

· 研究论文 ·

双吡啶基多孔聚合物的宽pH范围染料吸附性能与机理研究

吴紫琪^{1,2} 徐业伟^{1,2,3*} 郑敏¹ 毛扬庆^{1,2} 朱家丽^{1,2} 杨春燕^{1,2} 赵兵^{1,4}周明如^{3*} 梁书恩⁴ 常冠军^{1*}(西南科技大学¹材料与化学学院²生物质材料教育部工程研究中心 绵阳 621010)(³四川冠慕思杨新材料科技有限公司 绵阳 621010)(⁴中国工程物理研究院 化工材料研究所 绵阳 621900)

摘要 鉴于阳离子染料引发的水体污染问题日益严峻,本研究致力于开发一种高效的吸附剂以应对这一挑战.采用一步法策略,以3,3'-二吡啶甲烷为原料,经Friedel-Crafts烷基化反应构建了具有供电子亚甲基功能化的吡啶基多孔有机聚合物(PDIM).选用亚甲基蓝(MB)作为典型阳离子染料对其吸附性能与机理进行系统探究.相较于现有报道材料中存在的pH局限性,PDIM在pH=2~12的范围内对MB表现出卓越的吸附能力,其最大吸附容量达621.92 mg/g,仅30 min内即可达到最大吸附量的87%,80 min实现吸附平衡.同时,PDIM对MB表现出优异的选择性吸附能力,且在多种共存离子干扰下仍保持稳定的吸附性能.此外,PDIM还具有良好的可重复使用性.吸附机制研究表明,PDIM对MB的吸附主要依赖于阳离子- π 相互作用和 π - π 相互作用,其中亚甲基的引入有效增强了PDIM与MB之间的非键作用.特别地,PDIM对其他阳离子染料在宽pH范围内同样具有优异的吸附性能,表明PDIM在处理阳离子染料污染时具有广泛的适用性.

关键词 吡啶基多孔聚合物,亚甲基,吸附,宽pH范围,阳离子- π 相互作用, π - π 相互作用

引用: 吴紫琪,徐业伟,郑敏,毛扬庆,朱家丽,杨春燕,赵兵,周明如,梁书恩,常冠军.双吡啶基多孔聚合物的宽pH范围染料吸附性能与机理研究.高分子学报,2025,56(10),1777-1790

Citation: Wu, Z. Q.; Xu, Y. W.; Zheng, M.; Mao, Y. Q.; Zhu, J. L.; Yang, C. Y.; Zhao, B.; Zhou, M. R.; Liang, S. E.; Chang, G. J. Wide pH range dye adsorption performance and mechanism of bisindole-based porous polymer. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(10), 1777-1790

随着工业化的不断发展,阳离子染料在纺织、印刷、涂料及医药等领域的广泛应用引发了严重的环境问题^[1~3].这类染料因具有高色度、光热稳定性及难降解等特征,成为工业废水处理中的关键污染物^[4~6].研究表明,长期暴露于阳离子染料环境中不仅可能导致DNA突变和致癌风险,还可能对生态系统造成持续性危害^[7~9].因此,阳离子染料废水的有效处理在环境保护领域引起了

广泛的关注.目前,阳离子染料废水处理方法包括吸附^[10~13]、膜分离^[14~16]、光催化降解^[17,18]和高级氧化^[19~21]等.在这些方法中,吸附法凭借其操作简单、可再生性以及易于规模化等优势成为了最优选的处理方式.

现有吸附材料包括多孔有机聚合物材料^[22]、碳基纳米材料^[23]、金属有机框架材料^[24]、生物基吸附材料^[25]以及分子印迹吸附材料^[26]等.其

2025-04-08收稿,2025-05-27录用,2025-07-31网络出版;中央引导地方科技发展资金项目(项目号2023ZYDF039)和四川省科技计划项目(项目号2022JDRC0055)资助.

* 通信联系人, E-mail: xuyewei@swust.edu.cn; tibet56@163.com; gjchang@mail.ustc.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25093; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7430

中, 多孔有机聚合物以独特的优势, 如结构多样性、孔隙率可调、活性位点丰富, 在众多的吸附材料中更具有应用潜力, 受到了越来越多的关注^[27]. 多孔有机聚合物可利用自身官能团优势选择性吸附阳离子染料. 例如, 在混合染料溶液中, 新型多功能 β -环糊精聚合物和聚多巴胺微球分别凭借自身的羧基和羟基通过静电相互作用选择性吸附阳离子染料, 能够对染料混合物起到分离作用^[28,29]. 然而, 此类吸附剂对阳离子染料的吸附容量较低, 难以满足实际废水处理中对高吸附容量和高选择性的需求. Xiong等^[30]开发了一类环三磷腈的多孔超交联聚合物, 能够选择性吸附MB, 且对MB的吸附容量可达504.6 mg/g, 但这类吸附剂对溶液pH较为敏感, 在强酸或强碱条件下其吸附性能显著下降. 这种pH依赖性限制了其在复杂废水环境中的实际应用, 尤其是在pH波动较大的工业废水中. 因此, 开发一种具有高吸附容量和宽pH适应性的有机多孔聚合物吸附剂成为当前急需解决的难题.

吡啶基多孔聚合物因其独特的化学结构以及优异的热稳定性、化学稳定性等特性, 在环境污染治理领域展现出广阔的应用前景^[31-33]. 通过定向引入羟基、氨基等功能性基团, 精准调控其电子分布及表面活性中心, 显著增强了其与目标污染物的相互作用, 实现了对二氧化碳、三硝基甲苯等污染物的高效吸附与捕获^[34,35]. 此外, 吡啶因其具有富电子共轭 π 体系, 为阳离子- π 相互作用提供一个理想的平面. 作为一类重要的非共价分子作用力, 阳离子- π 相互作用是阳离子与 π 电子体系之间产生的相互作用^[36], 与氢键、配位键等“点对点”作用模式不同, 阳离子- π 相互作用呈现“点对面”的特征, 其作用面积的增大, 有利于对污染物的吸附. Zhang等^[37]研究发现, Na^+ 通过阳离子- π 相互作用与吡啶结合形成的 Na^+ -吡啶- OH^- 复合物对MB表现出优异的吸附容量. 类似地, Huang等^[38]利用阳离子- π 相互作用形成了稳定的 Na^+ -吡啶复合物, 随后在碘分子捕获阶段展现出静电识别特性, 最终实现了对 I_2 的高效富集. 上述研究结果表明, 基于阳离子- π 相互作用的电荷调控策略可实现材料对水体污染物的吸附, 但这些策略均是间接利用阳离子- π 相互作用实现的.

基于上述分析, 本研究选择含有亚甲基的吡啶化合物作为单体进行超交联聚合, 旨在合成一

种亚甲基功能化的吡啶基多孔聚合物(PDIM). 并直接利用阳离子- π 相互作用吸附阳离子染料. 选择MB作为模型污染物, 其分子结构兼具阳离子特性和共轭芳香环体系, 不仅能与吡啶形成阳离子- π 相互作用, 还能通过 π - π 相互作用协同吸附, 增强吸附稳定性. 该材料设计中, 亚甲基为供电子基团, 可有效增强吡啶环的电子云密度, 进而提高PDIM对阳离子染料的吸附性能. 此外, PDIM的分子结构不含羟基、氨基和羧基官能团, 避免了其在强酸碱条件下的质子化或去质子化, 从根本上消除溶液酸碱度对阳离子染料吸附过程的干扰. 这种结构优势与作用机制的协同效应, 为开发高效稳定的污染物吸附材料提供了新思路.

1 实验部分

1.1 实验试剂

3,3'-二吡啶甲烷($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$, $\geq 98\%$)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$, $\geq 99.0\%$)、对甲苯磺酸($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$, $\geq 99.0\%$)购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 二甲醇缩甲醛(DMM, $\geq 98\%$)购自阿拉丁工业公司; 亚甲基蓝(MB, $\geq 98.5\%$)购自常德比克曼生物科技有限公司; 甲基橙(MO)、罗丹明B(RhB)、番红T(ST)购自天津市众联化学试剂有限公司; 孔雀石绿(MG)、结晶紫(CV)购自天津市登峰化学试剂厂; 无水三氯化铁(FeCl_3 , $\geq 98\%$)、盐酸(HCl , 36.0%~38.0%)、氢氧化钠(NaOH , $\geq 98.0\%$)、1,2-二氯乙烷和乙醇均购自成都科隆化学用品有限公司.

1.2 仪器与表征

吸收光谱由日本岛津UV-1800型紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)测得; 扫描电子显微镜(SEM)的图像由国蔡司公司Sigma 300型场发射扫描电子显微镜测得; 化学结构表征由赛默飞世尔Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪, 采用KBr压片; 比表面积及孔结构参数由北京精微高博JW-BK112型物理吸附仪测定, 并通过Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法解析孔径分布; 由成都世纪方舟PHS-320型pH计测定溶液酸碱度.

1.3 PDIM的制备

氮气保护下向三颈烧瓶中加入3,3'-二吡啶甲烷(2.2169 g, 9 mmol)、二甲氧基甲烷(2.74 g, 36 mmol)、1,2-二氯乙烷350 mL. 待充分溶解后, 将无水 FeCl_3 (11.7 g, 72 mmol)加入上述反应中, 调节反应体系温度至353 K, 持续加热搅拌18 h.

反应完毕后, 过滤得到黑色粉末产物, 用蒸馏水反复洗涤以除去 FeCl_3 , 乙醇作为溶剂对产物进行索式提取, 以除去产物中混有的未反应或反应

不完全的小分子. 最后通过冷冻干燥 48 h 得到最终产物 PDIM. PDIM 合成示意图如图 1 所示.

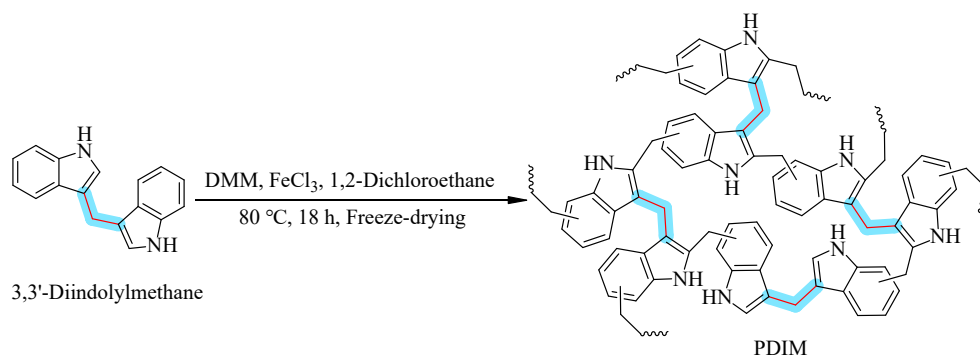


Fig. 1 Schematic diagram of PDIM synthesis.

1.4 PIN和PTIM的制备

PIN和PTIM的制备方法见电子支持信息.

1.5 理论计算

为了分析能带结构、电荷密度和相互作用能, 使用 Materials Studio 2020 中的 Dmol³ 模块进行密度泛函理论(DFT)计算. 电子交换相关函数采用 Perdew、Burke 和 Ernzerhof (PBE) 提出的广义梯度近似(GGA)形式进行处理. 所有提出的几何优化都是在最大位移低于 5×10^{-4} nm、能量容差低于 1×10^{-5} eV 和最大力低于 $0.2 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的情况下进行. 选择 DFT 半核伪点(DSPP)作为相对论效应的核心处理方法, 并使用带极化功能的双数值质量基(DNP)的 4.4 版作为基集. 第一布里渊区采用 $2 \times 2 \times 1$ 和 $3 \times 3 \times 1$ 伽玛中心 k 点网格采样, 分别用于几何优化和电子计算. 分子之间的相互作用能(E_a)由公式(1)计算:

$$E_a = E_{\text{total}} - E_p - E_m \quad (1)$$

式中, E_{total} 表示吸附剂和被吸附分子的总能量, ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1.6 吸附实验

称取一定质量的 PDIM 吡啶基聚合物加入到 50 mL 染料溶液中, 在 25 °C 条件下进行吸附实验. 用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HCl 溶液调节溶液的初始 pH 值. 在一定时间间隔内, 取出上清液, 然后采用紫外-可见吸收光谱仪测定吸光度. PDIM 对染料的吸附容量和去除率(Removal efficiency, R_e)计算公式分别如公式(2)和(3)所示:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (2)$$

$$R_e (\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, q_t 表示 t 时刻吸附容量(mg/g), c_0 和 c_t 分别表示染料初始浓度和 t 时刻染料质量浓度(mg/L), V 表示染料体积(L), m 表示吸附剂质量(g).

采用伪一级动力学、伪二级动力学模型和颗粒内扩散模型进行吸附动力学研究, 其表达式如下:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (6)$$

式中, q_t 和 q_e 分别对应 t 时刻和平衡时的吸附量(mg/g). t 为吸附剂与染料的接触时间(min). k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) 和 k_i ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) 为反应速率常数. C 为截距常数(mg/g).

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对实验数据进行分析, 其表达式如下:

$$q_e = \frac{q_{\text{max}} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (7)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (8)$$

式中, q_e 和 q_{max} 分别为吸附平衡时的吸附容量值和最大吸附容量值(mg/g). c_e (mg/L) 表示 MB 在吸附平衡时的质量浓度. K_L (L/mg) 和 K_F (mg/g) 为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的吸附平衡常数.

为了评价温度对吸附过程的影响, 采用吸附热力学探究吸附过程中的能量变化, 吉布斯自由能(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)采用以下方程计算:

$$K_0 = \frac{q_e}{c_e} \quad (9)$$

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_0 \quad (11)$$

式中, K_0 为常量, R 为气体常数.

对于吸附 MB 后的 PDIM 用乙醇反复洗涤过滤, 冷冻干燥后将其用于重新吸附, 吸附-解吸过程重复五次.

2 结果与讨论

2.1 PDIM 的表征分析

通过傅里叶红外光谱 (FTIR) 对合成的 PDIM 进行了结构表征. 如图 2(a) 所示, PDIM 在 3404 cm^{-1} 处呈现一尖锐吸收峰, 此峰归因于吡啶分子中仲胺基团的 N-H 伸缩振动. 1620 与 1452 cm^{-1} 处的吸收峰对应于吡啶芳香环上 C=C 键的伸缩振动, 744 cm^{-1} 处的吸收峰则源于芳香环 C-H 键的面外弯曲振动. 此外, 1333 cm^{-1} 处的特征峰归属于 C-N 键的伸缩振动, 这证实了 PDIM 的成功合成. 同时, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 对 PDIM 的形貌进行了表征. 如图 2(b) 所示, PDIM 呈现出一种非均匀的多孔网络结构, 其孔隙形态多样且分布广泛. 这种多级孔结构为阳离子染料

分子向材料内部的传质过程提供了极为有利的条件, 可显著提升阳离子染料分子的扩散与吸附效率. 另外, 在 77 K 条件下测得的氮气吸附-脱附等温线 (图 2(c)) 展现出 I 型与 II 型等温线的混合特征, 证实了 PDIM 具有复杂的孔隙结构^[39]. 进一步, 通过图 2(d) 对 PDIM 的孔隙分布特征进行分析可知, 该材料兼具微孔、介孔和大孔, 且多数孔径集中于 4.29 nm 附近. 比表面积测定结果显示, PDIM 的比表面积达 $459.82\text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 $0.321\text{ cm}^3/\text{g}$. 这种多级孔隙结构及其较高的比表面积共同促进了阳离子染料分子在 PDIM 上的高效扩散与吸附.

2.2 MB 初始浓度对 PDIM 吸附性能的影响

MB 是一种典型的阳离子染料, 其分子架构内嵌有苯环、蒽醌基团及酚类等复杂的芳香族构造, 这些特征赋予了 MB 在自然环境中的高度稳定性与难以自然降解的属性, 因此, MB 成为了探究阳离子染料在废水处理流程中行为特性及处理策略时的标志性物质, 为深刻洞察阳离子染料处理领域所面临的挑战与探索有效的解决方案提供了极具价值的参考信息.

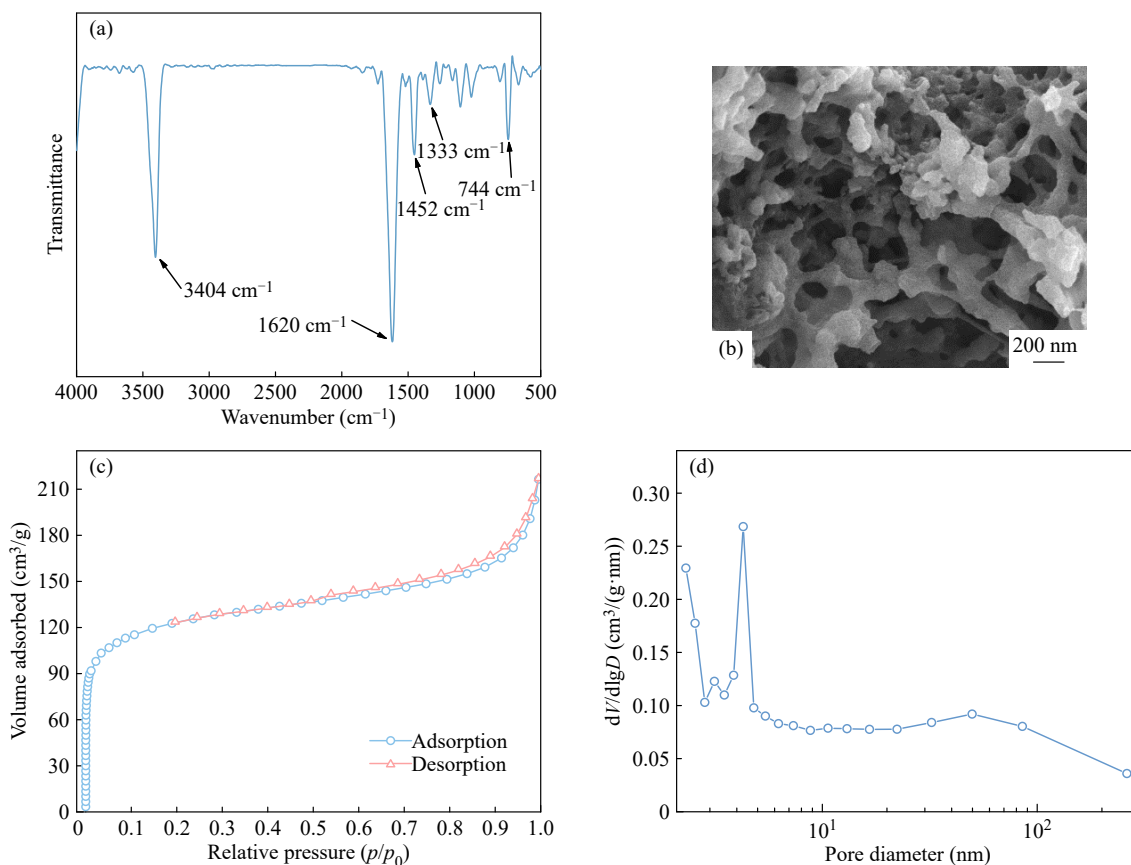


Fig. 2 (a) FTIR spectrum; (b) SEM image; (c) N_2 adsorption and desorption isotherm; (d) Pore size distribution of PDIM.

在 298 K 条件下, 将 10 mg PDIM 分散于一系列不同浓度的 MB 溶液中, 并进行搅拌以实现吸附过程. 图 3(a)展示了 PDIM 对 MB 的吸附性能与 MB 初始浓度之间的关系, 随着 MB 初始浓度的增加, PDIM 的平衡吸附容量(q_e)呈现出上升趋势, 当 MB 初始浓度达到 400 mg/L 时, 对应的 MB 去除率(R_e)高达 97.93%. 然而, 当 MB 初始浓度超过 400 mg/L 时, MB 的 R_e 出现了较为显著下

降. 这一实验现象可以归因于两个主要因素: 一方面, 随着 MB 浓度增加, MB 分子间的相互排斥作用可能逐渐增强, 从而在一定程度上阻碍了 MB 分子向 PDIM 表面的扩散; 另一方面, PDIM 表面的活性位点数量有限, 随着吸附过程的持续进行, 这些活性位点逐渐被 MB 分子占据, 导致吸附逐渐趋于饱和状态.

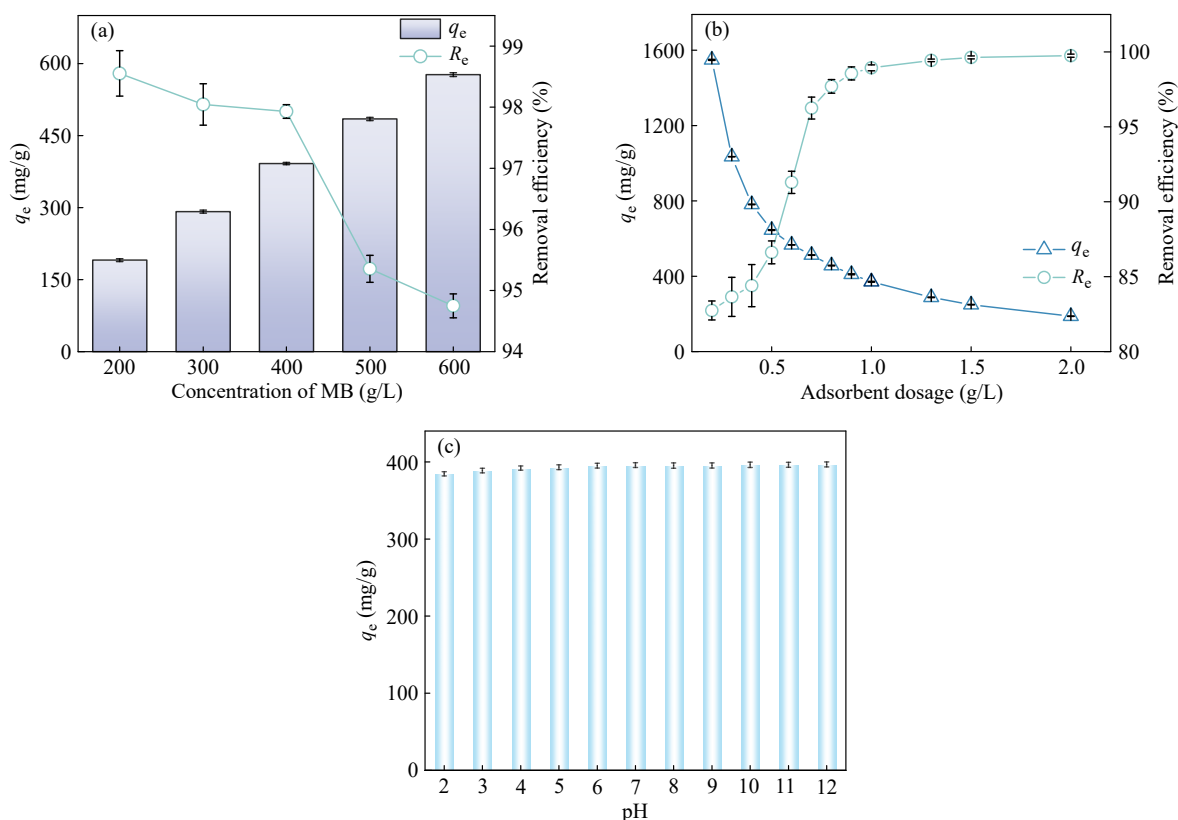


Fig. 3 (a) Effect of initial MB concentration; (b) Effect of adsorbent dosage; (c) Effect of solution pH on MB adsorption by PDIM. (Initial concentration of MB: 400 mg/L; adsorbent dosage: 1 g/L).

2.3 吸附剂用量对 PDIM 吸附性能的影响

向浓度为 400 mg/L 的 MB 溶液中分别添加了不同质量的 PDIM, 以探究吸附剂用量对吸附性能的具体影响. 图 3(b)显示了 PDIM 用量与 MB 的 R_e 和 q_e 之间的关系. 随着 PDIM 用量的逐步增加, MB 的 R_e 呈现显著上升趋势. 这一现象可以归因于 PDIM 用量增大时, 其有效吸附位点和比表面积同步增加, 更多的有效吸附位点和更大的比表面积能够提供更多与 MB 分子相互作用的机会, 从而显著提升了 R_e . 然而, 当 PDIM 的用量达到 1.0 g/L 后, R_e 并未进一步显著提升, 而是趋于稳定. 这一现象表明, 此时 PDIM 已处于过量状态, 虽然其投加量继续增加, 但实际参与 MB 吸附的

PDIM 比例并未显著提升. 相反, 吸附剂总量的增加导致单位质量 PDIM 的吸附效率下降, 使得 q_e 值呈现降低趋势.

2.4 溶液 pH 对 PDIM 吸附性能的影响

溶液的 pH 值对吸附剂的表面电荷特性及染料分子的结构特性具有显著影响. 如图 3(c)所示, 在宽 pH 范围(2~12)内, PDIM 对 MB 的 q_e 稳定保持在 380 mg/g 的高水平之上, 且在此区间内 q_e 波动幅度较小, 表现出优异的 pH 适应性. 这一特性与现有文献中报道的众多吸附材料形成了显著对比(见电子支持信息表 S1), 后者通常难以在如此广泛的 pH 范围内维持稳定的吸附效能. PDIM 对酸碱性环境的低敏感性主要归因于其分子结构

中缺乏诸如羟基、氨基或羧基等强极性官能团. 这些官能团通常易于经历质子化或去质子化过程, 进而对吸附性能产生显著影响^[2,40], 相比之下, PDIM 由于其分子结构中缺乏此类易受 pH 影响的官能团, 因此在酸碱条件下能够保持相对稳定的吸附特性.

2.5 PDIM对MB的吸附动力学

吸附动力学行为研究表明(图4(a)), PDIM对MB的吸附容量在初始阶段呈快速上升趋势, 30 min内即可达到最大吸附容量的87%. 随着吸附时间的延长, PDIM对MB的吸附容量趋于稳

定并于80 min达到吸附平衡. 为深入解析吸附动力学机制, 本研究采用了准一阶动力学模型、准二阶动力学模型以及颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合分析. 如图4(b)及电子支持信息表S2所示, 吸附数据与准二阶动力学模型的拟合效果更加契合, 且该模型的相关系数($R^2=0.999$)远高于准一阶动力学模型($R^2=0.865$). 进一步通过颗粒内扩散模型拟合结果发现(图4(c)), 吸附过程呈现典型三阶段特征, 第一阶段速率常数 k_1 为 $8.641 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$, 反映了MB分子在吸附剂表面的迅速扩散及初始吸附位点的迅速占据, 该过

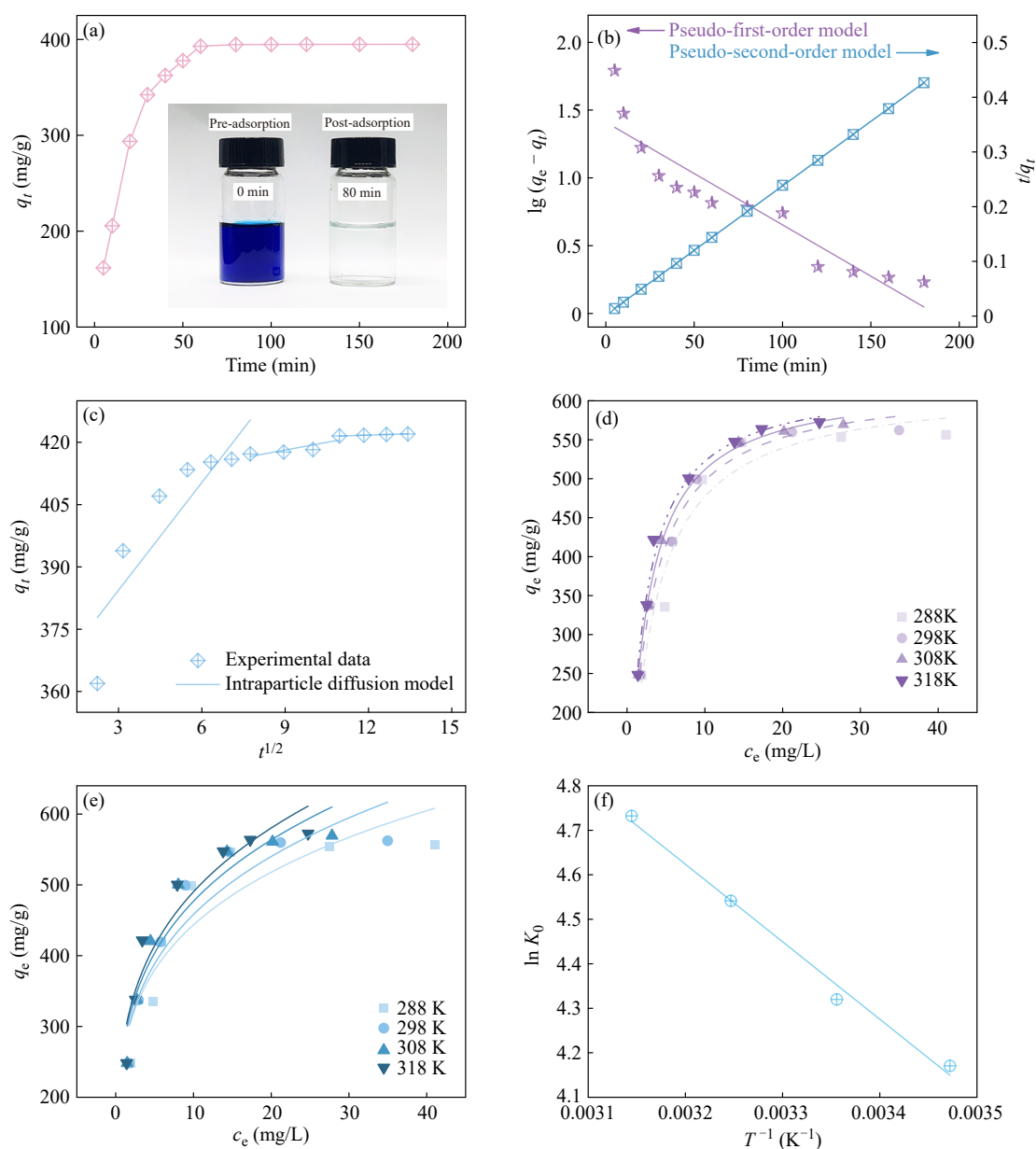


Fig. 4 (a) Adsorption time of PDIM; (b) Fittings of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models; (c) Fitting of intra-particle diffusion model; (d) Fitting of Langmuir model and (e) fitting of Freundlich isotherm model for MB adsorption by PDIM; (f) The linear relationship between $\ln K_0$ and T^{-1} . (Initial concentration of MB: 400 mg/L; adsorbent dosage: 1 g/L; pH=7).

程可归为表面扩散主导阶段; 第二阶段吸附速率常数 k_2 显著减小, 表明吸附逐步过渡至颗粒内部扩散主导阶段, 此时传质阻力增大导致吸附速率显著降低; 第三阶段的吸附速率常数 k_3 趋于零, 标志着吸附趋于动态平衡. 值得注意的是, 颗粒内扩散模型的拟合参数(见电子支持信息表 S3)并未展现出显著的线性相关性, 这一发现暗示颗粒内扩散并非吸附过程中的唯一速率控制步骤^[41].

2.6 PDIM 对 MB 的吸附等温线

采用 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型对 PDIM 吸附平衡数据进行拟合. 实验结果如图 4(d)和 4(e)所示, 在 288、298、308 和 318 K 四个温度条件下, Langmuir 模型对 MB 吸附行为的拟合度显著优于 Freundlich 模型. 通过对比相关系数(R^2)发现(见电子支持信息表 S4), Langmuir 模型的 R^2 值均高于 Freundlich 模型, 因此, Langmuir 模型更适合用于描述该吸附过程. 这一结果表明 PDIM 对 MB 的吸附行为属于单分子层吸附. 在 298 K 下最大吸附容量为 621.92 mg/g. 与大多数已报道的多吸数多孔有机聚合物(POPs)吸附剂相比(见电子支持信息表 S5), PDIM 兼具较高的吸附速率和吸附容量双重优势. 因此, PDIM 可成为去除阳离子染料理想吸附剂材料.

2.7 PDIM 对 MB 的吸附热力学

通过热力学分析探究吸附过程的本质特征, 图 4(f)显示了 $\ln K_0$ 与 T^{-1} 的线性关系, 并通过公式计算得到吉布斯自由能变(ΔG)、焓变(ΔH)及熵变(ΔS)等热力学参数(见电子支持信息表 S6). 在 288~318 K 温度范围内, ΔG 均为负值, 表明 PDIM 对 MB 的吸附过程在所有实验温度下均自发进行. 进一步分析发现, 随着温度的升高, ΔG 值呈现递减趋势, 表明升温有利于吸附过程的进行. 这一规律与图 S1 (电子支持信息)所显示的结果一致, 具体而言, 当温度从 288 K 升高至 318 K 时, MB 的去除率由 94.27% 增加到了 98.83%. 此外, ΔH 为正值, 揭示了吸附过程是一个吸热反应. 合理解释了 PDIM 对 MB 的吸附容量随温度升高而增强的规律. 同时, ΔS 为正值表明吸附过程在固-溶相界面无序度增加, 证明了 MB 与 PDIM 之间具有良好的亲和力.

2.8 PDIM 对 MB 的选择性吸附性能

鉴于 PDIM 在吸附阳离子染料 MB 方面所展现出的优异性能, 促使进一步探究其在阴离子染料混合体系中的选择性吸附特性. 选择 MB 和甲基橙(MO)分别作为阳离子染料和阴离子染料的代表. 通过宏观颜色变化和紫外-可见光谱的方

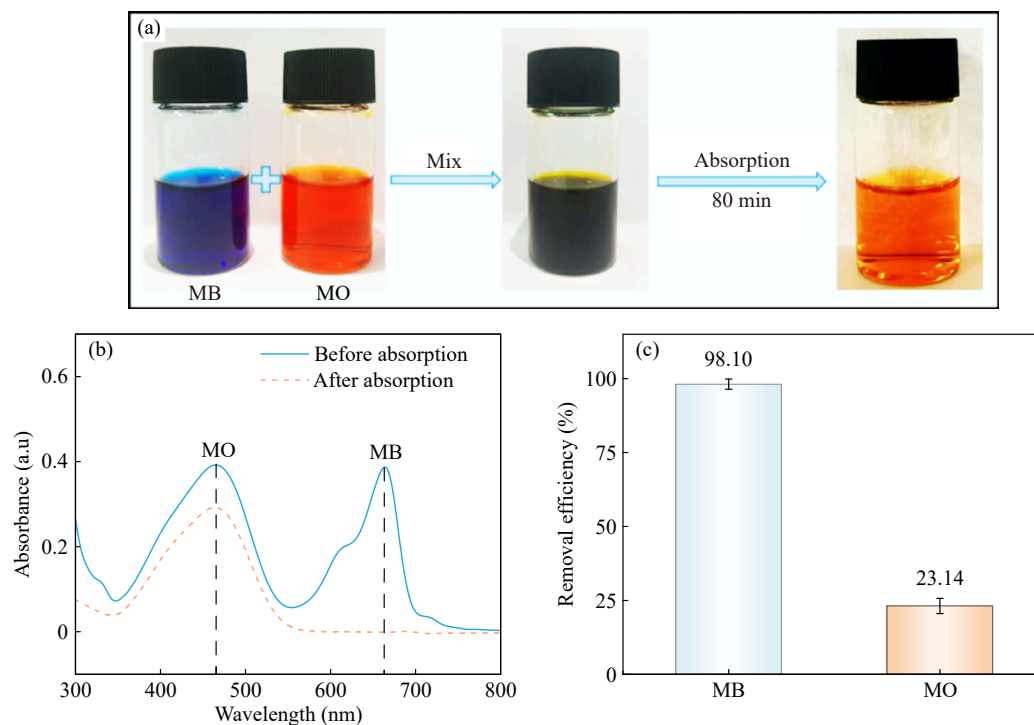


Fig. 5 (a) Macroscopic color images; (b) UV-Vis absorption spectra of the MB/MO mixed dye before and after adsorption; (c) Removal efficiency of PDIM for MB and MO in MB/MO mixed dye solution. (Initial concentration of MB and MO: 400 mg/L; adsorbent dosage: 1 g/L; pH=7).

法研究了PDIM对混合染料的吸附行为. 如图5(a)所示, 单一MB溶液和MO溶液分别呈现特征性的蓝色和黄色, 两者混合后由于光谱叠加效应呈现出深绿色. 经PDIM吸附处理后, 混合溶液颜色由深绿色转变为黄色, 表明MB被优先去除. 此外, 通过紫外-可见光谱对吸附过程进行了定量分析(图5(b)). 结果表明, 吸附后混合溶液中MB在664 nm处的特征吸收峰几乎消失, 而MO在464 nm处的特征峰强度仅略有降低, 表明PDIM对MB具有更强的选择性吸附特性. 正如图5(c)所示, PDIM对MB的去除率达到98.10%, 显著高于对MO的23.14%. 这一显著差异不仅证实了PDIM对阳离子染料具有优异的选择性吸附性能, 同时也表明了该材料对不同电荷性质染料存在显著的吸附能力差异, 验证了其作为高效染料分离材料的潜力^[42].

2.9 共存离子及其强度对PDIM吸附MB的影响

为探究共存离子及其强度对PDIM吸附性能的干扰效应. 选取具有代表性的阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+})和阴离子(NO_3^- 、 ClO_4^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})作为干扰离子, 并在0.01~0.05 mol/L的浓度范围内进行梯度测试. 实验结果如图6(a)和6(b)所示, 无共存离子时去除率为97.93%, 当溶液中存在共存离子时, PDIM对

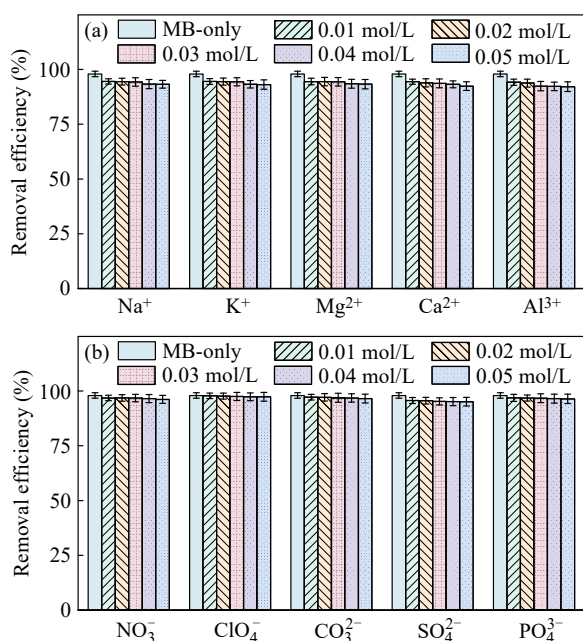


Fig 6 (a) Effect of coexisting cations and (b) effect of coexisting anions on the adsorption of MB by PDIM. (Initial concentration of MB: 400 mg/L; adsorbent dosage: 1 g/L; pH=7).

MB的去除率略有降低, 且在同一共存离子条件下, 去除率均随着共存离子强度的增加而逐渐降低. 然而, 即使在共存离子强度最大(0.05 mol/L)的情况下, 与无共存离子时的去除率相比, 其最大降幅仅为5.78%. 这一结果表明PDIM具备优异的抗离子干扰能力.

2.10 PDIM在真实水样中对MB的吸附及循环吸附

为系统评估PDIM在实际水体环境中的吸附性能, 选取池塘水、湖水、河水、生活污水及自来水等典型水样模拟废水体系. 在298 K下测试了PDIM在不同水样中对浓度为400 mg/L MB的吸附性能. 相较于去离子水体系, 实际水样的最大吸附量呈现4.1%~12.1%的降幅(图7(a)), 平衡时间则显著缩短6.3%~27.5%. 具体而言, PDIM在河水、池塘水、湖水、自来水、生活污水和去离子水中对MB的吸附量分别为344.40 mg/g、351.76 mg/g、361.19 mg/g、369.85 mg/g、379.87 mg/g和391.75 mg/g, 吸附平衡时间分别为58 min、60 min、65 min、70 min、75 min和

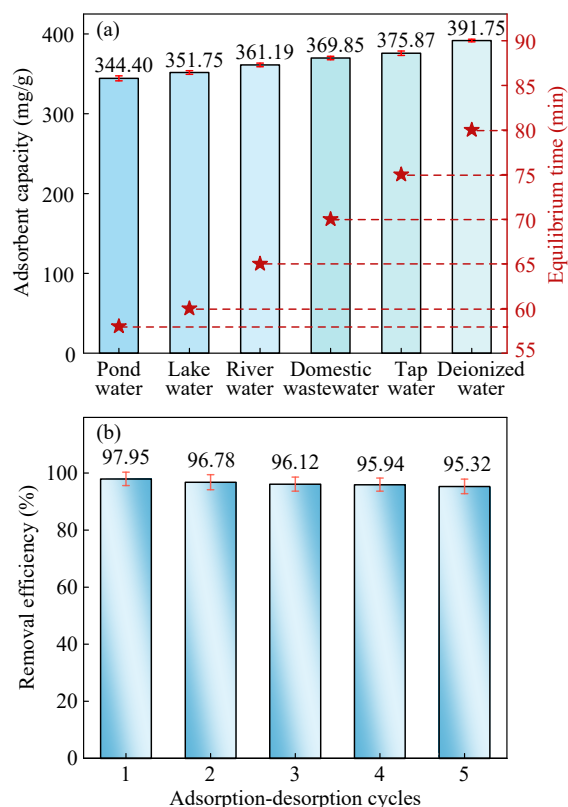


Fig. 7 (a) Adsorption capacity and adsorption equilibrium time of PDIM in different water samples; (b) Adsorption-desorption cycle of PDIM. (Initial concentration of MB: 400 mg/L; adsorbent dosage: 1 g/L; pH=7).

80 min. 这些现象可能是实际水样中的共存杂质引发的竞争吸附效应, 共存杂质占据了 PDIM 与 MB 的相互作用位点, 从而影响 MB 的吸附过程.

进一步通过循环实验考察 PDIM 的工业应用潜力. 采用乙醇作为解吸剂, 如图 7(b) 所示, 经历 5 次吸附-解吸循环后, 材料仍保持 95.32% 的初始吸附容量, 表明 PDIM 具有优异的循环利用性能.

2.11 PDIM 对 MB 的吸附机理

阳离子- π 相互作用作为最强的非共价相互作用之一, 描述了阳离子与含有 π 电子系统的分子表面之间的紧密结合^[43-45]. 通过紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)分析可验证 PDIM 与 MB 之间是否存在此作用^[46-48]. 图 8(a) 中分别展示了吸附后(PDIM/MB)、吸附前(PDIM)的特征吸收带, 通过对吸附前后的差谱(PDIM/PDIM-MB)进行详细分析发现, 在 206 和 214 nm 波长处分别呈现了负、正强度的变化. 这一特征与阳离子- π 相互作用的光谱特征相符^[49], 证实了 PDIM 与 MB 间存在阳离子- π 作用. 此外, 鉴于 PDIM 和 MB 均具备

芳香骨架且含有丰富的芳香环, 它们之间极有可能形成 π - π 作用. 为验证这一推测, 进一步分析了 PDIM 吸附 MB 后的红外光谱图(图 8(b)). PDIM 吸附 MB 后, 伸缩振动峰从 1620 cm^{-1} 显著红移至 1603 cm^{-1} , 证实了 PDIM 与 MB 芳香环间存在 π - π 作用^[22,41]. 结合紫外和红外光谱分析结果, 表明 PDIM 对 MB 的吸附过程同时受阳离子- π 和 π - π 两种相互作用的影响.

为探究亚甲基对 PDIM 吸附性能的影响, 采用实验与理论相结合的方法进行探讨. 为构建对比体系, 采用两种实验室自制的吸附剂作为参比吸附剂: 基于单咪唑骨架的聚咪唑(PIN, 无官能团连接)、基于三咪唑结构的聚三咪唑(PTIM, 次甲基连接). 将两者与亚甲基连接的 PDIM 进行对比研究. 3 种吸附剂均通过 Friedel-Crafts 烷基化反应合成, 其结构相近(见电子支持信息图 S2), 但连接基团的供电子能力依次增强: 无官能团 < 次甲基 < 亚甲基. 通过吸附实验评估了 3 种吸附剂对 MB 的去除性能. 结果如图 8(c) 和 8(d) 所示. PDIM 展现出最优的吸附性能, 吸附容量是

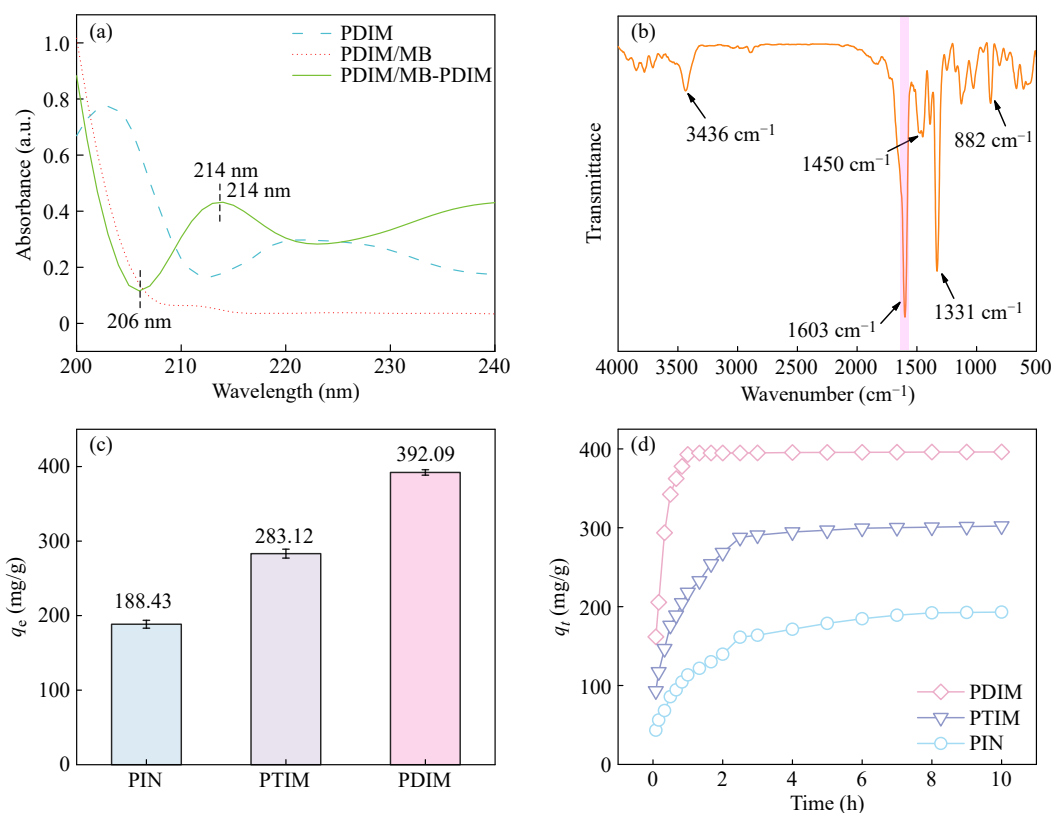


Fig. 8 (a) UV-Vis spectra of PDIM/MB-PDIM, PDIM/MB and PDIM; (b) FTIR spectrum of PDIM after MB adsorption; (c) Adsorption capacity and (d) adsorption equilibrium time of PDIM, PTIM and PIN for MB. (Initial concentration of MB: 400 mg/L; adsorbent dosage: 1 g/L; pH=7).

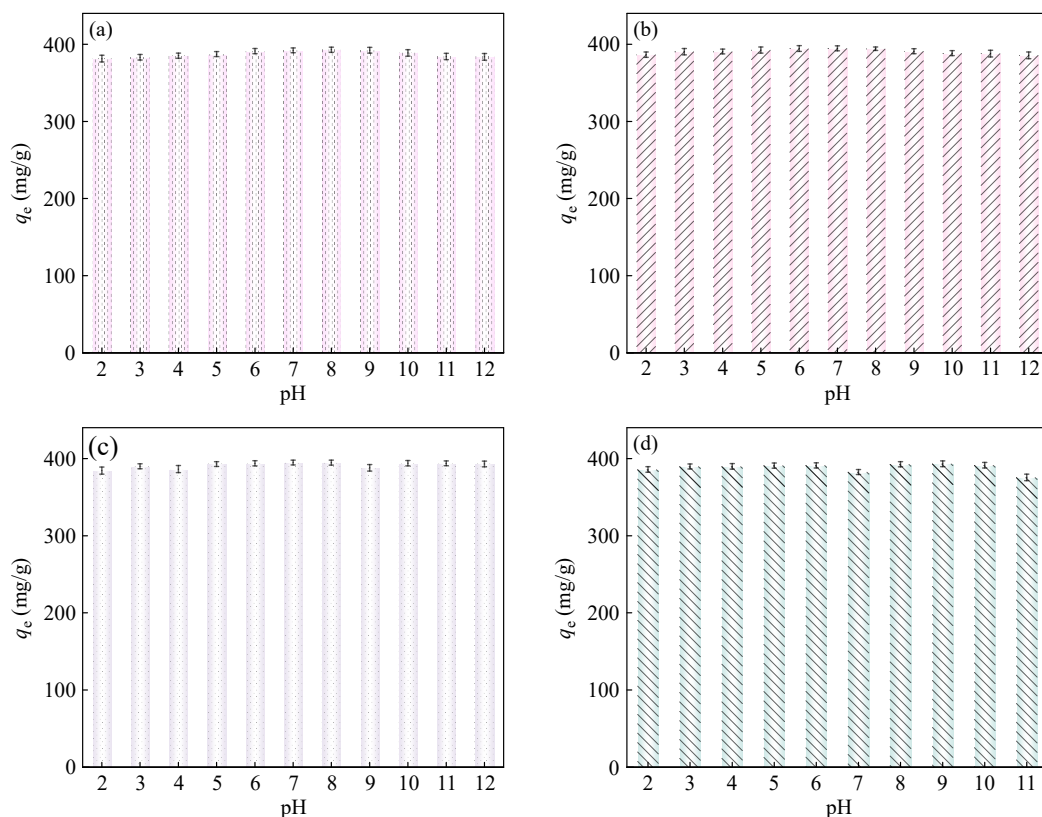


Fig. 9 Effect of pH on PDIM adsorption of (a) RhB, (b) ST, (c) CV and (d) MG. (Initial concentration of dye: 400 mg/L; adsorbent dosage: 1 g/L).

PIN 和 PTIM 的 1.4~2.0 倍, 而吸附平衡时间较 PIN 和 PTIM 缩短约 55.5%~83.3%, 这证实了亚甲基的存在能够显著提升吸附能力. 同时, 使用 Materials Studio 2020 中的 Dmol³ 模块进行密度泛函理论(DFT)计算, PDIM 与 MB 的结合能显著高于 PIN 和 PTIM (见电子支持信息图 S3), 且作用距离最短. 这一结果进一步证明了亚甲基在 PDIM 中发挥着关键作用, 其强供电子特性增强了吡啶环电子云密度. 这种电子云密度的改变有效增强了 PDIM 与 MB 分子间的非共价键相互作用. 一方面, 吡啶环与 MB 之间的阳离子- π 相互作用因富电子 π 体系对阳离子的极化能力随 π 体系的电子云密度增强而增强; 另一方面, 吡啶环与 MB 芳香环的 π - π 相互作用因电子云重叠度提高而增强. 二者的动态协同最终使 PDIM 对 MB 表现出显著提升的吸附性能.

2.12 PDIM 对其他阳离子染料的吸附

为评估 PDIM 的吸附普适性, 随机选取了其他四种阳离子染料进行吸附实验, 包括罗丹明 B (RhB)、番红 T (ST)、结晶紫 (CV) 和孔雀石绿 (MG), 采用与 MB 相同的实验条件进行研究. 需

要说明的是, MG 溶液在 pH=12 时会发生褪色现象^[50-52], 这将严重影响测试结果的准确性. 同时, MG 仅在特殊分析场景(如酸碱指示剂、金属离子络合滴定)才会使用 pH=12 的极端条件^[53-55]. 所以基于上述显色机制限制与实际应用需求, 本研究将 PDIM 对 MG 的吸附性能测试范围设定为 pH=2~11, 其余染料测试范围设定为 pH=2~12. 实验结果如图 9(a)~9(d) 所示, PDIM 在相应 pH 范围下对四种阳离子染料的吸附容量均保持稳定且去除率始终高于 95%. 如图 S4 (电子支持信息) 所示, PDIM 对 RhB、ST、CV 和 MG 的吸附平衡时间分别为 40、100、120 和 30 min, 表明 PDIM 对阳离子染料具有高效吸附性能. 此外, 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型来拟合不同染料的吸附等温线. 如图 S5 和表 S7 (电子支持信息) 所示, 与 Freundlich 等温模型相比, Langmuir 等温模型拟合度更佳, 表明 PDIM 对染料的吸附过程更符合单分子层吸附的特性. 根据 Langmuir 模型计算, PDIM 对 RhB、ST、CV 和 MG 的理论最大吸附容量分别为 757.54、923.22、848.12 和 834.37 mg/g, 充分证实了 PDIM 具有优

异的广谱吸附性能.

3 结论

通过 Friedel-Crafts 烷基化反应, 以 3,3'-二咪唑甲烷为单体成功制备了亚甲基功能化咪唑基多孔有机聚合物(PDIM). 选取 MB 为典型阳离子染料模型, 系统研究了 PDIM 的吸附性能及作用机制. 实验表明, 在 pH=2~12 的宽范围内 PDIM 对 MB 均保持优异吸附性能. 动力学分析表明吸附过程符合准二级动力学模型, 30 min 内可达最大吸附量的 87%, 80 min 实现吸附平衡. 等温吸附数据符合 Langmuir 模型, 理论最大吸附容量达 621.92 mg/g. 同时, PDIM 对 MB 表现出优异的选择吸附性, 且在多种共存离子干扰下仍保持稳定的吸附性能. 此外, PDIM 还具有良好的可重复使用性. 值得注意的是, PDIM 对随机选取的 RhB、ST、CV 和 MG 等阳离子染料同样具有高效

吸附能力, 其理论最大吸附容量分别为 757.54、923.22、848.12 和 834.37 mg/g, 吸附平衡时间依次为 40、100、120 和 30 min, 且在宽 pH 范围内保持吸附性能稳定. 机理研究表明, PDIM 对 MB 的吸附由阳离子- π 与 π - π 相互作用的协同效应驱动. 特别地, PDIM 结构中的亚甲基增强了咪唑的 π 电子云密度, 从而强化了对阳离子的极化能力和 π 电子云重叠度, 使得阳离子- π 与 π - π 相互作用同步提高, 这种双重协同机制不仅赋予 PDIM 高效吸附性能, 更使其在强酸碱条件下仍保持吸附稳定性, 展现出卓越的环境耐受性. 该材料在废水处理、染料分离等领域具有广阔的应用前景, 未来研究将进一步优化其结构设计, 拓展其在其他污染物治理中的应用潜力.

致谢:感谢中国物理工程研究院西南计算中心对计算机模拟的支持.

REFERENCES

- 1 Cao, D. X.; Chen, Y.; Jin, W. L.; Li, W.; Wang, R.; Wang, K.; Tang, A. N.; Zhu, L. N.; Kong, D. M. Non-porous covalent organic polymers enable ultrafast removal of cationic dyes via carbonyl/hydroxyl-synergetic electrostatic adsorption. *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 315, 123689.
- 2 Thottathil, S.; Puttaiahgowda, Y. M.; Selvaraj, R.; Vinayagam, R.; Samanth, A.; Varadavenkatesan, T. Novel sustainable porous organic polymer for multifunctional water treatment: adsorption and disinfection applications. *J. Water. Process. Eng.*, **2024**, 66, 106054.
- 3 Zhang, Y.; Hong, X.; Cao, X. M.; Huang, X. Q.; Hu, B.; Ding, S. Y.; Lin, H. Functional porous organic polymers with conjugated triaryl triazine as the core for superfast adsorption removal of organic dyes. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2021**, 13(5), 6359–6366.
- 4 Belpaire, C.; Reyns, T.; Geeraerts, C.; Van, Loco. J. Toxic textile dyes accumulate in wild european eel *anguilla anguilla*. *Chemosphere*, **2015**, 138, 784–791.
- 5 Li, M. T.; Zhao, H. Y.; Lu, Z. Y. Porphyrin-based porous organic polymer, py-pop, as a multifunctional platform for efficient selective adsorption and photocatalytic degradation of cationic dyes. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2020**, 292, 109774.
- 6 Xiong, G.; Wang, B. B.; You, L. X.; Ren, B. Y.; He, Y. K.; Ding, F.; Dragutan, I.; Dragutan, V.; Sun, Y. G. Hypervalent silicon-based, anionic porous organic polymers with solid microsphere or hollow nanotube morphologies and exceptional capacity for selective adsorption of cationic dyes. *J. Mater. Chem. A.*, **2019**, 7(1), 393–404.
- 7 Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2018**, 6(4), 4676–4697.
- 8 Khan, I.; Saeed, K.; Zekker, I.; Zhang, B.; Hendi, A. H.; Ahmad, A.; Ahmad, S.; Zada, N.; Ahmad, H.; Shah, L. A.; Shah, T.; Khan, I. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, **2022**, 14(2), 242.
- 9 Li, D.; Sun, L.; Yang, L.; Liu, J.; Shi, L. J.; Zhuo, L.; Ye, T. T.; Wang, S. J. Adsorption behavior and mechanism of modified pinus massoniana pollen microcarriers for extremely efficient and rapid adsorption of cationic methylene blue dye. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 465, 133308.
- 10 Alsbaiee, A.; Smith, B. J.; Xiao, L. L.; Ling, Y.; Helbling, D. E.; Dichtel, W. R. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer. *Nature*, **2015**, 529(7585), 190–194.
- 11 王文涛, 赖欣婷, 闫士全, 朱雷, 姚玉元, 丁黎明. 双功能气凝胶吸附-降解协同处理染料废水. *化学学报*, **2023**, 81(3), 222–230.

- 12 许文静, 张文生, 李焱, 张社利. 木质素磺酸钙改性丙烯酸树脂对水中甲基橙的吸附研究. *高分子学报*, **2016**, (3), 307–314.
- 13 许锐, 梁振杰, 方雅俊, 张丽玮, 黄哲钢. 多相可控的超分子多孔吸附剂对污染物的吸附和分离功能的探索. *高分子学报*, **2022**, 53(11), 1372–1378.
- 14 Li, Q.; Li, Y. H.; Ma, X. M.; Du, Q. J.; Sui, K. Y.; Wang, D. C.; Wang, C. P.; Li, H. L.; Xia, Y. Z. Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from water. *Chem. Eng. J.*, **2017**, 316, 623–630.
- 15 Bai, X.; Fu, R. F.; Huang, W. H.; Zhao, Y. H.; Liu, B. C.; Lin, S. J.; Yan, B.; Yang, Q.; Chen, S. Efficient and recyclable ultra-thin diameter polyacrylonitrile nanofiber membrane: selective adsorption of cationic dyes. *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 302, 122109.
- 16 Chen, S. Y.; Deng, Y. F.; Huang, T.; Zhang, N.; Wang, Y. Polydopamine-assisted mxene decoration on electrospun polylactide fibers toward oil/water separation and organic dye adsorption. *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 328, 125040.
- 17 Saber, A. F.; Chueh, C. C.; Rashad, M.; Kuo, S. W.; El-Mahdy, A. F. M. Thiazolyl-linked conjugated microporous polymers for enhancement adsorption and photocatalytic degradation of organic dyes from water. *Mater. Today. Sustain.*, **2023**, 23, 100429.
- 18 杜琳, 吴进, 李桂英, 秦松, 胡常伟. 光电催化降解活性艳红 K-2BP 中电解质 NaCl 和 Na₂SO₄ 的作用研究. *化学学报*, **2006**, 64(24), 2486–2490.
- 19 Chen, M. N.; He, Y. J.; Gu, Z. P. Microwave irradiation activated persulfate and hydrogen peroxide for the treatment of mature landfill leachate effluent from a membrane bioreactor. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 250, 117111.
- 20 Ribeiro, A. R.; Nunes, O. C.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched directive 2013/39/Eu. *Environ. Int.*, **2015**, 75, 33–51.
- 21 Tian, K.; Hu, L. M.; Li, L. T.; Zheng, Q. Z.; Xin, Y. J.; Zhang, G. S. Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment. *Chinese Chem. Lett.*, **2022**, 33(10), 4461–4477.
- 22 Zhou, S. Y.; Jin, L. J.; Gu, P. Y.; Tian, L. C.; Li, N. J.; Chen, D. Y.; Marcomini, A.; Xu, Q. F.; Lu, J. M. Novel calixarene-based porous organic polymers with superfast removal rate and ultrahigh adsorption capacity for selective separation of cationic dyes. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 433, 134442.
- 23 Thakur, A.; Kumar, A.; Singh, A. Adsorptive removal of heavy metals, dyes, and pharmaceuticals: carbon-based nanomaterials in focus. *Carbon*, **2024**, 217, 118621.
- 24 Jiang, D. N.; Chen, M.; Wang, H.; Zeng, G. M.; Huang, D. L.; Cheng, M.; Liu, Y.; Xue, W. J.; Wang, Z. W. The application of different typological and structural mofs-based materials for the dyes adsorption. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 380, 471–483.
- 25 Varghese, A. G.; Paul, S. A.; Latha, M. S. Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents. *Environ. Chem. Lett.*, **2019**, 17(2), 867–877.
- 26 Rao, Q. Q.; Zhang, Y. L.; Wang, R. R.; Zhu, R. J.; Fallatah, A. M.; Mersal, G. A. M.; Li, Y. L.; Tong, F.; Ibrahim, M. M.; Kuang, Y.; Yuan, B. G.; Yang, S. X. Advanced selective adsorption of alizarin dye from wastewater using novel nanomagnetic molecularly imprinted polymers. *Adv. Compos. Hybrid. Ma.*, **2025**, 8(1), 162.
- 27 Fajal, S.; Dutta, S.; Ghosh, S. K. Porous organic polymers (pops) for environmental remediation. *Mater. Horiz.*, **2023**, 10(10), 4083–4138.
- 28 Fu, J. W.; Xin, Q. Q.; Wu, X. C.; Chen, Z. H.; Yan, Y.; Liu, S. J.; Wang, M. H.; Xu, Q. Selective adsorption and separation of organic dyes from aqueous solution on polydopamine microspheres. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2016**, 461, 292–304.
- 29 Lagiewka, J.; Nowik-Zajac, A.; Pajdak, A.; Zawierucha, I. A novel multifunctional β -cyclodextrin polymer as a promising sorbent for rapid removal of methylene blue from aqueous solutions. *Carbohydr. Polym.*, **2023**, 307, 120615.
- 30 Xiong, G.; Gao, S.; Zhang, Q.; Ren, B. Y.; You, L. X.; Ding, F.; He, Y. K.; Sun, Y. G. High porosity cyclotriphosphazene-based hyper-crosslinked polymers as efficient cationic dye adsorbents. *Polymer*, **2022**, 247, 124787.
- 31 Usmanova, G. S.; Latypova, L. R.; Mustafin, A. G. Removal of anionic methyl orange dye from water by poly[2-methyl-1h-indole] derivatives: investigation of kinetics and isotherms of adsorption. *J. Phys. Chem. B.*, **2024**, 128(17), 4195–4207.
- 32 Saleh, M.; Lee, H. M.; Kemp, K. C.; Kim, K. S. Highly stable CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivity in hyper-cross-linked heterocyclic porous polymers. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.*, **2014**, 6(10), 7325–7333.
- 33 于静文, 宋璐娜, 刘砚超, 吕瑞东, 武蒙蒙, 冯宇, 李忠, 米杰. 一种吡啶基超交联聚合物 In-HCP 对水中碘的吸附作用. *化工进展*, **2023**, 42(7), 3674–3683.

- 34 Xu, Y. W.; Wang, C.; Yang, L.; Chang, G. J. Sandwich-like structure of indole and carbon dioxide with efficient CO₂ capture and conversion. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2019**, 1(12), 3389–3395.
- 35 Xu, Y. W.; Zhu, H. R.; Mo, S. J.; Mao, Y. Q.; Zhong, C.; Huang, Y.; Yuan, R.; Zheng, M.; Zhou, M. R. Chang, G. Adsorption of 2,4,6-trinitrotoluene by indole-based porous organic polymer with suitable three-dimensional space size via physisorption and chemisorption. *Polymer*, **2024**, 300, 126993.
- 36 Yamada, S. Cation- π interactions in organic synthesis. *Chem. Rev.*, **2018**, 118(23), 11353–11432.
- 37 Zhang, L. F.; Yang, L.; Xu, Y. W.; Chang, G. J. Renewable 4-HIF/NaOH aerogel for efficient methylene blue removal via cation- π interaction induced electrostatic interaction. *RSC Adv.*, **2019**, 9(51), 29772–29778.
- 38 Huang, M.; Yang, L.; Li, X. Y.; Chang, G. J. An indole-derived porous organic polymer for the efficient visual colorimetric capture of iodine in aqueous media via the synergistic effects of cation- π and electrostatic forces. *Chem. Commun.*, **2020**, 56(9), 1401–1404.
- 39 Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57(4), 603–619.
- 40 Chen, Y. L.; Fang, Y. S.; Yu, J. K.; Gao, W. Q.; Zhao, H. J.; Zhang, X. M. A silsesquioxane-porphyrin-based porous organic polymer as a highly efficient and recyclable absorbent for wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 406, 124769.
- 41 Wang, Q. H.; Lai, Z. Y.; Luo, C. M.; Zhang, J.; Cao, X. D.; Liu, J.; Mu, J. Honeycomb-like activated carbon with microporous nanosheets structure prepared from waste biomass cork for highly efficient dye wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 416, 125896.
- 42 Liu, T. T.; Jing, L.; Liu, C.; Liu, Q. Y.; Zhang, X. M. Facile one-pot synthesis of a porphyrin-based hydrophilic porous organic polymer and application as recyclable absorbent for selective separation of methylene blue. *Chemosphere*, **2018**, 212, 1038–1046.
- 43 Meadows, E. S.; De, Wall. S. L.; Barbour, L. J.; Gokel, G. W. Alkali metal cation- π interactions observed by using a lariat ether model system. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(13), 3092–3107.
- 44 Schlamadinger, D. E.; Daschbach, M. M.; Gokel, G. W.; Kim, J. E. Uv resonance raman study of cation- π interactions in an indole crown ether. *J. Raman. Spectrosc.*, **2010**, 42(4), 633–638.
- 45 Yorita, H.; Otomo, K.; Hiramatsu, H.; Toyama, A.; Miura, T.; Takeuchi, H. Evidence for the cation- π interaction between Cu²⁺ and tryptophan. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(46), 15266–15267.
- 46 Li, Q. Q.; Li, W. Z.; Liu, Z. Y.; Zheng, S. J.; Wang, X. W.; Xiong, J. F.; Yan, F. Poly(ionic liquid) double-network elastomers with high-impact resistance enhanced by cation- π interactions. *Adv. Mater.*, **2023**, 36(13), 2311214.
- 47 Li, Y. C.; Du, M. Q.; Yang, L.; Bao, Y. J.; Xu, Y. W.; Yin, Q.; Lan, Y.; Chang, G. J. Hydrophilic domains compose of interlocking cation- π blocks for constructing hard actuator with robustness and rapid humidity responsiveness. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 414, 128820.
- 48 Yang, L.; Li, Y. C.; Du, M. Q.; He, Y.; Lan, Y.; Yin, Q.; Zhu, F.; Chang, G. J. Force-reversible and energetic indole-mg-indole cation- π interaction for designing toughened and multifunctional high-performance thermosets. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 32(14), 211021.
- 49 Juszczak, L. J.; Eisenberg, A. S. The color of cation- π interactions: subtleties of amine-tryptophan interaction energetics allow for radical-like visible absorbance and fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(24), 8302–8311.
- 50 Lee, Y. C.; K, J. Y.; Shin, H. J. Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by adsorption, precipitation, and alkaline fading using talc. *Sep. Sci. Technol.*, **2013**, 48(7), 1093–1101.
- 51 Wu, J.; Yang, J. W.; Feng, P.; Wen, L. S.; Huang, G. H.; Xu, C. H.; Lin, B. F. Highly efficient and ultra-rapid adsorption of malachite green by recyclable crab shell biochar. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2022**, 113, 206–214.
- 52 Dai, L. C.; Zhu, W. K.; He, L.; Tan, F. R.; Zhu, N. M.; Zhou, Q.; He, M. X.; Hu, G. Q. Calcium-rich biochar from crab shell: an unexpected super adsorbent for dye removal. *Bioresour. Technol.*, **2018**, 267, 510–516.
- 53 Sudova, E.; Machova, J.; Svobodova, Z.; Vesely, T. Negative effects of malachite green and possibilities of its replacement in the treatment of fish eggs and fish: a review. *Veterinárni. medicína.*, **2007**, 52(12), 527–539.
- 54 Espina, G.; Cáceres-Moreno, P.; Mejías-Navarrete, G.; Ji, M.; Sun, J.; Blamey, J. M. A novel and highly active recombinant spore-coat bacterial laccase, able to rapidly biodecolorize azo, triarylmethane and anthraquinonic dyestuffs. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 170, 298–306.
- 55 Sharma, J.; Sharma, S.; Soni, V. Toxicity of malachite green on plants and its phytoremediation: a review. *Reg. Stud. Mar. Sci.*, **2023**, 62, 102911.

Research Article

Wide pH Range Dye Adsorption Performance and Mechanism of Bisindole-based Porous Polymer

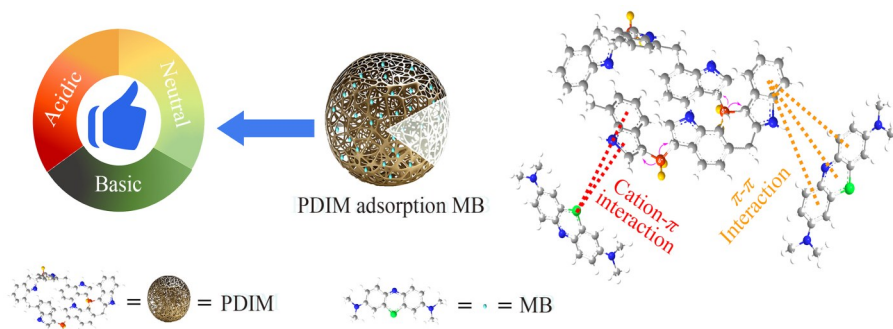
Zi-qi Wu^{1,2}, Ye-wei Xu^{1,2,3*}, Min Zheng¹, Yang-qing Mao^{1,2}, Jia-li Zhu^{1,2}, Chun-yan Yang^{1,2}, Bing Zhao^{1,4},
Ming-ru Zhou^{3*}, Shu-en Liang⁴, Guan-jun Chang^{1*}

(¹*School of Materials and Chemistry, ²Engineering Research Centre of Biomass Materials, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010*)

(³*Sichuan Guanmusi Yang New Material Technology Co, Mianyang 621010*)

(⁴*China Academy of Engineering Physics, Institute of Chemical Materials, Mianyang 621900*)

Abstract The increasing environmental threat posed by cationic dye contamination in aquatic systems has heightened the demand for innovative and efficient remediation strategies. In this study, a novel indole-based porous organic polymer (PDIM), functionalized with electron-rich methylene groups, was designed and synthesized to address this challenge. PDIM was synthesized *via* a one-step Friedel-Crafts alkylation reaction using 3,3'-diindolylmethane as the monomer, 1,2-dichloroethane as the solvent, and FeCl₃ as a catalyst. By optimizing the reaction conditions (80 °C for 18 h), PDIM achieved a hierarchical pore structure and a high Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area of 459.82 m²/g, the majority of the pore sizes are concentrated around 4.29 nm, providing abundant active sites for adsorption. Methylene blue (MB) was selected as a representative cationic dye to systematically investigate the adsorption performance and mechanism of PMIM. Compared to existing materials with pH limitations reported in the literature, PDIM demonstrates exceptional adsorption capacity for MB across a pH range of 2–12. The maximum adsorption capacity reached 621.92 mg/g, achieving 87% of the equilibrium value within 30 min and attaining adsorption equilibrium within 80 min. Meanwhile, PDIM exhibited excellent selective adsorption of MB and maintained stable adsorption performance under the interference of multiple co-existing ions. In addition, PDIM has good reusability. The adsorption mechanism of PDIM was investigated using ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and density functional theory (DFT). The results revealed that the adsorption of MB by PDIM is primarily driven by the synergistic effects of cation- π and π - π interactions, and the introduction of methylene groups effectively enhanced the non-covalent interactions between PDIM and MB. Furthermore, PDIM exhibited excellent adsorption performance toward other cationic dyes over a broad pH range, demonstrating its broad applicability in treating cationic dye pollution. This work not only provides a novel and efficient adsorbent for cationic dye remediation but also opens a new avenue for designing pH-universal functionalized porous materials, offering significant implications for advancing water treatment technologies.



Keywords Indole-based porous polymers, Methylene, Adsorption, Wide pH range, Cation- π interaction, π - π Interaction

* Corresponding authors: Ye-wei Xu, E-mail: xuyewei@swust.edu.cn

Ming-ru Zhou, E-mail: tibet56@163.com

Guan-jun Chang, E-mail: gjchang@mail.ustc.edu.cn