

冠醚在多孔材料的研究进展

孙 朴*, 韩宇霞, 吕 洁

浙江师范大学含氟新材料研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

收稿日期: 2025年3月21日; 录用日期: 2025年4月12日; 发布日期: 2025年4月22日

摘 要

冠醚(Crown Ethers)是一类具有特定环状空腔结构的化合物, 从较小的环到较大的多环结构都有(如14-冠-4醚、15-冠-5醚、18-冠-6醚等等), 这种特殊的环状结构和尺寸大小赋予了冠醚独特的物理和化学性质, 其独特的离子识别能力为高效离子分离提供了新的解决方案。本文综述了冠醚功能化多孔材料(包括金属有机框架MOFs、共价有机框架COFs、介孔二氧化硅MS)的设计原理、实验结果分析及其在相关领域的应用进展和未来发展方向。

关键词

冠醚, 多孔材料, MOFs, COFs, MS, 离子分离

Research Progress of Crown Ethers in Porous Materials

Pu Sun*, Yuxia Han, Jie Lyu

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Mar. 21st, 2025; accepted: Apr. 12th, 2025; published: Apr. 22nd, 2025

Abstract

Crown ethers are a class of compounds with specific cyclic cavity structures, ranging from smaller rings to larger polycyclic structures (such as 14-crown-4 ether, 15-crown-5 ether, 18-crown-6 ether, etc.). This special cyclic structure and size give crown ether unique physical and chemical properties, and its unique ion recognition ability provides a new solution for efficient ion separation. In this paper, the design principles, experimental results and application progress and future development direction of

*通讯作者。

文章引用: 孙朴, 韩宇霞, 吕洁. 冠醚在多孔材料的研究进展[J]. 分析化学进展, 2025, 15(2): 123-133.
DOI: 10.12677/aac.2025.152013

crown ether functionalized porous materials (including metal-organic framework MOFs, covalent organic framework COFs, and mesoporous silica MS) are reviewed.

Keywords

Crown Ether, Porous Materials, MOFs, COFs, MS, Ion Separation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

冠醚是一类由重复醚单元构成的环状化合物，其结构特征源自于“冠状”分子构型。在 1967 年，Charles J. Pedersen 报道了冠醚对碱金属离子的选择性配位行为，这不仅标志着超分子化学研究的重大突破，更揭示了通过调节冠醚环尺寸的大小可实现离子选择性的精准调控。冠醚化合物的分子识别机制源于：(1) 空腔尺寸与离子的尺寸匹配效应，(2) 氧原子上孤电子对与离子的配位能力。近年来，随着多孔材料的快速发展，研究者将冠醚的功能特性与金属-有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)及介孔二氧化硅(MS)等先进多孔体系相结合，开创了新型功能多孔材料。传统多孔材料虽具有高比表面积和可调孔道结构，但其在复杂体系中对特定离子的选择性识别能力存在显著局限。相比之下，冠醚功能化的多孔材料则具有更广阔的发展优势：(1) 利用冠醚环的尺寸筛分效应(如 18-冠-6 对 K^+ 的特异性识别)实现离子选择性；(2) 通过冠醚骨架限域效应增强配位能力。通过分子工程策略优化冠醚与目标分子的尺寸拟合、调控多孔载体的表面化学性质，可进一步提升多孔材料的离子吸附性能和循环使用性能。研究表明，这类复合材料在锂离子分离、放射性核素捕获等领域展现出强大的应用潜力。

2. 研究背景与意义

2.1. 冠醚的发现与基础特性

冠醚的发现可追溯至 20 世纪 60 年代，美国化学家 Charles J. Pedersen 在探究烯烃聚合催化机理时，偶然合成出少量的白色晶体，并且意外观察到金属离子对反应速率的异常影响。这一现象促使他系统地展开相关的研究，最终合成并且分离出 18-冠-6 醚晶体。X 射线衍射分析表明其分子构型为六氧原子与十二亚甲基交替排列的十八元环，环腔直径(约 2.6~3.2 Å)与 K^+ 离子半径(1.33 Å)具有较好的尺寸拟合效应，由此引发“主-客体”相互选择的研究机制。其选择性源于配位互补机制：空腔尺寸与 K^+ 的范德华半径形成空间互补，六个醚氧原子的孤对电子通过协同配位形成稳定八面体构型，因此展现出独特的离子筛分特性。这一突破性发现促使冠醚结构的快速发展。研究者先后合成出 14-冠-4 和 15-冠-5 等衍生物。其中，14-冠-4 醚的 1.2-1.5 Å 空腔与 Li^+ (0.76 Å)具有较好的尺寸拟合效应，而 15-冠-5 醚的空腔(1.6~2.0 Å)则与 Na^+ (0.95 Å)具有较好的尺寸拟合效应。这为锂离子分离、放射性核素的捕获等关键问题提供了新的解决方案。

2.2. 研究意义

冠醚的环状醚结构赋予其独特的离子识别能力[1]-[5]，其空腔尺寸与目标离子的匹配性是选择性的核心机制，冠醚的尺寸效应与多孔材料的限域效应协同，可实现对复杂体系中目标离子的“尺寸筛分-配位强化”双重识别。这一系列冠醚化合物的研究不仅丰富了超分子化学的理论体系，而且为其在离子

选择性分离、放射性核素捕获、药物输送等多个领域的应用开辟了广阔前景。随着合成技术的不断创新和研究手段的日益完善,相信未来会有更多新型冠醚化合物被发现和应用,为解决复杂体系中的离子识别与分离问题提供更有效的策略。

3. 研究现状

3.1. 冠醚功能化 MOFs (Metal-Organic Frameworks)

金属-有机框架(MOFs)是由金属节点与有机配体构成的多孔晶体材料[1],由于其可设计的空间结构和可调的功能,在从水环境中分离金属离子方面具有很高的潜力。MOFs 可设计的结构被认为有利于金属离子的分离,通过提供金属离子进入功能位置的通道和足够的多孔空间来存储金属离子。可调功能表明,可以通过接枝官能团或原位构建金属离子结合的空间结构来实现对金属离子具有特定识别能力的功能位点。

Xiao 等人报道了将两种冠醚(18-crown-6 和 24-crown-8)嵌入锆基金属有机框架中[1],如图 1,得到 ZJU-X100 和 ZJU-X102。冠醚作为大环分子,具有选择性配位能力,能够与特定金属离子(如 Sr^{2+} 和 Cs^{+})形成稳定的配合物。将冠醚作为 MOFs 的骨架可以提供特定的结合位点,从而提高对这些放射性金属离子的吸附性能。锆金属具有高价态,能够与羧酸氧原子强烈相互作用,形成稳定的框架结构。通过将不同大小的冠醚单元嵌入到锆基 MOFs 中,可以调节框架的结构特性,以适应不同金属离子的吸附需求。

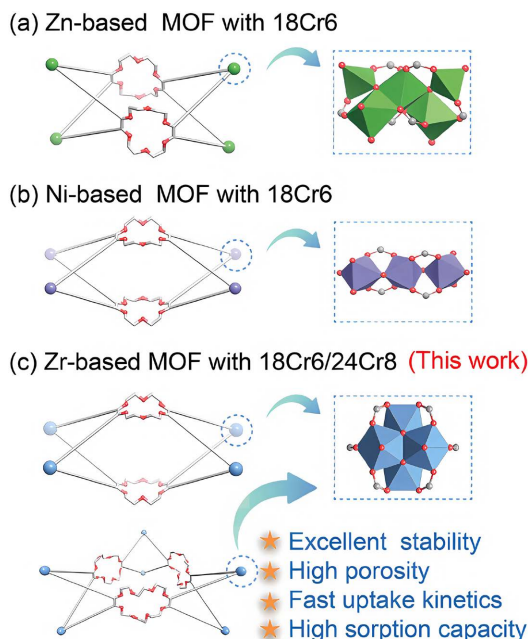


Figure 1. Schematic diagram of crown ether struts as the backbone of MOFs. Previous work: (a) Zn-based and (b) Ni-based MOF with 18-crown-6. (c) Incorporating 18-crown-6 and 24-crown-8 into the backbone of Zr-based MOFs [1]

图 1. 作为 MOFs 主干的冠醚支柱示意图: 之前的工作(a) 锌基和(b) 镍基 MOF 和 18-冠-6 醚; (c) 将 18-冠-6 醚和 24-冠-8 醚合并到基于 Zr 的 MOFs 的主干中[1]

为了详细研究阳离子在框架中的吸附位点,首先获得了吸附晶体 $\text{Sr}^{2+}\text{cZJU-X100}$ 和 $\text{Cs}^{+}\text{cZJU-X102}$ 的精确晶体学信息。研究发现,在 $\text{Sr}^{2+}\text{cZJU-X100}$ 的结构中, Sr^{2+} 被捕获在冠醚的中心框架中,通过与冠醚的六个氧原子和一个水分子配位,形成扭曲的六角锥几何结构,并与 18-冠-6 形成冠醚包合物。 Sr-O 键的距离在 2.7 至 2.8 Å 之间, Sr^{2+} 与水分子氧原子之间的距离为 2.5 Å。此外, Sr^{2+} 离子位于冠醚六个氧原

子形成的环平面上方 0.7 Å 处,并在轴向方向上与水分子配位。 Cs^+ 位于由聚醚氧原子组成的八边形的中心,并形成了一个新的八配位中心,由八个 Cs-O 键组成,距离范围为 3.1 至 3.4 Å。 Cs^+ 在 ZJU-X102 中的 24-冠-8 经历了构象转变,导致沿 c 轴方向的孔从 8.7 Å 变为 5.1 Å,以适应 Cs^+ 的螯合。复合物形成后,24-冠-8 转变为更扭曲的椅状结构。由苯基形成的平面之间的距离从 2.0 Å 变为 4.6 Å。实验结果表明,ZJU-X100 和 ZJU-X102 具有良好的吸附动力学,吸附放射性离子达到平衡的时间仅为 1 分钟。其中 ZJU-X100 对 Sr^{2+} 的最大吸附容量为 149 mg g^{-1} ,ZJU-X102 对 Cs^+ 的最大吸附容量为 121 mg g^{-1} ,均显著高于其他材料。在混合离子吸附实验当中,ZJU-X100 在 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 等竞争离子的情况下,仍保持良好的吸附性能,显示出对 Sr^{2+} 的优异选择性。而 ZJU-X102 对 Cs^+ 的吸附性能却受到竞争离子的影响较大。这两种 MOFs 在处理放射性废水方面均展现出良好的应用前景,能够快速有效地去除水中的放射性金属离子,通过对吸附的 Sr^{2+} 和 Cs^+ 在 MOFs 中的位置进行深入分析,揭示了冠醚与金属离子之间的相互作用,为未来的材料设计提供了理论基础。

Wang 等人报道了一种新型金属有机框架材料 SNU-200 [4]。SNU-200 的设计是基于金属有机框架(MOF)高比表面积的结构,结合 18-冠-6 醚功能化形成特定的结合位点以增强对 Sr^{2+} 的吸附能力。该材料的三维网络结构提供了良好的孔隙率和表面积,具有良好的 pH 稳定性,在酸性条件下展现出高效 Sr^{2+} 的吸附能力,展现出在核废水处理中的应用潜力。

研究发现,在 Sr^{2+} 在 SNU-200 的结构中,如图 2, Sr^{2+} 被捕获在冠醚的中心框架中,通过与冠醚的六个氧原子和一个水分子配位,并在轴向方向上与水分子配位。实验结果表明,SNU-200 在低浓度的 Sr^{2+} 溶液中表现出良好的去除效率,在 pH = 3 的条件下,SNU-200 对 Sr^{2+} 的最大吸附能力高达 44.37 mg g^{-1} ,并且在多种干扰离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cs^+)存在的情况下,SNU-200 的去除率仍能保持高达 90%,通过 FT-IR 和 XPS 分析,证明了 Sr^{2+} 与冠醚中的氧发生了络合,进一步说明了吸附机理。该材料在复杂的离子环境中仍能保持高选择性,为实际应用提供了可靠的解决方案,为核废物处理提供新的思路和方法。

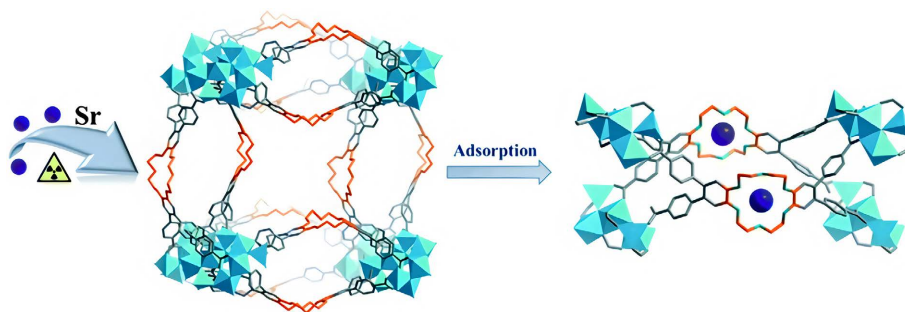


Figure 2. Schematic diagram of the adsorption process of SNU-200 to remove Sr^{2+} . Zn: light cyan, C: gray (benzene ring), C: orange (crown ether), O: light green and Sr: navy blue, hydrogen atoms are omitted for clarity [4]

图 2. SNU-200 去除 Sr^{2+} 的吸附过程示意图。Zn: 浅青色, C: 灰色(苯环), C: 橙色(冠醚), O: 浅绿色, Sr: 海军蓝, 为了清晰,省略了氢原子[4]

Huang 等人报道了一种新型金属有机框架(MOF-808-12C4E) [6]。MOF-808 良好的孔隙结构和化学稳定性为冠醚分子的引入提供了理想的平台。如图 3, 通过将冠醚的羧基与 MOF 中的锆原子配位,实现了冠醚分子与 MOF-808 的紧密结合,冠醚分子因其孔径与锂离子的直径相匹配,具有良好的尺寸拟合效应,能够有效选择性地捕获锂离子,增强了其在吸附过程中的稳定性和吸附性能,展现出良好的 Li^+ 吸附选择性。

实验结果表明,MOF-808-12C4E 在 Li^+ 吸附方面表现出优异的性能,在初始 Li^+ 浓度为 1000 mg L^{-1} 时,MOF-808-12C4E 对 Li^+ 的吸附量达到了 30.4 mg g^{-1} ,吸附平衡时间仅为 15 分钟,并且在前 5 分钟内

达到 80% 的饱和吸附量, 表明该材料具有高吸附能力和优良的吸附动力学特性。在混合离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的吸附实验中, MOF-808-12C4E 仍表现出对 Li^+ 的显著选择性, 除此之外, MOF-808-12C4E 在多次吸附 - 解吸循环后仍保持较高的 Li^+ 吸附能力, 显示出良好的再生能力和长期稳定性, 符合实际应用。MOF-808-12C4E 作为一种新型的锂离子选择性吸附材料, 具有高吸附能力和快速吸附速率, 具有广泛的应用潜力, 尤其在锂资源回收和新型电池材料的开发中。

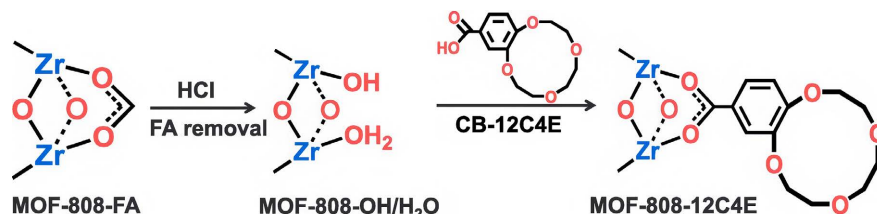


Figure 3. Reaction route from MOF-808-FA1 [6]

图 3. 从 MOF-808-FA 到 MOF-808-12C4E 的反应路线[6]

Ou 等人报道了一种新型热再生金属有机框架(MOF)复合材料 pNCE-SS@UiO-66 [7], 如图 4, pNCE-SS@UiO-66 的设计基于以下几个关键原理: 该材料通过将 12-冠-4 (12CE4)、磺酸基团(SS)和温度响应性聚合物(NIPAM)集成在金属有机框架 UiO-66 中, 形成了具有高选择性和热再生能力的锂吸附剂; 12CE4 作为锂选择性配位剂, 12CE4 与锂离子具有良好的尺寸拟合效应, 能够有效与锂离子形成稳定的复合物; UiO-66 的孔径(6.0 Å)能够有效筛分水合锂离子(7.64 Å)与镁离子(8.56 Å), 从而提高选择性; NIPAM 的温度响应特性使得材料在温度升高时表现出可调节的亲水性, 能够在 $\geq 40^\circ\text{C}$ 的条件下实现高效的离子解吸与再生。

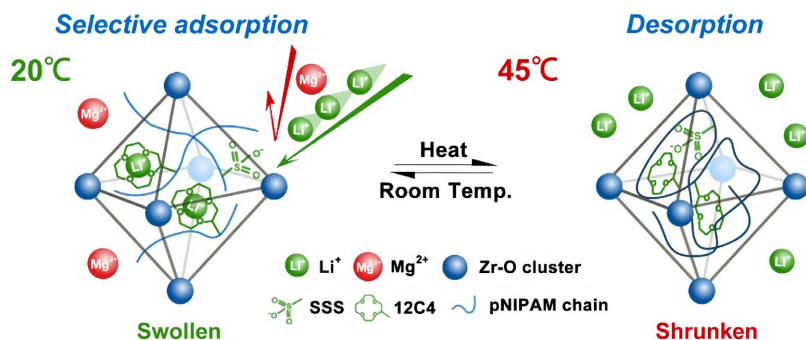


Figure 4. Schematic diagram of the adsorption and desorption of ions by pNCE-SS@UiO-66 [7]

图 4. pNCE-SS@UiO-66 对于离子的吸附和释放示意图[7]

通过引入 12-冠-4 以增强对 Li^+ 的配位能力, 从而提高离子选择性。实验结果表明, 在 10000 ppm 的 LiCl 盐溶液中, pNCE-SS@UiO-66 对 Li^+ 的吸附容量达到 1.47 mmol g^{-1} , $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性为 21.8, 显著优于现有的 Li^+ 选择性吸附材料, 在 pH 为 7-8 的中性条件下, 材料的吸附性能最佳。此外, 随着 LiCl 浓度的增加, 吸附能力也显著提升, 表明该材料在高浓度 LiCl 环境中也具有应用潜力。pNCE-SS@UiO-66 在 $\geq 40^\circ\text{C}$ 的温度下能够实现 99.5% 的再生效率, 并且经过五次循环后仍保持 97.1% 的吸附能力, 显示出良好的循环稳定性和环境友好性。该材料在复杂的盐湖卤水中具有优异的 Li^+ 选择性, 为未来开发 Li^+ 选择性分离材料提供了新的思路, 展示了新型 MOFs 在离子分离和环境治理中的广泛应用前景。

3.2. 冠醚功能化 COFs (Covalent Organic Frameworks)

共价有机框架(Covalent Organic Frameworks, COFs)是一类新型的多孔晶体材料[8]-[10], 通过共价键

构建了有机构件。COFs 具有周期性结构、可设计的规则开放通道和可调功能,正在成为气体吸附和分离、催化、储能、和离子导体的潜在适用平台,COFs 其高度有序的孔道结构与冠醚的协同作用在离子分离和传输中表现出独特优势。

如图 5, Liu 等人利用冠醚作为骨架构建了新型的共价有机框架(COFs)Py-B18C6-COF 和 Py-B24C8-COF [8]。冠醚因其独特的环状结构和对碱金属离子的选择性结合能力,成为合成具有高离子选择性能 COFs 的理想选择,其中 18-冠-6 醚(B18C6)和 24-冠-8 醚(B24C8)分别对 K^+ 和 Cs^+ 具有良好的尺寸拟合效应,可以提高金属离子的吸附能力,从而提高金属离子选择性。通过化学反应合成了以 18-冠-6 醚和 24-冠-8 醚为骨架的两种新型 COFs,提高了 COFs 的晶体性、孔隙率和化学稳定性,从而提升其在离子分离领域的应用性能。

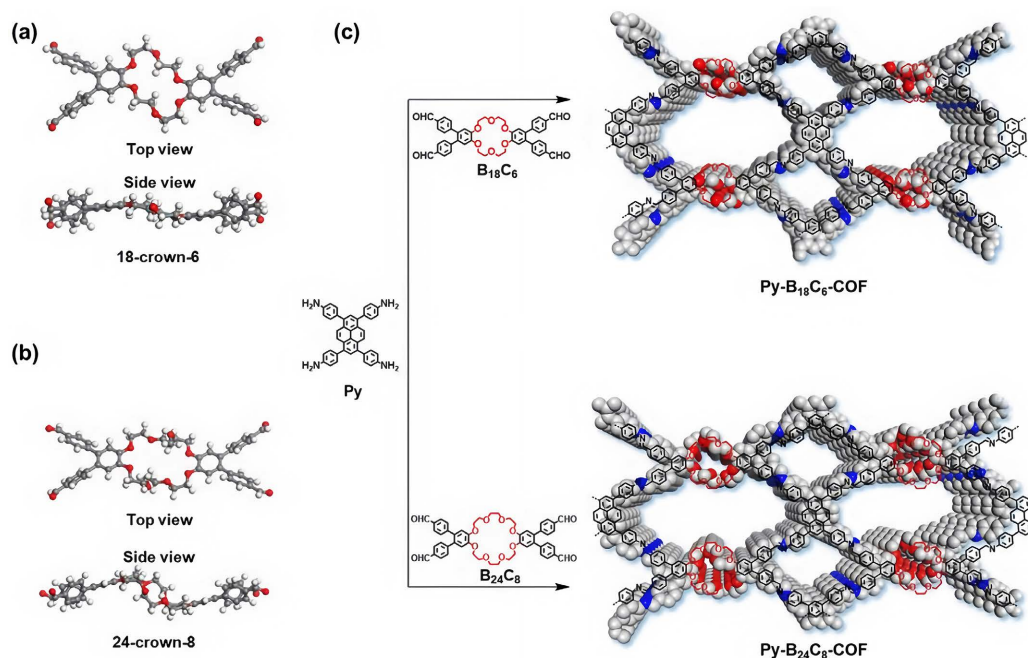


Figure 5. (a) 18-crown-6 (B18C6) and (b) 24-crown-8 (B24C8): top and side view of atomic structures of crown ethers single crystal; (c) Scheme of the synthesis of Py-B18C6-COF and Py-B24C8-COF [8]

图 5. (a) 18-冠-6(B18C6)和(b) 24-冠-8(B24C8): 冠醚单晶原子结构的俯视图和侧视图; (c) Py-B18C6-COF 和 Py-B24C8-COF 的合成方案[8]

实验结果表明, Py-B18C6-COF 对 K^+ 的捕获能力显著, 能够使浓度由 5 ppm 降至 0.1 ppm, 而 Py-B24C8-COF 则对 Cs^+ 同样表现出优异的捕获能力。根据 Langmuir 等温模型分析显示, Py-B18C6-COF 最大的 K^+ 捕获能力为 244.21 mg g^{-1} , Py-B24C8-COF 最大的 Cs^+ 捕获能力为 223.05 mg g^{-1} , 这表明两种 COFs 在碱金属离子分离方面具有良好的应用潜力。将冠醚作为 COFs 的骨架而非侧链, 通过调节冠醚的结构, 实现了对特定碱金属离子的选择性捕获, 展现出新型 COFs 在环境治理、资源回收等领域的广泛应用潜力。

如图 6, Shi 等人报道了一种新型的基于冠醚的共价有机框架(COF) [9], 即一维 18C6-COF。1D-18C6-COF 的设计基于氢键网络的关键作用, 利用水介导的氢键增强结构稳定性和结晶性。同时, 冠醚单元(如 18-冠-6)提供了对特定离子(如 Sr^{2+})的良好选择性。其一维结构提高了比表面积和孔隙度, 冠醚的功能化提供了离子结合位点, 优化的合成方法确保了高晶体性。此外, COFs 的功能化灵活性为未来的应用提供了广泛可能性, 提升了其在吸附中的表现。

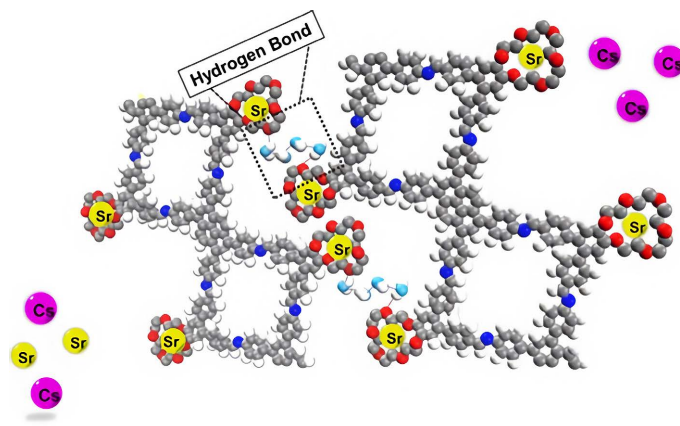


Figure 6. Under the action of water mediated hydrogen bonding network, radioactive strontium ions are adsorbed [9]
图 6. 在水介导的氢键网络的作用下, 吸附放射性锶离子[9]

实验结果表明, 1D-18C6-COF 展现出优异的 Sr^{2+} 吸附性能, 最大吸附量为 37.2 mg g^{-1} , 去除效率高达 99%。此外, 在混合离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的吸附实验中, 该材料对 Sr^{2+} 的选择性极高, 表明其在放射性废物处理中的潜在应用价值。该材料不仅在结构上具有良好的稳定性, 还在环境治理方面展现出优异的选择性和吸附能力, 为未来新型 COF 材料的设计提供了新的思路和方法。

Li 等人报道了一种新型聚合物涂层共价有机框架(COF) [10], 命名为 COF-CE。如图 7, COF-CE 的设计是基于光诱导聚合的原理, 首先合成了带有乙烯基的 COF 微球(COF-V), 然后通过光聚合将冠醚(CE)基聚合物接枝到 COF 表面。该冠醚的存在不仅增强了 COF 的选择性, 还提供了丰富的纳米通道和高度多孔的表面, 从而显著提高了锂离子的扩散速率和吸附能力。COF-CE 材料通过其独特的结构设计, 确保了对 Li^+ 的优异选择性, 尤其是存在其他单价阳离子(Na^+ , K^+ , Cs^+)的情况下。

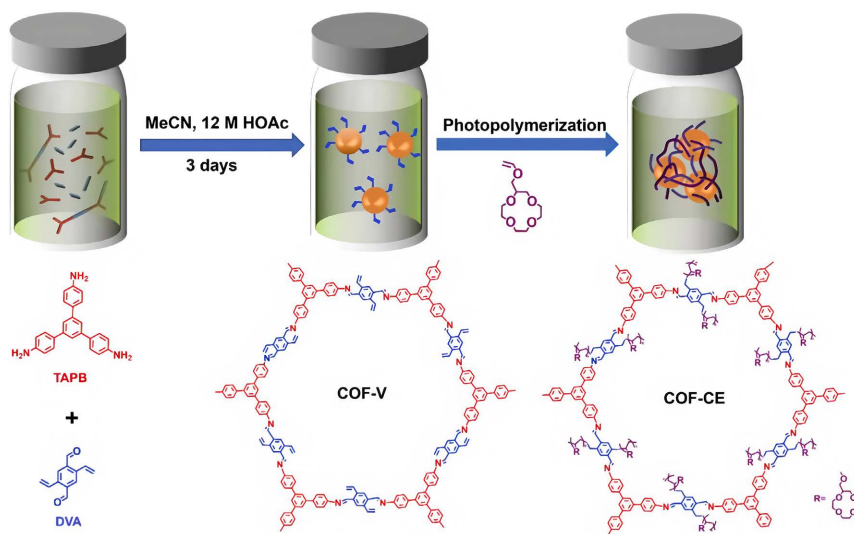


Figure 7. Schematic representation of the synthesis process for COF-V and COF-CE [10]
图 7. COF-V 和 COF-CE 的合成过程示意图[10]

实验结果表明, COF-CE 在 Li^+ 的吸附性能上表现出色, COF-CE 在初始浓度为 8 ppm 的情况下, 对 Li^+ 的最大吸附量达到 7.4 mg g^{-1} , 并且在 20 分钟内即可达到吸附平衡。吸附动力学分析显示, Li^+ 的吸附速率符合伪二级动力学模型, 吸附速率常数为 $0.137 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 这表明吸附过程主要受化学吸附控制。

此外, COF-CE 在多次吸附-解吸循环实验中表现出良好的再生能力, 经过五次循环后仍能保持 97% 的吸附能力, 显示出其优异的稳定性和可重复使用性。COF-CE 不仅具有高效的 Li^+ 选择性和快速的吸附速率, 还超越了传统 Li^+ 回收材料。COF-CE 的合成过程简单、环保, 具有良好的可扩展性和实际应用潜力, 为解决锂资源回收的问题提供了新的解决思路。

如图 8, Fang 等人报道了三维功能化共价有机框架(COFs)JUC-590 和 JUC-591 [11]。其设计理念基于生物启发, 通过将 12-冠-4 醚基团引入共价有机框架(COFs), 通过 12-冠-4 醚与 Li^+ 具有较强的配位络合, 实现智能调节离子运输的功能, 采用底部改性策略, 结合线性和四面体建筑单元, 形成高度有序的三维结构, 提供丰富的纳米空间以促进离子快速传输。这些材料具备高比表面积、优异的调节性和可回收性, 展现出良好的门控效应。

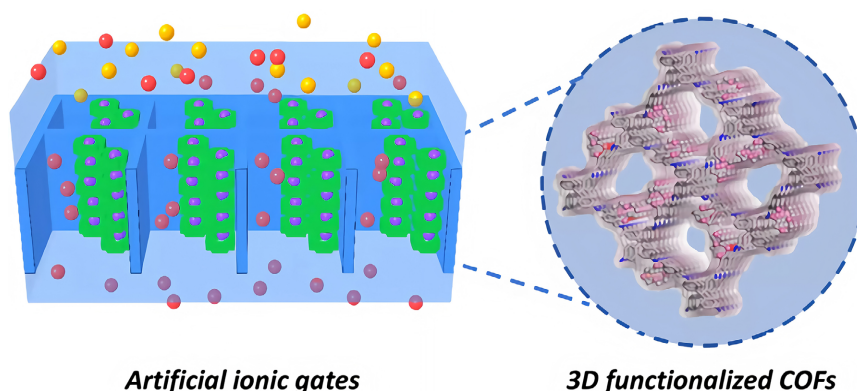


Figure 8. Artificial ion gate and 3D functionalized COF [11]
图 8. 人工离子门和 3D 功能化 COF [11]

这些三维功能化的 COFs 可以被 Li^+ 离子激活, 并作为纳米流体平台来控制离子运输, 实现获得渗透能量产生的潜力。值得注意的是, 这些材料表现出纳米通道的接近开关, 具有极好的门控比(JUC-590 高达 23.6), 这是报道的金属离子活化 1D 纳米通道的最高值之一。此外, JUC-590 还显示出了离子运输的高可调性、选择性和可回收性, 并被实验和建模研究明确证明。这项工作为设计三维功能化 COFs 作为智能人工纳米通道材料开辟了一条新的途径, 以获得复杂生物系统的良好特性。

3.3. 冠醚功能化 MS (Mesoporous Silica)

介孔二氧化硅(Mesoporous Silica, 简称 MS)是一种具有特定孔径范围(2~50 nm)的多孔材料[12]-[14], 因其独特的孔径结构和性能而在催化、吸附、药物传递、环境治理等方面得到了广泛应用。介孔二氧化硅具有较大的比表面积, 能够为金属离子提供更多的吸附位点, 而有利于离子的吸附和分离。通过调节合成条件, 可以精确调控介孔的孔径, 从而优化其对特定离子的选择性吸附能力, 这使得介孔二氧化硅能够针对不同的离子进行高效分离。但是介孔二氧化硅缺乏特殊的功能结构, 因此在金属离子分离领域的发展受到限制。在此, 科学家们提出通过在介孔二氧化硅表面进行功能化, 引入特定的官能团(如氨基、羧基、冠醚等), 以增强其对特定金属离子的选择性, 这种功能化使得介孔二氧化硅在离子分离中更具针对性。

Yu 等人报道了一种基于冠醚功能化介孔二氧化硅(MS-C-D)的新型吸附剂[12]。如图 9, 利用介孔二氧化硅的高比表面积和孔道结构, 通过冠醚的功能化来增强对 Ag^+ 的选择性吸附。通过化学改性引入具有选择性识别能力的冠醚(如 dibenzo-18-crown-6), 从而使得该吸附剂能够在复杂的水体环境中有效分离目标金属离子。

实验结果表明, MS-C-D 吸附剂对 Ag^+ 的吸附能力显著高于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附能力。在不同初始浓度下, Ag^+ 的最大吸附量可达到 46.2 mg g^{-1} , 显示出良好的吸附能力和选择性。通过选择性理论计算, 在初始浓度为 10 mg L^{-1} 时, 相对于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} , MS-C-D 对 Ag^+ 的选择性分别为 240、302 和 135, 这表明在低浓度条件下, 其对干扰离子具有较强的选择性。此外, 经过三次再生循环后, MS-C-D 仍保持约 39.8 mg g^{-1} 的吸附能力, 显示出良好的再生性和稳定性。MS-C-D 材料在选择性提取微量 Ag^+ 方面表现出显著优势, 尤其适用于处理工业废水和矿业水等复杂溶液, 具有广泛的应用前景。

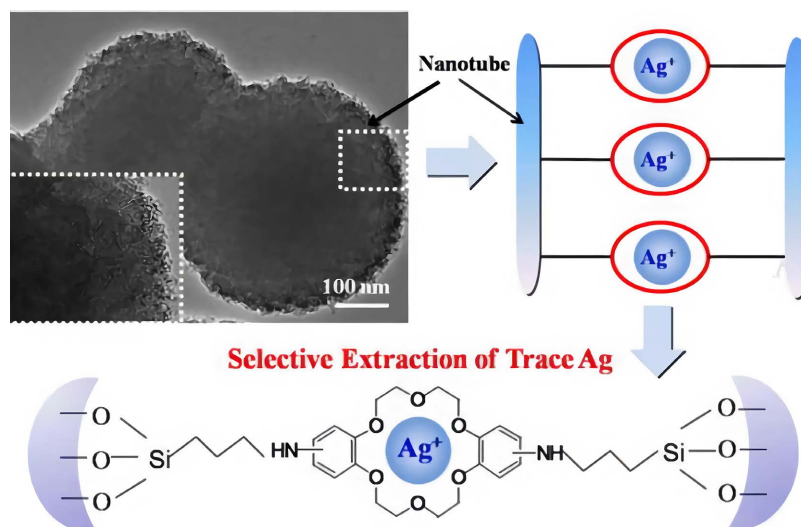


Figure 9. MS-C-D adsorption of Ag^+ [12]

图 9. MS-C-D 对于 Ag^+ 的吸附[12]

Mertz 等人报道了功能化星形介孔二氧化硅(STMS) [13]。如图 10, 其设计原理主要基于介孔二氧化硅的大孔径和高比表面积, 以便于高效捕获特定离子, 通过共价接枝具有强配位能力的配体(如环醚和加密环), 增强其对目标离子的选择性和捕获能力。这种功能化过程通过化学反应(如 EDC 反应)实现, 确保配体与 STMS 表面之间的稳定结合, 从而提高其在生物医学应用中的有效性和安全性。

实验结果表明, 对于冠醚(CE)功能化的 STMS: 在甲醇-水混合溶剂中, CE-STMS 在 Na^+ 和 CE 摩尔比为 0.9:1 时, Na^+ 捕获能力为 245 nmol mg^{-1} ; 在摩尔比 4.7:1 时, 捕获能力提升至 $1600 \text{ nmol mg}^{-1}$ 。在纯水中, CE-STMS 对 Na^+ 的捕获能力显著降低, 仅为 28 nmol mg^{-1} 。对于(C221)功能化的 STMS: C221-STMS 在水中直接进行 Na^+ 捕获实验, 在 Na^+ 和 C221 摩尔比为 0.9:1 时, Na^+ 捕获能力为 $34.1 \text{ nmol mg}^{-1}$, 在 Na^+ 和 C221 摩尔比为 4.7:1 时, Na^+ 捕获能力增加至 368 nmol mg^{-1} 。不同功能化的 STMS 在不同的溶液体系中, 具有不同的 Na^+ 捕获能力, 这为我们提供了一种可以有效捕获 Na^+ 的方案。

Rahmanc 等人报道了一种新型固相吸附剂 DFDB18C6@SBA- NH_2 [14]。该材料的设计原理基于冠醚对金属离子的优异选择性和化学亲和力, 如图 11, 通过将 diformal dibenzo-18-crown-6-ether(DFDB18C6) 接枝到氨基改性的介孔二氧化硅(SBA- NH_2)上, 形成 DFDB18C6@SBA- NH_2 吸附剂, 以提高其对 Sr^{2+} 的去除能力。

实验结果表明, 在 pH 值为 6 时, DFDB18C6@SBA- NH_2 对 Sr^{2+} 的去除率最高, 达到 99.67%。动力学分析显示, Sr^{2+} 的吸附过程遵循伪二级动力学模型, 表明化学吸附主导了该过程。此外, 吸附等温线分析表明, Sr^{2+} 的吸附符合 Langmuir 模型, 这是单层吸附的特性。在混合离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的吸附实验中, 该材料仍能保持对 Sr^{2+} 较高的选择性和去除能力。与传统的离子交换和溶剂萃取等方法相

比, DFDB18C6@SBA-NH₂ 低成本、高效率及较少的二次污染的优势使其成为一种更具吸引力的选择。DFDB18C6@SBA-NH₂ 为放射性 Sr²⁺ 的处理提供了新的思路和方法, 具有重要的社会和环境意义。

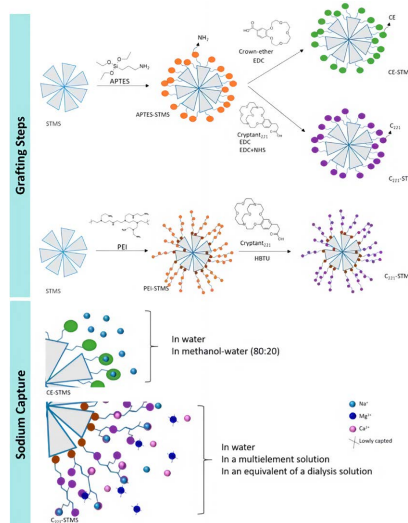


Figure 10. General scheme of the grafting steps of the highly chelating macrocycles CE and C221 and the subsequent conditions used to investigate sodium removal [13]

图 10. 高螯合大环 CE 和 C221 的接枝步骤的一般方案, 以及随后用于研究钠去除的条件[13]

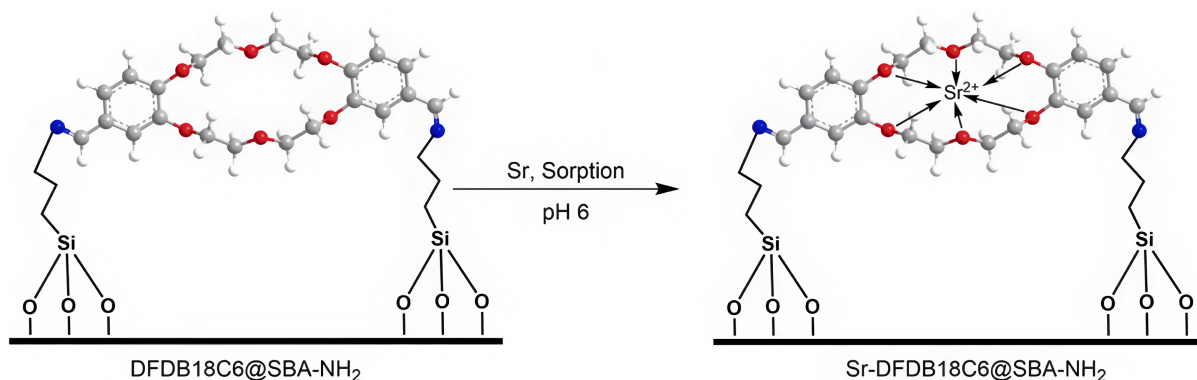


Figure 11. Proposed mechanism of Sr²⁺ sorption onto DFDB18C6@SBA-NH₂ [14]

图 11. 提出了 Sr²⁺ 吸附到 DFDB18C6@SBA-NH₂ 上的机制[14]

4. 结论

冠醚功能化多孔材料在高效离子分离领域前景广阔。冠醚凭借独特环状结构和优异离子识别能力, 与多孔材料的高比表面积、可调孔径特性相结合, 突破了传统多孔材料在复杂体系中对特定离子选择性识别能力的限制。目前, 冠醚功能化的金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)及介孔二氧化硅(MS)等多孔材料, 已在碱金属离子分离、放射性核素捕获等领域凸显出良好应用潜力。在材料科学范畴内, 优化冠醚结构与功能化设计对提升多孔材料应用性能意义非凡, 主要通过以下两个关键方面得以实现。

其一, 对冠醚环的大小与形状进行精确调控, 不同尺寸的冠醚环能够选择性地包结与之适配的客体分子或离子, 以此达成对特定物质的高效识别与捕获。其二, 对冠醚环上的取代基进行精心筛选与修饰, 极性 or 活性取代基能够强化相互作用, 或者为后续反应创造有利条件。

通过将冠醚与其他功能组分有机结合, 赋予多孔材料多样化功能。一方面, 把冠醚负载于诸如 MOFs、

COFs 等多孔载体之上, 这些载体为冠醚提供良好的分散环境, 并与之协同发挥作用, 例如负载特定冠醚的 MOF 材料可用于高效的气体分离与净化。另一方面, 通过化学修饰手段, 使冠醚与功能性聚合物进行共聚或接枝, 从而制备出复合材料。比如含冠醚结构单体与光催化聚合物单体共聚生成的材料, 在环境治理领域因具备污染物富集与降解双重功能而拥有广阔前景。

综上所述, 冠醚功能化多孔材料凭借其独特优势在多个领域崭露头角。新型冠醚设计合成与多功能材料构建这两大策略, 为进一步提升其应用性能提供了清晰路径, 随着研究的持续深入, 有望在更多实际应用场景中发挥关键作用, 为相关领域发展提供有力支撑。

参考文献

- [1] Li, L., Kang, K., Chee, T., Tian, Z., Sun, Q. and Xiao, C. (2024) Incorporating Two Crown Ether Struts into the Backbone of Robust Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks as Custom-Designed Efficient Collectors for Radioactive Metal Ions. *Advanced Science*, **11**, Article ID: 2308663. <https://doi.org/10.1002/advs.202308663>
- [2] Huang, Y., Li, X., Chen, L., Luo, G., Tao, D., Sun, J., *et al.* (2023) Synthesis of a Magnetic Crown Ether Ion Imprinted Polymer Material for the Selective Adsorption of Lithium. *New Journal of Chemistry*, **47**, 3134-3139. <https://doi.org/10.1039/d2nj05377b>
- [3] Dong, Y., Liu, Y., Li, H., Zhu, Q., Luo, M., Zhang, H., *et al.* (2023) Crown Ether-Based Tröger's Base Membranes for Efficient $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ Separation. *Journal of Membrane Science*, **665**, Article ID: 121113. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121113>
- [4] Guo, C., Yuan, M., He, L., Cheng, L., Wang, X., Shen, N., *et al.* (2021) Efficient Capture of Sr^{2+} from Acidic Aqueous Solution by an 18-Crown-6-Ether-Based Metal Organic Framework. *CrystEngComm*, **23**, 3349-3355. <https://doi.org/10.1039/d1ce00229e>
- [5] He, J., Mao, L., Ma, X., Hua, J., Cui, Z., He, B., *et al.* (2022) Highly-Efficient Adsorptive Separation of Cs^+ from Aqueous Solutions by Porous Polyimide Membrane Containing Dibenzo-18-Crown-6. *Separation and Purification Technology*, **299**, Article ID: 121757. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121757>
- [6] Zhang, X., Xing, X., Zhao, X., Yang, J., Liu, M., Liu, B., *et al.* (2025) Crown Ethers Decorated Metal-Organic Framework for Selective Lithium Ion Sieving. *Chemical Engineering Journal*, **503**, Article ID: 158435. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158435>
- [7] Zhang, X., Wu, X., Gan, J., Yu, X., Wang, H. and Ou, R. (2024) Building Block Design of Thermally Regenerable Metal-Organic Framework Composites for Highly Selective Lithium Adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **499**, Article ID: 156352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156352>
- [8] An, S., Xu, Q., Ni, Z., Hu, J., Peng, C., Zhai, L., *et al.* (2021) Construction of Covalent Organic Frameworks with Crown Ether Struts. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 9959-9963. <https://doi.org/10.1002/anie.202101163>
- [9] Li, J., Lan, J., Cao, R., Sun, J., Ding, X., Liu, X., *et al.* (2023) Water-Mediated Hydrogen Bond Network Drives Highly Crystalline Structure Formation of Crown Ether-Based Covalent Organic Framework for Sr Adsorption. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 59544-59551. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c15170>
- [10] Zhu, Y., Ai, Q., Fang, Q., Huang, X., Liu, Y., Shin, B., *et al.* (2024) Photoinduced Synthesis of Polymer-Coated Covalent Organic Framework Microspheres for Highly Efficient Lithium Recovery. *Nano Energy*, **130**, Article ID: 110111. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.110111>
- [11] Yu, X., Li, C., Chang, J., Wang, Y., Xia, W., Suo, J., *et al.* (2022) Gating Effects for Ion Transport in Three-Dimensional Functionalized Covalent Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202200820. <https://doi.org/10.1002/anie.202200820>
- [12] Hong, M., Wang, X., You, W., Zhuang, Z. and Yu, Y. (2017) Adsorbents Based on Crown Ether Functionalized Composite Mesoporous Silica for Selective Extraction of Trace Silver. *Chemical Engineering Journal*, **313**, 1278-1287. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.030>
- [13] Duenas-Ramirez, P., Bertagnolli, C., Weiss, R., Bizeau, J., Jierry, L., Choquet, P., *et al.* (2023) Grafting of Crown Ether and Cryptand Macrocycles on Large Pore Stellate Mesoporous Silica for Sodium Cation Extraction. *Molecules*, **28**, Article No. 4622. <https://doi.org/10.3390/molecules28124622>
- [14] Ripon, R.I., Begum, Z.A., Ahmmad, B., Hirose, F., Takagai, Y. and Rahman, I.M.M. (2024) Effect of Operating Variables on Selective Radiostrontium Separation from Aqueous Waste Matrices Using a Novel Crown Ether-Based Amino-Modified Mesoporous Silica Sorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article ID: 113984. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113984>