

## 구리 촉매화 클릭 반응을 통한 새로운 공액 미세 다공성 고분자의 합성 및 이산화탄소 포집 능력

박정원 · 이창연<sup>†</sup>

인천대학교 에너지화학공학과

(2017년 8월 28일 접수, 2017년 11월 17일 수정, 2017년 11월 29일 채택)

## Synthesis of New Conjugated Microporous Polymers via Copper-catalyzed Click Reaction and Their CO<sub>2</sub> Capture Ability

Jungwon Park and Chang Yeon Lee<sup>†</sup>

Department of Energy and Chemical Engineering, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

(Received August 28, 2017; Revised November 17, 2017; Accepted November 29, 2017)

**초록:** 본 연구에서는 1,3,6,8-tetraethynylpyrene(**1**)과 azido 그룹을 포함하는 1,4-diazidobenzene(**2**), 4,4'-diazidobiphenyl (**3**)간의 클릭 반응을 통하여 공액 미세기공 고분자, CMP-1과 CMP-2를 합성하였다. 합성된 폴리머들은 FTIR과 고체상 <sup>13</sup>C NMR을 통해 그들의 구조를 분석하였고, N<sub>2</sub>-흡탈착 등온선 및 CO<sub>2</sub> 흡착 등온선을 통해 표면적 및 이산화탄소 흡착 능력을 측정하였다. 분자의 길이가 더 긴 단량체 **3**으로 합성된 CMP-2에서 BET 표면적이 증가되고 기공 크기가 감소되는 것이 관찰되었으며 이산화탄소 흡착 결과 298 K에서는 CMP-1과 CMP-2가 비슷한 흡착량을 보였으나 273 K에서는 CMP-2의 흡착량이 CMP-1에 비해 약 1.5배 증가됨이 관찰되었다. CMP-2의 우월한 이산화탄소 흡착성능은 높은 표면적과 이산화탄소 흡착에 적합한 0.4-0.8 nm의 미세 기공의 존재에 기인한다.

**Abstract:** In this study, conjugated microporous polymer, CMP-1 and CMP-2, were synthesized via the copper-catalyzed click reaction between 1,3,6,8-tetraethynylpyrene(**1**) and 1,4-diazidobenzene(**2**) or 4,4'-diazidobiphenyl(**3**). The obtained polymers were characterized by FTIR and solid state <sup>13</sup>C NMR, and their surface area and carbon dioxide adsorption capacities were measured by N<sub>2</sub>-adsorption/desorption isotherms and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms, respectively. The BET surface area was increased and the pore size was decreased in the CMP-2 which is originated from the monomer **3** having a longer molecular length. CMP-1 and CMP-2 exhibited similar CO<sub>2</sub> adsorption capacities at 298 K, 1 bar but CMP-2 displayed superior CO<sub>2</sub> adsorption ability compared with CMP-1 at 273 K. The enhanced CO<sub>2</sub> adsorption ability of CMP-2 can be attributed to its high surface areas and appropriate pore diameter to capture CO<sub>2</sub> molecules.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture, conjugated microporous polymer, click-reaction, metal-organic frameworks, pore size.

## 서 론

인위적인 배출로 인한 대기 중 이산화탄소의 급격한 증가는 오늘날 인류가 직면한 가장 큰 환경 문제 중 하나이다. 이러한 인위적인 배출은 대부분이 석탄, 석유, 천연가스 등의 연소로부터 기인되는데(전세계 이산화탄소 배출의 80%를 차지), 경제 및 산업 성장이 지속되는 한 앞으로 그 배출량이 계속 증가할 것으로 예측되고 있다. 인위적인 총 이산화탄소 배출량 중 전기 생산을 위한 화력발전소의 석탄 연소에서 오

는 배출량이 30-40%로 가장 많은 부분을 차지하고 있다. 현재 선도적인 이산화탄소 포집 기술은 아민 기반의 습식 세정 기술이다. 이 기술에서는 CO<sub>2</sub> 제거를 위해 흡착제로 monoethanol amine(MEA) 기반의 수용액을 사용하는데, 이때 MEA 수용액의 높은 열용량 때문에 흡착제 재생성에 많은 에너지와 비용이 소모되게 된다. 또한 고온에서 MEA 수용액의 휘발성과 부식성으로 인해 흡착제로서의 MEA 수용액은 대규모 이산화탄소 포집을 위한 물질로 제한적이라는 단점을 가지고 있다.

최근 활성탄,<sup>1</sup> 제올라이트,<sup>2</sup> 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs),<sup>3</sup> 다공성 유기 고분자(porous organic polymers, POPs)<sup>4</sup> 등과 같은 다공성 고체 흡착제들이 이산화탄소 흡착제로 가능성이 높다는 결과들이 보고되어 지고 있

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
cylee@inu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0002-1131-9071

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

다. 이 물질들은 반데르 발스(van der Waals) 힘과 같은 약한 물리 흡착을 통해 이산화탄소를 포집하는데 이는 흡착제의 재생성 시에 많은 에너지가 필요없는 약한 흡착력이기 때문에 에너지 측면에서 매우 유리한 기술이다. 이러한 다공성 고체 물질 중에서 다공성 유기 고분자(POPs)는 높은 표면적, 조정 가능한 기공 특성, 탁월한 물리-화학적 안정성 및 합성 다양성의 장점을 가지고 있으며 유사한 다공성 물질인 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs)에 비해 수분에 대한 안정성이 뛰어나 CO<sub>2</sub> 흡수 및 분리를 위한 새로운 흡착제로 최근 중요한 관심을 모으고 있다. 지난 10년간 polymers of intrinsic microporosity(PIMs),<sup>5</sup> hypercrosslinked porous polymers(HCPs),<sup>6</sup> covalent organic frameworks(COFs),<sup>7</sup> conjugated microporous polymers(CMPs),<sup>8</sup> porous aromatic frameworks(PAFs)<sup>9</sup> 등과 같은 다양한 다공성 유기 고분자들이 CO<sub>2</sub> 포집을 위해 사용되어 왔다.

이러한 다공성 유기 고분자의 한 종류인 공액 미세기공 고분자(conjugated microporous polymers, CMP)는 파이 콘쥬게이션 결합으로 연결이 되어 구조를 생성하는데 높은 표면적 및 나노미터 크기의 기공을 가지는 특성을 가지고 있으며, 최근 기체 흡착제,<sup>10,11</sup> 슈퍼캐패시터,<sup>12</sup> 광수확 재료,<sup>13</sup> 광전자 재료<sup>14</sup> 및 광촉매<sup>11,15</sup> 등으로 활발하게 활용되고 있는 새로운 재료이다. 지난 수년간, 기체 저장 성능 향상을 목적으로 하는 새로운 기능성 CMP들이 합성되어 왔다. Schiff-base reaction,<sup>16,17</sup> Yamamoto homocoupling,<sup>18,19</sup> Suzuki cross-coupling,<sup>20,21</sup> Sonogashira-Hagihara reaction,<sup>22,23</sup> oxidative coupling<sup>24,25</sup> 등의 다양한 화학 반응 방법 등이 CMP를 합성하기 위해 시도되어 왔으며, 다양한 구조, 크기 그리고 다양한 수의 반응 자리를 가지는 단량체들이 CMP 합성에 적용되었다.

구리를 촉매로 사용하는 azido 그룹과 alkynyl 그룹간 고리화 첨가 반응인 클릭 반응(click reactions)은 반응 조건이 타 반응에 비해 비교적 온화하여 다양한 고분자들이 이 반응을 통해 합성되고 있으며 다양한 응용분야에 활발히 이용되고 있다.<sup>26,27</sup> 하지만, 공액 미세기공 고분자 합성에 클릭반응을 이용한 예는 쉽게 찾아보기 어렵다. 본 논문에서는 클릭반응을 활용한 CMP 합성에 관한 내용을 보고한다. 또한 azido 그룹을 포함하는 단량체의 길이에 따른 공액 미세기공 고분자 구조 및 이산화탄소 흡착 능력에 대한 영향 또한 보고한다.

## 실 험

**재료 및 시약.** 합성에 사용된 1,3,6,8-tetrabromopyrene, triphenylphosphine, copper(I) iodine, tetra-*n*-butylammonium fluoride, 1,4-diaminobenzene, *tert*-butyl nitrite, azidotrimethylsilane, sodium azide, copper sulfate, sodium *L*-ascorbate, ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt solution은 Aldrich에서 trimethylsilylthyne, acetonitrile, *L*-proline, toluene

은 Alfa Aesar에서 triethylamine, tetrahydrofuran은 Fisher에서 4,4'-diiodobiphenyl, dimethylformamide는 TCI에서 dichloromethane, petroleum ether, hexane, dimethyl sulfoxide, methanol, sodium hydroxide, sodium sulfate는 Daejung에서 bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride는 G-OLED에서 구입하여 추가적인 정제 없이 사용하였다. 단량체인 1,3,6,8-tetraethynylpyrene(**1**), 1,4-diazidobenzene(**2**), 4,4'-diazidobiphenyl(**3**)은 이미 보고된 합성방법을 이용하여 합성하였다.<sup>28-30</sup>

**폴리머 합성(CMP-1, CMP-2).** **1**(0.1074 g, 0.36 mmol), **2**(0.115 g, 0.72 mmol), CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(0.018 g, 0.07 mmol)을 DMF(10 mL)에 녹이고 sodium ascorbate(0.014 g, 0.07 mmol)을 투입 후 질소 가스기류 하 100 °C에서 3일 동안 교반시킨다. 얻어진 갈색 침전물을 여과하고 DMF(2×30 mL), methanol(2×30 mL)로 세척하였다. 그 후, 잔존 Cu를 제거하기 위해 EDTA-2Na 용액에 분산시킨 후 상온에서 12시간 동안 교반시킨다. 이를 다시 여과하고 과량의 물과 메탄올로 세척해준다. 최종 물질은 추가적인 정제를 위해 THF를 이용해 Soxhlet 추출을 한 뒤 진공 오븐을 이용해 80 °C에서 12시간 동안 건조하여 갈색의 분말 CMP-1(yield 90%)을 얻었다. Calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>; C, 74.60%; H, 3.65%; N, 21.75%. Found; C, 63.06%; H, 3.62%; N, 19.20%.

같은 방법으로 **1**(0.1074 g, 0.36 mmol), **3**(0.17 g, 0.72 mmol)을 반응시켜 갈색 분말의 CMP-2(yield 88%)를 얻었다. Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>; C, 80.28%; H, 4.12%; N, 15.60%. Found; C, 69.26%; H, 3.816%; N, 15.52%.

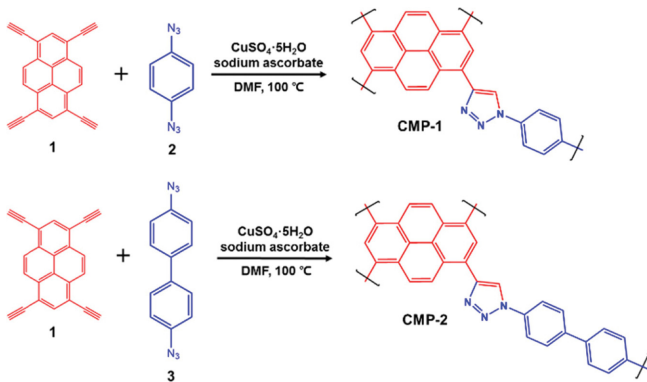
**분석.** 합성된 물질의 구조는 Fourier 변환적외선분광(FTIR, Bruker VERTEX 80V)과 고체 <sup>13</sup>C CP/MAS NMR(Bruker AvanceII 500 MHz spectrometer)을 이용하여 분석하였다. 합성된 고분자의 원소 분석은 원소 분석기(Elementar vario MICRO cube)로 분석하였다. 열중량분석(TGA, scinco TGA N-1000)은 질소 기류 하에서 승온 속도 5 °C/min으로 상온에서 800 °C까지 조사하였다. 합성된 고분자의 형상을 관찰하기 위해 장방출 주사현미경 이미지(FE-SEM, jeol JSM-7800F)를 측정하였다. N<sub>2</sub> 흡탈착 등온곡선(Quantachrome Instruments, Autosorb-iQ Win software package)은 77 K에서 측정하였고 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller를 이용해 계산되었다. 공극 크기분포 곡선은 DFT method로 계산되었다. CO<sub>2</sub> 흡착 등온곡선(Quantachrome Instruments, Autosorb-iQ Win software package)은 273 K과 298 K에서 1.0 bar까지 측정하였다. 물질들은 분석 전 120 °C에서 12시간 동안 기체 제거 과정을 진행하였다.

## 결과 및 토론

공액 미세기공 고분자 CMP-1과 CMP-2를 합성하는 자세한 내용이 Scheme 1에 나타나 있다. Copper sulfate pentahydrate

(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), sodium ascorbate 존재하에서 단량체 **1**과 **2**간의 클릭 반응을 수행하면 CMP-1이 합성된다. 동일한 반응을 단량체 **3**으로 클릭 반응을 진행하면 CMP-2가 합성된다. 각 반응은 90%와 88%의 높은 수율을 나타내었다.

고분자의 구조는 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared, FTIR) 분광법으로 분석하였다(Figure 1). 클릭 반응 후 단량체 **1**의 말단 alkynyl(≡C-H)에 해당되는 피크(3280 cm<sup>-1</sup>)가 사라지는 것을 확인할 수 있었으며, 또 다른 단량체 **2**의 azide의 피크(2098 cm<sup>-1</sup>)의 세기가 상대적으로 약해지는 것이 관찰되었다. 또한 CMP-1의 합성 후 1662와 1608 cm<sup>-1</sup>에서 triazolyl 고리의 -C-N<sup>+</sup> 그리고 N=N에 해당하는 피크가 각각 새롭게 나타나는 것이 관찰되었다. CMP-1의 경우와 동



Scheme 1. Synthesis of CMP-1 and CMP-2 via click-reaction.

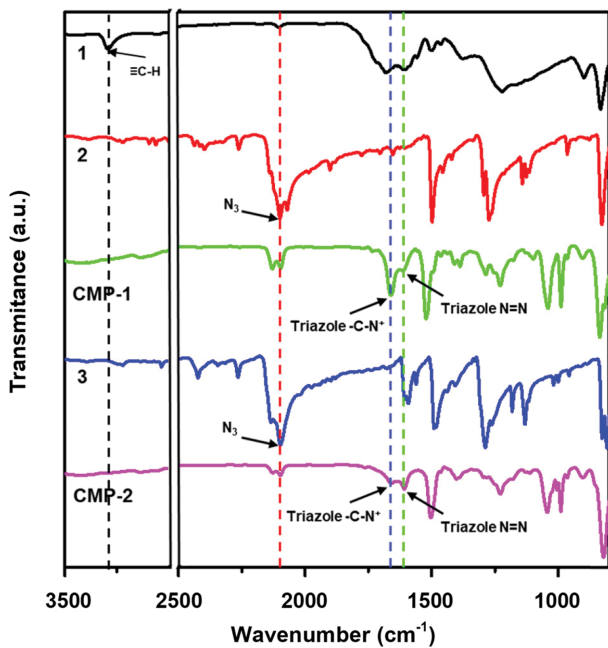


Figure 1. FTIR spectra of 1,3,6,8-tetraethynylpyrene(**1**), 1,4-diazidobenzene(**2**), CMP-1, 4,4'-diazidobiphenyl(**3**), and CMP-2.

일하게 CMP-2에서도 고분자 합성 후 3280 cm<sup>-1</sup>에서 말단 alkynyl의 피크가 사라지는 것을 관찰하였고 1662과 1608 cm<sup>-1</sup>에서 triazolyl에 해당되는 피크가 나타나는 것이 관찰되었다.

공액 미세기공 고분자의 구조를 고체상 <sup>13</sup>C NMR을 사용하여 분석하였다(Figure 2). CMP-1과 CMP-2 모두 110-140 ppm에서 방향족 탄소의 넓은 피크가 관찰되었다. CMP-1의 경우 145.6 ppm에서 triazolyl 고리의 탄소에 해당하는 피크가 관찰이 되며 유사하게 CMP-2에서도 146.4 ppm에서 특징적인 triazolyl 고리 탄소 피크가 관찰되었다.

합성된 두 고분자의 열적 안정성을 알아보기 위해 열무게 분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 수행하였다(Figure 3(a)). 두 고분자 내부 기공의 잔여 용매로 인해 100 °C에서 CMP-1의 경우 5%, CMP-2의 경우 2%의 질량감소가 관찰되었다. 또한 500 °C까지 무게 감소는 40, 38%로 두 고분자 모두 열적 안정성이 뛰어난 것을 확인하였다. 주사 전자 현미경을 통해 관찰된 형상은 두 고분자 모두 비결정성 고분자가 응집되어 있는 형태임이 확인되었다(Figure 3(b, c)).

합성된 고분자들의 다공성 구조 및 표면적을 77 K에서 질소 흡착-탈착 등온선을 통해 분석하였다(Figure 4). CMP-1과 CMP-2 모두 type IV의 흡-탈착 등온선을 나타내었으며, 낮은 상대 압력에서의 급격한 상승과 등온선의 “무릎”을 보여 주어 합성된 폴리머들은 2 nm 미만의 미세 기공 구조를 가진다는 것을 확인하였다. 또한 낮은 상대 압력에서 약한 히스테리시스도 관찰되는데 이는 질소 가스의 흡착 과정 중에 고분자 네트워크의 팽창에 의한 탄성 변형이 일어났음을 의미한다.<sup>31,32</sup> Brunauer-Emmett-Teller(BET) 모델을 사용하여 계산된 CMP-1과 CMP-2의 표면적은 각각 245과 443 m<sup>2</sup>/g로 측정되었다.

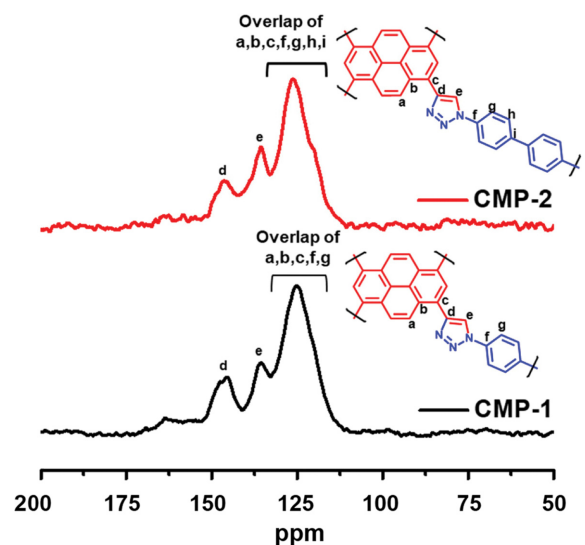
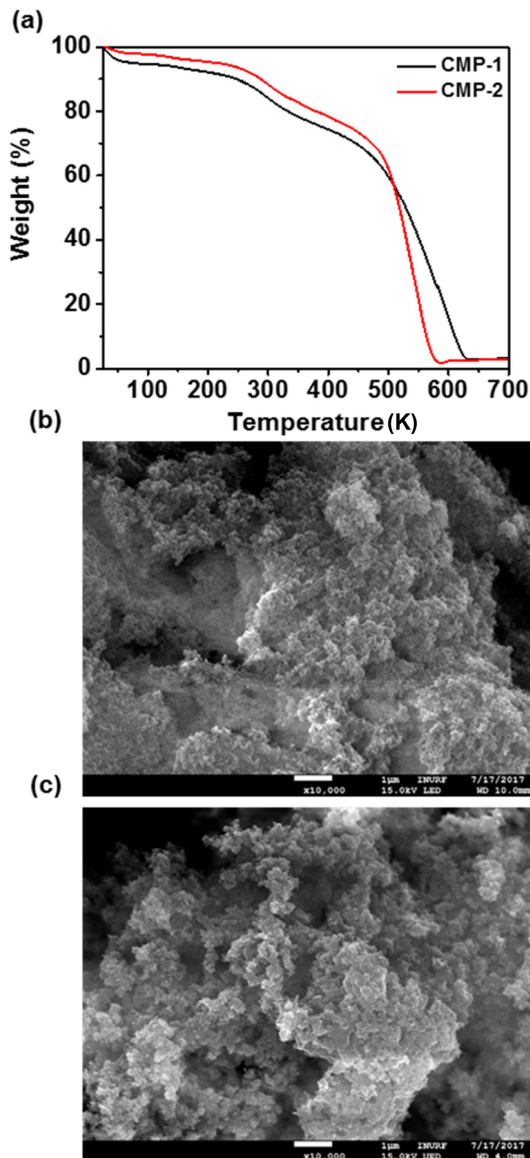
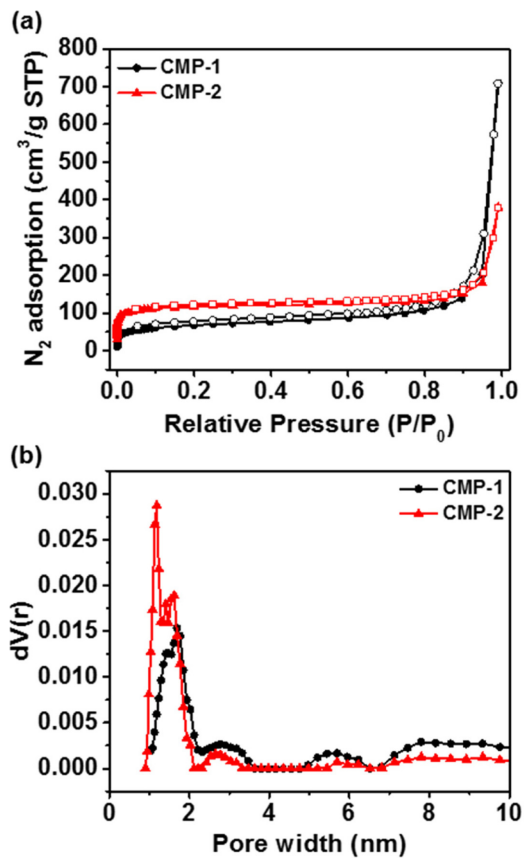


Figure 2. Solid-state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectra of CMP-1 and CMP-2.



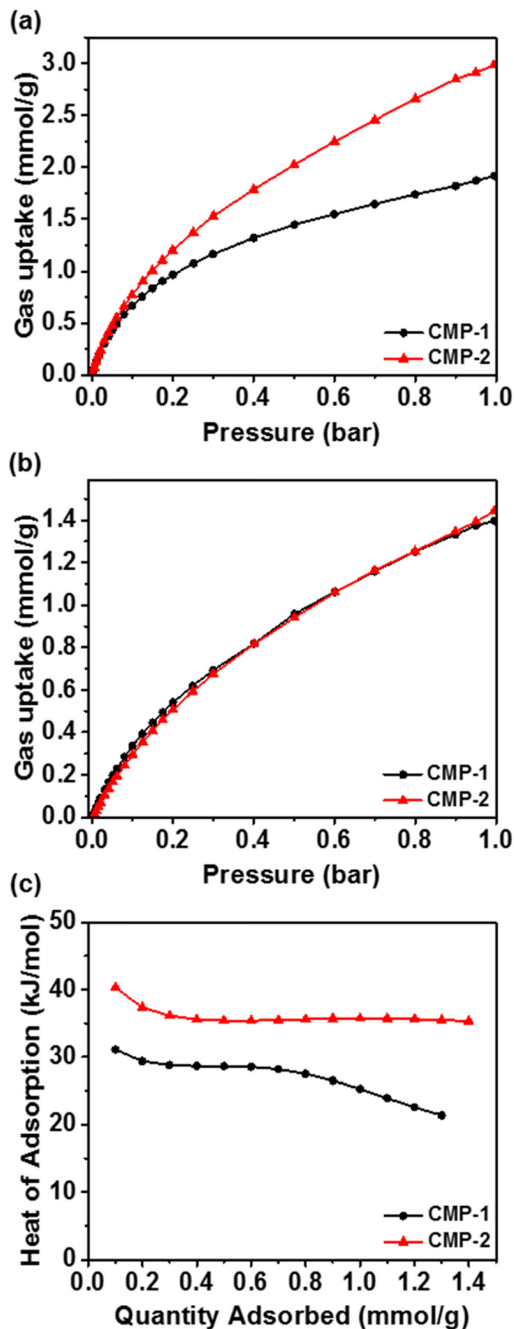
**Figure 3.** (a) Thermal gravimetric analyses of CMP-1 and CMP-2; SEM images of (b) CMP-1; (c) CMP-2.

NL-DFT 방법으로 도출된 기공 크기 분포를 Figure 4(b)에 나타내었다. CMP-1의 기공은 1.4와 1.7 nm를 중심으로, CMP-2의 기공은 0.59와 0.8 nm를 중심으로 넓은 기공 크기 분포를 보였다. 기공 크기는 이산화탄소 포집 성능에서 핵심적인 역할을 한다. 특히 0.4-0.8 nm의 좁은 기공은 반대 벽 사이에 이산화탄소에 친화적인 포텐셜 필드의 효율적인 오버랩을 가능하게 만들어 이산화탄소 흡착에 매우 적합하다.<sup>33</sup> CMP-1과 CMP-2를 비교해보면, 길이가 더 긴 diazido 그룹을 가지는 단량체 2로부터 합성된 CMP-2의 표면적이 CMP-1에 비해 198 m<sup>2</sup>/g만큼 증가하였다. 반면에, 기공 크기의 분포는 오히려 CMP-2에서 감소되는 것이 확인되었다.



**Figure 4.** (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of CMP-1 and CMP-2 at 77 K; (b) pore size distribution of CMP-1 and CMP-2.

이산화탄소 포집 성능을 이산화탄소 흡착 등온선을 사용하여 분석하였다(Figure 5). CMP-1의 경우 273 K, 1 bar에서 1.92 mmol/g, 298 K, 1 bar에서 1.40 mmol/g의 흡착량을 보였고 CMP-2의 경우 동일 조건에서 각각 2.98, 1.44 mmol/g의 흡착량을 보였다. CMP-1과 CMP-2 모두 273과 298 K, 1 bar에서 포화되지 않았는데 이는 고압에서의 이산화탄소 흡착 용량이 더 증가될 수 있다는 사실을 의미한다. CMP-2의 경우 273 K에서 CMP-1에 비해 저압에서의 흡착 등온선이 가파르게 상승하는 것이 관찰되었으며 이는 CMP-2가 이산화탄소에 대한 친화력이 더 강하다는 것을 나타내는 결과이다. 실제 화력발전소 연도가스(flue gas) 내에 이산화탄소 분압인 0.15 bar에서의 흡착량은 CMP-1의 경우 273과 298 K에서 각각 0.83과 0.44 mmol/g의 흡착량을 보였고 CMP-2의 경우 1.00과 0.41 mmol/g의 흡착량을 보였다. Figure 5(c)의 isosteric heat of adsorption( $Q_{st}$ )는 Clausius-Clapeyron 방정식을 통해 계산하였다. 흡착이 거의 없는 적용 범위에서 CMP-2의 이산화탄소에 대한  $Q_{st}$ 는 40.3 kJ/mol로 CMP-1의  $Q_{st}$ 의 31.1 kJ/mol보다 높았으며 이는 이산화탄소 흡착 곡선에서 살펴본 바와 같이 CMP-2의 이산화탄소에 대한 강한 친화력을 나타내



**Figure 5.** (a) CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of CMP-1 and CMP-2 at 273 K; (b) CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of CMP-1 and CMP-2 at 298 K; (c) isosteric heat of adsorption ( $Q_{st}$ ) of CMP-1 and CMP-2.

는 결과이다. CMP-1의  $Q_{st}$ 는 이산화탄소가 흡착될수록 감소하는 경향을 보이는데 이러한  $Q_{st}$ 의 감소는 CMP-1 표면의 이산화탄소 결합 부위가 불균일한 형태임을 의미한다. 반대로 CMP-2의 경우 상대적으로 일정한  $Q_{st}$ 를 보이는데 이는 CMP-2의 이산화탄소에 대한 결합 부위가 상대적으로 균일한 형태임을 의미한다.<sup>33</sup>

## 결론

본 연구에서는 azido 그룹과 alkynyl 그룹간의 고리화 첨가 반응인 클릭 반응을 이용하여 공액 미세 기공 고분자 CMP-1과 CMP-2를 합성하였다.

길이가 더 긴 diazido 그룹을 가지는 단량체 2로부터 합성된 CMP-2에서 BET 표면적이 증가되고 기공크기가 감소되는 것이 관찰되었다. 이산화탄소 흡착 결과 298 K, 1 bar에서는 두 고분자 모두 비슷한 흡착량을 보였으나 273 K, 1 bar에서는 CMP-2의 흡착량이 CMP-1보다 약 1.5배 정도 높았다. 또한 CMP-2가 상대적으로 저압(0-0.15 bar)에서 가파르게 상승하는 흡착곡선을 보여주었는데 이는 CMP-2가 이산화탄소 흡착에 이상적인 기공크기를 가지고 있다는 사실을 확인시켜 주는 결과이다. 두 고분자 모두 1 bar에서 포화되지 않는 것이 확인되어 고압에서 더 높은 이산화탄소 흡착 성능을 보일 것으로 예상된다. 또한  $Q_{st}$  계산 결과 CMP-2가 CMP-1에 비해 높은 흡착열을 가지고 있었으며 상대적으로 일정한  $Q_{st}$ 값을 보여 균일한 흡착 자리가 존재하는 것을 확인하였다.

**감사의 글:** 이 논문은 인천대학교 2014년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

## 참고 문헌

1. M. G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J. J. Pis, and C. Pevida, *Chem. Eng. J.*, **163**, 41 (2010).
2. Y. Wang and M. D. LeVan, *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 2839 (2009).
3. Z. Zhang, Z.-Z. Yao, S. Xiang, and B. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2868 (2014).
4. J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, and A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8574 (2007).
5. E. Lasseguette, M. Carta, S. Brandani, and M.-C. Ferrari, *Int. J. Greenh. Gas Control*, **50**, 93 (2016).
6. C. F. Martín, E. Stöckel, R. Clowes, D. J. Adams, A. I. Cooper, J. J. Pis, F. Rubiera, and C. Pevida, *J. Mater. Chem.*, **21**, 5475 (2011).
7. Y. Zeng, R. Zou, and Y. Zhao, *Adv. Mater.*, **28**, 2855 (2016).
8. R. Dawson, D. J. Adams, and A. I. Cooper, *Chem. Sci.*, **2**, 1173 (2011).
9. H. Ma, H. Ren, X. Zou, S. Meng, F. Sun, and G. Zhu, *Polym. Chem.*, **5**, 144 (2014).
10. M. Yu, X. Wang, X. Yang, Y. Zhao, and J.-X. Jiang, *Polym. Chem.*, **6**, 3217 (2015).
11. K. C. Park, J. Cho, and C. Y. Lee, *RSC Adv.*, **6**, 75478 (2016).
12. Y. Kou, Y. Xu, Z. Guo, and D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8753 (2011).

13. L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, and D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6742 (2010).
14. C. Gu, Y. Chen, Z. Zhang, S. Xue, S. Sug, K. Zhang, C. Zhong, H. Zhang, Y. Pan, Y. Lv, Y. Yang, F. Li, S. Zhang, F. Huang, and Y. Ma, *Adv. Mater.*, **25**, 3443 (2013).
15. K. Zhang, D. Kopetzki, P. H. Seeberger, M. Antonietti, and F. Vilela, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 1432 (2013).
16. Y. Jin, Y. Zhu, and W. Zhang, *Cryst. Eng. Comm.*, **15**, 1484 (2013).
17. E. H. Cordes and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 832 (1962).
18. M. J. Fisher, C. D. Myers, J. Joglar, S.-H. Chen, and S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.*, **56**, 5826 (1991).
19. J. Langecker and M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 258 (2008).
20. A. Suzuki, *Chem. Commun.*, 4759 (2005).
21. A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 6723 (2011).
22. J. Lagona, J. C. Fettinger, and L. Isaacs, *J. Org. Chem.*, **70**, 10381 (2005).
23. R. Chinchilla and C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 5084 (2011).
24. C. Liu, H. Zhang, W. Shi, and A. Lei, *Chem. Rev.*, **111**, 1780 (2011).
25. W. Shi, C. Liu, and A. Lei, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 2761 (2011).
26. C. Barner-Kowollik, F. E. D. Prez, P. Espeel, C. J. Hawker, T. Junkers, H. Schlaad, and W. V. Camp, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 60 (2011).
27. L. Liang and D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 2933 (2011).
28. G. Venkataramana and S. Sankararaman, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 4162 (2005).
29. L. Luo and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8854 (2010).
30. W. Z. Yuan, F. Mahtab, Y. Gong, Z.-Q. Yu, P. Lu, Y. Tang, J. W. Y. Lam, C. Zhu, and B. Z. Tang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 10472 (2012).
31. J. Weber and A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6334 (2008).
32. J. Weber, M. Antonietti, and A. Thomas, *Macromolecules*, **41**, 2880 (2008).
33. P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, and M. J. Zaworotko, *Nature*, **495**, 80 (2013).