

学校编码: 10384  
学 号: 20520110153706

分类号 密级  
UDC

# 厦门大学

博士学位论文

## 金属-有机骨架纳米材料的表面功能化方法研究 及其生物医学应用

Exploring the surface modification method for nanoscaled metal-organic frameworks and their applications in biomedicine.

指导教师姓名: 赵一兵 教授  
吴川六 教授

专业名称: 分析化学

论文提交时间: 2016年5月

论文答辩时间: 2016年5月

学位授予日期: 2016年

答辩委员会主席:  
评阅人:

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。

（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其他方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。

声明人（签名）：

年 月 日

## 目 录

摘 要 .....	i
Abstract .....	iii
第一章 绪 论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 MOFs 纳米材料的制备技术及探针或药物分子装载方法 .....	4
1.2.1 MOFs 纳米材料的制备技术 .....	4
1.2.2 探针及药物分子装载方法 .....	7
1.3 MOFs 纳米材料的表面修饰方法 .....	11
1.3.1 常见 MOFs 纳米材料在水溶液中的结构稳定性及其降解性质 .....	12
1.3.2 MOFs 纳米材料的表面修饰方法 .....	13
1.4 本论文的研究思路 .....	26
第二章 MOFs 纳米材料表面非共价化学性质研究及应用 .....	28
2.1 引言 .....	28
2.2 实验部分 .....	29
2.2.1 主要试剂与仪器 .....	29
2.2.2 实验方法 .....	30
2.3 结果与讨论 .....	43
2.3.1 MIL-101(Fe)-NH <sub>2</sub> 纳米粒子的表征 .....	43
2.3.2 荧光探针与 MIL-101(Fe)-NH <sub>2</sub> 纳米粒子间的协同非共价相互作用 .....	44
2.3.3 荧光探针与 MIL-101(Fe)-NH <sub>2</sub> 纳米粒子的动态结合过程 .....	49
2.3.4 基于非共价相互的作用的 MIL-101(Fe)-NH <sub>2</sub> 纳米粒子表面聚合物修饰 .....	54
2.3.5 实验讨论 .....	63
2.4 本章小结 .....	64
第三章 基于聚电解质层层组装技术的 MOFs 纳米材料表面修饰方法研究及其应用 .....	65
3.1 引言 .....	65
3.2 实验部分 .....	67
3.2.1 主要试剂与仪器 .....	67
3.2.2 实验方法 .....	68
3.3 结果与讨论 .....	79
3.3.1 MOFs 纳米粒子表面包覆聚电解质多层膜 .....	79
3.3.2 CS-PEG 聚合物-荧光探针复合物的装载和递送 .....	83
3.3.3 HPG-CS-PEG 聚合物-荧光探针复合物的装载和递送 .....	89
3.3.4 纳米载体与 P-F-n/HP-F-n 聚合物-荧光探针复合物的细胞毒性 .....	91
3.3.5 CS-PEG 聚合物复合物-药物复合物 P-SS-DOX 药物递送性能 .....	93
3.3.6 P-SS-DOX 的细胞毒性及细胞内药物释放 .....	96
3.4 本章小结 .....	99
第四章 UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub> MOFs 纳米粒子的表面修饰方法探索 .....	100
4.1 引言 .....	100
4.2 实验部分 .....	101
4.2.1 主要试剂与仪器 .....	101
4.2.2 实验方法 .....	102
4.3 结果与讨论 .....	106

4.3.1 UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub> 纳米粒子表征及溶液中稳定性 .....	106
4.3.2 荧光探针与 UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub> 相互作用及其影响因素 .....	107
4.3.3 聚合物 P-F-n 与 UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub> 的相互作用 .....	110
4.3.4 磷脂包覆 UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub> 纳米粒子合成及应用探索 .....	112
4.4 本章小结 .....	116
第五章 总结与展望.....	117
参考文献.....	118
博士期间发表文章及奖励.....	127
致 谢 .....	128

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Contents

Abstract in Chinese .....	i
Abstract .....	iii
Chapter 1 Introduction .....	1
1.1 Introduction .....	1
1.2 Synthesis of nano-MOFs and probe or drug encapsulation .....	4
1.2.1 Synthesis of nano-MOFs .....	4
1.2.2 Probe or drug encapsulation .....	7
1.3 Surface modification of nano-MOFs .....	11
1.3.1 Stability and degradation of nano-MOFs in aqueous solution .....	12
1.3.2 Surface modification of nano-MOFs .....	13
1.4 Objectives and contents of the ssertation .....	26
Chapter 2 Exploring and exploiting noncovalent chemistry for surface modification of nano-MOFs .....	28
2.1 Introduction .....	28
2.2 Experimental section .....	29
2.2.1 Reagents and instruments .....	29
2.2.2 Methods .....	30
2.3 Results and discussion .....	43
2.3.1 Characterizations of nano-MIL-101(Fe)-NH <sub>2</sub> .....	43
2.3.2 Synergy of noncovalent interactions .....	44
2.3.3 Dynamic process of fluorescent probe binding .....	49
2.3.4 Surface polymer modification based on noncovalent interaction .....	54
2.3.5 General discussion .....	63
2.4 Conclusions .....	64
Chapter 3 Surface modification for nano-MOFs by Layer-by-Layer polyelectrolyte assembly .....	65
3.1 Introduction .....	65
3.2 Experimental section .....	67
3.2.1 Reagents and instruments .....	67
3.2.2 Methods .....	68
3.3 Results and discussion .....	79
3.3.1 Formation of PEMM on the surface of nano-MOFs .....	79
3.3.2 Encapsulation and delivery of CS-PEG copolymer-F conjugates .....	83
3.3.3 Encapsulation and delivery of HPG-CS-PEG copolymer-F conjugates .....	89
3.3.4 Cytotoxicity of PEMC and CS-PEG/HPG-CS-PEG copolymer-F conjugates .....	91
3.3.5 Delivery of DOX by CS-PEG copolymer-DOX conjugate .....	93
3.3.6 Cytotoxicity of P-SS-DOX and release of DOX .....	96
3.4 Conclusions .....	99
Chapter 4 Exploring the surface modification method for UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub> nano-MOFs .....	100
4.1 Introduction .....	100
4.2 Experimental section .....	101
4.2.1 Reagents and instruments .....	101
4.2.2 Methods .....	102

4.3 Results and discussion .....	106
4.3.1 Characterizations of nano-UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub> and stability in aqueous solution ...	106
4.3.2 Noncavlent interaction between fluorescent probes and nano-UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub>	107
4.3.3 Noncavlent interaction between P-F-n and nano-UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub> .....	110
4.3.4 Preparation and applicaion of lipid coated nano UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub> .....	112
4.4 Conclusions .....	116
Chapter 5 Conclusions and prospect .....	117
References.....	118
Publication list and awards .....	127
Acknowledgement .....	128

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘 要

近年来,金属-有机骨架(MOFs)纳米材料在生物医学研究领域获得了越来越广泛的应用。相比于传统纳米材料,此类材料具备高效的探针或药物分子装载性能、生理环境中的自然降解等独特优势,因此在探针和药物分子体内递送系统的开发与设计中具有广阔的应用前景。然而,MOFs纳米材料的生物降解性质也导致其在生理环境中缺乏足够的稳定性并且难以进行表面功能化。因此,发展新型、简单、有效的MOFs纳米材料表面功能化修饰技术,必将促进其在生物医学领域中的应用和发展。本项目拟从研究常见MOFs纳米材料表面性质研究入手,发展一系列基于MOFs表面非共价化学性质的简单、高效的表面修饰方法,为设计基于MOFs纳米材料的多功能探针或药物分子体内递送系统奠定基础。

本论文共分为**五章**,包括以下主要研究内容:

**第一章** 介绍MOFs纳米材料的合成技术、对于探针或药物等功能分子的装载方法,着重介绍了目前针对MOFs纳米材料的表面修饰及功能化方法,并在此基础上提出了本论文的研究思路、内容及意义。

**第二章** 以MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub>纳米粒子为模型系统考察了其表面非共价化学性质,阐明了其表面的静电和疏水性质机理及影响因素。利用该性质设计了简单的聚合物修饰方法,初步实现了在材料降解过程中功能分子在其表面的“准永久”修饰。

**第三章** 构建了基于聚合物修饰MOFs纳米粒子的多级释放体系。首先实现了探针或药物功能化的CS-PEG类聚合物的复合物在MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub>纳米粒子表面的有效装载,同时,利用聚电解质层层组装技术对上述复合纳米粒子进行聚电解质多层膜包覆,成功构建了一种新颖的体内多级药物递送系统。之后我们系统考察了功能化的CS-PEG聚合物的释放动力学及其生物成像与治疗功能。

**第四章** 以一种在水溶液中结构稳定性较为优异的UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub>纳米粒子作为模型,将基于非共价相互作用的表面修饰方法进一步用于该材料的修饰中,考察了较高离子强度的溶液环境对修饰效果的影响,作为对比,进一步发展了一种基于脂质体融合技术的磷脂包覆方法,探索了在包覆过程中实现药物或荧光探针等功能分子的同步装载的方法。



**第五章** 总结本论文主要工作内容、创新点，并对后续的研究方向进行展望。

**关键词：** 金属-有机骨架 非共价相互作用 表面修饰 药物递送系统

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

The use of nanoscale metal-organic frameworks (nano-MOFs) in biomedicine is constantly emerging due to their intrinsic advantages in drug delivery and imaging applications. Comparing to traditional carriers, two of the key advantages of nano-MOFs are their high loading efficiency and biodegradable character. However, the degradable character does cause troubles, one of the key problems derived from this character is the challenge to modify the surface of MOFs nanoparticles permanently to confer unique surface functions for the modulation of nano-MOFs biodistribution and their therapeutic efficacy improvement. Developing novel surface modification strategies represents a significant innovation that would greatly benefit the development of using porous nano-MOFs in biomedicine. In this project, we will systematically explore the surface non-covalent interactions with guest molecules in aqueous and biological milieu. After that, novel, straightforward and efficient strategies which exploit the synergy of non-covalent interactions on the surface of nano-MOFs will be developed for the modification of MOFs nanoparticles based on functionalized polymers or lipid, in order to improve the efficacy of nano-MOFs in biomedical applications. Moreover, we will use the polymer functionalized nano-MOFs as a novel nano-vectors for bioimaging and drug delivery applications.

The paper can be divided into **five chapters**, including the following main contents:

**The first chapter:** in this chapter, we will briefly introduce the common strategies used for nano-MOFs synthesis and the methods for incorporating probes and drugs within them. Our main focus is to introduce the approaches of surface modification for nano-MOFs. And on this basis, we proposed the research ideas, the main contents and its meaning of our work.

**The second chapter:** in this chapter, we systematically studied the synergistic and dynamic non-covalent interactions between fluorescent probes and nano-MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub>. Subsequently, we developed a unique and straightforward strategy for the surface modification of MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub> with polymer by exploiting synergy of non-covalent interactions between functionalized copolymers and MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub>. We demonstrated that the binding of polymers onto MIL-101 (Fe) -NH<sub>2</sub> surface was very effective in aqueous solution and surprisingly non-sheddable during the process of degradation.

**The third chapter:** in this chapter, we developed a multistage drug delivery system based on CS-PEG copolymer-drug/probe conjugates bound nano-MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub>. As MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub> suffered rapid decomposition in biological milieu, we exploited the nano-MOFs as templates for LbL assembly of polyelectrolytes. In addition, we systematically explored the release kinetics and therapeutic/imaging applications of polymer conjugates.

**The fourth chapter:** in this chapter, we explored the surface modification method for nano-UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub> using noncovalent strategy. The affinity of CS-PEG copolymer-probe conjugates or guest molecule to this nano-MOFs were investigated in an aqueous solution with relatively high ionic strength. Moreover, we also developed

the lipid bilayer coated nano-UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub> for the drug or imaging agents delivery application in a real biological environment.

**The fifth chapter:** in this chapter, we summarized the main content of the work and prospected the new research.

**The key words:** Metal-organic frameworks    Noncovalent interaction    Surface modification    Drug delivery system

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

许多探针或药物分子因具有较差的水溶性,较强的非特异性吸附、较低的进细胞效率以及较大的副作用等缺陷限制了其在生物学领域中的应用[1]。因此,如何将药物或成像探针分子高选择性地递送至身体的病变组织或细胞以提高其诊断或治疗效果一直是生物学领域的长期目标。利用纳米载体对实现探针或药物分子的递送不仅可以有效克服药物或成像探针分子的上述缺陷,而且可以避免其在生物体内被迅速代谢或过早与生物环境发生作用,并延长其在血液循环中的保留时间,因而可以极大地提高药物或成像探针分子进入靶向组织或细胞的效率[2,3]。目前,可以作为载体或探针的纳米材料很多,包括聚合物胶束[4-6]、脂质体[7,8]、金属及金属氧化物纳米粒子[9,10]、无机多孔纳米粒子[11,12]等。每种材料都有其自身的优缺点,例如,金属纳米粒子等无机纳米材料形貌尺寸易于调控,稳定性较高,但生物相容性较差,并且很难在生理环境中降解,容易在生物体内长期积累,增加长期毒性的风险[13,14];而脂质体等有机纳米材料虽然具备更好的生物相容性,但其稳定性较差,且较难进行表面修饰与功能化[15]。理想的纳米成像探针和药物载体应同时具有较好的稳定性和生物相容性、易于功能化和表面修饰、负载率高、形貌均匀可控以及可被生物降解或代谢等特点。然而,上述纳米载体或探针还远无法同时具备这些特点[16,17],因此,发展新型的、更具优势的探针与药物分子递送的纳米载体仍然是化学、材料、药学以及生物学等领域的交叉学科研究热点。

金属-有机骨架(MOFs)又称配位聚合物,是一类由金属离子簇和有机配体分子通过配位作用组装形成的有序多孔材料。与传统的多孔材料相比,其物理和化学性质易于通过改变金属离子和配体分子进行调控,同时又具有孔隙率高、孔道结构可调以及易于后功能化修饰等独特优势,因此在气体储存、分离以及催化等领域均已经展现出广阔的应用前景[18-20](图1.1)。近年来,MOFs材料在生物学领域也获得了越来越广泛的应用,尤其是一系列低生物毒性的金属-有机骨架材料的出现,使得此类材料作为新型的探针与药物分子载体在药物释放、生物传感以及多模式生物成像等研究中受到越来越多的关注[21-24](图1.1)。

MOFs 材料应用于生物医学领域的优势主要在于：1) 采用低毒性的金属离子和有机配体构成的金属-有机骨架材料可以有效克服传统无机材料的生物相容性差的固有缺陷，同时，此类材料在生理环境中往往可以自行降解，解离出的金属离子以及配体分子易于通过代谢途径排除体外，从而降低了载体材料在生物体内长期累积而导致毒性的风险[25]；2) 丰富多样的金属离子和配体分子使得此类材料具有千变万化的物理、化学性质，例如通过改变金属离子或配体分子能够有效调节孔径大小、孔道亲疏水性等孔道性质[26]，通过引入稀土离子能够赋予材料发光特性等[27]；3) 此类材料具有非常丰富的孔道结构，具有实现探针或药物分子大量装载的潜能，而利用探针或药物分子与材料间的疏水、静电等主客体相互作用有望进一步增加其负载量。此外，此类材料具有多种类型的探针或药物分子装载途径，探针或药物分子可以通过扩散作用进入材料孔道结构内部，也可以通过在材料的制备的反应体系中直接加入探针或药物分子实现分子的包埋，甚至某些探针和药物分子可以直接与金属离子配位组装形成特定的金属-有机骨架材料。多样的分子装载途径不仅扩展了可装载分子的种类，也使得进一步调控探针或药物分子的释放动力学提供了可能。

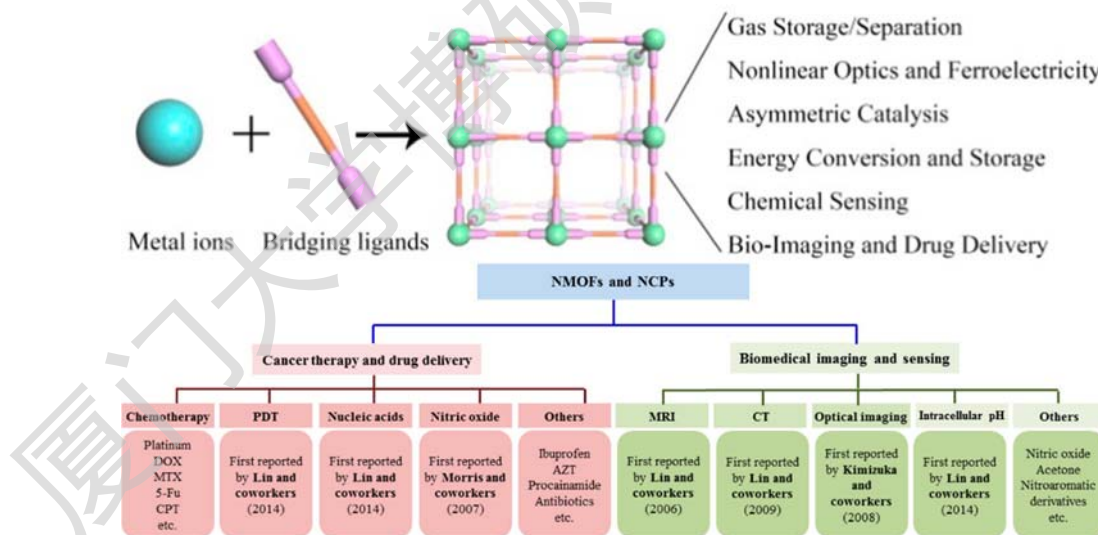


图 1.1 金属-有机骨架的合成及其应用.

Figure 1.1 Synthesis of functional MOFs for various applications.

MOFs 材料应用于生物成像、药物释放等领域虽然具有诸多优势，但在实际应用中依然面临着不少挑战。已有研究表明，纳米载体或探针的尺寸和表面性质对于其在生物体内的功能实现起主导作用[2, 28]。例如，对于肿瘤诊断和治疗来说，进入血液的药物载体或成像探针的尺寸需小于 200 nm 才具有较高的肿瘤组织富集效率。然而，许多种类的 MOFs 还没有成熟的纳米级材料制备技术，现有的制备技术也难以实现对尺寸和形貌的精确调控。此外，探针或药物分子在 MOFs 材料中的装载效率与分子大小、孔道结构及两者间的相互作用情况密切相关，因此特定的 MOFs 材料仅能够高效装载特定种类的分子，大大限制了此类材料作为探针或药物分子载体的通用性。例如，由  $\text{Fe}^{3+}$  离子与对苯二甲酸类配体分子组成的 MOFs 材料 MIL-101 能够高效装载疏水性的药物分子 Ibuprofen，但同样较为疏水的抗肿瘤药物阿霉素却因为分子体积过大难以进入此类材料的孔道之中[29]。

更为关键的是，MOFs 纳米材料在复杂生理环境中的胶体稳定性、结构稳定性仍然存在问题。未经表面修饰的 MOFs 纳米粒子在溶液环境中依靠粒子间的静电排斥力而保持分散，生理环境中较高的离子强度势必会屏蔽粒子间的排斥力而导致粒子聚集；大部分 MOFs 材料在生理环境中没有足够的结构稳定性，水分子及磷酸根、碳酸根等常见离子都会加速材料的降解；MOFs 材料复杂的表面结构容易大量吸附生理环境中的各类生物分子，从而显著改变材料在体内的代谢行为，导致材料过早地通过各种代谢途径被生命体清除。解决上述问题一方面可以改变组成材料的金属或有机配体，设计合成新型的 MOFs 材料，另一方面更为直接的方法是发展新型、简单、有效的 MOFs 材料表面修饰技术，通过表面修饰调控材料降解行为及其他生物学性能。

不难看出，MOFs 材料在生物医学领域应用的发展不仅需要更为成熟纳米材料制备技术，更为通用的功能分子装载方法，也需要有效的表面功能化方法。经过人们不懈地研究，在材料制备技术与各类分子的装载方法上已经取得了一定地进展，但表面修饰技术依然是一个亟待解决的问题。本章首先将简要综述 MOFs 纳米粒子的制备技术、探针及药物分子装载方法，总结目前的 MOFs 纳米粒子表面修饰及功能化方法，探讨各类表面修饰方法的优势以及缺陷，进而提出一种新的 MOFs 纳米粒子表面修饰策略，并引申出本文整体的研究思路与设想。

## 1.2 MOFs 纳米材料的制备技术及探针或药物分子装载方法

### 1.2.1 MOFs 纳米材料的制备技术

如何精确、可重现的控制材料的尺寸和形貌是纳米材料制备中所面临的关键问题。自 MOFs 材料被提出以来,一系列相对成熟的纳米制备技术逐渐被应用到到纳米级 MOFs 材料的制备中,一定程度上实现了对材料尺寸和形貌的有效控制。目前,主要的制备技术主要有溶剂热法、超声合成法、微乳液法及表面活性剂模板法四类。

溶剂热法是将金属离子和有机配体分子分散于特定的溶剂中并在一定的温度和压强下制备得到 MOFs 材料常用方法。通过对反应时间、温度、溶剂及反应物浓度等反应条件的调控,人们成功制备了多种类型的 MOF 纳米材料。例如,通过降低反应温度与缩短反应时间,Horcajada 等成功制备了  $\text{Fe}^{3+}$  离子和富马酸配位组成的 MIL-88A 纺锤形纳米粒子 (150 nm) [29] (图 1.2a)。合成中反应温度为 65 °C,产物的尺寸随着反应时间的延长而增大,当反应时间为 2 h 时,粒子尺寸约为 150 nm,当反应时间延长到 72 h 后,粒子尺寸增大到 650 nm 左右。在较低的反应温度下, MIL-89 (30 nm) [30]、ZIF-8 (50 nm) [31] 等由其他种类的金属离子与配体分子组成的 MOFs 纳米粒子也被成功制备出来。然而,传统的溶剂热合成方法中加热效率不高,反应体系受热不够均匀,这些缺陷使得纳米粒子的成核及生长过程难以精确调控,因而纳米粒子制备的产率较低,单分散性较差。为了解决上述问题,人们对溶剂热合成方法做了系列改进。通过微波加热可以大大提高加热效率和均匀性,从而得到尺寸和形貌更为均一的 MOFs 纳米粒子。Lin 等利用微波合成的方法在 DMF 溶液中成功制备得到直径约 200 nm 的由  $\text{Fe}^{3+}$  离子和对苯二甲酸、2-氨基对苯二甲酸配体组成的 MIL-101 (图 1.2B)、MIL-88B-NH<sub>2</sub> (图 1.2c) 八面体形纳米粒子[32]。增加体系中 2-氨基对苯二甲酸/对苯二甲酸的比例,产物粒子的晶型由 MIL-101 转化为 MIL-88B。另一类溶剂热合成的改进方法是在反应体系中加入含有单一配位基团的配位调节剂分子,如乙酸、苯甲酸、吡啶等。此类分子通过在晶体成核与生长过程中与配体分子形成竞争效应,一定程度上限制了金属离子和配体分子的配位过程,从而减慢了 MOF 纳米

粒子的成核及生长速率，从而达到调控材料尺寸与形貌的目的[33,34]。

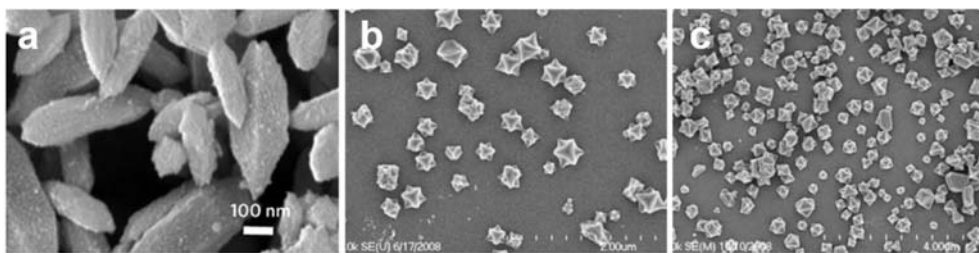


图 1.2 溶剂热法合成 MOF 纳米粒子的 TEM 表征 a) MIL-88A, b) MIL-101, c) MIL-88B.

Figure 1.2 TEM image of the MOF nanoparticles synthesized by solvent-thermal methods, a) MIL-88A, b) MIL-101, c) MIL-88B.

超声合成法是近年来发展的制备 MOF 纳米材料的新型方法。因其具有快速、高产率、环境友好的独特优势已经引起了人们的广泛关注。超声空化作用能够产生瞬间局部高温、高压的反应微环境，并导致反应物分子的快速迁移。在该条件下，MOFs 纳米粒子得以快速形成并被迅速分散到反应体系中，有效减少了纳米粒子的聚集现象的发生。Qiu 等首次报道了利用超声合成方法制备  $Zn_3BTC_2 \cdot 12H_2O$  MOFs 纳米粒子 (50-100 nm) [35]，此后，利用超声合成方法，MIL-88A[36]、HKUST-1[37]等 MOF 纳米粒子也被成功合成出来。

反向微乳液法目前已被广泛应用在  $SiO_2$ 、 $Fe_3O_4$  等无机纳米粒子的制备中。典型的反向微乳液体系一般是由油相包裹表面活性剂及助表面活性剂稳定的水液滴组成胶体分散体系，由于 MOFs 材料的金属离子与配体分子通常具有一定的亲水性，因此，体系中大量的水液滴可以作为微型“纳米反应器”，使 MOFs 纳米粒子的成核及生长过程限域其中，实现对粒子尺寸的有效控制，同时液滴间的排斥作用也有效避免了纳米粒子的相互聚集（图 1.3）。Rieter 等报道了利用反向微乳液法制备基于  $Cd^{3+}$  离子的 MOF 纳米棒的方法[38]。 $Cd^{3+}$  离子分别与苯二甲酸、苯三甲酸类配体分子在十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) /异辛烷/正己醇/水形成的反向微乳液体系中相互配位形成纳米棒状结构的 MOFs 材料。所得到的 MOFs 纳米棒的尺寸可以通过调节体系中表面活性剂 (CTAB) 与水的摩尔比 W 进行调控，当  $W=5$  时制备得到长度约 100 nm 的纳米棒状结构，而当  $W=10$  时则得到长度约为  $2 \mu m$  的微米级棒状结构。在此基础上，林文斌课题组利用  $Zn^{2+}$  离子与磷酸化衍生后的顺铂类抗癌药物分子在 Triton X-100/正己醇/环己烷/水体



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库