

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高中組 工程學(二)科

佳作

052404

以綠色合成有機金屬框架 MIL-101(Fe)並探討其在皮膚保健應用領域的潛力

學校名稱：新北市立北大高級中學

作者：  高二 嚴筑瀨  高二 高恩庭  高二 廖恩歆	指導老師：  古正彬
---	------------------

關鍵詞：綠色合成、有機金屬框架、皮膚保健

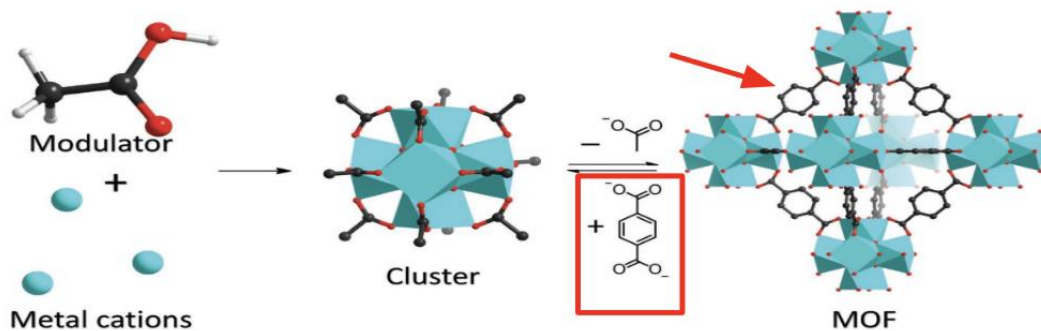
## 摘要

近年來，人們每年丟棄的寶特瓶數量遠超過被回收的數量。塑膠汙染影響了每一個生態系統，所以寶特瓶回收利用是一個巨大的挑戰。因此，本研究以寶特瓶材料—聚對苯二甲酸乙二酯（PET, Poly(ethyl benzene-1,4-dicarboxylate)）作為有機金屬框架（MOF, metal organic framework）中有機框架的連接，並將MOF合成中常用的有毒溶劑—二甲基甲醯胺（DMF, Dimethylformamide）替換為純水，除了能對環境友善外，更提供了資源重複利用的途徑。另一方面，本研究以PET進行一鍋化的方法來合成具高度生物相容性的MOF材料—MIL101(Fe)（MIL, Materials of Institute Lavoisier），並應用於近年來蓬勃發展的皮膚性生醫產品，以細胞毒性試驗、抗氧化試驗、抗菌能力及選擇性吸附測試來證明其有作為皮膚性生醫材料的潛力，以及擔載皮膚保養藥物維生素 E 來評估其作為保養品載體的能力。

# 壹、前言

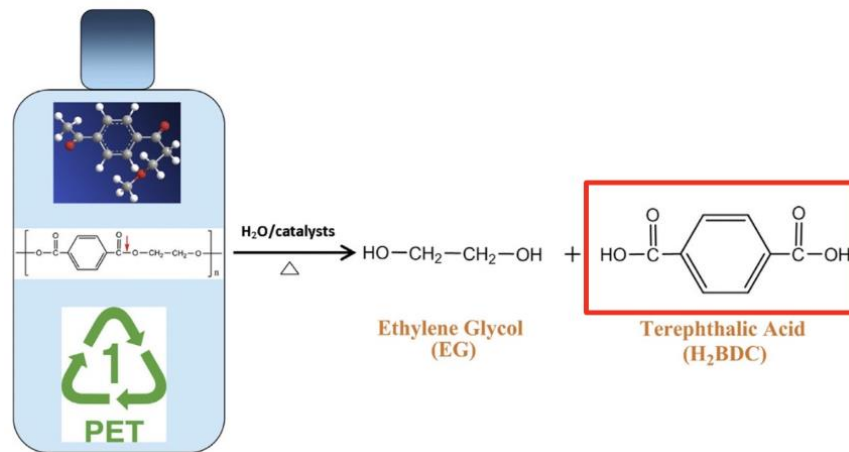
## 一、研究動機

從國中到高中的化學課上學到很多有機化合物，也知道了有機化合物跟無機化合物的差異，我們很好奇有機化合物跟無機化合物發生反應會有甚麼變化呢？經過上網查詢資料和閱讀文獻後，發現了一個特別的材料－有機金屬框架（MOF, Metal Organic Frameworks）。MOF 是由有機配體和金屬離子形成團簇之後，再經由連接劑將團簇連結，形成一個具有分子內孔隙的材料。它具有高表面積、高生物穩定性、可調性大、生產容易，且在化學識別和分離方面具有一定的優勢，這些優勢使MOF成為一個多功能的材料，應用於各個領域<sup>[1]</sup>。MOF的種類有很多，本研究選擇合成具高度生物相容性的MOF材料－MIL101，其中，鐵基的MOF具有低細胞毒性，所以我們會選擇鐵離子作為金屬配位，來合成具抗菌活性以及吸附皮脂的能力的MIL101(Fe)<sup>[2]</sup>。



圖一、MOF的合成機制圖

另一方面，近年來寶特瓶的丟棄數量已經遠超過被回收的數量，塑膠污染引響了每個生態，許多生物都遭受波及，所以寶特瓶回收利用成為一個重要的課題。而寶特瓶的主要成分是PET(可見圖二)，PET是由BDC還有乙二醇反應生成的縮聚物，其中的BDC在MOF的合成機制中(可見圖一)可作為連結劑將團簇連結。



圖二、寶特瓶的成分

然而，大部分MOF在生產過程中的溶劑、反應物等都容易造成環境的破壞<sup>(3)</sup>，因此本研究試以資源回收利用及對環境友善溶劑作為出發點，除了用水熱法合成外，更試著以寶特瓶材料PET一鍋化的方式來合成鐵基 MOF—MIL101(Fe)。另外，在本研究中，因為組員皆對皮膚保養、生醫材料具有高度興趣，因此在應用面選擇探討皮膚性生醫題材的相關潛力評估，如細胞毒性測試、皮質吸附及維生素 E 載藥等，試提出以綠色合成的 MOF 材料具備作為皮膚性保藥品材料能力。

## 二、研究目的

- (一) 探討以PET 綠色合成MIL-101(Fe)的方法。
- (二) 探討MIL-101(Fe)-PET 在皮膚性生醫應用的潛力。

### 三、文獻回顧

#### (一) 有機金屬框架(MOF,metal organic framework)

文獻回顧	本研究中的概念
MOF 是一種具有高比表面積和高孔隙率的金屬有機骨架，其具有完美的高承載能力特徵，在結構上具有靈活性、可定制性和光度性。由於這些特性，MOFs 可用於各個領域，並且在化學識別和分離方面具有一定的優勢 <sup>[1]</sup> 。然而常規的 MOF 合成步驟使用有毒化學品，如 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)或氫氟酸(HF)等 <sup>[1]</sup> 。	因此本研究嘗試選用對環境友善之溶劑合成 MOF。

#### (二) 有機金屬框架的綠色合成

文獻回顧	本研究中的概念
PET 成分的塑膠製品是市面上常見的聚合物分子之一，而此材料則是由乙二醇 (Ethylene Glycol, EG) 及對苯二甲酸所聚合而成。再將解高分子的方法中，常見的有光降解、熱降解及完全降解 <sup>[1]</sup> 。	本研究採用熱降解的方式將原料 PET 解聚合，而熱降解的啟示位置通常為聚合物的末端鏈，從傅立葉轉換紅外線光譜中我們能發現 PET 透過熱降解的主要產物為對苯二甲酸，以及通過 $\beta$ -C-H 氫轉移反應引起的鏈斷裂，導致乙烯基酯和羧酸基的分離。
在有機配體與金屬的鍵結結合中，穩定性、溶解性一直都是不容易解決的問題，因此大多數的有機金屬框架合成都使用 DMF 這種強極性的溶劑 <sup>[4]</sup> 。	我們採用調製合成 (Modulated Synthesis) 的方式進行合成。調製合成是指通過調節劑調節配位平衡，這些調節劑可與金屬競爭配位，也可以抑制配頭的去質子化。因此，競爭反應可以降低成核速率並減緩晶體生長，從而提升結晶度。

### (三) 有機金屬框架材料在皮膚保健上的應用淺利

文獻回顧	本研究中的概念
<p>大多數測試過的 MOF 因為相對較大的顆粒，阻止了細胞攝取，保證了它們在皮膚應用中的安全性<sup>[2]</sup>。總體而言，基於 Fe、Zr 和 Al 的 MOF 具有低細胞毒性和優異的生物相容性，這表明它們具有作為優異透皮基質的潛力<sup>[5]</sup>。</p>	<p>本研究在應用面選擇探討皮膚性潛力測試。</p>
<p>Wenjie Duan 等人對所有 MOF 進行了血細胞的溶血行為和皮膚刺激試驗，以進一步研究它們的生物相容性。研究中，Fe 基 MOF 的溶血率最低，即使在高濃度下也低於 3.0% 2.0 mg/mL。這些結果表明鐵基 MOF 具有出色的生物相容性。此外皮膚刺激試驗表明，在用所有測試的 MOF 處理後，小鼠皮膚沒有出現紅斑或水腫，表明測試的 MOF 的過敏原性較低。以上這些結果，連同細胞毒性和溶血試驗，表明這些 MOFs 表現出良好的生物相容性，尤其是 Fe 基 MOFs 在化妝品和皮膚治療中具有更高的應用潛力<sup>[2]</sup>。</p>	<p>本研究選擇有高度生物相容性的 Fe 基作為 MOF 的金屬配位。</p>

## 貳、研究設備及器材

### 一、原料

下表一列出本研究用來合成 MIL-101(Fe)所運用到的藥品及原料。

表一、使用之原料及藥劑

	中文名稱	化學式	廠牌
1	氯化鐵(Ferric Chloride)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	島久藥品株式會社
2	甲酸	HCOOH	ACROS
3	對苯二甲酸(BDC)	$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	Sigma-Aldrich
4	去離子水(DI water)	DI water	N/A
5	乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	島久藥品株式會社
6	乙二醇(EG)	$\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	CHONEYE PURE CHEMICALS
7	維生素 E 乙酸酯	$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_3$	BASF

### 二、研究設備

下表二為本研究用來合成 MIL-101(Fe)所運用到的分析儀器。

表二、使用之儀器及設備

	名稱	用途
1	烘箱	加熱水熱釜
2	超音波清洗機	使溶質在溶劑中分散均勻
3	離心機	分離懸浮液中液態與固態物質
4	聚四氟乙烯襯	盛裝溶液以進行水熱法加熱

5	水熱釜	將聚四氟乙烯襯置於其中並旋緊，使聚四氟乙烯襯維持在一定的 壓力範圍內進行水熱法加 熱
6	離心管	盛裝放入離心機之溶液

### 三、分析儀器

下表二為本研究用來合成 MIL-101(Fe)所運用到的分析儀器

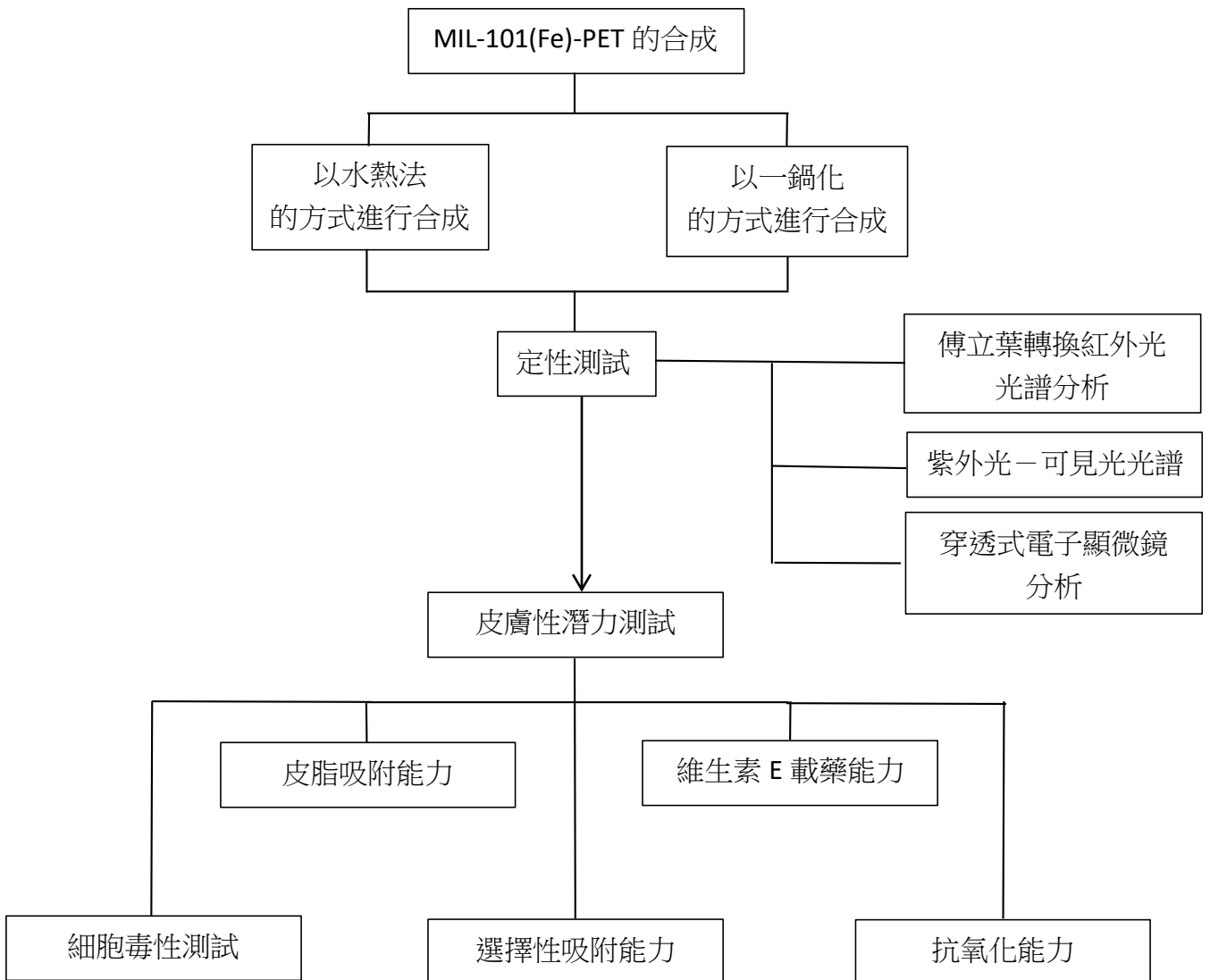
表三、使用之分析儀器。

	名稱	用途
1	穿透式電子顯微鏡 (TEM, Transmission Electron Microscope)	把經加速和聚集的電子束投射到非常薄的樣品上，電子與樣品中的原子碰撞而改變方向，從而產生立體角散射，形成明暗不同的影像。
2	傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR, Fourier-transform infrared spectroscopy)	利用分子間的振動模式吸收特定紅外線能量，來鑑別出分子的官能基。
3	紫外-可見光光譜儀(UV-Vis spectrum)	取得樣品的吸光光譜，得知其吸收波長範圍。



# 參、研究過程或方法

## 一、研究流程圖


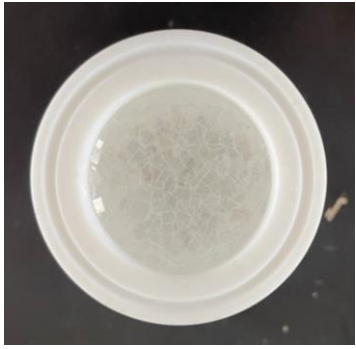



## 一、研究方法

### (一) MIL101(Fe)-PET 及MIL101(Fe)的合成



#### 1.以水熱法合成MIL101(Fe)-PET

##### (1)廢棄 PET 寶特瓶的解聚合

實驗步驟	實驗內容	實驗照片
1	將寶特瓶去除瓶蓋、環和標籤、將寶特瓶清洗、用剪刀剪成碎片。	
2	PET 薄片 1.75g 與 乙二醇 3.5ml,0.062mol 和 去離子水 35ml,1.944mol 放入聚四氟乙烯襯。	
3	放入 200°C 烘箱保持 8 小時後取出。	

4	待冷卻至室溫後，以離心機將溶液進行離心，進而分離溶質與溶劑。	
5	將上清液用滴管吸出，加入乙醇並拿去超聲波震盪 5 分鐘，再進行離心，反覆進行此步驟 2 次。	
6	放入 100°C 烘箱乾燥 24 小時，取得 BDC。	
7	利用鉢與杵將 BDC 磨成粉末。	
8	將 BDC 粉末裝進小瓶中。	

(2)MIL101(Fe)-PET 的合成

實驗步驟	實驗內容	實驗照片
1	將 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.405g, 1.5mmol BDC (來自PET) 0.225g, 1.5mmol 溶解在去離子水 15ml, 0.834mol 中 並添加甲酸 5.7ml, 0.151mol。	
2	將溶液進行超聲波處理 15分鐘。	
3	將溶液放入聚四氟乙烯襯，並放入 60°C烘箱保持 8小時後取出。	
4	待冷卻至室溫後，以離心機將溶液進行離心，進而分離溶質與溶劑。	

5	將上清液用滴管吸出，加入乙醇並拿去超聲波震盪 5 分鐘，再進行離心，反覆進行此步驟 2 次。	
6	放入 100°C 烘箱乾燥 24 小時，取得 MIL101(Fe)-PET。	
7	將 MIL101(Fe)-PET 裝至小瓶。	

## 2.以一鍋化合成 MIL101(Fe)-PET

(1)將寶特瓶去除瓶蓋、環和標籤、將寶特瓶清洗、用剪刀剪成碎片

(2)將  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.675g) 和寶特瓶薄片 (1.25g) 溶解在水(25ml)中並添加甲酸 (9.432ml)。

(3)步驟同「1.水熱法合成MIL101(Fe)-PET」中「(2)MIL101(Fe)-PET 的合成」。

## 3.參考文獻資料合成MIL101(Fe)<sup>(1)</sup>

(1)將  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.27g ,1mmol BDC (commercial) 0.166g,1 mmol 溶解在去離子水 10ml, 0.6 mol 中並添加甲酸 3.773 ml, 0.1mol。

(2)步驟同「1.水熱法合成MIL101(Fe)-PET」中「(2)MIL101(Fe)-PET 的合成」。

## (二) MIL101(Fe)-PET 的定性測試

### 1. 傅立葉轉換紅外光光譜儀 (FTIR, Fourier-transform infrared spectroscopy)

觀察BDC (commercial) 與 BDC (from PET) 在 FTIR 分析下所含的官能基，以證明是否合成出BDC。以及觀察MIL101(Fe) (use water)、MIL101(Fe) (one pot)、MIL101(Fe) (use DMF) 在 FTIR分析下所含的官能基，以證明是否成功合成Mil-101(Fe)-PET。

### 2. 紫外光－可見光分光光度計 (UV-Vis spectrum)

觀察MIL101(Fe) (use water)、MIL101(Fe) (one pot)、MIL101(Fe) (use DMF)的吸收光譜圖，以證明水熱法及一鍋化合成出的MIL101(Fe)是否成功。

### 3. 穿透式電子顯微鏡 (TEM, Transmission Electron Microscope)

觀察MIL101(Fe)-PET之尺寸結構是否為八面體，以證明是否有合成成功。

## (三) MIL101(Fe)-PET 的生物性測試

### 1. 細胞毒性測試<sup>[2]</sup>

(1) 將密度為 10 個細胞/孔的 DLD1 細胞接種在 96 孔板中並孵育過夜。

(2) 在 DMEM 中製備各種濃度的 MIL-101(Fe)和MIL-101(Fe),並添加 10% FBS。

(3) 將這些溶液添加到含有接種細胞的 5 個孔中。

(4) 在接下來的 24 小時內,將培養基更換為 100L 的0.5mg/mL MTT 溶液。

(5) 4 小時後，通過在 37°C 下孵育 15 分鐘。

(6) 將甲臍晶體溶解在 100L 異丙醇。

(7) 通過多孔酶標儀(Statfax 2100, USA)在545nm，然後歸一化為對照測試。

### 2. 抗氧化測試<sup>[6]</sup>

(1) 將DPPH 3.94mg 加入100ml 乙醇。

- (2) 將溶液進行超聲波震盪 5 分鐘(在黑暗中進行)混合均勻後取 3ml。
- (3) 秤1mg MIL-101(Fe) 加入1ml 乙醇。
- (4) 將3ml DPPH 溶液和 1ml MIL-101(Fe)溶液震盪 30 分鐘。
- (5) 測517nm 處UV，判定 DPPH 被吸附自由基的情況。
- (6) 2小時觀察顏色是否由紫色轉為黃色，以證明自由基被成功吸附。

### 3. 選擇性吸附能力<sup>[2]</sup>

- (1) 將油酸用紅色油性染劑。
- (2) 將1:1 的油酸和水的原始混合物裝入小瓶中。
- (3) 將MIL101(Fe)添加到油酸和水的混合物中。
- (4) 去除MIL-101(Fe)。
- (5) 觀察紅色油性染料及水的體積變化，以證明MIL101(Fe)有選擇吸附油脂的能力。

### 4. 維生素 E 載藥能力測驗<sup>[5]</sup>

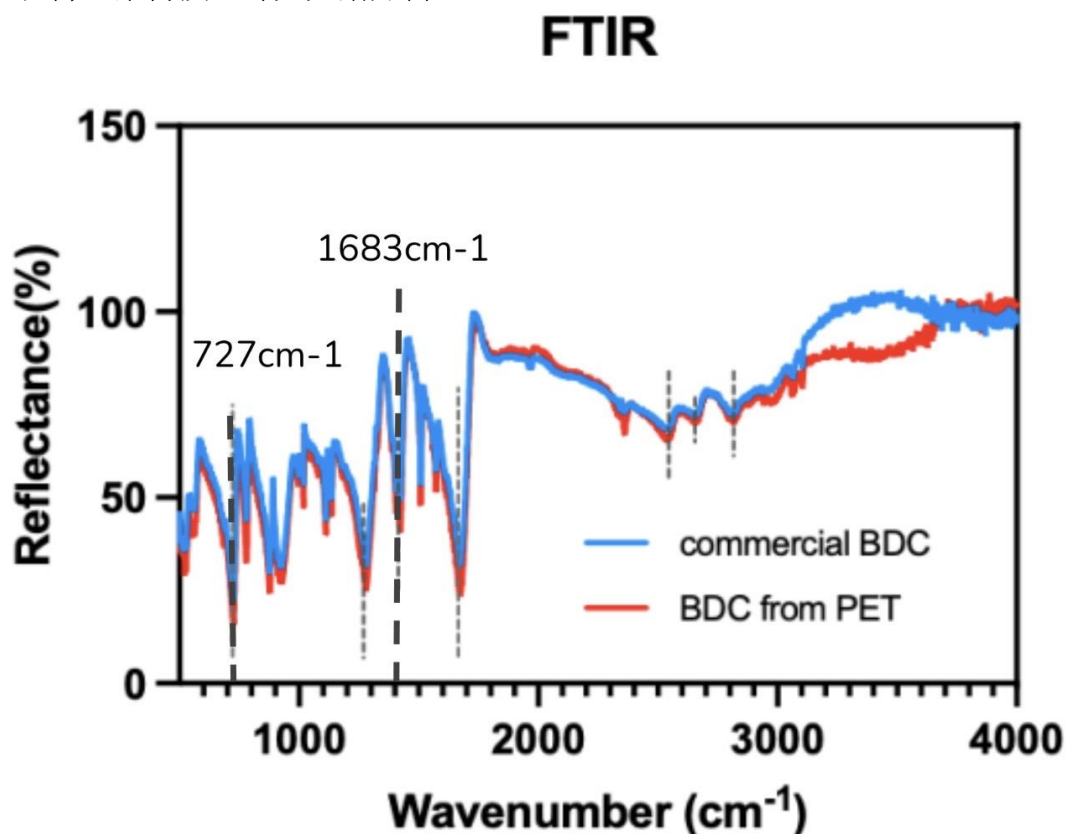
- (6) 將MIL101(Fe)-PET(水熱法合成)、MIL101(Fe)-PET(一鍋化合成) 秤2mg 加入5ml 乙醇並添加2ml 的維生素 E。
- (7) 將液體放入小瓶超聲波震盪 1hr。
- (8) 將磁石放入小瓶，磁石攪拌24小時。
- (9) 用滴管吸取溶液至離心管。
- (10) 以離心機將溶液進行離心，進而分離溶質與溶劑(轉速10000rpm,5 分鐘)。
- (11) 將上清液用滴管吸出，加入水並拿去超聲波震盪 5 分鐘，再進行離心，反覆進行此步驟 2 次。
- (12) 測UV-Vis，觀察擔載維生素E 的MIL-101(Fe)-PET的吸收光譜圖，以證明MIL-101(Fe)-PET 對於維生素 E 的載藥能力。



## 肆、研究結果討論

### 一、定性測試

#### (一) 傅立葉轉換紅外光光譜分析

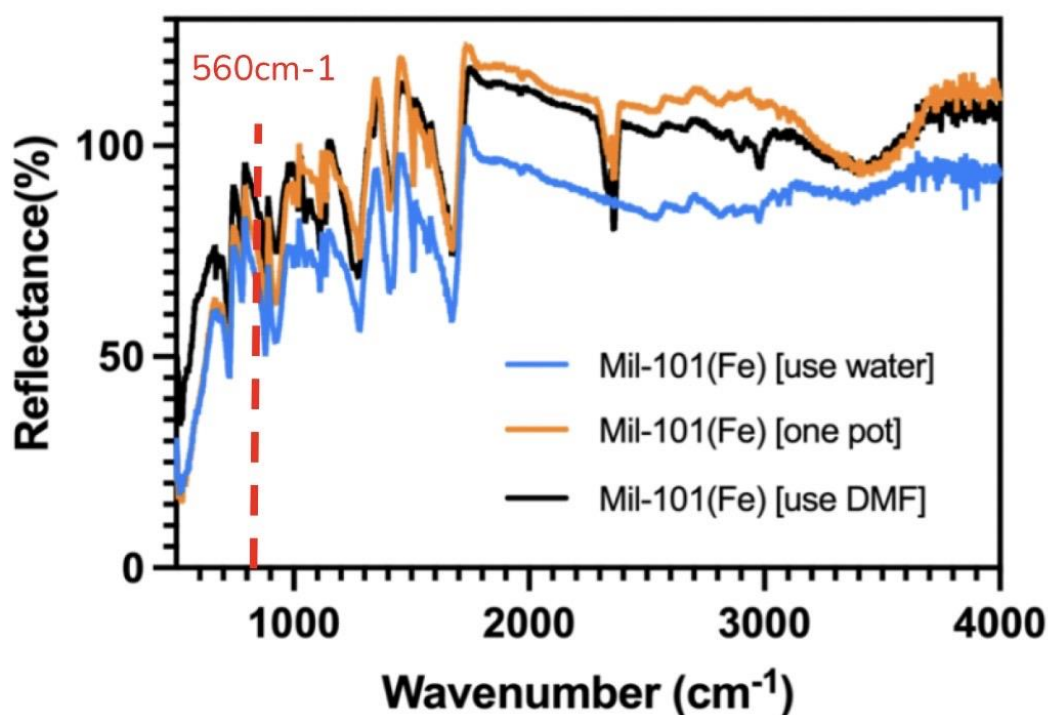


圖三、BDC (commercial) 與 BDC (from PET) 在 FTIR 分析下所含的官能基

本研究採用熱降解的方式將原料 PET 解聚合，並且加入乙二醇控制水解反應的平衡，從而使得減少如一氧化碳、苯甲醛等的副產物<sup>(7)</sup>。圖三中分別展示了我們利用寶特瓶 (PET) 透過熱裂解而得到的對苯二甲酸 (BDC, Tere-phthalic acid) 以及商業上常見的 BDC (購自 sigma-aldrich) 在紅外光光譜上的分析圖示。很明顯的，商業上的 BDC 與我們所合成的 BDC 具有相似的特徵峰，我們可以觀察到 727 cm<sup>-1</sup> 及 1683 cm<sup>-1</sup> 兩處有著芳香環的特徵峰對應到 BDC 的苯環結構，而在 1287、1415、2540、2655 及 2817 cm<sup>-1</sup> 這幾個波段中則可以看出羧酸官能基的特徵峰，也因此而證明了我們成功的合成出了 BDC。



## FTIR

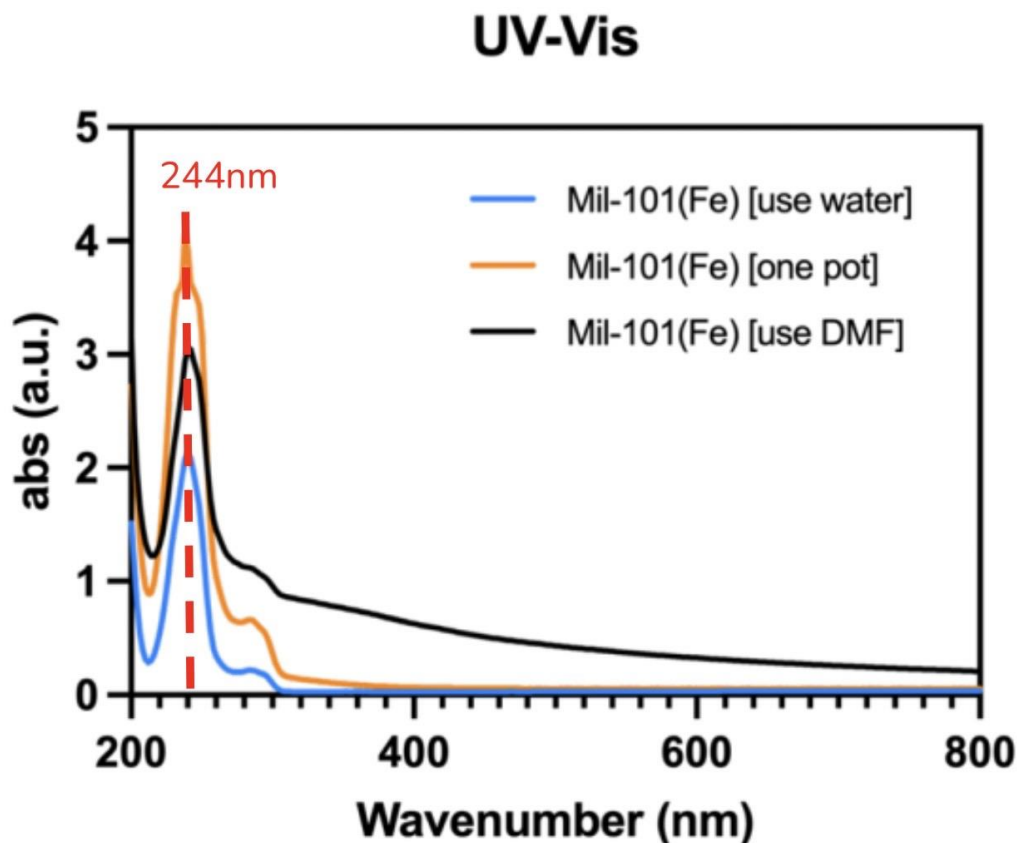


圖四、MIL101(Fe) (use water)、MIL101(Fe) (one pot)、MIL101(Fe) (use DMF) 在FTIR

分析下所含的官能基

圖四中我們分析了以水作為溶劑、以 DMF 作為溶劑及以一鍋化綠色合成的有機金屬框架Mil-101(Fe)-PET，在紅外光光譜中我們觀察到三者具有接近的特徵峰，而我們綠色合成的方法是參考…等人的方法<sup>(1)</sup>，從紅外光光譜中我們可看出在三個特徵峰在 1600cm<sup>-1</sup>、1392 cm<sup>-1</sup> 及 552cm<sup>-1</sup>分別表示了羰基表現了不對稱拉伸、對稱拉伸及彎曲震動，而我們在 3460 及 1600 cm<sup>-1</sup> 所看到的峰則是殘餘的水分，在 560 cm<sup>-1</sup> 處也顯現了 Fe-O 的鍵結震動，以此證明我們成功合成出 Mil-101(Fe)。

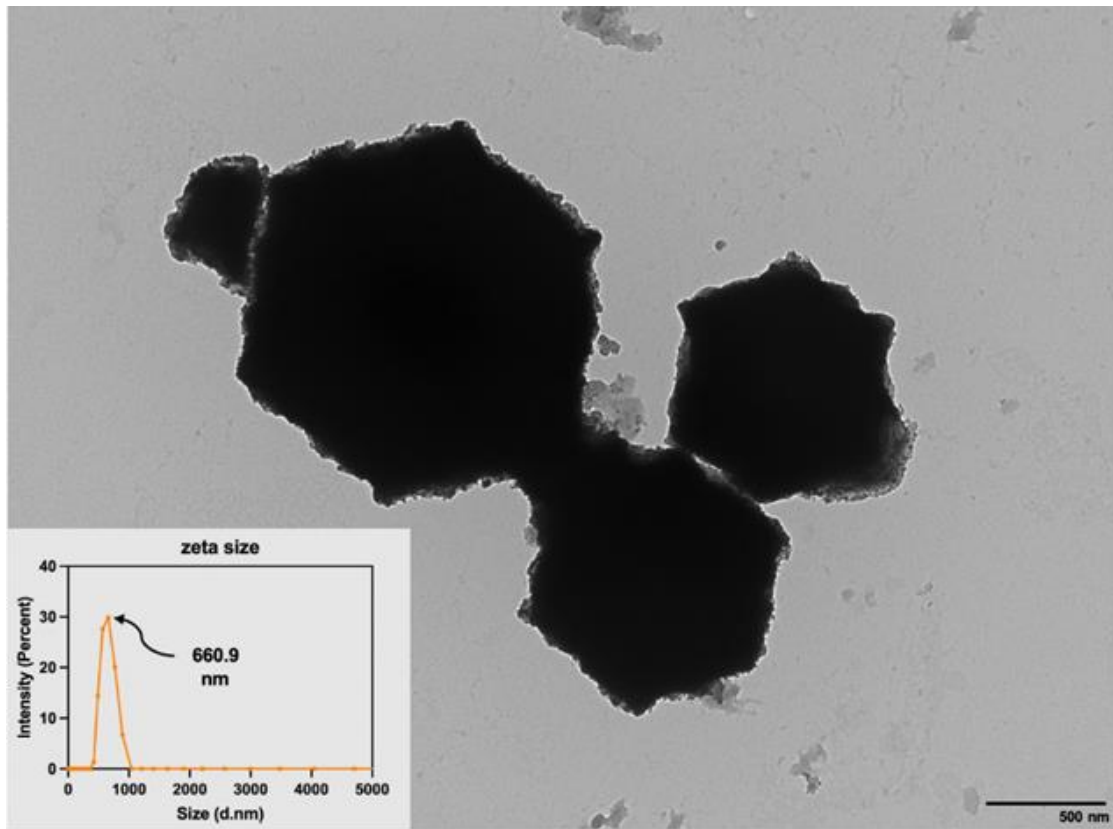
(二) 紫外光-可見光光譜吸收光譜分析



圖五、MIL101(Fe) (use water)、MIL101(Fe) (one pot)、MIL101(Fe) (use DMF) 的吸收光譜圖

我們依序列出了以水及 DMF 作為溶劑合成有機金屬框架 Mil-101(Fe)-PET 以及利用一鍋化的方式所合成<sup>[1]</sup> Mil-101(Fe)-PET 的紫外光-可見光吸收光譜，如圖五所示。從吸收光譜中我們可以看出以水作為溶劑及一鍋化所合成的Mil-101(Fe)-PET 與大多數常見以DMF 所合成的Mil101(Fe)具有相似的特徵峰，而在 244 nm 附近所展現的高峰值也顯現 MOF 結構中的苯環性質，也能間接證明我們合成的成功。

### (三) 穿透式電子顯微鏡分析TEM

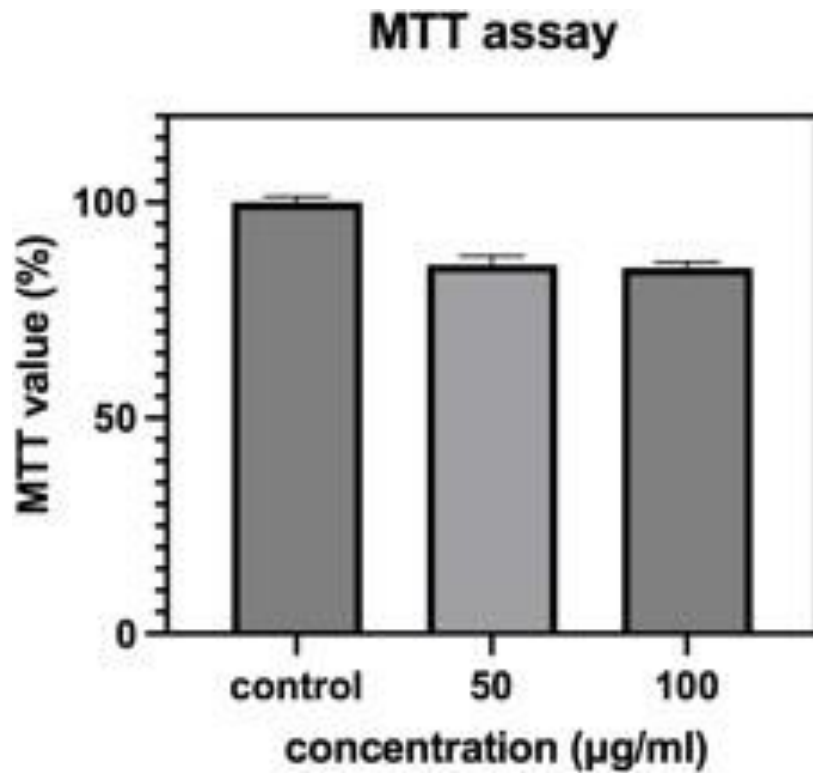


圖六、MIL101(Fe)在TEM下的分析圖分析下所含的官能基

本研究所使用小型羧酸類（如甲酸），先將鐵離子與甲酸先合成至團簇，再透過陰離子交換的機制將 BDC 連接上金屬配位，使得晶型更佳完整。從圖六中可以看到 MIL-101(Fe) 晶體尺寸分布大約介於 500 到 1000 奈米之間，其中 660.9 奈米的大小最多。尺寸上屬於奈米粒子可以穿透皮膚具有醫療效果。在外觀上則是呈現八面體結構也證明我們有成功合成出 MIL-101(Fe)。

## 二、皮膚性潛力測試

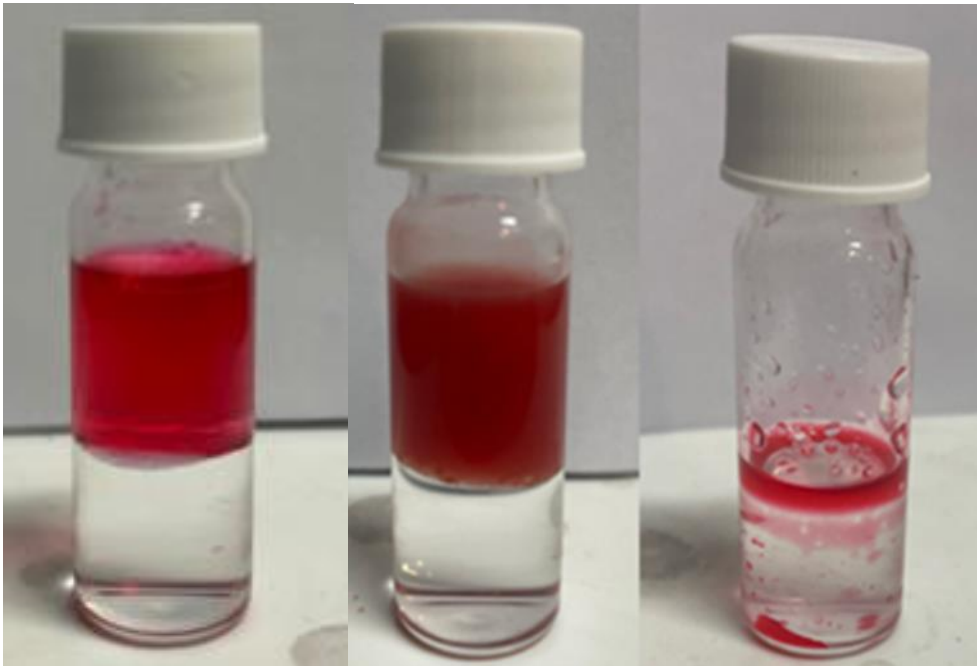
### (一) 細胞毒性測試



圖七、細胞毒性測試

我們利用簡單高低濃度的 MTT 測試來檢測材料 MIL-101(Fe)-PET 的生物相容性。顯而易見的，從圖七中可看到我們的材料在濃度高達100 µg/ml 的濃度時都還能保有高於80%的細胞活性，足見鐵基有機金屬框架在生物相容性上優異的表現<sup>[5]</sup>，也表明了我們所合成出的 MIL-101(Fe)-PET在生醫應用方面具有相當程度的潛力。

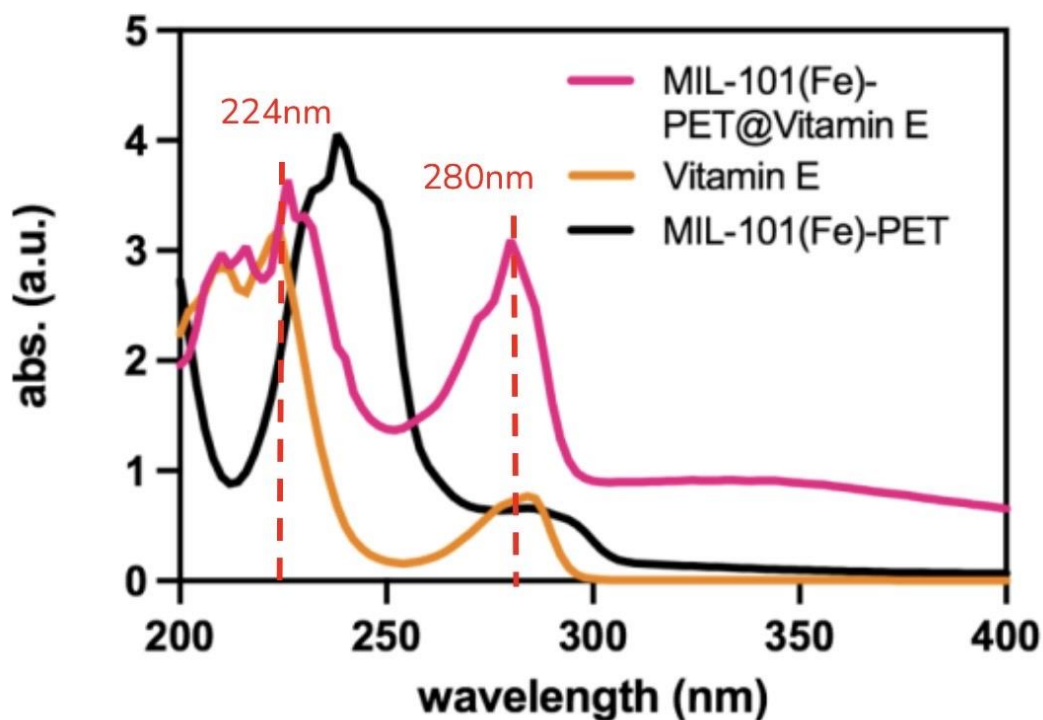
## (二) 選擇性吸附測試



圖八、油脂選擇性吸附

從圖八中可以看出在還未加入 MIL-101(Fe)-PET 前水及油酸有很明顯的分層，紅色上層是由紅色油性染劑所染色，接這加入 MIL-101(Fe)-PET 後油層則開始變得混濁，水層則不變，在經過混和攪拌後，將溶液利用濾紙濾出 MIL-101(Fe)-PET 固體，並將下層濾液收集進瓶中觀察，可看出隨著 MIL-101(Fe)-PET 的分離，只剩少許紅色油性染料殘存在水層上方，也證明我們所合成之MIL-101(Fe)-PET 具有能夠吸附油脂而不吸收水分的選擇性<sup>[2]</sup>。

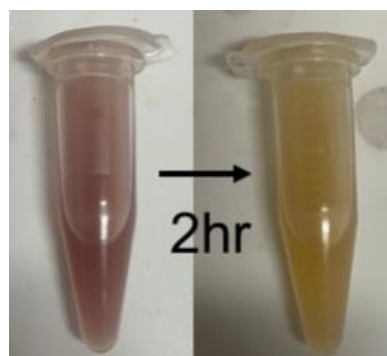
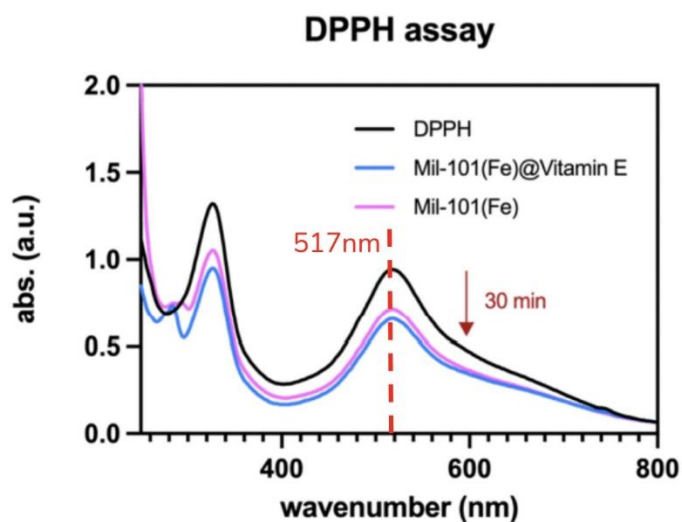
### (三) 維生素 E 載藥測試



圖九、載藥測試

我們利用疏水－疏水作用 (hydrophobic interaction) 以及  $\pi$  軌域堆疊 ( $\pi$ - $\pi$  stacking) ，進而將維生素 E 加載至有機金屬框架的孔洞中。從圖九紫外光可見光吸收光譜中我們可以明顯地看到維生素 E 在 280、224nm 等兩處有明顯地吸收峰對應到載上維生素 E 的 MIL-101(Fe)-PET 也具有相同的吸收峰，而 MIL-101(Fe)-PET 本身的吸收峰則在 244 nm 處有所表現，顯示我們的材料 MIL-101(Fe)-PET 對於維生素 E 具有相當高的載藥能力，與先前 MOFs 在生醫上面的應用研究中搭配，相信 MIL-101(Fe)-PET 具有作為保養品或醫療藥物載體的應用潛力<sup>[5]</sup>。

#### (四) 抗氧化能力 (DPPH) 分析



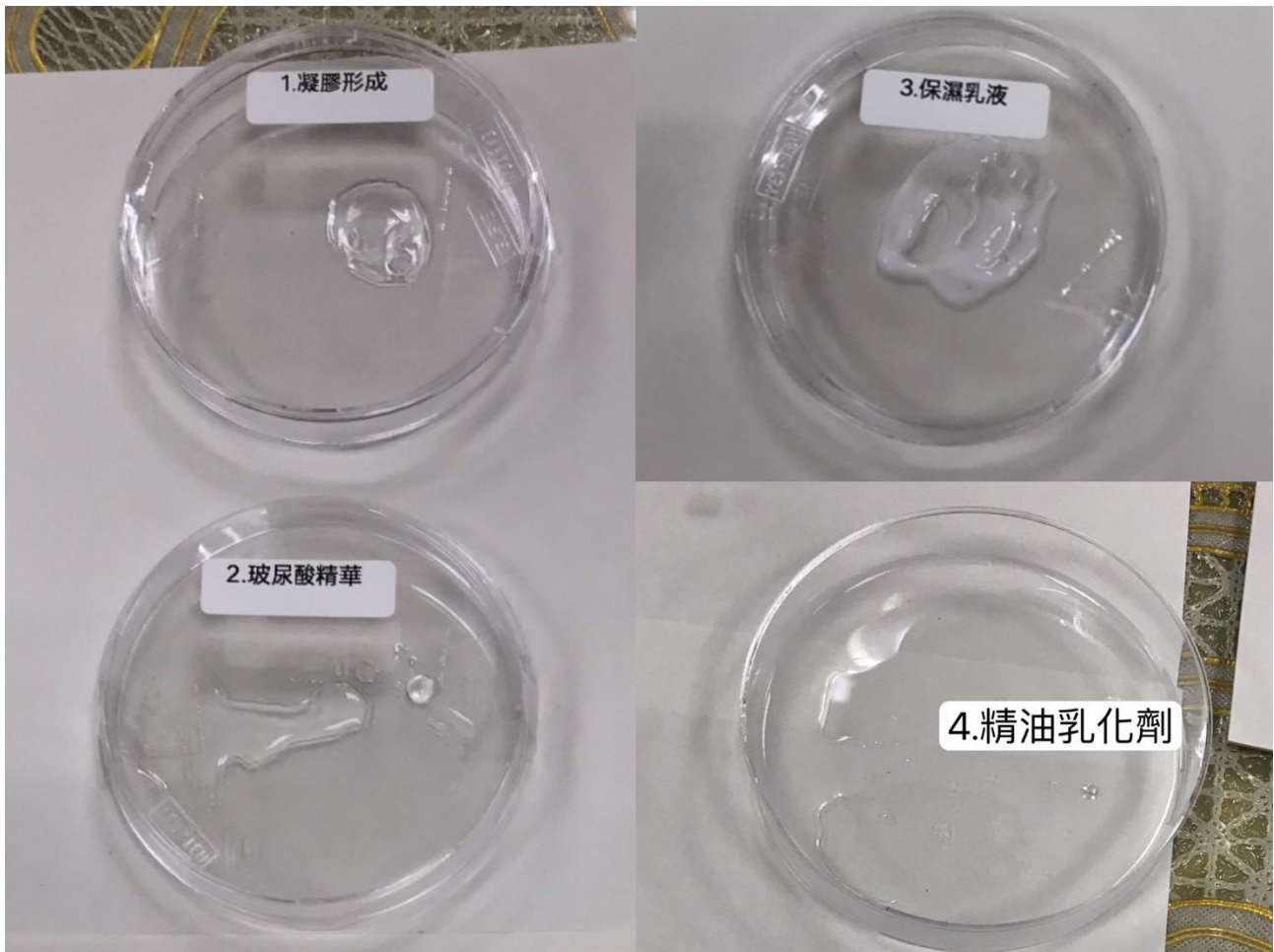
圖十、Mil-101(Fe)-PET在 DPPH下進行抗氧化測試

圖十一、DPPH試劑兩小時的變化

從圖十中我們以波長在 517 nm 處來判定 DPPH 被吸附自由基的情況，從紫外光—可見光吸收光譜中可以觀察到 Mil-101(Fe)-PET 在進行抗氧化測試後原本定性的峰值並無改變，而在經過三十分鐘後則 517 nm 處的峰值有明顯的下滑，而在二小時後可以從圖十一看出 DPPH 試劑由紫色轉為淡黃色，表明自由基被吸收，也代表 Mil-101(Fe)-PET 本身具有抗氧化吸附自由基的能力<sup>(6)</sup>，而擔載上抗氧化藥物維生素 E 後效果則更加明顯，除了顯示本研究之 Mil-101(Fe)-PET 具有抗氧化的潛力外，也間接證明我們的材料具有擔載藥物的能力。



### 三、保養品應用



圖十二、載上維生素 E 的 MIL-101(Fe)-PET 混合至各類基本保養品應用實拍圖

圖十二中可以看到我們有進一步嘗試將載上維生素 E 的 MIL101(Fe)混合進各類基本保養品中，如凝膠、玻尿酸精華液、乳液和精油乳化劑，並觀察其溶解情形。之後會再深入探討哪種保養品的混和最均勻和其在皮膚保健應用的潛力。



## 伍、結論

- 一、成功將塑膠寶特瓶廢料熱分解，並合成有機金屬框架的前驅物。
- 二、經過定性測試成功證明我們能以水作為溶劑以及一鍋化的方式綠色合成出 Mil-101(Fe)-PET。
- 三、成功使Mil-101(Fe)-PET擔載上維生素 E 藥物表現出良好的抗氧化特性。

## 陸、參考文獻資料

- [ 1 ] Ren, J., Dyosiba, X., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., North, B. C., Mathe, M., & Onyango, M. S. (2016). Green synthesis of chromium-based metal-organic framework (Cr-MOF) from waste polyethylene terephthalate (PET) bottles for hydrogen storage applications. *international journal of hydrogen energy*, 41(40), 18141-18146.
- [ 2 ] Duan, W., Qiao, S., Zhuo, M., Sun, J., Guo, M., Xu, F., ... & Chen, Y. (2021). Multifunctional platforms: metal-organic frameworks for cutaneous and cosmetic treatment. *Chem*, 7(2), 450-462.
- [ 3 ] Morelli Venturi, D., Campana, F., Marmottini, F., Costantino, F., & Vaccaro, L. (2020). Extensive screening of green solvents for safe and sustainable UiO-66 synthesis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(46), 17154-17164.
- [ 4 ] Yuan, S., Feng, L., Wang, K., Pang, J., Bosch, M., Lollar, C., ... & Zhou, H. C. (2018). Stable metal – organic frameworks: design, synthesis, and applications. *Advanced Materials*, 30(37), 1704303.
- [ 5 ] Karimi Alavijeh, R., & Akhbari, K. (2020). Biocompatible MIL-101 (Fe) as a smart carrier with high loading potential and sustained release of curcumin. *Inorganic Chemistry*, 59(6), 3570-3578.
- [ 6 ] Lee, K. C., Chen, Y. L., Wang, C. C., Huang, J. H., & Cho, E. C. (2018). Refluxed esterification of fullerene-conjugated P25 TiO<sub>2</sub> promotes free radical scavenging capacity and facilitates antiaging potentials in human cells. *ACS applied materials & interfaces*, 11(1), 311-319.
- [ 7 ] Holland, B. J., & Hay, J. N. (2002). The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis – Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 43(6), 1835-1847.
- [ 8 ] Safaei, M., Foroughi, M. M., Ebrahimpoor, N., Jahani, S., Omid, A., & Khatami, M. (2019). A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 401-425.
- [ 9 ] Amdeha, E., & Mohamed, R. S. (2021). A green synthesized recyclable ZnO/MIL-101 (Fe) for

Rhodamine B dye removal via adsorption and photo-degradation under UV and visible light irradiation. *Environmental Technology*, 42(6), 842-859.

[ 10 ] Rico-Barragán, A. A., Álvarez, J. R., Hernández-Fernández, E., Rodríguez-Hernández, J., Garza-Navarro, M. A., & Dávila-Guzmán, N. E. (2022). Green synthesis of metal-organic framework MIL-101 (Cr) – An assessment by quantitative green chemistry metrics. *Polyhedron*, 225, 116052.

[ 11 ] Chen, Y. L., Lee, G. Y., Sung, M. Y., Huang, J. H., Cho, E. C., & Lee, K. C. (2021). Versatile Functionalization of P25 Conjugated ND Nanocomposites for UV-Mediated Free Radical Scavenging and Facilitates Anti-Inflammation Potential in Human Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(33), 39088-39099.

[ 12 ] Lo, S. H., Raja, D. S., Chen, C. W., Kang, Y. H., Chen, J. J., & Lin, C. H. (2016). Waste polyethylene terephthalate (PET) materials as sustainable precursors for the synthesis of nanoporous MOFs, MIL-47, MIL-53 (Cr, Al, Ga) and MIL-101 (Cr). *Dalton Transactions*, 45(23), 9565-9573.]

[ 13 ] Zhou, L., Wang, S., Chen, Y., & Serre, C. (2019). Direct synthesis of robust hcp UiO-66 (Zr) MOF using poly (ethylene terephthalate) waste as ligand source. *Microporous and Mesoporous Materials*, 290, 109674.

[ 14 ] Huang, R. H., Sobol, N. B., Younes, A., Mamun, T., Lewis, J. S., Ulijn, R. V., & O' Brien, S. (2020). Comparison of methods for surface modification of barium titanate nanoparticles for aqueous dispersibility: toward biomedical utilization of perovskite oxides. *ACS applied materials & interfaces*, 12(46), 51135-51147.

## 【評語】 052404

以水(綠色溶劑)合成有機金屬框架(MOF)，其金屬是鐵，有機反應物則是透過 PET 降解得到，具有環保及循環使用的意義。研究目的是以 MOF 負載脂溶性維生素 E，再混入市售皮膚保養品中；作品依據其參考文獻，發展新製程合成 MOF，具有一些創新性。論文的架構清晰，易於閱讀，參考文獻適當；研究成果提供寶特瓶廢棄物之一再利用途徑，同時，提供一綠色合成方式製作具應用價值之 MIL-101(Fe)材料，惟對於光譜分析的陳述宜更仔細完整；題目與皮膚保健品密切相關，但相關探討篇幅略少。

## 作品海報

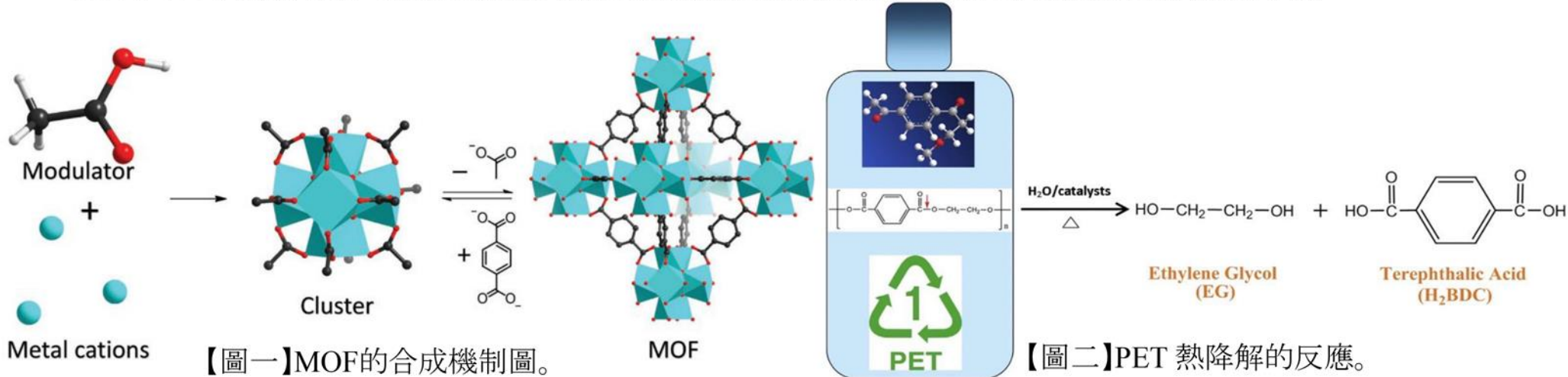
以綠色合成有機金屬框架

**MIL-101(Fe)**並探討其在皮膚保健應用領域的潛力



# 壹、摘要及動機

近年來寶特瓶丟棄數量攀升，寶特瓶回收利用是一個巨大的挑戰。因此，本研究以寶特瓶材料聚對苯二甲酸乙二酯【Poly(ethyl benzene-1,4-dicarboxylate), PET】作為有機金屬框架(Metal organic framework, MOF)中有機框架的連接，並將MOF合成中常用的有毒溶劑-二甲基甲醯胺(Dimethylformamide, DMF)替換為純水，達到綠色合成的目標。另一方面，我們選擇合成具高度生物相容性的MOF材料MIL-101(Fe)(Materials of Institute Lavoisier, MIL)，且嘗試以PET進行一鍋化的方法合成，並以細胞毒性、選擇性吸附、抗氧化試驗、抗菌能力等試驗來測試該材料作為皮膚性生醫材料的潛力，並擔載皮膚保養藥物維生素E以評估其作為保養品載體的能力。



# 貳、研究目的

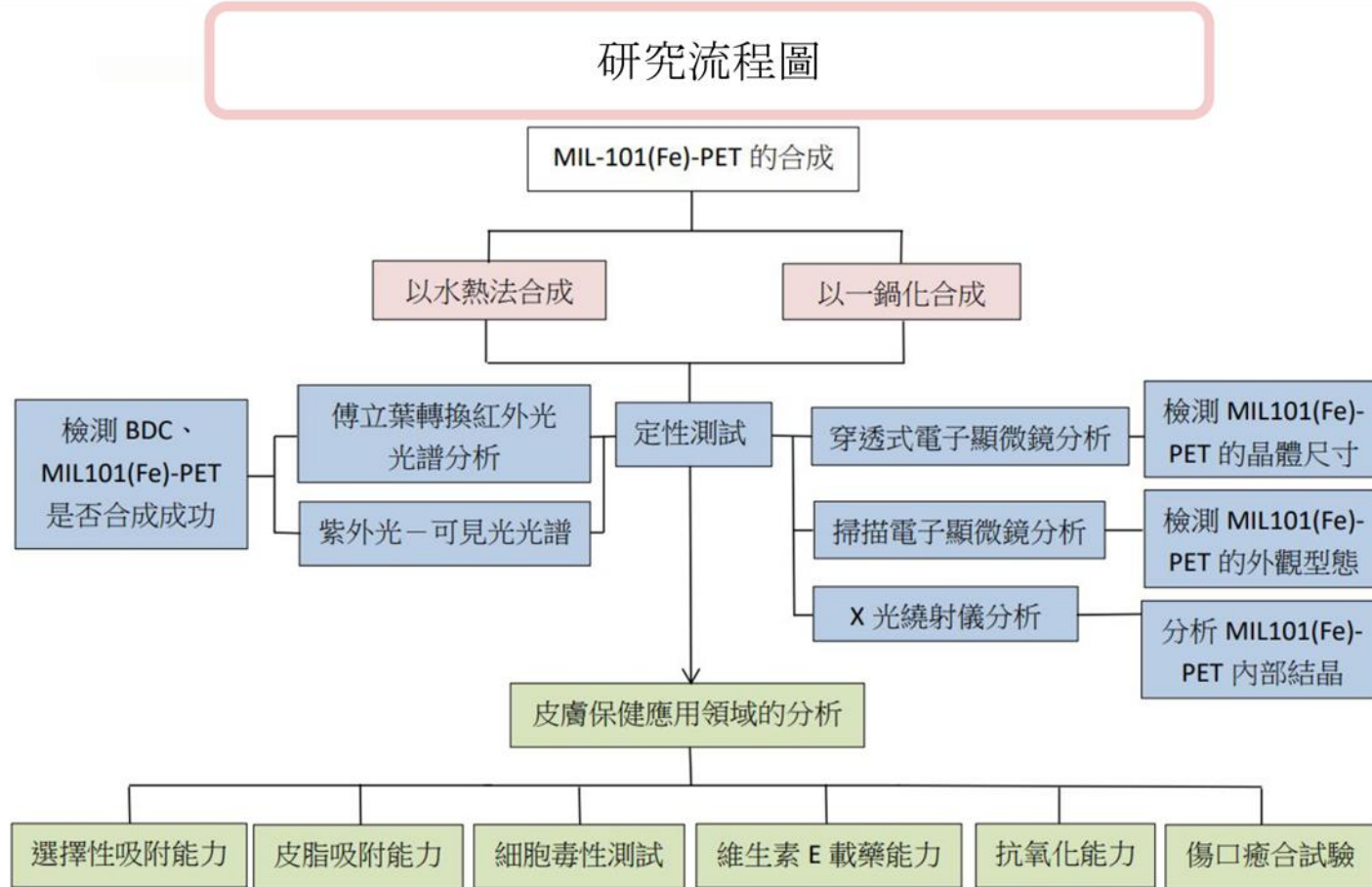
- 一、探討以PET綠色合成MIL-101(Fe)的方法。
  - 1.資源回收利用:回收利用寶特瓶 2.對環境友善溶劑:將有毒溶劑DMF替換為純水
- 二、探討MIL-101(Fe)-PET在皮膚性生醫應用的潛力。

# 參、研究設備及器材

中文名稱	化學式	廠牌
聚氯氫(Poly Chloride)	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	島津儀器株式會社
硝酸	HNO <sub>3</sub>	ACROS
對苯二甲酸(BDC)	p-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich
去離子水(DI water)	DI water	N/A
乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	島津儀器株式會社
乙二酸(BDC)	HOOCH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	CHEMESTE P&B CHEMICALS
維生素E-醣類	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	DAOP



# 肆、研究過程及方法

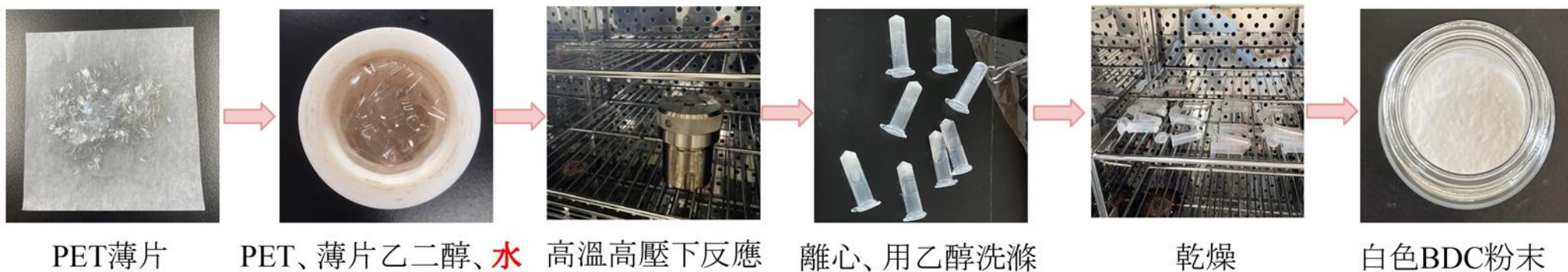


# 實驗步驟

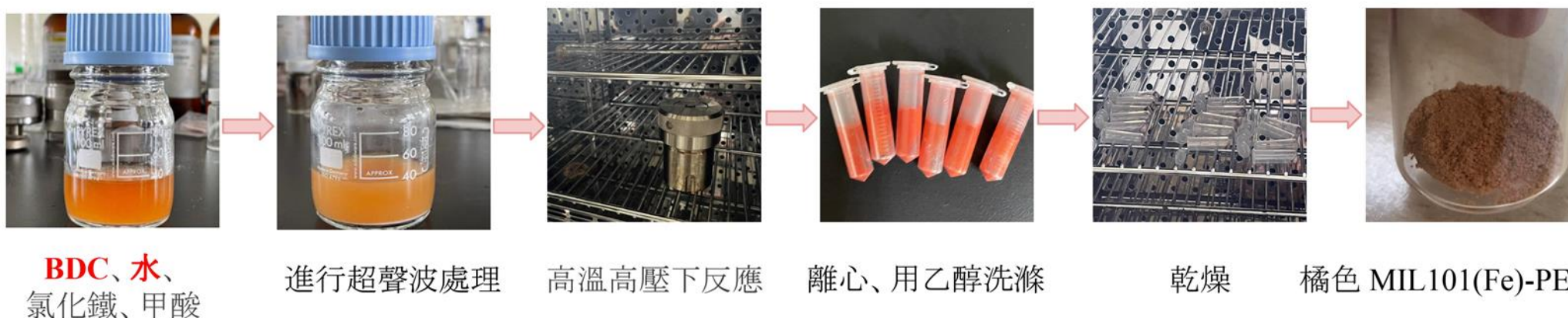
一、MIL-101(Fe)【one pot】及 MIL-101(Fe)【use water】的合成

1.以水熱法合成

(1)廢棄 PET 寶特瓶的解聚合



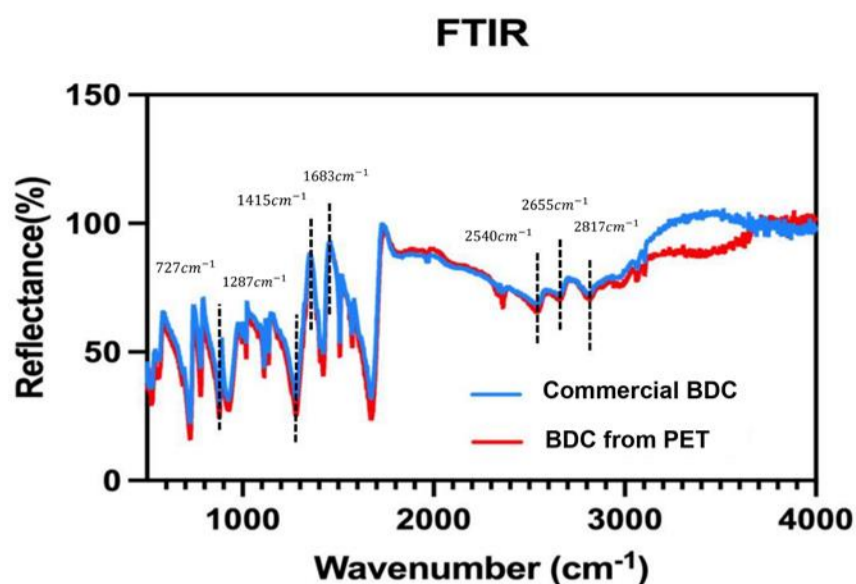
(2)MIL-101(Fe)-PET 的合成





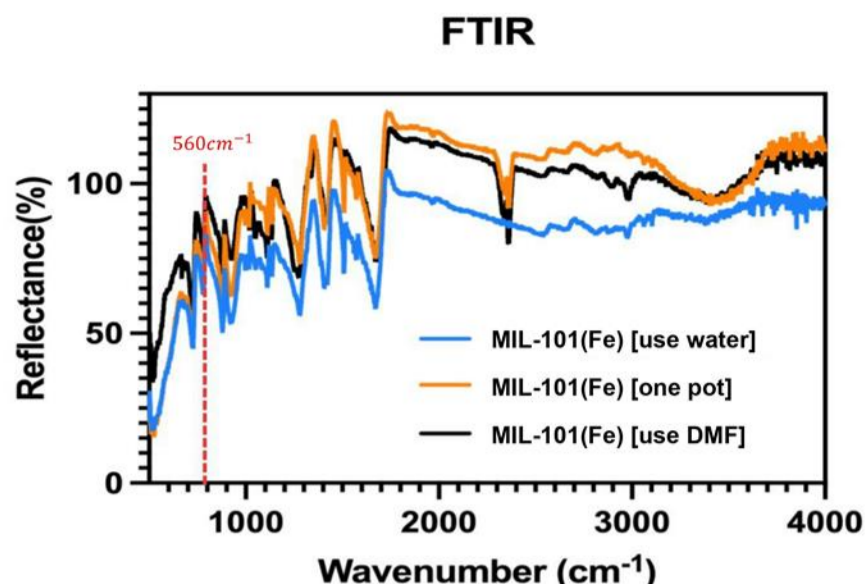
# 伍、研究結果與討論

## 一、定性測試



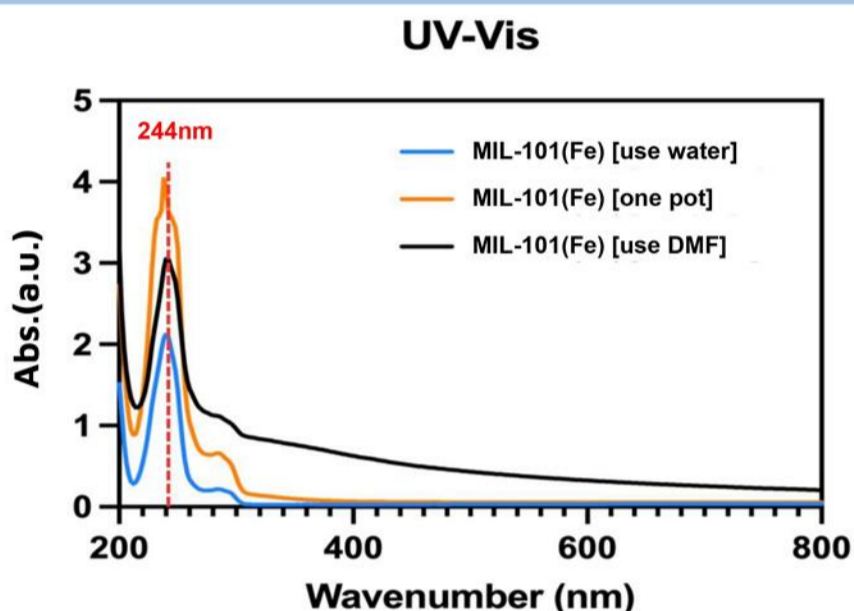
【圖九】傅立葉轉換紅外光光譜分析(BDC)。

證明我們成功以水熱法將寶特瓶熱降解出 BDC



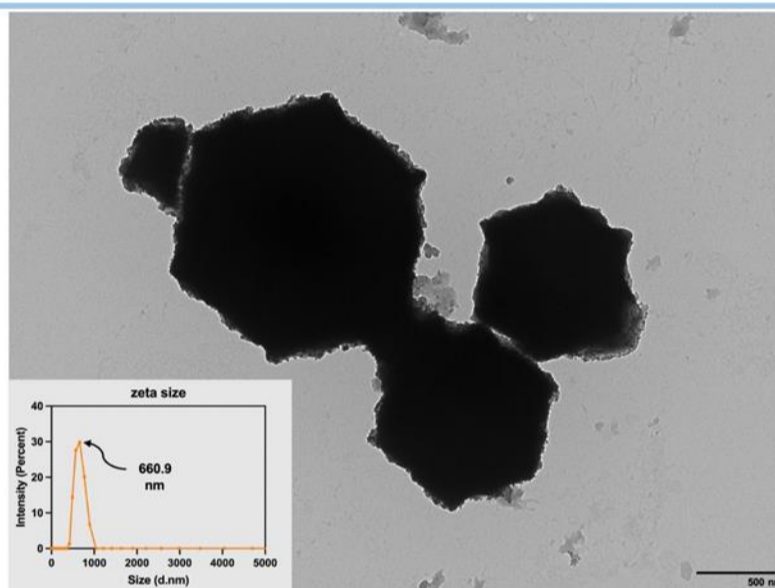
【圖十】傅立葉轉換紅外光光譜分析 MIL-101(Fe)。

證明我們成功以一鍋化和水熱法的方式合成出 MIL-101(Fe)



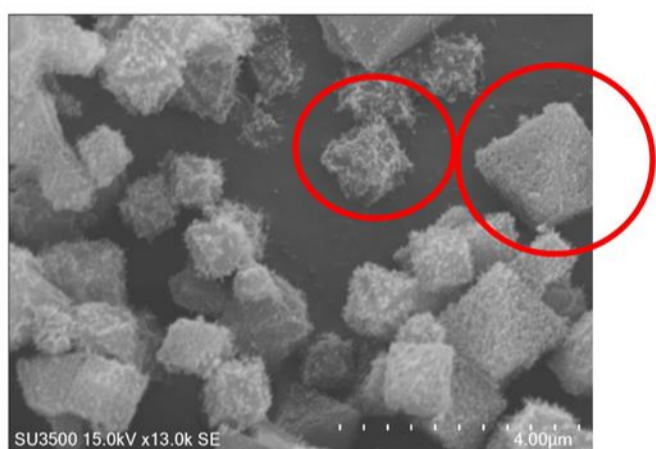
【圖十一】紫外光—可見光光譜吸收光譜分析。

證明我們成功以一鍋化和水熱法的方式合成出 MIL-101(Fe)



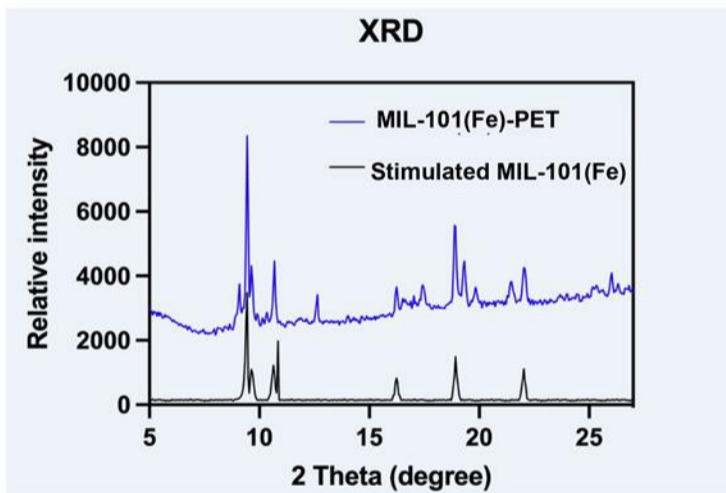
【圖十二】穿透式電子顯微鏡分析。

檢測出 MIL-101(Fe)-PET 為奈米粒子，可穿透皮膚，因此可作為保養品載體的潛力應用



【圖十三】掃描電子顯微鏡分析。

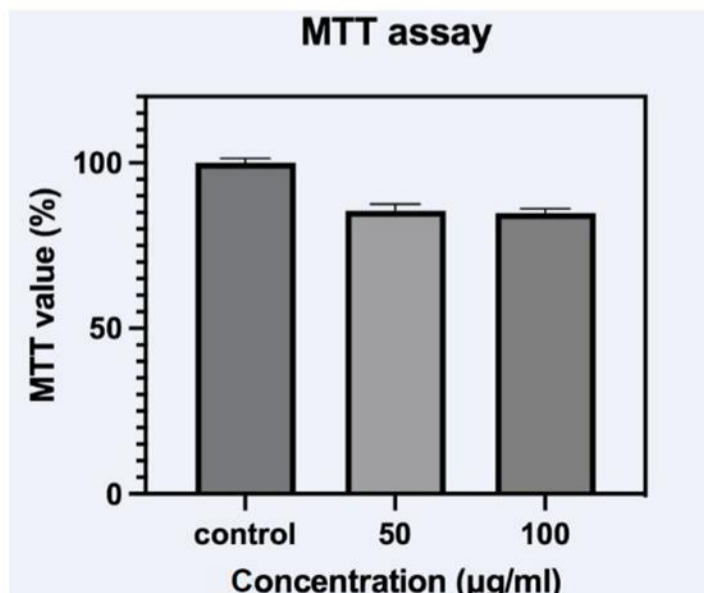
MIL-101(Fe) 為八面體結構，和文獻上的晶型相符



【圖十四】X繞射儀分析。

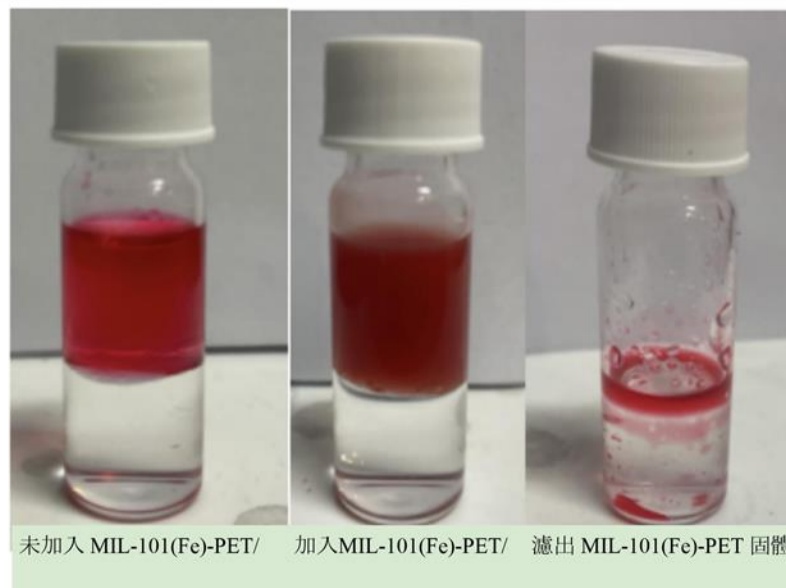
證明 MIL-101(Fe) 波型和資料庫提供晶型符合，也對應到SEM中的晶型和文獻相符

## 二、皮膚保健應用領域的分析



【圖十五】細胞毒性測試

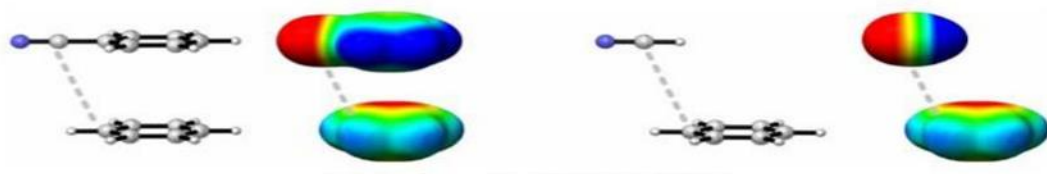
細胞活性皆高達80%以上，證明鐵基有機金屬框架材料在生物相容性上優異的表現



【圖十六】選擇性吸附測試

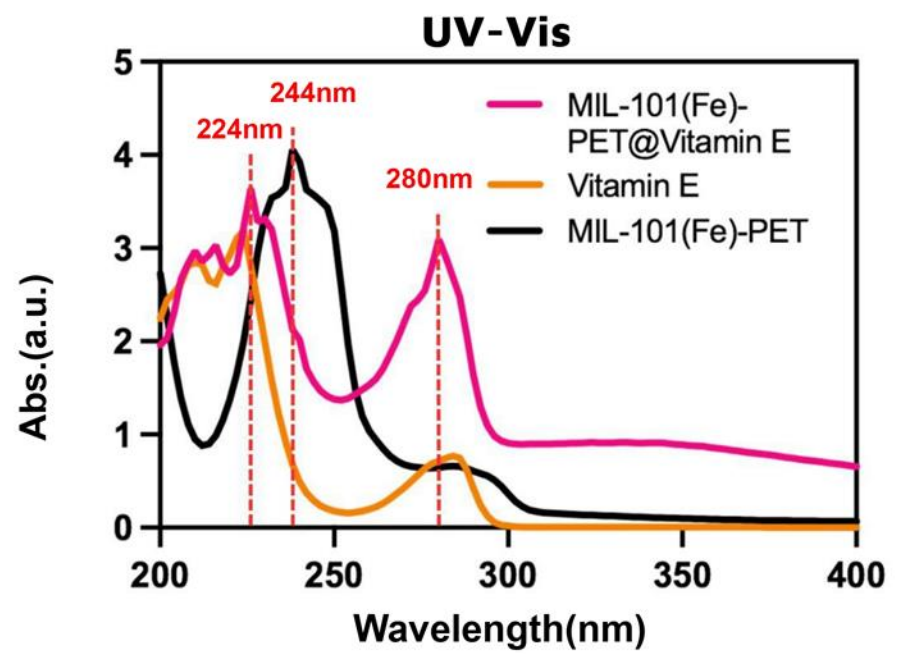
證明我們所合成之 MIL-101(Fe)-PET 具有能夠吸附油脂而不吸收水分的選擇性



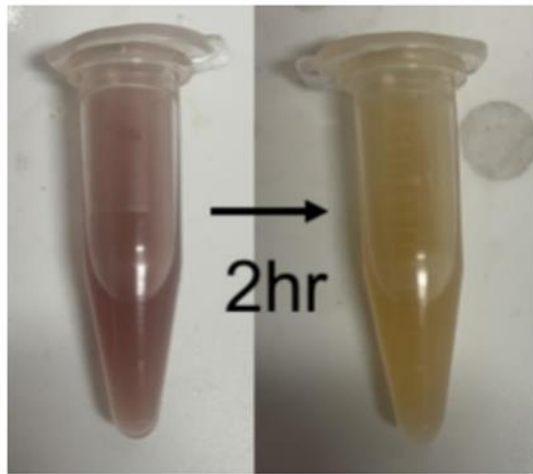


【圖十七】 $\pi$  軌域堆疊示意圖

利用疏水-疏水和 $\pi$ 軌域的堆疊將維生素 E 加載至有機金屬框架的孔洞中。圖中顯示我們的材料 MIL-101(Fe)-PET 對於維生素 E 具有相當高的載藥能力。

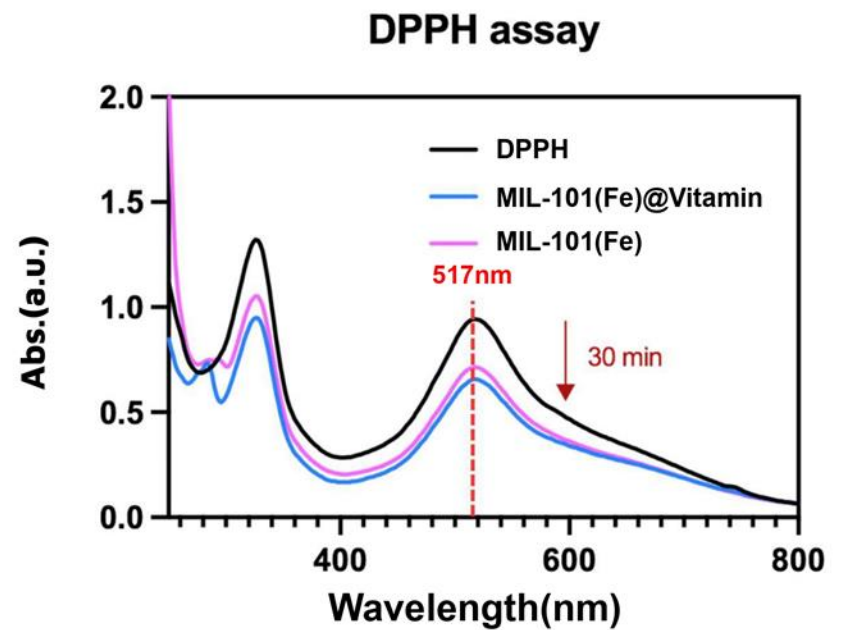


【圖十八】維生素E載藥測試

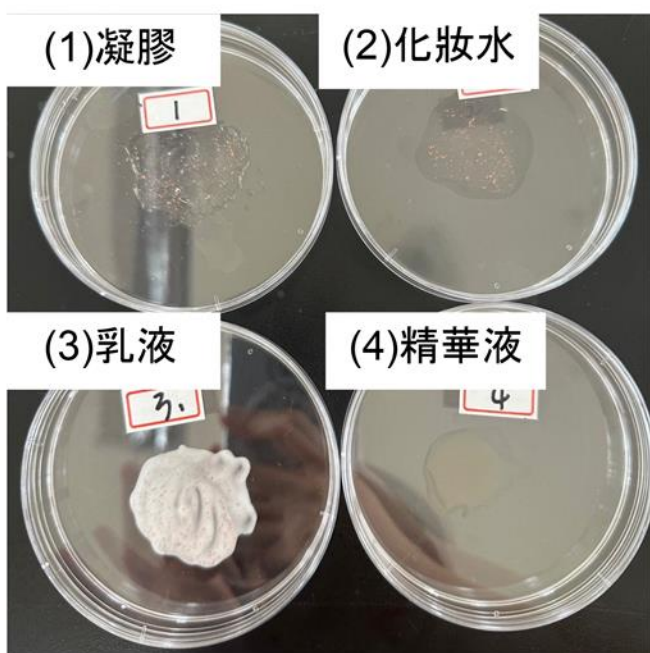


【圖十九】DPPH 試劑兩小時的變化

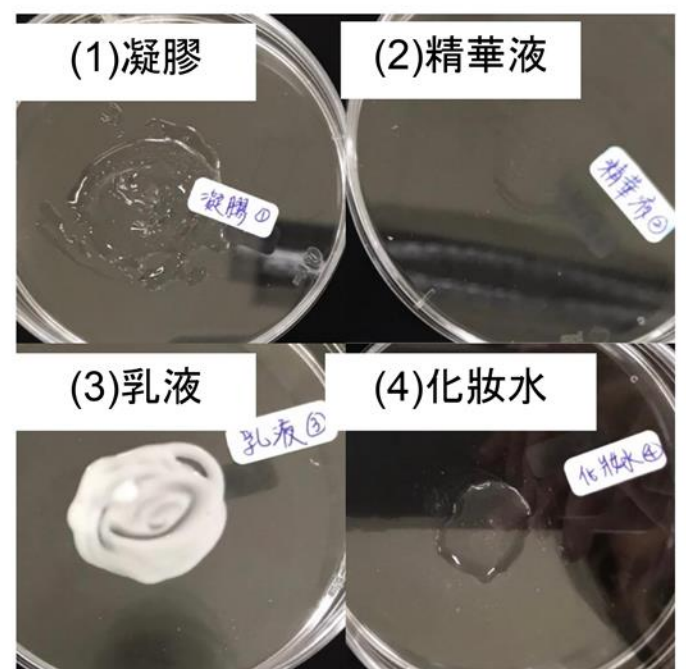
證明 MIL-101(Fe)-PET 本身具有吸附自由基的能力，而擔載上抗氧化藥物維生素 E 後效果則更加明顯，證明我們的材料具有擔載藥物的能力。



【圖二十】抗氧化能力分析。



【圖二十一】MIL-101(Fe)-PET@VitaminE溶入凝膠、精華液、化妝水以及乳液等保養品中的示意圖



【圖二十二】MIL-101(Fe)-PET溶入凝膠、精華液、化妝水以及乳液等保養品中的示意圖。

結果如圖二十一顯示MIL-101(Fe)-PET只可溶入精華液中，我們推測是因為MIL-101(Fe)-PET中的疏水端結構，只可油性溶液中；圖二十二中顯示MIL-101(Fe)-PET@VitaminE皆不可溶於凝膠、精華液、化妝水以及乳液中。

### 三、產值



500 mL、13 g 寶特瓶

熱裂解



約 7.2 g 的 BDC

水熱法



約 4.0 g 的 MIL-101(Fe)

## 陸、結論

- 一、成功將塑膠寶特瓶廢料熱分解，並合成有機金屬框架
- 二、經過定性測試成功證明我們能以水作為溶劑以及一鍋化的方式綠色合成出 MIL-101(Fe)-PET
- 三、成功使MIL-101(Fe)-PET擔載上維生素 E 藥物表現出良好的抗氧化特性

## 柒、未來展望

- 一、未來會嘗試修飾親水性官能基使其功能更加完整，水溶性變好進而將我們的材料融進保養品中。

### 參考文獻

- [1] Ren, J., Dyosiba, X., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., North, B. C., Mathe, M., & Onyango, M. S. (2016). Green synthesis of chromium-based metal-organic framework (Cr-MOF) from waste polyethylene terephthalate (PET) bottles for hydrogen storage applications. international journal of hydrogen energy, 41(40), 18141-18146.
- [2] Shuai Yuan, S., Feng, L., Wang, K., Pang, J., Bosch, M., Lollar, C., ... & Zhou, H. C. (2018). Stable metal-organic frameworks: design, synthesis, and applications. Advanced Materials, 30(37), 1704303.