聚芳撑乙炔微孔骨架材料的合成及其气体吸附

徐佳伟^a 张崇^b 王迅昶^a 蒋加兴^{*b} 汪锋^{*a}

(^a 武汉大学化工与制药学院 武汉 430073)

(^b 陕西师范大学材料科学与工程学院 西安 710062)

摘要 有机微孔聚合物(MOPs)在气体存储、吸附分离和非均相催化等领域具有优良性质而广受关注. 近年来, 聚芳撑乙炔微孔骨架材料的研究成为 MOPs 领域中的热点. 分别以三(4-乙炔基)苯胺、甲基三(4-乙炔基苯基)硅烷、苯基三(4-乙炔基苯基)硅烷为基本构筑单元, 通过端炔基氧化均聚的方法, 制备了三种聚芳撑乙炔微孔骨架材料, 研究了结构组成对制备聚合物孔道性能和气体吸附性能的影响. 氮气吸附测试结果表明, 聚合物的 Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积的范围在 602~715 m²·g⁻¹. 由于骨架中含有富氮基团(三苯胺)以及具有较大的比表面积, 在 1.13 bar/273 K 条件下, 聚三(4-乙炔基)苯胺(TEPA-MOP)的 CO₂ 吸附能力为 1.59 mmol·g⁻¹. 此外, TEPA-MOP 和聚苯基三(4-乙炔基苯基)硅烷(TEPP-MOP)具有优良的选择性吸附性能, 对 CO₂/N₂ 的选择性吸附分别是 69.9 和 73.2. 聚合物 TEPA-MOP 具有优异的 CO₂/N₂ 的选择吸附性和适中的 CO₂ 吸附能力, 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 有机微孔聚合物; 聚芳撑乙炔; 氧化均聚; 气体吸附; 分离

Synthesis and Gas Sorption Properties of Microporous Poly(arylene ethynylene) Frameworks

Xu, Jiawei^a Zhang, Chong^b Wang, Xunchang^a Jiang, Jiaying^{*b} Wang, Feng^{*a}

(^a School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

(^b School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract Microporous organic polymers (MOPs) have drawn much attention because of their potential applications such as gas storage, separation and heterogeneous catalysis. There is great interest in the design, synthesis and property evaluation of poly(arylene ethynylene)s (PAEs) with intrinsic microporosity. In addition to Sonogashira coupling reaction between terminal alkynes and halides, the oxidative dimerization of terminal alkynes is an alternating strategy for the buildup of the microporous PAE frameworks. In this paper, a series of MOPs were synthesized by the oxidative dimerization of terminal alkynes using triethynyl monomers such as tris(4-ethynylphenyl)amine, tris(4-ethynylphenyl)methylsilane and polytris(4-ethynylphenyl)phenylsilane. The resulting MOPs were characterized by FT-IR spectra, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), powder X-ray diffraction (PXRD) measurements. FT-IR spectra indicate the success of the homocoupling reaction for constructing the dialkyne-bridged polymer frameworks. These polymer frameworks exhibit high thermal stability with onset of decomposition temperature above 350 °C at 5% mass loss under nitrogen flow. PXRD and TEM measurements revealed that all the polymer frameworks are amorphous solid in nature. These dialkyne-bridged MOPs exhibit moderate surface areas ranging from 602 to 715 m²·g⁻¹. The incorporation of triphenylamine moieties into the polymer skeleton increases the number of electron donating basic nitrogen sites in the porous frameworks. Thus, the triphenylamine-based polymer polytris(4-ethynylphenyl)amine (TEPA-MOP) with the highest Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area shows the highest CO₂ uptake capacity of 1.59 mmol·g⁻¹ at 273 K and 1.13 bar among the resulting polymer frameworks. In addition, TEPA-MOP showed the highest H₂ adsorption up to 1.04 wt% at 1.13 bar and 77 K and polytris(4-ethynylphenyl)phenylsilane (TEPP-MOP) displayed the lowest H₂ adsorption of 0.64 wt% at the same conditions. As for separation of CO₂, both TEPA-MOP and TEPP-MOP exhibit relatively high CO₂-over-N₂ selectivities of 69.9 and 73.2 at 273 K, respectively. The above results show that TEPA-MOP might be the good candidate for the balanced CO₂ uptake capacity with impressive CO₂/N₂ selectivity among the microporous PAE frameworks.

Keywords microporous organic polymer; poly(arylene ethynylene); oxidative dimerization; gas adsorption; separation

* E-mail: psfwang@wit.edu.cn, jiaying@snnu.edu.cn

Received February 17, 2017; published April 9, 2017.

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

Project supported by the the Natural Science Foundation of China (No. 51103111) and the Education Ministry of China (No. NCET-12-0714).

项目受国家自然科学基金(No. 51103111)和教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-12-0714)资助.

1 引言

传统化石能源的燃烧释放大量 CO_2 是导致温室效应和环境污染的主要原因, 因此对烟气中的 CO_2 进行捕获是减少 CO_2 含量的有效方法^[1]. 由于有机胺和 CaO 吸附法存在较高的能耗和较大的污染等不足之处, 广大科研人员尝试开发有效捕获 CO_2 的各种新型材料^[2-4].

多孔固体如活性炭、无机分子筛、金属有机骨架(MOFs)、有机微孔聚合物(MOPs)等以物理吸附的方式吸收 CO_2 受到研究人员的极大关注. 其中 MOPs 具有合成策略多样性、物化性质稳定、比表面积高、骨架密度低、孔道结构易功能化修饰等特点, 因此在气体吸附领域有广泛的应用前景^[5-7]. 迄今为止, 已经有一系列的新型 MOPs 被开发出来, 包括共轭微孔聚合物(CMPs)^[8-10]、自具微孔聚合物(PIMs)^[11,12]、共价有机框架(COFs)^[13-15]、超交联聚合物(HCPs)^[16-18]、共价三嗪系框架(CTFs)^[19]和多孔芳环框架(PAFs)^[20,21].

聚芳撑乙炔(PAE)微孔骨架材料具有微孔率较大、化学及热稳定性较高和孔径可调等特点, 从而受到广泛关注^[22-44]. 2007 年, Cooper 课题组^[22]使用 Sonogashira-Hagihara 偶联反应首次制备了微孔结构的 PAE 化合物, 其 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积高达 $834 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, H_2 的吸附能力为 $1.16 \text{ wt}\%$ ($1 \text{ bar}/77 \text{ K}$). 随后, Cooper 课题组^[23-25]进行 PAE 微孔骨架材料的系统研究工作, 制备了一系列比表面积高、气体吸附性能好的 PAE 微孔材料. Zhu 等^[26-29]利用四官能度的四面体型立体小分子四炔四苯基甲烷单体, 制备系列微孔聚合物. 由于 OH , NH_2 等极性基团或金属离子被引入到聚合物骨架结构中, 该类型微孔聚合物的吸附性能得到了提高. Han 等^[35]和 Ma 等^[36]分别合成了四炔螺二苄基微孔聚合物, 在 $1 \text{ bar}/273 \text{ K}$ 条件下 CO_2 吸附能力为 $7.88 \sim 12.01 \text{ wt}\%$. 含氮结构可提高对 CO_2 酸性气体的吸附能力. 磷与氮是同族相邻元素, 具有相同的最外层电子数. Yang 课题组^[37,38]报道了系列三炔三苯基磷基微孔聚合物, 得到的富磷微孔骨架对 CO_2 表现出较好的吸附性能. Zhang 等^[39]采用微乳液聚合的方法合成了基于 1,3,5-三乙炔苯的多孔聚合物, 因其在水相中具有良好分散性的特点, 能够有效光催化降解罗丹明 B 有机染料.

研究人员通常使用端炔基和卤素的 Sonogashira 偶联反应在较高的温度下制备各种优良性能 PAE 微孔材料. 近来, 通过金属催化末端炔烃的氧化偶联均聚已经成为一种制备 PAE 微孔骨架材料的新方法. Zhou 等^[42]通过四(4-乙炔基苯基)甲烷的偶联均聚得到聚合物 PPN-1, 其 BET 比表面积为 $1249 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $1 \text{ bar}/77 \text{ K}$ 条件下 H_2 吸附能力为 $1.37 \text{ wt}\%$. 随后, 他们^[43]以四炔基联苯为单体通过偶联均聚得到 PPN-10, BET 比表面积为 $1128 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Guo 等^[44]采用室温端炔基氧化均聚的方法, 将四炔基四苯基锌卟啉在细乳液体系中聚合成 CMPs 微球, 可以实现微球的分散液对于 SO_2 气体的变色检测.

以上研究结果表明通过改变含炔单体分子的大小、长度和结构类型等, 可以有效地调控制备的有机微孔材料的比表面积、孔径分布等孔隙率参数以及实现在气体吸附、环境催化和荧光检测等领域的应用.

相较于其他类型的 MOPs 而言, 对于目前报道的绝大部分由端炔基单体氧化均聚所得到的 PAE 微孔骨架材料, 其 CO_2 的捕获能力及 CO_2 选择性分离性能均相对较低. 研究表明, 向微孔材料骨架中引入 N, Si, O 等原子可以有效提高与气体的相互作用位点, 从而提高 CO_2 吸附性能^[45,46].

在本工作中我们分别选用三(4-乙炔基)苯胺、甲基三(4-乙炔基苯基)硅烷、苯基三(4-乙炔基苯基)硅烷为单体, 通过端炔基氧化均聚的方法, 制备了三种 PAE 微孔骨架材料, 合成路线如 Scheme 1 所示. 研究表明, 制备的微孔骨架材料具有较好的化学稳定性、热稳定性和适中的 BET 比表面积. 三(4-乙炔基)苯胺聚合得到的聚合物(TEPA-MOP)的比表面积在制备三种 MOPs 中最大($715 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 在 $1.13 \text{ bar}/273 \text{ K}$ 条件下, TEPA-MOP 的 CO_2 吸附能力为 $1.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 此外, 三种 MOPs 均展现良好的 CO_2/N_2 选择性吸附, 其中 TEPP-MOP 的 CO_2/N_2 选择性吸附数值高达 73.2.

图式 1 聚合物的合成路线

Scheme 1 Synthetic routes for the polymer frameworks

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与表征

如 Scheme 1 所示, 分别使用三(4-乙炔基)苯胺、甲基三(4-乙炔基苯基)硅烷、苯基三(4-乙炔基苯基)硅烷为单体, Pd(II)与碘化亚铜作催化剂, 三乙胺与二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂, 通过氧化均聚反应制得聚合物 TEPA-MOP, TEPM-MOP 和 TEPP-MOP.

测定了单体和氧化均聚反应制得的 PAE 微孔聚合物的红外光谱图(图 S1). 从单体的红外谱图中可以明确观察到位于 3280 cm^{-1} 的端炔基 α 位 C—H 键伸缩振动峰. 在制备聚合物的红外光谱中, 其特征峰完全消失, 表明在聚合反应过程中单体的端炔基官能团反应的很彻底^[41].

我们通过热重分析仪来测定所制备聚合物的热稳定性(图 S2), 在 N_2 气氛下, 制备的聚合物对应于 5% 热失重的热分解温度在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 左右. 当温度达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 三种聚合物的重量损失比例约为 20%, 说明所得微孔聚合物的热稳定性较好. 除此之外, 三种聚合物具有良好的化学稳定性, 能够在甲醇、三氯甲烷、丙酮及四氢呋喃等常用有机溶剂中稳定存在. 微孔聚合物具有上述良好的热稳定性和化学稳定性的主要原因在于它们自身结构的高度交联性^[27].

为了详细了解聚合物的微观形貌和内部结构, 我们

对聚合物分别进行了扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜图(TEM)的表征. 如图 1 所示, 所有的聚合物呈现出絮状交织孔道. 从图中也可以看到聚合物存在少量的大孔, 这主要是聚合物分子间由于无序的堆积形成的孔隙. TEM 测试证明聚合物材料具有蠕虫状的孔结构(图 S3). 从聚合物粉末的 X 射线衍射谱图(图 S4)中可以看出聚合物呈现出较宽的衍射峰, 进一步证明聚合物本质上属于无定形材料.

2.2 聚合物孔道性能

我们根据 77 K 下的 N_2 的吸附和脱附等温线分析制备聚合物的比表面积和孔道结构. 如图 2a 所示, 三种聚合物均表现为 I 型 N_2 吸附特性. 当相对压力处于低压区内时, N_2 吸附量迅速增加, 说明在所合成的聚合物中存在许多的微孔结构. 当相对压力大于 0.8 时, 气体吸附量仍稍许增加, 这可能是由于样品中颗粒间堆积形成的介孔和大孔所致. 从图中 N_2 吸附-脱附等温线均可观察到回滞环的存在, 主要是由于微孔聚合物尤其是无序的纳米微孔材料的柔性骨架易发生自身弹性形变与膨胀, 狭窄的孔道导致气体进出孔受阻, 从而导致滞留现象^[41,47]. 三种聚合物的孔道性质详见表 S1, 聚合物 TEPA-MOP 的 BET 比表面积最大, 约为 $715\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. TEPM-MOP 和 TEPP-MOP 的比表面积很接近, 分别为 602 和 $616\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 我们用非局部密度泛函理论(NLDFT)计算聚合

图 1 聚合物的扫描电镜照片

Figure 1 SEM images for the polymer frameworks

图 2 聚合物的氮气吸附-脱附等温曲线(a)及孔径分布曲线(b)

Figure 2 N_2 adsorption (filled symbols)-desorption (empty symbols) isotherms (a) and the pore size distribution curves (b) for the polymer frameworks

物的孔径分布(图 2b). 如图 2b 所示, 三种聚合物主要微孔孔径约为 1.1 与 1.6 nm, 此外还存在少量孔径约为 2.1 与 4.9 nm 的介孔结构, 表明聚合物的孔尺寸较窄且分布主要集中在微孔区域, 是标准的有机微孔材料.

2.3 聚合物气体吸附性能

微孔聚合物具有较高的比表面积、较窄的孔径分布, 与小分子气体可能存在较强的相互作用. 此外, 聚合物 TEPA-MOP 中高电荷密度的 N 原子位点可能提高骨架的电子传导率增强聚合物骨架与客体分子间的偶极-偶极相互作用, 从而提高聚合物的气体吸附性能^[45]. 基于这些原因, 我们研究聚合物对 CO₂, H₂ 和 CH₄ 的吸附作用, 其测试结果如表 1 所示. 图 3a 与图 3b 分别为聚合物在 273 及 298 K 下的 CO₂ 吸附曲线. 在 273 K/1.13 bar 条件下, 聚合物 TEPA-MOP, TEPM-MOP 和 TEPP-MOP

图 3 聚合物在 273 K (a)、298 K (b) 下的 CO₂ 吸附曲线

Figure 3 CO₂ adsorption curves for the polymer frameworks at 273 K (a) and (b) 298 K

表 1 气体吸附及分离指数

Table 1 Gas uptake and selectivity

Polymer	H ₂ uptake ^a /wt%	CH ₄ uptake ^b /(mmol·g ⁻¹)	CO ₂ uptake ^b /(mmol·g ⁻¹)	Henry law selectivity ^c	
				CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
TEPA-MOP	1.04	0.48	1.59	69.9	5.0
TEPM-MOP	0.79	0.42	1.43	32.3	5.3
TEPP-MOP	0.64	0.39	1.27	73.2	4.6

^a Data were obtained at 1.13 bar and 77.3 K; ^b Data were obtained at 1.13 bar and 273 K; ^c Adsorption selectivity based on the Henry's law.

对 CO₂ 的吸附量分别是 1.59, 1.43 和 1.27 mmol·g⁻¹. TEPA-MOP 具有更高的 CO₂ 的吸附量, 可能由于在其聚合物微孔骨架结构中 N 原子位点上有更高的电荷密度, 因此增强了与 CO₂ 的偶极相互作用. 此外, 相比 TEPM-MOP 和 TEPP-MOP, TEPA-MOP 具有较高的比表面积, 有助于提高对 CO₂ 的吸附能力. TEPA-MOP 对 CO₂ 的吸附量在相同条件下(273 K/1.13 bar)接近部分报道的同类型共轭微孔 PAE 聚合物, 如聚三(4-乙炔苯)胺类微孔聚合物(1.19~2.16 mmol·g⁻¹)^[27]、聚四炔四苯基乙烯类微孔聚合物(2.15~2.36 mmol·g⁻¹)^[48]、聚四炔苊基微孔聚合物(0.90~1.16 mmol·g⁻¹)^[34]、聚三炔三苯基磷微孔聚合物(6.52~8.40 wt%)^[37,38], 但低于聚四乙炔苯基甲烷类微孔聚合物(2.11~5.06 mmol·g⁻¹)^[26,29,30].

为了进一步了解聚合物与 CO₂ 的作用, 我们基于聚合物在 273 及 298 K 下 CO₂ 吸附数据, 利用 Clausius-Clapeyron 方程式计算了它们的 CO₂ 吸附热. 如图 4 所示, 聚合物 TEPA-MOP, TEPM-MOP 和 TEPP-MOP 的 CO₂ 等比容吸附热分别是 26.4, 25.6 和 27.8 kJ·mol⁻¹. 这三种聚合物的 CO₂ 吸附热与类似结构 PAE 微孔骨架材料的吸附热大小相当.

图 4 聚合物对 CO₂ 的吸附热

Figure 4 Isothermic heats of adsorption for CO₂

H₂ 和 CH₄ 是一类清洁能源, 在新能源汽车和燃料电池等领域具有潜在的应用前景, 我们进一步研究聚合物对 H₂ 和 CH₄ 的吸附作用. 图 5a 为聚合物在 77.3 K 和绝对压力至 1.13 bar 条件下测得的 H₂ 吸附等温曲线, 聚合物 TEPA-MOP 表现出最强吸附能力 1.04 wt%, 而在同

样条件下聚合物 TEPM-MOP 与 TEPP-MOP 的吸附性能只有 0.79 wt% 和 0.64 wt%。TEPA-MOP 的 H_2 吸附量明显高于 TEPM-MOP 与 TEPP-MOP, 主要是因为聚合物 TEPA-MOP 具有更高的比表面积, 而在 H_2 吸附中起主要作用的是微孔结构。TEPA-MOP 的 H_2 吸附量接近报道的其它 PAE 微孔骨架材料, 例如基于 1,3,5-三乙炔基苯的微孔聚合物 CPN-5 (0.95 wt%) 和 CPN-6 (0.92 wt%)^[23], 基于四(4-乙炔基苯基)甲烷均聚所得的聚合物 PPN-1 (1.37 wt%)^[42]。由于聚合物 TEPA-MOP 具有较大的比表面积, 同样表现出较好的 CH_4 吸附性能。如图 5b 所示, 在 273 K/1.13 bar 条件下, TEPA-MOP 对 CH_4 的吸附量是 $0.48 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 5 (a) 在 77.3 K 温度下的 H_2 吸附曲线和 (b) 在 273 K 温度下的 CH_4 吸附曲线

Figure 5 (a) H_2 adsorption curves for the polymer frameworks at 77.3 K and (b) CH_4 adsorption isotherms collected at 273 K

为了研究聚合物的气体选择性吸附, 在相同条件下通过容量法测量 CO_2 , CH_4 和 N_2 的吸附性能, 在低压 ($P/P_0 < 0.15$ bar) 条件下, 气体的选择性吸附是根据原始数据利用 Henry 定律常数的比率计算的单组分气体吸附等温线的斜率估算得到 (图 S5~S7)。如表 1 所示, 聚合物 TEPA-MOP, TEPM-MOP 和 TEPP-MOP 对 CO_2/N_2 的选择性吸附分别是 69.9, 32.3 和 73.2。TEPP-MOP 表现出最低的 CO_2 吸附量和较小的比表面积, 但是 TEPP-MOP 的 CO_2/N_2 选择性吸附却是最高。这可能是因为

TEPP-MOP 具有较大的微孔比例^[49,50]。此外, 相比 TEPA-MOP 和 TEPM-MOP, 聚合物 TEPP-MOP 侧链上苯基官能团的体积大, 孔道内空间位阻大, 不利于 N_2 分子的吸收, 导致选择性 (CO_2/N_2) 提高。虽然本工作中聚合物 TEPA-MOP 和 TEPP-MOP 的 CO_2/N_2 的选择性吸附性能低于文献中报道的选择性吸附大于 100 的有机微孔聚合物性能, 如四苯基乙烯类聚合物 (Network-7, 119)^[51], 偶氮类纳米微孔聚合物 (azo-COP-2, 110)^[52], 富含电子的微孔共价框架结构 (PAF-1, 109)^[53]; 但与同类型 PAE 微孔骨架材料相比处于优良水平, 如基于四(4-乙炔基苯基)甲烷微孔聚合物 (PAF-18, 8.4~25; PAF-35, 42.7)^[26,27]、四炔螺二苄基微孔聚合物 (POP, 6.7~11.8)^[36]、基于四(4-乙炔基苯基)硅烷微孔聚合物 (20.5~64.7)^[41]。需要指出的是, 在很多文献报道中, CO_2 吸附与理想的 CO_2/N_2 选择吸附性之间可能具有较明显的对立关系, 也就是说, 部分具有很高 CO_2 吸附能力的微孔聚合物通常具有较低的选择性。因此, 聚合物 TEPA-MOP 具有适中的 CO_2 吸附和良好的 CO_2/N_2 选择性吸附使它在 CO_2 捕获或者封存技术具有应用潜力。

我们进一步研究聚合物的 CO_2/CH_4 选择性吸附性能。如表 1 所示, 聚合物的 CO_2/CH_4 选择性吸附在 5.0 左右。该数值与报道过的大部分 PAE 有机微孔聚合物的 CO_2/CH_4 选择性吸附是相当的^[29,36,37,41,42]。

3 结论

通过端炔基氧化均聚的方法设计合成了三种三臂连接结构的 PAE 微孔骨架材料。聚合物在酸、碱及有机溶剂中都能稳定存在, 并且表现出良好的热稳定性。 N_2 吸附结果表明, 聚合物比表面积的范围在 $602 \sim 715 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于在聚合物骨架中引入的 N 原子能够增强聚合物孔结构与 CO_2 分子间的作用力, TEPA-MOP 的 CO_2 吸附能力在 273 K/1.13 bar 条件下为 $1.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 性能优于其它两种聚合物 (TEPM-MOP 和 TEPP-MOP)。此外, TEPA-MOP 和 TEPP-MOP 具有优良的选择性吸附性能, 对 CO_2/N_2 的选择性吸附分别是 69.9 和 73.2。

虽然本工作中制备的 PAE 微孔骨架材料表现出优异的选择性吸附性能, 但是相比其它类型的有机微孔聚合物, 聚合物 TEPA-MOP, TEPM-MOP 和 TEPP-MOP 都存在 CO_2 吸附能力较低的缺点。相信在不久的将来, 更多通过端炔基氧化均聚方法制备的具有优异性能的 PAE 微孔骨架材料将被开发和应用, 基于 PAE 有机微孔材料的研究会对材料科学和其它领域的发展起到深远的影响。

4 实验部分

4.1 单体的合成

本工作中三种单体三(4-乙炔基)苯胺 (TEPA)、甲基三(4-乙炔基苯基)硅烷 (TEPM)、苯基三(4-乙炔基苯基)

硅烷(TEPP)的合成步骤和表征见支持信息(图 S8~S10)。

4.2 聚合物的合成

以 TEPA-MOP 的合成为例, 将三(4-乙炔基)苯胺(200 mg, 0.63 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (15 mg, 0.5 mmol), CuI (10 mg)加入单口烧瓶中, 再用 N_2 对装置进行三次换气, 分别将三乙胺(5 mL)及 DMF (5 mL)打入烧瓶中. 升温至 100 °C 并保持匀速搅拌进行反应, 36 h 后, 依次用蒸馏水、甲醇、二氯甲烷和丙酮洗涤, 之后得到的聚合物固体 TEPA-MOP 放在真空烘箱中保持真空干燥 12 h (182 mg, 产率 92%).

TEPM-MOP 的合成方法与 TEPA-MOP 相同, 使用甲基三(4-乙炔基苯基)硅烷(150 mg, 0.43 mmol)代替三(4-乙炔基)苯胺作为原料. 最终产物通过洗涤干燥处理后产率为 82%.

TEPP-MOP 的合成方法与 TEPA-MOP 相同, 使用苯基三(4-乙炔基苯基)硅烷(200 mg, 0.49 mmol)代替三(4-乙炔基)苯胺作为原料. 最终产物通过洗涤干燥处理后产率为 87%.

References

- Monastersky, R. *Nature* **2013**, 497, 13.
- Wu, Z. K.; Huang, Z. L.; Zhang, Y.; Qin, Y. H.; Ma, J. Y.; Luo, Y. B. *Chem. Eng. J.* **2016**, 295, 64.
- Wang, T. L.; Jens, K. J. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2015**, 37, 354.
- Luo, C.; Zheng, Y.; Guo, J.; Feng, B. *Fuel* **2014**, 127, 124.
- Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 530.
- Tan, L. X.; Tan, B. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, DOI: 10.1039/c6cs00851h.
- Das, S.; Heasman, P.; Ben, T.; Qiu, S. L. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 1515.
- Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1291.
- Jiang, J. X.; Cooper, A. I. *Top. Curr. Chem.* **2010**, 293, 1.
- Xu, Y. H.; Jin, S. B.; Xu, H.; Nagai, A.; Jiang, D. L. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8012.
- Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E. *Chem. Commun.* **2004**, 230.
- McKeown, N. B.; Budd, P. M. *Macromolecules* **2010**, 43, 5163.
- Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, 310, 1166.
- Ding, S. Y.; Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 548.
- Feng, X.; Ding, X. S.; Jiang, D. L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6010.
- Tan, L. X.; Tan, B. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 530. (谭良晓, 谭必恩, 化学学报, **2015**, 73, 530.)
- Xu, S. J.; Luo, Y. L.; Tan, B. *Macromol. Rapid. Commun.* **2013**, 34, 471.
- Luo, Y.; Li, B.; Wang, W.; Wu, K.; Tan, B. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5703.
- Ren, S. J.; Bojdys, M. J.; Dawson, R.; Laybourn, A.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2357.
- 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, 9457.
- Yuan, Y.; Yan, Z. J.; Ren, H.; Liu, Q. Y.; Zhu, G. S.; Sun, F. X. *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.)
- 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, 8574.
- Jiang, J. X.; Su, F. B.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Niu, H. J.; Jones, J. T.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7710.
- Jiang, J. X.; Su, F. B.; Niu, H. J.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. *Chem. Commun.* **2008**, 486.
- Jiang, J. X.; Trewin, A.; Su, F. B.; Wood, C. D.; Niu, H. J.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. *Macromolecules* **2009**, 42, 2658.
- Ma, H. P.; Ren, H.; Zou, X. Q.; Sun, F. X.; Yan, Z. J.; Cai, K.; Wang, D. Y.; Zhu, G. S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 752.
- Yuan, R. R.; Ren, H.; Yan, Z. J.; Wang, A. F.; Zhu, G. S. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 2266.
- Yan, Z. J.; Yuan, Y.; Tian, Y. Y.; Zhang, D. M.; Zhu, G. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 12733.
- Ma, H. P.; Ren, H.; Zou, X. Q.; Meng, S.; Sun, F. X.; Zhu, G. S. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 144.
- Yang, Z. Z.; Zhao, Y. F.; Zhang, H. Y.; Yu, B.; Ma, Z. S.; Ji, G. P.; Liu, Z. M. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13910.
- Thompson, C. M.; McCandless, G. T.; Wijenayake, S. N.; Alfara-wati, O.; Jahangiri, M.; Kokash, A.; Tran, Z.; Smaldone, R. A. *Macromolecules* **2014**, 47, 8645.
- Thompson, C. M.; Li, F.; Smaldone, R. A. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6171.
- Trunk, M.; Herrmann, A.; Bildirir, H.; Yassin, A.; Schmidt, J.; Thomas, A. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 7179.
- Yan, Z. J.; Ren, H.; Ma, H. P.; Yuan, R. R.; Yuan, Y.; Zou, X. Q.; Sun, F. X.; Zhu, G. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 173, 92.
- Chen, Q.; Wang, J. X.; Wang, Q.; Bian, N.; Li, Z. H.; Yan, C. G.; Han, B. H. *Macromolecules* **2011**, 44, 7987.
- Ma, Q. Y.; Yang, B. X.; Li, J. Q. *RSC Adv.* **2015**, 5, 64163.
- Qiao, S. L.; Du, Z. K.; Yang, C. P.; Zhou, Y. H.; Zhu, D. Q.; Wang, J. X.; Chen, X. H.; Yang, R. Q. *Polymer* **2014**, 55, 1177.
- Qiao, S. L.; Huang, W.; Du, Z. K.; Chen, X. H.; Shieh, F. K.; Yang, R. Q. *New J. Chem.* **2014**, 39, 136.
- Ma, B. C.; Ghasimi, S.; Landfester, K.; Vilela, F.; Zhang, K. A. I. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 16064.
- Zhang, T. T.; Wang, H. T.; Ma, H. P.; Sun, F. X.; Cui, X. Q.; Zhu, G. S. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 1598. (张婷婷, 王海涛, 马和平, 孙福兴, 崔小强, 朱广山, 化学学报, **2013**, 71, 1598.)
- Zhang, H. J.; Zhang, C.; Wang, X. C.; Qiu, Z. X.; Liang, X. M.; Chen, B.; Xu, J. W.; Jiang, J. X.; Li, Y. D.; Li, H.; Wang, F. *RSC Adv.* **2016**, 6, 113826.
- Lu, W. G.; Yuan, D. Q.; Zhao, D.; Schilling, C. I.; Plietzsch, O.; Muller, T.; Brase, S.; Guenther, J.; Blumel, J.; Krishna, R.; Li, Z.; Zhou, H. C. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5964.
- Lu, W. G.; Wei, Z. W.; Yuan, D. Q.; Tian, J.; Fordham, S.; Zhou, H. C. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 4589.
- Wu, K. Y.; Guo, J.; Wang, C. C. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 695.
- Cao, Q.; Chen, Q.; Han, B. H. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 541. (操强, 陈琦, 韩宝航, 化学学报, **2015**, 73, 541.)
- Zhang, Y. H.; Li, Y. D.; Wang, F.; Zhao, Y.; Zhang, C.; Wang, X. Y.; Jiang, J. X. *Polymer* **2014**, 55, 5746.
- Zhang, C.; Kong, R.; Wang, X.; Xu, Y. F.; Wang, F.; Ren, W. F.; Wang, Y. H.; Su, F. B.; Jiang, J. X. *Carbon* **2017**, 114, 608.
- Zhao, Y.; Wang, X. Y.; Zhang, C.; Jiang, J. X. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 634. (赵洋, 王笑颜, 张崇, 蒋加兴, 化学学报, **2015**, 73, 634.)
- Zhang, X.; Lu, J. Z.; Zhang, J. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 4023.
- Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. *Polym. Int.* **2013**, 62, 345.
- Yao, S. W.; Yang, X.; Yu, M.; Zhang, Y. H.; Jiang, J. X. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 8054.
- Patel, H. A.; Je, S. H.; Park, J.; Jung, Y.; Coskun, A.; Yavuz, C. T. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 772.
- Mohanty, P.; Kull, L. D.; Landskron, K. *Nat. Commun.* **2011**, 2, 401.

(Zhao, C.)