通过 Heck 偶联反应制备具有 pH 响应的吡啶基团功能化的多孔材料

杨文艳^a 刘鸿志^{*,a,b}

(^a 特种功能聚集体材料教育部重点实验室 山东大学化学与化工学院 济南 250100)

(^b 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室 华东理工大学 上海 200237)

摘要 四(4-苯乙烯基)硅烷(TVBS)和溴代二苯乙烯基吡啶(Br-DSP)通过 Heck 偶联反应构筑以共价键连接的具有 pH 响应的新型多孔材料. 材料具有良好的孔性能和热稳定性能, 其比表面积为 $467 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 所得的多孔材料在 273 K/760 mmHg 条件下的 CO_2 吸附量为 2.96 wt%. 二苯乙烯基吡啶(DSP)单元的引入, 使多孔材料具有优异的荧光性能, 其中 N 原子作为质子化中心, 使材料具有 pH 响应性. 在固体状态下, 材料的荧光最大发射波长在 526 nm; 在 pH=1.00~4.50 范围内, 材料的荧光最大发射波长和相应的 pH 值成线性关系, 表明该材料可用于酸性溶液的精确地快速检测.

关键词 多孔材料; pH 响应性; 荧光性能; 溴代二苯乙烯基吡啶; 四(4-苯乙烯基)硅烷

Preparation of a pH-Responsive Porous Materials Functionalized by Pyridine Groups via the Heck Reaction

Yang, Wenyan^a Liu, Hongzhi^{*,a,b}

(^a Key Laboratory of Special Functional Aggregated Materials, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

(^b Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A novel covalent-linked pH-responsive porous polymer (CPP) was prepared successfully using the tetrahedron tetrakis(4-vinylbenzyl)silane and brominated distyrylpyridine (Br-DSP) as the building blocks via the Heck coupling reaction. The structure of the resulting material was characterized by FTIR, solid-state ^{29}Si MAS NMR, ^{13}C CP/MAS NMR and elemental analysis. The material possessed good porosity, the porosity parameters were evaluated by nitrogen adsorption and desorption measurement, thereinto, pore-size distribution (PSD) was characterized by nonlocal density functional theory (NL-DFT). The Brunauer-Emmett-Tellerspecific surface area of CPP was $467 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and total pore volume of $0.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ by *t*-plot method, the material also exhibited good CO_2 uptake of 2.96 wt% at 273 K/760 mmHg. The powder X-ray diffraction (PXRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) measurements were used to investigate the porous polymer. CPP exhibited high thermal stability with decomposition temperature at 462 °C (10 wt%) by thermogravimetric analysis (TGA). By the introduction of the conjugated structures of distyrylpyridine groups, the porous polymer showed luminescence with the maximum emission at *ca.* 526 nm in the solid state. Additionally, CPP exhibited an excellent pH-responsive property due to the protonated nitrogen centers of pyridine groups in the porous structure, a linear relation was established between the maximum luminescent emission wavelengths (λ_{em}) of the porous polymer in buffer solutions and the corresponding pH values in the pH range from 1.00 to 4.50, the correlation coefficient of the straight line was 0.992. Therefore, this porous material can be utilized as an promising fluorescent probe in the rapid test systems.

Keywords porous polymer; pH-responsive; luminescent; brominated distyrylpyridine; tetrakis(4-vinylbenzyl)silane

1 引言

新型多孔材料的设计与合成越来越受关注, 由于这类材料具有较高的比表面积和优异的热稳定性能, 在气体分离与储存^[1]和异相催化^[2]等领域具有广泛的应用. 多孔材料的构筑通常选用直接合成的方法, 直接合成的

优势在于具有较高的原料利用率, 并有利于形成微孔^[3]. 多孔材料的设计具有两个关键点, 一是选用刚性结构的构筑单元, 确保材料框架的稳定性; 二是选择合适的合成路线^[3]. 所选的刚性单体要有利于形成网络框架, 使所得的多孔材料具有新型的拓扑结构和性能, 且功能化单体的引入可以使多孔材料具有特殊的性能, 因此, 选

* E-mail: liuhongzhi@sdu.edu.cn; Tel.: 0531-88364691

Received January 19, 2015; published March 4, 2015.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21274081).

项目受国家自然科学基金(No. 21274081)资助.

用具有功能基团的刚性单体,是制备新型多孔材料的关键因素之一^[3,4].

功能化的多孔材料因其具有优异的特殊性能已经引起了广泛的研究兴趣,其中,关于荧光多孔材料的研究较多. 荧光多孔材料具有发光和多孔双重性能,在光电子、光学传感器和光学检测领域有潜在的应用^[5]. 荧光多孔材料的制备,通常选用具有荧光基团的单体或具有刚性 π 共轭结构的化合物作为构筑单元,以保证其网络结构的稳定性和发光性能. 目前已有以螺芴衍生物、茈、咔唑和三苯胺等结构为构筑单元,制备了多种发光颜色可调控的多孔材料^[6].

二苯乙烯基吡啶的衍生物(Distyrylpyridine, DSP)是一类新型的荧光分子,分子结构是连接有苯乙烯单元的吡啶的衍生物. DSP 分子中的刚性结构,可以提供高的荧光量子效率,且吡啶基团中的氮原子作为质子化中心,在酸性和碱性溶液中产生质子化和去质子化构型相互转变的现象,使其具有 pH 响应性能和可回复性,因此, DSP 是荧光性能和 pH 响应性能共存的一类化合物^[7]. 目前,研究 DSP 的 pH 响应性能的工作比较少见,且都是先将 DSP 分子负载到介孔材料的表面,然后对其荧光性和 pH 响应性进行研究^[7d],然而,这种以物理吸附将 DSP 分子固定在介孔材料表面的方法存在一定的缺陷,物理吸附方法不牢固,容易使 DSP 分子在孔材料表面脱落. 因此,构筑以共价键连接的具有 pH 响应性的多孔聚合物是非常有必要的. 我们认为,把 DSP 单元引入到多孔材料结构中可以使多孔材料具有荧光和 pH 响应性能.

选用不同拓扑结构的单体作为构筑单元,可以使多孔材料具有较高比表面积、可调控性及高的热稳定性. 刚性的四面体结构的单体是常用来构筑多孔材料的空间三维分子,四面体分子中的刚性结构容易提供自由体积使多孔材料具有较高的比表面积^[8]. 与碳为中心的四面体分子相比,硅原子为中心的四面体分子的键长较长、键角较大,且构象刚度较低,具有适度的柔韧性,有利于促进网络结构的应变能力^[9]. Zhu 课题组以四对溴苯基甲烷为单体通过 Yamamoto 交联反应得到了微孔聚合物^[8c],其比表面积为 $5600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;之后, Zhou 课题组用四对溴苯基硅烷取代四对溴苯基甲烷,得到的多孔聚合物的比表面积为 $6461 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这是目前研究所得的比表面积最高的微孔聚合物^[8a].

在本文中,我们选用四苯乙烯基硅烷(tetrakis(4-vinylbenzyl)silane, TVBS)作为单体,通过 Heck 偶联反应路线,与溴代的 DSP 分子(Br-DSP)交联得到共价键连接的多孔聚合物(CPP). 我们研究了材料的多孔性、荧光性和 pH 响应性能. 所得材料的比表面积 $S_{\text{BET}} = 467 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, CO_2 吸附值为 2.96 wt%. 多孔材料具有良好的荧光性,且在 pH 为 1.00~4.50 范围的缓冲溶液中,荧光最大发射波长与相应的 pH 值呈直线关系,所得的多孔材料

在气体储存和 pH 检测领域有潜在的应用价值.

2 结果与讨论

2.1 多孔材料的合成与结构表征

如图 1,以 TVBS 和 Br-DSP 为起始原料,通过 Heck 偶联反应来制备具有共价键连接的多孔聚合物(CPP),DMF 做为溶剂,三乙胺为酸吸收剂,因 TVBS 易发生自身的自由基聚合反应,加入对苯二酚做为阻聚剂,在 100°C 下反应 48 h. 元素分析的结果表明,所得交联聚合物的 C, H 含量与理论值接近.

我们采用红外光谱(FTIR)来表征多孔材料的结构,并证明交联反应的成功进行. 图 2 是原料 TVBS、Br-DSP 和聚合物 CPP 的红外谱图, CPP 结构中通过 Heck 反应形成的双键和芳基的红外特征吸收峰在 3020, 1600, 1410 和 1234 cm^{-1} 处. 与 TVBS 和 Br-DSP 相比, CPP 在 3020 和 1600 cm^{-1} 处的峰明显强度较高,说明 CPP 结构中不饱和 C—H 和 C=C 的个数较多,与理论结构一致,证明了 Heck 交联反应的发生.

为了进一步确定 CPP 的结构,我们利用交叉极化魔角旋转固体核磁(^{13}C CP/MAS NMR 和 ^{29}Si MAS NMR)对其进行了进一步表征. 图 3(a)为 Br-DSP 和 CPP 的固体 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图,在 $\delta 20 \sim 40$ 处是与吡啶环相连的两个饱和碳的峰. 与 Br-DSP 相比, CPP 结构中通过 Heck 反应形成的亚乙烯基的两个碳在 $\delta 129$ 和 158 处,证明了交联反应的发生. 在反应过程中残余的双键和芳环的峰在 $\delta 125 \sim 143$ 范围内. CPP 在 $\delta 189$ 和 195 处的峰归属于吡啶环上碳的峰,和 Br-DSP 相比,峰的位置明显向低场方向移动,这是因为 CPP 结构中反应生成了亚乙烯基,延长了其共轭长度,进一步证明发生了 Heck 反应. 在 $\delta 49$ 处为孔道中的残留的甲醇的峰^[9b]. 如图 3(b)所示,多孔材料在固体 ^{29}Si MAS NMR 上可观察到三个峰,分别在 $\delta -43.82$ 、 -37.9 和 -31.3 处,可归属于 Si_1 、 Si_2 和未反应完全的苯乙烯基团连接的硅原子的峰. 其中 $\delta -37.9$ 处峰高度最大为 Si_1 的峰, $\delta -43.82$ 处为 Si_2 的峰, $\delta -31.3$ 处应属于残余的苯乙烯基团连接的硅原子的峰.

2.2 多孔性能

为了探索聚合物的多孔性能和多孔结构,我们测定了 CPP 在 77 K 条件下的氮气吸附-脱附等温曲线. 如图 4(a)所示, CPP 在相对压力较低时氮气吸附量迅速上升,随着相对压力的升高氮气吸附量逐渐增加,与脱附曲线相比,吸附曲线伴有不太明显的滞后的现象,说明在多孔材料中微孔和介孔同时存在^[9,10]. 多孔材料的比表面积(S_{BET})通过 specific Brunauer-Emmett-Teller 方法来确定, CPP 的 S_{BET} 为 $467 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积(V_{total})为 $0.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 用 t -plot 方法计算出 CPP 的微孔面积(S_{micro})为 $294 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 微孔体积(V_{micro})为 $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 多孔材料

图1 多孔聚合物(CPP)的合成路线及其理想模型
Figure 1 Synthetic route to CPP and its ideal structure

图2 TVBS、Br-DSP 和 CPP 的红外谱图
Figure 2 FTIR of TVBS, Br-DSP and CPP

中微孔所占的比例通过微孔体积(V_{micro})与总的孔体积(V_{total})的比值计算得到, 所得聚合物的微孔比例($V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$)为 0.32, 进一步证明了 CPP 是微孔和介孔共存的材料, 且以介孔为主. 材料的孔径分布(PSD)是通过非定域密度函数理论(NL-DFT)计算得到. 图 4(b)为 CPP 的 PSD 曲线, 可以观察到在微孔区域(<2 nm)有

图3 (a) Br-DSP 和 CPP 的固体 ¹³C CP/MAS NMR 谱图. (b) CPP 的固体 ²⁹Si MAS NMR 核磁谱图
Figure 3 (a) Solid-state ¹³C CP/MAS NMR spectra of Br-DSP and CPP. (b) Solid-state ²⁹Si MAS NMR spectrum of CPP

一个分布非常窄的峰, 微孔直径以 1.54 nm 为中心, 说明 CPP 的孔径在微孔范围内分布非常均匀^[9b]. 并且在介孔范围(2~15 nm)内有较宽且不规整的峰, 与氮气吸附-脱附等温线的结果一致, 证明 CPP 结构中同时存在介孔和微孔.

图4 (a) CPP 的氮气吸附-脱附等温曲线. (b)由 NL-DFT 方法计算的 CPP 的孔径分布图
Figure 4 (a) Nitrogen sorption isotherms of CPP. (b) NL-DFT pore-size distributions of CPP

2.3 形貌特征

我们采用粉末 X 射线衍射(PXRD)测试来研究多孔材料形态结构. 在广角范围内, CPP 在 $2\theta=19^\circ$ 处有一个衍射峰(支持信息, 图 2S), 应归属于四面体硅的峰, 说明所得多孔材料是无定型的材料.

我们通过场发射扫描电镜(FT-SEM)和高分辨透射电镜(HR-TEM)来进一步研究材料的粒径和形貌特征. 图 5(a)是 CPP 的 FT-SEM 照片, 可以观察到材料的表面是具有纳米结构外观, 呈现出互相连接的无规则形状, 且粒径尺寸在 100 nm 到数十微米之间. HR-TEM 照片显示出多孔材料具有相对均匀的孔径[图 5(b)], 在高压电子束击打下材料能够稳定存在^[9a,9b,10].

图5 (a) CPP 的 FT-SEM 照片; (b) CPP 的 HR-TEM 照片
Figure 5 (a) FT-SEM image of CPP; (b) HR-TEM image of CPP

2.4 热稳定性能

通过热重分析(TGA)测试来研究材料的热稳定性能. CPP 具有良好的热稳定性, CPP 的热分解温度(10 wt%)为 462°C , 明显高于 Br-DSP(支持信息, 图 3S). TVBS 因在温度较高时会发生自聚, 所以热稳定性较高. 与其他纯有机单元构筑的多孔材料相比, CPP 展现出较高的热稳定性.

2.5 CO_2 吸附性能

通过测定所得的多孔材料对 CO_2 的吸附能力, 我们研究其在气体存储领域潜在的应用价值. CPP 在 273 K/760 mmHg 条件下对 CO_2 的吸附能力为 2.96 wt%(图 6), 尽管 CPP 的 S_{BET} 较小, 但 CO_2 的吸附能力与一些 S_{BET} 比 CPP 大一倍的多孔材料相近^[9b,10b]. 这是因为 CPP

骨架中引入了吡啶基团, 吡啶环上的氮原子通过较强的偶极-偶极相互作用和质子化-去质子化构型相互转变的酸碱中和作用, 对 CO_2 具有吸引力从而利于 CO_2 的储存与捕捉^[11].

图6 CPP 在 273 K 条件下的 CO_2 吸附曲线
Figure 6 CO_2 adsorption isotherm of CPP at 273 K

由此看出, 选用刚性结构的 TVBS 和 Br-DSP 作为单体构筑多孔材料, 具有较好的热稳定性和 CO_2 吸附性. 另外, Br-DSP 单体自身具有较好的光学性能和 pH 响应性, 引入到多孔材料的网络框架中可能使材料具有相应的荧光性和 pH 响应性能^[7]. 多孔框架中吡啶环上具有碱性的氮原子可能会发生质子化作用, 以及材料的刚性 π 结构可能使 CPP 具有较强的荧光性, 利用材料的这一特殊性能, 可以设计合成新型的 pH 传感器.

2.6 光学性能

我们通过荧光光谱研究多孔材料的光学性能. 图 7 为 CPP 和 Br-DSP 在固态下的荧光光谱, CPP 的荧光发射波长在 526 nm 处, 与 Br-DSP 的荧光发射波长一致, 证明 CPP 的荧光性是由于结构中引入了具有荧光团的 DSP 结构单元. 由此可见, 引入具有荧光性能的单体来构筑多孔材料, 会使材料具有相应的发光性. DSP 基团因其质子传递能力在紫外光下会发生 *E,Z*-光异构转变^[7a,7d], 所以 Br-DSP 和 CPP 具有较强的荧光性能.

图7 Br-DSP 和 CPP 的固体荧光光谱

Figure 7 Fluorescence spectra of CPP and Br-DSP in the solid state (excited at 370 nm)

2.7 pH 响应性能

2.7.1 样品的制备

我们通过测定 CPP 在不同 pH 值的缓冲溶液中的荧光光谱, 来探索多孔材料的 pH 响应性能. 样品制备是将 3 mg 研细的多孔材料粉末加入到 10 mL 配制好的一系列具有不同 pH 值的缓冲溶液中, 超声震荡 0.5 h, 使多孔材料在缓冲溶液中分散均匀, 以待荧光光谱测试.

缓冲溶液用常用的酸、碱和蒸馏水配制. 草酸和草酸钾溶液配制 pH=1.00~2.50 的缓冲溶液, 柠檬酸和磷酸氢二钠溶液配制 pH=3.00~8.00 的缓冲溶液, 甘氨酸和氢氧化钠溶液配制 pH=8.50~12.00 的缓冲溶液, 所配制的缓冲溶液 pH 值间隔 0.50^[7d,12].

2.7.2 光学稳定性

光稳定性是鉴定材料具有响应能力的一个关键因素, 敏感材料在紫外光下连续辐照, 部分有机结构会被破坏, 通常会使荧光强度降低, 但是其他参数如荧光发射光谱形状和荧光寿命等保持不变^[7d]. CPP 在 pH=7.00 缓冲液中的悬浊液在紫外光照下(250 W 汞灯, 365 nm)辐照 2 h, 与紫外光照前相比, 荧光强度降低了 66%, 然而荧光最大发射波长都在 550 nm 左右(支持信息, 图 5S). 由此可见, CPP 的荧光发射信号位置在测试 pH 响应性时不受紫外光的影响.

2.7.3 荧光-pH 响应性

我们通过测试 CPP 在不同 pH 条件下的荧光光谱, 研究了多孔材料的荧光最大发射波长(λ_{em})与相对应的 pH 值的关系, 即多孔材料的 pH 响应性. 如图 8 所示, 在 pH=5.50~1.00 条件下, CPP 悬浊液的荧光 λ_{em} 随 pH 值的变化而变化, 且酸度越大, λ_{em} 波长越大, 即多孔材料的 λ_{em} 随相应的 pH 值的减小逐渐发生红移现象, λ_{em} 从 526 nm (pH=5.50) 处红移至 623 nm (pH=1.00) 处. 然而在 pH=12.00~5.50 条件下, 多孔材料的 λ_{em} 基本保持不变. 这是因为 CPP 结构中吡啶环上氮原子发生了不同程度的质子化作用, 使得材料的 λ_{em} 发生红移^[13]. CPP 在 pH=5.50~1.00 条件下的悬浊液, 在紫外光照下由发绿光(pH=5.50)逐渐转变为红光(pH=1.00)(支持信息, 图

6S), 在 pH=12.00~5.50 条件下, CPP 的悬浊液在紫外光照下均发绿光(支持信息, 图 7S), 与 CPP 悬浊液的荧光光谱测试结果一致.

图8 CPP 悬浊液的荧光光谱(pH=1.00~7.00)

Figure 8 Fluorescence spectra of suspensions of CPP in buffer solutions with the pH in the range from 1.00 to 12.00 (excited at 370 nm)

由此可见, 在 pH=5.50~1.00 的环境中, CPP 的荧光 λ_{em} 有明显的响应性. 这是因为吡啶环上 N 原子存在质子化态和去质子化态的相互转变^[14]. 吡啶基团的共轭酸的 pK_a 为 5.25, 说明在 pH 值低于 5.25 的环境中, N 原子处于质子化态, 且酸度越高, 越利于 N 原子发生质子化作用^[14,15]. 图 8 中可观察到, CPP 在 pH=4.50~5.50 缓冲液中的荧光发射谱图呈现出较宽的峰型, 且在 526 nm 处都存在一个较明显的峰, 我们认为吡啶基团在 $pK_a \pm 1.00$ 的缓冲液中同时存在质子化态和去质子化态, 所以 CPP 在 pH=4.50~5.50 环境中的荧光发射光谱中存在两个峰. CPP 在 pH=12.00~5.50 条件下对荧光 λ_{em} 没有响应, 这说明 CPP 骨架中的吡啶环上 N 原子在去质子化态下没有 pH 响应性.

图9 CPP 悬浊液的荧光 λ_{em} 与相应 pH 值的线性关系(pH=1.00~4.50)

Figure 9 Plots of the λ_{em} of CPP versus pH values (pH=1.00~4.50)

支持信息表 1S 是 CPP 在 pH 值为 1.00~12.00 缓冲液中的 λ_{em} 值, 我们发现在 pH=1.00~4.50 范围内, CPP 悬浊液的荧光 λ_{em} 与相应的 pH 值可建立一个线性关系, 如图 9, 所得直线的相关系数为 0.992, 符合回归方程式 $pH = -0.081\lambda_{em} + 51.77$. 说明 CPP 在强酸溶液中可作为 pH 指示剂, 通过测试 CPP 在溶液中的荧光 λ_{em} , 按照回归方式计算, 即可得到溶液的 pH 值. 由此可见, CPP 自身的 pH 响应性能, 使其在水质检测体系中可快速检测

出溶液的酸度,在传感器领域和水质检测领域具有潜在的应用价值。

为了研究 CPP 在 pH 检测中是否可以重复利用,我们探索了受到不同酸碱度环境的刺激后, CPP 的荧光 λ_{em} 能否恢复到初始态。将 pH=1.00 和 12.00 条件下的 CPP 悬浊液静置,待 CPP 粉末沉至瓶底,吸出上清液,在样品中分别加入 pH=12.00 和 1.00 的缓冲液,重复上述操作,并在样品中重新加入 pH=1.00 和 12.00 的缓冲液。如支持信息图 S8, CPP 受到酸-碱-酸和碱-酸-碱环境的刺激后,荧光 λ_{em} 可以恢复到第一次受到刺激的状态,可见, CPP 结构中吡啶环上 N 原子的质子化和去质子化是一个可逆的过程,酸性和碱性环境都不会破坏多孔材料的结构。

3 结论

通过 Heck 偶联反应,用四(4-苯乙烯基)硅烷(TVBS)和溴代二苯乙烯吡啶的衍生物(Br-DSP)作为构筑单元,成功制备了新型的以共价键连接的具有 pH 响应性的多孔材料(CPP)。材料具有良好的多孔性和热稳定性, CPP 的 $S_{BET}=467\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔体积(V_{total})为 $0.41\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 且在 273 K/760 mmHg 条件下具有较好的 CO_2 吸附能力(2.96 wt%)。另外,所得的多孔材料具有优异的 pH 响应性,在 pH=1.00~4.50 的缓冲溶液中, CPP 的荧光最大发射波长与相应的 pH 值存在一个线性关系,相关系数为 0.992,符合回归方程式 $\text{pH}=-0.081\lambda_{em}+51.77$,且 CPP 在测试荧光和 pH 响应过程中可以重复利用。因此, CPP 可以作为潜在的传感物质,在荧光检测、水质检测体系中具有广泛的应用价值。

4 实验部分

采用 Heck 偶联反应,以 TVBS 和 Br-DSP 为原料,在氮气保护下,将 330 mg TVBS 和 648 mg Br-DSP 溶于 60 mL 新蒸的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和 20 mL 新蒸的三乙胺中,在搅拌下,加入催化剂 45 mg 醋酸钯、122 mg $\text{P}(o\text{-CH}_3\text{Ph})_3$ 和阻聚剂 120 mg 对苯二酚。鼓泡 30 min 后,在 100 °C 下搅拌 48 h。冷却至室温后,将反应溶液过滤,所得沉淀依次用水、四氢呋喃、氯仿、丙酮和甲醇洗涤,除去沉淀中残余的铵盐、阻聚剂、未反应的单体和催化剂等杂质,然后用甲醇和四氢呋喃分别索氏提取 24 h。

所得产物在 70 °C 下真空干燥 48 h,得 0.75 g 黄绿色固体,产率为 103%。元素分析($\text{C}_{221}\text{H}_{178}\text{Si}_4\text{N}_3$)理论值: C 89.76, H 5.48, N 1.90; 实测值: C 81.83, H 5.78, N 1.98。

References

- [1] Morris, R. E.; Wheatley, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4699.
- [2] McKeown, N. B.; Budd, P. M. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675.
- [3] Wu, D.; Xu, F.; Sun, R.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3959.
- [4] Soler-Illia, G.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093.
- [5] (a) Patra, A.; Scherf, U. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10074. (b) Xu, Y.; Jin, S.; Xu, H.; Nagai, A.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8012.
- [6] (a) Weber, J.; Thomas, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334. (b) Chen, L.; Honsho, Y.; Seki, S.; Jiang, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6742. (c) Jiang, J. X.; Trewin, A.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1777. (d) Liu, X. M.; Xu, Y. H.; Jiang, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8738. (e) Wang, D.; Li, L.; Yang, W.; Zuo, Y.; Feng, S.; Liu, H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 59877.
- [7] (a) Jiang, X.; Yin, J.; Murakami, Y.; Kaji, M. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2009**, *22*, 351. (b) Pivovarenko, V. G.; Grygorovych, A. V.; Valuk, V. F.; Doroshenko, A. O. *J. Fluoresc.* **2003**, *13*, 479. (c) Yang, W.; Jiang, X.; Liu, H. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 12800. (d) Grygorovych, O. V.; Moskalenko, S. M.; Marekha, B. A.; Doroshenko, A. O. *J. Fluoresc.* **2010**, *20*, 115.
- [8] (a) Yuan, D.; Lu, W.; Zhao, D.; Zhou, H. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3723. (b) Holst, J. R.; Stöckel, E.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8531. (c) 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.
- [9] (a) Wang, D.; Yang, W.; Li, L.; Zhao, X.; Feng, S.; Liu, H. *J. Mater. Chem.* **2013**, *1*, 13549. (b) Yang, W.; Wang, D.; Li, L.; Liu, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2976. (c) Sengupta, P.; Zhang, H.; Son, D. Y. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1828.
- [10] (a) Wang, D.; Xue, L.; Li, L.; Deng, B.; Feng, S.; Liu, H.; Zhao, X. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 861. (b) Wu, Y.; Wang, D.; Li, L.; Yang, W.; Feng, S.; Liu, H. *J. Mater. Chem.* **2014**, *2*, 2160.
- [11] (a) Zhao, Y.; Cheng, Q.; Zhou, D.; Wang, T.; Han, B. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11509. (b) Feng, L.; Chen, Q.; Zhu, J.; Liu, D.; Zhao, Y.; Han, B. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3081. (c) Chen, Q.; Luo, M.; Hammershoj, P.; Zhou, D.; Han, Y.; Laursen, B. W.; Yan, C.; Han, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6084. (d) Wang, W.; Yan, Z.; Yuan, Y.; Sun, F.; Zhao, M.; Ren, H.; Zhun, G. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 557. (王维, 闫卓君, 元野, 孙福兴, 赵明, 任浩, 朱广山, 化学学报, **2014**, *72*, 557.)
- [12] (a) Kobayashi, F.; Ikeura, H.; Odake, S.; Tanimoto, S.; Hayata, Y. *LWT-Food Sci. Technol.* **2012**, *48*, 330. (b) Chen, Y.-C.; Xie, R.; Chu, L.-Y. *J. Membr. Sci.* **2013**, *442*, 206.
- [13] Zhang, H.; Bai, S.; Sun, J.; Han, J.; Guo, Y. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *53*, 266.
- [14] (a) Lindqvist, J.; Nyström, D.; Östmark, E.; Antoni, P.; Carlmark, A.; Johansson, M.; Hult, A.; Malmström, E. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 2139. (b) Liu, S.; Wang, L.; Liu, B.; Song, Y. *Polymer* **2013**, *54*, 3065.
- [15] Yameen, B.; Ali, M.; Neumann, R.; Ensinger, W.; Knoll, W.; Azzaroni, O. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2788.

(Cheng, F.)