

文章编号: 1674-2869(2019)05-0409-06

三苯胺基有机微孔聚合物的合成与气体吸附

王振博, 徐佳伟, 汪 锋*

武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430205

摘 要:以三苯胺(TPA)为基本构筑单元,分别选用三(4-乙炔基)苯胺(TEPA)和苯基三(4-乙炔基苯基)硅烷(TEPP)为共聚单体,通过 Sonogashira-Hagihara 反应合成 2 种有机微孔聚合物(MOPs)材料。采用傅里叶变换红外光谱、热失重分析仪、粉末 X 射线衍射、扫描电子显微镜对聚合物的结构和形貌进行表征。氮气吸附结果表明:聚合物 TEPA-TPA 和 TEPP-TPA 的 BET 比表面积分别为 $992\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $428\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于聚合物骨架中含有 TPA 富氮基团,在 273 K 和 113 kPa 条件下 TEPA-TPA 表现出较好的 CO_2 吸附能力($2.46\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)以及适中的 CO_2/N_2 的选择性吸附系数(52)。这类 MOPs 材料具有优良的稳定性、高的比表面积和良好的 CO_2 吸附性能,因此将在气体吸附与分离方面具有潜在的应用前景。

关键词:三苯胺;有机微孔聚合物;Sonogashira-Hagihara 偶联反应;吸附;分离

中图分类号: TQ028 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.05.001

Synthesis and Gas Adsorption Properties of Triphenylamine-Containing Microporous Organic Polymers

WANG Zhenbo, XU Jiawei, WANG Feng*

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Microporous organic polymers (MOPs) derived from triphenylamine (TPA) and triethynyl monomers such as tris(4-ethynylphenyl) amine (TEPA) and tris(4-ethynylphenyl) phenylsilane (TEPP) were synthesized via Sonogashira-Hagihara reaction. The molecular structures and morphology of the resulting MOPs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results of nitrogen adsorption indicate that Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas of TEPA-TPA and TEPP-TPA reach $992\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $428\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The incorporation of triphenylamine moieties into the polymer skeleton increases the number of electrons donating basic nitrogen sites in the porous frameworks. Thus, the triphenylamine-based polymer TEPA-TPA with higher surface area shows better CO_2 uptake capacity of $2.46\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ and moderate CO_2/N_2 selectivity around 52 at 273 K and 113 kPa. Given the excellent thermal and chemical stability, high BET surface area, and impressive CO_2 adsorption performances, these MOPs are promising candidates for potential applications in CO_2 capture and sequestration.

Keywords: triphenylamine; microporous organic polymers (MOPs); Sonogashira-Hagihara reaction; adsorption; sequestration

煤、石油等化石燃料燃烧释放 CO_2 产生的环境污染和温室效应是当前亟待解决的重大科学问

题^[1]。开发高效吸附 CO_2 或储存氢气的新型材料是解决环境污染和能源危机的重要途径之一^[2-3]。

收稿日期: 2019-07-02

基金项目: 湖北省教育厅重点项目(D20181505)

作者简介: 王振博, 硕士研究生。E-mail: 376276726@qq.com

*通讯作者: 汪 锋, 博士, 教授。E-mail: psfwang@wit.edu.cn

引文格式: 王振博, 徐佳伟, 汪锋. 三苯胺基有机微孔聚合物的合成与气体吸附[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(5): 409-414.

有机微孔聚合物(microporous organic polymers, MOPs)由于具有合成方法多样、可功能化修饰、比表面积高和稳定性好等特点,因此是一类应用前景巨大的吸附材料^[4-5]。迄今为止,各种MOPs被相继设计和开发出来,包括共价有机骨架聚合物、超交联聚合物、三嗪类聚合物、多孔芳环骨架聚合物和共轭微孔聚合物等^[6-9]。

三苯胺(triphenylamine, TPA)及其衍生物是性能优良的电子给体。由于其非平面的空间结构可以有效抑制聚集,形成多维网状结构,广泛应用在有机多孔材料领域^[10]。Cooper课题组^[11]首次合成微孔结构的TPA聚合物,其Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积高达 $1\,108\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。Yang等^[12]合成不同比例的TPA和1,4-对二氯苄MOPs材料,比表面积为 $318\sim 1\,530\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其 CO_2 的最佳吸附能力为 $4.6\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (100 kPa/273 K)。Liao等^[13]通过Buchwald-Hartwig偶联反应合成了不同桥连基团TPA的PTPAs MOPs。研究发现,以二苯基乙烯为桥连基团时,聚合物PTPA-3对 CO_2 的最优吸附能力以及 CO_2/N_2 选择性分离系数分别为 $1.48\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和75(100 kPa/303 K)。Zhang等^[14]采用不同交联剂通过 FeCl_3 氧化聚合法合成了以聚三苯胺为构建模块的PTPA MOPs,其比表面积为 $2\,210\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,对 CO_2 的吸附能力可达 $2.65\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (100 kPa/273 K)。Ren等^[15]通过 AlCl_3 氧化聚合法合成聚三苯胺基MOPs,其 CO_2 和甲烷的吸附能力分别可达 $3.52\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.04\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (100 kPa/273 K)。

这些研究表明三苯胺基MOPs在气体吸附和分离领域具有潜在的应用前景。然而,相对其它类型的MOPs而言,目前报道的大部分三苯胺基

MOPs对 CO_2 的俘获以及 CO_2/N_2 选择性分离效果均相对不高。因此,选用合适的聚合方法和构建模块以提高三苯胺基MOPs对气体的吸附性能成为近年来的研究热点。

本文以TPA为基本构筑单元,分别选用三(4-乙炔基)苯胺[tris(4-ethynylphenyl)amine, TEPA]和苯基三(4-乙炔基苯基)硅烷[tris(4-ethynylphenyl)phenylsilane, TEPP]为共聚单体,通过Sonogashira-Hagihara反应合成2种含TPA官能团的MOPs:TEPA-TPA和TEPP-TPA,合成路线如图1所示。通过热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrum, FT-IR)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、粉末X射线衍射(powder X-ray diffractometer, XRD)及 N_2 吸附对其分子结构与性质进行系统的表征。结果表明,TEPA-TPA具有良好的物理化学和热稳定性、高的比表面积和良好的 CO_2 吸附性能,使其在气体吸附与分离等方面具有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:热重分析仪(美国TA Instruments, Q600);傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司, Tensor27);扫描电子显微镜(日本捷欧路公司, JSM-6700);粉末X射线衍射仪(日本Rigaku公司, D/Max-3c);孔性能及气体吸附性能(美国麦克默瑞提克公司, ASAP 2420-4)。

试剂:二(三苯基膦)二氯化钯/碘化亚铜、四氢呋喃、碘

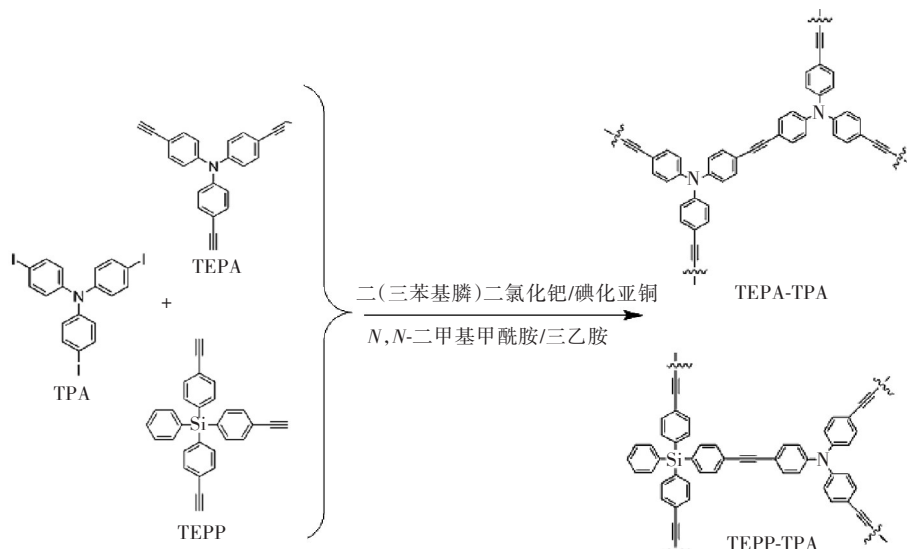


图1 MOPs的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of MOPs

化亚铜、三乙胺、三甲基硅乙炔和*N,N*-二甲基甲酰胺(分析纯,百灵威);苯基三氯硅烷(分析纯,Aldrich);二氯甲烷(分析纯,国药)。

1.2 单体合成

TEPA的合成:三碘三苯胺和三甲基硅乙炔通过Sonogashira-Hagihara反应得到三(4-(三甲基硅乙炔基))苯胺,然后通过水解反应得到TEPA(产率:82%)。¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 7.38(d, 6H), 7.01(d, 6H), 3.06(s, 3H)。具体合成步骤见文献^[16]。

TEPP的合成:(4-溴苯基乙炔基)三甲基硅烷与苯基三氯硅烷通过卤素-锂交换反应得苯基三[4-(三甲基硅乙炔基)苯基]硅烷,再通过水解反应得到TEPP(产率:92%)。¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 7.51–7.45(m, 14H), 7.41–7.37(t, 3H), 3.14(s, 3H)。具体合成步骤见文献^[16]。

1.3 聚合物的合成

TEPA-TPA的合成:将三碘三苯胺(623 mg, 1 mmol), TEPA(317 mg, 1 mmol), 二(三苯基膦)二氯化钯(20 mg, 0.028 mmol)和碘化亚铜(15 mg)加入烧瓶中,加入后反复置换惰性气体3次,分别将三乙胺(10 mL)及*N,N*-二甲基甲酰胺(10 mL)加入反应瓶中,加热至100 ℃,反应48 h。反应完毕后,用二氯甲烷、蒸馏水和四氢呋喃洗涤以除去体系中的低聚物和催化剂,真空干燥过夜能得到TEPA-TPA(500 mg, 产率:90%)。

TEPP-TPA的合成:TEPP-TPA的制备方法与TEPA-TPA的类似,用TEPP(408 mg, 1 mmol)代替TEPA作为原料。真空干燥以后得到TEPP-TPA(530 mg, 产率:82%)。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

图2是单体以及聚合物的FT-IR谱。如图2所示,单体TEPA和TEPP端基炔中的叁键C—H(3 280 cm⁻¹)伸缩振动的特征峰,在聚合物TEPA-TPA和TEPP-TPA谱图中,端基炔中的叁键C—H(3 280 cm⁻¹)伸缩振动特征峰的消失,粗略地说明偶联聚合反应进行的较完全。

2.2 稳定性能

聚合物的热稳定性通过热重分析仪来测定,如图3(a)所示,在氮气环境下聚合物热分解温度在465 ℃左右。当温度升高至800 ℃时,聚合物的质量损失均小于17%,表明该MOPs具有较好的热稳定性。此外,2种聚合物在二氯甲烷和四氢呋

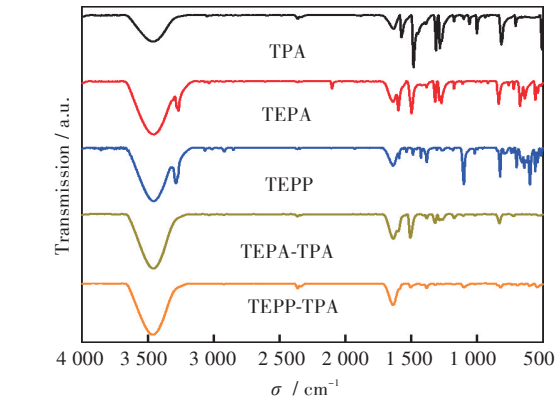


图2 MOPs及单体的FT-IR谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of MOPs and monomers

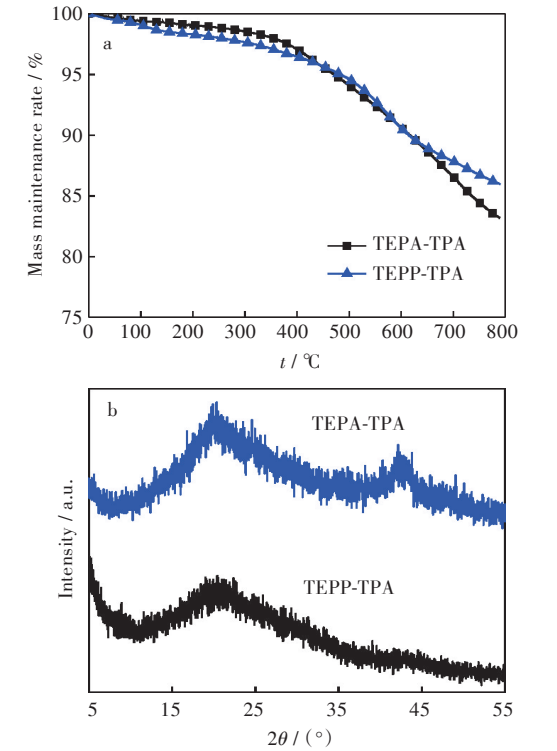


图3 MOPs:(a)在氮气环境下的TGA曲线,(b)XRD图
Fig. 3 MOPs:(a)TGA curves under nitrogen atmosphere, (b) XRD patterns

喃等有机溶剂中稳定存在。所得MOPs具有良好稳定性的主要原因是其分子的刚性结构和高交联度。

2.3 SEM和XRD表征

对聚合物的微观形貌和内部结构进行了表征,如图4所示。聚合物TEPA-TPA表现出纳米微球聚集而成的不规则且粗糙的表面形貌;聚合物TEPP-TPA具有相似的絮状交织孔道。如图3(b)所示,聚合物粉体的XRD图呈现出较宽的衍射峰,证明所得MOPs本质上属于无定形材料。聚合物TEPP-TPA在2θ=43°左右时出现的明显的峰可能来自衬底或样品槽。

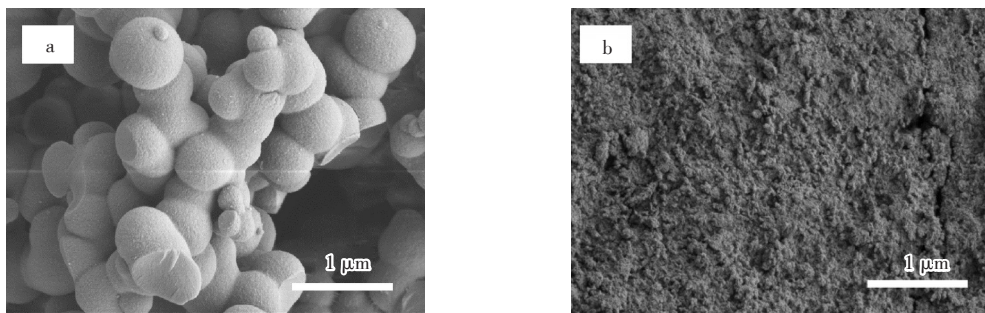


图4 MOPs的SEM图:(a)TEPA-TPA,(b)TEPP-TPA

Fig. 4 SEM images of MOPs:(a)TEPA-TPA,(b)TEPP-TPA

2.4 孔道性能

聚合物的孔道性能可以通过 N_2 的吸附和脱附等温线分析得到^[17]。如图5(a)所示,当相对压力处于低压区域时,聚合物的氮气吸附量急剧增加,说明2种聚合物都表现I型吸附特性和分子骨架中存在大量的微孔结构。在吸附-脱附等温线中观察到回滞环的存在,可能原因是MOPs的无序纳米微孔柔性骨架较易发生膨胀与弹性形变以及纳米孔道阻碍气体进出。通过BET吸附模型得到聚合物TEPA-TPA和TEPP-TPA的比表面积分别为 $992\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $428\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过非局部密度泛函理论(non-local density functional theory, NL-DFT)计算可知,2种聚合物的微孔孔径主要分布在1.1~1.8 nm[图5(b)]。此外,发现MOPs孔道结构中还存在少量的介孔。

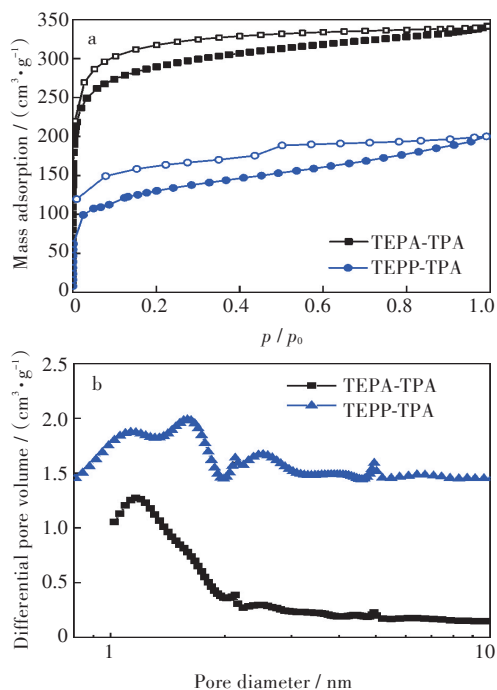


图5 MOPs:(a)77.3 K条件下的氮气吸附-脱附等温曲线,(b)NL-DFT方法计算的孔径分布

Fig. 5 MOPs:(a) nitrogen adsorption/desorption isotherms measured at 77.3 K,(b) pore size distribution curves calculated by NL-DFT

2.5 聚合物吸附性能

MOPs的微孔结构和高比表面积的特性有利于小分子气体的吸附和分离^[18]。此外,2种聚合物结构中N原子的富电子体系可能增强聚合物与小分子的偶极-偶极相互作用,从而提高聚合物的气体吸附性能。基于以上原因,研究MOPs对 CO_2 、氢气和甲烷的吸附性能,表征结果如表1所示。在273 K和113 kPa条件下,聚合物TEPA-TPA和TEPP-TPA对 CO_2 的吸附性能分别是 $2.46\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.57\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ [图6(a)]。聚合物TEPA-TPA表现出较高的 CO_2 吸附量,可能原因是其具有较大的比表面积,有利于 CO_2 的吸附。此外,相比TEPP-TPA,聚合物TEPA-TPA具有高电荷密度N原子,增强与 CO_2 的偶极作用,因而提高 CO_2 的吸附性能。在298 K和113 kPa条件下,2种聚合物表现出类似的吸附规律[图6(b)]。通过亨利方程和低压条件下吸附曲线斜率的比值,研究聚合物气体选择性吸附性能。聚合物TEPA-TPA和TEPP-TPA对 CO_2/N_2 的选择性吸附分别是52.0和81.2。聚合物TEPP-TPA呈现出较小的比表面积和较低的 CO_2 吸附量,但是其 CO_2/N_2 选择性吸附能力最高。可能原因是聚合物TEPP-TPA侧链上苯基的体积大,导致聚合物的空间位阻大,阻碍 N_2 的吸附,因此气体选择性吸附能力提高。与同类型的微孔聚合物相比 CO_2/N_2 选择性吸附能力处于优良水平,如以噻吩和咪唑为基本单元聚合物SN@CPM(22~61)^[19],不同桥联基团三苯胺微孔聚合物TMP(40~59)^[20],四(4-乙炔基苯基)甲烷微孔聚合物TEPM-TPA(26.5)^[21]。

氢气和甲烷是清洁能源,在燃料电池和新能源汽车等领域呈现出良好的应用前景^[22]。图6(c)为MOPs在77.3 K和113 kPa条件下测得的氢气吸附曲线,聚合物TEPA-TPA的吸附能力最好($6.58\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$),而相同条件下,聚合物TEPP-TPA的氢气吸附量是 $4.16\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。氢气的吸附能力与聚合物的孔径结构和比表面积有关。聚合物TEPA-TPA具有很高的比表面积,因此其吸附氢气

表1 气体吸附及选择性分离
Tab. 1 Gas adsorption and selective separation

样品	CO ₂ 吸附量 ^a / (mmol·g ⁻¹)	CH ₄ 吸附量 ^a / (mmol·g ⁻¹)	H ₂ 吸附量 ^b / (mmol·g ⁻¹)	选择性吸附系数 ^c
				$k(\text{CO}_2) / k(\text{N}_2)$
TEPA-TPA	2.46	0.76	6.58	52.0
TEPP-TPA	1.57	0.49	4.16	81.2

^a 在 273 K/113 kPa 条件下;^b 在 77.3 K/113 kPa 条件下;^c 在亨利方程和低压条件下吸附曲线斜率的比值计算

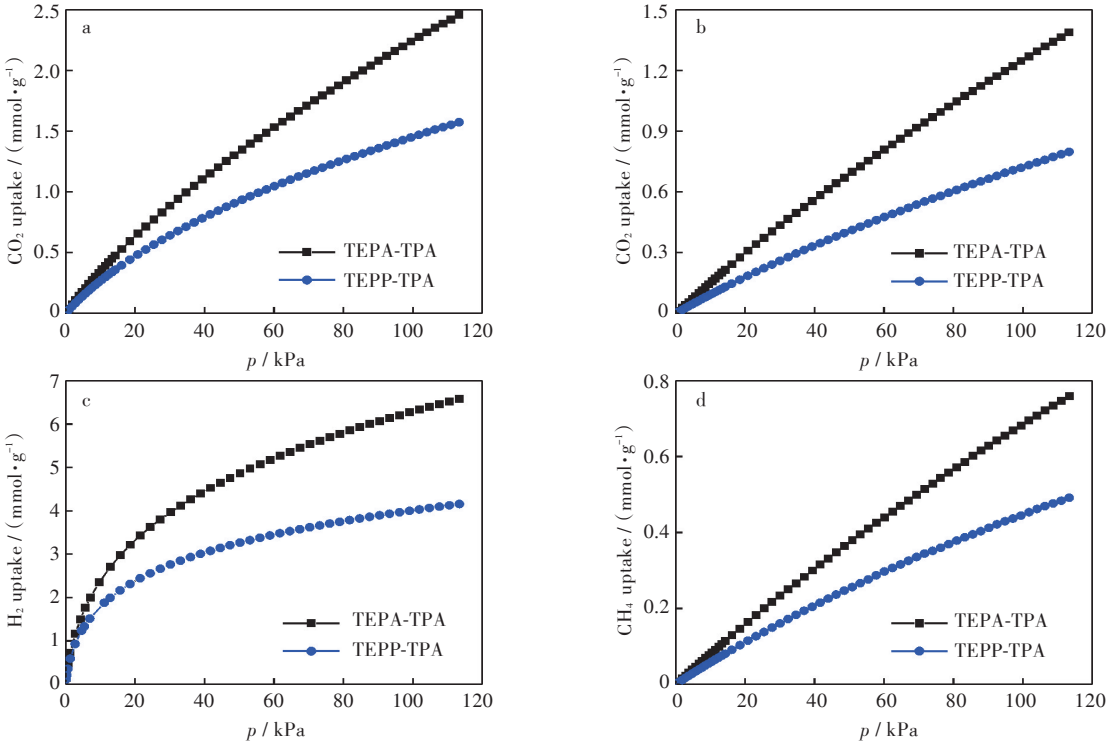


图6 TEPA-TPA 和 TEPP-TPA 的吸附等温线:(a)273 K 条件下的 CO₂, (b)298 K 条件下的 CO₂,
(c)77.3 K 条件下的 H₂, (d)273 K 条件下的 CH₄

Fig. 6 Adsorption isotherms of TEPA-TPA and TEPP-TPA:(a) CO₂ at 273 K, (b) CO₂ at 298 K, (c) H₂ at 77.3 K, (d) CH₄ at 273 K

的性能最好。进一步研究聚合物对甲烷的吸附性能,如图 6(d)所示,273 K 和 113 kPa 条件下,TEPA-TPA 对甲烷的吸附量最大(0.76 mmol·g⁻¹)。

3 结 语

以 TPA 为基本模块,选用具有三官能度炔基为聚合单体,通过 Sonogashira-Hagihara 聚合反应制备 2 种较高比表面积的 MOPs 材料。由于在骨架中引入的 TPA 基团能够增加聚合物孔道结构与 CO₂ 分子的作用力,聚合物 TEPA-TPA 呈现出较高的比表面积 992 m²·g⁻¹,在 273 K 和 113 kPa 条件下对 CO₂ 的吸附量高达 2.46 mmol·g⁻¹。此外,该材料的 CO₂/N₂ 的选择性吸附系数是 52。由于该类 MOPs 材料具有较好的稳定性、高的比表面积及良好的 CO₂ 吸附性能,因此将在气体吸附与分离方面具有潜在的应用前景。

参考文献

[1] CHEN X B, LI C, GRATZEL M, et al. Nanomaterials for renewable energy production and storage[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(23): 7909–7937.

[2] EMERSON A J, CHAHINE A, BATTEN S R, et al. Synthetic approaches for the incorporation of free amine functionalities in porous coordination polymers for enhanced CO₂ sorption [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 365: 1–22.

[3] 赵唯君, 张华丽, 严春杰, 等. 乙醇胺和 N,N-二甲基乙醇胺改性埃洛石对 CO₂ 的吸附行为[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(5): 420–426.

[4] ZOU L F, SUN Y J, CHE S, et al. Porous organic polymers for post-combustion carbon capture [J]. Advanced Materials, 2017, 29 (37): 1700229 (1) – 1700229(35).

[5] KUPGAN G, ABBOTT L J, HART K E, et al. Modeling

- amorphous microporous polymers for CO₂ capture and separations [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118 (11): 5488–5538.
- [6] 杨娟, 金尚彬, 谭必恩. 编织超交联微孔聚合物的研究进展[J]. *高分子通报*, 2018(6): 9–20.
- [7] LIU M Y, GUO L P, JIN S B, et al. Covalent triazine frameworks: synthesis and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5153–5172.
- [8] DING M L, FLAIG R W, JIANG H L, et al. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(10): 2783–2828.
- [9] BHANJA P, MODAK A, BAUMIK A. Porous organic polymers for CO₂ storage and conversion reactions [J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(1): 244–257.
- [10] YEN H J, LIOU G S. Design and preparation of triphenylamine-based polymeric materials towards emergent optoelectronic applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 89: 250–287.
- [11] JIANG J X, TREWIN A, SU F B, et al. Microporous poly (tri (4-ethynylphenyl) amine) networks: synthesis, properties, and atomistic simulation [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2658–2666.
- [12] YANG Y Q, ZHANG Q, ZHANG S B, et al. Synthesis and characterization of triphenylamine-containing microporous organic copolymers for carbon dioxide uptake [J]. *Polymer*, 2013, 54(21): 5698–5702.
- [13] LIAO Y Z, WEBER J, FAUL C F J. Conjugated microporous polytriphenylamine networks [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(59): 8002–8005.
- [14] ZHANG D, TAO L M, WANG Q H, et al. A facile synthesis of cost-effective triphenylamine-containing porous organic polymers using different crosslinkers [J]. *Polymer*, 2016, 82: 114–120.
- [15] LI L N, REN H, YUAN Y, et al. Construction and adsorption properties of porous aromatic frameworks via AlCl₃-triggered coupling polymerization [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (29): 11091–11098.
- [16] XU J W, ZHANG C, QIU Z X, et al. Synthesis and characterization of functional triphenylphosphine-containing microporous organic polymers for gas storage and separation [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2017, 218(22): 1700275(1)–1700275(8).
- [17] QIN L, XU G, YAO C, et al. Thiophene-based conjugated microporous polymers: preparation, porosity, exceptional carbon dioxide absorption and selectivity [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7 (28): 4599–4602.
- [18] YANG Y Q, CHUAH C Y, GONG H Q, et al. Robust microporous organic copolymers containing triphenylamine for high pressure CO₂ capture application [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 19: 214–220.
- [19] YAO C, CUI D, ZHU Y, et al. Synthetic control of the polar units in poly (thiophene carbazole) porous networks for effective CO₂ capture [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(18): 6838–6842.
- [20] RONG M, YANG L R, WANG L, et al. Fabrication of ultramicroporous triphenylamine-based polyaminal networks for low-pressure carbon dioxide capture [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 548: 265–274.
- [21] ZHANG H J, ZHANG C, WANG X C, et al. Microporous organic polymers based on tetraethynyl building blocks with N-functionalized pore surfaces: synthesis, porosity and carbon dioxide sorption [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(115): 113826–113833.
- [22] LI G Y, QIN L, YAO C, et al. Controlled synthesis of conjugated polycarbazole polymers via structure tuning for gas storage and separation applications [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 15394(1)–15394(9).

本文编辑: 张 瑞