

文章编号: 1004-0609(2005)06-0975-06

# 光学纯酒石酸柱撑 Mg-Al 水滑石的制备及应用<sup>①</sup>

焦飞鹏, 黄可龙, 彭霞辉, 赵学辉, 于金刚, 宁凤容  
(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 以镁铝水滑石为前体, 乙二醇为分散介质, 采用离子交换法进行插层组装制备了光学纯酒石酸柱撑水滑石。采用 X 射线衍射、红外光谱及差热分析对样品进行了表征。结果表明: 通过控制离子交换条件, 光学纯酒石酸根阴离子可以插入镁铝水滑石层间, 完全取代  $\text{CO}_3^{2-}$  离子, 形成具有超分子结构的稳定光学纯酒石酸柱撑水滑石, 并将其应用于特布他林对映体的手性萃取过程; 在萃取过程中加入光学纯酒石酸柱撑水滑石粉末, 能明显提高对映体的选择性, 对映体选择性分离因子最大值可达 1.2。

**关键词:** 光学纯酒石酸; 柱撑水滑石; 手性萃取

中图分类号: O 614.2; O 629.1

文献标识码: A

## Preparation and application of optical pure tartaric acid pillared Mg-Al layered double hydroxides

JIAO Fei-peng, HUANG Ke-long, PENG Xia-hui, ZHAO Xue-hui,  
YU Jin-gang, NING Feng-rong  
(School of Chemistry and Chemical Engineering,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The optical pure tartaric acid pillared hydrotalcites were synthesized by direct reaction of the optical pure tartaric acid with  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  precursor layered double hydroxides (LDHs). The samples prepared were characterized by XRD, FTIR and DTA. The results show that the initial interlayer carbonate ions can be completely replaced by the optical pure tartaric acid anion under controlled conditions. The stable optical pure tartaric acid pillared hydrotalcites with supramolecular structure are formed, which was used in the process of chiral extraction of terbutaline enantiomers. The enantioselectivity can be improved obviously when the optical pure tartaric acid-LDHs powder was added during the process of extraction, the maximal enantioselective separation factor is 1.2.

**Key words:** optical pure tartaric acid; pillared hydrotalcites; chiral extraction

水滑石(layered double hydroxides, LDHs)为典型阴离子型层状材料,层板内原子间以共价键连接,层间阴离子以弱化学键与层板相连,且具有平衡骨架电荷的作用。LDHs 的碱性及层间离子的可交换性,可将具有酸性基团的物种通过离子交换插入层内,组装得到超分子结构的层柱材料<sup>[1]</sup>。

有机物插层水滑石类化合物(organo-LDHs)是

LDHs 的一个重要分支<sup>[2]</sup>,传统的 LDHs 组装途径包括阴离子交换法、共沉淀法和焙烧复原法,这也是插层组装 organo-LDHs 常用的方法<sup>[3]</sup>。阴离子交换法反应时间相对较短,孟锦宏等采用此方法制备了 1,5-二萘磺酸柱撑 Mg-Al-LDHs 及间三苯基磷三磺酸柱撑 Zn-Al-LDHs。而采用共沉淀法可一步插层组装得到 organo-LDHs,并通过调节

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376085)

收稿日期: 2004-11-12; 修订日期: 2005-03-23

作者简介: 焦飞鹏(1975-),男,博士研究生。

通讯作者: 黄可龙,教授; 电话: 0731-8879850; E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

$M^{2+}/M^{3+}$  比值(其中  $M$  为金属阳离子)可控制产物层板的电荷密度, Carlinio 等采用此方法组装出晶相结构较好的癸酸柱撑  $Mg-Al-LDHs$ 。焙烧复原法突出的优点是消除了与有机阴离子竞争插层的金属盐的无机阴离子, 但合成过程比前两种方法繁琐。前体  $LDHs$  的焙烧产物  $LDO$  经结构复原生成  $organo-LDHs$  的程度与前体金属阳离子的性质及焙烧温度有关, 焙烧时采用逐步升温法可提高  $LDO$  的结晶度, 若升温速率过快,  $CO_2$  和  $H_2O$  的迅速逸出易导致层结构被破坏。孟锦宏等<sup>[4]</sup>采用焙烧复原法合成出苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸阴离子柱撑  $Mg-Al-LDHs$  及  $Zn-Al-LDHs$ , 并发现插层过程的选择性与层板的组成元素、反应介质、插层有机阴离子的空间结构和电子结构相关。

随着研究的不断深入, 近年来又出现了较多插层组装  $organo-LDHs$  的新方法, 包括返混沉淀法、成核/晶化隔离法、热反应法和二次组装法等。孟锦宏等<sup>[5]</sup>采用返混沉淀法将  $LDHs$  加入有机酸溶液中, 溶解为澄清溶液, 再将此溶液滴加入  $NaOH$  溶液中, 由此制得插层产物。返混沉淀法对于  $pH$  要求控制在较低范围的  $organo-LDHs$  的合成具有较大优势, 该法无需  $N_2$  保护即能合成出无  $CO_3^{2-}$  干扰, 晶相单一的  $organo-LDHs$ , 这是其它方法难以做到的。成核/晶化隔离法也是孟锦宏等提出的插层组装  $organo-LDHs$  的新方法, 尤其适用于制备均匀、窄粒度分布的  $CO_3^{2-}$  型  $LDHs$ , 目前已用于工业化生产<sup>[6]</sup>。以此为基础, 又进行了用该法插层组装  $organo-LDHs$  的研究, 该法的核心是采用旋转液膜反应器使反应物瞬时充分接触、碰撞, 成核反应瞬间完成, 晶核同步生长, 且成核与晶化过程相对分离, 其突出优势在于克服了传统组装方法所得产物粒径不均一的缺点, 保证了晶化过程中晶粒尺寸的均匀性。同时与传统沉淀法相比, 操作简单、反应时间短且易于工业化。热反应法是相对较新的方法, 1994 年 Carlinio 等首次报道, 将癸二酸固体与  $Mg-Al-LDH-CO_3$  混合物在高出酸熔点  $20 \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下加热, 由此制得癸二酸柱撑  $LDHs$ , 还用该法制得癸酸及苯基膦酸插层  $LDHs$ 。但不足之处在于产物中有未反应的  $Mg-Al-LDH-CO_3$  相, 虽不能获得纯产物, 但此方法为替代传统的湿法组装  $organo-LDHs$  指出一个新方向。插层客体为体积较大, 电荷密度较小的有机分子时, 插层组装该有机物柱撑  $LDHs$  较为困难, 而二次组装法是解决这一问题的有效途径之一。此方法首先将

带有特殊功能基团的有机小分子作为插层客体, 插层组装该有机物柱撑  $LDHs$ , 然后利用层间客体的特殊功能基团, 将有机大分子引入层间, 完成二次组装, 任玲玲等<sup>[7]</sup>依据此原理, 采用谷氨酸柱撑  $LDHs$  超分子结构层柱材料实现了青霉素酰化酶的固定化。

本文作者采用成核/晶化隔离法<sup>[8,9]</sup>制备  $Mg-Al-CO_3-LDHs$  层状前体, 通过阴离子交换法将具有手性和双官能团的光学纯酒石酸引入  $LDHs$  的层内, 光学纯酒石酸以其羧基与  $LDHs$  的层板通过离子键连接, 形成有序排列, 有反应活性的羟基依光学纯酒石酸的排列, 层内呈有序分布<sup>[3]</sup>。由于所柱撑的酒石酸是光学纯物质, 被广泛用作手性拆分剂, 柱撑后不仅扩大了  $LDHs$  的层间距离, 而且在层间创造了一个手性识别的环境, 因此将这种光学纯有机物阴离子柱撑  $LDHs$  用作外消旋体分离的手性选择助剂。本文作者试图将其应用于  $\beta$ -肾上腺类药物特布他林对映体的手性萃取拆分过程, 以期在萃取过程中能提高对映体的选择性, 且在此方面的研究, 国内目前还未见报道。

## 1 实验

### 1.1 实验设备和分析方法

光学纯酒石酸, 上海新浦化工厂; 特布他林对映体, 美国 Sigma 公司; 其余试剂均为市售分析纯。

红外光谱, AVATAR360(美国 Nicolet 公司)型傅里叶变换红外光谱仪,  $KBr$  压片; 差热(DTA)分析, 中南大学化学化工学院-湖南博迪电气有限公司研制的差热分析系统, 升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空气氛围下操作; X 射线粉末衍射分析采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本理学公司,  $CuK\alpha$  射线, 电压为  $40\text{ kV}$ , 电流为  $30\text{ mA}$ )。

特布他林对映体分析的色谱操作条件<sup>[10]</sup>: LC-2010A SHIMADAZU 高效液相色谱仪(日本岛津公司), Kromail  $C_{18}$  色谱柱  $150\text{ mm} \times 4.6\text{ mm} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ ; 流动相为  $0.8\%(V/V)$  三乙胺水溶液, 醋酸调节  $pH$  为  $5.9$ , 其中含  $10\text{ mmol/L}$  的  $\beta$  环糊精; 流速为  $0.8 \sim 1.0\text{ mL}/\text{min}$ ; 进样量为  $20\text{ }\mu\text{L}$ ; UV 检测波长为  $275\text{ nm}$ 。

### 1.2 镁铝 $LDHs$ 前体的制备

采用成核/晶化隔离法制备  $Mg-Al-CO_3-LDHs$  层状前体。称取  $19.2\text{ g}$   $NaOH$  和  $21.2\text{ g}$  无水

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  加入去离子水中配成碱溶液, 取 49.2 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 33.3 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3.18}\text{H}_2\text{O}$  加入去离子水配成盐溶液, 将两种溶液以适当流速同时加入旋转液膜反应器中快速成核, 然后在回流温度下晶化 6 h, 水洗至  $\text{pH} < 8$ , 离心过滤得  $\text{Mg-Al-CO}_3$  水滑石滤饼, 其中  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的含量为 27% (质量分数)<sup>[11]</sup>。

### 1.3 光学纯酒石酸柱撑 LDHs 的制备

以乙二醇为分散溶剂, 制备光学纯酒石酸柱撑 LDHs。称取一定量的  $\text{Mg-Al-CO}_3$ -LDHs 滤饼加入乙二醇中分散配成浆液, 再按光学纯酒石酸/交换前体的摩尔比为 2:1 加入光学纯酒石酸, 用硝酸调整 pH 后在适当温度下加热搅拌一定时间, 然后水洗、过滤至滤液 pH 为 7~8, 最后于 70 °C 真空干燥 48 h 得到光学纯酒石酸柱撑 LDHs 样品。光学纯酒石酸包括 D-酒石酸和 L-酒石酸, 两者旋光性不同, 制备的 D-酒石酸和 L-酒石酸柱撑 LDHs 也应只是旋光性不同, 使用 X 射线衍射、红外光谱及差热分析表征并无其它差异<sup>[12]</sup>。

### 1.4 光学纯酒石酸柱撑 LDHs 应用于手性萃取

室温下, 取 20 mL 含 0.1 g/L 特布他林对映体的 0.15 mol/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  缓冲溶液 (pH 值约为 7) 与 20 mL 含 0.5 mol/L L-酒石酸己酯 (DHT) 的有机相溶液和适量亲脂性物质四苯硼钠 ( $\text{NaBPh}_4$ ) 混合, 加入一定量光学纯酒石酸柱撑 LDHs 粉末快速搅拌, 过滤除去固状物。再将滤液置于 60 mL 分液漏斗中, 剧烈振荡, 待两相静置分层后, 取水相用高效液相色谱分析, 有机相被萃物浓度采用差减法求得, 计算时不考虑萃取前后两相体积的变化。对映体选择性分离因子  $\alpha$  为 S 和 R 对映单体在手性相中的分配系数之比 ( $k_s/k_R$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光学纯酒石酸柱撑 LDHs 的制备条件

图 1 所示为  $\text{Mg-Al-LDHs}$  和光学纯酒石酸柱撑 LDHs 的 X 射线衍射谱。实验合成的  $\text{Mg-Al-CO}_3$  型 LDHs 的 Mg 和 Al 摩尔比为 2:1, 具有典型的层状结构特征, 反映其晶体结构的 X 射线衍射谱如图 1(a) 所示。据文献报道,  $\text{Mg-Al-CO}_3$  型 LDHs 层间的  $\text{CO}_3^{2-}$  比较稳定<sup>[13]</sup>, 因此以该前体进行光学纯酒石酸插层组装时必须对离子交换条件进行严格选择和控制。离子交换插层组装主要受反应

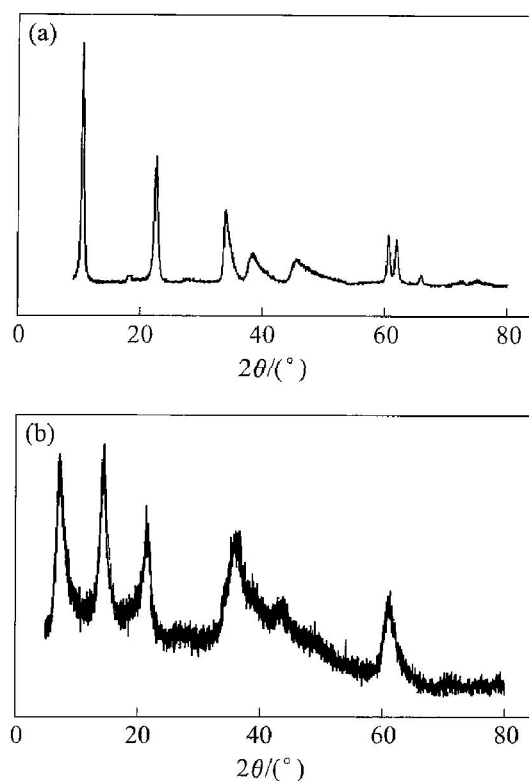


图 1  $\text{Mg-Al-LDHs}$  (a) 和光学纯酒石酸柱撑 LDHs (b) 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Mg-Al-LDHs}$  (a) and optical pure tartaric acid-LDHs (b)

体系的 pH、温度、D-和 L-酒石酸/LDHs 前体的摩尔比、分散溶剂和反应时间等条件的影响。固定 D-和 L-酒石酸/LDHs 前体的摩尔比为 2:1, 以乙二醇为分散溶剂, 对插层过程的 pH、反应温度和反应时间进行了详细研究, 反映其晶体结构的 X 射线衍射谱如图 1(b) 所示。结果表明, 光学纯酒石酸的阴离子可在一定条件下插入前体的层间; 碱性环境对有 D-和 L-酒石酸的插层不利, 用  $\text{HNO}_3$  调整 pH 为 5 左右, 使反应体系呈弱酸性, 层间  $\text{CO}_3^{2-}$  离子以  $\text{CO}_2$  形式逸出体系, 对离子交换有利; 较低的反应温度对离子插层不利, 应使反应温度保持在 140 ~ 150 °C 之间; 反应时间控制在 3 h 左右即可完成离子交换过程。

### 2.2 光学纯酒石酸柱撑 LDHs 的晶体结构表征

图 1(a) 中的谱线中出现相对衍射强度较大的 (003)、(006)、(009) 和 (110) 面的特征衍射峰, 未发现其它衍射峰, 基线低且平稳, 衍射峰呈窄尖峰型, 表明制备的 LDHs 晶相单一, 晶体结构一致, 晶面生长的有序程度较高, 结晶度较好, 层间距为 0.76 nm。由 (b) 图中的谱线可知, 光学纯酒石酸柱撑 LDHs 的特征衍射峰都向小角度移动, 层间距增

大为 1.24 nm。由于 LDHs 层板厚度为 0.48 nm<sup>[14]</sup>, 层间距减去层板厚度得到光学纯酒石酸柱撑后层间客体高度为 0.76 nm, 这与光学纯酒石酸分子的链长大体相符, 说明光学纯酒石酸分子在层间通过羧基与层板相连, 并单层、垂直作用在层间。

从 LDHs 和光学纯酒石酸柱撑 LDHs 的 X 射线衍射谱图还可以看出, 光学纯酒石酸柱撑 LDHs 呈现出层状结构所特有的规则衍射峰, 峰形高而尖锐。光学纯酒石酸柱撑 LDHs 和 LDHs(003) 衍射峰与各高级衍射峰所对应的 D 值之间具有很好的倍数关系, 表明光学纯酒石酸柱撑 LDHs 晶相结构良好。由此说明用 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型 Mg-Al-LDHs 作为前体, 用成核/晶化隔离法可以制备出具有良好晶相结构的光学纯酒石酸柱撑 LDHs。

从图 1 中还可看出, 光学纯酒石酸插层组装过程中, 在 60.8° 的 (110) 衍射峰位置没有发生变化, 而 (110) 衍射峰的位置代表层板上原子的排列密度, 这证实了随光学纯酒石酸阴离子取代 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 进入层间, 仅使层间距发生了变化, 对层板结构基本没有影响。

### 2.3 光学纯酒石酸柱撑 LDHs 的分子结构

图 2 所示为 Mg-Al-LDHs 和光学纯酒石酸柱撑 LDHs 的红外光谱。在 3 000~3 500 cm<sup>-1</sup> 处比较宽的谱带是物理吸附水的 OH<sup>-</sup> 或 OH...OH 的振动谱带或 M—OH 的伸缩振动谱带, 在 1 650 cm<sup>-1</sup> 处也有水的弱弯曲振动谱带。Kloprogge 和 Frost<sup>[15]</sup> 对 2 500~4 000 cm<sup>-1</sup> 处的 OH 基伸缩区域谱带进行了分析, 认为有两种谱带存在: 1) 在 3 000 cm<sup>-1</sup> 左右, 层间水和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 以 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>—H<sub>2</sub>O 桥式作用; 2) 在 3 300 cm<sup>-1</sup> 左右, 层间水的 H 键和两种 M—OH 的伸缩振动谱带(3 470 cm<sup>-1</sup> 左右是 Al—OH 振动谱带, 3 600 cm<sup>-1</sup> 左右是 Mg—OH 或 Al—OH 弱振动谱带)。1 377 cm<sup>-1</sup> 左右是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的对称振动谱带, 在 1 040~1 100 cm<sup>-1</sup> 和 800~890 cm<sup>-1</sup> 是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 面内和面外弱伸缩振动谱带, 低于 1 000 cm<sup>-1</sup> 的其它谱带是 M—O 振动谱带。光学纯酒石酸柱撑 LDHs 后(见图 2(a)), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的吸收峰消失后, 在 1 655 cm<sup>-1</sup> 处出现 O—H 弯曲振动峰, 在 1 400 cm<sup>-1</sup> 处出现羧酸根离子的不对称吸收谱带, 在 1 125 cm<sup>-1</sup> 处出现第二醇的吸收峰。FTIR 谱说明光学纯酒石酸取代了 LDHs 中的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 实现了光学纯酒石酸柱撑 LDHs 超分子结构的插层组装。

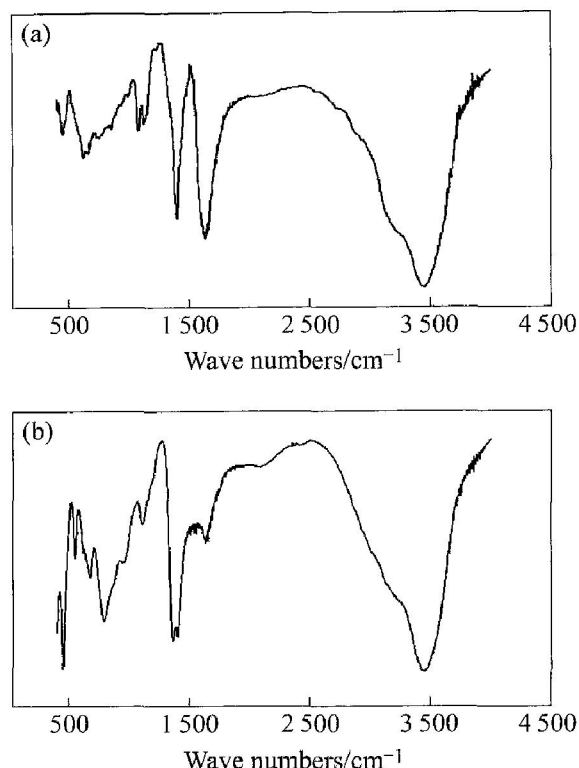


图 2 Mg-Al-LDHs(b) 和光学纯酒石酸柱撑 LDHs(a) 的红外谱

Fig. 2 FTIR spectra of Mg-Al-LDHs(b) and optical pure tartaric acid-LDHs(a)

### 2.4 光学纯酒石酸柱撑 LDHs 的热稳定性分析

图 3 所示为 Mg-Al-LDHs 及光学纯酒石酸柱撑 LDHs 的 DTA<sup>[16]</sup> 曲线。从图 3(a) 可看出, Mg-Al-LDHs 在 180~500 °C 之间出现两个明显吸热峰, 这说明 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型 LDHs 在热分解过程中, 伴随着层间水和层间 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的脱除, 层板羟基也开始脱除, 并失去其层状结构。图 3(b) 为光学纯酒石酸柱撑 LDH 的 DTA 曲线, 在 100~300 °C 出现吸热峰也主要是水的脱除; 在 400~500 °C 出现非常明显的放热峰, 这主要是光学纯酒石酸根离子的氧化分解。图 3(b) 中对应放热峰的峰顶温度大约 430 °C, 而光学纯酒石酸常规分解温度在 280~350 °C 之间, 表明由于主客体之间的相互作用使插层产物的热稳定性比插层前的主客体都有较大提高。DTA 的结果说明光学纯酒石酸分子进入 LDHs 层板间, 光学纯酒石酸根插层 LDHs 并不是酸根与 LDHs 的简单复合, 而是主、客体之间以静电力和氢键、主体层板内元素间以共价键、客体之间以分子间作用力发生相互作用。

### 2.5 光学纯酒石酸柱撑 LDHs 在手性萃取中的应用

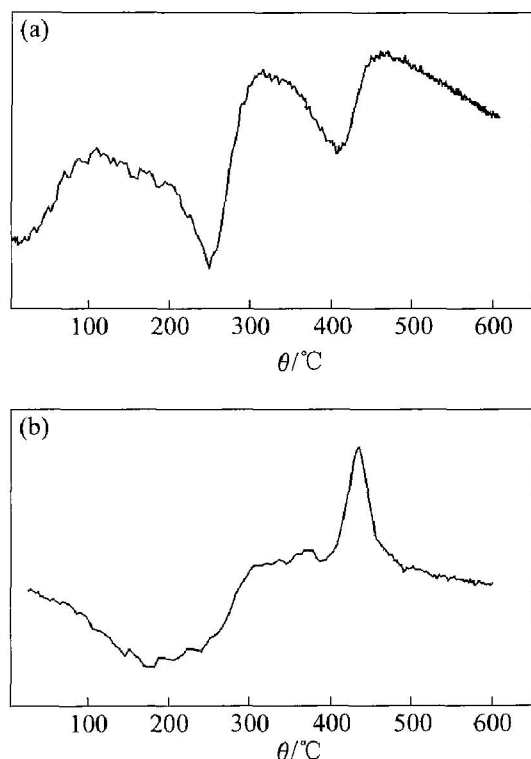


图 3 Mg-Al-LDHs (a) 及  
光学纯酒石酸柱撑 LDHs (b) 的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curves of Mg-Al-LDHs (a) and  
optical pure tartaric acid-LDHs (b)

在手性萃取实验中, 有机相中常加入 D-酒石酸酯或 L-酒石酸酯作为外消旋体分离的手性选择剂, 实现对映体的手性分离, 其原理为: R-和 S-对映体与 D-或 L-手性选择剂形成两个非对映体复合物, R 和 S 两对映体的分离主要取决于 R 和 S 对映体与手性选择剂生成两个非对映体复合物的自由能差  $-\Delta(\Delta G)$ , 即两对映体复合物在疏水相的稳定性之差。

$$-\Delta(\Delta G) = -\Delta G_S - (-\Delta G_R) \quad (1)$$

$$= RT \ln k_S - RT \ln k_R \quad (2)$$

$$= RT \ln(k_S/k_R) \quad (3)$$

$$= RT \ln \alpha \quad (4)$$

$-\Delta(\Delta G)$  大小表明了 R 和 S 两对映体的分离能力, 理论上只要  $-\Delta(\Delta G)$  不等于零, 即  $\alpha$  大于 1, 就可实现 R 和 S 两对映体的萃取分离,  $-\Delta(\Delta G)$  越大, 达到一定程度的手性分离所需传质单元数就越小。

本文作者制备的光学纯酒石酸柱撑 LDHs 包括 L-酒石酸柱撑和 D-酒石酸柱撑 LDHs, 如上所述, 这两种 LDHs 表征时无任何差异。在手性萃取实验中, 加入两种物质考察在选择性上是否有差异。将这两种 LDHs 在玛瑙研钵中分别研磨成细小均匀颗粒, L-DHT 作为手性选择剂, 实验中发现, 加入适量的光学纯酒石酸柱撑 LDHs,  $k$  和  $\alpha$  值都

增加, 而使用 L-酒石酸柱撑 LDHs 的效果明显好于 D-酒石酸柱撑 LDHs 的。这是由于 L-酒石酸己酯与 S-特布他林单体的优先作用, 而酒石酸两个对映单体柱撑 LDHs 后表现的选择性可能也就不同, 具有相同旋光性的 L-酒石酸柱撑 LDHs 和 L-DHT 在选择性上表现出一定的协同作用。同理, 如果用 D-DHT 作为手性选择剂时, 使用 D-酒石酸柱撑 LDHs 的效果则要优于 L-酒石酸柱撑 LDHs 的。

图 4 所示为 L-酒石酸柱撑 LDHs 对手性萃取的影响。从图 4 可知, 不加入 L-酒石酸柱撑 LDHs 手性萃取时, 由式 (4) 可得到  $\Delta(\Delta G)$  为  $-0.236 \text{ kJ/mol}$ , 加入  $1.3 \text{ g}$  L-酒石酸柱撑 LDHs 粉末后,  $\Delta(\Delta G)$  为  $-0.452 \text{ kJ/mol}$ , 两相萃取时所需的传质单元数明显减小, 两对映体分离的程度增大。使用后的 L(D)-酒石酸柱撑经净化处理后, 其结构经表征基本上无变化, 表明这两类柱撑 LDHs 在萃取过程中只是起到了催化的作用, 可能降低了手性选择剂与对映单体复合过程的能垒。由于柱撑 LDHs 是粉末态物质, 表面积大, 会有较大的粘附作用, 应循环使用, 抵消因粘附造成的物料损失, 关于光学纯酒石酸柱撑 LDHs 对于手性萃取过程的催化机理还有待进一步深入研究和探讨, 但这为有机物柱撑 LDHs 在催化方面的应用又开辟了新的前景。

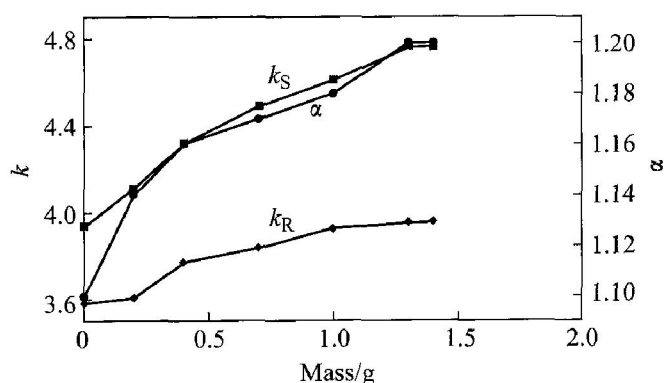


图 4 L-酒石酸柱撑 LDHs 的质量与手性萃取的关系

Fig. 1 Relationship between mass of  
L-tartaric acid pillared hydrotalcites  
and chiral extraction

### 3 结论

1) 采用成核-晶化隔离法制备结晶度高和晶相单一的 Mg-Al-LDHs, 通过离子交换法得到了层间客体纯净的光学纯酒石酸柱撑 LDHs, 客体在层间排列方式高度有序, 晶型完整, 光学纯酒石酸插层进入 LDHs 层间后热稳定性提高。

2) 光学纯酒石酸柱撑 LDHs 能够用作对映体选择性萃取分离体系的手性选择催化剂, 在手性萃取特布他林对映体的过程中能明显提高其对映体选择性。

## REFERENCES

- [1] Cait E M, Derek P, Woolfson N. Engineered and designed peptide-based fibrous biomaterials[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004(8): 141 - 149.
- [2] Elizabeth A G, Sang K Y, Taehyun K, et al. Layered double hydroxides pillared by macropolyoxometalates[J]. *Applied Clay Science*, 1998, 13: 479 - 494.
- [3] 赵 芸, 矫庆泽, Evans D G, 等. 非平衡控制水滑石晶粒尺寸[J]. *无机化学学报*, 2001, 11(6): 830 - 834.  
ZHAO Yun, JIAO Qing-ze, Evans D G, et al. Control of particle size of layered double hydroxides using non-equilibrium aging conditions[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 11(6): 830 - 834.
- [4] 孟锦宏, 张 慧, 王治强, 等. 插层组装超分子结构有机物柱撑阴离子层状材料[J]. *化学通报*, 2003, 2: 85 - 94.  
MENG Jin-hong, ZHANG Hui, WANG Zhi-qiang, et al. Progress in supramolecular intercalation and assembly of organic anion pillared layered double hydroxides[J]. *Chemistry*, 2003, 2: 85 - 94.
- [5] 孟锦宏, 张 慧, Evans D G, 等. 超分子结构草甘膦插层水滑石的组装及结构研究[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(7): 1315 - 1319.  
MENG Jin-hong, ZHANG Hui, Evans D G, et al. Studies on assembly and structure of supramolecular glyphosate intercalated magnesium-aluminum layered double hydroxide[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(7): 1315 - 1319.
- [6] William W S. *Sadtler Handbook of Standard Infrared Grating Spectra*[M]. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories Inc, 1980. 39 - 633.
- [7] 任玲玲, 何 静, 马润宇, 等. 固定化青霉素酰化酶的新载体[J]. *北京化工大学学报*, 2002, 29(1): 64 - 67.  
REN Ling-ling, HE Jing, MA Run-yu, et al. A new carrier for immobilization of penicillin acylase[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2002, 29(1): 64 - 67.
- [8] 邢 颖, 李殿卿, 任玲玲, 等. 超分子结构水杨酸根插层组装及结构与性能研究[J]. *化学学报*, 2003, 61(2): 267 - 272.  
XIN Ying, LI Dian-qing, REN Ling-ling, et al. Assembly and structural characteristics of supramolecular salicylate pillared hydrotalcites[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(2): 267 - 272.
- [9] 李殿卿, 冯 桃, Evans D G, 等. 有机阴离子柱撑水滑石的插层组装及超分子结构[J]. *过程工程学报*, 2002, 2(4): 355 - 360.  
LI Dian-qing, FENG Tao, Evans D G, et al. Assembly and structural characteristics of organic anion pillared hydrotalcites[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2002, 2(4): 355 - 360.
- [10] Kim K H, Park Y H. Enantioselectivity inclusion between terbutaline enantiomers hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1998, 175: 247 - 253.
- [11] 孟伟青, 李 峰, Evans D G, 等. MgFe-Cl-LDHs 的合成、结构及插层组装性能研究[J]. *无机化学学报*, 2004, 5(5): 525 - 530.  
MENG Wei-qing, LI Feng, Evans D G, et al. Study on preparation, structure and intercalation assembly of MgFe-Cl layered double hydroxides[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 5(5): 525 - 530.
- [12] 尤启冬, 林国强. 手性药物-应用与研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 25 - 175.  
YOU Qi-dong, LIN Guo-qiang. *Chiral Drugs-Research and Application*[M]. Beijing: Chemical industry publishing company, 2004. 25 - 175.
- [13] 任玲玲, 何 静, Evans D G, 等. 谷氨酸柱撑水滑石超分子结构层柱材料的插层组装[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(1): 169 - 173.  
REN Ling-ling, HE Jing, Evans D G, et al. Intercalation and assembly of supramolecular materials of glutamic acid pillared layered double hydroxides[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(1): 169 - 173.
- [14] 任玲玲, 何 静, 段 雪. 阴离子层柱材料的插层组装[J]. *化学通报*, 2001, 11: 686 - 691.  
REN Ling-ling, HE Jing, DUAN Xue. The Intercalation and assembly of anion pillared materials[J]. *Chemistry*, 2001, 11: 686 - 691.
- [15] Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays[J]. *Catalysis Today*, 1998, 41: 53 - 71.
- [16] 廖春发, 梁 勇, 陈辉煌. 由草酸钴热分解制备 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及其物性表征[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(12): 2131 - 2135.  
LIAO Chun-fa, LIANG Yong, CHEN Hui-huang. Preparation and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by thermal decomposition from cobalt oxalate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(12): 2131 - 2135.

(编辑 李艳红)