

采用二氯马来酰亚胺与芳香胺的亲核取代聚合反应

合成有机多孔聚合物

李甜禄, 张 勇, 李保君, 赵 鹏, 胡爱国

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海市先进聚合物材料重点实验室, 上海200237)

摘 要: 首先以二氯马来酸酐和1,2-环己二胺为原料合成了卤代烃1,2-双(3,4-二氯马来酰亚胺)基环己烷; 然后通过该卤代烃与1,3,5-三(4-氨基苯基)苯的亲核取代聚合反应, 制备了一种有机多孔聚合物(POP)。采用扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)、氮气吸附-脱附等测试手段对聚合物的形貌、稳定性以及孔结构进行了研究。结果表明: 该多孔聚合物具有独特的棒状结构、优良的热稳定性(初始分解温度达400 ℃)、较大的比表面积(404 m²/g), 且具有多级孔(介孔和微孔)结构。

关键词: 二氯马来酰亚胺; 芳香胺; 亲核取代聚合反应; 有机多孔聚合物

中图分类号: O622.2

文献标志码: A

Preparation of Porous Organic Polymers through Nucleophilic Substitution Polymerization between Dichloromaleimide and Aromatic Amine

LI Tian-lu, ZHANG Yong, LI Bao-jun, ZHAO Peng, HU Ai-guo

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Porous organic polymer (POP) has attracted great interests due to its excellent pore tunability and diverse synthetic methods, and has been widely used in the fields of gas storage, carbon capture, separation, catalysis, sensing, energy storage and conversion. However, most of the POP are prepared from expensive monomers and noble metal catalysts which usually require complicated workup thus rise the cost and reduce the synthetic efficiency. It is necessary to explore some novel precious-metal-free and workup-easy polymerization reactions to efficiently obtain POP. In this work, the monomer 1,2-bis(3,4-dichloromaleimidyl)-hexane was firstly synthesized from the reaction of 1,2-diaminocyclohexane and dichloromaleic anhydride. The porous organic polymer was further synthesized through nucleophilic substitution polymerization between 1,2-bis(3,4-dichloromaleimidyl)-hexane and

收稿日期: 2018-03-22

作者简介: 李甜禄(1992-), 女, 河北定州人, 硕士生, 主要研究方向为有机多孔材料的制备。E-mail: 15800678165@163.com

通信联系人: 胡爱国, E-mail: haghmsn@ecust.edu.cn

1,3,5-tris-(4-aminophenyl) with acetic acid as solvent. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) indicated the formation of C—N bonds between dichloromale imide and aromatic amine units. Nitrogen adsorption—desorption isotherm showed that the prepared POP has a high surface area (404 m²/g) and a wide range of pore size distribution from 1 to 6 nm (containing micropore and mesopore). In addition, Scanning Electron Microscopy (SEM) showed that the prepared polymer has regular rod structure (diameter, 1~5 μm). The thermogravimetric analysis (TG) revealed the POP has excellent thermal stability (degradation temperature up to 400 °C). As a novel catalyst-free and workup-easy C—N coupling reaction, the developed nucleophilic substitution polymerization between dichloromale imide and aromatic amine works well to efficiently synthesize maleic amide-based POP, and it is an eco-friendly C—N crossing strategy which can provide people another choice to efficiently obtain the targeted POP free of catalysts.

Key words: dichloromaleimide; aromatic amine; nucleophilic substitution polymerization; porous organic polymer

有机多孔聚合物具有永久性孔结构^[1-2], 并拥有组成和结构多样、比表面积大、物理化学性质稳定、孔道尺寸可调、合成方法多样等优点, 目前广泛应用于气体吸附与储存、分离与催化以及传感与能源转换等领域^[3-6]。根据合成方法和化学组成的差异, 有机多孔聚合物可以分为共价有机框架聚合物(COF)、自具微孔聚合物(PIM)、共轭微孔聚合物(CMP)和超交联聚合物(HCP)等。COF虽然具有结晶有序的结构, 但其制备方法类型相对较少(硼酸自脱水缩聚反应和希夫碱反应)并且条件苛刻(无水), 所以COF的发展在一定程度上受到了限制^[4-5, 7-8]。和COF不同的是, 后3种多孔聚合物属于无定形聚合物, 又被统称为有机多孔聚合物(POP), 这些POP合成单体来源更为广泛而且合成方法简单, 受到研究者的青睐。

PIM是一种不具备网状结构的多孔材料, 具有良好的溶解性以及成膜性, 在气体膜分离领域展现出良好的应用前景^[9-12]。然而与CMP和HCP相比, PIM的聚合单体不易制备而且种类非常有限。CMP是一种具有共轭有机骨架的多孔材料, 主要通过Suzuki-Miyaura交叉偶联反应、Sonogashira交叉偶联反应、Yamamoto偶联反应以及环三聚合反应等得到^[13-16]。然而这些反应往往需要贵金属钯作为催化剂, 合成成本较高不利于大规模制备。HCP通常由三氯化铁催化的Friedel-Crafts烷基化反应得到, 虽然避免了使用贵金属催化剂, 但残留在材料中的过渡金属会严重影响材料的光电性能^[17-19]。

Scherf课题组^[20]于2010年首次报道了利用路易斯酸(TiCl₄)催化茚酮的环三聚化反应得到POP的方法。该制备方法所需单体简单易得, 酸催化剂廉价且易除去。本课题组^[21]也在2015年利用烯二炔化合物的热致Bergman环化反应成功地制备了POP。该聚合反应无需催化剂, 聚合产物的孔径分布也较窄, 在气体选择性吸附方面展现出良好的应用前景。与成熟的金属催化聚合反应相比, 无金属催化的POP制备技术目前仍然不成熟。因此开发单体来源广、无金属催化的POP合成路线具有重大的意义。

本文旨在探索一种新型的无金属催化的绿色POP制备技术, 即: 卤素与芳香胺的亲核取代聚合反应制备POP。新生成的C—N键可以将1,2-双(3,4-二氯马来酰亚胺)基环己烷和1,3,5-三(4-氨基苯基)苯两种刚性较强的单体连接起来从而构建起三维网状结构并赋予这种材料独特的孔结构。通过优化反应时间、温度以及

溶剂得到最佳反应条件。这种新颖的POP制备技术不需要金属催化剂, 原料来源广而且后处理简单, 为有机多孔聚合物绿色合成提供了一种新思路。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

二氯马来酸酐、乙酸乙酯、石油醚: 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 1,2-环己二胺、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯: 化学纯, 安耐吉化学有限公司; 冰醋酸、去离子水: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱和碳谱: 采用 Ultra-Shield 400 spectrometer 型核磁共振仪, 溶剂为氘代氯仿; 高分辨质谱: 美国 Waters 公司 GCT Premier 型电子轰击飞行时间质谱仪 (EI); 红外光谱: Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱 (FT-IR) 仪, Thermo Fisher Scientific 公司, 测试条件: 溴化钾压片, 光谱范围: $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$; 热重分析: 采用 Mettler-Toledo TGA/DSC1 型热重分析仪, 氮气气氛, 流量为 60 mL/min , 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 升温区间室温 $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$; 扫描电镜: 日本日立公司的 S-3400N 型扫描电子显微镜; 氮气吸-脱附及比表面积分析: 采用 MicroActive for ASAP 2460 孔径分析仪进行分析测试, 在液氮条件 (77 K) 下进行。

1.3 1,2-双(3,4-二氯马来酰亚胺)基环己烷(单体 A)的合成

室温下, 在 100 mL 圆底烧瓶中加入 1,2-环己二胺 (0.50 g , 4.38 mmol) 和冰醋酸 (20 mL) 并快速搅拌使 1,2-环己二胺完全溶解。另外称量二氯马来酸酐 (1.61 g , 9.6 mmol) 溶于 15 mL 冰醋酸中, 将该溶液逐滴滴加到 1,2-环己二胺的冰醋酸溶液中, 并升温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 48 h 。反应结束得到咖啡色透明溶液, 旋蒸去除乙酸, 加入 100 mL 乙酸乙酯, 之后利用饱和 NaHCO_3 和去离子水分别分液三次, 加入无水硫酸镁干燥乙酸乙酯相, 旋蒸浓缩有机相。过硅胶短柱以石油醚-乙酸乙酯 (体积比为 $5/1$) 的混合溶液作淋洗剂, 用量为 500 mL , 旋蒸除溶剂, 抽真空, 得到浅咖啡色固体 130 mg , 产率: 72% 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3 , δ): 4.68 (m, 2H) , 2.18 (m, 2H) , 1.85 (d, 4H) , 1.42 (m, 2H) 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz , CDCl_3 , δ): 161.5 , 132.1 , 51.4 , 28.2 , 23.6 。EI-MS: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4$ 计算值 411.9365 , 实测值 411.9362 。

1.4 有机多孔聚合物 (POP) 的合成

在 10 mL 烧瓶中分别加入单体 A (100 mg , 0.24 mmol), 以及 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯 (单体 B, 57 mg , 0.16 mmol), 冰醋酸 (4 mL), 室温下搅拌至体系澄清透明。然后于 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热使醋酸回流。24 h 后, 用甲醇沉淀出产物, 抽滤并用甲醇洗涤沉淀。将所得滤渣用中速定性滤纸包裹, 分别用四氢呋喃和二氯甲烷索氏提取各 2 d 。残余固体放在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 1 d , 得到黄褐色粉状产物 98 mg , 产率为 70% 。

2 结果与讨论

2.1 单体 A 的合成与表征

采用 1,2-环己二胺与 3,4-二氯马来酸酐的酰胺化反应得到单体 A，其核磁谱图如图 1 所示。在核磁氢谱中 4.68 处的 a 峰为与氮相连的手性碳上的氢峰。2.18 与 1.42 处的 b 峰则为与手性碳相连的邻位碳上的氢峰。由于分子的手性结构的影响，这两个碳上氢的信号峰的出峰位置有所差异，但形状相似且积分面积相等。1.85 附近的 c 峰为环己烷环剩余 4 个氢的峰。由 ^{13}C -NMR 谱可见，单体 A 中的 5 种不同化学环境的碳原子对应于碳谱中 5 个不同的 ^{13}C 信号峰。由以上分析可知本文已成功地得到了单体 A。

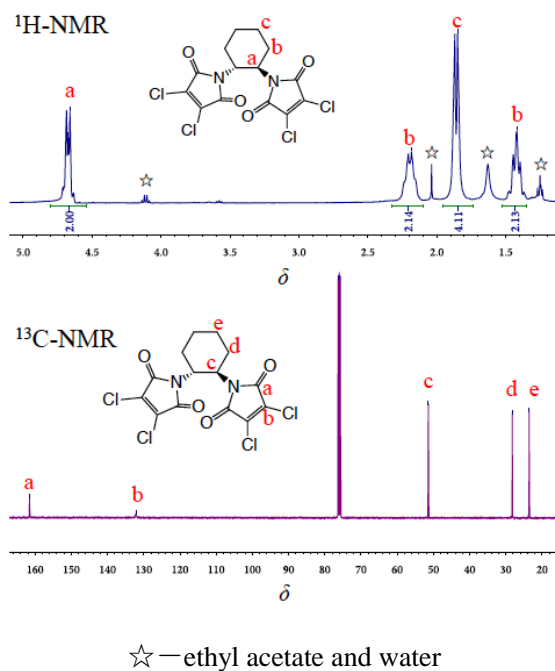


图 1 单体 A 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR

Fig. 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra of monomer A in CDCl_3

2.2 POP 的制备与表征

2.2.1 亲核取代聚合反应制备 POP 通过单体 A 与 1, 3, 5-三(4-氨基苯基)苯 (单体 B) 的聚合反应得到 POP 的反应示意图如图 2 所示。

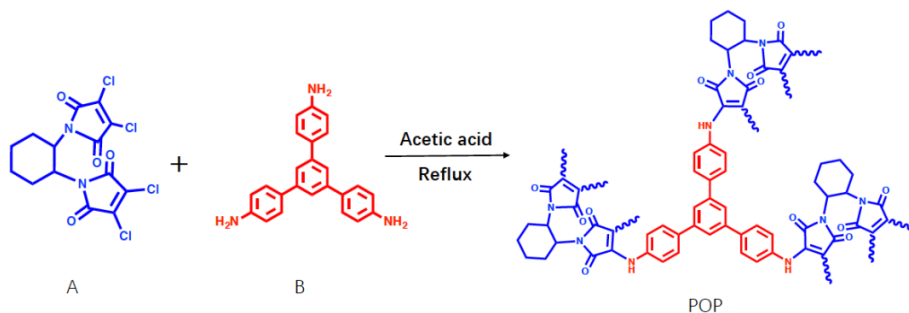


图 1 马来酰亚胺基的有机多孔聚合物的合成示意图

Fig. 1 Synthesis of maleimide based POP

表 1 为不同反应条件对聚合物孔性能影响。当采用 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 或者醋酸为溶剂时, 短的反应时间 (12 h) 和低的反应温度 (80 °C), 虽然能够得到絮状物, 但絮状物本身并没有良好的孔性能 (比表面积 < 15 m²/g), 说明低温和短的聚合时间不利于 POP 孔结构的建立。而采用 DMF 为溶剂, 无论是延长反应时间 (24 h) 或升高反应温度 (升到 130 °C), 虽能够得到聚合度更高的沉淀, 孔性能也有所改善, 但 BET 比表面积仍然还很小 (< 20 m²/g)。这是由于在 DMF 存在的碱性条件下, 马来酰亚胺结构的开环^[22], 限制了三维网状结构的构建, 不能得到理想的孔材料。当采用冰醋酸为溶剂, 反应温度为 130 °C, 反应时间为 24 h 时, 成功地得到了 BET 表面积高达 404 m²/g 的 POP, 产率高达 70 %, 后处理也非常简单。该制备 POP 工艺, 反应单体易得、不需要添加金属催化剂且后处理简单, 为有机多孔聚合物的绿色合成提供了另一种思路。

表 1 不同反应条件对聚合物孔性能的影响

Table 1 Effect of reaction condition on the pore properties of POP

NO	T/°C	t/h	Solvent	State	Surface area/(m ² g ⁻¹)
1	80	12	DMF	Floc	5
2	80	24	DMF	Precipitate	16
3	130	24	DMF	Precipitate	18
4	80	12	Acetic acid	Floc	14
5	80	24	Acetic acid	Precipitate	23
6	130	24	Acetic acid	Precipitate	404

2.2.2 FT-IR 表征 图 3 所示为 POP 的 FT-IR 谱图。其中, 3 130 cm⁻¹ 处为苯环骨架 C—H 伸缩振动特征吸收峰, 1 600 cm⁻¹ 和 1 500 cm⁻¹ 为 C=C 伸缩振动吸收峰, 890、815、645 cm⁻¹ 为苯环骨架 C—H 面外变形振动吸收峰, 1 770 cm⁻¹ 为羰基的振动吸收峰, 3 030、2 930 cm⁻¹ 为环己烷上亚甲基的振动伸缩吸收峰, 1 400 cm⁻¹ 为酰胺键上 C—N 伸缩振动吸收峰。以上分析表明 POP 同时含有 A 结构单元和 B 结构单元。另外从红外谱图中还可以看到单体 A 和单体 B 反应之后生成的仲氨的峰即: 3 450 cm⁻¹ 为 N—H 的伸缩振动峰, 1 660 cm⁻¹ 处为 N—H 的面内弯曲振动峰。以上分析结果表明卤素与芳香胺的聚合反应通过 C—N 键实现了单体 A 和单体 B 结构的三维连接, 得到了空间拓展的 POP。

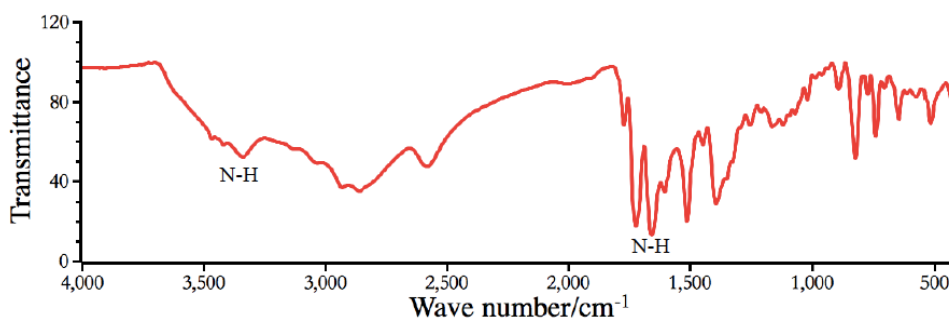


图3 POP 的红外谱图

Fig.3 FT-IR spectrum of POP

2.2.3 POP 的表面形貌表征 POP 的 SEM 表征如图 4 所示。由图可以看出不同于常见的熔融小球、片层状或者无定型结构^[23-26], 本文所合成的 POP 呈现出相对规整的棒状结构, 直径为 1~5 μm , 这是由于单体 A 和单体 B 官能团较大的空间扭角使 POP 趋向形成棒状结构^[27]。

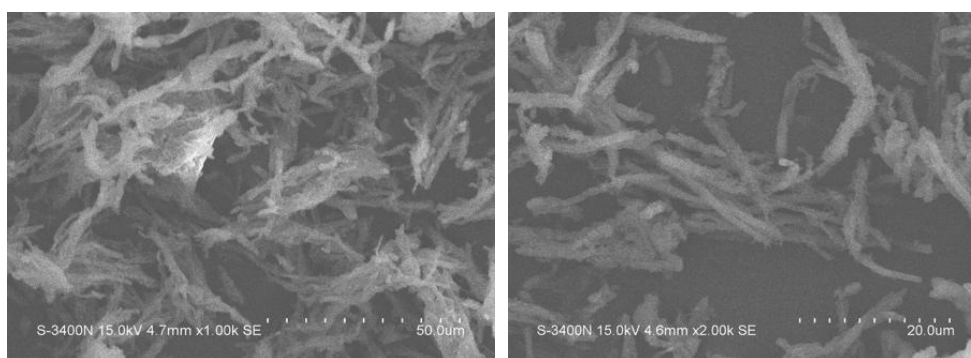


图4 POP 的 SEM 图

Fig.4 SEM images of POP

2.2.4 POP 的氮气吸附-脱附曲线 POP 的氮气吸附-脱附曲线如图 5 (a) 所示。由图 5 (a) 可见, 脱附曲线相对于吸附曲线明显滞后, 这是材料孔结构的毛细凝聚效应所致, 表明利用二氯马来酰胺与多官能度的芳香胺的亲核取代反应得到的聚合物为具有三维网络结构的 POP 而不是线型聚合物。当相对压力 $p/p_0 < 0.01$ (p , p_0 分别为氮气分压和液氮温度下氮气的饱和蒸汽压) 时, 氮气分子被大量快速地吸附 (吸附量为: $98 \text{ cm}^3/\text{g}$), 表明了聚合物含有大量微孔, 由于脱附后期仪器设备无法达到更低的相对压力, 导致吸附-脱附曲线在较低相对压力 (0.001~0.05) 下出现不闭合的情况。而当 $0.05 < p/p_0 < 0.9$ 时, 氮气吸附量的缓慢上升, 归因于 POP 中的介孔结构。当 $p/p_0 > 0.9$ 时, 氮气的吸附量急剧增长, 这是 POP 颗粒间的狭缝造成的。利用非定域密度函数理论 (NLDFT) 模型得到该 POP 的孔径分布曲线如图 5 (b) 所示, 由图可见 POP 的孔径主要集中分布在 2 个区域, 分别为微孔区域的 1.6~2.0 nm 和介孔区域的 2.1~5.0 nm, 证实了 POP 同时含有微孔和介孔, 该材料的 BET 比表面积为 $404 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

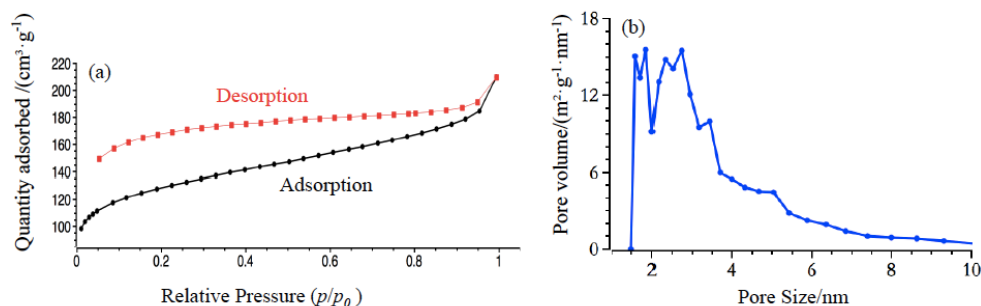


图 5 POP 的氮气吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig 5. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of POP (a) and pore size distribution (b)

2.2.5 POP 的热稳定性分析 图 6 为 POP 的热重曲线。当加热到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 POP 会有 5 % 左右的质量损失, 这是由于材料中少量水分或者溶剂挥发所致。即使加热到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 仍能保留 90 % 的质量, 说明 POP 具有较好的热稳定性, 也证明了该 POP 不是低分子量的线性结构。

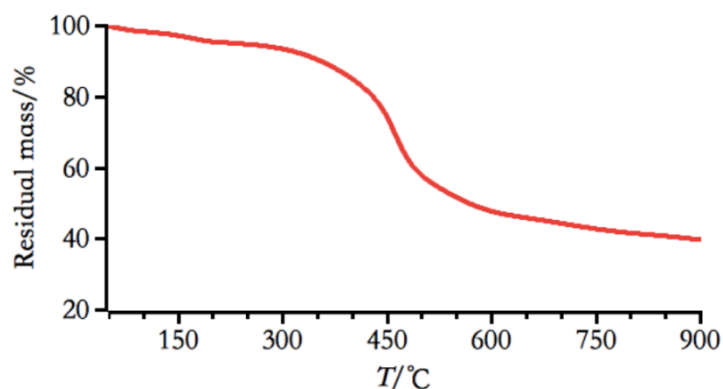


图 6 POP 的热重分析曲线

Fig.6 TG curve of the POP

3 结论

(1) 本文通过酰胺化反应在相对低温的条件下制备了 *N*-环己基马来酰亚胺型多卤代物, 利用该卤代物与芳香胺发生亲核取代聚合反应得到了相应的马来酰亚胺基的有机多孔聚合物 (POP)。

(2) 该制备方法操作简单 (醋酸回流 24 h), 无需贵金属催化剂, 绿色环保且原料易得, 在多孔聚合物合成方面展现出良好的应用前景。

(3) 该 POP 具有微孔和介孔的多级孔结构, 且 BET 比表面积为 $404\text{ m}^2/\text{g}$, 有望在气体吸附及手性分离等领域得到应用。

参考文献:

- [1] DAWSON R, COOPER A I, ADAMS D J. Nanoporous organic polymer networks [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37 (4): 530-563.
- [2] WU D C, XU F, SUN B, *et al.* Design and preparation of porous polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112 (7): 3959-4015.
- [3] HUANG N, XU Y H, JIANG D L. High-performance heterogeneous catalysis with surface-exposed stable metal nanoparticles [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4:7228.
- [4] DING S Y, WANG W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (2): 548-568.
- [5] COTE A P, BENIN A I, OCKWIG N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310 (5751): 1166-1170.
- [6] 邓文秀, 张朝亮, 刘习奎. 基于溶剂原位傅克偶联反应合成杯芳烃有机多孔网络(calixPOF)及其染料吸附特性 [J]. *功能高分子学报*, 2017, 30 (1): 46-52.
- [7] DAVIS M E. Ordered porous materials for emerging applications [J]. *Nature*, 2002, 417 (6891): 813-821.
- [8] KUHN P, ANTONIETTI M, THOMAS A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47 (18): 3450-3453.
- [9] BUDD P M, ELABAS E S, GHANEM B S, *et al.* Solution-processed, organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16 (5): 456-459.
- [10] MASON C R, MAYNARD-ATEM L, AL-HARBI N M, *et al.* Polymer of intrinsic microporosity incorporating thioamide functionality: Preparation and gas transport properties [J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (16): 6471-6479.
- [11] KIM H J, KIM D G, LEE K, *et al.* A carbonaceous membrane based on a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) for water treatment [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:36078.
- [12] WEBER J, SU O, ANTONIETTI M, *et al.* Exploring polymers of intrinsic microporosity microporous, soluble polyamide and polyimide [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28 (18): 1871-1876.
- [13] JIANG J-X, SU F, TREWIN A, *et al.* Synthetic control of the pore dimension and surface area in conjugated microporous polymer and copolymer networks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130 (24): 7710-7720.
- [14] JIANG J X, SU F, TREWIN A, *et al.* Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46 (45): 8574-8578.
- [15] SCHMIDT J, WERNER M, THOMAS A. Conjugated microporous polymer networks via Yamamoto polymerization [J]. *Macromolecules*, 2009, 42 (13): 4426-4429.

- [16] KATEKOMOL P, ROESER J, BOJDYS M, *et al.* Covalent triazine frameworks prepared from 1,3,5-tricyanobenzene [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25 (9): 1542-1548.
- [17] PUTHIARAJ P, AHN W S. CO₂ capture by porous hyper-cross-linked aromatic polymers synthesized using tetrahedral precursors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (29): 7917-7923.
- [18] LIU G L, WANG Y X, SHEN C J, *et al.* A facile synthesis of microporous organic polymers for efficient gas storage and separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (6): 3051-3058.
- [19] PUTHIARAJ P, CHO S M, LEE Y R, *et al.* Microporous covalent triazine polymers: Efficient Friedel-Crafts synthesis and adsorption/storage of CO₂ and CH₄ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (13): 6792-6797.
- [20] SPRICK R S, THOMAS A, SCHERF U. Acid catalyzed synthesis of carbonyl-functionalized microporous ladder polymers with high surface area [J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1 (3): 283-285.
- [21] ZHANG X M, DING X, HU A, *et al.* Facile approach for preparing porous organic polymers through Bergman cyclization [J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6 (26): 4734-4741.
- [22] SINGUDAS R, ADUSUMALLI S R, JOSHI P N, *et al.* A phthalimide protocol that follows protein defined parameters [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51 (3): 473-476.
- [23] YANG C, MA B C, ZHANG L, *et al.* Molecular engineering of conjugated polybenzothiadiazoles for enhanced hydrogen production by photosynthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (32): 9202-9206.
- [24] CHENG G, BONILLO B, SPRICK R S, *et al.* Conjugated polymers of intrinsic microporosity (*c*-PIMs) [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24 (33): 5219-5224.
- [25] ZHANG Y W, A S G, ZOU Y C, *et al.* Gas uptake, molecular sensing and organocatalytic performances of a multifunctional carbazole-based conjugated microporous polymer [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (33): 13422-13430.
- [26] RAO K V. Extended phenylene based microporous organic polymers with selective carbon dioxide adsorption [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (12958–12963).
- [27] PARK J H, KO K C, PARK N, *et al.* Microporous organic nanorods with electronic push-pull skeletons for visible light-induced hydrogen evolution from water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (21): 7656-7661.