

综述

氨基酸金属有机框架的研究进展

谭沈鑫¹, 屈小虎², 罗姣姣², 樊惠玲^{1*}, 林建英^{2*}, 赵志换²

(1. 太原理工大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 生物医学工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 氨基酸金属有机框架是指含有氨基酸单元的有机配体与金属离子共同参与合成的具有周期性结构的材料。氨基酸作为蛋白质的组成成分, 具有绿色环保、生物相容性良好、种类多样、价格低廉等优点, 将其引入金属有机框架 (MOFs) 可以赋予材料特殊的柔性结构、丰富的活性位点、优良的应用性能等特征。该文综述了氨基酸 MOFs 的结构维度分类, 介绍了氨基酸 MOFs 的主要合成方式, 包括溶剂热法、机械化学合成法、微波加热辅助法, 进一步阐述了材料的性能调控, 重点介绍了这类材料在手性拆分、催化、吸附等领域的应用。最后, 通过分析当前氨基酸金属有机框架材料存在的稳定性不好、结构难以预测等问题, 对其未来在生物医药领域的研究重点进行了展望。

关键词: 金属有机框架; 氨基酸; 合成方法; 应用; 性能

中图分类号: O641.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-0971-10

Research progress on amino acid metal-organic frameworks

TAN Shenxin¹, QU Xiaohu², LUO Jiaojiao², FAN Huiling^{1*},
LIN Jianying^{2*}, ZHAO Zhihuan²(1. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;
2. College of Biomedical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Amino acid metal-organic framework is a kind of material with periodic structure, which is synthesized with the participation of metal ions and amino acids as organic ligands. As a component of protein, amino acids have the advantages of the green environmental protection, good biocompatibility, variety and low price. Introducing them into MOF can endow materials with special flexible structure, rich active sites, special structure and other characteristics. The review first elaborates the structure-dimensional classification of amino acid MOFs. Secondly, the main synthesis methods of amino acid MOF include solvothermal method, mechanochemical synthesis method, microwave heating auxiliary method. The performance regulation of materials is then further explained. On this basis, the applications of these materials in chiral separation, catalysis, adsorption and other fields are introduced emphatically. Finally, by analyzing the problems of poor material stability, unpredictable structure, the future research of amino acid metal-organic framework materials is prospected.

Key words: MOF; amino acid; synthetic method; application; performance

随着应用领域的拓展, 金属有机框架 (MOFs) 材料的毒性、降解性被广泛关注, 越来越多的应用领域要求 MOFs 材料具有良好的生物相容性^[1-6]。为了满足这一要求, 可采用无毒性的原材料制备

MOFs。由生物分子作配体得到的生物金属有机框架 (BioMOFs) 作为 MOFs 的一个分支开始兴起, 氨基酸、腺嘌呤、多肽甚至蛋白质这些生物分子都可作配体合成 BioMOFs。BioMOFs 与普通 MOFs 相比

收稿日期: 2023-04-06; 定用日期: 2023-07-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230276

基金项目: 国家自然科学基金项目(21878209); 山西省重点研发计划项目(201903D321100); 山西省基础研究计划(自由探索类)面上项目(20210301123101)

作者简介: 谭沈鑫(1999—), 女, 硕士生, E-mail: 1985231434@qq.com。联系人: 樊惠玲(1968—), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: fanhuiling@tyut.edu.cn; 林建英(1968—), 女, 教授, 硕士生导师, E-mail: linjianying@tyut.edu.cn。

具有特殊的仿生特性,通过改变有机配体种类,可以赋予材料诸如超氧化物歧化酶活性、抗肿瘤活性、过氧化物酶活性、抗自由基活性等多功能特性。氨基酸作为一类典型的生物分子,由其作为构筑单元的 MOFs 材料受到了广泛的关注。

氨基酸是构成蛋白质必不可少的组成成分,具有经济、无毒性等优点,是制备生物相容性 MOFs 的优良有机配体。其具有的一 NH_2 和一 COOH 基团都可以提供多个结合位点,与金属离子共同参与 MOFs 材料的合成,尤其是负电荷密度较大的羧基具有较强的配位能力,可以与金属离子作用形成金属羧酸盐簇或桥连结构,为氨基酸 MOFs 的合成提供了可能。WANG 等^[7]以天冬氨酸为有机配体合成了 Zr-MOF,其稳定性良好且在一定条件下具有优良的导电性能。此外,氨基酸的引入可以使 MOFs 材料具有特殊的柔性及功能,无论是氨基、羧基还是不同氨基酸具有的特殊基团,这些活性位点都能进一步发生反应,使材料的结构更加丰富、应用更加广泛。

在组成蛋白质的 20 种基本氨基酸中,除了甘氨酸之外,其余都是手性氨基酸。利用价格低廉的纯手性有机配体来构筑手性 MOFs 材料,是近年来的研究热点。然而,氨基酸在赋予材料特殊手性的同时限制了其与金属离子组成三维结构,因而可在合成材料的过程中引入其他刚性配体,从而增加氨基酸 MOFs 结构的稳定性。此外,许多氨基酸有一定的药用价值,如精氨酸可用于治疗肝性脑病或血氨增加所引起的精神疾病,L-苯丙氨酸是苯丙氨苄这种抗癌药物的中间体,且可以直接作为载体负载抗肿瘤药物^[8],有的氨基酸还可以作为某些癌症的诊断指标。

综上,绿色、经济的氨基酸及其衍生物为 MOFs 的构筑提供了丰富的配体,其构筑的 BioMOFs 具有良好的生物相容性,也赋予了氨基酸 MOFs 特殊的手性,从而开发了手性拆分等特殊用途,对医药、分析领域非常重要。本文从结构分类、制备工艺、性能调控、应用进展几个方面对氨基酸 MOFs 的研究进展进行综述。

1 氨基酸 MOFs 的分类

氨基酸 MOFs 按结构分类可分为一维、二维、三维材料,不同维度的氨基酸 MOFs 具有独特的优势,从而赋予材料优异性能及独特应用。不同的金属配位环境及不同结构的配体可生成不同维度的氨基酸 MOFs 材料。

1.1 一维氨基酸 MOFs

由于大部分氨基酸都为柔性结构且对称性不

好,其与金属离子合成的配合物多为一维、二维结构。REBILLY 等^[9]以谷氨酸衍生物和金属 La 作为原料,自组装形成了一种具有一维管状结构的氨基酸 MOF(图 1),谷氨酸的引入增大了金属与金属间的距离,提高了材料的孔隙率。ANOKHINA 等^[10]以 L-天冬氨酸的衍生物(Et_3NH)(L- H_2Asp)为配体,以 Ni^{2+} 作为金属中心在三乙胺存在下构筑了具有一维螺旋结构的 $[\text{Ni}_2\text{O}(\text{L-Asp})-(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (图 2)。总之,一维 MOFs 具有独特的各向异性,有着较高的比表面积,合成方法简单,一般不需要对原材料进行额外的加工处理。但是,一维 MOFs 的稳定性通常较差,因而其应用还有待发掘。

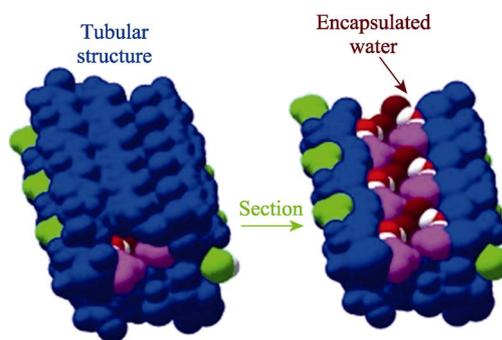


图 1 一维管状结构的氨基酸 MOF^[9]

Fig. 1 One-dimensional tubular structure of amino acid MOF^[9]

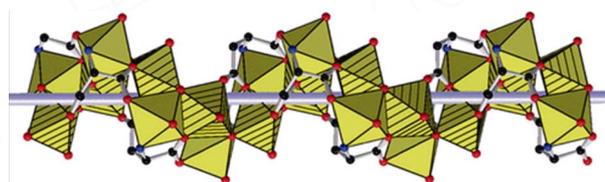


图 2 一维螺旋结构的 $[\text{Ni}_2\text{O}(\text{L-Asp})-(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[10]

Fig. 2 One-dimensional spiral structure of $[\text{Ni}_2\text{O}(\text{L-Asp})-(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[10]

1.2 二维氨基酸 MOFs

相比于二维 MOFs 材料,二维 MOFs 材料具有更多的活性位点,且有一定的高宽比,常被应用于催化、传感等领域。要制备结构可控的二维 MOF 结构,可以采用自下而上法和自上而下法。自下而上法即通过原位生长、逐层堆积等手段生成所需材料,自上而下法指用大块材料制备单层或多层 MOFs。二维 MOFs 具有高孔隙率和大比表面积,使其在多个应用领域都有良好的发展前景。

KATHALIKKATTIL 等^[11]以 L-半胱氨酸和 4,4'-联吡啶共同作为有机配体,分别与金属离子 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 自组装构成了 2 种氨基酸 MOFs: Cd(II)MOF 和 Zn(II)MOF(图 3、图 4)。4,4'-联吡啶的存在使半胱氨酸与金属离子配位形成一维的链状 MOFs,

进一步桥联形成了二维层状结构。农蕊瑜等^[12]采用常用的水热法, 以 L-色氨酸 (L-trp) 和双酚 A 聚氧乙烯醚 (bpe) 共同作为有机配体, 与 Co^{2+} 自组装形成了一种具有二维层状结构的手性 MOF 材料 $\{[\text{Co}(\text{L-trp})(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3\}_n$, 并进一步将其制成高效液相色谱手性柱, 用于手性拆分。从大量文献中可以看出^[11-15], 自下而上的制备方式更受关注, 究其原因可能是采用自上而下方法制备的二维 MOFs 往往难以维持纳米片的形貌, 其性能较差。与一维 MOFs 相比, 二维 MOFs 材料在空间结构上具有一定程度的连接、折叠, 其结构更加复杂、材料种类更为多样、合成手段也更加丰富。

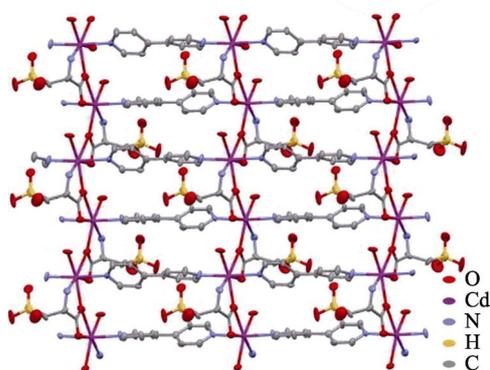


图3 Cd(II)MOF 二维网络结构^[11]

Fig. 3 Two-dimensional network structure of Cd(II) MOF^[11]

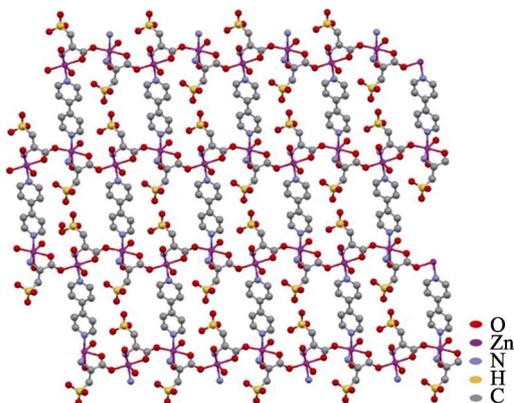


图4 Zn(II)MOF 二维网络结构^[11]

Fig. 4 Two-dimensional network structure of Zn(II) MOF^[11]

1.3 三维氨基酸 MOFs

三维 MOFs 多为中空或多孔材料, 其不仅可以从微纳尺度上采用模板法等方法直接合成, 还可以由结构简单的一维 MOFs 进一步组装形成。HE 等^[16]将不同手性的组氨酸 (His) 联合 1,3,5-均苯三甲酸 [H_3btc] 共同作为有机配体, 以 Zn^{2+} 为金属源构筑了 2 个具有三维结构的氨基酸 MOFs 材料: $[\text{Zn}_4(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{L-His})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (L-1)、 $[\text{Zn}_4(\text{btc})_2$

$(\text{Hbtc})(\text{D-His})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (D-1) (图 5)。由于大多数氨基酸都为柔性结构, 三维的氨基酸 MOFs 更少一些。因此, 要想利用氨基酸作为原料合成高维度的 MOFs, 就需要从原料和合成条件着手, 包括选取具有吡咯环的脯氨酸、具有甲硫基的蛋氨酸等能更好地桥联金属离子的氨基酸作为配体, 或是对氨基酸进行修饰、引入第二配体、调节合成 MOFs 的原料配比、pH、温度等。三维结构可以赋予材料较高的稳定性和更加复杂的空间结构, 因而材料的活性位点更加丰富、内部空间大, 有利于进行吸附分离、药物负载等应用的研究, 但是其对原材料的要求比较严苛, 原材料具有的羧基、羟基等官能团以及结构的对称性、合成条件都会影响所生成 MOFs 的三维结构。

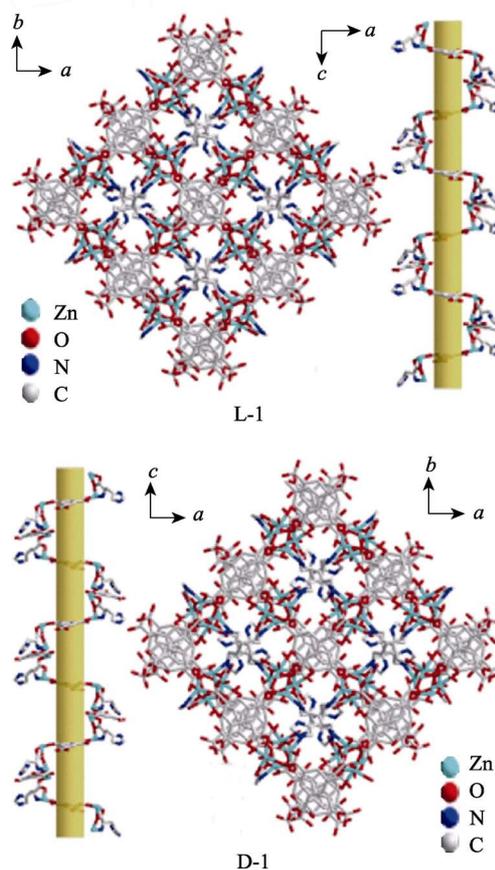


图5 $[\text{Zn}_4(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{L-His})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (L-1)和 $[\text{Zn}_4(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{D-His})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (D-1)的结构图^[16]

Fig. 5 Structural diagram of $[\text{Zn}_4(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{L-His})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (L-1) and $[\text{Zn}_4(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{D-His})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (D-1)^[16]

2 氨基酸 MOFs 的制备工艺

1995 年, YAGHI 研究小组使用均苯三甲酸与 Co^{2+} 合成了一种新型配位化合物, 并将其命名为 MOF^[17]。其一经发现就引起了众多科学家的兴趣,

各种新型 MOFs 被进一步研究开发出来。目前合成 MOFs 的方法主要是溶剂(水)热法、扩散法、微波合成法、机械化学合成法、超声合成法等。氨基酸 MOFs 的直接合成方式主要包括 3 种: 溶剂(水)热法、微波辅助合成法、机械化学合成法。

2.1 溶剂(水)热法

溶剂(水)热法是选取合适的有机溶剂(水)作为反应体系, 通过对特定的密闭体系进行加热、加压, 使原材料溶解并进一步混合反应, 生成 MOFs。虽然合成 MOFs 的方法有多种, 但就目前而言最常用的方法还是溶剂热法。通过该工艺制备出的材料具有易于结晶、时间短、产物收率高、操作较为简单等优点。采用这种方法合成氨基酸 MOFs 可以通过调整反应时间、反应温度、溶剂种类等反应条件, 从而改变 MOFs 的孔径大小、调整材料结构。OCHOA 等^[18]采用 L-组氨酸的衍生物为有机配体, 并进一步将其与 Cu^{2+} 共同作为原料, 采用溶剂热法构筑出一种具有许多活性位点且具有良好的稳定性的 TAMOF-1, 将其用于手性分离。TANG 等^[19]用对苯二甲酰氯和苯丙氨酸合成了有机配体 (R)-/(S)-苯丙氨酸甲酯(H_2L), 并以 Zn^{2+} 为金属中心, 采用溶剂热法自组装, 形成了一个具有二维结构的 $[(\text{Zn}_4\text{O})_2(\text{L})_6(\text{bpy})_3]$ 。徐中轩等^[20]将间苯二甲酸引入脯氨酸生成脯氨酸衍生物[(R)- H_3PIA], 以体积比为 3 : 1 : 1 (N,N-二乙基甲酰胺、乙醇和水)的混合液为客体分子 (Guest), 再以 1,4-二(4-吡啶基)苯 (1,4-DPB) 作为辅助配体共同与 Cd^{2+} 反应, 采用此方法自组装形成了 2 种三维 MOFs 材料: $\{\text{Cd}_{1.5}[(\text{R})\text{-PIA}](1,4\text{-DPB})_{1.5}\} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{Guest}$ 和 $\{\text{Cd}_{1.5}[(\text{S})\text{-PIA}](1,4\text{-DPB})_{1.5}\} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{Guest}$ 。SUN 等^[21]以 MOF-5 为前驱体, 采用溶剂热法, 在少量水的存在下, 将 L-丙氨酸引入 MOF-5 制得 N 掺杂的功能化 MOFs, 从而成功调节材料的孔径大小。

2.2 微波辅助法

微波辅助合成法是一种利用微波中所附有的能量加热反应物使反应成功进行的方法, 采用极性溶剂可以使反应液体局部加热, 促使晶体快速生成。微波合成法反应过程快^[22]、所需时间短、具有高效、绿色等优点, 而缺点是容易加热不均, 反应过程不易控制。BONNEFOY 等^[23]采用微波辅助加热法, 利用叔丁氧羰基 (Boc) 保护氨基, 将氨基酸、寡肽引入 MOFs 材料的骨架上, 得到了 3 种氨基酸 MOFs, 即: Al-MIL-101-NH-Gly-Pro、Zr-UiO-66-NH-Pro、In-MIL-68-NH-Gly-Pro, 从而增加了 MOFs 上的活性位点, 所得产品可催化羟醛缩合反应。进一步考察了微波法对不同二肽甚至更长的三肽和四肽与 Al-MIL-101-NH₂ 之间的肽偶联, 多数都有一定的

接枝反应收率, 微波法普适性较好。

2.3 机械化学合成法

机械化学合成法是一种利用机械能进行化学反应的绿色方法, 这种方法只需要向球磨机中加入少许水或乙醇等有机溶剂, 甚至不用添加任何溶剂就能完成, 且可以通过调整反应中的球磨时间、溶剂种类, 从而改变 MOFs 粒子的形貌及结构特性。其优点是操作简单、绿色环保, 不需要添加复杂的溶剂且反应时间短、产率保持稳定, 因而深受研究人员的喜爱。目前, 利用机械化学合成法合成氨基酸 MOFs 材料的研究还较少, 究其原因是该法得到的材料结晶度不佳, 不利于对材料结构进行后续探究。HUANG 等^[24]以 L-天冬氨酸(L-asp)和联吡啶(bipy)作为有机配体, 以 Ni^{2+} 为金属离子, 采用绿色的机械化学合成法, 自组装合成了一种具有三维结构的 $[\text{Ni}_2(\text{L-asp})_2(\text{bipy})]$, 研究显示, 这种 MOF 材料制备出的薄膜可用于吸附分离外消旋体 2-甲基-2,4-戊二醇。因此, 将机械化学合成法用于合成氨基酸 MOFs 具有一定的潜力。

3 氨基酸 MOFs 的性能调控

3.1 氨基酸单元引入方式对 MOFs 的性能调控

氨基酸单元引入 MOFs 的方式主要有 3 种: 一种是以单独氨基酸作为有机配体, 与金属离子共同合成金属有机框架材料; 另一种是利用氨基酸的氨基和羧基的可修饰性, 生成氨基酸衍生物, 再以此衍生物为有机配体合成氨基酸 MOFs; 还有一种是在已经合成好的金属有机框架结构上引入氨基酸配体进行后修饰, 最终生成目标 MOFs 材料。按照氨基酸引入 MOFs 材料的不同方式, 生成的材料配体大小不同, 材料相应的孔径大小、孔容大小、晶体形状、粒径大小都会有所改变, 因而材料的性能也会有所影响。下文对近几年的氨基酸 MOFs 材料进行整理归纳。

3.1.1 以单一氨基酸作为配体

利用单一氨基酸作为有机配体合成 MOFs 的相关报道较少, 主要是因为氨基酸结构的不对称性不利于合成三维结构的氨基酸 MOFs。JEONG 等^[25]以 L-色氨酸(L-Trp)为有机配体, 以甲醇为溶剂, 将其与 Cu^{2+} 反应自组装形成一种 CuTrp 金属有机框架材料。研究显示, 该种材料具有良好的水热稳定性和催化性能, 是由于色氨酸具有吲哚基且具有刚性的苯环, 因此赋予了材料特殊的稳定性。KATHALIKKATTIL 等^[26]以 L-谷氨酸(L-Glu)为有机配体, 与 Zn^{2+} 在 NaOH 溶剂中自组装合成了一种三维 MOF, 即 ZnGlu, 由于其在含水的介质中制备,

因而具有一定的水稳定性。由此可见, 通过选取合适的氨基酸, 调整原料配比, 控制合成温度、pH 等条件也能合成稳定的三维结构材料。以单一氨基酸作为配体制备 MOFs, 常采用最简单的一锅法即可合成, 具有操作简单、前驱物易得、成本低等优点, 但所得材料容易塌陷, 不利于进一步开发氨基酸 MOFs 的应用性能, 现仅有少数几篇文献对这类材料的应用性能进行了研究及探索^[25-26]。

3.1.2 以氨基酸衍生物为配体或以氨基酸与其他配体共同作为有机配体

由于氨基酸 MOFs 材料的稳定性不好, 通常采用氨基酸衍生物作为配体, 或者是通过引入第二配体共同作为有机配体以改善氨基酸 MOFs 的性能。NAVARRO 等^[27]以 Cu^{2+} 为金属中心, 以三肽 Gly-L-His-Gly (GHG) 作为配体, 合成了一种具有三维结构的 $\text{Cu}(\text{GHG})$, 并将其用于分离 2 种不同构型的麻黄碱。在此基础上, 进一步将其应用于其他手性物质的分离^[28]。WANG 等^[29]利用色氨酸的衍生物 *N*-[2-(1*H*-四咪-5-基)乙基]色氨酸 (tzet), 采用简单常用的水热法与 Zn^{2+} 在 140 °C 下反应 24 h, 合成出了配合物 $[\text{Zn}(\text{tzet})]_n$, 并探究了材料的荧光性能, 为材料在荧光材料领域的应用提供了可能。采用氨基酸衍生物作配体合成出的氨基酸 MOFs 种类繁多, 在丰富氨基酸 MOFs 空间结构的同时赋予了其更优良的性能, 如材料的手性等。作为目前最常用的手段, 制备氨基酸衍生物可以弥补氨基酸对称性较低的缺陷, 改变单独氨基酸配体制备 MOFs 不易、稳定性较低的现状, 为合成氨基酸 MOFs 生物大分子材料提供了新的思路。利用氨基酸衍生物作配体合成出来的氨基酸 MOFs 种类多样、比表面积大、结构稳定、孔径均一, 可以根据其不同的结构特性选择不同的应用性能。

另外, 在选取第二配体与氨基酸共同作为配体时, 通常选取多齿配体来提高 MOFs 材料的框架维度和稳定性, 例如: 最常用的 4,4'-联吡啶、对苯二甲酸等。TAN 等^[30]联合丝氨酸 (Ser) 和对苯二甲酸 (bdc) 共同作为有机配体, 在 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 的存在下, 与六水合硝酸锌反应合成了 2 种三维 MOFs 材料: $\text{Zn}_4(\text{L-Ser})_2(\text{bdc})_3 \cdot 6\text{DMF}$ 、 $\text{Zn}_4(\text{D-Ser})_2(\text{bdc})_3 \cdot 6\text{DMF}$ 。这 2 种材料分别采用了 L-丝氨酸和 D-丝氨酸作为原料的一部分, 合成的 MOFs 材料具有不同的手性。这种氨基酸 MOFs 材料的合成方案较为简单且能在提高材料稳定性的同时保证材料的生物相容性。利用氨基酸作为单元结构生成多肽后再与金属离子自组装合成 MOFs 也是合成方法之一。RABONE 等^[31]以甘氨酸 (Gly) 和

丙氨酸 (Ala) 脱水缩合形成的二肽为有机配体, 与 Zn^{2+} 反应生成了具有一维孔道的二维 MOF: $[\text{Zn}(\text{Gly-Ala})_2] \cdot (\text{solvent})$ 。引入第二配体的机理同上述一样, 都是从原料入手, 通过提高配体的对称性来提高 MOFs 结构的稳定性。不同的是, 第二配体与氨基酸单元会相互竞争与金属离子的配位结合, 随着配体的比例不同, 其合成出来的氨基酸 MOFs 材料的结构有所改变, 应用性能也会随之改变。

总的来说, 根据氨基酸单元引入 MOFs 材料方式的不同, 材料的孔径大小、均匀程度、形貌结构都会有所不同。例如: 以单一氨基酸作配体的 MOFs 材料由于配体较小, 通过这种方法合成出来的氨基酸 MOFs 孔径一般较小, 且多为低维度结构, 因而稳定性较差, 要研究其应用性能通常需要进一步稳定化处理。

3.1.3 用氨基酸修饰 MOFs

此外, 还存在一种氨基酸 MOFs 的合成方式, 即在已经合成好的 MOFs 材料上引入氨基酸进行修饰最终实现功能化。这种合成方式的优点是可以在维持现有的 MOFs 材料的结构基础上, 赋予材料新的功能和性能, 因而深受研究人员的喜爱。LI 等^[32]首先合成了 MOF-808, 再通过交换配体, 将 L-组氨酸固定在 MOFs 框架结构中, 后与发光离子 Eu^{2+} 反应, 最终得到 $\text{Eu}@\text{MOF-His}$ 双功能传感器, 其可以用于识别色氨酸对映体。方月光^[33]将甘氨酸 (Gly)、组氨酸 (His)、半胱氨酸 (Cys) 分别修饰到氯甲基化的 MIL-100 上, 得到了新型的 MOFs 材料: MIL-101-Gly、MIL-101-His、MIL-101-Cys, 并对材料的铈吸附性能进行了研究。LAN 等^[34]将氨基酸添加到单层 MOF 材料中, 达到提高人工光合作用的目的。VALVERDE 等^[35]在 MOF-808 材料中使用溶剂辅助配体交换, 将组氨酸、半胱氨酸等安装至其中, 制得 $\text{MOF-808} @ (\text{amino})\text{acid}$, 其可以有效地分离水溶液中的不同金属离子。ZHAO 等^[36]在 ZIF-8 这种最为常用且制备手段相对成熟的非手性 MOFs 上, 通过原位配体置换将 D-组氨酸修饰到其上, 合成了手性 D-His-ZIF-8, 在不改变晶体结构的前提下提高了 ZIF-8 对谷氨酸和丙氨酸的吸附量。这种合成手段的优势在于能避免由于氨基酸的柔性结构和多样的配位模式导致材料结构难以预判, 对 MOFs 材料的结构有一定的把控, 同时赋予材料结构可调、孔道可控的优点和特殊的性能。由于不同的氨基酸具有的侧链基团不同, 采用氨基酸对现有的 MOFs 材料进行后修饰, 从而生成氨基酸 MOFs, 还需要考虑氨基酸对 MOFs 材料改性的难易程度, 确保氨基酸在 MOFs 材料上的成功修饰。

3.2 反应条件对材料性能的调控

3.2.1 反应溶剂

除了金属离子和有机配体对氨基酸 MOFs 材料性能的影响外, 有机溶剂对材料的性能也有较大影响, 选取不同的有机溶剂, 可在一定程度上调控氨基酸 MOFs 材料的结构和性能。胡文明等^[37]在三维泡沫镍上利用对苯二甲酸和六水合氯化镍为原料直接生长合成 MOFs 材料, 并探究了不同溶剂对 MOFs 的形貌及结构的影响。结果表明, 材料在溶剂中的溶解性越好, 溶剂的 pH 越高, 原材料的去质子速率越快, 材料的形核速率越快, 制备的 Ni 基 MOFs 电极材料面积比容量越高、负载量越高、电化学性能越好。总之, 选取不同的反应溶剂, 原料的去质子化程度不同会影响材料的成核速度及结晶程度, 从而影响材料的性能及应用。

3.2.2 温度

不同氨基酸 MOFs 材料的合成温度都有所不同, 合成温度过低, 材料成核速度较低甚至原材料不发生反应; 合成温度过高, 原材料容易发生炭化导致合成失败, 因此不同的反应温度对材料合成具有非常重要的影响。例如, 较为活泼的 Cu^{2+} 在 50、60 °C 左右的低温下便能与有机配体进一步反应, 而 Pb^{2+} 较为稳定, 其可以作为二价金属盐稳定存在, 通常需要 120 °C 左右的中高温才能反应^[38]。另外, 在合成氨基酸 MOFs 时可以通过控制降温速度来控制材料晶体的形成。通常, 缓慢的降温速度可以赋予晶体足够的生长时间, 使 MOFs 材料的晶体构型更加良好。

3.2.3 pH

适当的 pH 范围有利于提高氨基酸配体的脱质子化程度。ZHOU 等^[39]以 L-酪氨酸 (L-Tyr) 为有机配体, 与 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 作用合成了具有三维结构的手性材料 $[\text{M}(\text{L-Tyr})]_n$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Co/Zn 、 Zn)。当 pH 为 9~10 时, L-Tyr 的羧基和苯氧基脱质子程度最好; 当 pH 过高时, 会导致副产物金属氢氧化物的生成, 不利于晶体的生长, 且材料在不同 pH 下性能也有所不同。例如: 具有 pH 响应性的氨基酸 MOFs 材料用于药物递送时, 可以将药物靶向递送至 pH 较低的癌变细胞中, 从而降低药物对正常细胞的毒性, 提高药效。因此, 不同 pH 对氨基酸 MOFs 的合成及性能调控都具有不可忽视的作用, 研究人员应该对其引起足够的重视。

3.2.4 反应时间

氨基酸 MOFs 材料通常采用溶剂热法制备, 而目前报道的大部分氨基酸 MOFs 晶体通常是在 120 °C 以上的高温下反应, 这种反应通常需要在不可视的

反应釜中进行, 因此在合成过程中一般无法及时观察到晶体的形成, 这就需要适当延长反应时间, 但并不是反应时间越长, 材料结晶度越高, 不同的金属离子、不同的有机配体都会导致材料合成所需反应时间不同。

4 氨基酸 MOFs 的应用进展

4.1 对映异构体选择性分离中的应用

不同手性的药物常有不同的治疗效果, 如 R-沙利度胺具有镇静止痛的作用, 常被用于孕妇镇痛。而若不慎使用 S-型沙利度胺, 则会导致婴儿畸形, 造成无法挽救的伤害^[40]。为此, 研究如何拆分外消旋体, 得到单一手性物质, 是科学界一个重要的问题。由于氨基酸存在的手性及 MOFs 的多孔结构, 氨基酸 MOFs 在分离对映异构体的应用中有着很大的潜能。LI 课题组^[41]以单一手性源氨基酸(丙氨酸、丝氨酸、缬氨酸)分别和四唑盐(5-mtz)作为共同配体, 构筑了 4 种均具有 ABW 拓扑结构的 MOFs 材料: $\text{Zn}_4(5\text{-mtz})_6(\text{L-Ala})_2 \cdot 2(\text{DMF})$ (1L)、 $\text{Zn}_4(5\text{-mtz})_6(\text{D-Ala})_2 \cdot 2(\text{DMF})$ (1D)、 $\text{Zn}_4(5\text{-mtz})_6(\text{L-Ser})_2 \cdot 2(\text{DMF})$ (2L)、 $\text{Zn}_4(5\text{-mtz})_6(\text{L-Val})_2 \cdot 2(\text{DMF})$ (3L)(图 6)。进一步探究发现, 1L、2L、3L 可以应用于手性识别或分离 D-香芹酮和 L-香芹酮, 其分离 e.e. 值分别为 18.6%、43.2%、25.8%。

WANG 等^[42]将制备的 D-His-ZIF-8 作为壳包覆在聚苯乙烯球 (CPS) 上, 制备了核壳材料 CPS@D-his-ZIF-8, 再去除 CPS, 得到空心 MOF 材料。将此材料用于丙氨酸 (Ala)、赖氨酸 (Lys) 和谷氨酰胺 (Gln) 的手性吸附分离, 三者均表现出了较好的吸附性能, 且 Ala、Lys、Gln 的 e.e. 值分别为 90.5%、92.6%、95.2%。目前, 将 MOFs 材料用于分离对映异构体的理论模型不够全面, 需要进一步的分析与探究。

此外, 手性拆分常被用于色谱拆分、萃取拆分、膜拆分技术等。将 MOFs 材料用于色谱拆分技术主要是将其用于手性固定相, 以实现手性物质的分离。其中, 高效液相色谱 (HPLC) 手性固定相具有快速、简单等优点。ZHANG 等^[43]以氨基酸衍生物作为配体, 与 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 分别合成了一系列基于氨基酸的手性 MOFs, 如: $[\text{Zn}(\text{L-tyr})]_n(\text{L-tyrZn})$ 、 $[\text{Co}_2(\text{L-Trp})(\text{INT})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)]_n$, 将其制作成 HPLC 的手性固定相, 可利用其孔径分离出一部分外消旋体。将氨基酸 MOFs 直接用于 HPLC 固定相柱, 虽然简单且具有一定的分离性能, 但是需要 MOFs 材料的结构规整、颗粒均匀, 否则会影响色谱的分离效果。

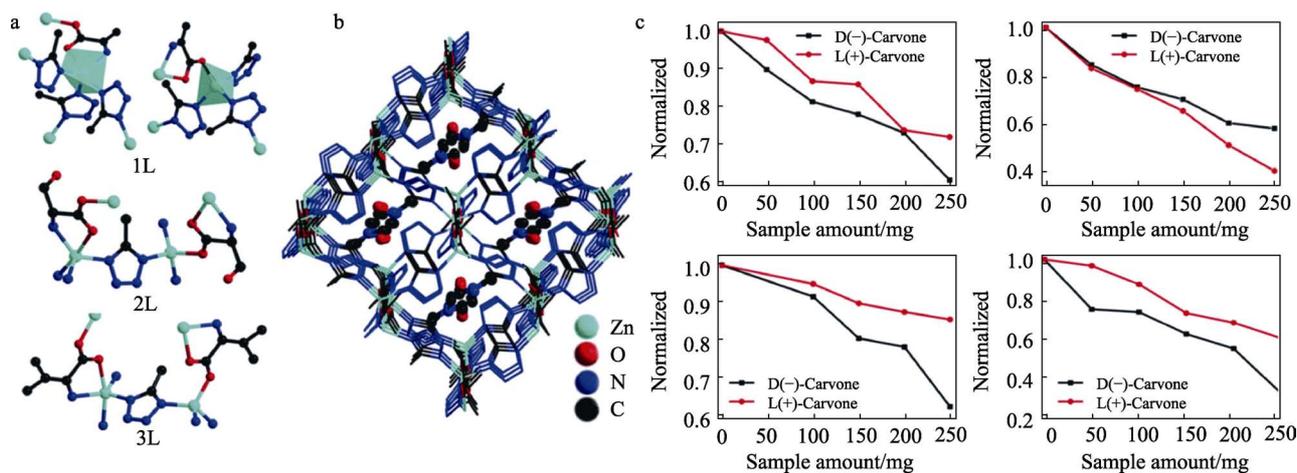


图 6 1L、2L 和 3L 中金属中心的配位环境(a)；1L 的三维骨架(b)；材料 1L(左上)、1D(右上)、2L(左下)、3L(右下)对乙醇溶液中香芹酮的对映选择性识别(c)^[41]

Fig. 6 Coordination environment of metal centers in 1L, 2L and 3L (a); 3D skeleton of 1L (b); Enantioselective recognition of carvone in ethanolic solution by materials 1L (top left), 1D (top right), 2L (bottom left), and 3L (bottom right) (c)^[41]

因而, 研究人员开始尝试采用后修饰的手段使 MOFs 材料的柱效提高。袁黎明课题组^[44]在前期工作基础上, 在 D-His-ZIF-8 材料表面修饰了一层羧基化的硅球, 合成出来的核壳型 MOFs 具有颗粒均匀, 对外消旋体的分离性能良好等优点。因此, 将氨基酸 MOFs 材料用于 HPLC 手性固定相具有良好的应用前景。

4.2 有机染料的光催化降解方面的应用

随着全球经济的快速发展, 环境问题日益严峻, 大多有机染料都具有稳定性好的特点, 采用物理吸附、混凝沉淀这 2 种最常用的手段, 很难将其有效降解, 因此发掘化学、光催化等手段来降解有机染料。其中, 光催化反应具有成本低、效率高等优点, 深受研究人员的喜爱。MOFs 材料的捕光性能使其能够单独作为光催化剂对有机染料进行降解, 但将氨基酸 MOFs 应用于有机染料的光催化降解的研究并不多。肖咪等^[45]以 L-缬氨酸的衍生物 N-(4-吡啶甲基)-L-缬氨酸盐酸盐作为有机配体, 与七水合硫酸锌共同合成了一种具有六棱柱形态的 Zn-MOF。其对亚甲基蓝的降解率最高为 97.2%, 罗丹明 B 次之, 为 91.7%, 且对降解有机染料具有一定的普适性。探索不同氨基酸配体或金属离子对 MOFs 材料光化学性质的影响, 有利于氨基酸 MOFs 材料大力应用于光催化降解领域。

4.3 催化领域的应用

氨基酸 MOFs 材料常被应用于催化领域。UGALE 课题组^[46]将 L-谷氨酸 (L-glu) 和 1,2-双(4-吡啶基)乙烯(Bpe)联合作为配体与 Cd^{2+} 形成了 MOFs 材料 $\{[\text{Cd}_2(\text{L-glu})_2(\text{bpe})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (1)、

$\{[\text{Cd}_3(\text{L-glu})_2(\text{bpe})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (2), 1 对 Knoevenagel 反应和 Henry 反应均具有优异的催化性能(图 7)。此外, 关妙^[47]利用 L-天冬氨酸(L-Asp)、L-胱氨酸(L-Cys)的多催化活性位点, 分别与 Zr^{4+} 、 Cu^{2+} 作为共同原料, 自组装合成了 2 种类似天然酶的 MOFs 材料人工模拟酶: DE-MIP-202、Cu-Cys。研究表明, 这种氨基酸 MOFs 稳定性较好, 对磷酸酯底物具有特异性催化活性。LIU 等^[48]通过调整配体, 将天冬氨酸铜与 MOFs 结合, 最终生成了具有与过氧化物酶和甘油脱氢酶类似结构的 CuAsp MOF。NEWAR 等^[49]将不同氨基酸接枝到 UiO-68 MOF 上, 并进一步与 Fe^{2+} 反应合成了手性 MOFs: L-valim-UiO-FeCl、L-alaim-UiO-FeCl、L-leucim-UiO-FeCl, 这几种 MOFs 催化剂与普通均相催化剂相比, 具有催化活性高等优点。将氨基酸作为催化活性中心引入 MOFs, 不仅可以赋予材料绿色环保的优势, 而且可以通过调节材料的结构提高催化反应效率, 具有良好的发展前景。目前, 氨基酸 MOFs 作为催化剂所面临的主要问题是如何将实验室研究的催化剂应用到实际生产中。因此, 未来的研究重点是研发出成本较低、合成方式简单、在不影响催化性能的前提下保证氨基酸 MOFs 材料产率的合成方式。对这类新兴材料的具体合成机理、结构特性的研究还较少, 仍需要对氨基酸 MOFs 材料的合成过程进行大量研究, 从而促使氨基酸 MOFs 材料在催化领域有进一步的发展。此外, 将多孔氨基酸 MOFs 材料作为人工酶取代天然酶, 可以解决天然酶存在的活性变化大、生产成本低、难以二次利用等问题, 且通过改变氨基酸 MOFs 的孔

径大小和形状, 可以选择性地控制反应底物进出孔道, 从而实现反应的可控进行。

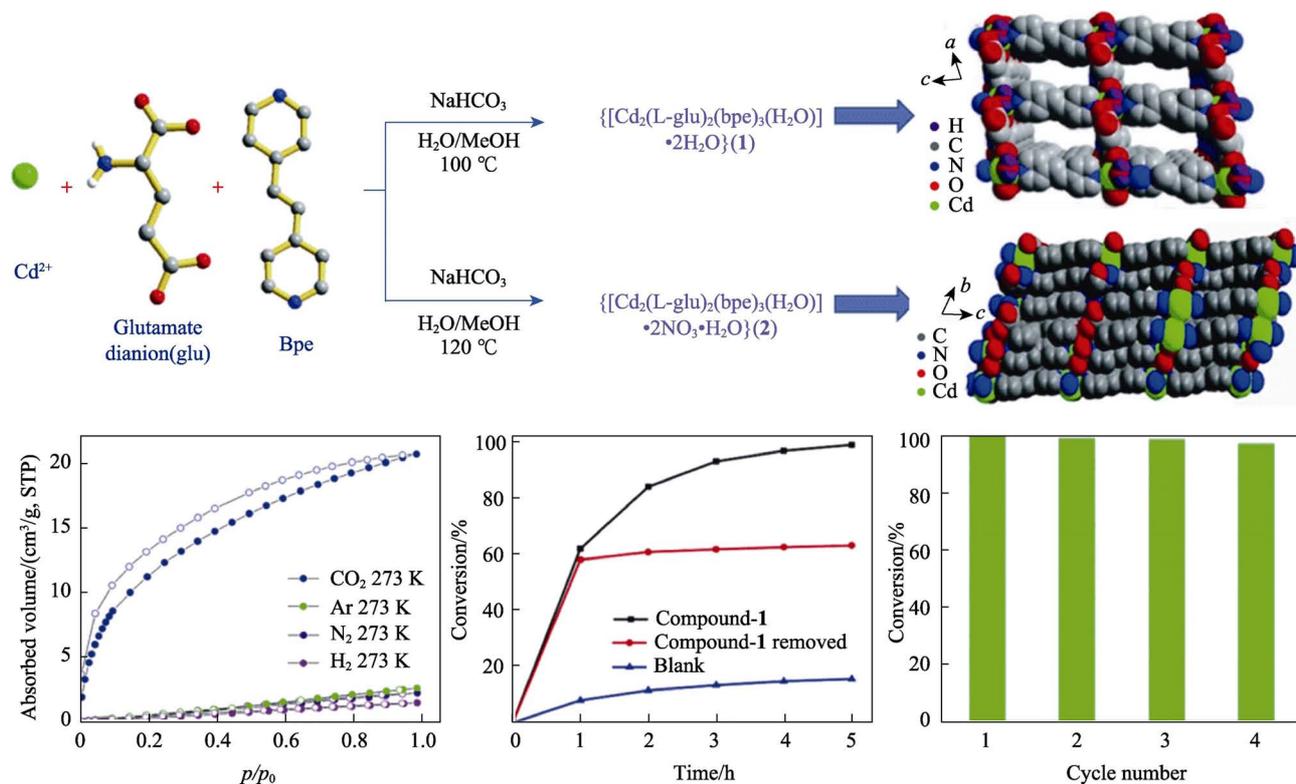


图 7 $\{[\text{Cd}_2(\text{L-glu})_2(\text{bpe})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 和 $\{[\text{Cd}_3(\text{L-glu})_2(\text{bpe})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ 的催化性能^[46]
Fig. 7 $\{[\text{Cd}_2(\text{L-glu})_2(\text{bpe})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ and $\{[\text{Cd}_3(\text{L-glu})_2(\text{bpe})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ catalytic properties^[46]

4.4 在吸附领域的应用

不同种类的 MOFs 材料可以用于气体、金属离子、有机染料^[50]等不同物质的吸附, 柔性氨基酸的引入可以调节材料的孔道大小, 使结构形态更加丰富。MON 等^[51]以 L-蛋氨酸为有机配体, 采用 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 双金属离子为金属源, 合成了具有三维结构的 $\{\text{Ca}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}[(S,S)\text{-me-thox}]_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 并进一步将其用于金离子的吸附。结果表明, 该材料对金离子具有较高的吸附量且具有可逆吸附性。LYU 等^[52]采用 11 种氨基酸对 MOF-808 进行改造, 结果表明, MOF-808-Gly 和 MOF-808-Lys 对 CO 的捕获和吸附能力较强。JAHROMI 等^[53]为了提高 MIL-101(Cr) 对 CO_2 的吸附量, 将甘氨酸 (Cly)、组氨酸 (His)、精氨酸 (Arg) 引入 MOF 材料中, 结果显示, MIL-101(Cr)-Arg 对 CO_2 具有最高的吸附量。WANG 等^[54]采用蛋氨酸 (Met)、赖氨酸 (Lys) 对 ZIF-90 进行修饰, 获得了表面活性中心分布均匀且对 CO 的选择吸附性能较高的微孔材料: ZIF-90-Met、ZIF-90-Lys (图 8)。因此, MOFs 材料具有孔径均一、结构多样、比表面积大等优点, 在吸附领域具有较大的应用潜能。

4.5 生物医药方面的应用

将天然氨基酸引入 MOFs 材料, 可赋予材料良好的生物相容性和降解性, 使 MOFs 在生物医药领域的应用成为可能。除了上文提到的氨基酸 MOFs 材料可用于手性药物的分离, 还可以将其用于药物递送、癌症治疗、抗菌材料等方面。CHEN 等^[55]利用金属硫蛋白中富集的半胱氨酸修饰 ZIF-8, 有效地将蛋白质包封于材料中, 且包封的蛋白质可以保持其天然的结构构象 (图 9), 为酶的稳定包封及后续的酶催化反应提供了可能。LI 等^[56]以组氨酸作为有机配体, 与 Zn^{2+} 在姜黄素溶液中配位自组装, 生成载有姜黄素的纳米材料 B-Cur, 提高了姜黄素治疗肿瘤的效果。LV 等^[57]采用两步法, 在 ZIF-8 前体溶液 (2-甲基咪唑溶液) 中引入氨基酸, 再快速加入醋酸锌溶液, 得到 ZIF-8:Trp, 并将其用于包封酶和 mRNA。结果表明, 色氨酸的引入减小了 MOFs 材料的粒径, 可用于负载生物分子, 还可以作为纳米反应器。WOJCIECHOWSKA 等^[58]以 L-精氨酸和 4,4'-联吡啶共同作为有机配体, 与 Cu^{2+} 合成了 $\{[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, 材料的抗菌活性检测结果显示, 其对多种细菌和真菌均具有很强

的抗菌活性。与其他领域的应用研究相比, 氨基酸 MOFs 应用于生物医药领域的研究还较少。

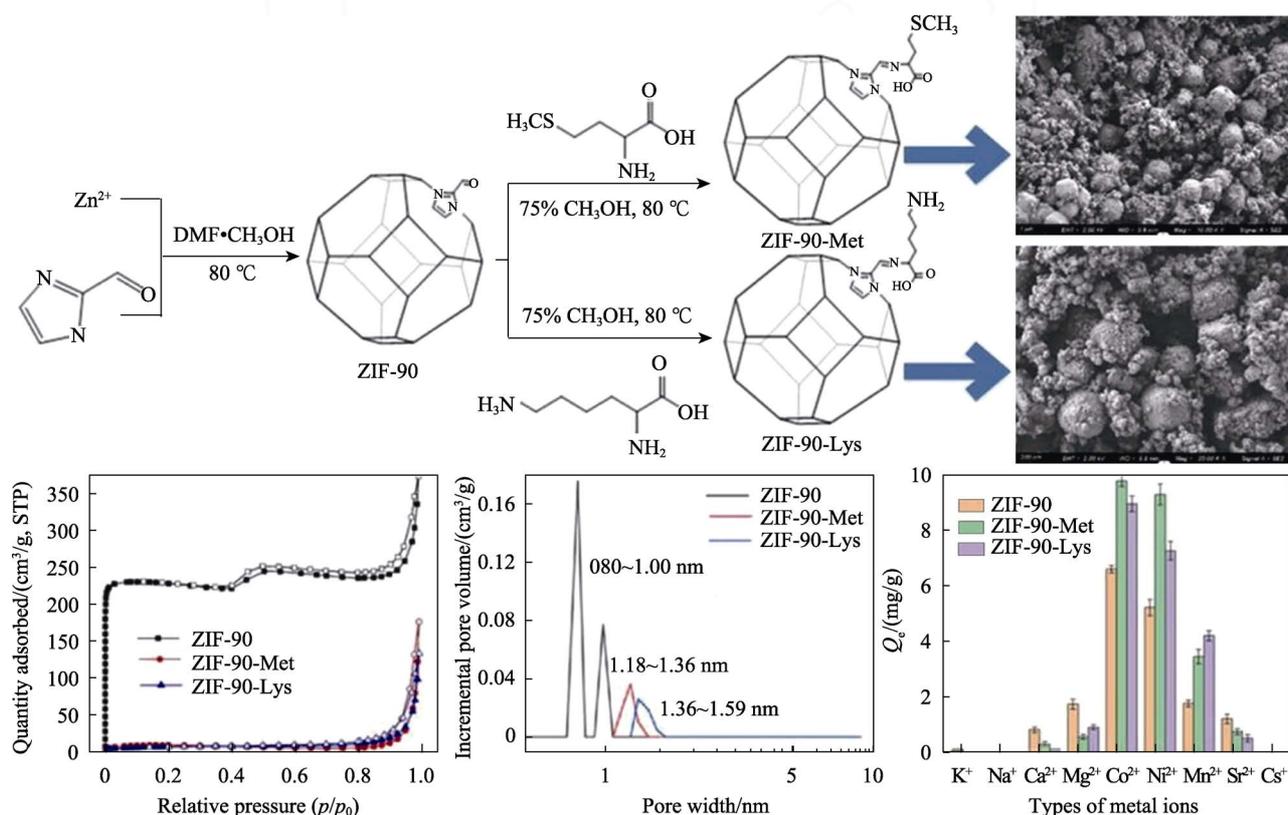


图 8 ZIF-90-Met 和 ZIF-90-Lys 的吸附性能^[54]

Fig. 8 Adsorption properties of ZIF-90-Met and ZIF-90-Lys^[54]

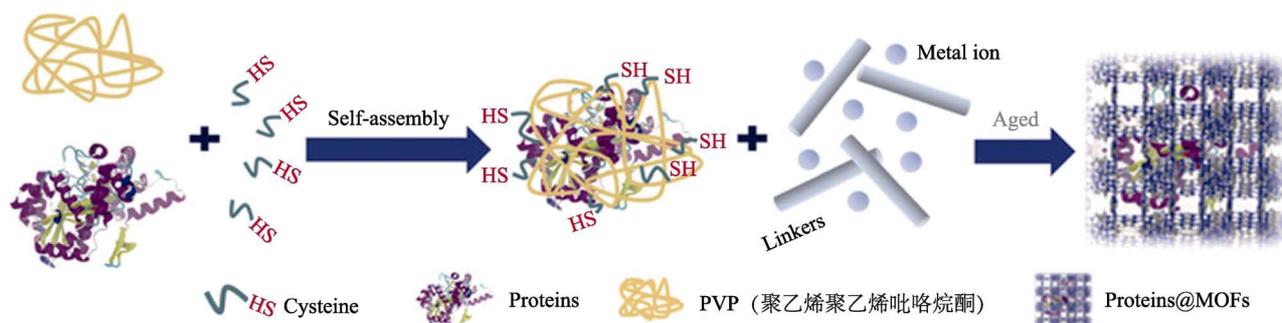


图 9 氨基酸促进的 MOF 对蛋白质的封装^[55]

Fig. 9 Encapsulation of proteins by amino acid-facilitated MOF^[55]

5 结束语与展望

氨基酸 MOFs 材料采用的是人体所需的氨基酸或其衍生物作为有机配体, 具有绿色、经济、环保等特点, 氨基酸本身的氨基和羧基都能给予材料一定的活性, 具有可修饰性, 且活泼的氨基可以发生反应生成衍生物, 其作为配体可制备出维度更高、结构更丰富的氨基酸 MOFs 材料, 从而赋予氨基酸 MOFs 广泛的应用性能。

目前, 在氨基酸 MOFs 的研究中取得了一些进展, 但还需要继续加强研究, 不断探索。首先, 质

量稳定可靠的产品是其应用的基础, 在氨基酸 MOFs 的制备方面, 由于多数氨基酸的不对称性和柔性, 要合成稳定性良好且形貌和结构可控的材料还面临着许多挑战, 在未来的研究中, 这仍将是研究人员需关注的焦点; 其次, 作为 BioMOFs 材料的重要一员, 氨基酸 MOFs 在其应用方面的探索研究也大有可为, 特别在手性识别和分离、药物和生物气体负载、医学影像等生物医学领域的应用研究还不够充分。在手性分离方面, 需进一步开发规模生产的分离技术, 如氨基酸 MOFs 膜分离技术。此外, 作为药物载体, 氨基酸 MOFs 在生物环境下的稳定性、

生物相容性以及毒性等还需要更多探索。通过化学、材料学以及生物医学等不同学科之间的交叉合作,有望使氨基酸 MOFs 在医药和生物医学领域中得到更广阔的应用。

参考文献:

- [1] LUO J, LIU B S, CAO C, *et al.* Neodymium(III) organic frameworks (Nd-MOF) as near infrared fluorescent probe for highly selectively sensing of Cu²⁺[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2017, 76: 18-21.
- [2] BO S G, REN W J, LEI C, *et al.* Flexible and porous cellulose aerogels/zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) hybrids for adsorption removal of Cr(VI) from water[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 262: 135-141.
- [3] KONG Q Q (孔乾乾). The preparation and modification of Ni-MOF-74 and the research of adsorption properties[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2020.
- [4] MASON J A, OKTAWIEC J, TAYLOR M K, *et al.* Methane storage in flexible metal-organic frameworks with intrinsic thermal management[J]. *Nature*, 2015, 527: 357-361.
- [5] ZHAO M T, DENG K, HE L C, *et al.* Core-shell palladium nanoparticle@metal-organic frameworks as multifunctional catalysts for cascade reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5): 1738-1741.
- [6] GUPTA V, TYAGI S, PAUL A K. Development of bio-compatible iron-carboxylate metal organic frameworks for pH-responsive drug delivery application[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(2): 646-654.
- [7] WANG S J, WAHIDUZZAMAN M, DAVIS L, *et al.* A robust zirconium amino acid metal-organic framework for proton conduction[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1-8.
- [8] HAN J F (韩建福), FU M X (富敏霞), ZHU L Y (祝铃钰), *et al.* Advances in L-phenylalanine preparation[J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering (生物加工过程)*, 2019, 17(2): 117-124.
- [9] REBILLY J N, BACSA J, ROSSEINSKY M J. 1D tubular and 2D metal-organic frameworks based on a flexible amino acid derived organic spacer[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2009, 4(6): 892-903.
- [10] ANOKHINA E V, JACOBSON A J. [Ni₂O(L-Asp)(H₂O)₂]_n·4H₂O: A homochiral 1D helical chain hybrid compound with extended Ni—O—Ni bonding[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(10): 3044-3045.
- [11] KATHALIKKATTIL A C, SUBRAMANIAN P S, SURESH E. Structural diversity in two dimensional chiral coordination polymers involving 4,4'-bipyridine and L-cysteate as bridging ligands with Zn and Cd metal centres: Synthesis, characterization and X-ray crystallographic studies[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2011, 365: 363-370.
- [12] NONG R Y (农蕊瑜), KONG J (孔娇), ZHANG J H (章俊辉). Chiral metal-organic framework {[Co(L-trp)(bpe)(H₂O)]·H₂O·NO₃]_n used for high performance liquid chromatographic separation[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2016, 1(37): 19-25.
- [13] MOTOYAMA S, MAKIURA R, SAKATA O, *et al.* Highly crystalline nanofilm by layering of porphyrin metal-organic framework sheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(15): 5640-5643.
- [14] CAO L Y, LIN Z K, PENG F, *et al.* Self-supporting metal-organic layers as single-site solid catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(16): 4962-4966.
- [15] ZHAO M T, WANG Y X, MA Q L, *et al.* Ultrathin 2D metal-organic framework nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(45): 7372-7378.
- [16] HE J H, ZHANG G J, XIAO D R, *et al.* Helicity controlled by the chirality of amino acid: Two novel enantiopure chiral 3D architectures containing fivefold interwoven helices[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(10): 3609-3614.
- [17] YAGHI O M, LI G M, LI H L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1995, 378: 703-706.
- [18] OCHOA M N C, TAPIA J B, RUBIN H N, *et al.* Homochiral metal-organic frameworks for enantioselective separations in liquid chromatography[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(36): 14306-14316.
- [19] TANG H, YANG K K, WANG K Y, *et al.* Engineering a homochiral metal-organic framework based on an amino acid for enantioselective separation[J]. *Chemical Communication*, 2020, 56: 9016-9019.
- [20] XU Z X (徐中轩), HUANG L N (黄丽娜), DENG Y H (邓玉花), *et al.* Syntheses, structures and properties of homochiral metal-organic frameworks with helices and trinuclear cluster units based on semirigid proline derivatives[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2019, 40(5): 873-879.
- [21] SUN Y, FUJIMOTO Y, TANIGUCHI Y, *et al.* Amino-acid-functionalized metal-organic frameworks as excellent precursors toward bifunctional metal-free electrocatalysts[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(9): 11091-11097.
- [22] CHEN Y T (陈月婷). Synthesis of metal organic frameworks and the application of mixed matrix membrane in water treatment[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2019.
- [23] BONNEFOY J, LEGRAND A, QUADRELLI E A, *et al.* Enantiopure peptide-functionalized metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(29): 9409-9416.
- [24] HUANG K, DONG X L, REN R F, *et al.* Fabrication of homochiral metal-organic framework membrane for enantioseparation of racemic diols[J]. *Aiche Journal*, 2013, 59: 4364-4372.
- [25] JEONG G S, KATHALIKKATTIL A C, BABU R, *et al.* Cycloaddition of CO₂ with epoxides by using an amino-acid-based Cu(II)-tryptophan MOF catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39: 65-70.
- [26] KATHALIKKATTIL A C, ROSHAN R, THARUN J, *et al.* A sustainable protocol for the facile synthesis of zinc-glutamate MOF: An efficient catalyst for room temperature CO₂ fixation reactions under wet conditions[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52: 280-283.
- [27] NAVARRO S J, ARGENTE G A, MOLINER M Y, *et al.* Peptide metal-organic frameworks for enantioselective separation of chiral drugs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(12): 4294-4297.
- [28] CORELLA O M N, TAPIA J B, RUBIN H N, *et al.* Homochiral metal-organic frameworks for enantioselective separations in liquid chromatography[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(36): 14306-14316.
- [29] WANG S H, ZHENG F, ZHANG M J, *et al.* Homochiral zinc(II) coordination compounds based on *in-situ*-generated chiral amino acid-tetrazole ligands: Circular dichroism, excitation light-induced tunable photoluminescence, and energetic performance[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(17): 10096-10104.
- [30] TAN Y X, HE Y P, ZHANG J. Serine-based homochiral nanoporous frameworks for selective CO₂ uptake[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50: 11527-11531.
- [31] RABONE J, YUE Y F, CHONG S Y, *et al.* An adaptable peptide-based porous material[J]. *Science*, 2010, 329(5995): 1053-1057.
- [32] LI S N, ZHOU Y P, YAN B. Zirconium metal organic framework-based hybrid sensors with chiral and luminescent centers fabricated by postsynthetic modification for the detection and recognition of tryptophan enantiomers[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(25): 9615-9622.
- [33] FANG Y G (方月光). Functional modification of MIL-101 and study on uranium adsorption performance[D]. Harbin: Harbin Engineering University (哈尔滨工程大学), 2021.
- [34] LAN G X, FAN Y J, SHI W J, *et al.* Biomimetic active sites on monolayered metal-organic frameworks for artificial photosynthesis[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(11): 1006-1018.

- foam for low-temperature heat storage application[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, 7(3): 100463.
- [16] CHEN Y, LIU H, XIA M S, *et al.* Green multifunctional PVA composite hydrogel-membrane for the efficient purification of emulsified oil wastewater containing Pb^{2+} ions[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 856: 159271.
- [17] CARBONE M E, CIRIELLO R, GRANAFEI S, *et al.* Electrosynthesis of conducting poly(*o*-aminophenol) films on Pt substrates: A combined electrochemical and XPS investigation[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 144: 174-185.
- [18] RAJ A, REGO R M, AJEYA K V, *et al.* Underwater oleophobic-super hydrophilic strontium-MOF for efficient oil/water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139757.
- [19] MA W S, LIN L G, YANG J, *et al.* Coral stone-inspired superwetting membranes with anti-fouling and self-cleaning properties for highly efficient oil-water separation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 120: 231-243.
- [20] MYEONG J, DESHMUKH, PRASHANT R, *et al.* Facile preparation of superhydrophilic and underwater superoleophobic stainless steel mesh for oil-water separation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 120: 398-409.
- [21] SUN H D, LIU Z M, LIU K Y, *et al.* Lignin-based superhydrophobic melamine resin sponges and their application in oil/water separation[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 170: 113798.
- [22] ZHANG J Y, ZHANG F, FANG W G, *et al.* Membrane wettability manipulation *via* mixed-dimensional heterostructured surface towards highly efficient oil-in-water emulsion separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 672: 121472.
- [23] AO C, HU R, ZHAO J, *et al.* Reusable, salt-tolerant and superhydrophilic cellulose hydrogel-coated mesh for efficient gravity-driven oil/water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 271-277.
- [24] KIM H S, LEE K Y. Stretchable and self-healable hyaluronate-based hydrogels for three-dimensional bioprinting[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 295: 119846.
- [25] WSHID F, ZHAO X J, DUAN Y X, *et al.* Designing of bacterial cellulose-based superhydrophilic/underwater superoleophobic membrane for oil/water separation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 257: 117611.
- [26] SU H D, YAN H X, ZHANG X L, *et al.* Multiphysics-informed deep learning for swelling of pH/temperature sensitive cationic hydrogels and its inverse problem[J]. *Mechanics of Materials*, 2022, 175: 104498.

(上接第 980 页)

- [35] VALVERDE A, TAVAR G I, RIO L N A, *et al.* Designing metal-chelator-like traps by encoding amino acids in zirconium-based metal-organic frameworks[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34: 9666-9684.
- [36] ZHAO J S, LI H W, HAN Y Z, *et al.* Chirality from substitution: Enantiomer separation *via* a modified metal-organic framework[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 12145-12148.
- [37] HU W M (胡文明), MA Q (马倩), HE Y Q (何勇强), *et al.* Structural regulation and electrochemical performance of self-supported nickel-based MOF on Ni foam[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2020, 36(3): 485-493.
- [38] GE Y F, TENG B S, LV L L, *et al.* Homochiral metal-organic frameworks of lead(II) and cadmium(II) constructed by amino acid-functionalized isophthalic acids: Synthesis, structure diversity, and optical properties[J]. *Crystal Growth Design*, 2020, 20(1): 486-497.
- [39] ZHOU B, SILVA N J O, SHI F N, *et al.* Co II/Zn II-(L-Tyrosine) magnetic metal-organic frameworks[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 32: 5259-5268.
- [40] FISCHER E S, BOHM K, LYDEARD J R, *et al.* Structure of the DDB1-CRBN E3 ubiquitin ligase in complex with thalidomide[J]. *Nature*, 2014, 512(7512): 49-53.
- [41] LI M Y, WANG F, GU Z G, *et al.* Synthesis of homochiral zeolitic metal-organic frameworks with amino acid and tetrazolates for chiral recognition[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(9): 4872-4875.
- [42] WANG X S, ZHU Y, LIU J, *et al.* Chiral metal-organic framework hollow nanospheres for high-efficiency enantiomer separation[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13(12): 1535-1538.
- [43] ZHANG J H, NONG R Y, XIE S M, *et al.* Homochiral metal-organic frameworks based on amino acid ligands for HPLC separation of enantiomers[J]. *Electrophoresis*, 2017, 38(19): 2513-2520.
- [44] YU Y Y, XU N Y, ZHANG J H, *et al.* Chiral metal-organic framework d-His-ZIF-8@SiO₂ core-shell microspheres used for HPLC enantioseparations[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(14): 16903-16911.
- [45] XIAO M (肖咪), LI H (李环), WEI M J (韦梅峻), *et al.* Photocatalytic degradation of organic dyes over a novel ionic amino acid type metal-organic framework[J]. *Ion Exchange and Adsorption (离子交换与吸附)*, 2021, 37(1): 42-50.
- [46] UGALE B, DHANKHAR S S, NAGARAJA C M. Construction of 3D homochiral metal-organic frameworks (MOFs) of Cd(II): Selective CO₂ adsorption and catalytic properties for the Knoevenagel and Henry reaction[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4: 348-359.
- [47] GUANG M (关妙). Construction of artificial enzymes *via* amino acids or amino acid derivatives based metal organic frameworks[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2020.
- [48] LIU S L, WU X L, XIONG J, *et al.* Aspartic acid based metal-organic frameworks with dual function of NADH peroxidase and glycerol dehydrogenase-mimicking activities[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6(22): 3391-3401.
- [49] NEWAR R, AKHTAR N, ANTIL N, *et al.* Amino acid-functionalized metal-organic frameworks for asymmetric base-metal catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(19): 10964-10970.
- [50] GONG W M (龚文明), DU X G (杜晓刚), TIAN C Q (田超强), *et al.* An metal organic frameworks for adsorption of dyes based on H₃PMo₁₂O₄₀ modified[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(4): 467-474.
- [51] MON M, SORIA J F, GRANCHI T, *et al.* Selective gold recovery and catalysis in a highly flexible methionine-decorated metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(25): 7864-7867.
- [52] LYU H, CHEN O L, HANIKELI N, *et al.* Carbon dioxide capture chemistry of amino acid functionalized metal-organic frameworks in humid flue gas[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144 (5): 2387-2396.
- [53] JAHROMI F B, ELHAMBAKHSH A, KESHAVARZ P, *et al.* Insight into the application of amino acid-functionalized MIL-101(Cr) micro fluids for high-efficiency CO₂ absorption: Effect of amine number and surface area[J]. *Fuel*, 2023, 334(43): 126603-126602.
- [54] WANG X W, ZHOU Y P, MEN J F, *et al.* Removal of Co(II) from aqueous solutions with amino acid-modified hydrophilic metal-organic frameworks[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2022, 547(2018): 121337-121348.
- [55] CHEN G S, HUANG S M, KOU X X, *et al.* A convenient and versatile amino-acid-boosted biomimetic strategy for the nondestructive encapsulation of biomacromolecules within metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 58(5): 1463-1467.
- [56] LI Y X, ZOU Q L, YUAN C Q, *et al.* Amino acid coordination driven self-assembly for enhancing both the biological stability and tumor accumulation of curcumin[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(52): 17084-17088.
- [57] LV M, SUN M, WU M C, *et al.* Tryptophan-modulated nanoscale metal-organic framework for coordinated loading of biomolecules for cascade production of reactive oxygen and nitrogen species[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(23): 9621-9629.
- [58] WOJCIECHOWSKA A, GAGOR A, ZIERKIEWICZ W, *et al.* Metal-organic framework in an L-arginine copper(II) ion polymer: Structure, properties, theoretical studies and microbiological activity[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(46): 36295-36306.