## (19) 中华人民共和国国家知识产权局



# (12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 112552535 A (43)申请公布日 2021.03.26

(21)申请号 202011450365.6	(51) Int.CI.
(22)申请日 2016.04.19	<b>C08J 3/24</b> (2006.01)
<ul> <li>(30)优先权数据</li> <li>62/149,975 2015.04.20 US</li> <li>(62)分案原申请数据</li> </ul>	<ul> <li>COBL 5/16 (2006.01)</li> <li>COBK 5/315 (2006.01)</li> <li>COBK 5/41 (2006.01)</li> <li>COBK 5/07 (2006.01)</li> </ul>
201680036119.1 2016.04.19	
(71) 申请人 康奈尔大学 地址 美国纽约州	
<ul> <li>(72) 发明人 W・R・迪奇特尔 A・奥斯百伊</li> <li>B・J・史密斯 胡安・斯特罗扎</li> <li>D・阿尔扎特-桑切斯 L・肖</li> <li>Y・凌 D・黑尔布林</li> </ul>	
(74) 专利代理机构 北京市君合律师事务所 11517	
代理人 何筝 顾云峰	短期期代 计算机 化四十万元 一個 因素

(54) 发明名称

多孔环糊精聚合材料及其制备和使用方法

(57)摘要

一种使环糊精(CD)聚合物与刚性芳族基团 发生交联的亲核取代反应,其提供了高表面积的 介孔的含CD聚合物(P-CDP)。所述P-CDP通过封装 污染物而形成对活性炭(AC)吸附剂具有互补选 择性的明确的主-客体复合体,从而可用于从水 中去除有机污染物。所述P-CDP可以快速封存药 物、杀虫剂和其他有机微污染物,以比AC和无孔 的CD吸附剂大15-200倍的吸附速率常数在数秒 内获得平衡结合能力。所述CD聚合物可以通过室 温洗涤程序再生数次而无性能损失。 权利要求书1页 说明书36页 附图74页

ŀÒ <sup>‡</sup> Qı	
$\vdash \bigcirc \vdots \vdash \bigcirc \vdash i$	
KO O O	
₽	

CN 112552535 A

1.一种介孔聚合材料,其包含通过一个或多个芳基交联剂交联的多个环糊精部分,其中所述一个或多个芳基交联剂选自如下:



5.根据权利要求1-4中任一项所述的介孔聚合材料,其中环糊精与芳基交联剂的摩尔 比范围为1:1到1:X,其中X是所述环糊精中葡萄糖亚单位的平均数量的3倍。

6.根据权利要求1-4中任一项所述的介孔聚合材料,其中所述环糊精部分选自α-环糊 精、β-环糊精、γ-环糊精,或其组合。

7.根据权利要求1-4中任一项所述的介孔聚合材料,其中所述环糊精部分包括β-环糊 精。

8.根据权利要求1-4中任一项所述的介孔聚合材料,其中所述环糊精部分包括β-环糊 精,并且β-环糊精部分与芳基交联剂的比例为1:1到1:21。

9.根据权利要求1-4中任一项所述的介孔聚合材料,其中所述介孔聚合材料具有 $50m^2/g$ 到 $2000m^2/g$ 的Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积。

#### 多孔环糊精聚合材料及其制备和使用方法

[0001] 本申请是申请日为2016年4月19日,申请号为201680036119.1,发明名称为"多孔 环糊精聚合材料及其制备和使用方法"的中国发明专利申请的分案申请。

[0002] 对相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2015年4月20日提交的美国临时专利申请62/149,975的优先权,其全部公开内容在此参考并入。

[0004] 关于联邦资助研究的声明

[0005] 本发明在美国国家科学基金会以基金号CHE-1413862授予的政府支持下完成。联邦政府对本发明享有某些权利。

[0006] 发明背景

[0007] 由于人口的增长、持续的工业化和气候变化,发达国家和发展中国家的社区正面临供水减少的问题,并转而投向已受农业溢流或废水排放影响的饮用水资源。被这些人为活动所破坏的饮用水、地表水和地下水含有污染物,包括被称为有机微量污染物的痕量有机化学品,如杀虫剂、药物、个人护理产品成分和其他工业化学品。随着这些污染物受到重视以及分析技术的改进,已经在以较快的速度鉴别出水资源中新兴的有机污染物。虽然关于这些化学品的毒理学数据比较有限,但是已经报道了发育、生殖、内分泌干扰和其他慢性健康的显著效应。此外,这些污染物可能会对作为食物链基础的水生生态系统产生负面效应。现有的用于去除这些新兴污染物的技术可能耗能巨大,昂贵,并且并不总是有效。挥发性有机化合物(VOC)是从工业合成、运输和商业产品(包括溶剂稀释剂、油漆、清洁剂和润滑剂)中排放的一大类大气污染物。已经应用了一些技术(最常见的是通过吸附和封存)来从空气中去除VOC。

[0008] 可以采用吸附工艺从流体(如空气和水)中去除特定的污染物或污染物种类。活性炭(AC)是用于去除有机污染物的最普遍的吸附剂,其功效主要来源于其高表面积、纳米结构化的孔和疏水性。但是,没有单一类型的AC会很好地去除所有污染物。由于其不明确的结构和结合位点变化,最佳吸附选择性需要在新的装置上进行经验筛选,这阻碍了合理的设计和改进。此外,将用过的AC再生较为耗能(加热到500-900℃或其他高耗能程序),并且不会恢复全部性能。AC还具有较慢的污染物吸收速率,需要数小时到数天才能达到其吸收平衡,从而使得要更快地去除污染物就需要过量的吸附剂。最后,对于许多新兴污染物,特别是相对亲水的那些污染物来说,AC表现不佳。

[0009] 一种替代的吸附材料可以从由β-环糊精(β-CD)的不溶性聚合物制得的聚合环糊 精材料制得,所述环糊精是由七个葡萄糖单位组成的环状大环,其内部空腔能够结合有机 化合物。β-CD是来源于玉米淀粉的廉价且可以持续性生产的单体,其被广泛用于配制和稳 定药物、调味剂和香料,以及在手性色谱固定相中使用。不溶性β-CD聚合物通过与环氧氯丙 烷和其他具有明确的结合位点和高缔合常数等特点的反应性化合物交联而形成。已经研究 了与环氧氯丙烷交联的不溶性β-CD聚合物作为AC的替代物用于水净化,但是其低表面积使 得其吸附性能比AC差。

[0010] 因此,需要能够解决AC的缺陷,并且在例如VOC吸附或水净化应用中以减少的能量

投入提供更有效的吸附和/或封存性质的新的吸附剂。需要能够提供快速的污染物提取、高 的总吸收量,以及便利的再生和再利用过程的吸附剂。需要便宜的并且能够可靠量产的净 化吸附剂。

[0011] 发明概述

[0012] 本申请提供了多孔的高表面积的环糊精聚合材料。本申请还提供了制备和使用这些材料的方法。

[0013] 一方面,本申请提供了一种多孔的高表面积的环糊精聚合材料。这些材料在本文 中也可以称为聚合物、聚合材料或多孔聚合材料。在各种实施方式中,本申请的聚合材料包 含通过一个或多个芳基部分交联的多个环糊精部分。在一个实施方式中,所述多孔聚合材 料不具有连接至交联部分的脂族醚键。在各种实施方式中,环糊精部分与芳基部分的摩尔 比范围为约1:1到约1:X,其中X是所述环糊精部分中葡萄糖亚单位的平均数量的3倍。在各 种实施方式中,所述环糊精部分包括β-环糊精。在各种实施方式中,所述多孔聚合材料为介 孔的。在各种实施方式中,所述多孔聚合材料具有50m<sup>2</sup>/g到2000m<sup>2</sup>/g的Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积。在各种实施方式中,所述环糊精部分包括β-环糊精,并且β-环糊精部 分与交联部分的比例为1:1到1:21。在各种实施方式中,本发明涉及包含本文所述的任何多 孔聚合材料的组合物。在各种实施方式中,所述组合物包含共价结合至支撑材料的本文所 述的任何多孔聚合材料,其中所述支撑材料可以是任意纤维素材料,如任意形式(如纤维、 织物等)的棉花。在各种实施方式中,本发明涉及通过用所述多孔聚合材料吸附污染物(通 常以所述污染物总量的至少约50et.%的量),从而净化包含一种或多种污染物(通常为有 机污染物)的流体样品的方法,其中所述样品是流体,如水或其他液体、空气或其他气体。在 各种实施方式中,本发明涉及确定本文所述流体样品中存在或者不存在化合物(例如污染 物)的方法,所述方法通过如下方式进行:使本文所述的任意多孔聚合材料与流体接触,用 所述多孔聚合材料吸附所述化合物,将所述多孔聚合材料与所述流体样品分离,然后例如 通过加热或溶剂萃取而释放吸附在所述多孔聚合材料上的化合物,然后确定存在或不存在 来自所述多孔聚合材料的化合物释放以及任选的所述化合物释放的量。在各种实施方式 中,本发明涉及从(如本文所述)的流体样品中去除化合物的方法,所述方法通过如下方式 进行:使本文所述的任意多孔聚合材料与所述流体接触,用所述多孔聚合材料吸附所述化 合物,将所述多孔聚合材料与所述流体样品分离,然后例如通过加热或溶剂萃取而释放吸 附在所述多孔聚合材料上的所述化合物,以及任选地分离从所述多孔聚合材料释放的所述 化合物。在各种实施方式中,可以将本发明所述的多孔聚合组合物掺入到衣物中,例如用于 提供除臭性质,或者用于保护穿戴者免于暴露于环境中的有机污染物(例如用作防护装置 或蒸汽面罩)。

[0014] 附图简述

[0015] 本领域技术人员将理解,附图主要用于说明的目的,而非旨在限制本文所述发明 主题的范围。所述附图不一定按比例绘制;在一些情况下,本文公开的发明主题的各个方面 可能在附图中被夸大或放大显示,以便于理解不同的特征。在所述附图中,相似的参考标记 通常表示相似的特征(例如功能上类似的和/或结构上类似的元件)。

[0016] 图1-9描绘了根据本申请所述的示例性交联基团或交联剂。

[0017] 图10描绘了介孔的高表面积的β-CD聚合物P-CDP的合成和结构。

[0018] 图11是P-CDP在77K下的N<sub>2</sub>吸附和解吸附等温线图。

[0019] 图12是显示P-CDP孔径分布的图表。

[0020] 图13是Brita AC在77K下的N,吸附和解吸附等温线图。

[0021] 图14是通过NLDFT分析获得的Brita AC的累积孔体积的图表。

[0022] 图15是对Brita AC的表面积数据分析。

[0023] 图16是对Brita AC的表面积数据分析。

[0024] 图17是GAC在77K下的N,吸附和解吸附等温线图。

[0025] 图18是通过NLDFT分析获得的GAC的累积孔体积的图表。

[0026] 图19是对GAC的表面积数据分析。

[0027] 图20是对GAC的表面积数据分析。

[0028] 图21是NAC在77K下的N,吸附和解吸附等温线图。

[0029] 图22是通过NLDFT分析获得的NAC的累积孔体积的图表。

[0030] 图23是对NAC的表面积数据分析。

[0031] 图24是对NAC的表面积数据分析。

[0032] 图25显示了1、β-CD、P-CDP和NP-CDP的FTIR光谱。

[0033] 图26显示了1、β-CD、P-CDP和NP-CDP的<sup>13</sup>C CP-MAS SS-NMR谱。

[0034] 图27显示了使用不同的合成方法制备的P-CDP的FTIR光谱。

[0035] 图28是1与1-BuOH的反应产物(S1,S2,S3,S4)的<sup>1</sup>H-NMR谱。

[0036] 图29是1与1-丁醇的反应产物(S1,S2,S3,S4)的<sup>19</sup>F-NMR谱。每个峰上方的标签是指 图28中给出的化学结构。

[0037] 图30是1与1-丁醇的反应产物(S1,S2,S3,S4)的<sup>13</sup>C-NMR谱。每个峰上方的标签是指 图28中给出的化学结构。

[0038] 图31是1与1-丁醇的反应产物(S1,S2,S3,S4)的质谱图。

[0039] 图32显示了表示BPA在P-CDP上的吸附随时间变化的UV可见光谱。

[0040] 图33显示了BPA在P-CDP上的吸附的拟二阶图。

[0041] 图34显示了表示BPA在NP-CDP上的吸附随时间变化的UV可见光谱。

[0042] 图35显示了BPA在NP-CDP上的吸附的拟二阶图。

[0043] 图36显示了表示BPA在EPI-CDP上的吸附随时间变化的UV可见光谱。

[0044] 图37显示了BPA在EPI-CDP上的吸附的拟二阶图。

[0045] 图38显示了表示BPA在BRITA AC上的吸附随时间变化的UV可见光谱。

[0046] 图39显示了BPA在BRITA AC上的吸附的拟二阶图。

[0047] 图40显示了表示BPA在GAC上的吸附随时间变化的UV可见光谱。

[0048] 图41显示了BPA在GAC上的吸附的拟二阶图。

[0049] 图42显示了表示BPA在NAC上的吸附随时间变化的UV可见光谱。

[0050] 图43显示了BPA在NAC的吸附的拟二阶图。

[0051] 图44显示了P-CDP、NP-CDP、EPI-CDP、NAC、GAC和Brita AC的BPA吸附效率随时间的 变化。

[0052] 图45显示了对于与各吸附剂极短的接触时间(约1秒),P-CDP、NP-CDP、EPI-CDP、NAC、GAC和Brita AC的BPA吸附效率。

[0053] 图46显示了在5个吸附/解吸附循环中P-CDP的BPA吸附效率。 [0054] 图47显示了示例性的有机污染物。 [0055] 图48是微量污染物的分子描述符值表。 [0056] 图49显示了P-CDP对有机污染物的去除效率随时间的变化。 图50显示了表示BPS在P-CDP上的吸附随时间变化的UV可见光谱。 [0057] [0058] 图51显示了P-CDP对BPS的时间依赖性吸附效率。 [0059] 图52显示了BPS在P-CDP上的吸附的拟二阶图。 [0060] 图53显示了表示异丙甲草胺在P-CDP上的吸附随时间变化的UV可见光谱。 [0061] 图54显示了P-CDP对异丙甲草胺的时间依赖性吸附效率。 [0062] 图55显示了异丙甲草胺在P-CDP上的吸附的拟二阶图。 [0063] 图56显示了表示乙炔雌二醇在P-CDP上的吸附随时间变化的UV可见光谱。 [0064] 图57显示了P-CDP对乙炔雌二醇的时间依赖性吸附效率。 [0065] 图58显示了乙炔雌二醇在P-CDP上的吸附的拟二阶图。 [0066] 图59显示了表示盐酸普萘洛尔在P-CDP上的吸附随时间变化的UV可见光谱。 [0067] 图60显示了P-CDP对盐酸普萘洛尔的时间依赖性吸附效率。 [0068] 图61显示了盐酸普萘洛尔在P-CDP上的吸附的拟二阶图。 [0069] 图62显示了表示2-NO在P-CDP上的吸附随时间变化的UV可见光谱。 图63显示了P-CDP对2-NO的时间依赖性吸附效率。 [0070] [0071] 图64显示了2-NO在P-CDP上的吸附的拟二阶图。 [0072] 图65显示了表示1-NA在P-CDP上的吸附随时间变化的UV可见光谱。 [0073] 图66显示了P-CDP对1-NA的时间依赖性吸附效率。 [0074] 图67显示了1-NA在P-CDP上的吸附的拟二阶图 [0075] 图68显示了表示DCP在P-CDP上的吸附随时间变化的UV可见光谱。 [0076] 图69显示了P-CDP对DCP的时间依赖性吸附效率。 [0077] 图70显示了DCP在P-CDP上的吸附的拟二阶图。 [0078] 图71显示了对于与各吸附剂极短的接触时间(约1秒),P-CDP、NAC和EPI-CDP对各

[0079] 图72显示了对于与各吸附剂极短的接触时间(约1秒),P-CDP和NAC对各种污染物的吸附效率,其中所述污染物与每种吸附剂的接触时间非常短(约1秒)。所述混合物中每种污染物的浓度(以ug/L为单位)为:100(BPA);2.5(BPS);5(异丙甲草胺);100(普萘洛尔);50(乙炔雌二醇);5(1-NA);25(2-NO);和2.5(2,4-DCP)。数据报道为三次独立实验的平均吸收值。误差线,最小和最大吸收。

[0080] 图73是P-CDP的热重分析曲线。

种污染物(起始浓度为0.1mM)的吸附效率。

[0081] 图74是P-CDP颗粒的代表性扫描电子显微照片。

[0082] 图75显示了通过不同方法制备的P-CDP的BPA瞬时去除效率的比较。

[0083] 图76显示了模型反应S2的未纯化产物的部分<sup>1</sup>H NMR谱(DMSO-d<sub>6</sub>、400MHz、rt)。

[0084] 图77显示了显示单取代产物S5的形成的部分<sup>1</sup>H和<sup>19</sup>F NMR谱。

[0085] 图78显示了在不同反应时间收集的竞争取代模型反应S4的等分的<sup>1</sup>H NMR谱 (DMSO-d<sub>6</sub>、400MHz、rt)。

[0086] 图79显示了初合成的EPI-CDP的FT-IR光谱。

[0087] 图80是83种微量污染物的分子描述符值的表。

[0088] 图81是83种微量污染物的分析细节的表。

[0089] 图82描述了83种微量污染物的动力学和瞬时吸收实验的主要结果。

[0090] 图83是环糊精聚合物P-CDP、LX-91、LX-105和LX-113的PFOA去除的平衡水平的柱状图。

[0091] 图84显示了与P-CDP相比,LX-113的时间依赖性的PFOA去除水平。

[0092] 图85是P-CDP@棉的SEM图像。

[0093] 图86是未经处理的棉花的SEM图像。

[0094] 图87是P-CDP@棉和未经处理的棉花的XPS检查。

[0095] 图88是各种材料的红外光谱的比较。

[0096] 图89是支撑于棉织物基材上的P-CDP (P-CDP@棉)的图表显示。

[0097] 图90显示了P-CDP@棉和未经处理的棉织物的随时间变化的BPA吸收。

[0098] 图91显示了经P-CDP处理的和未经处理的棉织物的随初始浓度变化的BPA吸收。

[0099] 图92显示了P-CDP@棉、未经处理的棉花和各种商品织物的随时间变化的对苯乙烯 的气相吸附。

[0100] 图93显示了P-CDP@棉在重复循环中吸附苯乙烯的能力。

[0101] 图94显示了当P-CDP@棉和未经处理的棉花暴露于850ppm苯乙烯时,吸附作用导致的气相苯乙烯的减少。

[0102] 图95显示了与未经处理的棉花和各种商品织物相比,P-CDP@棉对三种不同气体的 气相吸收。

[0103] 图96显示了用于LSER模型训练和验证的60种微量污染物的溶剂变色参数表。

[0104] 图97显示了使用五个LSER描述符导出的LSER模型。

[0105] 图98显示了使用四个LSER描述符导出的LSER模型。

[0106] 发明详述

[0107] 本文所引用的所有文件通过引用整体并入本文,其用于所有目的的程度等同于具体、单独地指明每个文件各自通过引用并入。

[0108] 本申请提供了多孔的、通常是高表面积的环糊精聚合材料(P-CDP),以及制备和使用这些材料的方法。所述P-CDP由环糊精的不溶性聚合物组成,所述环糊精为便宜的、可以持续生产的葡萄糖大环。所述环糊精聚合物由衍生自环糊精的环糊精部分组成。所述环糊精部分可以衍生自天然存在的环糊精(例如分别包含6个、7个和8个葡萄糖单位的α-,β-和 γ-环糊精)或者合成的环糊精。所述环糊精部分具有至少一个来源于其所衍生自的环糊精上的-0H基团的-0-键。所述环糊精部分可以包含3-20个葡萄糖单位,包括3个、4个、5个、6 个、7个、8个、9个、10个、11个、12个、13个、14个、15个、16个、17个、18个、19个和20个葡萄糖 单位,包括其间的所有范围。在许多实施方式中,所述环糊精部分来源于淀粉,并且包含6-9 个葡萄糖单位。所述聚合材料可以包含两种或更多种不同的环糊精部分。在特定实施方式 中,所述P-CDP由β-环糊精(β-CD)的不溶性聚合物组成。

[0109] 所述P-CDP还可以包含环糊精衍生物或改性的环糊精。所述环糊精衍生物主要由如下分子组成:在所述分子中,0H基团中的一些转化成0R基团。所述环糊精衍生物可以,例

如,具有提供附加功能(例如理想的溶解性行为和亲和性特征)的一个或多个额外部分。合适的环糊精衍生物材料的实例包括甲基化环糊精(例如RAMEB,无规甲基化的β-环糊精)、羟烷基化环糊精(例如羟丙基-β-环糊精和羟丙基-γ-环糊精)、乙酰化环糊精(例如乙酰基-γ-环糊精)、反应性环糊精(例如氯三嗪基-β-CD)、支链环糊精(例如葡糖基-β-环糊精和麦芽糖基-β-环糊精)、磺丁基-β-环糊精和硫酸化环糊精。例如,所述环糊精部分进一步包含结合(例如特异性结合)金属(如砷、镉、铜或铅)的部分。

所述P-CDP还可以包含如美国专利号6,881,712中公开的环糊精衍生物,包括例如 [0110] 具有短链烷基基团的环糊精衍生物,如甲基化环糊精和乙基化环糊精,其中R是甲基或乙基 基团;具有由羟烷基取代的基团的环糊精衍生物,如羟丙基环糊精和/或羟乙基环糊精,其 中R是一CH。一CH (OH) 一CH。或 CH。CH。一OH基团; 支链环糊精, 如麦芽糖键合的环糊精; 阳离子 环糊精,如含有2-羟基-3-(二甲基氨基)丙基醚的环糊精,其中R是在低pH下为阳离子的 CH2-CH(OH)-CH2-N(CH3)2;季铵,例如2-羟基-3-(三甲基氯化铵)丙基醚基团,其中R是 CH,-CH(OH)-CH,-N<sup>+</sup>(CH,),C1;阴离子环糊精,如羧甲基环糊精、环糊精硫酸盐和环糊精 琥珀酸盐;两性环糊精,如羧甲基/季铵环糊精;如F.Diedaini-Pilard和B.Perly在第7届国 际环糊精研讨会摘要(1994年4月,第49页)"Optimal Performances with Minimal Chemical Modification of Cyclodextrins" (所述参考文献通过引用并入本文) 中所公开 的其中至少一个吡喃葡萄糖单位具有3-6-脱水环麦芽糖结构的环糊精,例如单-3-6-脱水 环糊精;及其混合物。其它的环糊精衍生物公开于以下文献:美国专利号3,426,011, Parmerter等,授权于1969年2月4日;美国专利号3,453,257;3,453,258;3,453,259;和3, 453,260,全部在Parmerter等的名下,并且全部授权于1969年7月1日;美国专利号3,459, 731,Gramera等,授权于1969年8月5日;美国专利号3,553,191,Parmerter等,授权于1971年 1月5日;美国专利号3,565,887,Parmerter等,授权于1971年2月23日;美国专利号4,535, 152,Szejtli等,授权于1985年8月13日;美国专利号4,616,008,Hirai等,授权于1986年10 月7日;美国专利号4,678,598,0gino等,授权于1987年7月7日;美国专利号4,638,058, Brandt等,授权于1987年1月20日;以及美国专利号4,746,734,Tsuchiyama等,授权于1988 年5月24日;所有所述专利都通过引用并入本文。

[0111] 所述P-CDP还可以包含多种芳基交联部分。所述芳基交联部分来源于能够与环糊 精反应形成芳基醚键的芳基化合物。所述芳基交联部分可以包含一个或多个吸电子基团 (例如卤化物基团,如-C1和-F、-NO<sub>2</sub>,以及-CN基团)。所述吸电子基团可以相同或不同。在不 旨在受限于任何特定理论的前提下,认为所述吸电子基团会促进环糊精和芳基化合物之间 的亲核芳族取代反应。在各种实施方式中,所述芳基交联部分具有0个、1个或2个氰基基团, 并且任选地具有0个、1个、2个、3个或4个卤化物基团。

[0112] 所述芳基部分包含一个或多个芳香环。所述芳香环包含4到40个碳,包括4个、5个、 6个、7个、8个、9个、10个、11个、12个、13个、14个、15个、16个、17个、18个、19个、20个、21个、 22个、23个、24个、25个、26个、27个、28个、29个、30个、31个、32个、33个、34个、35个、36个、37 个、38个、39个和40个碳,包括其间的所有范围。所述芳基部分可以是稠合的芳香环结构,或 者具有至少两个通过共价键连接的芳香环(例如联苯部分)。所述芳基部分可以是烃芳基部 分或杂芳基部分。例如,所述杂芳基部分在一个或多个芳基环上具有一个或多个杂原子。芳 基部分的实例包括苯基部分、联苯部分、萘基部分和蒽部分。在一个实施方式中,所述芳基

部分是具有0个、1个或2个卤化物基团(即取代基)的二氰基苯基部分。

[0113] 合适的芳基部分的实例包括,但不限于,图1-6中所示的芳基部分。(在所述实例中,Ar是本文所述的芳基部分)。

[0114] 所述多孔聚合材料包含多个环糊精部分,例如β-环糊精部分。在一个实施方式中, 所述多孔聚合材料包含多个被一个或多个芳基(例如二氰基二氟苯基)部分交联的β-环糊 精部分。例如,所述多个β-环糊精部分中的至少两个被两个或更多个芳基部分交联。本领域 技术人员将认识到,除了β-环糊精部分之外或者代替β-环糊精部分,本申请所述聚合材料 还可以包括本文公开的任何环糊精部分,例如α-或γ-环糊精部分。

[0115] 所述芳基部分可以交联环糊精上的伯基团和/或仲基团。交联的环糊精部分可以 共价结合到各种位置。作为说明性的例子,当芳基交联部分包括苯基部分时,取决于所述苯 基部分上的可用键合位点,交联键可以连接至芳基交联部分上的苯基部分的1,2-,1,3-和/ 或1,4-位(相对位置)。因此,所述多孔聚合材料可以包括所述材料的各种区域异构体。在一 个实施方式中,所述多孔聚合材料包括所述多孔聚合材料的一个或多个区域异构体。

[0116] 本申请所述的多孔聚合材料可以具有尺寸(即孔的孔口的最长尺寸(例如直径)) 范围如下的孔:从约1nm到约50nm、从约1nm到约20nm、从约1nm到约10nm、或者从约1nm到约 5nm、包括约1nm、约2nm、约3nm、约4nm、约5nm、约6nm、约7nm、约8nm、约9nm、约10nm、约11nm、 约12nm、约13nm、约14nm、约15nm、约16nm、约17nm、约18nm、约19nm、约20nm、约21nm、约22nm、 约23nm、约24nm、约25nm、约26nm、约27nm、约28nm、约29nm、约30nm、约31nm、约32nm、约22nm、约35nm、约36nm、约37nm、约38nm、约39nm、约40nm、约41nm、约42nm、约43nm、约33nm、 约34nm、约35nm、约36nm、约37nm、约38nm、约39nm、约40nm、约41nm、约42nm、约43nm、约46nm、约47nm、约48nm、约49nm、或者约50nm,包括其间的所有范围。在一个实施方 式中,所述多孔聚合材料为介孔的。在一个实施方式中,所述多孔聚合材料包含尺寸为约 1.5nm到约5nm的孔。在各种实施方式中,所述多孔聚合材料中的孔的约50%或更多、约80% 或更多、约90%或更多、约95%或更多、约99%或更多的尺寸为约1nm到约50nm。在各种实施 方式中,所述多孔聚合材料中的孔的约50%或更多、约80%或更多、约90%或更多、约95% 或更多、约99%或更多的尺寸为约10nm或更小。

[0117] 所述多孔聚合材料具有相对较大的表面积,与常规的无孔的环糊精聚合物相比, 其显著改善了吸附动力学和/或吸附容量。例如,本申请所述的多孔聚合材料可以具有范围 为从约50m²/g到约2000m²/g的表面积,包括其间的所有整数m²/g值和范围。在特定的实施方 式中,所述表面积为约50m²/g、约100m²/g、约150m²/g、约200m²/g、约250m²/g、约300m²/g、约 350m²/g、约400m²/g、约450m²/g、约500m²/g、约550m²/g、约600m²/g、约650m²/g、约700m²/g、约 750m²/g、约800m²/g、约850m²/g、约900m²/g、约950m²/g、约1000m²/g、约1100m²/g、约1200m²/ g、约1300m²/g、约1400m²/g、约1500m²/g、约1600m²/g、约1700m²/g、约1800m²/g、约1900m²/g 或者约2000m²/g,包括其间的所有范围。在各种实施方式中,多孔聚合材料的表面积为50m²/ g或更高、100m²/g或更高,或者200m²/g或更高。

[0118] 环糊精部分与芳基交联部分的比例为1:1到1:X,其中X是所述聚合物的环糊精部 分中葡萄糖亚单位的平均数量的3倍。在各种实施方式中,环糊精部分与芳基交联部分的比 例为约1:1到约1:24,包括约1:1、约1:1.5、约1:2、约1:2.5、约1:3、约1:3.5、约1:4、约1: 4.5、约1:5、约1:5.5、约1:6、约1:6.5、约1:7、约1:7.5、约1:8、约1:8.5、约1:9、约1:9.5、约 1:10、约1:10.5、约1:11、约1:11.5、约1:12、约1:12.5、约1:13、约1:13.5、约1:14、约1:

14.5、约1:15、约1:15.5、约1:16、约1:16.5、约1:17、约1:17.5、约1:18、约1:18.5、约1:19、 约1:19.5、约1:20、约1:20.5、约1:21、约1:21.5、约1:22、约1:22.5、约1:23、约1:23.5、或者 约1:24,包括其间的所有比例范围。在一个实施方式中,环糊精部分与芳基交联部分的比例 为约1:2.5到约1:10。

[0119] 一方面,本申请提供了一种组合物,所述组合物包括本申请所述的一种或多种多 孔聚合材料。例如,所述组合物包括支撑本申请所述的多孔聚合材料的支撑材料。在一个实 施方式中,所述组合物基本上由一种或多种多孔聚合材料组成。

[0120] 在一个实施方式中,组合物包括一种或多种多孔聚合材料和一种或多种支撑材料,其中所述多孔聚合材料共价结合至所述支撑材料。支撑材料的实例包括纤维素(例如纤维素纤维)、碳基材料(如活性炭、氧化石墨烯),以及氧化的碳材料、二氧化硅、氧化铝。本领域技术人员将认识到,可以共价结合至所述多孔聚合材料上的具有适合于用作支撑体的机械性质或其他性质的任何材料都可以用作合适的支撑材料。在一个实施方式中,所述组合物为膜或柱填充材料的形式。在一个实施方式中,所述支撑体是纤维(例如纤维素纤维)。在一个实施方式中,所述支撑体是多孔颗粒材料(例如多孔二氧化硅和多孔氧化铝)。

[0121] 在一方面,本申请提供了制造所述多孔聚合材料的方法。在一个实施方式中,所述 多孔聚合材料通过本文公开的方法制得。

[0122] 本申请所述的多孔聚合材料包含与合适的交联剂交联的环糊精部分,所述合适的 交联剂提供如本文所述的多孔的相对较高表面积的聚合材料。合适的交联剂可以包括任意 至少双官能的化合物,所述化合物能够与本文所公开的任意环糊精反应而形成环糊精部分 的交联网络。为了提供所述聚合材料所需的孔隙率和表面积,在各种实施方式中,所述交联 剂应该是相对刚性且非柔性的,例如本文所公开的芳基交联剂。本领域技术人员将认识到, 可以使用不同于芳基交联剂的交联剂,只要其具有相似的柔性范围即可。例如,形成具有不 超过约6个"可旋转"键(例如2个、3个、4个、5个或6个可旋转键)的交联的交联剂可能是合适 的。术语可旋转是指所述交联中的计算旋转势垒不超过约80kJ/mol(298K)(例如在约10-30kJ/mol范围内)的键。这种交联具有受限的活动性,这被认为有助于形成具有高孔隙率和 高表面积的材料。

[0123] 在一个实施方式中,制备多孔聚合材料的方法包括使环糊精与交联剂(如芳基化 合物)接触,使得所述交联剂(例如芳基化合物)交联至少两个环糊精部分。所述交联剂包含 至少两个能与所述环糊精反应形成共价键(例如芳基醚键)的基团(如果所述交联剂是芳基 化合物,那么所述基团为例如卤化物基团)。在不旨在受限于任何特定理论的前提下,认为 环糊精与芳基化合物之间的反应是亲核芳族取代反应。

[0124] 发生反应形成芳基交联部分的合适的芳基化合物的实例包括图7-9中所示的部分,其中Ar是如本文所定义的芳基部分。所述官能团中的两个或更多个(例如卤化物、-NO<sub>2</sub>和/或-CF3基团)反应形成芳基交联基团。在特定的实施方式中,所述芳基化合物是四氟对苯二腈、十氟联苯或八氟萘。

[0125] β-CD聚合物的合成及结构表征

[0126] 在不同的实施方式中,多孔的含β-CD的聚合物(P-CDP)可以通过β-CD的羟基基团 对四氟对苯二腈(图中指代为"1")的亲核芳族取代而衍生得到。虽然四氟对苯二腈之前已 经与双功能儿茶酚共聚,但对其与脂族醇盐的反应似乎并没有过描述。β-CD和四氟对苯二

腈在80℃下在K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的THF悬液中聚合,从而以20%的产率提供淡黄色沉淀,这提供了具有如 图10所示的预期化学键的介孔的高表面积的聚合物。通过在β-CD更加可溶的THF:DMF(9:1 v/v)中进行聚合,从而将产率进一步提高到45%。在高真空下活化后,所述P-CDP的N<sub>2</sub>孔隙 度分布测量提供了指示介孔的II型等温线,并且取决于如图11所示的在聚合中采用的(1) 四氟对苯二腈:β-CD的摩尔进料比,其Brunauer-Emmett-Teller表面积(S<sub>BET</sub>)的范围为35-263m<sup>2</sup>/g(如下表1所示)。图11中的实心方块代表N<sub>2</sub>吸附等温线,空心方块代表P-CDP在77K下 的N<sub>2</sub>解吸附等温线。

[0127] 表1

[0128]	
--------	--

1(当量)	溶剂	温度(℃)	时间 (d)	$S_{BET} (m^2/g)$
1	THF	80	2	35
3	THF	80	2	263
6	THF	80	2	97

[0129] 由3:1的四氟对苯二腈:β-CD比例获得的P-CDP始终显示最高的表面积。P-CDP的孔 隙率和高表面积是稳定的,并且当所述聚合物在H<sub>2</sub>0中分散数小时并且再活化时,其并没有 降低。用于等温线的非局域密度泛函理论(NLDFT)计算表明,直径为1.8-3.5nm的孔构成了 P-CDP自由体积的大部分(如图11和图12所示),这非常类似于如图13-24所示的AC的孔径分 布。如下所示的替代聚合条件(NaOH水溶液,85℃)产生了缺乏永久孔隙率的类似的聚合物 (NP-CDP, S<sub>RFT</sub>=6m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>),其是证明表面积对于快速清除微量污染物的重要性的有力对照。



[0131] P-CDP和NP-CDP的回水分析也反映了P-CDP具有更高的孔体积,如下表2所示,当分散在H<sub>2</sub>0中时,P-CDP吸收其重量的265%,而NP-CDP吸收其重量的86%。 [0132] 表2

[0133]

	干孔体积 (cm <sup>3</sup> /g)	回水 (wt%)	回水 体积(cm³/g)
P-CDP	0.112	265	2.65
NP-CDP	0.003	86	0.86

[0134] 尽管如此,NP-CDP更大程度地溶胀,这是因为其H<sub>2</sub>0吸收是其干孔体积的约300倍, 而相比之下对于P-CDP,这一因子仅为23。P-CDP的高的H<sub>2</sub>0吸收和适度的溶胀的结合是有利的,这是因为这些参数使吸附性能最大化,并且使与过滤过程相关的不利压降最小化。

[0135] 对所述P-CDP和NP-CDP网络的组成分析和光谱表征表明在聚合物中存在四氟对苯 二腈和β-CD部分。通过燃烧分析测定各聚合物中四氟对苯二腈:β-CD的比例,P-CDP具有6.1 当量的四氟对苯二腈/β-CD,NP-CDP具有3.5当量的四氟对苯二腈/β-CD(如图25和26以及下 表3所示)。

### [0136] 表3

[0137]	

P-CDP	NP-CDP
48.23	43.78
7.37	5.11
2.99	4.51
9.66	6.31
1:6.1	1:3.5
2.1	2.2
	P-CDP 48.23 7.37 2.99 9.66 1:6.1 2.1

[0138] 因此,P-CDP比NP-CDP更致密地交联,这可能是其永久孔隙率的原因;以较低的四氟对苯二腈:β-CD进料比合成的P-CDP样品表现出较低的表面积。F:N比还表明各聚合物中的对苯二腈部分被平均2.1个和2.2个醇盐取代,这与模型研究一致,表明β-CD大环分子主要通过双取代的对苯二腈部分在小边缘和大边缘处连接。各聚合物的FTIR光谱在2235cm<sup>-1</sup>处(对应于腈伸缩振动)以及1670和1463cm<sup>-1</sup>处(对应于C-C芳族伸缩振动)显示吸收。在1268cm<sup>-1</sup>处共振的C-F伸缩振动在两种聚合物的光谱中都存在,并且与四氟对苯二腈的光谱相比显得更弱,如对于部分F取代所预期的那样。最后,如图25和27所示,P-CDP和NP-CDP的IR光谱显示出接近3330cm<sup>-1</sup>处的0-H伸缩振动、约2930cm<sup>-1</sup>处的脂族C-H伸缩振动,和1030cm<sup>-1</sup>处的强烈的C-O伸缩振动,这些是完整β-CD的光谱特征。如图26所示,P-CDP和NP-CDP的固态<sup>13</sup>C NMR谱在δ=72和100ppm处显示出与β-CD相关的共振。在δ=95和140ppm处的峰分别对应于新形成的烷氧基基团和芳香碳。这些总体发现表明P-CDP和NP-CDP具有预期的化学组成,并且表明P-CDP的更高的交联密度有助于其永久介孔性。

[0139] 之前不清楚四氟对苯二腈与脂族醇盐的反应,这引发了关于其与β-CD反应的选择性的疑问。尚不清楚β-CD的7个伯羟基基团和14个仲羟基基团中有哪些参与聚合。在各聚合物中四氟对苯二腈的平均取代度为~2,但也可能形成三取代或四取代的对苯二腈。同样地,难以确定聚合物样品中存在哪些双取代的区域异构体。如下所示,通过分析四氟对苯二腈与n-Bu0H以及与反式1,2-环己二醇(其分别模拟β-CD的伯羟基基团和仲羟基基团)反应的结果,获得对聚合的区域选择性的深入了解。



[0141] 两种化合物在聚合条件下都形成醚键。如图28-30所示的NMR谱以及图31所示的质 谱所揭示,四氟对苯二腈与2.3当量的n-BuOH的反应提供了单取代和双取代产物的2:1混合 物。1,4-、1,3-、和1,2-双取代产物分别以6:3:1的比例形成。如图76所示,当使用4当量的n-BuOH时,形成了具有类似的区域异构体分布的更大比例的双取代产物,但是仍然没有观察 到三取代或四取代的产物。这个实验表明,在CD聚合物中不太可能有三取代键和四取代键。

最后,如图77所示,发现反式-1,2-环己二醇与四氟对苯二腈形成1,2-环状双取代产物。如 图78所示,n-BuOH和反式-1,2-环己二醇(各2.3当量)都与四氟对苯二腈反应的竞争性实验 提供了复杂的产物混合物,其表明两种亲核试剂以相当的速率进行反应。这个实验表明,β-CD的伯羟基基团和仲羟基基团都可能与四氟对苯二腈发生反应。这些模型研究连同聚合物 的燃烧分析表明,聚合物主要通过双取代的对苯二甲醛部分在β-CD大环的小边缘和大边缘 处键连。

[0142] P-CDP的高表面积和永久孔隙率能够实现从水中快速去除有机污染物。选择双酚A (BPA) (塑料成分,其作为内分泌干扰物而受到关注)作为模型污染物,以与现有吸附剂进行 比较。比较了P-CDP、NP-CDP以及与环氧氯丙烷交联的无孔的β-CD聚合物(EPI-CDP,S<sub>PFT</sub>=  $23m^2g^{-1}$ )对BPA的吸收。EPI-CDP是最广泛研究的用于水净化的 $\beta$ -CD聚合物,并且已经商业 化。如图13-24所示,测试了三种类型的介孔AC:用于商品Brita使用点过滤器中的AC/离子 交换树脂(Brita AC,S<sub>BET</sub>=507m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)、DARCO颗粒活性炭(GAC,S<sub>RET</sub>=612m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)、以及Norit RO 0.8活性炭 (NAC,  $S_{BET} = 984m^2g^{-1}$ ) (其是通常用于高价值水净化的具有领先地位的AC)。各 吸附剂(1mg/mL)最终都从0.1mM(22.8mg/L)水溶液中去除了大部分的BPA,相当于19-24mg BPA/g吸附剂的平衡吸收(如图32-43所示),其中P-CDP接近该范围的上限(22mg/g)。更重要 的是,如图44所示,P-CDP比所有其它吸附剂更快速地去除BPA,在10秒内达到了其平衡吸收 的~95%。相比之下,NP-CDP需要30分钟才能达到平衡,并且在10秒内吸附其平衡值的仅 46%,表明P-CDP对BPA近乎瞬时的吸附可归因于其孔隙率。同样,EPI-CDP需要超过1小时才 能达到平衡,并且在10秒后仅吸附其平衡值的22%,这与以前的报道一致。最后,如图44所 示,所述三种AC还表现出更慢的BPA吸收,其中Brita AC和GAC各需要超过1小时才能达到平 衡,而NAC需要10分钟。尽管NAC的表面积是P-CDP的近4倍,但是其在10秒内仅吸附了其平衡 值的53%。

[0143] 如图32、图33、下表4和表5所示,P-CDP吸附BPA(0.1mM)的表观拟二阶速率常数 (k<sub>obs</sub>)为1.5mg g<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>,其是高性能NAC的15倍,并且比研究的其他吸附剂高2个或更多个 数量级。

[0144]	表4
--------	----

[0145]

吸附剂	10秒内的% 吸收	平衡时的% 吸收	10秒内的 %平衡 <sup>b</sup>	q,°
P-CDP	89	95	94	22
NP-CDP	39	84	46	19
EPI-CDP	20	93ª	22	22ª
NAC	52	99	53	24
GAC	37	98ª	38	24ª
Brita AC	16	90ª	18	21ª

[0146] <sup>a</sup>假设在60分钟内达到平衡值

[0147] <sup>b</sup>在10秒内达到的%平衡值

[0148] °平衡时吸附的BPA的量(mg BPA/g吸附剂)

[0149]	表5
--------	----

[0150]

吸附剂	$BPAk_{obs} (g mg^{-1}min^{-1})$
P-CDP	1.5
NP-CDP	0.1
EPI-CDP	0.03
NAC	0.09
GAC	0.05
Brita AC	0.009

[0151] 据本发明人所知,对于在相似实验条件下由AC、介孔二氧化硅或碳水化合物基吸 附剂去除的BPA或者任何其他污染物而言,该速率常数是已有报道中最高的。k<sub>obs</sub>合并了易 于到达的结合位点(其被概念化为吸附剂的外表面)和较不易到达的较慢的结合位点(其被 概念化为在吸附剂的内部)的性能。P-CDP在BPA吸附方面优异的kobs表明几乎其所有的B-CD 结合位点都是易于到达的,这是其他吸附剂所没有的特征。如图45所示,通过测定对BPA的 瞬时吸收或者在非常短的接触时间后达到的对BPA的吸收来研究各吸附剂的易于到达的结 合位点。高瞬时吸收对于快速流通式水净化而言也是有利的。在这些实验中,吸附剂(~ 3mg) 作为薄层而固定在0.2µm的针筒式过滤器上,使水性BPA (3mL,0.1mM) 以9mL/min的流速 快速通过所述过滤器。在这些条件下,P-CDP从溶液中去除了80%的BPA,相当于其平衡吸收 的85%以上(如图45所示),而NAC在相同条件下去除了59%的BPA,表明其结合位点的一半 在20秒的时间范围内不可到达。其他吸附剂的瞬时BPA吸收与图44中早期时间点观察到的 轨迹相似,但并不完全对应于它们的kobs值,这再一次反映了结合位点的亲和力和可到达性 的差异对这一参数的影响。P-CDP的优越性能进一步表明其β-CD部分的大部分能被BPA快速 到达。与GAC和其它含CD的聚合物相比,NAC更高的瞬时吸收反映了其高表面积(是P-CDP的4 倍)。尽管如此,本实验表明其BPA结合位点的一半在20秒的时间范围内不可到达。这些实验 证明了使用P-CDP进行快速且能量有效的水净化方案的潜能。

[0152] P-CDP的BPA吸附的热力学参数与β-CD包合复合物的形成一致。如下表6所示,在20 ℃下P-CDP的平衡吸收随[BPA]<sub>0</sub>的变化符合Langmuir模型,表明形成了具有56000M<sup>-1</sup>的结合 常数(K)的1:1的包合复合物,所述结合常数与报道的其他β-CD聚合物的值相当。 [0153] 表6

污染物	Langmuir 曲线 R <sup>2</sup>	<i>q<sub>maxe</sub></i> (mg g <sup>·1</sup> ) <sup>a</sup>	К <b>(M</b> ol <sup>.</sup> 1) <sup>в</sup>	在q <sub>max,e</sub> 时的 BPA/β-CD摩尔比
BPA	0.97665	88.5	56,500	0.9
BPS	-	-	$\sim$ 17,000 $^{\circ}$	-
异丙甲草胺	-	-	~35,000°	-
乙炔雌二醇	-	-	~46,000°	-
盐酸普萘洛 尔	-	-	~72,000 <sup>°</sup>	-
2-NO	-	-	~30,000°	-
1-NA	-	-	~35,000°	-
DCP	-	-	$\sim$ 17,000 $^{\circ}$	-

[0154]

[0155] <sup>a</sup>在平衡时1g P-CDP上的污染物的最大吸附能力

[0156] <sup>b</sup>平衡常数

[0157] °估算自批量动力学研究所得的平衡效率值

[0158] 此外,发现平衡时的最大吸附容量(q<sub>e,max</sub>)为88mg/g,其与EPI-CDP被报道的最高值(84mg/g)<sup>11</sup>相似,并且对应于0.9的BPA:β-CD摩尔比。因此,聚合物中的β-CD单位的大多数能够在平衡时与BPA形成1:1的复合物。在甚至更高的BPA浓度下,推测通过在CD环的外部结合BPA或者通过其他非特异性相互作用,P-CDP得到大于1的BPA:β-CD比。例如,1mg/mL的P-CDP从1mM水溶液中吸附200mg/g的BPA,表明超过1:1CD包合复合物的显著容量(如下表7所示)。 [0159] 表7

BPA母液 (mM)	P-CDP (mg/mL)	平衡BPA 浓度 (mM)	<i>q</i> € (mg g <sup>.1</sup> )ª	平衡时的BPA/β-CD 摩尔比
0.048	1	0.0027	10.4	0.11
0.10	1	0.008	21.1	0.22
0.2	1	0.024	40.5	0.42
0.25	1	0.038	48.0	0.49
0.25	2	0.01	27.3	0.28
1.2	1	0.34	199.4	2.0
1.2	2	0.17	120.0	1.2

[0160]

[0161] <sup>a</sup>平衡时1g P-CDP上吸附的BPA的量(以mg计)

[0162] 然而,这些结果表明,P-CDP的结合性质将反映在与水净化相关的浓度下β-CD包合 复合物形成的那些性质。相比于AC的高耗能和降解性的再生过程,通过在室温下用甲醇冲 洗P-CDP,可以容易地从所述聚合物中去除BPA。通过测量P-CDP从BPA水溶液(0.1mM)中的平 衡吸收,通过过滤回收所述聚合物,并将其在MeOH(1mg/mL)中分散5分钟,从而表征可回收 性。如通过近乎定量地从MeOH溶液回收BPA,以及再活化的聚合物随后吸附额外的BPA的能 力所确定,这一工序从孔中去除了BPA。如图46所示,进行了五个连续的BPA吸附/解吸附循 环,并且与初合成的聚合物相比,经再生的P-CDP几乎没有显示性能的降低。

[0163] 微量污染物的去除研究

[0164] 如图47所示,除了BPA外,还评估了P-CDP去除不同尺寸、官能度和疏水性的污染物 的能力,所述污染物涵盖简单的芳族化合物、药物和杀虫剂。本研究中使用的微量污染物的 分子描述符值示于图48中。P-CDP能快速去除许多有机污染物,包括用目前的水处理或废水 处理过程不能有效去除的引起新兴关注的数种污染物。简单的芳族化合物包括:2,4-二氯 苯酚 (DCP或2,4-DCP),其为除草剂生产中的中间体以及抗菌剂三氯生的降解产物;1-萘胺 (1-NA),其为偶氮染料前体和已知的致癌物;以及2-萘酚(2-NO),其为各种萘酚污染物的模 型。评估了以下人为污染物:双酚S(BPS),其已经在许多聚碳酸酯中代替了BPA,但也似乎是 具有更高环境持久性的内分泌干扰物;异丙甲草胺,其为经常在河流和地下水中检测到的 最常见的除草剂之一:乙炔雌二醇,其为用于口服避孕药的雌激素模拟物,在低至5ng/L的 浓度下造成鱼群病倒(collapse);以及普萘洛尔,其为用于治疗高血压的β-阻断剂,其不能 通过水处理或废水处理方案有效地去除,而且以类似于其使用者的血清水平的浓度在废水 流出物流中被检测到。对这些化合物中的每一种进行类似于对BPA所进行的吸附研究 (0.1mM被吸附物,1mg/mL吸附剂),但乙炔雌二醇除外,由于其低水溶性,因此在更低的浓度 下(0.04mM被吸附物,0.5mg/mL吸附剂)对其进行测试。如图49所示,P-CDP快速去除了每种 有机污染物,而且如图50-70中所示的时间依赖性吸附曲线与BPA的类似。这些数据也符合 拟二阶动力学模型(如图52、55、58、61、64、67和70所示),并且提供了范围为0.7-30g mg

<sup>1</sup>min<sup>-1</sup>的非常高的k<sub>obs</sub>(如表6,以及下表8和9所示)。

[0165] 表8

[0166]

吸附剂	10秒内的% 吸收	平衡时的% 吸收	10秒内的 %平衡 <sup>b</sup>	q,°
P-CDP	89	95	94	22
NP-CDP	39	84	46	19
EPI-CDP	20	93ª	22	22ª
NAC	52	99	53	24
GAC	37	98ª	38	24ª
Brita AC	16	90ª	18	21ª

[0167] <sup>a</sup>假设在60分钟内达到平衡值

[0168] <sup>b</sup>在10秒内达到的%平衡值

[0169] °平衡时吸附的BPA的量(mg BPA/g吸附剂)

[0170] 表9

[0171]

吸附剂	k <sub>obs</sub> (g/mg min)	相关系数 R <sup>2</sup>	达到平衡的时间 (分钟)	
P-CDP	1.5	1.00	10	
NP-CDP	0.10	1.00	30	
EPI-CDP	0.032	1.00	>60	
NAC	0.090	1.00	10	
GAC	0.047	1.00	>60	
Brita AC	0.0088	0.96	>60	

根据平衡时的结合效率估算被测污染物的结合常数,其都为约10<sup>4</sup>M<sup>-1</sup>(如表6所 [0172] 示)。如图71所示,还研究了相比于EPI-CDP和高性能NAC, P-CDP对这些污染物的瞬时吸收。 与无孔的EPI-CDP形成鲜明对比,P-CDP对全部污染物显示出优异的瞬时吸收,并且对于所 研究的所有新兴污染物,其表现也比NAC优越。对于与AC发生强烈相互作用的平面芳族模型 化合物,P-CDP甚至表现出与NAC相似的性能。P-CDP对人为污染物的优越性能表明了β-CD基 吸附剂的主要优点:其三维空腔与非平面化合物更匹配。总的来说,这些结果显示P-CDP对 于去除具有不同尺寸、疏水性和侧悬官能团的相关新兴污染物的较广范围和稳健性质。 [0173] 还研究了在环境相关浓度下,以及在浓度为2.5-100µg/L之间(其为许多极性有机 污染物在废水和饮用水资源中所定量的范围)的混合溶液中对这些污染物的瞬时吸收。如 图72所示,使污染物的水性混合物(8mL)快速通过含有约0.3mg P-CDP或NAC的0.2µm针筒式 过滤器。平均而言,相比于NAC,P-CDP对所有这些新兴污染物再次显示出相等或更大的瞬时 吸收。两种污染物显示在低浓度下不被NAC瞬时吸收,而所有八种污染物显示被P-CDP至少 去除一些。这些结果表明,P-CDP能瞬时且同时地至少部分去除以环境浓度存在于混合物中 的极性有机污染物,这表明其在水处理和废水处理过程中可有助于去除多种微量污染物。

[0174] A.试剂。β-环糊精(β-CD)(>97%)和四氟对苯二腈(>99%)购自Sigma Aldrich,并 且使用时无需进一步的纯化。在定制的活性氧化铝溶剂纯化系统中纯化和干燥四氢呋喃 (THF)。环氧氯丙烷(>99%)购自Sigma Aldrich并按原样使用。使用18MΩ去离子H<sub>2</sub>O在中性 pH下制备污染物的水溶液。污染物模型化合物获自商业来源并按原样使用。Norit RO 0.8 活性炭(NAC)丸粒购自Sigma Aldrich,并在使用前磨成细粉。Brita AC获自"Brita Advanced Faucet"使用点水过滤器,并在使用前磨成细粉。粒状活性炭(GAC,DARC012-20 目)购自Sigma Aldrich,并在使用前磨成细粉。

[0175] B.材料和仪器。在25℃下,以250rpm的搅拌速度在搅拌加热板上进行污染物去除 实验。在配备有Whatman 0.2µm无机膜过滤器的针筒中过滤吸附实验的水悬液。瞬时污染物 去除实验也在配备有Whatman 0.2µm无机膜过滤器的针筒中进行。

[0176] 在Cary 5000Varian UV-Vis光谱仪上进行UV-Vis光谱学分析。在室温下记录200-600nm范围内的UV-Vis光谱,相对于合适的背景光谱进行校正,并在600nm处归一化为零吸光度。

[0177] 通过质谱法(HPLC-MS)对µg/L浓度的来自污染物混合物的分析物进行定量。分析 方法采用自先前报道的对极性和半极性有机化学物质进行超痕量级筛选的方法,并且涉及 结合四极杆orbitrap质谱仪(MS)(QExactive,ThermoFisher Scientific,Waltham,MA)的 高效液相色谱法(HPLC),以及在线固相萃取法(EQuan Max Plus,ThermoFisher Scientific,Waltham,MA)。注射5mL体积的样品并将其装载到XBridge(Waters,Milford, MA)C-18Intelligent Speed(2.1mm x 20mm,粒径5µm)捕获柱上。使用以200µL/min递送水 和MeOH移动相(各含0.1%(体积)的甲酸)的梯度泵,将样品从所述捕获柱洗脱到XBridge (Waters,Milford,MA)C-18分析柱(2.1mm×50mm,粒径3.5µm)上。在正极和负极模式下以电 喷雾电离的方式运行HPLC-MS。对于每个样品,MS获取100-1000质荷比范围内的全扫描MS数 据,然后依据数据获取产物离子谱(MS/MS)。通过线性最小二乘回归法,基于分析物的应答, 由外部校准标样定量分析物。各分析物的定量限确定为外部校准曲线上的最低点,在所述 最低点处跨越色谱峰测量至少8个扫描,仍然检测到了强度最大的MS/MS产物离子。图80-82 提供了各分析物的精确分子质量、电离行为、停留时间和用于检测和定量的定量限。

[0178] 在装有金刚石ATR附件的Thermo Nicolet iS10上进行红外光谱分析。使用样品旋转速率为20Hz的标准<sup>1</sup>H{<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N}Z-PFG探针,在Varian INOVA-400上进行溶液相的NMR实验。使用经备用线路空白化的外部Kalmos <sup>1</sup>H线性脉冲放大器,在Varian INOVA-400光谱仪上进行固态NMR分析。将样品装入7mm外径的氮化硅转子中,并插入Varian HX魔角旋转(MAS)探头。

[0179] 在Micromeritics ASAP 2020加速表面积及孔隙率分析仪上进行表面积测量。各样品(25-50mg)在90℃下脱气24小时,然后用N<sub>2</sub>回填。通过在液氮(77K)浴中渐进增加暴露于超高纯度氮气直至1atm,生成N<sub>2</sub>等温线,并且使用仪器软件(Micromeritics ASAP 2020V4.00)中包括的BET吸附模型测定表面参数。

[0180] 在TA仪器Q500热重分析仪上进行热重(TGA)分析。如图73所示,参数包括使用10 ℃/min的斜度的20-600℃的加热范围。

[0181] 图74是P-CDP颗粒的代表性扫描电子显微照片。在具有20µm孔径并且在2.00kV和 3-4mm工作距离下运作的LE0 1550FESEM(Keck SEM)上进行扫描电子显微观察。通过吸附到

硅晶片上来准备样品,然后将其附接至水平的铝平台样品架上。

[0182] C.合成工序

[0183] 多孔的β-环糊精聚合物(P-CDP)的合成。



[0185] 将β-CD(0.200g,0.176mmo1)、(1)四氟对苯二腈(0.100g,0.500mmo1)和 $K_2CO_3$ (0.300g,2.17mmo1)装入配备有磁力搅拌棒的直火干燥的20mL闪烁瓶中。用 $N_2$ 气吹洗所述 瓶5分钟,然后加入干燥THF(8mL),用 $N_2$ 对所述瓶鼓泡2-3分钟。移除 $N_2$ 进口,并将混合物置于 热搅拌板(85℃)上以500rpm搅拌2天。冷却橙色悬液然后过滤,通过用1N HC1洗涤滤纸上的 固体以除去残留的 $K_2CO_3$ ,直到不再产生 $CO_2$ 。分离回收的淡黄色固体,并通过在H<sub>2</sub>O(2× 10mL)中浸泡15分钟,在THF(2×10mL)中浸泡30分钟并且在 $CH_2CI_2$ (1×15mL)中浸泡15分钟 来活化。最后,固体在液氮浴中在77K高真空下干燥10分钟,然后在室温下干燥2-3天。得到 淡黄色粉末状的P-CDP(0.055g,20%产率),并随后进行表征。<sup>13</sup>C-MAS SS-NMR(400MHz):δ 168.9,157.2,131.1,103.9,95.2,71.8ppm。IR(固态,ATR)3368,2937,2243,1684,1625, 1478,1376,1304,1270,1153,1030cm<sup>-1</sup>。( $C_{42}H_{70}O_{35}$ )<sub>1</sub> • ( $C_8F_2N_2$ )<sub>6.1</sub> • ( $CH_2CI_2$ )<sub>2</sub> • ( $H_2O$ )<sub>2</sub>的分析 计算值:C,47.95;H,3.17;F,9.97;N,7.35。实验值:C,48.23;H,2.99;F,9.66;N,7.37。图25 显示了初合成的P-CDP的IR光谱。下表10中列出了图25中所示的光谱的主要IR峰的指定。 [0186] 表10

	峰 (cm <sup>-1</sup> ) 指定						
	3383 (m)	β-环糊精残基上的残留羟基基团(伯羟基和仲羟基)的 O-H 伸缩振动					
	2933 (m)	β-环糊精残基上的 C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> 的 C-H 伸缩振动					
[0107]	2243 (m)	对苯二腈残基上的腈基基团的 CN 伸缩振动					
[0187]	1478 (s)	对苯二甲腈残基中的 C=C 芳族伸缩振动					
	1269 (s)	芳族化合物的 C-F 伸缩振动					
	1152 (s)						
	1030 (vs)	β-环砌精残基甲的醇和乙缩醛的 C-O 伸缩振动					

[0188] 无孔β-环糊精聚合物 (NP-CDP) 的合成。



[0190] 在85℃下,在NaOH水溶液(6.25N,2.00mL)中剧烈混合β-CD(2.00g,1.76mmo1)和四

[0192]

氟对苯二腈(0.200g,1.00mmo1)。所述混合物在1小时内固化,然后加入去离子H<sub>2</sub>0并将悬液 过滤。通过在去离子H<sub>2</sub>0(2×150mL)中浸泡15分钟,在THF(3×15mL)中浸泡30分钟并且在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(1×15mL)中浸泡15分钟来洗涤固体。最后,将所述固体在室温高真空下干燥2天,得 到黄色粉末状的NP-CDP(0.746g,20.1%产率)。<sup>13</sup>C-MAS SS-NMR(400MHz):δ162.9,143.3, 140.4,135.1,117.0,99.0,96.2,94.1,72.6ppm。IR(固态,ATR)3327,2938,2239,1674, 1610,1463,1370,1268,1150,1100,1030cm<sup>-1</sup>。(C<sub>42</sub>H<sub>63</sub>O<sub>35</sub>)<sub>1</sub> • (C<sub>8</sub>F<sub>1.8</sub>N<sub>2</sub>)3.5 • (H<sub>2</sub>O)<sub>13</sub>的分析计 算值:C,43.88;H,4.68;F,6.25;N,5.12。实验值:C,43.78;H,4.51;F,6.31;N,5.11。图25显 示了初合成的NP-CDP的IR光谱。下表11中列出了图25中所示的光谱的主要IR峰的指定。 [0191] 表11

峰 (cm <sup>-1</sup> )	指定		
3330 (m)	β-环糊精残基上的残留羟基(伯羟基和仲羟基)的 O-H 伸缩振动		
2929 (m)	β-环糊精残基上的 C2-C6 的 C-H 伸缩振动		
2236 (m)	对苯二腈残基上的腈基基团的 CN 伸缩振动		
1463 (s)	对苯二甲腈残基中的 C=C 芳族伸缩振动		
1370 (s)	过来一时将其上处状状化人物处态系化论坛工		
1268 (s)	对本二腈残基上的芳族化合物的 C-F 伸缩振动		
1152 (s)			
1030 (vs)	β-环砌稿残基上的醇和乙缩醛的 C-O 伸缩振动		

[0193] 环氧氯丙烷β-环糊精聚合物 (EPI-CDP) 的合成。



[0195] 在60℃下,将β-CD (0.300g,2.64mmo1)溶解在NaOH水溶液 (6.25N,5.00mL)中。在60 ℃下在剧烈搅拌下向该溶液逐滴加入环氧氯丙烷 (2.50mL,32.4mmo1)。所述混合物在1小时 内变成黄色凝胶,然后加入10mL去离子H<sub>2</sub>0,并用布氏漏斗过滤所述混合物。通过在去离子 H<sub>2</sub>0 (2×150mL)中浸泡15分钟,在THF (3×15mL)中浸泡30分钟并且在CH<sub>2</sub>C1<sub>2</sub> (1×15mL)中浸 泡15分钟来洗涤固体。最后,将所述固体在室温高真空下干燥2天,得到黄色粉末状的EPI-CDP (3.11g,62%产率)。<sup>13</sup>C-MAS SS-NMR (400MHz):δ100.1,72.0ppm。IR (固态,ATR) 3387, 2923,2900,1702,1360,1030cm<sup>-1</sup>。(C<sub>42</sub>H<sub>60</sub>0<sub>35</sub>)<sub>1</sub> • (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>0)<sub>10</sub> • (H<sub>2</sub>0)<sub>4.5</sub>的分析计算值:C,48.40; H,7.28。实验值:C,48.23;H,7.09。图79显示了初合成的EPI-CDP的FT-IR光谱。

[0196] D.P-CDP和NP-CDP的FT-IR及固态<sup>13</sup>C NMR表征。P-CDP和NP-CDP的FTIR光谱在 2235cm<sup>-1</sup>处(对应于腈伸缩振动)以及在1670和1463cm<sup>-1</sup>处(对应于C-C芳族伸缩振动)显示 吸收。在1268cm<sup>-1</sup>处共振的C-F伸缩振动存在于两种聚合物的光谱中,并且与四氟对苯二腈 的光谱相比显得较弱,如对于部分F取代所预期的那样。最后,如图25所示,P-CDP和NP-CDP 的IR光谱显示出在3330cm<sup>-1</sup>附近的0-H伸缩振动,在约2930cm<sup>-1</sup>的脂族C-H伸缩振动,和在

1030cm<sup>-1</sup>处的强烈的C-0伸缩振动,这些是完整的 $\beta$ -CD的光谱特征。如图26所示,P-CDP和NP-CDP的固态<sup>13</sup>C NMR谱在 $\delta$ =72和100pm处显示与 $\beta$ -CD相关的共振。在 $\delta$ =95和140ppm处的峰分别对应于新形成的烷氧基基团和芳族碳。

[0197] E.回水分析。将P-CDP或NP-CDP(100mg)在去离子水(10mL)中分散1小时,然后使用 11µm的Whatman滤纸过滤。收集固体,用另外的Whatman滤纸吸干并称重。使用以下等式,通 过取两次测量的平均值确定各聚合物的回水(以重量百分比表示):

$$[0198] \quad \square \texttt{Kwt\%} = \frac{\mathsf{W}_{w} - \mathsf{W}_{d}}{\mathsf{W}_{d}} \times 100$$

[0199] 其中W<sub>w</sub>(mg)和W<sub>d</sub>(mg)分别为湿聚合物和干聚合物的质量。

[0200] F.批量吸附动力学研究。在配备有磁力搅拌棒的20mL闪烁瓶中进行吸附动力学研究。所有的研究都在环境温度下在搅拌热板上进行,所述搅拌热板被调节为提供250rpm的搅拌速率。

[0201] 在涉及P-CDP和NP-CDP的研究中,聚合物(18mg)先用H<sub>2</sub>0洗涤2-3分钟,然后在11µm的Whatman滤纸上过滤。然后将聚合物转移到20mL的闪烁瓶中,然后加入污染物母液(18mL)。立即搅拌所述混合物,并以一定的时间间隔用注射器取出2mL等份的悬液,并立即用Whatman 0.2µm无机膜过滤器过滤。通过UV-Vis光谱法测定各样品中污染物的残留浓度。在涉及EPI-CDP、NAC、GAC和Brita AC的研究中,将吸附剂(6mg)加入到20mL的闪烁瓶中,然后加入污染物母液(6mL)。在用Whatman 0.2µm无机膜过滤器过滤悬液之前,将所述计数瓶搅拌一段测得时间。

**[0202]** 在用其测得的摩尔消光系数( $\epsilon$ )(M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)进行校准的基础上,通过UV/Vis光谱法 来表征母液中以及滤液中的污染物浓度,所述摩尔消光系数测定如下:双酚A(在 $\lambda_{max}$  = 276nm处为3343),双酚S(在 $\lambda_{max}$ =259nm处为20700),2-萘酚(在 $\lambda_{max}$ =273nm处为4639),1-萘 胺(在 $\lambda_{max}$ =305nm处为5185),2,4-二氯苯酚(在 $\lambda_{max}$ =284nm处为2255)以及异丙甲草胺(在  $\lambda_{max}$ =15330nm时为213)。乙炔雌二醇(在 $\lambda_{max}$ =220nm处为8430)和普萘洛尔盐酸盐(在 $\lambda_{max}$ =290nm处为5310)的 $\epsilon$ 值见其他报道<sup>31,32</sup>。

[0203] 通过以下等式确定吸附剂的污染物去除效率:

[0204] 汚染物去除效率% = 
$$\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

[0205] 其中 $C_0$  (mmo1/L) 和 $C_t$  (mmo1/L) 分别为母液和滤液中污染物的初始浓度和残留浓度。

[0206] 通过以下等式确定与吸附剂结合的污染物的量:

$$[0207] \quad q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times M_w}{m}$$

**[0208]** 其中 $q_t$  (mg/g) 为在时间t (分钟) 时每g吸附剂吸附的污染物的量。 $C_0$  (mmo1/L) 和 $C_t$  (mmo1/L) 分别为母液和滤液中污染物的初始浓度和残留浓度。m (g) 为研究中使用的吸附剂的质量。 $M_w$  (g/mo1) 为污染物的摩尔质量。

[0209] Ho和McKay的拟二阶吸附模型最好地描述了各吸附剂的污染物吸收率,所述模型 以常见的线性化形式示于以下等式中:

$$[0210] \quad \frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_{obs} {q_e}^2}$$

[0211] 其中 $q_t$ 和 $q_e$ 分别为在时间t(分钟)时和在平衡时被吸附物的吸收量(mg被吸附物/g 聚合物),并且 $k_{obs}$ 为表观二阶速率常数(g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>)。

[0212] G.瞬时吸附实验。高浓度(mM)的单个污染物:将3.0mg吸附剂在3mL去离子H<sub>2</sub>0中搅 拌2-3分钟,然后用注射器将悬液推送通过Whatman 0.2µm无机膜过滤器,以在滤膜上形成 吸附剂的薄层。然后经过20秒(8-9mL/分钟流速)将3mL污染物母液推送通过吸附剂。然后通 过UV-Vis光谱法测量滤液,以确定污染物去除效率。

[0213] 环境相关(µg/L)浓度的污染物的混合物:将15mg吸附剂(P-CDP或NAC)加入到20mL 小瓶中,并加入5mL超纯水以制备3g/L的悬浮母液。然后用注射器将0.1mL悬液推送通过 Whatman 0.2µm无机膜过滤器,以在膜上形成吸附剂的薄层。然后经过大约20秒(25mL/分钟 流速)将8mL稀释的混合物(100µg/L BPA、2.5µg/L BPS、50µg/L乙炔雌二醇、100µg/L普萘洛 尔、5µg/L异丙甲草胺、5µg/L 1-Na、25µg/L 2-No和2.5µg/L DCP)推送通过吸附剂。实验进 行三次。然后通过HPLC-MS测量滤液,结果示于下表12中。

[0214] 表12

[0215]	化合物	分子式	精确质量	电离模式	停留时间(分钟)	定量限(µg/L)
[0210]	BPA	$C_{15}H_{16}O_2$	228.1145	负	14.1	20
	BPS	$C_{12}H_{10}O_4S$	250.0294	正	10.83	0.05
	异丙甲草胺	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	283.1334	正	16.47	0.1
	普萘洛尔	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	259.1567	正	11.75	10
[0216]	乙炔雌二醇	$C_{20}H_{24}O_2$	296.1771	正	15.22	1
	1-NA	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	143.0729	正	10.35	0.1
	2-NO	$C_{10}H_8O$	144.0569	正	13.16	0.5
	2,4-DCP	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	161.9634	负	14.6	0.05

[0217] H.吸附的热力学研究。首先将4.0mg吸附剂用3mL去离子H<sub>2</sub>0洗涤2-3分钟,然后用 Whatman滤纸过滤。然后将固体转移到配备有搅拌棒的4mL小瓶中,并且加入2mL(2mg/mL研 究)或4mL(1mg/mL研究)的污染物母液,并将悬液搅拌10分钟以达到平衡。然后用Whatman 0.2µm无机膜过滤器过滤悬液,并通过UV-Vis光谱法测量滤液。

[0218] 通过按照以下等式绘制1/q\_对1/c,产生Langmuir吸附等温线:

[0219] 
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max,e}} + \frac{1}{q_{max,e} \times K \times c}$$

[0220] 其中 $q_e(mg/g)$ 为平衡时所吸附的污染物的量。 $q_{max,e}(mg/g)$ 为平衡时吸附剂的最大吸附量。c(mo1/L)为平衡时残留污染物的浓度。K(mo1<sup>-1</sup>)为平衡常数。

[0221] I.P-CDP再生实验。先将10mg P-CDP在5mL去离子H<sub>2</sub>0中浸泡5分钟,然后用Whatman 滤纸过滤。然后将所述聚合物转移到配备有磁力搅拌棒的20mL闪烁瓶中,向其中加入BPA母液(10mL,0.1mM)。将所述混合物在室温下搅拌10分钟,然后用Whatman滤纸过滤。通过UV-Vis测量滤液中的残留BPA浓度。通过在MeOH(10mL)中浸泡5分钟使P-CDP再生,并通过过滤

回收。将所述吸附/解吸附循环进行5次,以产生如图46所示的曲线。将来自第一次循环的 MeOH洗涤滤液在真空下浓缩,并将残余固体溶于10mL去离子H<sub>2</sub>0中,并通过UV-Vis测量以确 定吸附在聚合物上的被回收的BPA的量。

[0222] 改进的P-CDP合成



[0224] 将β-CD(0.205g,0.181mmo1)、(1)四氟对苯二腈(0.100g,0.515mmo1)和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.320g,2.32mmo1)装入配备有磁力搅拌棒的直火干燥的20mL闪烁瓶中。用N<sub>2</sub>气吹洗小瓶5 分钟,然后加入无水THF/DMF混合物(9:1v/v,8mL),并用N<sub>2</sub>对所述小瓶再喷射2-3分钟。移除 N<sub>2</sub>进口,将所述混合物置于热搅拌板(85℃)上并以500rpm搅拌2天。将橙色悬液冷却然后过滤,通过用1N HC1洗涤滤纸上的固体直到停止放出CO<sub>2</sub>,从而除去残留的K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。将回收的淡黄色固体分离,并通过在H<sub>2</sub>O(2×10mL)中浸泡15分钟,在THF(2×10mL)中浸泡30分钟以及 在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(1×15mL)中浸泡15分钟来进行活化。最后,在77K液氮浴中在高真空下干燥固体10 分钟,然后在室温下干燥2-3天。得到淡黄色粉末状的P-CDP(0.125g,45%产率),并随后进 行表征。

[0225] (C<sub>42</sub>H<sub>65</sub>O<sub>35</sub>)<sub>1</sub> • (C<sub>8</sub>F<sub>1.4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>5</sub> • (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>5</sub> • (H<sub>2</sub>O)<sub>13</sub>的分析计算值:C,43.43;H,4.55;F, 4.96;N,5.22。实验值:C,43.74;H,4.67;F,4.83;N,5.05。S<sub>BET</sub> (N<sub>2</sub>吸附,77K) =118m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>。下 面给出了FT-IR光谱和BPA吸收性能,以将源于这种改进方法的材料与在纯THF中制得的材 料进行比较。使用原始工序(上)和产率更高的(下)改进工序制得的P-CDP的FTIR光谱图示 于图27中。

[0226] 使用原始工序(左)和产率更高的(右)合成工序制得的P-CDP(1mg/mL)的瞬时BPA 吸收([BPA]<sub>0</sub>=0.1mM,9mL/min流速)示于图75中。数据是三次测量的平均值,并且误差线代表最小吸收和最大吸收。

[0227] 模型反应S1

[0228]



[0229] 将(1)四氟对苯二腈(1.00g,5.00mmo1)、n-BuOH(1.10mL,12.0mmo1)和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

(2.76g,20.0mmo1)加入配备有磁力搅拌棒的直火干燥的20mL闪烁瓶中。然后加入THF (16m1)并在85℃下搅拌小瓶2天。将悬液冷却至室温并过滤,从中收集黄色固体。然后在真 空下去除THF,并将剩余的固体悬浮在己烷中,然后在真空下过滤所述悬液。将滤液浓缩,并 分离得到浓稠的黄色油状物作为上述产物的混合物,通过<sup>1</sup>H、<sup>19</sup>F和<sup>13</sup>C NMR谱法以及实时直 接分析 (DART)质谱法对其进行表征。图28-30显示了模型反应S1的粗产物的部分NMR谱 (DMSO-d<sub>6</sub>,400MHz,rt)。图28显示了<sup>1</sup>H NMR,图29显示了<sup>19</sup>F NMR,图30显示了<sup>13</sup>C NMR。模型反 应S1粗产物的正离子模式下的ESI谱示于图31中。

[0230] 模型反应S2

[0231]



[0232] 将四氟对苯二腈(1.00g,5.00mmo1)、n-BuOH(1.80mL,19.7mmo1)和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.50g, 25.3mmo1)、THF(16m1)在配备有磁力搅拌棒的直火干燥的20mL闪烁瓶中混合。将混合物在85℃下搅拌2天。过滤悬液,收集滤液并真空浓缩。然后将从滤液中收集的粗混合物悬浮于己烷中,然后真空过滤悬液。浓缩滤液,并分离所得到的粘性黄色油状物,随后通过<sup>1</sup>H NMR 谱法表征。图76显示了模型反应S2粗产物的部分<sup>1</sup>H NMR谱(DMSO-d<sub>6</sub>,400MHz,rt)。 [0233] 模型反应S3



[0235] 将(1)四氟对苯二腈(200mg,1.00mmo1)、反式环己烷-1,2-二醇(116mg,1.00mmo1) 和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(280mg,2.03mmo1)加入干燥的20mL闪烁瓶中。然后加入THF(16mL),并在85℃下搅拌混合物2天。过滤混合物,然后真空浓缩。粗品黄色固体用如图29所示的<sup>1</sup>H NMR表征,其揭示了仅形成单取代产物S5,如图77所示。

[0236] 竞争取代模型反应S4



[0238] 将(1)四氟对苯二腈(200mg,1.00mmo1)、反式环己烷-1,2-二醇(270mg, 2.32mmo1)、n-BuOH(0.213mL,2.33mmo1)和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(610mg,4.41mmo1)加入干燥的20mL闪烁瓶 中。然后加入THF(16mL),并在85℃下搅拌混合物2天。以一定的时间间隔(4小时、6小时、24 小时和2天)取出反应等份,将其过滤并真空浓缩。将粗品黄色固体溶于DMSO-d<sub>6</sub>中并通过<sup>1</sup>H NMR谱法表征。图78显示了在不同反应时间收集的竞争取代模型反应S4的等份的<sup>1</sup>H NMR谱 (DMSO-d<sub>6</sub>,400MHz,rt)。

[0239] 在略微修改的用于制备本文所述的P-CDP的条件下,合成另外三个基于具有增加 的氟含量的交联剂的环糊精聚合物。将十氟联苯用作LX-105(方案1)和LX-113(方案2)两种 材料的交联剂。使用与LX-105相比更高的反应温度并且使用不同的溶剂(四氢呋喃(THF)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的混合物用于LX-113,N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)用于LX-105)合成 LX-113。这些反应条件各提供了由氟化联苯基团交联的β-环糊精组成的聚合物,尽管表面 积、氟含量和PFOA吸收不同(见下文)。在与LX-113类似的条件下,使用不同的交联剂八氟萘 合成LX-91(方案3)。

[0240] 方案1.LX-105的合成



[0246] 通过过滤从反应混合物中分离出各聚合物样品,用溶剂洗涤,并真空干燥。通过在 77K下进行N<sub>2</sub>吸附来表征各样品的表面积(S<sub>BET</sub>)(表1)。通过燃烧分析测量各样品的氟含量。 值得注意的是,LX-91和LX-105都提供接近P-CDP的表面积以及增加的氟含量。而且,LX-113

未显示出永久孔隙率,但是其具有最高的氟含量。

[0247] 下表13中显示了各聚合物样品的身份、BET表面积(S<sub>BFT</sub>)和氟含量。

[0248] 表13

[0249]

7	样品	交联剂	$S_{BET} (m^2/g)$	氟含量(%)
I	P-CDP    四氟对苯二腈    ź		263	9.66*
Ι	LX-91	八氟萘	169	13.50
Ι	LX-105	十氟联苯	140	24.00
Ι	LX-113	十氟联苯	0	31.59

[0250] 使用液相色谱质谱法评估了各聚合物封存全氟辛酸(PFOA)(水中的全氟化合物污染物的一种模型)的能力。将各聚合物引入含有PFOA(1µg/L)的水样品中达4天(10mg/L),之后取出等份水样品,并且测量剩余浓度,如图83所示。选择4天的接触时间来表征PFOA的平衡吸收。各聚合物的PFOA吸收为由差(P-CDP,~10%)到高(LX-113,100%),其似乎与各聚合物的氟含量相关。如图84所示,对LX-113和P-CDP的这种行为的时间依赖性研究表明,LX-113的优良的PFOA吸收在15小时后基本完全,并且证实P-CDP在相同条件下的低吸收。虽然这个时间范围比如上所述观察到的P-CDP对其他污染物的快速吸收明显更慢,但可以想象LX-113的高氟含量、高表面积变体可能会快得多地吸附PFOA。

[0251] 受支撑的多孔环糊精材料

[0252] 还可以在支撑材料上制备本申请所述的多孔环糊精聚合材料,例如共价结合、粘接结合或机械附接至支撑材料(例如纤维素基材)。支撑材料可以是具有可以与交联剂形成 共价键的一个或多个羟基的任何材料。例如,交联剂的一端共价结合至基材材料,交联剂的 另一端共价结合至环糊精的葡萄糖单位。理想的是支撑材料不溶于水性介质中(在通过例 如目视检查,重量分析法或光谱法可观察到的程度上)。支撑材料的实例包括但不限于,聚 合物材料(例如丙烯酸酯材料、甲基丙烯酸酯材料、苯乙烯材料、聚酯材料、尼龙材料及其组 合)或无机材料(例如硅酸盐、有机硅、金属氧化物(如氧化铝、二氧化钛、氧化锆和二氧化 铪)及其组合)。在各种实施例中,聚合物材料是均聚物、共聚物或树脂(例如包含聚合材料 的树脂)。支撑材料可以是纤维、布、颗粒(例如粉末)或固体表面的形式。在一些实施方式 中,纤维素基材是纤维素基材。纤维素基材可以包括任何合适形式的纤维素,如源自植物来 源(如木浆)的纤维素(例如纸或纸纤维)、棉花、再生纤维素、改性纤维素(如纤维素酯和/或 醚)等。纤维素基材可以是织物(例如织造织物或非织造织物),或者纤维、膜或任何其它合 适的形状(特别是提供高表面积或孔隙率的形状)的形式。在特定的实施方式中,本申请所 述的多孔环糊精聚合物材料结合至纤维,例如纤维素纤维或织物(如棉花)。

[0253] 棉纤维上的P-CDP的合成

[0254] 使用以下示例性方法,通过β-CD与四氟对苯二腈(TFP)之间的亲核芳族取代反应 来完成对棉织物的改性("P-CDP@棉")。

[0255] 使用与制备P-CDP类似的工序对所述棉织物进行改性。向配备有磁力搅拌棒的 300mL压力容器中装入TFP(2.2684g,11.31mmol)和干燥THF(145mL),将得到的溶液搅拌10 分钟。在另一烧瓶中,将β-CD(4.2570g,3.74mmol)和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(6.3688g,59.91mmol)悬浮于25mL 去离子水中并超声处理10分钟,然后将其逐滴加入到THF溶液中。然后向反应混合物中加入 1.429g棉400织物,并用N<sub>2</sub>对烧瓶鼓泡5分钟。移除N<sub>2</sub>进口,密封烧瓶,并将混合物置于热搅拌

板(85℃)上,以500r.p.m.搅拌2天。将所得的橙色悬液冷却并过滤,通过用1N HC1洗涤棉400织物直至停止产生CO<sub>2</sub>,从而除去除残留的K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。将所述织物从形成的固体中分离出来并通过在200mL H<sub>2</sub>0中浸泡1天进行活化,然后使用索氏(Soxhlet)系统用甲醇洗涤1天。通过过滤取出织物,并在室温下高真空干燥1天,得到1.472g淡黄色织物。如图85-88所示,通过SEM,XPS和IR光谱学表征织物。

[0256] P-CDP的形成及其向棉织物的移接示于图89中。由于织物上增加了P-CDP的质量, 所述织物的重量增加了13.2%。

[0257] 测试了经改性的织物从水溶液中封存双酚A (BPA)的能力,以对P-CDP@棉和未经处理的棉花进行比较。图90显示,经处理的织物与未经处理的织物相比,在随时间变化的BPA 吸收以及BPA浓度上有明显差异。这些数据表明,P-CDP对棉花的改性将织物吸附BPA的能力 增强了10倍。

[0258] 基于随时间变化的BPA吸收的动力学研究示于图90中。该图表明,经处理的织物和 对照物很好地符合拟二阶吸附率法则。平衡时吸附于织物中的BPA也显示,与未经处理的棉 花的0.37mg BPA/g相比,在P-CDP@棉的处理后织物容量显著提高。如图91所示,将两个模型 与数据拟合。Langmuir模型很好地拟合P-CDP@棉织物的行为,但并不能描述对照物的行为。 Freundlich模型更好地描述了未经处理的织物的中等BPA吸收,意味着发生了更不均匀、不 明确的BPA吸附。对Langmuir和Freundlich模型的常数和容量的计算显示了经处理的织物 与对照物相比更高的值。

[0259] 为了比较经处理的织物与商品实例的性能,测试了三种吸收污染物和气味的市售产品。使用苯乙烯作为模型化合物评价了经处理的织物、未经处理的织物和商品材料吸收 气体分子的性能。在这些实验中,在不同的时间段内将材料暴露于苯乙烯的饱和气氛中,并 定量由材料吸附的苯乙烯的量。图92显示,吸收苯乙烯的最佳材料是P-CDP@棉,因为其与未 经处理的材料和商品材料相比具有更大的容量。另外,如图93所示评估了P-CDP@棉的稳定 性。在四个循环中相似的吸收性能表明有希望使用这种改性来用于持久、长工作时间的应 用。

[0260] 还在较低的相对蒸汽压下评估了对苯乙烯的吸收。在苯乙烯蒸气压为850ppm的密封小瓶中测试了织物,然后评估了织物上苯乙烯的量。这些实验提供了在暴露40分钟时P-CDP@棉的0.48mg苯乙烯/g的最大吸收量,这代表吸收了腔室内注入的总苯乙烯(850ppm)的43.1%。相比之下,未经处理的棉花在40分钟时的吸收仅为2.6%。如图94所示,与对苯乙烯浓度影响极小的未经处理的棉花不同,使用P-CDP@棉可以将苯乙烯浓度降低至类似于或低于0SHA所能接受的苯乙烯的最高水平(600ppm)。

[0261] 如图95所示,用于证明P-CDP@棉的性能而对苯乙烯、苯甲醛和苯胺进行的调查通用于其他气体。从结果来看,与未经处理的材料和商品材料相比,经处理的织物对三种气体的吸收更好,但对苯胺和苯甲醛的吸收差异较小,这是由于这些气体与棉花中的纤维素之间更强烈的相互作用而导致。

#### [0262] 从水中去除微量污染物

[0263] 化学品。根据其环境相关性、先前对其在活性炭上的吸附的研究以及其广泛的物理化学性质(包括极性、电荷状态和分子体积),选择了83种微量污染物(MP)。各MP的详细信息可见于图80。使用100%的HPLC级甲醇(喷昔洛韦除外,其在Milli-Q水中制备)以1g/L的

浓度制备了各化学品的母液。使用Milli-Q水,用母液制备浓度为100mg/L的两种实验混合物。混合物A(Mix-A)含有全部83种MP,并且用于动力学实验和瞬时吸收实验。混合物B(Mix-B)含有8种MP,并且用于等温实验。将母液和分析混合物分别储存在-20℃的冷藏库和4℃的冰箱中。

[0264] 吸附剂。在该研究中研究了两种吸附剂:根据公开的亲核芳族取代方法合成的多 孔的含β-环糊精的聚合物(P-CDP);和椰壳基GAC(CCAC,AquaCarb 1230C,Westates Carbon,Siemens,Roseville,MN)。为了增加P-CDP和CCAC之间粒径的相似性并提高CCAC在 等温实验中的吸附率,用研钵和研杵研磨CCAC直到有>95%(质量)通过74-µm筛(200美国 目)。将留在筛上的CCAC与通过筛的CCAC重新混合,以得到无偏(unbiased)混合物。将P-CDP 和经研磨的CCAC在干燥器中真空干燥一周,并储存在4℃的冰箱中。

[0265] 动力学实验。在带磁力搅拌棒的125m1玻璃锥形瓶中进行吸附动力学实验。对于P-CDP和CCAC两者,在23℃下在搅拌速率为400转/分钟(rpm)的多位置搅拌器(VWR)上进行实验。吸附剂的剂量为10mg/L,并且增加MP以产生1µg/L的初始被吸附物浓度。根据以前对在相同CCAC上的MP吸附的研究选择吸附剂和MP的剂量。为了活化干燥的吸附剂,将10mg吸附剂(P-CDP或CCAC)加入到装有10m1 Milli-Q水的20m1棕色瓶中,以产生1g/L的悬液,然后用涡旋混合器(Fisher Scientific)混合30秒。悬液超声1分钟以破碎小的聚集体,然后以360rpm在多位置搅拌器上搅拌30分钟。在活化工序之后,将98m1 Milli-Q水、1m1 Mix-A(100µg/L)和1m1经活化的吸附剂悬液依次加入到烧瓶中。在加入MP后加入吸附剂悬液,以模拟饮用水处理的实际情况。在预定的采样时间(0、0.05、0.17、0.5、1、5、10、30、60、90、120分钟)收集8mL体积的样品,并用0.22µm PVDF针筒式过滤器(Restek)过滤。对照实验在相同条件下进行,但不添加吸附剂,并且在120分钟时收集样品。所有动力学实验(包括对照)进行5次重复。

[0266] 通过以下等式确定固相上MP的浓度:

$$[0267] \quad q_t = \frac{C_0 - C_t}{C_A}$$

**[0268]** 其中q<sub>t</sub> (mg g<sup>-1</sup>) 是在任意时间t时吸附在固相上的MP的量; C<sub>0</sub> (ng 1<sup>-1</sup>) 是对照实验的样品中MP的平均浓度; C<sub>t</sub> (ng 1<sup>-1</sup>) 是在任意采样时间t时液相中MP的浓度;  $BC_A$  (mg 1<sup>-1</sup>) 是 吸附剂的浓度。然后可以用Ho和McKay的拟二阶吸附模型以线性化形式描述各吸附剂的吸收速率, 如以下等式所示:

 $[0269] \qquad \frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_{obs}q_e^2}$ 

[0270] 其中 $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) 是平衡时吸附在固相上的MP的量; 且 $k_{obs}$  (g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>) 是吸附速率 常数。对于所有MP和两种吸附剂均估算了在t=30分钟时 $k_{obs}$ 的值。

[0271] 通过以下等式确定MP去除效率:

$$[0272] MP \, \pounds k = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

[0273] 计算了五次重复实验中各自的MP去除,并以平均值加/减标准偏差的形式报告。

[0274] 瞬时吸收实验。如前所述,用10m1的锁定粗头玻璃注射器和Whatman 0.2µm无机针

筒式过滤器在23℃下以25m1/min的恒定流速进行瞬时吸收实验。在进行瞬时吸收实验之前,以与动力学实验所述相同的方式活化吸附剂,以产生浓度为1g/L的各吸附剂的活化悬液。通过使0.3mL活化悬液通过无机针筒式过滤器,而将吸附剂装载至针筒式过滤器,以在过滤器表面形成0.3mg吸附剂的薄层。在将吸附剂装载至过滤器之后,在20秒内以恒定压力将8mL Mix-A(1µg/L)推送通过装载有吸附剂的过滤器。对照实验以相同的方式进行,但是在过滤器上没有吸附剂,以估计通过过滤器本身所造成的损失。所有瞬时吸收实验和对照都进行三次。

[0275] 通过以下公式确定MP的瞬时去除(以%计):

[0276]

$$MP \ \pm k = \frac{C_0 - C_I}{C_0} \times 100$$

**[0277]** 其中 $C_0$  (ng 1<sup>-1</sup>) 是对照实验的样品中MP的平均浓度;  $BC_1$  (ng 1<sup>-1</sup>) 是滤液中MP的浓度。计算了三次重复实验中各自的MP去除,并以平均值加/减标准偏差的形式报告。

[0278] 分析方法。通过结合四极杆orbitrap质谱仪(MS)(QExactive,ThermoFisher Scientific)的高效液相色谱法(HPLC)进行对来自动力学和瞬时吸收实验的分析物的定量。

[0279] 分析方法采用自先前报道的对极性和半极性有机化学物质的超痕量级筛选的分析方法,并且涉及HPLC-MS和在线固相提取(EQuan Max Plus,ThermoFisher Scientific)。 注射5m1体积的样品并将其装载到XBridge(Waters)C-18Intelligent Speed(2.1mm× 20mm,粒径5µm)捕获柱上。使用以200µ1 min<sup>-1</sup>递送水和MeOH移动相的梯度泵(各含0.1体积%的甲酸)进行从捕获柱到XBridge(Waters)C-18分析柱(2.1mm×50mm,粒径3.5µm)上的洗脱。在正极和负极模式下以电喷雾电离的方式操作HPLC-MS。对于每个样品,MS获取在 100-1,000质荷比范围内的全扫描MS数据,然后依据数据获取产物离子谱(MS/MS)。通过线性最小二乘回归法,基于分析物的应答,由外部校准标样定量分析物。各分析物的定量限确定为外部校准曲线上的最低点,在所述最低点处跨越色谱峰测量至少8个扫描,仍然检测到 了强度最大的MS/MS产物离子。图81提供了各分析物的精确分子质量、电离行为、停留时间和用于检测和定量的定量限。

[0280] 结果和讨论。以下部分描述了83种MP的动力学和瞬时吸收实验的主要结果。所有的数据都示于图82所示的表中。

[0281] 动力学实验。CCAC和P-CDP对各MP的k<sub>obs</sub>的估计值示于图82中。k<sub>obs</sub>描述了MP吸收完成时的速率(即系统达到平衡时的速率)。对于极少吸收或无吸收的MP,这可能会导致k<sub>obs</sub>大小的一些误导性的值。例如,虽然P-CDP几乎不去除2,4-D,但k<sub>obs</sub>的估计值为72.9g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>。在另一方面,CCAC相当好地去除2,4-D,但k<sub>obs</sub>的估计值只有11.0g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>。虽然P-CDP的2,4-D k<sub>obs</sub>更大,但这仅仅是因为其迅速达到了无去除的平衡状态。在其他情况下,当应用Ho和McKay模型时,极少去除或无去除会导致k<sub>obs</sub>的负值。因此,将去除低于5%的所有MP的k<sub>obs</sub>报告为零,并且在括号中给出基于Ho和McKay模型的估算值。对于CCAC,有2种MP被去除低于5%,对于P-CDP,有12种MP被去除低于5%。

[0282] 为了补充k<sub>obs</sub>的估计值并且实现对吸收动力学更充分的解读,在图82中提供了 CCAC和P-CDP在5分钟和30分钟后对各MP的%去除。这些数据对于各吸附剂在早期阶段(5分 钟)和平衡阶段(30分钟)的吸收程度提供了启示。定义了五个去除组,每种MP都可以纳入其

中:组1(G1)含有去除在80-100%之间的化合物;组2(G2)含有去除在60-80%之间的化合物;组3(G3)含有去除在20-60%之间的化合物;组4(G4)含有去除在5-20%之间的化合物; 组5(G5)含有无去除的化合物。

[0283] 对于在5分钟时的P-CDP,有19种MP被归类为G1,13种MP被归类为G2,17种MP被归类为G3,23种MP被归类为G4,且有11种MP被归类为G5。对于在30分钟时的P-CDP,有23种MP被归类为G1,14种MP被归类为G2,16种MP被归类为G3,18种MP被归类为G4,且有12种MP被归类为G5。

[0284] 对于在5分钟时的CCAC,有3种MP被归类为G1,13种MP被归类为G2,60种MP被归类为G3,5种MP被归类为G4,且有2种MP被归类为G5。对于在30分钟时的CCAC,有38种MP被归类为G1,28种MP被归类为G2,15种MP被归类为G3,0种MP被归类为G4,且有2种MP被归类为G5。

[0285] 这表明,P-CDP通常比CCAC快得多地吸附更多的MP(在5分钟时的去除数据)。CCAC的选择性较差,并且具有比P-CDP更大的MP总体容量(30分钟时的去除数据)。后面这一发现是使用固定质量的吸附剂的实验设计所人为造成的。由于CCAC的表面积(1160m<sup>2</sup>/g)是所用的P-CDP的表面积(218m<sup>2</sup>/g)的5倍以上,所以CCAC样品包含更多的用于吸附的表面积。然而,对于30分钟时的P-CDP,G1-G4中71种MP中的70种MP对于P-CDP的k<sub>obs</sub>值都高于CCAC(例外为氟西汀)。最后,这些结果强调了有9种不能被CCAC有效去除的MP能够很好地被P-CDP去除:沙丁胺醇、安非他明、阿替洛尔、阿替洛尔酸、可待因、氢可酮、吗啡、曲马多和文拉法辛[0286] 瞬时吸收实验。瞬时吸收实验的结果提供于图82中。总共有47种MP在P-CDP上的瞬时吸收比在CCAC上的更高。值得注意的是,有35种MP在P-CDP上的瞬时去除大于80%(其中31种MP的大于90%),而没有MP在CCAC上的瞬时去除大于80%。还有14种MP被P-CDP去除小于10%;所有这些MP在之前的动力学实验中被归类为G5或G4 MP。对于CCAC,所有的MP在瞬时吸收实验中都被去除10-80%之间,这也与之前动力学实验所定义的分类一致。

[0287] 示例性的P-CDP组合物

[0288] 在一些实施方式中,P-CDP通过交联选自下组的环糊精形成:α-环糊精、β-环糊精、 γ-环糊精、无规甲基化β-环糊精、羟丙基-β-环糊精、羟丙基-γ-环糊精、乙酰基-γ-环糊 精、氯三嗪基-β-环糊精、葡糖基-β-环糊精、麦芽糖基-β-环糊精、磺丁基-β-环糊精、硫酸化 环糊精及其组合。在这些实施方式中,交联剂选自下组:四氟对苯二腈、八氟萘、十氟联苯及 其组合。

[0289] 在一个实施方式中,P-CDP通过交联α-环糊精与四氟对苯二腈形成。在一个实施方 式中,P-CDP通过交联β-环糊精与四氟对苯二腈形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联无规甲基化β-环糊精 与四氟对苯二腈形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联羟丙基-β-环糊精与四氟对苯二 腈形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联羟丙基-γ-环糊精与四氟对苯二腈形成。在一 个实施方式中,P-CDP通过交联乙酰基-γ-环糊精与四氟对苯二腈形成。在一个实施方式 中,P-CDP通过交联氯三嗪基-β-环糊精与四氟对苯二腈形成。在一个实施方式中,P-CDP通 过交联葡糖基-β-环糊精与四氟对苯二腈形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联麦芽糖 基-β-环糊精与四氟对苯二腈形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联磺丁基-β-环糊精与 四氟对苯二腈形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联磺丁基-β-环糊精与

[0290] 在一个实施方式中,P-CDP通过交联α-环糊精与八氟萘形成。在一个实施方式中, P-CDP通过交联β-环糊精与八氟萘形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联γ-环糊精与八氟萘形成。在一个 实施方式中,P-CDP通过交联羟丙基-β-环糊精与八氟萘形成。在一个实施方式中,P-CDP通 过交联羟丙基-γ-环糊精与八氟萘形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联乙酰基-γ-环 糊精与八氟萘形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联氯三嗪基-β-环糊精与八氟萘形成。 在一个实施方式中,P-CDP通过交联葡糖基-β-环糊精与八氟萘形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联麦芽糖基-β-环糊精与八氟萘形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联磺丁 基-β-环糊精与八氟萘形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联硫酸化环糊精与八氟萘形成。 成。

[0291] 在一个实施方式中,P-CDP通过交联α-环糊精与十氟联苯形成。在一个实施方式 中,P-CDP通过交联β-环糊精与十氟联苯形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联γ-环糊 精与十氟联苯形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联无规甲基化β-环糊精与十氟联苯形 成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联羟丙基-β-环糊精与十氟联苯形成。在一个实施方式 中,P-CDP通过交联羟丙基-γ-环糊精与十氟联苯形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联 乙酰-γ-环糊精与十氟联苯形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联氯三嗪-β-环糊精与 十氟联苯形成。在一个实施方式中,P-CDP通过交联葡糖基-β-环糊精与十氟联苯形成。在一 个实施方式中,P-CDP通过交联麦芽糖基-β-环糊精与十氟联苯形成。在一 个实施方式中,P-CDP通过交联麦芽糖基-β-环糊精与十氟联苯形成。在一 个实施方式中,P-CDP通过交联麦芽糖基-β-环糊精与十氟联苯形成。在一 个实施方式中,P-CDP通过交联表芽糖基-β-环糊精与十氟联苯形成。在一 个实施方式中,P-CDP通过交联表芽糖基-β-环糊精与十氟联苯形成。在一 个实施方式中,P-CDP通过交联表芽糖基-β-环糊精与十氟联苯形成。在一 个实施方式中,P-CDP通过交联表芽糖基-β-环糊精与十氟联苯形成。在一 个实施方式中,P-CDP通过交联表芽糖基-β-环糊精与十氟联苯形成。 CDP通过交联磺丁基-β-环糊精与十氟联苯形成。在一 个实施方式中,P-CDP通过交联表芽糖基-β-环糊精与十氟联苯形成。 CDP通过交联磺丁基-β-环糊精与十氟联苯形成。

[0292] 本文如下提供了本申请的各种实施方式:

[0293] A.一种多孔聚合材料,其包含通过一个或多个芳基部分交联的多个环糊精部分。

[0294] B.根据实施方式A所述的多孔聚合材料,其中所述多个环糊精部分中的至少两个通过两个或多个芳基部分交联。

[0295] C.根据实施方式A所述的多孔聚合材料,其中环糊精部分与芳基部分的摩尔比范围为约1:1到约1:X,其中X是所述环糊精部分中葡萄糖亚单位的平均数量的3倍。

[0296] D.根据实施方式A所述的多孔聚合材料,其中所述环糊精部分包括B-环糊精。

[0297] E.根据实施方式A-D中任意者所述的多孔聚合材料,其中所述多孔聚合材料为介孔的。

[0298] F.根据实施方式A-E中任意者所述的多孔聚合材料,其中所述多孔聚合材料具有 50m<sup>2</sup>/g到2000m<sup>2</sup>/g的表面积。

[0299] G.根据实施方式A-F中任意者所述的多孔聚合材料,其中所述环糊精部分包括β-环糊精,并且β-环糊精部分与交联部分的比例为1:1到60:1。

[0300] H.一种组合物,其包含实施方式A-G中任意者所述的多孔聚合材料。

[0301] I.根据实施方式H所述的组合物,其还包含支撑材料,其中所述多孔聚合材料共价结合至所述支撑材料。

[0302] J.一种净化包含一种或多种污染物的流体样品的方法,所述方法包括使所述流体 样品与实施方式A-G中任意者所述的多孔聚合材料,或者实施方式H-I中任意者所述的组合 物接触,使得所述流体样品中的所述一种或多种污染物的总量的至少50wt.%被所述多孔

聚合材料吸附。

[0303] K.根据实施方式J所述的方法,其中所述流体样品流动经过、环绕或穿过所述多孔聚合材料。

[0304] L.根据实施方式J-K中任意者所述的方法,其中在静止状态下使所述流体样品与 所述多孔聚合材料接触达孵育期时间段,并且在所述孵育期后,将所述流体样品与所述多 孔聚合材料分离。

[0305] M.根据实施方式J-M中任意者所述的方法,其中所述流体样品是饮用水、废水、地下水、来自受污染土壤的水提取物或垃圾渗滤液。

[0306] N.根据实施方式J-L中任意者所述的方法,其中所述流体样品处于气相。

[0307] 0.根据实施方式N所述的方法,其中所述流体样品包含一种或多种挥发性有机化 合物和空气。

[0308] P.一种确定流体样品中存在或者不存在化合物的方法,所述方法包括:

[0309] a)使所述样品与实施方式A-G中任意者所述的多孔聚合材料,或者实施方式H-I中任意者所述的组合物接触达孵育期时间段;

[0310] b)将来自a)的所述多孔聚合材料与所述样品分离;以及

[0311] c)将来自b)的所述多孔聚合材料加热,或者使来自b)的所述多孔聚合材料与溶剂接触,使得化合物中的至少一部分被所述多孔聚合材料释放;和

[0312] d)确定存在或不存在任何化合物,其中一种或多种化合物的存在与所述样品中的 所述一种或多种化合物的存在相关联,或者分离所述化合物。

[0313] Q.根据实施方式P所述的方法,其中通过气相色谱法、液相色谱法、超临界液相色谱法或质谱法进行所述确定。

[0314] R.根据实施方式P-Q中任意者所述的方法,其中所述样品是食物或香料,并且所述 化合物是挥发性有机化合物。

[0315] S.根据实施方式R所述的方法,其中所述食物是牛奶、葡萄酒、果汁或酒精饮料。

[0316] T.一种从流体样品中去除化合物的方法,所述方法包括:

[0317] a) 使所述样品与实施方式A-G中任意者所述的多孔聚合材料或者实施方式H-I中 任意者所述的组合物接触达孵育期时间段,使所述得化合物中的至少一些被封存于所述聚 合物中;

[0318] b)将来自a)的所述多孔聚合材料与所述样品分离;

[0319] c)将来自b)的所述多孔聚合材料加热,或者使来自b)的所述多孔聚合材料与溶剂接触,使得所述化合物中的至少一部分被所述多孔聚合材料释放;以及

[0320] d)任选地,分离所述化合物中的至少一部分。

[0321] U.根据实施方式T所述的方法,其中所述样品是饮用水、废水、地下水、来自受污染 土壤的水提取物或垃圾渗滤液。

[0322] V.根据实施方式T所述的方法,其中所述样品处于气相。

[0323] W.根据实施方式V所述的方法,其中所述样品包含一种或多种挥发性有机化合物和空气。

[0324] X.一种制品,其包括实施方式A-G中任意者所述的聚合材料或者实施方式H-I中任 意者所述的组合物。

[0325] Y.根据实施方式X所述的制品,其中所述制品是防护设备。

[0326] Z.一种制备实施方式A所述的多孔聚合材料的方法,所述方法包括在存在碱的条件下,使一种或多种环糊精与至少等摩尔量的一种或多种芳基氟化物反应。

[0327] AA.根据实施方式Z所述的方法,其中环糊精与芳基氟化物的摩尔比范围为约1:1 到约1:X,其中X是所述环糊精中葡萄糖亚单位的平均数量的3倍。

[0328] BB.根据实施方式Z-AA所述的方法,其中所述环糊精选自下组:α-、β-和γ-环糊 精,或其衍生物。

[0329] CC.根据实施方式BB所述的方法,其中所述环糊精是β-环糊精。

[0330] DD.根据实施方式Z-CC所述的方法,其中所述芳基氟化物选自下组:四氟对苯二 腈、十氟联苯、八氟萘,及其组合物。

[0331] EE.根据实施方式DD所述的方法,其中所述芳基氟化物是四氟对苯二腈。

[0332] FF.根据实施方式DD所述的方法,其中所述芳基氟化物是十氟联苯。

[0333] GG.根据实施方式Z-FF所述的方法,其中环糊精与芳基氟化物的摩尔比为约1:3。

[0334] HH.一种制备实施方式H所述的组合物的方法,所述方法包括在存在碱和纤维素基材的条件下,使一种或多种环糊精与至少等摩尔量的一种或多种芳基氟化物反应。

[0335] II.根据实施方式III所述的方法,其中所述纤维素基材包括棉花。

[0336] JJ.根据实施方式HII所述的方法,其中所述纤维素基材包括棉织物。

[0337] KK.根据实施方式HH-JJ中任意者所述的方法,其中环糊精与芳基氟化物的摩尔比范围为约1:1到约1:X,其中X是所述环糊精中葡萄糖亚单位平均数量的3倍。

[0338] LL.根据实施方式HH-KK中任意者所述的方法,其中所述环糊精选自下组:α-,β-和 γ-环糊精,或其衍生物。

[0339] MM.根据实施方式LL所述的方法,其中所述环糊精是β-环糊精。

[0340] NN.根据实施方式HH-MM中任意者所述的方法,其中所述芳基氟化物选自下组:四氟对苯二腈、十氟联苯、八氟萘,及其组合。

[0341] 00.根据实施方式NN所述的方法,其中所述芳基氟化物是四氟对苯二腈。

[0342] PP.根据实施方式NN所述的方法,其中所述芳基氟化物是十氟联苯。

[0343] QQ.根据实施方式HH-PP中任意者所述的方法,其中环糊精与芳基氟化物的摩尔比为约1:3。

[0344] 示例性用途

[0345] 给出以下实例以说明本申请。不旨在以任何方式进行限制。虽然说明书提供了本申请的具体实例,但是本领域技术人员将认识到,可以对这些实施方式进行旨在落入本申请范围内的常规修改。

[0346] 一方面,本申请提供了多孔聚合材料的用途。所述环糊精聚合物制剂从液相和气相中快速去除化学污染物、微量污染物和其他污染物。例如,多孔聚合材料可以用于水净化应用、食品分析应用和修复应用中。

[0347] 在一些实例中,P-CDP用于水处理应用,包括在商业、家庭或城市应用中使用的水 过滤、净化、处理或调节系统或过程。这些应用包括城市水处理,使用点的或其他家用的过 滤系统,饮料、医药、食品服务、医院和医疗保健行业中的水质调整。P-CDP可以部署在过滤 器、柱或其他过滤机构中。在一种可选择的配置中,可将吸附剂部署为纤维材料(例如布或

膜过滤器)上化学键合的涂层。

[0348] 饮用水处理中最紧迫的问题之一是用于防止微生物繁殖的氯与天然存在的有机 化合物反应产生有毒的氯化副产物。在一些实例中,使用P-CDP来吸附氯化副产物。几乎所 有的水处理厂都努力将这些氯化副产品保持在EPA规定的限度以下。P-CDP可以去除许多这 些氯化副产物和/或天然有机物前体。

[0349] 在一些实例中,P-CDP用于从工业、农业、军事或家庭设施中的污水中去除氟化有机化合物(FOC)。可将P-CDP部署于过滤器、柱、滞留池中,或者部署为纤维材料(例如布或膜过滤器)上化学键合的涂层。

[0350] 在一些实例中,P-CDP用于使用点过滤。使用点过滤是美国的大型商业,其具有诸如Brita<sup>®</sup>和PUR的品牌,以及诸如批量水罐和连接至水槽的连续流动系统的产品。相比于这些产品中使用的活性炭,P-CDP远远更有效和快速地去除有机污染物。使用点过滤也用于食品工业中,使得啤酒厂和其他食品制造商能够将城市供水转变为满足其需求的水源。在发展中国家,使用点过滤也很重要,在这些国家中,这种材料可用于从井水或其他污水源中去除杀虫剂。

[0351] 在一些实例中,P-CDP用于废水处理系统或过程,包括工业、农业、城市、军事或家庭设施。一旦在家庭、工厂或在农业中使用,水会被例如表面活性剂、工业有机化学品、染料物质、杀虫剂和药物污染。虽然这种水会在废水处理厂中进行处理,但是许多化合物不会被这个过程去除,从而导致所谓的"新兴有机污染物"。P-CDP会从水中快速去除许多这些污染物,包括目前不能被已有方法去除的那些污染物。可将P-CDP部署于过滤器、柱、滞留池中,或者部署为纤维材料(例如布或膜过滤器)上化学键合的涂层。在一些实例中,P-CDP用于环境修复应用中,包括通过从环境介质(例如土壤、地下水、沉积物或地表水)中吸附污染物进行去除。多年来受工业污染严重污染的许多地区都含有高浓度的被称为多氯联苯(PCB)和多溴芳烃(常用作阻燃剂)的有机化合物,以及许多其他有机污染物。至少部分地基于这种材料所显示的有机污染物的去除速度,预计其可用于从受污染土壤中去除这些化合物。可通过如下方式将P-CDP部署于现场系统或异地系统中:泵和处理过滤方法、控制池或将聚合物材料以包裹、膜或者纤维材料(例如布或膜过滤器)上化学键合的涂层的形式直接施用于受污染的介质。

[0352] 在一些实例中,P-CDP用于食品科学和香料应用中。食品科学家花费大量精力和代 价来量化牛奶、葡萄酒、橙汁等中存在的各种挥发性有机风味成分。这种分析可以通过使用 固相萃取,例如使用SPME(固相微萃取)来完成,在所述萃取中,将吸附剂保持在样品上方的 顶部空间中,吸附剂在那里从液相或气相吸附挥发性化合物(例如有机物),然后连接到分 析设备(例如气相色谱/质谱)上。传统的SPME材料需要与样品接触10-30分钟以获得足够的 信号进行分析。至少基于这些材料的快速吸收,P-CDP显著地减少了所需的接触时间(例如 减少到仅几秒),从而允许在食品样品的制造或加工期间对其进行快速分析以及可能的实 时分析。在一些实例中,P-CDP用于测试食物、饮料、土壤、水样,或者从人或动物收集的呼出 气体、尿液、血液、粪便、粘液或其他样品的组成。

[0353] 在一些实例中,P-CDP用于个人防护设备应用,包括用以保护在具有例如有机污染物或神经毒剂的环境中行动的工人或士兵的呼吸设备。P-CDP通过过滤器、呼吸器、防护衣物,或者作为纤维材料(例如布或膜过滤器)上化学键合的涂层进行气相萃取,从而除去气

相中的挥发性有机化合物(VOC)或其它气载污染物。P-CDP也可用于其他空气处理应用,包括用于从空气中去除难闻气味的工业和消费者应用。

[0354] 在一些实例中,P-CDP用于减少气味的织物(例如已用环糊精聚合物制剂处理过的 棉织物),包括由这种功能化织物构建的用以去除气味(例如用于狩猎、露营、体力劳动或运 动的衣物)或污染物(例如在家中或工作场所中从气相中去除VOC或其他气载污染物的窗 帘)的衣物。

[0355] 在一些实例中,P-CDP用于对映选择性分离应用中,包括在医药、精细化学、农业、 分析服务、科研或其他行业中对化学混合物(例如化合物、构成异构体和/或立体异构体的 混合物)进行的分析性分析或制备性分离。大多数药剂以所谓的"左手性"和"右手性"的形 式存在,其彼此为镜像。这些化合物被称为"对映异构体"。这些对映异构体表现出不同的生 物学活性-在极端情况下,一种形式可能具有所需的效应,而另一种形式可能有毒性。因此, 极为重要的是能够分离这些形式,以单独测试它们以及将所需形式施用给患者。色谱有时 用于此目的,其中使对映体混合物通过填充有分离介质的柱而将其分离。即使只含有非常 少量的分离介质,这些柱也相当昂贵(例如,每个\$500-\$1000)。部署为色谱固定相的P-CDP 提供这一应用中所需的性能。

[0356] 示例性的使用方法

[0357] 使用亲核芳族取代反应以交联β-CD与刚性芳族基团,从而提供第一介孔的高表面积的β-CD有机聚合物。该材料结合了β-CD的理想的分子识别性质和亲水性与AC的高表面积。β-CD可以包封污染物以形成明确的主-客体复合物,但是与传统的AC相比,先前制备的交联的β-CD聚合物具有低的表面积和不佳的去除性能。本发明在各种实施方式中包括与刚性芳族基团交联的β-CD,从而提供第一个高表面积的介孔的β-CD聚合物。这些可以以15-200倍于AC和无孔的β-CD吸附剂的吸附二阶速率常数快速封存各种有机微量污染物。与AC所需的能量密集性的降解再生工序相比,根据本发明制得的β-CD聚合物可以通过使用温和洗涤工序在室温下用醇溶剂洗涤来再生数次,而无性能损失。最后,对于瞬时去除环境相关浓度的有机微量污染物的复杂混合物,本申请所述的β-CD聚合物优于领先的AC。这些发现表明本申请所述的多孔的CD基聚合物用于快速流通式水处理的前景。

[0358] 在一个实施方式中,净化水性样品的方法包括一种或多种有机化合物,所述方法 包括使所述水性样品与本文公开的多孔聚合材料接触,使得例如一种或多种污染物的至少 50%到至少99%结合至多孔聚合材料的β-环糊精部分中的一个或多个。例如,将所述水性 样品流动经过、环绕或穿过所述多孔聚合材料。在另一实例中,在静止状态下使所述水性样 品与所述多孔聚合材料接触达孵育期时间段,并且在所述孵育期后(例如通过过滤),将所 述水性样品从所述多孔聚合材料分离。所述方法可以用来净化例如饮用水、废水、地下水、 来自受污染土壤的水提取物或垃圾渗滤液的水性样品。

[0359] 在一个实施方式中,一种确定样品中存在或者不存在化合物(例如有机化合物)的 方法包括:a)使所述样品与本文公开的多孔聚合材料接触达孵育期时间段(例如1分钟或更 少,5分钟或更少,或10分钟或更少);b)将来自a)的所述多孔聚合材料与所述样品分离;以 及c)将来自b)的所述多孔聚合材料加热,或者使来自b)的所述多孔聚合材料与溶剂(例如 甲醇)接触,使得所述化合物中的至少一部分随后被所述多孔聚合材料释放;和d)确定存在 或不存在任何化合物,其中一种或多种化合物的存在与所述样品中的所述一种或多种化合

物的存在相关联,或者分离(例如通过过滤分离)所述化合物。例如,通过气相色谱或质谱法进行所述确定(例如分析)。例如,所述样品是食品或饮料(例如牛奶、葡萄酒、果汁(例如橙汁、苹果汁和葡萄汁)或酒精饮料(例如啤酒和烈酒)),并且所述化合物是挥发性有机化合物。所述多孔聚合材料(或包含所述多孔聚合材料的组合物)可以是固相微萃取(SPME)装置中的萃取相。

[0360] 在一个实施方式中,一种从样品中去除化合物(例如有机化合物)的方法包括:a) 使所述样品与本文公开的多孔聚合材料接触达孵育期时间段,使得所述化合物中的至少一 些被封存于所述聚合物中;b)将来自a)的所述多孔聚合材料与所述样品分离;c)将来自b) 的所述多孔聚合材料加热,或者使来自b)的所述多孔聚合材料与溶剂(例如甲醇)接触,使 得所述化合物中的至少一部分被所述多孔聚合材料释放;以及d)任选地,分离所述化合物 中的至少一部分。

[0361] 在方法中可以涉及(例如封存、检测和/或分离)多种化合物。所述化合物可以是有机化合物。所述化合物可以是所需化合物,例如调味剂(例如影响食物适口性的化合物)或药物化合物(或药物中间体)、污染物(例如PCB、PBA等)和/或掺杂物。

[0362] 环糊精是手性的。在一个实施方式中,手性化合物被封存、检测和/或分离。在一个 实施方式中,使用手性柱(例如,用手性多孔聚合材料或包含手性多孔聚合材料的组合物填 充制备级或分析级柱)来分离并检测,或分离化合物的一种对映体(或者至少显著富集一种 对映体的样品)。

[0363] 在方法中,所述多孔聚合材料可以再生(例如在方法中重复使用)。例如,通过加热和/或暴露于溶剂(例如,诸如甲醇或乙醇的醇,及其水性混合物)来再生多孔聚合材料。

[0364] 本文公开的各种实施方式和实例中描述的方法的步骤足以制备本申请所述的多 孔聚合材料。因此,在一个实施方式中,所述方法基本上由本文公开的方法的步骤的组合组 成。在另一实施方式中,所述方法由这样的步骤组成。

[0365] 一方面,本申请提供了一种制品,所述制品包括一种或多种多孔聚合材料或者包括包含一种或多种本文公开的多孔聚合材料的组合物。

[0366] 在一个实施方式中,所述制品是防护设备。例如,所述制品是衣物,所述衣物包括一种或多种多孔聚合材料或者包括包含一种或多种多孔聚合材料的组合物(例如衣物,如 至少部分地被所述多孔聚合材料或组合物涂覆的制服)。在另一实例中,所述制品是过滤介质,所述过滤介质包括一种或多种多孔聚合材料或者包括包含一种或多种多孔聚合材料的 组合物。所述过滤介质可用于防毒面具。在一个实施方式中,所述制品是包括所述过滤介质 的防毒面具。

[0367] 在另一实施方式中,所述制品是包括所述多孔聚合材料(或者包含所述多孔聚合材料的组合物)的固相微相(SPME)萃取装置,其中所述多孔聚合材料是所述装置的萃取相。 [0368] 在另一实施方式中,所述制品是用于固相萃取极性和半极性有机分子的装置。所述装置包括所述多孔聚合材料(或包含多孔聚合材料的组合物)而非HLB介质(亲水/亲脂平衡的)。具有P-CDP的制品优于HLB介质。

[0369] 线性溶剂化能关系(LSER)

[0370] LSER模型。线性溶剂化能关系(LSER)是用于通过使用特定的溶剂变色参数来预测 有机溶质在水相和固相之间的分布的模型。Abraham通过使用5个特定的溶剂变色参数建立
了如下的一般LSER等式形式:

[0371] log SP= $a\alpha^{H}+b\beta^{H}+p\pi^{H}+rR+vV+c$ 

[0372] 其中SP是溶质在特定溶剂体系中的应答参数,并且其中溶剂变色参数定义如下: α<sup>H</sup>是溶质氢键酸度的总量或总和;β<sup>H</sup>是溶质氢键碱度的总量或总和;π<sup>H</sup>是结合偶极性/极化 性描述符;R是过量摩尔折射(溶质的摩尔折射减去等体积烷烃的摩尔折射);V是单位为 (cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>/100)的McGowan特征体积。可以估算LSER等式中的系数(a、b、p、r、v和c)来描述特 定溶质在特定溶剂系统中的应答参数。

[0373] 将LSER模型应用于描述一组微量污染物 (MP) 对水溶液中的多孔β-环糊精聚合物 (P-CDP) 的亲和力 (应答参数) 的数据集。LSER的形式则变成:

 $[0374] \quad \log K_{m} = a\alpha^{H} + b\beta^{H} + p\pi^{H} + rR + vV + c$ 

[0375] 其中应答参数K<sub>∞</sub>表示有机溶质对被无限稀释的吸附剂(P-CDP)的亲和力系数,基于用100mg/L的P-CDP达到的平衡条件,可以计算每种微污染物的亲和力系数。

[0376] 化学品、吸附剂和分析方法。化合物、吸附剂(P-CDP)和分析方法与对动力学实验和瞬时吸收实验的描述完全相同。

[0377] 亲和力实验。使用100mg/L的P-CDP剂量以及每种化合物1µg/L的初始MP浓度进行 亲和力实验。基于动力学实验的结果选择吸附剂和被吸附剂的剂量。在23℃下在搅拌速率 为400rpm的多位置搅拌器(VWR)上的具有磁力搅拌棒的125m1玻璃锥形瓶中进行实验。

[0378] 在亲和力实验中,制备了10g/L的吸附剂悬液,并用与对动力学实验所述的相同步骤进行活化。将经活化的吸附剂悬液的等份加入到含有固定体积的Mix-A(100µg/L)和Milli-Q水的烧瓶中,以产生初始MP浓度为每种化合物1µg/L且P-CDP剂量为100mg/L的实验溶液。将实验混合45分钟,使得所述悬液与MP达到平衡。在45分钟时收集8mL体积的样品,并用0.22µm的PVDF针筒式过滤器(Restek)过滤。在相同条件下在不加入吸附剂的情况下进行对照实验,并且在45分钟时收集样品。亲和力实验重复进行5次。

[0379] 通过如下等式确定MP在固相上的平衡浓度:

$$[0380] \quad q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_A}$$

**[0381]** 其中 $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) 是在平衡时吸附在固相上的MP的量; $C_0$  (ng 1<sup>-1</sup>) 是对照实验样品中 MP的平均浓度; $C_e$  (ng 1<sup>-1</sup>) 是平衡时液相中MP的平均浓度; $BC_A$  (mg 1<sup>-1</sup>) 是吸附剂的浓度。 $K_{\infty}$ 则可以确定为:

$$[0382] K_{\infty} = \frac{q_e}{C_e}$$

[0383] 训练数据集。计算了79种MP的K<sub>∞</sub>值,其中用于模型训练和验证的60种报告于图96 的表中。选择代表性的一组40种MP的K<sub>∞</sub>值用于模型训练。

[0384] 验证数据集。独立于训练数据,使用20个K<sub>∞</sub>值作为验证数据集,以验证所生成的模型系数。

[0385] 溶剂变色描述符。用通过基团贡献法由新加坡国立大学开发的PaDEL-Descriptor 软件计算了用于描述每个MP的性质的溶剂变色描述符(α<sup>H</sup>、β<sup>H</sup>、π<sup>H</sup>、R、V)。每个描述符的估值 参见图96。

[0386] 多元线性回归。进行多元线性回归(MLR)以建立溶剂变色描述符与亲和力描述符

K<sub>∞</sub>之间的等式,以及估算模型系数的量级。使用R Studio来拟合等式并进行方差分析 (ANOVA)。通过p值来评估回归模型。小于0.01的F检验的p值表示在构建的模型中至少一个 独立变量可用于预测显著水平为99%的K<sub>∞</sub>。ANOVA表中的小于0.1的p值表示在90%的显著 水平下的各个系数为非零。可以用选择用于这个模型的参数来解释的那部分数据集由决定 系数(r<sup>2</sup>)代表。也计算了验证数据集的r<sup>2</sup>,以对模型预测的拟合优度进行量化。

[0387] 简化模型。基于用所有5个描述符拟合的完整模型的ANOVA表,一个描述符β<sup>H</sup>由于 其高p值而被排除,用MLR建立仅具有4个溶剂变色描述符(α<sup>H</sup>、π<sup>H</sup>、R、V)的简化模型。进行用于 比较完整模型和简化模型的ANOVA,以评估是否可以从MLR模型中排除描述符β<sup>H</sup>。

[0388] 基于水相和100mg/L P-CDP之间的平衡分布,计算79种MP的亲和力描述符。选择60 种MP的子集用于模型训练和验证。所有的数据示于图96中。

[0389] LSER模型的建立。所有60种MP的logK<sub>∞</sub>和溶剂变色描述符的计算值示于图96中。用 自变量(LSER描述符)和因变量(logK<sub>∞</sub>)之间的多元线性回归确定LSER描述符的系数。用训 练数据集生成的等式如下所示:

 $[0390] \quad \log K_{m} = -(2.96 \pm 0.48) + (0.41 \pm 0.27) \alpha^{H} + (0.01 \pm 0.14) \beta^{H}$ 

 $\begin{bmatrix} 0391 \end{bmatrix} + (0.18 \pm 0.23) \pi^{H_{+}} (0.26 \pm 0.21) R + (2.15 \pm 0.22) V$ 

[0392] 包括训练数据和验证数据的拟合以及确定系数的模型结果示于图97中。这个模型的F检验的p值是1.531E-10,表明这个模型可以用于以远高于99%的显著水平预测K<sub>∞</sub>。此外,V项系数的量级远高于其他项的系数,表明McGowan特征体积是P-CDP的LSER模型中影响力最大的描述符,并且对于这个模型的拟合优度(r<sup>2</sup>)贡献最大。虽然具有大体积的MP有可能由于具有其他不利于结合至P-CDP的物理化学性质而未结合至P-CDP,但是V的系数的大的正值表明具有大体积的MP往往具有更高的对P-CDP的亲和力。考虑到P-CDP的吸附位点的均匀尺寸,可以解释P-CDP对被吸附物的实际体积的高选择性。

[0393] 图97显示了使用五个LSER描述符导出的完整的LSER模型。蓝色圆点为40个训练 MP,红色方点为20个验证MP。

[0394] 相反,β<sup>H</sup>系数的量级表明氢键碱度是该模型中最不显著的描述符。为了得到具有 更少独立描述符的更好的模型,排除这一统计学上不显著的描述符β<sup>H</sup>,用相同的训练数据 集生成仅具有四个独立描述符的简化模型。等式如下所示:

 $[0395] \quad \log K_{\infty} = -(2.96 \pm 0.47) + (0.41 \pm 0.27) \alpha^{H} + (0.20 \pm 0.17) \pi^{H}$ 

 $[0396] + (0.25 \pm 0.20) \text{ R} + (2.15 \pm 0.21) \text{ V}$ 

[0397] 包括训练数据和验证数据的拟合以及确定系数的模型结果示于图98中。这个模型的F检验的p值是2.499E-11,表明与完整的模型相比,通过排除β<sup>H</sup>项而改进了简化模型的显著性。此外,我们确定在大于90%的显著性水平上,β<sup>H</sup>项的存在不会对P-CDP的LSER模型产生统计学差异。因此,水溶液中MP和P-CDP之间的LSER可以用具有α<sup>H</sup>、π<sup>H</sup>、R和V的溶剂变色描述符的子集来描述。我们建立的模型可以用来基于这四个溶剂变色描述符的估计值来预测 其他有机化学品对P-CDP的亲和力。

[0398] 图98显示了使用所述四个LSER描述符导出的简化的LSER模型。蓝色圆点为40个训练MP,红色方点为20个验证MP。





































X = O或S



X=O或S





























































































CN

ž





NC-CN



图6



磺化的4,4'-二氯二苯基砜



4,4'-二氟二苯基砜



双(4-氟苯基)甲酮



2,5-双(4-氟苯基)-1,3,4-恶二唑



2,7-二氟噻蒽



双(4-氟苯基)苯基氧化膦



2,3-双(4-氟苯基)喹喔啉

F

F<sub>3</sub>C

O<sub>2</sub>N

.F

CF<sub>3</sub>

NO<sub>2</sub>







X = O或S

图8



3,3-双(4-氟苯基)苯酞

5-氟-2-三氟硝基苯甲酸



十氟联苯



X = O或S

CF<sub>3</sub>-活化的二氟基和二硝基化合物



图10



图11









图14









图17



图18





图20



图21



图22





图24



图25





图27

















图34





图36





图38



图39











图43



图44





图46

	芳族模型化合物		杀虫剂
5- <u>~</u> i	₽	₩ ₩	
cr 2,4-二氨苯酚( 2,4-DCP) 致癌物	2-萘酚(2-NO) 萘酚污染物的模型	1-萘胺(1-NA) 致癌物	异丙甲草胺 先导杀虫剂
		*****	***************************************
₩ ない 、 、	0=		数物 o o く N 人 CH <sup>3</sup>
но Сустон	но С 2 2 0 0 0 0		-8 -8
双酚A(BPA) 内分泌干扰物	双酚S(BPS) 内分泌干扰物	₩0- 人 乙炔雌二醇 避孕药	盐酸普萘洛尔 β-阻断剂





污染物	logKow <sup>a</sup>	logD <sup>b</sup>	MW (g/mol)	рКа	Cs (g/L) <sup>c</sup>	Min z L (Å) <sup>d</sup>	Max z L (Å) <sup>e</sup>
BPA	3.6	3.6	228.3	9.7	0.12	12.4	8.6
BPS	1.6	1.7	250.3	7.6 <sup>f</sup>	0.38 <sup>f</sup>	12.8	7.0
异丙甲草胺	3.2	3.2	283.8	1.4 <sup>f</sup>	0.53	12.1	9.0
乙炔雌二醇	4.1	3.9	296.4	10.4	0.002	13.9	8.0
普萘洛尔	2.6	1.1	259.3	9.5	0.050 (参 照值)	15.4	8.3
2-萘酚(2-NO)	2.7	2.9	144.2	9.5	0.76	9.6	4.0
1-萘胺(1-NA)	2.2	2.3	143.2	3.9	1.7	9.5	4.1
2,4-二氯苯酚 (DCP)	2.8	3.0	163.0	7.9	4.5	8.8	4.2

<sup>a</sup>Log 辛醇 - 水分离系数。使用 ChemSpider 数据库中植入的 KOWWIN v1.67 软件预测。

<sup>b</sup>在 pH = 7.4 时的 Log 分布系数。使用 ChemSpider 数据库中植入的 ACD/Labs Percepta 软件预测。

°在水中的溶解度。实验值。

<sup>d</sup>最小分子 z 长度。定义为构象异构体垂直于其最小投影面积的长度。使用 ChemSpider 数据库中植入的 ChemAxon 软件生成。

<sup>e</sup>最大分子 z 长度。定义为构象异构体垂直于其最大投影面积的长度。使用 ChemSpider 数据库中植入的 ChemAxon 软件生成。

「使用 SciFinder CAS 数据库中植入的 Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) 软件 V11.02 计算。

图48



图49






图51







图53



附

冬

图54



图55







图57







图59







图61







图63









图66









图69



冬	70
<u> </u>	•••









图73









图77



图78



图79

53/74 页

					pH = 7.4	
化合物名				LogKo	时的电荷	McGowan
称	供应商	化学式	рКа	w	状态	体积
2,4-D	Aldrich	C8H6Cl2O3	3.0±0.1	2.50	-	1.38
阿巴卡韦	Aldrich	C14H18N6O	14.9±0.1	0.39	n	2.09
醋丁洛尔	Aldrich	C18H28N2O4	13.8±0.2	1.53	+	2.76
乙酰氨基						
酚	USP	C8H9NO2	9.9±0.1	0.91	n	1.17
乙草胺	Aldrich	C14H20CINO2	1.3±0.5	3.50	n	2.14
沙丁胺醇	Aldrich	C13H21NO3	10.0±0.3	0.34	+	1.98
别嘌呤醇	Aldrich	C5H4N4O	9.2±0.5	0.35	n	0.88
安非他明	Aldrich	C9H13N	9.9±0.1	1.8	+	1.24
阿替洛尔	Aldrich	C14H22N2O3	13.9±0.2	0.43	+	2.18
阿替洛尔						
酸	Aldrich	C14H21N1O4	4.4±0.1	-1.24	Z	2.14
阿特拉津	Aldrich	C8H14Cl1N5	2.3±0.1	1.76	n	1.62
苯并三唑						
甲基-1H-	Aldrich	C7H7N3	8.7±0.4	1.81	n	1.01
除草定	Aldrich	C9H13BrN2O2	8.8±0.4	1.69	Z	1.63
安非他酮	Cerilliant	C13H18CINO		3.27	+	1.94
咖啡因	USP	C8H10N4O2	0.5±0.7	-0.55	n	1.36
卡马西平	Aldrich	C15H12N2O	13.9±0.2	2.77	n	1.81
西维因	Aldrich	C12H11NO2	12.0±0.5	2.96	n	1.54
克百威	Aldrich	C12H15NO3	12.3±0.5	1.30	n	1.69
氯草敏	Aldrich	C10H8Cl1N3O1	0.7±0.2	1.11	n	1.52
对氯间二						
甲酚	Aldrich	C8H9ClO	9.8±0.2	3.30	n	1.18
西咪替丁	Aldrich	C10H16N6S	14.1±0.1	-0.29	n	1.96
氯贝酸	Aldrich	C10H11ClO3	3.2±0.1	2.90	-	1.54
可待因	Cerilliant	C18H21NO3	13.4±0.2	1.34	+	2.21
可替宁	Cerilliant	C10H12N2O	4.7±0.1	0.21	n	1.39
DEET	Aldrich	C12H17NO	$-1.4\pm0.7$	2.50	n	1.68
二嗪磷		C12H21N2O3P1				
	Aldrich	S1	$1.2\pm0.3$	4.19	n	2.31

图80

					pH = 7.4	
化合物名				LogKo	时的电	McGowan
称	供应商	化学式	pKa	w	荷状态	体积
双氯芬酸	Aldrich	C14H11Cl2N1O2	4.2±0.1	4.60	-	2.03
乐果	Aldrich	C5H12NO3PS2	$14.4 \pm 0.5$	-1.48	n	1.58
敌草隆	Aldrich	C9H10Cl2N2O1	13.6±0.7	2.30	n	1.60
依法韦仑	Aldrich	C14H9ClF3NO2	$10.2 \pm 0.4$	5.15	n	1.89
红霉素	Aldrich	C37H67NO13	13.1±0.7	2.60	+	5.77
雌酮	Aldrich	C18H22O2	$10.3 \pm 0.4$	4.31	n	2.16
法莫替丁	Aldrich	C8H15N7O2S3	7.5±0.4	-1.95	+	2.26
氟康唑	Aldrich	C13H12F2N6O	11.0±0.3	0.56	n	2.01
氟西汀	Aldrich	C17H18F3NO	$10.1 \pm 0.1$	4.17	+	2.24
吉非罗齐	Aldrich	C15H22O3	$4.8 \pm 0.5$	4.39	-	2.12
氢可酮	Cerilliant	C18H21NO3	8.5±0.2	1.96	+	2.21
布洛芬	Arcos					
	Organics	C13H18O2	4.4±0.1	3.84	-	1.78
吡虫啉	Aldrich	C9H10CIN5O2	7.2±0.2	-0.59	Z	1.68
碘普罗胺	Aldrich	C18H24I3N3O8	$10.6 \pm 0.7$	-0.44	Z	3.82
碘苯腈	Aldrich	C7H3I2NO	$5.0\pm0.2$	3.38	-	1.45
异丙隆	Aldrich	C12H18N2O1	15.1±0.7	2.57	n	1.78
酮洛芬	Aldrich	C16H14O3	4.2±0.1	3.61	-	1.98
利谷隆	Aldrich	C9H10Cl2N2O2	12.1±0.7	2.30	n	1.66
马拉氧磷	Aldrich	C10H19O7PS	N.A	0.97	n	2.21
MCPA	Aldrich	C9H9ClO3	3.1±0.1	2.41	-	1.39
氯丙酸	Aldrich	C10H11ClO3	3.2±0.1	2.98	-	1.54
眠尔通	Cerilliant	C9H18N2O4	13.1±0.5	0.93	n	1.73
灭多威	Aldrich	C5H10N2O2S	13.3±0.5	0.72	n	1.21
异丙甲草						
胺	Aldrich	C15H22CINO2	$1.5 \pm 0.5$	3.45	n	2.28
美托洛尔	Aldrich	C15H25NO3	13.9±0.2	1.76	+	2.26
嗪草酮	Aldrich	C8H14N4O1S1	$-0.2\pm0.2$	1.96	n	1.62
禾大壮	Aldrich	C9H17NOS	$-1.2\pm0.2$	2.34	n	1.55
吗啡	Cerilliant	C17H19O3	9.5±0.4	0.90	+	2.06
纳多洛尔	Aldrich	C17H27NO4	13.9±0.2	0.87	+	2.49
萘普生	Aldrich	C14H14O3	4.8±0.3	2.99	-	1.78
奥卡西平	Aldrich	C15H12N2O2	13.7±0.2	1.82	n	1.87
氧苯酮	Aldrich	C14H12O3	7.6±0.4	3.62	-	1.74
副黄嘌呤	Aldrich	C7H8N4O2	8.5±0.5	0.09	n	1.22

图80(续)

55/74 页

					pH = 7.4	
				LogKo	时的电	McGowan
化合物名称	供应商	化学式	pKa	w	荷状态	体积
喷昔洛韦	Aldrich	C10H15N5O3	14.4±0.1	-1.69	n	1.80
己酮可可碱	Aldrich	C13H18N4O3	$0.5\pm0.7$	0.23	n	2.08
PFBA	Aldrich	C4HF7O2	0.4±0.1	2.31	-	0.87
PFOA	Aldrich	C8HF15O2	0.5±0.1	5.11	-	1.58
苯妥英	Aldrich	C15H12N2O2	8.3±0.1	3.40	Z	1.87
黄体酮	Aldrich	C21H30O2	N.A	4.15	n	2.62
扑灭通	Aldrich	C10H19N5O	4.4±0.41	1.75	n	1.84
毒草胺	Aldrich	C11H14CINO	0.3±0.5	2.39	n	1.66
雷尼替丁	USP	C13H22N4O3S	8.4±0.3	0.99	z	2.40
环草隆	Aldrich	C14H20N2O	12.4±0.4	3.27	n	1.95
西玛津	Aldrich	C7H12CIN5	2.7±0.1	0.63	n	1.48
西他列汀	Aldrich	C16H15F6N5O	7.2±0.1	1.26	+	2.44
三氯蔗糖	Aldrich	C12H19Cl3O8	12.5±0.7	-0.47	n	2.42
磺胺甲恶唑	Aldrich	C10H11N3O3S	5.8±0.5	0.79	-	1.72
磺胺噻唑	Aldrich	C9H9N3O2S2	7.2±0.1	0.98	-	1.69
TCEP	Aldrich	C6H12Cl3O4P	N.A	2.11	n	1.76
睾酮	Aldrich	C19H28O2	15.1±0.6	3.37	n	2.38
曲马多	Cerillian					
	t	C16H25NO2	14.5±0.4	2.45	+	2.23
磷酸三丁酯	Aldrich	C12H27O4P	N.A	4.09	n	2.24
三氯生	Aldrich	C12H7Cl3O2	7.8±0.4	4.98	n	1.81
甲氧苄啶	Aldrich	C14H18N4O3	7.0±0.1	0.89	+	2.18
缬沙坦	USP	C24H29N5O3	3.6±0.1	5.27	-	3.41
文拉法辛	USP	C17H27NO2	14.8±0.2	2.74	+	2.37
华法林	Aldrich	C19H16O4	4.5±1.0	3.52	-	2.31

图80(续)

化合物名称	精确质量	电离模式	停留时间(分钟)	定量限 (ng/l)
2,4-D	219.97	负	14.03	10.00
阿巴卡韦	286.15	正	9.25	5.00
醋丁洛尔	336.20	正	10.11	5.00
对乙酰氨基酚	151.06	正	8.32	10.00
乙草胺	269.12	正	16.20	10.00
沙丁胺醇	239.15	正	8.12	5.00
别嘌呤醇	136.04	正	7.35	200.00
安非他明	135.10	正	9.30	5.00
阿替洛尔	266.16	正	8.16	5.00
阿替洛尔酸	267.15	正	9.24	5.00
阿特拉津	215.09	正	13.17	5.00
苯并三唑甲基-1H	133.06	正	11.12	5.00
除草定	260.02	正	12.03	10.00
安非他酮	239.11	正	10.92	5.00
咖啡因	194.08	正	9.44	5.00
卡马西平	236.09	正	12.55	5.00
西维因	201.08	正	12.52	10.00
克百威	221.11	正	12.02	5.00
氯草敏	221.04	正	10.62	5.00
对氯间二甲酚	156.03	负	15.26	200.00
西咪替丁	252.12	正	8.31	5.00
氯贝酸	214.04	负	14.70	10.00
可待因	299.15	正	8.52	10.00
可替宁	176.09	正	6.93	50.00
DEET	191.13	正	13.31	5.00
二嗪磷	304.10	正	17.47	5.00
双氯芬酸	295.02	正	17.36	10.00
乐果	229.00	正	10.52	5.00
敌草隆	232.02	正	13.88	10.00
依法韦仑	315.03	正	17.39	10.00
红霉素	733.46	正	13.20	200.00
此隹酮	270.16	正	11.72	5.00
法莫替丁	337.04	正	8.29	10.00
氟康唑	306.10	正	10.43	50.00
氟西汀	309.13	正	14.06	10.00
吉非罗齐	250.16	正	19.30	10.00
氢可酮	299.15	正	8.82	5.00
布洛芬	206.13	正	17.76	10.00
吡虫啉	255.05	正	10.06	5.00
碘普罗胺	790.87	正	8.43	5.00
碘苯腈	370.83	负	14.26	5.00
异丙隆	206.14	正	13.56	5.00
酮洛芬	254.09	正	14.30	10.00

化合物名称	精确质量	电离模式	停留时间 (分钟)	定量限(ng/l)
利谷隆	248.01	正	14.87	10.00
马拉氧磷	314.06	正	12.06	5.00
MCPA	200.02	负	14.37	5.00
氯丙酸	214.04	负	15.60	5.00
眠尔通	218.13	正	11.28	10.00
灭多威	162.05	正	9.20	5.00
异丙甲草胺	283.13	正	16.35	5.00
美托洛尔	267.18	正	10.23	5.00
嗪草酮	214.09	正	11.99	5.00
禾大壮	187.10	正	15.37	5.00
吗啡	285.14	正	7.52	10.00
纳多洛尔	309.19	正	9.40	5.00
萘普生	230.09	正	14.83	5.00
奥卡西平	252.09	正	11.61	10.00
氧苯酮	228.08	正	16.72	50.00
副黄嘌呤	180.06	正	8.78	10.00
喷昔洛韦	253.12	正	8.34	5.00
己酮可可碱	278.14	正	10.54	5.00
PFBA	213.99	负	10.70	10.00
PFOA	413.97	负	16.99	5.00
苯妥英	252.09	正	12.36	5.00
黄体酮	314.22	正	17.29	10.00
扑灭通	225.16	正	11.62	5.00
毒草胺	211.08	正	13.39	5.00
雷尼替丁	314.14	正	8.24	10.00
环草隆	232.16	正	14.84	10.00
西玛津	201.08	正	11.92	5.00
西他列汀	407.12	正	10.42	10.00
三氯蔗糖	396.01	负	9.90	5.00
磺胺甲恶唑	253.05	正	10.00	10.00
磺胺噻唑	255.01	正	8.58	10.00
TCEP	283.95	正	12.19	5.00
睾酮	288.21	正	15.40	5.00
曲马多	263.19	正	10.11	5.00
磷酸三丁酯	266.16	正	18.87	5.00
三氯生	287.95	负	19.36	10.00
甲氧苄啶	290.14	正	9.21	5.00
缬沙坦	435.23	正	15.60	10.00
文拉法辛	277.20	正	11.28	10.00
华法林	308.10	正	15.27	5.00

图81 (续)

化合物名称	K <sub>obs</sub> [g m	K <sub>obs</sub> [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]		去除-5分钟 [%]		去除-30分钟 [%]		瞬时吸收[%]	
	CCAC	P-CDP	CCAC	P-CDP	CCAC	P-CDP	CCAC	P-CDP	
24.0	11.0	0.0	$43.3 \pm$	2.2 ±	$76.8 \pm$	4.7 ±	$43.4 \pm$	3.7 ±	
2,4-D	11.0	(72.9)	3.4	5.0	1.6	3.0	4.1	4.8	
阿田上主	14.0	141.0	$56.2 \pm$	$90.4 \pm$	88.1 ±	94.6±	$50.8 \pm$	$98.9 \pm$	
中一一	14.0	141.8	2.7	3.9	1.9	0.3	0.3	5.2	
醋丁洛尔	19	586.88	$61.2 \pm$	64.1 ±	$97 \pm$	$82.6 \pm$	$72.5 \pm$	$99.9 \pm$	
	1.9	500.00	4.4	16.1	0.6	10.1	0.0	5.2	
乙酰氨基酚	13.9	0.0 (-	$32.4 \pm$	6.8 ±	$56.1 \pm$	$0.6 \pm$	$57.8 \pm$	$0.0 \pm$	
口机风生的	15.5	772.6)	7.6	2.8	6.9	1.8	9.0	3.9	
乙草胺	13.0	61.9	$59.7 \pm$	$51.7 \pm$	$90.9 \pm$	$59.3 \pm$	$53.5 \pm$	$66.0 \pm$	
	15.0	01.5	4.5	4.1	0.8	2.1	5.7	4.5	
沙丁胺醇	0 (-	151.0	$0.0 \pm$	$74.2 \pm$	$0.2 \pm$	$79.2 \pm$	$23.5 \pm$	$91.8 \pm$	
12 1 戊时	1775.1)	151.0	9.0	3.9	6.1	4.3	1.9	10.0	
别画吟碹	26.4	373	$32.9 \pm$	$1.1 \pm$	$47.5 \pm$	$6.3 \pm$	53 ±	0 + 7.0	
71.2.4日子	20.4	57.5	11.0	13.1	4.8	3.6	13.1	0 ± 7.0	
安非他明	0 (-	73712.2	0 + 71	$75.5 \pm$	$0 \pm$	$72.4 \pm$	$33.4 \pm$	$97.1 \pm$	
X4F10-01	4485.5)	15112.2	0 ± 7.1	16.5	11.2	9.9	0.7	9.0	
阿基洛尔	5.0	182.8	$16.7 \pm$	$83.3 \pm$	$45.2 \pm$	$88.5 \pm$	$44.4 \pm$	$97.1 \pm$	
PJ E TO / I	5.0	102.0	8.1	6.6	4.3	2.1	0.6	5.8	
阿基次尔酚	16.3	857	$34.6 \pm$	$76.4 \pm$	$57.8 \pm$	$82.3 \pm$	$42.3 \pm$	$94.2 \pm$	
时日们取	10.5	05.7	1.5	3.9	3.6	2.0	1.2	4.8	
阿特拉津	147	177 1	$44.6 \pm$	$17.6 \pm$	$75.7 \pm$	$22.2 \pm$	$43.7 \pm$	$29.2 \pm$	
1010121-	1	177.1	1.5	4.8	1.7	4.9	4.8	6.0	
苯并三唑甲	21.0	201.1	$60.4 \pm$	$15.5 \pm$	$82.9 \pm$	$18.2 \pm$	$56.2 \pm$	$27.1 \pm$	
基-1H	21.0	201.1	1.8	2.1	1.0	5.0	4.4	5.6	
除苜完	16.9	612.7	$39.4 \pm$	$8.7 \pm$	$64.2 \pm$	$8.8 \pm$	44.7 ±	$6.9 \pm$	
小千九	10.7	012.7	2.6	4.3	2.8	6.07	4.1	4.4	
盐酸安非他	2.1	51847	$20.7 \pm$	$59.6 \pm$	$67.0 \pm$	$71.6 \pm$	$46.6 \pm$	$99.7 \pm$	
西同	5.1	5104.7	2.6	13.1	6.4	4.1	0.1	5.8	
nia niti col	12.0	207.0	$44.7 \pm$	$0.7 \pm$	77.5 ±	5.5 ±	61.1±	$0.0 \pm$	
咖啡F凸	13.0	207.9	19.0	6.7	3.4	6.5	12.1	6.4	
上口西亚	12.0	225 1	$56.2 \pm$	$15.1 \pm$	$86.3 \pm$	$18.0 \pm$	$56.3 \pm$	$26.6 \pm$	
下与四十	15.0	333.1	5.4	2.9	1.4	3.6	1.8	4.7	
西雄田	16.9	1405 0	$49.0 \pm$	$11.3 \pm$	$77.2 \pm$	$12.7 \pm$	49.6±	$17.7 \pm$	
四班囚	10.8	1483.8	1.8	3.9	1.5	6.3	1.8	7	
古石武	15.2	0.0 (-	40.3 ±	4.8 ±	67.3 ±	3.2 ±	45.3 ±	4.9 ±	
兄日威	13.2	980.1)	1.9	1.6	2.2	5.6	1.8	5.5	
复古岛	14.2	264.0	56.6±	$23.9 \pm$	86.3 ±	25.4 ±	54.7±	$29.6 \pm$	
<b>永</b> 早	14.3	364.9	5.7	2.6	1.6	2.9	6.2	5.9	

化合物名称	$K_{obs}$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]		去除-5分钟 [%]		去除-30分钟 [%]		瞬时吸收[%]	
对氯间二甲	10.6	<b>53</b> 0	$47.4 \pm$	$10.1 \pm$	77.9 ±	$19 \pm$	$45.4 \pm$	$7.5 \pm$
酚	10.6	52.8	4.9	15.5	1.0	16.4	7.2	3.6
	10-	100.0	$58.8 \pm$	86.5±	85.5 ±	92.4 ±	$56.5 \pm$	$99.8 \pm$
四咪替	18.7	100.9	6.9	5.3	1.3	0.5	0.5	3.1
复豆酸	16.0	0.0 (-	$36.8 \pm$	2.5 ±	60.4 ±	4.5 ±	35.4±	2.3 ±
<b>录贝</b> 酸	16.8	112.9)	3.1	5.6	0.5	7.3	1.2	2.4
司法国	10.8	1501.2	$22.2 \pm$	90.6 ±	$59.8 \pm$	$94.3 \pm$	$41.2 \pm$	$100 \pm$
可有因	19.0	1301.2	6.9	12.7	4.2	1.3	0.3	5.7
可恭宁	17.8	239.3	$32.1 \pm$	$26.8 \pm$	$50.3 \pm$	$25.2 \pm$	$40.6 \pm$	42 ±
1 1 1	17.0	237.5	9.5	5.1	1.7	4.0	5.6	6.3
DEET	16.8	577 9	$39.0 \pm$	$12.1 \pm$	$66.7 \pm$	$13 \pm$	$42.6 \pm$	$20.5 \pm$
	10.0	577.5	1.1	2.8	3.1	2.9	3.2	4.6
二噻磷	26.3	194.7	$72.5 \pm$	$90.3 \pm$	$96.8 \pm$	94.6±	$60.3 \pm$	$98.4 \pm$
			1.4	5.3	0.0	0.9	0.4	6.3
双氯芬酸	6.4	46.4	$48.0 \pm$	$32.4 \pm$	88.1 ±	$40.4 \pm$	43.1±	77.8±
		0.0 (	3.7	4.4	1.5	2.8	3.5	3.9
乐果	11.1	0.0 (-	$21.5 \pm$	$7.0 \pm$	55.6±	4.9 ±	$50.3 \pm$	$9.3 \pm$
		248.1)	22.0	4.4	8.5	8.2	10.2	9.3
敌草隆	21.8	122.4	75.9 ±	81.6±	96.7 $\pm$	$86.8 \pm$	$63.6 \pm$	93.4±
			2.0	3.5	0.3	1.0	1.5	5.6
依法韦仑	25.1	170.6	$65.2 \pm$	$82.0 \pm$	$95.7 \pm$	$87.9 \pm$	$56.8 \pm$	$95.0 \pm$
			4.5	6.0	0.4	70.4	1.3	0.4
红霉素	14.4	171.9	39.1 ±	$00.0 \pm$	$92.0 \pm 2.0 \pm$	$79.4 \pm$	$00.4 \pm$	$100 \pm$
			66.2 ±	15.2 55.5 ±	2.0	5.7 64.0±	$61.1 \pm$	$72.4 \pm$
雌酮	16.8	67.4	$20.2 \pm$	53.5 ±	90.2 ±	04.9±	$1.1 \pm 1.2$	75.4±
			$\frac{2.9}{74.2+}$	87 <i>4</i> +	0.5	4.1	4.2	3.9
法莫替丁	26.1	107.4	4.0	62	03	0.7	03.4 ±	25
			43.5 +	6.5+	743 +	7.8 +	$51.8 \pm$	57 +
氟康唑	11.8	329.4	2.4	4.7	1.7	2.7	3.4	5.5
			12.3 ±	46.8±	71.2 ±	$66.3 \pm$	79.2 ±	$100 \pm$
盐酸氟西汀	2563.0	137.0	37.0	10.7	7.7	6.4	0.0	5.53
	0.1	1.42.0	54.6 ±	76.1±	93.9 ±	79.2 ±	47.7 ±	$97.8 \pm$
古非罗介	8.1	143.0	4.3	7.7	1.3	5.4	0.6	4.2
有可配	167	1506.0	$22.2 \pm$	89.8±	59.8 ±	94.1±	$40.3 \pm$	$98.6 \pm$
圣门即	10.7	1506.9	6.9	14.8	4.2	1.7	0.3	5.6
<b></b>	2.0	12.7	$20.9 \pm$	9.1 ±	$62.5 \pm$	$25.5 \pm$	$38.2 \pm$	$48.7 \pm$
川伯分	2.9	45.7	4.1	7.5	3.9	10.7	9.3	6.6
吡古林	15.1	224.8	$56.8 \pm$	$26.9 \pm$	$85.8 \pm$	$29.3 \pm$	53.1±	$39.4 \pm$
**心玉**/	15.1	224.0	1.6	3.3	1.6	2.6	3.9	4.4
砷善罗胺	5.0	73.0	$32.0 \pm$	$6.9 \pm$	$72.4 \pm$	$7.7 \pm$	$57.5 \pm$	$1.8 \pm$
「「日ク」以	5.0	13.9	10.5	6.5	7.7	7.3	13.2	2.4
砷苯腈	6.8	9915.0	$47.2 \pm$	$7.3 \pm$	$85.9 \pm$	$8.2 \pm$	$50.8\pm$	$57.5 \pm$
四天 4 月	0.0	7715.0	4.7	4.8	0.2	3.4	3.9	2.6
显丙隆	15.3	84.6	$55.9 \pm$	$61.0 \pm$	$86.1 \pm$	$67.9 \pm$	$54.3 \pm$	$75.1 \pm$
771/11/生	15.5	0.40	3.4	4.1	1.5	2.1	4.5	4.3

## 图82(续)

化合物名称	K <sub>obs</sub> [g	mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	去除-5分	去除-5分钟 [%]		去除-30分钟 [%]		瞬时吸收[%]	
画波 艾	06	269 7	$49.8 \pm$	$23.8 \pm$	$87.2 \pm$	$25.3 \pm$	43.8	$68.7 \pm$	
即谷分	8.0	208.7	5.1	2.9	1.3	4.5	± 5.1	4.4	
利公政	24.4	142.2	$77.3 \pm$	$89.0 \pm$	97.5 ±	$93.4 \pm$	64.3	$97.2 \pm$	
村台陸	24.4	143.3	3.7	4.1	0.1	0.7	$\pm 0.6$	5.0	
可长点涨	10.7	250.4	$46.8 \pm$	$24.4 \pm$	$78.0 \pm$	$25.6 \pm$	49.3	$44.0 \pm$	
与拉彰网	12.7	339.4	1.9	3.0	2.2	3.9	$\pm 4.7$	4.8	
MCDA	11.0	0.0	$43.8 \pm$	$0.0 \pm$	$74.8 \pm$	$1.2 \pm$	42.2	7.6 ±	
MCPA	11.9	(255.6)	2.6	4.6	0.9	5.6	± 2.9	3.6	
复玉酚	11.2	0.0	$38.8 \pm$	$0.0 \pm$	$74.0 \pm$	$0.0 \pm$	40.6	3.7 ±	
录门的	11.2	(1997.2)	1.2	2.3	1.6	7.0	$\pm 3.8$	2.4	
眼友通	15.0	0.0 (-	$34.9 \pm$	5.1 ±	57.5 ±	$2.2 \pm$	48.1	3.1 ±	
<b></b>	15.9	405.0)	4.7	6.1	2.2	4.3	$\pm 8.3$	7.7	
			247+	0.0 +	471+	0.0.+	53.9	0.0 +	
灭多威	17.6	0.0 (-98.6)	$24.7 \pm 7.6$	$0.0 \pm 10.3$	$47.1 \pm 63$	$0.0 \pm 11.4$	±	$0.0 \pm$	
			7.0	10.5	0.5	11.4	10.3	5.7	
長五田甘陀	11.0	50.5	$58.6 \pm$	$56.7 \pm$	91.1 ±	$64.3 \pm$	53.6	$71.4 \pm$	
开闪下手放	11.9	59.5	2.9	4.6	1.2	2.2	$\pm 5.0$	4.2	
羊圫次尔	17	1622.2	$40.0~\pm$	$85.8 \pm$	$83.3 \pm$	$91.1 \pm$	60.6	$99.7 \pm$	
天兀佰小	1.7	1055.2	3.9	20.1	3.1	2.8	$\pm 0.1$	6.0	
医首酮	19.9	125.2	$36.8 \pm$	$12.7 \pm$	$58.9 \pm$	$13.6 \pm$	41.9	$17.8 \pm$	
常午明	10.0	455.5	0.9	3.2	2.5	4.5	$\pm 3.8$	5.5	
王十十	15 5	212.6	$52.7 \pm$	$32.4 \pm$	$79.3 \pm$	$35.9 \pm$	51.0	47.7 ±	
不入江	15.5	212.0	2.5	2.8	1.8	3.4	$\pm 5.7$	4.9	
미리,미네노	2 1	162.1	$15.2 \pm$	$80.5 \pm$	$41.8 \pm$	$86.3 \pm$	45.3	$96.1 \pm$	
	5.1	102.1	13.0	5.2	3.0	2.9	$\pm 1.0$	3.0	
纳名次尔	2.2	107.6	$31.1 \pm$	$85.9 \pm$	$69.5 \pm$	$91.4 \pm$	56.0	$98.5 \pm$	
和夕田小	2.2	197.0	1.8	7.8	5.0	2.0	$\pm 0.3$	4.9	
去並止	10.5	573	$52.5 \pm$	$41.0 \pm$	$89.2 \pm$	$51.7 \pm$	43.3	$88.9 \pm$	
<b>本日工</b>	10.5	57.5	4.0	6.1	1.0	7.0	± 2.1	4.9	
<b>悤卡而平</b>	14.5	60.3	$59.9 \pm$	$12.1 \pm$	$90.3 \pm$	$20.8 \pm$	52.1	$14.6 \pm$	
<u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u>	14.5	00.5	4.5	11.1	5.0	2.6	$\pm 1.8$	4.9	
氨苯酮	116.1	927.3	$91.5 \pm$	$94.7 \pm$	99.4 ±	$92.8 \pm$	76.4	$99.6 \pm$	
	110.1	,21.5	2.3	15.4	0.0	6.8	$\pm 0.2$	5.3	
副黄嘾吟	153	0.0 (60.9)	$47.5 \pm$	$0.1 \pm$	$71.8 \pm$	$2.4 \pm$	58.2	$5.6 \pm$	
町风 赤 マ	10.0	0.0 (00.5)	8.0	5.2	4.7	7.1	$\pm 6.7$	6.0	
· 唐 書 次 主	163	102.7	$57.8 \pm$	$87.4 \pm$	$88.2 \pm$	$92.8 \pm$	59.1	$98.6 \pm$	
1 日1日 反	10.5	102.7	6.9	4.9	2.9	0.6	$\pm 0.2$	4.2	
己酮可可碱	137	1780.0	$62.4 \pm$	$25.6 \pm$	$94.7 \pm$	$23.8 \pm$	55.9	$33.1 \pm$	
	13.7	1700.0	6.9	2.4	0.4	3.9	$\pm 6.3$	5.3	
PFRA	29.0	0.0	$20.5 \pm$	$0.0 \pm$	$32.3 \pm$	$0.3 \pm$	28.2	$8.4 \pm$	
IIDA	27.0	(6538.3)	5.9	5.3	4.4	7.8	± 5.4	7.7	
PEOA	9.0	0.0 (-	$39.0 \pm$	$0.0 \pm$	$71.5 \pm$	$0.0 \pm$	35.4	$8.0 \pm$	
ITOA	9.9	10733.6)	5.5	6.3	1.1	4.0	$\pm 3.1$	4.0	

图82(续)

化合物名称	$K_{obs}$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]		去除-5分钟[%]		去除-30分钟 [%]		瞬时吸收[%]	
士灭士	11.0	244.0	$44.4 \pm$	$19.2 \pm$	$78.9 \pm$	$22.1 \pm$	47.9	31.7
~ 女 矢	11.0	244.0	12.0	6.2	2.5	5.8	±4.7	$\pm 5.9$
畫休酮	12 7	222.2	$84.7 \pm$	94.1 ±	99.3 ±	$97.0 \pm$	$74.2 \pm$	99.3
與伴們	45.7	222.5	1.7	3.8	0.1	0.1	0.2	± 4.7
北立通	14.4	170.5	$40.4 \pm$	91.5 ±	$73.0 \pm$	95.1 ±	42.7 ±	97.9
<b>扩</b> 火迪	14.4	179.5	2.5	4.0	1.8	1.1	0.5	$\pm 3.8$
志古応	17.0	2055.4	$43.6 \pm$	14.4 ±	$70.2 \pm$	$16.0 \pm$	45.1 ±	23.1
母早放	17.0	2055.4	1.3	4.0	1.8	2.9	6.7	$\pm 4.6$
盐酸雷尼替	16.5	02464	41.5 ±	71.2 ±	$84.4 \pm$	$72.0 \pm$	42.2 ±	99.3
Т	16.5	9346.4	4.5	3.6	4.2	0.3	0.2	$\pm 15$
			$63.2 \pm$	62.6 ±	92.5 ±	70.2 ±	$55.9 \pm$	78.5
5 环草隆	14.3	73.7	3.4	3.2	0.9	1.9	3.8	$\pm 4.7$
			68.6±	11.3 ±	95.0±	$12.7 \pm$	58.2.±	82.6
西坞津	18.3	1477.0	3.7	3.9	0.5	6.3	3.1	$\pm 6.2$
			53.6±	62.6 ±	93.7±	72.5 ±	69.0±	99.9
西他列汀	2.0	1538.2	3.6	12.3	1.2	2.5	0.0	$\pm 5.4$
			$38.6 \pm$	$13.9 \pm$	74.5 ±	14.1 ±	53.9±	10.8
三氯蔗糖	三氯蔗糖   10.3	114.0	18	10.9	2.7	10.0	12.2	$\pm 4.1$
			35.9±	$25.7 \pm$	71.1 ±	$26.9 \pm$	43.4 ±	41.7
傾胺甲恶唑	磺胺甲恶唑   10.0	341.5	14.0	3.6	4.1	3.8	5.0	$\pm 4.5$
THE R. A. MART MILE	1.0.1	100-0	$50.7 \pm$	$14.3 \pm$	83.2 ±	15.9 ±	53.0 ±	20.9
傾胺噻唑	磺胺噻唑 10.4	1097.2	7.7	4.6	2.8	2.7	2.6	$\pm 3.6$
-			$41.2 \pm$	$10.9 \pm$	$66.9 \pm$	$12.8 \pm$	$48.9 \pm$	15.7
ТСЕР	15.1	240.2	0.5	2.7	2.4	3.5	5.4	$\pm 6.1$
rin TC1	1 4 7		71.1 ±	$79.5 \pm$	$98.4 \pm$	$86.4 \pm$	$60.8 \pm$	91.2
墨啊	16.5	74.3	2.9	4.2	0.2	1.3	2.2	$\pm 4.6$
.11. 17. 4			$11.5 \pm$	$66.6 \pm$	$46.5 \pm$	81.0 ±	38.1±	99.4
田马多	5.1	5239.8	1.8	12.1	6.4	6.7	0.2	$\pm 5.3$
	10.1		$60.2 \pm$	$61.4 \pm$	92.6 ±	$70.5 \pm$	55.0 ±	82.5
	12.1	55.6	3.1	5.7	1.2	2.1	3.2	$\pm 5.6$
	264.0	752.4	92 ±	92.3 ±	99.5 ±	95.3 ±	79.6±	99.7
二泉王	264.0	753.4	2.3	7.1	0.0	0.8	0.1	$\pm 2.5$
	14.2	000.0	55.5±	95.1 ±	90.9 ±	97.9 ±	65.6±	100
甲氧苄啶	14.3	898.8	2.5	10.5	1.5	0.3	0.0	$\pm 5.3$
は舌いたよ口	20	07.0	$28.5 \pm$	12.5 ±	73.7 ±	$18.0 \pm$	27.5 ±	73.7
领沙坦	3.8	87.2	2.1	3.1	0.8	5.1	2.6	$\pm 3.4$
盐酸文拉法			$13.9 \pm$	$59.8 \pm$	51.8 ±	72.9 ±	38.9 ±	99.4
辛	5.5	5259.9	2.5	17.6	6.3	5.2	0.2	$\pm 6.0$
			41.9 +	46.5 +	84.3 +	58.2 +	37.9 +	73.2
华法林	6.3	35.5	4.0	3.6	1.7	2.9	5.2	$\pm 2.1$

图82(续)





图84







图87



图88



比例尺: 1 mm



图90



图91



图92





图94



图95
71/74 页

化合物名称	LogK∞	$\boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{H}}$	<b>β</b> <sup>H</sup>	$\pi^{\mathrm{H}}$	R	V	组别
2,4-D	0.45	0.50	0.60	1.24	1.09	1.38	确认组
阿巴卡韦	3.12	0.76	2.85	2.29	1.78	2.09	训练组
乙酰氨基酚	0.72	0.89	0.89	1.32	1.20	1.17	训练组
乙草胺	2.45	0.00	0.70	1.71	1.20	2.14	训练组
沙丁胺醇	2.21	1.08	1.90	1.45	1.31	1.98	确认组
别嘌呤醇	-0.49	0.74	1.07	1.58	1.46	0.88	训练组
阿替洛尔	2.79	0.45	1.72	1.54	1.48	2.18	训练组
阿替洛尔酸	3.00	0.69	1.54	1.37	1.13	2.14	确认组
阿特拉津	1.63	0.65	2.18	1.51	1.22	1.62	训练组
除草定	1.07	0.35	1.75	1.75	1.36	1.63	确认组
咖啡因	0.68	0.00	1.31	1.00	1.60	1.36	训练组
卡马西平	1.50	0.46	0.63	1.45	1.76	1.81	训练组
西维因	1.38	0.35	0.91	1.55	1.77	1.54	确认组
克百威	1.18	0.35	1.03	1.76	1.25	1.69	训练组
氯草敏	1.76	0.18	1.32	1.76	1.63	1.52	训练组
对氯	0.68	0.72	0.37	0.96	0.98	1.18	确认组
西咪替丁	2.85	0.59	2.27	2.41	1.43	1.96	确认组
氯仿酸	0.64	0.50	0.66	1.11	0.93	1.54	训练组
可待因	2.85	0.26	1.53	2.16	1.91	2.21	训练组
可替宁	1.56	0.00	1.21	1.46	1.15	1.39	确认组
DEET	1.33	0.00	0.84	1.42	0.93	1.68	训练组
二嗪磷	3.35	0.00	2.56	2.57	1.22	2.31	训练组
双氯芬酸	2.64	0.59	1.34	2.10	2.06	2.03	训练组
乐果	1.01	0.35	2.44	2.41	1.31	1.58	训练组
此重酮	2.45	0.55	0.82	1.55	1.54	2.16	训练组
法莫替丁	3.47	0.73	2.09	2.79	2.50	2.26	确认组
氢可酮	2.89	0.00	1.52	2.31	1.74	2.21	确认组
布洛芬	1.98	0.59	0.49	0.83	0.75	1.78	训练组
吡虫啉	1.75	0.17	1.53	1.98	1.56	1.68	训练组
碘苯腈	1.67	0.50	0.30	1.48	2.07	1.45	确认组
酮洛芬	2.20	0.59	0.86	1.77	1.53	1.98	训练组
马拉氧磷	2.20	0.00	2.90	2.51	0.61	2.21	训练组
MCPA	0.67	0.50	0.61	1.16	0.96	1.39	确认组

图96

109

72/74 页

化合物名称	LogK∞	$\boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{H}}$	β <sup>H</sup>	$\pi^{\mathrm{H}}$	R	V	组别
氯丙酸	0.42	0.50	0.63	1.12	0.95	1.54	训练组
眠尔通	0.52	0.91	0.68	0.58	0.48	1.73	训练组
灭多威	0.63	0.35	1.18	1.13	0.94	1.21	确认组
异丙甲草胺	2.50	0.00	0.72	1.67	1.19	2.28	训练组
嗪草酮	1.36	0.00	1.60	1.32	1.15	1.62	确认组
吗啡	2.43	0.55	1.54	2.06	1.99	2.06	训练组
纳多洛尔	2.84	0.70	1.87	1.62	1.51	2.49	确认组
萘普生	2.56	0.59	0.74	1.40	1.52	1.78	训练组
奥卡西平	1.83	0.35	1.00	2.03	2.01	1.87	训练组
副黄嘌呤	0.08	0.35	2.24	2.17	1.56	1.22	训练组
喷昔洛韦	2.79	1.23	2.84	2.69	2.05	1.80	训练组
己酮可可碱	1.75	0.00	1.65	1.47	1.73	2.08	训练组
PFOA	-0.03	0.83	0.33	-0.10	-0.99	1.58	确认组
苯妥英	1.67	0.60	2.02	2.19	2.23	1.87	确认组
黄体酮	2.96	0.00	0.89	1.43	1.19	2.62	训练组
毒草胺	1.46	0.00	0.52	1.54	1.16	1.66	训练组
盐酸雷尼替丁	2.20	0.20	1.93	1.92	1.54	2.4	训练组
环草隆	2.62	0.44	1.20	1.36	1.34	1.95	训练组
西玛津	1.38	0.65	2.16	1.55	1.23	1.48	训练组
磺胺甲恶唑	1.78	0.61	1.17	2.73	1.82	1.72	训练组
磺胺噻唑	1.40	0.61	1.33	2.71	2.17	1.69	确认组
TCEP	1.21	0.00	1.83	1.91	0.51	1.76	确认组
睾酮	2.99	0.35	0.86	1.28	1.22	2.38	训练组
磷酸三丁酯	2.63	0.00	1.85	1.44	0.13	2.24	训练组
三氯生	2.72	0.41	0.26	1.84	1.81	1.81	训练组
甲氧苄啶	2.61	0.65	1.84	2.88	1.95	2.18	确认组
华法林	2.66	0.35	1.49	2.57	2.10	2.31	训练组

图96(续)

110



图97



图98

112