

文章编号 1672-6634(2024)05-0102-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024040014

溶剂导向合成两个氢键型金属有机框架

王 飞

(中国科学院 福建物质结构研究所, 福建 福州 350002)

摘 要 利用溶剂作为结构导向剂,以相同的反应物在不同溶剂中合成两个氢键型金属有机框架(MOFs),分子式分别为 $\text{Cd}(\text{obb})(\text{en})[\text{NH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{DMF}$ (1)和 $\text{Cd}(\text{obb})_2(\text{en})_2 \cdot \text{DMA}$ (2) ($\text{H}_2\text{obb} = 4, 4'$ -二苯醚二甲酸, $\text{en} =$ 乙二胺, $\text{DMF} = \text{N}, \text{N}'$ -二甲基甲酰胺, $\text{DMA} = \text{N}, \text{N}'$ -二甲基乙酰胺)。单晶 X 射线结构分析显示,化合物 1 和化合物 2 具有一个共同的结构特征:金属原子和 obb^{2-} 配体形成一维链,该一维链通过氢键连接形成二维层。然而,这两个 MOFs 之间存在明显的差异。化合物 1 中包含结构有序的 DMF 客体分子,并通过强的主-客体氢键相互作用将其固定在层间。化合物 2 中,二维层通过层间相互作用相互连接形成三维框架,由于缺少强相互作用,无序的 DMA 客体分子填在其中,无法通过单晶数据确定。这两种化合物表现出优异的溶剂稳定性。值得注意的是,化合物 2 具有永久的孔隙性和吸附气体的能力,在一个大气压下,化合物 2 对氮气的最大吸附量约为 38 mL/g,使其成为潜在的气体储存/分离候选材料。

关键词 金属有机框架;晶体结构;氢键;结构导向剂;稳定性

中图分类号 O641.4

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Solvent-Directed Syntheses of Two Hydrogen-Bonded Metal-Organic Frameworks

WANG Fei

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract Presented here are the solvent-directed syntheses of two hydrogen-bonded metal-organic frameworks (MOFs), namely, $\text{Cd}(\text{obb})(\text{en})[\text{NH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{DMF}$ (1) and $\text{Cd}(\text{obb})_2(\text{en})_2 \cdot \text{DMA}$ (2) ($\text{H}_2\text{obb} = 4, 4'$ -Oxybisbenzoic acid, $\text{en} =$ ethanediamine, $\text{DMF} =$ Dimethyl Formamide, $\text{DMA} =$ Dimethylacetamide), which are solvothermally synthesized from same reactants but different solvents. Single crystal X-ray analysis shows that compounds 1 and 2 contain same 1D Cd-obb chain and 2D Hydrogen-bond network. Differently, compound 1 encapsulates the structural ordered DMF guest between layers via strong host-guest H-bond interaction, whereas in compound 2, the 2D layers link to each other via interlayer interactions to generate a 3D framework containing disordered DMA guest molecules. Both compounds exhibit good stability in various solvents. It is worth noting that compound 2 exhibits permanent porosity

收稿日期:2024-04-23

基金项目:福建省自然科学基金项目(2022J01505)资助

通信作者:王飞,男,蒙古族,博士,研究员,博士生导师,研究方向:多孔材料,E-mail:wangfei04@fjirsm.ac.cn。

and gas adsorption capability. Under 1 atmosphere pressure, compound 2 has a maximum nitrogen adsorption capacity of approximately 38 mL/g, making it a potential candidate material for gas storage/separation applications.

Key words metal-organic frameworks; crystal structure; hydrogen bond; structure direct agent; porosity

0 引言

近年来,金属有机框架材料(MOFs)由于其在光致发光和传感^[1-5]、气体储存和分离^[6-8]、催化^[9-12]和生物医药^[13-15]等诸多方面的潜在应用以及出色的结构特点^[16-19]而备受关注。在网格化学的指导下,以功能为导向的设计与组装已成为 MOFs 材料的显著优势^[20]。尽管如此,自组装过程受到多种因素的影响,如配体/金属、温度、时间和溶剂等。其中溶剂是一种非常重要的因素,因为大多数 MOFs 是通过溶剂热法合成的^[21]。类似于合成沸石中的有机胺(结构导向剂,SDA)^[22],溶剂在引导 MOFs 多样性方面的作用也非常重要,但是受到的关注相对较少。

在本研究中,合成了 $\text{Cd}(\text{obb})(\text{en})[\text{NH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{DMF}$ (1) 和 $\text{Cd}(\text{obb})_2(\text{en})_2 \cdot \text{DMA}$ (2) ($\text{H}_2\text{obb} = 4,4'$ -Oxybisbenzoic acid, $\text{en} =$ 乙二胺, $\text{DMF} =$ 二甲基甲酰胺, $\text{DMA} =$ 二甲基乙酰胺)两种氢键金属有机框架(MOFs),展示了溶剂的 SDA 作用。化合物 1 和化合物 2 展示了相同的 1D Cd-obb 链和 2D 氢键网络。在化合物 1 中,结构有序的 DMF 客体通过强的主-客体氢键相互作用被包裹在层之间。而在化合物 2 中,2D 层通过层间相互作用相互连接,形成 3D 多孔框架,其中包含无序的 DMA 客体。两种化合物在各种溶剂中表现出良好的稳定性。由于强的主客体相互作用,化合物 1 在除去客体时框架发生坍塌;化合物 2 在去除 DMA 客体后展现出永久的多孔性和气体吸附能力。

1 实验

1.1 材料

4,4'-二苯醚二甲酸(H_2obb)、乙二胺(en)、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺(DMA)等药品购买自上海泰坦科技股份有限公司,无需纯化直接用于后面化合物合成。

1.2 样品制备

(1) 化合物 1 ($\text{Cd}(\text{obb})(\text{en})[\text{NH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{DMF}$)的合成:将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.154 2 g, 0.5 mmol)、 H_2obb (0.117 8 g, 0.5 mmol)、乙二胺(en , 0.5 mL)和 DMF (6 mL)混合在 20 mL 的瓶子中密封处理,在 120 °C 下加热 48 h,得到无色块状晶体化合物 1,用 DMF 洗涤,在室温下干燥,计算其产率为 60%。

(2) 化合物 2 ($\text{Cd}(\text{obb})_2(\text{en})_2[\text{NH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{DMA}$)的合成:将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.150 0 g, 0.5 mmol)、 H_2obb (0.116 0 g, 0.5 mmol)、乙二胺 (0.5 mL)和 DMA (6 mL)混合在 20 mL 的瓶子中,密封后在 120 °C 下加热 48 h,得到无色块状晶体化合物 2,用 DMA 洗涤,并在室温下干燥,计算其产率为 50%。

1.3 样品物理表征

采用 Rigaku MultiFlex 粉末 X 射线衍射仪进行粉末 X 射线衍射测试,扫描速度为 5°/min。采用 NETSCHZ STA-449C 热分析仪在 N_2 气氛下 (20~800 °C) 研究热稳定性,升温速率为 10 °C/min。¹H 核磁共振测试(¹H NMR)在 Bruker AVANCE III 谱仪 (400 MHz) 上进行。采用 ASAP-2020 吸附仪进行气体吸附测试。采用 FLS100 荧光光谱仪测试样品室温下激发和发射光光谱。

1.4 X 射线晶体学

当温度为 100 K 时,在 Rigaku Synergy Custom (Ga 靶, $\lambda = 0.134\ 05\ \text{nm}$) 衍射仪上收集化合物 1 和 2 的单晶 X 射线衍射数据。利用直接法进行结构处理,并利用 SHELXL-97 程序包中的全矩阵最小二乘法对 F2 进行结构精修^[23]。氢原子使用刚性群模型进行理论加氢,并用各向同性参数进行精修。利用 Olex2 软件进行结构处理^[24]。

表 1 化合物 1 和 2 的晶体数据和精修结果

Table 1 Crystal data and structure refinement for compounds 1 and 2

Identification code	1	2
Empirical formula	$C_{21}H_{30}CdN_4O_6$	$C_{18}H_{23}CdN_3O_5$
Formula weight	546.89	473.79
Temperature/K	100.00(10)	100.00(10)
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$P 2_1/c$	$C 2/c$
a/nm	1.503 23(2)	2.806 72(4)
b/nm	0.976 481(13)	0.955 502(13)
c/nm	1.674 81(3)	1.655 46(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	113.598 8(19)	100.087 3(15)
$\gamma/^\circ$	90	90
V/nm^3	2.252 82(7)	4.371 03(11)
Z	4	8
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.612	1.440
μ/mm^{-1}	5.536	5.619
$F(000)$	1 120.0	1 920.0
Crystal size/ mm^3	$0.2 \times 0.15 \times 0.1$	$0.2 \times 0.1 \times 0.1$
Goodness-of-fit on F^2	1.082	1.063
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.029\ 4, wR_2 = 0.079\ 3$	$R_1 = 0.025\ 6, wR_2 = 0.069\ 1$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.030\ 1, wR_2 = 0.079\ 8$	$R_1 = 0.027\ 7, wR_2 = 0.070\ 6$
ccdc	2 234 014	2 234 015

2 结果讨论

2.1 化合物 1 和 2 的结构

单晶 X 射线衍射(SCXRD)结果表明化合物 1 结晶于单斜 $P 2_1/c$ 空间群。化合物 1 的不对称单元包含一个 Cd 原子、一个 obb^{2-} 配体和一个 en 配体,一个从 DMF 分解而来的二甲胺 $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$ 以及一个 DMF 客体分子。如图 1(a)所示,Cd 中心为 7 配位,其中,en 配体中的 2 个 N 原子和两个羧基中的 4 个 O 原子以螯合方式与 Cd 原子配位,二甲胺的 N 原子也配位到 Cd 原子上。DMF 分解产生甲酸根作为配体或二甲胺阳离子在配合物中很常见,但二甲胺参与配位的报道很少^[25,26]。

化合物 1 的主要结构特点是其新颖的氢键层。弯曲的 obb^{2-} 配体作为 μ_2 -桥连接相邻的 Cd 原子形成 1D “之”字形链。en 配体的 N 原子与 obb 配体的羧基 O 原子之间的距离为 0.295 9 nm,表明存在强烈的氢键相互作用[图 1(b),用粉红色突出显示]。这些 1D 链通过上述氢键相互作用进一步形成 2D 层[图 1(c)]。Cd 原子的剩余配位位点被二甲胺占据,它们悬挂在层的两侧,相邻层之间没有明显的相互作用。计算得到其孔隙率约为 17%,由结构有序的 DMF 分子填充[图 1(d)]。此外,DMF 客体与配位的 en 配体之间存在氢键($\text{O} \cdots \text{N}$ 距离为 0.300 6 nm)[图 1(d)]。为了简化这个氢键网络,Cd 原子和 en 可视为 3-连接节点,obb 可视为 4-连接节点,2D 层可以简化为(3, 3, 4)-连接的新网格[图 1(e)],其点符号为 $(4.6^2)_2(4^2.6^2,8^2)$ 。

与化合物 1 的反应物相同,使用 DMA 作为溶剂时得到了化合物 2。化合物 2 表现出更高的对称性($C 2/c$ 空间群),不对称单元包含一个 Cd 原子、一个 obb^{2-} 配体、一个 en 配体和一个二甲胺 $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$ 。在化合物 2 中,Cd 原子由 obb^{2-} 配体连接形成 1D “之”字形链。与化合物 1 不同的是,en 和 obb^{2-} 配体之间存在两种强烈的氢键相互作用, $\text{N} \cdots \text{O}$ 距离分别为 0.299 1 nm 和 0.311 9 nm[图 2(b)],分别用粉红色和绿色显

示]。Cd-obb 1D 链通过强氢键相互作用进行连接,形成类似于化合物 1 的二维层[图 2(c)]。这些层通过第二种氢键相互作用相互连接,形成一个 3D 框架[图 2(d)]。经计算其孔隙率约为 17%。化合物 1 和化合物 2 具有类似层状结构和孔隙率,推测化合物 2 中存在一个 DMA 客体分子,由于缺少强的相互作用,无序的 DMA 客体及其位置无法通过 SCXRD 确定。利用 Olex2 软件中内置的 Solvent Mask 来评估无序溶剂分子的贡献^[24]。结果表明,化合物 2 中每个 $\text{Cd}(\text{obb})_2(\text{en})_2 \cdot \text{DMA}$ 单元含有一个 DMA 分子,即其分子式为 $\text{Cd}(\text{obb})_2(\text{en})_2 \cdot \text{DMA}$ 。从拓扑分析的角度,Cd 原子和 en 可视为 3-连接节点,obb²⁻ 可视为 4-连接节点,因此这个三维氢键框架可以简化为(3, 3, 4)-连接的新拓扑,其点符号为(6², 8)₂(6³, 8², 10)[图 2(e)]。

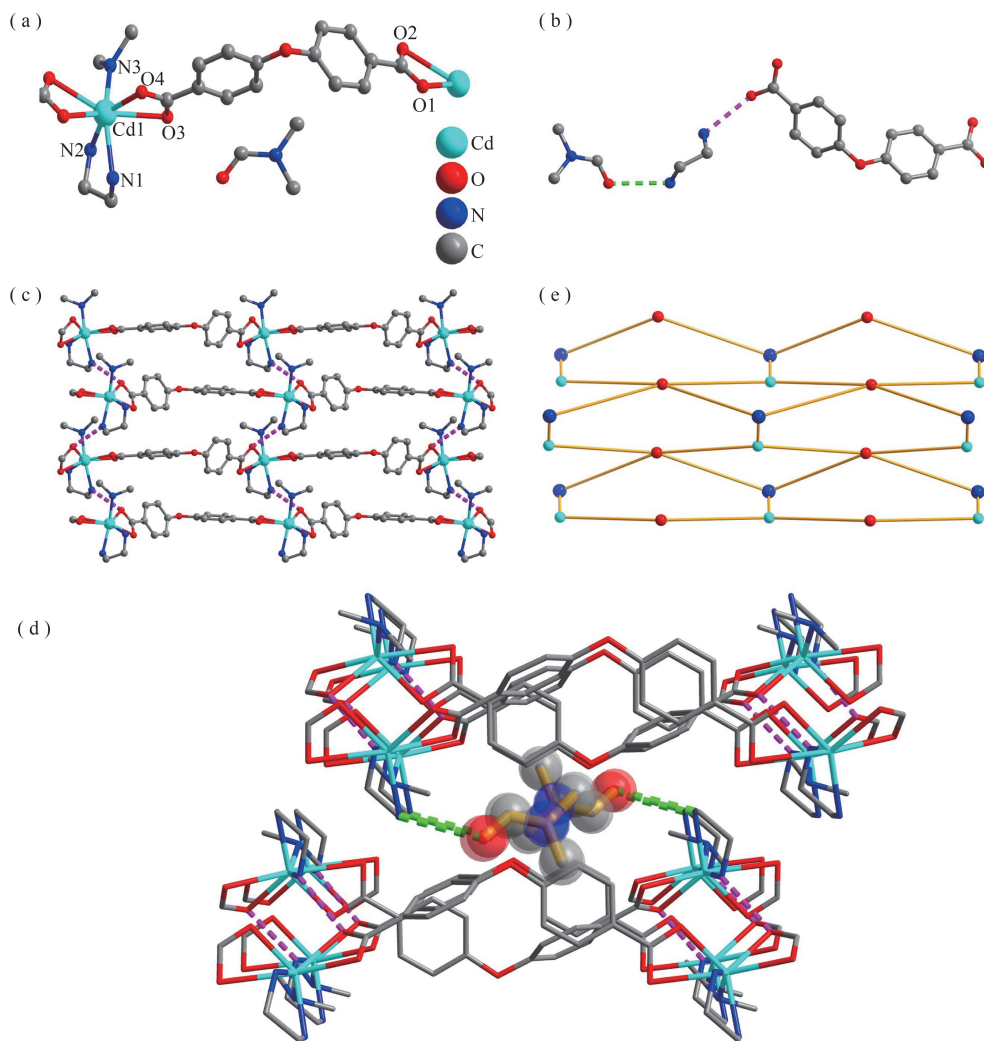


图 1 (a) 化合物 1 中 Cd 的配位环境;(b) en 与 obb 配体之间的氢键相互作用(用粉红色突出显示),en 与 DMF 客体之间的氢键相互作用(用绿色突出显示);(c) 基于 Cd-obb 链通过氢键相互作用连接的化合物 1 的二维层(粉红色);(d) DMF 分子通过主-客体氢键相互作用位于层之间(绿色);(e) 简化的(3,3,4)-连接氢键网络;Cd,青色球;en,蓝色球;obb,红色球

Fig. 1 (a) The coordination environment of Cd in compound 1; (b) H-bond interactions between en and obb ligand (hig lighted in pink) as well as en and DMF guest (highlighted in green); (c) the 2D layer of 1 based on the connection of Cd-obb chain by H-bond interactions (pink); (d) the DMF molecule located between layers through host-guest H-bond interactions (green); (e) the simplified (3,3,4)-connected H-bonded network, Cd, turquoise; en, blue; obb, red

对比化合物 1 和化合物 2 的合成条件,发现两者是从相同的反应物出发,在不同的酰胺溶剂中反应得到的,DMF 和 DMA 的沸点和尺寸的细微差异导致二者的氢键网络出现较大差异。因此,推测酰胺溶剂在该化合物形成中起到结构导向剂的作用,类似分子筛合成中有机胺的作用。

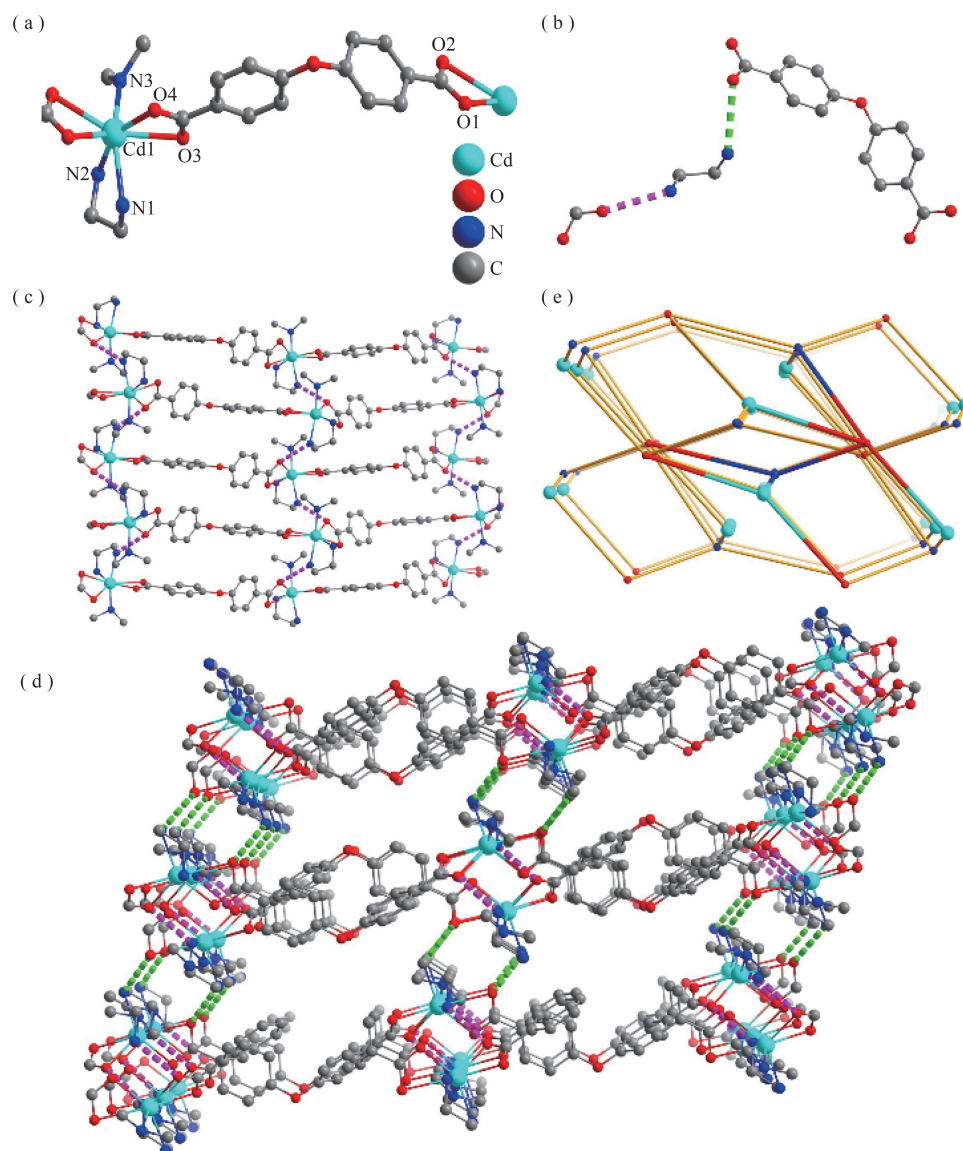


图 2 (a) 化合物 2 中 Cd 的配位环境; (b) en 与 obb 配体之间两种氢键相互作用, 分别用粉红色和绿色突出显示; (c) 基于 Cd-obb 链通过氢键相互作用连接的化合物 2 的二维层(粉红色); (d) 二维层通过氢键相互作用相互支撑(绿色)形成三维框架; (e) 简化的(3,3,4)-连接氢键网络; Cd, 青色球; en, 蓝色球; obb, 红色球

Fig. 2 (a) The coordination environment of Cd in compound 2; (b) H-bond interactions between en and obb ligand (highlighted in pink and green); (c) the 2D layer of 2 based on the connection of Cd-obb chain by H-bond interactions (pink); (d) the 3D framework formed by 2D layers through H-bond interactions (green); (e) the simplified (3,3,4)-connected H-bonded network, Cd, turquoise; en, blue; obb, red

2.2 溶剂稳定性和热稳定性

化合物 1 和化合物 2 由于存在强氢键相互作用而表现出良好的稳定性, 在水、DMSO、DMF 和甲醇等溶剂中浸泡 7 天后, 框架仍能保持稳定[图 3(a, b)]。基于这些结果, 尝试用一些低沸点溶剂, 如甲醇和丙酮, 进行溶剂交换。从热重结果来看, 化合物 1 中的 DMF 无法被其它溶剂置换[图 4(a)], 这可能是 1 中存在强的主-客体相互作用, 使得 DMF 难以被交换, 一旦移除客体, 框架随即坍塌。化合物 2 中的 DMA 可以被甲醇交换, TG 结果显示, 对比原始样品, 甲醇交换后的样品更早出现失重[图 4(b)]。¹H NMR 核磁共振结果进一步证实化合物 2 中的 DMA 客体可以被甲醇交换, 通过活化处理可以完全去除里面的甲醇客体分子(图 5)。这些结果表明, 化合物 2 中的主-客体相互作用较弱, 客体分子易于被交换。同时该结果也解释了两化合物中客体结构的有序和无序的差异。以上结果说明化合物 2 具有较好的稳定性和多孔性, 有望用于气体吸附分离。

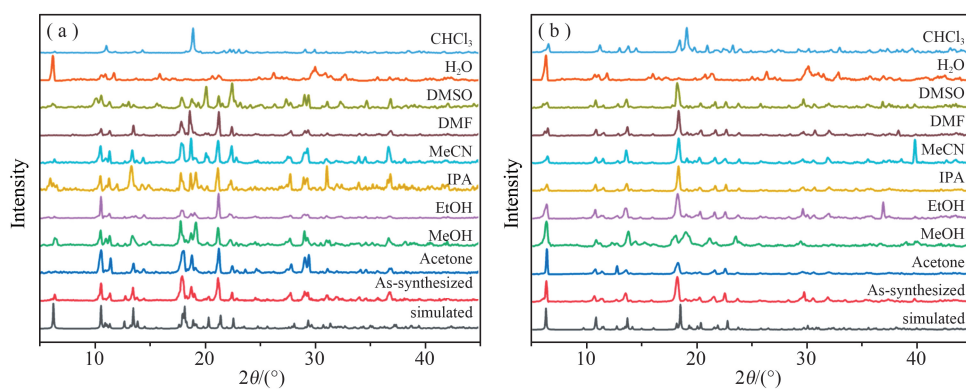


图 3 化合物(a)1 和(b)2 在不同条件下的粉末 XRD 图谱

Fig. 3 The powder XRD patterns of (a) 1 and (b) 2 in different solvents for 6 days

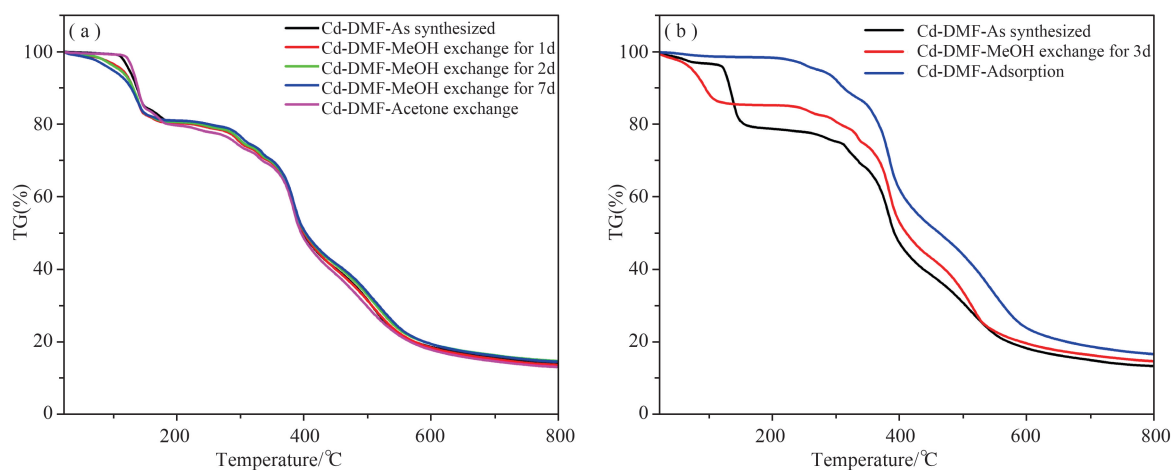
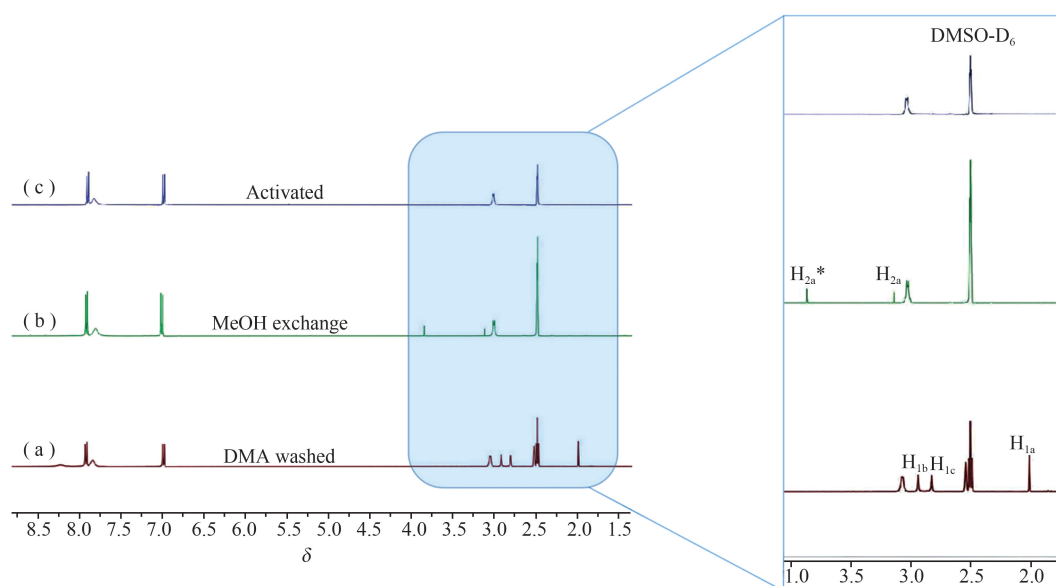


图 4 化合物(a)1 和(b)2 在不同条件下的 TG 曲线

Fig. 4 The TG plots of compounds (a) 1 and (b) 2

图 5 化合物 2 不同条件下的 ^1H NMRFig. 5 The ^1H NMR results of compound 2 under different conditions

化合物 1 和化合物 2 的热稳定性通过 TG 分析进行表征。对于化合物 1,从 25 °C 到 100 °C 有一个平台 [图 3(b)],然后在 100 °C 至 140 °C 之间观察到 13.2% 的重量损失,对应释放一个 DMF 分子(理论计算值约

为 13.3%)。第二个重量损失在 140 °C 至 270 °C 之间,对应释放一个配位的二甲胺 $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$ 分子(理论计算值约为 8.2%)。然后,框架开始分解。对于化合物 2,从 25 °C 到 130 °C 观察到 8.2% 的重量损失[图 3(d)],对应释放一个 DMA 分子(理论计算值约为 8.2%)。第二个重量损失在 130 °C 至 340 °C 之间,对应释放一个配位的二甲胺 $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$ 分子(理论计算值约为 8.0%)。随后框架开始分解。结果表明,化合物 2 比 1 具有更好的热稳定性。

2.3 永久多孔性和气体吸附性能

由于化合物 2 具有良好的稳定性,并且其中的 DMA 客体可以被甲醇交换,进一步研究了其永久多孔性和气体吸附性能。将甲醇交换后的样品在 60 °C 下真空活化 6 h。比较活化后的样品和原样品的 PXRD 结果,化合物 2 的主要衍射峰略微增宽并向高角度移动[图 6(d)]。化合物 2 的永久多孔性通过 77 K 下的 N_2 吸附测试得到确认。在一个大气压下,化合物 2 对氮气的最大吸附量约为 38 mL/g[图 6(a)]。氮气的等温线在脱附时表现出一定的回滞现象,这可能归因于氮气分子通过狭窄孔道的受阻扩散^[27]。此外,还测试了 195 K 下的 CO_2 吸附,显示出 I 型吸附等温线,并在脱附时表现出明显的滞后现象[图 6(b)]。此外,还进行了 298 K 下 CO_2 的吸附等温线测量[图 6(c)]。化合物 2 的 CO_2 吸附值为 2.5 mL/g,在解吸时表现出明显滞后现象。这些结果表明了化合物 2 具有永久孔隙性。

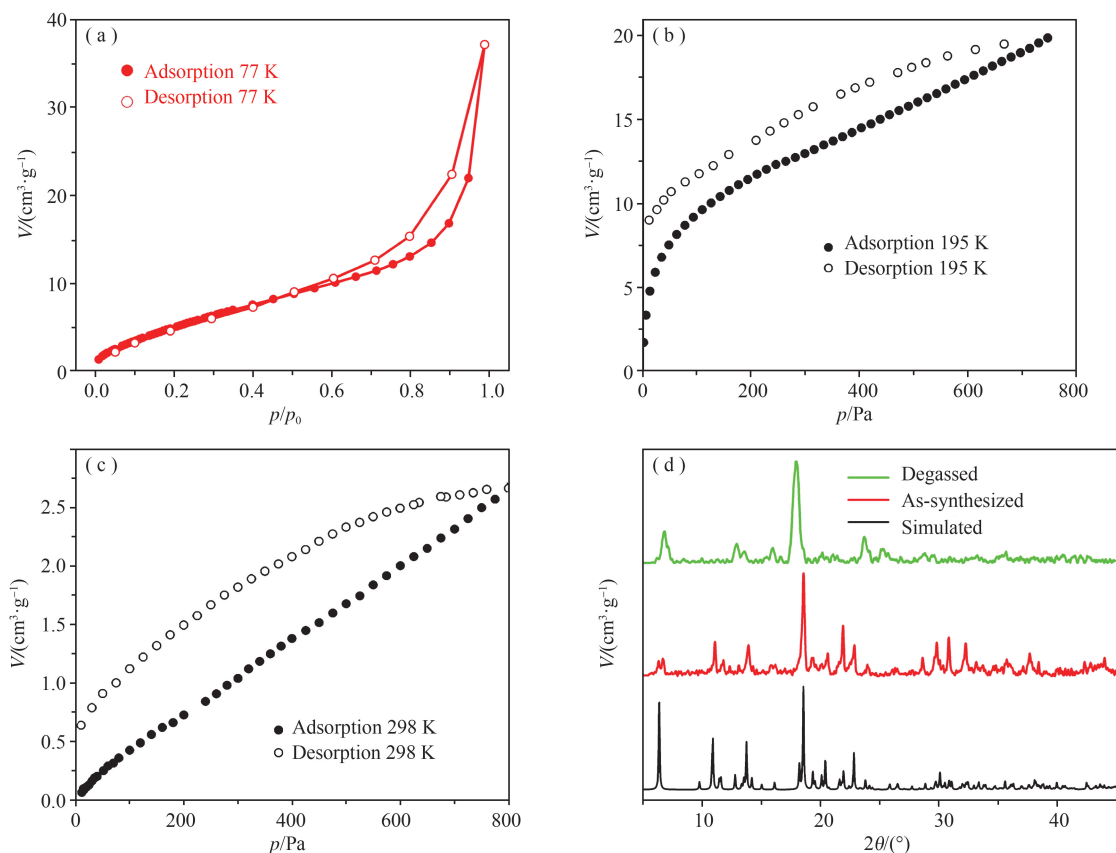


图 6 (a) 化合物 2 在 77 K 下的 N_2 吸附等温线; (b) 化合物 2 在 195 K 下的 CO_2 吸附等温线; (c) 化合物 2 在 298 K 下的 CO_2 吸附等温线; (d) 化合物 2 吸附测试前后的稳定性

Fig. 6 (a) N_2 adsorption isotherms of compound 2 at 77 K; CO_2 adsorption isotherms of compound 2 at (b) 195 K and (c) 298 K; (d) Powder XRD results of compound 2

2.4 发光性能

通过测试化合物 1 和 2 在室温下的固态荧光光谱研究了其光致发光性能(图 7)。在 365 nm 的激发下,它们表现出类似的发射特性,化合物 1 和 2 的最大发射波长分别是 460 和 450 nm。还研究了在相同条件下 H_2obb 配体的发光光谱,并和化合物 1 与 2 进行比较。 H_2obb 表现出类似的发射,最大峰约为 460 nm。因此,化合物 1 和 2 的发射可以归因于 H_2obb 配体的分子内电荷转移。化合物 1 和化合物 2 之间的细小差异

可能源自金属原子的配位环境的微小差异。

3 结论

从相同的反应物出发,在不同的溶剂中合成了两种氢键型 MOFs。它们包含由 Cd 原子和 obb 配体构建的一维链和氢键层。然而,溶剂客体分子影响了辅助配体 en 的配位方式,并导致它们形成了不同的氢键网络。化合物 2 表现出较好的溶剂稳定性和热稳定性,并且在去除客体后维持框架稳定。其多孔性通过气体吸附测试得到了进一步证实。该结果凸显了溶剂分子对 MOF 框架的结构导向作用,对设计合成新型 MOFs 具有一定的指导作用。

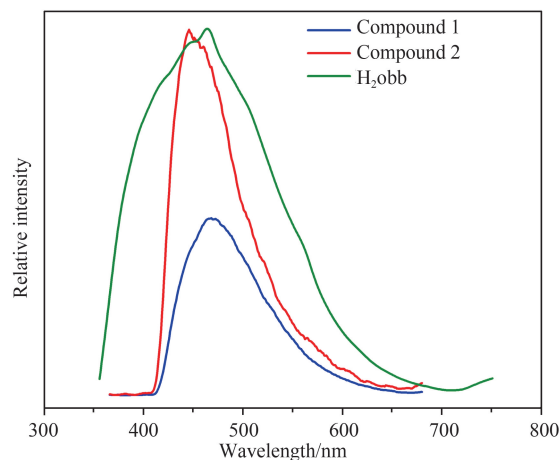


图 7 化合物 1、2 和 H_2obb 配体的室温固体发射光谱

Fig. 7 The solid-state PL spectra of compounds 1 and 2 as well as free H_2obb ligands at room temperature

参 考 文 献

- [1] PAN M, LIAO W, YIN S, et al. Single-phase white-light-emitting and photoluminescent color tuning coordination assemblies[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(18): 8889-8935.
- [2] CUI Y, ZHANG J, HE H, et al. Photonic functional metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(15): 5740-5785.
- [3] WANG W, XIONG X, ZHU N, et al. A rare flexible metal-organic framework based on a tailorable Mn-8-cluster showing smart responsiveness to aromatic guests and capacity for gas separation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(26): e202201766.
- [4] LI H, PAN Y, LI Q, et al. Rationally designed titanium-based metal-organic framework for visible-light activated chemiresistive sensing[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11: 965-971.
- [5] WANG X-T, WEI W, ZHANG K, et al. Detection of diethyl ether by a europium MOF through fluorescence enhancement[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2021, 40(3): 369-375.
- [6] LI Y, WANG Y, XUE Y, et al. Ultramicroporous building units as a path to bi-microporous metal-organic frameworks with high acetylene storage and separation performance[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(38): 13590-13595.
- [7] YANG H, WANG Y, KRISHNA R, et al. Pore-space-partition-enabled exceptional ethane uptake and ethane-selective ethane-ethylene separation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(5): 2222-2227.
- [8] LI G, LI Z, XIE H, et al. Efficient C_2 hydrocarbons and CO_2 adsorption and separation in a multi-site functionalized MOF[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2021, 40(8): 1047-1054.
- [9] DING M, FLAIG R W, JIANG H L, et al. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(10): 2783-2828.
- [10] NIU Z, ZHANG W, LAN P C, et al. Promoting Frustrated lewis pairs for heterogeneous chemoselective hydrogenation via the tailored pore environment within metal-organic frameworks[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(22): 7420-7424.
- [11] LUO Y, DONG L, LIU J, et al. From molecular metal complex to metal-organic framework: the CO_2 reduction photocatalysts with clear and tunable structure[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 390: 86-126.
- [12] ZHANG X, LI T, CAO Q, et al. Constructing $[Co_6(\mu_3-OH)_6]$ -based pillar-layered MOF with open metal sites via steric-hindrance effect on ligand for CO_2 adsorption and fixation[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2022, 139.
- [13] HORCAJADA P, GREF R, BAATI T, et al. Metal-organic frameworks in biomedicine[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 1232-1268.
- [14] NI K, LUO T, NASH G T, et al. Nanoscale metal-organic frameworks for cancer immunotherapy[J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(9): 1739-1748.
- [15] ZHANG L, TIAN J, CAO F, et al. Titanium-based metal-organic frameworks as potential chloroquine drug carriers[J]. Inorganic

- Chemistry Communications, 2021, 133: 108870.
- [16] WANG F, SHU Y-B, BU X, et al. Zeolitic boron imidazolate frameworks with 4-connected octahedral metal centers[J]. Chemistry A European Journal, 2012, 18(38): 11876-11879.
- [17] LIU J, MUKHERJEE S, WANG F, et al. Homochiral metal-organic frameworks for enantioseparation[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(9): 5706-5745.
- [18] WANG M, WANG X, CHEN M, et al. A water-stable tetranuclear Cd(II) bicyclic complex used for the picric acid detection[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2021, 40(11): 1461-1468.
- [19] GUO F. Synthesis, crystal structure and catalytic properties of a novel Ni(II) MOF with a rare $[3+3+3]$ nine fold interpenetrated network[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2020, 39(8): 1489-1495.
- [20] YAGHI O M. Reticular chemistry in all dimensions[J]. ACS Central Science, 2019, 5(8): 1295-1300.
- [21] RUBIO-MARTINEZ M, AVCI-CAMUR C, THORNTON A W, et al. New synthetic routes towards MOF production at scale[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3453-3480.
- [22] LI Y, YU J. Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly[J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6(12): 1156-1174.
- [23] SHELDRICK G M. Crystal structure refinement with SHELXL[J]. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 2015, 71: 3-8.
- [24] DOLOMANOV O V, BOURHIS L J, GILDEA R J, et al. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program[J]. Journal of Applied Crystallography, 2009, 42(2): 339-341.
- [25] LI W J, LIU J, SUN Z H, et al. Integration of metal-organic frameworks into an electrochemical dielectric thin film for electronic applications[J]. Nature Communications, 2016, 7: 11830.
- [26] ZHANG L, YANG W, WU X, et al. A microporous cobalt-organic framework constructed from mixed tripodal ligands for high CO₂ adsorption capacity[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2016, 68: 60-2.
- [27] WANG F, TAN Y X, YANG H, et al. A new approach towards tetrahedral imidazolate frameworks for high and selective CO₂ uptake [J]. Chemical Communications, 2011, 47(20): 5828-5830.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 101 页)

- [42] LIU Y, YUAN J, ZHANG K, et al. A novel type of self-healing silicone elastomers with reversible cross-linked network based on the disulfide, hydrogen and metal-ligand bonds[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 144: 105661.
- [43] LI J, NIU H, YU Y, et al. Supramolecular polydimethylsiloxane elastomer with enhanced mechanical properties and self-healing ability engineered by synergetic dynamic bonds[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(7): 3373-3382.
- [44] Yang Q, Wang P, et al. Light-switchable self-healing hydrogel based on host-guest macro-crosslinking[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38(6): 1600741.
- [45] PENG B, LI H, LI Y, et al. A photoresponsive azopyridine-based supramolecular elastomer for self-healing strain sensors[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125079.
- [46] ZHANG S, SHEN Y, LU J, et al. Tannic acid-modified g-C₃N₄ nanosheets/polydimethylsiloxane as a photothermal-responsive self-healing composite coating for smart corrosion protection[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149232.
- [47] ZHANG Y, HU Q, YANG S, et al. Unique self-reinforcing and rapid self-healing polyampholyte hydrogels with a pH-induced shape memory effect[J]. Macromolecules, 2021, 54(11): 5218-5228.
- [48] GUO H, HAN Y, ZHAO W, et al. Universally autonomous self-healing elastomer with high stretchability[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2037.
- [49] ZHANG D D, RUAN Y B, ZHANG B Q, et al. A self-healing PDMS elastomer based on acylhydrazone groups and the role of hydrogen bonds[J]. Polymer, 2017, 120: 189-196.
- [50] ZHANG K, LIU Y, WANG Z, et al. A type of self-healable, dissoluble and stretchable organosilicon elastomer for flexible electronic devices[J]. European Polymer Journal, 2020, 134: 109857.

(责任编辑:蒲锡鹏)