

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

C01B 37/02 (2006.01)

B01J 20/10 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

[21] 申请号 200580013817.1

[43] 公开日 2007年4月18日

[11] 公开号 CN 1950298A

[22] 申请日 2005.4.28

[21] 申请号 200580013817.1

[30] 优先权

[32] 2004.4.30 [33] JP [31] 136600/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/008233 2005.4.28

[87] 国际公布 WO2005/105672 日 2005.11.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.30

[71] 申请人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县

[72] 发明人 辰巳敬 车顺爱 坂本一民

[74] 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司

代理人 薛俊英 王维玉

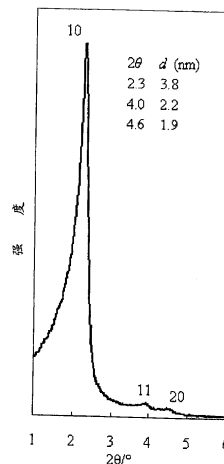
权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 7 页

[54] 发明名称

具有手性扭转结构的无机中孔物质及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种手性无机中孔物质，其特征在于具有手性扭转结构，并是中孔的物质，和其制备方法及其应用方法。该无机中孔物质的制备方法是在溶剂存在下，以 N-高级链烷酰基氨基酸盐等手性表面活性剂的自组装体为模板，使一种或二种以上选自可聚合的无机单体和包含能够具有电荷的官能团的可聚合无机单体的可聚合无机单体聚合。该无机中孔物质的应用实例包括外消旋体的分离和作为不对称合成的反应区等。



1、一种具有手性扭转结构的无机中孔物质的制备方法，该方法包括以下步骤：在溶剂的存在下，以手性表面活性剂的自组装体为模板，使一种或二种以上选自可聚合无机单体和包含带有电荷的官能团的可聚合无机单体的可聚合无机单体聚合。

2、如权利要求1所述的方法，其中所述的手性表面活性剂是手性阴离子表面活性剂。

3、如权利要求2所述的方法，其中所述的手性阴离子表面活性剂是手性N-高级链烷酰基氨基酸盐。

4、如权利要求1~3任一项所述的方法，其中所述包含带有电荷的官能团的可聚合无机单体中带有电荷的官能团是氨基或取代的氨基。

5、如权利要求1~4任一项所述的方法，其中所述包含带有电荷的官能团的可聚合无机单体是具有氨基或取代的氨基的烷氧基硅烷。

6、如权利要求1~5任一项所述的方法，其中所述的溶剂是水，或是与水有相容性的有机溶剂和水的混合溶剂。

7、如权利要求2~6任一项所述的方法，其中还包括向手性阴离子表面活性剂的溶液中添加酸的步骤。

8、如权利要求7所述的方法，其中按摩尔比计，所述酸的添加量为手性阴离子表面活性剂的0.05~0.5。

9、如权利要求7或8所述的方法，其中按摩尔比计，所述酸的添加量为手性阴离子表面活性剂的0.1~0.2。

10、如权利要求1~9任一项所述的方法，其中还包括除去作为模板的手性表面活性剂自组装体的步骤。

11、如权利要求10所述的方法，其中所述除去作为模板的手性表面活性剂自组装体的方法是烧结的方法。

12、一种手性无机中孔物质，其特征在于该物质是通过如权利要求

1~11 任一项所述的方法制备的,基本上由无机聚合物构成,具有手性扭转结构,且是中孔的物质。

13、如权利要求 12 所述的无机中孔物质,其中所述无机中孔物质处于含有作为模板的手性表面活性剂的状态。

14、如权利要求 12 所述的无机中孔物质,其中所述无机中孔物质是其中作为模板的手性表面活性剂已被除去物质。

15、如权利要求 12~14 任一项所述的手性无机中孔物质,其中所述的无机聚合物是含硅化合物的聚合物。

16、如权利要求 15 所述的手性无机中孔物质,其中所述含硅化合物的聚合物是二氧化硅。

17、一种制造含有金属纳米线的手性无机中孔物质复合体的方法,该方法包括在如权利要求 12~16 任一项所述的手性无机中孔物质的细孔表面化学或物理地附着金属的步骤。

18、如权利要求 17 所述的方法,其中所述在手性无机中孔物质的细孔表面化学或物理地附着金属的方法是用可溶性金属盐处理的方法。

19、如权利要求 18 所述的方法,其中所述用可溶性金属盐处理的方法是在含有金属盐的水溶液中浸渍的方法。

20、如权利要求 17 所述的方法,其中在手性无机中孔物质的细孔表面化学或物理附着金属的方法是通过气相沉积处理的方法。

21、如权利要求 20 所述的方法,其中所述气相沉积处理是化学气相沉积。

22、一种制造金属纳米线的方法,该方法包括从根据权利要求 17~21 任一项所述方法制造的含金属纳米线的手性无机中孔物质复合体中除去所述无机中孔物质的步骤。

23、如权利要求 17~14 任一项所述的方法,其中所述手性无机中孔物质中的无机聚合物是含硅化合物的聚合物。

24、如权利要求 23 所述的方法,其中所述含硅化合物的聚合物是二氧化硅。

25、一种合成手性物质的方法，该方法包括使手性原料、非手性原料或外消旋原料在手性无机中孔物质的细孔内进行化学反应。

26、一种如权利要求 25 所述的方法，其特征在于所述的反应在液相、气相或超临界流体中进行。

27、一种使用所述的手性无机中孔物质，从手性物质或外消旋物质中浓缩或分离特定手性物质的方法。

28、一种如权利要求 27 所述的方法，其特征在于所述的浓缩或分离在液相、气相或超临界流体中进行。

具有手性扭转结构的无机中孔物质及其制备方法

技术领域

本发明涉及具有中孔(mesoporous)结构,并通过分子的扭转结构而具有手性的新的中孔物质,优选是无机中孔物质,和其制备方法及用途。更具体地说,本发明涉及制备具有手性扭转结构的无机中孔物质的方法,该方法包括在溶剂的存在下,以手性表面活性剂自组装体为模板,通过将一种或二种以上选自可聚合的无机单体和包含具有电荷的官能团的可聚合无机单体的可聚合的无机单体进行聚合,本发明还涉及通过该方法制备的无机中孔物质,以及使用该物质的金属纳米线的制造方法、化学合成方法、分离和浓缩方法等。

背景技术

将象右手和左手呈镜面对称的一对物质彼此不会重合的性质称为手性,这样的物质称为手性物质。在自然界中,已知以构成生物体的各种化合物为代表的糖、DNA、氨基酸、蛋白质等大量的手性物质。手性物质的实例包括分子本身是手性的情况,已知例如手性是基于有不对称碳的物质和基于有取代丙二烯这样的整个分子有非对称性的物质。此外,还有些物质其分子本身不存在手性,但由于其分子的三维结构中存在着非对称性而产生手性。例如,已知DNA形成螺旋结构,众所周知的是在该螺旋结构中存在着右旋的螺旋结构和左旋的螺旋结构,从而形成手性。此外,众所周知水晶的结晶是基于结晶形状的非对称性而具有手性。

地球上存在的生物可以由手性的氨基酸得到,生理活性中手性的重要性也是众所周知的,但选择性合成手性物质是非常难的,发明从非手性分子催化合成手性分子方法的野依教授等被授予了诺贝尔奖。

由于很多药品和农药等生理活性物质是有机化合物,因此对于有机化合物的立体有择合成方法、不对称合成方法进行了较多的研究。然而,人工合成手性无机物质的例子极少,仅报告了具有原子级尺寸大小的孔的沸石和具有三维螺旋结构的沸石样物质的合成(参见非专利文献1-3),尚未获得能吸附大有机化合物的,具有中孔的手性无机物质(参见非专利文献4)。

希望将具有手性细孔的无机物质作为从非手性分子合成手性分子的反应区和从外消旋体萃取单一手性分子的分离剂等新用途，同时也期待由其自身的手性扩展出新的用途。

例如，近年来发展起来的纳米技术提供了多种纳米级的物质。虽然该项技术的纳米线、纳米管和树枝状聚合物(dendrimer)等技术作为利用纳米级物质功能的微功能性物质而引人注目，但这些物质都不具有手性，仅在作为材料的功能上引人注目。当这些纳米级的物质具有手性时，由于其生物特异性和手性预期会带来的另外的新功能，即使在纳米技术中也希望能开发出手性物质。

现在已经开发了具有有序细孔的手性无机物质，例如已制备了各种二氧化硅。例如，报道了 N-酰基-L-丙氨酸这样的光学活性阴离子表面活性剂在少量的高级醇存在下，形成手性向列型液晶相(参见非专利文献 5 和 6)。本发明人对以此手性向列型液晶相为模板，对具有有序细孔的手性无机物质的合成方法进行了研究(参见非专利文献 7)。

非专利文献 1: Davis, M. E., *Acc. Chem. Res.*, 26, 111-115 (1993);

非专利文献 2: Gier, T. E., *Nature*, 395, 154-157 (1998);

非专利文献 3: Wang, Y., 等, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4089-4092 (2003);

非专利文献 4: Davis, M. E., *Nature*, 417, 813-821 (2002);

非专利文献 5: Tracey, A. S. & Zhang, X., *J. Phys. Chem.*, 96, 3889 (1992);

非专利文献 6: Acharya, D. E. 等, *J. Oleo. Sci.*, 52, 407 (2003);

非专利文献 7: Che, S. 等, *Nature Materials*, 2, 801 (2003)。

发明内容

本发明的目的是提供一种具有有序中孔细孔的手性无机物质及其制备方法。更详细地说，本发明提供一种基于无机线性分子的扭转结构的手性无机物质及其制备方法。此外，本发明还提供了所述无机物质的新用途。

本发明人以阴离子表面活性剂为模板，用手性向列相对具有有序中孔(在 IUPAC 的定义中，规定为 2~50nm 的细孔)的手性无机物质的合成方法进行了研究(参见非专利文献 7)。结果，本发明人终于成功地制备了具有中孔结构，且具有由分子扭转结构造成手性的新中孔物质，优选无机中孔物质。根据本发明提供的形成中孔结构，且是手性的无机物质是高性能物质，是文献未记载的新物质。

即，本发明涉及制备具有手性扭转结构的无机中孔物质的方法，该方法包括在溶剂的存在下，以手性的表面活性剂自组装体为模板，聚合一种或二种以上的可聚合的无机单体，所述可聚合的无机单体选自可聚合的无机单体和包含具有电荷的官能团的可聚合无机单体。此外，本发明涉及手性无机中孔物质，该物质为根据上述本发明的方法制备的、基本由无机聚合物构成的、具有手性扭转结构且是中孔的物质。

此外，本发明涉及上述本发明手性无机中孔物质的应用。更详细地说，本发明涉及通过在本发明的手性无机中孔物质的细孔表面化学或物理附着金属而制造含有金属纳米线的手性无机中孔物质复合体的方法。此外，本发明涉及通过从根据该方法制造的含有金属纳米线的无机中孔物质复合体中除去无机中孔物质而制造金属纳米线的方法。此外，本发明还涉及在本发明的手性无机中孔物质的细孔内进行化学反应，从手性原料、非手性原料或外消旋原料合成手性物质的方法。此外，本发明还涉及使用本发明的手性无机中孔物质，从手性物质或外消旋物质中浓缩或分离特定手性物质的方法。

本发明的手性无机中孔物质基本由无机聚合物构成，该物质的新特征在于具有中孔结构，且由于聚合的无机分子链的扭转结构而具有手性。

本发明中所谓的“中孔”，是指其尺寸为可吸入低分子化合物的细孔，具体地说，例如所述细孔的平均直径是2~50nm、2~20nm和2~10nm，优选为2~8nm左右。

本发明中所谓的“手性”，可以不一定是光学纯的物质，只要不是右旋结构的物质和左旋结构的物质均为50%即可。即，只要一种光学活性体的存在量在总量中超过半数即可。作为优选的“手性”状态，可以列举的是通过如旋光计和圆二色性(CD)分光光度计等仪器可以测定为非光学惰性的状态。作为更优选的“手性”状态，可以列举的是一种光学活性体的存在量为总量的60%以上，进一步优选为65%以上，根据情况为70%以上。

本发明中所谓的“基本上是无机聚合物”，是指由无机化合物构成的聚合物，但不妨碍在该聚合物的侧链中包含有碳原子的基团，例如烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基等。然而，在聚合物的骨架部分不含有碳原子。对这些无机聚合物没有特别的限制，只要其骨架部分由不含有碳原子的金属原子或非金属原子构成

即可。作为优选的无机聚合物，可以列举的是含有硅的化合物，例如以-Si-O-为重复单元的二氧化硅（シリカ），以及其中加入铝、硼、镓、锗、锡、钛、锆和钇等元素的各种硅酸盐的变种。

作为在本发明具有手性扭转结构的无机中孔物质的制备方法中的“手性表面活性剂”，可以列举的是具有手性，且由具有电荷的分子构成的表面活性剂。作为本发明的表面活性剂的实例，优选例如手性阳离子表面活性剂和手性阴离子表面活性剂，作为更优选的表面活性剂可以列举的是阴离子表面活性剂。然而，本发明的方法并不限于使用阴离子表面活性剂，通过选择具有阴离子性官能团的物质作为无机单体，也可以与阴离子表面活性剂一样使用阳离子表面活性剂。

对这些阴离子表面活性剂没有特别的限制，只要其具有诸如羧基或磺酸基这样的带负电荷的官能团，且分子是手性的即可。因此从制造的容易性出发，优选N-高级链烷酰基氨基酸盐。N-高级链烷酰基氨基酸盐可以用高级脂肪酸将光学活性的氨基酸N-酰基化而简便地制造。氨基酸自身是手性的，通过在其中导入高级烷基而具有疏水性，从而可以形成手性的阴离子表面活性剂。作为其中使用的高级脂肪酸没有特别的限制，只要是能赋予其疏水性即可。从获得的容易性出发，可以列举的是碳原子数为10~25左右的脂肪酸，更优选碳原子数为10~20左右的脂肪酸，可以列举的例如油酸、肉豆蔻酸、硬脂酸等。使用钠、钾等碱金属等，将这样制造的N-高级链烷酰基氨基酸制成盐，从而可以制成本发明的手性阴离子表面活性剂。作为手性阴离子表面活性剂中的N-高级链烷酰基-光学活性氨基酸钠盐的实例，例如N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠盐、N-月桂基-L-丙氨酸钠盐、N-硬脂酰基-L-丙氨酸钠盐、N-肉豆蔻酰基-D-丙氨酸钠盐、N-月桂基-D-丙氨酸钠盐、N-硬脂酰基-D-丙氨酸钠盐、N-肉豆蔻酰基-L-谷氨酸钠盐、N-月桂基-L-谷氨酸钠盐、N-硬脂酰基-L-谷氨酸钠盐、N-肉豆蔻酰基-D-谷氨酸钠盐、N-月桂基-D-谷氨酸钠盐、N-硬脂酰基-D-谷氨酸钠盐等。

在本发明方法中，手性表面活性剂的自组装体可以通过在溶剂中溶解上述手性表面活性剂，在搅拌后放置，而进行制备。其处理温度取决于阴离子表面活性剂的种类，但通常为5~50℃，优选为10~30℃左右，通常可以在室温下处理。作为所述的溶剂，从操作的容易性等出发，优选水，还可以是与水有相溶性的有机溶剂与水的混合溶剂。作为所述的有机溶剂，可以列举例如甲醇、乙醇、丙酮、DMF、DMSO等，从溶剂容易除去出发，优选具有挥发性的溶剂。由于本发明的方法是以离子配

置为基础的，因此使用的水优选是去离子水。

为了更容易形成本发明方法中手性表面活性剂的自组装体，还可以进一步添加使用辅助剂。作为这样的辅助剂，可以列举的是具有适度疏水性的高级醇或所使用的阴离子表面活性剂的游离体，即 N-高级烷酰基氨基酸等。所使用的阴离子表面活性剂的游离体可以分别添加和使用，也可以在手性阴离子表面活性剂的溶液中添加酸，将其部分中和，从而在水溶液中生成。作为这样的酸，优选盐酸、硫酸、磷酸等无机酸，但并不限于此。优选的酸，是盐酸。所述酸的添加量，以摩尔比计，为手性阴离子表面活性剂的 0.05~0.5，优选为 0.1~0.5，更优选为 0.1~0.2 左右。

对本发明方法中的“可聚合的无机单体”没有特别的限制，只要是能形成上述“基本上是无机聚合物”的物质即可。例如，可以列举的是由碳原子数为 1~10、优选为 1~4 的直链或支链的烷氧基构成的烷氧基硅烷、烷氧基金属硅酸盐等。在这些“可聚合的无机单体”自身带有正电荷的情况下，可以单独使用“可聚合的无机单体”；在这些“可聚合的无机单体”自身没有正电荷的情况下，必须导入可与上述阴离子表面活性剂的阴离子部分相互作用的、带有正电荷的官能团。作为这样的官能团，可以列举的是氨基或取代的氨基等，但不限于此。作为取代的氨基，可以列举的是氨基的一个以上的氢原子被碳原子数为 1~10、优选为 1~4 的直链或支链的烷基取代的取代氨基，作为优选的取代氨基，可以列举的是例如三甲基铵基、三乙基铵基等。

在无机单体中导入所述的“可带有正电荷的官能团”的方法，可采用常规的有机合成方法导入。此外，虽然还可以直接在无机单体的无机部分导入所述的官能团，但优选通过碳原子数为 1~10，更优选为 1~4 的直链或支链的亚烷基这样的连接基团导入。在硅烷的情况下，优选以三甲基氨基乙基、三甲基氨基丙基、三甲基氨基丁基等基团导入。如果作为连接基团的亚烷基过长，则生成的无机聚合物与阴离子表面活性剂的相互作用减弱，因此是不优选的。

在“可聚合的无机单体”自身没有正电荷的情况下，优选将“可聚合的无机单体”与“包含可带有电荷的官能团的无机单体”混合使用。对该混合比没有特别的限制，由于后者不仅要形成无机聚合物，而且还要与阴离子表面活性剂相互作用，因此该混合物之比以摩尔比计为 1: 0.5~10，更优选为 1: 0.5~5 左右。

关于本发明无机聚合物的聚合方法，可以使用根据无机聚合物种类的聚合方

法，但本发明的聚合方法是将手性表面活性剂的自组装体作为模板进行聚合，因此需要激烈搅拌的聚合方法是不优选的。优选尽可能在静置状态下进行聚合的方法。烷氧基硅烷适合用于该聚合。

通过以手性表面活性剂的自组装体为模板，在保持与该阴离子表面活性剂相互作用的状态下聚合无机单体，从而可以制备与该模板对应的无机聚合物。

由此制备的无机聚合物在分离溶剂后还含有作为模板的阴离子表面活性剂。即使在原始的状态下，由于所述的无机聚合物存在手性，也可以用作本发明的手性无机中孔物质。然而，根据需要，也可以除去作为模板的手性表面活性剂的自组装体。除去作为模板的手性表面活性剂的自组装体的方法，可以列举的是包括用水等溶剂将阴离子表面活性剂洗出的方法，和在高温下烧结的方法等各种方法。在高温烧结的情况下，不仅阴离子表面活性剂，而且“包含具有电荷的官能团的可聚合的无机单体”中的有机基团也会由于烧结而消失。

此外，本发明提供了一种手性无机中孔物质，其特征在于是通过上述方法制备的、基本由无机聚合物构成、具有手性扭转结构且是中孔的物质。无论制备方法如何，本发明的手性无机中孔物质具有如下特征：是基本上由无机聚合物构成的物质，由于具有手性扭转结构而具有“手性”特征，且是中孔的。本发明的手性无机中孔物质只要具有上述的特征即可，可以是含有作为模板的表面活性剂的状态，也可以是除去作为模板的表面活性剂的状态。

由于本发明的手性无机中孔物质是以手性表面活性剂的自组装体为模板而制备的，因此其结构取决于作为模板使用的阴离子表面活性剂的自组装体的结构，通常该结构是六方晶形的单元，并且如图 3b 所示，由于该六方晶形是扭转结构而产生手性。此外，在后述的例子中，该六角形的直径为 200-400nm，六角柱的最大长度约为 $6\mu\text{m}$ ，扭距为约 $1.5\mu\text{m}$ 。通过电子显微镜的观察，可以观察到该六角柱为扭转的棒状。此外，该六角柱由螺旋状的无机聚合物形成。图 3c 示出了该六角柱的截面，六角形中的每个圆点表示一个无机聚合物的链。图 3c 表示这些线状无机聚合物存在于扭转的螺旋状六角柱中。以形成扭转螺旋状的线状束的形式形成棒状集合体也是本发明手性无机中孔物质的特征之一。此外，认为在这些线状无机聚合物之间生成中孔结构。

本发明具有手性的无机中孔物质可以用于各种化学反应或化学过程（例如分离

方法、浓缩方法)中。在这些化学反应或方法中涉及手性原料或手性生成物时,本发明具有手性的无机中孔物质由于其对特定手性的独特的作用,因此是特别有效的。第一种应用方法是合成手性物质的方法:在手性无机中孔物质的细孔内进行化学反应,由手性原料、非手性原料或外消旋原料合成手性物质。该方法可以在液相、气相或超临界流体中进行反应。作为反应床,可以使用固定床或流动床等通常化学工业中使用的方法。第二种应用方法是浓缩或分离特定手性物质的方法:使用本发明的手性无机中孔物质,由手性物质或外消旋物质浓缩或分离特定手性物质的方法。在该情况下,所述的浓缩或分离也可以在液相、气相或超临界流体中进行。在所述的浓缩或分离中,可以在筒状的柱中填充本发明的物质,使原料的流体在其中以适当的速度流过。本发明的方法对外消旋体的分离是特别有效的。

此外,本发明提供了含有金属纳米线的手性无机中孔物质复合体的制造方法,该方法包括在上述手性无机中孔物质的细孔表面上化学或物理地附着金属,以及由该复合体上除去所述的无机中孔物质而得到的金属纳米线的方法。

在本发明的上述方法中,对在无机中孔物质的细孔表面上化学或物理地粘附金属的方法没有特别的限制,只要是能在该细孔中容纳金属或金属原子,形成孔和金属相互附着的状态即可。具体地说,该方法的实例例如是在水溶性金属盐中处理本发明的手性无机中孔物质,更具体地说,在含有所述金属盐的水溶液中浸渍该物质,以及在该细孔中使金属汽相淀积的处理,更具体地说,通过化学汽相沉积等进行汽相淀积的方法。

通过用酸,例如硫酸、氢氟酸等处理以此方式得到的含有金属纳米线的手性无机中孔物质复合体,除去其中的无机中孔物质,制备得到金属纳米线。通过本发明的上述方法制备的金属纳米线具有与本发明的无机中孔物质类似的扭转结构,并预期有由于该螺旋的螺距而具有弹簧的弹力的可能性。

为了对本发明进行更详细的说明,以下,通过下面的实施例作更具体的解释,其中使用硅烷作为无机单体,使用N-肉豆蔻基-L-丙氨酸钠盐(C₁₄-L-AlaS)作为阴离子表面活性剂,使用作为可聚合无机单体的四乙氧基硅烷(TEOS)和作为包含有电荷的官能团的可聚合无机单体的N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵(TMPS)的混合物,但本发明并不限于这些实施例。

本发明人通过将N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠盐溶解于水中,在该溶液中加入少

量的HCl,从而制备部分中和的N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠盐的水溶液。在该溶液中加入作为可聚合无机单体的四乙氧基硅烷(TEOS)和作为包含具有电荷的官能团的可聚合无机单体的N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵(TMAPS)的混合物的甲醇溶液进行聚合,得到手性内消旋结构(meso-structure)的产物。该反应混合物的摩尔比是C₁₄-L-AlaS:HCl:TMAPS:TEOS:H₂O为1:0.1:6:7:1722。

测定得到的含有部分中和的N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠盐溶液的聚硅烷进行烧结得到的二氧化硅的X射线衍射(XRD)。在图1中示出在 $2\theta = 1.5\sim 6^\circ$ 的范围内观测的X射线衍射(XRD)的结果。图1的纵轴表示强度,横轴表示 $2\theta /^\circ$ 。其结果是具有本发明手性内消旋结构的烧结二氧化硅在 $2\theta = 1.5\sim 6^\circ$ 的范围内,可以观测到图1中10、11和20所示的3个峰, $2\theta = 2.3$ 时的d值3.8nm,4.0时的d值为2.2nm,4.6时的d值为1.9nm。由此,得到本发明具有手性的内消旋结构的烧结二氧化硅显示出由 $a = nm(2d_{100}/\sqrt{3})$ 的p6mm单位单元构成的2d-六方晶系。

然后,通过扫描电子显微镜(SEM)观察得到的本发明具有手性内消旋结构的烧结二氧化硅。图2用照片表示该结果。图2a是通过电子显微镜扫描(SEM)观察的写真照片。照片下侧的刻度是1刻度表示1 μ m。由该照片发现,所述的二氧化硅具有扭转结构。此外,还发现该扭转结构存在右扭转的结构和左扭转的结构。此外,该扭转棒状物的截面是六角形,在六个表面均可以观测到沿棒轴的扭转沟槽。该电子显微镜扫描(SEM)图像示出,该物质是扭转棒状的六方晶状,其直径为200-400nm,最大长度为6 μ m,扭转的螺距约为1.5 μ m。

图2b~2d是基于X射线衍射和SEM的观察,推定该物质的结构,示意性地表示其结构。根据X射线衍射和SEM的观察,发现SEM观察的棒状物是长纤维状的无机聚合物形成束,截面成六角形的柱状物,且该六角形纤维束具有向右方向或左方向扭转的结构。图2b显示出具有本发明手性内消旋结构的无机聚合物的上述结构。图2b所示表示向一个方向(右方向)扭转的结构,并认为由于该扭转而产生手性。图2c示意性地示出这些六角柱末端的截面。在该截面上排列了多个由长纤维状无机聚合物构成的沟槽(在图2c中以圆点表示)。图2d示意性地示出棒状物(由长纤维状无机聚合物的束构成的六角柱)内存在的一个沟槽的扭转,形成2d手性沟槽的状况。推测通过所述一个一个沟槽的扭转,形成整个扭转六角柱的形式。

接着,使用透过型电子显微镜(tunneling electron microscope)(TEM),对该

手性物质的中孔结构进行进一步的分析。这是由于由扫描型电子显微镜 (SEM) 得到的二维 (2d) 图像直接理解成三维信息是困难的, 因此, 通过使用计算机模拟将 TEM 的测定结果三维化, 从而可以更详细地确定该物质的结构。图 3 中以照片表示该结果。图 3a~3c 表示该棒状物在透过型电子显微镜 (TEM) 中的成像, 是依次提高放大率观察的结果。图 3a~3c 中的线条分别表示 100nm、50nm 和 20nm。图 3d 是以这些结果为基础, 通过模拟制得的图像。图 3 中的箭头表示所述扭转棒状物的边缘条纹 (10), 无尾箭头 (矢头印) 表示条纹 (11)。

该模拟的结果与观察到的 TEM 图象相当一致。认为图 3d 模拟像中的暗菱形的反差是由于该棒状物是六角柱而产生的厚度效果, 即 $\langle 01 \rangle$ 条纹投影而产生的效果。然而, 在实际的 TEM 图像中观察到的这种反差极弱。难以直接从 TEM 图像看到棒状物中的沟槽是否是手性的, 该棒状物中存在的这种 2d-六方晶形的手性沟槽通过投影像的模拟而产生。

由观察的 TEM 图像发现, 存在通过图 3 中的箭头和无尾箭头所示的 2 种条纹。所述的条纹分别对应于 (10) 和 (11) 的面间隔。在 $\langle 01 \rangle$ 的一个方向与电子束平行的情况下, 所述的 (10) 的面间隔出现条纹。在棒扭转 60° 的二个条纹 (10) 的间隔是指这些条纹的距离, 其为 1 螺距的 $1/6$ (在 TEM 图像中, 相当于相邻的 2 个箭头间的距离)。此外, 条纹 (11) 位于二个条纹 (10) 的正中间。

观察到某些条纹 (10) 更长, 且更加扭转。被认为是由于这些棒状物处于与电子束不完全垂直的位置而产生的。同一棒状物不同位置上的条纹 (10) 的这种变化是因为该棒状物不完全垂直。

因此, 对 TEM 图像进行更详细的测定。图 4 以照片表示该结果。图 4b 表示棒状物通过透过型电子显微镜 (TEM) 而成的图像。其中的线条表示 50nm。图 4c 表示假定倾斜 15° 时通过模拟制得的图像。图 4a 示意性地表示对倾斜的棒状物照射电子束。其中, 图 4c 所示的模拟图像与观察到的 TEM 图像也完全一致。在该图像中, 所有的条纹 (10) 更加弯曲, 其弯曲的方向与棒的内侧相同。这些棒状物相对于电子束来说, 在相同方向上倾斜的情况下, 右手性与左手性在条纹 (10) 弯曲的方向是相反的。

由条纹 (10) 的弯曲方向可以获知该棒状物是右手性或左手性的。通过 TEM 图像观察, 该棒状物是左手性的。

此外, 该中孔二氧化硅形成完全垂直或周期性扭转的高度结晶的六方晶体结构。

以下, 为了测定本发明无机聚合物的空隙, 采用氮气测定脱吸和吸附曲线, 其结果在图 5 中示出。图 5 的纵轴表示体积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{STP}$), 横轴表示相对压力 (P/P_0)。BJH 孔尺寸图中的横轴表示孔的直径 (nm)。结果发现, 该无机聚合物是具有直径为 2.2nm 的 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 孔的中孔单体结构。此外, BET (Brunauer-Emmett-Teller) 表面为 $600\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 中孔的体积为 $370\text{mm}^3\text{g}^{-1}$ (参见图 5)。

此外, 为了测定该物质的光学纯度, 对合成凝胶的 CD (圆二色性 (circular dichroism)) 进行测定。该凝胶的反应混合物的摩尔比为 $\text{C}_{14}\text{-L-AlaS}:\text{HCl}:\text{TMAPS}:\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}$ 为 1: 0.1: 6: 7: 1722, 测定条件是在 22°C 下, 在样品池长度为 1cm 的样品池中, 使用旋光分光计 (JASCO J-710) 进行测定, 所测定的 CD 图在图 6 中示出。

结果显示, 类似于酰基丙氨酸手性胶束产生的典型 CD 图谱, 即正信号的 210-250nm 的 CD 谱带 (参见图 6)。已经有报告说, 由酰基丙氨酸制备的胶束是规则的、自组装的光学纯的物质。

另一方面, 由外消旋体的 $\text{C}_{14}\text{-L-AlaS}$ 合成的凝胶未显示出 CD 的谱带。(本文未给出数据)。本发明人从 $\text{C}_{14}\text{-L-AlaS}/\text{TMAPS}$ 和 $\text{C}_{14}\text{-L-AlaS}/\text{APS}$ 分别合成了左/右手性比为 6.5/3.5 和 7.5/2.5 的手性中孔物质。结果表明, 除了装有手性表面活性剂以外, 还存在用于形成手性结构的竞争要素。为了进行比较, 尝试使用外消旋体的 N-酰基-DL-丙氨酸钠盐进行同样的合成, 得到极少量的扭转物质, 但 2d-六方晶体的中孔二氧化硅是不稳定的 (由于烧结造成崩塌)。

本发明人用于手性中孔二氧化硅的合成方法被认为是基于作为手性阴离子型表面活性剂的 N-酰基-L-丙氨酸钠盐和少量的游离 N-酰基-L-丙氨酸与胶束端作为 CSDA 的季铵硅烷或氨基硅烷之间的相互作用。本发明人证明通过使用被 HCl 部分中和的 N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠盐 ($\text{C}_{14}\text{-L-AlaS}$)、N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵 (下文中将其阳离子部分称为 TMAPS) 和 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APS), 能形成手性内消旋结构的无机聚合物。

因此, 本发明人推定了生成所述手性内消旋结构的无机聚合物的机理。图 7 示

意性地说明了该机理。图7示意性地示出本发明中手性表面活性剂自组装体的模板和无机聚合物的配置，示意性地示出了阴离子型表面活性剂带负电荷的官能团(-COO⁻)的端基部分及其游离体(-COOH)与季铵硅烷 TMAPS 的正电荷的相互作用(图7a)，以及与氨基硅烷 APS 的相互作用(图7b)。

如图7所示，手性表面活性剂以其疏水性部分为中心，通过在外侧的亲水性基团形成手性表面活性剂的自组装体，并自组装成螺旋状自组装体。此外，其中部分存在的游离体(-COOH)在手性液晶体系内起到诸如癸醇这样的辅助表面活性剂的作用，其诱发胶束中两性媒介物质的结构变化，从而从胶束结构转化为手性胶束结构。而后，外侧的亲水性部分有规则地组合形成胆甾醇相，并形成手性表面活性剂的自组装体。

在由此形成的手性表面活性剂的自组装体的外侧，将包含有相反离子(在阴离子表面活性剂的情况下，由于亲水性基团是阴离子性的，因此相反离子是阳离子)的 TMAPS 或 APS 带正电荷的铵部分在其周围固定。此外，通过引起基于以静电固定的 TMAPS 或 APS 的无机单体(例如四乙氧基硅烷(TEOS))的聚合反应，形成如图7所示的无机聚合物。由此形成的无机聚合物直接反映了手性表面活性剂的自组装体的螺旋结构，并形成以手性表面活性剂的自组装体为模板的无机聚合物。

接着，根据需要，通过洗涤或烧结，将作为模板的手性表面活性剂的自组装体除去，仅留下具有手性内消旋结构的无机聚合物。如果提高烧结温度，则还可以除去无机聚合物上带有的有机部分(烷基铵部分)。

在这样的结构中，重要的是形成模板和准备具有沿该模板可静电固定基团的无机单体。此外，通过适当选择使用的手性表面活性剂的种类、手性表面活性剂自组装体的形成方法、其除去方法、保留在无机聚合物骨架上的残基的种类等，还能调节中孔结构的尺寸。

即，本发明发现，通过手性表面活性剂的自组装体形成具有螺旋状扭转的模板，从而可以形成具有手性扭转的模板，以及通过排列含有沿该模板静电固定的基团的无机单体，使该无机单体聚合，从而能制造目前认为不可能得到的、具有手性中孔结构的无机聚合物。

本发明具有手性扭转结构的无机中孔物质通过利用中孔这一特性，可以在其细

孔区内选择性地容纳各种分子。此外，由于具有手性，因此可以选择性地生成或分离一种光学活性物质。例如，可以用于外消旋体的分离，还可以用作不对称合成的反应区。此外，本发明具有手性扭转结构的无机中孔物质还可以在制造手性金属纳米线时用作模板。此外，如果改变所述纳米线的螺距长度，即扭转程度，则还可以制造由金属纳米线构成的纳米弹簧。

例如，在本发明具有手性扭转结构的无机中孔物质的手性沟槽中插入 Co 或 Pt，可制造纳米线。图 8 以照片显示了由此方法制造的纳米线的 TEM 图像。图 8a 和图 8b 分别表示在不同的手性棒状物中插入 Co 的纳米线(图 8a)和插入 Pt 的纳米线(图 8b) 的 TEM 图像（在 TEM 图像中线是黑色的）。在 Co 线中，部分 Co 溢出棒状物外侧表面（图 8a）。图 8c 示意性地表示了不同的沟槽。在不同的沟槽中插入所述线的情况下，由于这些沟槽是螺旋状弯曲的，因此与所述线的弯曲也存在不同。由图 8a 的箭头和无尾箭头表示的 Co 线的对比度发现，Co 线的扭转方向不同。这也证明这些沟槽具有手性。在投影像中不一定清楚，在沟槽中插入多个 Pt 线。

本发明人在世界上首次发现了通过使用能够形成手性表面活性剂自组装体的手性表面活性剂，可以得到高质量的手性中孔结构。本发明手性中孔结构的形成很大程度上依赖于作为模板的手性表面活性剂的自组装体的形成，所述手性表面活性剂胶束头部分的取向性受到热力学的控制，但根据情况，其不仅受到热力学的控制，还存在受到动力学控制的可能性。在手性表面活性剂自组装体的形成受到动力学控制的情况下，由于形成的胶束通常不能稳定地存在，因此，根据所用表面活性剂的种类，在形成手性表面活性剂自组装体时，必须使无机聚合物定时地很好聚合。

发明效果

本发明首次提供了具有手性扭转结构的无机中孔物质及其制造方法。由于本发明具有手性扭转结构的无机中孔物质具有手性，并具有中孔结构，因此不仅具有目前常规中孔物质的特性，还同时具有根据手性而产生的选择性。该物质具有广泛的应用，其不仅能用作光学活性材料，还可用于外消旋体的分离，和作为不对称合成的反应区。此外，由于本发明具有手性扭转结构的无机中孔物质具有纳米级的沟槽，且其扭转是手性的，因此作为手性纳米线等纳米技术中的材料和模板是极其有用的。

附图说明

图 1 表示本发明方法得到的手性中孔二氧化硅的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 2a 是以照片作为附图, 表示烧结的手性中孔二氧化硅的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。图 2b 示意性地表示以 SEM 观察到的棒状物, 图 2c 示意性地表示其截面。在图 2c 中示出在棒状物的内部存在多个沟槽 (圆点)。图 2d 示意性地表示这些沟槽的扭转。

图 3 是以照片作为附图, 表示本发明由无机聚合物构成的棒状物通过透过型电子显微镜 (TEM) 形成的图像及其分析结果。图 3a~3c 表示该棒状物通过透过型电子显微镜 (TEM) 形成的图像, 是依次提高放大率观察到的图像。图 3a~3c 中的线条分别表示 100nm、50nm 和 20nm。图 3d 是基于这些结果, 通过模拟而制成的图像。图 3 中的箭头表示扭转的棒状物的条纹 (10), 无尾箭头表示条纹 (11)。

图 4 是以照片作为附图, 表示本发明由无机聚合物构成的棒状物通过透过型电子显微镜 (TEM) 形成的图像及其分析结果。图 4b 表示棒状物通过透过型电子显微镜 (TEM) 形成的像, 其中的线条表示 50nm。图 4c 表示假定倾斜 15° 时通过模拟制得的图像。图 4a 示意性地表示对倾斜的棒状物照射电子束。

图 5 表示本发明手性中孔二氧化硅的氮气脱附和吸附曲线, 以及孔直径的测定结果。该图的纵轴表示体积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{STP}$), 横轴表示相对压力 (P/P_0)。BJH 孔尺寸图的横轴表示孔直径 (nm)。

图 6 表示本发明手性中孔二氧化硅凝胶的 CD 谱图。

图 7 示意性地示出了本发明手性表面活性剂自组装体的模板和无机聚合物的配置, 示意性地说明阴离子型表面活性剂带负电荷的官能团 ($-\text{COO}^-$) 的端基部分及其游离体 ($-\text{COOH}$) 与季铵硅烷 TMAPS 的正电荷的相互作用 (图 7a), 和与氨基硅烷 APS 的相互作用 (图 7b)。

图 8 是以照片作为附图, 是本发明的手性中孔二氧化硅中插入 Co 或 Pt 而制备的金属纳米线的透过型电子显微镜 (TEM) 照片。图 8a 表示使用 Co 作为金属的情况, 图 8b 表示使用 Pt 作为金属的情况。图 8a 和图 8b 的箭头以及无尾箭头指示金属线的扭转。图 8c 示意性地表示制备的金属线的扭转。

图 9 是实施例 4 得到的本发明手性中孔二氧化硅通过 FE-SEM 得到的照片。

图 10 是实施例 5 得到的本发明手性中孔二氧化硅通过 FE-SEM 得到的照片。

图 11 是实施例 6 得到的本发明手性中孔二氧化硅通过 FE-SEM 得到的照片。

图 12 是实施例 7 得到的本发明手性中孔二氧化硅通过 FE-SEM 得到的照片。

图 13 是实施例 8 得到的本发明手性中孔二氧化硅通过 FE-SEM 得到的照片。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明进行更具体地说明，但本发明并不受这些实施例的任何限制。

实施例 1 手性中孔二氧化硅的制造

在 32g 去离子水中溶解 N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠 (0.32g, 1mmol)，室温下搅拌。在该溶液中加入 0.1M HCl (1.4g, 0.14mmol)，在室温下剧烈搅拌。搅拌 1 小时后，在该溶液中加入 1.40g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 和 0.20g N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵 (TMAPS) 混合物的 50% 甲醇溶液，在 22°C 下搅拌。之后，在 22°C 下放置该混合物 2 小时。

然后，在 80°C 下静置 15 小时，得到手性内消旋结构的生成物。离心分离该生成物，在 60°C 下干燥，得到手性中孔二氧化硅。

在 22°C，在样品池长度为 1cm 的样品池中，使用旋光分光计 (JASCO J-710) 测定得到凝胶的 CD (圆二色性)。测定 CD 的图在图 6 中示出。

实施例 2 烧结的手性中孔二氧化硅的制造

通过在 650°C 下烧结实施例 1 得到的生成物 6 小时，除去模板的表面活性剂和硅烷的有机部分，得到手性中孔二氧化硅。

在图 1 中示出得到的手性中孔二氧化硅的 X 射线衍射，在图 2~4 中示出了电子显微镜照片，在图 5 中示出了氮气的吸附和脱附曲线。

实施例 3 手性金属氧化物纳米线的制造

使用手性中孔二氧化硅作为模板的二步法制造手性金属纳米线。

在总计为 1.8-2.6mmol 金属前体的 $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ 中浸渍 0.15g 手性中孔二氧化硅。在氧气氛围中将 Co 和 Pt 前体通过缓慢加热至 350°C 进行活化，之后在氢气流中，分别在 300°C 和 430°C 下还原各前体。

分别在图 8a (Co 的情况) 和图 8b (Pt 的情况) 中示出了所得到的金属纳米线

的电子显微镜照片。

实施例4 手性中孔二氧化硅的制造

在 42.7g 水和 1.8g 0.1N 盐酸中溶解 0.4g 表面活性剂 N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠(C_{14} -L-AlaS), 在室温下搅拌至均匀后, 加入 1.96g 四乙基正硅酸酯(tetraethyl orthosilicate (TEOS)) 和 0.31g N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵(N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride (TMAPS)) 的混合物, 进一步搅拌 5 分钟。停止搅拌溶液, 在 30℃下静置 2 小时进行老化后, 在 80℃下静置 15 小时, 在水溶液中析出白色沉淀。通过吸滤过滤该沉淀, 在 100℃下干燥过夜, 得到手性中孔二氧化硅复合体。在 600℃烧结该中孔二氧化硅复合体 6 小时, 得到目的手性中孔二氧化硅壳。

所得到的中孔二氧化硅复合体和中孔二氧化硅壳的 X 射线衍射图在 $2\theta = 1\sim 5$ 的区域内共观察到三个衍射峰, 分别是 2d-六角形 p6mm (2d-hexagonal p6mm) 结构的 10、11 和 20。在实施例 4 的中孔二氧化硅中, 确认其形成 2d-六角形 p6mm 结构的二元沟槽。如图 9 所示, 通过 FE-SEM 观察实施例 4 的中孔二氧化硅, 发现棒状的颗粒显示出扭转形态。这表示 2d-六角形 p6mm 结构的二元沟槽沿扭转的外侧排列成螺旋状, 得到手性的中孔二氧化硅。对于该手性中孔二氧化硅扭转的方向, 随机选择颗粒, 左旋/右旋=65/35。

实施例5 手性中孔二氧化硅的制造

与上述实施例 4 比较, 此实施例中的老化温度由 30℃改为 28℃。

在 42.7g 水和 1.8g 0.1N 盐酸中溶解 0.4g 表面活性剂 N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠 (C_{14} -L-AlaS), 在室温下搅拌至均匀后, 加入 1.96g 四乙基正硅酸酯 (TEOS) 和 0.31g N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵 (TMAPS) 的混合物, 进一步搅拌 5 分钟。停止搅拌溶液, 在 28℃下静置 2 小时进行老化后, 在 80℃下静置 15 小时, 水溶液中析出白色沉淀。通过吸滤过滤该沉淀, 在 100℃下干燥过夜, 从而得到手性中孔二氧化硅复合体。在 600℃下烧结该中孔二氧化硅复合体 6 小时, 从而得到目的手性中孔二氧化硅。

由 X 射线衍射图案可见, 该中孔二氧化硅复合体在 $2\theta = 1\sim 5$ 的区域内有二个衍射峰, 分别为 2d-六角形 p6mm 结构的 10 和 11。在得到的中孔二氧化硅复合体中, 确认形成了 2d-六角形 p6mm 结构的二元沟槽。该中孔二氧化硅壳的情况显示所述沟槽周期性的、规则性的高, 但确定内消旋结构的高级衍射线不明显, 认为中孔的沟

槽是无序排列的结构。由此,认为 2d-六角形 p6mm 结构和中孔沟槽无序排列的结构共存。

此外,通过 FE-SEM 观察得到的中孔二氧化硅,发现棒状的颗粒显示出扭转方式。观察结果在图 10 中示出。表示 2d-六角形 p6mm 结构的二元沟槽沿外侧扭转排列成螺旋状,得到手性的中孔二氧化硅。对于该手性中孔二氧化硅扭转的方向,随机选择颗粒,左旋/右旋=60/40。

实施例 6 手性中孔二氧化硅的制造

与上述实施例 4 比较,此实施例中的老化温度由 30°C 改为 32°C。

在 42.7g 水和 1.8g 0.1N 盐酸中溶解 0.4g 表面活性剂 N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠 (C₁₄-L-AlaS), 在室温下搅拌至均匀后,加入 1.96g 四乙基正硅酸酯 (TEOS) 和 0.31g N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵 (TMAPS) 的混合物,进一步搅拌 5 分钟。停止搅拌溶液,在 32°C 下静置 2 小时进行老化后,在 80°C 下静置 15 小时,水溶液中析出白色沉淀。通过吸滤过滤该沉淀,在 100°C 下干燥过夜,从而得到手性中孔二氧化硅复合体。在 600°C 下烧结该中孔二氧化硅复合体 6 小时,从而得到目的手性中孔二氧化硅。

由 X 射线衍射图案可见,该中孔二氧化硅复合体在 $2\theta = 1\sim 5$ 的区域内有二个衍射峰,分别为 2d-六角形 p6mm 结构的 10 和 11。在得到的中孔二氧化硅复合体中,确认形成了 2d-六角形 p6mm 结构的二元沟槽。该中孔二氧化硅壳的情况显示所述的沟槽周期性的、规则性的高,但确定内消旋结构的高级衍射线不明显,认为所述中孔的沟槽是无序排列的结构。由此,认为 2d-六角形 p6mm 结构与中孔沟槽无序排列的结构共存。

此外,通过 FE-SEM 观察得到的中孔二氧化硅,发现棒状的颗粒显示出扭转方式。观察结果在图 11 中示出。此外,还发现棒状颗粒的轴也是螺旋状扭转的,还存在中间状态的扭转。这表示 2d-六角形 p6mm 结构的二元沟槽沿外侧的扭转排列成螺旋状,得到手性的中孔二氧化硅。对于该手性中孔二氧化硅扭转的方向,随机选择颗粒,左旋/右旋=60/40。

实施例 7 手性中孔二氧化硅的制造

与上述实施例 4 比较,此实施例中的老化温度由 30°C 改为 40°C。

在 42.7g 水和 1.8g 0.1N 盐酸中溶解 0.4g 表面活性剂 N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠 (C₁₄-L-AlaS), 在室温下搅拌至均匀后,加入 1.96g 四乙基正硅酸酯 (TEOS)

和 0.31g N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵 (TMAPS) 的混合物, 进一步搅拌 5 分钟。停止搅拌溶液, 在 40°C 下静置 2 小时进行老化后, 在 80°C 下静置 15 小时, 水溶液中析出白色沉淀。通过吸滤过滤该沉淀, 在 100°C 下干燥过夜, 从而得到手性中孔二氧化硅复合体。在 600°C 下烧结该中孔二氧化硅复合体 6 小时, 从而得到目的手性中孔二氧化硅。

由 X 射线衍射图可以看出, 所述的中孔复合体周期性的规则性的高, 但确定内消旋结构的高级衍射线不明显, 认为所述的中孔的沟槽是无序排列的结构。所述中孔二氧化硅外壳未发现峰, 认为是由于 600°C 的烧结导致内消旋结构的消失。

如图 12 所示, 通过 FE-SEM 观察到该实施例中得到的中孔二氧化硅, 发现无定形的颗粒中仅有少量扭转形态的棒状颗粒。对于该手性中孔二氧化硅扭转的方向, 由于扭转棒状颗粒的数量较少, 因此无法测定。

实施例 8 手性中孔二氧化硅的制造

将实施例 4 中的于 80°C 静置 15 小时改为静置 20 小时。

在 42.7g 水和 1.8g 0.1N 盐酸中溶解 0.4g 表面活性剂 N-肉豆蔻酰基-L-丙氨酸钠 (C₁₄-L-AlaS), 在室温下搅拌至均匀后, 加入 1.96g 四乙基正硅酸酯 (TEOS) 和 0.31g N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵 (TMAPS) 的混合物, 进一步搅拌 5 分钟。停止搅拌溶液, 在 30°C 下静置 2 小时进行老化后, 在 80°C 下静置 20 小时, 水溶液中析出白色沉淀。通过吸滤过滤该沉淀, 在 100°C 下干燥过夜, 得到手性中孔二氧化硅复合体。在 600°C 下烧结该中孔二氧化硅复合体 6 小时, 得到目的手性中孔二氧化硅壳。

如图 13 所示, 通过 FE-SEM 观察该实施例中得到的中孔二氧化硅, 除了棒状的颗粒形成扭转方式以外, 还发现有大量轴也是扭转的螺旋状颗粒。这表示所得到的手性中孔二氧化硅的形态为扭转棒状类型和扭转螺旋状类型二种, 并且螺旋状颗粒随合成时间其比例增加。

工业上的可利用性

本发明是具有手性扭转结构的无机中孔物质, 不仅能用于光学活性物质的分离和制造, 而且由于本发明具有手性扭转结构的无机中孔物质具有有序的螺旋和纳米级的孔结构, 因此还能在各种纳米技术中用作材料、模板等。此外, 由于其具有手性, 因此而开拓了新的光学活性纳米技术领域。因此, 本发明在光学活性材料领域、中孔材料的应用领域和纳米技术领域等之中具有极其广范的产业利用性。

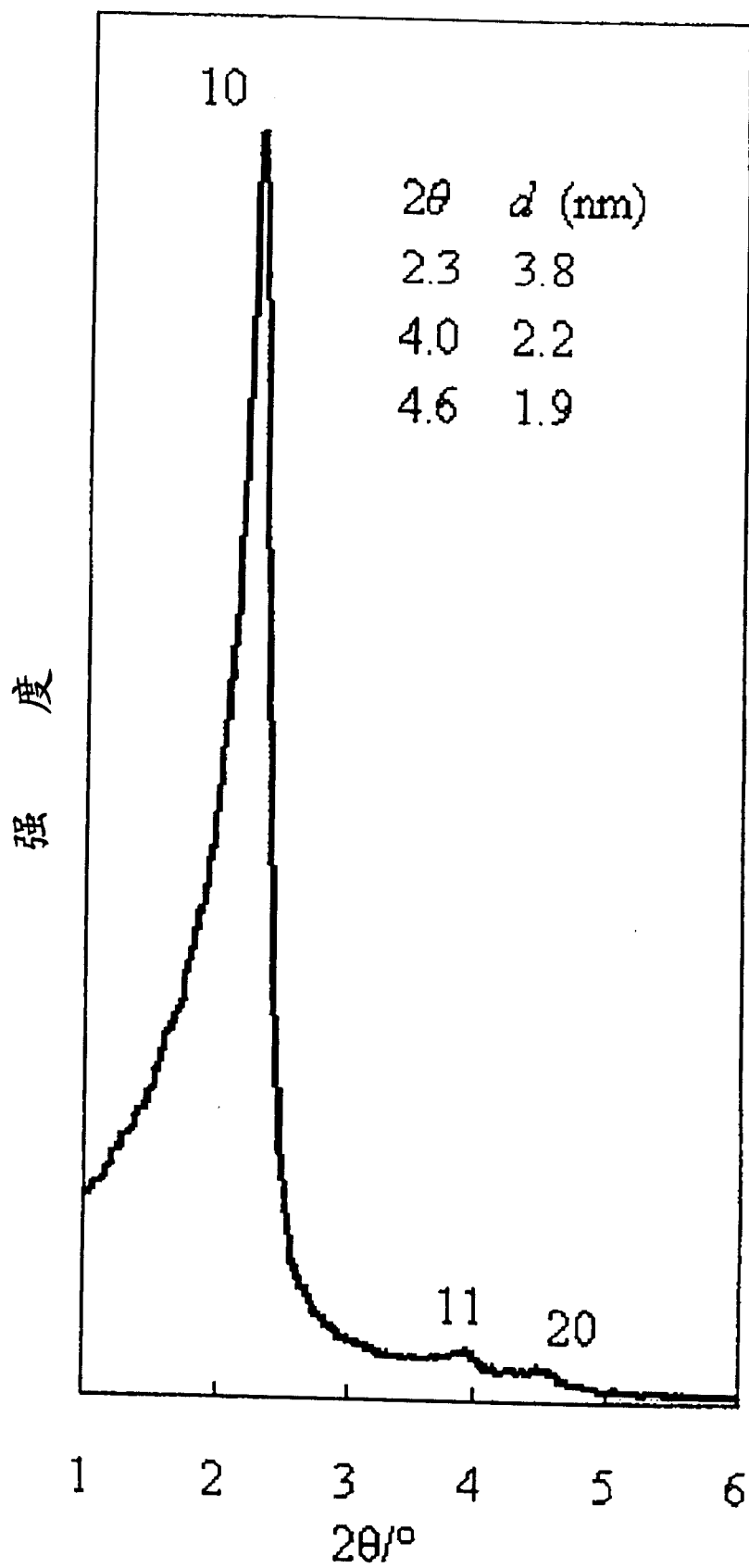


图 1

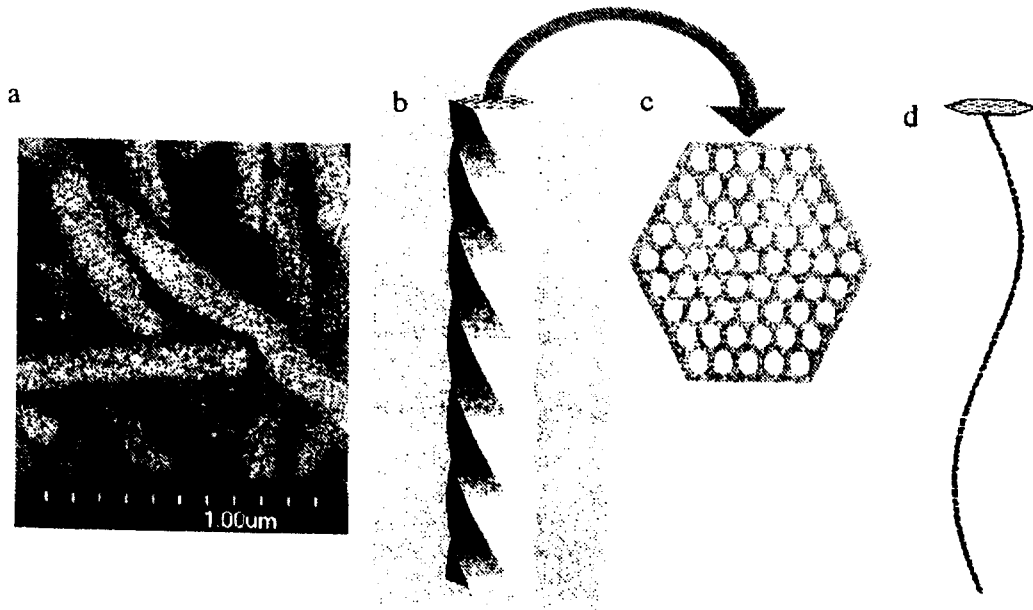


图 2

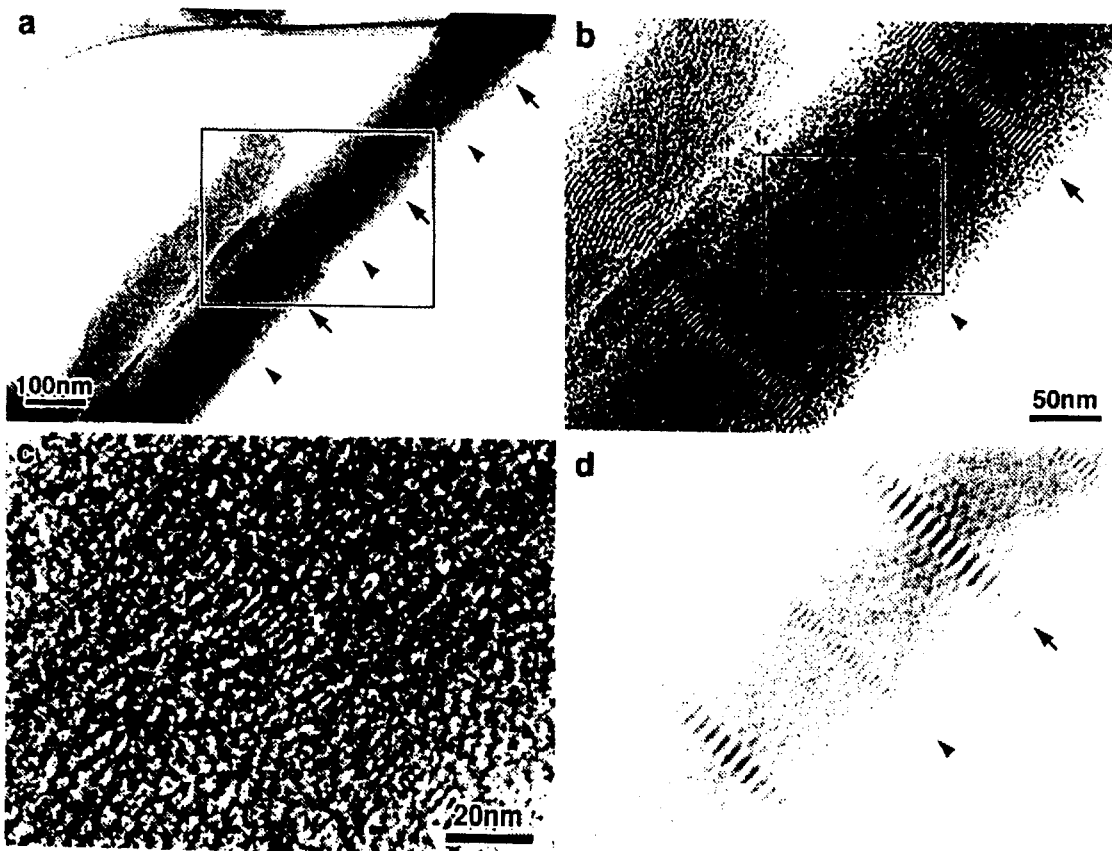


图 3

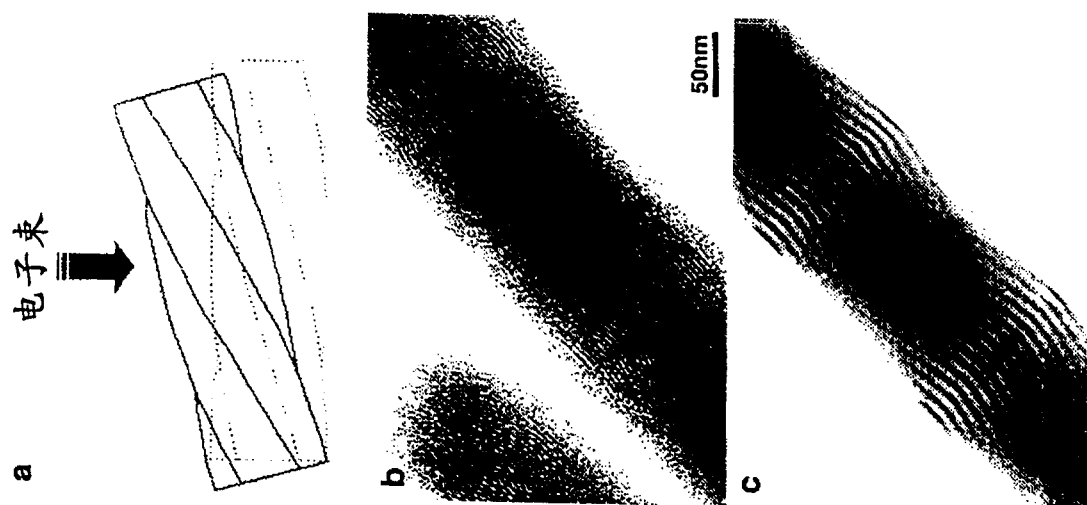


图 4

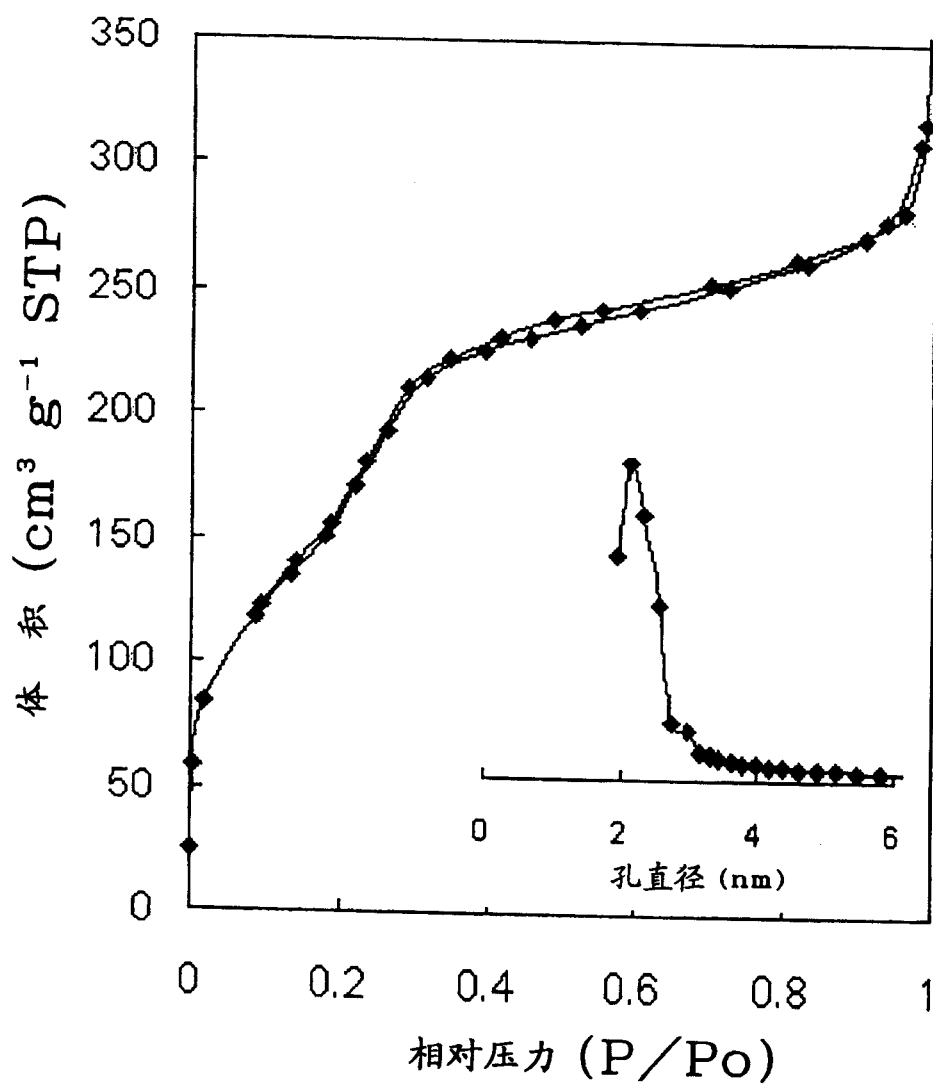


图 5

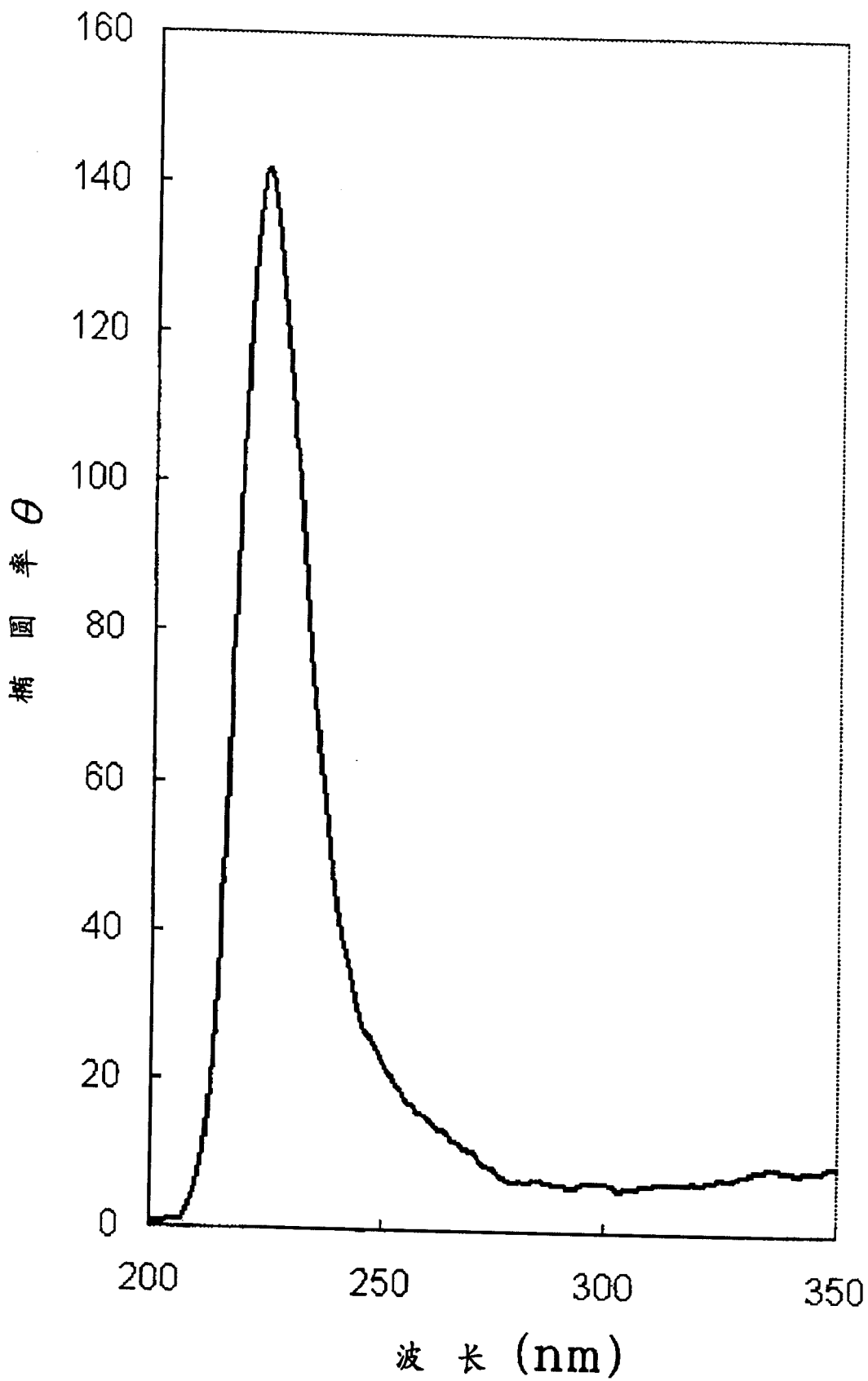


图 6

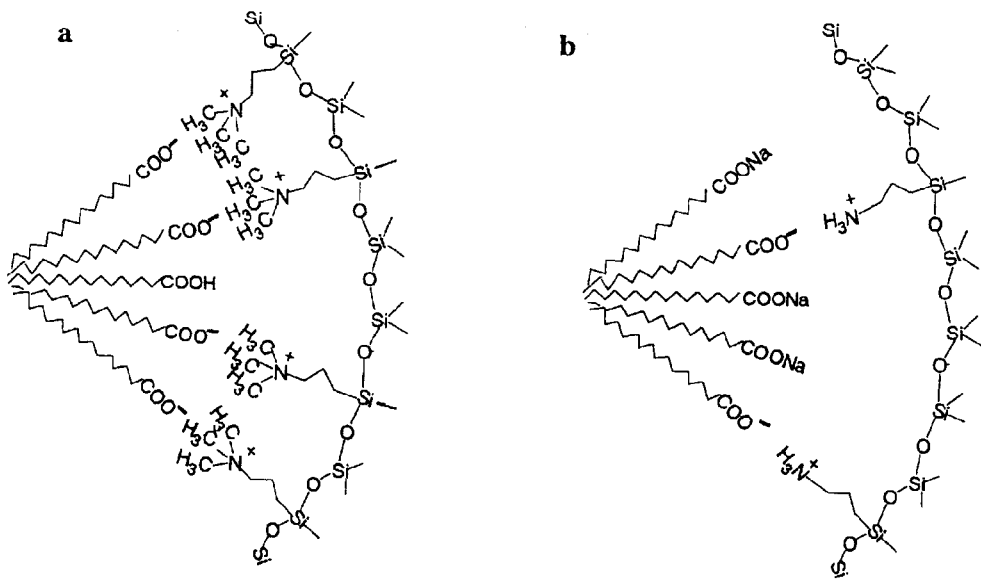


图 7

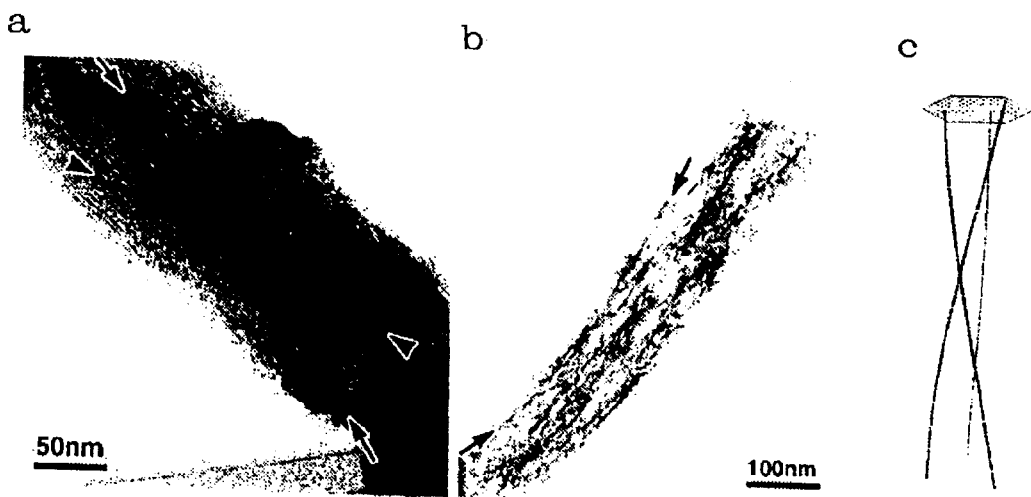


图 8

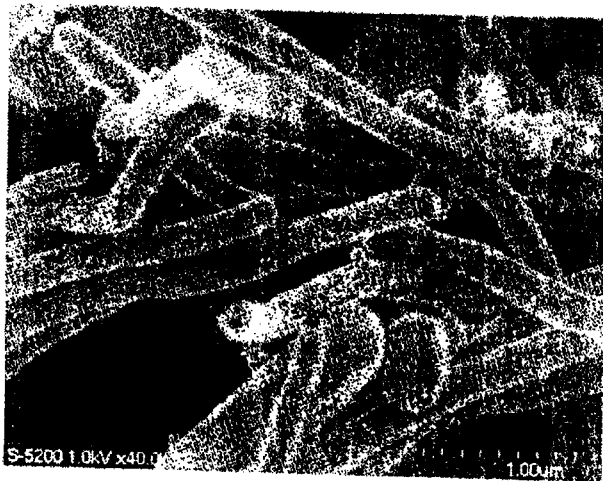


图 9



图 10



图 11



图 12



图 13