

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102076436 B

(45) 授权公告日 2013.06.26

(21) 申请号 200980124086.6

(22) 申请日 2009.06.23

(30) 优先权数据

2008903191 2008.06.23 AU

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.12.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/AU2009/000804 2009.06.23

(87) PCT申请的公布数据

W02009/155643 EN 2009.12.30

(73) 专利权人 昆士兰大学

地址 澳大利亚昆士兰州

(72) 发明人 劳伦斯·苏珊·罗萨·罗萨托

迈克尔·蒙泰罗 迈克尔·怀特塔克

托马斯·鲍姆加特尔 戴维·多利

阿列克斯·普迪门斯基

苏珊·施密特

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 李丙林 张英

(51) Int. Cl.

B09C 1/08(2006.01)

审查员 刘二艳

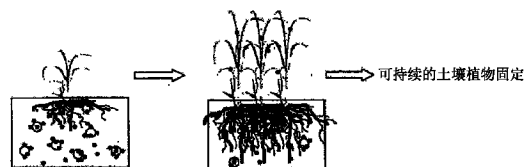
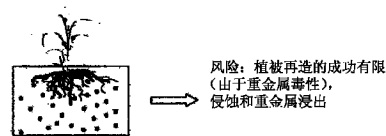
权利要求书4页 说明书30页 附图9页

(54) 发明名称

土壤修复方法

(57) 摘要

本发明提供了用于修复如以前的工业场地和矿山的金属污染场地的方法。具体地,本发明提供了场地修复的方法,其包含以下步骤:(a) 将金属结合颗粒加入到含有一种或多种金属污染物的场地从而使所述一种或多种金属污染物的至少一些被所述颗粒螯合,和 (b) 用植物在所述场地繁殖。本发明所述颗粒的使用结合植物以及与所述植物根部有关的微生物群可以实现污染场地的可持续植物固定。



1. 用于场地修复的方法,包含以下步骤:

(a) 将金属结合颗粒加入至含有一种或多种金属污染物的场地从而使所述金属污染物的至少一些被所述颗粒螯合,所述金属结合颗粒是不可逆地结合来自土壤中的金属离子的颗粒,和

(b) 用植物在所述场地繁殖。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述金属结合颗粒能够释放所储存的水以用于所述植物吸收。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述植物为金属型植物。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述植物选自金属排除植物、金属积累植物、金属超积累植物和金属指示植物。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述植物选自草、乔木和灌木。

6. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述植物选自三齿稗(*Triodia pungens*)、卷曲米切尔草(*Astrebala lappacea*)、叶芽鼠耳芥(*Arabidopsis halleri*)、澳大利亚营草(*Themeda australis*)、粗糙针茅(*Austrostipa scabra*) 和遏蓝菜(*Thlaspi caerulescens*)。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述金属结合颗粒选自大颗粒、微颗粒、纳米颗粒或它们的组合。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述金属结合颗粒包括水凝胶。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将所述金属结合颗粒与所述植物或植物胚材料一起加入到所述场地。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中使用以下方法将所述金属结合颗粒加入到所述场地,所述方法选自耕地、应用所述颗粒的浆液、应用所述颗粒的悬液或它们的组合。

11. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述金属结合颗粒包含聚合物结构,所述聚合物结构的合成包含一个或多个步骤,所述步骤选自交联共聚、反应性聚合物前体的交联、通过聚合物-聚合物反应的交联或可逆加成断裂链转移聚合。

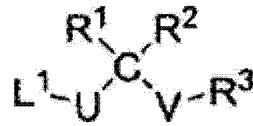
12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述金属结合颗粒由聚合物组成,所述聚合物具有包含侧基含硫部分 M^1 的表面,所述侧基含硫部分 M^1 能够结合金属以形成包含所述聚合物和所述金属的复合物。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述侧基含硫部分 M^1 选自硫酮、硫代碳酸酯、二硫代碳酸酯、三硫代碳酸酯、硫酯、二硫醇酯、硫醇酯、氧基硫代羰基和硫代羰基氧基衍生物、硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、硫化物、硫醇、硫醚、二硫化物、氢二硫化物、单或二硫缩醛、单或二硫半缩醛、硫代酰胺、硫代酰亚胺、酰亚胺硫醇酯、硫代胍、二硫胍、硫氰酸酯、异硫氰酸酯、含硫的大环和取代的含硫杂环。

14. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述侧基含硫部分 M^1 作为杂环或碳环的一部分存在。

15. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述侧基含硫部分 M^1 作为碳环或杂环的取代基存在。

16. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述侧基含硫部分 M^1 选自通式 I:



其中：

L^1 是连接至所述聚合物的连接基团；

U 是不存在或存在的，并且为氧、硫或 $-NR^4-$ ；

V 是不存在或存在的，并且选自 H、氧、硫或 $-NR^4-$ ；和

C 是不存在或存在的，并且代表碳原子，其前提条件是只有在 U 和 V 两者均为硫或者当 V 为氢时 C 不存在；

R^1 和 R^2 独立地选自氢、氰基、卤素、羟基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{1-6} 酰氧基、巯基、氨基、腈、硝基、亚硝基、可选取代的 C_{1-8} 烷基、可选取代的 C_{1-8} 烯基、可选取代的 C_{1-8} 炔基、可选取代的 C_{1-4} 烷基芳基和可选取代的芳基；

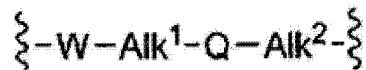
R^1 和 R^2 与 C 结合形成 $C=S$ 、 $C=N-R^N$ 或 $C=O$ ，其中 R^N 为氢、羟基、氨基、可选取代的 C_{1-8} 烷基、可选取代的 C_{1-8} 烯基、可选取代的 C_{1-8} 炔基、可选取代的 C_{1-4} 烷基芳基和可选取代的芳基；或

R^1 和 R^2 结合以形成可选取代的 1,3-二噻烷或 1,3-二硫戊环；当 V 为氢原子时， R^3 不存在，并且 R^3 选自氢、可选取代的 C_{1-8} 烷基、可选取代的 C_{2-8} 烯基、可选取代的 C_{2-8} 炔基、可选取代的 C_{1-4} 烷基芳基、可选取代的杂环烷基、可选取代的杂芳基和可选取代的芳基；和

R^4 选自氢、羟基、氨基、可选取代的 C_{1-8} 烷基、可选取代的 C_{1-8} 烯基、可选取代的 C_{1-8} 炔基、可选取代的 C_{1-4} 烷基芳基和可选取代的芳基；

其前提条件是 U、V 或 R^1 和 R^2 的组合中至少一个含有硫原子。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中所述连接基团 L^1 用通式 II 表示：



其中：

W 为不存在或存在的，并且选自 $>NR^6$ 、 $-NHC(O)-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-S-$ 、或 $-O-$ ，其中 R^6 为氢、可选取代的 C_{1-6} 烷基、可选取代的芳基 C_{1-4} 烷基、可选取代的芳基或可选取代的杂芳基；

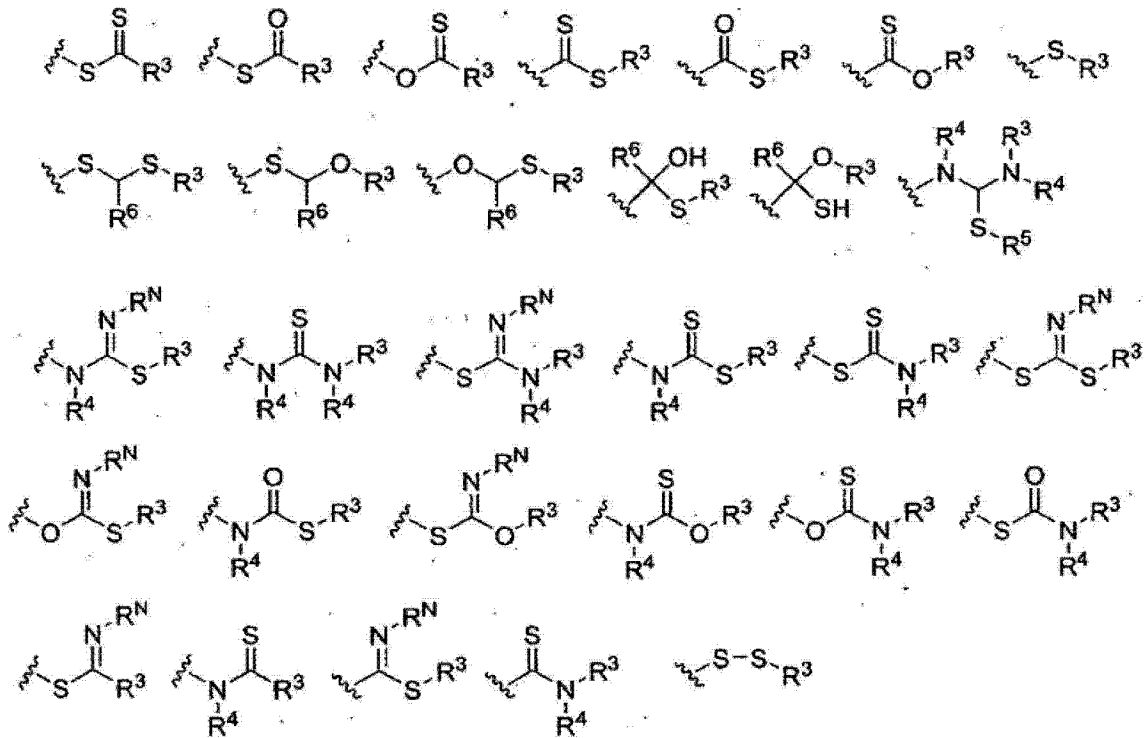
$A1k^1$ 为不存在或存在的，并且选自可选取代的二价 C_{1-4} 烷基、可选取代的二价 C_{2-5} 烯基和可选取代的二价 C_{2-5} 炔基链、可选取代的二价芳基、可选取代的二价杂芳基、可选取代的二价 C_{1-4} 烷基芳基和可选取代的二价芳基 C_{1-4} 烷基，其前提条件是当 $A1k^1$ 不存在时，W 和 Q 两者不同时存在；

$A1k^2$ 为不存在或存在的，并且选自可选取代的二价 C_{1-4} 烷基、可选取代的二价 C_{2-5} 烯基、可选取代的二价 C_{2-5} 炔基链、可选取代的二价芳基、可选取代的二价杂芳基、可选取代的二价 C_{1-4} 烷基芳基和可选取代的二价芳基 C_{1-4} 烷基；

Q 为不存在或存在的，并且选自 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NHC(O)-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $NHSO_2-$ 、 $-C(R^6)=N-N-$ 、 $-NHC(O)NH-$ 、 $-NHC(S)NH-$ 、 $-C(R^6)=N-$ 和 $-N=C(R^6)-$ ；和

当 $A1k^1$ 、 $A1k^2$ 、W 和 Q 均不存在时， L^1 为共价键。

18. 根据权利要求 12 所述的方法，其中所述侧基含硫部分 M^1 选自：

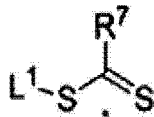


其中 R³、R⁴ 和 R^N 为如上所定义的；

R⁵ 与 R³ 相同；和

R⁶ 选自氢、氰基、卤素、羟基、C₁₋₆ 烷氧基、C₁₋₆ 酰氧基、巯基、氨基、腈、硝基、亚硝基、可取代的 C₁₋₈ 烷基、可取代的 C₁₋₈ 烯基、可取代的 C₁₋₈ 炔基、可取代的 C₁₋₄ 烷基芳基和可取代的芳基。

19. 根据权利要求 12 所述的方法，其中所述侧基含硫部分 M¹ 用通式 IIa 表示：



其中：

L¹ 是连接至所述聚合物的连接基团；

S 代表硫原子；

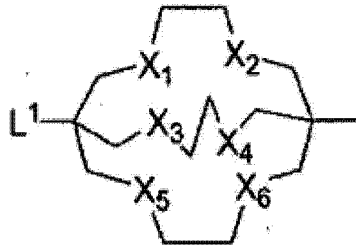
R⁷ 选自卤素、C₁₋₆ 烷基、C₁₋₆ 烷氧基、可取代的芳基和可取代的 C₁₋₄ 烷基芳基。

20. 根据权利要求 12 所述的方法，其中所述聚合物表面包含含有羰基的部分 M²。

21. 根据权利要求 20 所述的方法，其中 M² 选自杂环体系、碳环体系、酮、二和三酮、羟基酮、乙烯基酮、酯、包括 β-酮酯的酮酯、醛、碳酸酯、酸酐、氨基甲酸酯、酰胺、酰亚胺(二酰胺)、三酰胺、酰肼、异氰酸酯和脲。

22. 根据权利要求 20 所述的方法，其中 M² 作为碳环或杂环的取代基存在。

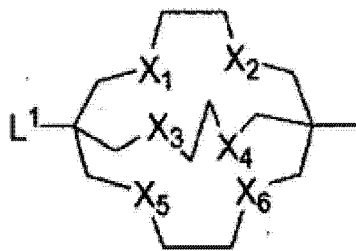
23. 根据权利要求 12 所述的方法，其中所述聚合物表面包含一个或多个侧基含硫部分 M¹，其中至少一个侧基含硫部分选自通式 III：



其中 X₁ 至 X₆ 独立地选自硫或 -NH-, 其前提条件为 X₁ 至 X₆ 中至少一个为硫原子 ; 和 L¹ 是连接至所述聚合物的连接基团。

24. 用于场地修复的方法, 其包含以下步骤 : 将颗粒加入至含有一种或多种金属污染物的场地从而使所述金属污染物中至少一些被所述颗粒螯合,

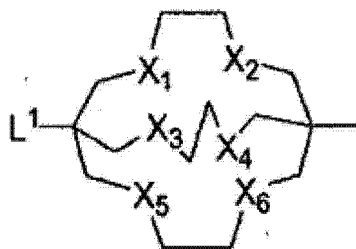
其中所述颗粒包含聚合物, 所述聚合物具有包含一种或多种官能团的表面, 所述官能团选自含硫部分 M¹、含羰基部分 M²、以下通式 III 所表示的部分或它们的组合,



其中 X₁ 至 X₆ 独立地选自硫或 -NH-, 其前提条件为 X₁ 至 X₆ 中至少一个为硫原子 ; 和 L¹ 是连接至所述聚合物的连接基团。

25. 根据权利要求 1 至 24 中任一项所述的方法所修复的场地。

26. 一种在根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的方法中使用的金属结合颗粒, 所述金属结合颗粒包含聚合物, 所述聚合物具有包含一种或多种官能团的表面, 所述官能团选自 : 选自黄原酸酯的含硫部分 M¹ ; 选自酮官能团的含羰基部分 M² ; 以下通式 III 所表示的部分 ; 或它们的组合,



其中 X₁ 至 X₆ 独立地选自硫或 -NH-, 其前提条件为 X₁ 至 X₆ 中至少一个为硫原子 ; 和 L¹ 是连接至所述聚合物的连接基团。

土壤修复方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用金属结合水凝胶颗粒联合金属型植物（耐受重金属的植物，*metallophytes*）以实现污染场地的可持续植物固定（稳定）的土壤修复方法。

背景技术

[0002] 在本说明书中，当提及或论述知识文档、条例或项目时，这种提及或论述并非承认所述知识文档、条例或项目或它们的任意组合是在优先权日已公开、为公众所知、为普通常识的一部分；或者，已知与解决本说明书所关心的任何问题的尝试相关。

[0003] 尽管具体提到了采矿所污染的场地对本发明所述的方法进行了说明，但是应理解所述方法不仅限于该应用，而是可以用于具有一种或多种金属污染的土壤的任何场地。此外，本发明所述的方法不限于本文所提到的金属型植物品种（耐受重金属的植物的植物品种，*metallophyte plant species*），而是可以利用已知或将来变得显而易见的任何金属型植物，但前提条件是它们适合于相关场地。

[0004] 土地中金属水平的提高，特别是如镉、铜、汞、锰、铅、镍、锌、钴、铀和准金属砷的重金属水平的提高，是采矿及其它工业活动通常所不可避免的后果。尽管已使用了多种方法来解决重金属污染和 / 或有关的高昂费用，但是重金属污染的场地在重新建立可持续植被方面仍然存在问题，并且这些场地易于侵蚀，从而导致污染物分散到临近区域的风险较高。据认为，长期暴露于这些有毒元素是造成如癌症和变性疾病的多种严重人类病症的原因 (Lasat, 2000 ; Tu 等人, 2000 ; Dahmani-Muller 等人, 2001 ; Khan, 2001 ; Qiao 和 Luo, 2001 ; McGrath 等人, 2002 ; Wu 等人, 2004)。

[0005] 植被修复

[0006] 植被修复是发达国家日益用于处理受污染土地的有前景的方法 (Ebbs 和 Kochian, 1997 ; Huang 等人, 1997 ; Blaylock, 2000)，它包括利用植物和与根有关的微生物群来除去、容纳或使环境污染物变得无害 (Kirkpatrick 等人, 2006)。它是目前最好、成本最有效、维护较少并且公众最能接受的防止以前的矿山场地（即，大规模矿山废石堆）不利环境影响的修复技术 (Ghosh 和 Singh, 2005)，但是由于重金属的毒性而使它的成功受限。植被修复提供了使污染场地恢复的自然解决方案，并同时提供了土表固定和侵蚀控制。最近在澳大利亚的研究还表明用于植被修复的金属适应的植物品种（金属型植物、或耐受中金属的植物）能够通过快速降低土壤中水溶性金属总量来改善它们根部周围的有毒环境，从而允许同时建立耐受性较低的品种（即，植物群落随后的自然演替）(Whiting 等人, 2001)。在欧洲，使用金属耐受性植物群体（主要为草）使废物固定和再种植是熟知的。具体地，使用温带草的生态型是已证明的用于固定中等毒性的尾矿、废物和工业污染场地的技术 (Tordoff 等人, 2000)。有成千上万种具有金属耐受性、非积累的植物品种可以考虑用于植物固定 (Prasad 和 Freitas, 2003)。所有这些品种均限制金属从土壤向它们的根部转移，这减少了金属进入食物链 (Baker, 1981 ; Massoura 等, 2004)。

[0007] 在澳大利亚，110,000 个重金属污染场地中，使用植被修复或其它生物修复技术进

行清理的不到 5%。如果将早先的含砷羊用防腐浸液 (dip) (场地) 包含在内的话, 则澳大利亚的所预计的超过 110,000 个污染场地可能会加倍 (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation Sustainability Network, 2004)。目前, 这些污染场地中的 80-90% 是采用昂贵的土壤挖掘并将该土壤储存到别处来进行处理的。约有 10% 的场地被封在混凝土层下, 而另外的 5-10% 是通过土壤固定进行处理的。使用生物修复或其它方法清理的不到 5%。重金属污染土壤的常见情况是缺乏有效的植被, 从而使这些土壤易于侵蚀并因此具有分布到邻近区域的高风险。饮用水资源、食物链和空气的可能污染对生态系统和人体健康均造成了威胁。这种可能的污染对受极端天气影响的那些场地以及位于具有较高保护意义的区域 (如澳大利亚的卡卡杜国家公园和大堡礁) 内或与该区域相连的那些场地特别有威胁。因此, 与高环境风险有关的金属污染土壤的清理在经济方面以及在对人类健康和环境卫生的保护方面均具有极高的价值。

[0008] 意外地, 对使用澳大利亚本地生植物进行植物固定的研究是有限的。尽管 (i) 澳大利亚是全世界植物生物多样性第二大的国家 (在全球总计 250000 个植物品种中, 有 25000 个本地生品种) 和 (ii) 澳大利亚采矿活动水平较高。

[0009] 由于这些场地对生态系统和人体健康均造成威胁, 因此与高环境风险有关的污染场地的清理仍是高度优先的。因此, 明确需要可行的技术以去除土地中的重金属污染并辅助即使在苛刻条件下的本地生植物建立。

发明内容

[0010] 本发明提供了在污染场地和尾矿用于金属修复 (metal remediation) 的金属结合颗粒的方法。具体地, 本发明所述的颗粒可以联合植物以及与根部有关的微生物群的使用以实现污染场地的可持续植被固定。

[0011] 因此, 本发明提供了用于场地修复的方法, 其包含以下步骤:

[0012] (a) 将金属结合颗粒加入至含有一种或多种金属污染物的场地从而使所述一种或多种金属污染物的至少一些被所述颗粒整合; 和

[0013] (b) 用植物在所述场地繁殖。

[0014] 在特别优选的实施方式中, 本发明提供了用于场地修复的方法, 其包含以下步骤:

[0015] (a) 将金属结合颗粒加入至含有一种或多种金属污染物的场地从而使所述一种或多种金属污染物的至少一些被所述颗粒整合, 和

[0016] (b) 用金属型植物 (metallophyte plants) 在所述场地繁殖,

[0017] 其中所述金属结合颗粒能够释放所储存的水以用于所述植物吸收。

[0018] 所述颗粒可以具有适合于所述方法和条件的任何尺寸。在优选的实施方式中, 所述颗粒为微颗粒或纳米颗粒。由于通过设计革命性纳米级结构, 其与重金属选择性地不可逆结合并且使受到严重影响的场地能够支持植物生长, 而提供了新型重金属修复方法, 因此纳米技术可能特别适合于本发明所述的方法。

[0019] 所述颗粒可以是薄膜、乳胶或片材形式的。如本文所使用的, 术语“颗粒”或“微粒”是指具有有限质量和内部结构但尺寸可以忽略的实体。通常, 颗粒是足够多的原子或分子的集合, 从而可以使其具有如体积、密度、压力和温度的宏观性质。

金属,从而降低了植物对金属的生物可利用率。所述水凝胶对水的高亲合力意味着每个颗粒的大部分重量包含水。在干燥或干旱期,从所述水凝胶中释放出所结合的水并且所述的水对植物可用,从而支持了植被再造。随着时间的过去,所述颗粒降解并释放出重金属,因此这些重金属在植物根部的生物质中稀释并且被土壤有机质所束缚,因此导致了可持续的土壤植物固定。

[0031] 添加颗粒

[0032] 可以通过任何便利的方式将所述颗粒加入到所述场地。优选地,将所述颗粒加入到土壤的一定深度中。这可以通过任何便利的方式实现,如耕地或使用应用到所述场地表面并渗入到土壤所需深度的颗粒的浆液或悬液。

[0033] 可以将所述颗粒与植物或植物胚材料(如种子或孢子)一起加入,或者可以不与植物或它们的胚材料一起加入到所述场地。例如,每个颗粒可以包含一个或多个植物种子或孢子。例如,可以将所述颗粒的组合物涂覆到种子或孢子上。

[0034] 颗粒的性质

[0035] 如以前的所提到的,所述颗粒可以具有从纳米级或微米级到大尺寸的任何适合的尺寸。然而,就它们的表面积与体积的比而言,使用极小颗粒的优势是相当多的。例如,适合于本发明所述方法的纳米颗粒或微颗粒可以利用生产能够有效并且智能地从土壤、空气和水中除去多种污染物的独特的微颗粒和纳米颗粒材料中的新发展。纳滤过滤器已经可以从空气和水中除去细菌及其它微米级微粒,而其它设计的具有特定性能的纳米结构能够选择性地从空气和水中除去离子及其它污染物。由于表面积与体积比较大而具有高反应性的无机纳米颗粒(Wilson, 2002)可以促进对水、土壤和空气中的污染物的降解。然而,可以将所制造的聚合纳米颗粒或微颗粒设计的比其无机对应物更稳定,这可以提高它们在苛刻土壤环境中的有效性。最近,已具体设计并成功合成了所制造的聚合纳米颗粒以解决地下水的疏水污染物问题,并且聚合物/无机复合纳米颗粒已证明对除去地下水的氯化污染物非常有效(Tungittiplakorn 等人, 2004; Saleh 等人, 2005; Tungittiplakorn 等人, 2005)。存在几个实例,其中已具体设计了聚合纳米颗粒以用于水修复的重金属螯合。(Kesenci 等人, 2002; Say 等人, 2002a; Say 等人, 2002b; Kara 等人, 2004; Uzun 等人, 2006)。在这些实例中,颗粒通常需要使用具体设计并合成的可聚合配基,这非常耗时并且极大地增加了成本。然而,最近已表明乳化技术适合于能够特异性螯合重金属的智能聚合纳米颗粒的大规模、成本合算的合成(Be11 等人, 2006)。

[0036] 优选的颗粒组合物

[0037] 优选地,在本发明所述方法中使用的所述颗粒为水凝胶颗粒,更优选地,为能够用于不可逆金属结合以及水的储存与释放的交联水凝胶颗粒。所述水凝胶材料掺入了金属结合配基。水凝胶是具有独特立体结构以及高水结合亲和力的聚合材料。传统的合成方法包括交联共聚、反应性聚合物前体的交联和通过聚合物-聚合物反应的交联。

[0038] 例如,所述颗粒可以包含共聚以形成聚丙烯酰胺链的酰胺单体(如,二甲基丙烯酰胺和双丙烯酰胺单体或聚二甲基丙烯酰胺);可以使用如乳液聚合的任何适合的反应来进行所述链的交联。具体地,如可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)的方法可以用于调整所述聚合物的性质。RAFT方法包含在存在如黄原酸酯或二硫酯的某些二硫剂的情况下进行聚合。还可以使用四硫醇(tetra-thiol)。可以将RAFT剂水解以形成已知与多种金属不可逆

结合的硫醇配基。

[0039] 可以通过调节乳化方法来控制这些颗粒类型的水输送和重金属结合性能：(i) 可以通过改变制备方法来预先确定颗粒尺寸 (Mathur 等人, 1996), (ii) 可以通过掺入其它亲水性较低的单体 (例如, 苯乙烯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯) 或通过改变交联剂的量或特性来调整保水性和机械性能, 和 (iii) 可以通过掺入 RAFT 剂 (Bell 等人, 2006) 并随后水解成硫醇末端基团配基来控制金属结合能力。可以连接笼形配基 (Cage ligand) 以结合特定金属 (Say 等人, 2002(a), (b); Bell 等人, 2006)。

[0040] 可以通过它们的合成方法来控制所述颗粒的物理尺寸。作为另外一种选择, 可以通过如球磨的物理方式将所述颗粒的物理尺寸降低至, 例如, 微米或纳米尺寸。

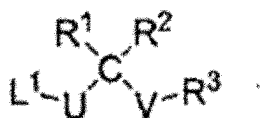
[0041] 在特别优选的实施方式中, 本发明所述的颗粒由聚合物组成, 所述聚合物具有包含能够结合金属 (特别是重金属) 以形成包含所述聚合物和所述金属的复合物的侧基含硫部分 M^1 的表面。通常, 所述侧基部分 M^1 可以选自硫酮、硫代碳酸酯、二硫代碳酸酯、三硫代碳酸酯、硫酯、二硫醇酯、硫醇酯、氧硫代羰基和硫代羰基氧基衍生物、硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、硫化物、硫醇、硫醚、二硫化物、氢二硫化物 (hydrogendisulphides)、单或二硫缩醛、单或二硫半缩醛、硫代酰胺、硫代酰亚胺、酰亚胺硫醇酯 (或亚氨基硫代羧酸酯, imidothioates)、硫代胍、二硫胍、硫氰酸酯、异硫氰酸酯、含硫的大环和可取代的含硫杂环。

[0042] 所述侧基部分 M^1 可以作为杂环或碳环的一部分存在。作为环状体系中一部分的适合的硫官能基团包括环状硫酮、环状硫代碳酸酯、环状二硫代碳酸酯、环状三硫代碳酸酯、环状丙硫酮、环状二聚丙硫酮、环状硫醇酯、环状硫化物、环状硫醚、环状二硫化物、环状单或二硫缩醛、环状硫代酰胺、环状硫代酰亚胺、环状酰亚胺硫醇酯 (或亚氨基硫代羧酸酯, imidothioates)、环状硫胍和环状二硫胍。

[0043] 适合地, 所述含硫部分 M^1 可以作为碳环或杂环的取代基存在。

[0044] 在一些实施方式中, 所述含硫表面侧基重金属结合部分 M^1 选自通式 I:

[0045]



[0046] 其中:

[0047] L^1 是连接至所述聚合物的连接基团;

[0048] U 是不存在或存在的, 并且为氧、硫或 $-NR^4-$;

[0049] V 是不存在或存在的, 并且选自 H、氧、硫或 $-NR^4-$; 和

[0050] C 是不存在或存在的, 并且代表碳原子, 其前提条件是只有在 U 和 V 两者均为硫或者当 V 为氢时 C 不存在;

[0051] R^1 和 R^2 独立地选自氢、氰基、卤素、羟基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{1-6} 酰氧基、巯基、氨基、腈、硝基、亚硝基、可取代的 C_{1-8} 烷基、可取代的 C_{1-8} 烯基、可取代的 C_{1-8} 炔基、可取代的 C_{1-4} 烷基芳基和可取代的芳基;

[0052] R^1 和 R^2 与 C 结合形成 $C = S$ 、 $C = N-R^N$ 或 $C = O$, 其中 R^N 为氢、羟基、氨基、可取代的 C_{1-8} 烷基、可取代的 C_{1-8} 烯基、可取代的 C_{1-8} 炔基、可取代的 C_{1-4} 烷基芳基和可取代的芳基; 或

[0053] R^1 和 R^2 结合以形成可取代的 1,3-二噻烷或 1,3-二硫戊环；

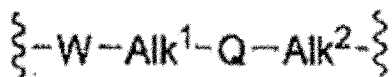
[0054] 当 V 为氢原子时, R^3 不存在, 并且 R^3 选自氢、可取代的 C_{1-8} 烷基、可取代的 C_{2-8} 烯基、可取代的 C_{2-8} 炔基、可取代的 C_{1-4} 烷基芳基、可取代的杂环烷基、可取代的杂芳基和可取代的芳基；和

[0055] R^4 选自氢、羟基、氨基、可取代的 C_{1-8} 烷基、可取代的 C_{1-8} 烯基、可取代的 C_{1-8} 炔基、可取代的 C_{1-4} 烷基芳基和可取代的芳基；

[0056] 其前提条件是 U、V 或 R^1 和 R^2 的组合中至少一种含有硫原子。

[0057] 在一些实施方式中, 所述连接基团 L^1 用通式 II 表示：

[0058]



[0059] 其中：

[0060] W 为不存在或存在的, 并且选自 $>NR^G$ 、 $-NHC(O)-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-S-$ 或 $-O-$, 其中 R^G 为氢、可取代的 C_{1-6} 烷基、可取代的芳基 C_{1-4} 烷基、可取代的芳基或可取代的杂芳基；

[0061] Alk^1 为不存在或存在的, 并且选自可取代的二价 C_{1-4} 烷基、可取代的二价 C_{2-5} 烯基和可取代的二价 C_{2-5} 炔基链、可取代的二价芳基、可取代的二价杂芳基、可取代的二价 C_{1-4} 烷基芳基和可取代的二价芳基 C_{1-4} 烷基, 其前提条件是 Alk^1 不存在时, W 和 Q 两者不同时存在；

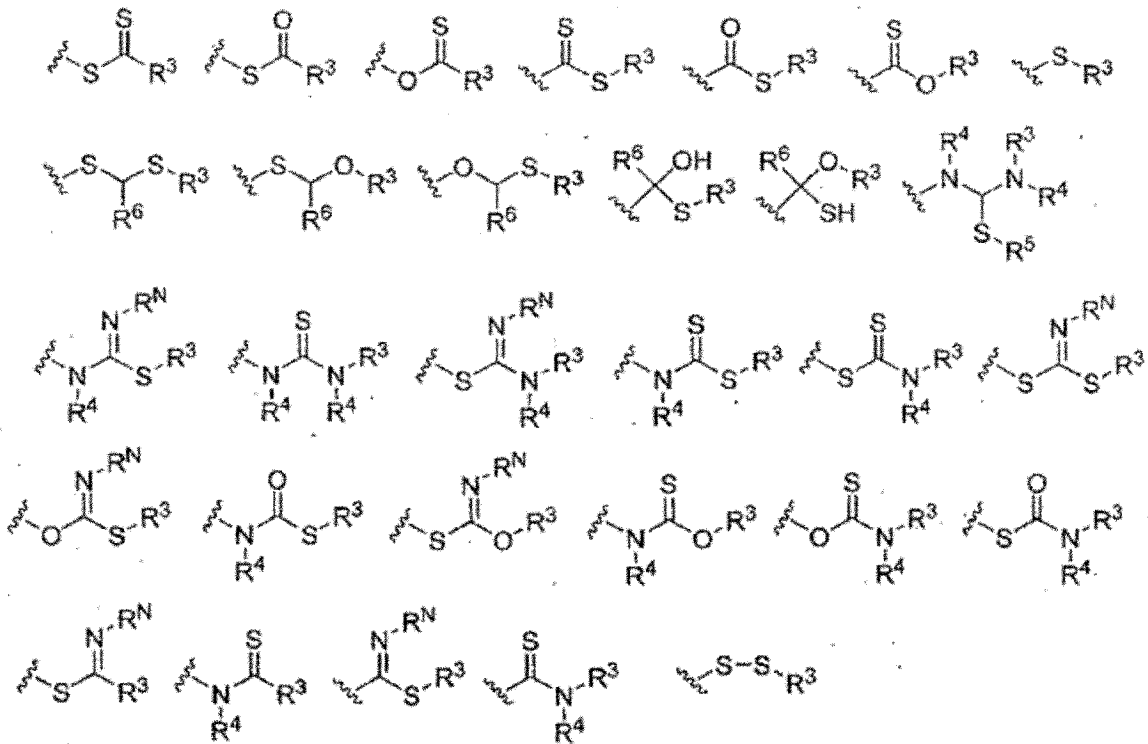
[0062] Alk^2 为不存在或存在的, 并且选自可取代的二价 C_{1-4} 烷基、可取代的二价 C_{2-5} 烯基、可取代的二价 C_{2-5} 炔基链、可取代的二价芳基、可取代的二价杂芳基、可取代的二价 C_{1-4} 烷基芳基和可取代的二价芳基 C_{1-4} 烷基；

[0063] Q 为不存在或存在的, 并且选自 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NHC(O)-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $NHSO_2-$ 、 $-C(R^G) = N-N-$ 、 $-NHC(O)NH-$ 、 $-NHC(S)NH-$ 、 $-C(R^G) = N-$ 和 $-N = C(R^G)-$ ；和

[0064] 当 Alk^1 、 Alk^2 、W 和 Q 均不存在时, L^1 为共价键。

[0065] 在一些实施方式中, 所述侧基含硫部分 M^1 选自：

[0066]



[0067] 其中 R³、R⁴ 和 R^N 为如上所定义的；

[0068] R⁵ 与 R³ 相同；和

[0069] R⁶ 选自氢、氰基、卤素、羟基、C₁₋₆ 烷氧基、C₁₋₆ 酰氧基、巯基、氨基、腈、硝基、亚硝基、可选取代的 C₁₋₈ 烷基、可选取代的 C₁₋₈ 烯基、可选取代的 C₁₋₈ 炔基、可选取代的 C₁₋₄ 烷基芳基和可选取代的芳基。

[0070] 在一些实施方式中，所述聚合物表面还包含含有羰基的部分 M²。

[0071] 所述含有羰基的部分 M² 可以选自酮、二和三酮、羟基酮、乙烯基酮、酯、包括 β-酮酯的酮酯、醛、碳酸酯、酸酐、氨基甲酸酯、酰胺、酰亚胺（二酰胺）、三酰胺、酰肼、异氰酸酯和脲。

[0072] 所述部分 M² 可以以杂环或碳环体系的形式存在。作为环状体系的一部分的适合的羰基官能基团包括环酮、内酯、β-二酮、环状碳酸酯、环状氨基甲酸酯、环酰胺、环状二酰胺或环酐。

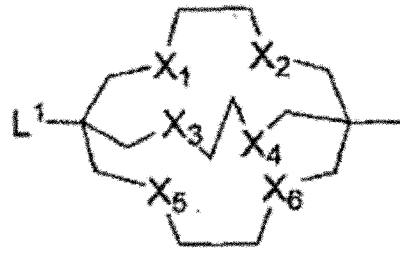
[0073] 适合地，所述含有羰基的部分 M² 可以作为碳环或杂环的取代基存在。

[0074] 在一些实施方式中，所述聚合物表面包含选自黄原酸酯的含硫部分 M¹ 和选自酮官能团的含羰基部分 M²。

[0075] 在具体的实施方式中，所述聚合物表面包含选自黄原酸酯的含硫部分 M¹ 和选自 β-酮酯的含羰基部分 M²。

[0076] 在一些实施方式中，所述聚合物表面包含一个或多个重金属结合部分 M¹，其中至少一个重金属结合部分选自通式 III：

[0077]



[0078] 其中 X_1 至 X_6 独立地选自硫或 $-NH-$ ，其前提条件为 X_1 至 X_6 中至少一个为硫原子；和

[0079] L^1 为如上所定义的。

[0080] 在一些实施方式中，所述聚合物表面包含黄原酸酯部分、酮官能团和通式 III 所表示的部分。

[0081] 在其它实施方式中，所述聚合物表面包含黄原酸酯部分、 β -酮酯官能团和通式 III 所表示的部分。

[0082] 在其它实施方式中，所述聚合物表面包含黄原酸酯部分、 β -酮酯官能团和通式 III 所表示的部分，其中 X_1 、 X_3 和 X_5 为 $-NH-$ 而 X_2 、 X_4 和 X_6 为硫，并且 L^1 为亚胺。

[0083] 在一些实施方式中，所述聚合物表面包含黄原酸酯官能团和通式 III 所表示的部分。

[0084] 除非另外定义，否则本文所使用的所有技术和科学术语的含义与本发明所属领域的技术人员通常所理解的含义相同。尽管与本文所述的那些方法和材料类似或等价的方法和材料可以用于实践或测试本发明，但是对优选的方法和材料进行了说明。出于本发明的目的，以下定义了下列术语。

[0085] 本领域技术人员已知存在多种合成聚合物。所合成的聚合物的种类和结构取决于多种因素，其包括所使用单体的种类和数目、聚合方法、聚合条件和在聚合方法开始、进行期间以及结束时所使用的各种辅助因子。聚合物类型的说明性实例包括：“均聚物”，它是指由相同单体所构造的大分子所组成的聚合物；“链型聚合物”，单元重复为线状的一种均聚物 - 链型聚合物是由用相同键合键连接每个单体单元的大分子链组成，其可以表示为 $-[A-A-A-A-A-A]-$ ，其中“ A ”代表单体单元；“支化聚合物”，它是由具有伸出到大分子主要主链或链以外的一个或多个化学侧链的高分子组成的聚合物；“星型支化聚合物”，它是由支化大分子组成的聚合物，其中所述分支在根本上是从一个点发源出来的。“树枝状化合物”，它是高度支化的支化大分子 - 通常，这些分子的分支本身具有分支；“嵌段聚合物”，它是通过由两个或更多个连接的嵌段所组成的大分子所组成的聚合物 - 在最简单的情况下， XY 二嵌段是由连接在一起的 X 和 Y 两个嵌段所组成；“共聚物”，它是由来源于不止一种单体的大分子所组成的聚合物 - 认为由具有不同组成或结构特征但来源于单一单体的大分子所组成的聚合物不是共聚物；“接枝共聚物”，它是由具有作为侧链连接到主要链上的一种或多种嵌段的大分子所组成的聚合物。这些侧链具有与所述主要链的那些不同的组成或结构特征。在接枝共聚物中，所述大分子侧链的区别性特征为组成特征，即，所述侧链包含来源于至少一种单体的单元，所述至少一种单体与提供所述主要链的单元的那些不同；“统计共聚物”，它是由其中单体单元的顺序分布遵循已知的统计定律的大分子所组成的共聚物；例如，所述单体的顺序分布可以遵守零阶（伯努利）、一阶、二阶或更高阶的马尔科夫

统计；“无规共聚物”，它是统计共聚物的特殊情况 - 它是由其中在所述链的任何给定位点找到给定单体单元的概率与该位置的相邻单元的性质无关的大分子所组成的统计共聚物（伯努利分布）；“交替共聚物”，它是由还包含以交替顺序分布的两种单体单元的大分子所组成的共聚物，例如，-ABABABAB- 或 (AB) 的排列代表交替的大分子；“周期共聚物”，它是包含其中单体单元以有序顺序出现的大分子的共聚物，例如，-[ABC-ABC-ABC]-，其中“A”、“B”和“C”代表不同的单体单元。

[0086] “嵌段共聚物”是指由还通过至少两种组成顺序所组成的大分子所组成的聚合物；其具有多种不同结构中的任意一种，其中所述单体不是仅以统计或不受控的方式掺入到所述大分子结构中。尽管在单一嵌段型大分子结构中可能有三种、四种或更多种单体，但是所述聚合物在本文中仍将被称为嵌段共聚物。在一些实施方式中，所述嵌段共聚物的组成顺序将具有 A-B 结构（用“A”和“B”表示）。嵌段共聚物的定义中所包含的其它结构包括 A-B-A、A-B-A-B、A-B-C、A-B-C-A、A-B-C-A-B、A-B-C-B、A-B-A-C（用“C”表示第三种单体）和对本领域技术人员将是显而易见的其它组合。

[0087] 另外，有可能制备聚合物共混物。聚合物共混物包括了从完全可混溶到完全不混溶的整个范围。随着固有不相容性的增加以及聚合物链的平均分子量的提高，向着相分离的热力学驱动力增加。例如，与存在高度有序形态的嵌段共聚物不同，通常在共混物中找不到规则形状域的有序排列，这是由于不同共混物组分的聚合物链彼此不键合所造成的。共混物的形态可以受本领域技术人员所知的多种因素显著影响。

[0088] 本发明所述聚合物的表面官能化的性质是特别重要的。如本文所使用的，与聚合物有关的术语“表面官能化的”是指表面具有侧基官能基团的或已官能化具有侧基官能基团的聚合物。如本文所使用的，当用于聚合物时，术语“表面”（例如，称为“聚合物表面”或“聚合物的表面”）是指聚合材料的表面区域，其包括构成所述表面区域的连续部分的任何孔和通道。如本文所使用的，术语“官能基团”是指有机化合物中赋予所述化合物一些特征性质的化学部分，如原子或原子团。如本文所使用的，术语“表面官能基团”是指从所述聚合物表面伸出的官能基团。如本文所使用的，“侧基”是指链或主链上的既不寡聚又不聚合的化学分枝，如官能团。如本文所使用的，术语“主链”是指连接取代基的聚合物的主要结构。如本文所使用的，“取代基”是指分子上的官能基团。如本文所使用的，当相对于聚合物使用时，“取代基”是指大分子上如接头的官能基团或表面官能基团。通常，用如官能团或接头的取代基进行取代以代替母链上的氢原子。

[0089] 可以通过多种方法制备表面官能化的聚合物。通过例证说明，聚合物可以具有由所使用的聚合方法所造成的适当官能化的表面。例如，使用黄原酸酯控制剂和苯乙烯通过 RAFT 方法所制备的苯乙烯基聚合物可以提供通过各个大分子上的黄原酸酯末端基团所得到的表面官能化的聚合物 (Y)。如本文所使用的，术语“末端基团”是指大分子的端链官能团。另外，在适当的聚合条件下，这样所形成的苯乙烯聚合物与另一种单体反应从而形成了嵌段共聚物，该反应可以将第二官能团引入到所述聚合物中。例如，使用 2-(乙酰乙酰氧基)乙基甲基丙烯酸酯 (AAEMA) 作为第二单体将引入羰基官能团以提供在其表面上具有羰基和黄原酸酯官能的双官能化的聚合物 (Z)。

[0090] 作为另外一种选择，如聚合物 (Z) 的所制备的聚合物可以在所述聚合物合成后使其表面适当官能化。例如，所述羰基官能可以与伯胺衍生物反应以形成亚胺（席夫碱形

成),借此通过后聚合表面修饰向所述聚合物引入另一种官能化。还可以用重金属结合基团使所述胺衍生物如所期望地进行官能化。如本文所使用的,术语“重金属结合基团”是指结合重金属的官能团。根据本发明所述的方法,所述重金属结合基团是含硫的重金属结合基团。通过另一个说明性实例,可以在存在如吡啶的仲胺的情况下水解如上所述的聚合物(Z)以提供具有硫醇表面官能化的聚合物。如本文所使用的,当相对于聚合物表面使用时,术语“表面官能化”可以不同地表示所述聚合物的官能化的表面,向所述聚合物表面添加官能团的方法或者为了在所述聚合物表面上获得所需的官能团而修饰所述聚合物表面上所存在的官能团。

[0091] 类似地,具有如溴官能化的卤素表面官能化的聚合物可以与二或三硫代羰基盐反应以形成黄原酸酯或三硫代碳酸酯表面官能化的聚合物。

[0092] 如本文所使用的,当单独使用或作为如“二(C₁₋₆烷基)氨基”的基团的一部分使用时,术语“C₁₋₆烷基”是指具有1至6个碳原子的直链、支链或环状烷基。这些烷基基团的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、环戊基和环己基。类似地,例如,C₁₋₄、C₁₋₈和C₁₋₁₀烷基分别表示具有1至4、1至8和1至10个碳原子的基团。

[0093] 如本文所使用的,当单独使用或作为如“C₃₋₆卤代烯基”的基团的一部分使用时,术语“卤素”是指氟代、氯代、溴代和碘代基团。如本文所使用的,术语“C₁₋₆烷氧基”和“C₁₋₆烷基氧基”是指具有1至6个碳原子的直链或支链烷氧基基团。C₁₋₆烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、环己氧基和不同的丁氧基异构体。类似地,C₁₋₄、C₁₋₈和C₁₋₁₀烷氧基分别表示具有1至4、1至8和1至10个碳原子的基团。

[0094] 如本文所使用的,术语“芳氧基”是指通过氧桥连接的“芳基”基团。芳氧基取代基的实例包括苯氧基、联苯氧基、萘氧基等。

[0095] 如本文所使用的,术语“芳基C₁₋₄烷基氧基”是指通过氧桥连接的“芳基C₁₋₄烷基”基团。“芳基C₁₋₄烷基氧基”基团的实例为苄氧基、苄乙氧基、萘亚甲氧基、联苯亚甲氧基等。

[0096] 如本文所使用的,术语“C₁₋₁₀酰基”是指具有1至10个碳原子的直链或支链的、芳烃或脂肪烃的、饱和或不饱和的酰基基团。C₁₋₁₀酰基的实例包括甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、新戊酰基、苯甲酰基和2-苯乙酰基。类似地,C₁₋₄、C₁₋₆和C₁₋₈酰基分别表示具有1至4、1至6和1至8个碳原子的基团。

[0097] 如本文所使用的,术语“C₁₋₆烷基氧基羰基”是指通过羰基基团连接的“C₁₋₆烷基氧基”基团。“C₁₋₆烷基氧基羰基”基团的实例包括甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸环戊酯等。

[0098] 如本文所使用的,术语“C₂₋₈烯基”是指由C₂₋₈直链、支链或环烯烃所形成的基团。C₂₋₈烯基的实例包括烯丙基、1-甲基乙烯基、丁烯基、异丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-戊烯基、环戊烯基、1-甲基-环戊烯基、1-己烯基、3-己烯基、环己烯基、1,3-丁间二烯基、1,4-戊二烯基、1,3-环戊二烯基、1,3-己二烯基、1,4-己二烯基、1,3-环己二烯基和1,4-环己二烯基。类似地,例如,C₂₋₄、C₂₋₆和C₂₋₁₀烯基分别表示具有2至4、2至6和2至10个碳原子的基团。

[0099] 如本文所使用的,术语“C₂₋₈炔基”是指通过如前所定义的含有三键的C₂₋₈直链或支链基团所形成的基团。C₂₋₈炔基的实例包括2,3-丙炔基和2,3-或3,4-丁炔基。类似地,例如,C₂₋₄、C₂₋₆和C₂₋₁₀炔基分别表示具有2至4、2至6和2至10个碳原子的基团。

[0100] 如本文所使用的,术语“芳基C₁₋₄烷基”是指通过用芳香环取代的C₁₋₄直链、支链烷

烃所形成的基团。芳基 C_{1-4} 烷基的实例包括甲基苯基（苯甲基）、乙基苯基、丙基苯基和异丙基苯基。

[0101] “可选取代的”表示基团可以包含不干扰通式 I 所表示的化合物的重金属结合活力的一个或多个取代基。具体地，它们不结合非重金属的金属，如钠、钾和钙。在一些情况下，可以选择所述取代基以改善所述聚合物的某些理化性质，如在有机和水媒介中的溶解度。可选的取代基的实例包括卤素、 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 烯基、 C_{2-4} 炔基、 C_{1-4} 烷氧基、卤素 C_{1-4} 烷基、羟基 C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 烷氧基、 C_{1-7} 酰基、 C_{1-7} 酰氧基、羟基、芳基、氨基、叠氮基、硝基、亚硝基、氰基、氨基甲酰基、三氟甲基、巯基、 C_{1-4} 烷基氨基、 C_{1-4} 二烷基氨基、芳氧基、甲酰基、氨基甲酰基、 C_{1-6} 烷基磺酰基、 C_{1-6} 芳基磺酰基、 C_{1-6} 烷基亚磺酰氨基、 C_{1-6} 芳基亚磺酰氨基、 C_{1-4} 烷基氨基、二 (C_{1-4} 烷基) 氨基、 $-NR^{10}R^{11}$ 和 C_{1-4} 烷氧基羰基。

[0102] 如本文所使用的，术语“芳硫基”是指通过硫桥连接的“芳基”基团。芳硫基的实例包括苯硫基、萘硫基等。

[0103] 如本文所使用的，术语“ C_{1-10} 烷基硫基”是指通过硫桥连接的具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链烷基基团。 C_{1-10} 烷氧基的实例包括甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、环己硫基和不同的丁硫基异构体等。类似地， C_{1-4} 、 C_{1-6} 和 C_{1-8} 烷基硫基分别表示具有 1 至 4、1 至 6 和 1 至 8 个碳原子的基团。

[0104] 术语“电离的”表示完全或部分转化为离子。

[0105] 如本文所使用的，“碳环”、“碳环残基”或“碳环基团”是指如本文所述的环烷基、环烯基或芳基基团。碳环的实例包括，但不限于，环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基、环辛烷基、[3.3.0] 二环辛烷、[4.3.0] 二环壬烷、[4.4.0] 双环癸烷（十氢化萘）、[2.2.2] 二环辛烷、茛基、苯基、萘基、茛满基、金刚烷基或四氢萘基（萘满）。用一个或多个取代基可选地取代所述碳环，所述取代基可以是相同或不同的，并且是如本文所定义的。

[0106] 如本文所使用的，术语“环烷基”是指约 3 至约 10 个碳原子，优选约 5 至约 10 个碳原子的非芳烃单环或多环体系。单环体系的优选环大小包含约 5 至约 6 个环原子。用一个或多个取代基可选地取代所述环烷基，所述取代基可以是相同或不同的，并且是如本文所定义的。示例性的单环环烷基包括环戊基、环己基、环庚基等。示例性的多环环烷基包括 1-十氢化萘、降冰片基、金刚烷-(1-或 2-) 基等。

[0107] 如本文所使用的，“环烯基”是指约 3 至约 10 个碳原子，优选约 5 至约 10 个碳原子的非芳烃单环或多环体系，并且其含有至少一个碳-碳双键。单环体系的优选环大小包含约 5 至约 6 个环原子。用一个或多个取代基可选地取代所述环烯基，所述取代基可以是相同或不同的，并且是如本文所定义的。示例性的单环环烯基包括环戊烯基、环己烯基、环庚烯基等。

[0108] 如本文所使用的，术语“杂环”或“杂环体系”是指如本文所述的杂环烷基、杂环烯基或杂芳基基团，其由碳原子和至少一种杂原子组成，所述杂原子独立地选自 N、O 和 S，并且包括将任何以上所定义的杂环稠合到苯环中的任何二环基团。可以在任何杂原子或碳原子处将所述杂环连接到其侧基上，从而得到了稳定的结构。如果所得的化合物是稳定的，则可以取代本文所述的杂环上的碳或氮原子。如果具体说明，则可以可选地使所述杂环中的氮季铵化。杂环的实例包括，但不限于，1H- 吡啶、2- 吡咯烷酮基、2H,6H-1,5,2- 二噻嗪基、2H- 吡咯基、3H- 吡啶基、4- 哌啶酮基、4aH- 咪唑、4H- 咪唑基、6H-1,2,5- 噁二嗪基、吡啶基、

氮杂环辛基 (azocinyl)、苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基 (benzothiofuranyl)、苯并苯硫基 (benzothiophenyl)、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并三唑基、苯并四唑基、苯并异噁唑基、苯并异噻唑基、苯并咪唑酮基 (benzimidazolonyl)、咪唑基、4aH- 咪唑基、b- 咪唑基、苯并二氢吡喃基、苯并吡喃基、噌啉基、十氢喹啉基、2H, 6H-1, 5, 2- 二噻嗪基、二氢呋喃并 [2, 3-b] 四氢呋喃、呋喃基、呋咱基 (furazanyl)、咪唑烷基、咪唑啉基、咪唑基、1H- 吡啶基、吡啶酮基 (indolonyl)、二氢吡啶基、吡嗪基、吡啶基、异苯并呋喃基、异苯并二氢呋喃基、异吡啶基、异二氢吡啶基、异吡啶基、异喹啉基、异噻唑基、异噁唑基、吗啉基、萘啶基、八氢异喹啉基、噁二唑、1, 2, 3- 噁二唑、1, 2, 4- 噁二唑、1, 2, 5- 噁二唑、1, 3, 4- 噁二唑、噁唑烷基、噁唑基、噁唑烷基萘嵌间二氮杂苯基 (oxazolidinylperimidinyl)、菲啶基、菲绕啉基、吩吡嗪基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩氧硫杂环己二烯基 (吩噁噻, phenoxathiinyl)、吩噁嗪基、酞嗪基 (2, 3- 二氮杂萘基, phthalazinyl)、哌嗪基、哌啶基、蝶啶基、哌啶酮基、4- 哌啶酮基、蝶啶基、嘌呤基、吡喃基、吡嗪基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡唑基、哒嗪基、吡啶并噁唑、吡啶并咪唑、吡啶并噻唑、吡啶基 (pyridinyl)、吡啶基、嘧啶基、吡咯烷基、吡咯啉基、吡咯基、喹啉基、喹啉基、4H- 喹啉基、喹喔啉基、奎宁环基、咪唑基、四氢呋喃基、四氢异喹啉基、四氢喹啉基、6H-1, 2, 5- 噻二嗪基、1, 2, 3- 噻二唑基、1, 2, 4- 噻二唑基、1, 2, 5- 噻二唑基、1, 3, 4- 噻二唑基、噻蒎基、噻唑基、噻吩基、噻吩并噻唑基、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基、苯硫基、三嗪基、1, 2, 3- 三唑基、1, 2, 4- 三唑基、1, 2, 5- 三唑基、1, 3, 4- 三唑基、咕吨基。优选的杂环包括, 但不限于, 吡啶基 (pyridinyl)、呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、吡啶基、苯并咪唑基、1H- 吡啶基、噁唑烷基、苯并三唑基、苯并异噁唑基、羟吡啶基、苯并噁唑啉基或靛红酰基 (isatinoyl)。还包括含有, 例如, 上述杂环的稠环和螺环化合物。

[0109] 如本文所使用的, “杂环烷基”是指约 3 至约 10 个碳原子, 优选约 4 至约 8 个碳原子的非芳烃饱和单环或多环体系, 其中所述环体系中的一个或多个碳原子为除碳以外的杂元素, 例如氮、氧或硫。所述环体系中环的优选环大小包括约 5 至约 6 个环原子。杂环烷基之前以氮杂 (aza)、噁 (氧杂, oxa) 或噻 (硫杂, thia) 作为前缀的命名定义分别存在至少氮、氧或硫原子作为环原子。可以通过一个或多个取代基可选地取代所述杂环烷基, 所述取代基可以是相同或不同的, 并且是如本文所定义的。

[0110] 如本文所使用的, 术语“芳基”是指 6 至 14 个碳原子的可取代的单环、二环和联芳基碳环芳香基, 其在能够形成稳定共价键的任何环位置共价连接, 其中某些优选的连接点对本领域技术人员来说是显而易见的。单环芳香基的实例包括苯基、甲苯甲酰基、二甲苯基等, 它们中的每一个均可以被 C_{1-6} 酰基、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{2-6} 烯基、 C_{2-6} 炔基、 C_{1-6} 烷基磺酰基、芳基磺酰基、 C_{1-6} 烷基亚磺酰氨基、芳基亚磺酰氨基、卤素、羟基、巯基、三氟甲基、氨基甲酰基、氨基、叠氮基、硝基、氰基、 C_{1-6} 烷基氨基或二 (C_{1-6} 烷基) 氨基可选地取代。二环芳香基的实例包括 1- 萘基、2- 萘基、茛基等, 它们中的每一个均可以被 C_{1-6} 酰基、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{2-6} 烯基、 C_{2-6} 炔基、 C_{1-6} 烷基磺酰基、芳基磺酰基、 C_{1-6} 烷基亚磺酰氨基、芳基亚磺酰氨基、卤素、羟基、巯基、三氟甲基、氨基甲酰基、氨基、叠氮基、硝基、氰基、 C_{1-6} 烷基氨基或二 (C_{1-6} 烷基) 氨基可选地取代。联芳基芳香基的实例包括联苯基、茛基等, 它们中的每一个均可以被 C_{1-6} 酰基、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{2-6} 烯基、 C_{2-6} 炔基、 C_{1-6} 烷基磺酰基、芳基磺酰基、 C_{1-6} 烷基亚磺酰氨基、芳基亚磺酰氨基、卤素、羟基、巯基、三氟甲基、氨基甲酰基、氨基、叠氮基、硝基、氰基、 C_{1-6} 烷基氨基或二 (C_{1-6} 烷基) 氨基可选地取代。

[0111] 术语“杂芳基”表示含有至少一个氮、硫或氧原子的,具有 5 至 6 个环原子的单环芳烃基团或具有 8 至 10 个原子的二环芳香基,其中碳或氮原子是所述的连接点。杂芳基之前以氮杂(aza)、噁(氧杂,oxa)或噻(硫杂,thia)作为前缀的命名定义分别存在至少氮、氧或硫原子作为环原子。所述环或环体系通常包含除杂原子以外的 1 至 9 个碳原子,并且可以是芳香族或准芳香族的(pseudoaromatic)。五元“杂芳基”基团的实例包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡咯烷基、咪唑基、噁唑基、三唑基、四唑基、噻唑基、异噁唑基、异噻唑基、吡唑基、噁二唑基、噻二唑基,六元单环含氮杂环的实例包括吡啶基(pyridinyl)、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基和三嗪基、哌啶基、哌嗪基、吗啉基,它们中的每一个均可以被 C_{1-6} 酰基、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{2-6} 烯基、 C_{2-6} 炔基、 C_{1-6} 烷基磺酰基、芳基磺酰基、 C_{1-6} 烷基亚磺酰氨基、芳基亚磺酰氨基、卤素、羟基、巯基、三氟甲基、氨基甲酰基、氨基、叠氮基、硝基、氰基、 C_{1-6} 烷基氨基或二(C_{1-6} 烷基)氨基可选地取代。9 元和 10 元含氮二环杂环的实例包括吲哚基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并异噁唑基、苯并异噻唑基、吲唑基、苯并咪唑基、嘌呤基、蝶啶基、喹啉基、异喹啉基(isoquinolyl)、异喹啉基(isoquinolinyl)、喹啉基、喹喔啉基、噌啉基、2,3-二氮杂萘基、喹唑啉基、苯并三嗪基等,它们中的每一个均可以被一种或多种 C_{1-6} 酰基、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{2-6} 烯基、 C_{2-6} 炔基、 C_{1-6} 烷基磺酰基、 C_{1-6} 芳基磺酰基、 C_{1-6} 烷基亚磺酰氨基、 C_{1-6} 芳基亚磺酰氨基、卤素、羟基、巯基、三氟甲基、氨基甲酰基、氨基、叠氮基、硝基、氰基、 C_{1-6} 烷基氨基或二(C_{1-6} 烷基)氨基可选地取代。优选的杂芳基基团的实例包括(可选取代的)咪唑、异噁唑、异噻唑、1,3,4-噁二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,4-噻二唑、噁唑、噻唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,2,4-三嗪、1,3,5-三嗪、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并异噁唑、苯并异噻唑、喹啉和喹喔啉。

[0112] 如本文所使用的,术语“杂芳基 C_{1-4} 烷基”是指通过“ C_{1-4} 烷基”基团键合的如上文所述的杂芳基环。

[0113] 如本文所使用的,术语“含硫杂环”是指包含至少一个硫原子并且可选地包含选自 N、S 和 O 的一个或多个其它杂原子的单环或二环体系。所述环或环体系通常包含除所述杂原子以外的 1 至 9 个碳原子,并且所述环或环体系可以是饱和的、不饱和的、芳香族的或准芳香族。

[0114] 五元单环含硫杂环的实例包括噻吩、噻唑、四氢噻吩、噻唑烷、噻唑啉、异噻唑、噻二唑、氧杂硫杂环戊烷(oxathiolane)和二硫戊环,它们中的每一个均可以被 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-6} 炔基、 C_{3-6} 炔基、卤素、羟基、巯基、三氟甲基、氨基、氰基或者单或二(C_{1-6} 烷基)氨基可选地取代。六元单环含硫杂环的实例包括可选取代的二噻烷、噻二嗪、二噻嗪和四氢噻喃,它们中的每一个均可以被 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-6} 炔基、 C_{3-6} 炔基、卤素、羟基、巯基、三氟甲基、氨基、氰基或者单或二(C_{1-6} 烷基)氨基可选地取代。9 元和 10 元单环含硫杂环的实例包括苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并噻吩、苯噻丙胺、苯并氧硫杂环己烷、硫代异色满、硫色烯、二氢苯并噻喃,它们中的每一个均可以被 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-6} 炔基、 C_{3-6} 炔基、卤素、羟基、巯基、三氟甲基、氨基、氰基或者单或二(C_{1-6} 烷基)氨基可选地取代。含硫杂环的其它实例包括噻吩并杂环、噻吩并嘧啶、噻吩并吡啶、噻吩并三嗪、噻吩并咪唑三嗪、噻吩并噻吩、四氢噻吩并噻吩、二噻吩、噻吩并呋喃、硫杂环烯环,其包括二氢苯硫基和二氢噻喃、硫代吗啉、噻唑烷和 [2,1-b] 噻唑啉。

[0115] 如本文所使用的,术语“ C_{1-6} 烷基氨基”是指通过胺桥连接的“ C_{1-6} 烷基”基团。“ C_{1-6}

烷基氨基”的实例包括甲氨基、乙氨基、丁氨基等。

[0116] 如本文所使用的,术语“二(C₁₋₆烷基)氨基”是指通过胺桥连接的具有所指明碳原子数目的两个“C₁₋₆烷基”基团。“二(C₁₋₆烷基)氨基”的实例包括二乙氨基、N-丙基-N-己基氨基、N-环戊基-N-丙基氨基等。

[0117] 如本文所使用的,术语“C₁₋₁₀酰氨基”是指“C₁₋₁₀酰基”基团,其中所述“C₁₋₁₀酰基”基团反过来通过氨基基团的氮原子连接。所述氮原子本身可以被“C₁₋₆烷基”或“芳基”基团取代。“C₁₋₁₀酰氨基”的实例包括己基羰基氨基、环戊基羰基氨基(甲基)、苯甲酰胺基、4-氯苯甲酰胺基、乙酰胺基、丙基羰基氨基、2-氯乙酰胺基、甲基羰基氨基(苯基)、联苯羰基氨基、萘基羰基氨基等。

[0118] 如本文所使用的,术语“-NR¹⁰R¹¹”是指取代的氨基官能团,其中R¹⁰和R¹¹独立地选自氢、可选取代的C₁₋₁₀酰基、可选取代的C₁₋₁₀酰氧基、可选取代的杂环烷基、可选取代的杂芳基、可选取代的芳基、可选取代的芳基C₁₋₄烷基和可选取代的C₁₋₁₀烷基。

[0119] “饱和的”表示如乙基、环己基、吡咯烷基等的自由基原子之间不存在双键和三键。

[0120] “不饱和的”表示如乙烯基、乙炔基、噁唑啉基、环己烯基、乙酰基等的自由基原子之间存在一个或多个双键和三键。

[0121] 通常,用作名词的单词“聚合物”是不明确的;它通常用于表示聚合物物质和聚合物分子。如本文所使用的,“大分子”用于单个分子而“聚合物”用于表示由大分子组成的物质。根据公认的用法,术语“聚合物”还可以清楚地用作形容词,例如,“聚合物共混物”、“聚合物分子”。如本文所使用的,“大分子”是相对分子量较高的分子,它的结构基本上包含在实际或概念上从分子量相对较低的分子获得的单元的多个重复。

[0122] 如本文所使用的,“组成单元”是指包含大分子、嵌段或链的基本结构的一部分的原子或原子团(如果有的话,具有侧基原子或原子团)。如本文所使用的,“嵌段”是指大分子的一部分,其包含多个组成单元,并且嵌段具有相邻部分中不存在的至少一个特征。如本文所使用的,“链”是指大分子或嵌段的整体或部分,其包含两个边界组成单元之间的组成单元的直链或支链序列,所述边界组成单元中的每一个均可以是末端基团或分支点或者是所述大分子另外指明的特有特征。如本文所使用的,“组成序列”是指链的整体或部分,其包含限定序列中的一种或多种组成单元。

[0123] 如本文所使用的,如“结合”、“相互作用”等的术语是指两个或更多个分子之间的物理关联,其中所述关联可以包括感应磁场或顺磁场的形成、共价键形成、如在离子晶格中所发的离子相互作用、氢键或者作为另外一种选择,范德华相互作用,如偶极子-偶极子相互作用、偶极子-感应偶极子相互作用、感应偶极子-感应偶极子相互作用或互斥相互作用或上述吸引力的任意组合。在一些实施方式中,这些术语是指吸引并保持某物质的能力。在说明性实施例中,将本发明所述的方法应用于固体载体上金属催化的有机反应,或者抗体或蛋白质与纳米颗粒表面的金属结合。

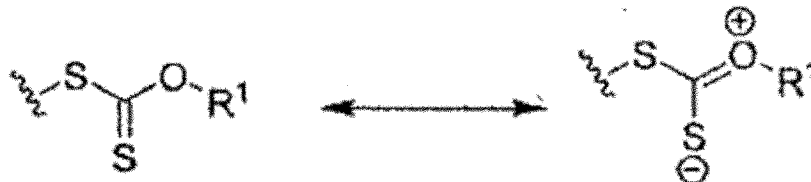
[0124] 在其它实施方式中,将本发明所述的方法应用于人血液系统中重金属的选择性修复,这有可能减轻由这些重金属的有害影响所引起的症状。

[0125] 如本文所使用的,术语“固体载体”是指不溶的、官能化的聚合材料。可以对适当衍生的固体载体进行“表面官能化”以含有可以结合金属离子的官能团(通常通过接头),从而使它们能够容易地与溶剂分离。

[0126] 如本文所使用的,术语“接头”是指将如配基的官能团连接到固体载体的双官能化学部分。

[0127] 对于本领域技术人员显而易见的是本发明所选的官能团可以作为共振杂化分子存在,如以下对黄原酸酯基团所示:

[0128]



[0129] 用于制备本领域技术人员已知的聚合物的方法是广泛的。以下对聚合方法和机理的说明旨在说明具体的实施方式,并且它们不意欲排除本领域技术人员所认可的任何其它聚合机理。聚合方法的说明性实例包括:“加成聚合”,它是指单体分子彼此结合而不损失任何其它原子的方法-烯烃单体是这类方法中最大的一组聚合物;“链聚合”,它是指链式反应,其中仅通过单体与聚合物链上的反应性位点之间的反应来进行聚合物链的增长,并且在每个增长步骤结束时使所述反应性位点再生;“自由基聚合”,它是指包含自由基与单体的链式反应的聚合物合成;“缩合聚合”,它是指两个不同单体结合并损失小分子(通常是水)的方法;“星型支化”,它是指其中形成支化聚合物以作为从单一点发出的分支的一类聚合。

[0130] 如本文所定义的,术语“活性聚合”是指在不存在可忽略的链断裂终止的情况下进行的链增长聚合。

[0131] 如本文所使用的,“单分散系”是指其中存在相对较低的分子量分布的聚合物体系。如本文所使用的,“多分散聚合物体系”是指其中存在相对较高的分子量分布的聚合物体系。

[0132] 除非另作说明,否则多分散指数或PDI是指分布平均值/中值的比值,或者更具体地,对于分子量测量的情况,在本领域中将多分散指数称为Mw/Mn,其中Mw是聚合物样品的重量平均分子量而Mn是聚合物样品的数均分子量。在本说明书中,PDI的值在1.0及以上的范围,其中接近1.0的值表示相对单分散的样品。

[0133] 在1956年(Szwarc),首次提出了术语“活性聚合”以说明在不发生不可逆链中断过程(如链转移和终止)的情况下进行的阴离子聚合。这种聚合提供了聚合物末端基团的严格控制并且允许通过两种或更多种单体的序列聚合来合成嵌段共聚物。活性聚合可以包括:缓慢引发,可逆地形成具有不同活性和寿命的物质,可逆地形成无活性(休止)的物质(可逆失活),以及在某些情况下的可逆转移。

[0134] 为了将这些方法与如Szwarc所定义的“活性”聚合加以区分,已引入了如“控制”、“假活性”、“准活性”和“控制/活性”聚合的术语。如本文所使用的,术语“控制”说明了从中可以获得具有预定摩尔质量和低多分散性的聚合物的所有聚合方法。活性自由基聚合特点的主要标准在于必须选择实验条件以确保自由基-自由基终止和其它副反应(例如,转移至单体、聚合物、溶剂等)是可忽略的。

[0135] 控制聚合是制备就以下方面来说良好定义的并且通过反应单体与所引入引发剂的浓度比来预先确定分子量的聚合物的合成方法,所述方面如:拓扑结构(例如,线状、星

形、鸡冠形、树枝状、环状)、末端官能团、共聚单体的组成与排列(例如,统计、周期、嵌段、接支、梯度)。控制聚合可以包含转移和终止,但是以足够低以不显著影响对上述分子性能控制的比例。这意味着与增长速率相比这些副反应的速率应足够低以达到给定的合成目标。此外:与所述聚合的半衰期相比,混合试剂的时间应较短,引发速率应至少与增长速率可比较,各种活性物质之间的交换速率应比最快物质的增长速率更快,并且与增长速率相比,去增长速率应较低。如果不可逆的转移和终止低于使用当前可用仪器的检测限,则控制聚合为活性的。

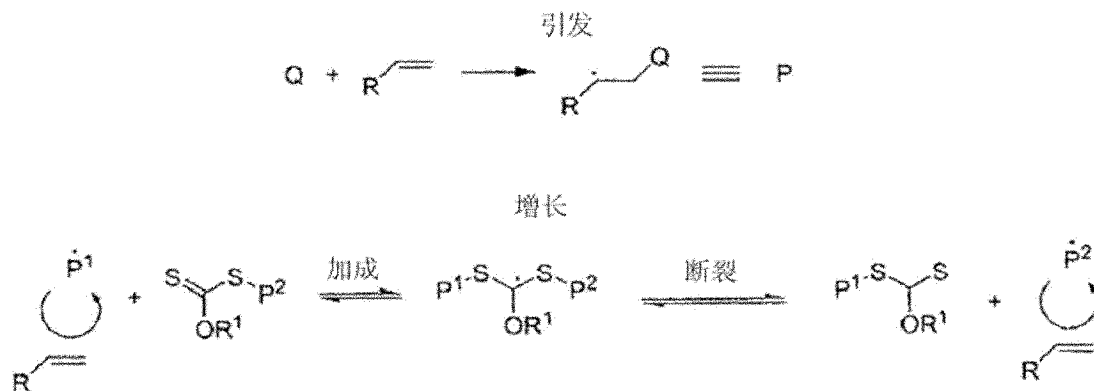
[0136] 以下对聚合方法和机理的说明旨在说明具体的实施方式,并且它们不意在排除本领域技术人员所认可的任何其它聚合机理。

[0137] 控制自由基聚合包括如原子转移自由基聚合(ATRP)、硝基氧介导的自由基聚合(NMP)、衰减转移(DT)和可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)。

[0138] 在衰减转移中,通过增长的大基团链之间的原子或基团的直接交换发生了控制聚合。所述控制剂通常为具有不稳定C-X键的有机卤化物,它提供了DT所必须的原子或基团。

[0139] 在通过可逆加成断裂转移的聚合中,引发剂产生了自由基,并且该自由基随后与可聚合单体反应。通过增长的聚合物自由基与休止的聚合物链之间快速的链转移而发生了聚合。所述单体自由基与其它单体反应并增长以形成链,所述链可以与如二硫酯的控制剂反应。引发后,所述控制剂成为所述休止聚合物链的一部分。所述控制剂可以断裂,从而形成将与形成新链或将继续增长的另一单体反应的R·。理论上,增长将继续进行直至不再剩有单体并且发生终止步骤为止。在第一聚合结束后,在具体的情况下,可以将第二单体加入到所述体系中以形成嵌段共聚物。该技术还可以用于合成多嵌段、接枝、星型和末端官能化的聚合物。

[0140]



[0141] 原子转移自由基聚合(ATRP)是催化的可逆氧化还原方法,它通过增长聚合物链与控制剂之间不稳定自由基的快速转移来实现控制聚合。通常,所述不稳定自由基为卤素原子,而所述控制剂为在两种不同氧化态下稳定的金属/配基组合。可以通过两种方式引发链聚合,即“直接 ATRP”和“反向 ATRP”。

[0142] 控制聚合要求存在试剂以控制聚合过程并且最大程度地减小不希望的副反应,如链终止。将这些试剂称为“控制剂”,并且它们的特性在很大程度上取决于所述聚合的详细信息,其包括聚合机理、所使用的单体类型、引发类型、溶剂体系和反应条件。已经研究了多种不同类型的控制剂。

[0143] 控制自由基聚合的常见特征是使用控制剂引入从增长的大基团可逆形成休止聚

合物链的反应途径。在典型的条件下,所述可逆反应的平衡位置剧烈地向所述休止物质的方向移动,这使得大基团的浓度降低至与增长速度相比时双分子反应(例如,自由基结合)的终止速度可忽略的程度。已经广泛研究了通过 ATRP、RAFT、NMP 和 DT 的控制聚合,并且已对这些体系提出了详细的机理。在其它情况下,尚未建立完善的反应机理,但是很明显特定试剂的加入有利于稳定自由基的可逆形成并且造成了控制自由基聚合的行为特征。

[0144] 所有聚合反应必须引发。对于如苯乙烯的一些单体,例如,可以发生热自引发而无需其它试剂。对于多种其它单体,可以通过加入试剂来实现引发,所述试剂触发了最终产生能够增长聚合的中间体的一种或多种化学反应。通常将这些试剂称为“引发剂”。适合于本发明的引发剂类型在很大程度上取决于聚合的详细情况,其包括聚合机理、所使用的单体类型、控制剂的类型、溶剂体系和反应条件。已经研究了多种不同类型的引发剂。如本文所定义的,“引发反应”是指链聚合中的第一步。引发包括自由基的形成。如本文所定义的,“自由基”是具有不成对电子的分子,从而使它具有高反应性。如本文所定义的,“引发剂”是分解成自由基并用于“引发”聚合物增长反应的分子。

[0145] 所述引发剂可以通过自由基机理的聚合的引发剂,如 ATRP 和 RAFT 或涉及稳定自由基的相关机理。通常,自由基聚合的适合引发剂是能够产生自由基的试剂或试剂组合。将用于产生自由基的其它方法作为引发自由基聚合的适合方法,这将对本领域技术人员是显而易见的,所述方法包括暴露于电离辐射(电子束、X 射线辐射、 γ 射线辐射等)、光化学反应和超声。

[0146] 加入可选的促进剂或抑制剂可以提供实用的优势,其包括,例如,引发时更好的控制、更有利的反应时间、延长的催化剂寿命和提高的选择性。加入其它可选的物质可以提供其它的优势,所述物质包括,例如,缓冲成分、辅助表面活性剂和防冻剂。如本文所使用的,术语“促进剂”是指当以相对较少的量加入到聚合体系中时,能够带来更高的活性、改善的选择性或更好的稳定性的物质。如本文所使用的,术语“抑制剂”是指当以相对较少的量加入到聚合体系中时,能够导致活性降低的物质。

[0147] 表面活性剂对聚合物的制备可以是至关重要的。适合的表面活性剂包括能够使胶体水乳状液稳定的任何化合物或化合物的混合物。通常,表面活性剂为两亲分子,它能够降低液体的表面张力,或降低两种液体或液体和固体之间的界面张力。表面活性剂可以是小分子或聚合物,可以是胶束形成或非胶束形成的,并且可以是阴离子、阳离子、两性离子或非离子的。

[0148] 可以使用上述方法聚合的单体包括至少一种单体,其选自苯乙烯、取代的苯乙烯、丙烯酸烷基酯、取代的丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、取代的甲基丙烯酸烷基酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N-烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基甲基丙烯酰胺、异戊二烯、1,3-丁二烯、乙烯、醋酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、氧化剂、内酯、内酰胺、环酐、环状硅氧烷和它们的组合。还可以使用这些单体的官能化形式。可以在本发明中使用的具体的单体或共聚单体包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯(所有异构体)、甲基丙烯酸丁酯(所有异构体)、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯腈、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯(所有异构体)、丙烯酸丁酯(所有异构体)、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸、丙烯酸苄基

酯、丙烯酸苯基酯、丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯（所有异构体）、甲基丙烯酸羟丁酯（所有异构体）、甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸三亚乙基二醇酯、衣康酸酐、衣康酸、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸羟丙酯（所有异构体）、丙烯酸羟丁酯（所有异构体）、丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯、丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯、丙烯酸三亚乙基二醇酯、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-叔丁基甲基丙烯酰胺、N-正丁基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-正丁基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、乙烯基苯甲酸（所有异构体）、二乙氨基苯乙烯（所有异构体）、 α -甲基乙烯基苯甲酸（所有异构体）、二乙氨基 α -甲基苯乙烯（所有异构体）、对乙烯基苯磺酸、对乙烯基苯磺酸钠盐、三甲氧基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、三乙氧基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、三丁氧基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、二甲氧基甲基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、二乙氧基甲基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、二丁氧基甲基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、二异丙氧基甲基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、二甲氧基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、二乙氧基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、二丁氧基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、二异丙氧基甲硅烷丙基甲基丙烯酸酯、三甲氧基甲硅烷丙基丙烯酸酯、三乙氧基甲硅烷丙基丙烯酸酯、三丁氧基甲硅烷丙基丙烯酸酯、二甲氧基甲基甲硅烷丙基丙烯酸酯、二乙氧基甲基甲硅烷丙基丙烯酸酯、二丁氧基甲基甲硅烷丙基丙烯酸酯、二异丙氧基甲基甲硅烷丙基丙烯酸酯、马来酸酐、N-苯基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、氯丁二烯、乙烯、醋酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、2-(2-氧代-1-咪唑烷基)乙基 2-甲基-2-丙烯酸酯、1-[2-[2-羟基-3-(2-丙基)丙基]氨基]乙基]-2-咪唑烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、巴豆酸、乙烯基磺酸和它们的组合。

[0149] 一组聚合物前体为丙烯酸酯单体，它们是含有乙烯基基团的酯。丙烯酸酯单体的实例为甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基)乙基酯。丙烯酸酯单体用于合成丙烯酸酯，它们是一类乙烯基聚合物。一些丙烯酸酯具有连接到 α 碳上的额外的甲基基团，这些被称为甲基丙烯酸酯。最常见的甲基丙烯酸酯聚合物之一是聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0150] 本发明所述的聚合体系为包括水、表面活性剂、控制剂和至少一种单体的组分的组合或混合物。

[0151] 在用于本发明所述方法的聚合物的制备过程中，在混合前，控制剂、引发剂、促进剂和抑制剂可以存在于任一种或两种溶液中，或者它们可以在乳化期间原位产生，或者它们可以在乳化后加入。将所述聚合体系置于聚合条件下以使得至少一种单体聚合。对于无规共聚物或高级内聚物 (higher order inter polymer)，可以同时两种或更多种单体加入至所述聚合体系。对于嵌段共聚物，为了使所需的嵌段增长，通常以所需的顺序加入单体。对于乳液聚合体系，认为所述聚合体系是处于聚合条件下的起始组分。这类聚合体系的产物是乳液本身或者是在分离或干燥后的聚合物。聚合体系中组分（例如、引发剂、表面活性剂、单体、控制剂等）的比可以是重要的，并且可以根据所实践的特定实施方式而广泛改变。单体与控制剂的比可以用于确定使用本发明所述的控制乳液聚合方法所产生的聚合物的分子量。根据这些方法，所得聚合物的数均分子量线性地取决于所述聚合中聚合物链的数目和单体质量。假设每条增长的链均含有来源于控制剂的一个残基，则对单体与控制

剂的比的选择提供了提前控制聚合物分子量（或者聚合程度）的机会。然而，通常，真实的分子量与所预测的分子量相差了相对恒定的百分比，并且当以具有所需分子量的产物为目标时应考虑这种差异。

[0152] 可能比较重要的另一个比值是引发剂等价物与控制剂的比值。对于包括，例如，ROMP、NMP、阳离子和阴离子聚合在内的多种控制聚合来说，在原理上，所引发的聚合物链的数目应等于控制剂分子的数目。对于包括，例如，RAFT、DT 和 ATRP 在内的通过转移机理所进行的控制聚合来说，在原理上，仅需要催化量的引发剂以实现完全转化。在实践中，引发剂效率变化较大，并且通常可以期望通过调节引发剂与控制剂的比来实现所需的结果。

[0153] 可以控制表面活性剂与单体的比。适合的表面活性剂与单体的比是本领域所熟知的。一旦通过原位表面活性剂合成形成乳液，则可以通过加入其它表面活性剂来进一步调节表面活性剂与单体的比，所述其它表面活性剂可以是不必原位合成的相同的表面活性剂或不同的表面活性剂。

[0154] 聚合条件包括组分的比值、体系温度、压力、气氛类型、反应时间以及本领域技术人员通常所知的其它条件。

[0155] 广义上，乳液聚合是水相环境中的任何多相聚合。通常，这些体系产生聚合物颗粒作为产物。本领域的技术人员能够辨别这些聚合的多种变化形式，其中区分聚合的典型分类为真乳液、微乳液、细乳液、悬液和分散系。通常通过方法、组分或结果中的差异来区分这些方法，其中具体因素包括：所需表面活性剂的存在、量和类型；引发剂的存在、量和类型；单体的类型和量，包括单体溶解度；聚合动力学；温度；组分加入顺序，包括组分（例如，单体）加入时机；聚合产物的溶解度；搅拌；助溶剂或疏水物的存在；所得颗粒的尺寸；聚合体系中颗粒对凝聚或沉淀的稳定性；和本领域技术人员所知的其它因素。

[0156] 所述聚合方法的“活性”性质为本领域技术人员提供了产生几乎任何类型的所需聚合物结构的能力，以及对大量单体的选择。因此，本发明包含来源于两种或更多种单体的控制共聚的嵌段共聚物。

[0157] 根据方案 1，在如 THF 的惰性溶剂中，在约 50°C 下，可以通过与二硫代苯甲酸钠反应约 3 小时由六（溴甲基）苯 (20) 制备出多官能的 RAFT 6 臂核 (21)。接着，可以在标准条件下 (AIBN, 甲苯, 60°C) 将所述核 (21) 与如丙烯酸叔丁酯 (tBA) 的单体反应以提供星型支化聚合物 (22)。接着，可以在标准条件下 (AIBN, 甲苯, 60°C) 将聚合物 (22) 与另一个单体反应以提供共聚物 (23)。接着，可以在存在如己胺的碱的条件下，在如 THF 的醚或其它这种惰性溶剂中，在约室温下断裂聚合物 (23) 的二硫代苯甲酸酯官能团约 12 至 24 小时（过夜）以提供硫醇衍生化的聚合物 (24)。

[0158] 根据方案 2，可以通过在甲苯中回流 12-18 个小时（过夜）使 1,1,1-三羟基甲基丙烷 (1) 与 α -溴苯乙酸反应以提供衍生物 (25)，所述衍生物 (25) 随后可以在乙酸乙酯中，在室温下与甲基三硫代碳酸钠（三硫代碳酸甲酯钠，sodium methyl trithiocarbonate）反应 4 小时以提供多官能团的 RAFT 3 臂核 (26)。接着，核 (26) 可以与如苯乙烯的单体（在标准条件下：甲苯，AIBN，60°C）反应以提供星型聚合物 (27)。苯乙烯基聚合物 (27) 可以在标准条件下 (AIBN, 甲苯, 60°C) 进一步与另一种单体（如 AAEA 或甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰氧基)乙基酯 (AAEMA)）反应以提供共聚物 (28)。可以用哌啶在标准条件下断裂三硫代碳酸酯（三硫代氨基甲酸酯）以提供硫醇衍生物 (29)。

[0159] 根据方案 3, 可以用如哌啶的含氮碱处理如方案 2 中所示的衍生物 (26) 以提供硫醇衍生物 (30)。

[0160] 根据方案 4, 衍生物 (25) 可以用作多官能的 ATRP 2 臂核。在存在 CuBr、2,2'-联吡啶 (BiPy) 的情况下, 在甲苯中, 在 90°C 下, 将衍生物 (25) 与苯乙烯反应以提供三臂苯乙烯星型聚合物 (31)。接着, 在存在 CuBr、BiPy 的情况下, 在甲苯中, 在 90°C 下, 将星型聚合物 (31) 与单体丙烯酸甲酯反应以提供嵌段共聚物 (32)。接着, 星型聚合物衍生物 (32) 的溴末端基团可以在 60°C 与硫代二甲基甲酰胺反应过夜以提供硫醇末端基团衍生物 (34)。作为另外一种选择, 所述溴末端基团衍生物 (32) 可以在存在 CuBr 和 BiPy 的情况下与双(硫代苯甲酰基)二硫化物反应以提供二硫酯末端基团衍生物 (33)。随后, 可以在如 THF 的惰性溶剂中, 在约室温下, 用如己胺的含氮碱对所述二硫酯衍生物 (33) 处理约 12-18 小时以提供硫醇衍生物 (34)。

[0161] 如在本说明书中所使用的, 单词“包含”以及形式“包括”不限制所主张的本发明排除任何变化形式或加入。

[0162] 对于本领域的技术人员来说, 对本发明的改变和改进将是显而易见的。这些改变和改进在本发明的范围内。

实施例

[0163] 现在将参考下列非限制性实施例对本发明的各个实施方式/方面进行说明。具体地, 下列实施例说明了: (i) 颗粒螯合溶液中多种金属 (特别是在污染的矿场中常见的以毒性浓度存在的重金属) 的容量和 (ii) 存在或不存在颗粒的情况下, 所选择的澳大利亚本地生草在重金属毒性浓度下的发芽可能性和早期生长。

[0164] 实施例 1

[0165] 金属结合水凝胶微米和纳米颗粒的合成

[0166] 从“活性”自由基聚合中合成了所设计的颗粒, 其适合于不可逆金属螯合以及辅助干旱情况下植被再造的水分储存。通过 RAFT 介导的乳液聚合 (Juranicova 等人, 1998) 使二甲基丙烯酰胺和双丙烯酰胺单体共聚以产生交联的水凝胶颗粒 (NP1)。在所述合成中使用了大球形 (macromeric) RAFT 试剂, 即 P(DMA)-RAFT (5CNUR69, Mn = 4000, PD1 = 1.11)。将 RAFT 试剂水解为硫醇 (NP2), 其已知与大量重金属 (例如, Hg、Cd、Cu、Pb) 不可逆结合。在需要选择性的情况下, 还可以利用二硫酯 (NP1) (Bell 等人, 2006)。这些水凝胶 (聚丙烯酰胺) 表现出高保水能力 (大于其质量的 90%)、良好的机械强度并且它们的分解产物已表明对环境无威胁 (Barvenik, 1994)。此外, Nadler 等人 (1994) 证明了将聚丙烯酰胺加入到表土中能够最大程度地降低水分流失、侵蚀和结壳并稳定土壤结构。另外, Bicerano (1994) 发现向灌溉用水中加入少量聚丙烯酰胺能够显著降低土壤流失并提高净入渗。因此, 这种材料对于环境修复技术中所使用的水凝胶微米和纳米颗粒的合成来说是理想是。可以通过控制乳化方法来控制这类颗粒的水输送和重金属结合性能: (i) 可以通过简单地改变制备方法来预先确定颗粒尺寸 (Mathur 等人, 1996), (ii) 可以通过加入其它不太亲水的单体 (例如, 苯乙烯、甲基丙烯酸盐、甲基丙烯酸甲酯) 或通过改变交联剂的量或特性来控制保水性和机械性能, 和 (iii) 可以通过掺入 RAFT 试剂 (Bell 等人, 2006) 来首先控制金属结合能力 (NP1), 然后水解成硫醇末端基团 (NP2), 并且可以将笼形配基连接到 NP1 以结合多种

其它金属 (Say 等人, 2002a, b ;Bell 等人, 2006)。

[0167] 实施例 2

[0168] 颗粒整合溶液中重金属的能力

[0169] 使用四种不同类型的颗粒进行实验：(i) 对照（不含黄原酸酯的聚合物）、(ii) 黄原酸酯和 (iii) 硫醇（黄原酸酯水解后）微米颗粒和 (iv) 大球形 RAFT 试剂 P(DMA)-RAFT 三硫代氨基甲酸酯纳米颗粒。将颗粒加入至 10mL 重金属溶液中并混合过夜。使用了 1 摩尔 RAFT 比 2 摩尔重金属的比例。选择四种不同的金属 / 准金属（砷酸盐、铅、铜和锌）进行研究，并且对每种金属（在发芽实验中鉴别为对澳大利亚本地生草卷曲米切尔草 (*Astreblla lappacea*) 有毒）仅测试了一个浓度（即，667 μM 的 As、9650 μM 的 Pb、4000 μM 的 Cu 和 10000 μM 的 Zn）。将混合溶液离心后，收集含有未被所述颗粒整合的游离可溶金属部分（所述颗粒结合的金属处于离心颗粒中）的上清液并通过 ICP-OES（感应耦合等离子体-发射光谱法）分析总金属浓度。表 1 中列出了不同类型颗粒整合重金属以及降低所述上清液中其可溶浓度的能力。

[0170] 表 1：不同类型颗粒整合溶液中重金属的能力。用平均值 \pm 标准误差 ($n = 3$) 表示所述上清液中可溶金属浓度的降低。负值表示在颗粒作用后所述上清液中的金属浓度提高。

[0171]

金属/准金属	颗粒类型			
	对照	黄原酸酯（微米）	硫醇（微米）	PDMA RAFT*（纳米）
As ²⁻	-3.2 \pm 1.9	-1.5 \pm 2.4	-13.0 \pm 0.7	-
Cu ²⁺	25.1 \pm 2.2	27.1 \pm 1.6	75.5 \pm 0.7	71.8 \pm 3.2
Pb ²⁺	49.0 \pm 1.0	43.9 \pm 2.4	86.4 \pm 0.5	-
Zn ²⁺	23.7 \pm 1.7	29.2 \pm 3.0	63.8 \pm 0.7	-

[0172] * 在实验时，仅有有限量的纳米颗粒可用，并且仅可能用铜测试它的金属结合能力。

[0173] 结果表明微米硫醇颗粒的加入将 Cu、Pb 和 Zn 的可溶金属浓度分别降低了 75.5、86.4 和 63.8%（表 1）。将 RAFT 官能化颗粒的尺寸从微米降低至纳米导致铜的整合百分比从 27.1 提高到 71.8%。这表明可以通过使用硫醇纳米颗粒来改善金属整合效率。将颗粒加入砷酸盐溶液导致所述上清液中 As 浓度提高（达到 +13%，表 1）。

[0174] As 的结果是出人意料的。因此，使用比值为 10.2 摩尔黄原酸酯（微米黄原酸酯颗粒）比 1 摩尔砷酸盐进行了另外的混合实验以进行进一步研究。接着，所述上清液中砷酸盐浓度提高了 +66.4% \pm 1.2。据发现，所述上清液中 As 的这种提高是由所述颗粒排斥 As

而相反吸收水分的能力所造成的（游离 As 的摩尔数不变，但水分的体积减小）。这表明我们的颗粒可以用于从污染的基质中排出 As。

[0175] 实施例 3

[0176] 存在硫醇颗粒的情况下本地生卷曲米切尔草 (*Astrebala lappacea*) 在有毒重金属条件下的发芽能力评价

[0177] 在存在或不存在颗粒的情况下，使种子在对照（无菌去离子水）和重金属条件下在发芽柜中发芽。使用了不同浓度的 Zn ($ZnCl_2$) 和 Pb ($PbCl_2$) 溶液，但是为了简明起见，将仅说明使用有毒浓度的 Zn ($10000 \mu M$) 和 Pb (9650 和 $4825 \mu M$) 的结果（它们还选择用于先前所述的混合实验）。使用培养皿和滤纸来进行发芽试验（每个处理 5 个重复，每个培养皿上 25 颗种子）。将 10mL 无菌去离子或金属溶液加入至每个培养皿中。将颗粒（以 1 摩尔黄原酸酯比 2 摩尔重金属的比）均匀地添加到所述滤纸的表面上。

[0178] 用封口膜密封所述培养皿并放置到透明的塑料拉链密封袋中以减少水分蒸发，并置于发芽柜内的控制条件下（日夜温度分别为 $30^\circ C$ 和 $25^\circ C$ ）。

[0179] 将种子每天暴露于 12 小时光照。每天在层流超净台中对发芽和死掉的种子进行计数并将它们移出以最大程度减少真菌和细菌感染，直至达到最大发芽百分率为止（在我们的试验中为 13 天）。还测量了发芽种子的胚根长度。根据所采用的测量（发芽种子的个数和胚根长度），计算了发芽百分率和根耐受指数 (RTI)。

[0180] 图 2 显示了用铅和 / 或颗粒处理的种子随时间的发芽百分率。在存在 Pb $4825 \mu M$ (该浓度大于 Wiersma 等人, 1986 中所报道的在各个国家所调查的污染土壤范围内的最大铅浓度) 的情况下发芽明显减少, 并且在 Pb $9650 \mu M$ 时发芽完全抑制。处理 13 天后所计算的最大发芽百分率分别为 8.8% 和 0%。当加入颗粒时, 存在 Pb 时的种子发芽可能性显著提高, 并且对于 Pb $9650 \mu M$ (51.2%) 来说, 所记录的最大发芽百分率略低于使用去离子水的对照 (78.4%), 而对于 Pb $4825 \mu M$ (72%) 来说, 与对照没有显著差别。

[0181] 这表明颗粒的加入对种子是无毒的并且会导致 Pb 的可溶浓度降低, 这相应地使种子能够在存在通常对草类品种有毒的高浓度 Pb 的情况下发芽。对锌也发现了类似的结果 (图 3)。在存在 $10000 \mu m$ Zn 和颗粒的情况下, 最大发芽百分率 (76%) 与所记录的对照的百分比 (78.4%) 类似。在不存在颗粒时, 该浓度的 Zn 使最大发芽百分率显著降低至 4.8%。

[0182] 在处理 2 天后计算了根耐受指数 (RTI), 并且使用下式将 RTI 表示为使用去离子水的对照中所出现的最大根长的百分比:

[0183] $RTI = \text{金属处理中最长胚根的长度} / \text{对照中最长胚根的长度} \times 100\%$

[0184] 结果 (表 2) 表明在仅用重金属处理的种子中完全抑制了胚根的延长。除 Pb $4825 \mu M$ 以外, 所提供的所有金属处理的 RTI 均为 0%, 而 Pb $4825 \mu M$ 由于重复内的高变化性而表现出极高的标准误差 (5 个重复中有 3 个所计算的 RTI 为 0%)。由于使用去离子水和颗粒所发芽的种子的 RTI (96.5%) 与使用去离子水的对照 (100%) 无统计学差异, 因此颗粒的加入不影响种子的根延长。当将颗粒加入到金属溶液中时, 对于 Pb $9650 \mu M$ 、Pb $4825 \mu M$ 和 Zn $10000 \mu M$ 来说, RTI 分别显著提高到 28.5%、52.2% 和 69.2% (表 2 和图 4)。

[0185] 表 2: 处理 2 天后所计算的根耐受指数 (RTI), 并且用平均值 \pm 标准误差 ($n = 5$)

表示。

[0186]

处理	RTI (%)
对照 - 去离子水	100
去离子水 + 颗粒	96.5 ± 2.7
Pb (9650 μ M)	0 ± 0
Pb (9650 μ M) + 颗粒	28.5 ± 3.7
Pb (4825 μ M)	15.5 ± 9.8
Pb (4825 μ M) + 颗粒	52.2 ± 4.3
Zn (10000 μ M)	0 ± 0
Zn (10000 μ M) + 颗粒	69.2 ± 8.1

[0187] 可以通过使用纳米硫醇颗粒和 / 或提高所加入的黄原酸酯的摩尔数与金属的摩尔数的比值来潜在地改善使用 Pb 和 Cu 发芽的种子的 RTI。

[0188] 实施例 4

[0189] 评价所述颗粒的保水能力

[0190] 测试了颗粒的保水能力以研究所述聚合物在种子发芽和植被建立期间提供替代性水源的可能性。将所述聚合物置于配衡的小玻璃试管中并用过量的去离子水进行 12 小时的水合。将每种聚合物类型在滤纸上吸水以除去过多的水分。然后,将所述水合的聚合物置于单独称重的小瓶中 (3 次重复) 并进行称重以计算所述水合的聚合物的重量。在使所述水合的聚合物风干 48 小时后,接着将所述聚合物在真空烘箱中在 25°C 下进一步干燥 24 小时至恒重。然后,对所述处理再次称重以获得所述颗粒的干重。将保水能力计算为水合和干燥聚合物重量之间的差异,并表示为聚合物干重的百分比,在表 3 中列出了这些结果。

[0191] 表 3:作为干重百分比的聚合物 X1、X2、X3 和 X4 的保水能力。X1、X2、X3 和 X4 分别对应于微米未官能化的 (对照)、微米黄原酸酯官能化的、微米硫醇官能化的和纳米 PDMA-RAFT-三硫代氨基甲酸酯官能化的聚合物。对于 X2 和 X3 来说,可逆加成断裂转移 (RAFT) 的是黄原酸酯,而对于 X4 来说是大球形 RAFT 剂 P(DMA)-RAFT-三硫代氨基甲酸酯。结果表示为平均值 ± 标准误差, n = 3。

[0192]

颗粒类型			
X1	X2	X3	X4
470.5 ± 38.9	764.1 ± 16.8	607.8 ± 30.1	1058.7 ± 143.0

[0193] 表 3 中所记录的结果表明所测试的颗粒显示出在其干重的 470.5% (微米颗粒) 至 1058.7% (纳米颗粒) 的高保水能力,这表明它们具有提高种子发芽和植物建

立期间的植物可用水体积的能力。

[0194] 优选聚合颗粒的合成

[0195] 实施例 5:

[0196] 起始材料的制备

[0197] 5.1 1-甲基-8-氮合-3,13,16-三硫杂-6,10,19-三氮杂双环 [6.6.6] 二十碳烷 (35) 的制备。

[0198] 根据 Gahan 等人, Inorg. Chem. 1982, 21, 2699-2706 中所述的方法合成了 1-甲基-8-氮合-3,13,16-三硫杂-6,10,19-三氮杂双环 [6.6.6] 二十碳烷 (NH₂capten) (35)。所述大双环配基 (NH₂capten, 35, 图 4) 含有仲胺 (σ 供体) 和硫醚 (π 受体) 金属配位位点以及适当布置的用于连接纳米颗粒的胺官能团 (图 4)。

[0199] 5.20-乙基咕吨基乙基苯 0-ethylxanthyl ethyl benzene) (MADIX) (36) 的制备。

[0200] 按照文献程序 (Charmot, D 等人) 实现了合成。

[0201] 将 0-乙基二硫代碳酸钾 (3g, 0.019mol, Aldrich, 99%) 加入至在无水乙醇 (50mL) 中的 (1-溴甲基) 苯 (2.712g, 0.015mol, Aldrich, 98%) 的搅拌混合物中。将所述混合物在 N₂ 气氛下在室温下搅拌 4 小时。加入水 (50mL), 并用二乙醚 / 戊烷 (1 : 2, 3×50mL) 萃取有机相。收集这些部份并在真空下除去溶剂以获得 36。根据 ¹H 和 ¹³C NMR, 所得的纯度 > 99%。

[0202] 实施例 6

[0203] 官能化纳米颗粒的制备 (图 2)

[0204] 6.1 苯乙烯 (37) 的从头乳液聚合

[0205] 向 250mL 三口圆底烧瓶中加入水 (90g)、STY (40.5g, 0.389mol)、SDS (0.4806g, 0.0017mol) 和 36 (0.3049g, 0.0013mol)。将所述溶液在 70°C 搅拌并加热, 并用氮气鼓泡脱气 30 分钟。加入 APS (0.1551g, 0.679mmol), 并且使所述反应在 N₂ 下进行 24 小时。定期取样, 通过重量分析法确定转化并通过排阻色谱法确定分子量分布。将最终反应混合物用蛇皮透析管透析 3 天以除去低分子量杂质从而提供了 PSTY 乳液 37。通过动态光散射确定平均颗粒尺寸。表 4 列出了制备 PSTY 纳米颗粒的所有实验条件, 其包括数均分子量 (M_n)、多分散指数 (PDI)、颗粒尺寸和颗粒个数 / 单位体积 (N_c)。

[0206] 表 4: 所有三种乳液^a 的从头和种子聚合中的所有实验条件列表

[0207]

乳液 #	[STY] mol dm-3	[APS] mol dm-3	[MADIX] mol dm-3	[SDS] × cmc mol dm-3	M _n (g/mol)	PDI	D(nm) (no. av) ^b	N _c
1	2.98	0.001	0.01	1.2	51871	2.139	109.70	6.24E +17
2	2.98	0.005	0.01	1.5	47790	1.919	78.43	1.71E +18
3	2.98	0.005	0.01	6	39991	2.313	- ^c	- ^c

[0208]

		[APS] mol dm ⁻³	%wt AAEMA	[SDS] × cmc mol dm ⁻³	M _n (g/mol)	PDI	D(nm) (no. av)	N _c
4	种子 1	0.005	2	1.5	53170	2.035	116.60	3.34E +17
5	种子 2	0.005	2	1.5	42349	2.147	77.46	1.14E +18
6	种子 3	0.005	2	1.5	41373	2.226	44.89	5.85E +18

[0209] ^a数均直径 (number-average diameter) 的数据,其用于计算单位体积的颗粒个数 (N_c)。根据总反应体积计算所有浓度。^b根据动态光散射计算得到。^c该纳米颗粒样品的聚集阻止了对该实验的精确分析。

[0210] 6.2 将 AAEMA 种子乳液聚合到 PSTY 核 (38) 上。

[0211] 在第二阶段的乳液聚合中使用了由以上实施例所得到的 PSTY 乳液 37。通过在搅拌下鼓入 N₂ 对所述乳液 37 脱气 30 分钟。将反应温度升高至 70°C,并加入 APS(0.1551g, 0.679mmol) 以起始聚合。15 分钟后,通过压力平衡的侧臂滴液漏斗将 AAEMA(1.0037g, 0.005mol) 在 1 小时内滴加到容器中,再过两小时(约完全转化)后停止所述聚合。通过冷却使最终乳液淬灭,然后用 MilliQ 水透析 3 天以除去低分子量杂质从而提供乳液 38。XPS 用于确认 AAEMA 存在于所述纳米颗粒的表面上。

[0212] 6.3 将 35 偶联至纳米颗粒 (39)。

[0213] 使用由以上所得的乳液 38 将 35 偶联到所述颗粒表面上。在室温下,向 10mL 搅拌的纳米颗粒溶液中滴加 10mL 含有 35(0.7284g, 2mmol) 的 MilliQ 水。35 的量多于乳液 38 中 AAEMA 单体单元的摩尔数。将所述反应混合物搅拌过夜并将所得的偶联的纳米颗粒在蛇皮纵褶透析管中透析 2 天以除去任何未偶联的配基 35,因此提供了笼形衍生化 (cage derivatised) 的纳米颗粒 39。通过显示硫和氮的特征峰的 XPS 确认了偶联。

[0214] 实施例 7

[0215] 使用放射性同位素的金属结合研究

[0216] 7.1captan 衍生物 (35) 的结合研究

[0217] 通常,通过将各自的放射性示踪剂(例如, Hg-197/Hg-203、Pb-201 和 Co-57) 掺入到精确已知的金属离子(例如, Hg²⁺, Pb²⁺ 和 Co²⁺) 溶液中从而制备了射电金属离子溶液 (radiometal ion solution)。Co²⁺、Hg²⁺ 和 Pb²⁺ 在 0.1M HCl 溶液中的最终浓度为 0.0261 μM、0.1466mM 和 1.8859 μM。络合研究通常包括将精确已知的不同浓度的金属离子 (20 μL) 与精确已知浓度的 35(0.392g、0.001mol) 在 500 μL 醋酸钠缓冲液 (pH = 7) 中的溶液一同孵育。通过将 2 μL 的最终溶液加载到快速薄层色谱法 (ITLC) 的二氧化硅条上并将其置于由醋酸钠 (pH4.5, 0.1M) 和乙醇以 9 : 1 的比例组成的运行缓冲液中,通过 ITLC 确定了金属与 35 的络合。使每个 ITLC 条干燥并切成 10 等份。使用 Perkin-Elmer Wizard 3" 1480 自动 γ 计数器确定了与每个部分相关的放射性。游离金属离子随溶剂前沿移动并且具有

1.0 的 R_f 。金属络合物保留在起点,并且 R_f 为 0.0。通过起点处的放射性除以 ITLC 上的总放射性的比值乘以 100 确定了络合百分率。

[0218] 7.2 胶乳 38 和 39 的结合研究。

[0219] 在存在 38 和 39 的情况下,进行了分别掺杂 Co-57 和 Hg-197/Hg-203 的 Co^{2+} 和 Hg^{2+} 金属离子溶液的金属结合实验(分别为 10 分钟, RT; 1 小时, 40°C)。使用每种金属离子的等于或大于的摩尔比进行竞争结合实验。使用每种放射性同位素的放射性发射特征将溶液中的放射性与溶液中各自金属离子(天然同位素)的浓度相关联。这种方法使得能够精确检测溶液中的金属离子并且因此能够获得每种金属对所述纳米颗粒的结合效率的定量信息。这些条件下的结果(图 5)显示了 38 对 Hg-203 的选择性结合($> 70\%$)。

[0220] 7.3 温度、时间和 pH 对结合的影响

[0221] 对每种金属离子用各自的配基体系研究了温度、时间和 pH 的影响。在下表 5 中列出了每种金属离子的最佳条件。

[0222] 表 5:

[0223]

金属离子	温度	孵育时间
Co-57	室温	10 分钟
Pb-201	40°C	1 小时
Hg-197/Hg-203	40°C	1 小时

[0224] 典型测定包括将 $20\ \mu\text{L}$ 的金属离子溶液(例如, Co-57/ Co^{2+} 离子)与 $500\ \mu\text{L}$ 醋酸钠缓冲液(0.1M, pH7)中的 $20\ \mu\text{L}$ 纳米颗粒一起孵育。对每种样品在其最佳时间(对 Co^{2+} 来说,在室温下,10 分钟)内进行孵育,然后在 Eppendorf 离心机中离心以释放纳米颗粒的上清液(通常为 13900rpm, 10 分钟)。然后,将所述上清液分成三等份(每份 $150\ \mu\text{L}$),并使用 Perkin-Elmer Wizard 3" 1480 自动 γ 粒子计数器对相关放射性计数 10s。在纳米颗粒与混合的放射性示踪剂溶液一起孵育的位置,将适当的 γ 发射用于分离并在 γ 粒子计数器上计数。重复制备 3 份样品,并且根据这些读数,通过使用对总反应体积计算得到的上清液的平均计数除以相同体积中的标准计数(%游离)并用 100 减去该计算值(%结合)计算了结合的金属的量。还对 pH 范围确定了结合效率。应注意,在所研究的 pH 范围内,聚合物纳米颗粒未发生凝聚。

[0225] 7.4 对 Co-57 的竞争结合测定

[0226] 为了确定金属络合中纳米颗粒 39 的有效性和/或选择性,在存在四种载体金属离子的情况下进行了与上述说明(实施例 3.2)类似的一系列金属络合测定。在该研究中使用的竞争金属离子为硝酸盐形式的 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Co^{2+} 。每种竞争金属离子的浓度在比最终溶液中 Co^{2+} 浓度($0.0261\ \mu\text{M}$)高 1x、10x、100x 和 1000x 的范围。Co-57 用于将 Co^{2+} 的浓度与溶液中的放射性相关。通常,将每种竞争金属离子的 $20\ \mu\text{L}$ 等份加入到 $20\ \mu\text{L}$ 的 Co-57/ Co^{2+} 溶液中,然后加入在 $500\ \mu\text{L}$ 的双((三羟甲基)甲基氨基)丙烷缓冲液(pH8)中的 $20\ \mu\text{L}$ 的纳米颗粒。将最终反应混合物在转子上旋转固定的时间,然后离心并对上清液采样以确定放射性。与纳米颗粒结合的 Co-57 的百分比可以与溶液中的 Co^{2+} 浓度相关。在

图 6 中示出了结果。

[0227] 实施例 8

[0228] 分析方法

[0229] 8. ^1H 和 ^{13}C 核磁共振 (NMR)

[0230] 使用外锁 (D_2O , CDCl_3) 并利用标准内标 (1,4-二噁烷, 溶剂参比) 在 Bruker DRX 500MHz 光谱仪上记录了所有 NMR 光谱。通过质子去耦记录了 ^{13}C NMR 光谱, 并且将所有化学位移表示为相对于这些内标的正低场 (positive downfield)。

[0231] 8.2 动态光散射 (DLS)

[0232] 使用 Malvern Zetasizer 3000HS 测量了所述纳米颗粒的平均直径。对于 PSTY, 将样品折射率 (RI) 设置为 1.59。将分散剂的 RI 和粘度分别设置为 1.33 和 0.89Ns/m^2 。对每个样品测量了数均颗粒直径以确定每个直径, 并且由此计算了溶液中单位体积的颗粒数目 (N_c)。

[0233] 8.3 尺寸排阻色谱层析 (SEC)

[0234] 通过 SEC 测量了纳米颗粒的分子量分布。在分析前, 将所有聚合物样品在真空烘箱中在 40°C 干燥两天。将干燥的聚合物溶于四氢呋喃 (THF) (Labscan, 99%) 至浓度为 1mg/ml 。然后, 通过 $0.45\ \mu\text{m}$ PTFE 注射过滤器过滤了该溶液。通过使用配备了两根串联 Ultrastyrigel 线性色谱柱 ($7.8\times 300\text{mm}$) 的 Waters 2690 分离模块完成了聚合物纳米颗粒的分子量分布分析。对于所有分析, 将这些色谱柱保持在 35°C 的恒定温度下。所使用的色谱柱高分辨率地分离了分子量范围在 $500\text{--}2,000,000\text{g/mol}$ 的聚合物。THF 为洗脱液, 以 1.0mL/min 的流速使用。使用从 $500\text{--}2,000,000\text{g/mol}$ 范围的窄分子量 PSTY 标准品 ($\text{PDI} \leq 1.1$) 进行校准。使用 Waters Millenium 软件 (3.05.01 版) 进行数据采集, 并通过使用 5 次多项式校准曲线计算分子量。

[0235] 8.4X 射线光电子光谱 (XPS)

[0236] XPS 用于确定 1 是否共价连接到所述纳米颗粒的表面上。将由所述纳米颗粒组成的胶乳浇铸到玻璃板上, 并在室温下真空干燥 2 天。使用配备了 165mm 半球形电子能量分析器的 Kratos Axis ULTRA X 射线光电子光谱仪采集数据。入射辐射为 150W (15kV , 10mA) 的单色 Al X 射线 (1486.6eV)。以 160eV 的分析器通能进行全谱 (宽) 扫描, 并且以 20eV 进行多路 (窄) 高分辨扫描。以 1.0eV 的间距和 100ms 的停留时间对 $1200\text{--}0\text{eV}$ 的结合能范围进行了这些扫描。以 0.1eV 的间距和 250ms 的停留时间进行了窄高分辨扫描。在插入仪器前, 将所有样品在真空烘箱中干燥, 一旦插入内部, 则保持在真空下过夜以确保无残留的水或溶剂分子。SEM 显示了由聚合物颗粒凝聚所组成的薄膜, 其中颗粒之间存在少量或不存在聚合物混合。这表明 XPS 测量了表面原子而不是所述纳米颗粒的团块。参见图 7。

[0237] 8.5 扫描电子显微术 (SEM)

[0238] 还在 Jeol 6300 和 Jeol 890SEM 仪上通过 SEM 表征了上述薄膜。以 15nm 的厚度用 Pt(s) 溅射涂布了所有样品 (除非另外说明)。使用 5kV 的电子束和 8mm 孔, 通过 6300 观察了聚合物纳米颗粒, 而使用 2kV 的电子束, 通过 890 观察了聚合物纳米颗粒的薄膜包装。参见图 8。

[0239] 实施例 9:

[0240] 金属型植物数据库的开发

[0241] 已经启动了覆盖澳大利亚的金属型植物数据库以集中、管理和辅助对有关耐受金属和准金属的本地生植物品种的现有和新信息的访问。该数据库中所捕获的重金属和准金属包括 :Ag、As、Au、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se 和 Zn。该数据库还包括土壤 / 基质特性 (pH、电导率、总金属含量和生物可利用金属含量) 的信息、金属型植物的栖息地说明和图片以及发表论文的电子版。还已经将金属型植物数据库连接到 Phoenix (三维地理信息系统程序) 中, 从而允许用户查看对覆盖整个澳大利亚的航摄照片的数据库查询结果并且允许提取如金属浓度值的信息。图 9 中的 Phoenix 屏幕快照显示了左侧地图窗口中的澳大利亚的航摄照片以及右侧控制面板窗口中的与金属型植物样品有关的信息。所选择的金属型植物样品具有 pdf 文件, 关系数据库属性以及与其相连的四幅照片。

[0242] 附图

[0243] 参考下列附图, 对本发明的各种实施方式 / 方面进行了说明, 其中 :

[0244] 图 1 是显示将结合纳米技术与植被修复以用于新型土地修复方法的图。

[0245] 图 2 是加入或未加入颗粒时, 在存在有毒浓度的铅的情况下卷曲米切尔草 (*Astrelba lappacea*) 的发芽百分率对时间的函数的图 ; 和

[0246] 图 3 是加入或未加入颗粒时, 在存在有毒浓度的锌的情况下卷曲米切尔草 (*Astrelba lappacea*) 的发芽百分率对时间的函数的图。

[0247] 图 4 是制备适合于在本发明所述方法中使用的核壳纳米聚合物颗粒的合成方法图。

[0248] 图 5 是显示存在 38 和 39 的情况下, Co-57 和 Hg-197/Hg-203 吸收的图。

[0249] 图 6 是显示随浓度提高的 Co-57 的竞争结合实验结果的图。

[0250] 图 7 是聚合纳米颗粒 :38 (顶部) 和 39 (底部) 的 X 射线光电子光谱 (XPS) 分析图。

[0251] 图 8 是玻璃板上干燥的纳米颗粒 39 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。

[0252] 图 1(a) 显示了使用植被修复的传统修复, 其中由于所述场地土壤中所保留的重金属的量而限制了修复的成功, 这会使由于风和表面侵蚀和 / 或水浸出而造成的重金属进入环境的风险提高。图 1(b) 显示了根据本发明使用水凝胶技术结合植被修复的修复 - 水凝胶颗粒不可逆地结合所述场地土壤中的重金属, 从而降低了植物对金属的生物利用性, 并且在干旱期释放水分并允许进行植被再造。所述颗粒随时间而降解, 从而释放出重金属, 从而这些重金属在植物根部生物质 (包括细菌) 中稀释并被土壤有机质结合, 因此造成了可持续的土壤植物固定。

[0253] 图 2 是加入或未加入颗粒时, 在存在有毒浓度的铅的情况下卷曲米切尔草 (*Astrelba lappacea*) 的发芽百分率对时间的函数的图。使用无菌去离子水使对照种子发芽。当比符号大时, 竖线表示对于 $n = 5$ 的平均值的 $\pm SE$ 。

[0254] 图 3 是加入或未加入颗粒时, 在存在有毒浓度的锌的情况下卷曲米切尔草 (*Astrelba lappacea*) 的发芽百分率对时间的函数的图。使用无菌去离子水使对照种子发芽。当足够大时, 竖线表示对于 $n = 5$ 的平均值的 $\pm SE$ 。

[0255] 图 4 示出了制备适合于在本发明所述方法中使用的核壳纳米聚合物颗粒的合成方法, 其中表面官能化是通过 RAFT 方法进行的。(i) 在存在黄原酸酯 36 的情况下, 苯乙烯的从头乳液聚合, (ii) AAEMA 的嵌段共聚以形成核壳纳米颗粒 (38), 和 (iii) 将大双环配基

35 偶联到纳米颗粒 (39) 上。透射电子显微镜 (cryo-TEM) 图像为该方法确实产生核壳形态提供了强有力的证据。

[0256] 图 5 是显示在存在 38 和 39 (分别为 10 分钟, RT ;1 小时, 40°C ;[Co] = 0.967nM, [Hg] = 5.423 μ M) 的情况下的 Co-57 和 Hg-197/Hg-203 的吸收的图 ;

[0257] 图 6 是显示随非放射性同位素载体金属 (Cd(II)、Pb(II) 和 Hg(II)) 浓度提高 (1、10、100、1000 倍过量) 的 Co-57 的竞争结合实验结果的图 (10min, RT ;1x, [Co, Cd, Pb, Hg] = 0.9321nM ;10x, [Co] = 0.9321nM, [Cd, Pb, Hg] = 9.321nM ;100x, [Co] = 0.9321nM, [Cd, Pb, Hg] = 93.21nM ;1000x, [Co] = 0.9321nM, [Cd, Pb, Hg] = 932.1nM)。

[0258] 图 7 是聚合纳米颗粒 :38 (图 7(a)) 和 39 (图 7(b)) 的 X 射线光电子光谱 (XPS) 分析。

[0259] 图 8 是玻璃板上干燥的纳米颗粒 39 的 SEM 图像。

[0260] 图 9 是 Phoenix 屏幕快照,其显示了左侧地图窗口中的澳大利亚的航摄照片以及右侧控制面板窗口中的与金属型植物样品相关的信息。

[0261] 参考文献

[0262] Baker AJM,1981. Journal of Plant Nutrition. 3 :643-654.

[0263] Banfield, J. F. & Zhang, H. (2001). ' Nanoparticles in the Environment ' , in Banfield, JF & Navrotsky, A(eds.), Nanoparticles and the Environment, Mineralogical Society of America 44 :1-58.

[0264] Barvenik FW,1994. Soil Science. 158 :235-43.

[0265] Bell CAS et al.,2006. Advanced Materials. 18 :582-586.

[0266] Bell, C. A. , Smith, S. V. , Whittaker, M. R. , Whittaker, A. K. , Gahan, L. R. & Monterio, M. J. (2006). ' Surface-Functionalized Polymer Nanoparticles for Selective Sequestering of Heavy Metals ' , Advanced Material 18 :582-586.

[0267] Bicerano, J. (1994). Predicting key polymer properties to reduce erosion in irrigated soil. Soil Science 158 255-266.

[0268] Blaylock,2000. In Terry N, Banuelos G, eds. Phytoremediation of Contaminated Soil and Water. Boca Raton, FL ;Lewis Publ. pp 1-12.

[0269] Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation(CSIRO) Sustainability Network,2004. Network letter 46E. Australia. 24p.

[0270] Charmot, D. , et al, WO 9858974 ;

[0271] Charmot, D. , et al, Decehme Monographien 1992,127,483

[0272] Dahmani-Muller H et al.,2001. Environmental Pollution. 114 :77-84.

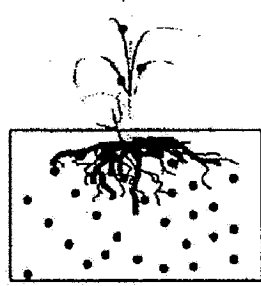
[0273] Ebbs SD, Kochian LV,1997. Journal of Environmental Quality. 26 :776-781.

[0274] Fryxwell, G. E. & Mattigod, S. V. (2006). ' Nanomaterials for Environmental Remediation ' , in Kumar, C(ed), Nanomaterials-Toxicity, Health and Environmental Issues, pp. 189-210.

[0275] Ghosh M, Singh SP,2005. Applied Ecology and Environmental Research. 3 : 1-18.

[0276] Huang JW et al.,1997. Environmental Science & Technology. 31 :800-805.

- [0277] Juranicova V et al.,1998. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 258 :27-31.
- [0278] Kara A et al.,2004. *Journal of Hazardous Materials*. 106 :93-99.
- [0279] Kesenci K et al.,2002. *European Polymer Journal*. 38 :1443-1448.
- [0280] Khan AG,2001. *Environment International*. 26 :417-423.
- [0281] Kirkpatrick WD et al.,2006.
- [0282] Lasat MM,2000. *Journal of Hazardous Substance Research*. 2 :1-23.
- [0283] Massoura ST et al.,2004. *Australian Journal of Soil Research*. 42 : 933-938.
- [0284] Mathur AM et al.,1996. *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*. C36 :405-30.
- [0285] McGrath SP et al.,2002. *Advanced Agronomy*. 75 :1-56.
- [0286] Nadler, A., Magaritz, M., and Leib, L. (1994) PAM application techniques and mobility in soil. *Soil Science* 158 :249-254.
- [0287] Prasad MNV, Freltas HMDO,2003. *Electronic Journal of Biotechnology*. 6 : 285-321.
- [0288] Qiao XL, Luo YM,2001. *Soils*. 33 :222-224.
- [0289] Saleh N et al.,2005. *Nano letters*. 5 :2489-94.
- [0290] Say R et al.,2002a. *Macromolecular Materials and Engineering*. 287 : 539-545.
- [0291] Say R et al.,2002b. *Physicochemical and Engineering Aspects*. 196 : 199-207.
- [0292] Szwarc, *Nature*, 1956, 178, 1168-1169
- [0293] Tordoff GM et al.,2000. *Chemosphere* 41 :219-228.
- [0294] Tu C et al.,2000. *Acta Pedologica Sinica*. 37 :284-287.
- [0295] Tungittiplakorn W et al.,2004. *Environmental Science and Technology*. 38 : 1605-1610.
- [0296] Tungittiplakorn W et al.,2005. *Environmental Science and Technology*. 39 : 1354-1358.
- [0297] Uzun L et al.,2006. *Journal of Applied Polymer Science*. 102 :4276-4283.
- [0298] Wiersma, D., Van Goor, B.J., Van der Veen, N. G, (1986). Cadmium, lead, mercury and arsenic concentrations in crops and corresponding soils in the Netherlands. *J Agric Food Chem* 34 :1067-1074.
- [0299] Whiting SN et al.,2001. *Environmental Science and Technology*. 35 : 3237-3241.
- [0300] Wilson MK et al.,2002. *Nanotechnology :Basic Science and Emerging Technologies*. New York, NY, Chapman & Hall/CRC.
- [0301] Wu LH et al.,2004. *Environmental Geochemistry and Health*. 26 :331-335.



风险：植被再造的成功有限
(由于重金属毒性)，
侵蚀和重金属浸出

图 1(a)

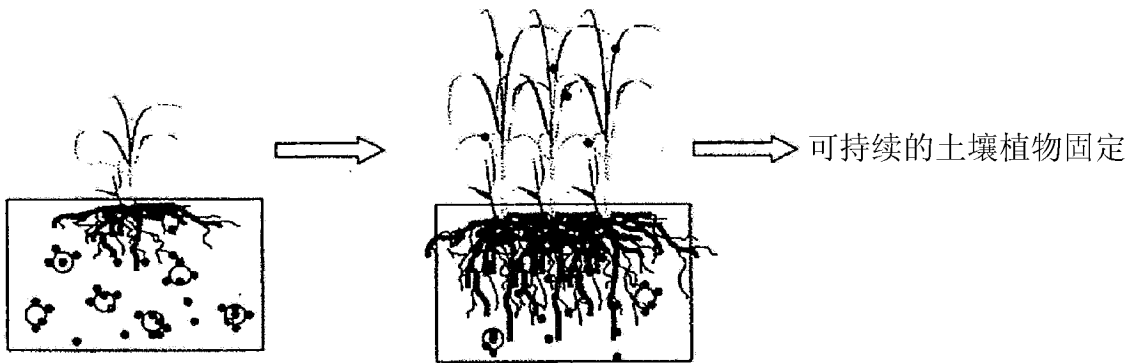


图 1(b)

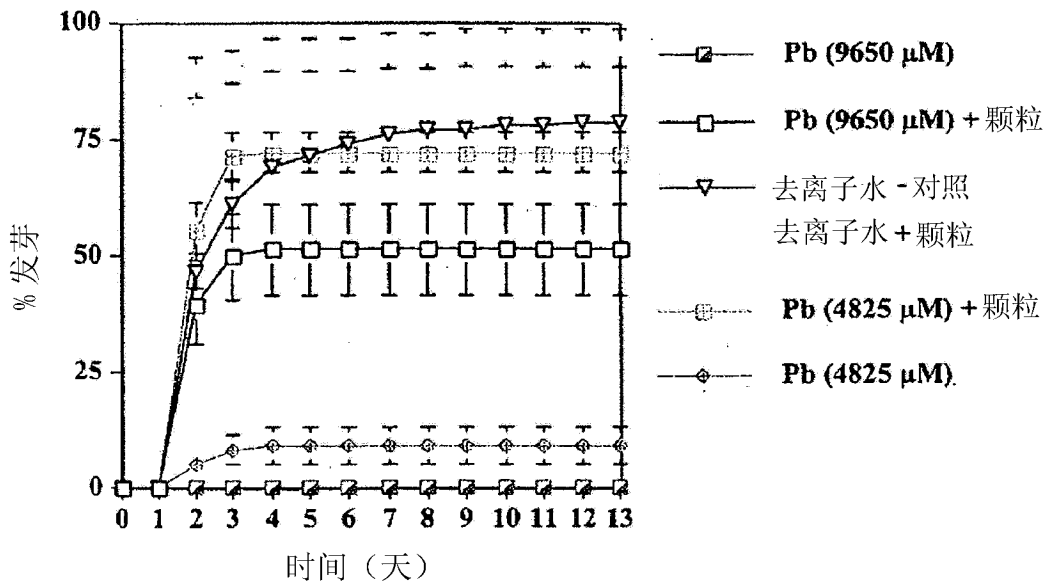


图 2

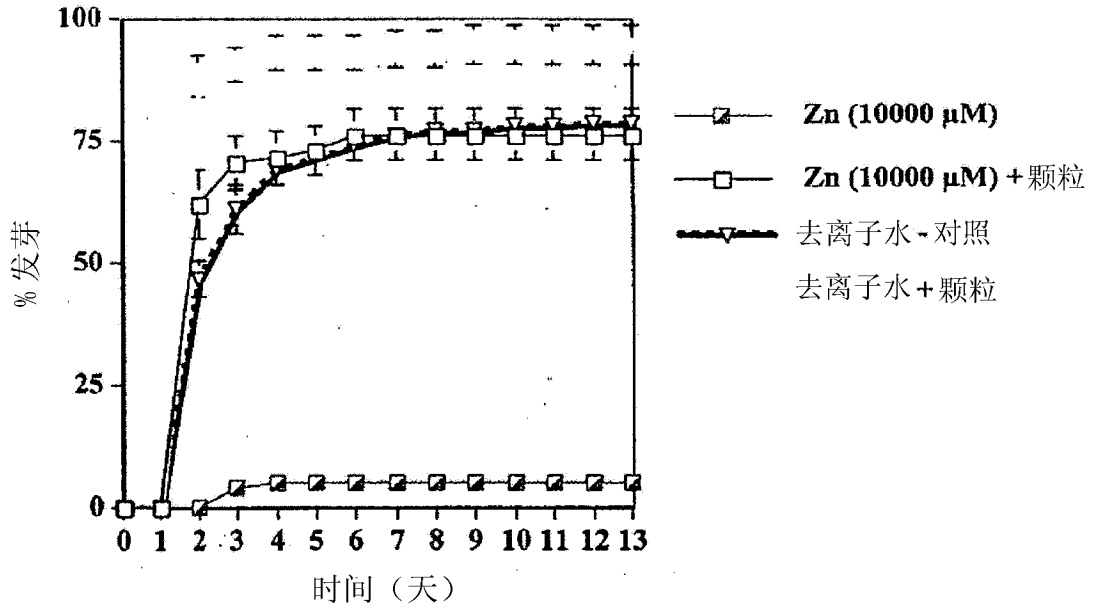


图 3

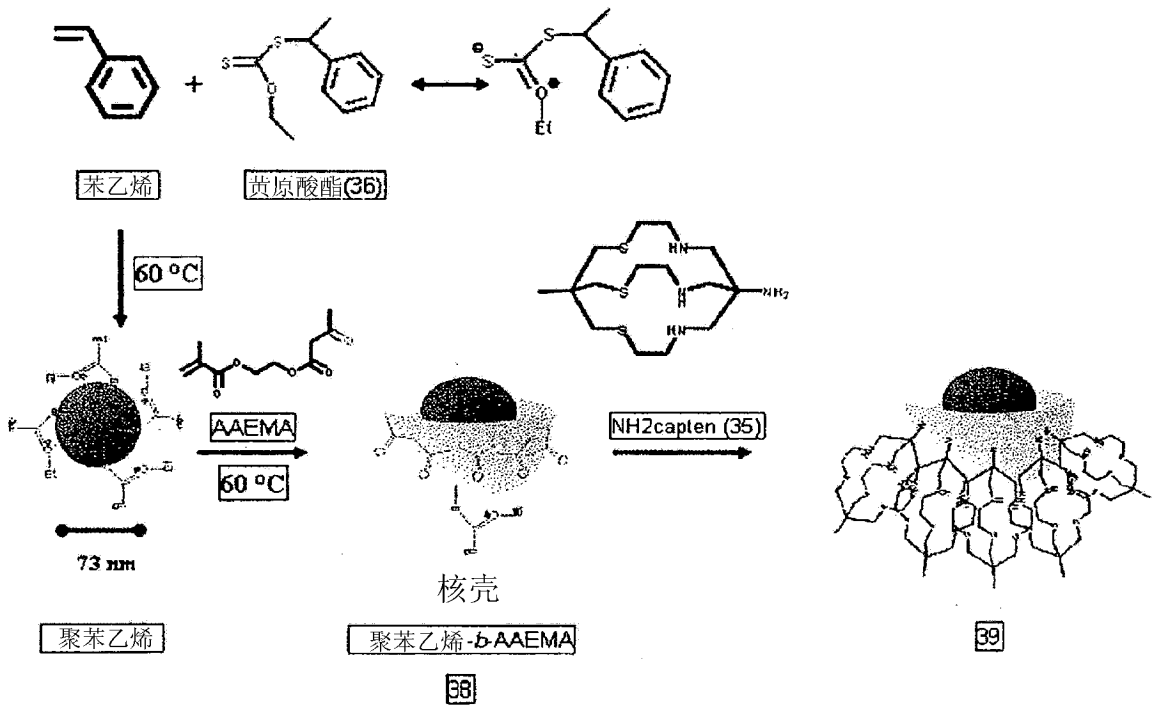


图 4

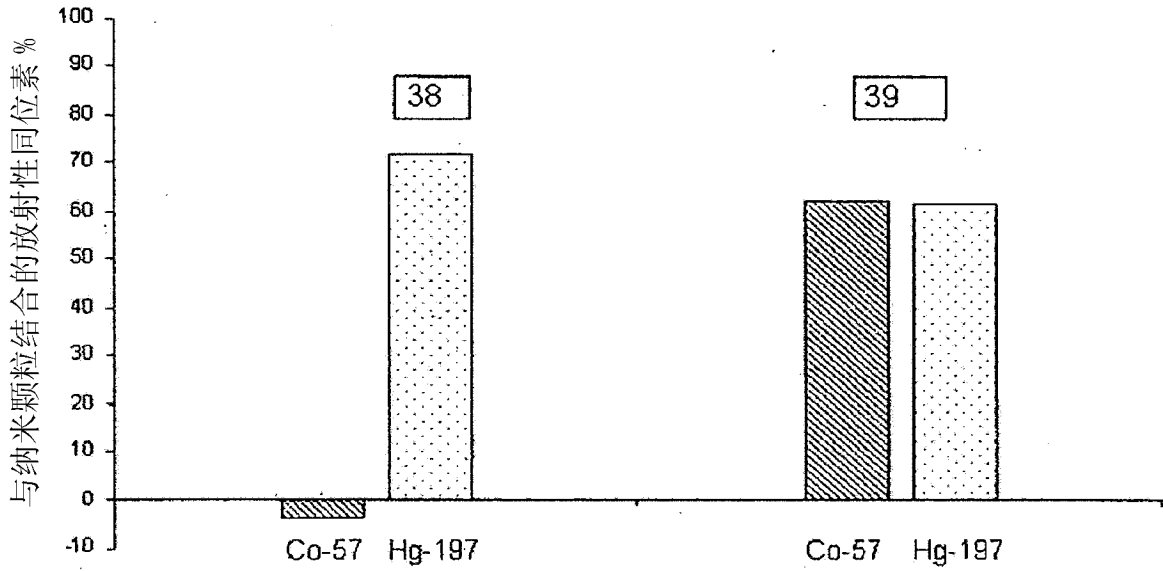


图 5

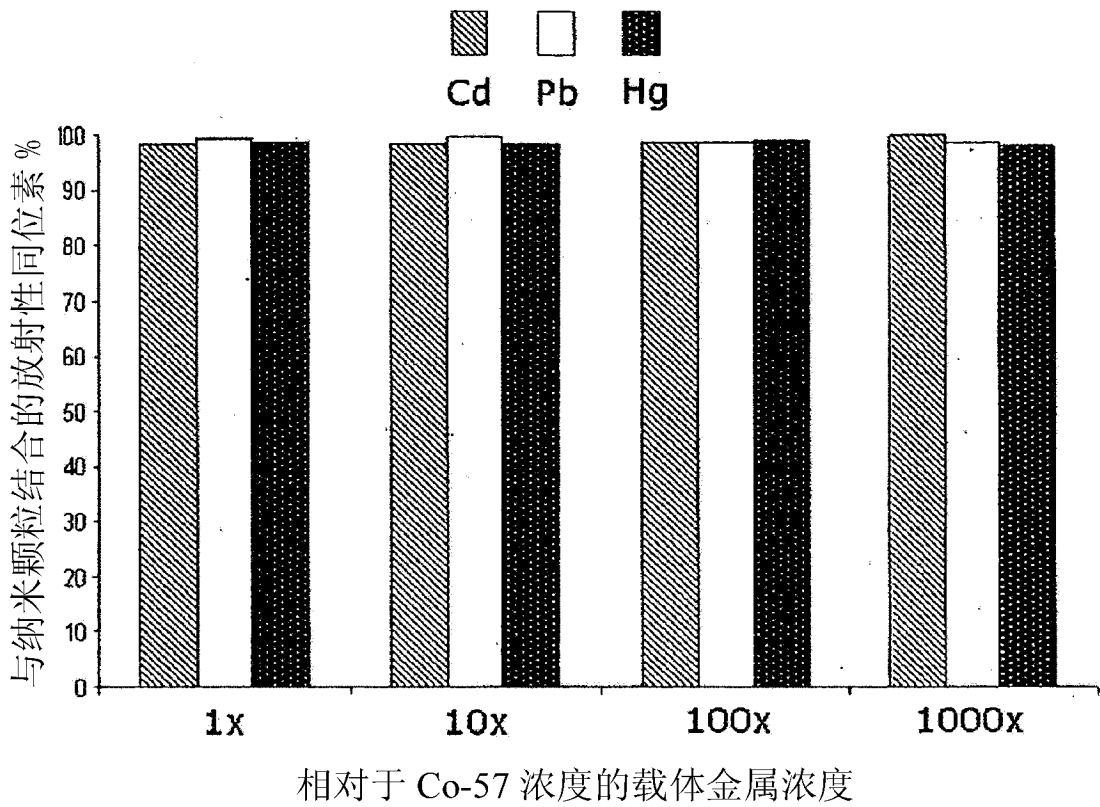


图 6

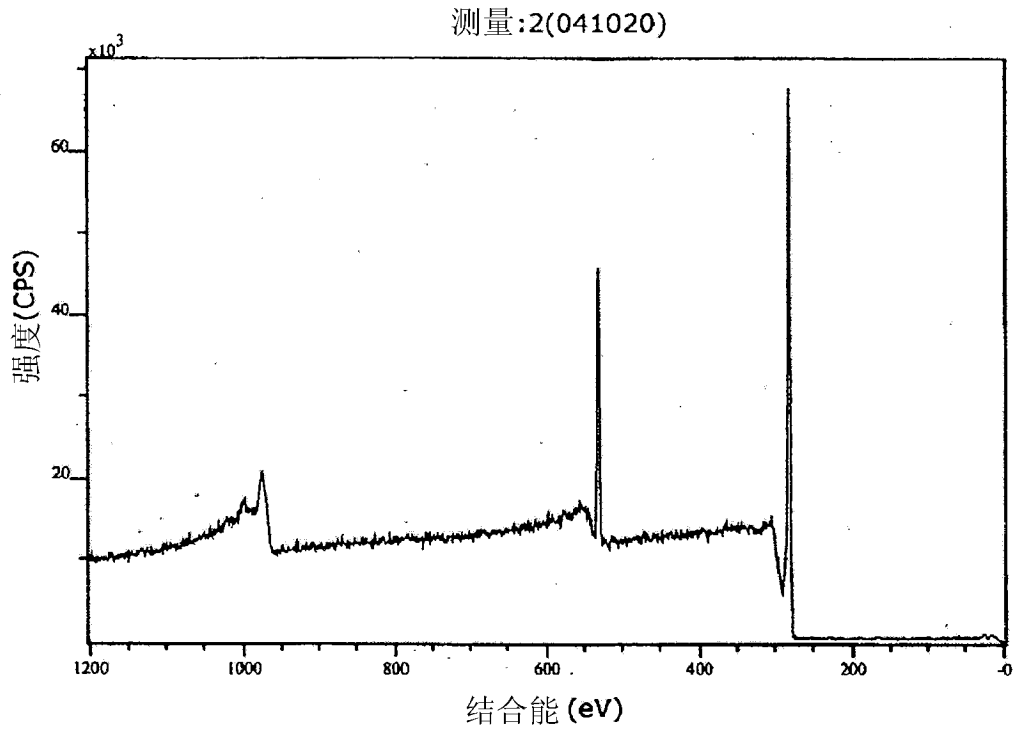


图 7(a)

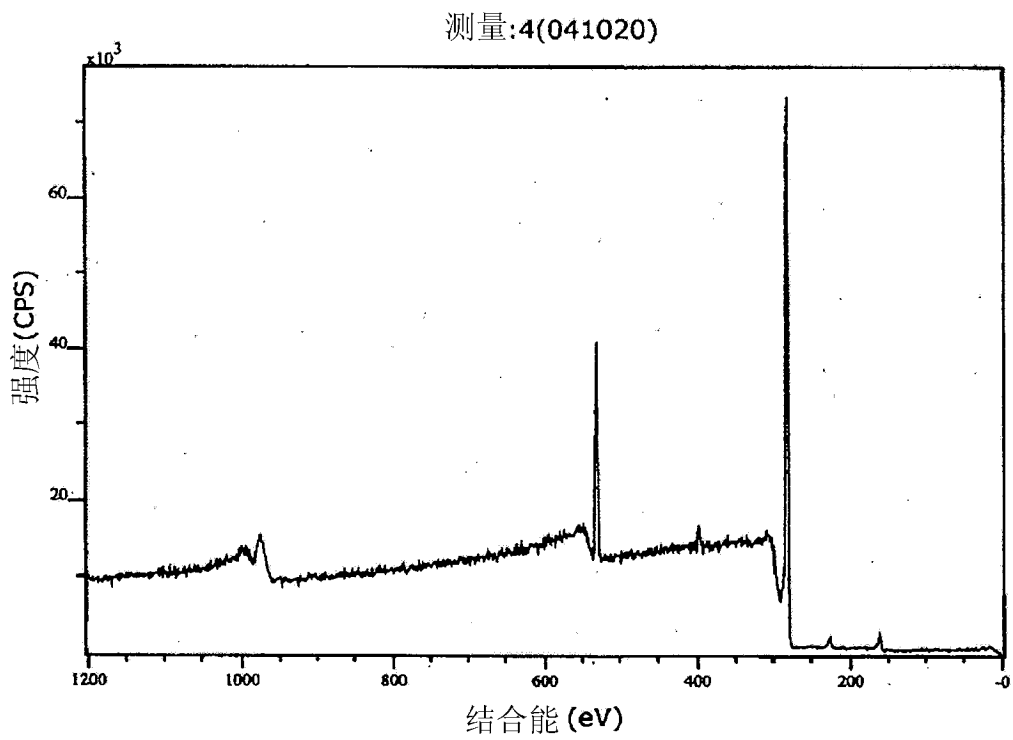


图 7(b)

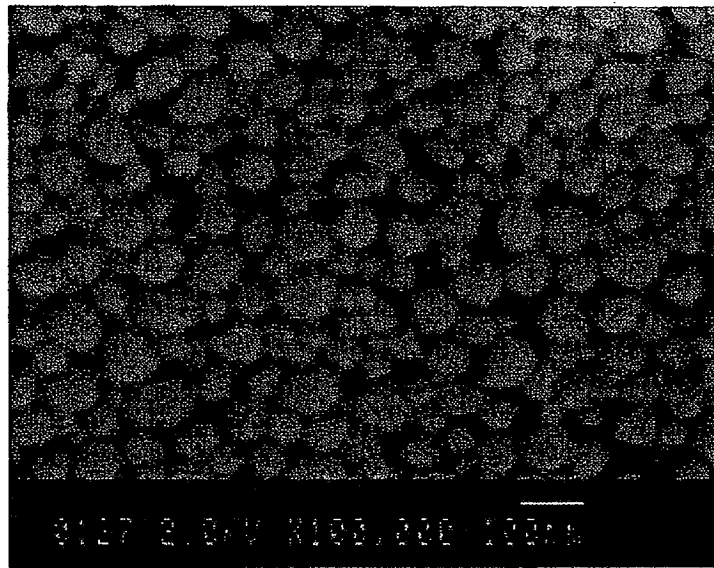


图 8

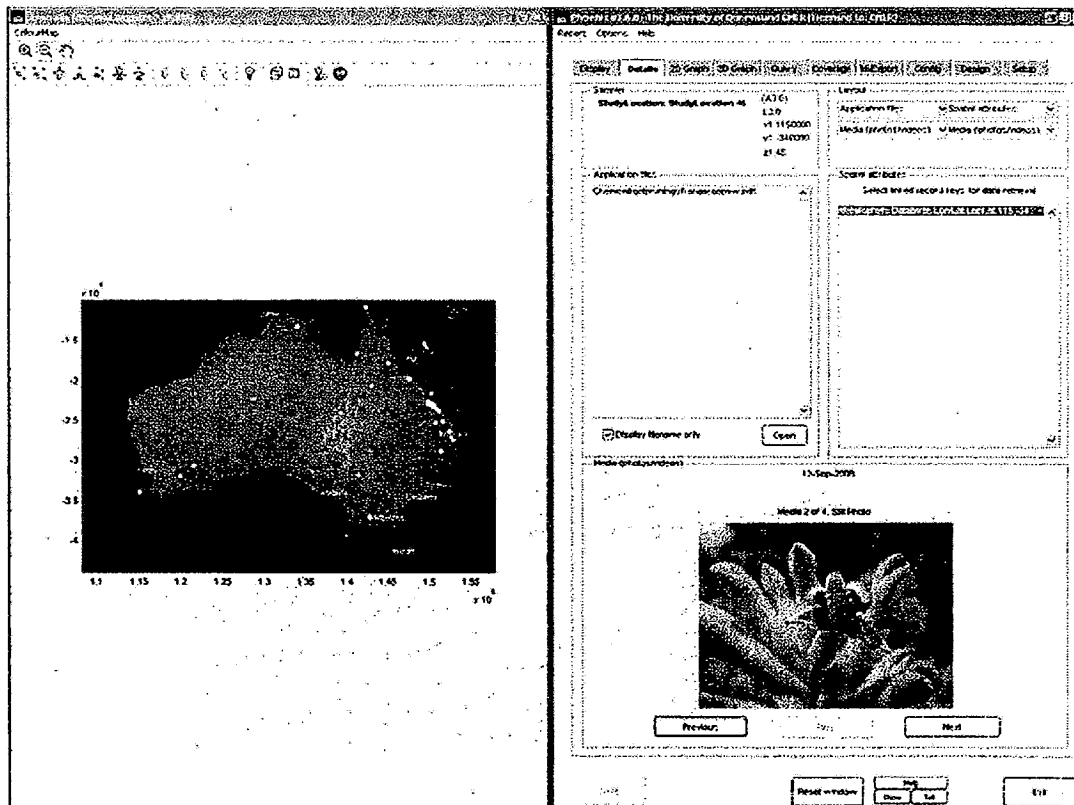
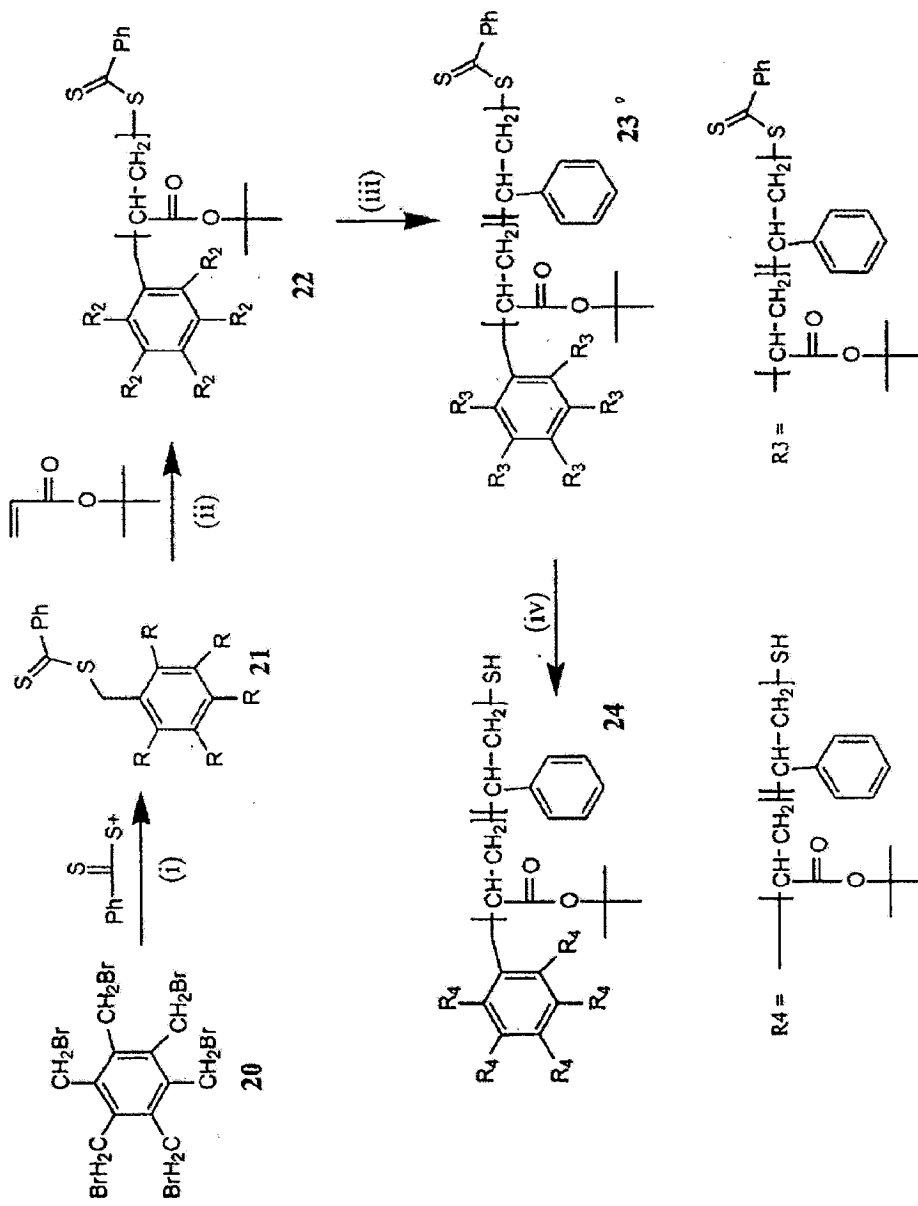
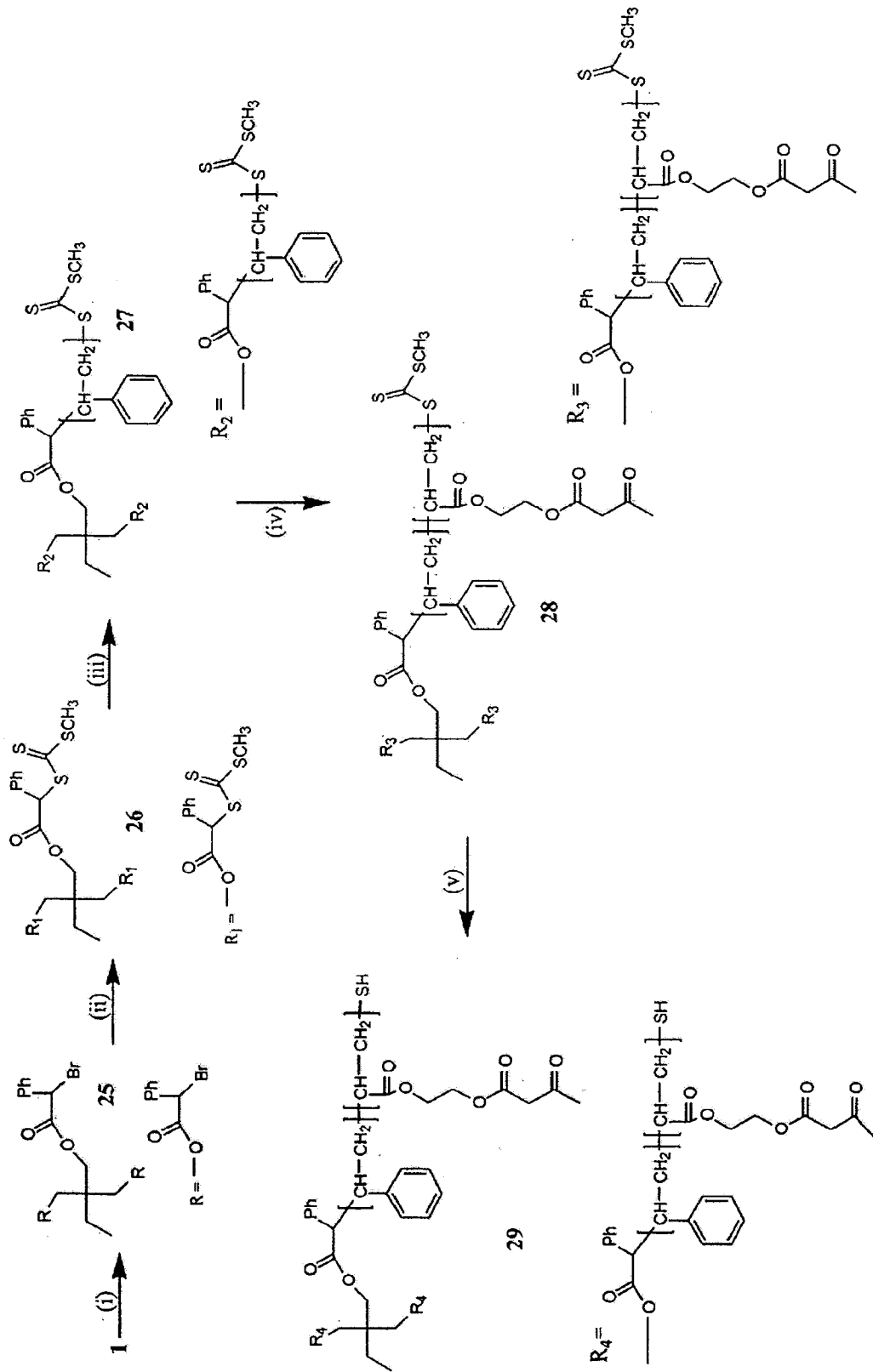


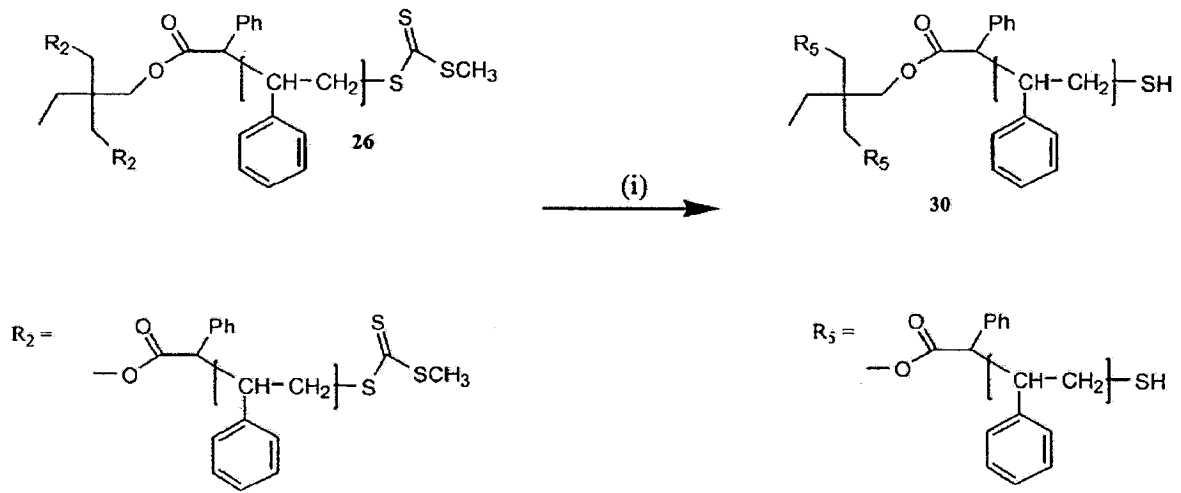
图 9



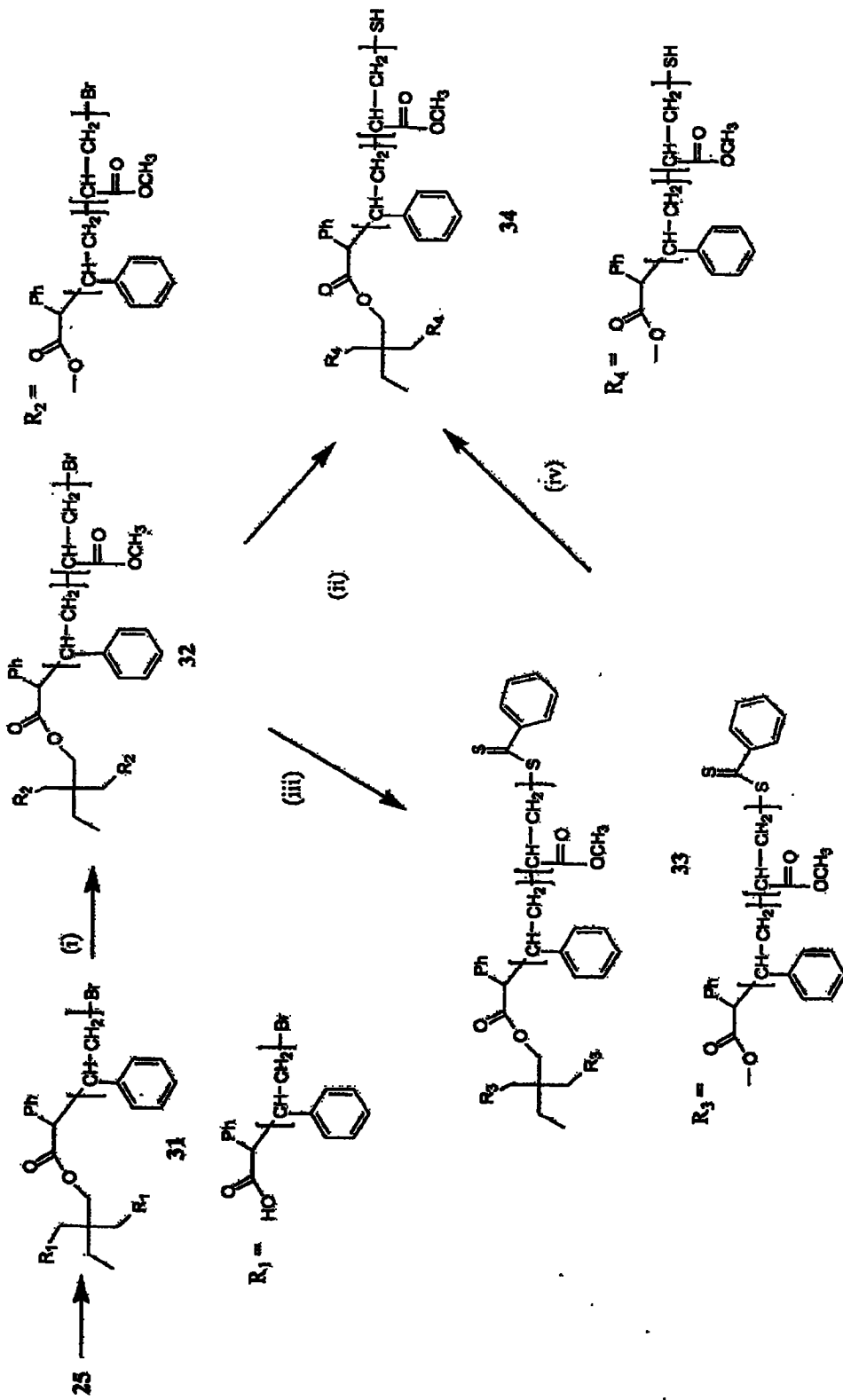
方案 1



方案 2



方案 3



方案 4