中国科学: 化学 2019 年 第 49 卷 第 6 期: 832 ~ 843
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

# 柱芳烃纳客在吸附和分离中的应用

周玉娟, 揭克诚, 李二锐, 黄飞鹤*

浙江大学化学工程国家重点实验室, 化学系高新材料化学研究中心, 杭州 310027
*通讯作者, E-mail: fhuang@zju.edu.cn

收稿日期: 2019-01-21; 接受日期: 2019-03-04; 网络版发表日期: 2019-04-12
国家自然科学基金(编号: 21434005, 91527301)资助项目

**摘要** 非多孔自适应晶体(nonporous adaptive crystals, 英文简称为“NACs”, 中文简称为“纳客”)是本课题组首次提出和定义的一种新颖的吸附和分离材料. 基于柱芳烃的纳客具有易于制备, 化学、水汽、热稳定性好, 溶液加工性好, 重复利用性高等优点, 对科学研究产生了重要影响, 并在化工行业具有潜在的应用价值. 本文主要介绍基于柱芳烃的纳客在吸附和分离中的应用, 讨论在吸附分离过程中所伴随的晶体结构由最初的非多孔晶体状态转变为新的包裹客体晶体状态以及单晶X射线衍射、粉末X射线衍射、气相色谱和核磁等实验方法用于研究晶体在吸附和分离过程中所产生的结构变化与吸附分离性能. 这些机理的研究为基于柱芳烃的纳客在工业上的可能应用奠定了理论基础.

**关键词** 柱芳烃, 非多孔自适应晶体, 吸附, 分离, 纳客

## 1 引言

2015年5月国务院发布了《中国制造2025》, 该文件中提出了实施五大工程, 包括制造业创新中心建设工程、绿色制造工程等. 该文件还明确了十大重点发展领域, 第九个领域为新材料, 提到“以特种金属功能材料、高性能结构材料、功能性高分子材料、特种无机非金属材料和先进复合材料为发展重点”. 2017年6月国家自然科学基金委员会发布了《国家自然科学基金“十三五”发展规划》, 该规划提到, “十三五”期间, 科学基金遴选了“先进功能材料的分子基础”为化学科学部优先发展领域以及“新型功能材料与器件”为跨科学部优先发展领域. 这些都说明具有中国标签的和中国创造的新材料的发现和制备是新时代科技发展的重大需求和迫切任务.

2016年, *Nature*杂志评述《Seven chemical separations to change the world》一文中指出: 从石油化工混合物中分离得到纯的化合物这一过程, 主要是靠蒸馏和精馏, 但是这个过程的能耗占了整个世界能耗的10%~15%, 因此开发与发展高效且经济的化合物分离方法非常重要[1]. 这一评述特别提到了改变世界的七大分离: 从原油中提取碳氢化合物、从海水中提取铀、从烷烃中分离烯烃、从稀释排放废气中分离温室气体、从矿石中分离稀土金属、苯衍生物之间的分离和水中微量污染物的分离.

多孔材料, 如陶器碎片、木炭、植物干壳, 几千年来一直被用于过滤纯化. 近代以来, 多孔材料还被应用于曼哈顿计划来分离铀的同位素, 并且多孔材料在整

引用格式: Zhou Y, Jie K, Li E, Huang F. Applications of pillararene NACs in adsorption and separation. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 832–843, doi: 10.1360/SSC-2019-0005

© 2019 《中国科学》杂志社 

个石油化工裂解过程中起着重要的作用[2]. 目前已经报道的有序多孔材料如分子筛[3,4]、金属有机框架(MOFs)/多孔配位聚合物(PCPs)[5~10]、多孔有机聚合物(POPs)[11~16]等大分子级别的多孔材料(图1)因具有较高比表面积和有序孔道等特点在气体吸附分离和有害物质吸附方面具有广阔的应用前景. 但是这些材料同样具有一些缺点, 如金属有机框架材料的连接主要依靠可逆的金属配位键, 其化学稳定性相对较弱, 在高温、酸碱、甚至水相中结构即可能被破坏. 而且, 这些多孔材料的重复利用性比较差, 通常在吸附分离几次之后性能就会大幅下降. 近些年来, 分子级别的多孔材料(图1)如多孔有机笼子(POCs)也有报道[17~21], 并在吸附和分离方面具有潜在应用. 然而这些笼状分子往往基于可逆的动态共价键而形成, 它们同样也对酸碱和化学刺激不稳定. 因此, 寻找合成简单、稳定、重复使用性高的新型吸附分离材料迫在眉睫.

柱芳烃作为一类新型大环主体, 它们是由对二烷氧基苯在路易斯酸催化下形成的柱状大环分子[22~31]. 它易于合成并且产率很高. 其独特的柱状刚性结构也被化学家们广泛研究. 2014年, 本课题组[32]报道了第一个基于柱芳烃的多孔材料——阴离子柱芳烃和聚离子液体构筑的杂化多孔材料, 用来对直链二醇类化合物进行选择性吸附. 之后, Yang等[33]和Ogoshi等[34]报道了基于柱芳烃的超分子有机框架用于气体的吸附和分离. Coskun等[35]报道了具有柱芳烃骨架的共轭微孔聚合物用来分离甲烷和丙烷.

本综述中, 我们总结了非多孔自适应晶体(nonporous adaptive crystals, 英文简称为"NACs", 中文简称为"纳客")这一类我们首次提出并定义的、新颖的固体材料在吸附和分离中的应用[36]. 与传统的具有高比表面积的多孔材料(Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积测试所得到的值大于100)不一样的是, 纳客在最初没有吸附客体的状态下是非多孔的(BET比表面积测试所得到的值小于10), 但是随着客体分子蒸气的诱导, 晶体中产生了各种大小和形状的内在或者外在的孔间隙用来负载客体分子, 同时还伴随着晶体结构的转变. 当进一步除去客体分子之后, 纳客的晶体结构又会回到原始的非多孔状态. 到目前为止, 已经报道的柱芳烃纳客主要是基于柱[5]芳烃和柱[6]芳烃的, 因此本文主要讨论基于柱[5]芳烃和柱[6]芳烃的纳客在吸附和分离方面的应用, 及其吸附和分离过程中所伴随的结构改变.

## 2　基于柱[5]芳烃的纳客

到目前为止, 已知的柱芳烃包括柱[5]芳烃、柱[6]

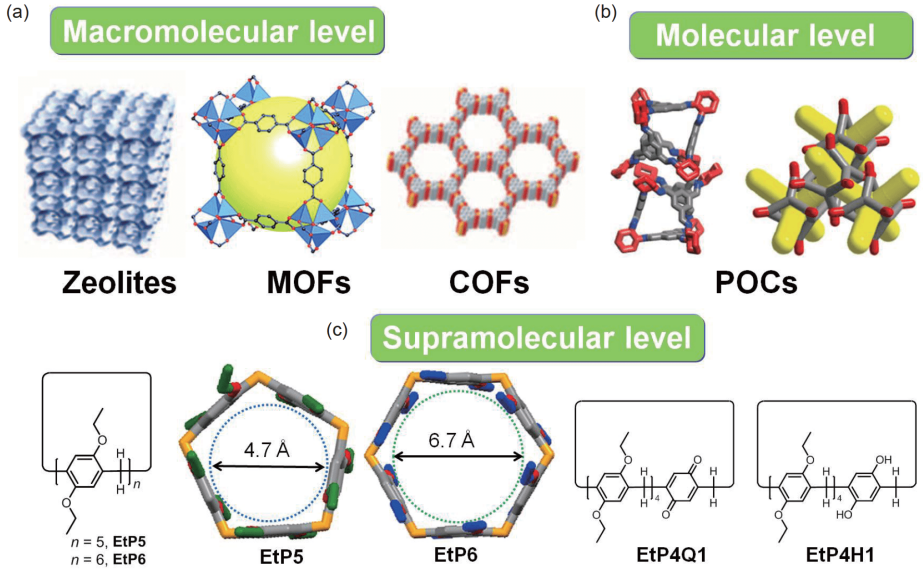



**图 1**　(a) 大分子级别的多孔材料如沸石、金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)示意图; (b) 分子级别的多孔材料如多孔有机笼子(POCs)示意图; (c) 用来构筑纳客的柱芳烃的化学结构和卡通示意图[20,36] (网络版彩图)

**Figure 1**　Schematic representation of (a) macromolecular-level porous materials such as zeolites, MOFs and COFs and (b) molecular-level porous materials such as POCs; (c) chemical structures and cartoon representations of pillararenes used in the construction of NACs [20,36] (color online).

芳烃, 一直到柱[15]芳烃, 但是现阶段研究得比较多的柱芳烃是柱[5]芳烃和柱[6]芳烃[37~56]. 历经10年的发展, 柱芳烃的合成方法已经非常成熟, 主要有: (1) Ogoshi等[22]报道了在三氟化硼乙醚的催化下, 对二甲氧基苯与多聚甲醛的摩尔比为1:3, 室温发生反应, 生成1,4-二甲氧基柱[5]芳烃产率达71%; (2) 曹德榕等[25]报道了由对甲苯磺酸催化1,4-二乙氧基-2,5-二苄醚合成二乙氧基柱[5]芳烃; (3) 本课题组[44]报道了在路易斯酸的催化下, 2,5-二甲氧基苯甲醇或2,5-二甲氧基苄溴生成1,4-二甲氧基柱[5]芳烃; (4) 杨英威等[26]报道了在三氟甲磺酸催化下, 对二甲氧基苯与多聚甲醛反应生成1,4-二甲氧基柱[5]芳烃.

本文首先介绍了基于柱[5]芳烃的纳客. 已经用来构筑纳客的柱[5]芳烃衍生物主要是乙基柱[5]芳烃(**EtP5**, 图1)和单醌柱[5]芳烃(**EtP4Q1**, 图1). 但是到目前为止, 我们只得到了去溶剂化的乙基柱[5]芳烃晶体结构.

### 2.1 乙基柱[5]芳烃的活化晶体

我们发现乙基柱[5]芳烃在邻二甲苯(***o*X**)中可以结晶, 得到的晶体结构表明在此晶体中没有***o*X**分子, 我们将此晶体称为**EtP5**$\alpha$[57]. 同时, 我们发现在四氢呋喃中重结晶且去溶剂化之后的乙基柱[5]芳烃材料的粉末X射线衍射谱(PXRD)图和**EtP5**$\alpha$的模拟PXRD相匹配, 说明它们具有相同的结构. 在这个结构中, 由于重排导致了乙基柱[5]的空腔缺失(图2). 氮气吸附实验也表明**EtP5**$\alpha$是非多孔的, 这个结果与其晶体结构一致.

### 2.2 烷烃吸附

在前期工作中, 本课题组发现了柱[5]芳烃可以在固态和液体两种情况下包裹直链烷烃形成主客体络合物, 这主要是由于烷基链上的氢和柱[5]芳烃的苯环之间的CH/π相互作用[37,58]. 受此启发, Ogoshi课题组[59]报道了**EtP5**$\alpha$在晶态下对烷基链长度和形状选择性吸附的开关行为. 对正己烷(**C6**)的选择性吸附诱导了晶体的结构从**EtP5**$\alpha$到负载正己烷**C6@EtP5**的鱼骨状结构转变. **C6@EtP5**的孔是分散的, 该结构与多孔材料的连续孔结构完全不一样, 表明这是一个新的客体吸附行为. 与此同时, 他们在正戊烷和正庚烷吸附中也发现了同样的现象, 但是低于4个碳的直链烷烃、环状或者支链的烷烃是不可以被**EtP5**$\alpha$吸附的(图3).

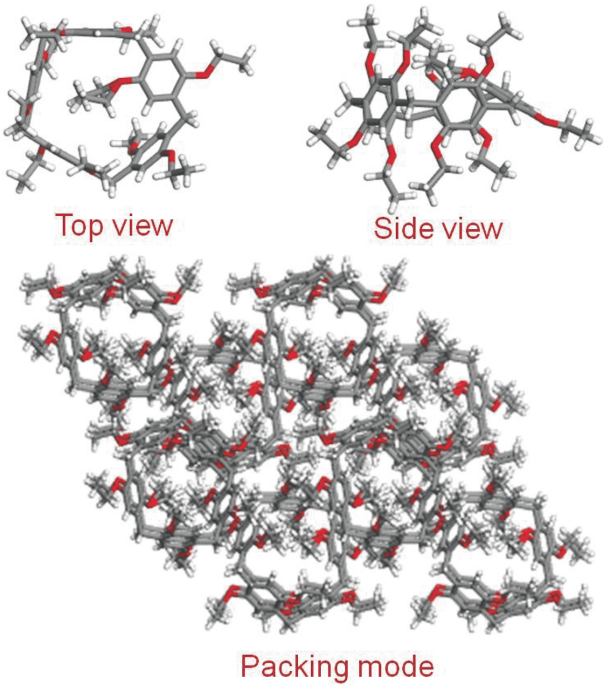



**图 2** **EtP5**$\alpha$的单晶结构[57] (网络版彩图)
**Figure 2** Single crystal structure of **EtP5**$\alpha$ [57] (color online).

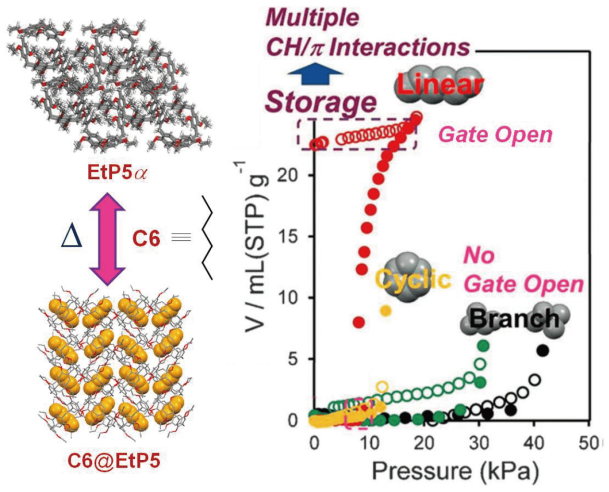



**图 3** **EtP5**$\alpha$晶体吸附直链和支链烷烃的示意图[59] (网络版彩图)
**Figure 3** Schematic representation of the adsorption of linear and branched alkanes with a gate-opening behavior using **EtP5**$\alpha$ crystals [59] (color online).

### 2.3 线性位置异构体的分离

直链烯烃由于烯键的位置不同会产生位置异构体. 而双键在α位的链状烯烃可以用来生产高品质润滑油. 如果链状烯烃双键位置在β位, 润滑油的品质会显

著降低. 而α烯烃的生产, 通常伴随着β烯烃的生成. 最常见的例子就是1-戊烯(**1-Pe**)和2-戊烯(**2-Pe**)的生产. 所以从戊烯混合物中分离得到纯的1-戊烯就显得非常重要. 然而, 这两种戊烯位置异构体的沸点非常接近, 所以用传统蒸馏法难以分离得到纯的1-戊烯. 萃取蒸馏可以分离1-戊烯, 但是需要非常高的塔板而且该方法非常耗能[60]. 用吸附分离法可以降低能耗, 但是由于戊烯位置异构体之间的分子大小与结构非常接近, 很难找到合适的吸附分离材料. 因此, 直链烯烃位置异构体的分离在化学工业上具有重大的意义.

最近, 本课题组[61]使用乙基柱[5]芳烃纳客来分离线性烯烃位置异构体. **EtP5***α*可以吸附3种单组分的线性戊烯异构体: 1-戊烯(**1-Pe**)、顺式-2-戊烯(***trans*-2-Pe**)、反式-2-戊烯(***cis*-2-Pe**), 最终使得**EtP5***α*转变成不同的结构(图4). 当把**EtP5***α*暴露在这些线性戊烯位置异构体的混合蒸气中时, **EtP5***α*选择性地吸附**1-Pe**, 且其结构转变为**EtP5**包结**1-Pe**的晶体结构(**1-Pe@EtP5**). 值得一提的是, 从图4中可以观察到, **EtP5***α*在吸附不同分子之后的气体吸附曲线只有微小的区别, 但是实际上**EtP5***α*纳客却有很高的选择性, 这个和传统的多孔材料完全不一样. 我们证实了这个选择性是由**EtP5**捕获客体分子之后得到的晶体结构的稳定性来决定的. 一个循环之后, 从**1-Pe@EtP5**中释放出来的**1-Pe**的纯度达到了98.7%. 同时, 释放出**1-Pe**之后, **1-Pe@EtP5**晶体变回为**EtP5***α*. 这意味着这种材料可以重新使用, 并且不会损失分离能力. 我们还发现, **EtP5***α*还可以有效地分离α/β-卤代烃的异构体. 用**EtP5***α*从1-氯丁烷和2-氯丁烷混合物中分离得到1-氯丁烷的纯度超过99%.

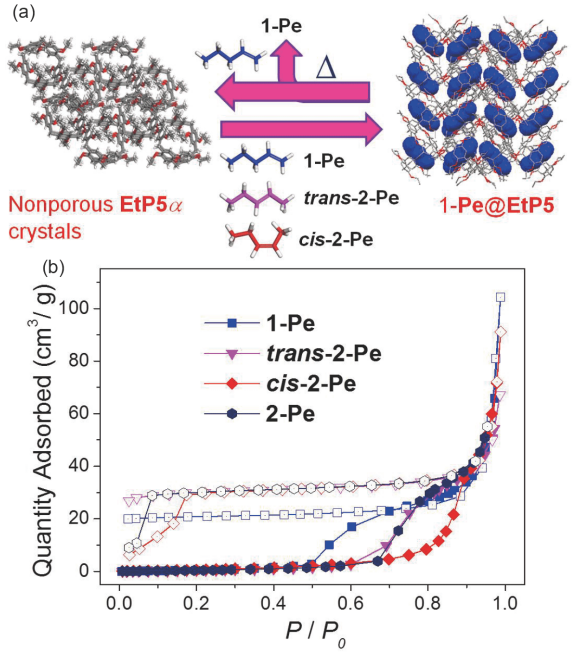



**图 4**　(a) 在**1-Pe**/**2-Pe**混合蒸气吸附中, 结构由**EtP5***α*转变到**1-Pe@EtP5**的示意图, 以及通过加热释放**1-Pe**的结构变化示意图[61]. (b) **EtP5***α*对线性戊烯的蒸气吸附等温线(实心: 吸附; 空心: 脱附) (网络版彩图)

**Figure 4**　(a) Structural representation of the transformation from **EtP5***α* to **1-Pe@EtP5** upon uptake of **1-Pe**/**2-Pe** vapor mixture and the release of **1-Pe** by heating [61]. (b) Vapor sorption isotherms of **EtP5***α* toward linear pentenes. Solid symbols: adsorption; open symbols: desorption (color online).

## 2.4　烷基链长度选择性吸附

以柱[5]芳烃和烷基链的主客体络合为基础, Ogoshi等[62]进一步发现了**EtP5**纳客在烷基链长度选择性吸附方面的应用. 与之前的气固相分离不同, 不同链长的直链烷烃的分离由于沸点差异是很难在气固相实现的. 他们开发了一个新的方法, 在液固相来分离不同链长的直链烷烃(图5), 这是因为**EtP5***α*晶体在大体积的直链烷烃的溶剂中是不可溶的. 当他们把**EtP5***α*

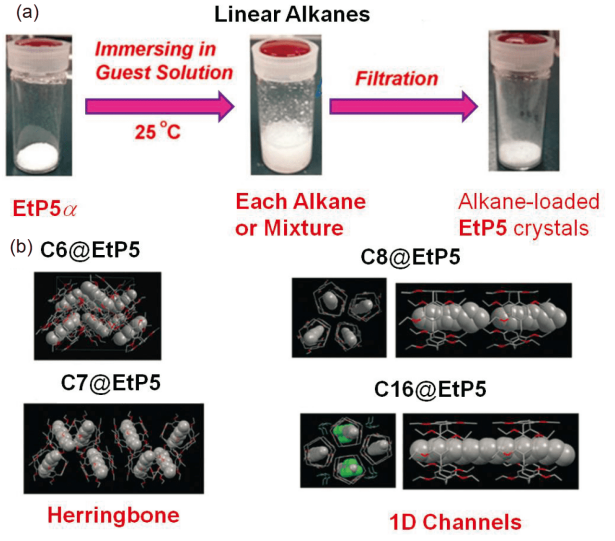



**图 5**　(a) 烷基链负载的**EtP5**单晶制备过程示意图. 烷基链负载的主客体络合物单晶是通过把**EtP5***α*浸入到大量的烷基链中, 接着通过过滤得到相对应的单晶. (b) **C6@EtP5**、**C7@EtP5**、**C8@EtP5**和**C16@EtP5**的单晶结构[62] (网络版彩图)

**Figure 5**　(a) Schematic representation of the procedure to obtain alkane-loaded **EtP5** crystals. Alkane-loaded host-guest complex crystals were prepared by immersion of **EtP5***α* in bulk *n*-alkanes followed by filtration of the resulting crystals. (b) Single-crystal structures of **C6@EtP5**, **C7@EtP5**, **C8@EtP5**, and **C16@EtP5** [62] (color online).

浸入到直链烷烃液体中，**EtP5**$\alpha$晶体会快速定量摄取单组分直链烷烃形成主客体络合物的晶体，并且主客体络合物晶体非常容易通过过滤得到.

**EtP5**$\alpha$和直链烷烃的固液相吸附展示出烷基链长度的选择性. 把**EtP5**$\alpha$浸泡在不同链长的直链烷烃混合溶液中，**EtP5**$\alpha$倾向于和较长的直链烷烃形成主客体复合物. 对于较长烷基链的选择性吸附甚至可以从包含相差一个$CH_2$的两种混合烷烃中实现，如正庚烷(**C7**)和正辛烷(**C8**)、正十二烷(**C12**)和正十三烷(**C13**)、正十五烷(**C15**)和正十六烷(**C16**). 晶体结构分析表明, 选择性是由结构不同导致的. 当把**EtP5**$\alpha$浸泡在**C6**和**C7**中，**EtP5**$\alpha$转变成相似的负载**C6**的**EtP5**(**C6**@**EtP5**)和负载**C7**的**EtP5**(**C7**@**EtP5**)鱼骨状结构. 然而，当**EtP5**$\alpha$浸泡到**C8**中，它会转变成**EtP5**包裹**C8**的一维通道结构(**C8**@**EtP5**). 负载**C16**的**EtP5**晶体结构表明两个柱[5]芳烃分子协同包裹一个**C16**分子形成一维通道结构. 一般而言，长链的直链烷烃可以和**EtP5**形成一个更稳定的主客体络合物，这是由于烷基链和**EtP5**的苯环之间众多的CH/$\pi$相互作用来决定选择性.

### 2.5 单醌柱[5]芳烃纳客的烷基链形状选择性气致变色行为

除了乙基柱[5]芳烃外，Ogoshi等[63]发现，柱[5]芳烃衍生物也可以用来构建纳客. 该柱[5]芳烃衍生物为氧化乙基柱[5]芳烃的一个重复单元得到的单醌柱[5]芳烃(**EtP4Q1**), 由于分子内和分子间的电荷转移作用, 导致最初的晶态在活化之后的颜色为黑棕色. 与乙基柱[5]芳烃的纳客一样，**EtP4Q1**的纳客也不能吸附二氧化碳或者氮气，但是可以利用其本身的空腔吸附正己烷的蒸气. 它们吸附了正己烷的蒸气会导致晶体的颜色从黑棕色转变为红色, 有一个气致变色的行为(图6). 但是环状和支链的烷烃不可以使**EtP4Q1**纳客的颜色发生改变, 因此, **EtP4Q1**表现出具有烷烃形状选择性的气致变色行为. 当**EtP4Q1**纳客暴露在甲醇蒸气中，晶体的颜色从黑棕色变成黑色，这个颜色正好和合成的含有甲醇的**EtP4Q1**晶体一致. 当除去吸附的直链烷烃或者甲醇之后, **EtP4Q1**晶体的颜色又重新变回黑棕色. 重新激活的晶体还可以再次吸附直链烷烃和甲醇蒸气, 因此, 整个过程是一个完全可逆的过程.

晶体结构分析进一步证明了颜色变化的机理. 在吸附了正己烷的**EtP4Q1**晶体结构中, 发现了一部分分子间相邻的苯醌和1,4-二乙氧基苯之间的$\pi$-$\pi$堆积作用，这是由**EtP4Q1**的结构高度对称导致的. 在吸附了甲醇的**EtP4Q1**晶体结构中，并没有发现苯醌和1,4-二乙氧基苯之间的$\pi$-$\pi$堆积作用，这是由于**EtP4Q1**在络合了甲醇之后形状发生了扭曲. 在吸附了正己烷和甲醇蒸气之后，主客体晶体的堆积模式不同，影响了电荷转移，因此导致最后得到的晶体颜色不同. 当把**EtP4Q1**还原成单氢醌柱[5]芳烃**EtP4H1** (图1)之后, 主体分子就没有了气致变色的行为. 苯酚的分子间和分子内氢键会抑制蒸气吸附诱导的晶体转变行为. 然而, 当把**EtP4H1**氧化回**EtP4Q1**，气致变色行为又会再次出现. 这个工作为基于柱芳烃的纳客在化学传感领域的应用提供了新思路.

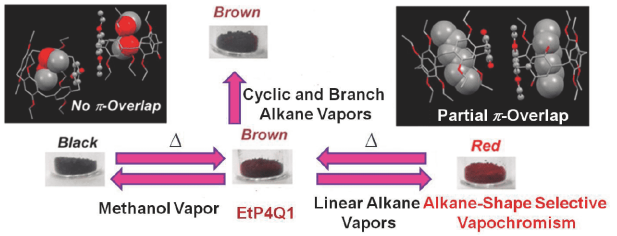



**图 6** 单醌柱[5]芳烃**EtP4Q1**纳客的烷基链形状选择性气致变色示意图. 在晶体结构中, C是灰色的, O是红色的. 为了清晰, H原子都被省略了[55] (网络版彩图)

**Figure 6** Schematic representation of alkane-shape-selective vapochromic behavior of **EtP4Q1**. In the X-ray structures, C=gray, O=red; H atoms are omitted for clarity [55] (color online).

### 2.6 单醌柱[5]芳烃纳客的脂肪醛选择性气致变色行为

脂肪醛易挥发、化学毒性大，因此对低分子量脂肪醛的检测和分离亟待解决. 本课题组[64]报道了单醌柱[5]芳烃(**EtP4Q1**)纳客对不同链长脂肪醛的气致变色行为和吸附性质. 我们发现非多孔**EtP4Q1**晶体(**EtP4Q1**$\alpha$)暴露于乙醛(**C2**)、丙醛(**C3**)、丁醛(**C4**)、戊醛(**C5**)和己醛(**C6**)蒸气时会产生不同的颜色变化, 同时可以定量吸附各种脂肪醛(图7). 晶体结构分析表明，**EtP4Q1**$\alpha$吸附了脂肪醛之后发生不同颜色变化的原因是由于吸附不同脂肪醛分子后，晶体结构发生了不同的转变, 从而影响了**EtP4Q1**分子在固相中电荷转移作用. 另外, **EtP4Q1**$\alpha$晶体在循环使用多次之后, 仍能保持检测和吸附的能力.

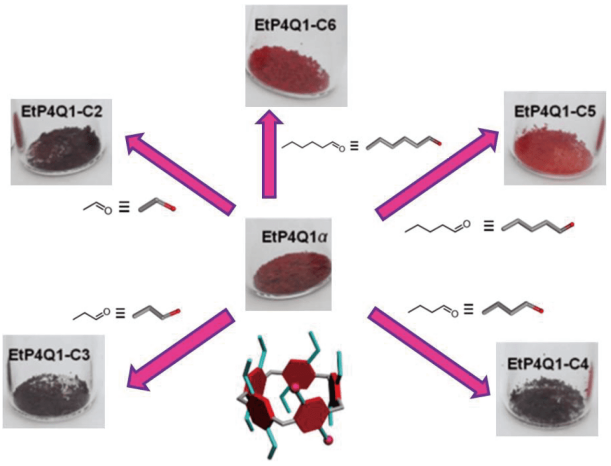



**图 7**　**EtP4Q1**$\alpha$晶体在吸附不同脂肪醛12 h后的颜色变化[64] (网络版彩图)

**Figure 7**　Photographs showing color changes when 20 mg of **EtP4Q1**$\alpha$ crystals were exposed to different aliphatic aldehydes for 12 h [64] (color online).

## 3　基于乙基柱[6]芳烃的纳客

目前，已用来构筑纳客的柱[6]芳烃衍生物只有乙基柱[6]芳烃(**EtP6**)，并且我们已经得到了去溶剂化的乙基柱[6]芳烃晶体结构[57,65].

### 3.1　去溶剂化的乙基柱[6]芳烃晶体结构

乙基柱[6]芳烃在不同温度下去溶剂化会产生不同的乙基柱[6]芳烃多晶形态. 在室温下去溶剂化，可以得到亚稳态的**EtP6**$\alpha$[65]. 通过单晶X射线衍射(SC-XRD)和PXRD表征，发现**EtP6**$\alpha$具有蜂窝状的一维通道结构(图8). 在高温下去溶剂化(>140℃)会形成热力学稳定的晶相——**EtP6**$\beta$[57]. **EtP6**$\beta$的单晶结构包含一个新的**EtP6**构象，柱芳烃的六边形结构不再对称，这种重排导致了**EtP6**空腔的丢失(图8). $N_2$吸附实验确认了**EtP6**$\beta$的非多孔性质. 由于**EtP6**$\alpha$的不稳定性，在制备样品的过程中, 它会转换成**EtP6**$\beta$ (图8).

### 3.2　苯乙烯纯化

苯乙烯(**St**)是一种重要的化工原料, 是很多聚合物产品如塑料、橡胶、树脂的聚合单体. 工业上, 苯乙烯是由乙基苯(**EB**)催化脱氢而制备的，但这个过程并不是一个完全转化的过程，大约有20%~40%的未反应乙基苯需要被除去[66]. 通过传统蒸馏的方法来大规模分离苯乙烯和乙基苯是难以实现的，因为苯乙烯和乙基苯的沸点非常接近(沸点之差只有9 K). 目前，比较流行的分离方法是萃取蒸馏和真空蒸馏，这两种方法都必须在阻聚剂存在的情况下进行. 然而，这些方法非常耗能以至于生产苯乙烯所需的能源大部分都用在了分离上[67]. 所以需要找到一种高效节能的分离新方法来得到高纯度的苯乙烯.

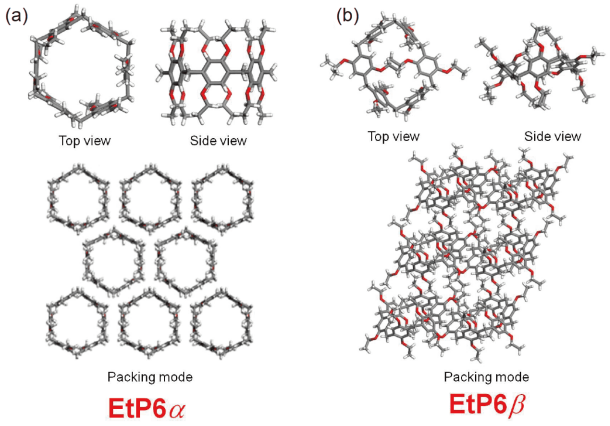



**图 8**　**EtP6**$\alpha$ (a)和**EtP6**$\beta$ (b)的单晶结构[57,65] (网络版彩图)

**Figure 8**　Single crystal structures of **EtP6**$\alpha$ (a) and **EtP6**$\beta$ (b) [57,65] (color online).

本课题组[65]第一次开发了**EtP6**纳客的应用，将其作为一种新型吸附分离材料来纯化苯乙烯. **EtP6**$\alpha$以相似的吸附量和速率来捕获单组分的**St**和**EB**蒸气，导致结构由**EtP6**$\alpha$分别转变成负载**St**的**St@EtP6**和负载**EB**的**EB@EtP6**. 吸附的**St**分子位于扭曲的**EtP6**分子间外在的孔里面, 然而**EB**分子却位于**EtP6**内在的一维通道中(图9). 当**EtP6**$\alpha$吸附**St**和**EB**的混合物时, 在最开始的1 h中，它可以同时吸附**St**和**EB**，但是随着时间的推移, 最后只吸附**St**. 晶体结构分析确认了在最开始的1 h内形成了**St@EtP6**和**EB@EtP6**的混合物, 但最后却只发现了**St@EtP6**. 这个结果表明, **EtP6**$\alpha$从**St**/**EB**的混合物中选择性吸附**St**, 并伴随着晶体结构由**EtP6**$\alpha$转变成**St@EtP6**. 通过实验结果和计算结果表明, 该选择性的机理为: **St@EtP6**比**EB@EtP6**更稳定，**St**分子扩散进**EB@EtP6**，取代了**EB**分子并且由**EB@EtP6**转变成**St@EtP6**.

当我们继续加热，**St**分子从**St@EtP6**中释放出来, 纯度达到99%，并且**St@EtP6**转变成一个新的固相——**EtP6**$\beta$，**EtP6**$\beta$仍然可以选择性从**St**/**EB**的混合物中吸附**St**. 作为对比，我们还研究了乙基柱[5]芳烃(**EtP5**)纳客对于**St**/**EB**的分离, 发现**EtP5**纳客没有分离

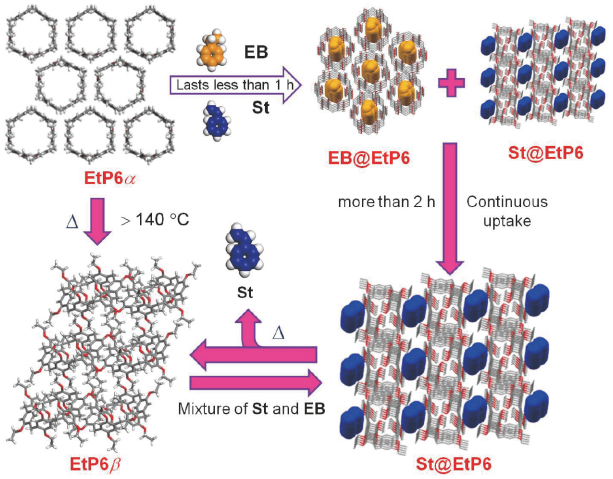



**图 9** 将**EtP6**纳客用于苯乙烯纯化，以及**EtP6**$\beta$和**St@EtP6**之间的可逆结构转化示意图[65] (网络版彩图)

**Figure 9** Schematic representation of the styrene purification procedure using **EtP6** NACs and the reversible transformations between **EtP6**$\beta$ and **St@EtP6** [65] (color online).

**St/EB**的能力. 这项工作为纳客在分子级别分离领域的应用开辟了一条新途径.

### 3.3 二甲苯分离

二甲苯有3种异构体, 分别是邻二甲苯(***o*X**)、间二甲苯(***m*X**)和对二甲苯(***p*X**). 这3种二甲苯异构体都是重要的化工原料，是制作很多塑料和纤维的原材料. ***p*X**是最重要的异构体，作为一种主要用于对苯二甲酸和对苯二甲酸乙二醇酯生产的工业原料，其纯度要求大于99%[68,69]. 在工业上, 二甲苯以混合物的形式从原油提炼中获得, 因此它们的分离在化工上显得尤为重要. 在前面提到的*Nature*评述中指出，二甲苯的分离是7种改变世界的化学分离之一[1]，二甲苯的分离至今还是非常具有挑战性的. 这不仅是因为它们的重要性，还因为它们的分离具有相当大的难度. 这3种二甲苯异构体具有极其相似的沸点，这意味着用蒸馏的方法来分离它们非常困难. 然而它们的熔点差别较大，这意味着在低温下分步结晶可以实现它们的分离. 但是这种方法需要耗费很多能源来创造一个低温的环境，因此不是一个环境友好和经济的方法. 在成功分离苯乙烯的基础上，我们尝试利用柱芳烃纳客来吸附分离二甲苯异构体.

本课题组[57]发现，使用**EtP6**纳客也可以实现二甲苯的分离，并且只对***p*X**具有选择性. **EtP6**$\beta$能够吸附3种单组分二甲苯异构体蒸气，并分别伴随着晶体结构由**EtP6**$\beta$转变成邻二甲苯负载的**EtP6**结构(***o*X@EtP6**), 间二甲苯负载的**EtP6**结构(***m*X@EtP6**)和对二甲苯负载的**EtP6**结构(***p*X@EtP6**) (图10). 这3个晶体结构完全不同，在***p*X@EtP6**晶体结构中，**EtP6**分子形成了一维通道结构，**EtP6**的柱状结构发生了一定的倾斜，因此使得***p*X**客体分子与**EtP6**形成最大限度的π-π堆积相互作用. 而***o*X@EtP6**却形成了蜂窝状一维通道结构，柱状结构完全对齐, ***o*X**客体分子无序地处于一维孔道中. 在***m*X@EtP6**结构中，**EtP6**的结构发生了扭曲，***m*X**分子在空腔外，并且这个晶体结构和溶液长出来的2(***m*X**)**@EtP6**结构不同. 当把**EtP6**$\beta$暴露在二甲苯异构体的混合蒸气中，**EtP6**$\beta$选择性吸附***p*X**，结构由**EtP6**$\beta$转变成***p*X@EtP6**(图10). 当加热之后，***p*X**分子从***p*X@EtP6**中以99%的纯度释放出来, ***p*X@EtP6**转变回**EtP6**$\beta$，这个过程可以循环很多次并且不会损失**EtP6**选择性吸附***p*X**的能力. 另一方面，**EtP5**纳客从二甲苯异构体混合物中分离出对二甲苯的选择性比**EtP6**纳客差很多.

选择性吸附***p*X**是**EtP6**主体的固有特性，可伸缩的**EtP6**空腔在吸附过程中具有自适应的能力，因此使得其在晶态下优先吸附***p*X**. **EtP6**对***p*X**的选择性机理可以通过理论计算来计算构象能量势图和晶体结构预测来证明其选择性机理，其对***p*X**的选择性吸附最主要的原因是***p*X@EtP6**晶体结构是最稳定的晶体结构.

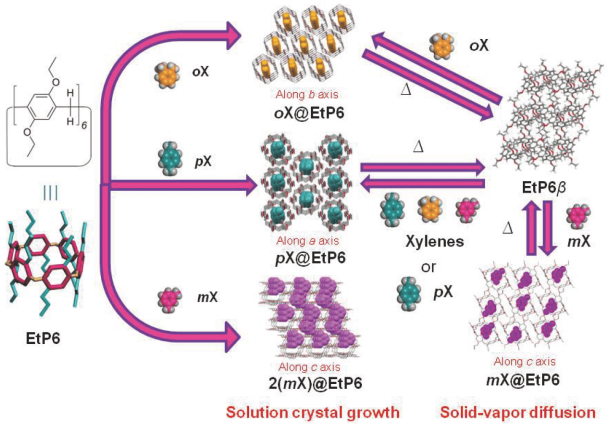



**图 10** 各种柱[6]芳烃和二甲苯主客体单晶结构在液相和固相之间的结构转化示意图[57] (网络版彩图)

**Figure 10** Scheme summarizing the interconversions of various pillar-[6]arene-xylene host-guest crystal structures in solution and the solid state [57] (color online).

### 3.4　碘分子的捕获

放射性碘是对人类健康有害的放射性核废物污染物[70]. $^{129}$I是一个有毒的碘同位素, 具有非常长的半衰期(~$10^7$ a), 这也就意味着它必须被捕获并且被可靠地储存起来. 虽然$^{131}$I的半衰期比较短(8.02 d), 但是它的高挥发性和对人类新陈代谢的影响, 也使得它需要被捕获并有效地保存起来[71]. 目前所用的碘吸附材料有含银的分子筛或者气凝胶, 但是这些材料的碘吸附量非常小. 最近经常研究的多孔有机金属框架也可以用作碘吸附材料, 但是该材料的水和热稳定性都比较差. 因此, 开发新的吸附剂来捕获高挥发性的碘具有重要的意义.

本课题组[72]报道了**EtP6**纳客能够作为一种吸附剂去捕获碘分子. **EtP6**纳客不仅可以在空气中捕获高挥发性的碘分子还可以分别在有机相和水相中捕获碘分子, 并同时伴随着由**EtP6**$\beta$转变成负载碘分子的$I_2$@**EtP6**的结构变化(图11). 被吸附的碘分子位于两个相邻的**EtP6**分子之间从而在固态形成线性超分子聚合物, 主要驱动力是碘分子和苯环之间的电荷转移相互作用. 当$I_2$@**EtP6**固体浸入到环己烷中, 碘分子就会自发地从$I_2$@**EtP6**晶态固体中释放出来, 结构由$I_2$@**EtP6**转变为**EtP6**和环己烷络合物(Cy@**EtP6**). 当去除环己烷之后, **EtP6**$\beta$又恢复回来, 整个过程可以重复利用多次且不会降低**EtP6**捕获碘分子的能力. 同时, 我们也研究了**EtP5**和**EtP7**晶体, 但是很遗憾并没有发现它们具有捕获碘的能力.

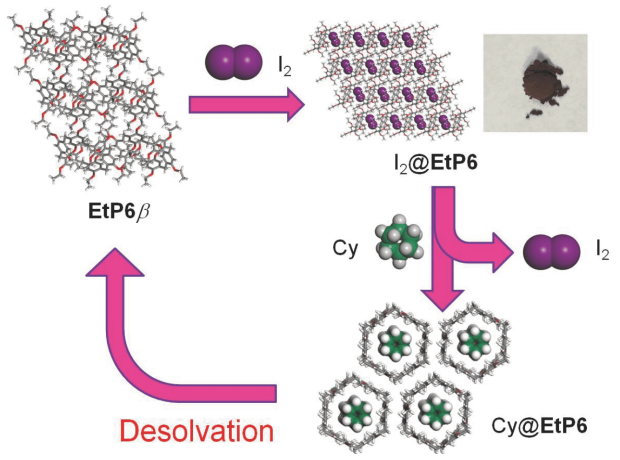



**图 11**　**EtP6**$\beta$吸附碘分子之后的结构转变, $I_2$@**EtP6**在环己烷中释放碘分子之后的结构转变, 以及从Cy@**EtP6**去除环己烷分子之后的结构转变示意图[72] (网络版彩图)

**Figure 11**　Schematic representation of the structural transformations upon uptake of iodine in **EtP6**$\beta$ crystals, release of iodine in cyclohexane from $I_2$@**EtP6**, and removal of cyclohexane from Cy@**EtP6** [72] (color online).

### 3.5　支链烷烃的分离

拥有5~7个碳的支链烷烃是高辛烷值汽油的主要成分, 这是由于它们具有高辛烷值(RONs). 直链烷烃的辛烷值相当低. 因此, 有必要从直链烷烃中分离支链烷烃去生产高辛烷值汽油[73].

Ogoshi课题组[74]报道了使用**EtP6**纳客从异辛烷和正庚烷的混合物中选择性吸附支链烷烃从而提高辛烷值. **EtP6**$\beta$具有吸附环状和支链烷烃蒸气的能力, 伴随着结构由**EtP6**$\beta$转变成具有一维通道的Cy@**EtP6**, 但是却不能吸附线性烷烃蒸气(图12). 通过**EtP6**$\beta$的蒸气吸附, 异辛烷和正庚烷混合物的辛烷值从17%提高到99%. 异辛烷位于**EtP6**的一维通道中, 通过加热, 异辛烷会以99%的纯度释放出来, 重新活化的**EtP6**$\beta$晶体可以被用来重复多次提高辛烷值.

### 3.6　芳烃和环状脂肪类化合物的分离

环状脂肪族化合物, 如环己烷(**CH**)和甲基环己烷(**MCH**), 是一类重要的化工原料, 被广泛用于尼龙、油漆、药物中间体等生产中. 在化学工业中, **CH**和**MCH**一般都是分别由相应的芳香族化合物苯(**Ben**)和甲苯(**Tol**)加氢所得, 因此这两类化合物之间的分离很重要. 由于这两类化合物的沸点非常接近(**Ben**: 80℃, **CH**: 81℃; **Tol**: 110℃, **MCH**: 101℃), 用传统的蒸馏方法对它们进行分离不但难度大且非常耗能. 本课题组[75]报道了分别用**EtP5**和**EtP6**纳客来分离环状脂肪烃和对应的芳香族化合物(图13).

我们发现, 活化的晶体**EtP5**$\alpha$和**EtP6**$\beta$都没有能力

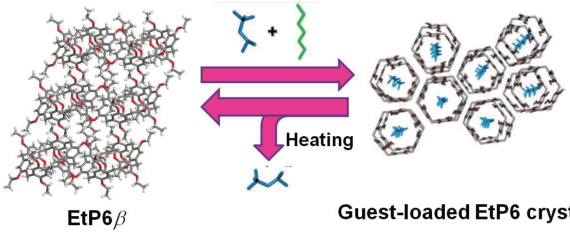



**图 12**　使用**EtP6**$\beta$晶体从直链烷烃和支链烷烃的混合物中分离支链烷烃的结构示意图[74] (网络版彩图)

**Figure 12**　Schematic representation of the separation of branched alkanes from linear alkanes using **EtP6**$\beta$ crystals [74] (color online).

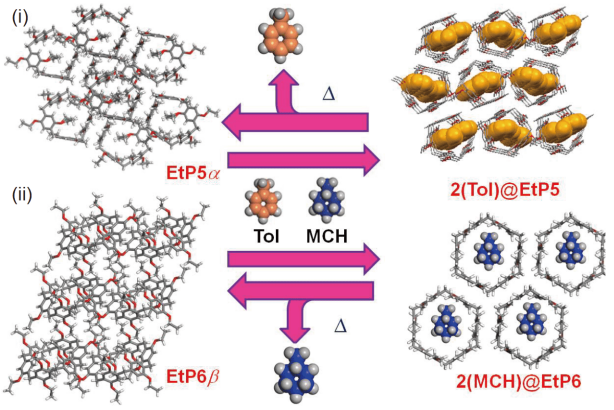



图 13 分离过程和机理示意图: (i) 用**EtP5**$\alpha$从**MCH/Tol**混合物中分离出甲苯(**Tol**); (ii) 用**EtP6**$\beta$从**MCH/Tol**混合物中分离出甲基环己烷(**MCH**)[75] (网络版彩图)

**Figure 13** Representation of the separation processes and mechanisms: (i) separation of **Tol** from an **MCH/Tol** mixture using **EtP5**$\alpha$; (ii) separation of **MCH** from an **MCH/Tol** mixture using **EtP6**$\beta$ [75] (color online).

分离环己烷和苯. 但是, 活化的**EtP5**$\alpha$晶体可以从甲基环己烷和甲苯等摩尔混合物中选择性分离出甲苯, 纯度高达98.8%, 而活化的**EtP6**$\beta$晶体却可以从这一混合物中选择性吸附甲基环己烷, 纯度为99.2%. 这个选择性主要是来源于**EtP5**$\alpha$和**EtP6**$\beta$在吸附甲苯和甲基环己烷之后形成的新晶体的稳定性. 活化的**EtP5**$\alpha$结构或者**EtP6**$\beta$结构与负载客体的**EtP5**或者**EtP6**结构之间的可逆转化, 使得这些材料可以被重复利用多次.

## 4 纳客的合成后修饰

在不破坏结晶度的情况下对晶体进行合成后修饰对于这些晶体在药物传递、能量输送、气体储存和催化等方面的应用非常重要. 常见的情况是对多孔结晶框架的合成后修饰. 例如, 对MOFs和COFs的合成后修饰, 它们在合成后修饰后仍能够保留结晶度和刚性孔结构. 这些是通过反应物进入到可接触孔中与活性物质反应而实现的. 非多孔分子晶体的合成后修饰更加困难, 这是因为非多孔晶体中易接触的孔的丧失使得反应物远离晶体中的活性基团. 基于柱芳烃的纳客可能是研究合成后修饰而保持结晶度不变的理想物质, 因为在捕获客体反应物之后, 孔可以形成并且使得反应物与主体相接触. 最近, 本课题组[76]建立了一种独特的利用气固相反应来对纳客进行合成后修饰的新方法(图14). 单醌柱[5]芳烃(**EtP4Q1**, 图1)含有4个惰性

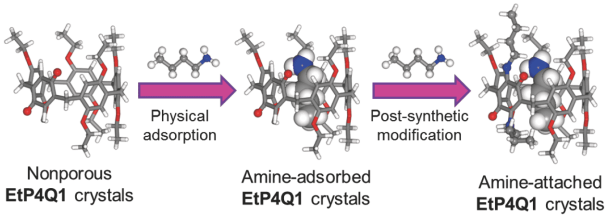



图 14 **EtP4Q1**晶体捕捉丁胺蒸气的合成后修饰示意图[76] (网络版彩图)

**Figure 14** Schematic representation of the post-synthetic modification in **EtP4Q1** by capturing butylamine vapor [76] (color online).

1,4-二乙氧基苯单元和1个活性苯醌单元. 气态的脂肪胺, 包括丙胺(**C3N**)、丁胺(**C4N**)、戊胺(**C5N**)、1,4-丁二胺(**C4N2**)、异戊胺(**isoC5N**)和环戊胺(**cyC5N**), 都能够被物理吸附和/或化学吸附于**EtP4Q1**纳客上.

值得一提的是, 在吸附过程中, **EtP4Q1**纳客可以原位形成新的后修饰柱芳烃晶体结构, 并且合成后修饰过程完全取决于物理吸附过程. 当**EtP4Q1**纳客暴露于脂肪胺蒸气中时, **EtP4Q1**分子固有的"孔"被诱导打开并用来吸附胺分子, 同时伴随晶体结构的转变; 之后, 由于胺和苯醌单元之间距离足够接近, 封装在**EtP4Q1**空腔中的胺分子与苯醌单元缓慢发生迈克尔加成反应. 当完成物理吸附和化学修饰后, **EtP4Q1**分子完全转化为后修饰有两个胺分子的新的晶体结构. 此外, 由于**EtP4Q1**本身的刚性空腔以及不同胺与**EtP4Q1**的结合强度不同, 该过程同时具有反应物尺寸和形状的选择性. 当**EtP4Q1**纳客暴露于环戊胺蒸气时, 通过一些表征手段证实成功进行了合成后修饰; 当暴露于环己胺蒸气时由于环己烷分子体积过大无法进入纳客的空腔中而无法完成后修饰, 进而展现出反应物的尺寸选择性. 当**EtP4Q1**纳客暴露于等摩尔量的正戊胺/异戊胺或正戊胺/环戊胺蒸气时, 最后成功后修饰到纳客上的均是直链的正戊胺, 这里展现了纳客合成后修饰中独特的尺寸和形状选择性.

## 5 结论

纳客是我们首次提出和定义的一类新颖的可用于吸附和分离的超分子材料. 纳客在工作时分子重新排列而产生有序运动以便于客体分子吸附, 从而纳客是一类新的分子机器. 柱芳烃纳客对于客体分子的自适应性来源于桥连的柔性亚甲基, 这使得它们在捕获不

同的客体分子同时具有开关多孔性. 一方面, 只有那种可以和主体发生超分子相互作用的客体分子才可以进入到纳客里而引起其结构的转变. 这一独特的自适应性质为客体的选择性和通过挤压来分离不合适的客体分子提供了可能性. 另一方面, 与主体之间有很强超分子相互作用的客体分子会更容易被纳客吸附, 因此形成更稳定的复合物. 这种情况提供了另一种选择分离的可能性. 所有这些性质使得这些材料是在超分子水平上发挥作用的.

基于柱芳烃的纳客优点体现在: (1) 它们制备简单且便宜; (2) 具有更好的化学、湿度和热稳定性; (3) 柱芳烃在普通有机溶剂里的溶解性比较好, 从而柱芳烃纳客具有良好的溶液加工性; (4) 重复利用性高.

在以后的工作中, 我们希望能开发出更多基于其他柱芳烃的纳客并有实际的应用. 另一方面, 其他的大环超分子主体也可以被用来构筑纳客去实现一些功能应用. 其他的吸附与分离如有机污染物吸附、手性分离和构型异构体分离等也可利用纳客去实现. 与传统的化工领域精馏和蒸馏分离相比, 柱芳烃纳客这一类固体材料的吸附和分离是在常温下进行的, 可减少能耗, 并可以用来分离那些对高温不稳定的化合物. 另外一方面, 柱芳烃纳客在工业应用上所面临的问题和挑战有: (1) 目前柱芳烃还不能大规模生产; (2) 在加热脱附的过程中如何收集吸附的纯净产物. 这些问题需要广大的超分子化学、有机化学、材料化学和化工等领域科学家合力解决. 我们预计纳客这一类新的吸附与分离材料不仅会在科学领域内产生深刻影响而且还会在化工领域里产生实际应用.

## 参考文献


1 Sholl DS, Lively RP. *Nature*, 2016, 532: 435–437
2 Cooper AI. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 544–553
3 Yu M, Noble RD, Falconer JL. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 1196–1206
4 Kim D, Jeon MY, Stottrup BL, Tsapatsis M. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 480–485
5 Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, Vodak D, Wachter J, O'Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2002, 295: 469–472
6 Inokuma Y, Yoshioka S, Ariyoshi J, Arai T, Hitora Y, Takada K, Matsunaga S, Rissanen K, Fujita M. *Nature*, 2013, 495: 461–466
7 Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surblé S, Margiolaki I. *Science*, 2005, 309: 2040–2042
8 Li JR, Sculley J, Zhou HC. *Chem Rev*, 2012, 112: 869–932
9 Sumida K, Rogow DL, Mason JA, McDonald TM, Bloch ED, Herm ZR, Bae TH, Long JR. *Chem Rev*, 2012, 112: 724–781
10 Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2334–2375
11 Trewin A, Cooper AI. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1533–1535
12 Wu D, Xu F, Sun B, Fu R, He H, Matyjaszewski K. *Chem Rev*, 2012, 112: 3959–4015
13 Dawson R, Stöckel E, Holst JR, Adams DJ, Cooper AI. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4239–4245
14 Sakaushi K, Antonietti M. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 1591–1600
15 Van Humbeck JF, McDonald TM, Jing X, Wiers BM, Zhu G, Long JR. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2432–2440
16 Carta M, Malpass-Evans R, Croad M, Rogan Y, Jansen JC, Bernardo P, Bazzarelli F, McKeown NB. *Science*, 2013, 339: 303–307
17 Côté AP, Benin AI, Ockwig NW, O'Keeffe M, Matzger AJ, Yaghi OM. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
18 El-Kaderi HM, Hunt JR, Mendoza-Cortés JL, Côté AP, Taylor RE, O'Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2007, 316: 268–272
19 Feng X, Ding X, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6010–6022
20 Slater AG, Cooper AI. *Science*, 2015, 348: 988–998
21 Furukawa H, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 8875–8883
22 Ogoshi T, Kanai S, Fujinami S, Yamagishi T, Nakamoto Y. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5022–5023
23 Xue M, Yang Y, Chi X, Zhang Z, Huang F. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1294–1308
24 Ogoshi T, Yamagishi TA, Nakamoto Y. *Chem Rev*, 2016, 116: 7937–8002
25 Cao D, Kou Y, Liang J, Chen Z, Wang L, Meier H. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9721–9723
26 Wang K, Tan LL, Chen DX, Song N, Xi G, Zhang SXA, Li C, Yang YW. *Org Biomol Chem*, 2012, 10: 9405–9409
27 Duan Q, Cao Y, Li Y, Hu X, Xiao T, Lin C, Pan Y, Wang L. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10542–10549

28 Ke C, Strutt NL, Li H, Hou X, Hartlieb KJ, McGonigal PR, Ma Z, Iehl J, Stern CL, Cheng C, Zhu Z, Vermeulen NA, Meade TJ, Botros YY, Stoddart JF. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17019–17030

29 Jie K, Zhou Y, Yao Y, Shi B, Huang F. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10472–10475

30 Ogoshi T, Takashima S, Yamagishi T. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10962–10964

31 Li SH, Zhang HY, Xu X, Liu Y. *Nat Commun*, 2015, 6: 7590–7596

32 Zhang Z, Zhao Q, Yuan J, Antonietti M, Huang F. *Chem Commun*, 2014, 50: 2595–2597

33 Tan LL, Li H, Tao Y, Zhang SXA, Wang B, Yang YW. *Adv Mater*, 2014, 26: 7027–7031

34 Ogoshi T, Sueto R, Yoshikoshi K, Yamagishi T. *Chem Commun*, 2014, 50: 15209–15211

35 Talapaneni SN, Kim D, Barin G, Buyukcakir O, Je SH, Coskun A. *Chem Mater*, 2016, 28: 4460–4466

36 Jie K, Zhou Y, Li E, Huang F. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 2064–2072

37 Zhang Z, Xia B, Han C, Yu Y, Huang F. *Org Lett*, 2010, 12: 3285–3287

38 Yao J, Wu W, Liang W, Feng Y, Zhou D, Chruma JJ, Fukuhara G, Mori T, Inoue Y, Yang C. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 6869–6873

39 Si W, Chen L, Hu XB, Tang G, Chen Z, Hou JL, Li ZT. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 12564–12568

40 Zhou J, Chen M, Diao G. *Chem Commun*, 2014, 50: 11954–11956

41 Zhang H, Zhao Y. *Chem Eur J*, 2013, 19: 16862–16879

42 Li C. *Chem Commun*, 2014, 50: 12420–12433

43 Yang K, Pei Y, Wen J, Pei Z. *Chem Commun*, 2016, 52: 9316–9326

44 Ma Y, Zhang Z, Ji X, Han C, He J, Abliz Z, Chen W, Huang F. *Eur J Org Chem*, 2011, 2011(27): 5331–5335

45 Lan S, Zhan S, Ding J, Ma J, Ma D. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 2514–2518

46 Hu WB, Hu WJ, Liu YA, Li JS, Jiang B, Wen K. *Org Lett*, 2015, 17: 2940–2943

47 Yuan B, Xu JF, Sun CL, Nicolas H, Schönhoff M, Yang QZ, Zhang X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 3679–3685

48 Luo L, Nie G, Tian D, Deng H, Jiang L, Li H. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 12713–12716

49 Wu J, Tian J, Rui L, Zhang W. *Chem Commun*, 2018, 54: 7629–7632

50 Chang J, Zhao Q, Kang L, Li H, Xie M, Liao X. *Macromolecules*, 2016, 49: 2814–2820

51 Kuang XJ, Wajahat A, Gong WT, Dhinakaran MK, Li XH, Ning GL. *Soft Matter*, 2017, 13: 4074–4079

52 Li ZY, Zhang Y, Zhang CW, Chen LJ, Wang C, Tan H, Yu Y, Li X, Yang HB. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8577–8589

53 Yuan X, Jia Y, Cai Y, Feng W, Li Y, Li X, Yuan L. *Chem Commun*, 2017, 53: 2838–2841

54 Wang JH, Feng HT, Zheng YS. *Chem Commun*, 2014, 50: 11407–11410

55 Zhu Z, Hong M, Guo D, Shi J, Tao Z, Chen J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16461–16464

56 Jiang L, Huang X, Chen D, Yan H, Li X, Du X. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 2655–2659

57 Jie K, Liu M, Zhou Y, Little MA, Pulido A, Chong SY, Stephenson A, Hughes AR, Sakakibara F, Ogoshi T, Blanc F, Day GM, Huang F, Cooper AI. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6921–6930

58 Zhang Z, Luo Y, Chen J, Dong S, Yu Y, Ma Z, Huang F. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1397–1401

59 Ogoshi T, Sueto R, Yoshikoshi K, Sakata Y, Akine S, Yamagishi T. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 9849–9852

60 Hartmann M, Kunz S, Himsl D, Tangermann O, Ernst S, Wagener A. *Langmuir*, 2008, 24: 8634–8642

61 Jie K, Zhou Y, Li E, Zhao R, Liu M, Huang F. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3190–3193

62 Ogoshi T, Sueto R, Hamada Y, Doitomi K, Hirao H, Sakata Y, Akine S, Kakuta T, Yamagishi TA. *Chem Commun*, 2017, 53: 8577–8580

63 Ogoshi T, Shimada Y, Sakata Y, Akine S, Yamagishi TA. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5664–5667

64 Li E, Jie K, Zhou Y, Zhao R, Zhang B, Wang Q, Liu J, Huang F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 23147–23153

65 Jie K, Liu M, Zhou Y, Little MA, Bonakala S, Chong SY, Stephenson A, Chen L, Huang F, Cooper AI. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2908–2911

66 Guenter S, Rieth R, Rowbottom KT. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2006

67 Maes M, Vermoortele F, Alaerts L, Couck S, Kirschhock CEA, Denayer JFM, De Vos DE. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15277–15285

68 Minceva M, Rodrigues AE. *AIChE J*, 2007, 53: 138–149

69 Mohameed HA, Jdayil BA, Takrouri K. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2007, 46: 25–36

70 Küpper FC, Feiters MC, Olofsson B, Kaiho T, Yanagida S, Zimmermann MB, Carpenter LJ, Luther Iii GW, Lu Z, Jonsson M, Kloo L. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 11598–11620

71 Saiz-Lopez A, Plane JMC, Baker AR, Carpenter LJ, von Glasow R, Gómez Martín JC, McFiggans G, Saunders RW. *Chem Rev*, 2012, 112: 1773–1804

72 Jie K, Zhou Y, Li E, Li Z, Zhao R, Huang F. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 15320–15323

73 Redlich O, Gable CM, Dunlop AK, Millar RW. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 4153–4160

74 Ogoshi T, Saito K, Sueto R, Kojima R, Hamada Y, Akine S, Moeljadi AMP, Hirao H, Kakuta T, Yamagishi TA. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1592–1595

75 Jie K, Zhou Y, Li E, Zhao R, Huang F. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12845–12849

76 Li E, Jie K, Zhou Y, Zhao R, Huang F. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 15070–15079

# Applications of pillararene NACs in adsorption and separation

Yujuan Zhou, Kecheng Jie, Errui Li, Feihe Huang*

*State Key Laboratory of Chemical Engineering, Center for Chemistry of High-Performance & Novel Materials, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*
**Corresponding author (email: fhuang@zju.edu.cn)*

**Abstract:** This review describes a novel kind of materials for adsorption and separation, nonporous adaptive crystals (NACs), which are firstly mentioned and defined by us. Compared with traditional porous materials, NACs of pillararenes can be synthesized easily, have good chemical, humid and thermal stabilities, are soluble in many common organic solvents, and can be reused many times. Here, we focus on the discussion of pillararene-based NACs for adsorption and separation and the crystal structure transformations from the initial nonporous crystalline state to new guest-loaded structures during the adsorption and separation processes. Single-crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction, gas chromatography and solution NMR are the main techniques to investigate the adsorption and separation processes and the structural transformations. It is expected that this kind of materials will show practical applications in the chemical industry.

**Keywords:** pillararenes, nonporous adaptive crystals, adsorption, separation, NACs

**doi:** 10.1360/SSC-2019-0005