

# 基于三角芳香配体的金属有机框架对染料木素的吸附性能与机理

## Genistein adsorption performance and mechanism by metal-organic frameworks based on triangular aromatic ligands

杨湘怡<sup>1</sup> 程云辉<sup>1,2</sup> 姚丽<sup>1</sup> 许宙<sup>1</sup> 邢克宇<sup>1</sup>

YANG Xiangyi<sup>1</sup> CHENG Yunhui<sup>1,2</sup> YAO Li<sup>1</sup> XU Zhou<sup>1</sup> XING Keyu<sup>1</sup>

(1. 长沙理工大学食品与生物工程学院, 湖南长沙 410114;

2. 齐鲁工业大学[山东省科学院]食品科学与工程学院, 山东济南 250353)

(1. School of Food Science and Bioengineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. School of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology, Shandong Academy of Science, Jinan, Shandong 250353, China)

**摘要:**目的:提高染料木素的吸附率。方法:采用水热法合成 2 种含不同尺寸三角芳香配体的 MOFs(MOF-808 和 PCN-777),通过系列表征确定 MOFs 的合成,比较其与线性二元羧酸配体构筑的 MOF(UiO-66)对染料木素的吸附效果;考察孔隙特征、疏水性变化等对吸附性能的影响,利用 X 射线光电子能谱探究其吸附机理。结果:与线性配体构筑的 UiO-66 相比,三角芳香配体构筑的 MOFs(MOF-808 和 PCN-777)的孔径分别从 0.65 nm 增大到 1.81, 3.55 nm, 水接触角分别从 47.91° 增大到 110.68°, 128.23°。线性配体构筑的 UiO-66 对染料木素的吸附量为 40.08 mg/g, 吸附率为 39.98%; 而三角芳香配体构筑的 MOFs(MOF-808 和 PCN-777)对染料木素的吸附量分别为 61.80, 81.75 mg/g, 吸附率分别为 61.63%, 81.52%。结论:金属有机框架可用于染料木素的吸附富集,相较于线性配体,引入不同尺寸的三角芳香配体改变了 MOFs 孔径及疏水性,加强了 MOFs 的内部可及性并提供了更多吸附位点,从而提高了对染料木素的吸附效果。PCN-777 对染料木素的吸附机理为金属螯合作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用和疏水相互作用的协同。

**关键词:** 锆基金属有机框架; 染料木素; 三角芳香配体; 孔径; 协同吸附机理

**Abstract: Objective:** To improve the adsorption of genistein by

**基金项目:** 国家“十三五”重点研发计划子课题(编号: 2018YFD0400405)

**作者简介:** 杨湘怡, 女, 长沙理工大学在读硕士研究生。

**通信作者:** 程云辉(1964—), 女, 长沙理工大学教授, 博士。

E-mail: cyh@csust.edu.cn

**收稿日期:** 2023-01-02 **改回日期:** 2024-03-08

zirconium-based metal-organic frameworks (MOFs) with triangle aromatic ligands. **Methods:** Two MOFs (MOF-808 and PCN-777) containing different sizes of triangle aromatic ligands were synthesized by hydrothermal method for adsorption of genistein. The synthesis of MOFs was determined by a series of characterization methods, and the adsorption performance was compared with that of a linear binary carboxylic acid ligand-constructed MOF (UiO-66), to evaluate the effects of pore characteristics, hydrophobicity changes, and other factors on the adsorption performance, and to explore the adsorption mechanism by XPS analysis. **Results:** Compared with linear ligand-constructed UiO-66, the pore sizes of triangular aromatic ligand-constructed MOFs (MOF-808, and PCN-777) increased from 0.65 nm to 1.81 nm and 3.55 nm, respectively, and the water contact angles increased from 47.91° to 110.68° and 128.23°, respectively. The adsorption capacity and adsorption efficiency of genistein in linear ligand-constructed UiO-66 was 40.08 mg/g and 39.98%, respectively, while the adsorption capacity and adsorption efficiency of genistein in MOFs constructed by triangular aromatic ligand (MOF-808, PCN-777) was increased to 61.80 mg/g, 81.75 mg/g and 61.63%, 81.52% respectively. **Conclusion:** Metal-organic frameworks (MOFs) can be used for the adsorption and enrichment of genistein. Compared with linear ligands, the introduction of triangular aromatic ligands with different sizes changes the pore size and hydrophobicity of MOFs, enhances the internal accessibility of MOFs, and provides more adsorption sites, which improves the adsorption effect of genistein. The adsorption mechanism of genistein in PCN-777 is based on the synergistic combination of metal-chelating interactions,  $\pi$ - $\pi$  interactions, and hydrophobic

interactions.

**Keywords:** Zr-based metal-organic framework; genistein; triangle aromatic ligands; pore size; synergistic adsorption mechanism

大豆异黄酮(soy isoflavone, SIF)属于黄酮类化合物,可分为结合型糖苷(糖苷 16.48%、丙二酰糖苷 82.50%、乙酰糖苷 0.81%)和游离型苷元(0.88%)<sup>[1-3]</sup>,共计 12 种。苷元形式的 SIF,如染料木素,具有抗骨质疏松症<sup>[4-5]</sup>、抗癌<sup>[6-7]</sup>、抗氧化<sup>[8-9]</sup>和改善妇女更年期综合征<sup>[10]</sup>等功能,且其在体内更具生理活性<sup>[4,11-13]</sup>。课题组前期基于金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)较大的比表面积、高孔隙率等特点<sup>[14-17]</sup>,合成了 MIL-100(Fe)并在酱油渣中富集染料木素,获得了 51.81 mg/g 的可观吸附量<sup>[18]</sup>。MIL-100(Fe)是一款三角芳香配体(均苯三甲酸)铁基 MOF,拥有直径 0.6, 0.9 nm 两种尺寸的孔窗以及孔径分别为 2.4, 2.7 nm 的两种笼状孔<sup>[19]</sup>,而染料木素分子的尺寸为 1.3 nm × 0.6 nm × 0.2 nm(图 1)<sup>[18]</sup>,在两个方向上与 MOF 的孔窗大小适配,表明染料木素分子可以固定在 MIL-100(Fe)的孔窗上或通过其稍大的孔窗进入笼状孔内部,与之发生金属螯合作用<sup>[18]</sup>。大多数 MOFs 为微孔或微一介孔材料<sup>[20]</sup>,考虑到 MOF 孔径、孔窗的增大可以为被吸附物质在吸附过程中带来可及性、提高效率,且笼状孔的内部空间增大也可以提供更大的吸附面积进而提升吸附量,因此,通过该途径构建更大孔径和孔笼的 MOF 可以提高对染料木素的富集效率。

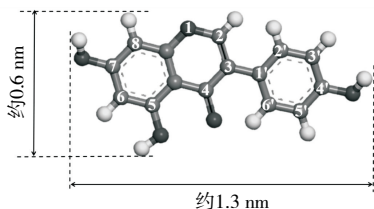


图 1 染料木素的结构尺寸<sup>[18]</sup>

Figure 1 Structure and size of genistein (1.3 nm × 0.6 nm × 0.2 nm)

以锆金属盐合成的 Zr-MOFs 是公认安全且稳定的高吸附性能材料,选择不同链长尺寸的配体可调节 MOF 最终的孔径大小。但对于线性配体来说,随着链长的增长,可能会导致配体刚性不足、框架不稳定,同时会存在结构相互渗透等问题,从而无法达到增大孔径和孔笼的预期效果,若采用合适的刚性配体,如三角芳香配体,可以避免这一问题,适当增加三角方向上的链长,可形成更大的笼状孔。研究拟选择两款不同尺寸刚性三角芳香配体,三角方向链长因苯环的增多而增长(图 2),调控 Zr-MOFs 的孔径、 $\pi$ - $\pi$  相互作用位点和疏水特性,与基于线性配体的 Zr-MOF 即 UiO-66 进行对比,将其应用于染料木素的

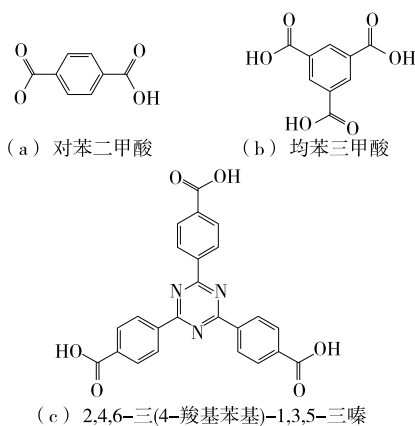


图 2 线性及三角芳香配体结构

Figure 2 Structure of liner and triangle aromatic ligands

吸附,以吸附能力为指标,验证孔径、孔窗及疏水强度对吸附效果的影响,并通过 XPS 分析吸附机理,以期获得最优吸附剂并为今后研究吸附性能的提升提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

乙醇、对苯二甲酸、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二乙基甲酰胺、乙酸、三氟乙酸、丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙醇、乙腈:色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲酸:色谱纯,天津市光复精细化工研究所;

染料木素:分析纯,英国 Fluorochem 公司;

染料木素标准品:色谱纯,坛墨质检科技股份有限公司;

八水合二氯化锆、1,3,5-苯三甲酸、2,4,6-三(4-羧基苯基)-1,3,5-三嗪:98%,麦克林试剂有限公司。

### 1.2 主要仪器设备

电子分析天平:FA2004N 型,上海精密科学仪器有限公司;

箱式电阻炉:202-2A 型,北京科伟永兴仪器有限公司;

高效液相色谱仪:Waters 2695 型,美国 Waters 公司;

真空干燥箱:DZF-6021 型,上海一恒科学仪器有限公司;

超声波清洗器:KQ5200B 型,昆山市超声仪器有限公司;

台式高速离心机:TG16-WS 型,湘仪离心机仪器有限公司;

傅里叶红外光谱仪:Nicolet 6700 型,美国 Thermo 公司;

X 射线光电子能谱仪:Escalab 250Xi 型,美国 Thermo 公司;

纳米粒度电位仪:NanoBrook 90PlusZeta 型,美国布鲁克海文仪器公司;

场发射扫描透射电子显微镜: Tecnai F20 型, 美国 FEI 公司;

X 射线衍射仪: X'Pert Pro 型, 荷兰 PANalytical 公司;

全功能型多用气体吸附仪: 3Flex 型, 美国 Micromeritics 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 Zr-MOFs 合成

(1) UiO-66 合成: 在文献[21]的基础上稍作调整, 将 3 250 mg 碱式氧化锆和 1 200 mg 对苯二甲酸配体溶解于 60 mL 乙酸和 60 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)混合物中, 于 150 mL 四氟反应釜内胆中超声溶解 20 min。混合物于 120 °C 加热 24 h, 冷却, 获得的白色粉末产物即 UiO-66, 用 DMF 和乙醇分别洗涤 3 次, 150 °C 真空干燥 12 h, 获得 UiO-66 备用。

(2) MOF-808 合成: 在文献[22-23]的基础上进行调整, 将 266.7 mg 碱式氧化锆和 183.3 mg 1,3,5-苯三甲酸配体溶解于 33.33 mL DMF 和 33.33 mL 甲酸混合物中, 于 100 mL 特氟龙内胆高压反应釜中超声溶解, 100 °C 加热 48 h, 冷却, 获得的白色粉末产物即 MOF-808, 用 DMF 洗涤 3 次, 再用丙酮洗涤 3 次, 150 °C 真空干燥 24 h, 获得 MOF-808 备用。

(3) PCN-777 合成: 参照文献[24]。

#### 1.3.2 Zr-MOFs 表征

(1) 透射电子显微镜(TEM)表征: 将 MOF 材料分别溶解于乙醇, 分散附着在双面碳支持膜铜网上, 制备用于透射电镜表征的样品。用透射电子显微镜观察材料的形貌并获取纳米晶尺寸。

(2) 傅里叶红外光谱(FT-IR)表征: 采用傅里叶红外光谱仪进行粉末样品的红外测定。

(3) X 射线粉末衍射(XRD)分析: 通过 X 射线粉末衍射仪(扫描范围 5°~50°, 扫描步长 0.02°)进行分析。

(4) BET 比表面积测试: 样品于 60 °C 真空干燥 12 h, 通过气体吸附仪获取 N<sub>2</sub> 吸附/解吸曲线, 计算分析材料的比表面积及孔径大小。

(5) X 射线光电子能谱(XPS)分析: 采用 X 射线光电子能谱仪分析材料吸附染料木素前后的 X 射线光电子能谱, 主要元素 C、O、Zr、N(PCN-777)。

#### 1.3.3 染料木素吸附试验

(1) 染料木素的高效液相检测: 色谱柱型号为 SunFire<sup>®</sup> C<sub>18</sub> (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流动相采用体积分数 0.1% 甲酸—水溶液(A)和乙腈(B); 流速 1 mL/min; 紫外检测波长 260 nm; 进样量 10 μL; 柱温 30 °C; 等度洗脱时, V<sub>A相</sub>: V<sub>B相</sub> 为 1:1。准确称取 10.20 mg 染料木素于烧杯中, 加入 62.5% 无水乙醇(HPLC)溶解, 定容至 100 mL, 配制染料木素标准品母液。取染料木素标准品母液用 62.5% 无水乙醇(HPLC)稀释成质量浓度分别为

20, 40, 60, 80, 100 mg/L 的染料木素标准品溶液, 按高效液相色谱法检测不同质量浓度的染料木素并获得染料木素标准曲线。

(2) 批量吸附试验: 分别准确称取 60 mg 不同种类 MOF 材料于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 体积分数为 25% 的乙醇配制的染料木素溶液(吸附溶液), 混匀, 超声 20 min, 振荡吸附 3 h, 8 000 r/min 离心 5 min, 取上清液用乙醇稀释, 通过高效液相色谱法测定稀释液中染料木素质量浓度。分别按式(1)、式(2)计算吸附量和吸附率。

$$Q = \frac{V_0(C_0 - C_1)}{W}, \quad (1)$$

$$E = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

*Q*——吸附量(吸附平衡时吸附在 1 g MOF 上的染料木素质量), mg/g;

*E*——吸附率(吸附平衡时吸附的染料木素百分比), %;

*C*<sub>0</sub>——吸附前溶液染料木素质量浓度, mg/L;

*C*<sub>1</sub>——吸附平衡时上清液中染料木素质量浓度, mg/L;

*V*<sub>0</sub>——吸附溶液体积, L;

*W*——MOF 用量, g。

1.3.4 数据处理与分析 采用 Origin Pro 2021 软件绘图, 使用 Statistix 9.0 进行试验数据的单因素方差分析(ANOVA), 当效果显著时, 通过最小显著性差异法(LSD)进行事后多重比较, 显著性水平为 0.05, 采用 Materials Studio 软件分析计算晶体结构和模拟 XRD 数据, 采用 Avantage 软件进行 XPS 数据处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MOF 材料的表征

由图 3 可知, 线性配体合成的 UiO-66 粒径最小, 为 140 nm; 拥有三角芳香配体的 MOF-808 粒径稍大, 为 658 nm; 而 PCN-777 由于配体尺寸的进一步增大, 成晶粒径达 1 267 nm, 合成的 MOF-808 和 PCN-777 均呈八面体形状, 形貌、尺寸均与文献[23, 25]的结果一致, 初步表明 MOFs 制备成功。UiO-66、MOF-808 和 PCN-777 的结晶峰均与模拟峰匹配, 与文献[26-29]的结果一致, 说明材料具有较好的晶型。

UiO-66、MOF-808 以及 PCN-777 样品在 550, 660, 658 cm<sup>-1</sup> 处均新出现了一个属于 Zr—O 键的振动峰<sup>[30-31]</sup>, 而配体和金属盐的红外图谱中并无此峰, 说明 Zr 与配体成功配位。此外, UiO-66 在 1 800 ~ 1 300 cm<sup>-1</sup> 处的峰归因于苯环中的不同羧酸基团的振动拉伸; MOF-808 在 1 620, 1 380 cm<sup>-1</sup> 附近的峰是羧酸盐的不对称和对称伸缩振动峰; 1 575, 1 440 cm<sup>-1</sup> 附近的峰

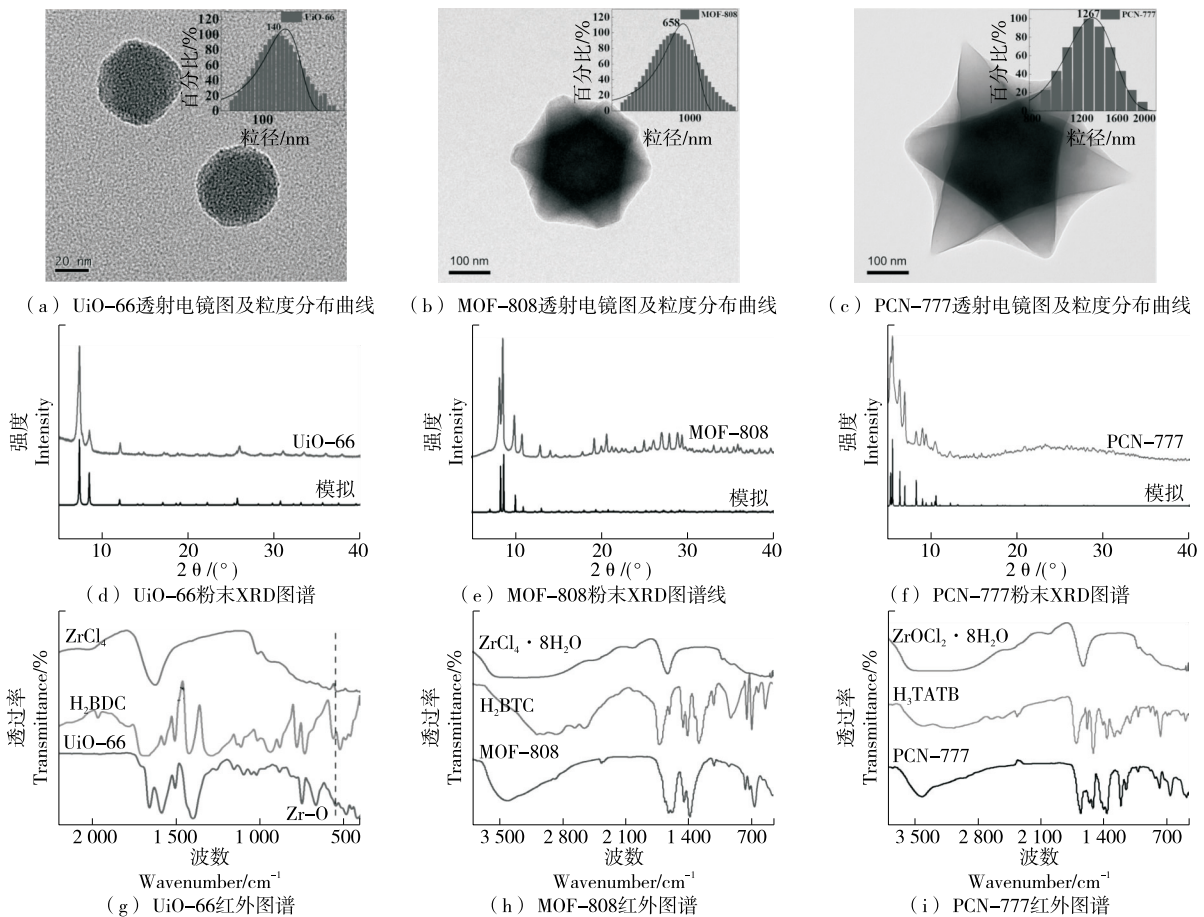


图3 3种Zr-MOFs的表征图

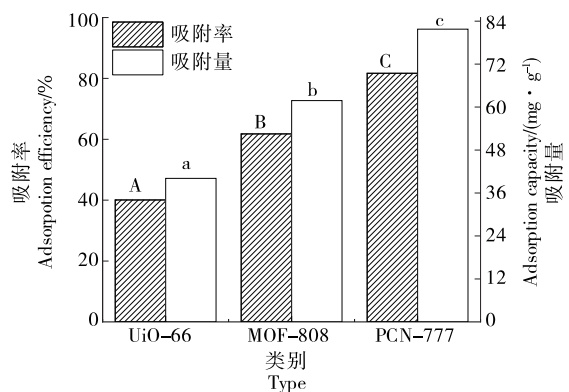
Figure 3 Characterization of three Zr-MOFs

来自苯环产生的振动峰<sup>[32-33]</sup>。PCN-777在 $1655\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带归因于C=O伸展振动; $1520\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归因于三嗪环的特征吸收<sup>[34]</sup>,以上均表明配体已参与合成。 $1359, 1403\text{ cm}^{-1}$ 处的峰代表羧酸基团的C—O变形振动<sup>[35]</sup>,而 $828, 770\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别归因于苯环上的C—H变形振动和平面振动<sup>[35]</sup>。

综上,Zr金属中心与对苯二甲酸、均苯三羧酸、2,4,6-三(4-羧基苯基)-1,3,5-三嗪配位,成功制备了UiO-66、MOF-808和PCN-777。

## 2.2 吸附性能

由图4可知,3种Zr-MOFs在相同条件下对染料木素的吸附效果存在显著差异( $P < 0.05$ )。由线性配体合成的UiO-66对染料木素的吸附量为 $40.08\text{ mg/g}$ ,吸附率为 $39.97\%$ ,三角方向配体构筑的MOF-808和PCN-777的吸附量分别为 $61.80, 81.75\text{ mg/g}$ ,吸附率分别为 $61.63\%, 81.52\%$ 。PCN-777对染料木素的吸附能力可达到UiO-66的2.04倍,MOF-808的1.32倍。3种Zr-MOFs具有相同的金属中心,由于配体不同,形成了不同的拓扑结构,具备不同的孔隙特征,同时,由于配体中的



同一指标字母不同表示差异显著( $P < 0.05$ )

图4 3种Zr-MOFs对染料木素的吸附效果  
Figure 4 Genistein adsorption performance of three Zr-MOFs ( $P < 0.05$ )

苯环数量不同,使MOF的疏水性质也有差异,而染料木素分子自身的辛醇/水分配系数(XLogP<sub>3</sub>)为2.7,表明具有较强的疏水性<sup>[36]</sup>,在吸附过程中可能存在 $\pi-\pi$ 相互作用和疏水相互作用,因此推测在孔隙特征和疏水性两个方面可以解释这种吸附能力的差异。

### 2.3 吸附机理

MOF 此类多孔材料在吸附中的优势在于大比表面积和孔体积,孔隙特征与吸附效果密切相关,同时,若能充分利用内部空腔,可能发生特定的主-客体相互作用,进而扩大吸附容量、巩固动态吸附效果,尤其是染料木素的 A、B 环可与 MOFs 配体上的苯环因  $\pi-\pi$  堆叠作用而产生吸附效果<sup>[18]</sup>。结合图 5 和表 1 可知,由三角芳香配体构筑的 MOFs 具备有利于吸附的孔隙特征。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类标准,PCN-777 的  $N_2$  吸附解吸曲线为 IV 型吸附等温线,由于出现了 H2 型

回滞环,表明其具有介孔性质<sup>[37-38]</sup>,而且 PCN-777 的孔径大小主要集中在 3.55 nm,对应着笼状孔的孔径,其微孔孔径均在 0.10 nm 以上。PCN-777 表现出最有益于吸附的高比表面积、大孔径和大孔径。MOF-808 也拥有较大的比表面积,但略低于 PCN-777,孔容为  $0.86 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,其孔径达到了 1.81 nm。线性配体构筑的 UiO-66 的比表面积最小,仅  $325.87 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔径比文献<sup>[39]</sup>的略高,可能是由于高温活化充分去除了配位溶剂和水,扩大了孔隙。综上,3 种 Zr-MOFs 对染料木素的吸附效果与孔隙数呈正相关。

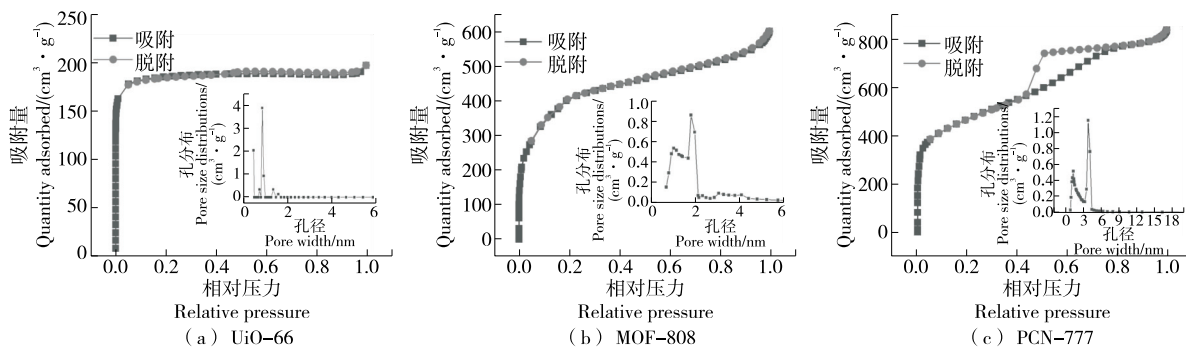


图 5 3 种 Zr-MOFs 的  $N_2$  吸附解吸及孔径分布曲线

Figure 5  $N_2$  adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of Zr-MOFs

表 1 3 种 Zr-MOFs 的孔隙特征

Table 1 Pore property of three Zr-MOFs

MOF 种类	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/nm
UiO-66	325.87	0.50	0.65
MOF-808	1 414.99	0.86	1.81
PCN-777	1 586.64	1.15	3.55

通过查询剑桥晶体数据库中公开发表的 3 款 Zr-MOFs 的结构文件获得 3 款 Zr-MOFs 的结构数据,根据文献<sup>[40]</sup>和 Materials Studio 的计算测量,由于配体长度和大小不同,导致 MOFs 生成的孔窗大小具有差异,其中 UiO-66 的孔窗为 0.6 nm,而 MOF-808 和 PCN-777 的分别为 1.4、3.1 nm (图 6)。染料木素分子长为 1.3 nm,宽为 0.6 nm,则理论上染料木素分子只能通过 MOF-808 和 PCN-777 的孔窗进入孔隙内部,进而利用内部吸附位点和空间。结合 MOF-808 和 PCN-777 的孔径数据,MOF-808 的笼状孔径小于 PCN-777,则 MOF-808 内部空间也小于 PCN-777。

为了进一步验证染料木素分子在 PCN-777 孔隙内部实现吸附的机理,考察了 PCN-777 在吸附染料木素前后的 XPS 图谱,结果如图 7 所示。吸附染料木素后,  $C 1s$  高分辨率 XPS 谱中出现了新的  $\pi-\pi$  特征峰,表明吸附过程有  $\pi-\pi$  相互作用的参与<sup>[41]</sup>,同时可以观察到  $C-N/C=N$  峰面积比的减小和峰位的偏移,结合  $N 1s$

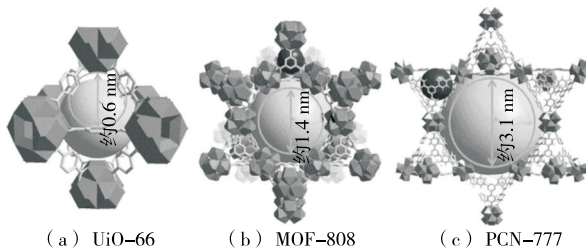


图 6 3 种 Zr-MOFs 的笼状孔结构及孔窗尺寸

Figure 6 Cage pore structures and window sizes of Zr-MOFs

图谱中峰的偏移,共同说明染料木素分子与配体上的三嗪环平面发生了  $\pi-\pi$  相互作用。在  $O 1s$  的 XPS 图谱中也可以观察到由于染料木素的加入和  $\pi-\pi$  相互作用带来的影响,  $C=O$  的峰位明显出现了位移。同时,  $Zr-OH$  的峰面积比减小,而  $Zr-O$  的峰面积比增大,由于 PCN-777 的  $Zr_6$  团簇属于不饱和配位,团簇与 6 个羧酸盐配位,同时会留下 6 个与  $-OH$  或水配位的空位置,且全部指向介孔笼内<sup>[24]</sup>,而  $-OH$  或水较容易被取代<sup>[42]</sup>,因此这可能是由于染料木素进入介孔笼取代了末端  $-OH$ ,由分子中的潜在位点(酚羟基和酮)与  $Zr$  发生了金属螯合作用,因此  $Zr(IV)$  峰强度降低,且峰位发生了偏移。

染料木素分子自身具有疏水性,可以通过疏水作用实现与疏水性材料的吸附<sup>[18]</sup>,而 MOFs 也因配体芳香苯环数量上的差异而表现出不同程度的疏水性质,因此,测

试3种Zr-MOFs水接触角以考察其疏水性质,结果如图8所示。由图8可知,3种Zr-MOFs的疏水性大小为PCN-777>MOF-808>UiO-66,MOF-808和PCN-777表现出疏水性质,而UiO-66属于亲水性材料<sup>[43]</sup>,故对于染料木素的吸附效果远低于其他两种材料。因此在疏水性

的贡献上,PCN-777也更占优势。

### 3 结论

研究成功制备了两种含不同尺寸三角芳香配体的稳定锆基金属有机框架(Zr-MOFs、MOF-808和PCN-777)

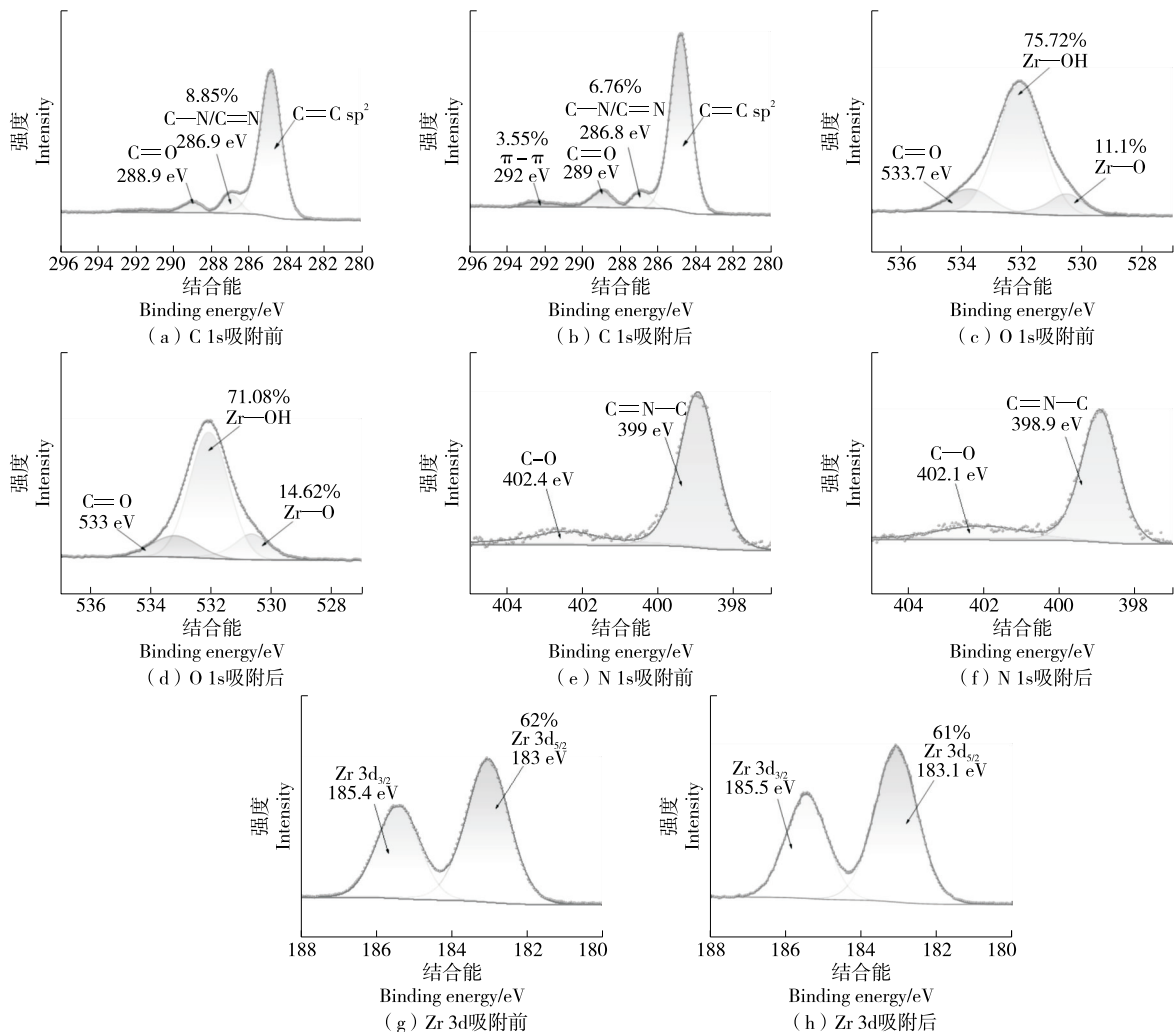


图7 PCN-777 吸附染料木素前后的高分辨率XPS图谱

Figure 7 XPS patterns of PCN-777 before and after genistein adsorption

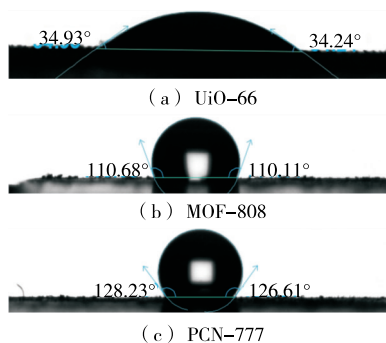


图8 3种Zr-MOFs的水接触角

Figure 8 Water contact angles of Zr-MOFs

用于吸附染料木素。由于配体尺寸的增大和配体上苯环数量的增多,PCN-777具备更大孔道和孔径,使得金属有机框架内部的可及性增强,疏水性同步增加,对染料木素的吸附量为81.748 mg/g,吸附率为81.52%,其吸附机理为金属螯合作用、 $\pi-\pi$ 相互作用以及疏水相互作用的协同。MOF-808也表现出良好的吸附性能(61.802 mg/g、61.63%),对比线性二元羧酸配体的UiO-66有显著提升。综上,适当增大金属有机框架的配体尺寸可在不损害框架刚性的前提下扩大孔隙,充分利用孔窗和孔径的优势提高吸附性能;利用苯环数量的改变,调控框架疏水性和 $\pi-\pi$ 相互作用位点,有利于染料木素的吸附。研究重

点考察了 PCN-777 对染料木素的吸附机理,发现金属团簇的不饱和配位会为吸附带来增益,金属螯合在吸附过程中发挥了重要作用,后续可加深对金属有机框架的改性研究,进一步优化吸附条件。

### 参考文献

- [1] AZAM M, ZHANG S, ABDELGHANY A M, et al. Seed isoflavone profiling of 1 168 soybean accessions from major growing ecoregions in China [J]. *Food Research International*, 2020, 130: 108957.
- [2] YUN P S, KWANG K J, HYE K E, et al. Comparison of 12 isoflavone profiles of soybean (*Glycine max* (L.) Merrill) seed sprouts from three different countries[J]. *Korean Journal of Crop Science*, 2018, 63(4): 360.
- [3] 罗诗华, 王逸轩, 崔波, 等. 纳米固相萃取剂分离纯化黄酮类化合物的研究进展[J]. *食品与机械*, 2022, 38(5): 202-209.
- LUO S H, WANG Y X, CUI B, et al. Research progress on separation and purification of flavonoids by nano- solid- phase extractant[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(5): 202-209.
- [4] AYA K, MANA Y, AKI F, et al. Genistein inhibits chondrogenic differentiation and mineralization of ATDC5 cells[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2021, 566: 123-128.
- [5] XIANG J C, PEI L X. The articular cartilage preservative effects of genistein in an experimental model of knees osteoarthritis [J]. *Applied Physiology, Nutrition, and Metabolism*, 2021, 46 ( 11 ): 1 331-1 336.
- [6] YA Y Y, YAN W X, QIAN Z, et al. Soy isoflavone genistein inhibits hsa\_circ\_0031250/miR-873-5p/FOXM1 axis to suppress non-small-cell lung cancer progression[J]. *Iubmb Life*, 2020, 73(1): 92-107.
- [7] HSIEH P L, LIAO Y W, HSIEH C W, et al. Soy isoflavone genistein impedes cancer stemness and mesenchymal transition in head and neck cancer through activating miR-34a/RTCB axis[J]. *Nutrients*, 2020, 12(7): 1 924.
- [8] PANIAGUA P R, REYES C S, MARTÍNEZ C C, et al. Cellular protection induced by genistein in mouse and its antioxidant capacity[J]. *Pharmacognosy Magazine*, 2019, 15( 66 ): 520-526.
- [9] RAJAEI S, ALIHEMMATI A, ABEDELAHI A. Antioxidant effect of genistein on ovarian tissue morphology, oxidant and antioxidant activity in rats with induced polycystic ovary syndrome[J]. *International Journal of Reproductive BioMedicine*, 2019, 17(1): 11-22.
- [10] VILLA P, AMAR I D, BOTTONI C, et al. The impact of combined nutraceutical supplementation on quality of life and metabolic changes during the menopausal transition: A pilot randomized trial[J]. *Archives of Gynecology and Obstetrics*, 2017, 296(4): 791-801.
- [11] ZHAO Y T, WANG P, SANG S M, et al. Genistein inhibits protein glycation in healthy and pre-obese mice treated with high-fat diet via trapping and activating the detoxification pathways of methylglyoxal [J]. *Current Developments in Nutrition*, 2021, 5 (S2): 387.
- [12] CHEN X, XIE J Y, TAN Q Q, et al. Genistein improves systemic metabolism and enhances cold resistance by promoting adipose tissue beiging [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2021, 558: 154-160.
- [13] KURREY K, PARAMANIK V. Genistein enhances expression of extracellular regulated kinases ( ERK ) 1/2, and learning and memory of mouse[J]. *International Brain Research Organization Neuroscience Reports*, 2021, 10( 1 ): 90-95.
- [14] LI B, WEN H M, CUI Y, et al. Emerging multifunctional metal-organic framework materials [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28 (40): 8 819-8 860.
- [15] YANG S, LI X, ZENG G, et al. Materials institute lavoisier (MIL) based materials for photocatalytic applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 438: 213874.
- [16] WU L, LI Y, FU Z Y, et al. Hierarchically structured porous materials: Synthesis strategies and applications in energy storage [J]. *National Science Review*, 2020, 7(11): 1 667-1 701.
- [17] CAI G, YAN P, ZHANG L, et al. Metal-organic framework-based hierarchically porous materials: Synthesis and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(20): 12 278-12 326.
- [18] CHENG Y, LUO S, HUANG F, et al. Separation of soy isoflavones from soy sauce residue by MIL-100 ( Fe ) [J]. *Journal of Chromatography B-analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2022, 1 209: 123431.
- [19] KHOLDEEVA O A, SKOBELEV I Y, IVANCHIKOVA I D, et al. Hydrocarbon oxidation over Fe- and Cr-containing metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101-a comparative study [J]. *Catalysis Today*, 2014, 238: 54-61.
- [20] LYSOVA A A, SAMSONENKO D G, KOVALENKO K A, et al. A series of mesoporous metal-organic frameworks with tunable window sizes and exceptionally high ethane over ethylene adsorption selectivity [ J ]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(46): 20 561-20 567.
- [21] ZHUANG S, CHENG R, WANG J. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 354-362.
- [22] CHANG P H, CHEN C Y, MUKHOPADHYAY R, et al. Novel MOF-808 metal-organic framework as highly efficient adsorbent of perfluorooctane sulfonate in water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623: 627-636.
- [23] LI Q, ZHAO W, GUO H, et al. Metal-organic framework traps with record-high bilirubin removal capacity for hemoperfusion therapy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 25 546-25 556.
- [24] FENG D, WANG K, SU J, et al. A highly stable zeotype mesoporous zirconium metal-organic framework with ultralarge pores [ J ]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(1): 149-154.
- [25] PARK J M, JHUNG S H. CO<sub>2</sub> adsorption at low pressure over polymers-loaded mesoporous metal organic framework PCN-777: Effect of basic site and porosity on adsorption[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 42: 101332.
- [26] VALADI F M, SHAHSAVARI S, AKBARZADEH E, et al.

- Preparation of new MOF-808/chitosan composite for Cr (VI) adsorption from aqueous solution: Experimental and DFT study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 288: 119383.
- [27] CHO K H, CHITALE S K, KIM S J, et al. Adsorptive removal of nerve-agent simulant with zirconium-based metal-organic frameworks modified by hydrophobic monocarboxylic acids [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 285: 61-69.
- [28] ZHAO Y, ZHAO H, ZHAO X, et al. Synergistic effect of electrostatic and coordination interactions for adsorption removal of cephalexin from water using a zirconium-based metal-organic framework[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 256-263.
- [29] GULCAY-OZCAN E, IACOMI P, KO Y, et al. Breaking the upper bound of siloxane uptake: Metal-organic frameworks as an adsorbent platform[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9 (21): 12 711-12 720.
- [30] DU X D, YI X H, WANG P, et al. Robust photocatalytic reduction of Cr (VI) on UiO-66-NH<sub>2</sub> (Zr/Hf) metal-organic framework membrane under sunlight irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 393-399.
- [31] ZHANG X, YANG Y, LU X, et al. Adsorption/desorption kinetics and breakthrough of gaseous toluene for modified microporous-mesoporous UiO-66 metal organic framework [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 140-150.
- [32] LUO H B, REN Q, WANG P, et al. High proton conductivity achieved by encapsulation of imidazole molecules into proton-conducting MOF-808 [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 9 164-9 171.
- [33] XU J, LIU J, LI Z, et al. Optimized synthesis of Zr (iv) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(10): 4 092-4 099.
- [34] LIU H, XU C, LI D, et al. Photocatalytic hydrogen production coupled with selective benzylamine oxidation over MOF composites[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57 (19): 5 379-5 383.
- [35] KRUGER M, REINSCH H, INGE A K, et al. Effect of partial linker fluorination and linker extension on structure and properties of the Al-MOF CAU-10 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 249: 128-136.
- [36] ISRAELI-LEV G, PITCHKHADZE M, NEVO S, et al. Harnessing proteins to control crystal size and morphology, for improved delivery performance of hydrophobic bioactives, using genistein as a model[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 97-107.
- [37] TANHAEI M, MAHJOUR A R, SAFARIFARD V. Energy-efficient sonochemical approach for the preparation of nanohybrid composites from graphene oxide and metal-organic framework[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 102: 185-191.
- [38] OTTER D, MONDAL S S, ALREFAI A, et al. Characterization of an isostructural MOF series of imidazolate frameworks potsdam by means of sorption experiments with water vapor[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2021, 11(6): 1 400.
- [39] JIN L, QIN Q, DONG L, et al. Study of the cycloaddition of CO<sub>2</sub> with styrene oxide over six-connected spn topology MOFs (Zr, Hf) at room temperature[J]. *Chemistry*, 2021, 27(60): 14 947-14 963.
- [40] 周帆. 多级孔 UiO-66 和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的合成、表征及性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2018: 27.  
ZHOU F. Synthesis, characterization and properties of hierarchical UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub> [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018: 27.
- [41] LIN Z J, ZHENG H Q, ZENG Y N, et al. Effective and selective adsorption of organoarsenic acids from water over a Zr-based metal-organic framework[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122196.
- [42] DERIA P, MONDLOCH J E, TYLIANAKIS E, et al. Perfluoroalkane functionalization of NU-1000 via solvent-assisted ligand incorporation: synthesis and CO<sub>2</sub> adsorption studies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(45): 16 801-16 804.
- [43] 骆永伟. Zr 基吸气剂的制备与吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2022: 27.  
LUO Y W. Study on the preparation and adsorption properties[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2022: 27.

(上接第 17 页)

- [21] 宣文芳. 水蜜桃精酿啤酒酿造工艺优化及其品质分析[D]. 扬州: 扬州大学, 2022: 34.  
XUAN W F. Study on brewing process optimization and flavor quality analysis of peach craft beer [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022: 34.
- [22] LU Y, CHOI B, NYLANDER T, et al. Surface rheology and morphology of beer protein and iso humulone at air-liquid surface [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108: 105897.
- [23] 于洪梅, 赵寿经, 王妮. 低双乙酰啤酒酵母菌种的诱变及对啤酒酿造的影响[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2021, 51(5): 1 919-1 925.  
YU H M, ZHAO S J, WANG N. Screening of brewer's yeast with low yield of higher alcohols and the effect on beer brewing technology [J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2021, 51(5): 1 919-1 925.
- [24] 龚霄, 陈廷慧, 胡小军, 等. 基于 GC-IMS 技术的百香果果啤风味分析[J]. *食品与机械*, 2022, 38(11): 46-52, 75.  
GONG X, CHEN T H, HU X J, et al. Flavor analysis of passion beer based on GC-IMS technology[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38 (11): 46-52, 75.
- [25] 邓倩. 小麦啤酒中主要有机酸构成及影响因素研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2020: 31-50.  
DENG Q. Research on the compositions and influencing factors of main organic acids in wheat beer[D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2020: 31-50.