

结构基元对多孔芳香骨架气体 吸附性能的影响

闫婷婷, 邢国龙, 贲 腾, 裘式纶
(吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要 通过选择 2 种不同的结构基元: 1,3,5-三溴苯(TBB)和 3,3',5,5'-四溴-1,1'-联苯(TBBP), 利用 Yamamoto 型 Ullmann 偶联反应, 制备了 2 种类似的多孔芳香骨架(PTBB 和 PTBBP), 并对其进行了结构表征. 结果表明, 2 种多孔芳香骨架在性质上具有一定的相似性, 均显示出较高的比表面积、均一的孔径分布以及良好的热稳定性, 并且在气体吸附与存储方面有着潜在的应用. 由于结构基元本身性质上的差异, 导致了两者在比表面积及气体吸附等性质上的差异.

关键词 多孔芳香骨架; 气体吸附; 结构基元; 偶联反应

中图分类号 O631 **文献标志码** A

随着人类社会的不断发展与进步, 化石燃料的大量消耗所带来的环境污染与能源短缺问题日益突出, 温室效应、全球变暖、海平面上升等时刻影响着人类的健康与安全. 如何有效进行碳的捕获与封存, 以及清洁能源的开发与利用成为当下研究的热点. 多孔材料是一类具有发达孔隙率的材料, 其中多孔有机材料由于新颖的结构以及优异的性质, 在气体吸附、存储和分离等方面有着广泛的应用^[1-5]. 近几十年来, 多孔有机材料, 例如超交联聚合物(HCPs)^[6]、固有微孔聚合物(PIMs)^[7]、共价有机骨架(COFs)^[8]、共轭微孔聚合物(CMPs)^[9]、共价三嗪骨架(CTFs)^[10]、多孔芳香骨架(PAFs)^[11]、多孔有机笼(Porous Organic Cages)^[12]以及多孔液体^[13]等被大量合成并展现出独特的物理化学性质. 其中, 多孔芳香骨架 PAF-1^[11], 以新颖的结构, 超高的比表面积(5600 m²/g), 优异的物理化学稳定性和气体吸附存储能力, 受到了科研人员的广泛关注. 这些卓越的性质主要源于其合理的设计与高效的聚合. 通过选择适当的具有一定刚性的带有苯环的四节点结构基元[四(4-溴苯基)甲烷], 经过 Yamamoto 型 Ullmann 偶联反应促进终端溴的离去, 完成有效聚合, 进而得到性能优异的多孔芳香骨架 PAF-1. 继 PAF-1 之后, 越来越多的多孔芳香骨架相继被设计合成并实际应用^[14-21], 如 PAF-3 和 PAF-4^[14]展现出对温室气体有很好的选择分离性; PAF-5^[15]可以用于苯等有毒的有机蒸气的吸附. PAFs 在气体吸附存储、分离、催化等方面有很好的表现, 但是 PAFs 的合成相对苛刻, 要严格控制无水无氧条件, 并且合成 PAFs 的催化剂相对较贵, 限制了 PAFs 的实际应用. 因此, 如何合理选择相应的结构基元去设计合成结构新颖、性能优异的多孔芳香骨架是科研工作者面临的巨大挑战.

本文结合拓扑学理论, 通过选择 2 种不同的结构基元 1,3,5-三溴苯(TBB)和 3,3',5,5'-四溴-1,1'-联苯(TBBP), 利用 Yamamoto 型 Ullmann 偶联反应, 制备了 2 种类似的多孔芳香骨架(PTBB 和 PTBBP), 并进行了红外、热重、粉末 X 射线衍射、扫描电子显微镜、固体核磁及气体吸附等测试, 结果表明 PTBB 和 PTBBP 性质上具有一定的相似性, 但是, 由于合成 2 种聚合物的结构基元本身性质上的差异, 导致两者在性质上又有一定的差异.

收稿日期: 2017-12-01. 网络出版日期: 2018-04-04.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21390394, 21471065)和高等学校学科创新引智计划项目(批准号: B07016)资助.

联系人简介: 贲 腾, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事多孔有机材料的制备与应用及手性高分子研究.

E-mail: tben@jlu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TBB、TBBP、双(1,5-环辛二烯)镍[$\text{Ni}(\text{COD})_2$]、2,2'-联吡啶、*N,N*-二甲基甲酰胺和1,5-环辛二烯均购于Sigma Aldrich公司。*N,N*-二甲基甲酰胺和1,5-环辛二烯在使用前用氯化钙干燥,并进行减压蒸馏。

Shimadzu IR Affinity-1 红外光谱仪(日本岛津公司,溴化钾压片测试); SHIMADZU DTC-60 热重分析仪(日本岛津公司); PANalytical B.V. Empyrean 粉末 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 40 kV, 40 mA); Micro Meritics Tristar II 3020 比表面及孔径分析仪(美国麦克公司). Bruker Infinity plus-400 核磁测试仪(瑞士布鲁克公司).

1.2 实验过程

PTBB 的合成: 根据文献[22]方法,在手套箱中称量 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (275 mg, 1.8 mmol) 和 2,2'-联吡啶 (284 mg, 1.8 mmol) 于 100 mL 两颈瓶中. 在氮气保护下,加入 1,5-环辛二烯 (0.22 mL, 1.8 mmol) 和无水 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 5 mL), 于 80 °C 下老化 1 h, 得到紫色悬浊液. 随后,将溶解 TBB 的 DMF 溶液[氮气保护下, 160 mg (0.51 mmol) TBB 溶解在无水 DMF 中]加入到上述紫色悬浊液中, 于 80 °C 下, 搅拌反应 3 d, 将深紫色悬浊液冷却至室温, 加入 25 mL 浓盐酸淬灭反应, 抽滤. 所得固体分别用水、乙醇和氯仿各洗涤 3 次. 经 150 °C 真空干燥 8 h, 得白色粉末(产率 91%). PTBB 通过 Yamamoto 型 Ullmann 偶联反应, 80 °C 聚合反应 3 d 得到.

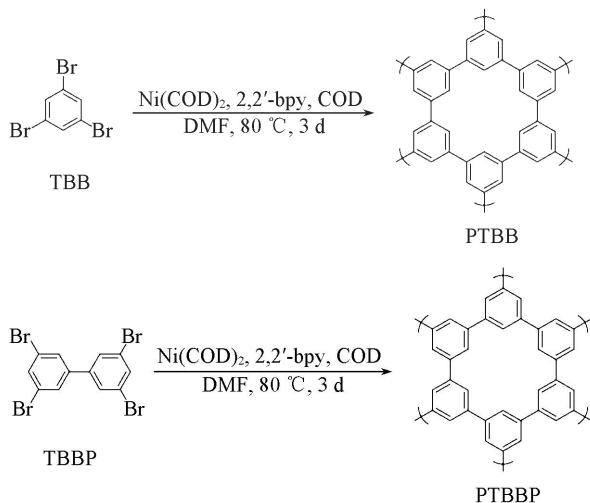
PTBBP 的合成: 在手套箱中称量 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (275 mg, 1.8 mmol) 和 2,2'-联吡啶 (284 mg, 1.8 mmol) 于 100 mL 两颈瓶中. 在氮气保护下,加入 1,5-环辛二烯 (0.22 mL, 1.8 mmol) 和无水 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 5 mL), 于 80 °C 下老化 1 h, 得到紫色悬浊液. 随后,将溶解 TBBP 的 DMF 溶液[氮气保护下, 将 178 mg (0.38 mmol) TBBP 溶解在无水的 DMF 中]加入到上述紫色悬浊液中, 80 °C 下, 搅拌反应 3 d, 然后将深紫色悬浊液冷却至室温, 加入 25 mL 浓盐酸淬灭反应, 抽滤. 所得固体分别用水、乙醇和氯仿各洗涤 3 次. 经 150 °C 真空干燥 8 h, 得白色粉末(产率 91%).

2 结果与讨论

2.1 结构表征

通过选用 2 种不同的结构基元, 制备合成了 2 种多孔芳香骨架材料 PTBB 和 PTBBP. 反应式如 Scheme 1 所示.

在理想条件下, 2 种多孔芳香骨架在拓扑学上表现出类似的结构, 均为 6 个苯环在间位通过 C—C 键连接组成 1 个更大的环, 并进一步延伸为 1 个二维(2D)的平面结构. 图 1(A) 给出多孔芳香骨架的红外光谱. 对比结构基元与聚合物的红外光谱, C—Br 伸缩振动 (1064 cm^{-1}) 消失, 表明 C—Br 键的断裂以及结构基元之间的有效偶联. ^{13}C CP/MAS NMR 固体核磁共振光谱[图 1(B)]进一步给出了相关的结构信息, 在 δ 144.1 和 125.9 处的信号表明 PTBBP 结构中含有 2 种不同的碳, 且分别归属于取代和非取代的苯环上的碳, 这进一步证明了聚合反应的发生. 通过 EDX 元素分析(见本文支持信息 S1)表明, 大部分单体发生聚合. 粉末 X 射线衍射的结果表明, PTBBP 为无定形



Scheme 1 Schematic illustration of targeted synthesis of PTBB and PTBBP

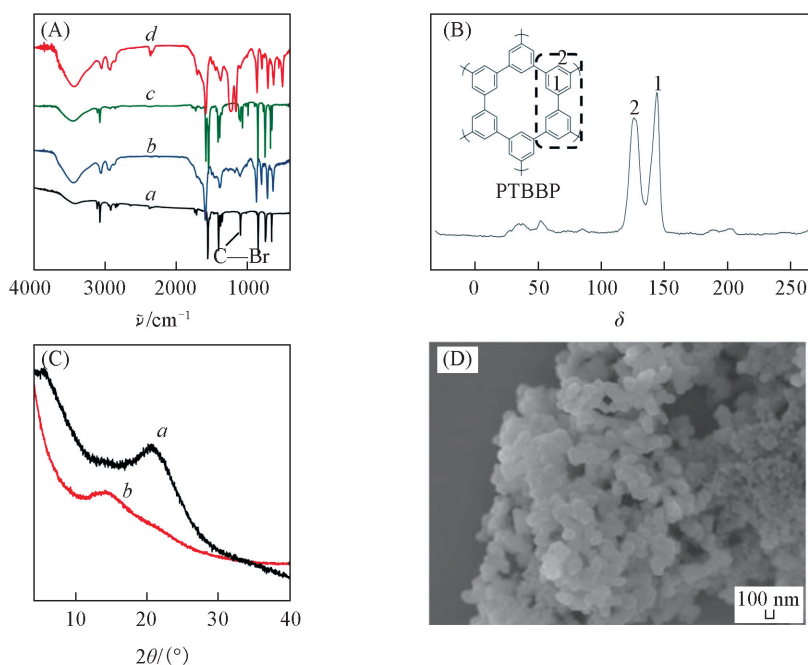


Fig.1 FTIR spectra of TBB(a), PTBB(b), TBBP(c), PTBBP(d) (A), ^{13}C CP/MAS NMR of PTBBP(B), PXRD patterns of PTBB(a) and PTBBP(b) from 4° to 40° (C) and SEM image of PTBBP(D)

结构[图 1(C)], PTBB 也为无定形结构^[22], 这可能是因为聚合过程中发生了不可逆反应, 导致了结晶性下降. 为了研究多孔芳香骨架的形貌, 对其进行了扫描电子显微镜的表征[从图 1(D)], 可以看出 PTBBP 呈小球状, 直径在 100~200 nm; PTBB 也呈现小球状, 平均直径在 150 nm 左右, 由此可以看出, 两者形貌相似, 大小也相近. 由于结构稳定性也是影响多孔芳香骨架应用的一个重要因素, 因而, 在空气条件下对其进行了热重分析(图 2), 结果显示, PTBBP 在 390 $^\circ\text{C}$ 时失重 5%, 而 PTBB 则在 413 $^\circ\text{C}$ 时失重达到 5%, 这表明两者均具有良好的热稳定性.

2.2 气体吸附

为了探究 2 种多孔芳香骨架的孔隙率, 在 77 K 下对其进行了 N_2 吸附测试, 结果如图 3 所示. 在低压区, 曲线陡峭地上升, 这是微孔材料的典型吸附特征, 但是整体的吸附曲线并不是典型的 I 型吸附曲线, 这种情况在文献[14,15]中也有报道, 可能是因为骨架的缺陷部分造成气体在脱附过程中发生

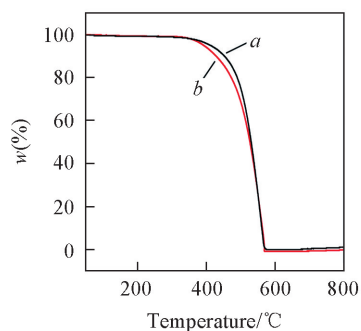


Fig.2 TGA curves of PTBB(a) and PTBBP(b) from 50 $^\circ\text{C}$ to 800 $^\circ\text{C}$ under air condition with the ramping rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$

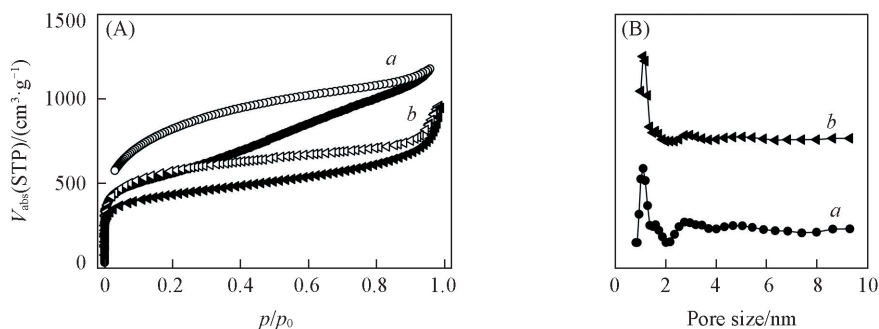


Fig.3 N_2 adsorption(A) and pore size distribution(B) of PTBB(a) and PTBBP(b) at 77 K

迟滞现象. 由于 p/p_0 在 0.05~0.15 之间, 利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)^[23] 模型, 计算得到 PTBB 与 PTBBP 的比表面积分别为 1908 和 1599 m^2/g . 利用密度泛函理论 (DFT) 计算得到 PTBB 与 PTBBP 的孔径分布, 两者孔径分布主要集中在微孔区, 且孔尺寸比较均一, 大小约为 1.0 nm. 可以看出, 由于两者结构类似, 因而两者比表面积相似, 且孔径分布均一, 孔尺寸也相近, 但也有所差别, PTBB 的表面积较 PTBBP 的要大一些, 而且 PTBB 的介孔部分也更多一些, 这可能是因为 TBB 和 TBBP 2 种结构基元本身长度以及反应活性不同所造成的. 在 TBBP 聚合形成 PTBBP 的过程中, 为了稳定多孔的骨架, 可能会发生部分的穿插, 从而使 PTBBP 的比表面相对较低, 介孔部分较少, PTBB 以及 PTBBP 的结构参数详见表 1.

Table 1 Texture properties of PTBB and PTBBP

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
PTBB	1908	1.0, 1.6, 2.7	1.74	0.44
PTBBP	1599	1.0, 1.6, 2.9	0.53	0.41

鉴于 2 种多孔芳香骨架均具有较高的比表面积以及良好的热稳定性, 其对 CO_2 的捕获以及 H_2 , CH_4 的存储可能会有潜在的应用, 因此, 对其进行了不同温度下 CO_2 , H_2 和 CH_4 的吸附测试, 并根据 Clausius-Clapyron 方程计算了相应的吸附热.

CO_2 作为温室气体的主要成分, 首先进行了低压下 CO_2 的吸附测试. 在 273 K 下的 CO_2 吸附中, 1×10^5 Pa 下 PTBB 对 CO_2 的吸附量为 79.2 cm^3/g , 而 PTBBP 为 93.2 cm^3/g [图 4(A)], 结合 298 K 下的 CO_2 吸附, 根据 Clausius-Clapyron 方程计算得到 PTBB 和 PTBBP 对 CO_2 的吸附热 ($Q_{\text{st,CO}_2}$) 分别为 27.1 和 24.7 kJ/mol [图 4(D)], 2 种材料均表现出很好的 CO_2 吸附能力, 甚至高于具有超高比表面 PAF-1^[19] (吸附量: 46 cm^3/g , 吸附热: 15.6 kJ/mol), 这是因为 PTBB 与 PTBBP 较 PAF-1 有更高的吸附热, 表明 PTBB 和 PTBBP 与 CO_2 分子间的相互作用更强, 因而展现出较 PAF-1 更高的 CO_2 吸附量.

H_2 气作为一种可以再生的清洁能源, 其来源十分广泛, 但是 H_2 气不易储存, 且运输成本高昂, 极大地制约了其使用. 为了寻找有效的 H_2 气的吸附剂, 探索了 PTBB 和 PTBBP 在低压下的 H_2 气吸附能力, 结果如图 4(B) 所示. 结果表明, 77 K 下 PTBB 与 PTBBP 对 H_2 气的吸附量分别是 217.5 和

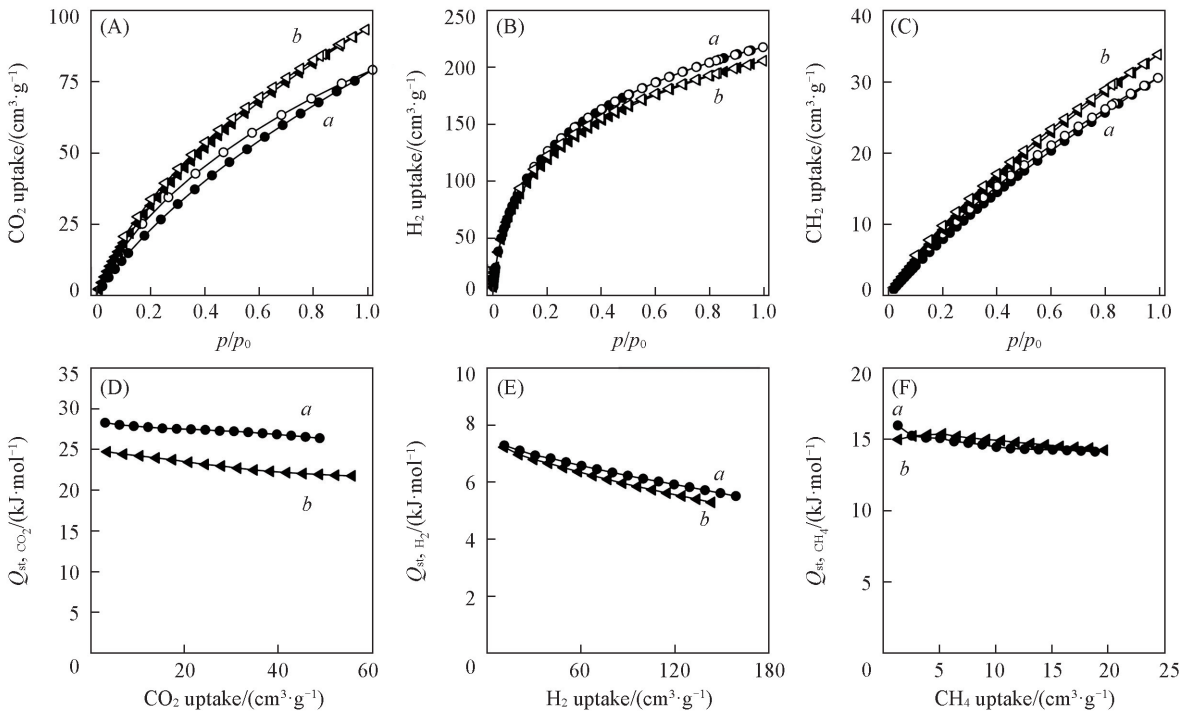


Fig.4 CO_2 (A), H_2 (B), CH_4 (C) sorption isotherms and $Q_{\text{st,CO}_2}$ (D), $Q_{\text{st,H}_2}$ (E), $Q_{\text{st,CH}_4}$ (F) of PTBB(a) and PTBBP(b) at 273 K and 1.01×10^5 Pa

205.6 cm³/g, 均高于 PAF-1^[19] (吸附量: 186 cm³/g, 吸附热: 5.4 kJ/mol) 和 PIM-1^[24] (吸附量: 116 cm³/g), IRMOF-1^[25] (吸附量: 147 cm³/g) 等, 2 种材料均显示出优异的 H₂ 气存储能力, 并且吸附曲线并没有饱和, 说明进一步增加压力, 还可以进一步提升 H₂ 气的吸附及存储能力. 此外, PTBB 和 PTBBP 对 H₂ 的吸附热(Q_{st, H₂}) 分别为 7.3 和 7.2 kJ/mol [图 4(E)], 表明 2 种材料与 H₂ 气都有很强的相互作用.

CH₄ 作为天然气的有效成分, 也是目前寻找和开发新能源的研究热点. 作为一种易燃易爆的气体, CH₄ 的存储仍是一个挑战, 因此开发寻找有效的 CH₄ 吸附质是很有必要的. PTBB 和 PTBBP 对 CH₄ 吸附的结果如图 4(C) 所示. 从 273 K, 低压下的 CH₄ 吸附等温线可以看出, PTBB 和 PTBBP 吸量分别为 30.6 和 33.8 cm³/g, 并且 CH₄ 的吸附曲线未饱和. 这已经高于同类的 PAF-1^[19] (吸附量: 18 cm³/g, 吸附热 14.0 kJ/mol). 通过吸附热的计算可知 PTBB 和 PTBBP 的 CH₄ 吸附热(Q_{st, CH₄}) 分别是 16 和 15 kJ/mol [图 4(F)], 表明 PTBB 和 PTBBP 与 CH₄ 之间的相互作用比 PAF-1 更强.

通过 CO₂, H₂, CH₄ 低压下气体吸附的测试, 发现 PTBB 和 PTBBP 虽然是结构类似的 PAFs, 但是两者的性质有差异, 这可能是因为 TBB 和 TBBP 2 种结构基元本身长度不同, 反应活性的不同, 从而导致反应后得到的 2 种多孔芳香骨架的性质并不完全相同. 与 TBB 相比, TBBP 的长度更长, 在聚合的过程中更易发生穿插. PTBBP 结构中部分的穿插造成了其比表面积相对较低. PTBB 与 PTBBP 的不同种类的气体吸附量及吸附热的数据见本文支持信息表 S1.

3 结 论

选择 2 种不同的结构基元, 制备了 2 种结构类似的多孔芳香骨架. 两者在性质上具有一定的相似性, 但由于结构基元本身性质的差异, 导致 2 种多孔芳香骨架在性质上的差异. 在低压下的气体吸附实验表明, PTBB 和 PTBBP 具有作为气体吸附质的潜质, 且有希望通过进一步升高压力而提高其气体捕获存储的能力, 对未来解决碳的捕获与封存及能源存储等问题具有潜在的应用价值.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20170781>.

参 考 文 献

- [1] Das S., Heasman P., Ben T., Qiu S. L., *Chem. Rev.*, **2017**, 117(3), 1515—1563
- [2] Dawson R., Cooper A. I., Adams D. J., *Progress in Polymer Science*, **2012**, 37(4), 530—563
- [3] Qiu S. L., Ben T., *Porous Polymers: Design, Synthesis and Applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2015**, 249—272
- [4] Slater A. G., Cooper A. I., *Science*, **2015**, 348(6238), aaa8075
- [5] Pei C. Y., Ben T., Qiu S. L., *Mater. Horiz.*, **2015**, 2(1), 11—21
- [6] Tsyurupa M. P., Davankov V. A., *Reactive and Functional Polymers*, **2002**, 53(2), 193—203
- [7] McKeown N. B., Gahnm B., Msayib K. J., Budd P. M., Tattershall C. E., Mahmood K., Tan S. R., Book D., Langmi H. W., Walton A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45(11), 1804—1807
- [8] Cote A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O'keeffe M., Matzger A. J., Yaghi O. M., *Science*, **2005**, 310(5751), 1166—1170
- [9] Jiang J. X., Su F. B., Trewin A., Wood C. D., Campbell N. L., Niu H. J., Dickinson C., Ganin A. Y., Rosseinsky M. J., Khimyak Y. Z., Cooper, A. I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(45), 8574—8578
- [10] Ren S. J., Bojdys M. J., Dawson R., Laybourn A., Khimyak Y. Z., Adams D. J., Cooper A. I., *Adv. Mater.*, **2012**, 24(17), 2357—2361
- [11] Ben T., Ren H., Ma S. Q., Cao D. P., Lan J. H., Jing X. F., Wang W. C., Xu J., Deng F., Simmons J. M., Qiu S. L., Zhu G. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48(50), 9457—9460
- [12] Tozawa T., Jones J. T., Swamy S. I., Jiang S., Adams D. J., Shakespeare S., Clowes R., Bradshaw D., Hasell T., Chong S. Y., Tang C., Thompson S., Parker J., Trewin A., Bacsá J., Slawin A. M. Z., Steiner A., Cooper A. I., *Nature Materials*, **2009**, 8(12), 973—978
- [13] Giri N., Del Pópolo M. G., Melaugh G., Greenaway R. L., Rátzke K., Koschine T., Pison L., Gomes M. F. C., Cooper A. I., James S. L., *Nature*, **2015**, 527(7577), 216—220
- [14] Ben T., Pei C. Y., Zhang D. L., Xu J., Deng F., Jing X. F., Qiu S. L., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4(10), 3991—3999

- [15] Ren H., Ben T., Sun F. X., Guo M. Y., Jing X. F., Ma H. P., Cai K., Qiu S. L., Zhu G. S., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(28), 10348—10353
- [16] Ben T., Shi K., Cui Y., Pei C. Y., Zuo Y., Guo H., Zhang D. L., Xu J., Deng F., Tian Z. Q., Qiu S. L., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(45), 18208—18214
- [17] Peng Y., Ben T., Xu J., Xue M., Jing X. F., Deng F., Qiu S. L., Zhu G. S., *Dalton Trans.*, **2011**, 40(12), 2720—2724
- [18] Pei C. Y., Ben T., Cui Y., Qiu S. L., *Adsorption*, 2012, 18(5/6), 375—380
- [19] Pei C. Y., Ben T., Li Y. Q., Qiu S. L., *Chem. Commun.*, **2014**, 50(46), 6134—6136
- [20] Pei C. Y., Ben T., Xu S. X., Qiu S. L., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(20), 7179—7187
- [21] Xu S. X., Roy S., Ben T., Pei C. Y., Qiu S. L., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(6), 2628—2633
- [22] Xu Y. H., Jiang D. L., *Chem. Commun.*, **2014**, 50(21), 2781—2783
- [23] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60(2), 309—319
- [24] McKeown N. B., Gahnem B., Msayib K. J., Budd P. M., Tattershall C. E., Mahmood K., Tan S. R., Book D., Langmi H. W., Walton A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 118(11), 1836—1839
- [25] Rowsell J. L. C., Millward A. R., Park K. S., Yaghi O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(18), 5666—5667

Influence of Building Blocks on Gas Adsorption Performance of Porous Aromatic Frameworks[†]

YAN Tingting, XING Guolong, BEN Teng*, QIU Shilun
(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract We synthesized and characterized two kinds of analogical porous aromatic frameworks by selecting two different building blocks, 1, 3, 5-tribromobenzene (TBB) and 3, 3', 5, 5'-terabromo-1, 1'-biphenyl (TBBP), catalyzed by Yamamoto type Ullman coupling reaction. The results proved that the properties of the porous aromatic frameworks are similar. Both of them show higher BET surface areas, uniform pore size distributions, excellent stability, and potential applications in gas adsorption and storage. Meanwhile, the differences in specific surface area and gas adsorption between the porous aromatic frameworks can be attributed to the differences between the building blocks.

Keywords Porous aromatic framework; Gas adsorption; Building block; Coupling reaction

(Ed.: D, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21390394, 21471065) and the Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities of China (No.B07016).