



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112552512 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 01

(21) 申请号 202011428805.8

C02F 101/20 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.09

审查员 邱敏

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112552512 A

(43) 申请公布日 2021.03.26

(73) 专利权人 华南师范大学

地址 510006 广东省广州市番禺区外环西路378号华南师范大学化学学院

(72) 发明人 汪朝阳 庞楚明 罗时荷 曹西颖

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务有限公司 44205

专利代理师 齐键

(51) Int. Cl.

C08G 73/06 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

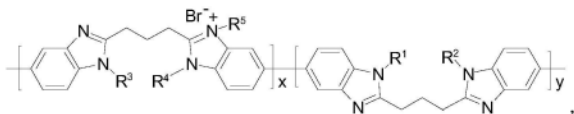
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

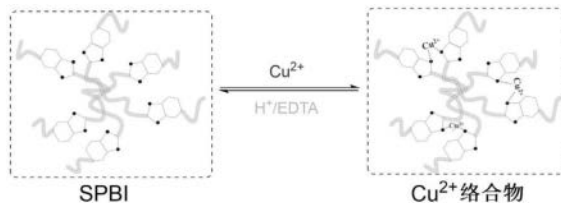
一种聚苯并咪唑衍生物及其制备方法和金属离子循环吸附的应用

(57) 摘要

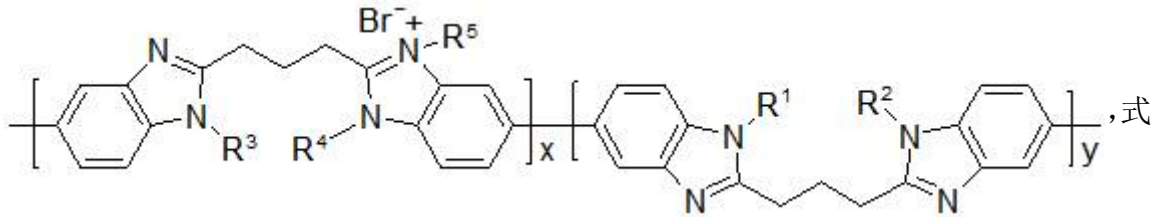
本发明公开了一种聚苯并咪唑衍生物及其制备方法和金属离子循环吸附的应用。本发明的聚苯并咪唑衍生物的主链结构为：



式中, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>均独立地选自-H或n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-, x为0~8的自然数, y为0~8的自然数, 且x和y不能同时为0。本发明的聚苯并咪唑衍生物的制备方法包括以下步骤: 1) 进行3, 3'-二氨基联苯胺和戊二酸的共聚反应, 得到聚苯并咪唑中间体; 2) 进行聚苯并咪唑中间体和1-溴戊烷的反应, 得到聚苯并咪唑衍生物。本发明的聚苯并咪唑衍生物对铜离子具有高效吸附性能, 并且可以通过光学信号指示吸附进程, 且在常见有机溶剂中的溶解性好, 制备简单, 成本低。



1. 一种聚苯并咪唑衍生物在铜离子吸附中的应用,其特征在于:所述聚苯并咪唑衍生物的主链结构为:



中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 均独立地选自-H或 $n-C_5H_{11}$ -, $R^5$ 为 $n-C_5H_{11}$ -, $x$ 为0~8的自然数, $y$ 为0~8的自然数,且 $x$ 和 $y$ 不能同时为0;所述聚苯并咪唑衍生物的数均分子量为1700g/mol~5600g/mol。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述聚苯并咪唑衍生物的制备方法包括以下步骤:

- 1) 进行3,3'-二氨基联苯胺和戊二酸的共聚反应,得到聚苯并咪唑中间体;
- 2) 进行聚苯并咪唑中间体和1-溴戊烷的反应,得到聚苯并咪唑衍生物。

3. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于:所述聚苯并咪唑衍生物的制备方法包括以下步骤:

1) 将3,3'-二氨基联苯胺、戊二酸和多聚磷酸混合,进行共聚反应,得到聚苯并咪唑中间体;

2) 将聚苯并咪唑中间体、1-溴戊烷和碱金属氢氧化物分散在溶剂中,进行反应,得到聚苯并咪唑衍生物。

4. 根据权利要求2或3所述的应用,其特征在于:步骤1)所述3,3'-二氨基联苯胺、戊二酸的摩尔比为1:1.0~1:1.5。

5. 根据权利要求2或3所述的应用,其特征在于:步骤1)所述共聚反应在160℃~180℃下进行,反应时间为48h~72h。

6. 根据权利要求2或3所述的应用,其特征在于:步骤2)所述聚苯并咪唑中间体、1-溴戊烷的摩尔比为1:0.1~1:5.0。

7. 根据权利要求2或3所述的应用,其特征在于:步骤2)所述反应在85℃~95℃下进行,反应时间为8h~12h。

8. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:步骤2)所述碱金属氢氧化物为NaOH、KOH中的至少一种。

## 一种聚苯并咪唑衍生物及其制备方法和金属离子循环吸附的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及吸附材料技术领域,具体涉及一种聚苯并咪唑衍生物及其制备方法和金属离子循环吸附的应用。

### 背景技术

[0002] 随着经济的发展及全球工业化进程的推进,环境问题日益突出,产生了大量富含重金属离子的废水。重金属非常难以被生物降解,相反却能在食物链的生物放大作用下成千百倍地富集,最后进入人体。重金属在人体内能和蛋白质及酶等发生强烈的相互作用,使它们失去活性,也可以在人体的某些器官中累积,造成慢性中毒。因此,发展金属离子吸附材料是十分必要的。

[0003] 文献已报道的金属离子吸附材料主要包括以下几种:

[0004] 1) 基于聚乙烯亚胺的吸附材料:以戊二醛为交联剂交联聚乙烯亚胺,然后对C=N进行还原,再进一步反应生成一种基于聚乙烯亚胺的交联二硫代氨基甲酸盐高分子吸附材料。该材料能够用于多种重金属离子(如 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ )的吸附,但由于聚乙烯亚胺的分子量不同对金属离子的吸附效果也不同,所以在实际应用中对于不同的工业废水,要求采用不同分子量的聚乙烯亚胺,而聚合反应往往难以控制,要想得到性能理想的吸附材料难度较大;

[0005] 2) 膜吸附材料:通过自由基聚合将功能基团接枝到聚偏氟乙烯链段上,获得具有金属离子吸附性能的两亲性共聚物,再利用相转化法将共聚物配成制膜液进行成膜,制得能分离 $\text{Cu}^{2+}$ 的正渗透膜。该材料具有高效的分离效果,但制备过程较为复杂,成本较高;

[0006] 3) 基于氧化石墨烯的吸附材料:在常温条件下进行氧化石墨烯(GO)和三乙烯四胺(TETA)的反应制得GO-TETA,再与氰酸钾反应制得能用于 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的氧化石墨烯吸附材料。该材料能重复利用,但相关报道实际上没有对重复利用的措施或方法进行详细的说明;

[0007] 4) 基于聚丙烯腈的吸附材料:在高温条件下进行聚丙烯腈与硫聚合生成聚丙烯腈-硫聚合物,并通过热溶剂粘结法将其固定于三聚氰胺海绵骨架结构中,获得能选择性吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的材料。该材料借助电解池能实现对铜的回收,并能与沉淀法、吸附法、电解法多元结合,实现对金属污染的绿色治理;

[0008] 5) 基于赖氨酸二酮哌嗪的吸附材料:通过Michael加成反应介导的反悬浮聚合实现赖氨酸二酮哌嗪、乙烯二胺与N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的共聚,得到降解可控的 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附材料。该材料对 $\text{Cu}^{2+}$ 具有较好的吸附效果,并且能够抵抗水解,防止 $\text{Cu}^{2+}$ 被释放;

[0009] 6) 微凝胶吸附材料:在甲基丙烯酸缩水甘油酯作用下,使碳量子点功能化,并被稳定地固定在微凝胶网络中,得到具有检测和吸附金属离子的双功能材料。该材料能够实现对于 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 三种金属离子的灵敏检测,对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附能力较强,且能够实现重复利用,但对 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 的吸附效果较差。

[0010] 最近,Wang课题组通过水解的聚丙烯酰胺与支化聚乙烯亚胺的转酰胺化反应合成

了一种生物相容的多齿状水凝胶。该多孔水凝胶对混合金属离子的最大吸附容量为482.2mg/g,并且能重复使用,5次后其吸附效率仍保持在85%以上,但缺少在吸附过程中的信号指示,需要额外的仪器或设备对吸附信号进行指示。

[0011] 综上所述,现有的金属离子吸附材料种类繁多,多为基于不同功能单元的聚合物材料,大部分都存在制备方法十分复杂、生产成本低、难以实现量化生产的问题,且仅有部分能用于重金属离子的循环吸附,此外,对于吸附信号也没有指示。

## 发明内容

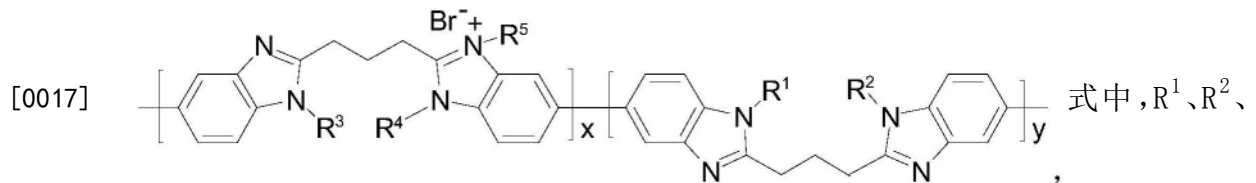
[0012] 本发明的目的之一在于提供一种聚苯并咪唑衍生物。

[0013] 本发明的目的之二在于提供上述聚苯并咪唑衍生物的制备方法。

[0014] 本发明的目的之三在于提供上述聚苯并咪唑衍生物用于金属离子循环吸附的应用。

[0015] 本发明所采取的技术方案是:

[0016] 一种聚苯并咪唑衍生物,主链结构为:



[0018] 优选的,所述聚苯并咪唑衍生物为数均分子量为1700g/mol~5600g/mol。

[0019] 上述聚苯并咪唑衍生物的制备方法包括以下步骤:

[0020] 1) 进行3,3'-二氨基联苯胺和戊二酸的共聚反应,得到聚苯并咪唑中间体;

[0021] 2) 进行聚苯并咪唑中间体和1-溴戊烷的反应,得到聚苯并咪唑衍生物。

[0022] 优选的,上述聚苯并咪唑衍生物的制备方法包括以下步骤:

[0023] 1) 将3,3'-二氨基联苯胺、戊二酸和多聚磷酸混合,进行共聚反应,得到聚苯并咪唑中间体;

[0024] 2) 将聚苯并咪唑中间体、1-溴戊烷和碱金属氢氧化物分散在溶剂中,进行反应,得到聚苯并咪唑衍生物。

[0025] 进一步优选的,上述聚苯并咪唑衍生物的制备方法包括以下步骤:

[0026] 1) 将3,3'-二氨基联苯胺、戊二酸和多聚磷酸混合,进行共聚反应,再将反应体系冷却至室温,用NaOH水溶液调节pH至9~10,减压抽滤,用有机溶剂淋洗滤得的固体,得到聚苯并咪唑中间体;

[0027] 2) 将聚苯并咪唑中间体、1-溴戊烷和碱金属氢氧化物分散在溶剂中,进行反应,再将反应体系冷却至室温,旋转蒸发除去溶剂,对得到的固体进行多次水洗,再用二氯甲烷和乙醇交替淋洗,收集有机相,除去溶剂,得到聚苯并咪唑衍生物。

[0028] 优选的,步骤1)所述3,3'-二氨基联苯胺、戊二酸的摩尔比为1:1.0~1:1.5。

[0029] 优选的,步骤1)所述共聚反应在160℃~180℃下进行,反应时间为48h~72h。

[0030] 优选的,步骤2)所述聚苯并咪唑中间体、1-溴戊烷的摩尔比为1:0.1~1:5.0。

[0031] 优选的,步骤2)所述碱金属氢氧化物为NaOH、KOH中的至少一种。

[0032] 优选的,步骤2)所述反应在85℃~95℃下进行,反应时间为8h~12h。

[0033] 本发明的有益效果是:本发明的聚苯并咪唑衍生物对铜离子具有高效吸附性能,并可以通过光学信号指示吸附进程,且在常见有机溶剂中的溶解性好,制备简单,成本低。

[0034] 具体来说:

[0035] 1) 本发明的聚苯并咪唑衍生物由易得的3,3'-二氨基联苯胺、戊二酸、1-溴戊烷等原料通过两步法合成,反应条件温和,反应仪器简单,产物易分离提纯,产率较高;

[0036] 2) 本发明可以通过对聚苯并咪唑衍生物的烷基化程度进行调节(即调节聚苯并咪唑中间体、1-溴戊烷的摩尔比)实现对金属离子和硝基芳香化合物两类物种的传感,在吸附应用方面,光学信号指示下能够实现对Cu<sup>2+</sup>的高效循环吸附;

[0037] 3) 本发明的聚苯并咪唑衍生物在二氯甲烷、乙醇、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈中都具有很好的溶解性,虽然随着聚苯并咪唑衍生物的烷基化程度增加其在部分有机溶剂中的溶解性会有所下降,但仍然能够保持较好的溶解性。

## 附图说明

[0038] 图1为实施例1的聚苯并咪唑衍生物的红外光谱图。

[0039] 图2为实施例1的聚苯并咪唑衍生物的核磁共振氢谱图。

[0040] 图3为实施例1的聚苯并咪唑衍生物的SEM图。

[0041] 图4为实施例1的聚苯并咪唑衍生物络合Cu<sup>2+</sup>的示意图。

## 具体实施方式

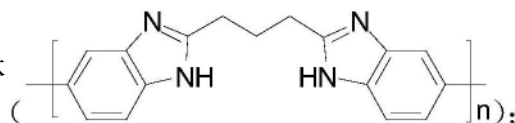
[0042] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的解释和说明。

[0043] 实施例1:

[0044] 一种聚苯并咪唑衍生物,其制备方法包括以下步骤:

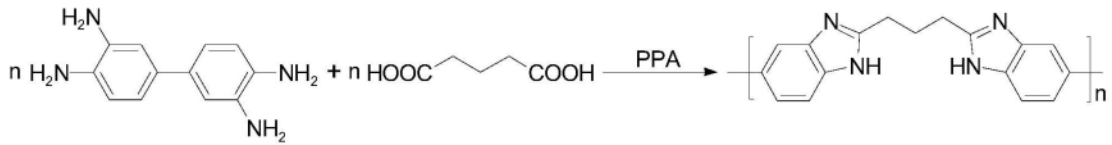
[0045] 1) 将3mmol的3,3'-二氨基联苯胺和3mmol的戊二酸加入50mL的三口烧瓶中,再加入20mL的多聚磷酸(PPA),160℃搅拌2h,升温至170℃反应48h,再将反应液冷却至室温,用NaOH溶液调节pH至9,抽滤,再分别用热水、乙酸乙酯、乙醇多次洗涤滤得的固体,再置于真

空干燥箱中50℃干燥24h,得到聚苯并咪唑中间体

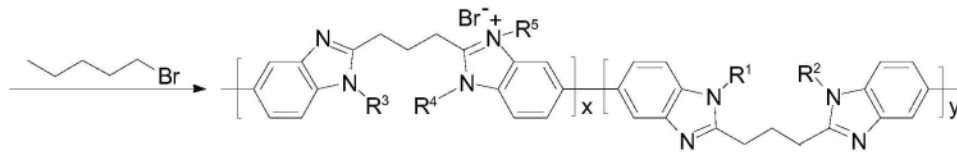


[0046] 2) 将1mmol的聚苯并咪唑中间体和1mmol的1-溴戊烷加入10mL的乙腈中,再加入0.08g的NaOH,95℃下回流反应12h,减压蒸馏除去溶剂,用水多次洗涤蒸馏得到的固体,再用二氯甲烷和乙醇交替淋洗产物,收集有机相并旋干,再置于真空干燥箱中40℃干燥24h,得到聚苯并咪唑衍生物(记为SPBI,数均分子量3500g/mol~3800g/mol)。

[0047] 聚苯并咪唑衍生物的合成反应如下:



[0048]

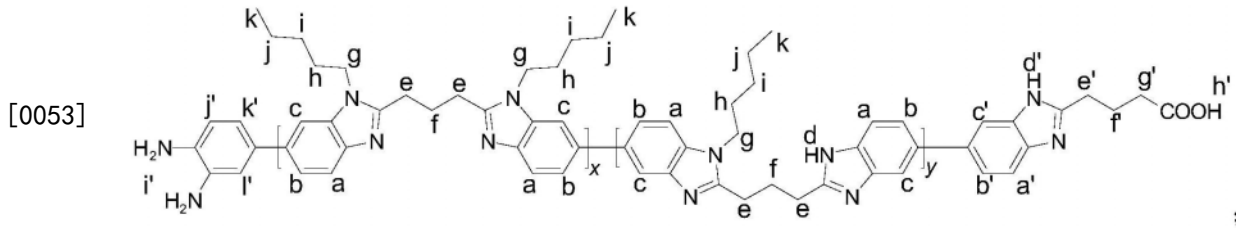


[0049] 性能测试:

[0050] 1) 聚苯并咪唑衍生物的红外光谱如图1所示,核磁共振氢谱如图2所示,SEM图如图3所示,络合 $\text{Cu}^{2+}$ 的示意图如图4所示。

[0051] 由图1可知:  $3366\text{cm}^{-1}$  处为聚苯并咪唑链段中苯并咪唑环上的N-H伸缩振动,  $3030\text{cm}^{-1}$  处为苯并咪唑环上的苯环不饱和C-H伸缩振动,  $2941\text{cm}^{-1}$  和  $2871\text{cm}^{-1}$  处为饱和C-H伸缩振动,  $1624\text{cm}^{-1}$  处为咪唑环上C=N伸缩振动,  $1570\text{cm}^{-1}$ 、 $1532\text{cm}^{-1}$  和  $1451\text{cm}^{-1}$  处为苯环骨架振动,  $1278\text{cm}^{-1}$  处为咪唑环上C-N伸缩振动,  $866\text{cm}^{-1}$  和  $803\text{cm}^{-1}$  处为苯环1,2,4-三取代,  $724\text{cm}^{-1}$  为多个 $-\text{CH}_2-$ 成直链时的变形振动。

[0052] 图2的核磁共振氢谱的解谱分析如下:



[0054]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ , 400MHz):  $\delta = 0.69 \sim 0.90$  (m,  $\text{H}_k$ ,  $-\text{CH}_3$ ),  $1.10 \sim 1.32$  (m,  $\text{H}_i$ ,  $\text{H}_j$ ,  $-\text{CH}_2-$ ),  $1.33 \sim 1.37$  (m,  $\text{H}_f$ ,  $-\text{CH}_2-$ ),  $1.57 \sim 1.75$  (m,  $\text{H}_h$ ,  $-\text{CH}_2-$ ),  $2.26 \sim 2.43$  (m,  $\text{H}_f$ ,  $\text{H}_g$ ,  $-\text{CH}_2-$ ),  $2.94 \sim 3.11$  (m,  $\text{H}_e$ ,  $\text{H}_e$ ,  $-\text{CH}_2-$ ),  $4.08 \sim 4.28$  (m,  $\text{H}_g$ ,  $-\text{CH}_2-$ ),  $6.56$  (d,  $J = 8.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_k$ , Ar-H),  $6.72$  (d,  $J = 8.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_j$ , Ar-H),  $6.87$  (s,  $\text{H}_l$ , Ar-H),  $7.01 \sim 7.29$  (m,  $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_i$ ,  $\text{H}_h$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{COOH}$ ),  $7.36 \sim 7.50$  (m,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_a$ , Ar-H),  $7.52 \sim 7.65$  (m,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_b$ , Ar-H),  $7.69 \sim 7.90$  (m,  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_c$ , Ar-H),  $12.26$  (b,  $\text{H}_d$ ,  $-\text{NH}-$ ).

[0055] 由图3可知:聚苯并咪唑衍生物的表面形貌为蓬松的珊瑚状结构,即具有多孔的结构。

[0056] 2) 吸附性能:

[0057] a) 吸附液的配置与第一次吸附应用:将0.0177g的聚苯并咪唑衍生物溶于50mL的乙醇/二氯甲烷 ( $v/v = 1/1$ ) 溶液中,得到吸附液,再将0.0195g的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于5mL的水中,待完全溶解后滴加吸附液,借助体系中紫外-可见吸收光谱的变化指示材料与金属离子完全配位后,将溶剂旋干,再用去离子水多次洗涤固体中游离态的 $\text{Cu}^{2+}$ ,对洗涤液进行离心操作,取出上清液并定容得待测液,配置 $\text{Cu}^{2+}$ 标准液,用于作标准曲线,通过原子吸收光谱(AAS)检测样品中待测液浓度,计算吸附率;

[0058] b) 多次循环吸附应用:用 $\text{pH} = 2$ 的HCl溶液和EDTA溶液处理配位后的固体,搅拌30min,过滤得到聚苯并咪唑衍生物固体,再用 $\text{pH} = 8$ 的NaOH溶液把残留在固体表面的酸中和,再用去离子水进行淋洗,使体系的 $\text{pH} = 7$ ,使材料中参与配位的N原子恢复为原来的状

态,即获得可重复利用的吸附材料,继续进行吸附测试。

[0059] 经测试,聚苯并咪唑吸附材料对 $\text{Cu}^{2+}$ 的第一次吸附率达96.81%,并且经过5次循环吸附率仍能保持在80%以上。

[0060] 3) 溶解性能:

[0061] 将聚苯并咪唑衍生物分别分散在二氯甲烷、乙醇、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和乙腈中,测试其溶解性。

[0062] 经测试,聚苯并咪唑衍生物在二氯甲烷、乙醇、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和乙腈中都具有很好的溶解性。

[0063] 实施例2:

[0064] 一种聚苯并咪唑衍生物,其制备方法包括以下步骤:

[0065] 1) 将3mmol的3,3'-二氨基联苯胺和3mmol的戊二酸加入50mL的三口烧瓶中,再加入20mL的多聚磷酸(PPA),160°C搅拌2h,升温至170°C反应48h,再将反应液冷却至室温,用NaOH溶液调节pH至9,抽滤,再分别用热水、乙酸乙酯、乙醇多次滤得的固体,再置于真空干燥箱中50°C干燥24h,得到聚苯并咪唑中间体;

[0066] 2) 将1mmol的聚苯并咪唑中间体和0.1mmol的1-溴戊烷加入10mL的乙腈中,再加入0.008g的NaOH,95°C下回流反应18h,减压蒸馏除去溶剂,用水多次洗涤蒸馏得到的固体,再用二氯甲烷和乙醇交替淋洗产物,收集有机相并旋干,再置于真空干燥箱中40°C干燥24h,得到聚苯并咪唑衍生物(数均分子量2500g/mol~2700g/mol)。

[0067] 经测试,本实施例制备的聚苯并咪唑衍生物同样具有多孔的结构,在二氯甲烷、乙醇、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和乙腈中都具有很好的溶解性,对 $\text{Cu}^{2+}$ 的第一次吸附率达75.07%,并且经过5次循环吸附率仍能保持在57.74%以上。

[0068] 实施例3:

[0069] 一种聚苯并咪唑衍生物,其制备方法包括以下步骤:

[0070] 1) 将3mmol的3,3'-二氨基联苯胺和3mmol的戊二酸加入50mL的三口烧瓶中,再加入20mL的多聚磷酸(PPA),160°C搅拌2h,升温至170°C反应48h,再将反应液冷却至室温,用NaOH溶液调节pH至9,抽滤,再分别用热水、乙酸乙酯、乙醇多次滤得的固体,再置于真空干燥箱中50°C干燥24h,得到聚苯并咪唑中间体;

[0071] 2) 将1mmol的聚苯并咪唑中间体和5mmol的1-溴戊烷加入10mL的乙腈中,再加入0.4g的NaOH,95°C下回流反应24h,减压蒸馏除去溶剂,用水多次洗涤蒸馏得到的固体,再用二氯甲烷和乙醇交替淋洗产物,收集有机相并旋干,再置于真空干燥箱中40°C干燥24h,得到聚苯并咪唑衍生物(数均分子量5200g/mol~5600g/mol)。

[0072] 经测试,本实施例制备的聚苯并咪唑衍生物同样具有多孔的结构,在二氯甲烷、乙醇、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和乙腈中都具有很好的溶解性,对 $\text{Cu}^{2+}$ 的第一次吸附率达73.43%,并且经过5次循环吸附率仍能保持在52.78%以上。

[0073] 实施例4:

[0074] 一种聚苯并咪唑衍生物,其制备方法包括以下步骤:

[0075] 1) 将3mmol的3,3'-二氨基联苯胺和3mmol的戊二酸加入50mL的三口烧瓶中,再加入20mL的多聚磷酸(PPA),160°C搅拌2h,升温至170°C反应48h,再将反应液冷却至室温,用NaOH溶液调节pH至9,抽滤,再分别用热水、乙酸乙酯、乙醇多次滤得的固体,再置于真空干

燥箱中50℃干燥24h,得到聚苯并咪唑中间体;

[0076] 2) 将1mmol的聚苯并咪唑中间体和3mmol的1-溴戊烷加入10mL的乙腈中,再加入0.24g的NaOH,95℃下回流反应20h,减压蒸馏除去溶剂,用水多次洗涤蒸馏得到的固体,再用二氯甲烷和乙醇交替淋洗产物,收集有机相并旋干,再置于真空干燥箱中40℃干燥24h,得到聚苯并咪唑衍生物(数均分子量4100g/mol~4300g/mol)。

[0077] 经测试,本实施例制备的聚苯并咪唑衍生物同样具有多孔的结构,在二氯甲烷、乙醇、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和乙腈中都具有很好的溶解性,对Cu<sup>2+</sup>的第一次吸附率达74.52%,并且经过5次循环吸附率仍能保持在53.68%以上。

[0078] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。



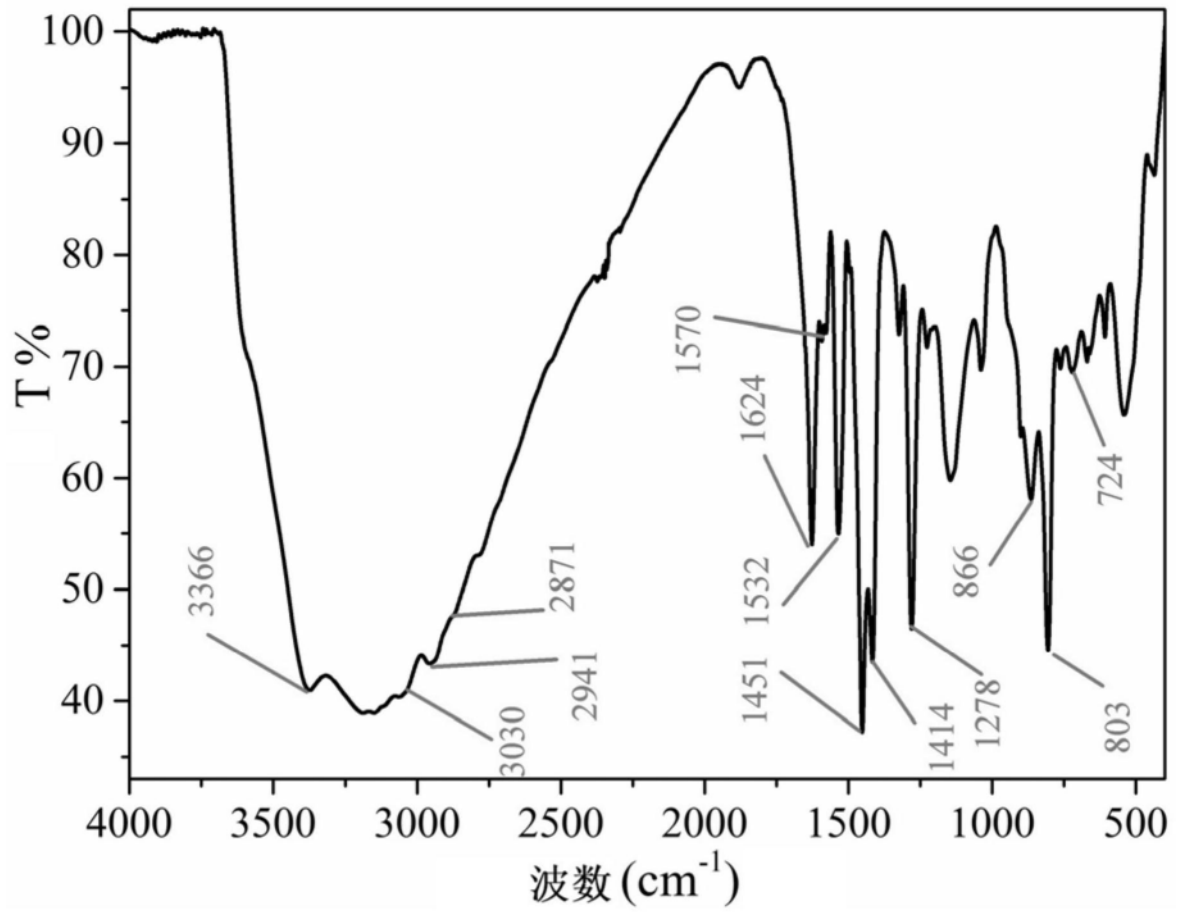


图1

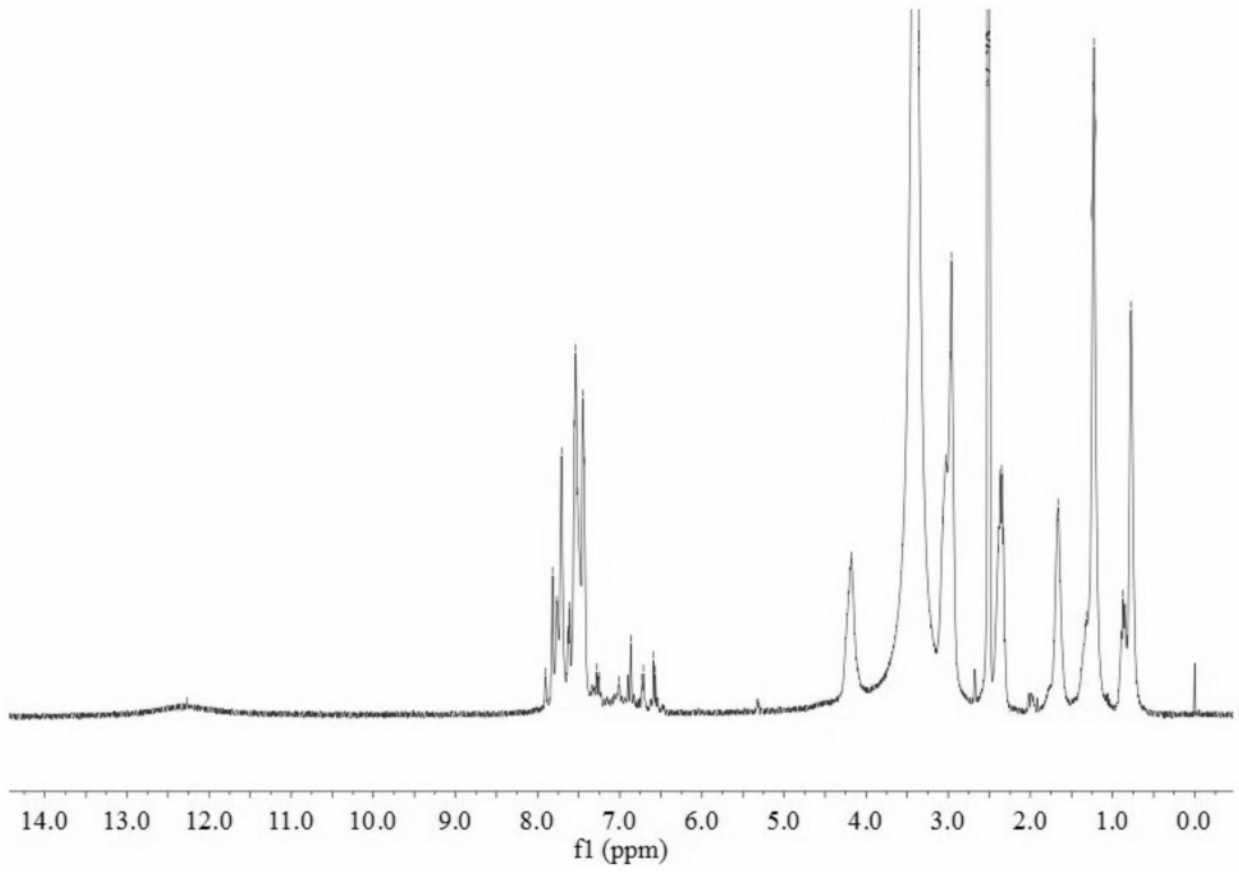


图2

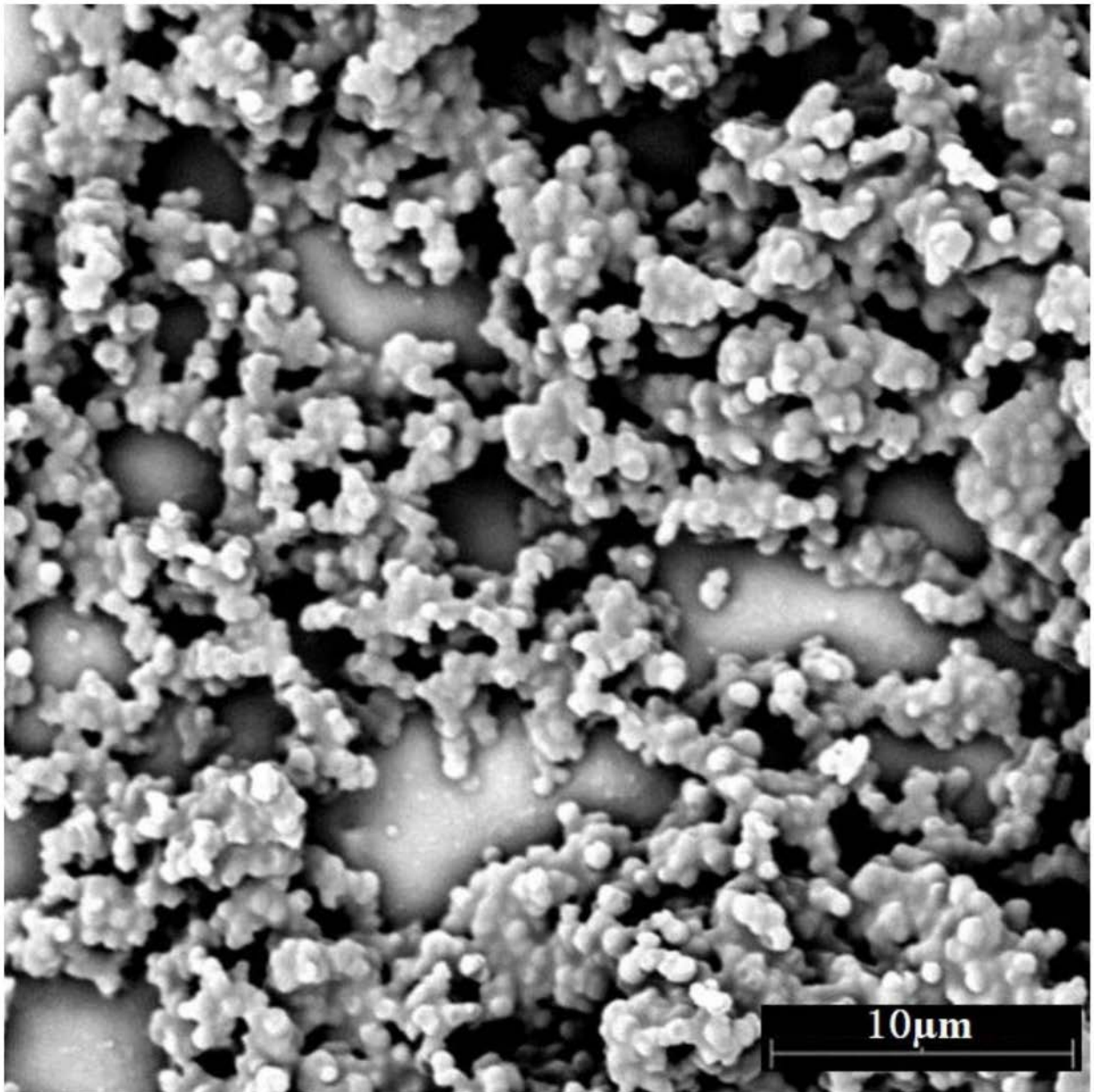


图3

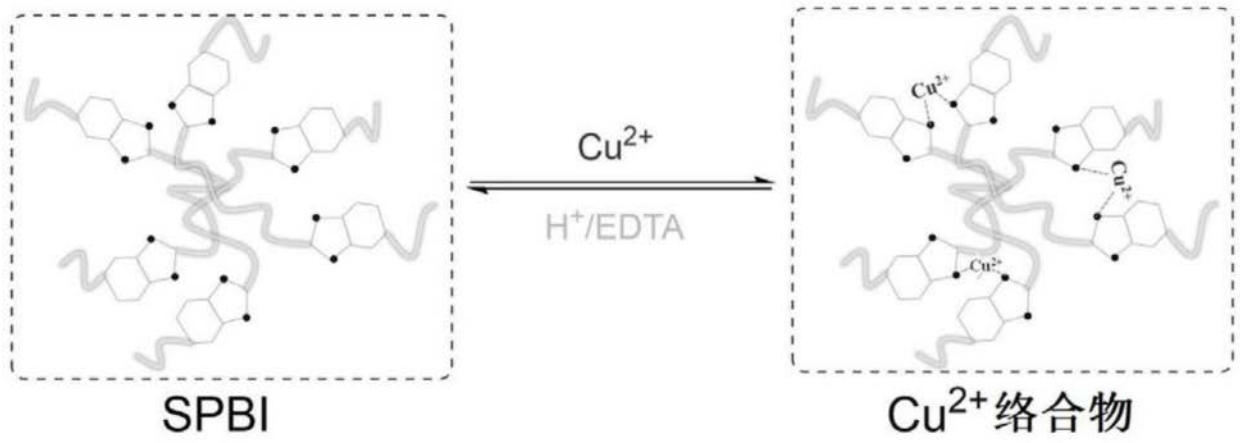


图4