的环三聚反应,副反应总是存在,特别是缩合反应,如狄尔斯 - 阿德尔型反应。不过,图 1 的图示给出致使本发明多孔性固体形成的机理图。

[0023] 用于本发明方法的氰基单体在种类上不特别限制。在本发明方法的最宽泛方面,它们能够由以下通式 (I) 表示:

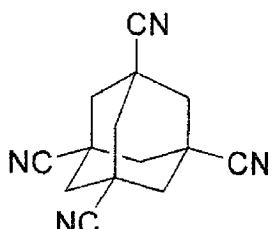
[0024]



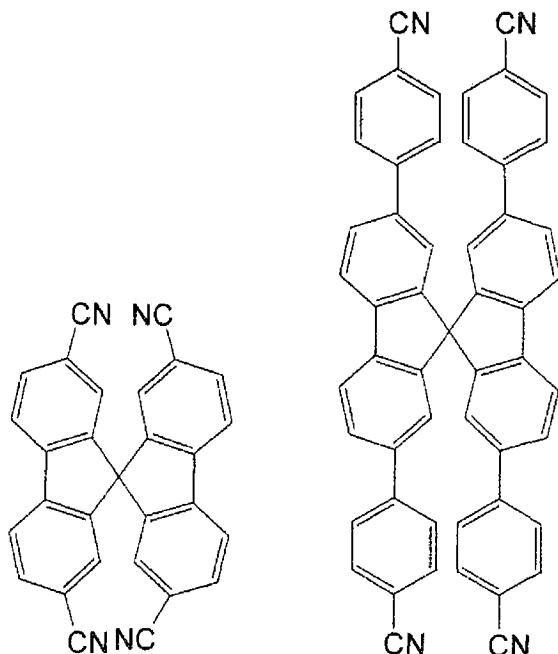
[0025] 式 (I) 中, A 表示刚性连接基团。表示连接至连接基团 A 的氰基的指数 n ≥ 2, 优选为 2、3 或 4, 更优选 2 或 3, 最优选 2。优选地, n 个氰基都能进行如上所述的环三聚反应。

[0026] 连接基团 A 可以为螺部分或金刚烷部分。含有这种刚性连接基团的氰基单体实例如下所示。不必说, 本发明并不限于这些实例。

[0027]



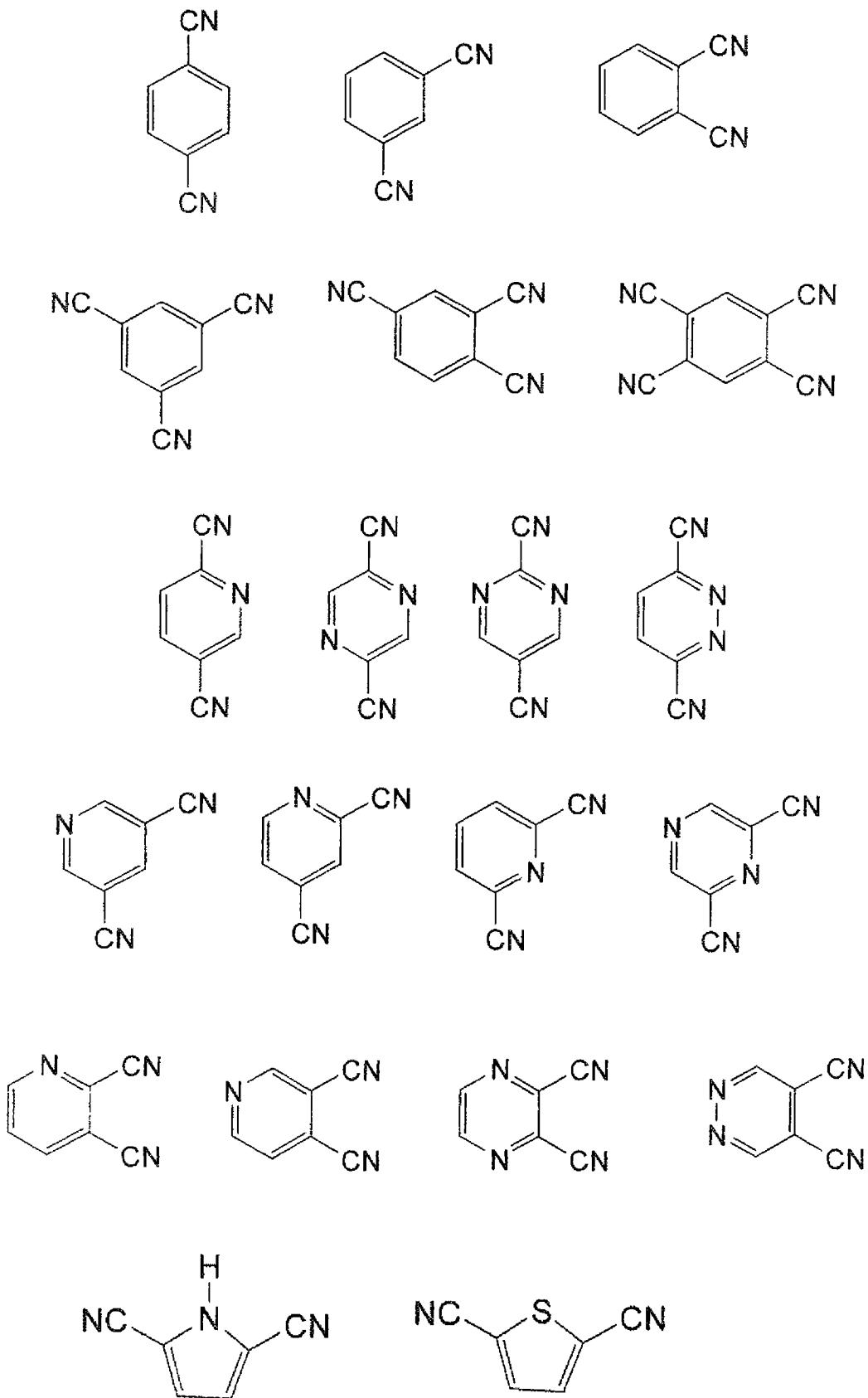
[0028]



[0029] 根据另一实施方案, A 表示芳族或杂芳族基团, 优选总共具有 5 至 50 个, 更优选 6 至 24 个, 还更优选 6 个 18 个环原子。除了碳原子以外, 环原子可以包括例如氮、硫和氧原子。

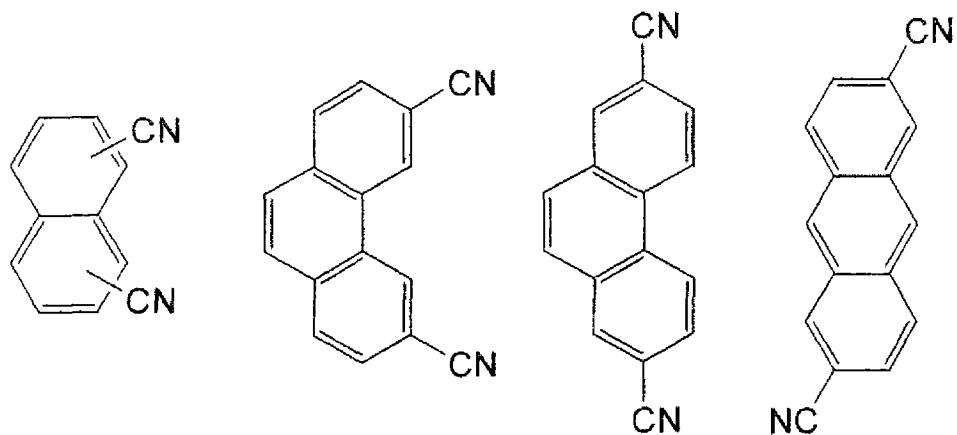
[0030] 芳族或杂芳族连接基团 A 可以由芳族或杂芳族单环构成。优选地, 该单环为 5 元或 6 元的, 任选地含有杂原子如 N、S 或 O, 例如, 单环连接基团 A 可以为苯、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、噻吩、吡咯和呋喃。除了 n 个氰基以外, 单环连接基团 A 可以被例如以下基团取代: 一个或多个卤素原子 (F、Cl、Br 和 I), 一个或多个芳基 (优选 C₆-C₁₄-芳基), 或一个或多个 C₁-C₆ 烷基。上述烷基取代基可以任选地被取代。例如, 它们可以以全氟烷基的形式存在。以下给出包含作为刚性连接基团的芳族或杂芳族单环的氰基单体的实例。

[0031]



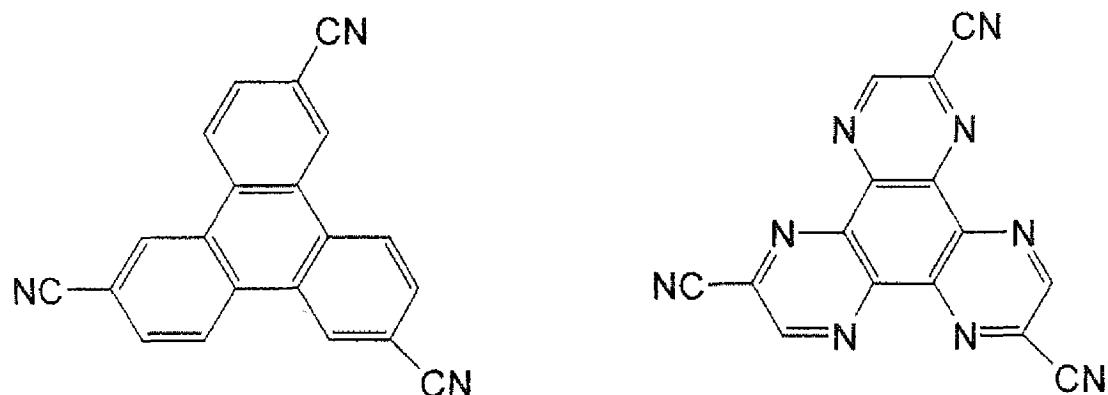
[0032] 在替换物中，(杂)芳族连接基团 A 可以为稠环体系如萘、蒽或菲。如果需要，该稠环体系可以含有杂原子并具有取代基如关于单环示例的上述取代基。含有稠环体系型刚性连接基团的氰基单体的实例如下示出。

[0033]

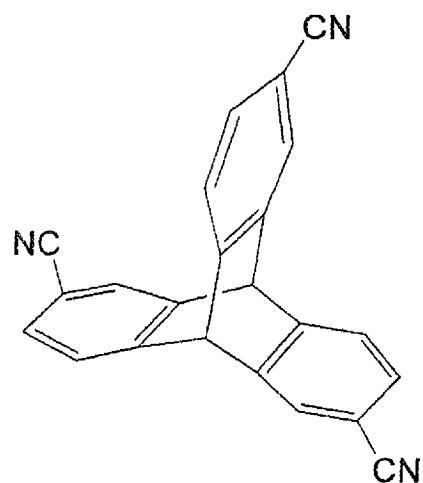


[0034] 上述二氰基萘（参见左侧式）能例如被两个在 1,8-、1,7-、1,6-、1,5-、2,7- 和 2,6- 位的氰基取代。这种氰基单体的进一步的实例如下：

[0035]

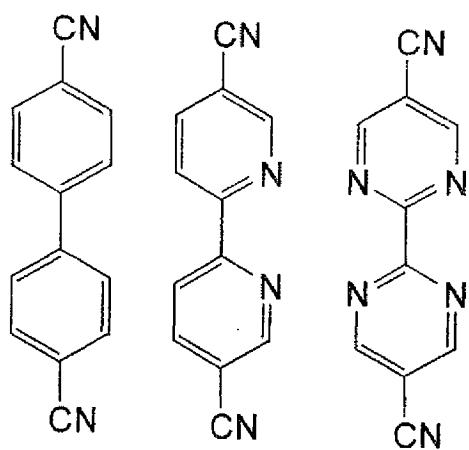


[0036]

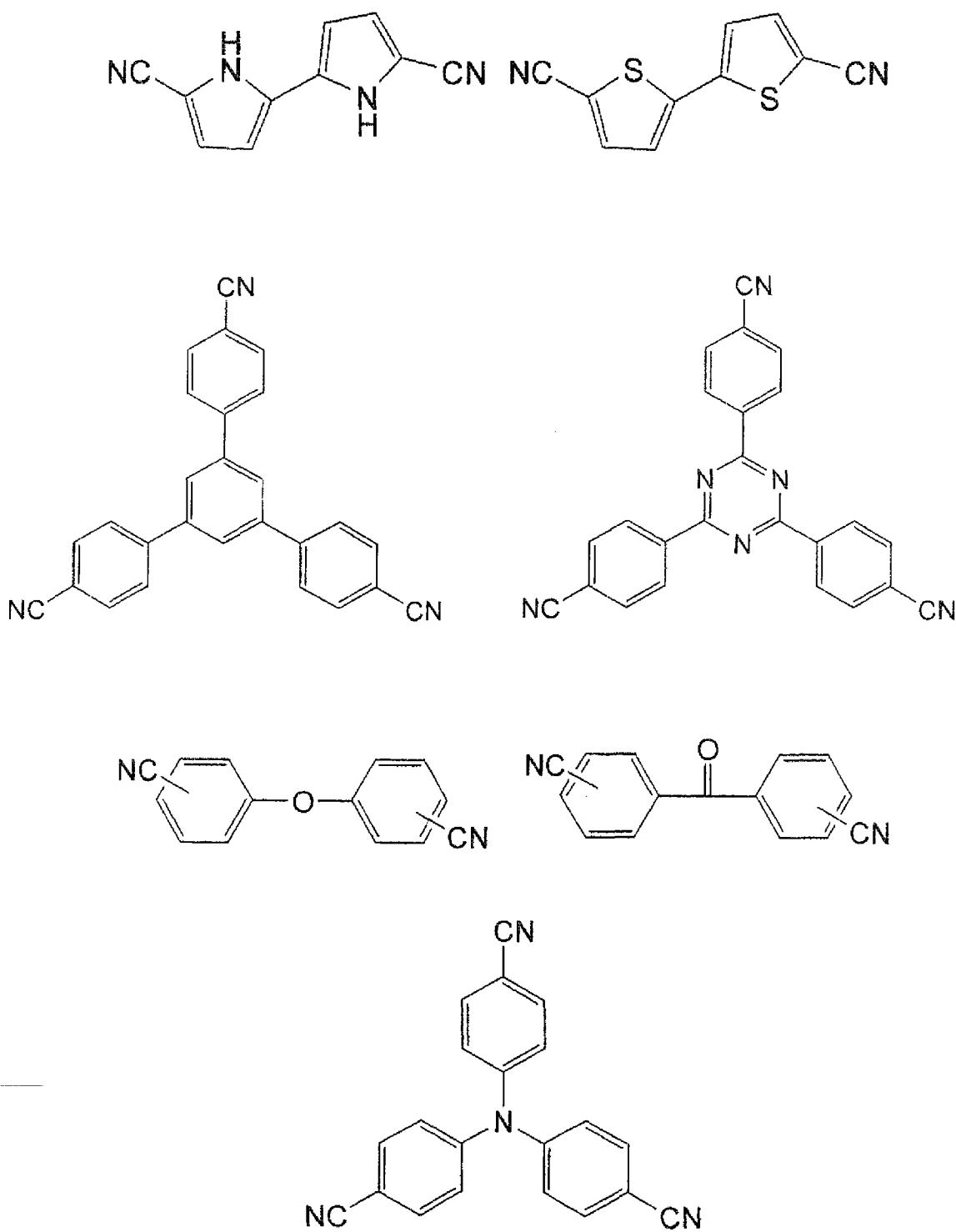


[0037] 最后，刚性连接基团 A 可以包含多于一个的环（或稠合环体系），该多于一个的环例如通过单键、羰基、氧原子或氮原子相互连接。以下说明相应的氰基单体的实例。

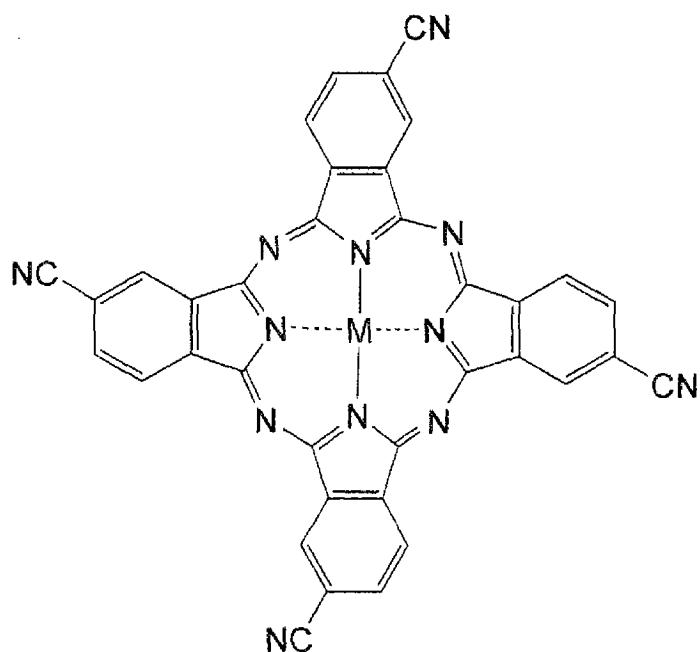
[0038]



[0039]

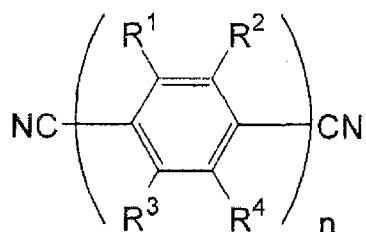


[0040]



[0041] 在上式中, M 可以为 2H^+ 、 2Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 或 Ni^{2+} 。

[0042]



[0043] 在后式 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 能够独立地选自氢 ; 卤素 (F、Cl、Br、I) ; 芳基, 特别是 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基 ; 和 C_{1-6} 烷基, 特别是 C_{1-6} 全氟烷基。

[0044] 在本发明的方法中, 例如当聚合在熔融氯化锌中进行时, 优选使用上述通过它们的结构式示出的氰基单体。更优选的是在本说明书作业实施例中采用的氰基单体。在本作业实施例中使用的氰基单体优选根据本发明方法在 ZnCl_2 熔融盐中进行聚合。最优选的氰基单体为二氰基苯如 1,3- 和 1,4- 二氰基苯。虽然几种氰基单体的混合物能够用于本发明的方法中, 不过, 鉴于所得多孔性固体的规则性, 优选使用单环的氰基单体。

[0045] 通过本发明制备方法能获得的固体是多孔性的。在图 1 中说明孔的形成。材料的总的孔体积可以在 $\geq 0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 范围内。优选地, 总的孔体积在 0.3 至 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 范围内。更优选地, 其 $\geq 1.5\text{cm}^3/\text{g}$, 如在 1.5 至 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 范围内。本发明的多孔性固体可以为微孔性或中孔性的, 并可以另外包括大孔。此处所用的孔径根据 IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem. 1972, 31, pp. 587 定义。这意味着, 微孔具有小于 2nm 的宽度, 中孔具有 2 至 50nm 的宽度, 大孔具有超过 50nm 的宽度。

[0046] 由于它们的孔隙率, 本发明固体的 BET 比表面积 $\geq 500\text{m}^2/\text{g}$, 如 500 至 $2500\text{m}^2/\text{g}$, 优选 $\geq 1000\text{m}^2/\text{g}$, 例如 1000 至 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 。最优选地, 该 BET 比表面积 $> 2000\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0047] 在本发明的固体中, 材料的孔隙率、比表面积和官能度能够通过选择氰基单体, 更特别地是氰基单体中的刚性连接基团来确定, 一旦聚合完成后, 该刚性连接基团将保留在最终的多孔性固体中。这意味着, 通过适当选择氰基单体进行聚合反应, 所得固体的性质是

特制的。

[0048] 另外,发现对于特定的氰基单体,能够改变氰基单体和盐的摩尔比来调整孔径,该盐即熔融盐或熔融盐的低共熔混合物。例如,而非限定,显示出当使用在刚性连接基团中包括芳族环的氰基单体时,上述孔径的调整是可能的。更特别地,此处能够举例说明具有包括超过一个的芳族环(如苯环)的刚性连接基团的氰基单体,其通过连接基团如单键、羧基、氧原子或氮原子,优选单键连接。不被理论所束缚,推测上述孔径调整是由于反应,即聚合反应期间的相分离所致。此外,推测当使用以上示例的具有包括芳族环的刚性连接基团的氰基单体时,在聚合期间也发生狄尔斯-阿德尔反应。为了如上详细地调整孔径,例如使用二氰基联苯如4,4'-二氰基联苯作为起始氰基单体,进行本发明的高温方法(如以下说明)是特别有益的,例如在600°C的温度下。

[0049] 在本发明的方法中,在含有优选由至少一种路易斯酸盐组成的熔融盐中或熔融盐的低共熔混合物中进行氰基单体聚合。由于路易斯酸盐(或超过一种路易斯酸盐的混合物)以熔融盐形式使用,其能起到作为要反应的氰基单体的溶剂作用,同时催化环三聚(即聚合)反应。由此,包含于熔融盐或熔融盐低共熔混合物中或者组成熔融盐或熔融盐低共熔混合物的至少一种路易斯酸盐的种类不特别限制。例如,可以使用AlCl₃、FeCl₃、GaCl₃、TiCl₄、BCl₃、SnCl₄、SbCl₅、ZnCl₂和ZnBr₂。优选使用ZnCl₂和/或ZnBr₂,最优选使用ZnCl₂。

[0050] 为了本说明书的目的,术语“低共熔混合物”意欲表示在二元体系的情况下特定比例的两种化合物如路易斯酸盐的混合物,其固体状态不可混但是液体状态完全可混。

[0051] 因为本发明方法中的聚合在熔融盐中进行,所以反应温度优选在构成该熔融盐的所用路易斯酸盐的熔点之上。

[0052] 聚合的反应温度没有特别限制,条件是熔融盐能在该温度下形成。

[0053] 根据第一实施方案,反应温度在250至500°C,优选400至500°C范围内。推测腈的三聚例如以上示例的环三聚在该温度范围内是占主导的。本发明制备方法的该实施方案在下文中有时称为“低温方法”。

[0054] 根据另一实施方案,反应温度高于500°C,优选在600至700°C。该实施方案在下文中也称为“高温方法”。甚至当使用ZnCl₂熔融盐时,如700°C高的反应温度也能使用,因为ZnCl₂在约730°C沸腾。如本发明人所发现的,与以低温方法获得的材料相比,在上述的高反应温度下,能够制备具有进一步提高的多孔性的多孔性固体。不被理论所束缚,推测在具有主要由碳原子构成的刚性连接基团的氰基单体情况下,除了腈的三聚以外也将发生的碳化反应导致更高的多孔性。在包含芳族环的刚性连接基团的情况下,推测发生芳族环之间的C-C偶联反应。如本发明人所发现的,当刚性连接基团包含至少一个芳族环如苯环时,特别断定由于较高反应温度(优选600至700°C)导致的孔隙率增加。因此,包含至少一个芳族环的氰基单体在本发明高温制备方法中是优选的。更优选单芳族环如苯环的刚性连接基团。在根据该实施方案的较高反应温度下,能获得>2000m²/g,甚至≥2500m²/g的比表面积,以及2.3cm³/g以上的总的孔体积。材料显示出包括微孔以及中孔,中孔显示出窄的孔分布。

[0055] 在第三实施方案中,关注的是在上述范围内的反应温度,根据本发明的方法以两步骤进行,该两步骤在下文中称为第一和第二反应步骤。本发明的该实施方案有时称为“两步法”。第一反应步骤在250至500°C,优选400至500°C,特别是400°C的温度下进行。

推测腈的三聚例如环三聚在该反应步骤中是占主导的，并将导致形成微孔性聚三嗪网络。然后，反应温度升高，第二反应步骤在 $> 500^{\circ}\text{C}$ ，优选 600 至 700°C 的温度下进行。在该温度下，如上说明的碳化反应将占主导。关于优选的要进行两步法的氰基单体，可以参考如上说明的高温方法。两步法将能够制备具有极高的如 $> 3000\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积以及 $> 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的总的孔体积的多孔性固体。

[0056] 取决于氰基单体反应性的反应时间可以在 1 至 100h，优选 20 至 50h，最优选 25 至 40h。在两步法的情况下，上述反应时间相当于总的反应时间（即，包括第一和第二反应步骤）。第一和第二反应步骤优选在两步法中各自进行 10 至 30h，更优选 15 至 25h。

[0057] 反应能够在环境压力或在真空下进行，真空是优选的。如果需要，反应混合物能通过常规设备搅拌，但这是非必须的。虽然反应能在开口容器中进行，但是优选在密闭容器中，特别是在惰性气体气氛中（例如氯或氩）进行。这些反应条件是优选的，这是因为挥发性氰基单体的蒸发和氧化锌副产物的形成能够得到抑制。本领域普通技术人员会选择适当的容器材料如派热克斯玻璃、石英玻璃、不锈钢或陶瓷，该材料将不受熔融盐反应混合物的腐蚀。然而，容器材料并不与聚合反应进一步相关。

[0058] 聚合反应过程能通过 FT-IR 监测。随着环三聚进行，CN 的典型峰（在波数略高于 2200cm^{-1} 处）收缩，出现对于 1,3,5- 三嗪的在 1350 至 1500cm^{-1} 范围内的典型带。这证实形成如图 1 所示的框架。

[0059] 例如通过 FT-IR 证实聚合反应已完成，材料可以任选地被粉碎，例如在研钵中研磨。随后，多孔性材料可以例如使用水和 / 或丙酮洗涤，最后例如通过加热可选择地在真空中干燥。

[0060] 总之，本发明的方法简单，并且能以高产率提供期望的多孔性材料。

[0061] 为了本说明的目的，材料的 BET(Brunauer-Emmett 和 Teller) 比表面积和总的孔体积通过氮吸附分析确定。图 2 示出实施例 1 中所得材料的吸附 / 解吸曲线。吸附和解吸曲线不是闭合的，这由测量期间施加的氮压力所致，这对于软材料是典型的。

[0062] 如前所述，在本发明中，与现有技术不同，聚合在优选氯化锌的熔融盐中进行，然而在现有技术中仅使用催化量的氯化锌。优选地，至少一种路易斯酸盐与氰基化合物的摩尔比（例如 ZnCl_2 / 氰基化合物） ≥ 0.5 。更优选该摩尔比 ≥ 5 ，还更优选 5 至 35，还更优选 7 至 15。在这些条件下，通常能获得根据本发明的多孔性材料，其是无定形材料。在本说明中，术语“无定形”意思是指当在使用 CuK_{α} (1.5405\AA) 照射的 Bruker D8 Advance 粉末衍射仪上记录时，在材料的粉末 XRD 图案 (WAXS 图案) 中没有明显的反射。对于 40° 2θ 扫描的采集时间为 30 分钟。

[0063] 当路易斯酸盐，特别是 ZnCl_2 与氰基单体的摩尔比保持在 0.8 至 1.2，优选 0.9 至 1.1 范围内，还更优选约 1（即构成熔融物的盐与氰基单体以等摩尔量存在）时，例如使用 1,4- 二氰基苯作为氰基化合物，能获得结晶多孔性固体。结晶固体代表本发明多孔性固体的另一实施方案。与无定形材料不同，如在上述条件下测量，结晶材料的粉末 XRD 图案的特征是在与孔壁距离相当的衍射角下有明显反射。模拟的 XRD 粉末图案显示在重叠构象中 $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ 片的堆叠。

[0064] 本发明还涉及如上说明的多孔性固体的制备方法，其中进行聚合的氰基单体在它们的分子中具有一个或多个氰基，其中氰基键合至氰基单体中的刚性连接基团。因此，具有

单个键合至刚性连接基团的氰基的氰基单体对于制备多孔性固体也是有用的。能够理解，在本发明的方法中，当在它们分子中具有单个氰基的氰基单体起反应时，如果仅发生三聚反应，就不能形成聚合材料。可推测地，从在它们分子中具有单个氰基的氰基单体形成多孔性固体是由于反应期间的相分离所致。如本发明人所发现的，在具有单个氰基的氰基单体的情况下，刚性连接基团优选包括超过一个的芳族环（如苯环）。这些芳族环能通过连接基团连接。连接基团为例如单键、羰基、氧原子或氮原子，其优选为单键。至于从具有键合至刚性连接基团的单个氰基的氰基单体形成多孔性固体，推测也涉及狄尔斯-阿德尔反应，该刚性连接基团包含至少一个芳族环。与当使用在它们分子中具有两个或更多个氰基的氰基单体时获得的材料相比，以使用在它们分子中具有单个氰基的氰基单体的方法获得的聚合材料显示出较低的多孔性，这由其更低的 BET 比表面积证明。同时，平均孔径更大，推测这由更多断言的相分离导致。要进行本发明制备方法的具有单个氰基的氰基单体优选为单氰基联苯，更优选为 4- 氰基联苯。

[0065] 至于用它们分子中具有单个氰基的氰基单体进行本发明制备方法的反应条件和优选模式，可以参考上述与本发明实施方案有关的说明，其中使用在它们分子中具有两个或更多个氰基的氰基单体。

实施例

[0066] 进一步通过实施例来说明本发明，然而实施例并不构成对如所附权利要求中限定的本发明范围的限制。

[0067] 用装配有衰减全反射 (ATR) 装置的 BIORAD FTS 6000 FTIR 光谱仪收集 IR 光谱。使用 NETZSCH TG209 进行热重分析。加热速度为 20K/ 分钟。用 Zeiss EM 912 Ω 在 120kV 加速电压下获得切片样品的透射电镜 (TEM) 图像。在 150°C 下在高真空中使样品脱气过夜后，用 Quantachrome Autosorb-1 在液氮温度下获得氮吸附数据。

[0068] 实施例 1 :1,4- 二氰基苯的聚合

[0069] 在氮气氛中，派热克斯安瓿瓶（直径：3cm，深度：12cm）中装入 1,4- 二氰基苯（2.0g, 15.6m mol）和 ZnCl₂（15g, 110.0mmol）。将该安瓿瓶抽空（0.01mbar），随后密封。然后将该瓶加热至 400°C（10°C / 分钟），并在该温度下保持 40h。冷却至室温后，打开瓶，倒出反应混合物。将倒出的反应混合物在研钵中研磨，并在水（200ml）中搅拌 4h。所得粉末使用玻璃粉分离，用水（2×50ml）和丙酮（50ml）洗涤，然后在 150°C 下真空干燥 15h。

[0070] 产量：1.8g ;90%。

[0071] 元素分析 :C, 67.1 ;N, 17.45 ;H, 2.89% ;C/N(mol) = 4.48。

[0072] 计算值 C₈H₄N₂ :C, 75.0 ;N, 21.86 ;H, 3.15% ;C/N(mol) = 4.0。

[0073] TGA(O₂, 20–1000 °C, 10 °C min⁻¹)；剩余质量：2.38，归因于 ZnO；相当于 3.99% ZnCl₂。

[0074] 材料的吸附 - 解吸等温线示于图 2 中。

[0075] 实施例 2 :1,4- 二氰基苯的聚合

[0076] 除了反应容器为石英安瓿瓶，反应温度为 500°C，反应时间减少至 25h，并使用 1.0g (7.8mmol) 1,4- 二氰基苯和 20.0g ZnCl₂ (146.6mmol) 以外，与实施例 1 类似地进行反应。

- [0077] 产量 :0.86g, 86%。
- [0078] 实施例 3 :1,4- 二氰基苯的聚合
- [0079] 如实施例 2 中所述进行反应, 反应物的量为 1.0g(7.8mmol)1,4- 二氰基苯和 30.0g(220.0mmol)ZnCl₂。
- [0080] 产量 :0.83g, 83%。
- [0081] 实施例 4 :1,4- 二氰基苯的聚合
- [0082] 除了使用 1.0g(7.8mmol)1,4- 二氰基苯和 1.0g(7.3mmol)ZnCl₂ 以外, 如实施例 1 中所述进行反应。通过 WAXS 粉末图案, 确认所得材料为结晶材料。
- [0083] 产量 :0.92g, 92%。
- [0084] 元素分析 :C, 72.8 ;N, 19.30 ;H, 3.19% ;C/N(mol) = 4.4。
- [0085] 计算值 C₈H₄N₂ :C, 75.0 ;N, 21.86 ;H, 3.15% ;C/N(mol) = 4.0。
- [0086] 实施例 5 :1,2- 二氰基苯的聚合
- [0087] 除了使用 1,2- 二氰基苯 (2.0g, 15.6mmol) 和 ZnCl₂(15.0g, 110mmol) 以外, 如实施例 1 中所述进行反应。
- [0088] 产量 :1.9g, 95%。
- [0089] 元素分析 :C, 64.3 ;N, 12.97 ;H, 1.42% ;C/N(mol) = 5.78。
- [0090] 计算值 C₈H₄N₂ :C, 75.0 ;N, 21.86 ;H, 3.15% ;C/N(mol) = 4.0。
- [0091] 实施例 6 :1,3- 二氰基苯的聚合
- [0092] 除了使用 1,3- 二氰基苯 (2.0g, 15.6mmol) 和 ZnCl₂(15.0g, 110.0mmol) 以外, 如实施例 1 中所述进行反应。
- [0093] 产量 :1.8g, 90%。
- [0094] 元素分析 :C, 74.3 ;N, 13.93 ;H, 2.39% ;C/N(mol) = 6.22。
- [0095] 计算值 C₈H₄N₂ :C, 75.0 ;N, 21.86 ;H, 3.15% ;C/N(mol) = 4.0。
- [0096] 实施例 7 :4,4' - 二氰基联苯的聚合
- [0097] 除了使用 4,4' - 二氰基联苯 (1.8g, 8.8mmol) 和 ZnCl₂(15.0g, 110.0mmol) 以外, 如实施例 1 中所述进行反应。
- [0098] 产量 :1.5g, 83%。
- [0099] 元素分析 :C, 84.2 ;N, 5.41 ;H, 2.18% ;C/N(mol) = 18.13。
- [0100] 计算值 C₁₄H₈N₂ :C, 82.3 ;N, 13.72 ;H, 3.95% ;C/N(mol) = 7.0。
- [0101] TGA(O₂, 20–1000 °C, 10 °C min⁻¹) :480 °C (分解率, 94.55%) ;剩余质量 2.89%, 归因于 ZnO; 相当于 4.84% ZnCl₂。
- [0102] 实施例 8 :三 (4- 氰基苯基) 胺的聚合
- [0103] 除了使用三 (4- 氰基苯基) 胺 (0.52g, 1.62mmol) 和 ZnCl₂(6.6g, 49mmol) 以外, 如实施例 1 中所述进行反应。
- [0104] 产量 :0.51g, 98%。
- [0105] 元素分析 :C, 71.6 ;N, 7.94 ;H, 2.47% ;C/N(mol) = 10.5。
- [0106] 计算值 :C₂₁H₁₂N₄ :C, 78.73 ;H, 3.78 ;N, 17.49 ;C/N(mol) = 5.25。
- [0107] 实施例 9 :1,3,5- 三 (4- 氰基苯基) 苯的聚合
- [0108] 除了使用三 (4- 氰基苯基) 苯 (0.2g, 0.52mmol) 和 ZnCl₂(2.2g, 15.6mmol) 以外,

如实施例 1 中所述进行反应。

[0109] 产量 :0.19g, 95%。

[0110] 元素分析 :C, 71.7 ;N, 4.21 ;H, 3.34% ;C/N(mol) = 19.8。

[0111] 计算值 : $C_{27}H_{15}N_3$:C, 85.02 ;H, 3.96 ;N, 11.02 ;C/N(mol) = 9.0。

[0112] 实施例 10 :1,3,5,7- 四 (4- 氰基苯基) 金刚烷的聚合

[0113] 与实施例 1 类似地进行反应, 使用 1,3,5,7- 四 (4- 氰基苯基) 金刚烷 (0.5g, 0.92mmol) 和 $ZnCl_2$ (1.26g, 9.2mmol), 在 500°C 下反应 25h。

[0114] 产量 :0.41g, 81%

[0115] 元素分析 :C, 92.5 ;H, 2.38 ;N, 3.10。

[0116] $C_{38}H_{28}N_4$ 的计算值 :C, 84.42 ;H, 5.22 ;N, 10.36%。

[0117] 通过吸附分析, 确认在上述实施例中获得的所有材料都是多孔性固体。例如, 在实施例 1 的情况下, 材料主要为微孔性的 (参见图 2), 然而在实施例 7 获得的聚合物的情况下, 材料主要为中孔性的。

[0118] 上述实施例的结果总结于以下表 1 中。

[0119] 表 1

[0120]

实施例 编号	单体	温度 (°C)	反应时 间 (h)	产量 (%)	比表面 积 ($m^2 g^{-1}$)	摩尔比 $ZnCl_2 /$ 氰基化 合物

[0121]

1	1,4-二 氰基苯	400	40	90	1110	7.05
2	1,4-二 氰基苯	500	25	86	1670	18.80
3	1,4-二 氰基苯	500	25	83	1589	28.21
4	1,4-二 氰基苯	400	40	92	1220	0.94
5	1,2-二 氰基苯	400	40	95	530	7.05
6	1,3-二 氰基苯	400	40	90	1505	7.05
7	4,4'-二 氰基联 苯	400	40	83	2515	12.50
8	三(4-氰 基苯基) 胺	400	40	98	827	30.25
9	1,3,5-三 (4-氰基 苯基)苯	400	40	95	1235	30.00

10	1,3,5,7-四(4-氯基-苯基)金刚烷	500	25	81	1584	10.00
----	-----------------------	-----	----	----	------	-------

[0122] 比较例 1 :4,4' - 二氰基联苯的酸性聚合

[0123] 该比较例根据 D. R. Anderson 等人, J. Polym. Sci. part A; Polym. Chem. 1966, 4(7), 1689-1702 进行。在 0℃下向 1.24g(0.01mole)4,4'-二氰基联苯中缓慢滴加 50ml 氯磺酸。使混合物在室温下静置 48h, 然后倒在碎冰上, 过滤, 洗涤几次。以基本 100% 产量得

到黑色聚合物。氮吸附测量显示没有孔隙率。

[0124] 比较例 2 : 使用催化量的 ZnCl₂ 聚合 1,4-二氰基苯

[0125] 该比较例根据 US 3,775,380 进行。在惰性气氛中, 在研钵中精细研磨 1,4-二氰基苯 (1g, 7.8mmol) 和 ZnCl₂ (0.1g, 0.73mmol), 转移到派热克斯安瓿瓶中。将安瓿瓶在 400°C 下加热 40h。研磨褐色产物, 用水洗涤并干燥。其以基本上 100% 的产率获得。氮吸附测量显示没有孔隙率。

[0126] 如上述实施例中所示的, 本发明的固体显示出高孔隙率, 这由它们的高 BET 比表面积表明, 该固体能通过简单方法制备。

[0127] 实施例 11 : 在不同反应温度下聚合 1,4-二氰基苯

[0128] 与实施例 1 类似, 1,4-二氰基苯在 5eq. ZnCl₂ 熔融盐中反应, 反应时间和反应温度如表 2 中规定的。获得的多孔性固体具有非常高的比表面积 (S_{BET}) 和总的孔体积。获得产物的性质也示于表 2 中。

[0129] 表 2

[0130]

样品	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{SAXS} (m ² g ⁻¹)	总孔体积 (cm ³ g ⁻¹) ^f	微孔 体积 (%) (cm ³ g ⁻¹) ^g	平均孔径 (氮吸附) (nm)	平均孔径 (SAXS) (nm)
400 ^a	920	1450	0.47	0.16 (34)	2.0	1.5
500 ^b	1600	1760	1.00	0.61 (61)	2.5	2.2
600 ^b	1750	1800	1.58	1.34 (82)	3.6	3.5
600/4d ^c	1930	/	2.09	1.94 (93)	4.3	/
400/600 ^d	2660	2410	1.82	1.44 (79)	2.7	3.0
400/600/4d ^e	3270	/	2.4	1.96 (82)	2.9	/
700 ^b	2530	2600	2.26	2.06 (91)	3.6	3.5

[0131] ^a400°C, 40h。^b500、600 或 700°C, 20h。^c600°C, 96h。^d400°C, 20h, 然后 600°C, 20h。

^e400°C, 20h, 然后 600°C, 96h。^f在 P/P₀ = 0.99 下测定。^g通过 NL-DFT 孔径分布测定。

[0132] 可见, 表示为“400/600”和“400/600/4d”的样品意欲说明本发明的两步法。在两步法的情况下, 所得材料显示出极高的约 3300 m²/g 的表面积和 2.4 cm³/g 的总的孔体积。如从表 2 可见, 利用氮吸附分析获得的结果用小角度 X-射线散射 (SAXS) 确认。

[0133] 通过非线性密度功能性理论, 确定在 400°C 下 (反应时间: 40h) 以及在 500、600 或 700°C 下 (反应时间: 20h) 获得材料的孔径分布。结果示于图 3 中。可见, 以高温方法, 即在 600°C 和 700°C 下获得的材料不仅是微孔性的, 而且是中孔性的, 并在约 5nm 处形成孔的窄分布。

[0134] 此外,上表 2 中所列产物的通过燃烧元素分析确定的 C/N 和 C/H 摩尔比示于图 4 中。作为参考,该图还示出基于起始化合物的计算比例 (" calc ")。如从图 4 可见,随着温度升高,存在化学组成的变化。在高温下观察到氮损失。

[0135] 实施例 12 :用不同单体 / 盐的比例聚合 4,4- 二氰基联苯

[0136] 与实施例 1 类似,在下表 3 中所规定的条件下,使 4,4- 二氰基联苯 (DCBP) 起反应。

[0137] 表 3

[0138]

温度 (°C)	ZnCl ₂ (摩尔 当量)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{BET} ^e (微) (m ² g ⁻¹)	总孔 体积 ^f (cm ³ g ⁻¹)	微孔体积 ^e (cm ³ g ⁻¹)	平均孔 径 (nm)
400 ^a	2	1150	840	0.57	0.4	2
400 ^a	5	1140	730	0.64	0.37	2.2
400 ^a	10	1710	705	1.2	0.42	2.8
400 ^a	20	710	490	0.4	0.24	2.2
400 ^a	10d	2120	790	1.7	0.51	3.3
600 ^b	2	1170	600	0.65	0.31	2.2
600 ^b	5	1400	290	1.55	0.2	4.4
600 ^b	10	1240	235	2.25	0.14	7.2
600 ^b	15	1260	340	2.76	0.19	8.8
600 ^b	20	1510	340	4.5	0.2	12.1
400/600 ^c	5	1630	400	1.29	0.22	3.2
400/600 ^c	10	1625	200	2.42	0.15	6.3
400/600 ^c	20	1430	205	2.96	0.14	8.3

[0139] a :25 °C 至 400 °C ,1h, 然后 400 °C ,40h, b :25 °C 至 600 °C ,1h, 然后 600 °C ,20h, c :25 °C 至 400 °C ,1h, 然后 400 °C ,20h, 400 °C 至 600 °C ,1h, 然后 600 °C ,1h ;d :快速加热 ;e :通过 NL-DFT 测量 ;f :在 P/Po = 0.99 下

[0140] 可见,平均孔径能够通过改变单体 / 盐之比来调整。

[0141] 实施例 13 和比较例 3 :4- 氰基联苯 (MCBP) 和联苯 (BP) 的聚合。

[0142] 与实施例 1 类似,在下表 4 中示出的反应条件下,将 4- 氰基联苯 (MCBP) 和联苯 (BP) 在 ZnCl₂ (10eq) 的熔融物中加热。

[0143] 表 4

[0144]

温度 (°C)	单体	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{BET}^e (微) ($m^2 g^{-1}$)	总孔体积 ^f ($cm^3 g^{-1}$)	微孔体积 ^e ($cm^3 g^{-1}$)	平均孔 径 (nm)
400 ^a	MCBP	1130	420	1.5	0.24	5.3
600 ^b	MCBP	675	285	0.17	0.14	10.0
600 ^b	BP	0	/	0	/	/

[0145] a :25°C至400°C, 1h, 然后400°C, 40h, b :25°C至600°C, 1h, 然后600°C, 20h, e :通过NL-DFT测量; f :在P/Po = 0.99下。

[0146] 所得材料的孔隙率也示于该表中。与实施例12中所得产物相比,由MCBP获得的材料显示更低的空隙率和更大的孔。当用BP进行反应时,获得黑色的非孔性材料。

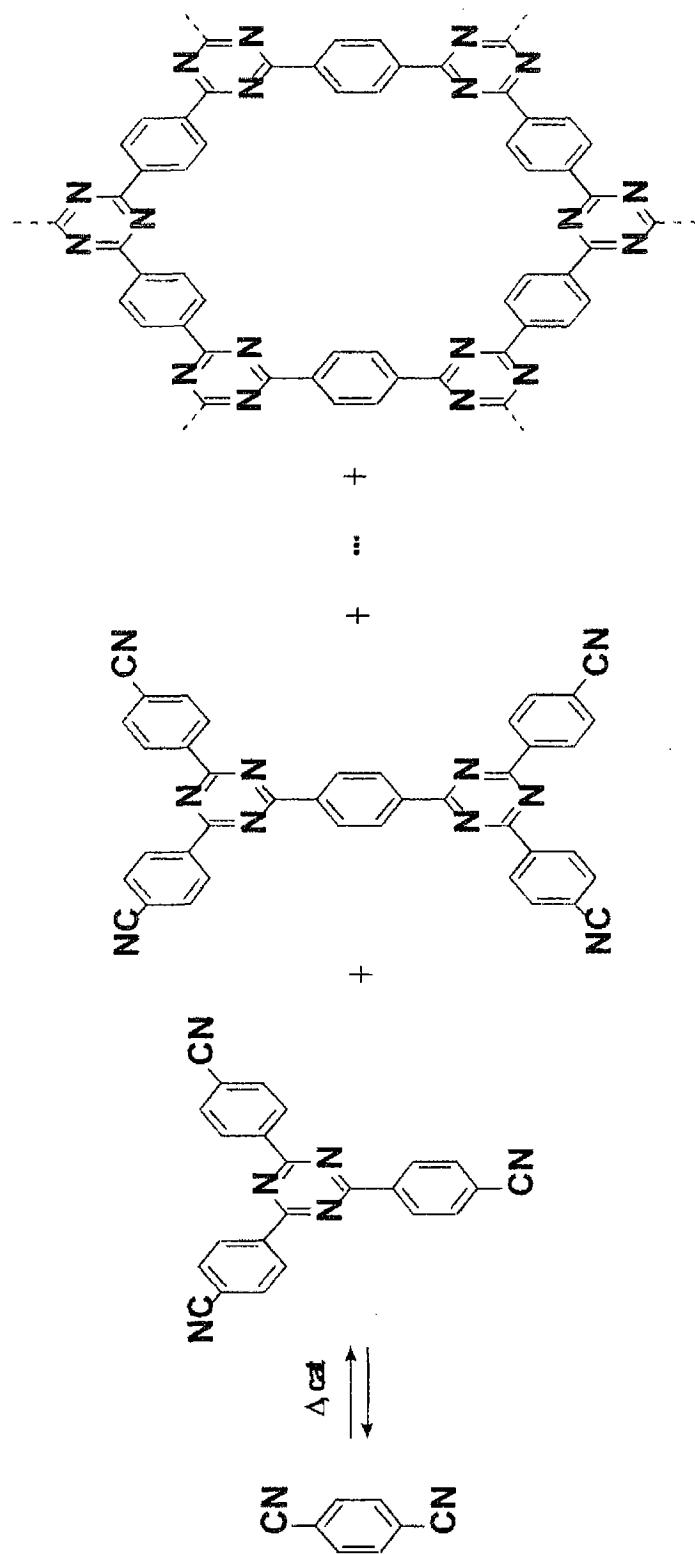


图 1

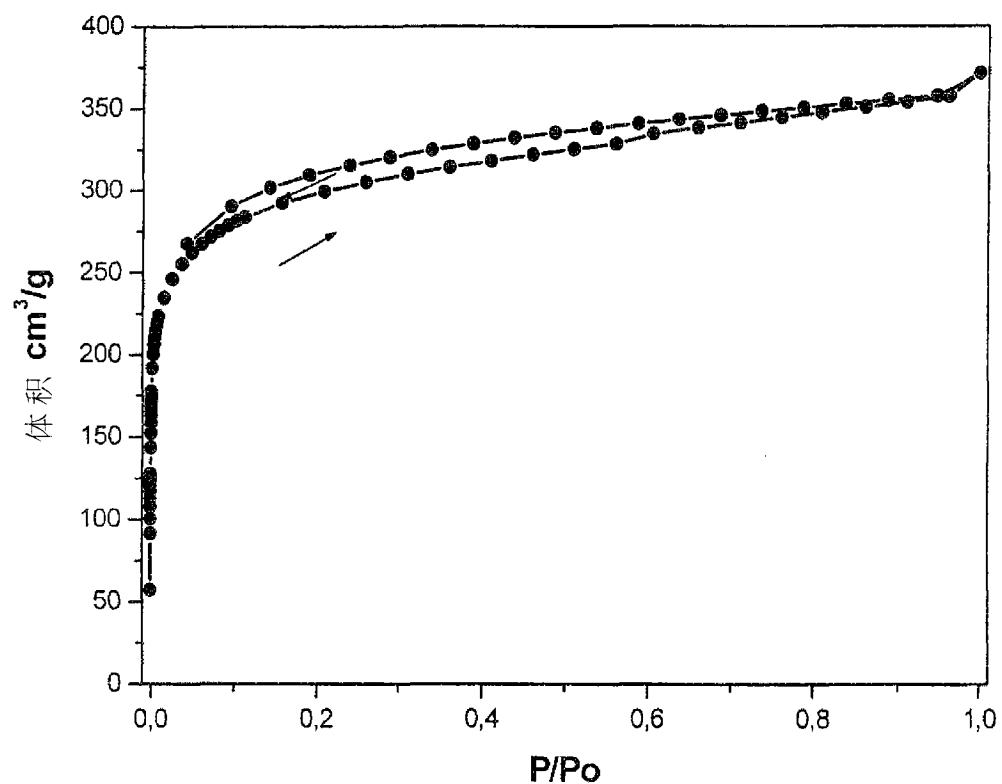


图 2

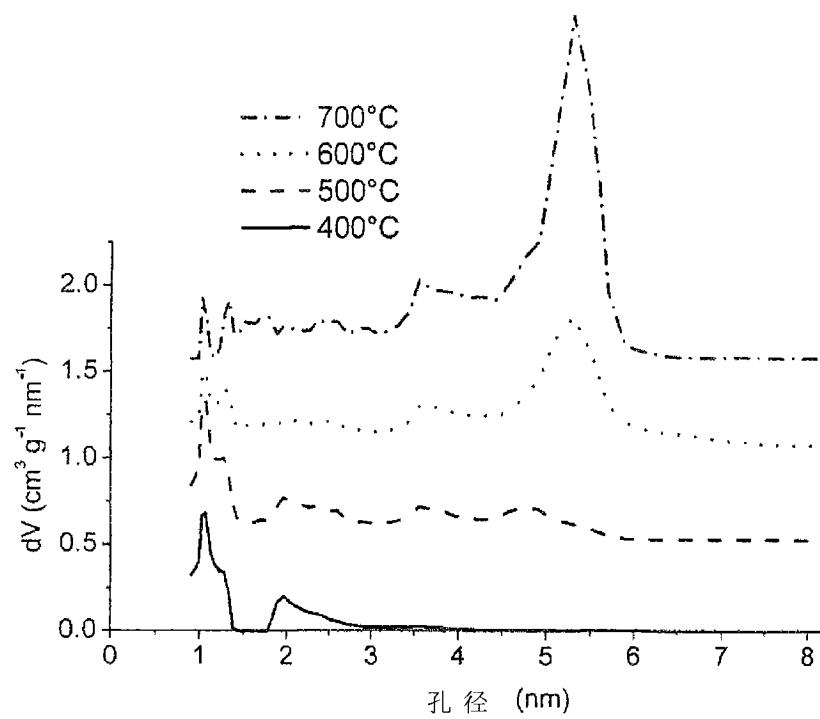


图 3

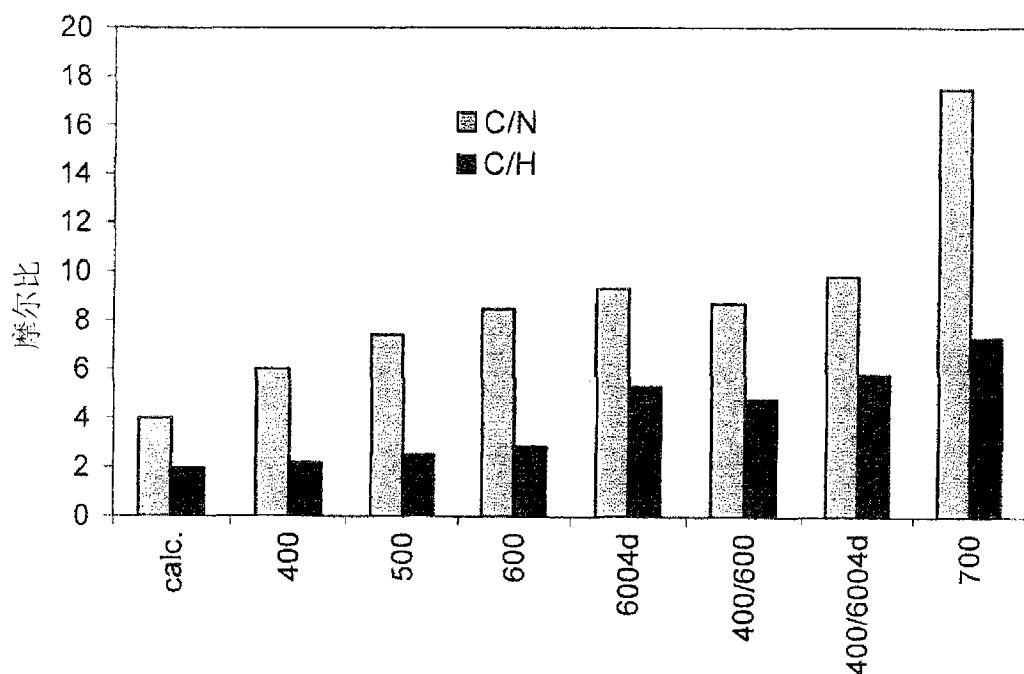


图 4