doi: 10.13413/j.cnki.jdxblxb.2023528

新型阴离子金属有机骨架化合物的合成及其对染料的吸附性能

苏娅男, 郭献敏
(长春师范大学 化学学院, 长春 130032)

摘要: 以 5,5′-(5,5-二氧化二苯并[b,d]噻吩-3,7-二基)二间苯二甲酸 (H_4DTPA) 为有机配体, 通过溶剂热合成方法构建一个结构新型的金属有机骨架化合物 $[NH_2(CH_3)_2]\cdot[Zn_3(DTPA)_2]\cdot$xsolvent. 该化合物为 1 个{4,8}-连接的阴离子型的新型拓扑网状结构, 具有良好的化学稳定性和热稳定性, 并且对有机染料亚甲基蓝 (MB) 具有良好的选择性吸附性能.

关键词: 金属有机骨架化合物; 阴离子骨架; 染料吸附
中图分类号: O614 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2024)04-0992-07

Synthesis of Novel Anionic Metal-Organic Framework Compound and Its Adsorption Performance for Dyes

SU Yanan, GUO Xianmin
(*College of Chemistry, Changchun Normal University, Changchun* 130032, *China*)

Abstract: Using 5,5′-(5,5-half dioxide [b,d] thiophene-3,7-digroup) diphthalic acid (H_4DTPA) as an organic ligand, we constructed a new metal-organic framework compound $[NH_2(CH_3)_2]\cdot[Zn_3(DTPA)_2]\cdot$xsolvent through solvothermal synthesis method. This compound is a novel topological network structure with a {4,8}-connected anionic framework, with good chemical and thermal stability, and good selective adsorption performance for organic dye methylene blue (MB).

Keywords: metal-organic framework; anionic framework; dye adsorption

目前, 化工、纺织、造纸和喷涂等工业排放的污水导致有机染料在环境中不断堆积[1-5], 并且通过食物链传递, 对人体产生致癌和诱发过敏等潜在风险[6-8]. 因此, 从废水中除去这些有机染料至关重要. 用于从水溶液中分离有机染料的各种物理化学技术已被广泛研究, 包括吸附[9]、氧化[10]、膜过滤[11]、化学混凝[12]和絮凝[13-14]等, 其中吸附法因其高效、经济可行[15]和操作简便[16]等优点被广泛应用于污水中有机染料的去除中.

由于金属有机框架材料 (metal organic frame materials, MOFs) 具有比表面积大、孔道和孔径易于调控[17]等优点, 因此在气体吸附[18]、荧光探针[19]、气体储存[20]和催化[21-24]等领域具有良好的应用前景. 其中, 阴离子型 MOF 材料由于主客体之间的静电相互作用, 因此能有效增强对一些金属离子以及阳离子型染料的吸附作用[25]. 本文通过设计合成砜基团修饰的 5,5′-(5,5-二氧化二苯并[b,d]噻

收稿日期: 2023-12-13. **网络首发日期:** 2024-02-23.
第一作者简介: 苏娅男(1999—), 女, 汉族, 硕士研究生, 从事金属有机骨架化合物的研究, E-mail: syn9259@163.com.
通信作者简介: 郭献敏(1978—), 女, 汉族, 博士, 教授, 从事有机/无机功能材料的研究, E-mail: xian-min@hotmail.com.
基金项目: 吉林省自然科学基金(批准号: YDZJ202201ZYTS646)和长春师范大学研究生科研创新项目(批准号: 2022093).
网络首发地址: https://link.cnki.net/urlid/22.1340.o.20240221.1636.002.

吩-3,7-二基）二间苯二甲酸（H_4DTPA）作为有机配体，成功制备 1 个新的阴离子型 MOF（$[NH_2(CH_3)_2][Zn_3(DTPA)_2]\cdot$xsolvent，化合物 **1**）. 该化合物具有良好的热稳定性和水稳定性，并对阳离子型染料具有优异的选择性吸附.

1　实　验

1.1　试剂与仪器

3,7-二溴二苯并[b,d]噻吩 5,5-二氧化物、3,5-双(甲氧羰基)苯硼酸片呐醇酯、HCl、NaOH 和四(三苯基膦)钯($Pd(PPh_3)_4$)（分析纯，上海安耐吉化学有限公司）；K_2CO_3(分析纯，天津市致远化学试剂有限公司)；1,4-二氧六环（分析纯，天津天泰化学品有限公司）.

用德国 Bruker 公司生产的 Bruker D2 Phaser 型 X 射线多晶衍射仪对样品进行粉末 X 射线衍射(PXRD)测试；用美国 Perkin 公司生产的 Perkin-Elmer TG-7 型元素分析仪对样品元素进行理论分析；用美国 TA 公司生产的 TGA Q500 型热重分析仪在氮气氛围下进行热重分析，升温速率为 10 ℃/min；用美国 Perkin 公司生产的 Perkin-Elmer 580B 型红外光谱仪测试样品的 Fourier 变换红外光谱(FT-IR)；用日本岛津公司生产的 UV-3101 PC 型分光光度计测试样品的紫外光谱(UV-Vis)，测试范围为 350～800 nm^{-1}；用德国 Bruker 公司生产的 Bruker 500 MHz 型核磁共振谱仪测试样品的核磁共振氢谱(^{1}H NMR).

1.2　H_4DTPA 的合成

在氮气氛围下，将 3,7-二溴二苯并[b,d]噻吩 5,5-二氧化物(3.74 g，10 mmol)，3,5-双(甲氧羰基)苯硼酸片呐醇酯(6.72 g，21 mmol)，$Pd(PPh_3)_4$(0.575 g，0.5 mmol)，K_2CO_3(5.52 g，40 mmol)，H_2O(5 mL) 加入 60 mL 1,4-二氧六环中，于 80 ℃反应 3 d. 反应结束后冷却至室温，蒸出 1,4-二氧六环，先用氯仿与水的混合提取溶液提取后，再用适量无水硫酸镁干燥 2 h，过滤，将得到的混合溶液浓缩后通过柱层析，用 V(氯仿)∶V(甲醇)＝100∶1 的混合溶剂进行提纯，旋干溶剂，将得到的白色固体置于 250 mL 单颈瓶中，加入 30 mL NaOH 溶液 (3 mol/L)和 10 mL 甲醇，于 100 ℃反应回流 1 d. 冷却至室温后用 3 mol/L 的 HCl 溶液反滴至 pH＝3～4，抽滤，将得到的白色固体在真空干燥箱中烘干，即为 H_4DTPA(3.84 g，7.2 mmol)，其合成路线如图 1 所示. 元素分析(理论值，%)：C 61.75(61.77)；H 2.93(2.96)；S 5.87(5.89). 对 H_4DTPA 进行核磁表征，结果如图 2 所示. ^{1}H NMR (500 MHz，DMSO-d，δ)：13.63(s，4H)，8.53(d，J＝1.4 Hz，2H)，8.51(d，J＝1.4 Hz，4H)，8.48(d，J＝1.4 Hz，2H)，8.38(d，J＝8.1 Hz，2H)，8.22 (dd，J＝8.1,1.5 Hz，2H).

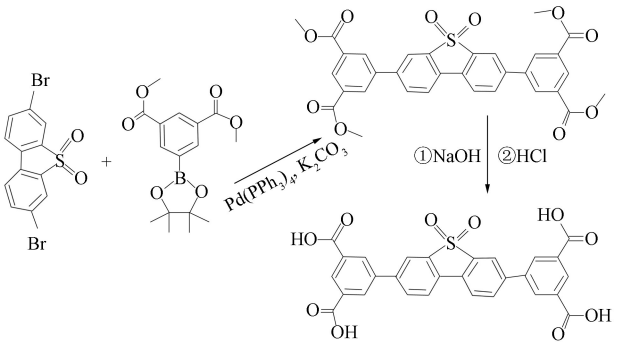


图 1　配体 H_4DTPA 的合成路线

Fig. 1　Synthetic route of ligand H_4DTPA

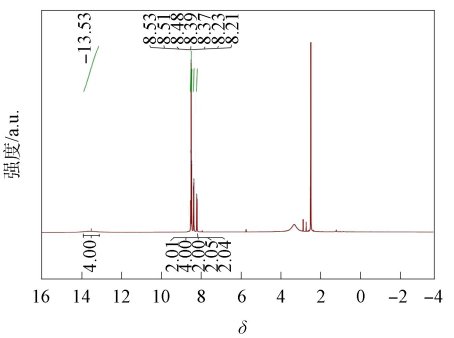


图 2　配体 H_4DTPA 的核磁共振氢谱

Fig. 2　^{1}H NMR spectrum of ligand H_4DTPA

1.3　化合物 1 的制备

将 $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ (0.05 mmol，0.015 4 g)，H_4DTPA (0.05 mmol，0.034 6 g)，DMF(3 mL)和水(1 mL)置于反应釜中超声 10 min，于 80 ℃恒温反应 2 d 后以 10 ℃/h 冷却至室温，得到白色晶体. 将所得晶体用 DMF 和无水甲醇洗涤并晾干，得到$[NH_2(CH_3)_2][Zn_3(DTPA)_2]\cdot$xsolvent，命名为化合物 **1**，产率为 64%.

1.4 化合物1的晶体结构测试与描述

在液氮条件下，通过Bruker Smart Apex Ⅱ衍射仪，选取石墨单色器单色化的Mo $K\alpha$辐射为光源(λ=0.071 073 nm)收集化合物**1**的晶胞数据，并进行多项扫描对吸收进行修正. 通过Olex2程序对化合物**1**的结构进行解析，并采用SHELX-2018通过全矩阵最小二乘法对晶体结构进行精修[26]，所有非氢原子用各向异性温度参数进行精修，所有有机成分的氢原子均通过理论加氢得到. 孔道中无序的溶剂分子利用PLATON程序中的Squeeze命令进行删除[27]. 化合物**1**的分子式、结构细化参数、晶体学数据以及部分键长和键角分别列于表1～表3.

表1 化合物1的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of compounds 1

化合物	**1**	β/(°)	90
分子式	$C_{56}H_{24}O_{20}S_2Zn_3$	γ/(°)	90
F_w	1 276.98	V/nm^3	6.820 1(6)
空间群	$Pca2_1$	Z	4
a/nm	3.731 29(18)	D_{calcd}/(g·cm^{-3})	1.244
b/nm	1.003 56(5)	F^2 的GOF值	1.234
c/nm	1.821 33(9)	R_1/(wR_2)[$I\geqslant 2\sigma(I)$]	0.060 7/0.149 4
α/(°)	90	R_1/(wR_2)(全数据)	0.080 3/0.183 3

表2 化合物1的部分键长

Table 2 Partial bond lengths of compound 1

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
Zn1—O2	0.213 7(8)	Zn1—O8^c	0.212 7(8)
Zn1—O3^a	0.217 2(9)	Zn1—C28^c	0.206 5(9)
Zn1—O4^a	0.228 6(9)	Zn2—O1	0.203 6(9)
Zn1—O5^b	0.214 7(9)	Zn2—O4^a	0.219 0(8)
Zn1—O7^c	0.221 2(8)	Zn2—O6^b	0.212 4(10)

注：用于生成等效原子的对称变换：a. 1/2−X，+Y，1/2+Z；b. −X，−Y，1/2+Z；c. −X，1−Y，1/2+Z.

表3 化合物1的部分键角

Table 3 Partial bond angles of compound 1

化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
O2—Zn1—O3^a	102.4(4)	O4^a—Zn2—O14^d	176.6(4)
O2—Zn1—O4^a	103.5(5)	O6^c—Zn2—O4^a	93.8(4)
O2—Zn1—O7^b	94.5(5)	O6^c—Zn2—O14^d	83.9(4)
O2—Zn1—O28^b	97.3(5)	O11—Zn2—O4^a	92.6(3)
O11—Zn2—O6^c	84.1(4)	O11—Zn2—O14^d	89.5(3)
O4^a—Zn1—O3^a	143.3(4)	O11—Zn2—O16^e	98.1(3)
O4^a—Zn1—O7^b	94.0(4)	O16^e—Zn2—O4	91.1(4)
O4^a—Zn1—O8^b	121.1(5)	O16^e—Zn2—O6^c	174.6(4)
O5^c—Zn1—O2	102.4(4)		

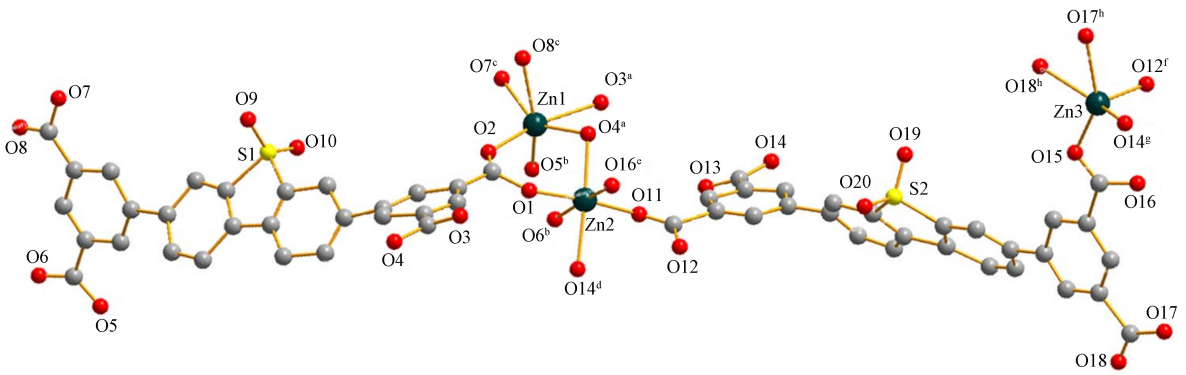
注：用于生成等效原子的对称变换：a. 1/2−X，+Y，1/2+Z；b. −X，−Y，1/2+Z；c. −X，1−Y，1/2+Z；d. 1/2−X，+Y，−1/2+Z；e. 1−X，1−Y，−1/2+Z.

2 结果与讨论

2.1 化合物1的晶体结构

X射线单晶衍射实验结果表明，化合物**1**结晶于正交晶系$Pca2_1$空间群. 化合物**1**的晶体结构如图3所示. 由图3(A)可见，在不对称结构单元中，化合物**1**存在3种晶体学独立的Zn(Ⅱ)离子和2个$DTPA^{4-}$阴离子，每个Zn(Ⅱ)离子都与羧基上的6个氧原子配位，且采用变形八面体的配位模式，所

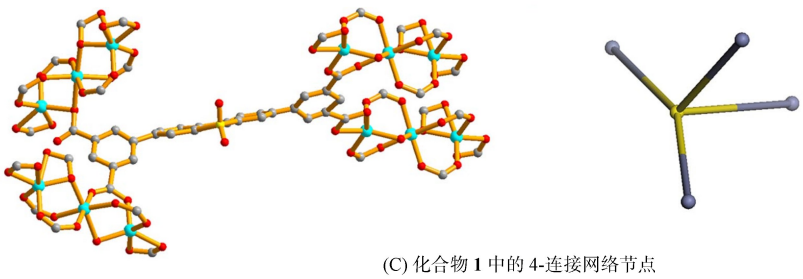
有键长和键角均在合理范围内(表 2). $DTPA^{4-}$ 阴离子采取相同的配位方式，通过 1 个螯合单位配位的羧基，1 个顺，反-双配位的羧基和 2 个顺，顺-双配位的羧基与 7 个金属 Zn(Ⅱ)离子进行配位. 3 个 Zn(Ⅱ)离子通过羧基侨联形成三核金属簇，这些三核金属簇通过 $DTPA^{4-}$ 阴离子桥联形成 1 个三维的阴离子骨架 (图 3(D)). 若将三核金属簇简化为 1 个 8-连接的节点 (图 3(B))，$DTPA^{4-}$ 阴离子简化为 1 个 4-连接的网络节点 (图 3(C))，则该化合物根据拓扑学原理可简化为{4,8}-连接的网络节点 (图 3(E)). 在 b 轴方向，存在一维孔道，其窗口呈梯状，孔道对角线长度约为 0.85 nm. 未配位的二甲胺基阳离子作为抗衡离子游离其中. 通过 PLATON 计算发现客体所能接近的孔容为 38.4%.



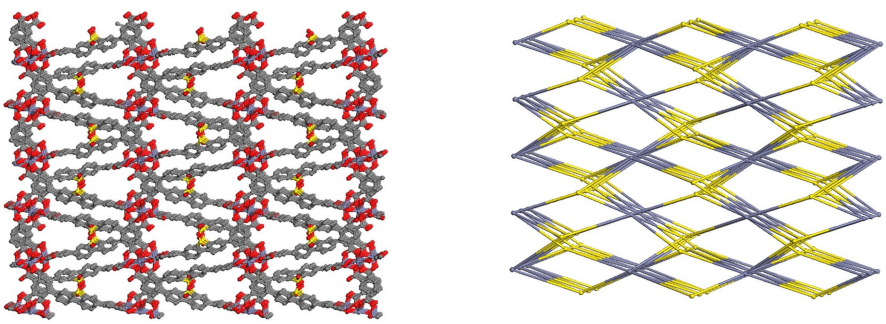
(A) 化合物 **1** 中金属Zn的配位环境



(B) 化合物 **1** 中的 8-连接的次级构建单元



(C) 化合物 **1** 中的 4-连接网络节点



(D) 化合物 **1** 的三维阴离子骨架　　(E) 化合物 **1** 的 {4,8}-连接网络结构

图 3　化合物 1 的晶体结构

Fig. 3　Crystal structures of compound 1

2.2　化合物 1 的基本表征

为进一步检验化合物 **1** 的纯度以及骨架稳定性，对其进行 PXRD 实验、热重分析和 FT-IR 分析，结果如图 4 所示. 由图 4(A)可见，化合物 **1** 模拟与实验的 X 射线衍射峰位置一致，表明化合物 **1** 的晶体纯度较高，实验回收与浸泡在水中 7 d 后的 PXRD 变化较小，表明化合物 **1** 具有良好的水稳定性.

由图4(B)可见，化合物**1**在25～280 ℃失去孔道中游离的溶剂分子，280 ℃后晶体骨架开始坍塌，可见化合物**1**具有良好的热稳定性．由图4(C)可见，化合物**1**吸附亚甲基蓝(MB)前后的FT-IR谱的特征吸收峰完全一致，表明该化合物反应前后的结构一致．

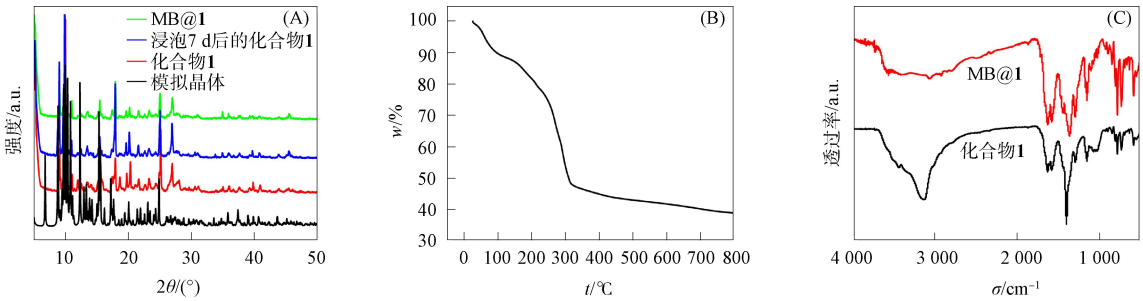


图4 化合物1的PXRD谱(A)、热重曲线(B)和FT-IR谱(C)

Fig. 4 PXRD patterns (A), thermogravimetric curve (B) and FT-IR spectra (C) of compound 1

2.3 化合物1对MB的选择性吸附

化合物**1**是阴离子骨架并且在水溶液中具有良好的稳定性，基于此，本文考察了化合物**1**对有机染料的吸附能力．在吸附实验前，将样品浸泡在甲醇中3 d，过滤，50 ℃真空干燥过夜进行活化．选取3种不同电荷、不同粒径大小的有机染料：阴离子染料甲基橙(MO)、阳离子染料亚甲基蓝(MB)和罗丹明B(RhB)．分别将5 mg活化后的化合物**1**浸没到MO，MB和RhB的水溶液中(5.0×10^{-5} mol/L)，取不同时间段的样品2 mL溶液过滤后进行紫外光谱检测，结果如图5所示．由图5可见，MB溶液的紫外光谱对应的特征吸收峰逐渐降低，其溶液颜色由蓝色逐渐褪去至无色．而MO和RhB的溶液颜色变化较小，其对应的紫外特征吸收峰值也进一步验证了化合物**1**对MO和RhB的吸附效果较差．

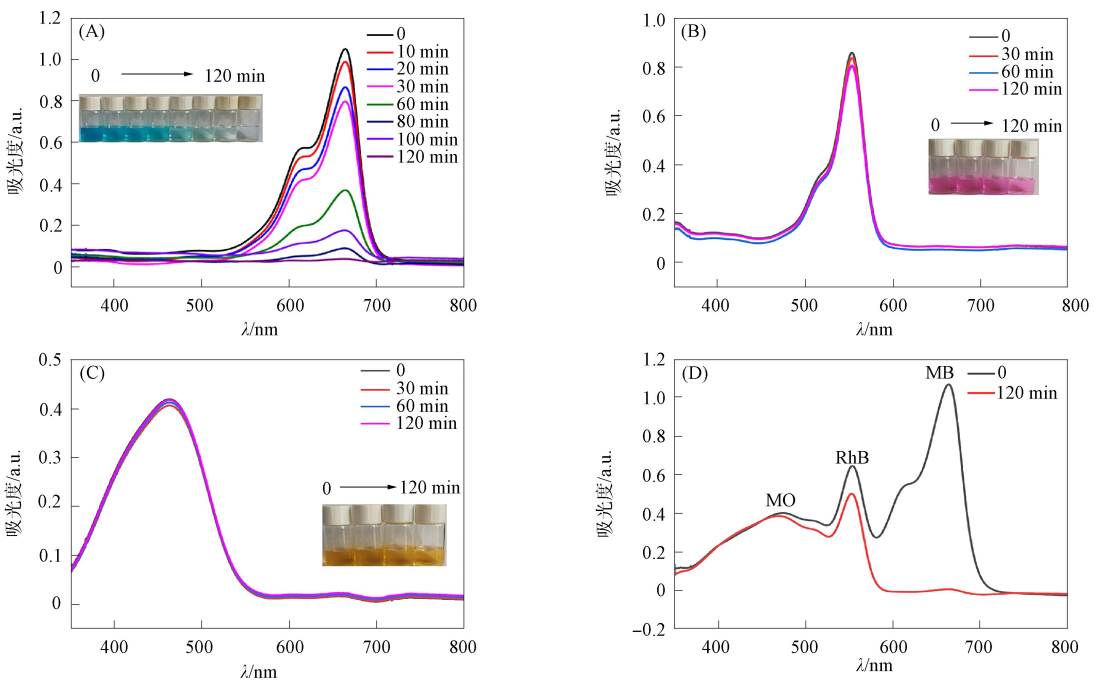


图5 化合物1对MB吸附(A)，RhB吸附(B)，MO吸附(C)以及MB,RhB与MO混合吸附(D)的UV-Vis吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of compound 1 for MB adsorption (A), RhB adsorption (B), MO adsorption (C) and MB, RhB and MO mixed adsorption (D)

有机染料的混合吸附实验表明，化合物**1**对MB具有良好的选择性吸附．将活化后的化合物**1**加入MO,MB与RhB的混合溶液中搅拌120 min．由图5(D)可见，在混合溶液吸附前后的紫外吸收谱中，MB的特征吸收峰消失，RhB的特征吸收峰强度降低，MO的特征吸收峰强度基本保持不变．这可

归因于化合物 **1** 为阴离子骨架，对有机阳离子染料 MB 具有很好的静电吸引力[28-29]；RhB 作为阳离子染料，由于粒子半径过大很难进入孔道，因此吸附能力一般；而 MO 为阴离子染料，与同为阴离子骨架的化合物 **1** 会产生静电排斥导致吸附效果较差.

综上所述，本文利用砜基修饰的的有机配体 5,5′-(5,5-二氧化二苯并[b,d]噻吩-3,7-二基)二间苯二甲酸合成了一种阴离子型多孔有机框架化合物. 该阴离子型化合物对亚甲基蓝具有高效且良好的选择性吸附性，为有效分离离子型有机染料提供了新思路，同时该化合物的设计与合成也为合成离子型金属有机框架材料提供了一种可行方法.

参　考　文　献

[1] WEN T, WANG J, YU S J, et al. Magnetic Porous Carbonaceous Material Produced from Tea Waste for Efficient Removal of As(V), Cr(VI), Humic Acid, and Dyes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5): 4371-4380.

[2] VASSEGHIAN Y, DRAGOI E N, ALMOMANI F, et al. A Comprehensive Review on MXenes as New Nanomaterials for Degradation of Hazardous Pollutants: Deployment as Heterogeneous Sonocatalysis [J]. Chemosphere, 2022, 287(4): 132387-1-132387-10.

[3] LUI H T, LUI Z P, SUN S K, et al. An Evaluation Model for the Effect of Adsorption Boundary on Pollutant Degradation in Water Areas [J]. Water Supply, 2019, 19(3): 771-777.

[4] ZHANG X, WANG J, DONG X X, et al. Functionalized Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Environment [J]. Chemosphere, 2020, 242(7): 125144-1-125144-15.

[5] ALI N, BABAK D, SAMIRA N, et al. An Overview Report on the Application of Heteropoly Acids on Supporting Materials in the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants from Aqueous Solutions [J]. Environmental Science, 2018, 6(5): e5001-1-e5001-20.

[6] CHU Q Q, ZHANG B, ZHOU H F, et al. Effective C_2H_2 Separation and Nitrofurazone Detection in a Stable Indium-Organic Framework [J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(5): 2853-2860.

[7] KALINGARAYANPALAYAM M A K, ELUMALAI A K, WANG T J, et al. SERS-Active Silver Nanoprisms Deposited on Cuprous Oxide Microspheres for Detection of Nitrofurazone [J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(13): 11966-11975.

[8] HOU S L, DONG J, JIANG X J, et al. Interpenetration-Dependent Luminescent Probe in Indium-Organic Frameworks for Selectively Detecting Nitrofurazone in Water [J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(3): 1516-1519.

[9] RAJORSHI M, KUMAR B. Photochemical [2+2] Polymerization of Metal-Organic Gels of a Rigid and Angular Diene with Silver-Salts of Diverse Anions: Selective Dye-Sorption and Luminescence by Xerogels [J]. Dalton Transactions, 2020, 49(39): 13744-13752.

[10] 王世怡，李一鸣. LED 光源作用下的光催化染料降解研究 [J]. 应用技术学报，2023，23(3)：200-207. (WANG S Y, LI Y M. Research on the Application of LED Light Source in Photocatalytic Wastewater Treatment Technology [J]. Journal of Technology, 2023, 23(3): 200-207.)

[11] ZHENG J J, MA J X, WANG Z W, et al. Contaminant Removal from Source Waters Using Cathodic Electrochemical Membrane Filtration: Mechanisms and Implications [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(5): 2757-2765.

[12] DIVER D, NHAPI I, RUZIWA W R. The Potential and Constraints of Replacing Conventional Chemical Coagulants with Natural Plant Extracts in Water and Wastewater Treatment [J]. Environmental Advances, 2023, 13(13): 100421-1-100421-17.

[13] LI H F, LIU J, JIA C Q, et al. Role of Extracellular Polymeric Substance in Flocculation of Chlorococcum Sphacosum Cultivated with Different Initial Inoculum Concentrations in Municipal Wastewater [J]. Algal Research, 2023, 70(3): 102966-1-102966-8.

[14] SULTANA H, USMAN M. Surfactant-Assisted Flocculation for the Efficient Removal of Aqueous Dyestuff: A Sustainable Approach [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 370(15): 120988-1-120988-9.

[15] NGUYEN X C, NGUYEN T T H, NGUYEN T H C, et al. Sustainable Carbonaceous Biochar Adsorbents

Derived from Agro-Wastes and Invasive Plants for Cation Dye Adsorption from Water [J]. Chemosphere, 2021, 282(3): 131009-1-131009-11.

[16] PEI Y, QIN J X, WANG J, et al. Fe-Based Metal Organic Framework Derivative with Enhanced Lewis Acidity and Hierarchical Pores for Excellent Adsorption of Oxygenated Volatile Organic Compounds [J]. Science of the Total Environment, 2021, 790(5): 148132-1-148132-11.

[17] HENKELIS S E, JUDGE P T, HAYES S E, et al. Preferential SO_x Adsorption in Mg-MOF-74 from a Humid Acid Gas Stream [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(6): 7278-7284.

[18] SUTTIPAT D K, BUTCHA S, ASSAVAPANUMAT S, et al. Chiral Macroporous MOF Surfaces for Electroassisted Enantioselective Adsorption and Separation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(32): 36548-36557.

[19] YU Q, JIN R R, ZHAO L P, et al. MOF-Derived Mesoporous and Hierarchical Hollow-Structured In_2O_3-NiO Composites for Enhanced Triethylamine Sensing [J]. ACS Sensors, 2021, 6(9): 3451-3461.

[20] ZHANG F, HE Y D, HUANG J S, et al. Multicomponent Gas Storage in Organic Cage Molecules [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(22): 12426-12433.

[21] ZHANG S P, ZHUO Y F, EZUGWU C I, et al. Synergetic Molecular Oxygen Activation and Catalytic Oxidation of Formaldehyde over Defective MIL-88B(Fe) Nanorods at Room Temperature [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(12): 8341-8350.

[22] 胡长朝, 蔡露, 李钰, 等. NH_2-UiO-66/BiOBr/Bi_2S_3 光催化剂的合成及其光催化性能 [J]. 西华大学学报(自然科学版), 2022, 41(4): 1-10. (HU C C, CAI L, LI Y, et al. Study on Synthesis and Photocatalytic Performance of NH_2-UiO-66/BiOBr/Bi_2S_3 Photocatalyst [J]. Journal of Xihua University (Natural Science Edition), 2022, 41(4): 1-10.)

[23] 许汐龙, 方嘉, 衣程程, 等. 金属有机骨架材料吸附 CO_2 的研究进展 [J]. 西华大学学报(自然科学版), 2024, 43(2): 39-49. (XU X L, FANG J, YI C C, et al. Research Progress of CO_2 Adsorption Technology of Metal-Organic Frameworks Materials [J]. Journal of Xihua University (Natural Science Edition), 2024, 43(2): 39-49.)

[24] 宋志强, 王玉高, 张宇姝, 等. 活性炭/金属有机骨架复合吸附材料的制备及其 CH_4/N_2 吸附分离性能研究 [J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(5): 163-175. (SONG Z Q, WANG Y G, ZHANG Y S, et al. Study on Preparation of Activated Carbon/Metal-Organic Frameworks Composite Adsorbent Materials and Their CH_4/N_2 Adsorption and Separation Performance [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(5): 163-175.)

[25] LOU Z N, XIAO X, HUANG M N, et al. Acrylic Acid-Functionalized Metal-Organic Frameworks for Sc(Ⅲ) Selective Adsorption [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(12): 11772-11781.

[26] SHELDRICK G M. Crystal Structure Refinement with SHELXL [J]. Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry, 2015, 71(1): 3-8.

[27] SPEK A L. Structure Validation in Chemical Crystallography [J]. Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography, 2009, 65(2): 148-155.

[28] GUO H D, SUN Y Y, ZHANG F, et al. An Unusual Self-catenated Cationic Metal-Organic Framework for the Selective Adsorption of Anionic Dyes [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2019, 107: 107492-1-107492-4.

[29] GUO M M, LIU S Y, GUO H D, et al. The Mixed-Ligand Strategy to Assemble a Microporous Anionic Metal-Organic Framework: Ln^{3+} Post-Functionalization, Sensors and Selective Adsorption of Dyes [J]. Dalton Transactions, 2017, 46(43): 14988-14994.

(责任编辑: 单 凝)