

· 综述 ·

文章编号: 1001-5493(2024)01-0014-23

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024010001

大环吸附剂在离子污染物去除中的应用*

李如羿, 李悦**, 郭东升**

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 水污染已对人类健康和生态系统构成了严重的威胁。很多污染物, 包括重金属、染料、抗生素等在水体中以离子形式存在。吸附被认为是去除离子污染物的有效手段之一, 但目前针对离子污染物的吸附剂在吸附容量、强度以及速率上还难以满足工业化净水要求。近年来, 有机大环分子在离子识别领域表现出独特优势。大环分子上丰富的氧、氮原子, 可与离子产生静电吸引、配位、氢键等相互作用; 其疏水空腔可进一步通过离子- π 作用、 π - π 作用、疏水作用等增强与有机离子的结合能力。因此, 将大环分子引入吸附剂有望改善离子吸附性能。本文对近3年来关于大环吸附剂的工作进行总结。本文将分别对大环基多孔有机聚合物和大环修饰固态材料两类主要的大环吸附剂进行介绍。本文不仅归纳这两类材料的构筑方法, 而且介绍其典型代表在吸附金属离子、非金属离子以及有机离子中所表现的应用性能。本文在结尾对该领域的发展现状以及所面临的挑战进行了简要的总结与展望。

关键词: 离子吸附, 大环主体, 多孔有机聚合物, 大环吸附剂, 污染物去除

中图分类号: O647.33; TQ424.3 **文献标志码:** A

1 前言

水是地球上生命的主要成分, 城市化、工业化和不断增长的世界人口导致水供应的质量和数量持续下降。各种化学品的广泛使用已经对环境水体造成了严重污染, 全世界有超过7亿人无法获得清洁的水。重金属离子包括 Pb^{2+} 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 Hg^{2+} 等是一大类污染物^[1], 该类污染物可以通过生物积累对人类和动物产生急性或慢性毒性。有机污染物所导致的环境问题同样不容小觑^[2], 许多有机污染物如染料、抗生素等在水体pH条件下以离子形式存在^[3]。因此, 迫切需要开发针对离子污染物的水净化技术。

目前已经有很多技术, 如膜过滤、光降解、离子交换法和吸附等方法被应用于水体净化。膜过滤技术虽然渗透质量优越、水回收率较高,

但膜污染问题目前还没有有效的解决方法^[4]; 光降解虽可实现污染物的完全矿化, 但其效率距离污水处理的需要还相差较远^[5]; 离子交换法虽然亲和力强并且可再生, 但是再生繁琐的同时产生的废物洗脱液的安全性未知^[6]。吸附方法有望克服以上所有缺点, 因而成为了研究者的不二之选。目前最常用的吸附剂是活性炭, 其价格低廉并且对多种污染物具有广泛的吸附能力, 但是缓慢的吸附动力学以及对亲水污染物有限的亲和力限制了其进一步应用。

大环主体化合物是超分子化学的主要研究对象之一。自二十世纪六十年代开始, 一系列性能优异的大环主体分子包括冠醚、环糊精、杯芳烃、杯吡咯、葫芦脲等被相继报道。大环分子的空腔可以有效包结客体分子/离子并与其形成多重非共价相互作用^[7]。例如, 环糊精、杯

* 收稿日期: 2023-04-29

项目基金: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点项目 (基金号 U20A20259)。

作者简介: 李如羿 (1999-), 硕士研究生。

** 通信联系人: E-mail: 李悦 liyue84@nankai.edu.cn; 郭东升 dshguo@nankai.edu.cn

引用本文: 李如羿, 李悦, 郭东升. 大环吸附剂在离子污染物去除中的应用[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(1):14-36.

Citation: LI Ru-yi, LI Yue, GUO Dong-sheng. Applications of Macrocyclic-Containing Adsorbents for the Removal of Ionic Pollutants[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(1):14-36.

芳烃、葫芦脲和冠醚等大环分子中存在丰富的氧原子,易于形成氢键并可与金属离子配位;杯芳烃和杯吡咯具有芳香骨架的疏水空腔,能够提供离子- π 、 π - π 、疏水等相互作用增强与有机离子的结合能力^[8]。此外大环主体的识别还具有一定的刺激响应性,当实验条件改变时,与客体结合能力会发生显著改变,因而可利用这个特点调控其与客体分子/离子的结合-释放过程。因此,引入大环化合物是获得高性能吸附材料的非常有前景的设计思路之一。但是,大环化合物通常是以分子形式存在,因而需要对其进行固化后才能易于分离和回收。通过加入一定的连接剂将大环分子交联是实现固化的一个可行方法。常用的另一种构筑方法是将大环分子修饰到已有的固态材料上。与上一种方法不同,该方法所构成的吸附材料,大环分子并不参与骨架的构筑,仅作为修饰基团出现。

近些年来关于大环吸附材料已经有一些综述。例如,哈利法科技大学的Shetty教授总结了包含大环的有机网络去除水中有机微污染物的进展^[9];吉林大学杨英威教授综述了大环基多孔有机材料的合成、性质及其在分离、传感、催化等方面的应用^[10];华中科技大学吉晓帆教授总结了使用含大环共价聚合物网络去除水中的有机微污染物的进展^[11];天津大学陈龙教授总结了各种大环聚醚的合成方法,并对大环有机多孔材料在环境修复、气体吸附、多相催化、荧光传感和离子传导方面的应用进行了讨论^[12];土耳其卡拉马诺格鲁·梅赫梅特贝伊大学Bayrakci教授介绍了将杯芳烃固定化至固态材料表面的方法以及所获得的材料在吸附和高效液相色谱中的应用^[13];伊朗化学与化学工程研究中心Zadmard教授综述了近二十年来杯芳烃共价聚合物的研究

进展和应用^[14];日本佐贺大学Ohto教授对杯芳烃衍生物的“结构效应”和杯芳烃衍生物吸附剂的设计进行了综述^[15]。本文重点关注于该类材料在离子吸附中的应用,对近3年该领域发表的研究工作进行梳理。本文分别对大环基多孔聚合物以及大环负载固态材料进行介绍。从成键的角度介绍这两类材料的构筑方法,并进一步介绍其在吸附重金属离子、非金属离子以及有机离子中的应用。最后本文对该领域的发展现状以及所面临的挑战进行简要总结。

2 大环基多孔有机聚合物

通过交联可以将环糊精、杯芳烃、柱芳烃和杯吡咯等大环分子聚合成为不溶于水的材料。由于大环主体分子的刚性不足,该方法合成得到的吸附剂往往比表面积较低,孔道容易发生堵塞。尽管如此,这类吸附剂由于拥有着很高的环含量,其内部有着更多的疏水空腔和结合位点,在吸附低浓度污染物物质时仍能展现出很好的吸附性能。

2.1 聚合反应

目前常见的交联反应有Sonogashira反应、成醚反应、酯化反应、傅克烷基化反应、CuAAC偶联反应、氨脂化反应和重氮偶联反应等(表1)。环糊精具有多羟基结构,除可直接通过成醚反应、酯化反应对其进行聚合外,还可在羟基位点进行修饰,然后再进行聚合反应。例如,将叠氮修饰到环糊精上,则可以使用氨脂化反应连接环糊精;使用碘取代原本的羟基,则可以使用Sonogashira反应对其聚合。杯吡咯等其他大环的苯环结构让它们更倾向于使用Sonogashira反应、傅克烷基化反应和重氮偶联反应进行聚合。

表1 本文主要介绍的近3年报道的大环多孔聚合物

Table 1 Macrocycle-based porous organic polymers reported in the past 3 years are introduced in this review.

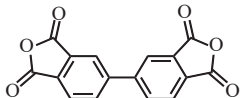
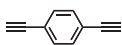
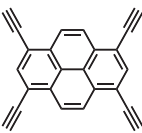
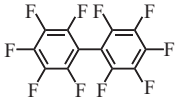
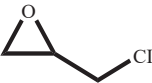
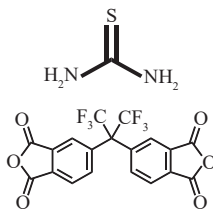
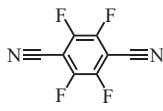
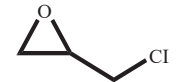
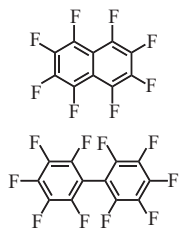
吸附剂	大环单体	连接剂	连接反应	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附物质	参考文献
β -CD-BPDA	β -环糊精		酯化反应	3.8	甲基蓝	[30]
NS3	β -环糊精 杯[4]芳烃	/	CuAAC偶联反应	/	Pb^{2+}	[34]
CD-MON	β -环糊精		Sonogashira反应	141.8	1-萘胺	[17]

表1续表

吸附剂	大环单体	连接剂	连接反应	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附物质	参考文献
/	α, β, γ -环糊精		成醚反应	1	环丙沙星	[25]
AO-NPCDP	β -环糊精		成醚反应	1	UO_2^{2+}	[21]
cl-CD@CA	β -环糊精		酯化反应	2.58~20.06	亚甲基蓝 结晶紫 Pb^{2+} Cd^{2+} Sb^{3+}	[28]
TA@CD	β -环糊精		酯化反应	2.31	Pb^{2+}	[27]
GD-DTAC	β -环糊精		酯化反应	31.37	甲基橙	[29]
CTCD	β -环糊精		氨脂化反应	<<1	结晶紫	[17]
CD-1				3		
CD-2				16		
C4CP	杯[4]芳烃		亲核取代	122	甲基蓝 甲苯胺蓝	[36]
DB18C6-HCP	二苯并-18-冠-6-醚		傅克烷基化	530	AuCl_4^-	[37]
DB24C8-HCP				340		
C[4]P-BT	α -四(4-炔基苯基)杯[4]吡咯		Sonogashira 反应	28.3	I^-	[19]
C[4]P-BTP				20.5		
C[4]P-TTP				19.0		
C[4]P-BP				41.7		
C[4]P-TPE				77.7		
C[4]P-DPP				110.0		
C4P-POP	间苯二酚官能团化杯[4]吡咯		重氮偶联反应	188	Br^-	[38]

表 1 续表

吸附剂	大环单体	连接剂	连接反应	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附物质	参考文献
CaPy-S1	C-苯基间苯二酚 类杯[4]芳烃		Sonogashira 反应	3	亚甲基蓝 罗丹明 B	[20]
SH-CDP	β -环糊精		成醚反应	3.67	Pb^{2+}	[41]
β -CD-ECH-TU	β -环糊精		亲核取代	/	Pb^{2+} Cd^{2+}	[42]
Poly(DAB14C4-6FDA)	二苯并-14-冠-4-醚		酯化反应	/	Li^+	[43]
MNP-CM-CDP	β -环糊精		成醚反应	0.0392	碱性橙 2 亚甲基蓝 罗丹明 B Cr^{3+} Pb^{2+} Zn^{2+} Cu^{2+}	[44]
/	β -环糊精		酯化反应	/	甲基紫 铬黑 T 甲基橙	[45]
POP-8F POP-10F	C-(对羟基苯基) 间苯二酚类杯 [4]芳烃		成醚反应	167.60 192.42	罗丹明 B 亚甲基蓝 结晶紫	[46]

2.1.1.1 Sonogashira 反应

Sonogashira 反应最早由李福伟课题组应用于多孔有机网络 (POPs) 的合成^[16]。由于 Sonogashira 反应条件的温和性, 极高的产率, 以及反应后形成的炔键可以提供 π - π 作用的位点, 因此在大环聚合当中经常使用。Sonogashira 反应是炔类化合物和卤代烷/卤代芳烃之间的反应, 将卤代后的大环分子 (卤原子取代羟基或者芳环上的氢) 与二炔类化合物通过 Sonogashira 反应, 可形成网状的聚合物。

武汉大学陈子林课题组使用了 Sonogashira

偶联反应将碘代 β -环糊精与 1,4-二乙炔基苯聚合得到吸附剂 CD-MON (图 1 (a))^[17]。得到的聚合物的 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积为 $141.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径主要分布在 1.7 nm 到 10 nm 之间, 平均孔径大小为 4.2 nm。除环糊精单体所提供的主客体相互作用外, 由炔基和亚苯基构成的连接单元还可通过疏水作用和 π - π 相互作用增强吸附剂与客体的亲和力。山东第一医科大学杨成雄课题组同样使用了 Sonogashira 偶联反应对碘代 β -环糊精进行聚合 (图 1 (a)), 但是使用更长的连接体 4,4'-二乙炔基联苯聚合^[18]。由

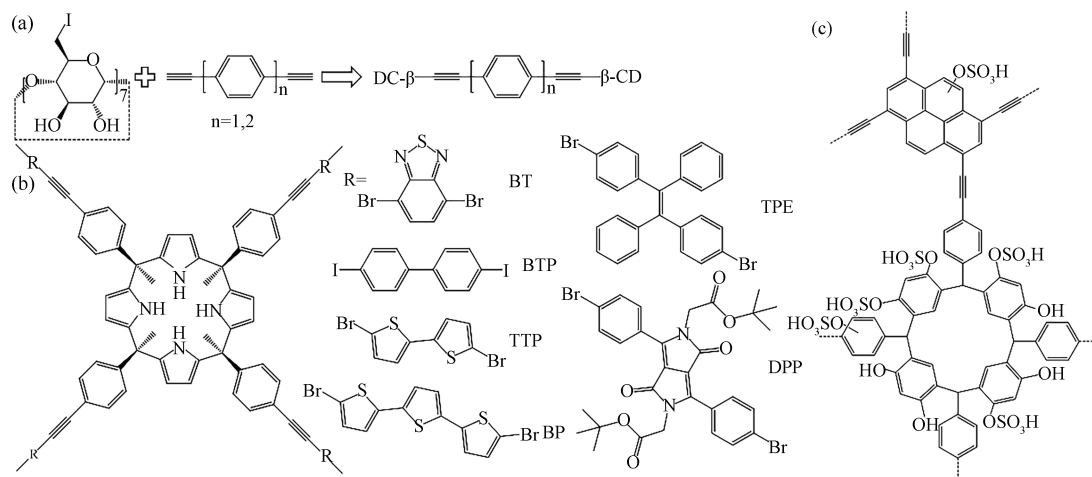


Figure 1 Synthesis of macrocycle-based porous organic polymers with Sonogashira reactions.

于连接体长度更长，因此所获得的聚合物更加多孔。同时，作者发现合成时溶剂的不同会对聚合物的表面性质和孔道结构产生影响。在甲苯 (PhMe)、四氢呋喃 (THF)、二甲基甲酰胺 (DMF) 3 种不同的溶剂中合成的聚合物的 BET 比表面积分别为 518、468、645 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，总孔径体积分别为 0.43、0.27、0.56 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，其中四氢呋喃中合成的聚合物孔径主要分布在 0.64 nm 和 1.26 nm，而另两种溶剂中合成的聚合物孔径则在 2.23 nm 左右。

上海大学王洪宇课题组将杯[4]吡咯与多种连接体用 Sonogashira 反应聚合 (图 1 (b))^[19]。作者发现连接体的不同会对聚合物的比表面积和孔径分布产生非常大的影响。在其得到的聚合物中比表面积最大的为 DPP (Diketopyrrolopyrrole) 与杯[4]吡咯反应得到的聚合物，其比表面积达到 110.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ；最小的为以 BTP (Bithiophene) 为连接体的聚合物，其 BET 比表面积仅有 19.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ；孔径分布最宽的为以 TPE (Tetraphenylethylene) 为连接体的聚合物，孔径在 0~30 nm 都有分布。

苏州大学路建美课题组也使用 Sonogashira 反应，以 1,3,6,8-四乙炔基芘为连接剂聚合 C-苯基间苯二酚类杯[4]芳烃，并对所得聚合物进行磺酸化处理得到 CaPy-S1 (图 1 (c))^[20]。连接剂中的芘基和炔基拓展了杯芳烃的共轭结构，可增强与客体离子的 π - π 相互作用；而磺酸化改性使得吸附剂能够通过静电吸引进一步增强与有机离子的结合能力。

2.1.2 成醚反应

成醚反应主要用于环糊精的聚合。由于环糊精上的羟基很多，使用醚键连接的聚合方式多种多样。但是由于空间位阻的原因，直接将环糊精分子的羟基相互连接形成醚键的效率较低，因此常常引入具有一定长度的连接体来得到交联较好的聚合物。目前常用的连接体包括 2,3,5,6-四氟对苯二甲腈、表氯醇和丁二醇二甘基醚等。

华北电力大学姬濯宇课题组使用了 2,3,5,6-四氟对苯二甲腈对 β -环糊精进行了聚合 (图 2 (a))^[21]。在聚合物形成后，研究者进一步使用盐酸羟胺

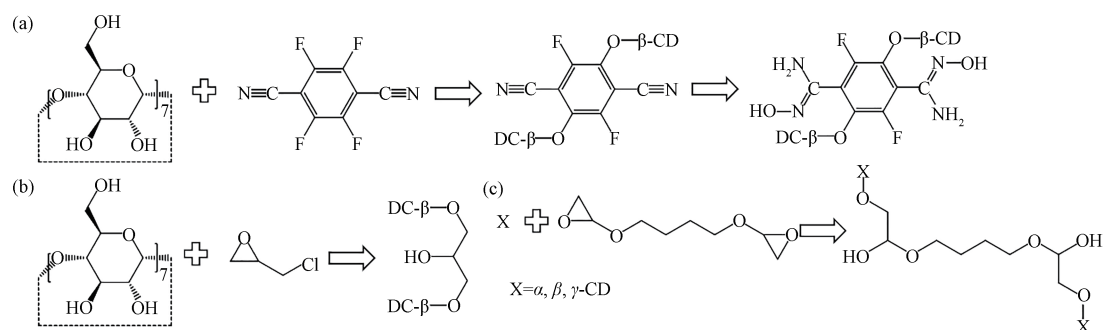


Figure 2 Synthesis of macrocycle-based porous organic polymers with etherification reactions.

对连接体中的氰基进行处理,使其转化为胺基结构以改善化学稳定性和亲水性,同时也可以进一步提高吸附容量和选择性。陕西师范大学张志琪课题组则对将 β -环糊精和2,3,5,6-四氟对苯二腈聚合物中的氰基,通过与乙醇胺和硼烷络合物的反应,转化为乙醇胺和胺,使其吸附选择性从阳离子转变为阴离子^[22]。美国西北大学 Dichtel 课题组利用相似的反应,使用 14 种不同结构的芳香交联剂,得到 34 种环糊精聚合物^[23]。

西班牙武康大学 Gabaldón 课题组使用表氯醇作为连接体聚合 β -环糊精(图 2 (b))^[24]。该合成方法成本低廉,并且所得到的材料具有较好的交联度,连接体也可以提供一个额外的羟基与离子进行配位。意大利巴里奥尔多莫罗大学 Cosma 课题组将不同环糊精的混合物与丁二醇二甘基醚进行聚合(图 2 (c)),得到的聚合物为尺寸多分散的颗粒^[25]。该聚合物包含不同种类、不同大小的疏水空腔,孔径在数十到两百个微米之间,比表面积在 $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。

环糊精也可直接通过羟基的醚缩合反应聚

合。例如美国德克萨斯州农工大学方磊课题组使用甲磺酸介导 β -和 α -环糊精的缩合反应^[26]。反应在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行,无需任何水或氧气的保护。根据分离产率和元素分析可知,在 β -环糊精的聚合过程中,每摩尔 β -环糊精损失约 20 摩尔水。

2.1.3 酯化反应

相比于成醚反应,酯化反应的可逆性更强,更易发生断裂,同时酯键的羰基提供了额外离子配位和氢键的位点。进行酯化反应时通常不会直接使用羧基和羟基反应,而是改用拥有更强反应活性的酰氯和酸酐进行反应,从而使反应更加彻底,反应条件更加温和。

南昌航空大学杨利明课题组使用对苯二甲酰氯对含有丰富羟基的鞣酸与环糊精的混合物进行共聚,得到了以酯键连接的聚合物 TA@CD(图 3 (a))^[27]。鞣酸的 5 个支链都可以通过酯键与环糊精连接,同时环糊精也可以连接多个鞣酸的支链,从而形成一个高度交联的网状结构。作者测量得到的比表面积为 $2.31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔直径小于 10 nm。

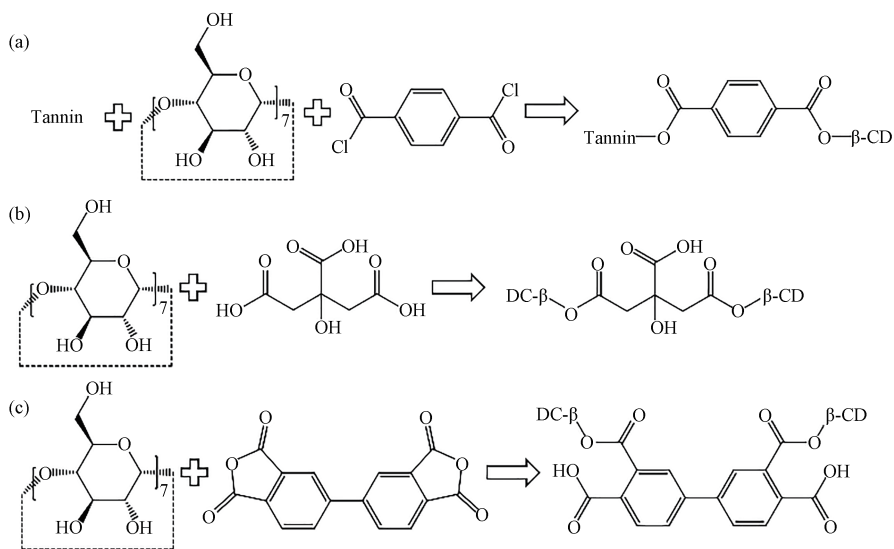


Figure 3 Synthesis of macrocycle-based porous organic polymers with esterification reactions.

东华大学高婷婷课题组将 β -环糊精与钾离子结晶,形成金属有机框架(metal organic framework, MOF)结构^[28]。该 MOF 在水中不稳定,因此作者再使用柠檬酸通过酯化反应将其中的环糊精单体相互连接得到聚合物 cl-CD@CA(图 3 (b))。初始的 MOF 具有最高的比表面积 $38.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,使用柠檬酸对环糊精进行交联会导致比表面积的降低,并且降低幅度与柠

檬酸的使用量间存在剂量依赖关系。其中柠檬酸与环糊精比例为 1 : 1、1 : 2 和 1 : 4 得到的聚合物比表面积分别为 2.58 、 3.44 和 $20.06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。但是,柠檬酸的使用使孔径得到了大幅度上升,3 种比例得到的聚合物平均孔径分别为 23.12、21.66 和 15.81 nm,而 MOF 的孔径仅有 4.66 nm。华东理工大学周彦波课题组进一步在 β -环糊精与柠檬酸交联体系中加入了石墨烯进行改性,并由

此获得了拥有更大的比表面积 ($31.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的聚合物 GD-DTAC^[29]。

波兰琴斯托霍瓦师范大学 Lagiewka 课题组使用了 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐 (BPDA) 对环糊精进行聚合, 得到不溶于水的聚合物吸附剂 β -CD-BPDA (图 3 (c))。该吸附剂的 BET 比表面积、总孔体积以及平均孔径分别为 $3.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $5.3 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 7.6 nm ^[30]。在合成中使用的 β -CD: NaH: BPDA 的投料摩尔比为 1: 4: 4, 而较低的摩尔比如 1: 2: 2 或 1: 3: 3 则无法形成网状结构。这是由于联苯单元对疏水性的影响更大, BPDA 比例的提高导致了聚合物的不溶性。若 BPDA 比例较低, 那么羟基的贡献就会占主导地位, 使不溶材料难以形成。

通过酯化反应聚合环糊精所使用的交联剂除了以上工作中涉及到的对苯二甲酰氯、柠檬酸和 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐之外, 还包括

4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐^[31]、聚丙烯酸^[32]和 1,2,3,4-丁烷四羧酸^[33]等。

2.1.4 其他交联反应

除以上反应以外, CuAAC 偶联反应、氨脂化反应、Zincke 反应、傅克烷基化反应、重氮偶联反应和 Suzuki 反应等近年来也被应用于大环基多孔有机聚合物的合成当中。

意大利巴勒莫大学 Meo 课题组使用 CuAAC 偶联反应将环糊精和杯芳烃共聚得到吸附剂 NS3 (图 4 (a))^[34]。该工作中首先在环糊精和杯芳烃上分别引入了叠氮和炔键, 然后利用 CuAAC 偶联反应, 在叠氮和炔键之间形成三氮唑连接单元。作者还对未反应的端基进行了改性: 将未反应的炔基还原为羧基, 将未反应的叠氮还原为氨基, 由此在吸附剂上引入电离基团, 使其获得更好的水溶性和对离子的亲和力。

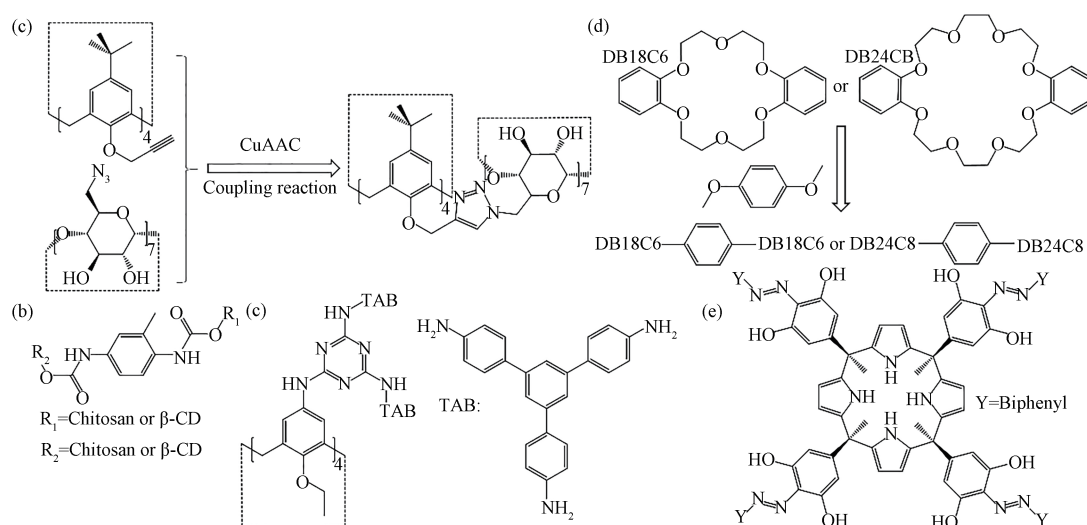


Figure 4 Synthesis of macrocycle-based porous organic polymers with other reactions.

波兰格但斯克大学 Skwierawska 课题组利用异氰酸酯和羟基之间的氨脂化反应, 以甲苯-2,4-二异氰酸酯为连接剂对环糊精和壳聚糖进行共聚 (图 4 (b)), 得到吸附剂 CT (仅含壳聚糖)、CTCD (含壳聚糖和环糊精) 和 CD-1/2 (仅含环糊精)^[17]。甲苯-2,4-二异氰酸酯提高了聚合物的疏水性, 同时壳聚糖的存在可以给出更加有序的结构和更强的 π - π 相互作用, 而 β -环糊精可以对特定染料提供更强的选择性。其中比表面积最大的是 R₁ 和 R₂ 均为壳聚糖的吸附剂 CT, 其比表面积可达 $80.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径在 $2.97\text{--}4.46 \text{ nm}$

之间不等。四川大学唐培潇课题组也使用了氨脂化反应对 β -环糊精进行了聚合, 所使用的连接剂为和 1,6-己二异氰酸酯, 并使用氯乙酸对聚合物进行了改性^[35]。与传统环糊精聚合物相比, 这样的改性方法可以增加更多的吸附位点, 并使聚合物表面带上负电荷。因而该吸附剂具有非常好的对阳离子染料的吸附能力。

上海应用技术大学刘传祥课题组通过亲核取代反应, 以三聚氯氰作为连接体将 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和杯[4]芳烃衍生物共聚在一起, 形成了网状聚合物 C4CP (图 4 (c))^[36]。该聚合物

的单体均为刚性结构, 因而有着不错的比表面积 ($122 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和总孔体积 ($0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。同时, 杯芳烃的苯环和三聚氯氰的共轭结构提供了丰富的 π - π 作用位点, 使其对有机离子具有更好的吸附性能。

国家纳米科学与技术中心丁雪松课题组使用苯二甲醚对苯并-18-冠-6-醚和苯并-24-冠-8-醚进行聚合 (图 4 (d)), 分别得到吸附剂 DB18C6-HCP 和 DB24C8-HCP^[37]。这样得到的聚合物有着更加确定的孔径尺寸, 其中 DB18C6-HCP 的比表面积达到 $530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 DB24C8-HCP 的比表面积达到 $340 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径主要分布在 $0.5 \sim 2.1 \text{ nm}$ 之间。

美国德克萨斯大学奥斯汀分校的 Sessler 课题组通过重氮偶联反应实现了间二苯酚官能团化的杯[4]吡咯的聚合^[38]。合成中首先在苯环上引入亚硝基基团, 然后加入 4,4'-二氨基联苯作为交联剂, 利用氨基与亚硝基之间的重氮偶联反应实现聚合 (图 4 (e))。最终形成的聚合物 C4P-POP 具有四边形的网络连接。杯[4]吡咯不仅提供了氢键、疏水作用和离子-偶极相互作用等非共价相互作用, 还为构建聚合物基质提供刚性骨架。

上海高等研究院文珂课题组使用四苯基甲烷为连接单元, 通过 Suzuki 反应将柱[5]芳烃连接成聚合物^[39]。该聚合物含有大量苯环结构, 具有非常好的芳香性, 因而可为有机分子提供丰富的吸附位点。

美国西北大学的 Stoddart 课题组利用分子间作用力来实现 β -环糊精的超分子聚合。该合成中加入二乙二醇二丁醚 (DBC), 与 β -环糊精通过自组装形成超分子聚合物^[40]。该聚合物可以通过与 AuBr_4^- 共结晶, 实现对该离子的有效吸附。作者指出这种共结晶的方式不仅有着非常高的回收效率, 同时还具有非常高的选择性。在含有 Zn^{2+} 、 PtBr_6^{2-} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等多种金属离子的废钢缆溶解液中, 仍能将 AuBr_4^- 从溶液中结晶出来, 并且可在极低浓度 (9.3 ppm) 下对 AuBr_4^- 进行回收。

2.2 离子吸附

近年来大环基多孔有机聚合物在吸附重金属离子、卤素离子和有机离子方面展现出优异的性能。大环分子上丰富的氧、氮原子, 可与离子产生静电吸引、配位、氢键等相互作用;

其疏水空腔可进一步通过离子- π 作用、 π - π 作用、疏水作用等增强与有机离子的结合能力。

2.2.1 金属离子吸附

工业废水中含有大量的重金属离子, 包括 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sb^{3+} 等。这些重金属离子会对人类的身体健康造成严重的威胁。与此同时, 海水中含有大量的 UO_2^{2+} 、 AuBr_4^- 和 Li^+ , 是陆地所稀缺的矿产资源。通过吸附方法, 实现对这些离子的有效去除和收集, 具有重要的环境意义以及经济价值^[47,48]。

意大利巴勒莫大学 Meo 课题组使用杯芳烃和环糊精共聚得到的纳米海绵 NS3 对 Pb^{2+} 进行了吸附^[34]。实验发现当环糊精与杯芳烃投料比例为 2:1 且将多余叠氮还原为氨基的聚合物拥有最高的吸附容量 ($114 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 能够吸附溶液中 70% 的 Pb^{2+} 。其次为环糊精与杯芳烃投料比例为 1:2 且将多余炔基还原为羧基得到的聚合物, 其吸附容量为 $99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 能够吸附溶液中 55% 的 Pb^{2+} 。

中国石油大学孙霜青组以巯基化 β -环糊精的聚合物 SH-CDP 对 Pb^{2+} 和双酚 A 进行吸附^[41]。由于 Pb^{2+} 和巯基之间的螯合作用, SH-CDP 对 Pb^{2+} 的吸附过程在 60 s 内迅速达到平衡。由于 SH-CDP 对 Pb^{2+} 和双酚 A 的吸附位点是独立的, 因此在两者共存情况下, 彼此的吸附并不相互干扰。与之类似, 克尔曼沙希德·巴霍纳尔大学 Nejad 课题组也通过引入硫原子改善环糊精聚合物对重金属离子的吸附性能^[49]。作者将硫脲、 β -环糊精和环氧氯丙烷共聚得到的聚合物 β -CD-ECH-TU 用于对重金属离子的吸附, 发现其对 Pb^{2+} 的吸附性能高于 Cd^{2+} 。

东华大学高婷婷课题组考察了柠檬酸交联的环糊精 MOF 吸附剂 cl-CD@CA 对多种重金属离子的吸附性能。实验发现吸附剂对重金属离子的吸附可以使用 Langmuir 吸附模型很好的拟合^[28]。 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Sb^{3+} 3 种离子的最大吸附容量分别为 758.7 、 525.3 和 $398.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且对这 3 种金属离子的最高清除效率达到 85.1%、68.1% 和 42.7%。该吸附剂具有良好的重复使用性能, 在循环使用 10 次之后, 对 3 种离子清除效率仍能达到初始值的 75% 以上。

南昌航空大学杨利明课题组使用对苯二甲酰氯、环糊精和鞣酸共聚得到的吸附剂 TA@CD

对 Pb^{2+} 进行了吸附^[27]。在初始浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液中, 该吸附剂可以达到 $136.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的最大吸附容量, 并在 3 min 内达到 81% 的 Pb^{2+} 去除率。同时作者发现该吸附剂对 Pb^{2+} 有着很好的选择性, 其对 Pb^{2+} 的分配系数为 $1311 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 是其他金属的 $7\sim 2746$ 倍不等。

华北电力大学姬濯宇课题组利用2,3,5,6-四氟对苯二甲腈和 β -环糊精聚合后改性形成的吸附剂AO-NPCDP对 UO_2^{2+} 的吸附进行了研究^[21]。该吸附剂的最大吸附容量为 $379 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 同时该吸附剂有着不错的吸附速率, 可以在 10 min 内去除 85.4% 的 UO_2^{2+} , 并在自来水、湖水、海水、NaOH和HCl溶液中均可在 24 h 内达到 85% 以上的 UO_2^{2+} 去除效率。大连理工大学贡卫涛课题组将六氯磷腈(HCCP)连接柱[5]芳烃得到的聚合物 β -CD-ECH-TU应用于对 UO_2^{2+} 的吸附^[42]。实验中该聚合物展现出 $537.81 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高吸附容量。连接剂和柱芳烃单体的比例可显著影响该吸附剂的吸附能力和稳定性。

国家纳米科学与技术中心丁雪松课题组使用苯二甲醚聚合苯并-18-冠-6-醚和苯并-24-冠-8-醚得到的吸附剂DB18C6-HCP和DB24C8-HCP对 AuCl_4^- 进行吸附, 并得到了 $1667 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的最大吸附容量^[37]。在选择性上, 该吸附剂吸附 AuCl_4^- 的效率也高出了排名第二的 Pb^{2+} 的25倍以上。该吸附剂在循环使用5次以后仍可以保持 98% 以上离子清除率。

美国西北大学Stoddart课题组考察了 β -环糊精基超分子聚合物对Au(III)的吸附性能^[40]。但与之之前介绍的研究工作有所不同的是, 该吸附剂吸附的是 AuBr_4^- 。作者发现这种吸附剂可以在 AuBr_4^- 浓度极低的情况(9.3 ppm)下对其进行吸附, 同时又有着非常优秀的回收效率($>94\%$)。

天津工业大学马小华课题组将合成的二苯并-14-冠-4-醚基聚酰亚胺(poly(DAB14C4-6FDA))制成微孔膜^[43]。由于其 $1.36 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高冠醚含量, 该膜显示出优异的 Li^+ 吸附能力($34.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。 Li^+ 对 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的选择性分离因子分别为45.6、48.3、23.5和41.2。作者将该膜的高吸附性能归因于其多孔性以及冠醚的筛分和螯合作用。

2.2.2 非金属离子吸附

碘的吸附一直以来受到人们的广泛重视,

因为核反应堆所产生的放射性的 ^{129}I 和 ^{131}I 对人体健康具有不容小觑的危害。但过往的研究主要集中在对 I_2 单质气体的吸附上^[50], 较少有对碘离子吸附的研究。同时, 工业上的卤素分离也面临着挑战, 氯溴碘三者常常相互残留, 目前所采用的分离方法不仅效率低下而且极为耗能^[51]。大环吸附剂被应用于卤素离子的吸附也得到不错的效果。

上海大学王洪宇课题组将一系列杯吡咯聚合物应用于对碘离子的吸附^[19]。杯[4]吡咯中的吡咯NH可通过氢键结合有机介质中的阴离子(如卤化物、羧酸盐等), 并且这种识别能力在将杯[4]吡咯纳入聚合物框架后得到增强。实验发现BTP作为桥连体所构筑的杯[4]吡咯聚合物C[4]P-BTP具有最佳的吸附性能, 平衡摄取量可达 $3380 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 其可以在 5 min 内迅速地清除 99.8% 的 I^- , 并在 30 min 以内达到平衡吸附。值得注意的是, 该材料为作者合成的所有材料中比表面积最小的一种, 而比表面积最大的DPP桥连的杯[4]吡咯聚合物C[4]P-DPP恰恰为平衡摄取量最小的吸附剂, 其平衡摄取量为 $1890 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这种反差在其他关于大环基多孔有机聚合物的研究中也报道。作者也对吸附物种占据体积进行了计算, 发现其甚至高于通过 N_2 吸附方法所给出的总孔体积, 说明总孔体积不能作为吸附容量的判断依据。

美国德克萨斯大学奥斯汀分校Sessler课题组使用4,4'-二氨基联苯作为连接体聚合间二苯酚官能团化的杯[4]吡咯得到的吸附剂C4P-POP吸附了 Br^- ^[38]。其吸附容量达到惊人的 $3400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。同时, 当该吸附剂的加入量仅为 $2.67 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 就可以在 30 min 内吸附大约 53% 的 Br^- , 并在 7 h 后达到 95% 。在循环性方面, 该吸附剂可以用DMF, THF或DMSO进行 Br^- 的洗脱, 但是在4次循环使用后吸附剂的性能近乎减半。

2.2.3 有机离子吸附

目前使用大环主体聚合物吸附的有机离子主要为染料和抗生素。随着染料和印刷技术的发展, 其生产废水已成为土壤和水污染的主要来源之一。与此同时, 抗生素作为一类新兴污染物, 其所引发的包括微生物耐药在内的一系列生态问题也日益严重^[52]。对于这些在一般环境水体pH条件下以离子形式存在的污染物, 常

规的物理/化学方法很难将其有效去除^[53]。因此,开发针对有机污染物离子的水体净化技术成为当今环境科学领域迫切需要解决的热点课题之一。

波兰琴斯托霍瓦师范大学 Lagiewka 课题组使用 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐聚合环糊精得到的吸附剂 β -CD-BPDA 对甲基蓝进行吸附^[30]。通过 Langmuir 模型得到该吸附剂的吸附容量为 $96.15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 同时该吸附剂具有较快的清除效率, 在 1 min 之内可以清除约 84% 的污染物。

南京大学谢显传课题组在四氟对苯二腈和环氧氯丙烷聚合 β -环糊精所得到的的聚合物中负载 Fe_3O_4 纳米颗粒, 获得了一个可磁分离的复合材料^[44]。该材料可用于对阳离子染料碱性橙 2、亚甲基蓝、罗丹明 B, 金属离子 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 以及中性分子双酚 A 的吸附。实验发现污染物的吸附受体系 pH 值影响很大, 而受离子强度和腐殖酸的影响较小。

波兰格但斯克大学 Skwierawska 课题组考查了一系列 β -环糊精与壳聚糖的聚合物对结晶紫的吸附能力^[17]。实验发现由甲苯-2,4-二异氰酸酯聚合 β -环糊精所得到的两个吸附剂 CD-1 和 CD-2 表现出最佳的吸附性能。这两个吸附剂中, 连接体分别与环糊精的大口和小口相连。CD-2 有着最大的吸附容量, 可达 $1235.32 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; CD-1 则在吸附速率上具有优势, 其准二阶模型拟合得到的吸附速率常数 k_2 达 $96.14 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

上海应用技术大学刘传祥课题组使用三聚氰氨连接体聚合杯[4]芳烃衍生物和 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯得到的吸附剂 C4CP 对甲基蓝、甲苯胺蓝、结晶紫、罗丹明 B 等 4 种阳离子染料和甲基橙、荧光素钠两种阴离子染料的吸附性能进行了研究^[36]。实验发现该吸附剂对甲基蓝和甲苯胺蓝的吸附效果最为优异, 不仅可以在 30 min 内吸附掉 99.6% 的甲基蓝和 99.4% 的甲苯胺蓝, 还分别有着 $1806.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2161.321 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的超大吸附容量, 并且在 5 次吸附-解吸循环后仍可以保持 95% 以上的离子去除率。

东华大学高婷婷课题组使用柠檬酸连接 β -环糊精所得到的吸附剂 cl-CD@CA 对甲基蓝、结晶紫、尼罗红等 3 种染料离子进行吸附^[28]。作者发现该吸附剂对甲基蓝和尼罗红的清除效率均可达到 99% 以上, 对结晶紫的清除效率也超

过了 80%。其对甲基蓝和结晶紫的吸附容量分别达到 $1523.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1012.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 并在循环使用 10 次之后, 仍保持 99% 以上的离子清除效率。法国诺曼底鲁昂大学 Skiba 课题组同样使用柠檬酸交联的 β -环糊精聚合物对染料进行吸附^[45]。实验发现在甲基紫、铬黑 T、甲基橙三种染料中, 该聚合物仅能对甲基紫产生选择性吸附。温度的升高可以改善染料的吸附, 离子强度对染料吸附过程没有影响, pH 值的增高会使去除率略有下降。FTIR 光谱显示吸附机理主要为环糊精和大环间的主客体相互作用。

华东理工大学周彦波课题组使用掺杂了石墨烯的 β -环糊精与柠檬酸交联吸附剂 GD-DTAC 对甲基橙染料进行了吸附^[29]。其最大吸附容量达到了 $445.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 但需要接近 150 min 的较长的吸附时间达到吸附平衡。该吸附剂对甲基橙的清除效率可以达到 97.82%, 在多种其他金属盐杂质干扰下仍有 93.75% 的离子清除效率。

武汉大学陈子林课题组使用碘代 β -环糊精与 1,4-二乙炔基苯聚合得到的吸附剂 CD-MON 对 1-萘胺离子进行了吸附^[17]。1-萘胺常被用于偶氮染料的制备, 是一类致癌物。作者通过 Langmuir 模型计算出该吸附剂的最大吸附容量为 $129.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且在 30 min 之内能够清除掉 93.92% 的 1-萘胺。该吸附剂在流动模型中同样表现出很高的吸附效率, 可以在 40 s 之内吸附 83.7% 的 1-萘胺。

意大利巴里奥尔多莫罗大学 Cosma 课题组使用丁二醇二甘基醚聚合 β -环糊精混合物得到吸附剂, 应用于对并环丙沙星离子的吸附^[25]。尽管该吸附剂的最大吸附容量仅为 $2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 其仍可以在数分钟内吸附掉超过 90% 的环丙沙星离子。除此之外, 该吸附剂也可将双氯芬酸等其他药物离子从水中去除。

西班牙武康大学 Gabaldón 课题组将环糊精聚合物吸附和短脉冲光光解两种方法相结合用以去除污水中双氯芬酸、萘普生等多种药物残留^[24]。通过这两种方法的结合, 作者提高了水中污染物的去除效率。在仅使用吸附剂的情况下, 可以达到 77% 的去除率, 而同时使用短脉冲光处理时可以将去除率提高到 91%。

苏州大学路建美课题组使用 1,3,6,8-四乙炔基萘与 C-苯基间苯二酚类杯[4]芳烃聚合得到的

吸附剂对亚甲基蓝和罗丹明 B 两种染料离子进行吸附^[20]。实验发现将该吸附剂进行磺化处理可有效改善其吸附性能。尽管磺化后的吸附剂在所有合成的吸附剂中具有最小的比表面积 ($3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 但是却表现出最大的吸附容量 (亚甲基蓝: $1454 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 罗丹明 B: $2653 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 以及最快的吸附速率 (准二阶速率常数 $k_{2, \text{亚甲基蓝}} = 0.488 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $k_{2, \text{罗丹明 B}} = 0.138 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。该课题组还使用了以八氟萘和十氟联苯为连接剂制备的两种杯芳烃聚合物 POP-8F 和 POP-10F 应用于对阳离子染料罗丹明 B、亚甲基蓝和结晶紫的吸附^[46]。这两种杯芳烃聚合物具有多孔结构、丰富的吸附位点和电负性的优点, 因此表现出非常好的吸附能力和吸附速率。其中 POP-8F 对 RhB 的最大吸附容量为 $2433 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 超过了之前报道的包括共价有机框架、金属有机框架、POP、生物质吸附剂、活性炭在内的所有多孔吸附剂。作者以这两个聚合物为吸附剂, 通过简单的柱过滤方法实现对阳离子染料的有效去除。

美国西北大学 Dichtel 课题组将使用不同交联剂得到的 34 种环糊精聚合物应用于对全氟烷基酸的吸附, 并分析总结聚合物的物理化学性质与吸附性能之间的关系^[23]。实验发现带较少负电荷或较多正电荷、大的孔隙率和比表面积以及小的聚合物粒径有利于环糊精聚合物对所有类型的全氟烷基酸的吸附。高连接剂含量有利于对短链全氟烷基酸的吸附能力增强; 而高疏水连接剂含量有利于对长链全氟烷基酸的吸附。

3 大环修饰固态吸附材料

除了大环基多孔有机聚合物以外, 将大环分子连接到已有的固态材料上也是一种常用的大环化合物固化方法 (表 2)。这种方法用于固定环糊精和冠醚的研究工作居多, 其他大环化合物如杯芳烃和葫芦脲等相对较少, 载体一般为有机聚合物和各种碳材料。相对于之前介绍的大环基多孔有机聚合物, 由这种负载方法所得到的吸附剂中大环分子仅作为修饰基团存在, 并不参与骨架的构筑。因此大环含量较少, 但由于所连接的大环分子均暴露在载体表面, 因而会表现出更高的利用率。

3.1 连接反应

在构筑这类吸附剂时, 不仅可通过共价键将大环分子修饰到固态材料上, 也可通过非键合的方式引入大环分子。在共价键修饰的工作中, 环糊精主要通过醚键和酯键连接到固态材料上, 而连接冠醚则使用酯键和酰胺键。除了这两种常见的大环, 葫芦脲、杯芳烃也会作为修饰基团引入吸附剂, 但通常采用的是非键合的方式。

3.1.1 成醚反应

β -环糊精上丰富的羟基可形成醚键, 于是众多的科研人员通过表氯醇、氰脲酰氯等连接剂将 β -环糊精修饰到高聚物上。

湖南理工学院唐课文课题组通过氰脲酰氯将 β -环糊精连接到聚乙烯亚胺上得到 CD@TCT@PEI (图 5 (a))^[54]。反应中聚乙烯亚胺上的氨基和 β -环糊精上的羟基对氰脲酰氯进行亲核加成, 分别形成仲胺结构和醚键。聚乙烯亚胺主体可以提供复杂的支链和较多的 N 原子对 Pb^{2+} 进行配位, 再利用 β -环糊精的疏水空腔吸附有机污染物。该吸附剂的 BET 比表面积为 $40.08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径直径为 1.6 nm 。

天津工业大学林佳弘课题组和波兰格但斯克大学 Hemine 课题组使用表氯醇作为连接剂, 将 β -环糊精分别连接到聚乙烯醇链和香蕉皮提取物上 (图 5 (b))^[55,56]。所获得的吸附材料富含氧原子, 可与金属离子进行配位, 并且均具有良好的稳定性, 可在经历多个吸脱附循环后仍保持原有的吸附效果。广西大学李志礼课题组在使用表氯醇的同时, 加入碱性木质素共同作为连接体, 将 β -环糊精连接到聚乙烯亚胺上 (图 5 (c))^[57]。碱性木质素和表氯醇构成的连接段具有较大长度, 同时碱性木质素提供了一个额外的苯环参与共轭, 因而使吸附剂对有机物具有更好的吸附作用。但是, 由于该连接段过于柔性, 故该吸附剂的孔隙性质并不是很好, 其比表面积和低孔径体积仅为 ($1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.006 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。

3.1.2 酯化反应

β -环糊精上丰富的羟基自然也可以用于酯键的形成, 并且形成酯键的连接体更加的多样化, 修饰的载体也不限于聚合物, 在石墨烯和碳纳米管的修饰中也有酯键的身影。

郑州大学韩润平课题组以柠檬酸为连接体

表 2 本文主要介绍的近 3 年报道的大环修饰固态吸附材料

Table 2 Macrocycle-modified solid materials reported in the past 3 years are introduced in this review.

吸附剂	大环主体	连接剂	连接反应	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附物质	参考文献
CD@TCT@PEI	β -环糊精		成醚反应	40.08	Pb^{2+}	[54]
HPMNPU/GO	β -环糊精	/	酯化反应	/	Pb^{2+} Cr^{6+}	[61]
NTA- β -CD-CS	β -环糊精		酯化反应 成醚反应	1.37	Hg^{2+} 甲基橙 亚甲基蓝 四环素	[62]
Cu/ β -CD/rGO	β -环糊精	/	酯化反应	519.180	氧四环素 多四环素	[60]
β -CD-HPAN	β -环糊精		酯化反应	2.30	四环素 氧四环素	[58]
BC-CD _{MW}	β -环糊精	/	酯化反应	2.06	Cd^{2+} Pb^{2+}	[59]
/	β -环糊精		成醚反应	/	Pb^{2+} Ni^{2+}	[55]
BAN-EPI-CDP	β -环糊精		成醚反应	3.28	结晶紫	[56]
C4BisC6/MMCs-P-5	杯[4]双冠-6	/	/	50.97	Cs^+	[66]
CGPNF	12-冠-4-醚	/	/	1 823	Li^+	[67]
Li^+ -ICDI	二苯并-14-冠-4-醚	/	酯化反应	769.47	Li^+	[64]
MC5@MIL-100(Fe)	葫芦脲	/	/	/	Pb^{2+}	[68]
Li^+ -IIP	二苯并-18-冠-6-醚	/	酯化反应	40.80	Li^+	[63]
DMAM-calixarene-tethered fabric	杯[4]芳烃	/	亲核取代	/	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	[69]
C-PMN	杯芳烃		亲核取代	/	V(V)	[70]
CTS-g-B15C5	苯并-15-冠-5-醚	/	醛胺缩合	/	Pd^{2+}	[71]
PVBC-g-PGMA-CE	苯并-12-冠-4-醚	/	亲核取代	/	Li^+	[72]

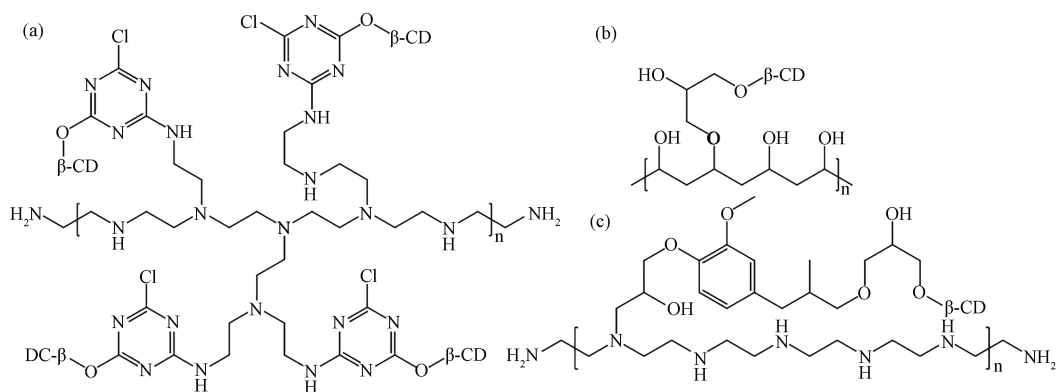


Figure 5 Synthesis of macrocycle-containing adsorbents with etherification reactions.

将环糊精修饰到了水解后的聚丙烯腈上(图6(a)),得到的吸附剂 β -CD-HPAN^[58]。该吸附剂具有少孔的薄膜结构,比表面积为 $2.30\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。该吸附剂中,不仅作为修饰基团的 β -环糊精提供大量可供配位的氧原子,聚丙烯腈载体上的氮原子也可作为配位位点,同时吸附剂表面带负电,使其更易于吸附阳离子。

东北农业大学张颖课题组则在玉米秆生物炭的存在下,使用乙二胺四乙酸作为连接体聚合 β -环糊精,生成的聚合物负载到玉米秆生物炭上(图6(b))^[59]。由该方法制备的复合材料 BC-CD_{MW} 具有粗糙的表面和很大的孔径分布,但其比表面积相对于玉米秆生物炭载体大幅下降。作者指出这是 β -环糊精聚合物对生物炭表面孔径覆盖导致的结果。

伊朗桂兰大学 Alizadeh 课题组通过在碱性条件下加热将 β -环糊精将其连接到氧化石墨烯表面,制备得到吸附剂 HPMNPU/GO (图6(c))^[60]。氧化石墨烯表面含有丰富的羧基和羟基可与 β -环糊精成键,红外光谱证实了酯键和醚键的形成。修饰到石墨烯表面的 β -环糊精可以有效地避免氧化石墨烯之间由于过强的 π - π 相互作用而产生的堆积^[61]。沙特阿拉伯吉达大学 Yakout 课题组则将铜纳米粒子和环糊精同时连接到了氧化石墨烯上。得到的吸附剂 Cu/ β -CD/rGO 具有非常经典的褶皱表面,同时电镜下可以看到其具有更随机的三维多孔结构,表面粗糙且不均匀。该吸附剂的比表面积达到了 $519.180\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,并且有着很高的平均孔径直径(24.732 nm)以及总孔径体积($0.605\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)。

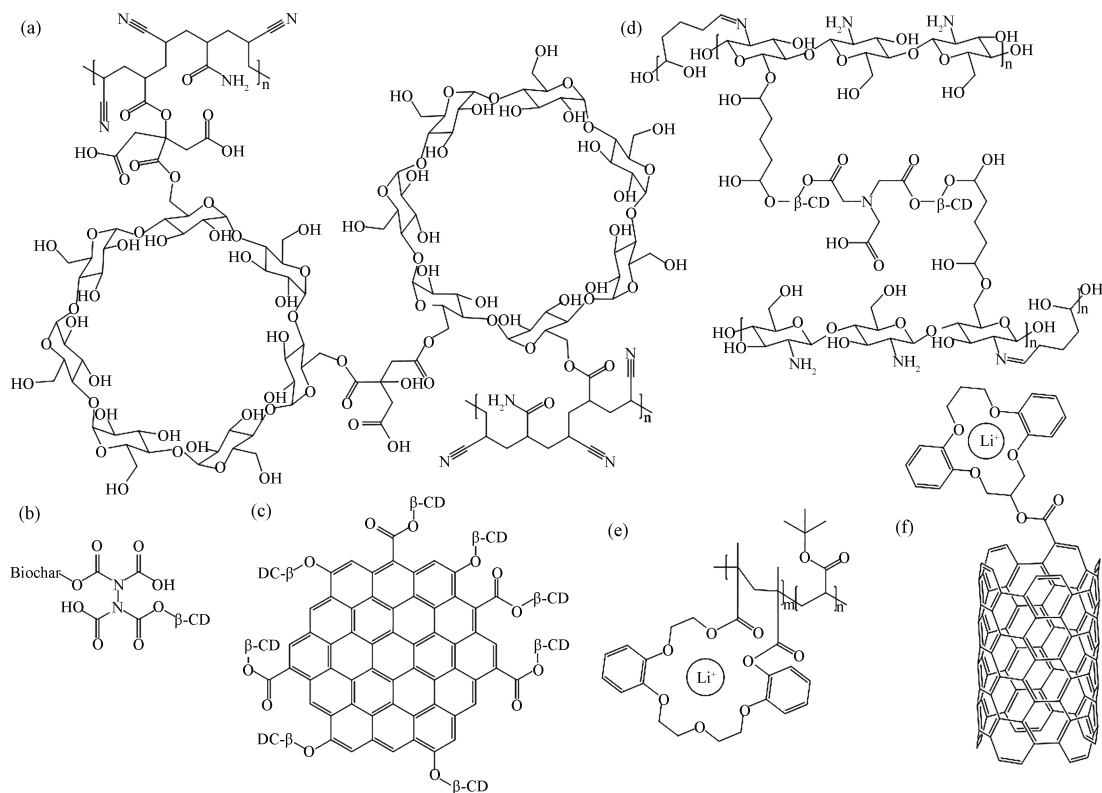


Figure 6 Synthesis of macrocycle-containing adsorbents with esterification reactions.

青岛大学附属医院丛海林课题组先用氨三乙酸将 β -环糊精二聚,再通过醚键将二聚体连接到改性壳聚糖上得到吸附剂 NTA- β -CD-CS (图6(d))^[62]。通过SEM图像可以观察到该吸附剂不规整但密实的结构,其较小的比表面积($1.37\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)也证实了这一点。作者发现壳聚糖的引入不仅使吸附剂表面更加光滑,而且其所

具有的大量氨基基团使吸附剂表面带上正电荷。

卡塔尔大学 Al-Ghouti 课题组通过酯键将18-冠-6-醚负载到了聚丙烯上得到吸附剂 Li-IIP (图6(e))^[63]。该工作中先将冠醚开环,然后与乙二醇二甲基丙烯酸酯进行酯交换反应,再与丙烯酸叔丁酯聚合。得到的吸附剂比表面积为 $40.80\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为4.83 nm。

中国矿业大学贺琼琼课题组将二苯并-14-冠-4-醚 (DB14C4) 修饰到碳纳米管上, 并结合聚吡咯制备了一个具有 Li^+ 去除功能的电极材料 Li^+ -ICDI (图 6 (f))^[64]。其中二苯并-14-冠-4-醚为捕集剂, 多层碳纳米管作为骨架, 聚吡咯 (PPy) 为导电剂。由于碳纳米管的存在, 该材料有着非常高的比表面积 ($769.47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。

3.1.3 酰胺化反应

酰胺键作为一种刚性连接键在最近的合成工作中使用较少。印度巴巴原子研究中心 Ali 课

题组通过酰胺键将冠醚修饰到了聚甲基丙烯酸上 (图 7 (a))^[65], 所得的吸附剂具有稳定的主链以及酰胺键提供的额外配位位点。

3.1.4 非共价连接

大环分子也可通过非共价的方式负载到载体表面或孔道中。该方法由于不涉及化学反应, 因此合成步骤尤为简单。但单纯的物理吸附难以保证大环分子与载体的结合强度, 因此通常还利用尺寸效应, 采用包埋、封装的方法避免大环分子的流失。

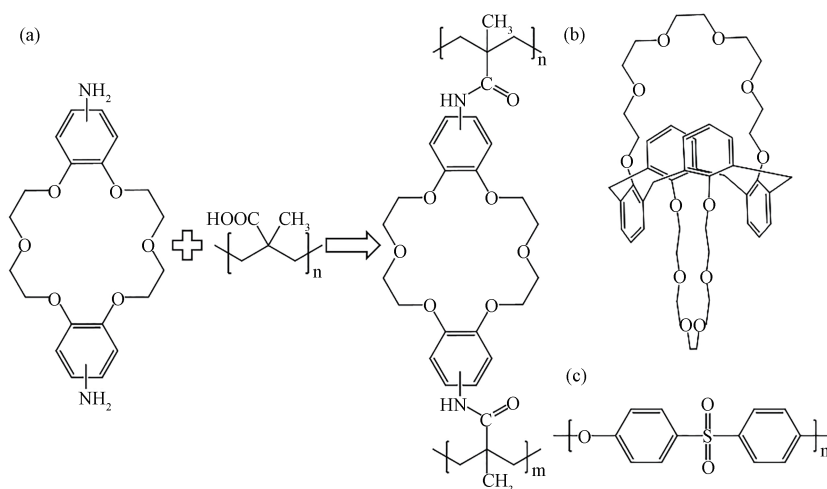


Figure 7 Synthesis of macrocycle-containing adsorbents with other reactions.

东华理工大学张志宾课题组在多孔碳球表面原位聚合苯乙烯和二乙烯基苯, 再加入如图 7 (b) 所示的杯[4]双冠-6-醚使其在孔道中吸附^[66]。所得吸附材料 C4BisC6/MMCs-P-5 表面富含共轭结构, 比表面积为 $50.97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 39.23 nm 。

韩国全南大学 Yoon 课题组在聚醚砜 (图 7 (c)) 沉积在石墨烯表面的过程中加入冠醚, 使其包埋到所形成的复合物中, 得到吸附剂 CGPNF^[67]。其中冠醚可以提供很好的金属识别位点, 聚合物给予了吸附剂良好的机械强度, 而石墨烯则增大了吸附剂的比表面积。三者综合使得吸附剂有着较为全面的性能。

德国杜塞尔多夫大学 Janiak 课题组用 MOF 框架 MIL-100(Fe) 封装葫芦脲分子得到吸附剂 MC5@MIL-100(Fe)^[68]。葫芦脲的疏水空腔让该吸附剂有了良好的吸附位点。刚性的 MOF 框架使得该吸附剂具有很大的比表面积 ($1823 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 并且其孔道结构极大程度地增加了葫芦脲的分

散性。

3.2 离子吸附

和大环多孔有机聚合物相似, 大环修饰固态吸附材料同样对重金属离子和有机污染物离子表现出不俗的吸附能力, 并且该类吸附剂也被更多的应用于对碱金属和碱土金属离子的吸附。

3.2.1 金属离子

大环修饰固态材料应用于金属离子吸附的例子很多。一般当被吸附离子为重金属离子时, β -环糊精、杯芳烃、葫芦脲和冠醚等大环主体均有所使用, 而当被吸附金属离子为碱金属或碱土金属离子时, 所使用的大环主要为冠醚^[72-84]。

湖南理工学院唐课文课题组将 β -环糊精负载聚乙烯亚胺得到的吸附剂 CD@TCT@PEI 应用于对 Pb^{2+} 的吸附^[54]。由于该吸附剂的脲基酰胺连接体和 β -环糊精上的氧原子可以对金属离子形成螯合作用, 因而可以对 Pb^{2+} 有着较好的吸附效果。当 Pb^{2+} 浓度在 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下时, 该吸

附剂均可达到100%的清除效果。其最大吸附容量为 $113.52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该吸附剂也具有非常好的循环使用性能,在循环使用5次之后,清除效率仅降低12.57%。

东北农业大学张颖课题组将 β -环糊精聚合负载到生物炭上得到的吸附剂BC-CD_{MW}应用于对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附^[59]。该吸附剂表面有丰富的羟基为金属离子提供了大量结合位点,其对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附容量分别为 $39.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $208.36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。同时作者将该吸附剂应用于对污染土壤的处理,在30 d内可以将土壤中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 降低59.08%和50.00%。

天津工业大学林佳弘课题组使用负载 β -环糊精的聚乙烯醇链吸附了 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} ^[55]。得益于其中丰富的羟基,该吸附剂对 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 的最大吸附容量可以达到 $505.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $286.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,并且两者的清除效率均在99%以上。该吸附剂在5次吸附脱附的循环之后仍可保留90%以上的清除效率。

土耳其科尼亚技术大学Tabakci课题组使用引发化学气相沉积(iCVD)技术将二甲基氨基单甲基键合杯芳烃连接到功能化的棉织物表面,并将其应用于对 Cr(VI) 的吸附^[69]。实验发现该吸附剂在 $\text{pH}=2$ 条件下(Cr(VI) 以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在)表现出最佳吸附性能。

伊朗桂兰大学Alizadeh课题组将 β -环糊精负载石墨烯得到的吸附剂HPMNPU/GO应用于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Pb^{2+} 的吸附^[61]。该吸附剂对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的最大清除效率可达97.8% (4.2 h),最大吸附容量为 $987 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;对 Pb^{2+} 的最大清除效率可达98.4% (70 min),最大吸附容量为 $1399 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该吸附剂的最大吸附容量在循环使用5次后,均可保持在87%以上。

德国杜塞尔多夫大学Janiak课题组使用MOF封装葫芦脲得到的吸附剂MC5@MIL-100(Fe)对 Pb^{2+} 进行吸附^[68]。作者通过MOF封装的方法获得了高的葫芦脲负载量和分散性,再利用葫芦脲对 Pb^{2+} 良好的识别能力提高吸附效果。尽管最终的吸附容量仅有 $29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,但是环境中常见的金属离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等均不能对 Pb^{2+} 的吸附产生影响。当干扰离子浓度为 Pb^{2+} 浓度的1倍、10倍和100倍时,吸附剂仍具有94%、89%和73%的 Pb^{2+} 清除效率。

青岛大学附属医院丛海林课题组使用二聚 β -环糊精负载到壳聚糖上得到的吸附剂NTA- β -CD-CS对 Hg^{2+} 进行吸附^[62]。环糊精中的氧原子为 Hg^{2+} 提供了良好的配位环境,因此该吸附剂表现出很好的 Hg^{2+} 清除效率,可以在90 min内清除掉96%的 Hg^{2+} 。广东石油化工学院龙威课题组则将杯芳烃修饰聚乙烯亚胺聚合物用于对 Hg^{2+} 的吸附^[85]。作者将该修饰聚合物引入到含有 Fe_3O_4 核的介孔二氧化硅孔道中,获得了一个能够去除 Hg^{2+} 的磁性复合材料。

印度Singh课题组研究了 Fe_3O_4 /活性炭/ β -环糊精/海藻酸钠盐共聚得到的纳米复合球对 Cu^{2+} 的吸附性能^[86]。该吸附剂在 $\text{pH}=6$ 条件下可以将铜离子在150 min内清除92.69%,但是其最大吸附容量较小,仅为 $10.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

伊斯兰阿萨德大学Moradi课题组以(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷有机硅烷连接体将磺化杯[6]芳烃连接到聚甲基丙烯酸甲酯表面制备得到一种吸附剂^[70]。该吸附剂具有良好的V(V)吸附能力,最大吸附容量约为 $322 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,优于绝大多数已报道的V(V)吸附材料。该吸附剂被成功应用于环境水样中V(V)的吸附。

印度巴巴原子研究中心Ali课题组使用负载冠醚的聚甲基丙烯酸对稀土 Gd^{3+} 进行了吸附^[87]。作者合成的吸附剂对 Gd^{3+} 的最大吸附容量为 $1.128 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。非常独特的是,该吸附剂对Gd的不同同位素有着良好的分离效果。对同位素对 $\text{Gd}_{155/158}$ 、 $\text{Gd}_{156/158}$ 、 $\text{Gd}_{157/158}$ 、 $\text{Gd}_{155/160}$ 和 $\text{Gd}_{157/160}$ 分离系数分别达到 1.67×10^{-3} 、 2.65×10^{-3} 、 5.40×10^{-4} 、 3.18×10^{-3} 和 1.87×10^{-3} 。

天津工业大学严峰课题组将苯并-15-冠-5醚修饰壳聚糖负载到无纺布上获得一复合膜^[71]。作者采用流通式动态吸附法研究了该复合膜对 Pd^{2+} 的吸附分离性能。其对 Pd^{2+} 的吸附量 $23.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,高于其它金属离子。作者将该复合膜应用于对模拟核废水中 Pd^{2+} 的去除,发现共存的 Na^+ 、 K^+ 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 La^{3+} 和 U^{3+} 并不能对 Pd^{2+} 的吸附产生显著影响。

卡塔尔大学Al-Ghouthi课题组使用负载18-冠-6-醚的聚丙烯吸附剂Li-IIP吸附了 Li^+ 和 Sr^{2+} ^[63]。吸附剂中的18-冠醚-6大环对两种离子有着不错的配位能力。测试时发现该吸附剂可以去除94%以上的 Li^+ 和96%以上的 Sr^{2+} 。同时

作者测量得到室温下该吸附剂对 Li^+ 的最大吸附容量为 $714.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 是文献报道的同类吸附剂中的最大值, 并且在升温后最大吸附容量还会进一步提高, 在 45°C 可以达到 $2500 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

韩国全南国立大学 Yoon 课题组使用冠醚、聚醚砜和石墨烯的复合吸附剂 CGPNF 对 Li^+ 进行了吸附^[67]。其中 12-冠醚-4 提供 Li^+ 离子识别位点。该吸附剂最大吸附容量虽然只有 $86.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 但是刚性的结构赋予其优越的再使用性能, 在经过 10 次再生循环后, 仍可以保持 93% 的最大吸附容量。

中国矿业大学贺琼琼课题组使用包含 12-冠醚-4 修饰碳纳米管的电极 Li^+ -ICDI 对 Li^+ 进行特异性吸附^[64]。该电极可避免复杂的酸洗脱附, 同时在吸附过程中, 电场能有效地克服冠醚质子化现象。实验发现, 施加电场可以使该电极对锂离子的吸附容量增大 6 倍, 达到 $2.05 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该电极拥有非常优秀的选择性, 当 Li^+ 与 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等相似离子共存时, 可展现出 5.94、42.95、73.93 和 9.16 的高选择系数。同时由于碳纳米管刚性的结构, 该吸附剂也有着不错的再生性能, 在 5 次循环后仍可以保持 96.18% 的最大吸附容量。

东华理工大学张志宾课题组使用负载杯[4]双冠-6-醚的毫米级多孔碳球吸附剂 C4BisC6/MMCs-P-5 对 Cs^+ 进行了吸附^[66]。杯[4]双冠-6 特殊的孔径大小给 Cs^+ 提供了相符的空腔。在 K^+ 、 Na^+ 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等多种相似离子共存条件下, 该吸附剂仍可对 Cs^+ 具有极高的吸附选择性(分离系数 >40)。

江苏大学潘建明课题组将氨基乙基苯并-12-冠-4 修饰的 PGMA 聚合物应用于对 Li^+ 的选择性回收^[72]。平衡和动力学研究表明, Li^+ 在该膜上为单层和化学吸附过程。由于尺寸筛选效应和亲和力差异, 该聚合物在竞争吸附中对 Li^+ 具有最高的结合能力, 并且对共存离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 的相对选择性分离因子均高于 4.67。

3.2.2 有机离子

与大环基多孔有机聚合物相似, 目前研究中大环负载固态吸附材料所吸附的有机离子主要为各种染料离子和抗生素离子。

青岛大学附属医院丛海林课题组使用二聚 β -环糊精负载壳聚糖所得到的吸附剂 NTA- β -CD-

CS 对阴离子染料甲基橙和阳离子染料亚甲基蓝进行吸附^[62]。该吸附剂上的氨基和羧基可分别通过质子化和脱质子化带上正电荷和负电荷, 由此分别对两种离子都提供相反电荷的吸引。由于吸附剂上氨基数量相对羧基更多, 该吸附剂对亚甲基蓝的吸附容量为 $162.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 略高于甲基橙的 $132.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。吸附过程可以在 90 min 内达到平衡。

波兰格但斯克大学 Hemine 课题组使用了负载 β -环糊精的生物炭 BAN-EPI-CDP 对结晶紫进行吸附^[56]。 β -环糊精的疏水空腔和生物炭上丰富的羟基为染料离子提供了吸附位点, 使得该吸附剂有着较高的吸附容量 ($43.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和较快的吸附动力学 ($k_2=0.5 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)。

印度 Singh 课题组将所合成的 Fe_3O_4 /活性炭/环糊精/海藻硅盐复合纳米球用于对染料和抗生素离子的吸附^[86]。在染料方面, 该吸附剂在 20 min 内可以清除 54.57% 的亮绿和 79.72% 的甲基紫(均为阳离子染料)。亮绿和甲基紫的吸附平衡分别在 110 min 和 100 min 达到, 清除率分别为 94.2% 和 95.88%。在抗生素方面, 该吸附剂可在 30 min 内清除 79.8% 诺氟沙星和 80.54% 环丙沙星, 并在 130 min 内达到吸附平衡。值得注意的是, 吸附实验是在 $\text{pH}=5$ 的条件下进行的, 此时诺氟沙星 ($\text{p}K_{a1}=6.34$, $\text{p}K_{a2}=8.75$) 和环丙沙星 ($\text{p}K_a=4.04$) 分别以正离子和负离子形式存在。

沙特阿拉伯吉达大学 Yakout 课题组使用负载了 β -环糊精和铜纳米粒子的氧化石墨烯吸附剂 $\text{Cu}/\beta\text{-CD}/\text{rGO}$ 对四环素类抗生素进行吸附^[60]。该吸附剂中的 β -环糊精提供了疏水空腔, 而物理负载的铜纳米粒子则给予了额外的结合位点。在 $\text{pH}=7.8$ 的条件下, 其对四环素、氧四环素、多西环素 3 种抗生素表现出最好的吸附性能, 吸附容量分别达到 403.2、476.2 和 434.8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该吸附体系的 pH 值大于 3 种四环素类抗生素的 $\text{p}K_{a2}$ (7.3~7.7), 因此 3 种抗生素以阴离子形式存在。

郑州大学韩润平课题组使用 β -环糊精负载聚丙烯腈的吸附剂 $\beta\text{-CD-HPAN}$ 对四环素和氧四环素进行了吸附^[58]。该吸附剂富含羟基和羧基, 并有着较大的疏水空腔来包裹抗生素药物。其对四环素和氧四环素的最大吸附容量分别为

124 mg·g⁻¹和98.4 mg·g⁻¹,并且在4次吸附解吸循环后没有明显下降。

4 总结与展望

本文综述了大环基多孔有机聚合物和大环修饰固态吸附材料对金属离子、卤素离子和有机离子的吸附应用。迄今为止,包括环糊精、冠醚、杯芳烃和杯吡咯在内的多种大环分子已经被应用于吸附剂的合成,并且一系列实验结果证明大环分子的引入可有效改善吸附性能。虽然取得了可观的成果,但是目前该领域在以下几个方面仍存在很大的发展空间:

- (1) 目前大环吸附剂的合成主要基于环糊精、冠醚、杯芳烃、杯吡咯等传统的大环分子。随着超分子领域的迅猛发展,不断涌现出新的大环分子,例如螺芳烃^[88]、碟芳烃^[89]、冠芳烃^[90]、联苯芳烃^[91]、塔芳烃^[92]、杂杯芳烃^[93]、萘管^[94]和篱芳烃^[95]等。这些新的大环分子作为新型构筑单元为构建大环吸附剂提供了丰富的物质基础。
- (2) 目前大环基多孔有机聚合物的合成还处于尝试阶段,无法对所合成聚合物的性质进行预测。虽然已有零星报道发现连接体的长度、刚性等因素可以对吸附剂的比表面积和孔结构等产生较大影响,但是这些由个例引出的结论,其普适性还有待验证,并且也缺乏对多种因素共同影响的总结。为指导大环基多孔有机聚合物的合成,迫切需要建立其结构、性质与大环种类、连接体结构和键合方式之间的系统联系。

- (3) 目前采用的表征手段主要为红外、核磁等半定量方法,无法精确的计算出聚合物内成键的比例以及大环负载量。而这些连接键和大环的数量对于聚合物性质的影响又是至关重要的,比如大环的负载量决定了结合位点的数量,而成键的数量又决定了聚合物的交联度。因此开发针对大环吸附剂的定量表征方法,对建立研究该类材料的构效关系是十分必要的。
- (4) 目前还缺乏对吸附效果影响因素的探究。一般认为吸附剂的比表面积越大,孔体积越大,则吸附效果越好。但不断有文献指出该规律对于大环吸附剂并不适用。具有低比表面积、低孔体积反而表现出最大吸附容量的大环吸附剂已不鲜见,甚至出现被吸附物质的总体积超过由N₂吸附方法所给出总孔体积的报道。寻找吸附效果的影响因素,对于指导大环吸附剂的定向合成是十分必要的。
- (5) 目前文献主要关注于吸附容量,但是对吸附强度关注不足。吸附强度决定了离子在吸附之后的残余浓度。大多数吸附剂在吸附后仍会有1%~10%的污染物离子残留,这在水体污染的治理上并不能达到水质要求,残余的污染物离子仍可能对人体健康造成威胁。因此迫切需要开发具有高结合强度的吸附剂。

引入大环主体化合物为吸附剂的改性提供了一种新的思路,大环吸附剂在离子吸附上的潜力也是十分巨大的。我们相信在不久的将来,高性能大环吸附剂的开发将能够为水污染治理、重金属离子回收等环境、资源中的热点问题提供有效的解决方法。

参考文献

- 1 Geng H, Xu Y, Zheng L, Gong H, Dai L. An overview of removing heavy metals from sewage sludge: achievements and perspectives [J]. *Environmental Pollution*, **2020**, 266(Pt 2): 115375.
- 2 Chau N D, Sebesvari Z, Amelung W, Renaud F G. Pesticide pollution of multiple drinking water sources in the Mekong Delta, Vietnam: evidence from two provinces [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, **2015**, 22(12): 9042-9058.
- 3 Putra E K, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics [J]. *Water Research*, **2009**, 43(9): 2419-2430.
- 4 Hube S, Eskafi M, Hrafnkelsdottir K F, Bjarnadottir B, Bjarnadottir M A, Axelsdottir S, Wu B. Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: a review [J]. *Science of the Total Environment*, **2020**, 710: 136375.
- 5 Khan I, Saeed K, Zekker I, Zhang B L, Hendi A H, Ahmad A, Ahmad S, Zada N, Ahmad H, Shah L A, Shah T R,

- Khan I. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation [J]. *Water*, **2022**, 14(2): 242.
- 6 Dixit F, Dutta R, Barbeau B, Berube P, Mohseni M. PFAS removal by ion exchange resins: a review [J]. *Chemosphere*, **2021**, 272: 129777.
- 7 Jambhekar S S, Breen P. Cyclodextrins in pharmaceutical formulations I: structure and physicochemical properties, formation of complexes, and types of complex [J]. *Drug Discovery Today*, **2016**, 21(2): 356-362.
- 8 Sikder M T, Rahman M M, Jakariya M, Hosokawa T, Kurasaki M, Saito T. Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins: a comparative overview and perspectives [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 355: 920-941.
- 9 Skorjanc T, Shetty D, Trabolsi A. Pollutant removal with organic macrocycle-based covalent organic polymers and frameworks [J]. *Chem*, **2021**, 7(4): 882-918.
- 10 Li Z, Yang Y-W. Macrocycle-based porous organic polymers for separation, sensing, and catalysis [J]. *Advanced Materials*, **2022**, 34(6): e2107401.
- 11 Ji X, Wang H, Wang H, Zhao T, Page Z A, Khashab N M, Sessler J L. Removal of organic micropollutants from water by macrocycle-containing covalent polymer networks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, 59(52): 23402-23412.
- 12 Chen W, Chen P, Zhang G, Xing G, Feng Y, Yang Y-W, Chen L. Macrocycle-derived hierarchical porous organic polymers: synthesis and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, **2021**, 50(20): 11684-11714.
- 13 Gezici O, Bayrakci M. Calixarene-engineered surfaces and separation science [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **2015**, 83(1-2): 1-18.
- 14 Zadmand R, Hokmabadi F, Jalali M R, Akbarzadeh A. Recent progress to construct calixarene-based polymers using covalent bonds: synthesis and applications [J]. *RSC Advances*, **2020**, 10(54): 32690-32722
- 15 Ohto K. Review of adsorbents incorporating calixarene derivatives used for metals recovery and hazardous ions removal: the concept of adsorbent design and classification of adsorbents [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **2021**, 101(3-4): 175-194
- 16 Wang W, Zheng A, Zhao P, Xia C, Li F. Au-NHC@porous organic polymers: synthetic control and its catalytic application in alkyne hydration reactions [J]. *ACS Catalysis*, **2013**, 4(1): 321-327
- 17 Skwierawska A M, Blizniewska M, Muza K, Nowak A, Nowacka D, Zehra Syeda S E, Khan M S, Leska B. Cellulose and its derivatives, coffee grounds, and cross-linked, beta-cyclodextrin in the race for the highest sorption capacity of cationic dyes in accordance with the principles of sustainable development [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 439: 129588
- 18 Cui Y-Y, Bi Y-P, Yang C-X. Solvent regulation and template-free synthesis of β -cyclodextrin-based microporous organic network nanosheets for ultrafast and efficient removal of aromatic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 435: 134829
- 19 Xie L, Zheng Z, Lin Q, Zhou H, Ji X, Sessler J L, Wang H. Calix[4]pyrrole-based crosslinked polymer networks for highly effective iodine adsorption from water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2022**, 61(1): e202113724
- 20 Tian L, Zhou S, Zhao J, Xu Q, Li N, Chen D, Li H, He J, Lu J. Sulfonate-modified calixarene-based porous organic polymers for electrostatic enhancement and efficient rapid removal of cationic dyes in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2023**, 441: 129873
- 21 Sun Y, Leng R, Ma X, Zhang J, Han B, Zhao G, Ai Y, Hu B, Ji Z, Wang X. Economical amidoxime-functionalized non-porous β -cyclodextrin polymer for selective detection and extraction of uranium [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 459: 141687
- 22 Duan H-L, Deng X, Wang J, Fan L, Yang Y-C, Zhang Z-Q. Ethanolamine- and amine-functionalized porous cyclodextrin polymers for efficient removal of anionic dyes from water [J]. *European Polymer Journal*, **2020**, 133: 109762
- 23 Ching C, Ling Y, Trang B, Klemes M, Xiao L, Yang A, Barin G, Dichtel W R, Helbling D E. Identifying the physicochemical properties of beta-cyclodextrin polymers that determine the adsorption of perfluoroalkyl acids [J]. *Water Research*, **2021**, 209: 117938
- 24 Gomez-Morte T, Gomez-Lopez V M, Lucas-Abellan C, Martinez-Alcala I, Ayuso M, Martinez-Lopez S,

- Montemurro N, Perez S, Barcelo D, Fini P, Cosma P, Ceron-Carrasco J P, Fortea M I, Nunez-Delicado E, Gabaldon J A. Removal and toxicity evaluation of a diverse group of drugs from water by a cyclodextrin polymer/pulsed light system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 402: 123504
- 25 Rizzi V, Gubitosa J, Signorile R, Fini P, Cecone C, Matencio A, Trotta F, Cosma P. Cyclodextrin nanosponges as adsorbent material to remove hazardous pollutants from water: the case of ciprofloxacin [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 411: 128514
- 26 Phillips B, Wang C, Tu X, Chang C-H, Banerjee S, Al-Hashimi M, Hu W, Fang L. Cyclodextrin-derived polymer networks for selective molecular adsorption [J]. *Chemical Communications*, **2020**, 56(79): 11783-11786
- 27 Yang G, Fang D, Yang L, Wei Z, Tu Y, Shao P, Hua Z, Wang Z, Luo X. Tailored construction of β -cyclodextrin covalently-supported tannic acid polymer nanosponge towards highly selective lead recovery [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 330: 129882
- 28 Jia J, Liu Y, Wu D, Yu J, Gao T, Li F. Water-insoluble β -cyclodextrin-based nanocubes as cost-effective adsorbents for dyeing wastewater remediation with high selectivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 457: 141331
- 29 Liu Q, Wang J, Duan C, Wang T, Zhou Y. A novel cationic graphene modified cyclodextrin adsorbent with enhanced removal performance of organic micropollutants and high antibacterial activity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 426: 128074
- 30 Lagiewka J, Nowik-Zajac A, Pajdak A, Zawierucha I. A novel multifunctional beta-cyclodextrin polymer as a promising sorbent for rapid removal of methylene blue from aqueous solutions [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2023**, 307: 120615
- 31 Wang J, Cheng G, Lu J, Chen H, Zhou Y. PDA-cross-linked beta-cyclodextrin: a novel adsorbent for the removal of BPA and cationic dyes [J]. *Water Science and Technology*, **2020**, 81(11): 2337-2350
- 32 Wang J, Yang F. Preparation of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin polymers crosslinked by poly(acrylic acid) for efficient removal of ibuprofen [J]. *ACS Materials Letters*, **2021**, 284: 128882
- 33 Tang T, Liu H, Liu J, Jiang W, Liu Z, Yan J, Xie L, Li L. Facile synthesis of an environment-friendly cyclodextrin-based polycarboxylic acid polymer for efficient removal of U(VI) and Eu(III) [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2021**, 329(3): 1247-1260
- 34 Cataldo S, Lo Meo P, Conte P, Di Vincenzo A, Milea D, Pettignano A. Evaluation of adsorption ability of cyclodextrin-calixarene nanosponges towards Pb^{2+} ion in aqueous solution [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2021**, 267: 118151
- 35 Pu H, Tang P, Zhao L, Sun Q, Zhai Y, Li Z, Gan N, Liu Y, Ren X, Li H. Preparation of a carboxymethyl beta-cyclodextrin polymer and its rapid adsorption performance for basic fuchsin [J]. *RSC Advances*, **2020**, 10(35): 20905-20914
- 36 Li H, Huang H, Yan X, Liu C, Li L. A calix[4]arene-crosslinked polymer for rapid adsorption of cationic dyes in water [J]. *Materials Chemistry and Physics*, **2021**, 263: 124295
- 37 Kong H-Y, Wang T-X, Tao Y, Ding X, Han B-H. Crown ether-based hypercrosslinked porous polymers for gold adsorption [J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 290: 120805
- 38 Chen D, Luo D, He Y, Tian J, Yu Y, Wang H, Sessler J L, Chi X. Calix[4]pyrrole-based azo-bridged porous organic polymer for bromine capture [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2022**, 144(37): 16755-16760
- 39 Guo Y-Z, Gao F, Wang Z, Liu Y A, Hu W-B, Yang H, Wen K. Highly branched pillar[5]arene-derived porous aromatic frameworks (PAFs) for removal of organic pollutants from water [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2021**, 13(14): 16507-16515
- 40 Wu H, Wang Y, Tang C, Jones L O, Song B, Chen X-Y, Zhang L, Wu Y, Stern C L, Schatz G C, Liu W, Stoddart J F. High-efficiency gold recovery by additive-induced supramolecular polymerization of beta-cyclodextrin [J]. *Nature Communications*, **2023**, 14(1): 1284
- 41 Li J, Wang J, Yuan X, Wang Z, Sun S, Lyu Q, Hu S. Efficient adsorption of BPA and Pb^{2+} by sulfhydryl-rich β -cyclodextrin polymers [J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 309: 12913
- 42 Zhao X, Liu Z, Zhang S, Hassan M, Ma C, Liu Z, Gong W. Synthesis of pillar[5]arene- and phosphazene-linked porous organic polymers for highly efficient adsorption of uranium [J]. *Molecules*, **2023**, 28(3): 1029
- 43 Zhu Q, Ma X, Pei H, Li J, Yan F, Cui Z, Wang H, Li J. A highly-efficient lithium adsorptive separation membrane

- derived from a polyimide-containing dibenzo-14-crown-4 moiety [J]. *Separation and Purification Technology*, **2020**, 247: 116940
- 44 Hu X, Hu Y, Xu G, Li M, Zhu Y, Jiang L, Tu Y, Zhu X, Xie X, Li A. Green synthesis of a magnetic beta-cyclodextrin polymer for rapid removal of organic micro-pollutants and heavy metals from dyeing wastewater [J]. *Environmental Research Letters*, **2020**, 180: 108796
- 45 Moulahcene L, Skiba M, Milon N, Fadila H, Bounoure F, Lahiani-Skiba M. Removal efficiency of insoluble beta-cyclodextrin polymer from water-soluble carcinogenic direct azo dyes [J]. *Polymers*, **2023**, 15(3): 732
- 46 Zhou S, Jin L, Gu P, Tian L, Li N, Chen D, Marcomini A, Xu Q, Lu J. Novel calixarene-based porous organic polymers with superfast removal rate and ultrahigh adsorption capacity for selective separation of cationic dyes [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 433: 134442
- 47 Liu S-C, Wu M-B, Ye H, Liu L, Ma L-L, Yao J. Amidoximated cellulose microspheres synthesized via homogenous reactions for high-performance extraction of uranium from seawater [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 426: 131378
- 48 Kim S, Park S, Han S, Han Y, Park J. Silanol-rich ordered mesoporous silica modified thiol group for enhanced recovery performance of Au(III) in acidic leachate solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2018**, 351: 1027-1037
- 49 Shahabi Nejad M, Soltani Nejad H, Sheibani H, Heydari A. Fabrication of poly(β -cyclodextrin-epichlorohydrin-thiourea) to efficient removal of heavy metal ions from wastewater [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, **2020**, 28(6): 1626-1636
- 50 Yang X, Li C, Giorgi M, Siri D, Bugaut X, Chatelet B, Gignes D, Yemloul M, Hornebecq V, Kermagoret A, Brasselet S, Martinez A, Bardelang D. Energy-efficient iodine uptake by a molecular host-guest crystal [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2022**, 61(49): e202214039
- 51 Ghalami Z, Ghoulipour V, Khanchi A R. Adsorption and sequential thermal release of F₂, Cl₂, and Br₂ molecules by a porous organic cage material (CC3-R): molecular dynamics and grand-canonical Monte Carlo simulations [J]. *Journal of Computational Chemistry*, **2020**, 41(9): 949-957
- 52 Qin X, Wang X, Shen Z. The rise of antibiotic resistance in campylobacter [J]. *Current Opinion in Gastroenterology*, **2023**, 39(1): 9-15
- 53 Ji L, Chen W, Duan L, Zhu D. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, **2009**, 43(7): 2322-2327
- 54 Xu W, Liu X, Tang K. Adsorption of hydroquinone and Pb(II) from water by beta-cyclodextrin/polyethyleneimine bi-functional polymer [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2022**, 294: 119806
- 55 Wang Z, Li T-T, Peng H-K, Ren H-T, Lou C-W, Lin J-H. Low-cost hydrogel adsorbent enhanced by trihydroxy melamine and beta-cyclodextrin for the removal of Pb(II) and Ni(II) in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 411: 125029
- 56 Hemine K, Lukasik N, Gazda M, Nowak I. Beta-cyclodextrin-containing polymer based on renewable cellulose resources for effective removal of ionic and non-ionic toxic organic pollutants from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 418: 126286
- 57 Wei T, Wu H, Li Z. Lignin immobilized cyclodextrin composite microspheres with multifunctionalized surface chemistry for non-competitive adsorption of co-existing endocrine disruptors in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2023**, 441: 129969
- 58 Liu M, Gao C, Han R, Qu L. Assessment of β -cyclodextrin-immobilizing hydrolyzed polyacrylonitrile membrane for enhanced remediation of bisphenol A and tetracyclines: adsorption and antibacterial studies [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2023**, 387: 135839
- 59 Qu J, Dong M, Bi F, Tao Y, Wang L, Jiang Z, Zhang G, Zhang B, Zhang Y. Microwave-assisted one-pot synthesis of β -cyclodextrin modified biochar for stabilization of Cd and Pb in soil [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 346: 131165
- 60 Yakout A A, Alshitari W, Akhdhar A. Synergistic effect of Cu-nanoparticles and beta-cyclodextrin functionalized reduced graphene oxide nanocomposite on the adsorptive remediation of tetracycline antibiotics [J]. *Carbohydrate*

- Polymers*, **2021**, 273: 118528
- 61 Nasiri S, Alizadeh N. Hydroxypropyl-beta-cyclodextrin-polyurethane/graphene oxide magnetic nanoconjugates as effective adsorbent for chromium and lead ions [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2021**, 259: 117731
- 62 Usman M, Ahmed A, Yu B, Wang S, Shen Y, Cong H. Simultaneous adsorption of heavy metals and organic dyes by beta-cyclodextrin-chitosan based cross-linked adsorbent [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2021**, 255: 117486
- 63 Alshuiael S M, Al-Ghouti M A. Development of a novel tailored ion-imprinted polymer for recovery of lithium and strontium from reverse osmosis concentrated brine [J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 295: 121320
- 64 Han N, Gao R, Peng H, He Q, Miao Z, Wan K. Selective recovery of lithium ions from acidic medium based on capacitive deionization-enhanced imprinted polymers [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 373: 133773
- 65 Singha Deb A K, Sahu P, Boda A, Ali S M, Shenoy K T, Upadhyay D. DFT and MD simulation supplemented experiments for isotopic fractionation of zinc compounds using a macrocyclic crown ether appended polymeric resin [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2020**, 22(26): 14682-14693
- 66 Dong Z, Li Z, Zeng D, Cheng Z, Wang Y, Dai Y, Cao X, Wang Y, Zhang Z, Liu Y. Highly selective adsorption of radioactive cesium by novel calix[4] biscrown-6 functionalized millimetre-sized hierarchically porous carbon spheres [J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 304: 122255
- 67 Jo H, Le T-H, Lee H, Lee J, Kim M, Lee S, Chang M, Yoon H. Macrocyclic ligand-embedded graphene-in-polymer nanofiber membranes for lithium ion recovery [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 452: 139274
- 68 Liang J, Gvilava V, Jansen C, Ozturk S, Spiess A, Lin J, Xing S, Sun Y, Wang H, Janiak C. Cucurbituril-encapsulating metal-organic framework *via* mechanochemistry: adsorbents with enhanced performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**, 60(28): 15365-15370
- 69 Ozcelik E, Mercan E S, Erdemir S, Karaman M, Tabakci M. Calixarene-tethered textile fabric for the efficient removal of hexavalent chromium from polluted water [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2021**, 626: 127045
- 70 Mazinani A, Zare K, Moradi O, Attar H. Sulfonated calixarene modified poly(methyl methacrylate) nanoparticles: a promising adsorbent for removal of vanadium ions from aqueous media [J]. *Chemosphere*, **2022**, 299: 134459
- 71 Wang M, Li Z, Li J, Yan F, Zhang T, Qin F, Zhang J. Preparation of chitosan graft benzo-15-crown-5/non-woven fabric composite membrane for enhanced Pd²⁺ adsorptive separation [J]. *Separation Science and Technology*, **2020**, 56(6): 1140-1151
- 72 Wang P, Dai J, Ma Y, Chen L, Pan J. Fabrication and evaluation of aminoethyl benzo-12-crown-4 functionalized polymer brushes adsorbents formed by surface-initiated ATRP based on macroporous polyHIPEs and postsynthetic modification [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 380: 122495
- 73 Ding T, Wu Q, Zheng M, Nie Z, Li M, Peng S, Wang Y, Yu X, Qian C, Tang S, Wang M. Polyacrylonitrile/crown ether composite nanofibres with high efficiency for adsorbing Li(I): experiments and theoretical calculations [J]. *Frontiers in Energy Research*, **2021**, 9: 75612
- 74 Zhang E, Liu W, Liang Q, Liu X, Zhao Z, Yang Y. Selective recovery of Li⁺ in acidic environment based on one novel electroactive Li⁺-imprinted graphene-based hybrid aerogel [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 385: 123948
- 75 Zhou M, Yang G, Tian X, Xue S, Li H, Pan J. Selective capture of lithium on crown ether functionalized hybrid polymer nanosheets prepared by one-step emulsified pickering O/W/O double emulsion droplet reactors [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2022**, 10(1): 106997
- 76 Shu Y, Wang J, Qian C, Shi Q, Lv R, Wu H, Chen M. Dibenzo-18-crown-6/polyacrylonitrile (PAN) nanofibers for metal ions adsorption: adsorption studies for Na⁺ and K⁺ [J]. *Polymer Bulletin*, **2021**, 79(8): 6275-6288
- 77 Yang G, Wu F, Wei Z, Yang K, Zhang C, Ma Y, Pan J. Capturing lithium using functional macroporous microspheres with multiple chambers from one-step double emulsion *via* a tailoring supramolecular route and postsynthetic interface modification [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 389: 124372
- 78 Wang Y, Wen Y, Mao C, Sang H, Wu Y, Li H, Wei Y. Development of chromatographic process for the dynamic separation of ⁹⁰Sr from high level liquid waste through breakthrough curve simulation and thermal analysis [J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 282: 120103

- 79 Huang Y, Li X, Chen L, Luo G, Tao D, Sun J, Qiu Z, Chao Y, Zhu W. Synthesis of a magnetic crown ether ion imprinted polymer material for the selective adsorption of lithium [J]. *New Journal of Chemistry*, **2023**, 47(6): 3134-3139
- 80 Han N, Gao R, Peng H, He Q, Miao Z, Wan K. Selective recovery of lithium ions from acidic medium based on capacitive deionization-enhanced imprinted polymers [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 373: 133773
- 81 Zhang W, Wang S, Cao X, Gu N, Qin Y, Luo Y, Liu Z, Wu J, Meng G, Guo X. A facile coordinate complexing of Na(I) to fabricate SPB-ACE@MS-4A for selective adsorption to monovalent alkali metal ions [J]. *Desalination*, **2021**, 520: 115337
- 82 Yang J, Qu G, Liu C, Zhou S, Li B, Wei Y. An effective lithium ion-imprinted membrane containing 12-crown ether-4 for selective recovery of lithium [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, **2022**, 184: 639-650
- 83 Nisola G M, Parohinog K J, Torrejos R E C, Koo S, Lee S-P, Kim H, Chung W-J. Crown ethers “clicked” on fibrous polyglycidyl methacrylate for selective Li⁺ retrieval from aqueous sources [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2020**, 596: 124709
- 84 Bai X, Dai J, Ma Y, Bian W, Pan J. 2-(allyloxy) methylol-12-crown-4 ether functionalized polymer brushes from porous polyHIPE using UV-initiated surface polymerization for recognition and recovery of lithium [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 380: 122495
- 85 Long W, Yang C, Wang G, Hu J. Effective adsorption of Hg(II) ions by new ethylene imine polymer/ β -cyclodextrin crosslinked functionalized magnetic composite [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, **2023**, 16(2): 104439
- 86 Yadav S, Asthana A, Singh A K, Chakraborty R, Vidya S S, Susan M, Carabineiro S A C. Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/beta-cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: isotherm, kinetics and regeneration studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 409: 124840
- 87 Boda A, Sahu P, Deb A K S, Ali S M. DFT, MD simulations and experimental analysis of adsorptive complexation and isotope separation of gadolinium ion with macrocyclic crown ether embedded polymeric resin [J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 289: 120709
- 88 Cheng J, Gao B, Tang H, Sun Z, Xu L, Wang L, Cao D. Hexnut[12]arene and its derivatives: synthesis, host-guest properties, and application as nonporous adaptive crystals [J]. *Science China Chemistry*, **2022**, 65(3): 539-545
- 89 Li J, Zhou H-Y, Han Y, Chen C-F. Saucer[n]arenes: synthesis, structure, complexation, and guest-induced circularly polarized luminescence property [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**, 60(40): 21927-21933
- 90 Wang M-X. Coronarenes: recent advances and perspectives on macrocyclic and supramolecular chemistry [J]. *Science China Chemistry*, **2018**, 61(8): 993-1003
- 91 Zhang Z-Y, Li C. Biphen[n]arenes: modular synthesis, customizable cavity sizes, and diverse skeletons [J]. *Accounts of Chemical Research*, **2022**, 55(6): 916-929
- 92 Han X-N, Zong Q-S, Han Y, Chen C-F. Pagoda[5]arene with large and rigid cavity for the formation of 1:2 host-guest complexes and acid/base-responsive crystalline vapochromic properties [J]. *CCS Chem*, **2022**, 4(1): 318-330
- 93 Wang M-X. Nitrogen and oxygen bridged calixaromatics: synthesis, structure, functionalization, and molecular recognition [J]. *Accounts of Chemical Research*, **2012**, 45(2): 182-195
- 94 Wang Y-F, Yao H, Yang L-P, Quan M, Jiang W. Synthesis, analysisconfigurational, molecular recognition and chirality sensing of methylene-bridged naphthotubes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2022**, 61(42): e202211853
- 95 Han H, Fu R, Wang R, Tang C, He M-M, Deng J-Y, Guo D-S, Stoddart J F, Cai K. Corralarenes: a family of conjugated tubular hosts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2022**, 144(44): 20351-20362

Applications of Macrocyclic-Containing Adsorbents for the Removal of Ionic Pollutants

LI Ru-yi, LI Yue*, GUO Dong-sheng*

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Water pollution seriously threatens human health and ecosystem. Many ionic pollutants, including heavy metals, dyes and antibiotics, are existent in environmental water. Adsorption is regarded as one of the effective means to remove ionic pollutants, but the current adsorbents still suffer from the capacity, affinity and rate for industrial water purification. Recently, organic macrocycles have shown unique advantages in ion recognition. The abundant oxygen and nitrogen atoms of macrocycles can bind ions through electrostatic attraction, coordination and hydrogen bonds, and their hydrophobic cavities would further enhance the affinity toward organic ions through ion- π , π - π and hydrophobic interactions. Therefore, the incorporation of macrocycles into adsorbents is a promising way to improve the adsorption performance toward ionic pollutants. This review summarizes the progress about macrocyclic-containing adsorbents achieved in the past three years. Two kinds of macrocyclic-containing adsorbents, macrocyclic-based porous organic polymers and macrocyclic-modified solid materials are introduced. This review not only presents the construction methods of these two kinds of materials, but also highlights the performances of their representatives in the adsorption of metal ions, nonmetallic ions and organic ions. Eventually, the development states and challenges of this field are summarized and prospected briefly.

Keywords Ion adsorption, Macrocyclic host, Porous organic polymer, Macrocyclic-containing adsorbent, Pollutant removal

* **Corresponding author:** LI Yue, E-mail: liyue84@nankai.edu.cn; GUO Dong-sheng, E-mail: dshguo@nankai.edu.cn