

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.07.014

# 一种手性多孔配位物的合成、结构及性能研究

朱成峰, 胡圆圆, 张阿美, 祝燕青, 邓宁, 李有桂

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**文章以 *L*-苯丙氨酸甲酯和萘-1,5-二磺酰氯为起始原料, 合成一种  $C_2$  对称性的手性桥联配体  $L-H_2$ ; 继而与锌离子通过溶剂热技术制备一种荧光性的多孔手性配合物 1, 其晶体结构通过单晶 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)和荧光光谱等技术进行表征。手性吸附实验证明, 手性配合物 1 能够有效地拆分外消旋的氧化苯乙烯, 获得对映体过量值为 66% 的氧化苯乙烯; 荧光传感实验结果表明, 手性配合物 1 能够有效区分氧化苯乙烯的 2 种异构体, 其荧光更容易被 *R* 构型的氧化苯乙烯对映异构体所淬灭, 被淬灭程度达到 60%。

**关键词:**手性拆分; 配合物; 氧化苯乙烯; 荧光传感

**中图分类号:**O611.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2024)07-0952-05

## Synthesis, structure, and properties of a chiral porous complex

ZHU Chengfeng, HU Yuanyuan, ZHANG Amei, ZHU Yanqing, DENG Ning, LI Yougui

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

**Abstract:** In this study, a chiral bridging ligand  $L-H_2$  with  $C_2$  symmetry was firstly synthesized using *L*-phenylalanine methyl ester and naphthalene-1,5-disulfonyl chloride as the starting reactants. A luminescent chiral porous complex 1 was then prepared through the solvothermal reaction with the obtained chiral ligand and zinc ions. Its crystal structure was characterized by single-crystal X-ray diffraction(XRD), Fourier transform infrared spectrometer(FTIR), and fluorescence spectroscopy. Enantioselective adsorption experiment revealed that chiral complex 1 can effectively resolve racemic styrene oxide, yielding chiral styrene oxide with a value of 66%. Fluorescence sensing experiment proved that chiral complex 1 can effectively distinguish the two enantiomers of styrene oxide, which is evident by the fact that its fluorescence was quenched by 60% with *R*-configuration enantiomer of styrene oxide.

**Key words:** chiral resolution; complex; styrene oxide; fluorescence sensing

## 0 引言

手性作为自然界物质的基本属性之一, 它是指物体本身与其镜像不能通过任何对称操作而重合的特征<sup>[1]</sup>。物质的手性在生命的产生和演变过程中发挥着独特的功能, 例如构成生物体中的核酸、蛋白质以及酶等均具有手性特征<sup>[2-3]</sup>。在生物体系的这种复杂手性环境中, 手性分子(特别是手

性药物分子)的对映异构体与生物体相互作用时, 经常能产生截然不同的物理与化学性质的变化以及生理反应, 20 世纪 50 年代末期在欧美发生的“反应停”事件就是最典型的一个案例<sup>[4-5]</sup>。因此, 快速地识别和拆分手性分子的异构体成为手性科学与技术领域研究的持续焦点之一<sup>[6-8]</sup>。

手性金属-有机配合物晶态材料因具有明确的多孔结构、可调的结构功能、丰富的手性环境,

收稿日期:2021-05-24;修回日期:2021-06-09

基金项目:先进催化材料与反应工程安徽省重点实验室开放课题资助项目(PA2019GDPK005)

作者简介:朱成峰(1983—),男,安徽涡阳人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师;

邓宁(1976—),女,陕西咸阳人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者, E-mail:deng-ning@sina.com;

李有桂(1969—),男,安徽泗县人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

从而在不对称催化、手性分离、化学传感等手性科学与技术领域备受关注<sup>[9-13]</sup>,但是具有多孔结构的手性配合物材料因合成困难、成本昂贵等因素限制了其广泛地开发与应用<sup>[14-15]</sup>。鉴于手性的氨基酸在自然界存量丰富、价格低廉,而且其骨架上存在的氨基和羧酸 2 种基团能够进行化学修饰和功能配位,是构建手性桥联配体或手性金属-有机配合物材料的一种优异选择。文献<sup>[16]</sup>以 *L*-苏氨酸为手性原料设计合成了一种桥联配体,并构建了二维结构的多孔手性配合物材料;文献<sup>[17]</sup>以 *L*-丙氨酸、*L*-丝氨酸、*L*-缬氨酸为手性原料设计合成了多种手性桥联配体,并构建了多种二维结构的手性配合物材料。尽管这类材料形成了多孔的手性结构,但是它们并未展示出良好的手性分离能力或荧光识别能力。

本文以廉价的 *L*-苯丙氨酸为原料,通过合理的设计与合成,制备一种具有手性结构和荧光性能的多孔配合物材料,并探索其选择性地荧光识别与手性拆分氧化苯乙烯异构体的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Agilent VNMRS600 型核磁共振氢谱仪 (proton nuclear magnetic resonance, <sup>1</sup>H NMR); Nicolet 型傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR); FL8500 型荧光光谱仪; 国家蛋白质科学研究(上海)设施 BL17B 线站; Agilent 1260 型高效液相色谱仪 (high performance liquid chromatography, HPLC)。

萘-1,5-二磺酰氯、*L*-苯丙氨酸均购于上海麦克林生物科技有限公司;硝酸锌、四联吡啶均购于上海九鼎化学科技有限公司;氧化苯乙烯购于上海阿拉丁生物科技股份有限公司;其他溶剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 手性配体 *L*-H<sub>2</sub> 合成

#### 1.2.1 *L*-Me<sub>2</sub> 的合成

将 0.32 g (1.0 mmol) 的萘-1,5-二磺酰氯溶于 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 加入 0.30 mL 三乙胺, 室温搅拌 0.5 h 后, 缓慢加入 0.36 g (2 mmol) *L*-苯丙氨酸甲酯, 室温继续反应 12 h; 反应粗产物经 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取、无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥后进行减压浓缩和色谱分离, 得到 0.52 g 白色固体 *L*-Me<sub>2</sub>, 产率为 85%。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/10<sup>-6</sup>) 8.77~8.30 (m, 2H), 8.22 (dd, *J* = 7.3、1.1 Hz, 2H), 7.58

(dd, *J* = 8.7、7.4 Hz, 2H), 7.07~6.85 (m, 10H), 5.33 (dd, *J* = 9.1、1.7 Hz, 2H), 4.14~4.10 (m, 2H), 3.45 (s, 6H), 3.02~2.87 (m, 4H)。

#### 1.2.2 *L*-H<sub>2</sub> 的合成

将 0.29 g (0.5 mmol) 的 *L*-Me<sub>2</sub> 溶于 100 mL 四氢呋喃、甲醇和水 (三者体积比为 1 : 1 : 1) 的混合溶剂中, 加入 0.40 g (1.0 mmol) 的氢氧化钠, 室温下反应 6 h; 将反应混合液减压浓缩后加水溶解, 用 1 mol/L 的盐酸调节溶液 pH 值为 2, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取有机相, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 再浓缩、柱层析分离得到 0.25 g 纯净的手性配体 *L*-H<sub>2</sub>, 产率为 90%。

手性配体 *L*-H<sub>2</sub> 及其配合物 1 的合成过程如图 1 所示。

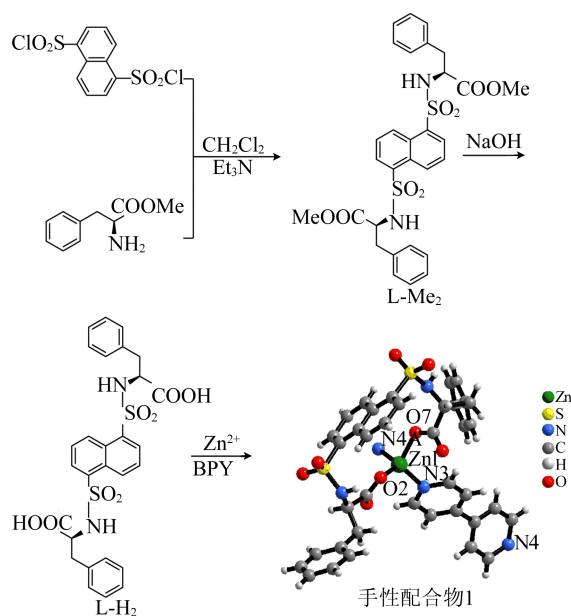


图 1 手性配体 *L*-H<sub>2</sub> 及其配合物 1 的合成

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/10<sup>-6</sup>) 12.69 (s, 2H), 8.72 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 8.64 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.50 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.98~6.87 (m, 10H), 3.84 (td, *J* = 9.5、4.9 Hz, 2H), 2.90 (dd, *J* = 13.7、5.1 Hz, 2H), 2.66 (dd, *J* = 13.7、9.9 Hz, 2H)。

FTIR (KBr 压片, σ/cm<sup>-1</sup>): 3 353 (m), 3 340 (m), 3 073 (m), 3 055 (m), 3 019 (w), 2 933 (w), 2 593 (w), 1 712 (s), 1 640 (s), 1 530 (s), 1 445 (m), 1 390 (m), 1 324 (m), 1 251 (m), 1 214 (m), 1 099 (w), 1 074 (w), 1 038 (m), 1 020 (m), 917 (m), 874 (m), 728 (m), 697 (m), 694 (m), 624 (w), 540 (w), 473 (w)。

### 1.3 手性配合物 1 的合成

将 L-H<sub>2</sub> (11.8 mg, 0.02 mmol)、六水合硝酸锌 (11.9 mg, 0.04 mmol) 和 4,4'-联吡啶(BPY) (3.12 mg, 0.02 mmol) 溶于 5 mL 的 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF) 和乙腈(MeCN) 的混合溶剂中 ( $V_{\text{DMF}} : V_{\text{MeCN}} = 1 : 1$ ), 密封于 20 mL 的防爆玻璃瓶, 60 °C 加热反应 36 h, 得到手性配合物 1 的无色块状晶体, 产率为 60%。

FTIR(KBr 压片,  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ ): 3 358(m), 3 339(m), 3 073(m), 3 055(m), 3 012(w), 2 909(w), 2 344(w), 1 633(s), 1 533(s), 1 433(m), 1 396(m), 1 342(m), 1 256(m), 1 220(m), 1 190(m), 1 081(w), 1 062(w), 1 038(m), 1 008(m), 977(m), 899(m), 770(m), 694(m), 674(m), 619(w), 533(w), 472(w)。

### 1.4 晶体结构测试与解析

利用国家蛋白质科学研究(上海)设施 BL17B 线站对合适尺寸的单晶样品进行衍射数据的收集, 辐射光源的波长为 0.712 53 Å。衍射数据经 APEX 3.0 软件还原处理后, 利用 SHELXS-2014 程序进行结构解析及精修, 其间通过全矩阵最小二乘法定出所有非氢原子并完成原子的各向异性精修, 而所有氢原子则通过理论加氢完成。

晶体结构分析结果表明, 手性配合物 1 的晶胞参数为  $a = 5.954 3(4)$  Å,  $b = 16.295 8(6)$  Å,  $c = 18.859 5(6)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4 792.63(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ 。

### 1.5 手性拆分与荧光识别实验

将手性配合物 1 的晶体进行溶剂交换处理后, 取 20 mg 置于质量浓度为 1.0 mg/mL 外消旋的氧化苯乙烯的乙醇溶液中, 用高效液相色谱仪测量上清液中氧化苯乙烯在时间为 0、1、2、3 h 时的对映体过量(ee)值; 取 2.0 mg 手性配合物 1 晶体分别置于 R 构型和 S 构型的氧化苯乙烯的

乙醇溶液中 ( $c = 10$  mmol/mL,  $V = 2$  mL) 以及 2 mL 的乙醇空白溶剂中, 均匀搅拌 1 h 后分别检测三者的荧光强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

手性配合物 1 的单晶数据经解析后, 可知手性配合物 1 结晶于正交晶系的手性  $P2_12_12_1$  空间群, 其不对称单元包含 1 个 Zn(II) 离子、1 个配体 L 分子、1 个 BPY 分子和 1 个 DMF 客体分子。图 1 所示的中心金属 Zn(II) 离子与 2 个源于同一个配体 L 上的羧基氧原子和 2 个源于不同 BPY 分子的吡啶氮原子进行配位, 形成了扭曲的四面体构型, 其中围绕金属中心的 Zn1—O2、Zn1—O7、Zn1—N3、Zn1—N4 配位键长分别为 1.940(0)、1.959(0)、2.036(1)、2.063(1) Å, 而围绕金属中心的配位键角范围为 94.351(1)~120.75(2) Å。另外, FTIR 数据显示自由配体 L-H<sub>2</sub> 在 1 712 cm<sup>-1</sup> 左右的羧基(—COOH) 吸收特征峰, 在形成配合物后几乎消失, 证明了 Zn<sup>2+</sup> 与配体 L-H<sub>2</sub> 的羧基进行配位, 这与单晶结构的分析结果比较吻合。

配体 L 因酰硫键的存在而显示了高度的柔性, 以至于其 2 个羧基能够“头对头”地与 Zn 离子配位, 形成一个环状结构 ZnL, 随后 BPY 分子的桥联作用形成了“W”形的一维链状结构如图 2a 所示; 相邻的一维链继而通过分子间的 C—H...π (3.674 Å) 作用连接成一个二维层状结构, 如图 2b 所示, 而相邻的层状结构则进一步通过芳环之间的 π-π (3.392 Å) 作用堆积成一个多孔的三维超分子结构, PLTON 软件计算表明手性配合物 1 中可容纳客体分子的孔隙占到总体积的 35.9%; 特别是沿 a 轴方向产生了一个尺寸大小为 ~10.6 Å × 4.4 Å 的狭长而开放的手性孔道, 如图 2c 所示。

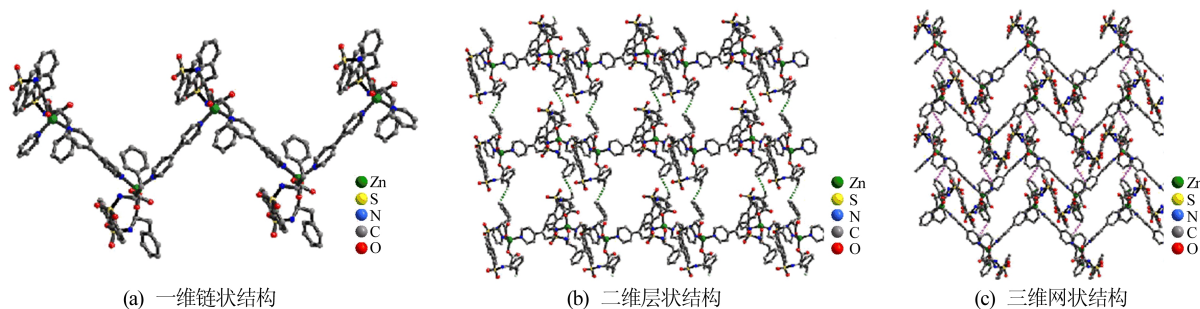


图 2 手性配合物 1 的结构

## 2.2 手性吸附分离与荧光识别

鉴于手性配合物 1 中存在开放的手性孔道,本文利用氧化苯乙烯作为底物研究配合物的手性吸附能力。手性吸附实验如图 3 所示,改变手性配合物 1 与氧化苯乙烯的接触时间,并利用高效液相色谱技术分别测得 0、1、2、3 h 时上清液中氧化苯乙烯的 ee 值分别为 0、51%、64%、66%,结果如图 4 所示。

通过与标准样品进行对比,可知上清液中 S 构型的氧化苯乙烯异构体过量;而将与手性配合物 1 中相同当量的手性配体 L-H<sub>2</sub> 和等量的氧化

苯乙烯混合 3 h 后,溶液相中氧化苯乙烯的 ee 值几乎为 0。以上对比实验结果表明,手性配合物 1 在 2 h 内能够优先地识别与吸附 R 构型的氧化苯乙烯分子,并可在 2 h 内基本达到吸附平衡。进一步地研究配合物 1 的微观手性环境,发现其手性孔道的墙壁上周期性地嵌入了亲水性的羰基和疏水性的苯基,而且这些基团都朝向手性孔道,因而有利于它们与氧化苯乙烯的 2 种对映异构体产生不同强度的分子间作用力,如氢键、 $\pi$ - $\pi$  堆积作用等,从而实现选择性地识别与吸附不同的氧化苯乙烯的异构。

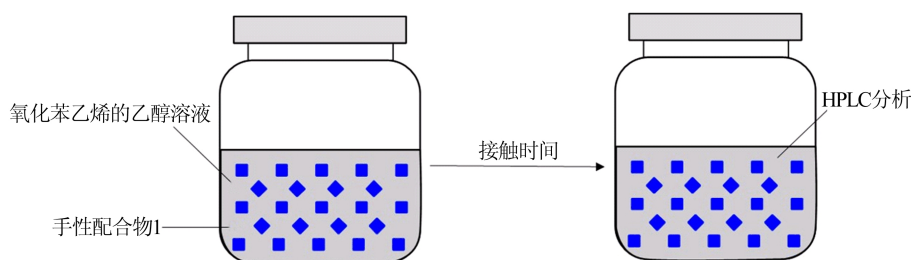


图 3 手性配合物 1 吸附分离氧化苯乙烯实验示意图

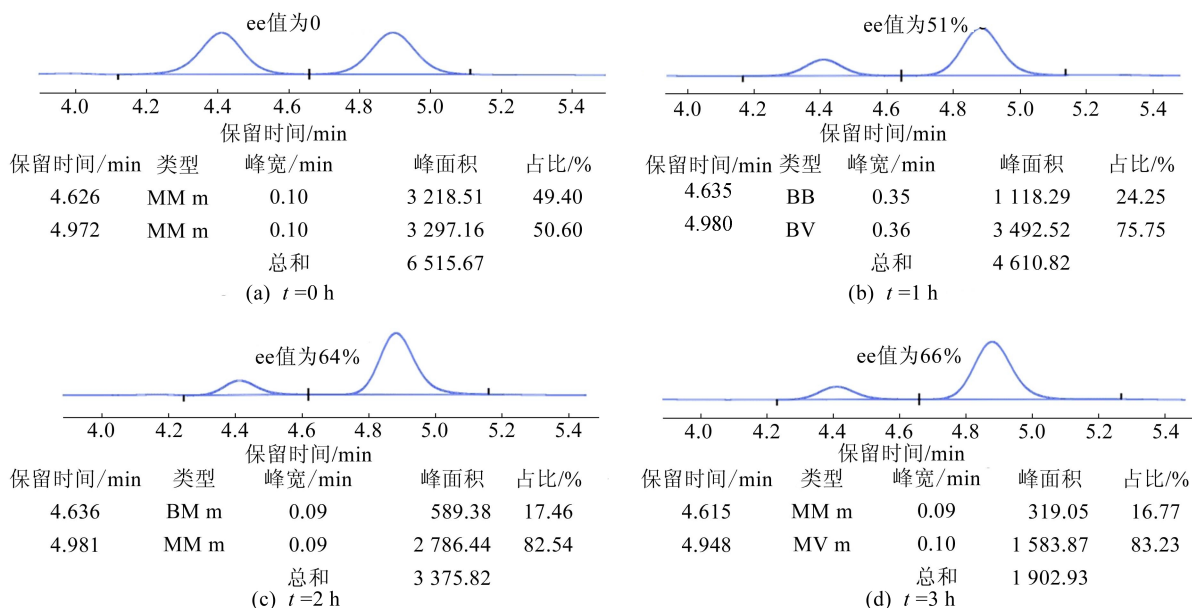


图 4 氧化苯乙烯上清液 ee 值随时间变化情况

此外,手性配合物 1 中由于存在环、萘环等共轭单元而在 335 nm 处可发射较强的荧光( $E_x = 265$  nm),因此,本文研究其是否具有荧光传感识别氧化苯乙烯异构体的能力。研究发现,在手性配合物 1 的乙醇悬浮液中加入 S 构型的氧化苯乙烯时,其荧光被淬灭约 11.5%,而在加入 R 构型的氧化苯乙烯时,其荧光被淬灭程度高达 60%,如图 5 所示。

实验结果表明,手性配合物 1 能够与氧化苯乙烯 2 种对映异构体发生分子间相互作用,从而荧光被一定程度地淬灭;但手性配合物 1 与 R 构型的氧化苯乙烯分子之间相互作用更强,以致其荧光被更显著、更快速地淬灭。

荧光传感实验与手性识别吸附实验的结果同时显示,基于 L-苯丙氨酸所构建的具有荧光性能的手性多孔配合物能够优先选择性地识别 R 构

型的氧化苯乙烯,因此该手性配合物可以作为一种潜在的手性荧光传感材料和手性分离材料用于手性小分子的识别与分离。

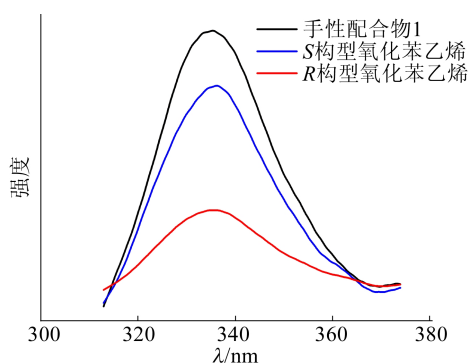


图 5 手性配合物 1 对氧化苯乙烯异构体的荧光传感

### 3 结 论

本文基于手性 L-苯丙氨酸,设计合成了一种具有荧光性能的多孔手性配合物材料,该多孔材料作为固相手性试剂能够通过吸附分离方式获得 ee 值为 66% 的氧化苯乙烯;此外该多孔结构还可以通过荧光传感的方式识别 R 构型的氧化苯乙烯分子。本工作为将来设计和开发具有应用前景的新型手性荧光传感或手性分离材料提供了一种可借鉴的策略。

#### [参 考 文 献]

[1] INAKI M, LIU J Y, MATSUNO K. Cell chirality: its origin and roles in left-right asymmetric development [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B, Biological Sciences*, 2016, 371(1710): 20150403.

[2] NIELSEN P E. Peptide nucleic acids and the origin of life [J]. *Chemistry & Biodiversity*, 2007, 4(9): 1996-2002.

[3] RADFORD R J, LAWRENZ M, NGUREN P C, et al. Porous protein frameworks with unsaturated metal centers in sterically encumbered coordination sites [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(1): 313-318.

[4] CONATHY J M, OWENS M J. Stereochemistry in drug action [J]. *Primary Care Companion to the Journal of Clinical Psychiatry*, 2003, 5(2): 70-73.

[5] LU H. Stereoselectivity in drug metabolism [J]. *Expert Opinion on Drug Metabolism & Toxicology*, 2007, 3(2): 149-158.

[6] BASU S, PUAL A, CHATTOPADHYAY A. Zinc-coordi-

nated hierarchical organization of ligand-stabilized gold nanoclusters for chiral recognition and separation [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(38): 9137-9143.

[7] BERIJANI K, MORSALI A, HUPP J T. An effective strategy for creating asymmetric MOFs for chirality induction; a chiral Zr-based MOF for enantioselective epoxidation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(13): 3388-3397.

[8] TANG H T, YANG K K, WANG K Y, et al. Engineering a homochiral metal-organic framework based on amino acid for enantioselective separation [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(63): 9016-9019.

[9] YUAN G Z, JIANG H, ZHANG L Y, et al. Metallosalen-based crystalline porous materials: synthesis and property [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 378: 483-499.

[10] ZHANG Y, JIN X N, MAO X F, et al. Chiral porous organic frameworks and their application in enantioseparation [J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(1): 8-33.

[11] TAN C X, YANG K Y, DONG J Q, et al. Boosting enantioselectivity of chiral organocatalysts with ultrathin two-dimensional metal-organic framework nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(44): 17685-17695.

[12] ZHANG J, LI Z J, GONG W, et al. Chiral DHIP-based metal-organic frameworks for enantioselective recognition and separation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(15): 7229-7232.

[13] YU H Z, LIU C Y, LI Y H, et al. Functionalized metal-organic framework UiO-66-NH-BQB for selective detection of hydrogen sulfide and cysteine [J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2019, 11(45): 41972-41978.

[14] DONG J, LIU Y, CUI Y. Supramolecular chirality in metal-organic complexes [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 54(1): 194-206.

[15] CHAI W X, SONG L, LIN J, et al. Synthesis, crystal structure and properties of a new 3D supramolecular metal-organic framework with stable tunnels [J]. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials*, 2012, 22(6): 1263-1270.

[16] GUO J, ZHANG Y, ZHU Y F, et al. Ultrathin chiral metal-organic-framework nanosheets for efficient enantioselective separation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(23): 6873-6877.

[17] LI M Y, WANG F, ZHANG J, et al. Synthesis of homochiral zeolitic metal-organic frameworks with amino acid and tetrazolates for chiral recognition [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2017, 7: 4872-4875.

(责任编辑 闫杏丽)