

摘要

手性是自然界中的一种常见现象，与 MOFs 相比，手性 MOFs 具有 MOFs 的优势，同时又具有独特的手性，因此它具有很好的应用前景。选择稳定的、不易产生消旋的手性配体是合成手性 MOFs 的关键。樟脑酸是一类具有良好手性的配位物，它的两侧都有一个羧基，能很好地与金属离子配合。两种不同的手性物质的物理化学特性十分相近，但现有的分离方法仍然存在分离时间长、操作复杂等问题。针对一些 MOFs 的形状不规则和稳定性差等缺点，本论文建议采用 MOFs 和其它基底材料进行复合。其中， SiO_2 就是一类很好的复合材料。 SiO_2 具有均匀的形态，且具有较多的羟基，容易被修饰，从而为其提供了一个有效的反应位置。 SiO_2 复合材料不但具有优良的 MOFs 特性，还由于添加了 SiO_2 基底材料，使其表面形态得到了改善，使其更易于进行手性拆分。

因此，以 SiO_2 为基底的手性金属-有机框架复合材料对于手性拆分具有优异前景。本课题主要工作如下：

1、以 Zn^{2+} 作为金属离子，樟脑酸(D-cam)为手性配体，2-甲基咪唑(MIM)为辅助配体，制备了新型手性 MOFs: $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ ，并对其进行以下研究：利用红外和电镜测试分别对产物进行了结构表征和表面形貌观察；利用粉末 XRD 衍射仪确定了结构的准确性，结果表明 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 被成功制备。通过热重分析，发现其具有良好热稳定性，适合应用于大部分的分离场所。

2、以 Zn^{2+} 作为金属离子，樟脑酸(D-cam)为手性配体，2-甲基咪唑(MIM)为辅助配体，通过原位合成的方法在羧基改性的硅球表面合成了 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ ，并对其进行以下研究：利用红外和电镜测试分别对产物进行了结构表征和表面形貌观察；利用粉末 XRD 衍射仪确定了结构的准确性，结果表明硅球上 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 被成功制备。通过热重分析，发现其具有良好热稳定性，适合应用于大部分的分离场所。

3、研究了 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 与 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的动力学吸附行为，并且发现均对 L-苯丙氨酸的吸附过程较为符合二级动力学模型，说明其吸附过程存在较为复杂的作用。对 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 及 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 进行选择吸附性能的研究，发现其均对 L-苯丙氨酸具有特异选择识别性。对 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 及 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 进行拆分性能的研究，随着时间

的推移 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 及 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 均特异性选择吸附 L-苯丙氨酸，证明 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 及 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 均对 DL-苯丙氨酸具有一定的拆分能力，可用于 DL-苯丙氨酸对映体的分离。通过解吸附实验和二次吸附实验的结果，都印证了 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 及 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 均对苯丙氨酸是化学吸附。

关键词：金属-有机框架复合材料；手性拆分；D-樟脑酸；特异性吸附

目录

摘要.....	
ABSTRACT.....	
第一章 绪 论.....	1
1.1 手性及手性分离与识别.....	1
1.2 金属-有机框架材料及手性金属-有机框架材料	1
1.2.1 金属-有机框架材料.....	1
1.2.2 手性金属-有机框架材料.....	1
1.2.3 手性 MOFs 的合成进展.....	2
1.2.4 手性 MOFs 的应用	7
1.3 金属有机框架复合材料.....	10
1.3.1 金属有机框架复合材料的种类	10
1.3.2 金属有机框架复合材料的应用	14
1.4 本课题的设想和主要研究工作	18
第二章 基于 D-樟脑酸的手性金属-有机框架材料 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 的制备及性能研究.....	21
2.1.1 实验试剂.....	21
2.1.2 实验仪器.....	21
2.2 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 的合成及表征	22
2.2.1 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 的制备	22
2.2.2 红外光谱分析.....	22
2.2.3 场发射扫描电镜分析	22
2.2.4 EDS 表征	23
2.2.5 热重分析.....	23
2.3 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 对 L-苯丙氨酸吸附及拆分性能测试	23
2.3.1 紫外吸收工作曲线.....	23
2.3.2 吸附动力学研究.....	23
2.3.3 等温吸附研究.....	24
2.3.4 吸附选择性能的研究.....	24
2.3.5 手性拆分性能研究.....	24
2.3.6 解吸附实验	25
2.4 结果与讨论.....	25
2.4.1 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 的红外表征分析.....	25
2.4.2 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 的形貌表征分析	26
2.4.3 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 的 EDS 元素分析.....	27
2.4.4 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 的热重分析	27
2.5 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 的性能测试分析	28
2.5.1 苯丙氨酸紫外工作曲线拟合	28
2.5.2 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 的吸附动力学研究	29
2.5.4 $Zn_2(MIM)_2(D\text{-cam})$ 的选择性吸附分析	31

2.5.5 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的手性拆分性能分析	33
2.5.6 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的解吸附研究分析	35
2.6 本章小结	36
第三章 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 制备及性能研究	39
3.1.1 实验试剂	39
3.1.2 实验仪器	40
3.2 微米硅球表面 $\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的合成及表征	40
3.2.1 微米硅球表面预处理及改性	41
3.2.2 微米硅球氨基化处理	41
3.2.3 微米硅球羧基化处理	41
3.2.4 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的制备	42
3.2.5 红外光谱分析	42
3.2.6 场发射扫描电镜分析	42
3.2.7 粉末 XRD 分析	42
3.2.8 EDS 表征	42
3.2.9 热重分析	42
3.3 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 对 L-苯丙氨酸吸附及拆分性能测试	43
3.3.1 吸附动力学研究	43
3.3.2 等温吸附研究	43
3.3.3 吸附选择性能的研究	43
3.3.4 手性拆分性能的研究	43
3.3.5 解吸附实验	43
3.4 结果与讨论	44
3.4.1 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的红外表征分析	44
3.4.2 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的 XRD 表征分析	45
3.4.3 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的形貌表征分析	45
3.4.4 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的 EDS 元素分析	46
3.4.5 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的热重分析	47
3.4.6 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的吸附动力学分析	47
3.4.7 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的等温吸附分析	49
3.4.8 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的吸附选择性能分析	50
3.4.9 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的手性拆分性能的研究	52
3.4.10 $\text{SiO}_2@\text{Zn}_2(\text{MIM})_2(\text{D-cam})$ 的解吸附性能的研究	54
3.5 本章小结	55
第四章 全文总结	57
参考文献	59
致谢	65

第一章 绪 论

1.1 手性及手性分离与识别

我们把一个对象称为“手性^[1]的”，正如我们的左右手看上去很相似，但又不完全一样。手性是自然界的基本属性，广泛存在于自然界的物质中，比如具有 L-构型的天然氨基酸（甘氨酸无手性碳除外）、具有 D-构型的核糖以及右旋的 DNA^[2]等，由此可见手性在生命过程中发挥着不可或缺的作用。

在化学中，具有手性的化合物与其对映异构体互为镜像却无法重合^[3]。对映手性化合物，尤其是与人体密切相关的手性药物，其化学特性和作用机理各不相同，对应物的作用机理也各不相同，对人体的毒性也各不相同，因而对映异构体的分离与识别就极为重要^[4-5]。近年来，为提高手性分离识别效率和适用范围，手性金属有机骨架材料因其独特的物理化学特性被应用于识别分子、不对称催化、对映异构体分离等领域，并成为广泛关注的研究热点。

1.2 金属-有机框架材料及手性金属-有机框架材料

1.2.1 金属-有机框架材料

金属-有机框架材料（Metal-Organic Frameworks），简称 MOFs，它的研究可以从 1990 年代早期 Hoskins 和 Robson^[6-7]开始，他们就配位聚合物、配位网络以及金属-有机结构物质的分类问题提供了一套术语、定义。配位网络是配合物的一个子集，而 MOFs 则是配合网络的另一部分，即具有潜在孔洞的有机配体的配位网络。MOFs 必须符合的一个准则是，它含有潜在的孔隙，但是不能通过物理方法来测定孔隙率和其它性质。简单地说，MOFs 是一维、二维或三维结构，其与有机配体配位的金属或原子簇组成。结果表明：MOFs 具有高的孔隙率、有序的孔道结构、可调节的孔径、较大的比表面积、多种合成方法和可再生性，因而在气体吸附、气体储存、气体分离、催化剂等领域^[8-12]得到了广泛的应用。目前已有许多 MOFs 的合成方法有：蒸发-溶剂法、扩散法、水热法或溶剂热法、超声法、微波法等，扩散法可以分为气相扩散法、液相扩散法、凝胶扩散法等，而大多数 MOFs 都是水热法或溶剂热法^[13]。

1.2.2 手性金属-有机框架材料

相对于 MOFs，手性金属-有机骨架的合成过程中，手性配体合成不易，相关试剂价格昂贵，合成过程容易发生变构，产物难以分离和去除。以上原因导

致手性 MOFs 的数目要比 MOFs 少得多。在手性催化 MOFs 上, 首次获得了以 Zn^{2+} 作为金属离子, D-酒石酸作为手性配体的 POST-1 $\{[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})(1\text{-H})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 12\text{H}_2\text{O}\}$ ^[14], 并在此基础上进行了改良, 获得了一系列具有手性 MOFs 的网状结构, 并在对映体的催化研究中取得了很大的进步。第一次提出了由 Aoyama^[15]等以硝酸镉和 5-(9-蒎基嘧啶)为原料制备的光学纯手性 MOFs。在对映体分离上, 已成功地实现了从 R/S-环氧丙烷的左、右旋对映体分离得到的纯手性分子筛 SU-32^[16]。

传统的手性鉴别方法包括蛋白质型、环糊精型、纤维素型、淀粉型和手性冠醚类。手性 MOFs 相对于常规的手性分离和鉴定材料而言, 具有更多的优点: (1)手性 MOFs 的分子结构丰富, 能够适应不同结构的手性化合物的分离需要。(2)利用有机结构单元, 可以调整手性 MOFs 骨架的规整孔径。(3)通过构造结构单元或功能分子, 可以调控手性 MOFs 的亲水性和疏水性。(4)更多的手性功能基团可以被引入到手性 MOFs 的结构骨架中。因此, 研制出一种能实现工业化生产和应用的新型手性 MOFs, 并将其用于对映体的分离与鉴定。

1.2.3 手性 MOFs 的合成进展

手性 MOFs 能够在手性均匀的条件下形成具有手性识别功能的空腔, 用于对映体的分离。目前已制备的手性 MOFs 主要包括以下三种: (1)手性配体的手性金属有机骨架; (2)一种手性金属有机框架化合物, 其具有二次构造单元 (SBU); (3)一种手性金属有机框架化合物, 其呈螺旋状结构。手性 MOFs 的合成可以采用手性配体、手性次级结构单元 (SBU)、后修饰、手性模板等手段来实现。

(1) 引入具有光学活性的有机配体

目前, 在手性 MOFs 的制备中, 最常用和最直接的方法是将有机配基直接添加到手性 MOFs 的制备中, 并通过一次合成的方式, 将其直接合成。如氨基酸及其衍生物、异烟酸、樟脑磺酸等, 则是通过将有机配体与金属离子或次要结构相结合, 从而获得均匀的手性 MOFs。

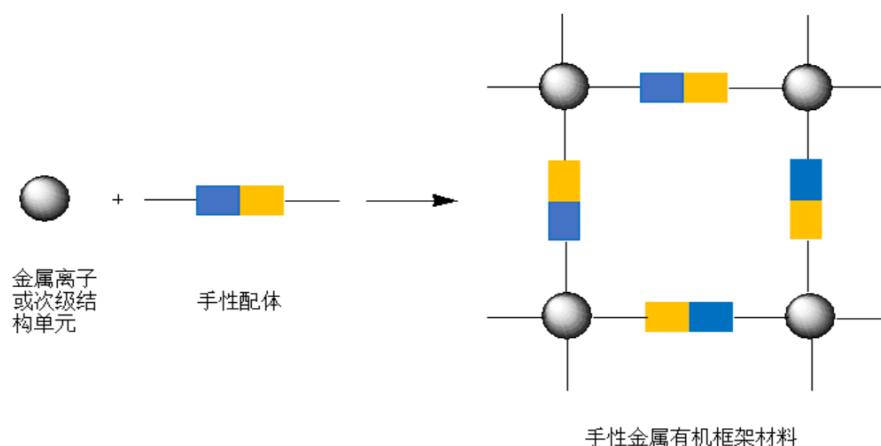


图 1-1 引入手性配体法合成手性 MOFs 示意图

Figure 1-1 Schematic diagram of synthesis of chiral metal-organic framework materials with chiral ligands as skeleton

氨基酸是一种具有手性、活性的氨基和羧酸基团的天然手性，它的结构易于修饰，因此在手性 MOFs 的制备中得到了广泛的应用。Wang^[17]等通过连接铜原子桥和丝氨酸的衍生物，成功地得到了多孔的手性 MOFs。首先对丝氨酸分子进行吡啶修饰，使其与羧酸基结合，再桥接过渡金属离子，从而得到 3 个手性中心的 $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{L}:(\text{S})\text{-3-hydroxy-2-(pyridine-4-ylmethyl-amino)propanoic acid})$ 的二维手性结构。

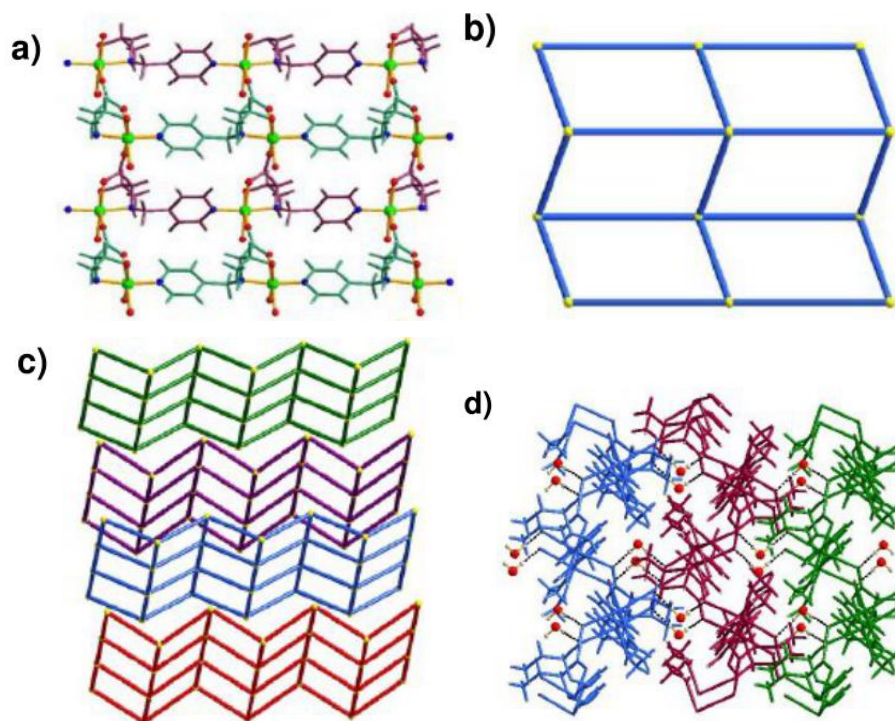


图 1-2 在 c 轴方向的 2D 格子状结构图(a)，简化的 2D 格子状结构图(b)，各层在空间上

平行排列图(c)，三维超分子结构图(d)^[17]

Figure 1-2 2D lattice structure diagram (a), simplified 2D lattice structure diagram (b), parallel arrangement diagram of layers in space (c) and three-dimensional supramolecular structure diagram (d) in the direction of c axis^[17]

张建^[18-21]等以 D-樟脑酸提供手性中心与含氮柔性配体(4,4'-(1,3-丙二基)双吡啶, 4,4'-联吡啶, 2,2'-联吡啶等)合成了十几种二维或者三维的手性 MOFs。

Li^[22]等制备手性金属有机骨架化合物[PMIM][Co₂(D-cam)₂(CH₃COO)]和[BMIM][Mn₂(D-cam)₂(CH₃COO)]·H₂O(PMIM=1-丙基-3-甲基咪唑, D-cam=D-樟脑酸, BMIM=1-丁基-3-甲基咪唑)时, 采用的是离子热法, 其中引入的手性中心是 D-樟脑酸。

(2) 引入手性次级构筑单元(SBU)

由于某些有机配体的刚性较差, 通常难以形成固定的构型, 所以在制备和设计手性 MOFs 时, 必须先将这些刚度相对较低的配体与金属离子结合, 形成零维、一维、二维的结构, 再与刚性的非手性有机配体结合从而制备手性 MOF。

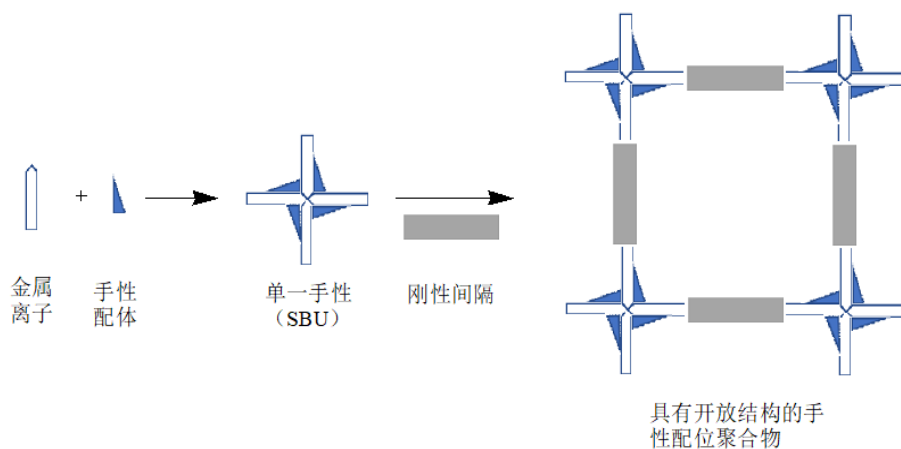


图 1-3 引入次级构筑单元(SBU)来合成手性 MOFs 示意图

Fig. 1-3 Schematic diagram of introducing secondary building blocks (SBU) to synthesize chiral metal-organic framework materials

Dybtsev^[23]等在 2000 年以对苯二甲酸为骨架, 首先用 L-乳酸与 Zn 离子来构建手性次级结构单元, 然后将其与非手性的对苯二甲酸桥连, 成功制备了手性 Zn₂(bdc)(L-lac)(dmf)(bdc=对苯二甲酸, L-lac=L-乳酸, dmf=N,N-二甲基甲酰胺)。其课题组还以 D-酒石酸 (具有光学纯) 的衍生物为原料, 加入硝酸锌合成了 D-POST-1^[9], 它是一个具有二维结构的多孔手性 MOFs。

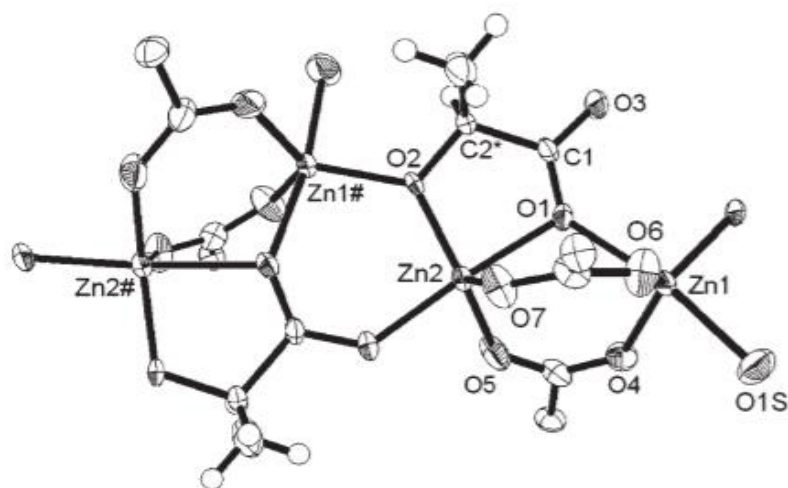


图 1-4 D-POST-1 的 X 射线晶体结构剖面图 (1·DMF) ^[23]

Figure 1-4 X-ray crystal structure profile of D-POST-1(1·DMF)^[23]

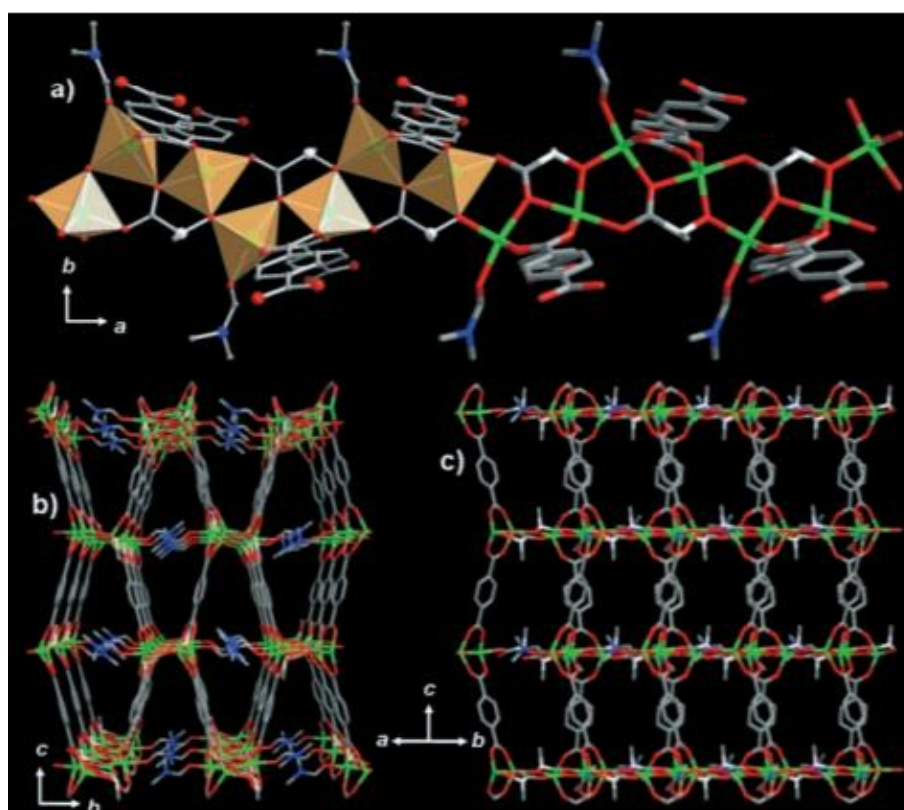


图 1-5 D-POST-1 的一维手性链视图 (球和棒/多面体和线模型; 多面体代表锌配位环境) (a); D-POST-1 沿轴线的结构透视图(b); D-POST-1 在 (110) 平面上的投影(c)^[23]

Figure 1-5 One-dimensional chiral chain view of D-POST-1 (ball and rod/polyhedron and line model; Representing polyhedral zinc coordination environment) (a);D-POST-1 structural

perspective view along the axis (b); Projection of D-POST-1 on the (110) plane (c)^[23]

Tan^[24]等报道了两种采用溶剂热法，分别由 D-丝氨酸或 L-丝氨酸、对苯二甲酸以及 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 N,N-二甲基甲酰胺溶液中合成手性 MOFs，它们显示出同构纳米多孔三维框架，在环境条件下对 CO_2 具有高选择性和 N_2 存储能力。结果表明丝氨酸配体的特殊配位模式及其对 CO_2 吸收的功能。研究结果也说明了具有适当孔径、极性功能基团的柔性骨架材料将成为 CO_2/N_2 分离的理想材料。

Zhang^[25]等在温度为 140°C 下，以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂，将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、4,4'-联苯二甲酸和 L-亮氨酸反应 48 小时后，成功制备出 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cd}(\text{bpdc})_{1.5}] \cdot 2\text{DMA}(\text{bpdc}=4,4'\text{-联苯二甲酸})$ 。研究证明使用手性纳米多孔 MOFs 作为手性固定相，成功地实现了多种对映体的高效液相色谱拆分。

天冬氨酸 ($\text{NH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, aspH_2) 是一种含一个氨基和两个羧基的酸性氨基酸。因为每个功能基团都可以与金属中心相结合，所以天冬氨酸阴离子的配位方式多种多样。它的多用途使得它可以很好地构成一个多孔的金属-有机开放式骨架材料。为了防止不含氨基酸的结构被镍源的反离子模板化，以及防止电荷平衡阴离子堵塞通道，Vaidhyathan^[26]等使用溶剂热法合成的 $\text{Ni}(\text{L-asp}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为阳离子和阴离子的来源可以避免这种情况。然后在甲醇/水混合溶液中与 4,4'-联吡啶反应，于 150°C 下合成 $[\text{Ni}(\text{L-asp})_2(\text{bipy})]\text{guests}(\text{bipy}=4,4'\text{-联吡啶})$ 。

(3) 后修饰法

后修饰技术是将手性元件引入到金属框架材料的孔道和框架中，同时保留了预先装配好的非手性框架结构。该工艺的一个重要优势在于，利用适当的手性催化剂，可以将具有优良的化学和热稳定性的单一结构转变成具有不同结构的手性金属有机多孔材料。后修饰方法可分为两个步骤：一是通过一步制备非手性 MOFs，二是通过改变配体或金属离子簇，将手性分子引入手性化合物，实现了手性 MOFs 的合成。后修饰法不但可以有效地降低手性配体的消旋，而且后修饰的方式多种多样，也为多种手性金属构架的选择提供了新的可能。

MIL 系列可谓是“明星”系列，MIL-28、MIL-79、MIL-80、MIL-96、MIL-100、MIL-101、MIL-102 等^[27-32]都具有独特优秀的特点和性质。其中，Banerjee^[33]等报告了一种新的手性 MOPMs，其在不对称的羟醛缩合反应中表现出明显的催化作用。由于 MIL-101 具备化学和热稳定性结构，大孔（2.9 纳米-3.4 纳米）窗口，金属配位开放的金属配位位置，能将手性的有机配体结合在一起，并且在大部分的有机溶剂和水中都不溶解。另外，由于 L-脯氨酸和它的衍生物是一种不对称的有机催化剂，它能加快多种对映选择性的有机反应，其中包含了在均相反应条件下 C-C 键的羟醛缩合反应和 Michael 反应。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/107034051031006155>