

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.08.013

多孔有机笼配体的合成及催化性能研究

蔡 粤, 何 涛, 方蔚伟

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要:文章通过两步反应简单高效地制备出目标多孔有机笼 RCC3, 将其作为配体和 CuBr₂ 配位构建多孔有机笼配合物 RCC3@Cu。采用 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和电喷雾电离质谱(electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS)表征 RCC3@Cu 的结构与组成, 结果表明, RCC3@Cu 配位稳定, 有望用于介导原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)。采用 RCC3 配体介导甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ATRP, 2 h 其转化率达到 80%, 聚合物分散性指数(polymer dispersity index, PDI)为 1.15; 最终转化率为 98.5%, PDI 为 1.16。聚合动力学显示 RCC3 介导的 ATRP 为近似一级反应动力学, 符合活性聚合特征。该文研究 RCC3 配体介导不同类型单体的聚合, 验证了 RCC3 配体具有单体泛用性。研究结果表明, RCC3 体可有效应用于 ATRP 催化, 有进一步研究价值。

关键词:分子笼; 多孔有机笼(POCs); 原子转移自由基聚合(ATRP); 催化剂; 活性聚合

中图分类号: O631.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2024)08-1094-06

Synthesis and catalytic performance of porous organic cages

CAI Yue, HE Tao, FANG Weiwei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this paper, the target porous organic cages(POCs) RCC3 was simply and efficiently synthesized through a two-step reaction, which was used as a ligand to coordinate with CuBr₂ to construct a POCs complex RCC3@Cu. The X-ray diffraction(XRD) and electrospray ionization mass spectrometry(ESI-MS) were used to characterize the structure and composition of RCC3@Cu. It was conformed that RCC3@Cu was a copper complex with stable coordination structure and was expected to be used to mediate atom transfer radical polymerization(ATRP). RCC3 was employed as a ligand for ATRP of methyl methacrylate(MMA), the conversion rate would achieve up to 80% in 2 h, and the polymer dispersity index(PDI) was 1.15; the final conversion rate could reach 98.5%, and the PDI was 1.16. The polymerization kinetics showed that RCC3-mediated ATRP was approximate to the first-order reaction kinetics, which accorded with the characteristics of living polymerization. Monomer versatility of RCC3 was further demonstrated by the ATRP of various monomers. The results showed that RCC3 ligand can be effectively applied to ATRP catalysis and it is worth further research.

Key words: molecular cages; porous organic cages(POCs); atom transfer radical polymerization(ATRP); catalyst; living polymerization

0 引 言

金属有机笼(metal organic cages, MOCs)和

多孔有机笼(porous organic cages, POCs)等分子笼(molecular cages)是由前体小分子通过共价键或配位键组成的本征分子内孔的一类新型多孔材

收稿日期:2021-12-03;修回日期:2022-02-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22171067)

作者简介:蔡 粤(1996—),男,湖北黄石人,合肥工业大学硕士生;

何 涛(1975—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者, E-mail: taohe@hfut.edu.cn.

料,其中 POCs 由文献[1]在 2009 年提出,并引发广泛关注。POCs 不仅具有其他纳米孔材料的高比表面积、高孔隙率的特点,还具有可通过调节前驱体结构有效调节分子内孔形状和大小的特点^[2],同时更具有不同于常规孔材料的优异溶解性^[3]。这些特点使多孔有机笼在气体分离^[4]、主客体识别^[5]、无机纳米封装^[6]、有机催化^[7]等方面具有广泛应用。依托多孔有机笼的独特物理化学性质,开发多孔有机笼的其他可能应用领域,既有理论价值又有一定的应用价值。

可逆-失活自由基聚合(reversible-deactivation radical polymerization, RDRP)是一类用于合成可明确定义的聚合物技术,具有适用单体广泛、反应温和的特点^[8];而原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)又是 RDRP 中应用最为广泛的聚合技术之一^[9]。ATRP 体系的可逆-失活平衡,由过渡金属催化剂和配体组成的过渡金属配合物催化体系维持,不同的催化体系可以直接影响体系的聚合速度和控制性。在近 30 年的发展中,铜基催化体系因其优异的催化性能在各种过渡金属催化体系中脱颖而出^[10]。使用不同的配体,铜基催化体系的催化性能具有很大的差异,已经报道的数十种用于铜基催化剂的小分子配体,其活性跨越十几个数量级,因此开发新的 ATRP 配体依旧是目前 ATRP 的研究热点^[11]。使用多孔材料催化体系介导 ATRP 也有许多文献报道,文献^[12]可以介导亲核单体聚合的铜基 MOFs 材料等,但目前关于使用多孔有机笼作为配体介导 ATRP 的研究很少。因此,使用制备合成简单、可设计性强的多孔有机笼作为配体用于 ATRP 催化,对目前的 ATRP 催化体系有理论补充价值。

本文通过两步反应合成目标多孔有机笼 RCC3^[13],将其作为配体与卤代铜盐构建催化体系催化模型单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ATRP,验证其 ATRP 催化性能。使用 RCC3 催化不同类型单体的 ATRP,以考察 RCC3 催化体系的单体泛用性。同时通过 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和电喷雾电离质谱(electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS)表征 RCC3@Cu 配合物的结构与性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

均苯三甲醛(纯度 97%)、(1*R*, 2*R*)-(-)-1,

2-环己二胺(纯度 98%)、三氟乙酸(纯度 99%)、无水硫酸镁(AR)、溴化亚铜(纯度 99.99%)、溴化铜(纯度 99.95%)、苯甲醚(Anisole)(AR)、*N*, *N*-二甲基甲酰胺(纯度 99.8%),均购于 Aladdin; 2-溴异丁酸乙酯(EtBriB)(纯度 98%),购于百灵威科技;二氯甲烷(DCM)(AR)、无水乙醇(AR)、三氯甲烷(AR)、甲醇(AR)、硼氢化钠(AR),均购于国药集团化学试剂有限公司。以上药品均直接使用,无需另外纯化。甲基丙烯酸甲酯(MMA)(纯度 99.5%)、丙烯酸甲酯(MA)(AR)、苯乙烯(St)(纯度 99%),均购于 Aladdin,通过中性氧化铝柱过滤除去阻聚剂后使用;*N*-异丙基丙烯酰胺(Nipam)(纯度 98%),购于 TCI,通过在正己烷中重结晶提纯后使用。

采用安捷伦 VNMR S600 型核磁共振氢谱仪(proton nuclear magnetic resonance, ¹H NMR)进行核磁测试;采用日本理学 D/MAX2500VL/PC 转靶 X 射线衍射仪进行 XRD 测试;采用赛默飞世尔 Vanquish Q Exactive Plus 型四级杆静电场轨道阱质谱联用仪进行 ESI-MS 测试;采用岛津 GPC-20A 型凝胶渗透色谱仪进行凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)测试。

1.2 实验

1.2.1 多孔有机笼 CC3-R 的制备

参考文献^[14],将 0.5 g (3.08 mmol)均苯三甲醛加入平底反应瓶中,在其上铺展 10 mL DCM;然后加入 10 μL 的三氟乙酸作为亚胺合成的催化剂;最后缓慢加入 10 mL 含有 0.5 g (4.46 mmol) (1*R*, 2*R*)-(-)-1,2-环己二胺的 DCM 溶液。将反应瓶密封并常温静置反应 7 d,可以观察到白色半透明晶体从瓶壁析出。用 200 mL 体积比 95 : 5 的无水乙醇与 DCM 混合溶液洗涤晶体,然后在真空下干燥至恒重,得到多孔有机笼 CC3-R。

1.2.2 多孔有机笼 RCC3 的制备

参考文献^[13],取 0.5 g (0.45 mmol) CC3-R 用 25 mL 体积比 1 : 1 的三氯甲烷与甲醇混合溶液在圆底烧瓶中搅拌至溶液变澄清;加入 0.5 g (13.2 mmol)硼氢化钠并室温搅拌反应 12 h;再加入 1 mL 水淬灭反应,并继续搅拌 12 h。在真空中除去溶剂,并用 50 mL 氯仿溶解出有机相;之后用水萃取有机相 3 次,每次 100 mL;用无水硫酸镁干燥有机相后在真空下除去溶剂干燥至恒重,即得目标多孔有机笼 RCC3 产物。将目标产物用氘代氯仿稀释后采用 ¹H NMR 表征其结构,使用氯仿稀释后采用 ESI-MS 表征其分子量。多

孔有机笼的结构及合成路径如图 1 所示。

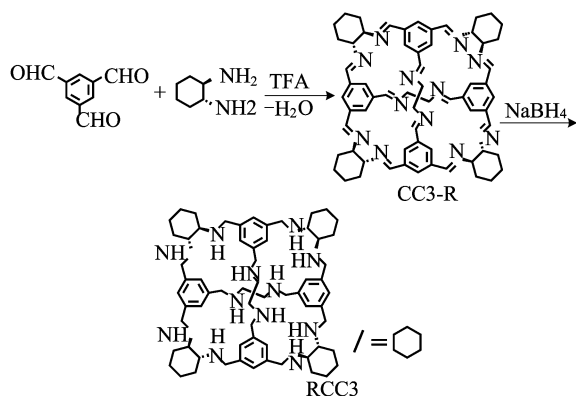


图 1 多孔有机笼 RCC3 的合成路径

1.2.3 多孔有机笼配合物的制备

将 22.8 mg (0.02 mmol) RCC3 和 4.5 mg (0.02 mmol) CuBr_2 加入到 5 mL 甲醇中, 超声使其完全溶解后, 静置 1 h, 使其充分配位; 再使用乙醚扩散法使配合物缓慢从甲醇溶液中析出, 72 h 后收取配合物固体, 使用乙醚洗涤固体后, 在真空下干燥至恒重, 得到多孔有机笼配合物 RCC3@Cu 。

1.2.4 ATRP 实验

将 3.6 mg (0.025 mmol) CuBr_2 和 28.5 mg (0.025 mmol) RCC3 加入到 Schlenk 反应管中, 加入 795 μL (7.5 mmol) 的 MMA 和 795 μL 的 Anisole 作为溶剂; 进行 3 次标准 freeze-pump-thaw 循环除去氧气后, 使用气密注射器加入 11 μL (0.075 mmol) 的引发剂 EtBriB, 并在 70 $^\circ\text{C}$ 下反应 2 h; 反应结束时, 使用 DCM 稀释反应混合物, 并通过碱性氧化铝柱去除催化剂, 在浓缩后的反应混合物中加入大量甲醇后沉淀出粗产物, 反复沉淀 3 次后得到最终聚合物产物。将反应混合物稀释在氘代氯仿中, 使用 ^1H NMR 表征反应转化率; 使用 GPC 表征聚合物数均分子量 M_n 及聚合物分散性指数 (polymer dispersity index, PDI)。其他投料比例和单体的聚合实验均按上述步骤进行。

1.3 表征与测试

1.3.1 ESI-MS 测试

称取不同摩尔比的 RCC3 和 CuBr_2 , 加入甲醇溶解, 静置 1 h, 使其配位充分; 然后在赛默飞世尔 Vanquish Q Exactive Plus 型四级杆静电场轨道阱质谱联用仪上进行 ESI-MS 测试。

1.3.2 GPC 测试

将聚合物产品用 HPLC 级四氢呋喃 (THF)

溶解为 1 mg/mL 的溶液, 然后通过 0.22 μm 有机滤膜过滤, 在岛津 GPC-20A 型凝胶渗透色谱仪上进行 GPC 测试。测试方法如下: 柱温为 50 $^\circ\text{C}$, 流动相为 THF, 流速为 1.0 mL/min, 使用 RID 折光检测器。通过不同分子量的窄分布 PMMA 标准物质校正结果, 得出聚合物产品的数均分子量 M_n 和 PDI。

2 结果与讨论

2.1 RCC3@Cu 配合物的表征

2.1.1 多孔有机笼 RCC3 的结构表征

根据上述步骤合成了目标多孔有机笼 RCC3, 采用 ^1H NMR 和 ESI-MS 对其结构及分子量进行分析。 ^1H NMR 谱图如图 2 所示, ESI-MS 谱图如图 3 所示。

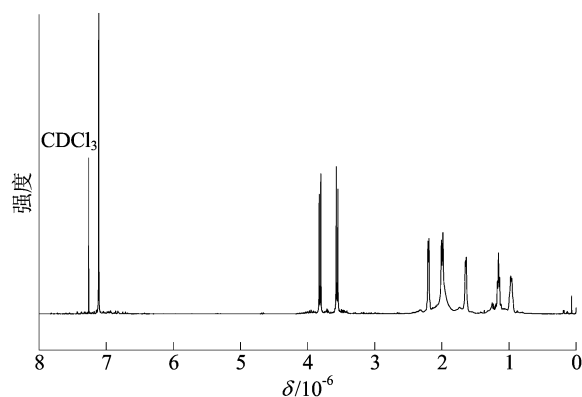


图 2 多孔有机笼 RCC3 的 ^1H NMR 谱图

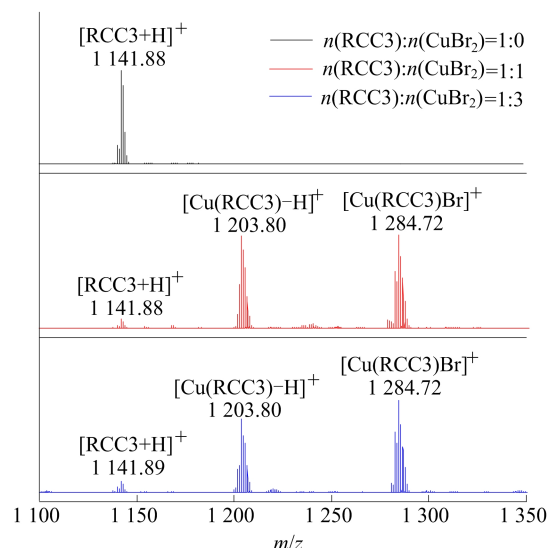


图 3 不同摩尔比 RCC3 与溴化铜配合物的 ESI-MS 谱图

从图 2 可以归属出 RCC3 的主要氢质子的化学位移, δ 为 7.11×10^{-6} 处表示苯环上 (Ar-H) 的质子峰; δ 为 3.80×10^{-6} 、 3.57×10^{-6} 处表示苜

基位(Ar—CH₂—N)的质子峰; δ 为 2.18×10^{-6} 处表示环己烷上次甲基(N—CH—C₂)的质子峰, δ 为 $0.96 \times 10^{-6} \sim 1.98 \times 10^{-6}$ 处归属于环己烷上亚甲基(C—CH₂—C)的质子峰。

由图 3 可知,RCC3 多孔有机笼在 ESI+模式下的 m/z 为 1 141. 88。该¹H NMR 图谱与文献[13]中报道的 RCC3 核磁图谱符合,且根据质谱得出的分子量与结构吻合,表明 RCC3 目标多孔有机笼合成成功。

2.1.2 多孔有机笼及其配合物的 XRD 表征

对合成的多孔有机笼 CC3-R、RCC3、RCC3 配合物 RCC3@Cu 进行 XRD 表征,XRD 图谱如图 4 所示。

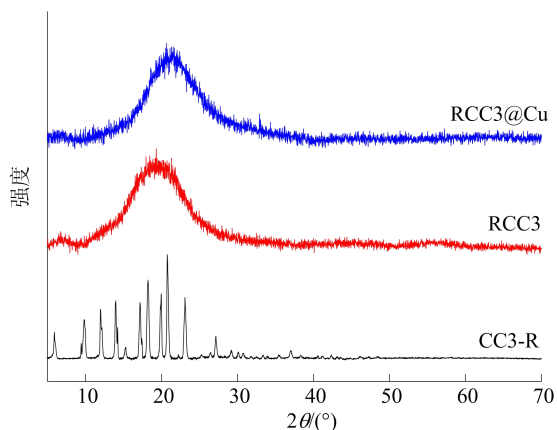


图 4 多孔有机笼及其配合物的 XRD 图谱

由图 4 可知:CC3-R 具有结晶结构,与文献[15]报道的结果相符,归因于亚胺的刚性键撑起分子笼的四面体结构;从 CC3-R 还原至 RCC3,结晶结构消失,变成无定形态固体,XRD 上表现为

$10^\circ \sim 30^\circ$ 的大宽峰,这是由于亚胺结构单元被还原后,变成柔性的碳氮单键,导致分子笼内部空腔坍塌;RCC3 配位上溴化铜后,XRD 依旧表现出 $10^\circ \sim 30^\circ$ 的大宽峰,说明配位溴化铜后,RCC3 依旧保持完整的分子结构和堆叠方式;同时 XRD 图谱中未见新的衍射峰,说明在 $n(\text{RCC3}) : n(\text{CuBr}_2) = 1 : 1$ 时 CuBr_2 完全配位到 RCC3 上,而不以游离态出现^[7]。

2.1.3 多孔有机笼及其配合物的 ESI-MS 分析

使用 ESI-MS 表征配合物的组成^[16],多孔有机笼及其配合物的 ESI-MS 谱图如图 3 所示。

通过 XRD 发现,RCC3@Cu 配合物为无定形态,则无法通过单晶衍射确定配合物结构,因此本文通过 ESI-MS 表征配合物的配位数。从图 3 可以看出:RCC3 在 ESI-MS 中出现 1 141. 88 的分子离子峰,为 RCC3 加上 H⁺ 的峰,与 RCC3 的分子量匹配;当 $n(\text{RCC3}) : n(\text{CuBr}_2)$ 为 1 : 1 时,1 203. 80 的峰为 RCC3 络合一个 Cu²⁺ 然后失去一个 H⁺,1 284. 72 为 $[\text{Cu}(\text{RCC3})\text{Br}]^+$,说明此时二价铜和 RCC3 的配位数为 1;当 $n(\text{RCC3}) : n(\text{CuBr}_2)$ 为 1 : 3 时,即 CuBr_2 大大过量,依旧形成配位数为 1 的配合物。

通过 XRD 和 ESI-MS 分析可知,RCC3 和 CuBr_2 可以形成具有配位稳定的过渡金属配合物,有望用于 ATRP 催化。

2.2 RCC3 介导的 ATRP 实验

2.2.1 不同实验条件下介导 MMA 的 ATRP

本文在不同实验条件下进行 RCC3 介导的 ATRP,溶剂与单体体积比为 1 : 1,其他具体反应条件及实验结果见表 1 所列。

表 1 不同实验条件下介导 MMA 的 ATRP 聚合条件及实验结果

实验号	温度/°C	$n(\text{单体}) : n(\text{引发剂}) : n(\text{配体}) : n(\text{Cu})$	溶剂	时间/h	转化率/%	理论 M_n	实际 M_n	PDI
1	60	100 : 1 : 0.10 : 0.10	苯甲醚	4	57	5 700	7 300	1.15
2	70	100 : 1 : 0.10 : 0.10	苯甲醚	4	63	6 300	9 000	1.12
3	70	100 : 1 : 0.33 : 0.33	苯甲醚	2	80	8 000	11 300	1.15
4	70	100 : 1 : 0.33 : 1.00	苯甲醚	2	69	6 900	12 400	1.20
5	70	100 : 1 : 0.33 : 0.33	DMF	2	91	9 100	12 900	1.20
6	70	100 : 1 : 0.33 : 0.33	苯甲醚	16	98	9 800	15 200	1.16

从表 1 实验 1 和实验 2 可以看出,从 60 °C 提升到 70 °C,同样的反应时间下转化率变高,同时 PDI 变窄,但是理论分子量和实际分子量相差较大,因此考虑提高 RCC3 和 CuBr 催化剂的物质的量。由表 1 实验 2~实验 4 可知, $n(\text{引发剂}) : n(\text{配体}) : n(\text{Cu}) = 1 : 0.33 : 0.33$ 时,在 2 h 转

化率可以达到 80%,同时理论分子量和实际分子量偏差较小,PDI 也可以控制在 1.15。从表 1 实验 3 和实验 5 可以看出,使用低极性溶剂苯甲醚虽然聚合速度比使用高极性溶剂 DMF 稍慢,但聚合控制性更好。如果接受较差的控制性,DMF 可以在相同时间达到更高的转化率。同时表 1 中

实验 6 的反应时间长表明,该体系可以接近完全转化的聚合 MMA,同时在转化率很高的情况下,依旧保持良好的控制性。

2.2.2 RCC3 介导 MMA 的 ATRP 聚合动力学

根据 2.2.1 筛选的条件,选择表 1 中实验 3 的条件进行动力学分析,结果如图 5 所示。

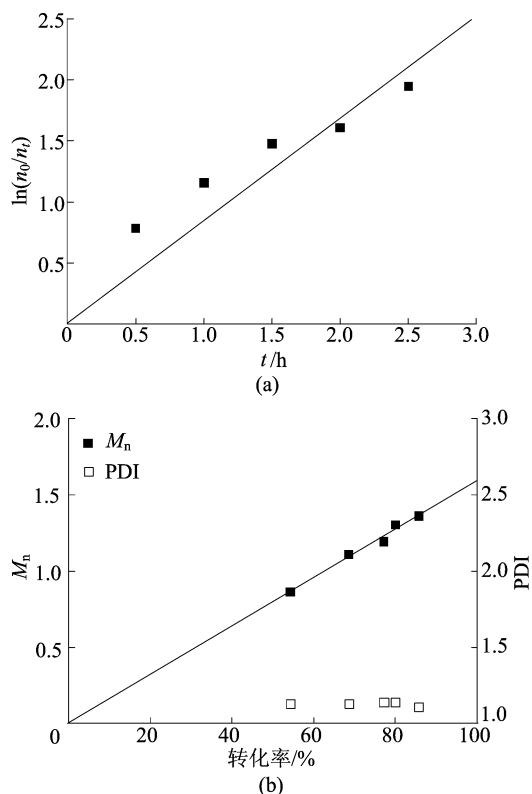


图 5 MMA 的聚合动力学分析

从图 5a 可以看出,时间在 0~2.5 h 范围内,

转化率与时间的关系基本符合近似一级动力学。从图 5b 可以看出,转化率与数均分子量基本呈线性关系,引发效率为 61.5%;引发效率略低于表 1 中实验 3,可以归因于扩大体系容量进行动力学实验时导致的 RCC3 配体扩散受限。同时不同转化率下 PDI 都可以控制在小于 1.15。根据以上动力学数据说明 RCC3 介导的 ATRP 符合活性聚合特征。

2.2.3 RCC3 介导不同单体的 ATRP

为验证 RCC3 作为配体的单体泛用性,本文进行 RCC3 介导不同单体的 ATRP 实验。实验结果见表 2 所列。

考察一个配体的单体泛用性,通常要尝试甲基丙烯酸甲酯类单体、丙烯酸甲酯类单体和苯乙烯类单体;本文分别选择 MMA、MA、St 作为模型单体。从表 2 实验 1~实验 3 可以看出:选择合适的实验条件,并反应至最终转化率,以观察 RCC3 介导各类型单体的最终聚合控制效果;无论是 MMA、MA 还是 St 都可以通过 RCC3 介导的 ATRP,得到与理论分子量接近且分子量分布窄(<1.20)的聚合物。

本文选择 Nipam 作为丙烯酰胺类单体的模型单体,在 ATRP 中丙烯酰胺类单体通常需要强配体以抵消丙烯酰胺单体对铜的竞争配位作用,从表 2 实验 4 可以看出,RCC3 配体的 PDI 依旧小于 1.20,说明 RCC3 具有一定的配体强度,以介导丙烯酰胺类单体的聚合。根据以上数据可知 RCC3 具有良好的单体泛用性,且可以介导具有配位能力的单体的聚合。

表 2 RCC3 介导不同单体的 ATRP 聚合结果

实验号	单体	$n(\text{单体})/n(\text{引发剂})$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h	转化率/%	理论 M_n	实际 M_n	PDI
1	MMA	100	70	16	98	9 800	15 200	1.16
2	MA	100	25	16	64	5 500	6 000	1.17
3	St	100	70	12	60	6 200	4 500	1.18
4	Nipam	200	25	4	75	17 000	24 100	1.19

3 结 论

1) 本文通过两步反应合成目标多孔有机笼 RCC3,反应条件温和、高效、无需复杂后处理。首先,以 RCC3 作为配体,构建配合物 RCC3@Cu ,并通过 XRD 和 ESI-MS 表征其组成与结构,发现 RCC3@Cu 配位数为 1,配位结构稳定。

2) 使用 RCC3 配体介导模型单体 MMA 的

ATRP,结果表明:该配体具有很好的聚合控制性;不同实验条件对该配体介导聚合结果具有影响;通过聚合动力学发现反应过程为近似一级反应动力学,符合活性聚合特征。

3) 本文研究了不同类型模型单体的聚合,证明 RCC3 配体具有单体泛用性。RCC3 多孔有机笼配体能有效用于 ATRP 催化,且合成简单、易于大量合成,具有进一步的研究价值和应用价值。

[参 考 文 献]

- [1] TOZAWA T, JONES J T A, SWAMY S I, et al. Porous organic cages [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(12): 973-978.
- [2] 李阳雪, 张巍, 刘智, 等. 环糊精的金属有机框架材料作为模板制备多孔有机笼[J]. *化学学报*, 2015, 73(6): 641-645.
- [3] HASELL T, COOPER A I. Porous organic cages: soluble, modular and molecular pores [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(9): 16053.
- [4] LIU M, ZHANG L, LITTLE M A, et al. Barely porous organic cages for hydrogen isotope separation [J]. *Science*, 2019, 366(6465): 613-620.
- [5] SONG J, ARATANI N, SHINOKUBO H, et al. A porphyrin nanobarrel that encapsulates C₆₀ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(46): 16356-16357.
- [6] SUN J K, ZHAN W W, AKITA T, et al. Toward homogenization of heterogeneous metal nanoparticle catalysts with enhanced catalytic performance: soluble porous organic cage as a stabilizer and homogenizer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(22): 7063-7066.
- [7] YANG X, SUN J K, KITTA M, et al. Encapsulating highly catalytically active metal nanoclusters inside porous organic cages [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(3): 214-220.
- [8] CORRIGAN N, JUNG K, MOAD G, et al. Reversible-deactivation radical polymerization (controlled/living radical polymerization): from discovery to materials design and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 111: 101311.
- [9] BRAUNECKER W A, MATYJASZEWSKI K. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives [J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(1): 93-146.
- [10] RIBELLI T G, LORANDI F, FANTIN M, et al. Atom transfer radical polymerization: billion times more active catalysts and new initiation systems [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2019, 40(1): 1800616.
- [11] ENCISO A E, LORANDI F, MEHMOOD A, et al. p-Substituted tris(2-pyridylmethyl)amines as ligands for highly active atp catalysts: facile synthesis and characterization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(35): 14910-14920.
- [12] LEE H C, FANTIN M, ANTONIETTI M, et al. Synergic effect between nucleophilic monomers and Cu(II) metal-organic framework for visible-light-triggered controlled photopolymerization [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(21): 9445-9455.
- [13] LIU M, LITTLE M A, JELFS K E, et al. Acid-and base-stable porous organic cages: shape persistence and pH stability via post-synthetic "tying" of a flexible amine cage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(21): 7583-7586.
- [14] BRIGGS M E, COOPER A I. A perspective on the synthesis, purification, and characterization of porous organic cages [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(1): 149-157.
- [15] BUSHELL A F, BUDD P M, ATTFIELD M P, et al. Nanoporous organic polymer/cage composite membranes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(4): 1253-1256.
- [16] XU X, BAO C, HONG M, et al. A tripodal heptadentate Schiff base as an active ligand for atom transfer radical polymerization [J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(39): 6356-6364.

(责任编辑 闫杏丽)

(上接第 1093 页)

- [10] ZHAO B, ZHAO Y Q, WANG J M. New stability forecasting model for goaf slope based on the AHP-TOPSIS theory [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2021, 14(1): 1-12.
- [11] MALCZEWSKI J, RINNER C. Multicriteria decision analysis in geographic information science [M]. New York: Springer, 2015: 113-121.
- [12] ZELENY M. Multiple criteria decision making [M]. New York: McGraw Hill, 1982: 98-109.
- [13] JOCE M C P, LUCIEN D. A multiple criteria decision-making approach to GIS based land suitability evaluation [J]. *International Journal of Geographical Information Systems*, 1993, 7(5): 407-424.
- [14] HWANG C L, YOON K. Multiple attribute decision making: methods and applications [M]. Berlin: Springer, 1981: 112-126.
- [15] SIMONOVIC S P. A spatial multi-objective decision-making under uncertainty for water resources management [J]. *Journal of Hydroinformatics*, 2005, 7(2): 117-133.
- [16] 殷坤龙, 朱良峰. 滑坡灾害空间区划及 GIS 应用研究 [J]. *地学前缘*, 2001, 8(2): 229-284.
- [17] 孙强, 张泰丽, 伍剑波, 等. 基于 GIS 与层次分析法的龙溪流域滑坡风险评价 [J]. *华东地质*, 2018, 39(3): 227-233.

(责任编辑 吴 亮)