

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021年4月22日 (22.04.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/072958 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07F 1/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/125090
- (22) 国际申请日: 2019年12月13日 (13.12.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910995016.3 2019年10月18日 (18.10.2019) CN
- (71) 申请人: 广东省测试分析研究所 (中国广州分析测试中心) (GUANGDONG INSTITUTE OF ANALYSIS (CHINA NATIONAL ANALYTICAL CENTER, GUANGZHOU)) [CN/CN]; 中国广东省广州市越秀区先烈中路100号34号楼, Guangdong 510070 (CN)。

- (72) 发明人: 陈中慧(CHEN, Zhonghui); 中国广东省广州市越秀区先烈中路100号34号楼, Guangdong 510070 (CN)。 孙一峰(SUN, Yifeng); 中国广东省广州市越秀区先烈中路100号34号楼,

Guangdong 510070 (CN)。 林梓榕(LIN, Zirong); 中国广东省广州市越秀区先烈中路100号34号楼, Guangdong 510070 (CN)。 陈俊(CHEN, Jun); 中国广东省广州市越秀区先烈中路100号34号楼, Guangdong 510070 (CN)。 张译方(ZHANG, Yifang); 中国广东省广州市越秀区先烈中路100号34号楼, Guangdong 510070 (CN)。

- (74) 代理人: 广州科粤专利商标代理有限公司 (GUANGZHOU KEYUE I.P. LAW OFFICE); 中国广东省广州市越秀区先烈中路100号大院23-1栋616室, Guangdong 510070 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING METAL-ORGANIC FRAMEWORK MATERIAL, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种金属-有机框架材料的制备方法及其应用

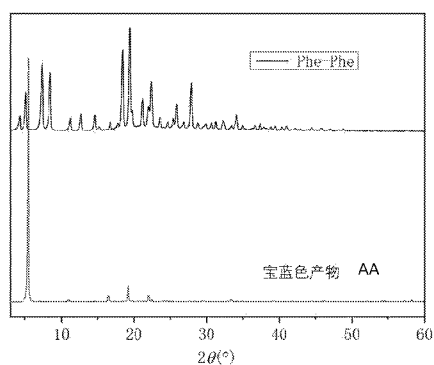
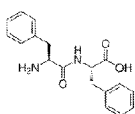


图1

AA Royal blue product



(1)

(57) Abstract: Disclosed are a method for preparing a metal-organic framework material, and a use thereof. The chemical formula of the metal-organic framework material is $\text{Cu}(\text{L-Phe-L-Phe})_2$, wherein the structural formula of L-Phe-L-Phe is represented by formula (I). The metal-organic framework material is simple in terms of preparation process, and has mild reaction conditions and a high safety factor. No high-boiling-point solvents are used during the entire reaction process, and the preparation process is environmentally friendly.

(57) 摘要: 一种金属-有机框架材料的制备方法及其应用。所述的金属-有机框架材料的化学式为 $\text{Cu}(\text{L-Phe-L-Phe})_2$, L-Phe-L-Phe的结构式如式(1)所示。该金属-有机框架材料的制备工艺简单, 反应条件温和, 安全系数高, 整个反应过程中未采用高沸点溶剂, 制备工艺环保绿色。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种金属-有机框架材料的制备方法及其应用

技术领域

本发明涉及金属有机框架材料技术领域，具体涉及一种金属-有机框架材料的制备方法及其应用。

5 背景技术

亚甲基蓝是一种属于噻嗪类的染料化合物，最早用于治疗细菌性痢疾，随后又被应用于一些临床医学上的某些疾病的治疗，如疟疾、高铁血红蛋白症、癌症化疗以及中枢神经系统疾病。此外，亚甲基蓝作为消毒剂和杀菌剂用于水产品的养殖，治疗某些鱼病等。亚甲基蓝被证明具有较低的氧化还原电位，其特点是分子能够以氧化态和还原态之间有效循环转换。例如，亚甲基蓝分子具有抗氧化的作用，能够在线粒体内进行有效的电子传递，并减少线粒体中超氧化物的产生。另外，亚甲基蓝具有较高的水溶性和脂溶性，即导致了它在生物膜具有高渗透性，比较轻易的进入细胞内的细胞器等。因此，这类物质在工业、医药以及皮肤护理等领域都有应用。然而，亚甲基蓝自身含有三苯甲烷结构，高浓度的亚甲基蓝会使得动物中毒并导致死亡。目前，美国食品药品监督管理局（FDA）、欧盟 6/23/EC 指令以及日本的《肯定列表》都对亚甲基蓝在水产品中残留量制定了检测标准，而国内对亚甲基蓝的残留限量尚未制定相关规定。此外，关于亚甲基蓝在动物体内代谢的研究相对较少，因此需要对亚甲基蓝的检测及其在动物体内代谢问题进行深入研究。特别是，如何从复杂的基质中快速充分富集并分离出微量/痕量的亚甲基蓝分子，并进一步用于定性定量分析检测，是目前需要解决的问题和挑战。

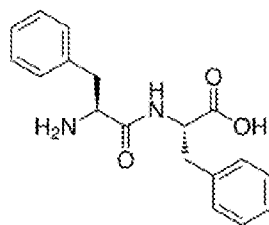
20 金属有机框架材料是一类通过金属离子与有机配体通过配位键组装形成的多孔聚合物

材料。与纯无机分子筛相比，金属有机框架具有结构多样性和可设计性，可通过引入不同的金属离子和有机桥联配体形成不同形状、尺寸、孔径，和不同刚柔程度的框架结构。该特征能够在吸附/脱附过程中发挥重要的作用。

发明内容

- 5 本发明提供了一种金属-有机框架材料的制备方法及其应用，本发明使用对亚甲基蓝具有特异性作用的二肽分子作为有机配体，通过寡肽分子的羧基和氨基与铜离子的配位作用，开发了一种能够有效地选择性吸附亚甲基蓝的金属有机框架材料，并进一步用于对其的电化学检测。

本发明的一个目的是提出了一种金属-有机框架材料，所述的金属-有机框架材料由苯丙氨酸二肽和铜离子组成，所述的金属-有机框架材料的化学式为 $\text{Cu}(\text{L-Phe-L-Phe})_2$ ，
10 L-Phe-L-Phe 的结构式如式 (1) 所示，



式 (1)。

L-Phe-L-Phe (缩写 FF)，其线性分子式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ 。

- 15 本发明的另一个目的是提出了上述的金属-有机框架材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将苯丙氨酸二肽加入到醇类溶液中混合均匀，所述的苯丙氨酸二肽与醇类溶液的固液比为 0.01~0.02 g/mL，得到混合溶液；

(2) 向步骤 (1) 得到的混合溶液中逐滴滴加铜离子溶液，当所述的混合溶液由白色

浑浊变为宝蓝色澄清透明溶液时，停止滴加铜离子溶液；

(3) 将步骤(2)得到的宝蓝色澄清透明溶液静置于干燥环境中，反应6~48小时后，冷却到室温后得到有宝蓝色块状晶体析出的混合溶液，将所述的有宝蓝色块状晶体混合溶液离心分离，沉淀洗涤干燥后，最终得到所述的金属有机框架材料。

5 优选地，所述的铜离子溶液为醋酸铜溶液，所述的醋酸铜溶液的摩尔浓度为0.1~0.2 M。

优选地，所述的醇类溶液为乙醇溶液，所述的乙醇溶液中乙醇的体积分数为75%~90%。

优选地，步骤(3)中将步骤(2)得到的宝蓝色澄清透明溶液静置于80~90°C的干燥环境中

10 优选地，步骤(3)中所述的有宝蓝色块状晶体混合溶液离心分离，沉淀洗涤干燥的具体步骤是：将所述的有宝蓝色块状晶体混合溶液放入离心管中，采用离心机离心获得宝蓝色块状晶体沉淀，离心机的转速为3000 r/min，离心时长3 min；将离心后的上清液除去后，再加入醇类溶剂并充分混匀后再次进行离心分离，反复操作3~5次，直到离心后的上清液澄清后，再将宝蓝色块状晶体沉淀置于烘箱中在60°C的温度下烘干处理，烘干时长为6小时。

15 本发明还提供了上述的金属-有机框架材料修饰的电极在亚甲基蓝检测中的应用。金属-有机框架材料用于复杂混合溶液基质中对亚甲基蓝染料的选择性吸附分离。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

(1) 本发明提出的金属-有机框架材料的制备工艺简单，反应条件温和，安全系数高，整个反应过程中未采用高沸点溶剂，制备工艺环保绿色；

20 (2) 本发明使用了二肽L-苯丙氨酸-L-苯丙氨酸作为有机配体，利用生物分子对亚甲

基蓝的相互作用提高了材料对亚甲基蓝的选择性；

(3) 该材料修饰的电极可用于亚甲基蓝的特异性电化学检测。

附图说明

图1为本发明实施例1苯丙氨酸二肽Phe-Phe和宝蓝色块状晶体产物Cu(FF)₂的XRD谱图；

5 图2为本发明实施例1苯丙氨酸二肽Phe-Phe和宝蓝色块状晶体产物Cu(FF)₂的FTIR谱图；

图3为本发明实施例1苯丙氨酸二肽、一水合醋酸铜和宝蓝色产物的XPS谱图；

图4为本发明实施例1的Cu元素XPS谱图，其中a为一水醋酸铜的Cu元素XPS谱图，b为宝蓝色块状晶体材料的Cu元素XPS谱图；

10 图5为本发明实施例1的C元素XPS谱图，其中a为苯丙氨酸二肽的C元素XPS谱图，b为宝蓝色块状晶体材料的C元素XPS谱图；

图6为本发明实施例1的N元素XPS谱图，其中a为苯丙氨酸二肽的N元素XPS谱图，b为宝蓝色块状晶体材料的N元素XPS谱图；

图7为本发明实施例1的O元素XPS图谱，其中a为苯丙氨酸二肽的O元素XPS图谱，b为宝蓝色块状晶体材料的O元素XPS图谱；

15 图8为本发明实施例1中宝蓝色块状晶体材料不同比例尺下的SEM形貌图；

图9为本发明对比例1中宝蓝色块状晶体材料不同比例尺下的SEM形貌图；

图10为本发明实施例2中裸的玻碳电极、Nafion膜修饰的玻碳电极以及Nafion/Cu(FF)₂混合膜修饰的玻碳电极在0.1 M KCl溶液中稳定后的CV循环曲线图；

20 图11为本发明实施例2中Nafion/Cu(FF)₂混合膜修饰的玻碳电极随亚甲基蓝浓度升高的CV曲线变化图；

图12为本发明实施例2中Nafion/Cu(FF)₂混合膜修饰的玻碳电极随四环素浓度升高的CV曲线变化图；

图13为本发明实施例2中Nafion/Cu(FF)₂混合膜修饰的玻碳电极随双酚A浓度升高的CV曲线变化图；

5 图14为本发明实施例2中Nafion/Cu(FF)₂混合膜修饰的玻碳电极随2'-溴联苯醚浓度升高的CV曲线变化图；

图 15 为本发明实施例 2 中 Nafion/Cu(FF)₂ 混合膜修饰的玻碳电极随溴酚蓝浓度升高的 CV 曲线变化图。

具体实施方式

10 以下实施例是对本发明的进一步说明，而不是对本发明的限制。

下述实施例中所用原料及设备：

二肽 L-Phe-L-Phe 由上海强耀生物科技有限公司购得，一水醋酸铜（98%，500 g），无水乙醇（AR）由上海国药化学试剂有限公司购得。粉末 X 射线衍射光谱由 Rigaku 日本理学 Ultima IV 全自动多功能 X 射线衍射仪采集；傅里叶红外光谱由 Bruker 布鲁克 Vertex 80v
15 型真空红外光谱仪采集；X 射线光电子能谱由 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪采集；扫描电子显微镜图像由 Hitachi 日立 S-3700N 扫描电子显微镜采集；电化学检测实验由上海辰华电化学工作站 CHI660E 采集。

实施例 1

金属-有机框架材料由如下步骤制备得到：

20 （1）将 0.312 g 的苯丙氨酸二肽(L-Phe-L-Phe)加入到 20 mL 的乙醇溶液中，乙醇溶液

中乙醇的体积分数为 80%，并将该混合液放入超声装置中下超声 5 min 充分分散均匀，得到乳白色的浑浊混合溶液；

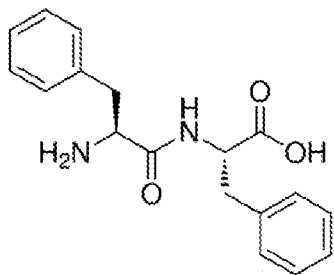
(2) 将得到的混合溶液置于 30 mL 的玻璃螺口样品瓶中，向该乳白色浑浊液中逐滴滴加约 2.5 mL 的 0.2 M 醋酸铜水溶液，待白色浑浊溶液全部变为宝蓝色的澄清透明溶液时，

5 停止滴加醋酸铜溶液；

(3) 将得到的宝蓝色澄清透明溶液静置于 85°C 的烘箱中，反应 10 小时后，冷却到室温后得到有宝蓝色块状晶体析出的混合溶液；将得到的有宝蓝色块状晶体混合溶液离心，并采用乙醇类溶液清洗并离心 3 次后，置于 60°C 的烘箱中保温 6 小时，得到干燥的宝蓝色块状晶体即为金属-有机框架材料。得到的金属-有机框架材料需封装好并置于 4°C 的冰箱中

10 保存。

其中，得到的宝蓝色块状晶体的化学式为 $\text{Cu}(\text{L-Phe-L-Phe})_2$ ，产物重量约为 0.186 g，式中：L-Phe-L-Phe 为 L-苯丙氨酸-L-苯丙氨酸，其线性分子式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ 的有机配体，其结构式如下：



15 产品的化学组分分析：得到的宝蓝色块状晶体材料的 PXRD 图谱和原料 L-Phe-L-Phe 二肽的 PXRD 图谱对照图如图 1 所示。与原料二肽 L-Phe-L-Phe 的 PXRD 图谱对照相比，可知二肽作为有机配体分子与铜离子发生络合并生成了新的产物，且反应产物具有较好的

晶型。苯丙氨酸二肽的红外以及反应产物宝蓝色块状晶体材料的红外光谱如图 2 所示，对比二肽的羧羟基和氨基峰（3500 到 3100 cm^{-1} ）以及酰胺键的 C=O 双键（1685 cm^{-1} ）发生了明显的变化，说明了二肽的羧基及酰胺键中的碳氧双键均与铜离子通过配位键发生了络合作用。

5 图 3 分别展示了苯丙氨酸二肽、一水合醋酸铜以及宝蓝色块状晶体产物的 XPS 谱图，可以发现产物中出现了 N 元素和 Cu 元素，且 C 元素的峰强明显增大。通过 XPS 分析得到的元素含量比例在表 1 中展示，对比以上三种样品所含元素 C、N、O 和 Cu 的相对原子含量比例变化，也进一步验证了铜离子与二肽之间发生了络合作用，并形成了新的产物。

图4对比了原料一水醋酸铜(图4a)和宝蓝色块状晶体材料(图4b)的Cu元素XPS谱图，可以表明反应产物的Cu2p的结合能几乎没有发生明显改变，反应前后价态和化学环境没有发生改变。图4中由XPS得到的关于苯丙氨酸二肽、一水合醋酸铜以及宝蓝色晶体产物的相对原子含量比例如表1所示。

表1

元素 样品	C1s (Atomic %)	N1s (Atomic %)	O1s (Atomic %)	Cu2p (Atomic %)
FF 二肽	74.96	10.69	14.06	0.29
一水合醋酸铜	42.97	1.32	41.69	14.02
产物	71.31	8.99	14.05	5.65

同理，苯丙氨酸二肽和反应产物的 C1s 的结合能改变也不明显（图 5）。而产物由二肽和铜离子发生配位络合，因此对比产物和二肽的氮离子和氧离子的峰位，结果发现这两种元素的离子峰结合能发生了明显的变化，N1s 由 398.68eV 和 397.38eV 处的峰(图 6a)变为了

397.68eV 和 395.88eV (图 6b), 说明二肽的氨基-NH₂ 与铜离子发生了配位作用使得电荷发生转移, N1s 的电子密度增加, 进而导致了 N1s 结合能的降低, 同时 O1s 由 528.98eV(图 7a) 位移到了 529.28eV(图 7b), 则是由于 C=O 的 O 与铜离子发生配位作用, 导致了 O1s 的电子密度降低, 进而导致了其结合能的升高。XPS 谱图分析表明二肽的氨基和羧基都与铜离子发生了配位作用。根据元素分析, 蓝色产物的 C (37.47%), N (3.25%)、H (4.09%)、O (21.4%), 分析得 Cu 元素与 FF 二肽的分子比例为 1: 2。

产品的形貌分析: 如图 8 所示, 得到的宝蓝色块状晶体产物形貌主要以纤维状存在, 并伴随极少的方块状产物。纤维直径主要在 0.1 至 0.3 μm 之间, 且长度不等; 块状产物直径主要在 2 μm 以上。

10 实施例 2

与实施例 1 相同, 不同之处在于:

步骤 (1) 苯丙氨酸二肽与乙醇溶液的固液比为 0.01 g/mL, 乙醇溶液中乙醇的体积分数为 90%, 步骤 (2) 醋酸铜溶液的摩尔浓度为 0.1M, 步骤 (3) 中宝蓝色澄清透明溶液静置于 85°C 的烘箱中, 反应 6 小时。

15 实施例 3

与实施例 1 相同, 不同之处在于:

步骤 (1) 苯丙氨酸二肽与乙醇溶液的固液比为 0.02 g/mL, 乙醇溶液中乙醇的体积分数为 75%, 步骤 (2) 醋酸铜溶液的摩尔浓度为 0.2 M, 步骤 (3) 中宝蓝色澄清透明溶液静置于 85°C 的烘箱中, 反应 48 小时。

对比例 1

为了进一步说明制备条件对材料性能的影响，以研究反应时长对材料形貌的影响为例。

与实施例 1 相同，不同之处在于，反应时间为 48 小时。

将 0.312 g 的苯丙氨酸二肽(L-Phe-L-Phe)加入到 20 mL 的乙醇溶液中，并将该混合液放入超声装置中下超声 5 min 充分分散均匀，得到乳白色的浑浊溶液。将得到的混合溶液置于 30 mL 的玻璃螺口样品瓶中，向该乳白色浑浊液中逐滴滴加约 2.5 mL 的 0.2 M 醋酸铜水溶液，待白色浑浊溶液全部变为宝蓝色的澄清透明溶液时，停止滴加醋酸铜溶液。将得到的宝蓝色澄清透明溶液静置于 85 °C 的烘箱中，反应 48 小时后，冷却到室温后得到有宝蓝色块状晶体析出的混合溶液；将得到的有宝蓝色块状晶体混合溶液离心，并采用乙醇类溶液清洗并离心 3 次后，置于 60 °C 的烘箱中保温 6 小时，得到干燥的宝蓝色块状晶体即为金属-有机框架材料。得到的金属-有机框架材料需封装好并置于 4 °C 的冰箱中保存。

与实施例 1 相比，主要探讨了反应时长对产物形貌的影响。得到的宝蓝色晶体材料的形貌图如图 9 所示，与图 8 相比可知，通过改变反应条件参数可有效影响产物的形貌特征，得到蜂窝状的椭球形材料，且可明显观察到该蜂窝球体由许多根纤维状材料组装纠缠一起形成。其中，参与组装的纤维直径约为 0.2~1 μm 。

根据元素分析，蓝色产物的 C (38.03%)，N (3.27%)、H (4.35%)、O (22.98%)，分析得 Cu 元素与 FF 二肽的分子比例为 1: 2。结果表明，延长反应时间仅改变产物的形貌，对其分子组成成分不会有明显影响。

对比例 2

为了进一步研究反应过程中乙醇水混合溶液中乙醇的体积分数对产率的影响，对比了

乙醇体积分数分别约为 75%和 90%条件下对产物产率的影响。

分别称取两份 0.312 g 的苯丙氨酸二肽(L-Phe-L-Phe)加入到 16.85 mL(乙醇溶液中乙醇的体积分数约为 75%)和 20.25 mL (乙醇溶液中乙醇的体积分数约为 90%) 的乙醇溶液中，并将该混合液放入超声装置中下超声 5 min 充分分散均匀，得到乳白色的浑浊溶液。将得到的混合溶液分别置于 30 mL 的玻璃螺口样品瓶 A 和样品瓶 B 中，向 A 瓶和 B 瓶中的乳白色浑浊液中分别滴加约 5.5 mL 的 0.1 M 醋酸铜水溶液和 2.5 mL 的 0.2 M 醋酸铜水溶液。将得到的宝蓝色澄清透明溶液静置于 85 °C 的烘箱中，反应 6 小时后，冷却到室温后得到有宝蓝色块状晶体析出的混合溶液；将得到的有宝蓝色块状晶体混合溶液离心，并采用乙醇类溶液清洗并离心 3 次后，置于 60 °C 的烘箱中保温 6 小时，得到干燥的宝蓝色块状晶体即为金属-有机框架材料并称重。在以上两种乙醇体积分数条件下，样品瓶 A 条件下得到的金属-有机框架材料的质量为 0.087 g，样品瓶 B 条件下得到的产物质量和 0.102 g。

以上实验结果表明，乙醇的体积分数会影响到产物的产量。

实施例 4

实施例 1 制备得到的宝蓝色晶体产物修饰的电极，采用电化学分析站对不同种类的芳香环类有机污染物模型进行循环伏安法检测，观察并对比 CV 曲线特征及变化，判断有机污染物浓度对电化学信号的影响。其中，采用了亚甲基蓝、溴酚蓝、2'-溴联苯醚、双酚 A 和四环素作为有机污染物分子模型。

电极的制备：本实施例采用三电极体系，其中，直径为 3 mm 直径玻碳电极为工作电极，铂丝电极为辅助电极，Ag/AgCl 电极为参比电极。玻碳电极先经过 W0.3 μm 三氧化二铝抛光粉打磨至镜面后，分别采用超纯水和乙醇洗去表面污物、干燥，然后在 0.5~1.0 M 浓度的

硫酸溶液中活化。将 5 mg 的实施例 1 得到的宝蓝色晶体产物溶于 100 μL 的 Nafion 乙醇溶液 (质量分数为 0.5%) 中, 超声 5~15 min 充分分散均匀。取 10 μL 的宝蓝色晶体产物/Nafion 混合溶液滴在玻碳电极表面, 待干燥后开始测量修饰后的电极对不同种类的有机污染物分子在 -0.4V~0.8V 之间的 CV 曲线随分析物浓度变化图。

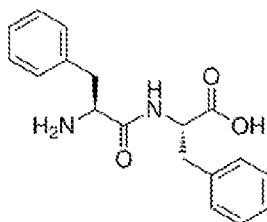
- 5 循环伏安法测量 CV 曲线: 如图 10 所示分别为裸的玻碳电极、Nafion 膜修饰的玻碳电极以及产物/Nafion 膜修饰的玻碳电极在 0.1 M KCl 的水溶液中采用循环伏安法稳定后的 CV 曲线。由图可知, 以上三种电极在 0.1 M KCl 的溶液中表现出不同特征的 CV 曲线, 可知产物/Nafion 膜已经成功修饰到了玻碳电极表面, 且表现出了不同的界面性质。将该电极插入到 10 mL 的 KCl 溶液中, 测量不同浓度下的有机分子溶液的 CV 曲线, 每测量一次后, 再
- 10 加入 5 μL 的待测样品, 等待 30 s 后再测定 CV 曲线。图 11 为产物/Nafion 膜修饰的玻碳电极在不同浓度的亚甲基蓝溶液中的 CV 曲线, 随着 5 mM 浓度的亚甲基蓝加入到 KCl 溶液中, 测量的 CV 曲线分别在 -0.04 V 附近的峰逐渐消失, 同时在 -0.29 V 附近形成的新的峰。
- 图 12 为产物/Nafion 膜修饰的玻碳电极在不同浓度的四环素溶液中 CV 曲线变化图, 随着电解液中四环素浓度的增大, CV 曲线在 0.025 V 附近的峰逐渐消失, 且并没有新的峰生成。
- 15 为了体现材料对亚甲基蓝的选择性, 另外采用了双酚 A、2'-溴联苯醚和溴酚蓝三种分子作为参照对比。图 13-15 分别为修饰后的电极所在电解液中依次滴加 10 mM 双酚 A、5 mM 2'-溴联苯醚和 2 mM 溴酚蓝的 CV-浓度变化曲线图, 实验结果表明, 并没有明显的随浓度变化关系。由 CV-分析物浓度变化图可知, 该修饰电极对亚甲基蓝具有选择性识别的能力, CV 曲线特征变化明显, 可作为一种鉴别手段, 通过 CV 曲线特征峰值的变化达到分析亚甲基
- 20 蓝是否存在的目的, 检测范围最低限值为 5×10^{-4} mM。

以上仅是本发明的优选实施方式，应当指出的是，上述优选实施方式不应视为对本发明的限制，本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明的精神和范围内，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种金属-有机框架材料，其特征在于，所述的金属-有机框架材料的化学式为

$\text{Cu}(\text{L-Phe-L-Phe})_2$ ，L-Phe-L-Phe 的结构式如式 (1) 所示，



式 (1)。

5

2、权利要求 1 所述的金属-有机框架材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将苯丙氨酸二肽加入到醇类溶液中混合均匀，所述的苯丙氨酸二肽与醇类溶液的固液比为 0.01~0.02 g/mL，得到混合溶液；

(2) 向步骤 (1) 得到的混合溶液中逐滴滴加铜离子溶液，当所述的混合溶液由白色浑浊变为宝蓝色澄清透明溶液时，停止滴加铜离子溶液；

(3) 将步骤 (2) 得到的宝蓝色澄清透明溶液静置于干燥环境中，反应 6~48 小时后，冷却到室温后得到有宝蓝色块状晶体析出的混合溶液，将所述的有宝蓝色块状晶体混合溶液离心分离，沉淀洗涤干燥后，最终得到所述的金属有机框架材料。

3、根据权利要求 2 所述的金属-有机框架材料的制备方法，其特征在于，所述的铜离子溶液为醋酸铜溶液，所述的醋酸铜溶液的摩尔浓度为 0.1~0.2 M。

4、根据权利要求 2 所述的金属-有机框架材料的制备方法，其特征在于，所述的醇类溶液为乙醇溶液，所述的乙醇溶液中乙醇的体积分数为 75%~90%。

5、根据权利要求 2 所述的金属-有机框架材料的制备方法，其特征在于，步骤 (3) 中将步

骤（2）得到的宝蓝色澄清透明溶液静置于 80~90°C 的干燥环境中。

6、根据权利要求 2 所述的金属-有机框架材料的制备方法，其特征在于，步骤（3）中所述的有宝蓝色块状晶体混合溶液离心分离，沉淀洗涤干燥的具体步骤是：将所述的有宝蓝色块状晶体混合溶液放入离心管中，采用离心机离心获得宝蓝色块状晶体沉淀，离心机的转

5 速为 3000 r/min，离心时长 3 min；将离心后的上清液除去后，再加入醇类溶剂并充分混匀后再次进行离心分离，反复操作 3~5 次，直到离心后的上清液澄清后，再将宝蓝色块状晶体沉淀置于烘箱中在 60°C 的温度下烘干处理，烘干时长为 6 小时。

7、权利要求 1 所述的金属-有机框架材料修饰的电极在亚甲基蓝检测中的应用。

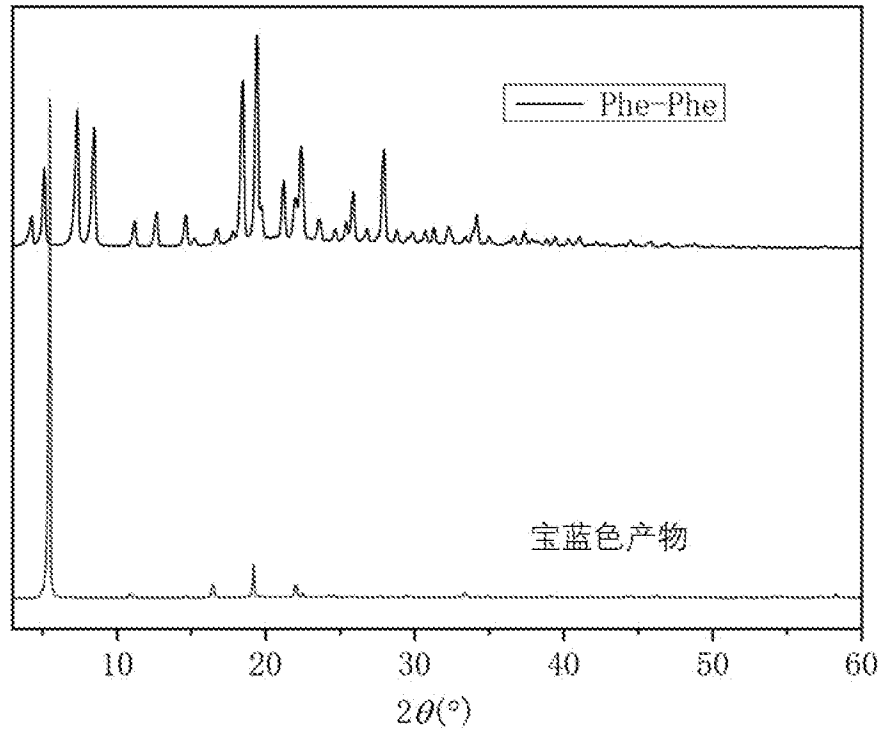


图 1

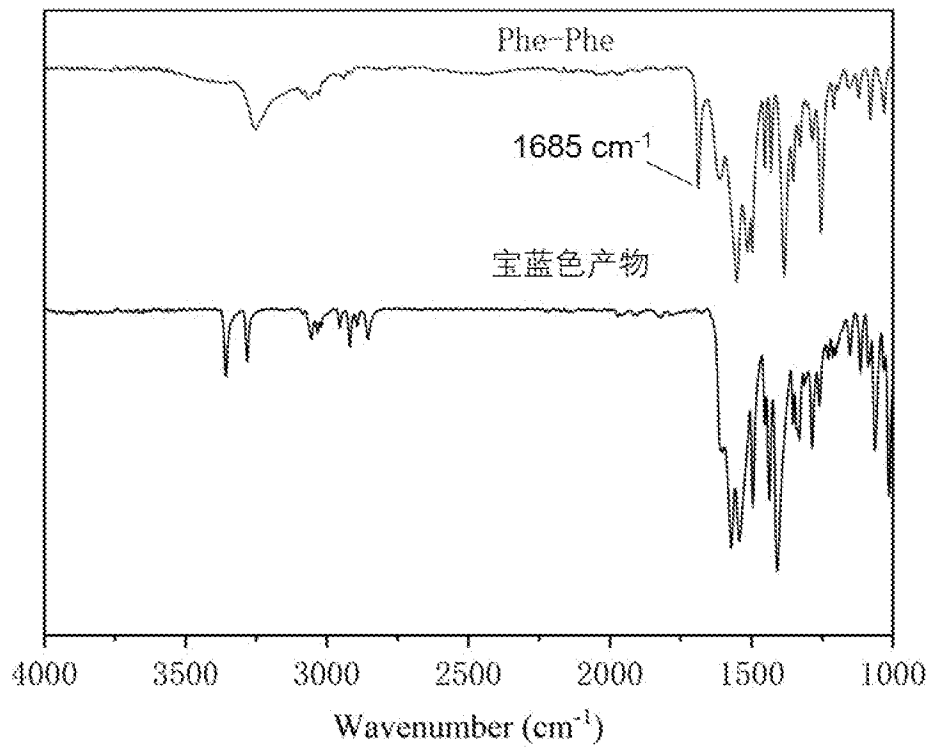


图 2

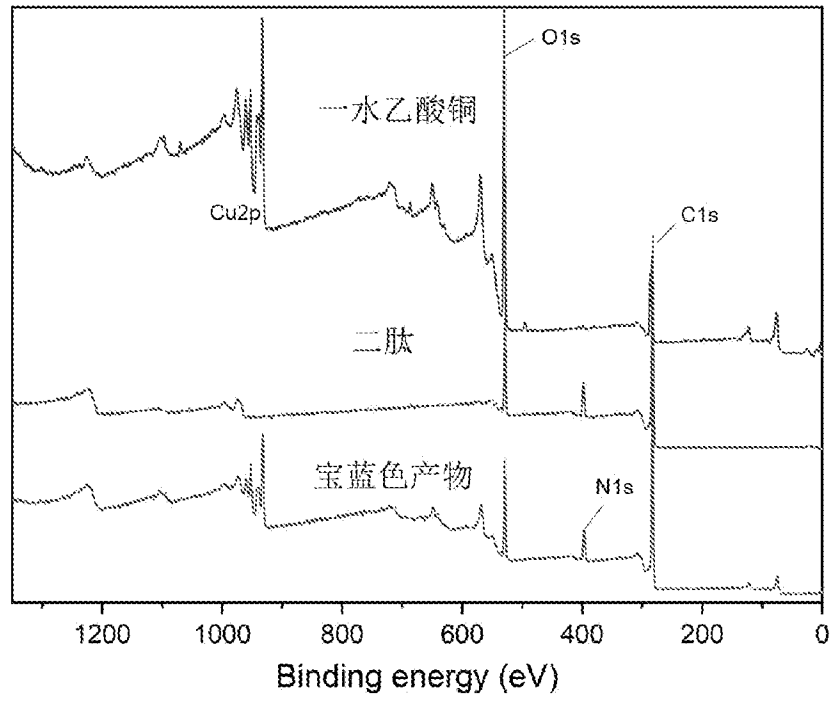


图 3

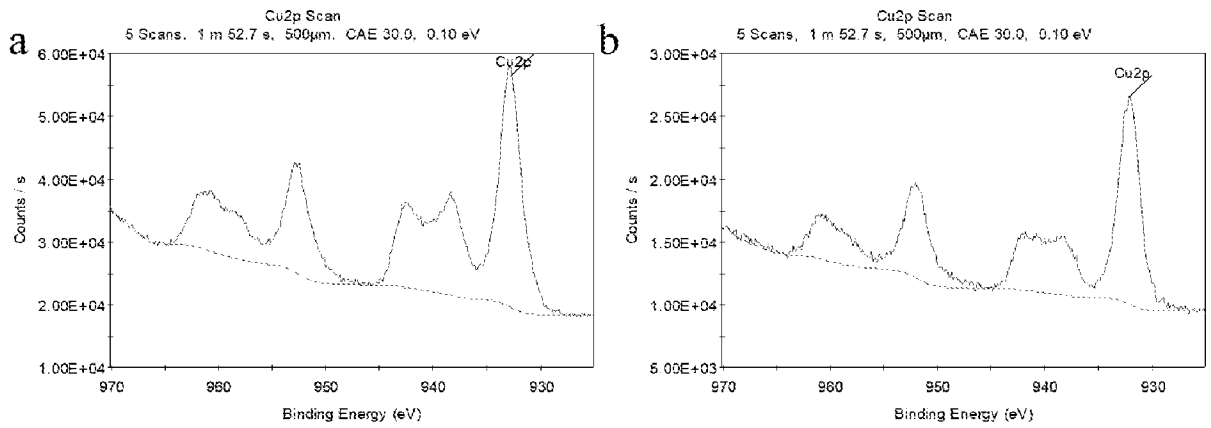


图 4

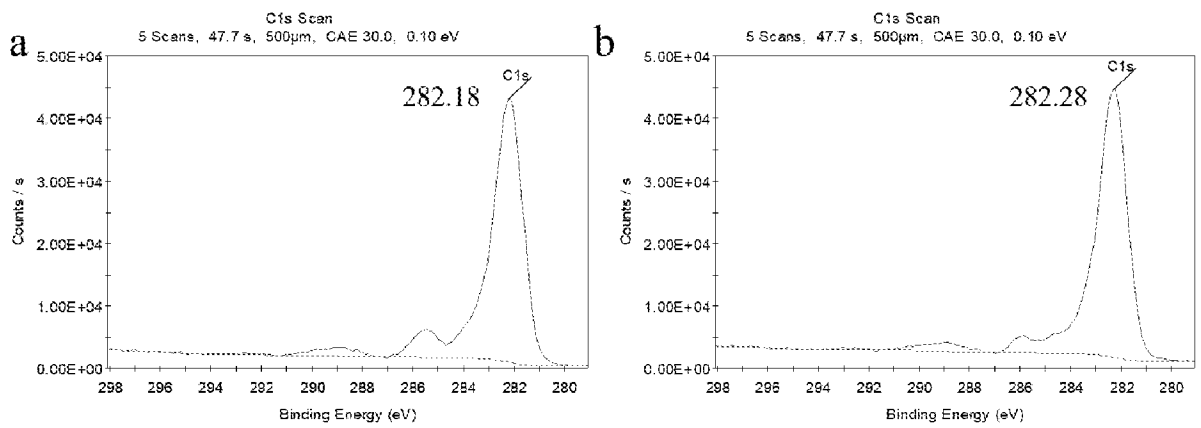


图 5

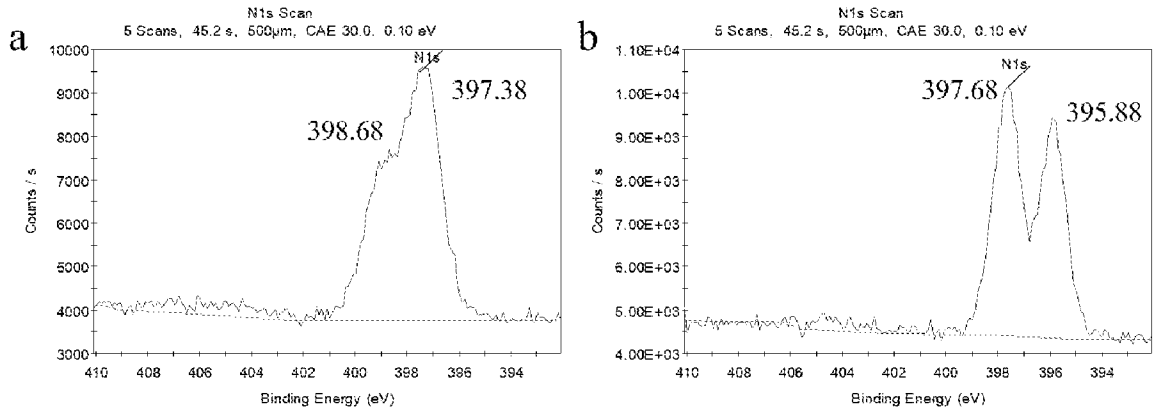


图 6

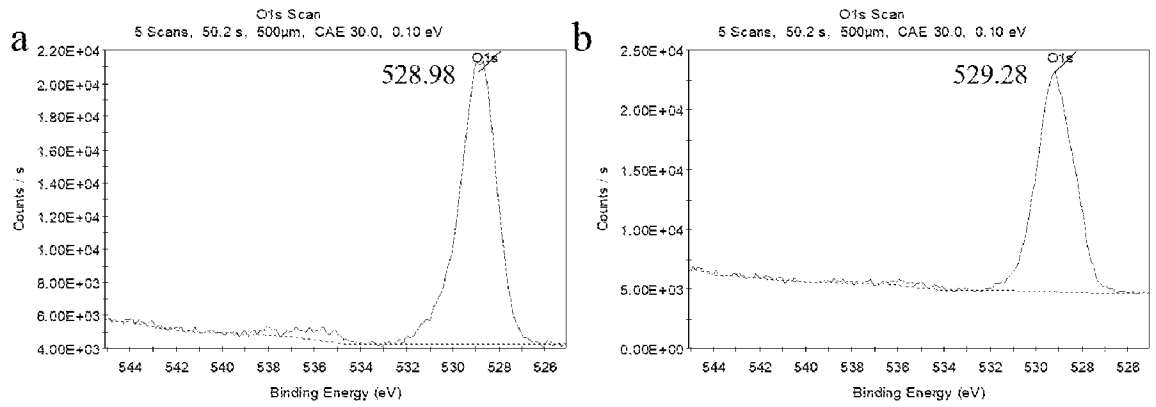


图 7

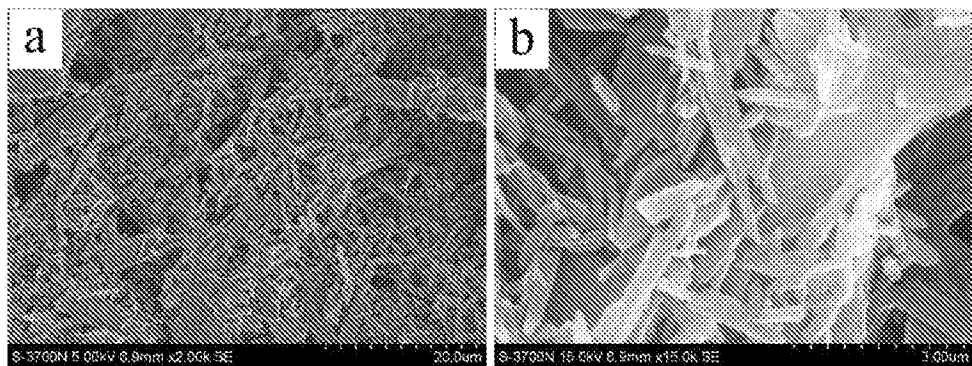


图 8

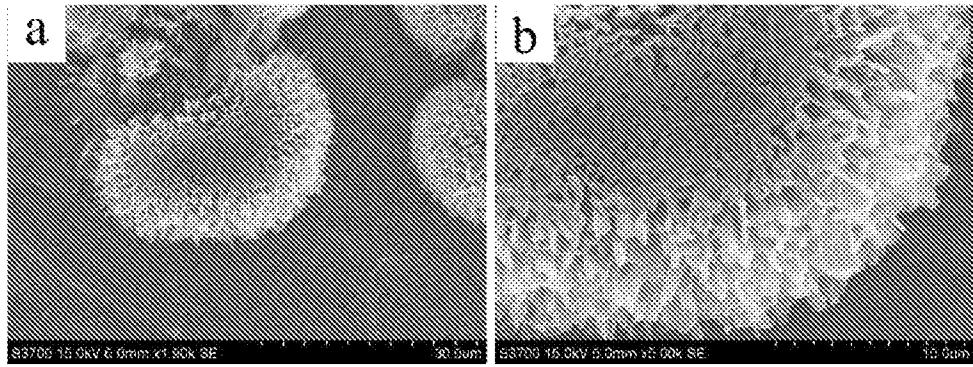


图 9

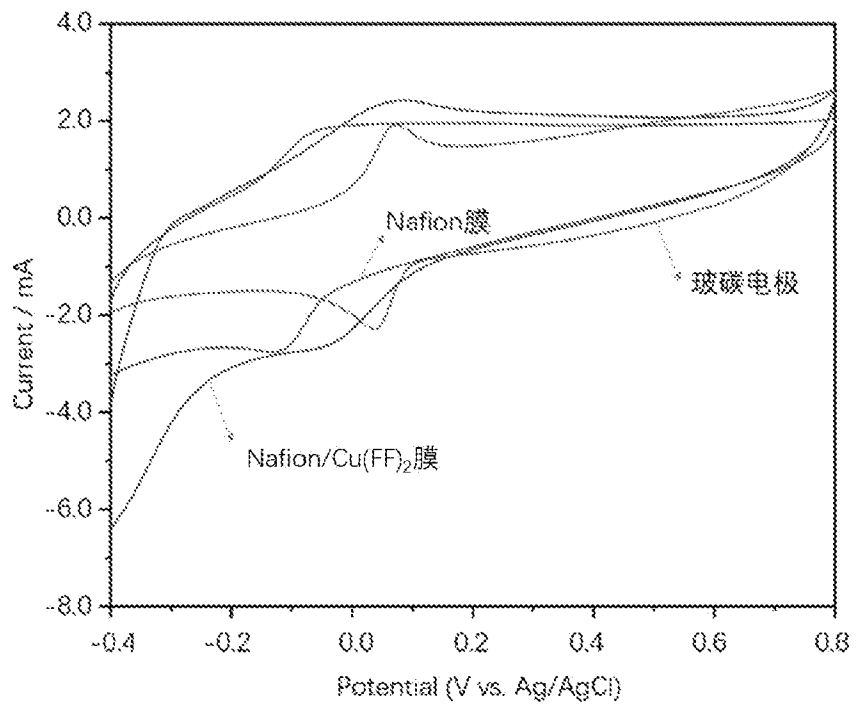


图 10

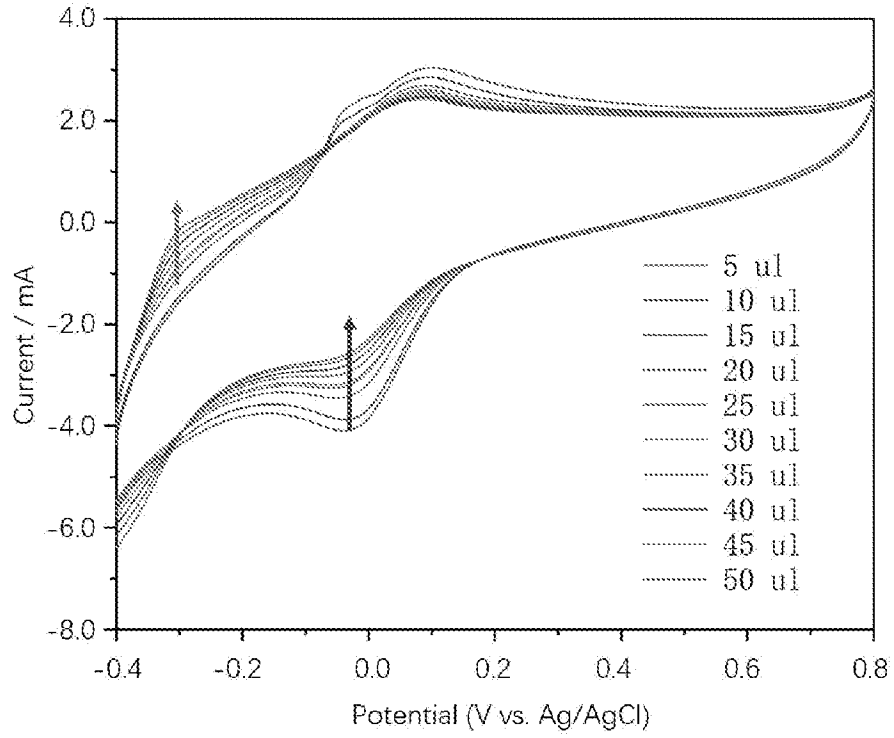


图 11

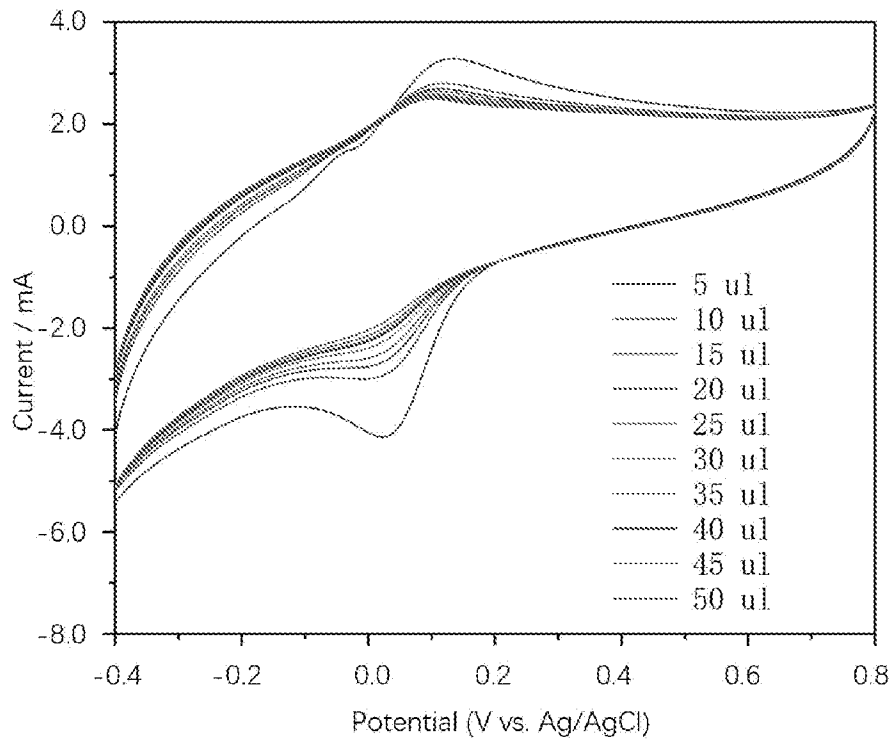


图 12

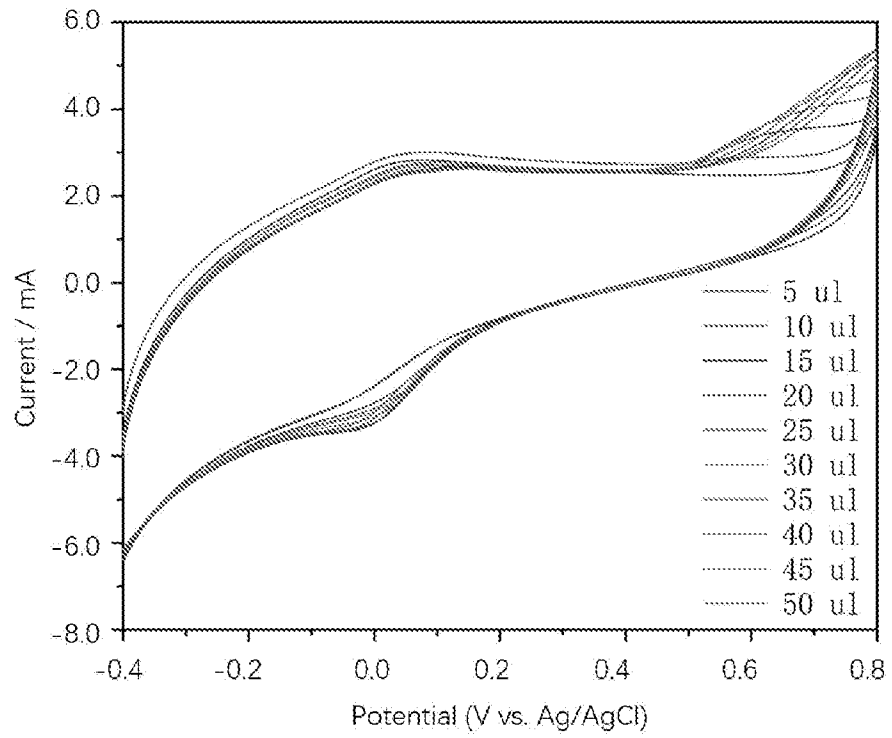


图 13

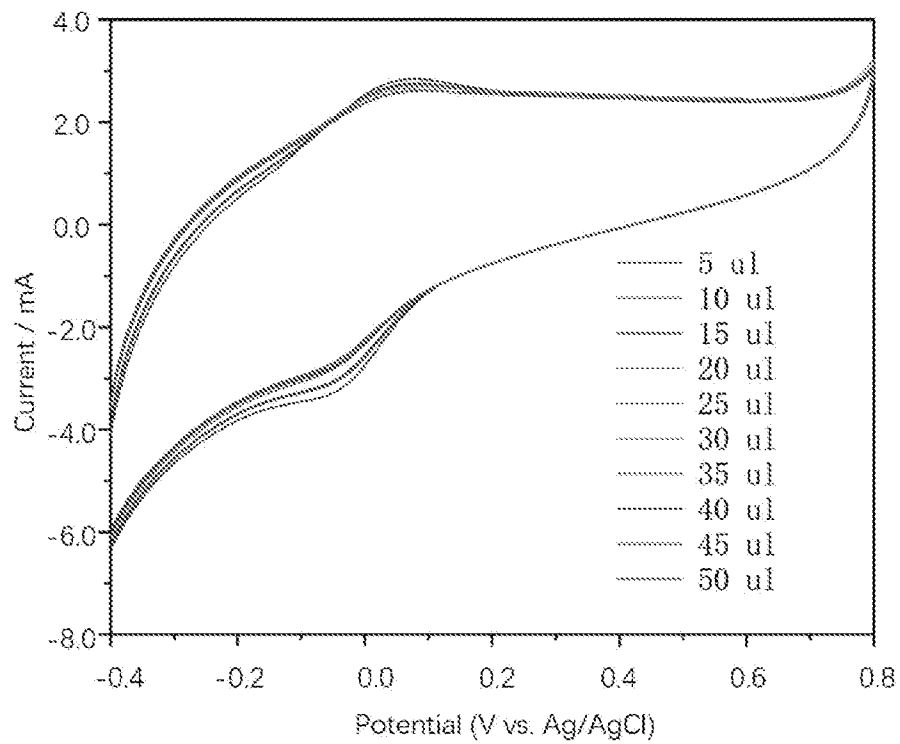


图 14

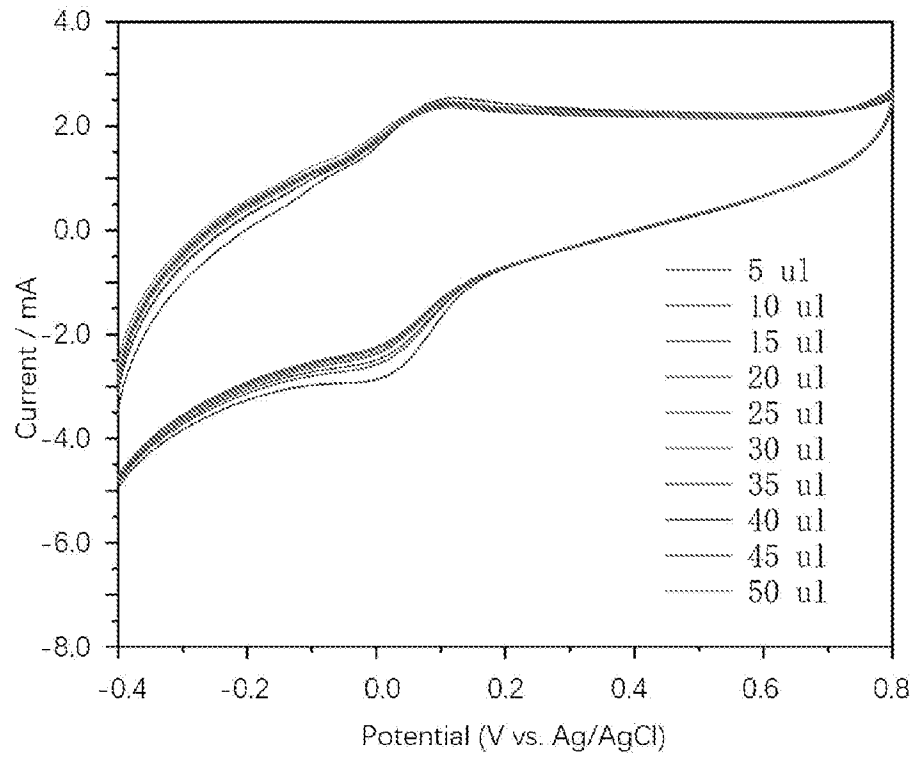


图 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/125090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F 1/08(2006.01)j According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F1 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNKI, CNABS, DWPI, SIPOABS, STN (CAPLUS, REGISTRY) ; 广东省测试分析研究所, 广州分析测试中心, 金属, 有机框架材料, 亚甲基蓝, 铜, Cu, 苯丙氨酸, 二肽, 苯基, 氨基, 酸, 氨基酸, metal organic framework, methylene blue, copper, phenylalanine, phenyl, acid, animo, dipeptide, Structure search of organic frame materials according to claim 1		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107497402 A (JIANGSU UNIVERSITY) 22 December 2017 (2017-12-22) entire document, in particular claims 1-7	1-7
A	CN 105541874 A (LIAONING UNIVERSITY) 04 May 2016 (2016-05-04) entire document, in particular claims 1-7	1-7
A	TW 387896 B (WANG, Hueibo) 21 April 2000 (2000-04-21) entire document	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 17 February 2020		Date of mailing of the international search report 02 March 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/125090

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107497402	A	22 December 2017	CN	107497402	B	31 December 2019
CN	105541874	A	04 May 2016	CN	105541874	B	15 May 2018
TW	387896	B	21 April 2000	None			

<p>A. 主题的分类 C07F 1/08 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07F1</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNKI, CNABS, DWPI, SIPOABS, STN (CAPLUS, REGISTRY); 广东省测试分析研究所, 广州分析测试中心, 金属, 有机框架材料, 亚甲基蓝, 铜, Cu, 苯丙氨酸, 二肽, 苯基, 氨基, 酸, 氨基酸, metal organic framework, methylene blue, copper, phenylalanine, phenyl, acid, amino, dipeptide, 根据权利要求1的有机框架材料的结构检索</p>														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 107497402 A (江苏大学) 2017年 12月 22日 (2017 - 12 - 22) 全文, 特别是权利要求1-7</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105541874 A (辽宁大学) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 全文, 特别是权利要求1-7</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>TW 387896 B (王惠珀) 2000年 4月 21日 (2000 - 04 - 21) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 107497402 A (江苏大学) 2017年 12月 22日 (2017 - 12 - 22) 全文, 特别是权利要求1-7	1-7	A	CN 105541874 A (辽宁大学) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 全文, 特别是权利要求1-7	1-7	A	TW 387896 B (王惠珀) 2000年 4月 21日 (2000 - 04 - 21) 全文	1-7
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
A	CN 107497402 A (江苏大学) 2017年 12月 22日 (2017 - 12 - 22) 全文, 特别是权利要求1-7	1-7												
A	CN 105541874 A (辽宁大学) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 全文, 特别是权利要求1-7	1-7												
A	TW 387896 B (王惠珀) 2000年 4月 21日 (2000 - 04 - 21) 全文	1-7												
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。		<input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。												
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>		<p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>												
国际检索实际完成的日期 2020年 2月 17日		国际检索报告邮寄日期 2020年 3月 2日												
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 马进 电话号码 86-(010)-62084479												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/125090

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107497402	A	2017年 12月 22日	CN	107497402	B	2019年 12月 31日
CN	105541874	A	2016年 5月 4日	CN	105541874	B	2018年 5月 15日
TW	387896	B	2000年 4月 21日	无			