以芘-炔为基块的共价有机骨架材料的设计合成与表征

张婷婷^a 王海涛^a 马和平^b 孙福兴^b 崔小强^{*a} 朱广山^{*,b}

(^a 吉林大学材料科学系 长春 130012)

(^b 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室 长春 130012)

摘要 以四边形基块 1,3,6,8-四炔芘和二结点连接体 9,10-二溴蒽通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应构建了一种多孔芳香有机骨架材料 PAF-27. 差热重分析结果表明该材料具有一定的热稳定性, 在空气中可以稳定到 320 °C, 另外, 它在一些常见的有机溶剂中能稳定存在, 证明了该材料具有一定的化学稳定性. N₂ 吸附结果表明, 该材料的比表面积为 560 m²/g, 平均孔径约为 0.63 nm. 由于该材料骨架结构中含有丰富的苯环和炔这样的基团, 加上材料本身较大的比表面积和较窄的孔径分布, 将在气体的选择分离方面有潜在的应用前景.

关键词 多孔芳香有机骨架材料; Sonogashira-Hagihara 偶联反应; 热稳定性和化学稳定性; 较大的比表面积; 较窄的孔径分布

Construction and Characterization of Pyrene-alkyne Based Porous Frameworks

Zhang, Tingting^a Wang, Haitao^a Ma, Heping^b Sun, Fuxing^b
Cui, Xiaoqiang^{*a} Zhu, Guangshan^{*,b}

(^a Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130012)

(^b State Key Laboratory of Inorganic Synthesis & Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract We report here a porous aromatic framework (PAF-27), which is constructed by a quadrilateral building block 1,3,6,8-tetraethynylpyrene with the linker 9,10-dibromoanthracene via Sonogashira-Hagihara coupling reaction. PAF-27 with plentiful phenyl rings in networks exhibits permanent porosity, high thermal and chemical stabilities, and excellent sorption abilities towards organic chemical pollutants at the saturated vapor pressure and room temperature. The structures of 1,3,6,8-tetrakis(4-(trimethylsilyl)ethynyl)pyrene, 1,3,6,8-tetraethynylpyrene and PAF-27 are firstly studied by ¹H NMR and ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. As shown in the structure of PAF-27, all of the carbon signals with a chemical shift in the range of δ 120~140 are observed, which are related to aromatic carbon atoms of building phenylene groups in the framework. Additionally, the structures with triple-bond linkages have been confirmed by the characteristic resonance of a triple-bonded carbon with a corresponding peak at around δ 90. IR spectra of initial monomer and final product can be found that the characteristic absorption peak for C—Br at 577 cm⁻¹ disappears, which gives an indication for the breakage of the C—Br bonds of 9,10-dibromoanthracene. In addition, the intense absorption peak associated with alkynyl C—H stretching vibration near 3280 cm⁻¹ from the terminal alkyne groups vanishes. Meanwhile, a peak with low intensity is observed near 2169 cm⁻¹ in the final product, which is assigned to the alkyne triple-bond stretching vibration mode. TGA analysis shows that PAF-27 is thermally stable up to 320 °C in air condition. In addition, the material also exhibits high chemical stability and cannot dissolve in any common organic solvents. N₂ sorption results reveal that the BET surface area of PAF-27 is 560 m²/g and the average pore size is about 0.63 nm. Because of the rich aromatic rings, the large BET and narrow pore distribution, it will display relatively high sorption abilities for gases.

Keywords porous aromatic framework; Sonogashira-Hagihara coupling reaction; high thermal stability and chemical stability; the large BET and narrow pore distribution

1 引言

近年来, 一些具有优良性质的多孔骨架材料^[1-5]被

许多课题组设计与合成. 由于该类材料具有较高的热稳定性和化学稳定性、较大的比表面和可控的孔道尺寸被广泛地用在气体的存储和选择性分离等方面^[6-8]. 该类材料的设计与合成是通过选择以一定的基块和合适的

* E-mail: xqcui@jlu.edu.cn, zhugs@jlu.edu.cn

Received June 27, 2013; published September 16, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21075051, 21275064, 20831002), Program for New Century Excellent Talents in University (No. NCET-10-0433), National Basic Research Program of China (973 Program, No. 2012CB821700), Major International (Regional) Joint Research Project of NSFC (No. 21120102034).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21075051, 21275064, 20831002)、新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-10-0433)、国家重点基础研究发展计划(973 计划, No. 2012CB821700)、重大国际(地区)合作研究(No. 21120102034)资助.

连接体通过共价键按照常见的有机反应类型,如:镍催化的 Ullmann 偶联反应^[9~11],钯催化的 Suzuki 偶联反应^[12~14],钯催化的 Sonogashira-Hagihara^[15~19]偶联反应等构建起来的多孔骨架材料.本课题组一直致力于多孔骨架材料的设计与合成,并报道了一些含丰富芳环的有机骨架材料,其中 PAF-1 以四节点的四溴苯甲烷为基块通过 Ullmann 偶联反应构建成具有金刚石拓扑的多孔骨架结构^[20],PAF-11 以四节点的四溴苯甲烷为基块和 1,4-对苯二硼酸通过 Suzuki 偶联反应构建成多孔有机骨架材料,以相对较高的比表面积对工业上有害有毒的芳香化合物有较大的吸附效果^[21].

本文通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应,设计合成了一种含炔和炔官能团的多孔有机骨架材料,合成路线如图 1 所示,并通过 FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, TGA, XRD, SEM 及 N₂ 吸附对其骨架结构与性质进行系统的表征.结果表明,PAF-27 具有良好的热稳定性、化学稳定性、较大的比表面积和较窄的孔径分布,使其在气体分离等方面具有潜在的应用价值.

2 结果与讨论

2.1 ¹H NMR 液体核磁谱图和 ¹³C NMR 固体核磁谱图

应用氢谱液体核磁来对聚合单体 1,3,6,8-四炔芘和

中间产物 1,3,6,8-四(4-(三甲基硅基)乙炔)芘的结构进行分析.如图 2(a)所示,在 1,3,6,8-四(4-(三甲基硅基)乙炔)芘结构中,芘核上的 3 种 H 分别出现在 δ 8.61, 8.30 和 0.38 处,且各组峰的积分面积比为 2:1:18;如图 2(b)所示,在 1,3,6,8-四炔芘结构中,芘核上的 3 种 H 分别出现在 δ 8.68, 8.39 和 3.66 处,且各组峰的积分面积比为 2:1:1,由此可见,对于合成的 1,3,6,8-四炔芘的纯度是比较高的.应用碳谱固体核磁对 PAF-27 的结构进行分析.如图 2(c)所示,在 PAF-27 结构中,骨架中所有的 C 原子的化学位移均出现在 δ 120~140,而骨架中叁键的 C 原子的化学位移出现在 δ 90 处.

2.2 红外光谱谱图

应用红外光谱对 PAF-27 的结构进行分析.如图 3 所示,结合 1,3,6,8-四炔芘中端基炔中的叁键 C—H (3280 cm⁻¹)伸缩振动、叁键的伸缩振动(2099 cm⁻¹)和 9,10-二溴蒽中 C—Br (577 cm⁻¹)的特征峰位置,在 PAF-27 中可以看到,端基炔中的叁键 C—H (3280 cm⁻¹)伸缩振动特征峰的消失,同时,炔基中叁键的伸缩振动特征峰出现在 2169 cm⁻¹,但强度极弱,这样粗略地证明了该聚合反应按预想的发生并进行的较完全.

图 1 1,3,6,8-四炔芘(a)和 PAF-27 (b)的合成路线

Figure 1 Schematic illustration of synthesis of 1,3,6,8-tetraethynylpyrene (a) and PAF-27 (b)

图2 化合物 1,3,6,8-四(4-(三甲基硅基)乙炔)芘的液体氢谱核磁(a), 1,3,6,8-四乙炔芘的液体氢谱核磁(b)和 PAF-27 的固体碳谱核磁(c)
Figure 2 ^1H NMR spectra of 1,3,6,8-tetrakis(4-(trimethylsilyl)ethynyl)pyrene (a), 1,3,6,8-tetraethynylpyrene (b) and ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of PAF-27 (c)

2.3 扫描电镜和粉末 X 射线衍射

应用扫描电镜对 PAF-27 的形貌进行表征. 如图 4 所示, PAF-27 呈现出絮状交织孔道, 同时结合它的粉末 XRD 谱图, 该谱图呈现出较宽的谱峰, 证明 PAF-27 为无定形材料.

2.4 稳定性分析

如图 5 所示, PAF-27 在室温下加热到 320 $^{\circ}\text{C}$ 时开始

图3 PAF-27 的红外光谱图谱, PAF-27 用红色曲线表示, 9,10-二溴蒽用蓝色曲线表示, 1,3,6,8-四乙炔芘用黑色曲线表示

Figure 3 FTIR spectra for polymer networks of PAF-27 (red), 9,10-dibromoanthracene (blue) and 1,3,6,8-tetraethynylpyrene (black)

失重, 证明该材料具有一定的热稳定性, 除此之外, PAF-27 还具有好的化学稳定性, 能够在甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃、氯仿和 N,N' -二甲基甲酰胺等常规有机溶剂中稳定存在.

2.5 孔道性质分析

关于 PAF-27 孔道性质, 将活化处理后的样品在 77 K 时进行氮气吸附的测定. 如图 6 所示, PAF-27 表现出 I 型的吸附曲线特性, 应用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 模型得到 PAF-27 的表面积为 560 m^2/g , 应用密度泛函理论 (DFT) 测定的孔径分布, 可知 PAF-27 的平均孔径约为 0.63 nm, 孔分布区域比较窄, 说明其具有规则的孔道结构.

3 结论

选择四结点基块和二结点连接体通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应, 合成了含有丰富苯环和炔基官能团的多孔有机骨架材料 PAF-27, 该材料具有良好的热稳定性和化学稳定性、较高的比表面积和较窄的孔径分布, 将在气体的吸附和选择性分离上有着潜在的应用前

景.

图4 PAF-27的扫描电镜和粉末X射线衍射
Figure 4 SEM image and XRD of PAF-27

图5 PAF-27的热重曲线
Figure 5 TGA of PAF-27

4 实验部分

4.1 1,3,6,8-四炔苣的合成路线

1,3,6,8-四炔苣的制备: 将苣(1.0 g, 4.9 mmol)溶于硝基苯(20 mL)中, 待溶解后开始缓慢滴加液溴(1.12 mL, 21.8 mmol), 最好在1 h内滴加完成. 将反应体系升温至120 °C, 反应时间约6 h, 溶液颜色开始变成土黄色, 将得到的粗产品用乙醇超声清洗3次, 得到淡绿色物质再放入真空干燥箱内干燥.

1,3,6,8-四炔苣的制备: 将1,3,6,8-四炔苣(0.773 g,

图6 PAF-27的N₂吸附-脱附曲线和孔径分布
Figure 6 Nitrogen gas adsorption-desorption isotherms and pore distribution

1.5 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.2 g, 28.5 mmol), CuI (0.068 g, 35.7 mmol), PPh₃ (0.157 g, 59.8 mmol)于100 mL二颈瓶中, 加入完毕后反复置换气体3次, 用注射器将三甲基硅基乙炔(TMSA, 1.68 mL)和三乙胺(Et₃N, 20 mL)注入二颈瓶中, 反应温度为80 °C, 时间为30 h. 待反应完成后, 将溶剂减压蒸干, 用CHCl₃溶解, 硅藻土过滤, 滤液用Na₂EDTA洗涤, 最后用Mg₂SO₄干燥, 旋干. 用石油醚/二氯甲烷作为展开剂进行柱层析提纯. 将上述产物0.39 g (0.6 mmol), 四丁基氟化铵(TBAF, 4.8 mmol)在THF溶液中室温搅拌12 h, 将得到的粗产物水洗3次, 过滤, 得到1,3,6,8-四炔苣.

4.2 PAF-27的合成路线

将1,3,6,8-四炔苣(0.2 g, 66.6 mmol), 9,10-二溴(0.22 g, 66.0 mmol) Pd(PPh₃)₄ (20 mg, 173 mmol), CuI (12 mg, 6.3 mmol)于100 mL二颈瓶中, 加入完毕后反复置换气体3次, 用注射器将三乙胺(Et₃N, 15 mL)和N,N'-二甲基甲酰胺(DMF, 20 mL)注入反应瓶中, 反应温度为85 °C, 时间为30 h. 反应完毕后, 依次用二氯甲烷和水洗涤以除去未反应的单体, 过滤, 依次用甲醇和四氢呋喃溶液索氏提取48 h, 真空抽干.

References

- [1] Pandey, P.; Farha, O. K.; Spokoyny, A. M.; Mirkin, C. A.; Kanatzidis, M. G.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1700.
- [2] Liu, J.; Lukose, B.; Shekhah, O.; Arslan, H. K.; Weidler, P.; Gliemann, H.; Bräse, S.; Grosjean, S.; Godt, A.; Feng, X.; Müllen, K.; Magdau, I.-B.; Heine, T.; Wöll, C. *Scientific Reports* **2012**, *2*.
- [3] Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [4] Zhou, M.; Sun, L. B.; Liu, X. Q. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* **2012**, *26*, 858. (周满, 孙林兵, 刘晓勤, 高校化学工程学报, **2012**, *26*, 858.)
- [5] Tian, G.; Zhu, G. S.; Fang, Q. R.; Xin, M. H.; Guo, X. D.; Xue, M.; Qiu, S. L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 1020. (田歌, 朱广山, 方千荣, 辛明红, 郭晓丹, 薛铭, 裘式纶, 高等学校化学学报, **2006**, *27*, 1020.)
- [6] Dawson, R.; Laybourn, A.; Clowes, R.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809.
- [7] Yuan, Y.; Yan, Z.; Ren, H.; Liu, Q.; Zhu, G.; Sun, F. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1446. (元野, 闫卓君, 任浩, 刘青英, 朱广山, 孙福兴, 化学学报, **2012**, *70*, 1446.)
- [8] Zhen, H. Y.; Luo, C.; Zhu, D. X.; Ye, H.; Liu, X. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 557. (甄红宇, 罗潺, 朱德喜, 叶辉, 刘旭, 化学学报, **2008**, *66*, 557.)
- [9] Liang, Y.; Li, J. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 147. (梁云, 李金恒, 有机化学, **2005**, *25*, 147.)
- [10] Ren, H.; Ben, T.; Sun, F.; Guo, M.; Jing, X.; Ma, H.; Cai, K.; Qiu, S.; Zhu, G. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10348.
- [11] Lu, W.; Yuan, D.; Zhao, D.; Schilling, C. I.; Plietzsch, O.; Muller, T.; Bräse, S.; Guenther, J.; Blumel, J.; Krishna, R.; Li, Z.; Zhou, H.-C. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964.
- [12] Jia, J.; Sun, F.; Fang, Q.; Liang, X.; Cai, K.; Bian, Z.; Zhao, H.; Gao, L.; Zhu, G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9167.
- [13] Lü, X.; Qian, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 82. (闫新明, 钱鹰, 有机化学, **2011**, *31*, 82.)
- [14] Chen, L.; Honsho, Y.; Seki, S.; Jiang, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6742.
- [15] Stöckel, E.; Wu, X.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Clowes, R.; Campbell, N. L.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Chem. Commun.* **2009**, 212.
- [16] Jiang, J.-X.; Laybourn, A.; Clowes, R.; Khimyak, Y. Z.; Bacsá, J.; Higgins, S. J.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7577.
- [17] Farha, O. K.; Spokoyny, A. M.; Hauser, B. G.; Bae, Y. S.; Brown, S. E.; Snurr, R. Q.; Mirkin, C. A.; Hupp, J. T. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3033.
- [18] Sasaki, T.; Tour, J. M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 897.
- [19] Lipshutz, B. H.; Chung, D. W.; Rich, B. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3793.
- [20] Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457.
- [21] Yuan, Y.; Sun, F.; Ren, H.; Jing, X.; Wang, W.; Ma, H.; Zhao, H.; Zhu, G. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13498.

(Qin, X.)