

分类号： O61
密 级： 公开

单位代码： 10363
学 号： 2220620103

题 目： 杯芳烃基多孔有机笼材料的制备与吸
附分离性能研究

题 目： Study on the Preparation and Adsorptive
Separation Performance of
Calixarene-Based Porous Organic
Cage Materials

学生姓名： 李瑞

指导教师： 朱贤东（教授） 许宁（讲师）

专 业： 化 学

研究方向： 洁净能源材料及光电转化化学

论文提交日期： 2025 年 06 月 01 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：李瑞

日期：2025年5月21日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：李瑞

日期：2025年5月21日

指导教师签名：朱恒马

日期：2025年5月21日

杯芳烃基多孔有机笼材料的制备与吸附 分离性能研究

摘要

当今时代，日益加剧的环境污染和能源危机对人类可持续发展构成严重威胁。高效的吸附分离材料对于应对环境和能源挑战具有重要作用，因此成为材料领域的研究热点。多孔有机笼（POCs）因其结构和功能的可设计性以及良好的化学稳定性在吸附分离、主客体作用、分子识别和超分子催化等众多领域展现出潜在的应用价值。其中，POCs 材料在吸附分离领域的研究格外引人注目，本论文主要通过以下两方面工作探究了 POCs 及其复合材料的吸附分离性能：

第一，针对含油废水导致的资源浪费和环境污染问题，本研究成功制备了疏水性多孔有机笼修饰的三聚氰胺海绵复合材料（MS@POCs），并将其应用于油水分离领域。具体来说，我们将醛基化间环杯[4]芳烃（C4RACHO）与 2,2'-双（三氟甲基）-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺（TFMB）作为反应原料，通过席夫碱反应合成了一种结构新颖的多孔有机笼（CPOC-302-CF₃）。由于三氟甲基官能团的存在，CPOC-302-CF₃ 具有良好的超疏水性能，其水接触角为 157°。随后，以三聚氰胺海绵（MS）作为基底，通过原位生长制备了复合材料 MS@POCs。该复合材料具有优异的疏水亲油特性，对诸如正己烷、石油醚、甲苯、氯仿等多种有机溶剂均表现出较强的吸附能

力，且在历经 15 次连续的吸附-解吸循环实验后，MS@POCs 依旧保持良好的吸附性能。当使用 MS@POCs 作为填充材料分离不同类型的油水混合物时，其分离效率最高可达 99.8 %。此外，对于油包水乳液，MS@POCs 能够基于自身的疏水亲油特性使其破乳，从而实现高效的油水分离。综上所述，MS@POCs 复合材料在油水分离领域具有良好的应用前景，并且能够为应对含油废水污染问题提供新的解决思路和方法。

其二，为了探究多孔有机笼空腔微环境对其气体吸附分离性能的影响，本研究选用特殊的三胺配体与 C4RACHO 进行自组装，成功制备出具有[2+4]构型的多孔有机笼 CPOC-108-NH₂。分子结构中的四个氨基官能团指向分子笼的空腔内部，从而实现多孔有机笼空腔的氨基官能化修饰。与无取代的分子笼（CPOC-108）相比，CPOC-108-NH₂表现出显著增强的乙炔和二氧化碳吸附性能，并且其对乙炔/二氧化碳的吸附选择性也要明显高于 CPOC-108。理论计算结果表明，空腔中的氨基官能团通过氢键作用增强分子笼与气体分子之间的主客体相互作用，并且对乙炔的主客体增强效应要更为显著。随后，气体穿透实验结果表明，CPOC-108-NH₂能够有效实现 C₂H₂/CO₂（50:50）混合气体的分离，分离时间可达 18.3 min g⁻¹，而 CPOC-108 无法实现对该气体混合物的有效分离。值得注意的是，CPOC-108-NH₂还可以实现对上述混合气体分离的循环利用，连续五次循环实验后，CPOC-108-NH₂的分离性能几乎保持不变，从而证明其良好的可循环利用性。本研究为通过空腔微环境调控策略来调节

多孔有机笼的气体吸附分离性能提供了良好的范例，也能够为后续相关研究提供一定的理论依据和实验参考。

综上所述，本论文在多孔有机笼应用于油水分离和气体吸附分离领域开展研究工作，取得了一系列兼具创新性与应用价值的研究成果。这些成果能够为多孔有机笼在环境治理和能源开发领域的应用提供一定的实验支撑，也可以为相关领域新型功能材料的开发和利用提供借鉴和参考。

关键词：多孔有机笼，间环杯[4]芳烃，油水分离，氨基官能化，气体吸附分离

Study on the Preparation and Adsorptive Separation Performance of Calixarene-Based Porous Organic Cage Materials

ABSTRACT

In today's era, the increasing environmental pollution and energy crisis pose a serious threat to the sustainable development of mankind. Efficient adsorption and separation materials play an important role in addressing the environmental and energy challenges, and thus have become a research hotspot in the field of materials. Porous organic cages (POCs) exhibit potential applications in many fields such as adsorption separation, host-guest interaction, molecular recognition and supramolecular catalysis due to their structural and functional designability as well as good chemical stability. Among them, the research of POCs materials in the field of adsorption and separation is of particular interest. In this thesis, the adsorption and separation properties of POCs and their composites were investigated through the following two main works:

Firstly, to address the problems of resource waste and environmental pollution caused by oil-containing wastewater, hydrophobic porous organic cage-modified melamine sponge composites (MS@POCs) were

successfully prepared in this study and applied to the field of oil-water separation. Specifically, we synthesised a structurally novel porous organic cage (CPOC-302-CF₃) via Schiff base reaction by combining meta-cyclo-calix[4]arene (C4RACHO) with 2,2'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TFMB) as the reaction material. Due to the presence of trifluoromethyl functional groups, CPOC-302-CF₃ has good superhydrophobic properties with a water contact angle of 157°. Subsequently, the composite MS@POCs was prepared by in situ growth of melamine sponge (MS) as a substrate, which has excellent hydrophobicity and lipophilicity, and exhibits strong adsorption capacity for a variety of organic solvents, such as n-hexane, petroleum ether, toluene, and chloroform, etc., and the adsorption performance of the MS@POCs was still good after 15 consecutive adsorption-desorption cycling experiments. performance. When MS@POCs were used as filler materials to separate different types of oil-water mixtures, the separation efficiency was up to 99.8 %. In addition, for water-in-oil emulsions, MS@POCs can also emulsify the emulsion based on its hydrophobic and lipophilic properties, thus achieving efficient oil-water separation. In summary, MS@POCs composites have good application prospects in the field of oil-water separation and can provide new ideas and methods to deal with the pollution of oily wastewater.

Secondly, in order to investigate the influence of the

microenvironment of the porous organic cage cavity on its gas adsorption and separation performance, in this study, a porous organic cage CPOC-108-NH₂ was successfully prepared by self-assembly reaction of a specific triamine ligand with C4RACHO with the structure of [2+4], in which the four amine functionalities in the molecular structure were directed to the inside of the cavity of the cage, thus realizing amine- and amino-functionalization modification of the porous organic cage cavity. functionalized modification of the porous organic cage cavity. CPOC-108-NH₂ exhibits significantly enhanced acetylene and carbon dioxide adsorption properties compared to the unsubstituted molecular cage (CPOC-108), and the adsorption selectivity for acetylene/carbon dioxide of CPOC-108-NH₂ is significantly higher than that of CPOC-108. Theoretical calculations show that the amino functional groups in the cavity can enhance the host-guest interactions between the cage and gas molecules through hydrogen bonding, and the amino functional groups can be used for the adsorption of carbon dioxide and acetylene. The theoretical calculations showed that the amino functional group in the cavity could enhance the host-guest interaction between the molecular cage and the gas molecules through hydrogen bonding, and the host-guest interaction enhancement effect was more significant for acetylene. Subsequently, the results of the gas penetration experiments showed that CPOC-108-NH₂ was able to effectively separate the C₂H₂/CO₂ (50:50) mixture with a

separation time of 18.3 min g⁻¹, whereas CPOC-108 was almost unable to achieve the separation of this gas mixture. Notably, CPOC-108-NH₂ can also achieve the recycling of the above gas mixture separation, and the separation performance of CPOC-108-NH₂ remained almost unchanged after five consecutive cycling experiments, thus demonstrating its good cycling stability and recyclability. This study provides a good example for regulating the gas adsorption separation performance of porous organic cages through cavity microenvironmental modulation strategies, and can also provide certain theoretical basis and experimental reference for subsequent related studies.

In conclusion, the present study on the application of porous organic cages for oil-water separation and gas adsorption separation has achieved a series of innovative and valuable research results. These results can provide a certain theoretical basis and experimental support for the application of porous organic cages in the field of environmental treatment and energy development, and can also provide reference for the development of new functional materials in related fields.

KEY WORDS: porous organic cage, meta-cyclo-calix[4]arene, oil-water separation, amino functionalization, gas adsorption separation

目 录

摘要.....	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 多孔有机笼概述.....	1
1.2 多孔有机笼材料的构筑方法.....	3
1.2.1 可逆反应.....	3
1.2.2 不可逆反应.....	7
1.3 多孔有机笼及其复合材料的应用.....	8
1.3.1 多孔有机笼材料的相关应用.....	8
1.3.2 有机笼复合材料的相关应用.....	12
1.4 选题依据及研究内容.....	17
第 2 章 疏水性多孔有机笼修饰的三聚氰胺海绵用于油水分离.....	18
2.1 引言.....	18
2.2 实验部分.....	19
2.2.1 实验仪器.....	19
2.2.2 实验试剂.....	20
2.2.3 材料合成.....	20
2.2.4 吸附分离测试.....	22
2.3 结果和讨论.....	24
2.3.1 CPOC-302-CF ₃ 的相关表征和分析.....	24
2.3.3 MS@POCs 的吸附分离性能研究.....	31
2.3.4 MS@POCs 作为破乳材料的性能研究.....	37
2.4 本章小结.....	39
第 3 章 氨基官能化多孔有机笼的合成及其在气体吸附分离领域的应用研究.....	40
3.1 引言.....	40
3.2 实验部分.....	41
3.2.1 实验仪器.....	41
3.2.2 实验试剂.....	42
3.2.3 配体的合成和表征.....	42
3.3 两种多孔有机笼的合成和表征.....	46
3.3.1 两种多孔有机笼的合成.....	46
3.3.2 两种多孔有机笼的晶体结构的测定.....	49
3.3.3 两种多孔有机笼的晶体结构分析.....	50
3.3.4 两种多孔有机笼的其他表征分析.....	52
3.4 气体吸附与分离性能研究.....	55
3.4.1 N ₂ 吸附实验.....	55
3.4.2 C ₂ H ₂ 和 CO ₂ 吸附实验.....	56
3.4.3 C ₂ H ₂ /CO ₂ 分离性能.....	60

3.5 密度泛函理论 (DFT) 计算	62
3.5.1 计算细节	62
3.5.2 计算结果	63
3.6 本章小结	70
结论与展望	71
参考文献	73
硕士期间学术成果	90
致谢	91

第 1 章 绪论

1.1 多孔有机笼概述

多孔材料独特的结构特征（如高比表面积、低骨架密度和可调控孔道结构）使其成为功能材料领域的研究热点。目前研究的多孔材料大多具有结构和功能的可调节性，这不仅可以增强材料的热稳定性和化学稳定性，而且有利于发展多孔材料在特殊环境下的应用。通过先进的分子工程策略（如自下而上合成、后合成修饰等），研究者可以实现材料孔径和表面化学环境的定向调控，从而显著提升多孔材料的性能^[1-5]。近年来，随着超分子化学的发展和单晶 X-射线衍射技术的提高，多孔有机笼（Porous organic cages, POCs）这一类新型有机多孔材料逐步走进了大家的视野，POCs 作为一类相对较新的低密度晶态多孔材料，已成为研究分子识别、主客体相互作用、气体储存和分离以及超分子催化的多功能平台，同时多孔液体、高渗透性膜和质子导电等领域也具有潜在应用^[6-11]。与金属有机骨架（MOFs）、共价有机骨架（COFs）和多孔有机聚合物（POPs）等高度扩展的多孔材料一样，POCs 具有高的比表面积和孔隙率^[10, 12]。不同之处在于，POCs 具有离散的分子结构，它们在常见有机溶剂中普遍具有良好的溶解性，这使其在溶液处理、再生和功能化方面具有明显的优势^[13, 14]。

关于有机笼状（Organic Cage）化合物的研究最早可以追溯至上个世纪六十年代末。1969 年，J. M. Lehn 教授^[15]报道了第一个穴醚化合物，并对其键合能力进行了深入研究。1991 年，D. J. Cram 教授^[16]报道了一种由两个空腔的壳闭合形成的 Carcerand 复合体。由于当时测定孔隙度的技术存在缺陷且未得到广泛应用，人们更多地将研究重点置于其结构以及在溶液中的主-客体性能。换句话说，许多已报道的有机分子笼在去除客体分子后，能够维持自身固有的分子形状，并具有多孔性，只不过人们并未针对其多孔性开展研究。直到 2009 年，利物浦大学的 Cooper 教授^[17]首次利用席夫碱（Schiff base）反应，构建了三例亚胺键（C=N）连接的多孔有机笼分子，这三种[4+6]构型（由 4 个三醛单元和 6 个二胺单元自组装形成）的 POCs 材料表现出良好的气体吸附性能。77 K 下的氮气

吸附测试表明，这些 POCs 的比表面积最高可达 $624 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，是当时已报道的分子固体材料中最高的，这也是首次以分子自组装方式合成的晶态有机笼材料。自此之后，POCs 材料开始进入快速发展时期。

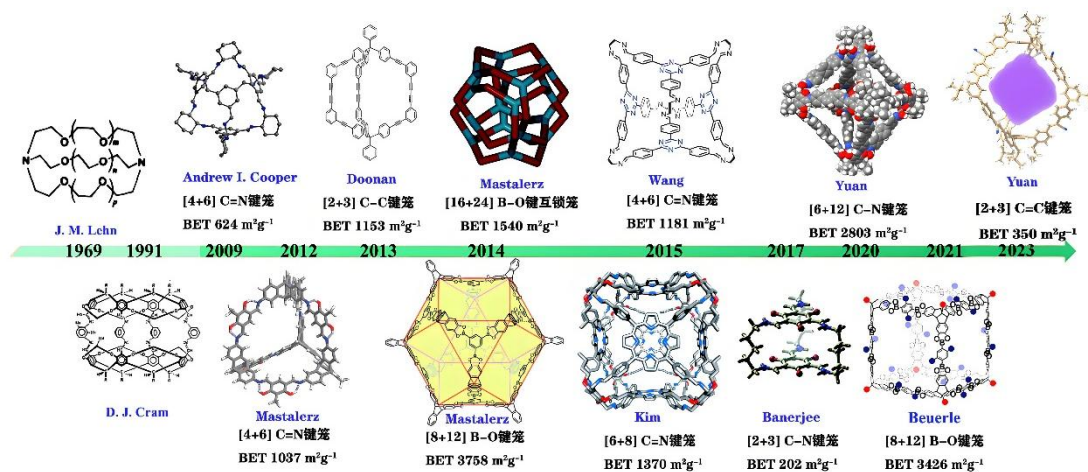


图 1-1 代表性多孔有机笼发展的时间轴。

Figure 1-1 Representative timeline for the development of POCs.

除了 Cooper 教授团队外，国内外其他课题组也相继在 POCs 领域开展研究工作，并取得了一系列卓有成效的研究成果。2013 年，Doonan 教授团队^[18]首次利用不可逆碳-碳键来构筑 POCs 材料。2014 年，海德堡大学的 Mastalerz 教授课题组^[19]以 1,3,5-三（4-苯硼酸）苯为原料，通过硼酸酯缩合反应来构筑有机分子笼，并在重结晶过程中发现具有长烷基链的分子笼易形成互锁的分子笼结构。同年，该团队^[20]同样利用硼酸酯缩合反应合成了一种硼氧（B-O）键连接的 [8+12] 立方八面体笼，其内径可以达到 3.1 nm，比表面积高达 $3758 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，这也是迄今为止比表面积最高的 POCs 材料。尽管硼酸酯缩合反应是制备 POCs 材料的有效方法，但其可逆的化学性质使得硼氧键连接的有机笼在水中极易分解。相比之下，亚胺键构筑的有机笼往往具有更好的水稳定性，2015 年，韩国基础科学研究院的 Kim 教授团队^[21]通过卟啉基四醛配体与 1,3,5-三苯基-三甲胺自组装构筑了一种 [6+8] 构型的卟啉基多孔有机笼，该分子笼在 4.8-13 的 pH 范围内均能保持结构完整。2020 年，中国科学院福建物质结构研究所的袁大强课题组^[22]利用具有“凹”形结构的醛基化间环杯 [4] 芳烃（C4RACHO）与不同类型的二胺配体进行自组装，通过席夫碱反应构筑了一系列具有不同结构类型的间环杯 [4] 芳烃基 POCs 材料，其中的 [6+12] 八面体多孔有机笼 CPOC-303 的比表面积

高达 $2803 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。2023 年, 该研究团队^[23]利用克脑文盖尔 (Knoevenagel) 反应合成了一系列由 sp^2 -碳键 ($\text{C}=\text{C}$) 连接的高稳定性 POCs 材料。最近, 袁大强研究员团队^[14]首次利用原位环化策略构建了两类具有不同自组装形式的咪唑连接多孔有机笼 (IPOCs), 这些 IPOCs 克服了传统有机笼稳定性不足的局限性, 其在沸水、浓盐酸、氢氟酸和饱和氢氧化钠溶液中均能保持结构完整。此外, 去溶剂化的 IPOCs 材料还可以实现对氨气的高效吸附以及水相中 NH_3 的高灵敏度荧光检测。尽管近年来 POCs 材料发展迅速, 但和相对成熟的 MOFs 和 COFs 材料相比, 其发展依旧缓慢, 因此需要进一步开发不同结构类型和功能属性的有机笼材料以用于解决日益严峻的能源和环境问题。

1.2 多孔有机笼材料的构筑方法

用于 POCs 材料构筑的化学反应可分为两类: 可逆反应和不可逆反应。合成 POCs 最常见的可逆反应包括亚胺缩合反应、硼酸缩合反应和烯烃/炔烃复分解反应。不可逆反应在 POCs 合成中相对较少, 典型的例子包括通过金属催化的交叉偶联反应、亲核取代反应和叠氮化物-炔环加成反应来形成用于 POCs 构筑的碳碳键。尽管利用不可逆共价键制备的有机笼具有较高的稳定性, 但合成过程往往复杂繁琐且存在收率低、提纯难的问题。相比之下, 基于动态共价化学的可逆反应在分子笼合成过程中能够自我纠错, 从而实现 POCs 材料的高效制备。在过去的十年里, 利用动态共价化学来制备有机笼取得了显著进展, 不同尺寸和自组装形式的 POCs 材料被相继开发出来。

1.2.1 可逆反应

(1) 基于亚胺缩合反应构筑多孔有机笼

亚胺缩合反应主要是通过醛和胺的可逆结合形成亚胺键, 该反应具有反应条件温和、单体易于合成和反应产率较高等优点, 被认为是有机分子笼构筑最为直接有效的方法之一。基于亚胺缩合反应构筑的有机分子笼是由不同刚柔性和空间几何构型的多胺和多醛在少量酸催化作用下自组装得到的。例如 2009 年, Cooper 教授课题组^[17]以均苯三甲醛和不同的二胺 (乙二胺、1,2-二氨基丙烷、(R, R)-1,2-二氨基环己烷) 为原料, 通过亚胺缩合反应制备了三种 [4+6] 构型

的有机分子笼。氮气吸附测试表明，由均苯三甲醛和（R, R）-1,2-二氨基环己烷反应构建的 Cage-3 其比表面积高达 $624 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，是当时已报道的分子固体材料中最高的。

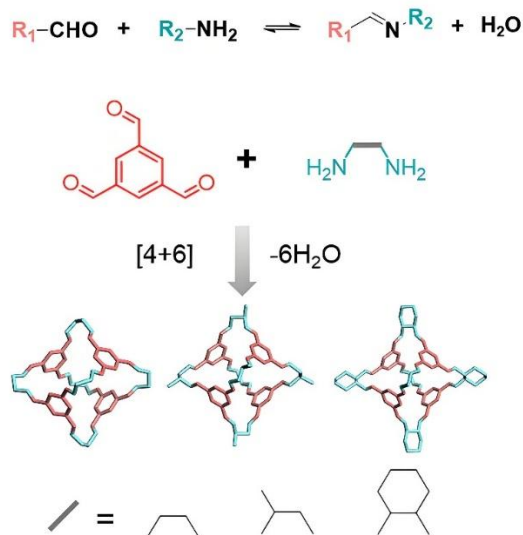


图 1-2 三种 [4+6] 构型亚胺键连接的多孔有机笼合成示意图。

Figure 1-2 Synthesis of three [4+6] imine-linked POCs.

2012 年，Mastalerz 课题组^[19]以含有不同取代基的水杨醛和三碟烯三胺作为反应原料，通过亚胺缩合反应成功构建了五种 [4+6] 构型的亚胺分子笼。研究表明，顶点取代基的尺寸大小对 POCs 材料的比表面积具有重要影响，该研究作为后续高比表面积 POCs 材料的设计合成提供了一定的实验依据。

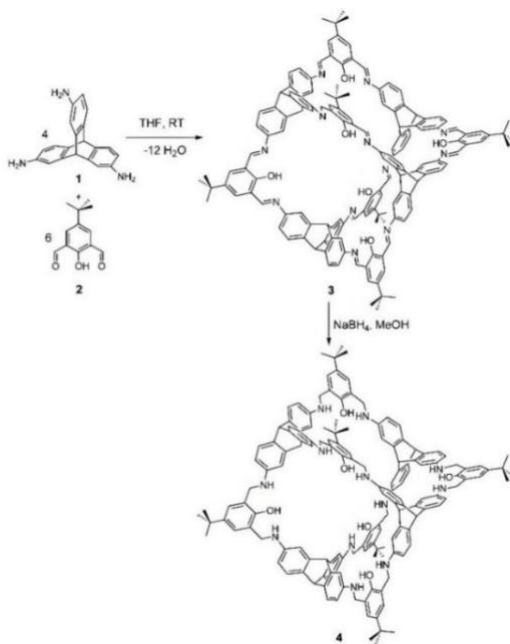
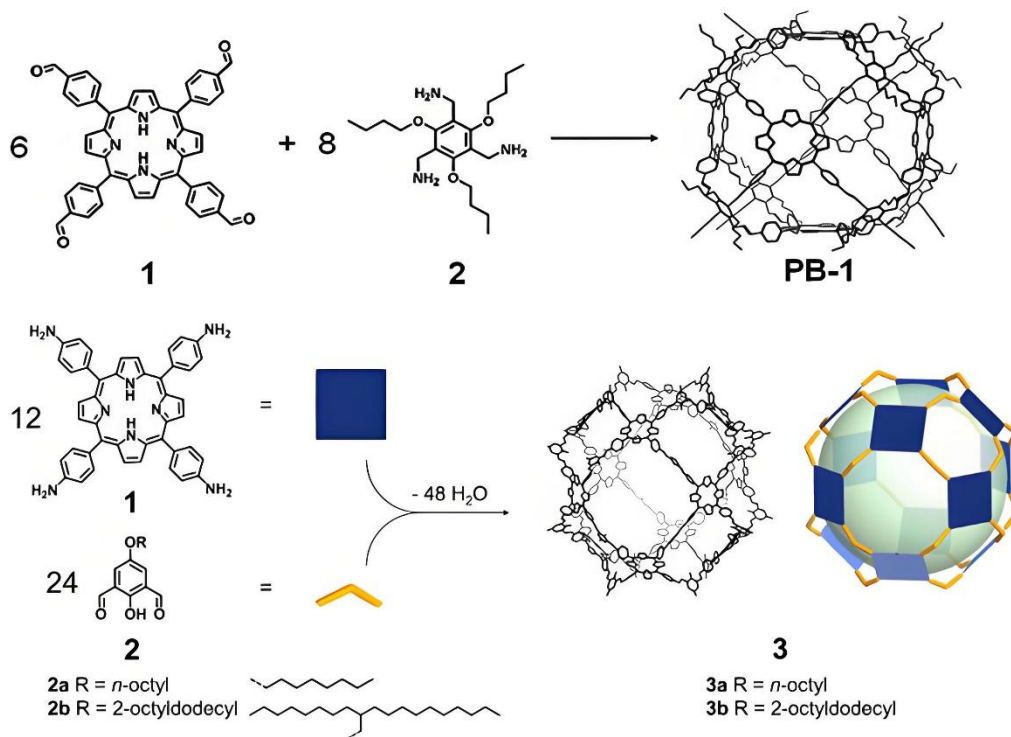


图 1-3 [4+6] 构型亚胺键连接多孔有机笼的合成。

Figure 1-3 Synthesis of [4+6] imine-linked POCs.

2015 年, Kim 教授课题组^[21]报道了一种卟啉功能化的 POCs 材料 (PB-1), PB-1 由六个卟啉结构单元 (P) 和八个三胺配体 (L) 构成 (即 P_6L_8), 其空腔直径达 1.95 nm。去除客体分子后, PB-1 的比表面积高达 $1370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 是当时具有最高比表面积的 POCs 材料。2020 年, Kim 教授和 Baik 教授课题组^[24]报道了一种由 12 个方形卟啉单元 (P) 和 24 个 “V” 型二醛配体 (L) 自组装形成的多孔卟啉有机笼 (即 $P_{12}L_{24}$)。单晶 X-射线测试表明, 该卟啉有机笼是一个外部直径约 5.3 nm 的立方八面体结构, 其内部空腔直径约为 4.3 nm, 这是迄今为止最大的有机分子笼。性能测试表明, 该卟啉有机笼不仅可以有效催化二羟基萘衍生物的光氧化反应, 而且能够通过主客体相互作用封装大体积的客体功能分子, 如 COPII 蛋白。

图 1-4 P_6L_8 和 $P_{12}L_{24}$ 卟啉基多孔有机笼的设计合成。Figure 1-4 Design and synthesis of P_6L_8 and $P_{12}L_{24}$ porphyrin-based POCs.

(2) 基于硼酸缩合反应构筑多孔有机笼

硼酸缩合反应为 POCs 材料的合成提供了一种简单而有效的方法, 虽然使用该方法合成的有机笼在水和酸性环境中稳定性不足, 但它们却能表现出与亚胺笼不同的独特性质。2014 年, Mastalerz 课题组^[20]报道了一种 [8+12] 硼酸酯连接

的POCs材料，该分子笼结构中包含三蝶烯官能团，显著增强了其结构刚性。经测量，该有机笼空腔直径为 2.8 nm，比表面积高达 $3758 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。在另一项研究中，德国维尔茨堡大学的 Beuerle 等人^[25]报道了一种硼酸酯键连接的立方体有机笼，其比表面积同样高达 $3426 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。

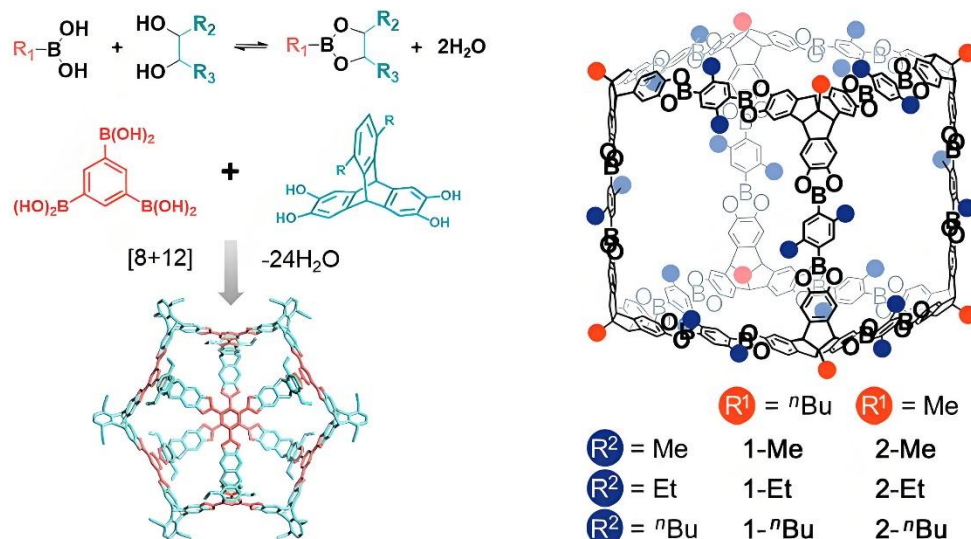


图 1-5 [8+12]构型硼酸酯有机笼合成示意图。

Figure 1-5 Synthesis of [8+12] configuration borate ester POCs.

(3) 基于烯烃/炔烃复分解反应构筑多孔有机笼

烯烃/炔烃复分解反应是一种特殊类型的可逆碳碳键偶联反应，反应过程中通常需要加入金属催化剂。通过烯烃/炔烃复分解反应构筑的 POCs 材料往往具有优越的化学稳定性，并能够保持有机笼形状不变。以卟啉衍生的有机笼为例^[26]，2011 年，克罗拉多大学的张伟教授等人通过炔烃复分解反应成功合成了形状持久的卟啉基有机笼 COP-5，该分子笼对 C₇₀ 的结合亲和力明显高于对 C₆₀ 的结合亲和力，实验结果表明 COP-5 对富勒烯混合物中 C₇₀ 的选择性大于 1000/1。同时，该富勒烯-有机笼复合物在外界酸碱度驱动下的可逆结合和解离使得从富勒烯混合物中分离 C₇₀ 变得简单而高效，这也是首次通过炔烃复分解反应来构建有机分子笼。2013 年，Doonan 教授团队^[18]通过末端炔烃的偶联反应合成了一例完全由碳-碳键构建的有机笼，该有机笼具有较高的热稳定性，在 400 °C 的高温条件下，其结构依然保持完整。烯烃/炔烃复分解反应对于传统的 POCs 材料构筑方法起到了巨大的补充作用，同时对构建大型复杂的超分子结构也具有重要

意义。

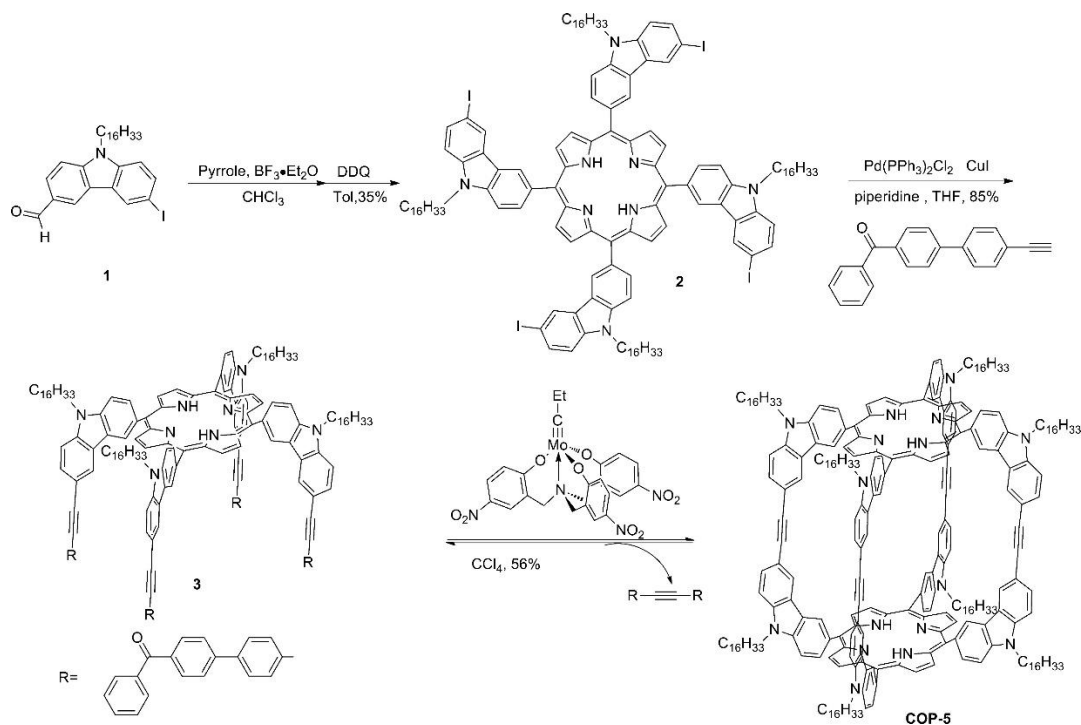


图 1-6 利用炔烃复分解构建有机笼 COP-5。

Figure 1-6 Synthesis of COP-5 by reversible alkyne metathesis.

1.2.2 不可逆反应

不可逆反应用于 POCs 构筑的例子较为少见。典型的不可逆反应包括金属催化的交叉偶联反应、亲核取代反应和叠氮化物-炔环加成反应。2013 年, Rankine 教授等人^[18]使用铜盐来催化两个刚性配体之间的 Eglinton Homocoupling 反应, 最终得到了一种碳-碳 (C-C) 键连接的有机分子笼。由于形成的化学键具有不可逆性, 因此该偶联反应是在高度稀释的条件下进行的, 并使用过量的催化剂来提高产品产率。2015 年, 华中科技大学的张春教授等人^[27]报道了一种由四苯乙烯 (TPE) 功能化单体分子和 2,6-二氯吡啶-3,5-二甲腈构筑的 POCs 材料。该分子笼结构中的 TPE 单元被四个吡啶环锚定, 这极大限制了 TPE 单元中苯环的运动或振动, 然后进一步导致苯环翻转所需的能垒较高。因此, 该分子笼的稀溶液具有较强的荧光性能, 并且该分子笼对二氧化碳还具有良好的吸附能力, 其兼具较高的二氧化碳/氮气吸附选择性。

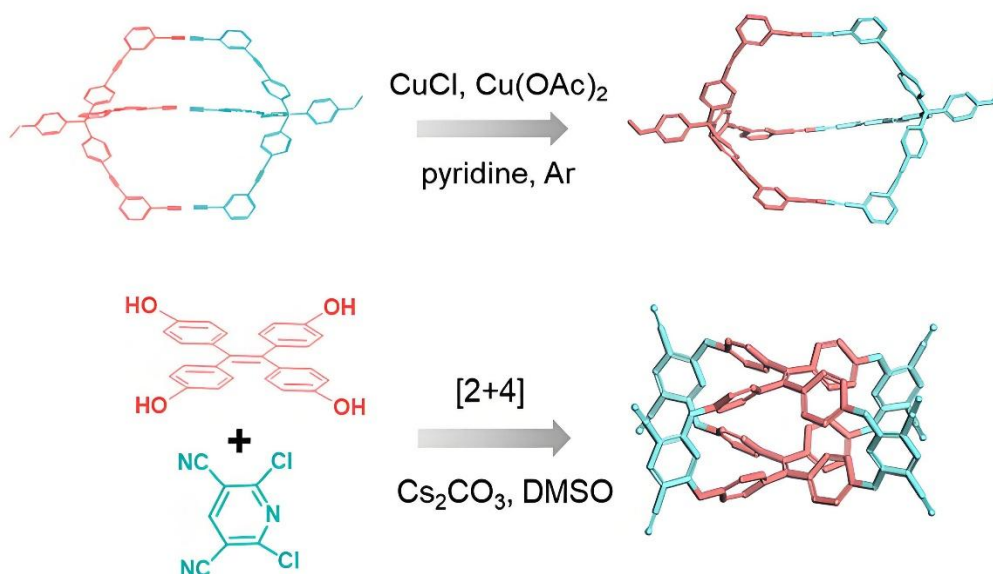


图 1-7 利用不可逆反应构建多孔有机笼。

Figure 1-7 Synthesis of POCs by irreversible reactions.

1.3 多孔有机笼及其复合材料的应用

经过十余年的发展，研究者们目前已成功构建出一系列具有精准可控尺寸、高孔隙率、可定制化构型及兼具溶液加工性的 POCs 材料。借助先进的表征测试手段，POCs 独特的物理化学性质得到了深度挖掘，这也促使其应用领域得以迅速拓展。目前，POCs 已广泛应用于分子识别、气体存储和分离、污染物去除、多孔液体、多相催化以及质子传导等领域。本论文是以间环杯[4]芳烃作为构筑单元来合成 POCs 及其复合材料，并探究其在吸附分离方面的应用。本小节主要介绍 POCs 在气体吸附分离方面的应用研究，以及近年来与 POCs 复合材料相关的应用研究。

1.3.1 多孔有机笼材料的相关应用

与 MOFs、COFs、POPs 等多孔框架材料一样，POCs 材料同样具有高的比表面积，因此在气体吸附分离领域具有潜在的应用价值。不同之处在于，POCs 是由离散分子通过分子间弱相互作用结合而成，这使其孔隙率不仅源于分子笼自身的内部空腔，还来自固态下因分子堆积所产生的外在孔道。这一特性使得

POCs 材料的结构易发生变化, 这些结构变化可能进一步对其在气体吸附和分离应用中的孔隙率及性能产生显著影响。在过去十几年中, POCs 的比表面积从 $624 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 增加至 $3758 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 与此同时, POCs 材料良好的结构和功能调节性使其能够选择性地储存和分离各种气体, 包括二氧化碳、碳氢化合物、惰性气体和同位素气体等。

2010 年, Hang 等人^[28]报道了第一个形状持久的棱柱状分子笼, 其对 CO_2 表现出较大的吸附选择性。此后, Mastalerz 教授等人^[19]又陆续开发出了几种具有 CO_2 吸附选择性的 POCs 材料。2014 年, Cooper 教授等人^[29]报道了一例亚胺连接的四面体 POCs 材料 (CC3), 该分子笼能够有效分离惰性气体氙 (Xe) 和氪 (Kr)。随后, 该课题组还通过微调 CC3 的内部空腔, 于 2016 年^[30]成功实现温室气体六氟化硫 (SF_6) 和 N_2 的分离, 并在 2019 年^[31]成功实现气体同位素混合物 (H_2/D_2) 的分离。国内研究工作者也在该领域开展了大量的研究工作, 例如 Zhang 等人^[32]在 2019 年借助一种具有门开启效应的亚胺基 POCs 材料 (NKPOC-1) 实现了二元或三元碳氢混合物的高效分离。2021 年, Yuan 等人^[33]研发出一种具有良好结构稳定性的 POCs 材料 (CPOC-301), CPOC-301 可从乙烷和乙烯混合物中一步提纯出高纯度乙烯。

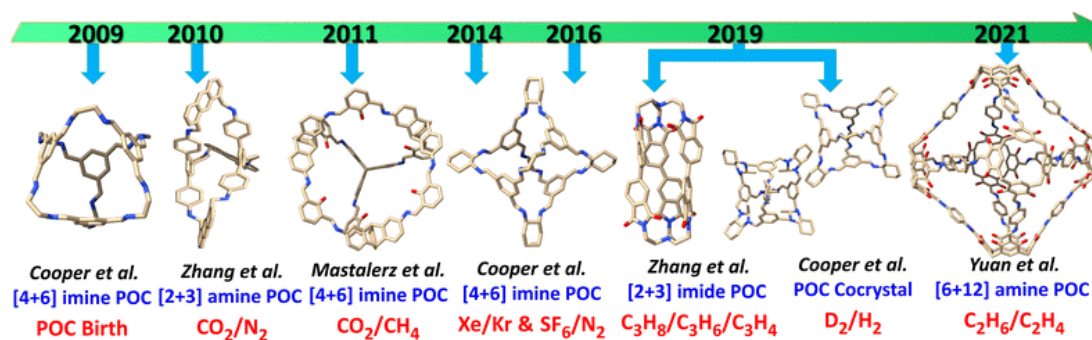


图 1-8 POCs 应用于气体分离的时间轴。

Figure 1-8 Timeline of POCs for gas separation applications.

手性分子笼在自组装过程中可能出现手性自分类现象, 然后进一步对分子笼的气体吸附分离性能产生影响。2021 年, Mastalerz 等人^[36]对 [8+12] 立方构型的水杨亚胺笼进行手性自分类研究, 通过对实验得到的有机笼异构体 (P)-4 和 (M)-4 进行研究发现, 它们二者具有相似的 BET 比表面积, 分别为 $1212 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $1126 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。(P)-4 对于 CO_2/CH_4 混合气体的分离选择性为 7.6, 对于 CO_2/N_2 混合气体的分离选择性为 24.9, 而 (M)-4 对于 CO_2/CH_4 混合气体的分离选择性为

7.4, 对于 CO_2/N_2 混合气体的分离选择性为 24.7。

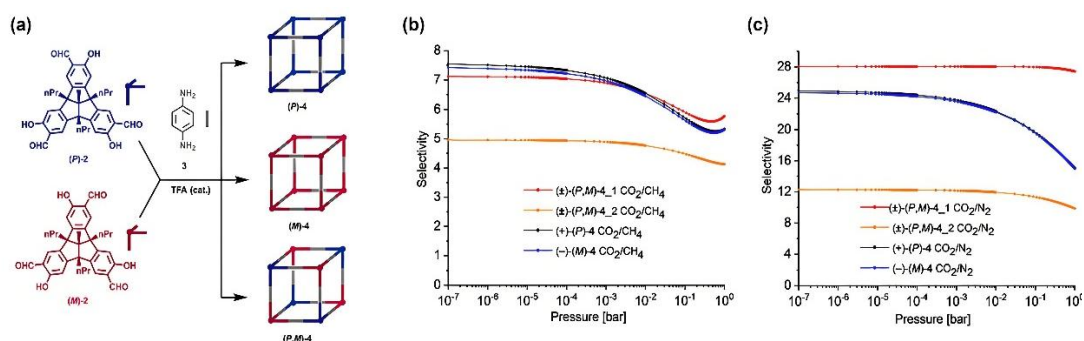


图 1-9 [8+12] 构型有机笼的合成及其分离选择性的对比。

Figure 1-9 Synthesis of [8+12] conformational POCs and comparison of their separation selectivity.

在乙炔生产中，分离杂质气体二氧化碳对获取高纯度乙炔具有重要意义，但由于二氧化碳和乙炔的分子大小及物理性质相近，二者的分离具有一定困难。2021年，Yuan 等人^[34]制备了一种灯笼状 POCs 材料（CPOC-101），CPOC-101 能够表现出不同的溶剂多相性。通过 77 K 条件下的氮气吸附测试发现，甲苯/氯仿溶剂中结晶获得的 CPOC-101 α 比表面积高达 $406 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，远高于 CPOC-101 的其他溶剂晶型。最重要的是，CPOC-101 α 表现出比其他溶剂晶型（如 CPOC-101 β ）更高的 C_2H_2 和 CO_2 的吸附性能，并且能够实现 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$ 混合气体的高效分离。

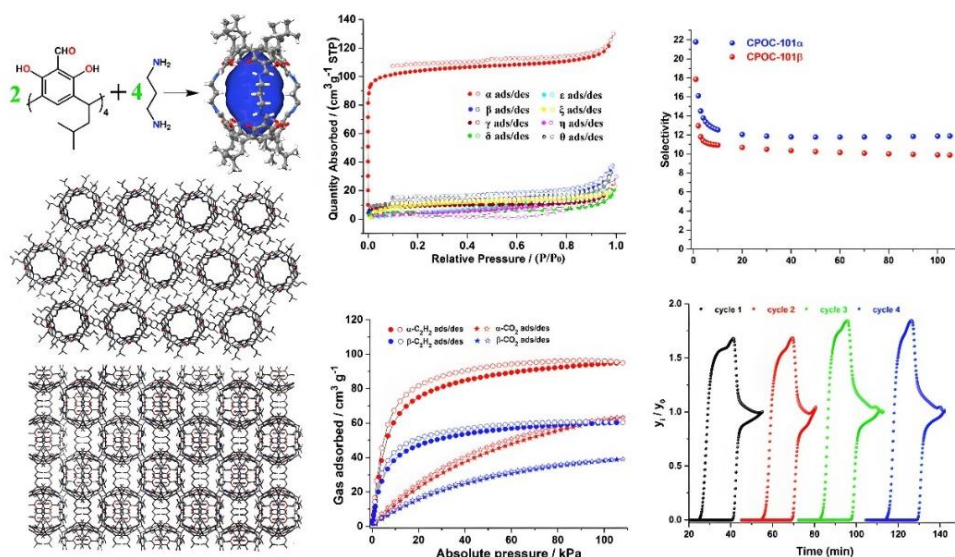


图 1-10 CPOC-101 的合成及对乙炔和二氧化碳的吸附/分离示意图。

Figure 1-10 Synthesis and gas adsorption and separation of C_2H_2 and CO_2 for CPOC-101.

2019 年，南开大学的张振杰教授课题组^[37]报道了一例[2+3]构型的酰亚胺基有机笼（NKPOC-1）。研究发现 NKPOC-1 呈现出客体诱导的吸附行为，多种气体能够诱导活化的 NKPOC-1 晶体在“封闭”无孔相（ α ）与两个“开放”多孔相（ β 和 γ ）之间可逆转换。值得关注的是，NKPOC-1- α 对丙烯和丙烷表现出明显的吸附选择性。气体穿透实验表明，NKPOC-1- α 对 C_3H_4/C_3H_6 和 C_3H_4/C_3H_8 混合气体表现出良好的分离性能，并且能够从三元混合气体 $C_3H_4/C_3H_6/C_3H_8$ （2:1:1，V/V/V）中高效去除 C_3H_4 。

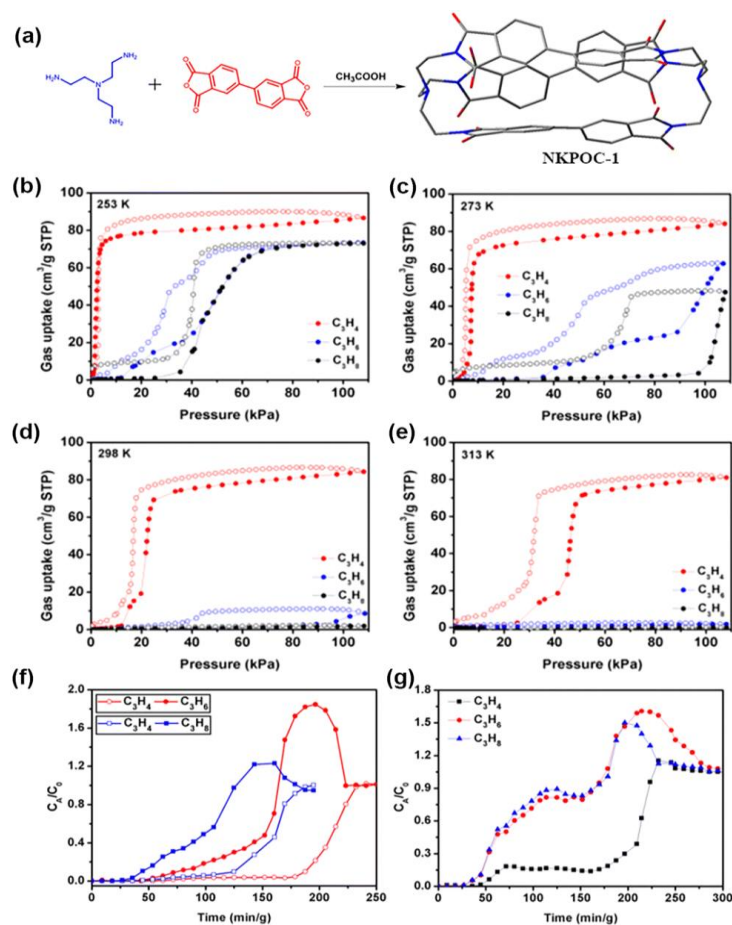


图 1-12 NKPOC-1 的合成及气体吸附分离性能测试。

Figure 1-12 Synthesis of NKPOC-1 and testing of gas adsorption and separation properties.

2022 年，Mastalerz 教授等人^[35]报道了三种同构的[2+3]灯笼形 POCs 材料（H 笼、HF 笼和 F 笼）。三种 POCs 材料的主要区别在于侧链的氟化程度不同，H 笼具有非氟化的正丁基链，HF 笼具有部分氟化的正丁基链，而 F 笼则具有完全氟化的正丁基链。通过测试上述 POCs 材料的气体吸附行为差异，研究人员发现 F 笼对环状四氟丁烷（ $c-C_4F_8$ ）和氮气（ N_2 ）具有优异的吸附选择性，并且能

够有效地从二者的混合物中分离出 $c\text{-C}_4\text{F}_8$ 。相比之下，H 笼和 HF 笼对不同类型氟代烷烃的吸附性能和吸附选择性都相对较差。这项研究有助于理解氟化程度对 POCs 材料吸附分离性能的影响机制，并为设计具有特定气体吸附性能的材料提供了重要的参考。

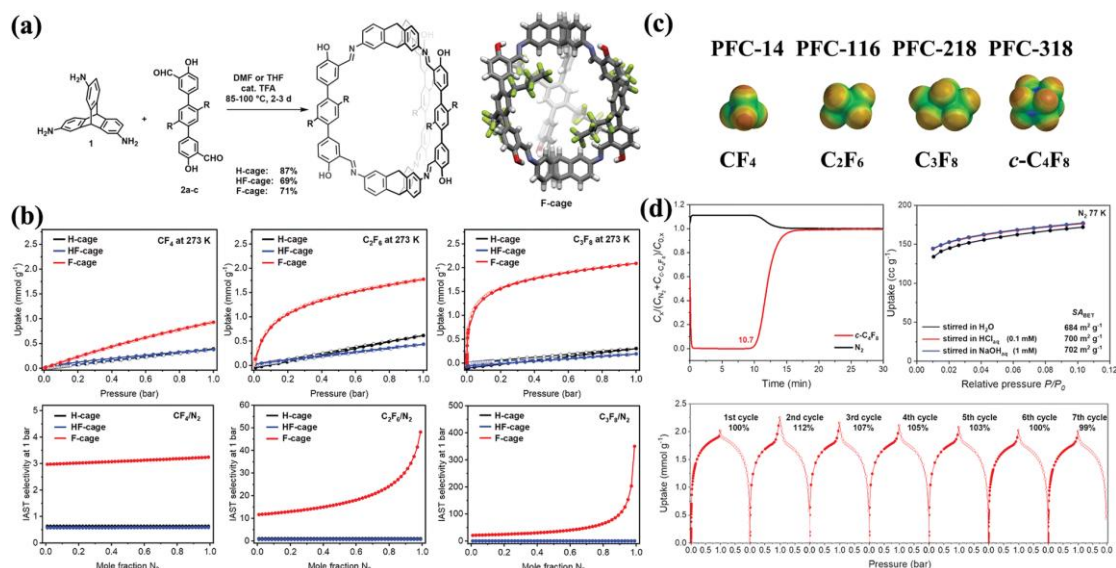


图 1-13 不同氟化程度 POCs 的合成及气体吸附分离性能测试。

Figure 1-13 Synthesis of POCs with different degrees of fluorination and testing of gas adsorption and separation performance.

1.3.2 有机笼复合材料的相关应用

有机笼复合材料是指将有机分子笼与其他功能性材料（如金属纳米颗粒、碳材料、高分子聚合物等）通过物理/化学作用复合而成的杂化体系，其在能源和环境领域也具有巨大的应用潜力。2018年，Gewirth教授团队^[38]针对传统液态电解质存在易燃泄露、锂枝晶生长等安全隐患，开发了基于 POCs 材料的固态-液态电解质纳米复合材料（SLEN），该材料创造性地将液态电解质封装在 POCs 的孔道中，通过分子级结构设计实现性能突破。实验结果表明，该复合材料在具有优异氧化稳定性的同时，还可以有效抑制锂枝晶的穿刺，最终离子电导率达到了 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，这对于锂离子电池来说是一个相当高的数值，同时也表明有机笼复合材料在电化学储能应用中的巨大潜力。

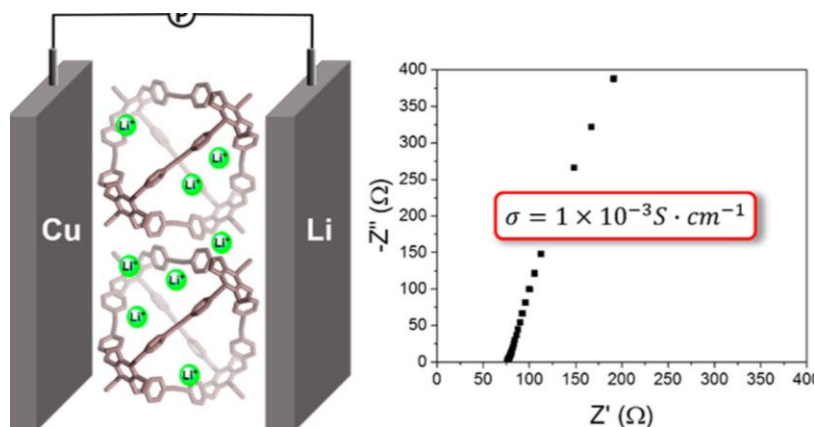


图 1-14 SLEN 材料的概念及其电导率。

Figure 1-14 Concept of SLEN materials and their conductivity.

酮-烯胺有机笼复合材料在储能领域也展现出了巨大潜力，基于动态共价键构筑的酮-烯胺有机笼凭借可调节的空腔尺寸和丰富的氮/氧活性位点成为高性能正极材料的理想候选者。2022 年，Wang 等人^[39]通过将 C60 封装在 POCs 材料空腔中，得到了一种新型复合材料 C₆₀@POC，该复合材料能够实现太阳能的高效转换和存储，并进一步应用于光辅助充放电的有机锂电池中。2023 年，Yuan 教授课题组^[40]设计开发了两种有机笼复合材料（CPOC-301-S/HPOC-401-S），并将它们应用于锂-硫电池。由两种复合材料制备的锂-硫电池不仅具有较高的比容量，而且展现出优异的循环可逆性和稳定性。

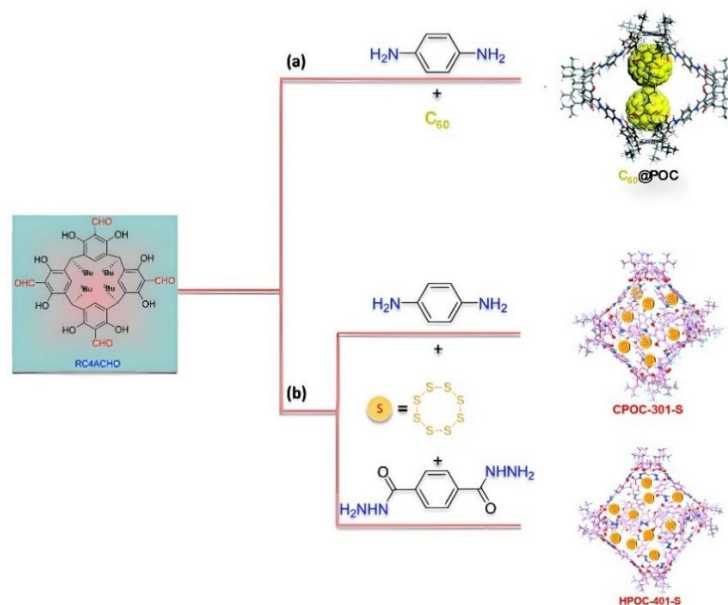


图 1-15 两种 POCs 复合材料的合成路线: (a) 加入 C60 的 POCs 和 (b) 加入单质硫的 POCs。

Figure 1-15 Synthesis routes of two POCs composites: (a) POCs with added C60 and (b) POCs with added sulphur.

除电化学领域，有机笼复合材料也常用于分子/离子筛膜的制备，然后应用于分子或离子的高效分离和传输。2024 年，Zhu 课题组^[41]将分子笼 CC19 作为功能性多孔填料，通过界面聚合技术来调控纳米复合材料膜的表面性能。研究发现，CC19 的加入能够有效提高膜的孔隙率，并降低膜的交联密度。由于 CC19 填料与聚酰胺基质的协同作用，得到的复合膜显著提升了对单价盐和二价盐的渗透性，该研究作为设计合成高渗透性的离子分离纳滤膜提供了一种新的思路，并为水处理、食品加工等行业中的分离问题提供借鉴和参考。

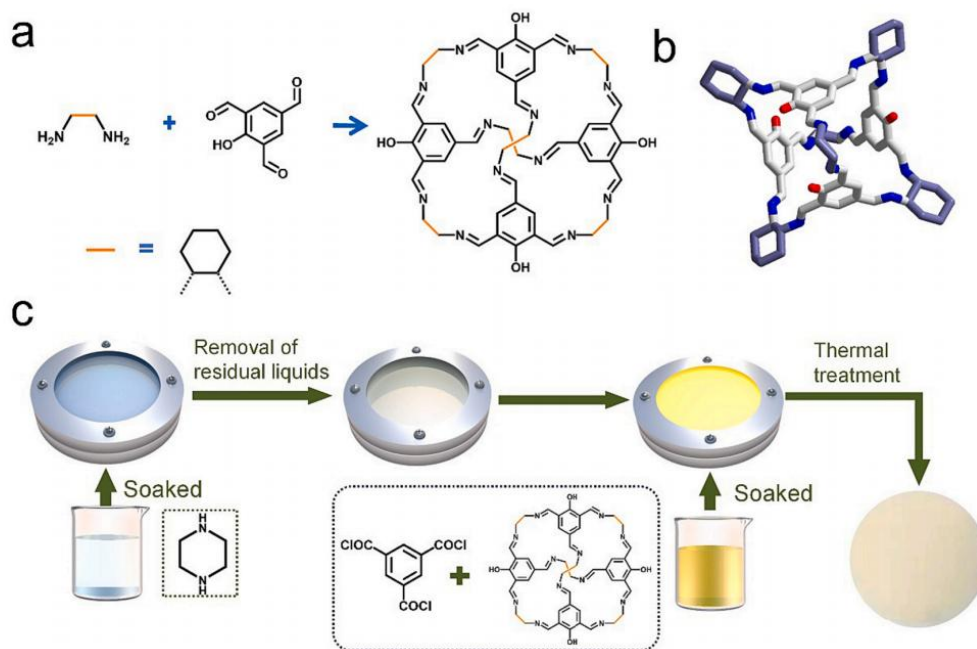


图 1-16 (a) CC19 的化学合成，(b) CC19 的三维晶体结构，(c) CC19-TFN 膜的制备过程示意图。

Figure 1-16 (a) Chemical synthesis of CC19, (b) 3D crystalline structure of CC19, (c) schematic of preparation process of CC19-TFN membranes.

有机笼复合材料还可以应用于光催化领域。2023 年，Wei 课题组^[42]开发了一种新型的自组装光催化剂，该催化剂由高催化活性的钯纳米颗粒和 POCs 材料结合得到。在光敏剂和牺牲剂存在下，该催化剂能将低浓度的二氧化碳光催化还原为甲烷，钯纳米颗粒在二氧化碳向甲烷的高选择性转化过程中起到了至关重要的作用。POCs 材料对钯纳米颗粒的封装不仅提高了催化剂的活性，还增强

了其催化稳定性。在最优反应条件下，该复合催化剂展现出了高达 $78.5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的催化产率和 98 % 的催化选择性。这项研究提供了一种通过整合 POCs 材料和金属纳米颗粒来制备高催化活性和高选择性催化剂的设计合成策略。

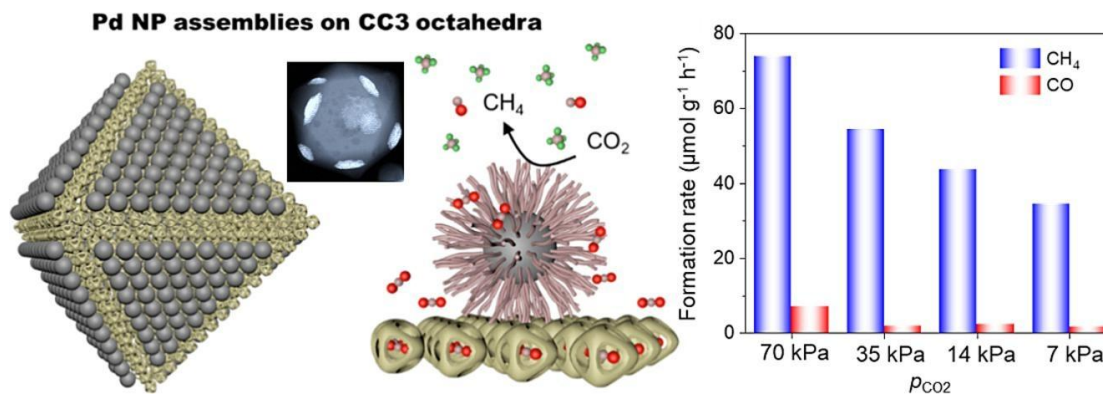


图 1-17 自组装催化剂示意图及其在低浓度 CO_2 条件下的选择性和活性。

Figure 1-17 Schematic diagram of the self-assembled catalyst and its selectivity and activity at low CO_2 concentrations.

在有害气体吸附方面，有机笼复合材料也具有一定的优势，2018 年，Lively 课题组^[43]基于有机笼材料独特的多孔结构优势，以 POC 作为多孔支撑物，选用甲基化聚乙烯亚胺（mPEI）作为吸附相，成功制备出一种新型有机笼复合材料。该复合材料不仅可以对于低浓度的 SO_2 （200 ppm）进行有效的吸附，同时在连续循环使用超 10 次，其吸附性能未出现明显的降低，表现出优异的吸附稳定性。

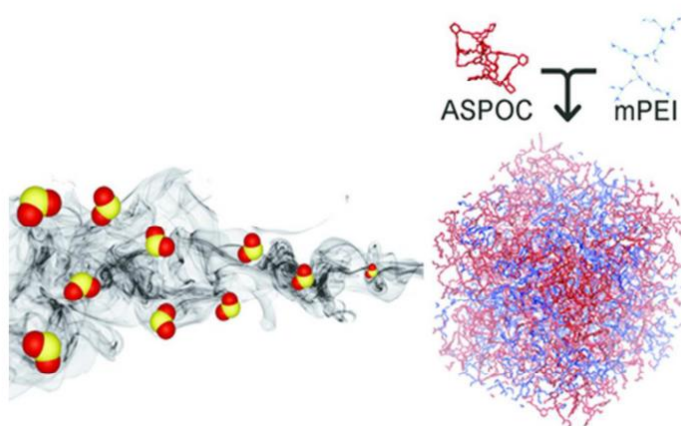


图 1-18 ASPOC 复合材料的制备及吸附示意图。

Figure 1-18 Schematic of preparation and adsorption of ASPOC-based composites.

除了上述应用外，有机笼复合材料还可以用于有害物质碘的吸附。2022 年，

孙建科教授团队^[44]制备出一种基于有机笼 CC3 的复合材料 (PIL@CC3)。实验表明, 该复合材料对于碘具有较高的吸附性能, 最高能达到 980 mg g^{-1} , 相比原始的 PIL 材料 (99 mg g^{-1}) 以及 CC3 的结晶粉末 (662 mg g^{-1}), 均具有明显优势。该研究成果也为构建用于去除有毒蒸气的有机笼复合材料, 提供了一种崭新的思路和方法。

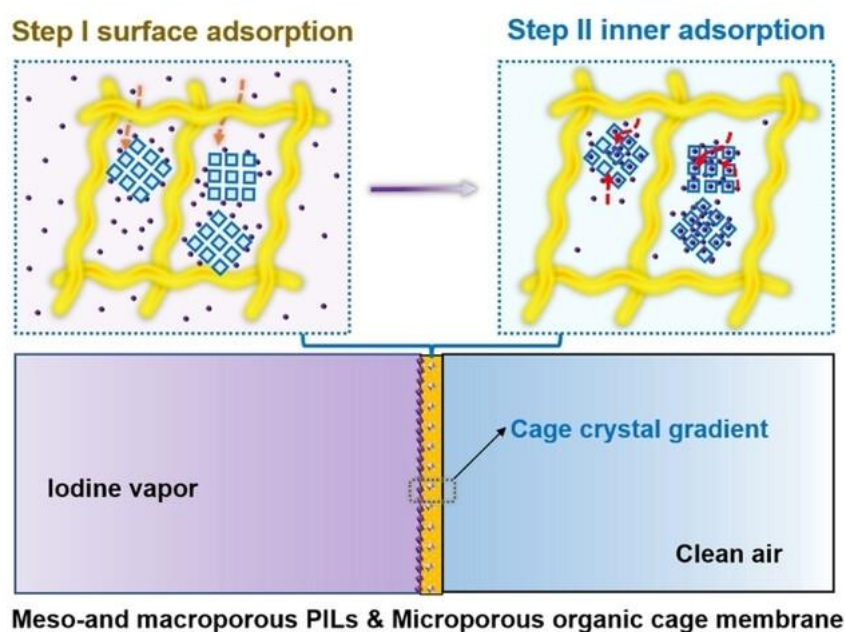


图 1-19 复合材料 (PIL@CC3) 的吸附机理。

Figure 1-19 Adsorption mechanism of composite material (PIL@CC3).

尽管有机笼复合材料在多领域的研究已取得阶段性进展, 但在吸附分离领域, 其技术开发与应用仍处于起步阶段。有机笼材料固有的粉末状形态, 使其在实际应用中面临多重技术壁垒如: 成型加工困难、分离回收效率低、规模化应用成本高等问题。这些技术瓶颈的存在, 使得有机笼复合材料在吸附分离领域的研究与应用仍存在明显缺口, 亟待通过创新材料设计与制备工艺突破现有困境。

1.4 选题依据及研究内容

作为一类新型的多孔有机分子材料，多孔有机笼得到了国内外科研工作者的广泛关注。在过去的十几年里，POCs 材料得到了快速发展。研究者们不仅关注不同结构特性有机笼的设计合成，而且更加注重 POCs 材料的性能研究。结合当前社会发展面临的日益严峻的能源和环境问题，并借鉴间环杯[4]芳烃基 POCs 材料的前期研究工作。本论文拟设计合成新型的 POCs 材料及 POCs 复合材料，并深入探究它们在油水分离和气体吸附分离领域的应用，本论文的具体研究内容分为以下两个部分：

(1) 通过醛基化间环杯[4]芳烃 (C4RACHO) 和 2,2'-双(三氟甲基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺 (TFMB) 之间的自组装反应制备了一种具有超疏水性能的 POCs 材料 (CPOC-302-CF₃)。CPOC-302-CF₃ 在三聚氰胺海绵 (MS) 表面原位生长可顺利得到复合材料 MS@POCs。该复合材料具有良好的疏水亲油特性，对常见的有机溶剂均表现出较高的吸附能力，且历经 15 次连续的吸附-解吸循环实验后，MS@POCs 依旧能保持其良好的吸附性能。此外，MS@POCs 还可以用于分离不同类型的油水混合物，最高分离效率可达 99.8 %。对于油包水乳液，MS@POCs 同样能够实现高效的油水分离。实验结果表明，MS@POCs 复合材料在油水分离领域具有良好的应用前景。

(2) 利用三胺配体与 C4RACHO 进行自组装反应，成功制备出具有[2+4]构型的 POCs 材料 (CPOC-108-NH₂)。CPOC-108-NH₂ 空腔中存在四个未反应的氨基官能团，从而实现分子笼空腔化学环境的有效调控。气体吸附实验表明，CPOC-108-NH₂ 与无取代的分子笼 (CPOC-108) 相比表现出显著增强的乙炔和二氧化碳吸附性能，并且其对乙炔/二氧化碳的吸附选择性也要明显高于 CPOC-108。更重要的是，CPOC-108-NH₂ 能够有效实现 C₂H₂/CO₂ (50:50) 混合气体的分离，分离时间可达 18.3 min g⁻¹，而 CPOC-108 的分离性能相对较差。本研究为通过精确调控 POCs 材料的空腔微环境来调节有机笼的气体吸附分离性能提供了重要参考，也为 POCs 材料在气体吸附分离领域的应用奠定基础。

第 2 章 疏水性多孔有机笼修饰的三聚氰胺海绵用于油水分离

2.1 引言

石油泄漏在石油的开采、运输和使用过程中时常发生，对周边水体环境造成严重污染，并对人类的生存和发展构成严重威胁。因此，有效处理含油废水对于环境保护和资源回收利用都具有重要意义。传统溢油处理方法（包括生物降解、原位燃烧、固化和撇油器收集等）存在明显弊端，比如回收效率低、耗费时间长、能耗较高，并且可能造成二次污染^[45, 46]。相比之下，利用吸附剂来处理含油废水具有环保和可回收的特点，被认为是一种很有潜力的含油废水净化方法^[47-50]。为了提高吸附剂的吸附能力和分离效率，研究人员已经开发出多种先进的多孔材料用于实现高效的油水分离^[51-56]，如金属有机框架（MOFs）、共价有机框架（COFs）和多孔有机聚合物（POPs）等。然而，这些材料在结构稳定性、可加工性以及经济规模方面还存在一定的局限性。因此，开发吸附能力强、稳定性高且具有经济效益的吸附剂是目前实现高效油水分离的前提条件^[34, 57-61]。

多孔有机笼作为一类新型的有机多孔材料，是由刚性有机构筑单元通过定向组装形成的离散型多孔材料，其分子空腔兼具固有孔隙率和客体可及性。POCs 材料的结构特性使其在溶液加工、原位再生以及精准功能化方面展现出独特优势^[11]。近年来，研究者们已经开发出一系列具有不同几何构型和自组装形式的 POCs 材料，这些材料在气体吸附/分离、选择性分子识别及超分子催化等领域表现出潜在的应用潜力。在油水分离领域，POCs 因其高比表面积和良好的结构可修饰性被视为理想的吸附剂候选材料。然而，结晶 POCs 材料往往呈粉末状，加工性和可回收性较差，这在一定程度上限制了 POCs 在油水分离领域的应用。为了解决这一问题，可以将 POCs 修饰到其他多孔基材中，以提高其在油水分离中的适用性。通过这种方法，可以充分发挥 POCs 材料的结构优势，同时克服其加工性和可回收性的局限，为 POCs 在油水分离领域的

应用提供一种有效且环保的解决方案。

三聚氰胺海绵 (MS) 具有低密度、高孔隙率、高弹性和低成本等优点, 是一种理想的复合材料基材^[61-64]。在油水分离领域, 对 MS 进行疏水改性已成为提升其吸附容量和分离效率的一种有效策略。然而, 目前报道的对 MS 进行改性的功能材料普遍存在稳定性不足、制备工艺复杂和成本较高等问题, 这大大降低了它们的实际应用价值^[65-68]。基于此, 我们采用一锅法合成策略, 将 MS 作为基底材料, 在其内部及表面原位生长超疏水性 POCs 材料 (CPOC-302-CF₃), 从而成功制备出一种基于 MS 的复合材料 MS@POCs。凭借 CPOC-302-CF₃ 的强疏水性和 MS 的优良骨架结构, MS@POCs 表现出良好疏水性能, 并对多种有机溶剂表现出较高的吸附能力。当 MS@POCs 作为填充材料应用于油水分离时, 其能够实现多种油水混合物的高效分离, 最高分离效率可达 99.8 %。此外, 本研究还评估了 MS@POCs 对表面活性剂稳定的油包水乳液的分离性能。

2.2 实验部分

2.2.1 实验仪器

表 2-1 实验仪器。

Table 2-1 Experiment instrument.

名称	型号	生产厂家
X 射线衍射仪	D8	德国 Bruker 公司
分析天平	BSA124S	德国赛多利斯公司
气体吸附仪	ASAP2020 Plus	美国 Micrometrics 公司
核磁共振波谱仪	AVANCE NEO-500	德国 Bruker 公司
质谱仪	MaXis™ 4G	德国 Bruker 公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRPresting21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	CIQTEK SEM3200A	国仪量子
接触角仪	SL250	美国 KINO 公司
纯水机	Smart-S15	上海和泰仪器有限公司

电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9410A	上海精宏试验设备有限公司
超声波清洗器	KQ3200E	昆山超声仪器有限公司
卡尔费休水分测定仪	852	瑞士万通

2.2.2 实验试剂

表 2-2 实验试剂。

Table 2-2 Experiment materials.

名称	试剂规格	生产厂家
异戊醛	100 g	安耐吉
间苯二酚	500 g	国药集团
六次亚甲基四胺	500 g	国药集团
4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯	50 g	上海毕得
三聚氰胺海绵	常规	濮阳新材料有限公司
1-甲基-2-吡咯烷酮	500 mL	国药集团
氯苯	500 mL	国药集团
无水甲醇	500 mL	国药集团
浓盐酸	500 mL	国药集团
三氟乙酸	100 mL	安耐吉
硝基苯	500 mL	国药集团

2.2.3 材料合成

(1) 醛基化间环杯[4]芳烃 (C4RACHO) 的合成

将间苯二酚 (33 g, 30 mmol)、乙醇 (285 mL) 和水 (15 mL) 加入三颈圆底烧瓶 (1 L) 中, 在 15 °C 下搅拌 10 分钟。向混合物中加入 75 mL 浓盐酸, 随后在冰水浴环境下将异戊醛 (25.8 g, 30 mmol) 慢慢滴入混合物中。当异戊醛滴加完毕后, 将冰水浴改完油浴加热, 加热温度为 65 °C, 反应时间为 12 h。反应结束后, 过滤沉淀物并用少量乙醇洗涤, 然后放置在真空烘箱中干燥 12 h 即可获得橙黄色粉末状的间苯二酚杯[4]芳烃。随后, 称取 6 g 的间苯二酚杯[4]芳烃和 8 g 的六次甲基四胺置于 100 mL 的耐压反应瓶中, 然后加入 50 mL 的三氟

乙酸。将反应瓶放置在 120 °C 的油浴锅中加热搅拌 8 h，反应结束后冷却至室温；将反应液与 250 mL 氯仿和 250 mL 盐酸（1mol/L）溶液混合，快速搅拌 12 h，然后进行分液。分离出的水相再用氯仿进行多次萃取，合并有机相并在真空条件下除去溶剂得到粗产品。最后，用丙酮对粗产品进行洗涤，然后抽滤并在 60 °C 下真空干燥，即可得到醛基化间环杯[4]芳烃（C4RACHO）^[69]，产物为黄色固体粉末，其产率约为 54 %。¹H NMR (DMSO-*d*₆/500 MHz): δ 10.90 (bs, 8H), 10.12 (s, 4H), 7.32 (s, 4H), 4.71 (t, 4H), 1.81 (t, 8H), 1.40 (m, 4H), 0.84 (d, 24H).

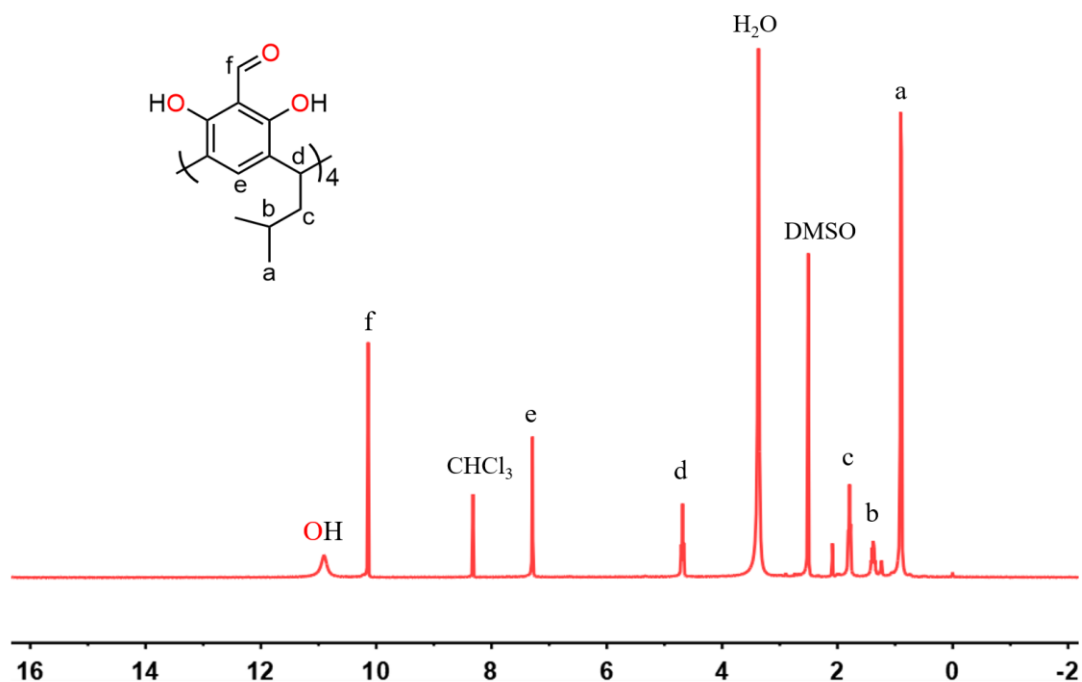


图 2-1 C4RACHO 的核磁氢谱图谱。

Figure 2-1 ¹H NMR spectrum of C4RACHO sample.

（2）有机笼 CPOC-302-CF₃ 的合成

将 C4RACHO（0.025 mmol, 21 mg）和 4,4'-二氨基-2,2'-双（三氟甲基）联苯（TFMB）（0.033 mmol, 10 mg）加入 1-甲基-2-吡咯烷酮（2 mL）、氯苯（1 mL）和甲醇（1.5 mL）的混合溶液中。将混合物密封在 10 mL 玻璃瓶中，在 80 °C 下加热 12 h，在此期间形成红色块状晶体（如图 2-3 所示）。通过过滤收集晶体，并用甲醇洗涤三次，将获得的晶体进一步浸泡在甲醇中交换两天，然后在 100 °C 真空条件下活化 12 h，即可得到 CPOC-301-CF₃ 样品，产率约为 69 %

(3) 复合材料 MS@POCs 的合成

将 C4RACHO (0.05 mmol, 42 mg) 和 TFMB (0.066 mmol, 20 mg) 溶解在 4.0 mL 1-甲基-2-吡咯烷酮、2.0 mL 氯苯和 3.0 mL 甲醇的混合溶液中。然后, 将清洗烘干后的三聚氰胺海绵 (2cm × 2cm × 2cm) 加入上述混合溶液中。将混合物密封在 25 mL 的玻璃小瓶中, 反应在 80 °C 下保持 18 h, 冷却至室温后, 挤压海绵以去除多余的反应溶液。最后, 将改性海绵在 60 °C 下真空干燥 8 h, 得到复合材料 MS@POCs。

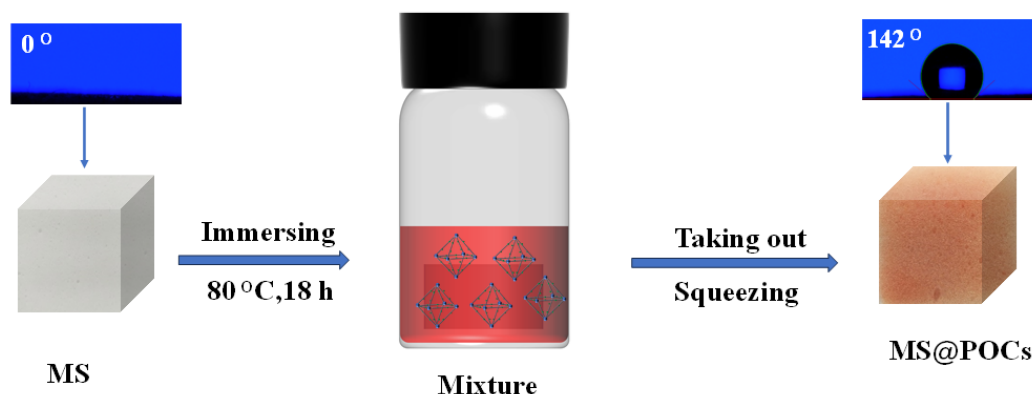


图 2-2 MS@POCs 复合材料的合成示意图。

Figure 2-2 MS@POCs Schematic diagram of composite material synthesis.

(4) 制备油水混合物和表面活性剂稳定的油包水乳液

油水混合物是通过简单地混合有机溶剂和去离子水来制备的。将水和甲苯以 1:100 (V/V) 混合制备稳定的微/纳米级油包水乳液, Span-80 添加量为 2 mg/mL, 然后在室温下对该混合物超声处理 6 h, 所得乳液能稳定两周以上, 无沉淀或破乳现象发生。

2.2.4 吸附分离测试

(1) MS@POCs 吸附容量及重复利用性测试

将 MS@POCs 充分浸入到不同有机溶剂之中, 以便评估其对各类有机溶剂的吸附性能。具体操作如下: 将尺寸为 (1cm × 1cm × 1cm) 的 MS@POCs 样品浸入到各种有机试剂中保持 30 秒后取出, 放置在滤网上静置 1 分钟, 然后进行重量测量, 每组至少进行三次重复实验以获得平均吸附数据。还可以通过浸泡-挤压-干燥的方法来评价 MS@POCs 的重复利用性能。在实验过程中, 有机溶剂

使用油红 O 染料染成红色，水则用亚甲蓝染成蓝色，以便获得更好的视觉效果。最终的吸油能力 Q (mg/mg) 依据公式 (1) 进行计算：

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

其中 m_1 (mg) 和 m_2 (mg) 是 MS@POCs 在吸附实验前后的质量，为评估 MS@POCs 的重复利用性能，连续进行了 15 次氯仿吸附实验。每次吸附完成后，先通过挤压去除 MS@POCs 内部的大量氯仿，后将其置于 60 °C 下干燥 12 h，确保氯仿被完全去除后再进行下一轮吸附实验。

(2) MS@POCs 的油水分离性能测试

油水混合物分离实验分为吸附驱动和重力驱动两部分，采用简单的自制装置作为连续分离系统，以实现连续油水分离。如图 2-17 (a)、(b) 所示，吸附驱动时，软管的一端填充 MS@POCs，然后浸入至油水混合物中；软管的另一端与空烧杯相连。在真空泵吸力作用下，油相流经 MS@POCs 被持续输送至烧杯内收集，从而实现油水混合物的分离。在重力驱动分离过程中，将 MS@POCs 固定为过滤装置的中间过滤层，借助其疏水亲油特性，油相可以顺利通过，而水相则留存在过滤层上方，从而达到油水混合物分离的目的。实验过程中，油相被油红 O 染料染成红色，水相被亚甲蓝染成蓝色。分离实验根据公式 (2) 计算分离效率 (E_{ff})。

$$E_{ff} = \frac{m_4}{m_3} \times 100 \% \quad (2)$$

其中 m_3 和 m_4 分别是分离前后的水质量。

(3) MS@POCs 破乳效率测试

将制备好的乳剂倒入重力驱动分离装置中，在重力作用下通过由 MS@POCs 制备的过滤层，从而达到破乳的效果。破乳前后液体的含水量 (C_0 和 C_1) 通过卡尔费休水分测定仪测定，分离效率 (E_{ff}) 使用以下公式计算

$$E_{ff} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \% \quad (3)$$

其中 C_0 和 C_1 分别是乳液破乳前后液体的含水量。

2.3 结果和讨论

2.3.1 CPOC-302-CF₃ 的相关表征和分析

(1) CPOC-302-CF₃ 的晶体图片

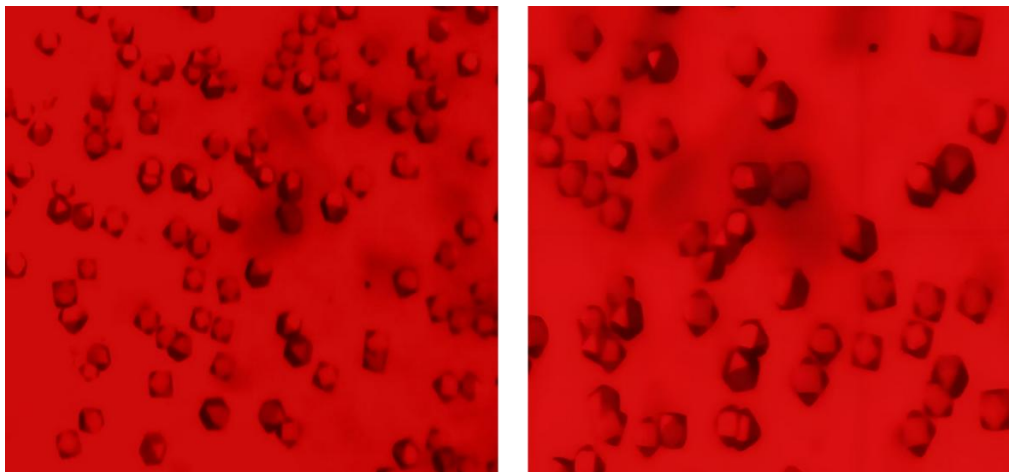


图 2-3 光学显微镜下 CPOC-302-CF₃ 的晶体图片。

Figure 2-3 Optical microscopy images of crystalline samples for CPOC- 302-CF₃.

(2) CPOC-302-CF₃ 的核磁数据

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 15.75 (s, 1H), 10.31 (s, 1H), 9.19 (s, 1H), 7.26-7.60 (m, 4H), 4.66 (t, 1H), 2.16 (d, 2H), 1.59 (m, 1H), 1.06 (t, 6H).

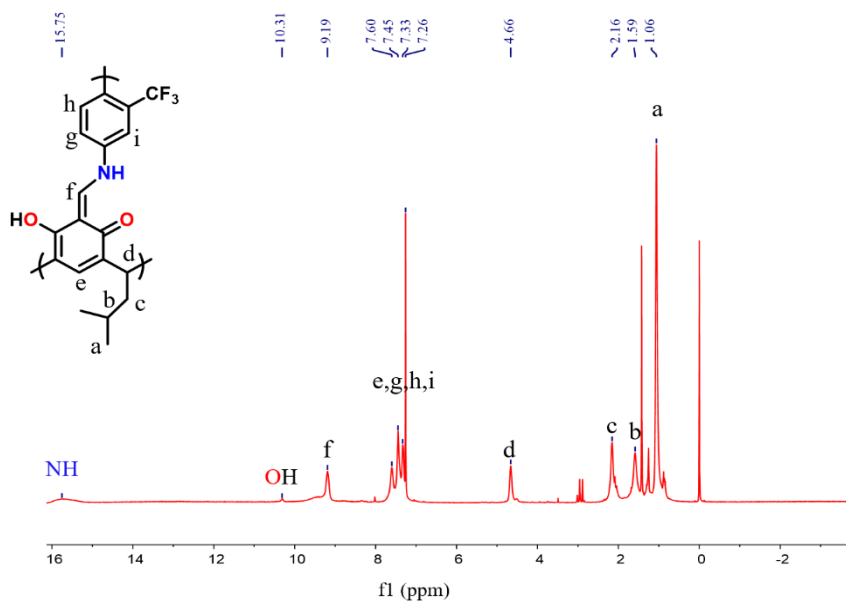
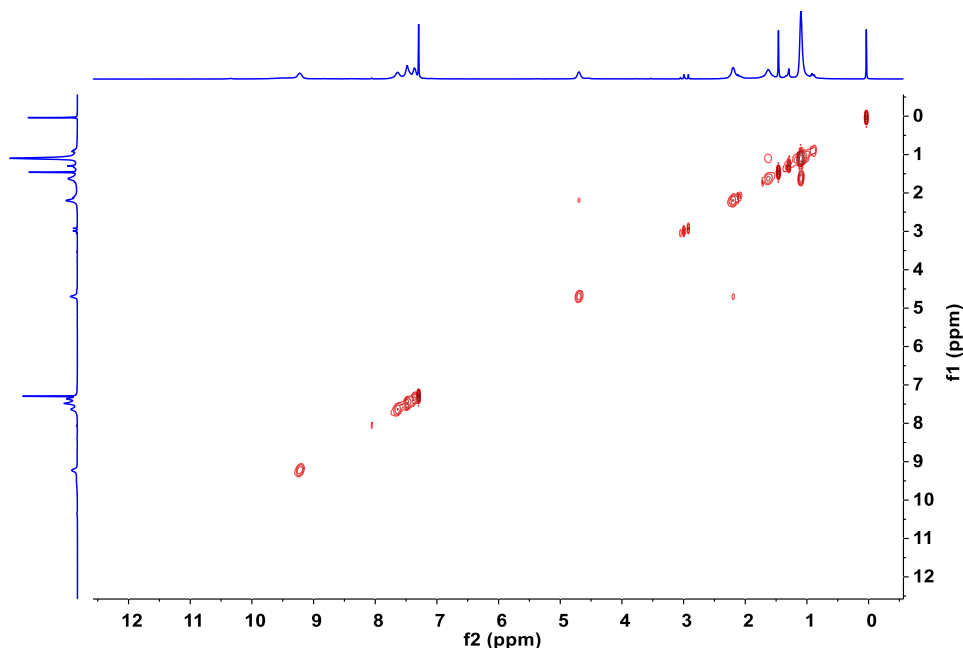


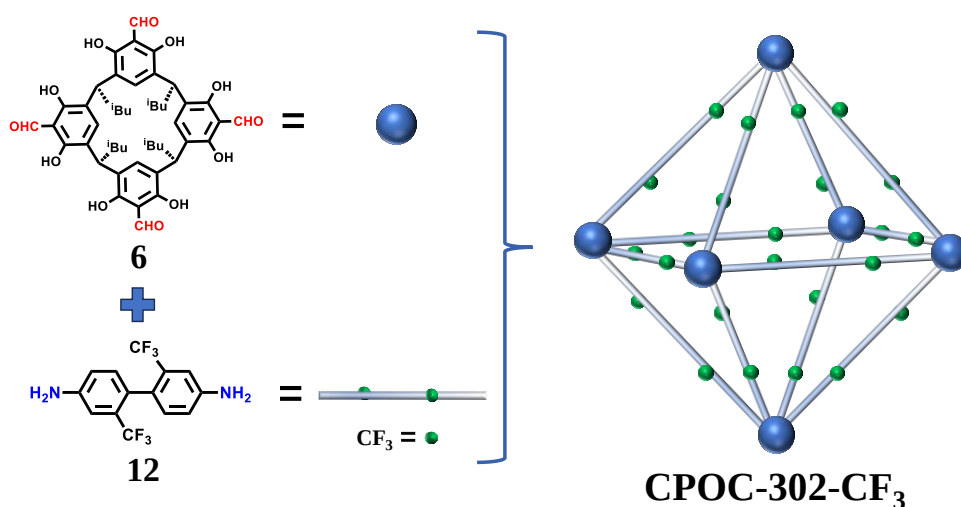
图 2-4 CPOC-302-CF₃ 的 ¹H NMR 光谱图。

Figure 2-4 ¹H NMR of CPOC-302-CF₃.

图 2-5 CPOC-302-CF₃的 ¹H-¹H COSY NMR 光谱图。Figure 2-5 ¹H-¹H COSY NMR Spectrum of CPOC-302-CF₃.

(3) CPOC-302-CF₃的高分辨质谱图和 N₂吸附性能测试

线性二胺配体 (TFMB) 与 C4RACHO 的自组装反应顺利得到六聚八面体笼 CPOC-302-CF₃ (结构模型如图 2-6 所示)。CPOC-302-CF₃ 的电喷雾电离飞行时间质谱 (ESI-TOF-MS) 测试表明, [M+8H]⁸⁺离子在质荷比 (m/z) 为 1044.9871 处出现, 该实验测定值与理论计算值 (1044.9899) 高度吻合, 从而证实 CPOC-302-CF₃ 确实为六聚八面体构型的分子笼。

图 2-6 [6+12]六聚体笼 CPOC-302-CF₃的合成与结构模型。Figure 2-6 The synthesis and structure model of [6+12] hexameric cage CPOC-302-CF₃.

随后测试了 CPOC-302-CF₃ 在 77 K 条件下的 N₂ 吸附性能。具体操作如下，首先，将 CPOC-302-CF₃ 样品置于无水甲醇中，每 24 h 进行 6 次溶剂交换，总共持续三天。随后过滤样品，并将样品在 100 °C 真空条件下进行活化，随后将活化样品进行 77 K 条件下的 N₂ 吸附测试。如图 2-7 所示，CPOC-302-CF₃ 呈现典型的 I-型吸附-脱附等温线，证明该 POCs 材料具有微孔结构，其最大氮气吸附量为 632 cm³ g⁻¹，采用 BET 方程计算得出，CPOC-302-CF₃ 的比表面积为 1782 m² g⁻¹。

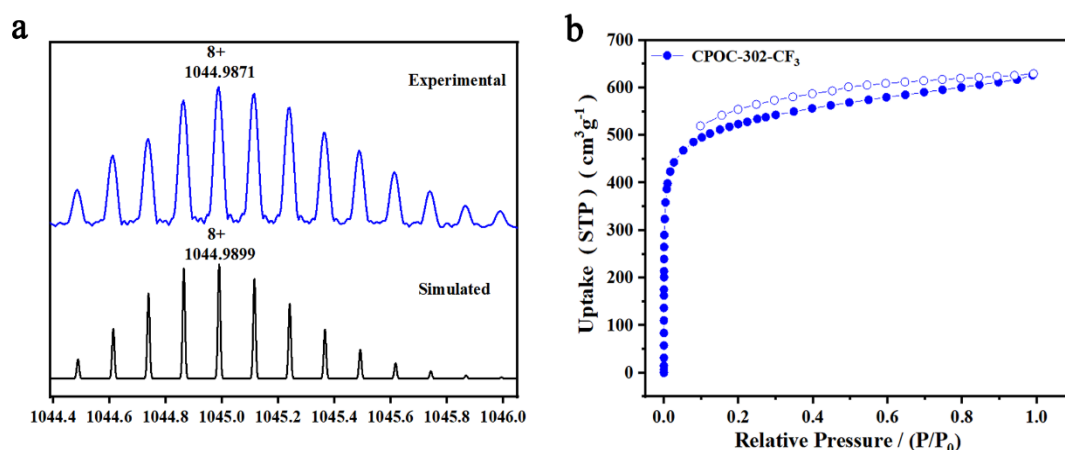


图 2-7 (a) CPOC-302-CF₃ 的实验质谱图及其模拟质谱图, (b) CPOC-302-CF₃ 在 77 K N₂ 下的吸附等温线。

Figure 2-7 (a) ESI-TOF-MS spectrum of CPOC-302-CF₃, (b) N₂ sorption isotherm of CPOC-302-CF₃ at 77 K.

(4) CPOC-302-CF₃ 的热重和粉末衍射分析

通过热重分析 (TGA) 表征了 CPOC-302-CF₃ 的热稳定性。如图 2-8 所示，在氮气环境下 CPOC-302-CF₃ 的热重曲线显示，在 300 °C 之前，CPOC-302-CF₃ 未显示出大幅度的持续质量损失，这表明在室温到 300 °C 之间，CPOC-302-CF₃ 具有良好的热稳定性。超过 300 °C 后，CPOC-302-CF₃ 显示持续快速的质量损失，这说明在此温度范围内其结构开始分解。利用粉末 X-射线衍射 (PXRD) 图表征了该分子笼的晶态结构。如图 2-10 所示，CPOC-302-CF₃ 在 3°~5° 的小角衍射范围内存在明显的衍射峰，且衍射峰峰值出现在 4.48°，证明 CPOC-302-CF₃ 具有良好的晶态结构。

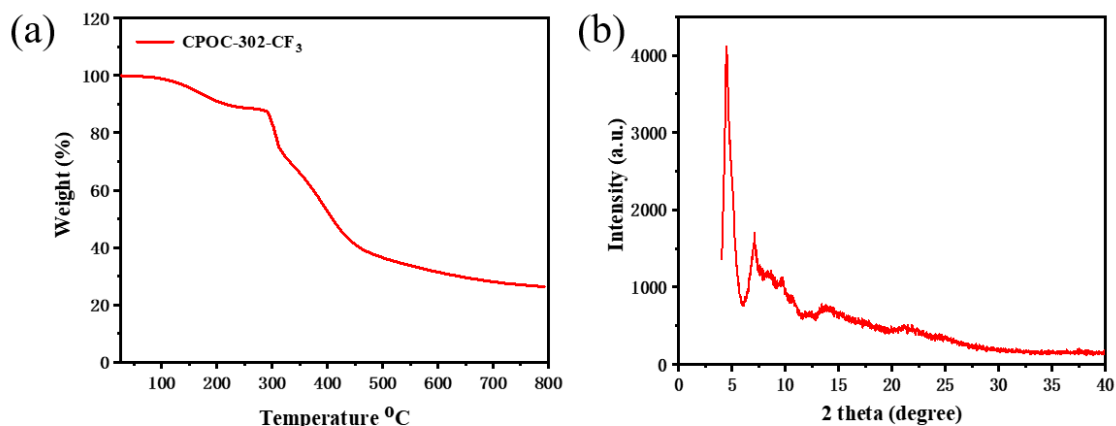


图 2-8 (a) CPOC-302-CF₃ 的热重曲线, (b) CPOC-302-CF₃ 的 PXRD 图谱。

Figure 2-8 (a) TGA curves of of CPOC-302-CF₃, (b) PXRD patterns of CPOC-302-CF₃

(5) CPOC- 302-CF₃ 的水接触角测定

通过接触角测量仪测定了 CPOC-302-CF₃ 粉末样品的水接触角, 如图 2-9 所示, CPOC-302-CF₃ 的水接触角为 157°, 证明其具有良好的超疏水性能。

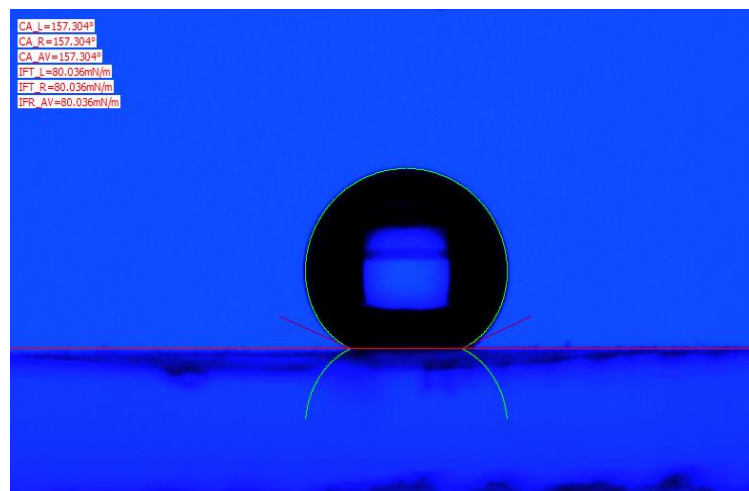


图 2-9 CPOC-302-CF₃ 的水接触角。

Figure 2-9 Water contact angle of CPOC-302-CF₃.

2.3.2 MS@POCs 的相关表征和分析

CPOC-302-CF₃ 为晶态材料, 呈现出粉末状形态。这种存在状态在加工利用时存在明显弊端, 例如难以加工成特定形状。同时, CPOC-302-CF₃ 的合成成本较高, 这在一定程度上降低了其实际应用价值。三聚氰胺海绵 (MS) 来源广泛且廉价易得, 并且其内部复杂有序的孔隙结构能为复合材料的制备提供大量的生长位点, 因此其常作为制备复合材料的理想基底。基于此, 我们选用 MS 作为基底材料, 通过 CPOC-302-CF₃ 在其内部及表面原位生长最终成功制备出基于

POCs 的三聚氰胺海绵复合材料 (MS@POCs)。

如图 2-10 所示, 制备的复合材料 MS@POCs 与初始材料 MS 相比在外观上存在明显差异, MS 呈现白色, 而 MS@POCs 则为淡红色。此外, MS 对油和水均表现出良好的亲和性, 而 MS@POCs 则具有明显的疏水亲油性, 对酸性水溶液和碱性水溶液也表现出显著的疏水性。随后利用水接触角仪测得 MS@POCs 的水接触角约为 142° (如图 2-11), 证明其具有良好的疏水性能。

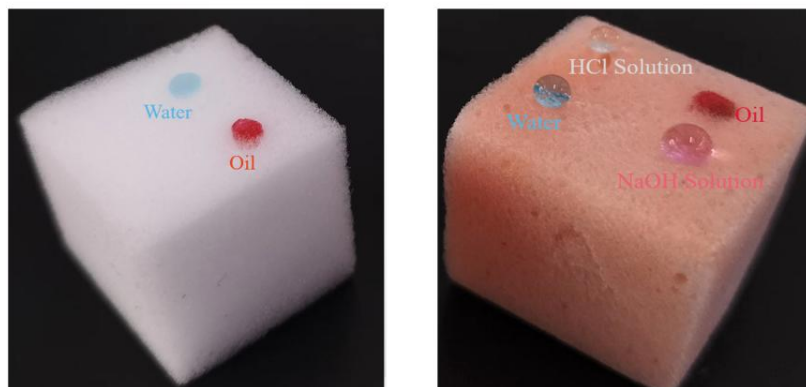


图 2-10 MS@POCs 与 MS 亲疏水性的对比。

Figure 2-10 MS@POCs Comparison of hydrophilicity and hydrophobicity with MS.

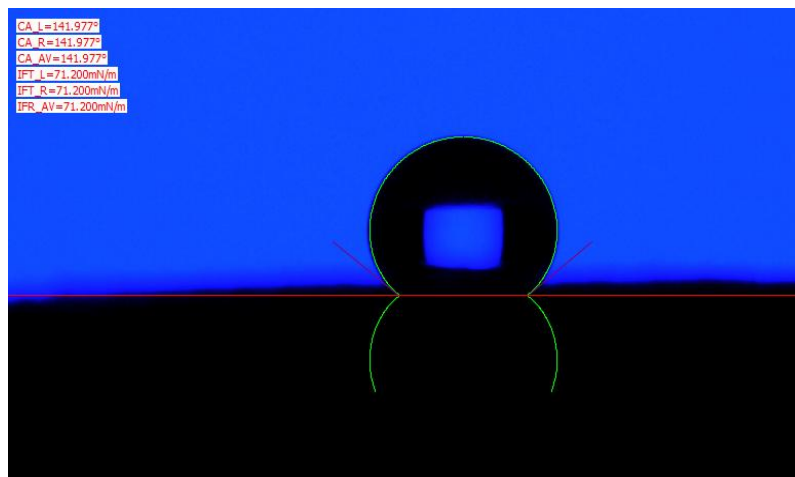


图 2-11 MS@POCs 的水接触角。

Figure 2-11 Water contact angle of MS@POCs.

随后利用扫描电镜 (SEM) 观察了 MS 和 MS@POCs 的微观形貌。如图 2-12 所示, 原始材料 MS 内部是光滑的, 没有明显的颗粒状结构或其他特殊形貌。而复合材料 MS@POCs 则呈现出截然不同的微观结构特征, 其内部生长了很多微小的晶体颗粒, 这些晶体颗粒分布较为均匀, 但大小不等, 这为该复合材料

赋予了特殊的物理和化学性质。

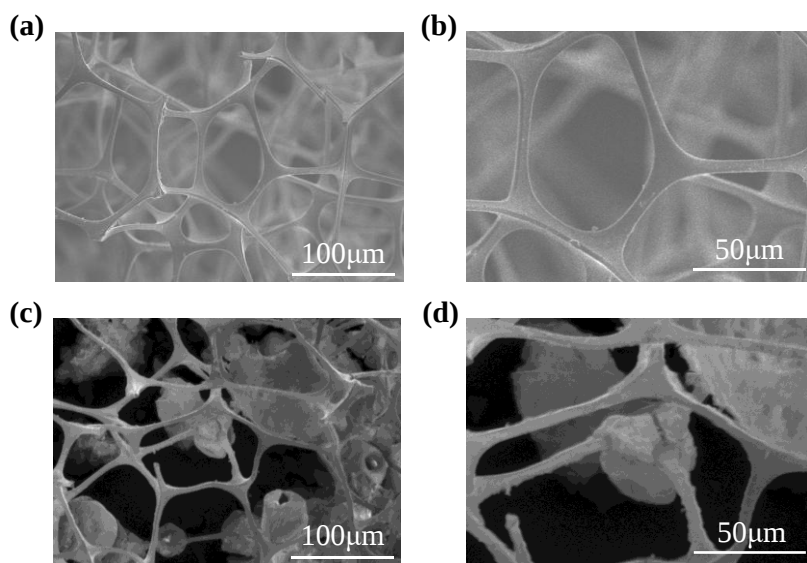


图 2-12 (a, b) MS 的 SEM 图像, (c, d) MS@POCs 的 SEM 图像。

Figure 2-12 (a, b) SEM images of pristine MS, (c, d) SEM images of MS@POCs.

随后通过能量色散 X-射线光谱 (EDS) 对两种材料 (MS 和 MS@POCs) 的元素分布进行深入分析。如图 2-14 所示, MS 结构中均匀分布着碳、氮、氧三种元素;而在 MS@POCs 结构中,除上述三种元素外,还存在明显的氟元素分布。这表明, CPOC-302-CF₃ 成功实现了在 MS 表面的原位生长。

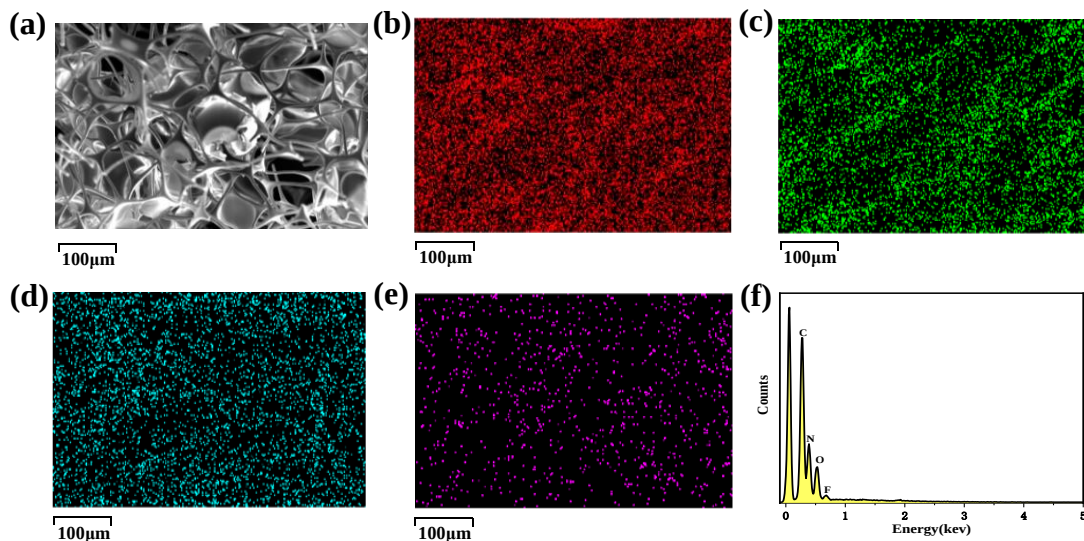


图 2-13 MS@POCs 的 EDS 分析和元素分布图像, (a) MS@POCs 的 SEM 图像、(b) C、(c) N、(d) O、(e) F、(f) MS@POCs 的 EDS 分析。

Figure 2-13 EDS analysis and elements mapping images of MS@POCs, (a) SEM of MS@POCs.

(b) C. (c) N. (d) O. (e) F. (f) EDS analysis of MS@POCs.

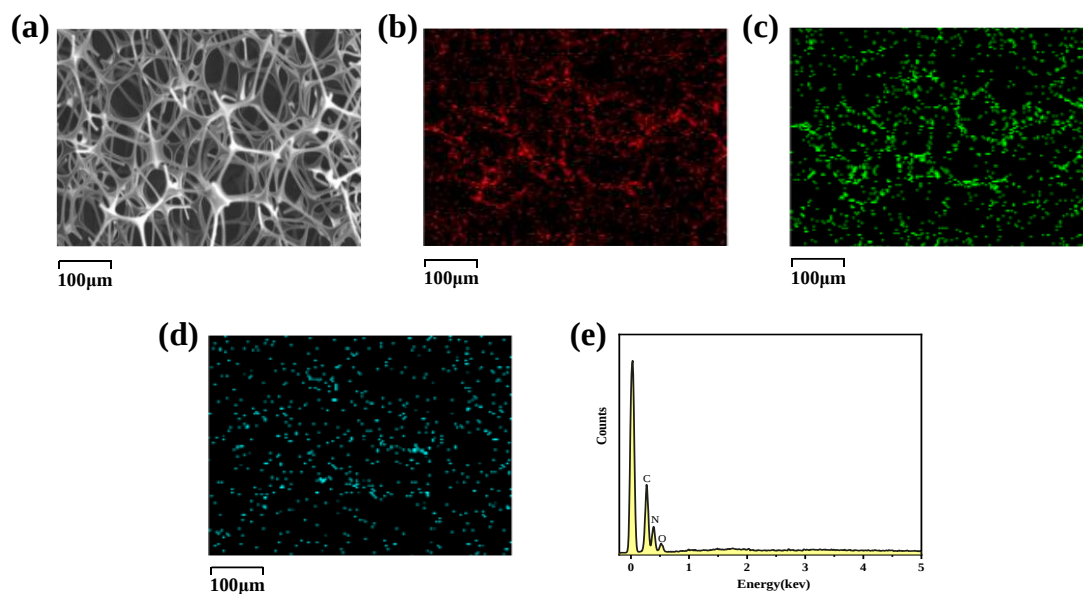


图 2-14 MS 的 EDS 分析和元素分布图像，(a) MS@POCs 的 SEM 图像、(b) C、(c) N、(d) O、(e) MS 的 EDS 分析。

Figure 2-14 EDS analysis and elements mapping images of MS@POCs, (a) SEM of MS@POCs.

(b) C. (c) N. (d) O. (e) F. (f) EDS analysis of MS.

为了进一步证明 MS@POCs 材料的成功制备，我们对 MS、CPOC-302-CF₃ 以及 MS@POCs 进行了红外光谱 (FT-IR) 表征。如图 2-15 (a) 所示，与 MS 相比，POCs 和 MS@POCs 在 1582 cm⁻¹ 处都观察到了新的红外吸收峰^[70]，这是来自烯醇-酮互变异构的乙烯连接特征峰。此外，1265 cm⁻¹ 处的峰值可归因于 C-F 键的伸展振动。这表明三氟甲基功能化的二胺配体成功与 C4RACHO 进行了自组装反应，并且 CPOC-302-CF₃ 顺利实现了在 MS 骨架上的负载。为了测试 MS 和 MS@POCs 的热稳定性，我们随后对它们进行了热重分析 (TGA)。如图 2-15 (b) 所示，MS 和 MS@POCs 在室温至 382 °C 的范围内显示出约 20 % 的持续质量损失。当温度超过 382 °C 时，MS 和 MS@POCs 都显示出快速的质量损失，这可能是由框架结构分解造成的，这些实验结果充分证明了 MS 和 MS@POC 具有良好的热稳定性。

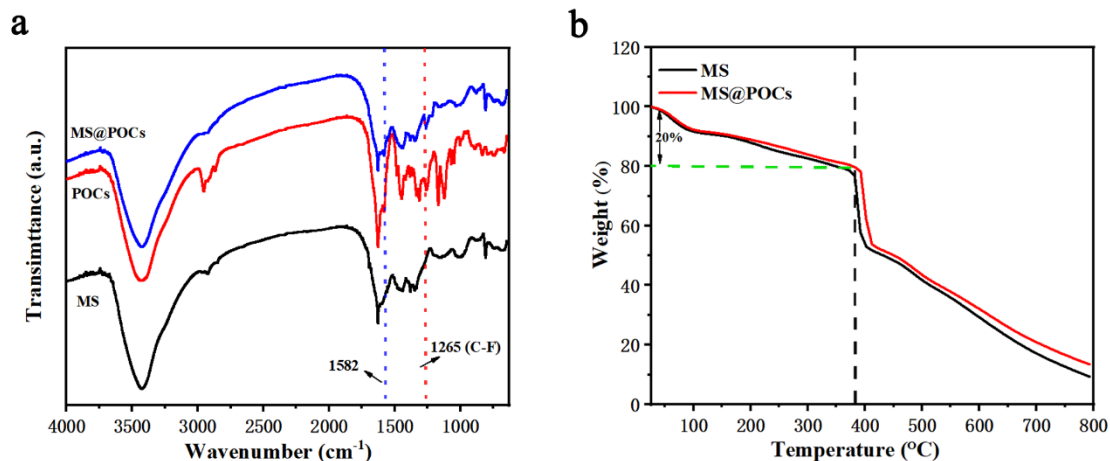


图 2-15 (a) MS、POC、MS 和 POC 的 FT-IR 光谱, (b) MS 和 MS@POCs 的 TGA 曲线。

Figure 2-15 (a) FT-IR spectra of MS, POCs, MS@POCs, (b) TGA spectra of MS and MS@POCs.

2.3.3 MS@POCs 的吸附分离性能研究

考虑到 MS@POCs 具有良好的疏水亲油特性, 我们随即进行了 MS@POCs 对水中有有机溶剂的吸附实验 (图 2-16)。

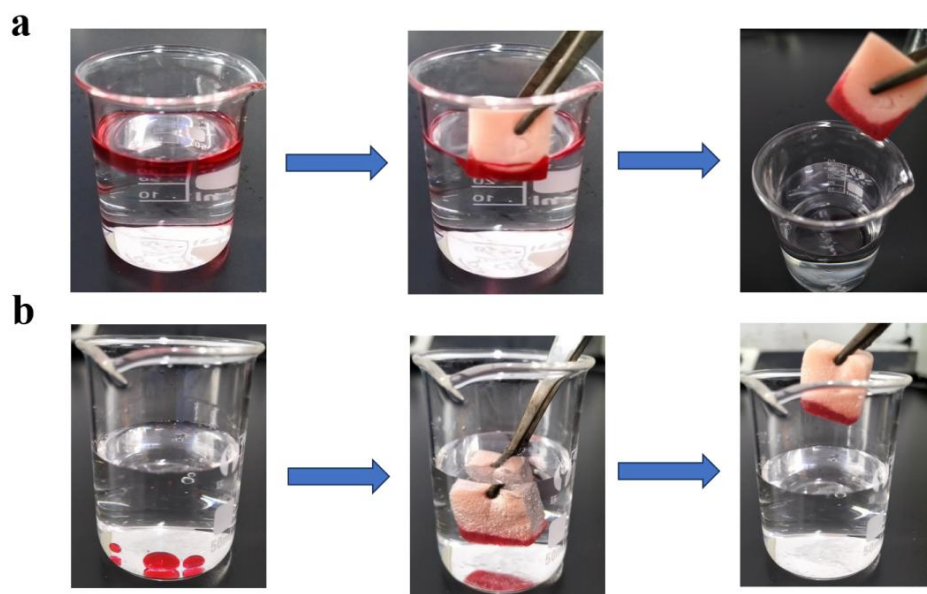


图 2-16 (a) MS@POCs 选择性吸附水面上环己烷 (油红染色) 的过程图片, (b)

MS@POCs 选择性邻二氯苯 (油红染色) 的过程图片。

Figure 2-16 (a) Photographs of the selective absorption process of cyclohexane (dyed with oil-red) on water surface with the MS@POCs, (b) Photographs of the selective absorption process of *o*-dichlorobenzene (dyed with oil-red) from the bottom of the water with the MS@POCs.

吸附实验结果表明，无论是浮于水面之上的低密度有机溶剂环己烷，还是沉于水底之下的高密度有机溶剂邻二氯苯，MS@POCs 均能在数秒内将它们吸附殆尽，烧杯中仅留下清澈的水，从而证明 MS@POCs 高效的有机溶剂吸附能力。基于上述实验结果，我们将 MS@POCs 作为填充材料，制作了两种简单的油水分离装置，然后进行了一系列的油水混合物分离实验。

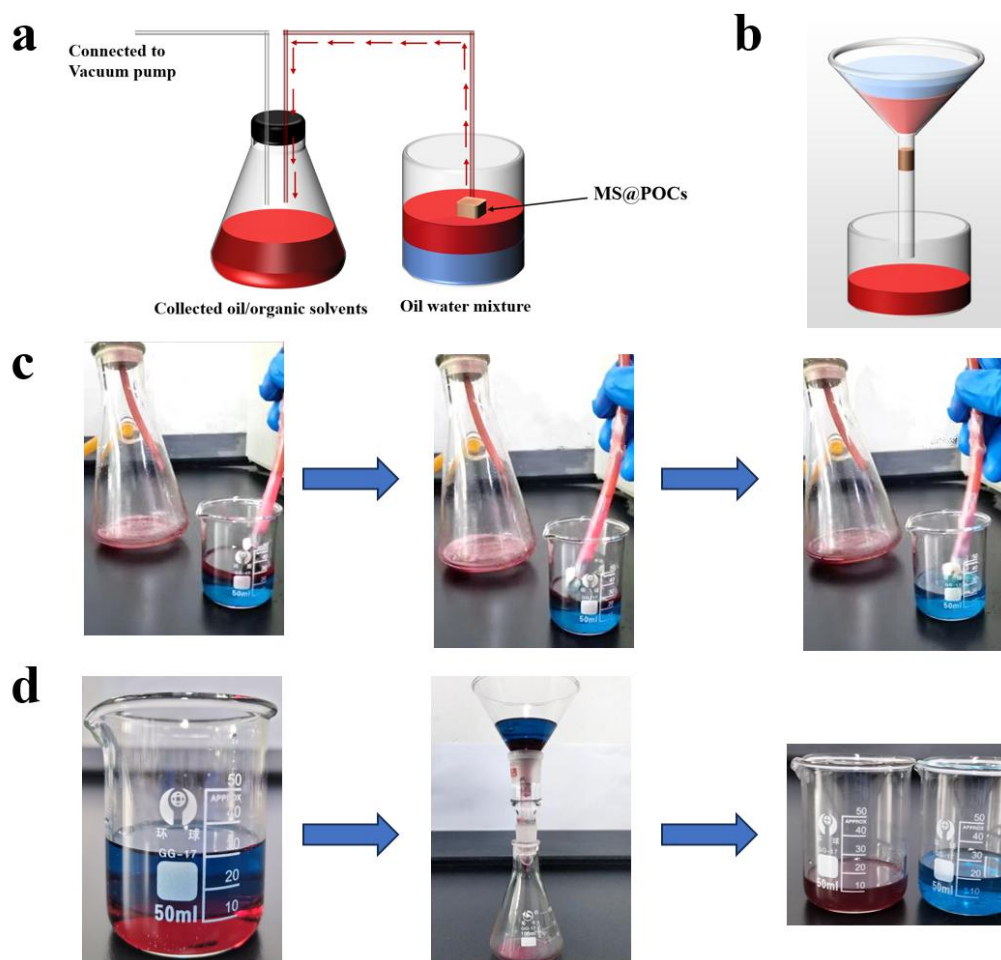


图 2-17 (a) 用于去除低密度油的油水分离装置模型，(b) 用于去除高密度油的油水分离装置模型，(c, d) 运行中的油水分离器图像。

Figure 2-17 (a) The oil-water separation device model for the removal of low-density oils, (b) The oil-water separation device model for the removal of high-density oils, (c, d) Images of oil-water separators in operation.

图 2-17 (a) 中的装置主要用于分离油水混合物中的低密度油，在外界抽力作用下，有机溶剂或油可以通过 MS@POCs 后进入到收集瓶中；而由于 MS@POCs 材料本身的疏水性，水无法通过 MS@POCs，从而达到油水混合物分离的效果。图 2-17 (b) 中的装置主要用于分离油水混合物中的高密度油，实

验过程中将 MS@POCs 作为过滤装置中的中间过滤层，由于 MS@POCs 的疏水亲油性，油可以正常通过，而水则会留在过滤层上方，从而达到油水分离的目的。

上述实验已经初步证明 MS@POCs 能够吸附有机溶剂，并具有分离油水混合物的潜力。为了获得 MS@POCs 准确的性能参数，我们随即开展了一系列的定量实验。首先，针对 MS@POCs 的吸附性能，我们测定了其对不同有机溶剂的吸附容量。在该研究中，我们选取了七种密度不同的有机溶剂，包括环己烷、丙酮、乙酸乙酯、二甲亚砜、甲苯、三氯甲烷、四氯化碳。如图 2-18 (a)、(b) 所示，随着有机溶剂密度的增加，MS@POCs 的吸附容量也在逐步上升，最后计算得到 MS@POCs 的吸附容量为 62-123 mg/mg，这表明其具有良好的有机溶剂吸附性能。随后，我们利用油水分离装置对 MS@POCs 在一系列油水混合物中的分离性能进行评估，这些油水混合物包含了中性和酸性条件下的不同体系。实验结果表明，MS@POCs 对油水混合物的分离效率介于 96.5 % 和 99.8 % 之间，证明 MS@POCs 在油水分离领域具有巨大的应用潜力（如图 2-19 (c) 所示）。

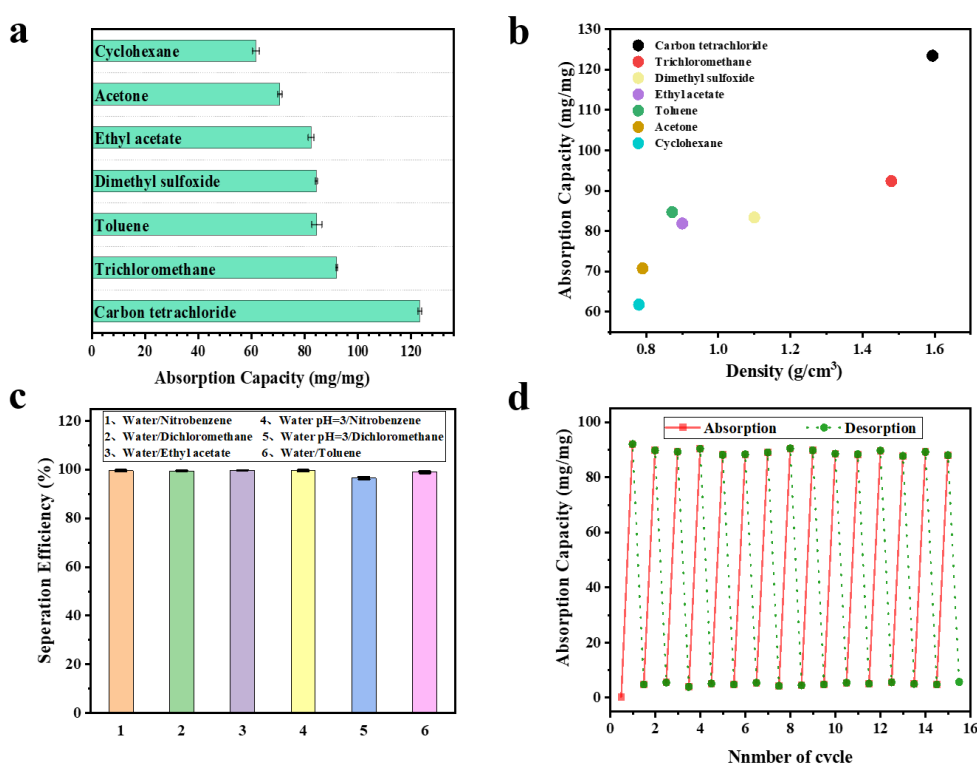


图 2-18 (a) MS@POCs 对于不同有机溶剂的最大吸附容量，(b) 不同有机溶剂的吸附容量和密度之间的关系，(c) MS@POC 作为油水混合物填充材料的实际分离效率，(d) MS@POCs 的循环使用性能。

Figure 2-18 (a) Maximum adsorption capacity of MS@POCs for different organic solvents, (b) Relationship between adsorption capacity and density of different organic solvents, (c) Actual separation efficiency of MS@POC as filler material for oil-water mixtures, (d) Absorption recycling capacity of MS@POCs.

随后我们对 MS@POCs 的循环利用性能进行了评估，图 2-18（d）展示了 MS@POCs 在氯仿循环吸附过程中的吸附容量变化。实验结果表明，在经过 15 个吸附-解吸-干燥周期后，MS@POCs 的吸附容量未发生明显下降。同时，循环实验结束后，MS@POCs 的水接触角为 132° ，证明其依然具有良好的疏水性（见图 2-19）。上述实验充分表明 MS@POCs 具备良好的可重复利用性和循环稳定性，这使得其在实际应用中具有巨大优势。

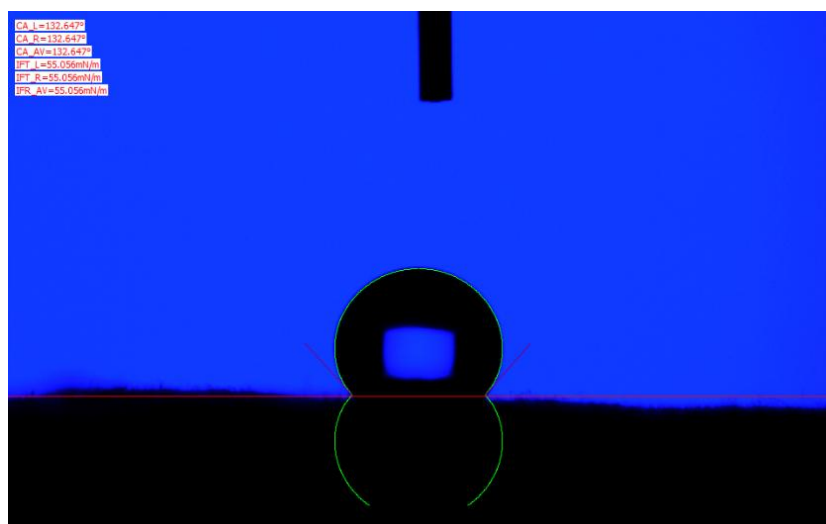


图 2-19 MS@POCs 在 15 次循环吸附实验后的水接触角。

Figure 2-19 Water contact angle of MS@POCs after 15 cycles of adsorption experiments.

在吸附剂实际应用过程中，其力学稳定性也是评估该材料性能的重要组成部分，为评估 MS@POCs 的力学稳定性，我们采用了连续 50 次机械挤压的测试方法（见图 2-20）。实验数据显示，当 MS@POCs 承受超过自身重量 2000 倍的压力且被压缩至初始高度的 40 % 后，依旧能够恢复到原始高度，表现出优秀的弹性恢复能力。同时，MS@POCs 被连续 50 次强力压缩至原长度的 50 %，解除压缩外力时，其长度能迅速恢复到原长的 95 % 以上，并且材料表面未出现明显裂纹，这表明 MS@POCs 具备良好的力学稳定性。

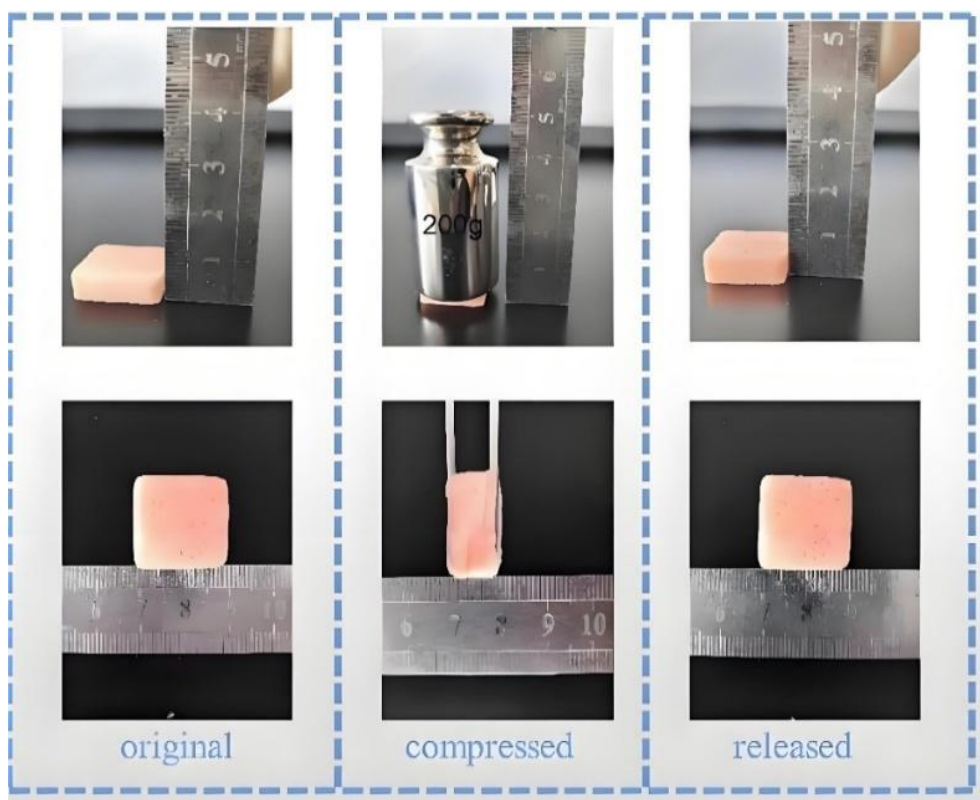


图 2-20 MS@POCs 压缩回弹试验的光学照片。

Figure 2-20 Optical photographs of the compression-rebound test of MS@POCs.

为了评估 MS@POCs 在油水分离领域的应用潜力，我们将其与部分已报道的 MOFs 基、COFs 基复合材料进行综合对比（详细数据如表 2-3 所示），可以发现 MS@POCs 在多个关键性能指标上具备性能优势。首先在吸附容量方面，MS@POCs 因其独特的多孔结构以及 POCs 与 MS 之间的协同作用，使得其具有比对比材料更高的吸附容量，这意味着在实际应用场景中，MS@POCs 能够在更短时间内处理更大体量的油水混合物，从而提升处理效率。此外，在可回收利用方面，MS@POCs 同样表现出色，其在经历 15 次吸附-脱附循环实验后仍能保持 97 % 的容量，该数据也超过了大部分对比材料的循环吸附性能。MS@POCs 良好的结构稳定性使其吸附容量的衰减幅度较小，材料的完整性与功能性得以有效保持，这极大降低了使用成本并提高了材料的利用率，进一步凸显了 MS@POCs 在油水分离领域的巨大应用潜力。

表 2-3 MS@POCs 与各种 MOF 基、COF 基复合材料的吸附性能及可回收性的比较^[71-78]。

Table 2-3 Comparison of the oil adsorption capacities and recyclability of MS@ POCs with various MOF-based and COF-based composites.

Adsorbents	WCA (°)	Absorption substances	Capacity (mg/mg)	Cycle (Absorption rate)	Refs
MFS-PC-MIL-100 sponge	125	heptane, dodecane, hexadecane, silicone oil, 1,2-dichloroethane, gasoline, chloroform decane, dimethylformamide,	10-18	10 (96.9%)	71
UiO-66-NH- C18@sponge	151.7	toluene, acetone, ethyl acetate, diesel oil, <i>n</i> -hexane, dichloromethane, <i>n</i> -hexane, gasoline, diesel oil, toluene, acetone,	32-66	10 (80.5%)	72
ZIF-90-CF ₃ / MF	132	<i>p</i> -xylene, <i>m</i> -xylene, <i>o</i> -xylene, petroleum ether, carbon tetrachloride	40-109	20 (90%)	73
UiO-66-1F/ PDA/MF	150	<i>n</i> -hexane, diesel oil, methanol, toluene, N, N-dimethylformamide, dichloromethane <i>n</i> -hexane, dichloromethane,	51-108	10 (88.5%)	74
ODA-ZIF-90/MS	154	acetone, <i>o</i> -xylene, peanut oil, petroleum ether, tetrachloromethane	24-63	20 (98.7%)	75
TzDa-octyl@ foam	154	toluene, chloroform, hexane, N, N- dimethylformamide, olive oil, petroleum ether pump oil, silicone oil, rapeseed oil,	31-64	/	76
Sponges@ COFs	154.3	ethyl acetate, <i>n</i> -decane, cyclohexane, <i>n</i> -hexane, toluene	81-150	/	77
MS@COFs- F4	155.7	chloroform, crude oil, silicone oil, tetrachloromethane, gasoline, rapeseed oil	68.5-125.9	10 (>50.0g/g)	78
MS@POCs	142	carbon tetrachloride, chloroform, dimethyl sulfoxide, toluene, ethyl acetate, acetone, cyclohexane	62-123	15 (97%)	This work

2.3.4 MS@POCs 作为破乳材料的性能研究

油包水乳液凭借独特的物理化学性质在诸多领域中得以广泛应用并发挥着不可或缺的作用。在石油开采领域，油包水乳液能够显著提高原油采收率，为原油在复杂地质条件下的顺利输送提供有力保障。在化工生产领域，油包水乳液常充当反应介质或产品的中间形态，对化工工艺的平稳推进起到关键作用。在食品加工领域，油包水乳液能够赋予食品独特的口感与质地，乳制品和各类酱料便是借助其特性实现优良的品质呈现。

随着油包水乳液在众多领域的广泛应用，其后续处理问题逐渐显现，其中破乳过程成为相关产业发展面临的一大挑战。为解决这一问题，我们尝试将 MS@POCs 作为填充材料，构建一种简易的破乳装置，装置结构如图 2-18 (b) 所示。在具体实验操作过程中，我们将甲苯包水乳液缓慢加入该装置中，在重力作用下，甲苯包水乳液逐渐通过 MS@POCs。在此期间，乳液的外观发生了明显变化，由初始的乳白色转变为澄清透明的溶液，破乳前后的视觉效果对比如图 2-21 (a) 所示。此外，我们还借助光学显微镜对乳液破乳前后的微观状态进行观察，并获得了对比图像（如图 2-21 (b)、(c) 所示）。从这些图像中可以清晰地发现，乳液在破乳前包含大量的乳化液滴，而在破乳后则未观察到乳化液滴的存在。同时，由于破乳后液滴尺寸变得极小，以至于无法通过动态光散射 (DLS) 技术进行有效识别与检测；随后通过水分测定仪测定分离前后乳液中水分的含量，经计算得到 MS@POCs 的破乳效率大于 96.1 %。该实验结果进一步证实了 MS@POCs 在破乳应用中的良好应用潜力。

接着我们进一步探究了 MS@POCs 的破乳机理，如图 2-21 (d) 所示，由于 MS@POCs 自身所具备的良好疏水亲油特性，其在面对甲苯包水乳液时展现出两种截然不同却又相互协同的作用力。一方面，MS@POCs 对甲苯表现出显著的吸附亲和力，该亲和力能够促使甲苯分子快速地向其表面聚集并被吸附，吸附亲和力主要源于 MS@POCs 结构中的疏水亲油基团与甲苯分子之间的亲和作用。另一方面，MS@POCs 对水则呈现出强烈的排斥作用，这是由其疏水基团与水分子之间的不相容性所导致的。上述两种相互作用协同驱动，使得 MS@POCs 能够有效破坏甲苯包水乳液的稳定性，促使乳液中的甲苯相和水相发生分离，从而实现有效的破乳过程。

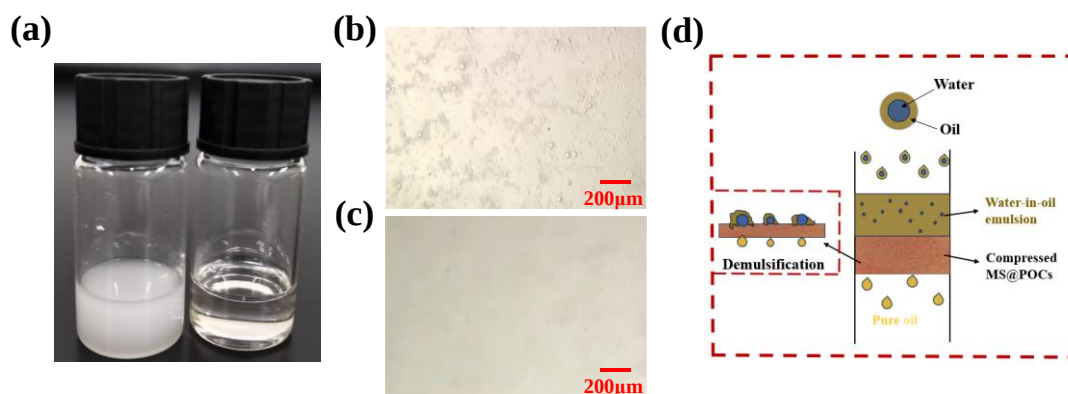


图 2-21 (a) 甲苯包水乳液破乳前后外观照片, (b,c) 甲苯包水乳液破乳前后微观图片,
(d) MS@POCs 作为填充材料破乳原理示意图。

Figure 2-21 (a) Comparison of the appearance of emulsion before and after emulsion breaking,
Optical microscopy images of emulsions before (b) and after (c) filtration, (d) Schematic
mechanism of MS@POCs for the separation of water-in-oil emulsions.

2.4 本章小结

本章围绕多孔有机笼复合材料 MS@POCs 的制备及其在油水分离方面的应用开展一系列研究。在材料合成方面,阐述了从单体分子合成到 POCs 材料构筑,再到复合材料 MS@POCs 制备的全过程,确定了各反应步骤的试剂、条件及产物特性。最终制备的 MS@POCs 是以三聚氰胺海绵作为基底材料,通过超疏水性 POCs 材料 CPOC-302-CF₃ 在其内部及表面原位生长得到。通过一系列分析测试手段(包括扫描电镜、能量色散 X-射线光谱、红外光谱等)对 MS@POCs 进行了结构表征,并且证明其具有良好的热稳定性、化学稳定性和机械稳定性。CPOC-302-CF₃ 的强疏水性和三聚氰胺海绵的优良骨架结构使得 MS@POCs 具有良好的疏水性能(水接触角约为 142°),并且其对多种有机溶剂表现出较高的吸附能力(吸附容量在 62-123 mg/mg 之间)。值得注意的是,MS@POCs 在历经 15 次连续的吸附-解吸-干燥循环实验后,依旧保持良好的吸附性能。当用作填充材料时,MS@POCs 还能实现多种油水混合物和油包水乳液的高效分离,最高分离效率可达 99.8 %。综上所述,MS@POCs 复合材料在油水分离领域具有良好的应用前景,具备一定的发展空间和开发价值,也能够为含油废水污染问题提供新的解决思路 and 方案。

第3章 氨基官能化多孔有机笼的合成及其在气体吸附分离领域的应用研究

3.1 引言

POCs 作为一类新兴的多孔有机材料，是由共价键连接而成的具有离散分子结构的超分子聚集体，其分子结构中拥有可供客体分子进入的内部空穴^[79-82]。自从 Cooper 与 Atwood 教授课题组的开创性研究工作开展以来，POCs 材料逐渐成为研究热点，在过去的十几年里，不同几何形状和尺寸的 POCs 被陆续开发出来，它们的数量呈现出急剧增长的态势^[83-85]。凭借卓越的化学稳定性、可调节的孔隙率特性以及丰富多样的功能表现，POCs 材料在主客体化学、分子识别、选择性客体包裹以及纳米催化反应器等领域展现出极具潜力的应用前景^[86-91]。此外，POCs 在常见有机溶剂中具有良好的溶解性，这使其在溶液处理时具备独特优势。得益于原子级结构的精确性与可定制性，POCs 能够对构建模块和特殊功能组件进行合理整合，从而顺利实现其功能创新或功能增强^[92-100]。

基于自身固有的多孔特性，POCs 可作为固体吸附剂应用于气体储存与分离领域。目前，酰胺、苯酚、氟化物、硝基、吡咯等众多官能团已被合理引入到 POCs 的骨架结构或侧链中，以此提升其气体吸附容量和吸附选择性^[101-108]。然而与 MOFs、COFs 等其他多孔材料相比，POCs 在实际气体混合物分离方面的应用研究还处于起步阶段^[109-115]。事实上，POCs 的结构明确且具有可定制性，这使其成为借助微环境调控策略来优化气体分离性能的理想平台，同时也有助于深入探究 POCs 结构与性能之间的内在联系^[116-130]。将有机官能团精准引入 POCs 的空腔内部，能够有效调节空腔内部的化学环境，进而通过受限空腔内的多种主客体相互作用增强 POCs 对特定气体分子的结合亲和力^[131, 132]。作为典型的 Lewis 碱性官能团，氨基在多孔材料（如 MOFs）结构固定化方面已有诸多应用，并且已被证实能够高效助力气体分离过程。但由于氨基通常作为构建亚胺基 POCs 的反应性官能团，因此通过预先设计和自下而上的合成策略构建氨基官

能化的 POCs 材料面临较大挑战。截至目前，尚未有通过 POCs 氨基官能化精确调控空腔微环境以提升其气体分离性能的相关研究报道。

在之前的报道中，福建物构所的袁大强课题组采用具有“凹”形分子结构的醛基化间环杯[4]芳烃（C4RACHO）与不同的二胺或二酰肼配体进行自组装反应，构建了一系列具有不同自组装形式的 POCs 材料，部分合成的 POCs 已被成功用于气体分离应用中的高效固体吸附剂^[90, 133-135]。然而到目前为止，关于间环杯[4]芳烃基 POCs 材料微环境调控对其气体分离性能影响的研究尚未开展。在本项工作中，我们利用特定的三胺配体（A2）与 C4RACHO 进行自组装反应，成功制备出一种具有[2+4]灯笼形结构的有机笼（CPOC-108-NH₂），其空腔内部包含四个氨基官能团。相较于未取代的有机笼（CPOC-108），引入的氨基能够作为主客体相互作用的有效结合位点，从而显著提升了 CPOC-108-NH₂ 对 C₂H₂ 和 CO₂ 气体的吸附能力。更为重要的是，我们通过气体穿透实验证明 CPOC-108-NH₂ 具有显著增强的 C₂H₂/CO₂ 分离效能。本研究凸显了空腔微环境调控对 POCs 气体分离性能的关键影响，有望为基于 POCs 的高效分离材料开发提供有价值的实验数据参考。

3.2 实验部分

3.2.1 实验仪器

表 3-1 实验仪器。

Table 3-1 Experiment instrument.

名称	型号	生产厂家
分析天平	BSA124S	德国赛多利斯公司
X-射线单晶衍射仪	D8	德国 Bruker 公司
X-射线单晶衍射仪	SuperNov	美国 Agilent 公司
气体吸附仪	ASAP2020 Plus	美国 Micrometrics 公司
核磁共振波谱仪	AVANCE NEO-500	德国 Bruker 公司
质谱仪	MaXis™ 4G	德国 Bruker 公司
热重分析仪	STA 449C	德国耐驰

傅里叶变换红外光谱仪	IRPresting21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	CIQTEK SEM3200A	国仪量子
纯水机	Smart-S15	上海和泰仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9410A	上海精宏试验设备有限公司
超声波清洗器	KQ3200E	昆山超声仪器有限公司

3.2.2 实验试剂

表 3-2 实验试剂。

Table 3-2 Experiment materials.

名称	试剂规格	生产厂家
异戊醛	100 g	安耐吉
间苯二酚	500 g	国药集团
六次甲基四胺	500 g	国药集团
1,3-二溴苯	25 g	安耐吉
4-氨基苯硼酸频哪醇酯	25 g	麦克林
四三苯基磷钼	5 g	麦克林
2,6-二溴苯胺	25 g	安耐吉
无水 MgSO ₄	500 g	国药集团
硝基苯	500 mL	国药集团
碳酸钾	500 g	安耐吉
无水甲醇	500 mL	国药集团
四氢呋喃	500 mL	国药集团

3.2.3 配体的合成和表征

(1)、[1,1':3',1''-三苯基]-4,4'-二胺 (A1) 的合成

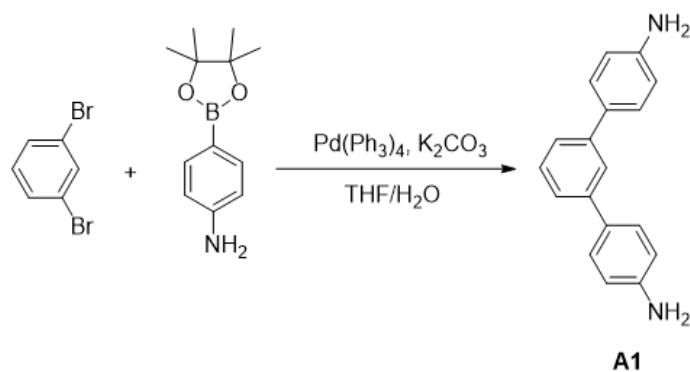
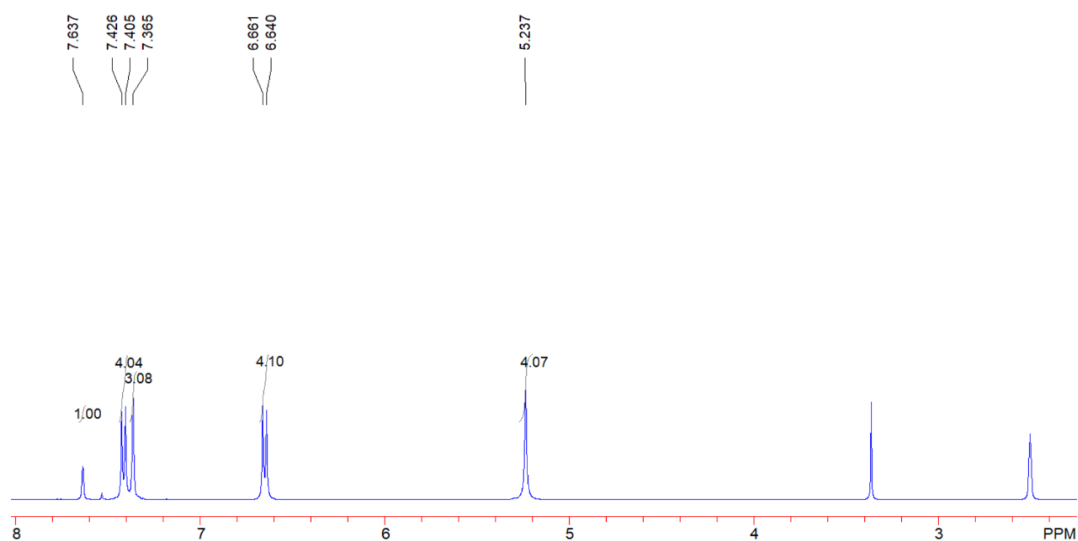
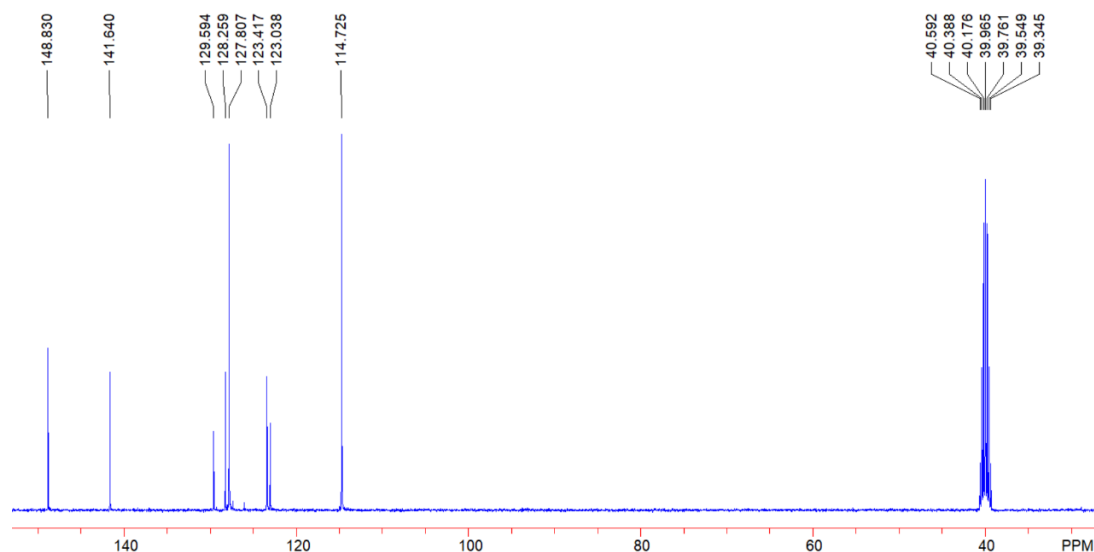


图 3-1 配体 A1 的合成示意图。

Figure 3-1 Synthesis diagram about ligand A1.

将 1,3-二溴苯 (1.18 g, 5.0 mmol)、4-氨基苯硼酸频哪醇酯 (2.63 g, 12.0 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.58 g, 0.5 mmol) 和 K₂CO₃ (2.07 g, 15.0 mmol) 在 100 mL 圆底烧瓶中混合。抽真空并重新充入氩气三次后, 加入四氢呋喃 (30 mL) 和 H₂O (30 mL)。将混合物在 100 °C 条件下下搅拌 24 h, 后冷却至室温, 分离有机相, 后用二氯甲烷 (3×30 mL) 萃取水相。合并的有机相并用盐水洗涤, 然后用无水 MgSO₄ 干燥, 减压蒸发溶剂, 再用二氯甲烷/甲醇 (100/1, V/V) 作为洗脱剂通过柱色谱法纯化粗产品, 最终以 93 % 的收率得到 [1,1':3',1''-三联苯]-4,4'-二胺 (A1)。¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)=7.64 (s, 1H), 7.42 (d, 4H), 7.37 (s, 3H), 6.65 (d, 5H), 5.24 (s, 4H)。¹³C NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) =148.83, 141.64, 129.59, 128.26, 127.81, 123.42, 123.04, 114.73. ESI-TOF-MS 理论计算值: C₁₈H₁₆N₂ [M+H]⁺ 261.1386, 实验数值: 261.1381。

图 3-2 配体 A1 的 ¹H NMR 光谱图。Figure 3-2 ¹H NMR spectrum of ligand A1.

图 3-3 配体 A1 的 ^{13}C NMR 光谱图。Figure 3-3 ^{13}C NMR spectrum of ligand A1.

(2)、[1,1':3',1''-三苯基]-2',4,4'-三胺 (A2) 的合成

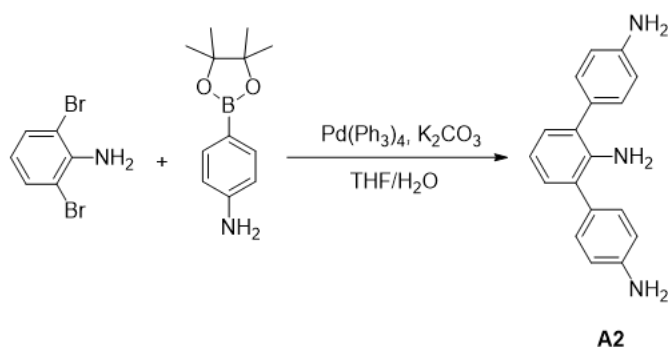


图 3-4 配体 A2 的合成示意图。

Figure 3-4 Synthesis diagram about ligand A2.

将 2,6-二溴苯胺 (1.25 g, 5.0 mmol)、4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基) 苯胺 (2.63 g, 12.0 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.58 g, 0.5 mmol) 和 K_2CO_3 (2.07 g, 15.0 mmol) 在 100 mL 圆底烧瓶中混合。抽真空并重新充入氩气三次后, 加入四氢呋喃 (30 mL) 和水 (30 mL), 将混合物在 100°C 下搅拌 24 h, 然后冷却至室温。分离有机相, 后用二氯甲烷 (3×30 mL) 萃取水相, 合并的有机相用盐水洗涤, 并用无水 MgSO_4 干燥, 减压蒸发溶剂, 用二氯甲烷/甲醇 (100/1, V/V) 作为洗脱剂进行柱色谱纯化, 得到 [1,1':3',1''-三苯基]-2',4,4'-三胺 (A2), 产率 87%。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 7.11 (d, 4H), 6.87

(d, 2H), 6.64-6.69 (m, 5H), 5.15 (s, 4H), 4.09 (s, 2H). ^{13}C NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 148.16, 141.83, 129.93, 128.80, 128.01, 127.31, 117.65, 114.55. ESI-TOF-MS 理论计算值: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 276.1495, 实验数值: 276.1489。

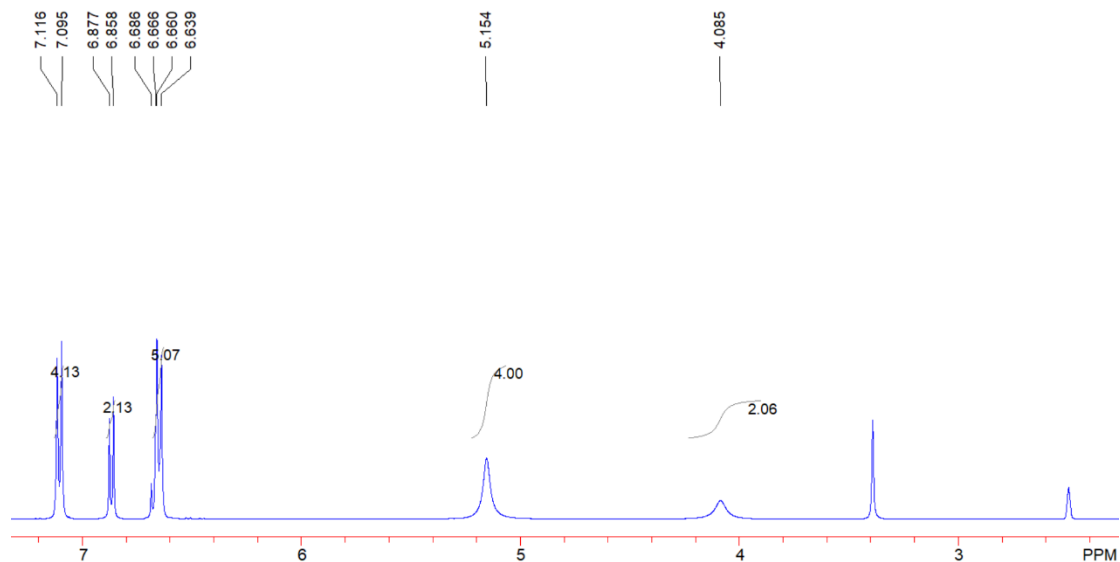


图 3-5 配体 A2 的 ^1H NMR 光谱图。

Figure 3-5 ^1H NMR spectrum of ligand A2.

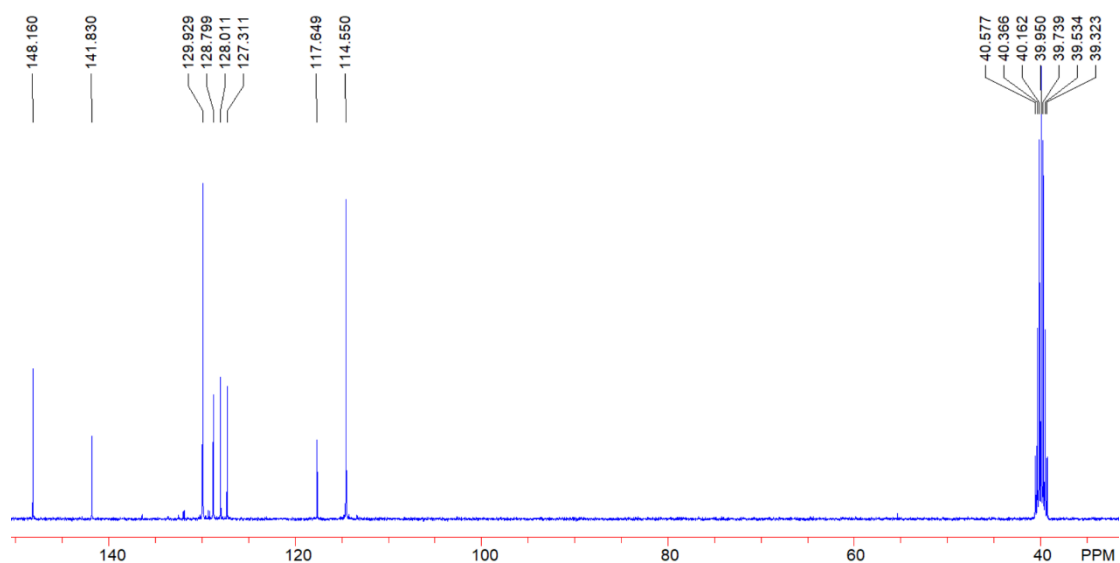


图 3-6 配体 A2 的 ^{13}C NMR 光谱图。

Figure 3-6 ^{13}C NMR spectrum of ligand A2.

3.3 两种多孔有机笼的合成和表征

3.3.1 两种多孔有机笼的合成

(1)、CPOC-108 的合成

将[1,1':3',1''-三联苯]-4,4'-二胺 (A1) (0.04 mmol, 10.4 mg)和 C4RACHO (0.02 mmol, 16.5 mg)溶解在 1.8 mL 硝基苯和 0.6 mL 甲醇中, 将混合物在 80 °C 下加热 10 h。以约 75 %的收率获得红色针状的 CPOC-108 单晶, 后用甲醇洗涤。

(C4RACHO 合成方法和上章节一致) ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.51 (s, 1H), 10.51 (s, 1H), 9.07 (s, 1H), 7.35-7.56 (m, 7H), 4.69 (t, 1H), 2.12-2.16 (m, 2H), 1.62 (s, 1H), 1.07 (t, 6H) ESI-TOF-MS: 理论计算值: CPOC-108 ($\text{C}_{168}\text{H}_{160}\text{N}_8\text{O}_{16}$) $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ 1274.6082, 实验数值: 1274.6096.

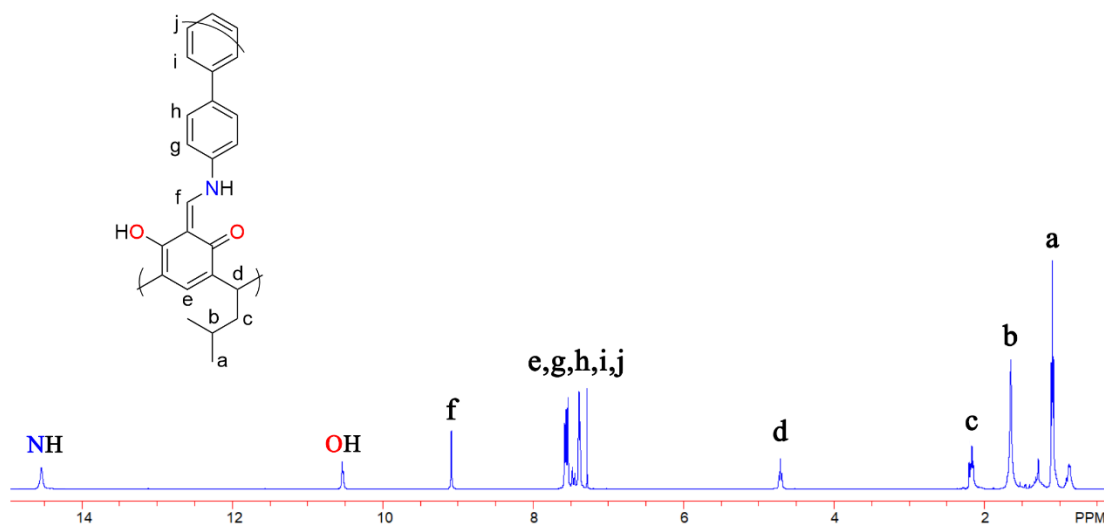


图 3-7 CPOC-108 的 ^1H NMR 光谱图。

Figure 3-7 ^1H NMR spectrum of CPOC-108 (CDCl_3 , 500 MHz).

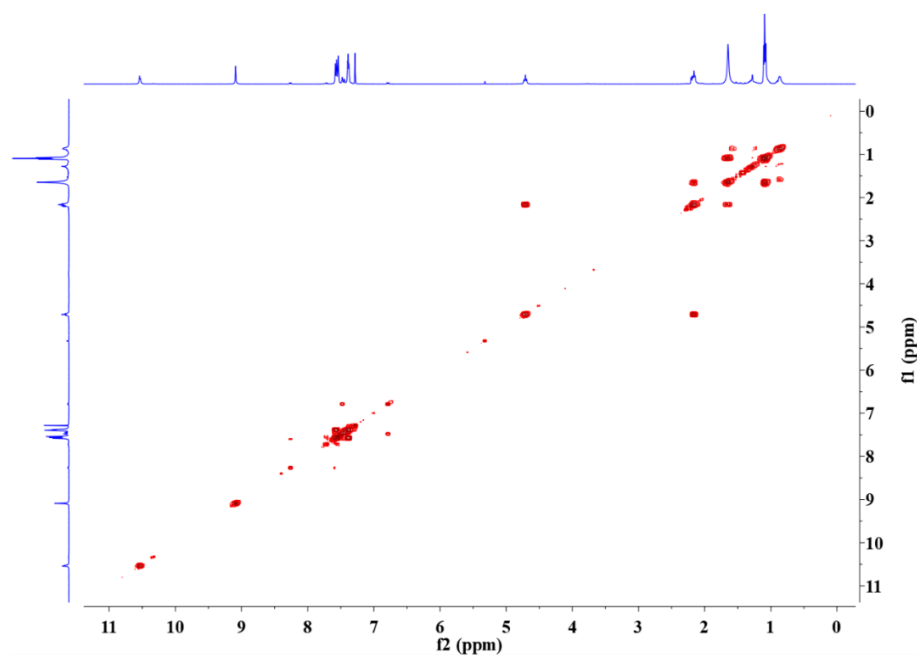


图 3-8 CPOC-108 的二维核磁氢谱图谱。

Figure 3-8 ^1H - ^1H COSY NMR Spectrum of CPOC-108 recorded in CDCl_3 .

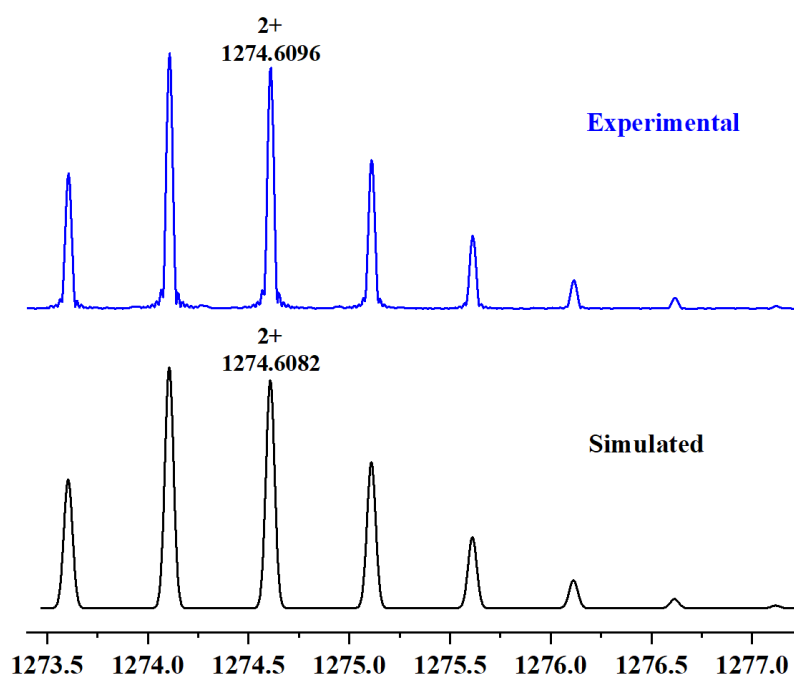


图 3-9 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ 的电喷雾飞行时间质谱 (ESI-TOF-MS) 谱图, 其中 M 代表完整的 CPOC-108 组装体。

Figure 3-9 1 ESI-TOF-MS spectrum of $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, M represents the intact assembly of CPOC-108.

(2)、CPOC-108- NH_2 的合成

将 [1,1':3',1''-三联苯]-2',4,4'-三胺 (A2) (0.04 mmol, 11.0 mg) 和 C4RACHO (0.02 mmol, 16.5 mg) 溶解在 1.8 mL 硝基苯和 0.6 mL 甲醇中, 将混合物在 80 °C 下加热 10 h。最终以 60 % 的收率获得红色块状 CPOC-108-NH₂ 晶体, 然后用甲醇洗涤该晶体。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.85 (s, 1H), 10.73 (s, 1H), 9.18 (s, 1H), 6.89-7.51 (m, 7H), 5.38 (s, 2H), 4.68 (t, 1H), 2.12 (d, 2H), 1.60-1.66 (m, 1H), 1.07 (t, 6H)。ESI-TOF-MS 理论计算值: CPOC-108-NH₂ (C₁₆₈H₁₆₄N₁₂O₁₆) [M+2H]²⁺ 1304.6299, 实验数值: 1304.6314。

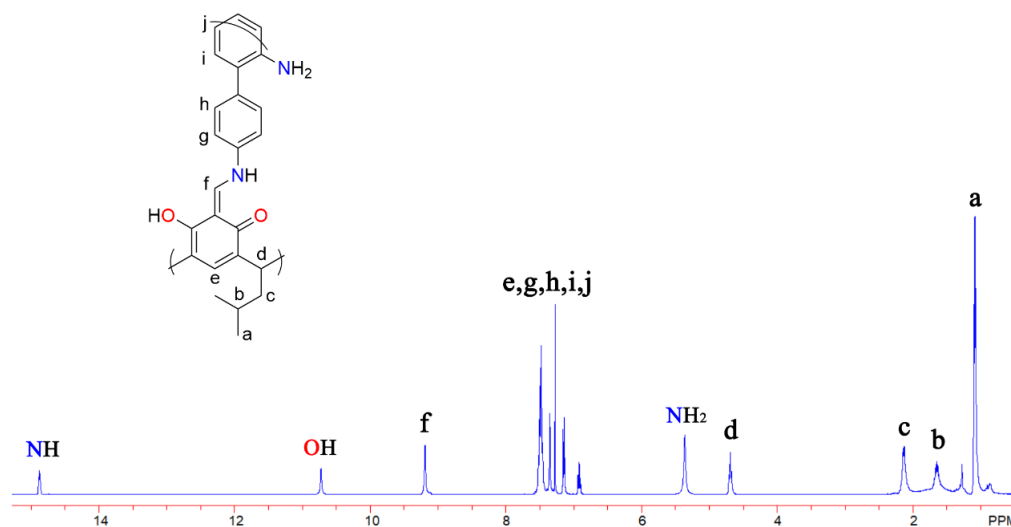


图 3-10 CPOC-108-NH₂ 的 ¹H NMR 光谱图。

Figure 3-10 ¹HNMR spectrum of CPOC-108-NH₂ (CDCl₃, 500 MHz).

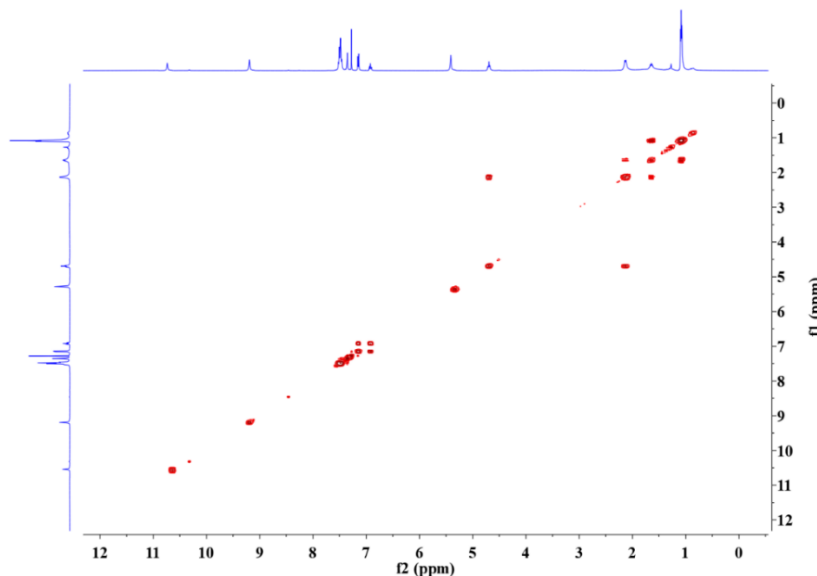


图 3-11 CPOC-108-NH₂ 的 ¹H-¹H COSY NMR 光谱图。

Figure 3-11 ¹H-¹H COSY NMR spectrum of CPOC-108-NH₂ recorded in CDCl₃.

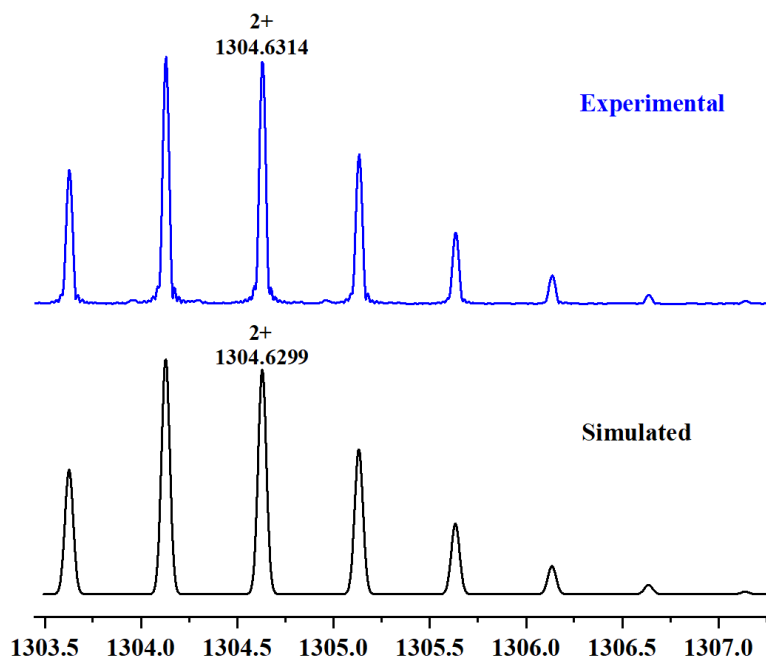


图 3-12 $[M+2H]^{2+}$ 的电喷雾飞行时间质谱图 (ESI-TOF-MS)，其中 M 代表完整的 CPOC-108-NH₂ 组装体。

Figure 3-12 1 ESI-TOF-MS spectrum of $[M+2H]^{2+}$, M represents the intact assembly of CPOC-108-NH₂.

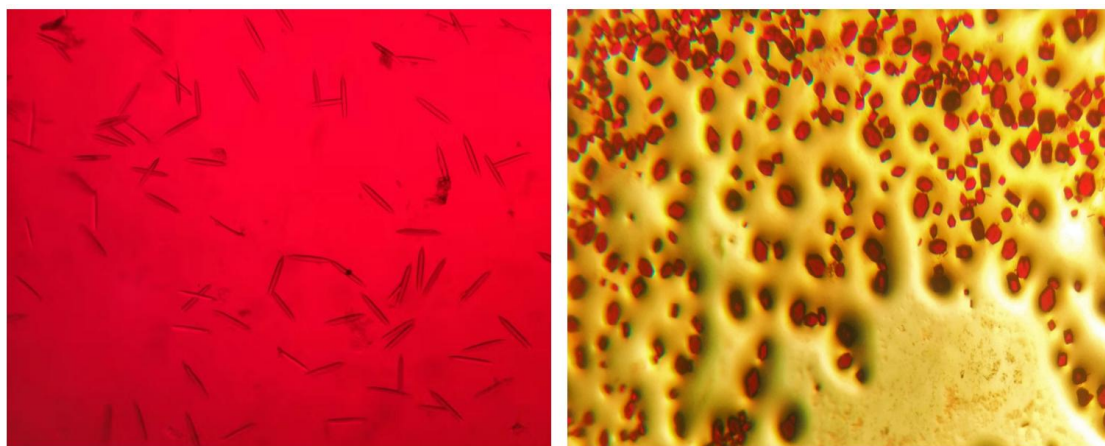


图 3-13 光学显微镜下 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的晶体图片。

Figure 3-13 Optical microscopy images of crystalline samples for CPOC-108 and CPOC-108-NH₂.

3.3.2 两种多孔有机笼的晶体结构的测定

在 150 K 温度下，利用 SuperNova Atlas CCD 进行单晶数据收集。CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的晶体学数据、收集条件以及精修结果在表 3-3 中列出。

表 3-3 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的晶体数据和精修结果。Table 3-3 Crystal Data and Structural Refinement for CPOC-108 and CPOC-108-NH₂.

	CPOC-108	CPOC-108-NH₂
Empirical formula	C ₁₆₈ H ₁₆₀ N ₈ O ₁₆	C ₁₆₈ H ₁₆₄ N ₁₂ O ₁₆
Formula weight	2547.03	2607.10
Temperature (K)	150.0(1)	100.0(1)
Wavelength (Å)	1.54184	1.54184
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	12.1665(2)	15.8801(5)
<i>b</i> (Å)	18.1121(3)	17.6259(4)
<i>c</i> (Å)	24.0784(3)	19.7838(6)
α (°)	93.2580(10)	82.940(2)
β (°)	101.0940(10)	72.565(3)
γ (°)	99.7260(10)	88.171(2)
Volume (Å³)	5110.01(14)	5243.0(3)
Z	1	1
Calculated density (g cm⁻³)	0.828	0.826
Absorption coefficient (mm⁻¹)	0.420	0.422
<i>F</i>₀₀₀	1352	1384
θ range for data collection (°)	1.878 to 76.479	2.358 to 72.295
Reflections collected	74831	50078
Independent reflections	20602	19155
Parameters	877	891
Goodness-of-fit on <i>F</i>²	1.059	2.141
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.1446, <i>wR</i> 2 = 0.3904	<i>R</i> 1 = 0.1420, <i>wR</i> 2 = 0.4587
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1482, <i>wR</i> 2 = 0.3924	<i>R</i> 1 = 0.1609, <i>wR</i> 2 = 0.4830

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

3.3.3 两种多孔有机笼的晶体结构分析

在硝基苯/甲醇混合溶液中，两当量的 C4RACHO 与四当量的“V”形二胺配体[1,1':3',1''-三联苯]-4,4''-二胺（A1）进行自组装反应，顺利生成了[2+4]灯笼状有机笼 CPOC-108。如图 3-14 所示，CPOC-108 由两个 C4RACHO 分子作为顶点、四个二胺连接体 A1 作为支柱构建而成。单晶 X-衍射测试表明，CPOC-

108 结晶于三斜晶系，空间群为 $P-1$ ，其不对称单元由半个笼状分子构成。通过 Voidoo 程序计算可知，CPOC-108 结构中包含一个体积为 $957 \text{ \AA}^3$ 的灯笼状空腔，其菱形窗口的对角线尺寸约为 $2.07 \times 1.01 \text{ nm}$ ，利用 Pywindow 软件计算出该窗口可被直径为 $6.69 \text{ \AA}$ 的球体穿过。根据之前的研究报道，间苯二胺与 C4RACHO 的自组装会形成 [3+6] 三聚三棱柱结构。我们的实验结果表明增加“V”形配体的长度能够导致 POCs 产生不同的自组装模式。

为了构建氨基官能化的 POCs 材料，我们在 A1 的分子结构中额外引入一个氨基官能团，从而顺利得到一种三胺配体 [1,1':3',1''-三联苯]-2',4,4''-三胺 (A2)。我们推测，额外引入的氨基官能团活性较低，并且不会干扰有机笼的结晶过程。随后，我们采用与 CPOC-108 相同的合成方法，将配体 A2 与 C4RACHO 进行自组装反应。最终我们成功构建出了一种氨基官能化的 [2+4] 灯笼状多孔有机笼，即 CPOC-108-NH₂ (图 3-14 b)。在 CPOC-108-NH₂ 自组装过程中，A2 分子中间的氨基官能团被成功保留下来，这可能是由于其相邻的两个苯环所造成的空间位阻所致。结构分析表明，CPOC-108-NH₂ 同样结晶于三斜晶系，空间群为 $P-1$ ，每个晶胞中包含半个笼状分子，并且它结构与 CPOC-108 十分相似。不同之处在于，CPOC-108-NH₂ 结构中四个氨基官能团指向空腔内部，从而实现分子笼空腔的内官能化修饰，这也使得 CPOC-108-NH₂ 呈现近乎椭圆形的几何空腔。此外，CPOC-108-NH₂ 的内部空腔体积经计算为 $889 \text{ \AA}^3$ ，相比于 CPOC-108 减少了 7.1 %。CPOC-108-NH₂ 结构中菱形窗口的对角线尺寸大约为 $2.08 \times 0.87 \text{ nm}$ 。根据 Pywindow 软件计算，直径为 $6.46 \text{ \AA}$ 的球体可穿过 CPOC-108-NH₂ 的菱形窗口。该结果表明，空腔中氨基官能团的引入同时减小了灯笼状多孔有机笼的空腔体积和窗口尺寸。

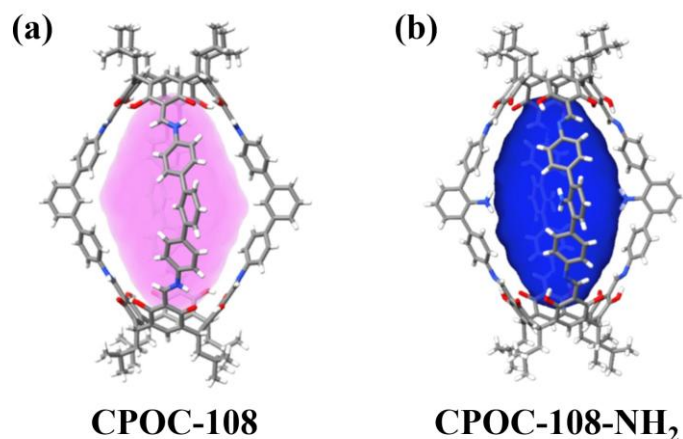


图 3-14 (a)、二聚灯笼状笼 CPOC-108 和 (b)、氨基官能化二聚灯笼状笼 CPOC-108-NH₂ 的结构。

Figure 3-14 The structure of (a) dimeric lantern-shaped cage CPOC-108, and (b) amino-functionalized dimeric lantern-shaped cage CPOC-108-NH₂.

3.3.4 两种多孔有机笼的其他表征分析

(1)、红外表征分析

对 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 两种 POCs 材料进行溴化钾压片，随后进行红外测试。图谱显示 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 样品中的特征吸收峰为 C-N 键 (1417 cm⁻¹)、C=N 双键 (1619 cm⁻¹)、O-H 键和 N-H 键 (3375 cm⁻¹)，这表明 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的顺利自组装。

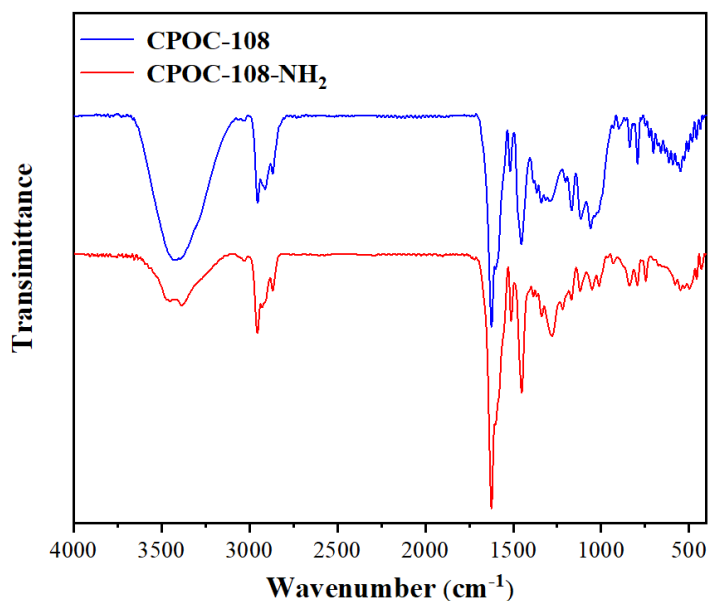


图 3-15 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的红外光谱图。

Figure 3-15 FT-IR spectra of CPOC-108 and CPOC-108-NH₂.

(2)、热重分析

在氮气气氛下分别对 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 进行了热重分析 (TGA) 测试。从所得的热重分析图谱可以看出，在 130 °C 到 320 °C 温度区间内，CPOC-108 出现了轻微的质量损失，这可归因于材料内部所包含的溶剂分子逐渐

挥发脱离。高于 320 °C 后，CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 图谱呈现出明显的失重趋势，这是由于框架分解造成的。同时这也意味着 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 两种材料具备高达 320 °C 的热稳定性，且 CPOC-108-NH₂ 的热稳定性略高于 CPOC-108。两种 POCs 材料良好的热稳定性表明它们具备高温环境下发挥材料性能的潜力。

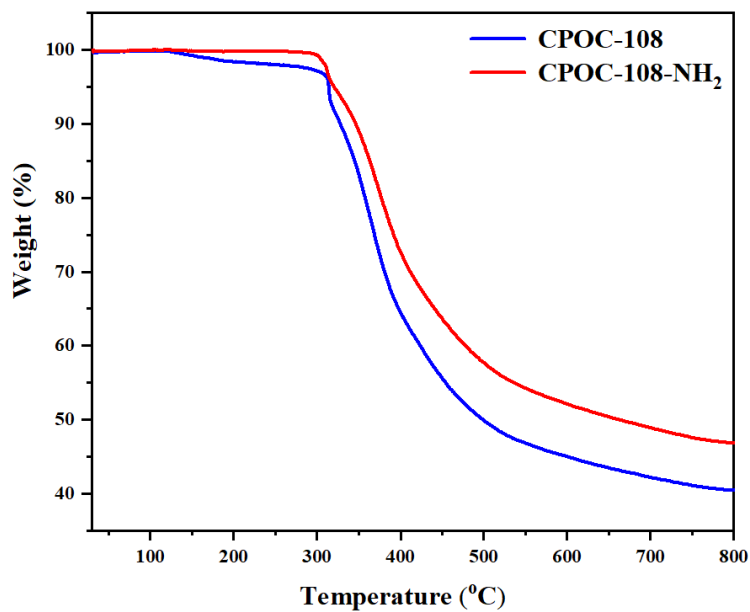


图 3-16 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的热重图像。

Figure 3-16 TGA curves of CPOC-108 and CPOC-108-NH₂.

(3)、粉末 X-射线衍射分析

我们首先将 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的粉末样品进行去溶剂化处理。随后利用粉末 X-射线衍射 (PXRD) 分别对 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 进行结晶度测试。如图 3-17 所示，CPOC-108 的 PXRD 测试结果与模拟结果相吻合，证明其具有良好的相纯度。如图 3-18 所示，CPOC-108-NH₂ 的 PXRD 测试结果也与模拟结果吻合性较好，证明其良好的相纯度。两种 POCs 材料的 PXRD 测试结果也表明它们具有良好的晶态结构。

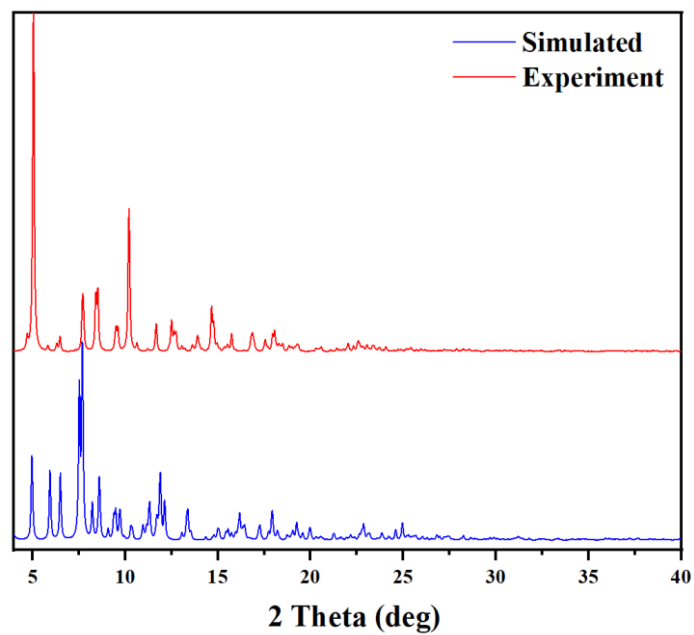


图 3-17 去溶剂化后的 CPOC-108 的粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图谱。

Figure 3-17 PXRD patterns of CPOC-108 after desolvation.

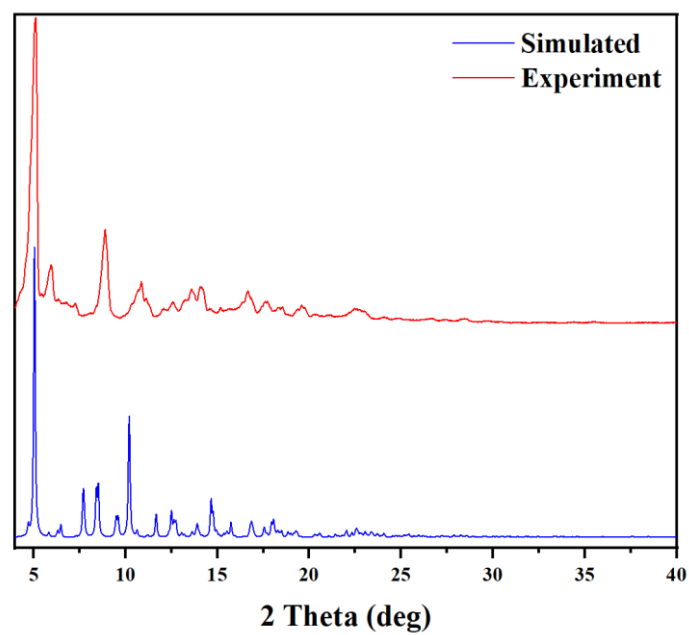


图 3-18 去溶剂化后的 CPOC-108-NH₂ 的粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图谱。

Figure 3-18 PXRD patterns of CPOC-108-NH₂ after desolvation.

3.4 气体吸附与分离性能研究

3.4.1 N₂ 吸附实验

为了证明 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 两种 POCs 材料的多孔性，我们对它们进行了 77 K 条件下的氮气吸附测试。首先，将 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 晶体样品分别置于甲醇环境中，随即进行 48 h 的溶剂交换实验。然后在 100 °C 真空条件下对两种 POCs 材料进行活化处理 12 h，最后在 77 K、1 个大气压下进行氮气吸附实验。如图 3-19 所示，CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的吸附曲线显示出典型的 I 型吸附等温线，这表明两种 POCs 材料都具有微孔材料的特征。CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 在 1 个大气压下的最大 N₂ 吸附容量分别达到 260 cm³ g⁻¹ 和 283 cm³ g⁻¹，均高于目前已报道的具有相同自组装形式的间环杯[4]芳烃基 POCs 材料。通过计算得出 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的 BET 比表面积分别为 822 cm² g⁻¹ 和 778 cm² g⁻¹，微孔体积分别为 0.31 cm³ g⁻¹ 和 0.22 cm³ g⁻¹。此外，CPOC-108-NH₂ 的 BET 值和微孔体积相对于 CPOC-108 有不同程度的降低，这可能是由氨基官能团占据空腔内部导致的。

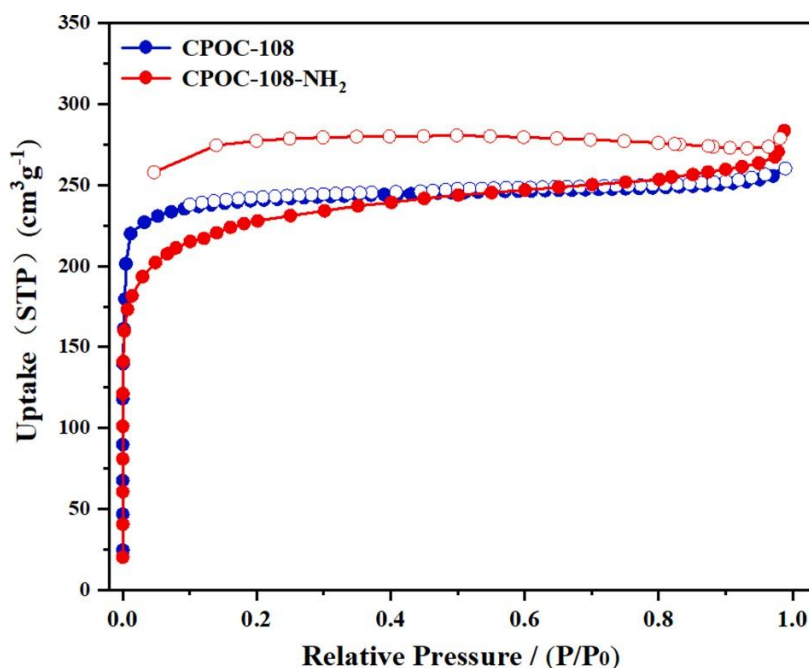


图 3-19 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 在 77 K 条件下 N₂ 吸附等温线。

Figure 3-19 N₂ sorption isotherms of CPOC-108 and CPOC-108-NH₂ at 77 K.

3.4.2 C₂H₂ 和 CO₂ 吸附实验

在化学生产进程中，C₂H₂ 与 CO₂ 的高效分离具有重要意义，然而二者分子大小及物理特性相近，这使得两种气体的分离极具挑战性。考虑到 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的永久孔隙率和高比表面积，我们考虑探究两种 POCs 材料在 C₂H₂ 和 CO₂ 分离领域的应用潜力，并且我们也关注空腔内氨基官能团的存在是否会对 POCs 的吸附与分离性能产生影响，因此我们进行了如下实验：

首先，在 293 K 条件下，进行了 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 的单组分气体（C₂H₂ 和 CO₂）吸附等温测试，以此探索它们对 C₂H₂/CO₂ 混合气体的分离潜力。如图 3-20 所示，两种 POCs 材料的 C₂H₂ 吸附量均大于 CO₂ 吸附量。具体来讲，在 293 K 且压力为 1 bar 时，CPOC-108 对 C₂H₂ 的吸附容量能够达到 46.3 cm³g⁻¹，而在相同条件下，其对 CO₂ 的吸附量仅为 33.7 cm³g⁻¹。在相同测试条件下，CPOC-108-NH₂ 对 C₂H₂ 和 CO₂ 的吸附容量分别高达 110.7 cm³g⁻¹ 和 49.7 cm³g⁻¹，这两项数据均远高于 CPOC-108。

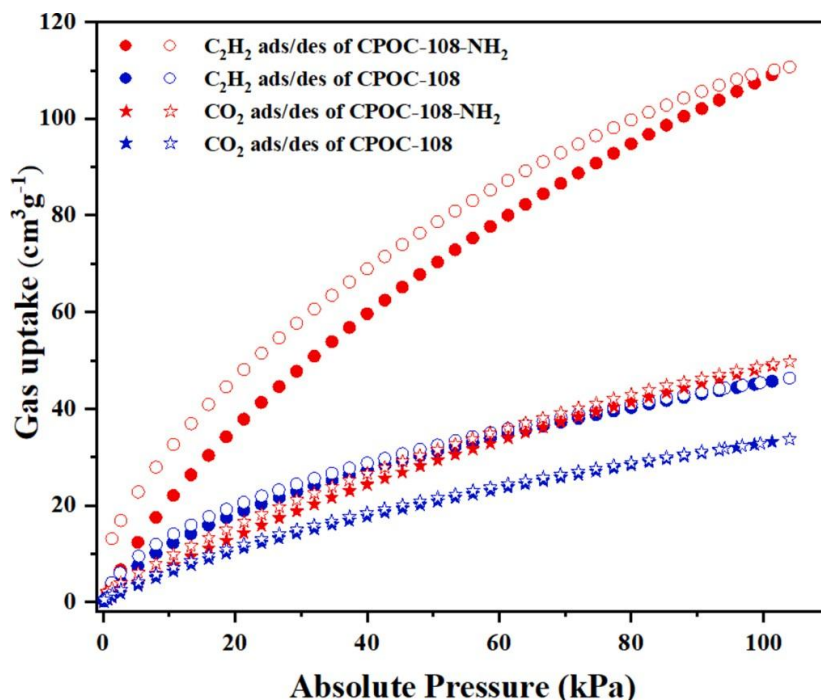


图 3-20 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 在 293K 下的 C₂H₂ 和 CO₂ 吸附等温线。

Figure 3-20 Experimental C₂H₂ and CO₂ adsorption isotherms of CPOC-108 and CPOC-108-NH₂ at 293 K.

CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 对 C₂H₂ 和 CO₂ 吸附容量的明显差异表明, 氨基官能团的引入强化了吸附质与吸附剂之间的相互作用。值得注意的是, 尽管 CPOC-108-NH₂ 的表面积相对较低, 但在 293 K 和 1 bar 条件下, 其 C₂H₂ 吸附量却是 CPOC-108 的 2.4 倍。同时, 与 CPOC-108 相比, CPOC-108-NH₂ 在测试压力范围内呈现更陡峭的 C₂H₂ 吸附等温线, 并且吸附曲线与脱附曲线之间存在滞后现象, 这进一步证实氨基对 C₂H₂ 气体具有较强的结合亲和力。此外, 我们还发现, CPOC-108-NH₂ 在环境条件下的 C₂H₂ 吸附量明显高于已报道的间环杯[4] 芳烃基 POCs 材料以及其他 POCs 材料, 如 CC3 β (详情见表 3-4)。

表 3-4 CPOC-108-NH₂ 的 C₂H₂ 吸附能力与已报道的 POCs 材料对比 (压力为 1 bar)。

Table 3-4 Summary of C₂H₂ uptake capacity (at pressure 1 bar) of the reported POCs with CPOC-108-NH₂.

POCs	BET values (m ² g ⁻¹)	C ₂ H ₂ uptake at 273 K (cm ³ g ⁻¹)	C ₂ H ₂ uptake at r.t. (cm ³ g ⁻¹)	Reference
CPOC-108-NH₂	778	135.47	110.70	This work
CPOC-101α	406	105.33	95.02	[136]
CPOC-101β	38	66.54	60.34	[136]
CPOC-102	133	---	52.05	[137]
CPOC-103	49	---	44.42	[137]
CPOC-104	---	---	39.70	[137]
CPOC-107	1202	---	146	[138]
CPOC-201	1292	---	92.90	[137]
CPOC-203	1132	---	114	[138]
CPOC-301	1962	---	76.79	[137]
Cage 9*	511	56.67	---	[139]
CC3β	652	---	~60	[140]

NKPOC-1- α	---	58	---	[141]
C4A-TAPA	1444.9	---	~38	[142]

随后，我们又测试了两种 POCs 材料在 273 K 和 1 bar 条件下的 C_2H_2 和 CO_2 的吸附性能（结果如图 3-21 所示）。显然，与 293 K 条件下的吸附数值相比，CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 均展现出更高的 C_2H_2 和 CO_2 吸附性能，并且两种 POCs 的 C_2H_2 吸附量依旧大于 CO_2 吸附量。在 273 K 时，CPOC-108 对 C_2H_2 的吸附量提升至 $60.5\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ，对 CO_2 的吸附量提升至 $42.1\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ；CPOC-108-NH₂ 对 C_2H_2 的吸附量则高达 $135.2\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ，对 CO_2 的吸附量达到 $65.3\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ 。

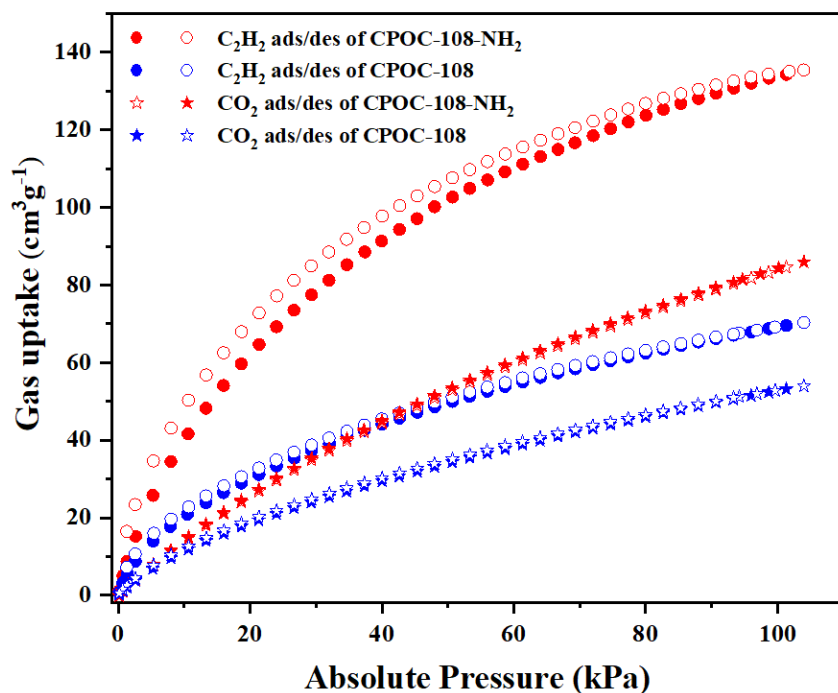


图 3-21 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 在 273K 下的 C_2H_2 和 CO_2 吸附等温线。

Figure 3-21 Experimental C_2H_2 and CO_2 adsorption isotherms of CPOC-108 and CPOC-108-NH₂ at 273 K.

CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 对 C_2H_2 和 CO_2 吸附量的差异可以借助等量吸附热 (Q_{st}) 予以阐释，该吸附热是通过维里方程拟合 273 K 和 293 K 稳定下的吸附等温线得到。经计算，CPOC-108 在零覆盖度下 C_2H_2 和 CO_2 的 Q_{st} 值分别为 32.5 kJ mol^{-1} 和 25.1 kJ mol^{-1} （相关数据展示于图 3-22 和 3-23）。相比之下，

CPOC-108-NH₂ 对 C₂H₂ (34.2 kJ mol⁻¹) 和 CO₂ (27.2 kJ mol⁻¹) 的 Q_{st} 值明显高于 CPOC-108, 这一现象可归因于氨基官能团的存在致使主客体相互作用得以强化。此外, 两种 POCs 材料对 C₂H₂ 的 Q_{st} 值均高于 CO₂, 该结果预示着它们在 C₂H₂/CO₂ 混合物的分离方面可能具备一定的应用潜力。

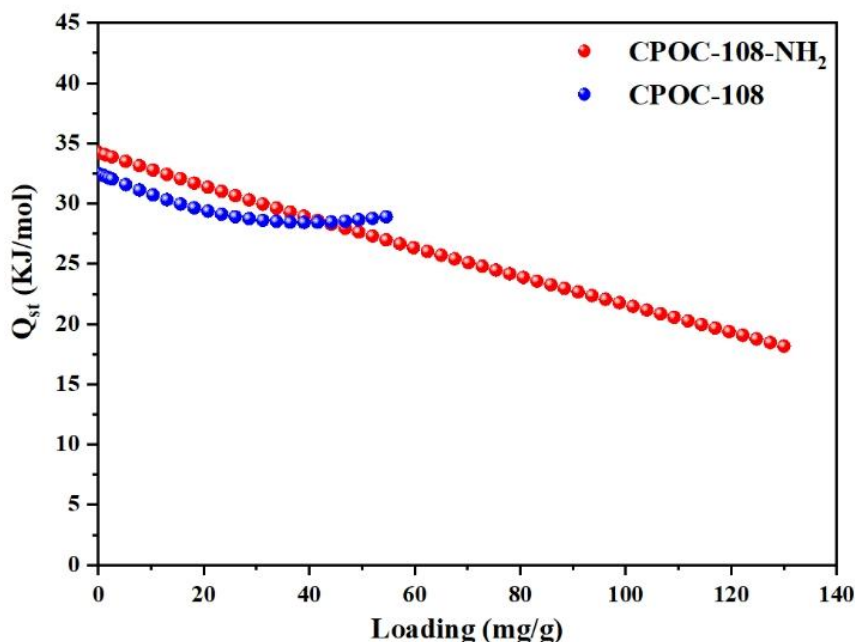


图 3-22 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 对于 C₂H₂ 的 Q_{st} 值。

Figure 3-22 Q_{st} values for C₂H₂ of CPOC-108 and CPOC-108-NH₂.

从微观角度分析, CPOC-108-NH₂ 结构中氨基官能团的引入改变了其空腔内部的化学环境和电子云分布。C₂H₂ 分子能够通过氢键作用、偶极-偶极相互作用以及 π - π 相互作用等多种方式与氨基产生强的结合力。例如, 氨基氮原子上的孤对电子可以与 C₂H₂ 分子中的 π 电子云形成弱的相互作用, 从而增加了 C₂H₂ 在空腔表面的吸附稳定性。此外, CPOC-108 与 CPOC-108-NH₂ 的吸附等温线形状与它们的 Q_{st} 值也具有相关性, CPOC-108-NH₂ 较为陡峭的吸附等温线与其较高的 Q_{st} 值相契合, 陡峭的吸附等温线表明其在较低压力下能够获得较高的吸附量, 这意味着吸附过程具有较强的自发性与较高的吸附能, 而 Q_{st} 值恰好量化了吸附能的大小。对于 CPOC-108, 其相对平缓的吸附等温线对应着较低的 Q_{st} 值, 反映出吸附过程相对较为温和, 吸附质与吸附剂之间的相互作用较弱。通过吸附等温线和 Q_{st} 值的综合分析, 能够深入理解两种 POCs 材料的吸附机制, 为后续它们在实际工业分离过程中的应用提供准确的数据支撑。

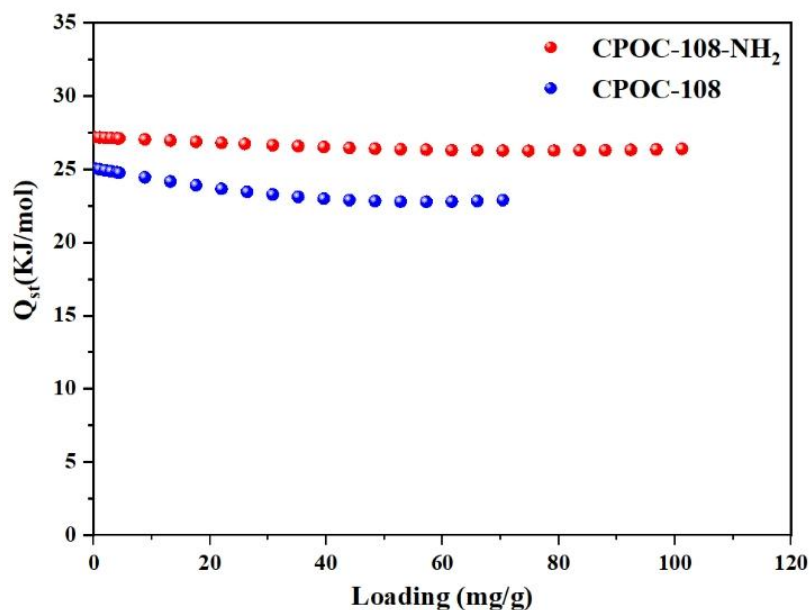


图 3-23 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 对于 CO₂ 的 Q_{st} 值。

Figure 3-23 Q_{st} values for CO₂ of CPOC-108 and CPOC-108-NH₂.

3.4.3 C₂H₂/CO₂ 分离性能

根据前面的实验结果，我们已经确定空腔内的氨基官能团确实能够提高 CPOC-108-NH₂ 的气体吸附性能。接下来，我们选用理想吸附溶液理论（IAST）和 Langmuir-Frendlich（LF）方程来全面评估 CPOC-108 与 CPOC-108-NH₂ 对 C₂H₂/CO₂（50:50）气体混合物的分离选择性。如图 3-24（a）所示，在 293 K 和 1 bar 条件下，CPOC-108 的 C₂H₂ 和 CO₂ 吸附等温线较为接近，这导致其 C₂H₂/CO₂ 的选择性较低，仅为 2.1。相比之下，CPOC-108-NH₂ 展现出的 C₂H₂/CO₂ 选择性明显增加，达到了 3.5，这充分证明修饰的氨基位点在提升气体分离选择性方面能够发挥重要作用。

为进一步评估 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 对 C₂H₂/CO₂ 气体混合物的实际分离性能，我们在室温下进行了动态气体穿透实验，具体实验过程是在总流速为 2 cm³ min⁻¹ 的 C₂H₂/CO₂ 混合气体（50:50，v/v）条件下进行。如图 3-24（b）所示，从所获得的突破曲线中可以看出，CPOC-108-NH₂ 具备出色的分离能力，其能够有效实现 C₂H₂/CO₂ 混合气体的完全分离。在具体实验过程中，CO₂ 在 52.1 min g⁻¹ 后首次突破填充柱，而 C₂H₂ 在填充柱中的保留时间则达到了 70.4 min g⁻¹。首次检测到 CO₂ 和 C₂H₂ 之间存在着 18.3 min g⁻¹ 的时间间隔，CPOC-

108-NH₂ 的气体分离效果优于此前已报道的间环杯[4]芳烃基 POCs, 包括 HPOC-102、HPOC-104、CPOC-101 α 和 CPOC-1011 β 等材料。C₂H₂ 气体在填充柱中的保留时间长于 CO₂, 其根本原因在于 CPOC-108-NH₂ 对 C₂H₂ 分子具有更强的结合亲和力, 更倾向于捕获 C₂H₂ 而非 CO₂, CPOC-108-NH₂ 良好的吸附选择性使其在分离 C₂H₂/CO₂ 气体混合物方面表现卓越。相比之下, CPOC-108 对 C₂H₂/CO₂ 混合气体的分离性能较差 (如图 3-24 (c) 所示), 再次印证了氨基官能团在 C₂H₂ 和 CO₂ 的分离过程中起着至关重要的影响。该实验结果与之前通过单组分吸附实验以及基于 IAST 理论计算得出的分离选择性结果相吻合, 最终从不同角度共同印证了氨基官能化对于提升气体分离性能所起的积极作用。

在实际工业应用场景中, 吸附剂的可重复利用性是一项极为关键的考量因素, 为了准确评估 CPOC-108-NH₂ 的循环利用性能, 我们通过室温氦气吹扫作为再生方法来进行连续气体突破实验。如图 3-24 (d) 所示, 经过连续五次循环实验后, 其分离时间基本保持不变, 该实验结果充分证明了 CPOC-108-NH₂ 在 C₂H₂/CO₂ 分离应用中具有突出的循环稳定性以及良好的可重复利用性, 这意味着在实际应用过程中 CPOC-108-NH₂ 能够有效降低成本、提高资源利用率, 因此具备较高的经济价值和应用潜力。

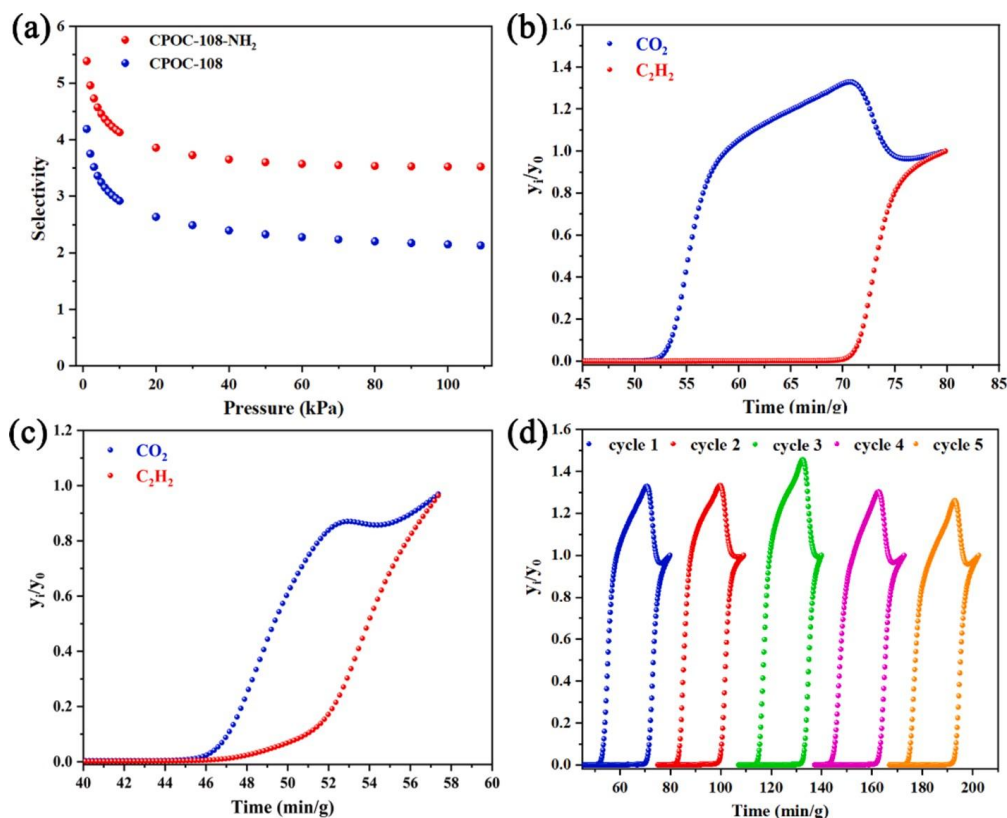


图 3-24 (a) 293 K 下 CPOC-108 和 CPOC-108-NH₂ 对 C₂H₂/CO₂ (50:50) 混合物的 IAST 选择性, (b) CPOC-108-NH₂ 和 (c) CPOC-108 的 C₂H₂/CO₂ (50:50) 混合物的实验突破曲线, (d) CPOC-108-NH₂ 的循环突破曲线。

Figure 3-24 (a) IAST selectivity of the C₂H₂/CO₂ (50:50) mixture for CPOC-108 and CPOC-108-NH₂ at 293 K, experimental breakthrough curves for C₂H₂/CO₂ (50:50) mixture of (b) CPOC-108-NH₂ and (c) CPOC-108, (d) Cycling breakthrough curves of CPOC-108-NH₂.

综合上述各方面实验数据和理论分析结果, CPOC-108-NH₂ 具有出色的气体吸附性能、良好的 C₂H₂/CO₂ 分离选择性、显著的实际分离效果以及优秀的可回收性, 这使其在 C₂H₂/CO₂ 分离领域具有良好的应用潜力, 并且能够为 POCs 材料在实际气体分离领域的应用提供借鉴和参考。

3.5 密度泛函理论 (DFT) 计算

3.5.1 计算细节

所有密度泛函理论 (DFT) 计算均通过维也纳从头算模拟软件包 (VASP) 来执行。电子-核相互作用采用投影缀加波 (PAW) 方法来描述, 而电子交换关联能则通过珀德韦-伯克-厄恩泽霍夫 (PBE) 泛函在广义梯度近似 (GGA) 水平下进行表达; 平面波基组采用了 500 eV 的截断能, 所有计算都考虑了自旋极化。在结构优化方面, 力的收敛阈值设定为 0.03 eV/Å, 总能量收敛至 10⁻⁴ eV 以内。为了更好地评估范德华相互作用, 在表面吸附过程中采用了格里姆 (Grimme) 的方法 (DFT-D3)。CPOC-108-NH₂ 分子结构中总共包含 168 个碳原子、16 个氧原子、12 个氮原子以及 156 个氢原子, 而 CPOC-108 分子结构中包含 168 个碳原子、16 个氧原子、8 个氮原子以及 152 个氢原子。将这些笼状结构放置在一个边长为 35 × 35 × 35 Å³ 的立方盒子中心, 对于倒易空间上的积分, 采用带有水平平移的 1 × 1 × 1 的 k 点网格。

所有分子动力学 (MD) 模拟均使用格罗玛克斯 (GROMACS) 软件来进行, 分子笼结构和气体小分子应用全原子力场 OPLSAA 的参数。有机笼状和气体小分子的部分电荷采用标准的限制静电势 (RESP) 方法, 使用安特查姆伯 (Antechamber) 软件来计算; 它们的静电势是在 B3LYP-D3/lacvp**理论水平下

于真空中确定, 使用了 Gaussian 16 软件, 且此前已在相同理论水平下进行了几何结构优化。随后将有机笼分子放置在一个三斜晶胞盒子中, 使其与盒子边缘的最小间距为 1.0 nm, 并向其中填充 C_2H_2 和 CO_2 分子。处于乙炔气体中的 CPCO-108 包含 4348 个原子, 处于二氧化碳气体中的 CPCO-108 包含 3347 个原子, 而处于乙炔气体中的 CPCO-108- NH_2 包含 4356 个原子, 处于二氧化碳气体中的 CPCO-108- NH_2 包含 3355 个原子。对上述各体系的模拟均在等温等压 (温度为 293 K, 压强为 1 atm) 条件下进行, 每次模拟时长为 3×100 ns。采用了最小化、加热以及平衡的流程来为高精度的分子动力学模拟做准备, 所有高精度的分子动力学模拟均采用 2 fs 的时间步长, 并使用 SHAKE 算法来约束所有含氢原子的化学键。所有模拟均采用 10 Å 的直接空间非键截断距离, 长程静电作用通过粒子网格埃瓦尔德 (Particle Mesh Ewald) 算法来进行评估。分子动力学模拟采用最小化操作, 直至最大作用力低于 $1000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ 。从最小化后的体系出发, 通过在 293 K 下赋予随机速度来启动三个副本, 每个副本都要在 293 K 和 1 atm 条件下分别进行 100 ps (时间步长为 2 fs) 的等温等容 (NVT) 和 100 ps (时间步长为 2 fs) 的等温等压 (NPT) 平衡过程。随后, 进行时长为 100 ns (时间步长为 2 fs) 的生产运行, 每 200 ps 保存一次坐标, 每 200 ps 保存一次速度。通过使用带有随机项的速度重标度热浴, 以 0.1 ps 的时间常数来实现体系在 293 K 下的温度耦合。使用帕里内洛-拉赫曼 (Parrinello-Rahman) 压浴, 以 2 ps 的时间常数将压强维持在 1.0 bar。

分子笼结构中气体小分子的吸附能通过公式 $E_{\text{ads}} = E_{\text{cage}} + E_{\text{mol}} - E_{\text{cage-mol}}$ 来计算, 其中 E_{cage} 、 E_{mol} 和 $E_{\text{cage-mol}}$ 分别代表分子笼结构、独立小分子以及吸附构型的能量, 并且使用 VESTA 软件来绘制结构。

3.5.2 计算结果

最初的两个分子笼结构是从它们的单晶数据中获得的, 这一数据来源能够确保初始构建模型的准确性和真实性。在获取单晶数据后, 进行了进一步的结构优化。该优化过程涉及对原子坐标的微调、键长键角的修正以及整体能量的最小化处理, 通过反复迭代计算, 使分子笼结构达到更为稳定且合理的状态, 为后续精准模拟吸附过程奠定坚实基础。

在对 POCs 材料吸附气体分子的研究过程中，深入探究不同吸附模式下气体分子与 POCs 之间的结合能情况具有重要意义，这有助于我们深入了解吸附作用机制以及吸附性能差异的内在缘由。而在进行相关理论计算之前，需将 C_2H_2 和 CO_2 分子分别置入 CPOC-108 和 CPOC-108- NH_2 的空腔内以便后续优化。在此过程中，需要充分考虑气体分子进入空腔时的初始取向、所处位置以及和空腔内原子产生的初始相互作用等要素。通过逐步调整气体分子的位置和取向，同时结合能量计算来寻找相对稳定的初始构型，之后再进行深入的优化计算，以此确定最终的最低能量结合构型。上述过程都是为了能更精准地研究气体分子与 POCs 材料之间的相互作用特性，从而为整个研究提供可靠的数据和理论支撑。

通过理论计算我们发现，气体分子在 POCs 空腔内的吸附存在两种模式，即“顶端”吸附模式和“连接体”吸附模式。对于“顶端”吸附模式，我们通过理论计算得到了各气体分子与相应 POCs 材料的结合能 (ΔE) 数据。其中，CPOC-108- NH_2 空腔内 C_2H_2 的结合能计算为 -7.86 kcal/mol ，而空腔内 CO_2 的结合能为 -7.58 kcal/mol 。相比之下，CPOC-108 空腔内 C_2H_2 和 CO_2 的结合能分别为 -7.54 kcal/mol 和 -6.67 kcal/mol （详细数据可参考图 3-25 和图 3-26）。从这些数据对比可以看出，不同气体分子在 POCs 空腔中的结合能存在明显差异，结合能的差异可能源于多种因素，如 POCs 材料自身的结构特点、所含官能团种类差异以及气体分子的不同物理化学性质等。

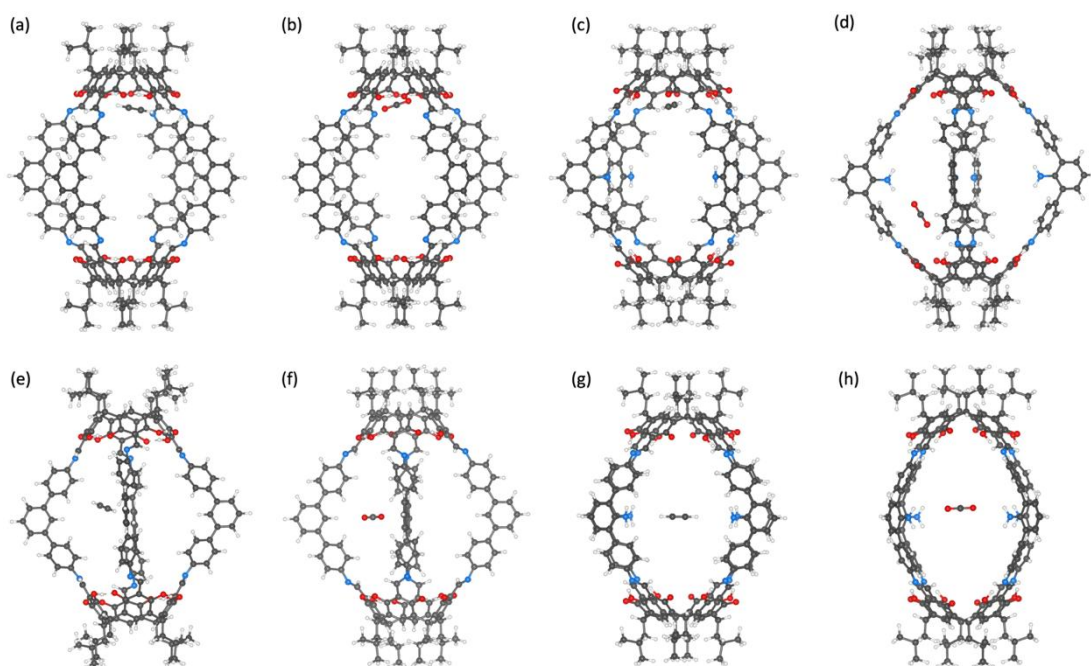


图 3-25 笼内吸附小分子的密度泛函理论 (DFT) 优化结构: (a) 乙炔吸附在 CPOC-108 顶端的优化结构, (b) 二氧化碳吸附在 CPOC-108 顶端的优化结构, (c) 乙炔吸附在 CPOC-108-NH₂ 顶端的优化结构, (d) 二氧化碳吸附在 CPOC-108-NH₂ 顶端的优化结构, (e) 乙炔吸附在 CPOC-108 连接体中心附近的优化结构, (f) 二氧化碳吸附在 CPOC-108 连接体中心附近的优化结构, (g) 乙炔吸附在 CPOC-108-NH₂ 连接体中心附近的优化结构, (h) 二氧化碳吸附在 CPOC-108-NH₂ 连接体中心附近的优化结构。

Figure 3-25 DFT optimised structures of the small molecule adsorbed within the cages: (a) The optimised structure of C₂H₂ adsorbed within the end of CPOC-108, (b) The optimised structure of CO₂ adsorbed within the end of CPOC-108, (c) The optimised structure of C₂H₂ adsorbed within the end of CPOC-108-NH₂, (d) The optimised structure of CO₂ adsorbed within the end of CPOC-108-NH₂, (e) The optimised structure of C₂H₂ adsorbed near the linker centre of CPOC-108, (f) The optimised structure of CO₂ adsorbed near the linker centre of CPOC-108, (g) The optimised structure of C₂H₂ adsorbed near the linker centre of CPOC-108-NH₂, (h) The optimised structure of CO₂ adsorbed near the linker centre of CPOC-108-NH₂.

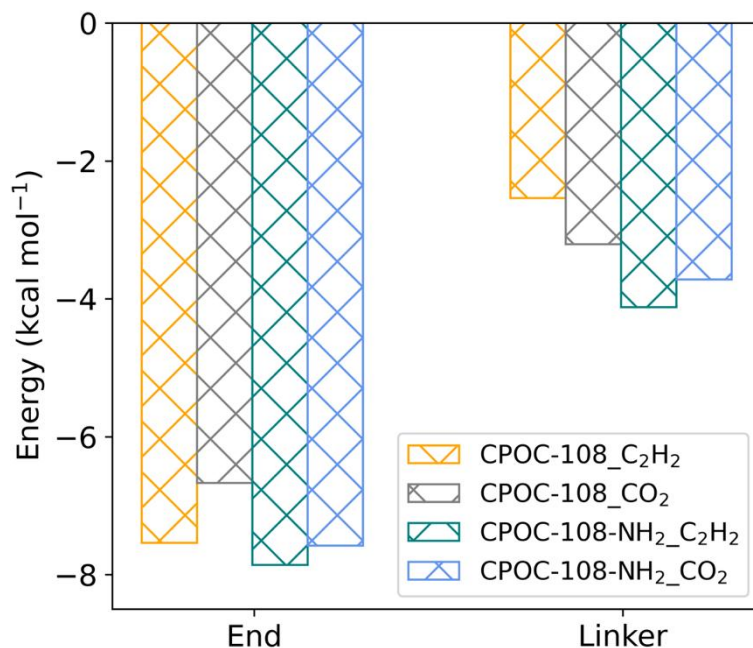


图 3-26 笼内气体分子的计算吸附能。

Figure 3-26 The calculated adsorption energy of gas molecules within the cages.

随后我们进一步考察了“连接体”吸附模式的结合能数据。在该吸附模式下, CPOC-108-NH₂ 空腔内 C₂H₂ 的结合能计算为-4.12 kcal/mol, 空腔内 CO₂ 的结合能为-3.72 kcal/mol。CPOC-108 空腔内 C₂H₂ 和 CO₂ 的结合能分别为-2.54

kcal/mol 和 -3.21 kcal/mol (具体可见图 3-25 和图 3-26)。“连接体”吸附模式下的结合能数据要小于“顶端”吸附模式下的结合能数据,这可能是由于连接体附近气体分子所处的化学环境和空间位置等因素降低了其与 POCs 材料之间的主客体相互作用。接着,我们对气体分子与 POCs 材料之间的相互作用进行详细分析。我们发现 C_2H_2 和 CO_2 能够与 CPOC-108- NH_2 的两个连接体中的氨基官能团形成氢键,因此能够显著增强气体分子与 POCs 材料之间的结合稳定性。然而,CPOC-108 结构中缺乏必要的气体结合位点,这导致 C_2H_2 和 CO_2 只与单个连接体之间存在相对较弱的范德华相互作用,因此它们的结合强度要明显低于 CPOC-108- NH_2 结构中的主客体相互作用。

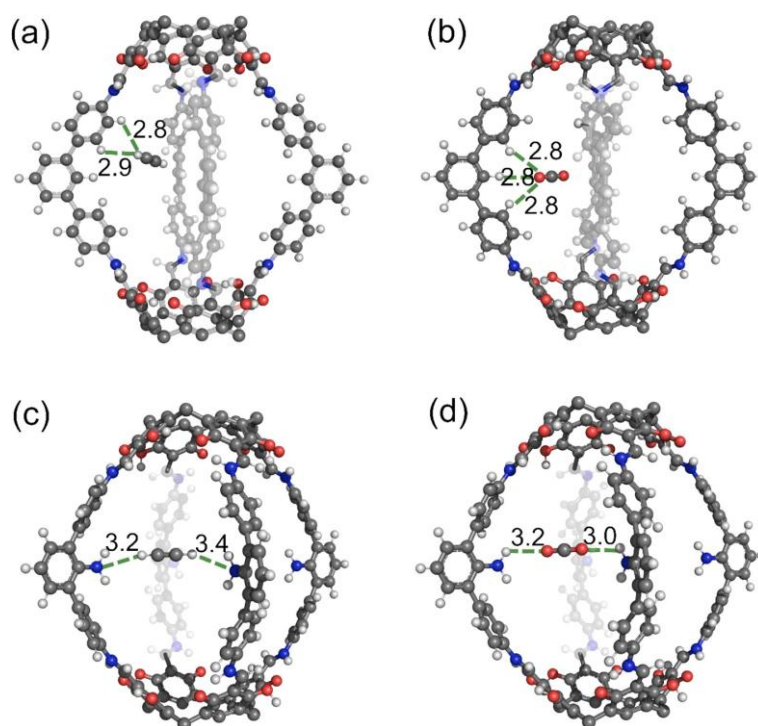


图 3-27 CPOC-108 (a、b) 和 CPOC-108- NH_2 (c、d) 中乙炔 (a、c) 和二氧化碳 (b、d) 的计算吸附结合位点。碳原子呈灰色,氧原子为红色,氮原子是蓝色,氢原子为白色,绿色虚线表示气体分子与多孔有机笼 (POCs) 之间的相互作用,笼内标注的距离单位为 Å。

Figure 3-27 The calculated adsorption binding sites of C_2H_2 (a, c) and CO_2 (b, d) in CPOC-108 (a, b) and CPOC-108- NH_2 (c, d), respectively. Carbon is gray, oxygen red, nitrogen blue, and hydrogen white, the green dotted lines indicate the interaction between the gas molecules and the POCs, the labelled distances within the cages are given in Å.

图 3-28 和图 3-29 分别展示了“两端中心”4 Å 范围和“连接体中心”4 Å 范围内 CPOC-108 与 CPOC-108-NH₂ 结构中 C₂H₂ 和 CO₂ 分子数量的分布情况。从图 3-28 来看，在“两端中心”4 Å 范围内，CPOC-108 中 C₂H₂ 分子呈现出一种较为松散且数量较少的分布模式，而 CO₂ 分子则以一种相对均匀但密度不大的方式存在。而 CPOC-108-NH₂ 结构中 C₂H₂ 分子的分布出现了明显的聚集倾向，数量也有所增加，CO₂ 分子的分布则变得更为集中且局部密度显著增大。图 3-29 所呈现的“两端中心”4 Å 范围内，CPOC-108 结构中 C₂H₂ 分子的分布较为零散，其数量在该区域内处于较低水平，CO₂ 分子分布同样较为分散且数量有限。而 CPOC-108-NH₂ 结构中 C₂H₂ 分子在此范围内展现出紧凑的聚集形态，并且数量大幅上升，CO₂ 分子的分布呈现出一种高浓度聚集的态势。

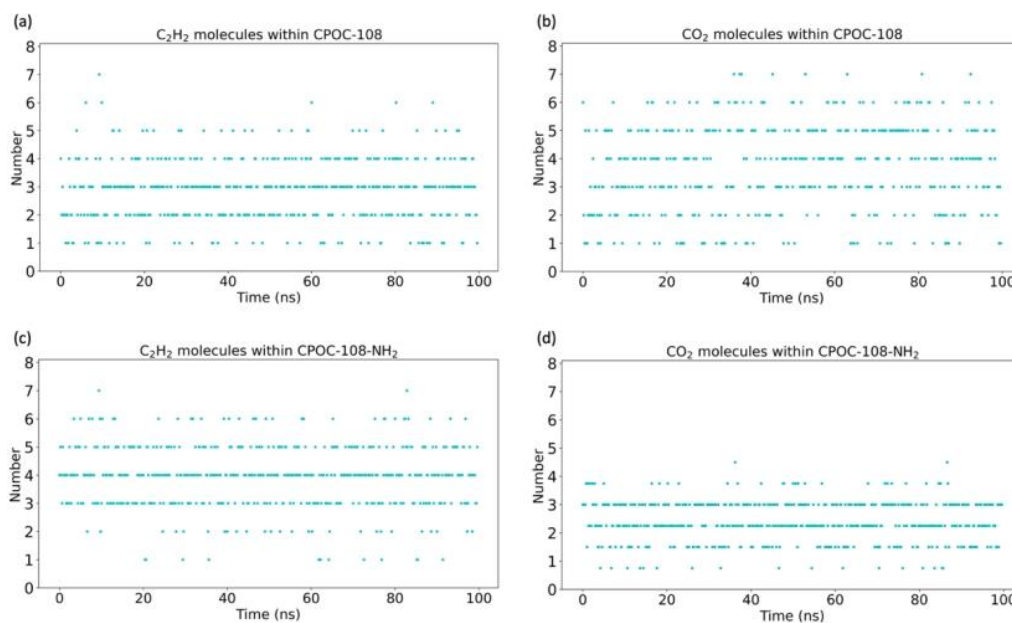


图 3-28 (a) CPOC-108 两端中心 4Å 范围内的 C₂H₂ 分子数量，(b) CPOC-108 两端中心 4Å 范围内的 CO₂ 分子数，(c) CPOC-108-NH₂ 两端中心 4Å 范围内的 C₂H₂ 分子数量，(d) CPOC-108-NH₂ 两端中心 4Å 范围内的 CO₂ 分子数，这些量是从 100 ns 分子动力学模拟中获得的。

Figure 3-28 (a) Number of C₂H₂ molecules within 4 Å of the centre mass of two ends in CPOC-108, (b) Number of CO₂ molecules within 4 Å of the centre mass of two ends in CPOC-108, (c) Number of C₂H₂ molecules within 4 Å of the centre mass of two ends in CPOC-108-NH₂, (d) Number of CO₂ molecules within 4 Å of the centre mass of two ends in CPOC-108-NH₂, These amounts are obtained from 100 ns molecular dynamic simulations.

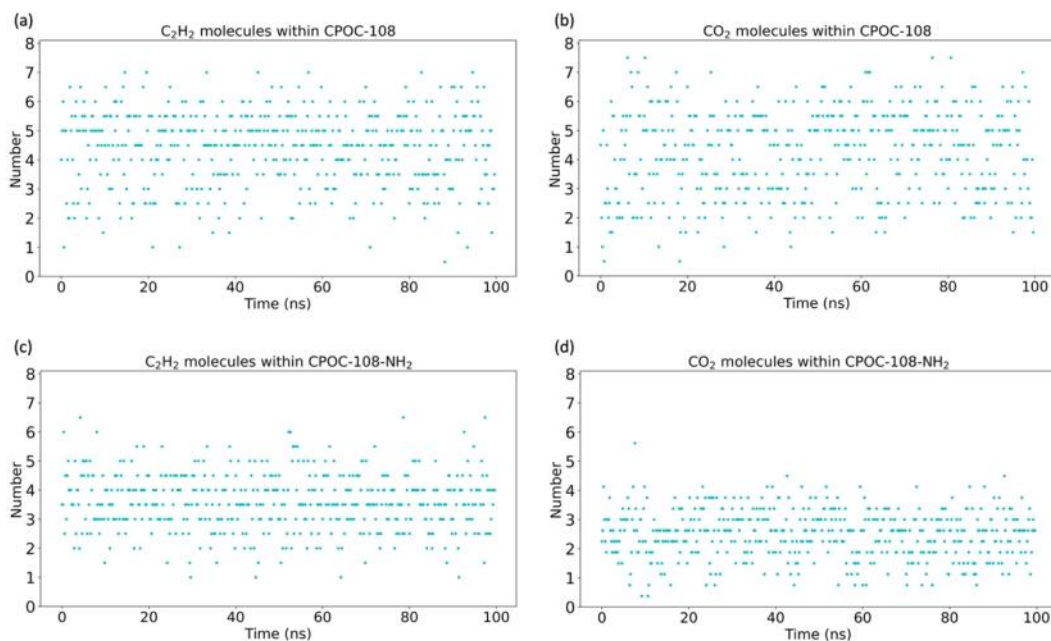


图 3-29 (a) CPOC-108 中连接体中心 4Å 范围内的 C_2H_2 分子数量, (b) CPOC-108 中连接体中心 4Å 范围内的 CO_2 分子数, (c) CPOC-108-NH₂ 中连接体中心 4Å 范围内的 C_2H_2 分子数量, (d) CPOC-108-NH₂ 中连接体中心 4Å 范围内的 CO_2 分子数, 这些量是从 100 ns 分子动力学模拟中获得的。

Figure 3-29 (a) Number of C_2H_2 molecules within 4 Å of the centre mass of the linkers in CPOC-108, (b) Number of CO_2 molecules within 4 Å of the centre mass of the linkers in CPOC-108, (c) Number of C_2H_2 molecules within 4 Å of the centre mass of the linkers in CPOC-108-NH₂, (d) Number of CO_2 molecules within 4 Å of the centre mass of the linkers in CPOC-108-NH₂, These amounts are obtained from 100 ns molecular dynamic simulations.

通过对比我们发现, CPOC-108 与 CPOC-108-NH₂ 结构中 C_2H_2 和 CO_2 分子数量及分布存在明显差异, 这很可能源于氨基官能团的引入改变了 POCs 材料与气体分子之间的相互作用, 进而影响气体分子在特定范围内的聚集状态。氨基官能团可能通过改变材料的电子云分布、表面极性等微观性质, 增强 POCs 材料对 C_2H_2 和 CO_2 分子的吸附作用力, 从而促使气体分子在特定区域内重排和聚集。这些理论计算结果的研究 POCs 材料与气体分子之间的相互作用提供了直观证据, 有助于深入理解材料结构与气体吸附分离性能之间的构效关系, 并为高效气体吸附分离材料的设计合成提供实验参考和理论依据。

综合上述实验和理论计算结果, 我们可以得出以下结论: 氨基官能团的引入确实增强了吸附质与吸附剂之间的主体客体相互作用, 并且通过对比 C_2H_2 和

CO₂与两种 POCs 材料之间的结合能变化以及相互作用类型差异，能够推断氨基引入所产生的主客体作用增强效应对 C₂H₂ 的影响要比对 CO₂ 的影响更为显著。这意味着氨基官能团的存在使得 CPOC-108-NH₂ 对 C₂H₂ 分子具有更强的吸附选择性，该实验结果能够为高效分离 C₂H₂/CO₂ 混合气体提供有力的实验依据和理论基础，并且有助于开发具有优异分离性能的 POCs 材料。

3.6 本章小结

本章通过在多孔有机笼空腔中精确引入氨基官能团,从而实现POCs空腔化学环境的有效调控。氨基官能团作为有效的活性位点,显著改变了分子笼与气体分子之间的主客体相互作用,这使得POCs材料的气体吸附和分离性能获得极大提升。具体来说,氨基官能团的有机笼 CPOC-108-NH₂ 相比于未取代的有机笼 CPOC-108,其 C₂H₂ 和 CO₂ 吸附能力明显增强,其中 CPOC-108-NH₂ 对 C₂H₂ 的吸附容量约为 CPOC-108 吸附容量的 2.4 倍,并且其对乙炔/二氧化碳的吸附选择性也要明显高于 CPOC-108。此外气体穿透实验结果也表明, CPOC-108-NH₂ 能够实现 C₂H₂/CO₂ 混合气体的有效分离,分离时间可达 18.3 min g⁻¹,而 CPOC-108 几乎无法实现对该气体混合物的分离。理论计算结果表明, CPOC-108-NH₂ 结构中的氨基能够与 C₂H₂ 和 CO₂ 形成氢键,而 CPOC-108 与两种气体分子之间只存在范德华相互作用,并且 CPOC-108-NH₂ 与气体分子的结合能也要明显高于 CPOC-108 的结合能数值。上述结果表明,氨基官能团的引入能够增强吸附质与吸附剂之间的主客体相互作用,进而提升POCs材料的气体吸附分离性能,氨基功能化可以作为有效的调控策略用于调节POCs材料的气体吸附与分离性能,也能够为相关多孔材料的设计合成提供理论和实验依据。

结论与展望

本论文主要围绕间环杯[4]芳烃基多孔有机笼的构筑及应用开展研究，通过不同类型多氨配体与醛基化间环杯[4]芳烃的自组装反应，成功构筑一系列新型的 POCs 材料及 POCs 复合材料，然后探究它们在油水分离和气体吸附分离领域的应用。本论文主要结论如下：

1、利用三氟甲基功能化的二胺配体与醛基化间环杯[4]芳烃进行自组装，成功合成一种超疏水性多孔有机笼（CPOC-302-CF₃）。然后通过 CPOC-302-CF₃ 在三聚氰胺海绵表面原位生长，制备得到疏水性复合材料 MS@POCs。该复合材料能够高效吸附不同类型的有机溶剂，吸附容量可达到 62-123 mg/mg，且历经 15 次连续的吸附-解吸循环实验后，MS@POCs 依旧能保持其良好的吸附性能。当 MS@POCs 作为填充材料分离油水混合物时，其分离效率最高可以达到 99.8%，并且对于油包水乳液，MS@POCs 同样能够实现高效的油水分离。该研究工作表明，MS@POCs 在油水分离领域具有良好的应用前景，能够为应对含油废水污染问题提供新的解决思路和方法。

2、通过自下而上的合成方法制备了一种氨基官能化 POCs 材料（CPOC-108-NH₂）。CPOC-108-NH₂ 空腔中的氨基官能团能够实现 POCs 空腔化学环境的有效调控，与无取代的分子笼（CPOC-108）相比，CPOC-108-NH₂ 表现出显著增强的乙炔和二氧化碳吸附性能，并且其对乙炔/二氧化碳的吸附选择性也明显高于 CPOC-108。气体穿透实验结果表明，CPOC-108-NH₂ 能够实现 C₂H₂/CO₂ 混合气体的有效分离，而 CPOC-108 几乎无法实现这一分离过程。理论计算结果表明，CPOC-108-NH₂ 空腔中的氨基官能团能够通过氢键增强分子笼与气体小分子之间的主体相互作用，而 CPOC-108 与 C₂H₂、CO₂ 气体分子之间只存在范德华相互作用，并且 CPOC-108-NH₂ 与气体分子之间的结合能也要明显高于 CPOC-108 的结合能数值。本研究为通过空腔微环境调控策略来调节 POCs 材料的气体吸附分离性能提供了一个很好的范例，也能够为后续高效气体分离材料的相关研究提供一定的理论依据和实验参考。

展望：POCs 作为新型的多孔有机材料已在众多领域显示出巨大应用潜力，但其发展历史相对较短，还有很多领域值得去挖掘和探索。首先在 POCs 材料的构筑方面，可以从以下两个方面开展研究工作：

1、开发水溶性 POCs 材料。目前报道的 POCs 材料在有机溶剂中普遍具有良好的溶解性，但它们在水溶液中几乎不溶解，这严重限制了其在水性体系中的应用。为解决这一难题，可以从 POCs 材料结构修饰入手，在分子笼骨架上精准引入磺酸基、季铵盐等强亲水性基团，改善有机笼的水溶性。此外，还可以借助超分子化学，利用葫芦脲、环糊精等大环分子对 POCs 材料进行包覆，构建超分子复合体，从而提升其在水溶液中的溶解性。

2、提升 POCs 材料的结构稳定性。基于动态共价化学构筑的 POCs 材料虽然合成产率较高，但其稳定性普遍较差。例如亚胺分子笼在水环境及酸碱环境下很容易发生亚胺键断裂，从而导致 POCs 材料结构坍塌。为提升有机笼的结构稳定性，可以探索新型共价反应以用于构筑 POCs 材料，筛选出反应条件温和、连接方式稳定、产物收率较高的制备方法，从根源上强化分子笼的骨架结构。

此外，在 POCs 材料的性能探索方面，还要进一步挖掘其在分离膜、功能器件和工业催化等领域的应用，探究 POCs 在实际工业领域的应用价值，为早日实现其工业化应用奠定基础。

参考文献

- [1] Bennett, T. D.; Coudert, F. X.; James, S. L.; Cooper, A. I., The changing state of porous materials[J]. *Nature Materials*, 2021, 20 (9), 1179-1187.
- [2] Beran, G. J. O., Porous materials: Designed and then realized[J]. *Nature Materials*, 2017, 16 (6), 602-604.
- [3] Das, S.; Heasman, P.; Ben, T.; Qiu, S., Porous Organic Materials: Strategic Design and Structure-Function Correlation[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117 (3), 1515-1563.
- [4] Dong, X.; Zhao, H.; Zhang, K.; Lang, X., Pyrene-based porous organic materials for visible light photocatalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 513, 215902.
- [5] Zheng, R.; Meng, D.; Yang, Y., Noncovalent π -stacked organic frameworks (π OFs): A promising class of porous materials[J]. *Materials Today*, 2024, 75, 244-258.
- [6] Borse, R. A.; Tan, Y.-X.; Yuan, D.; Wang, Y., Progress of porous organic cages in photo/electrocatalytic energy conversion and storage applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17 (4), 1307-1329.
- [7] Chakraborty, D.; Mukherjee, P. S., Recent trends in organic cage synthesis: push towards water-soluble organic cages[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2022, 58 (37), 5558-5573.
- [8] Dworzak, M. R.; Sampson, J.; Montone, C. M.; Korman, K. J.; Yap, G. P. A.; Bloch, E. D., Postsynthetic Modification of Calixarene-Based Porous Coordination Cages[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36 (2), 752-758.
- [9] Liu, X.; Liu, C.; Song, X.; Ding, X.; Wang, H.; Yu, B.; Liu, H.; Han, B.; Li, X.; Jiang, J., Cofacial porphyrin organic cages. Metals regulating excitation electron transfer and CO₂ reduction electrocatalytic properties[J]. *Chemical Science*, 2023, 14 (34), 9086-9094.
- [10] Xu, Z.; Ye, Y.; Liu, Y.; Liu, H.; Jiang, S., Design and assembly of porous organic

- cages[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2024, 60 (17), 2261-2282.
- [11] Yang, X.; Ullah, Z.; Stoddart, J. F.; Yavuz, C. T., Porous Organic Cages[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123 (8), 4602-4634.
- [12] Mastalerz, M., Porous Shape-Persistent Organic Cage Compounds of Different Size, Geometry, and Function[J]. *Accounts Of Chemical Research*, 2018, 51 (10), 2411-2422.
- [13] Gao, W. B.; Li, Z.; Tong, T.; Dong, X.; Qu, H.; Yang, L.; Sue, A. C.; Tian, Z. Q.; Cao, X. Y., Chiral Molecular Cage with Tunable Stereoinversion Barriers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145 (32), 17795-17804.
- [14] Zhang, G.; Xu, N.; Yang, M.; Wang, W.; Su, K.; Yuan, D., Ultrastable Imidazole-linked Porous Organic Cages for Ammonia Capture and Detection[J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2025.e202423226
- [15] Andrews, K. G.; Piskorz, T. K.; Horton, P. N.; Coles, S. J., Enzyme-like Acyl Transfer Catalysis in a Bifunctional Organic Cage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146 (26), 17887-17897.
- [16] Wang, Z.; Zhang, Q. P.; Guo, F.; Ma, H.; Liang, Z. H.; Yi, C. H.; Zhang, C.; Chen, C. F., Self-similar chiral organic molecular cages[J]. *Nature Communications*, 2024, 15 (1), 670.
- [17] Tozawa, T.; Jones, J. T.; Swamy, S. I.; Jiang, S.; Adams, D. J.; Shakespeare, S.; Clowes, R.; Bradshaw, D.; Hasell, T.; Chong, S. Y.; Tang, C.; Thompson, S.; Parker, J.; Trewin, A.; Bacsá, J.; Slawin, A. M.; Steiner, A.; Cooper, A. I., Porous organic cages[J]. *Nature Materials*, 2009, 8 (12), 973-8.
- [18] Avellaneda, A.; Valente, P.; Burgun, A.; Evans, J. D.; Markwell-Heys, A. W.; Rankine, D.; Nielsen, D. J.; Hill, M. R.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J., Kinetically controlled porosity in a robust organic cage material[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2013, 52 (13), 3746-9.
- [19] Mastalerz, M.; Schneider, M. W.; Oppel, I. M.; Presly, O., A salicylbisimine cage compound with high surface area and selective CO₂/CH₄ adsorption[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2011, 50 (5), 1046-51.
- [20] Zhang, G.; Presly, O.; White, F.; Oppel, I. M.; Mastalerz, M., A permanent

- mesoporous organic cage with an exceptionally high surface area[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2014, 53 (6), 1516-20.
- [21] Hong, S.; Rohman, M. R.; Jia, J.; Kim, Y.; Moon, D.; Kim, Y.; Ko, Y. H.; Lee, E.; Kim, K., Porphyrin Boxes: Rationally Designed Porous Organic Cages[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2015, 54 (45), 13241-4.
- [22] Su, K.; Wang, W.; Du, S.; Ji, C.; Zhou, M.; Yuan, D., Reticular Chemistry in the Construction of Porous Organic Cages[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (42), 18060-18072.
- [23] Qiu, F.; Chen, X.; Wang, W.; Su, K.; Yuan, D., Highly Stable sp^2 Carbon-Conjugated Porous Organic Cages[J]. *CCS Chemistry*, 2024, 6 (1), 149-156.
- [24] Koo, J.; Kim, I.; Kim, Y.; Cho, D.; Hwang, I.-C.; Mukhopadhyay, R. D.; Song, H.; Ko, Y. H.; Dhamija, A.; Lee, H.; Hwang, W.; Kim, S.; Baik, M.-H.; Kim, K., Gigantic Porphyrinic Cages[J]. *Chem*, 2020, 6 (12), 3374-3384.
- [25] Ivanova, S.; Koster, E.; Holstein, J. J.; Keller, N.; Clever, G. H.; Bein, T.; Beuerle, F., Isorecticular Crystallization of Highly Porous Cubic Covalent Organic Cage Compounds*[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2021, 60 (32), 17455-17463.
- [26] Zhang, C.; Wang, Q.; Long, H.; Zhang, W., A highly C70 selective shape-persistent rectangular prism constructed through one-step alkyne metathesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (51), 20995-1001.
- [27] Zhang, C.; Wang, Z.; Tan, L.; Zhai, T. L.; Wang, S.; Tan, B.; Zheng, Y. S.; Yang, X. L.; Xu, H. B., A Porous Tricyclooxacalixarene Cage Based on Tetraphenylethylene[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2015, 54 (32), 9244-8.
- [28] Jin, Y.; Voss, B. A.; Noble, R. D.; Zhang, W., A shape-persistent organic molecular cage with high selectivity for the adsorption of CO₂ over N₂[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2010, 49 (36), 6348-51.
- [29] Chen, L.; Reiss, P. S.; Chong, S. Y.; Holden, D.; Jelfs, K. E.; Hasell, T.; Little, M. A.; Kewley, A.; Briggs, M. E.; Stephenson, A.; Thomas, K. M.; Armstrong, J. A.; Bell, J.; Busto, J.; Noel, R.; Liu, J.; Strachan, D. M.; Thallapally, P. K.;

- Cooper, A. I., Separation of rare gases and chiral molecules by selective binding in porous organic cages[J]. *Nature Materials*, 2014, 13 (10), 954-60.
- [30] T. Hasell , M. M., A. Stephenson , M. A. Little , S. Y. Chong , R. Clowes , L. J. Chen , D. Holden , G. A. Tribello , K. E. Jelfs and A. I. Cooper ,, Porous organic cages for sulfur hexafluoride separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138 , 1653-1659.
- [31] Lin, D.; Duan, P.; Yang, W.; Huang, X.; Zhao, Y.; Wang, C.; Pan, Q., Facile fabrication of melamine sponge@covalent organic framework composite for enhanced degradation of tetracycline under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430.
- [32] Li, B.; Zhao, G.; Wang, G.; Zhang, L.; Gong, J.; Shi, Z., Biodegradable PLA/PBS open-cell foam fabricated by supercritical CO₂ foaming for selective oil-adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257, 117949.
- [33] Su, K.; Wang, W.; Du, S.; Ji, C.; Yuan, D., Efficient ethylene purification by a robust ethane-trapping porous organic cage[J]. *Nature Communications*, 2021, 12 (1), 3703.
- [34] Liu, S.; Wang, S.; Wang, H.; Lv, C.; Miao, Y.; Chen, L.; Yang, S., Gold nanoparticles modified graphene foam with superhydrophobicity and superoleophilicity for oil-water separation[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 758, 143660.
- [35] Tian, K.; Elbert, S. M.; Hu, X. Y.; Kirschbaum, T.; Zhang, W. S.; Rominger, F.; Schroder, R. R.; Mastalerz, M., Highly Selective Adsorption of Perfluorinated Greenhouse Gases by Porous Organic Cages[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34 (31), e2202290.
- [36] Wagner, P.; Rominger, F.; Zhang, W. S.; Gross, J. H.; Elbert, S. M.; Schroder, R. R.; Mastalerz, M., Chiral Self-sorting of Giant Cubic [8+12] Salicylimine Cage Compounds[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2021, 60 (16), 8896-8904.
- [37] Wang, Z.; Sikdar, N.; Wang, S. Q.; Li, X.; Yu, M.; Bu, X. H.; Chang, Z.; Zou, X.; Chen, Y.; Cheng, P.; Yu, K.; Zaworotko, M. J.; Zhang, Z., Soft Porous Crystal

- Based upon Organic Cages That Exhibit Guest-Induced Breathing and Selective Gas Separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (23), 9408-9414.
- [38] Petronico, A.; Moneypenny, T. P., 2nd; Nicolau, B. G.; Moore, J. S.; Nuzzo, R. G.; Gewirth, A. A., Solid-Liquid Lithium Electrolyte Nanocomposites Derived from Porous Molecular Cages[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140 (24), 7504-7509.
- [39] Zhang, X.; Su, K.; Mohamed, A. G. A.; Liu, C.; Sun, Q.; Yuan, D.; Wang, Y.; Xue, W.; Wang, Y., Photo-assisted charge/discharge Li-organic battery with a charge-separated and redox-active C₆₀@porous organic cage cathode[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15 (2), 780-785.
- [40] Xie, Y.; Yang, M.; El-Sayed, E.-S. M.; Su, K.; Li, Z.; Yuan, D., Porous Organic Cage as a Sulfur Host for Upgrading Capacity and Longevity of Li–S Batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6 (9), 7910-7919.
- [41] Zhu, Q.; Qu, H.; Avci, G.; Hafizi, R.; Zhao, C.; Day, G. M.; Jelfs, K. E.; Little, M. A.; Cooper, A. I., Computationally guided synthesis of a hierarchical [4[2+3]+6] porous organic ‘cage of cages’[J]. *Nature Synthesis*, 2024, 3 (7), 825-834.
- [42] Li, H.; Geng, L.; Si, S.; Cheng, H.; Yang, Z.; Wei, J., Photoreduction of low concentrations of CO₂ into methane in self-assembled palladium/porous organic cages nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474, 145431.
- [43] Guanghui Z ,Y. M J C ,Achintya S , et al.Molecular blends of methylated-poly(ethylenimine) and amorphous porous organic cages for SO₂ adsorption[J].*Journal of Materials Chemistry A*,2018,6(44):22043-22052.
- [44] Xue-Jing Zhao, Dr. Si-Hua Liu, Jian-Ke Sun. Hierarchically Porous Poly(ionic liquid)–Organic Cage Composite Membrane for Efficient Iodine Capture [J]. 2022, 28, e202201199
- [45] Sammarco, P. W.; Kolian, S. R.; Warby, R. A.; Bouldin, J. L.; Subra, W. A.; Porter, S. A., Distribution and concentrations of petroleum hydrocarbons associated with the BP/Deepwater Horizon Oil Spill, Gulf of Mexico[J]. *Marine*

- Pollution Bulletin, 2013, 73 (1), 129-43.
- [46] Shin, J. H.; Heo, J. H.; Jeon, S.; Park, J. H.; Kim, S.; Kang, H. W., Bio-inspired hollow PDMS sponge for enhanced oil-water separation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365, 494-501.
- [47] Guo, Z.; Long, B.; Gao, S.; Luo, J.; Wang, L.; Huang, X.; Wang, D.; Xue, H.; Gao, J., Carbon nanofiber based superhydrophobic foam composite for high performance oil/water separation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402, 123838.
- [48] Dong, Z.; Feng, W.; Huang, C.; Lin, H.; Jia, C.; Ren, C., Superhydrophobic melamine sponges with high performance in oil/organic solvent sorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11 (5), 110614.
- [49] Chu, H.; Wang, C.-C., Metal-organic frameworks meet synthetic polymers for water decontamination: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476, 146684.
- [50] Chen, Y.; Lin, J.; Mersal, G. A. M.; Zuo, J.; Li, J.; Wang, Q.; Feng, Y.; Liu, J.; Liu, Z.; Wang, B.; Xu, B. B.; Guo, Z., “Several birds with one stone” strategy of pH/thermoresponsive flame-retardant/photothermal bactericidal oil-absorbing material for recovering complex spilled oil[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 128, 82-97.
- [51] Zhang, L.; Li, H.; Lai, X.; Su, X.; Liang, T.; Zeng, X., Thiolated graphene-based superhydrophobic sponges for oil-water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316, 736-743.
- [52] Yin, Z.; Li, Y.; Song, T.; Bao, M.; Li, Y.; Lu, J.; Li, Y., An environmentally benign approach to prepare superhydrophobic magnetic melamine sponge for effective oil/water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236, 116308.
- [53] Yi, X.-H.; Wang, C.-C., Metal-organic frameworks on 3D interconnected macroporous sponge foams for large-scale water decontamination: A mini review[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35, 109094.
- [54] Yan, Y.; He, M.; Zhou, P.; Zeng, X.; Huang, X.; Pi, P.; Xu, S.; Wang, L.; Wen,

- X., Durable superhydrophobic sponge for all-weather cleanup of viscous crude oil by electrothermal and photothermal effects[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 304, 122374.
- [55] Wu, S.; Xiang, Y.; Cai, Y.; Liu, J., Superhydrophobic magnetic Fe(3)O(4) polyurethane sponges for oil-water separation and oil-spill recovery[J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 139, 160-169.
- [56] Wang, S.; Gao, Z.; Qi, X.; Li, C.; Xie, Y.; Yang, X.; Song, W.; Liu, Z., Eco-friendly superhydrophobic MOF-doped with cellulose acetate foam for efficient oil-water separation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10, 108521.
- [57] Motta, F. L.; Stoyanov, S. R.; Soares, J. B. P., Application of solidifiers for oil spill containment: A review[J]. Chemosphere, 2018, 194, 837-846.
- [58] Liu, Q.; Wang, Y.; Sun, S.; Tang, F.; Chen, H.; Chen, S.; Zhao, C.; Li, L., A novel chitosan-biochar immobilized microorganism strategy to enhance bioremediation of crude oil in soil[J]. Chemosphere, 2023, 313, 137367.
- [59] Lei, Z.; Zheng, P.; Niu, L.; Yang, Y.; Shen, J.; Zhang, W.; Wang, C., Ultralight, robustly compressible and super-hydrophobic biomass-decorated carbonaceous melamine sponge for oil/water separation with high oil retention[J]. Applied Surface Science, 2019, 489, 922-929.
- [60] Ko, S. W.; Moon, J. Y.; Bae, S. M.; Kim, C. S.; Park, C. H., A Sponge-Type oil skimmer for highly efficient removal of floating Oils: Superabsorbent and oleophilic sponge with Nano-Scale interface roughness[J]. Applied Surface Science, 2022, 606, 154750.
- [61] He, L.; Qi, X.; He, J.; Li, C.; Wei, W.; Zhang, X.; Gao, Z., Research progress in hydrophobic modification of melamine sponge and its application in oil-water separation field[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12 (3), 112536.
- [62] Guan, Y.; Wang, Z.; Bao, M.; Chen, X.; Dong, L.; Shen, Y.; Li, Y., Multi-energies assisted and all-weather recovery of crude oil by superhydrophobic melamine sponge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443, 130131.

- [63] Han, N.; Zhang, Z.; Gao, H.; Qian, Y.; Tan, L.; Yang, C.; Zhang, H.; Cui, Z.; Li, W.; Zhang, X., Superhydrophobic Covalent Organic Frameworks Prepared via Pore Surface Modifications for Functional Coatings under Harsh Conditions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12 (2), 2926-2934.
- [64] Li, Z.-T.; Wu, H.-T.; Chen, W.-Y.; He, F.-A.; Li, D.-H., Preparation of magnetic superhydrophobic melamine sponges for effective oil-water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 212, 40-50.
- [65] Liu, R.; Shen, J.; He, X.; Chi, L.; Wang, X., Efficient macroporous adsorbent for phosphate removal based on hydrate aluminum-functionalized melamine sponge[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421, 127848.
- [66] Makoś-Chelstowska, P.; Słupek, E., Superhydrophobic and superoleophilic melamine sponges impregnated with deep eutectic solvents for oil spill cleanup[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 324, 124537.
- [67] Sun, S.; Tang, S.; Chang, X.; Wang, N.; Wang, D.; Liu, T.; Lei, Y.; Zhu, Y., A bifunctional melamine sponge decorated with silver-reduced graphene oxide nanocomposite for oil-water separation and antibacterial applications[J]. Applied Surface Science, 2019, 473, 1049-1061.
- [68] Yu, J.; Cao, C.; Liu, S.; Pan, Y., Eco-friendly magneto-photothermal sponge for the fast recovery of highly viscous crude oil spill[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 298, 121668.
- [69] Grajda, M.; Wierzbicki, M.; Cmoch, P.; Szumna, A., Inherently chiral iminoresorcinarenes through regioselective unidirectional tautomerization[J]. Journal of Organic Chemistry, 2013, 78 (22), 11597-601.
- [70] Liu, W.; Li, X.; He, P.; Li, B.; Liu, N.; Li, Y.; Ma, L., Synthesis of Carboxyl-Functionalized COFs with Alternate Stable beta-Ketoenamine and Benzimidazole Linkages: Unraveling Exceptional Solvent Effects for Efficient Uranium Separation[J]. Small, 2024, e2403684.
- [71] Bauza, M.; Turnes Palomino, G.; Palomino Cabello, C., MIL-100(Fe)-derived carbon sponge as high-performance material for oil/water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 257, 117951.

- [72] Dong, J.; Zheng, W.; Yang, Y.; Dong, S.; Li, S.; Zhong, Y.; He, Y.; Cai, Z.; Lin, Z., Room-temperature synthesis of fluorinated covalent organic framework decorated superhydrophobic sponges for highly efficient crude oil spill cleanup[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 344, 127314.
- [73] Li, W.; Shen, M.; Yu, Y.-J.; Chen, Y.-X.; Chen, L.; Ren, S.-B.; Han, D.-M., Superhydrophobic covalent organic frameworks prepared via nucleophilic substitution reaction for effective oil/water separation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 655, 130239.
- [74] Li, X.; Yan, B.; Huang, W.; Bian, H.; Wang, X.; Zhu, J.; Dong, S.; Wang, Y.; Chen, W., Room-temperature synthesis of hydrophobic/oleophilic ZIF-90-CF₃/melamine foam composite for the efficient removal of organic compounds from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428, 132501.
- [75] Luo, J.; Ma, Y.; Liu, Y.; Huang, X.; Sun, A.; Wang, C.; Yang, W.; Pan, Q., Construction of superhydrophobic ZIF-90/Melamine sponge with highly stable puncture structure for sustainable oil spill removal from seawater[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 355, 112563.
- [76] Shi, M.; Huang, R.; Qi, W.; Su, R.; He, Z., Synthesis of superhydrophobic and high stable Zr-MOFs for oil-water separation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 602, 125102.
- [77] Yang, B.; Shi, M.; Huang, R.; Qi, W.; Su, R.; He, Z., One-pot synthesis of fluorine functionalized Zr-MOFs and their in situ growth on sponge for oil absorption[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 616, 126322.
- [78] Li, J.; Yang, Y.; Ma, W.; Li, G.; Lu, Q.; Lin, Z., One-pot room-temperature synthesis of covalent organic framework-coated superhydrophobic sponges for highly efficient oil-water separation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411, 125190.
- [79] Yang, M.; Su, K.; Yuan, D., Construction of stable porous organic cages: from the perspective of chemical bonds[J]. Chem Commun (Camb), 2024, 60 (76), 10476-10487.

-
- [80] Zhang, L.; Lei, Q.; Yi, M.; Zhang, Z.; Lian, X.; Xu, J.; Zhang, S.; Li, L.; Li, B.; Bu, X. H., Bioinspired "Intermolecular Pocket" in Soft Molecular Crystal of Porous Organic Cage Exhibiting Reversible Guest Recognition[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2024, e202421753.
- [81] Zhu, Q.; Johal, J.; Widdowson, D. E.; Pang, Z.; Li, B.; Kane, C. M.; Kurlin, V.; Day, G. M.; Little, M. A.; Cooper, A. I., Analogy Powered by Prediction and Structural Invariants: Computationally Led Discovery of a Mesoporous Hydrogen-Bonded Organic Cage Crystal[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144 (22), 9893-9901.
- [82] Zhu, Q.; Wei, L.; Zhao, C.; Qu, H.; Liu, B.; Fellowes, T.; Yang, S.; Longcake, A.; Hall, M. J.; Probert, M. R.; Zhao, Y.; Cooper, A. I.; Little, M. A., Soft Hydrogen-Bonded Organic Frameworks Constructed Using a Flexible Organic Cage Hinge[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145 (42), 23352-23360.
- [83] Wei, C.; Lu, M.; Li, J.-J.; Diao, Z.-J.; Liu, G.; Liu, X.-Q.; Sun, L.-B., A doubly interpenetrated perylene diimide-based zirconium metal–organic framework for selective oxidation of sulfides powered by blue light[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12 (47), 33142-33149.
- [84] Xu, Q.; Zhang, W.; Chi, Q.; Yang, Y.; Tan, X.; Liu, J.; Xiao, H.; Wang, X., A novel magnetic porous organic cage adsorbent for high-efficient removal of endocrine disrupting chemicals from environmental water[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 285, 119621.
- [85] Xu, Y.; Wu, T.; Cui, Z.; Kang, L.; Li, J.; Cai, Y.; Tian, D., Facile fabrication of hydrophobic covalent organic framework decorated melamine sponge for efficient separation of immiscible oil-water mixture and water-in-oil emulsion[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11 (5), 110337.
- [86] Song, X.; Wang, Y.; Wang, C.; Wang, D.; Zhuang, G.; Kirlikovali, K. O.; Li, P.; Farha, O. K., Design Rules of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks with High Chemical and Thermal Stabilities[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144 (24), 10663-10687.

- [87] Song, Z.; Liu, L.; Sun, Q.; Du, J.; Guan, J.; Dou, P.; Zhang, R.; Jiang, Z.; Liu, J., Crystalline Porous Organic Cage Membranes Constructed Using Fortified Intermolecular Interactions for Molecular Sieving[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2024, 63 (38), e202409296.
- [88] Wang, J.; Lin, W.; Chen, Z.; Nikolaeva, V. O.; Alimi, L. O.; Khashab, N. M., Smart touchless human-machine interaction based on crystalline porous cages[J]. *Nature Communications*, 2024, 15 (1), 1575.
- [89] Wang, K.; Tang, X.; Anjali, B. A.; Dong, J.; Jiang, J.; Liu, Y.; Cui, Y., Chiral Covalent Organic Cages: Structural Isomerism and Enantioselective Catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146 (10), 6638-6651.
- [90] Wang, W.; Su, K.; Yuan, D., Porous organic cages for gas separations[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7 (21), 5247-5262.
- [91] Wang, Y.; Mu, G.-F.; Sun, K.-S.; Yang, N.; Yan, Q., Self-Assembly of Organic Cages into 1D and 2D Hierarchical Superstructures Driven by Halogen-Bonding Interactions[J]. *ACS Materials Letters*, 2024, 6 (8), 3667-3674.
- [92] Liu, Z.; Ma, Y.; Xia, C.; Ren, Y.; Gao, J.; Xiang, Y.; Shi, S., Sustainable, recyclable and biodegradable castor oil-derived elastomers enabled by dynamic acetoacetyl formed amides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491, 152195.
- [93] Ma, C.; Wolterbeek, H. T.; Denkova, A. G.; Serra Crespo, P., Porphyrinic metal-organic frameworks as molybdenum adsorbents for the $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10 (8), 2239-2249.
- [94] Monta-Gonzalez, G.; Bastante-Rodriguez, D.; Garcia-Fernandez, A.; Lusby, P. J.; Martinez-Manez, R.; Marti-Centelles, V., Comparing organic and metallo-organic hydrazone molecular cages as potential carriers for doxorubicin delivery[J]. *Chemical Science*, 2024, 15 (26), 10010-10017.
- [95] Mu, G. F.; Yan, Q., Intercage Polymerization of Postfunctionalized Phosphine Organic Prisms into Cage-Based Assemblies with Tunable Morphologies[J]. *ACS Macro Letters*, 2024, 13 (7), 798-805.
- [96] Ono, K.; Ishikawa, T.; Masano, S.; Kawai, H.; Goto, K., Reversible Adsorption of Ammonia in the Crystalline Solid of a CO_2 H-Functionalized Cyclic

- Oligophenylene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146 (31), 21417-21427.
- [97] Qiu, Z.; Gao, F.; Zhang, Y.; Li, J.; You, Y.; Lv, X.; Dang, J., Advancing wastewater treatment and metal recovery: Aminated ZIF-8 composite cellulose aerogel as an innovative biomass adsorbent for enhanced molybdenum ion adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 338, 126478.
- [98] Shui, F.; Zhang, Y.; Yi, M.; Liu, X.; Li, L.; Zhang, S.; Zheng, Y.; Yao, Y.; Zhao, Q.; Li, B.; Bu, X., Porous organic cages as a novel platform for second harmonic generation[J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67 (11), 3669-3674.
- [99] Song, Q.; Yang, J.; Zheng, K.; Zhang, T.; Yuan, C.; Yuan, L. M.; Hou, X., Chiral Memory in Dynamic Transformation from Porous Organic Cages to Covalent Organic Frameworks for Enantio recognition Analysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146 (11), 7594-7604.
- [100] Song, X.; Wang, Y.; Wang, C.; Gao, X.; Zhou, Y.; Chen, B.; Li, P., Self-Healing Hydrogen-Bonded Organic Frameworks for Low-Concentration Ammonia Capture[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146 (1), 627-634.
- [101] Jing, L.; Deplazes, E.; Clegg, J. K.; Wu, X., A charge-neutral organic cage selectively binds strongly hydrated sulfate anions in water[J]. *Nature Chemistry*, 2024, 16 (3), 335-342.
- [102] Kou, J.; Zhu, Z.; Jiang, J.; Chen, L.; Zhang, K.; Shan, G.; Wang, X.; Su, Z.; Sun, C., A porous aromatic cage-based electrochemical sensor for enantioselective recognition of DOPA[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2024, 60 (54), 6949-6952.
- [103] Kumar, P.; Venkatakrishnan, P., Coumarin[4]arene: A Fluorescent Macrocyclic[J]. *Organic Letters*, 2018, 20 (5), 1295-1299.
- [104] Kunde, T.; Pausch, T.; Gunka, P. A.; Krzyzanowski, M.; Kasprzak, A.; Schmidt, B. M., Fast, solvent-free synthesis of ferrocene-containing organic cages via dynamic covalent chemistry in the solid state[J]. *Chemical Science*, 2022, 13 (10), 2877-2883.
- [105] Liang, B.; Chen, X.; Wang, X.; Yuan, H.; Sun, A.; Wang, Z.; Hu, L.; Hou, G.; Zhao, Y.; Zhang, X., Progress in crystalline silicon heterojunction solar cells[J].

- Journal of Materials Chemistry A, 2025,17,1332-1346.
- [106]Ling, B.; Agrawal, R.; He, D.; Poole, R. J.; Cooper, A. I.; Liu, M.; García-Tuñón, E., 3D-Printed Porous Organic Cages for Gas Filtration: Fabrication and Flow Simulations[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34 (46), 2405320.
- [107]Liu, C.; Li, W.; Liu, Y.; Wang, H.; Yu, B.; Bao, Z.; Jiang, J., Porous organic cages for efficient gas selective separation and iodine capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428, 131129.
- [108]Liu, X.; Zhang, Z.; Shui, F.; Zhang, S.; Li, L.; Wang, J.; Yi, M.; You, Z.; Yang, S.; Yang, R.; Wang, S.; Liu, Y.; Zhao, Q.; Li, B.; Bu, X. H.; Ma, S., Porous Organic Cage as an Efficient Platform for Industrial Radioactive Iodine Capture[J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2024, 63 (44), e202411342.
- [109]Choi, D. S.; Kim, D. W.; Kang, D. W.; Kang, M.; Chae, Y. S.; Hong, C. S., Highly selective CO₂ separation from a CO₂/C₂H₂ mixture using a diamine-appended metal–organic framework[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9 (37), 21424-21428.
- [110]Fernandes, S. P. S.; Kovar, P.; Psenicka, M.; Silva, A. M. S.; Salonen, L. M.; Espina, B., Selection of Covalent Organic Framework Pore Functionalities for Differential Adsorption of Microcystin Toxin Analogues[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13 (13), 15053-15063.
- [111]Gu, X. W.; Wang, J. X.; Wu, E.; Wu, H.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B.; Li, B., Immobilization of Lewis Basic Sites into a Stable Ethane-Selective MOF Enabling One-Step Separation of Ethylene from a Ternary Mixture[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144 (6), 2614-2623.
- [112]Liang, Y.; Feng, L.; Liu, X.; Zhao, Y.; Chen, Q.; Sui, Z.; Wang, N., Enhanced selective adsorption of NSAIDs by covalent organic frameworks via functional group tuning[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404, 127095.
- [113]Wang, G. D.; Krishna, R.; Li, Y. Z.; Shi, W. J.; Hou, L.; Wang, Y. Y.; Zhu, Z., Boosting Ethane/Ethylene Separation by MOFs through the Amino-Functionalization of Pores[J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2022, 61 (48), e202213015.

- [114]Wang, S. M.; Lan, H. L.; Guan, G. W.; Yang, Q. Y., Amino-Functionalized Microporous MOFs for Capturing Greenhouse Gases CF₄ and NF₃ with Record Selectivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14 (35), 40072-40081.
- [115]Zhao, Y.; Feng, C.; Tian, C.; Li, Z.; Yang, Y., Enhanced adsorption selectivity of bisphenol analogues by tuning the functional groups of covalent organic frameworks (COFs)[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 297, 121489.
- [116]Dong, Y.-L.; Liu, H.-R.; Wang, S.-M.; Guan, G.-W.; Yang, Q.-Y., Immobilizing Isatin-Schiff Base Complexes in NH₂-UiO-66 for Highly Photocatalytic CO₂ Reduction[J]. ACS Catalysis, 2023, 13 (4), 2547-2554.
- [117]Fakhraei Ghazvini, M.; Vahedi, M.; Najafi Nobar, S.; Sabouri, F., Investigation of the MOF adsorbents and the gas adsorptive separation mechanisms[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 (1), 104790.
- [118]Fan, W.; Peh, S. B.; Zhang, Z.; Yuan, H.; Yang, Z.; Wang, Y.; Chai, K.; Sun, D.; Zhao, D., Tetrazole-Functionalized Zirconium Metal-Organic Cages for Efficient C₂H₂/C₂H₄ and C₂H₂/CO₂ Separations[J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2021, 60 (32), 17338-17343.
- [119]Fu, Y.; Wu, Y.; Chen, S.; Zhang, W.; Zhang, Y.; Yan, T.; Yang, B.; Ma, H., Zwitterionic Covalent Organic Frameworks: Attractive Porous Host for Gas Separation and Anhydrous Proton Conduction[J]. ACS Nano, 2021, 15 (12), 19743-19755.
- [120]Gong, W.; Xie, Y.; Wang, X.; Kirlikovali, K. O.; Idrees, K. B.; Sha, F.; Xie, H.; Liu, Y.; Chen, B.; Cui, Y.; Farha, O. K., Programmed Polarizability Engineering in a Cyclen-Based Cubic Zr(IV) Metal-Organic Framework to Boost Xe/Kr Separation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145 (4), 2679-2689.
- [121]Han, Y.; Chen, Y.; Ma, Y.; Bailey, J.; Wang, Z.; Lee, D.; Sheveleva, A. M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Frogley, M. D.; Day, S. J.; Thompson, S. P.; Spencer, B. F.; Nikiel, M.; Manuel, P.; Crawshaw, D.; Schröder, M.; Yang, S., Control of the pore chemistry in metal-organic frameworks for efficient adsorption of

- benzene and separation of benzene/cyclohexane[J]. Chem, 2023, 9 (3), 739-754.
- [122]Kobayashi, K.; Yamanaka, M., Self-assembled capsules based on tetrafunctionalized calix[4]resorcinarene cavitands[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44 (2), 449-66.
- [123]Li, H.-X.; Fang, H.; Zhang, Y.-F.; Zhang, Z.-H.; Xue, D.-X., New reticular chemistry of pillared rare-earth kgd supermolecular building layer frameworks with ethane-trapping property[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2023, 10 (6), 1795-1802.
- [124]Li, H. Z.; Li, Q. H.; Yao, M.; Han, Y. P.; Otake, K. I.; Kitagawa, S.; Wang, F.; Zhang, J., Metal-Organic Framework with Structural Flexibility Responding Specifically to Acetylene and Its Adsorption Behavior[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14 (40), 45451-45457.
- [125]Li, Y.-Z.; Krishna, R.; Xu, F.; Zhang, W.-F.; Sui, Y.; Hou, L.; Wang, Y.-Y.; Zhu, Z., A novel C₂H₂-selective microporous Cd-MOF for C₂H₂/C₂H₄ and C₂H₂/CO₂ separation[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306.122678.
- [126]Li, Y.-Z.; Wang, H.-H.; Wang, G.-D.; Hou, L.; Wang, Y.-Y.; Zhu, Z., A Dy₆-cluster-based fcu-MOF with efficient separation of C₂H₂/C₂H₄ and selective adsorption of benzene[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8 (2), 376-382.
- [127]Ma, L. N.; Zhang, L.; Zhang, W. F.; Wang, Z. H.; Hou, L.; Wang, Y. Y., Amide-Functionalized In-MOF for Effective Hydrocarbon Separation and CO₂ Catalytic Fixation[J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61 (5), 2679-2685.
- [128]Wang, W.; Su, K.; El-Sayed, E. M.; Yang, M.; Yuan, D., Solvatomorphism Influence of Porous Organic Cage on C₂H₂/CO₂ Separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13 (20), 24042-24050.
- [129]Wang, Z.; Huang, Y., Two new imine-linked covalent organic frameworks via flexible units for high iodine uptake[J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47 (8), 3668-3671.
- [130]Zhang, L.; Liu, H.; Yuan, G.; Han, Y. F., Chiral Coordination Metallacycles/Metallacages for Enantioselective Recognition and Separation[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2021, 39 (8), 2273-2286.

- [131]Di, Z.; Liu, C.; Pang, J.; Chen, C.; Hu, F.; Yuan, D.; Wu, M.; Hong, M., Cage-Like Porous Materials with Simultaneous High C₂H₂ Storage and Excellent C₂H₂/CO₂ Separation Performance[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2021, 60 (19), 10828-10832.
- [132]Ding, Y.; Alimi, L. O.; Moosa, B.; Maaliki, C.; Jacquemin, J.; Huang, F.; Khashab, N. M., Selective adsorptive separation of cyclohexane over benzene using thienothiophene cages[J]. *Chemical Science*, 2021, 12 (14), 5315-5318.
- [133]Su, K.; Wu, M.; Tan, Y.; Wang, W.; Yuan, D.; Hong, M., A monomeric bowl-like pyrogallol [4] arene Ti₁₂ coordination complex[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2017, 53 (69), 9598-9601.
- [134]Xu, N.; Su, K.; El-Sayed, E. M.; Ju, Z.; Yuan, D., Chiral proline-substituted porous organic cages in asymmetric organocatalysis[J]. *Chemical Science*, 2022, 13 (12), 3582-3588.
- [135]Yang, M.; Qiu, F.; ES, M. E.-S.; Wang, W.; Du, S.; Su, K.; Yuan, D., Water-stable hydrazone-linked porous organic cages[J]. *Chemical Science*, 2021, 12 (40), 13307-13315.
- [136]W. Wang, K. Su, E.-S.M. El-Sayed, M. Yang, D. Yuan, Solvatomorphism Influence of Porous Organic Cage on C₂H₂/CO₂ Separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (20), 24042-24050.
- [137]K. Su, W. Wang, S. Du, C. Ji, M. Zhou, D. Yuan, Reticular Chemistry in the Construction of Porous Organic Cages[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (42), 18060-18072.
- [138]L. Feng, Y. Xie, W. Wang, K. Su, D. Yuan, Nitrogen-rich porous organic cages with high acetylene storage and separation performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11, 25316-25321.
- [139]S. M. Elbert, N. I. Regenauer, D. Schindler, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. R. Schroeder, M. Mastalerz, Shape-Persistent Tetrahedral [4+6] Boronic Ester Cages with Different Degrees of Fluoride Substitution[J]. *Chemistry-a European Journal*, 2018, 24, , 11438-11443.
- [140]C. D. Charles, E. D. Bloch, High-pressure Methane Storage and Selective Gas

- Adsorption in a Cyclohexane-functionalised Porous Organic Cage[J].
Supramolecular Chemistry, 2019, 31 (8) 508-513.
- [141] Z. Wang, Y. Zhang, J. Liu, T. Wang, J. Wang, K. Yu, Y. Chen, P. Cheng, Z. Zhang,
Unveiling the Flexible–Robust Feature of a Porous Organic Cage Crystal for
Acetylene Separation[J]. ACS Materials Letters, 2023, 5 (10) ,2754-2759.
- [142] Q. Kong, L.-L. Liu, Z. Li, Synthesis of Calix[4]arene-Based Porous Organic
Cages and Their Gas Adsorption[J]. Chemistry-a European Journal, 30 (2024)
e202400947.

硕士期间学术成果

- [1] **R. Li**, Q. Zhang, Z. Lv, N. Xu, K. Su, Superhydrophobic porous organic cage decorated melamine sponge for efficient oil-water separation, *Journal of Porous Materials*, **2025**:1-12. <https://doi.org/10.1007/s10934-025-01751-8>
- [2] Y. Zhou, **R. Li**, Y. Zhou, C. Li, F. Shen, R. Liu, X. Zhu, Surface functionalization of nickel foam with two-dimensional conjugated MOFs $\text{Fe}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$ for highly efficient oxygen evolution reaction, *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 163: 112385. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112385>
- [3] 朱贤东, **李瑞**, 许宁, 张青华. 一种超疏水性多孔有机笼改性的三聚氰胺海绵材料及其制备方法与应用[P]. 中国专利: ZL 2024 1 1896498.4, 2025-03-21
- [4] 朱贤东, 周玉龙, 沈业鑫, 刘荣梅, **李瑞**, 周钰. 一种基于 Ni-HITP 的无酶抗坏血酸电化学传感电极及其应用[P]. 中国专利. (已实审)

致谢

时光荏苒，岁月匆匆，二十载的求学生涯在此刻就要落下帷幕。回顾研究生这三年，有过犹豫彷徨，也有过满心欢喜。在这期间，结识的良师益友给予了我很多支持与鼓励，让我在学术道路上稳步前行。如今即将告别校园，往昔的点点滴滴涌上心头，这段经历将成为我人生中最宝贵的财富，助力我开启新的征程。

人非草木，孰能无情。在此离别之际，首先最先感谢的是导师朱贤东老师，在这三年的研究生时光，朱老师在科研与生活的方方面面，都给予我无微不至的帮助。朱老师严谨认真的工作态度、为人处世的方式方法，更是让我受益匪浅，终生受益。衷心祝愿朱老师工作顺利，万事胜意，硕果累累！

由衷的感激我的第二位指导老师—许宁老师，幸得许老师亦师亦友之同行，感谢许老师在科学研究的漫漫征途中，为我拨开重重迷雾。从选题、设计实验到分析数据，每个环节都离不开许老师的指导与帮助，让我少走了很多弯路。同时，也感恩许老师与张老师在生活中给予我的鼓励与帮助，衷心祝愿许老师与张老师学术之路一帆风顺，成果丰硕，学术长虹！

感谢课题组内的刘荣梅老师、沈凤翠老师、李传平老师在科研上面的指导和帮助。同样感谢我的辅导员一张帆老师，感谢张老师在这三年对我的关心和帮助。也感谢杭天翔师兄、周慧师姐、周玉龙师兄、沈业鑫师兄在读研期间给予的帮助，祝愿周钰师妹、胡畅泳师弟、杨冠师弟、以及好朋友崇庆阳，在科研之路上一切顺利，前程似锦！

高堂渐老身难伴，岁月如流梦易嗟。回首来路，每一步的跨越都印刻着父母倾尽全力的托举，在忙碌于理想的追逐中，父母给了我无穷的依靠，而对于父母之恩，我却未报答分毫，心中满是愧疚，在以后的时光里，孩儿定会多些关心与陪伴，感谢我的父亲母亲！

最后，衷心的感谢这一路走来曾经帮助过我的人，感谢你们！