

综述 (065~076)

金属有机框架色谱固定相的研究进展

刘家玮, 刘湘唯, Habib Ur Rehman, 赵晓霞, 白 泉

(西北大学 化学与材料科学学院, 陕西省现代分离科学重点实验室, 陕西 西安 710127)

摘要: 金属有机框架(MOFs)是由金属离子或金属簇与有机配体通过配位作用自组装形成的一类新型多孔材料。MOFs 具有独特的拓扑结构、丰富的孔隙结构、可调的孔道尺寸、巨大的比表面积以及灵活的表面修饰等特征,是色谱分离领域颇受关注的一类新型固定相。综述了近几年 MOFs 材料作为固定相在气相色谱、液相色谱及手性拆分等领域应用的研究进展,展现 MOFs 材料在色谱分离领域的优异性能和应用潜力,并对 MOFs 材料在色谱固定相领域今后的发展进行了展望。

关键词: 金属有机框架; 色谱; 固定相; 分离

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2021)02-0065-12

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2021.02.001

Progress in Metal-Organic Frameworks as Stationary Phase for Chromatographic Separation

LIU Jia-wei, LIU Xiang-wei, Habib Ur Rehman, ZHAO Xiao-xia, BAI Quan

(College of Chemistry & Materials Science, Key Lab of Modern Separation Science in Shaanxi Province, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) are a new class of porous materials which are self-assembly through coordination interactions between metal ions or metal clusters and organic ligands. The characteristics of MOFs, including unique topological structure, porous structure, tunable pore size, high specific surface area, and flexible surface functionalities, enable MOFs to be a new kind of stationary phase materials in the chromatographic field. The progress of MOFs used as stationary phases in gas chromatography (GC), liquid chromatography (LC) and chiral separation in recent years is summarized. The outstanding separation performances and applications of MOFs in the chromatographic separation field are demonstrated. The prospect of MOFs for the chromatographic stationary phase is described.

Key words: metal-organic frameworks; chromatography; stationary phase; separation

色谱作为一种强大的分离分析技术,在化学化工、环境科学、食品科学、生命医学等诸多领域发挥着重要的作用。众所周知,色谱柱是色谱技术的核

心,色谱分离性能的好坏在很大程度上取决于固定相的种类和性质。高选择性和高分离性能色谱固定相的研发一直是色谱技术发展的主要驱动力。随着

收稿日期:2021-05-28; 修订日期:2021-06-16.

基金项目:国家自然科学基金(21874106, 21605122);陕西省自然科学基金(2021JM-310, 2018JZ2001) [National Natural Science Foundation of China (21874106, 21605122); Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2021JM-310, 2018JZ2001)]

作者简介:刘家玮(1987-),男,博士,副教授,研究方向:液相色谱分析,E-mail:jwliu@nwu.edu.cn

通信作者:白泉(1969-),男,博士,教授,《分析测试技术与仪器》编委,研究方向:生物大分子的分离纯化,E-mail:baiquan@nwu.edu.cn.

材料科学的发展,各种先进多孔材料的出现为发展新型高效色谱固定相提供了机遇.金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)也称多孔配位聚合物(PCPs),是由金属离子或金属簇与有机配体通过配位作用自组装形成的一类具有有序多孔结构的有机-无机杂化材料^[1-4].MOFs材料具有独特的拓扑结构、稳定均匀的孔结构、巨大的比表面积、可调的孔道尺寸以及灵活的表面修饰等性质,因而受到各领域科学家的广泛关注,在气体吸附与储存^[5-7]、分离^[8-9]、催化^[10-12]、药物传递^[13-14]、传感与成像^[15-18]等领域表现出广阔的应用前景.

作为一种新型多孔材料,MOFs与其他多孔材料相比拥有诸多优势.一方面,MOFs具有丰富的孔隙结构,且孔径可精确调控.另一方面,MOFs可以在框架的空腔或孔道内引入各种功能基团,从而与客体分子产生较强的相互作用,展现出特殊的选择性.近年来,MOFs作为新型分离介质,已成功应用于气相色谱(GC)^[19]、高效液相色谱(HPLC)^[20]和毛细管电色谱(CEC)^[21]中,在位置异构体、多环芳烃(PAH)、手性药物等小分子分离中表现出独特的选择性^[22-24].目前关于MOFs在色谱分离中的研究已有许多综述^[25-30],分别从色谱分离类型、分离物质种类、调控MOFs结构和性质等角度,阐述了MOFs作为新型色谱固定相的分离性能及实际应用能力.鉴于MOFs材料独特的结构和性质,近几年又涌现出许多新型的MOFs固定相,在色谱分离领域表现出优异的性能.基于此,在对近几年MOFs作为固定相在气相和液相色谱分离中的研究进展进行综述和展望的同时,考虑到MOFs材料对手性分子独特的选择性,本文也将综述近年来MOFs材料在手性分离方面的研究进展.

1 MOFs在气相色谱中的应用进展

MOFs作为多孔吸附材料,除上述优点外,部分MOFs材料还具有良好的化学和热稳定性,使其应用于GC固定相时具有特殊的选择性、优良的稳定性和较长的柱寿命^[31].2006年,MOF-508([Zn(BDC)(4,4'-Bipy)_{0.5}], BDC = 1,4-benzenedicarboxylic acid, 4,4'-Bipy = 4,4'-bipyridine)首次作为GC填充柱固定相,成功实现了直链和支链烷烃的选择性分离^[32].基于MOFs种类和结构的多样性,研究者进一步开发了多种MOFs材料,如ZIF-8、UiO-66、ZIF-90、MOF-5、MIL-100等,

作为填充柱或毛细管柱固定相用于GC分离.分离对象也从烷烃类化合物扩展到芳香族化合物、含氧化合物、持久性有机污染物以及氢同位素等^[28,30-33].研究表明,MOFs通过分子筛效应、形状选择性、范德华力、不饱和金属位点与分子官能团之间的相互作用等分离机制,对某些分离对象产生特殊的选择性^[31].而分离选择性和分离效能与MOFs孔尺寸及形状、金属离子类型、表面功能基团等因素密切相关^[30].通过调控MOFs的种类结构、形貌等方面的性质,提高待分离物质的选择性和分离效能,成为近期MOFs类GC固定相的研究焦点之一.

例如调控MOFs的种类和结构,可以提高对目标物质的分离性能.Meng等^[34]制备了含有SiF₆⁻的三种MOFs材料(SIFSIX-1-Cu、SIFSIX-1-Zn和SIFSIX-3-Zn),将其作为毛细管气相色谱固定相,实现了烷烃异构体和苯系物的高效分离.通过改变金属离子和配体,可以调控SIFSIX材料的孔径,从8.3 Å(SIFSIX-1-Zn)减小至3.8 Å(SIFSIX-3-Zn).而超微孔尺寸与分析物分子大小之间的匹配效应使SIFSIX-3-Zn固定相具有更佳的分离效果.Yang等^[35]将CPL-1([Cu₂(pzdc)₂(pyz)·2H₂O]_n, pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate, pyz = pyrazine)负载在γ-Al₂O₃表面,制备了CPL-1@γ-Al₂O₃填充柱用于氢同位素(H₂和D₂)的选择性分离.Li等^[36]采用水热法制备了Ni₂Cl₂BBTA@γ-Al₂O₃[BBTA = 1*H*,5*H*-benzo(1,2-*d*),(4,5-*d'*)bistriazole]作为固定相,采用低温气相色谱法成功实现了氢同位素混合物(H₂-HD-D₂)的基线分离.此外,通过调控MOFs材料的形貌及堆积方式也可以实现目标物的高选择性分离.Tao等^[37]首次将二维MOF材料应用于GC固定相分离取代苯异构体.他们制备了Zr-BTB-FA(BTB = 1,3,5-(4-carboxylphenyl)-benzene, FA = formic acid)纳米片,采用室温自然干燥和真空加热干燥的方式,分别获得了扭曲堆积和规则堆积的超薄二维MOFs.研究表明,规则堆积的Zr-BTB-FA纳米片孔结构更加均一有序,尺寸在亚纳米(8.8 Å)范围内,其涂覆的毛细管气相色谱柱对各类位置异构体具有很高的选择性和分离效能,而扭曲堆积的Zr-BTB-FA纳米片则无法实现上述化合物的分离.在此基础上,Tang等^[38]在Zr-BTB纳米片制备过程中,选择不同的溶剂(甲苯、乙酸乙酯或烷烃)对其进行后处理,利用主-客体相互作用调控Zr-BTB纳米片的堆积方式.其中烷烃溶剂分子可通过空间位阻和疏水

作用垂直插入 Zr-BTB 纳米片层之间,得到规则堆积的二维 MOF 材料. 同样地,具有此堆积方式的 Zr-BTB 固定相对芳香族异构体具有分离选择性,而且正十四烷处理后的 Zr-BTB 固定相选择性和分离效能更佳. 基于酸调控合成-溶剂脱附处理策略, Xu 等^[39]还制备了具有不同堆积形貌的纳米级 NU-901 材料,其中球形形貌的 NU-901-NP 固定相对于对位芳香族异构体具有选择性分离性能.

全二维气相色谱 (GC×GC) 以其特有的高分辨率、高峰容量和高灵敏度等优势,成为复杂样品分离分析的强大工具. 最近 Read 等^[40]尝试将 HKUST-1 和 ZIF-8 作为多维微型气相色谱柱 (μ GC) 固定相,利用二者极性差异,首次在 μ GC× μ GC 二维毛细管气相色谱中实现了轻链烃类混合物 (C1-C4) 的高效分离. 目前 MOFs 材料在全二维气相色谱中的研究尚处于起步阶段,未来将有更多的 MOFs 应用于二维气相色谱,实现复杂样品中目标物的高选择性和高效分离.

2 MOFs 在液相色谱中的应用进展

MOFs 作为液相色谱固定相的研究始于 2007 年^[41],经过多年发展,目前已有多种 MOFs 或 MOFs 复合材料作为 HPLC 固定相,分别在正相色谱^[42]、反相色谱^[43]、亲水作用色谱^[44]以及混合模式色谱^[45]等多种分离模式下实现了化合物的高效、高选择性分离. MOFs 固定相主要通过分子筛效应、氢键作用、 π - π 作用、金属亲和作用、范德华力、亲水/疏水作用等作用机制进行分离^[30],而 MOFs 材料的耐高压性和化学稳定性是决定其能否作为 HPLC 固定相的重要因素. 能够满足上述要求的 MOFs 材料主要包括 MOF-5、HKUST-1、UiO-66、MIL-53 (Al)、MIL-101 (Cr)、MIL-47 和 ZIF-8 等几种^[23, 46-51]. 尽管如此,MOFs 材料依然在 HPLC 分离中展现出了独特的选择性,是一类有潜在应用价值的新型固定相.

2.1 MOFs 直接作为液相色谱固定相

早期研究中,MOFs 以直接填充的方式装入色谱柱,装填方法有干法^[50]和匀浆法^[48]两种. 直接填充的 MOFs 固定相主要用于分离各类芳香族同分异构体,探究 MOFs 材料对特定位置异构体的选择性分离机理,考察 MOFs 类型、孔径结构、金属位点种类、流动相组成及温度等因素对分离的影响^[46, 48-50, 52-55]. 最近, Li 等^[56]在亚埃尺度对 MOFs 孔径尺寸进行精确调控,实现了二甲苯异构体的高

选择性分离. 他们制备了 4 种相同结构的 MFM-300 (M) (M = In, V, Fe, Al),通过调控金属半径以及金属中心与配体之间的距离,使 4 种 MOFs 材料的孔径尺寸在 6.5 ~ 7.4 Å 范围内变化. 此外,每种 MFM-300 结构中,孔径尺寸周期性地减少 0.2 Å,形成具有螺旋 zigzag 形状的一维孔道. MFM-300 的孔道形状及孔径尺寸是实现二甲苯异构体高效分离的主要原因. 其中 MFM-300 (In) (孔径 7.4 Å 和 7.2 Å) 填充的色谱柱对间二甲苯具有很高的选择性,而 MFM-300 (V) (孔径 7.0 Å 和 6.8 Å) 对于邻二甲苯和对二甲苯表现出更佳分离效果. 将两根色谱柱串联后,可以实现三种二甲苯异构体的基线分离. Chen 等^[57]将一种新型的 DUT-67 (Zr) (DUT = dresden university of technology) 材料作为 HPLC 固定相,利用 DUT-67 (Zr) 与化合物之间疏水及 π - π 作用的差异,在反相色谱模式下实现二甲苯异构体及邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 化合物的高效分离. Li 等^[58]研究了对甲酚和间甲酚在 MIL-53 (Al) 固定相中的吸附行为,构建了平衡分散色谱模型用于色谱分离条件的优化,成功实现了对甲酚和间甲酚的有效分离,产品纯度及产率均可达 95% 以上. 除了 MOFs 种类和结构会对分离造成影响外,其合成方法也会影响色谱分离的结果. 例如 Isaeva 等^[59]考察了合成方法对于芳香族化合物在 HKUST-1 填充固定相中分离性能的影响. 研究表明,采用微波辅助法制备的 HKUST-1 对含有不同取代基团的芳香族化合物具有更好的分离选择性,而水热法制备的 HKUST-1 晶体尺寸更小、孔径范围更大,更适合作为静态吸附技术的吸附材料. Aqel 等^[60]从循环经济和绿色合成的角度出发,以废弃的聚对苯二甲酸乙二醇酯塑料瓶作为提供羧酸型有机配体的来源,通过一锅水热法制备了 MIL-53 (Al) 作为固定相,在正相和反相分离模式下实现烷基苯、多环芳烃、酚类、二甲苯异构体等多种化合物的高效分离,最高理论塔板数可以达到 63 200 块/m (葱). 该研究为制备绿色环保、低成本、高性能的 MOFs 固定相提供了新途径.

虽然 MOFs 固定相具有独特的分离选择性,然而大部分 MOFs 材料形貌不规则,晶体尺寸小且单分散性差,因此以直接填充方式制备的色谱柱普遍存在柱背压高、色谱峰宽和柱效低等缺点^[26],极大限制了 MOFs 固定相的分离性能. 发展新型 MOFs 合成方法,制备具有均匀球形形貌的 MOFs 材料是

克服其缺点的有效途径之一。van der Perre 等^[20]以乙酸为调节剂,制备了单分散性好、形貌近乎球形的 MIL-125(Ti),并将其填充后用于 HPLC 分离。研究表明 MIL-125(Ti)对反式二取代环己烷类化合物具有分离选择性,且色谱峰形和峰宽均得到了改善。尽管如此,MOFs 固定相的柱效仍无法与商品化色谱柱相媲美,而且上述制备方法并不具备通用性。因此,如何精准可控地制备单分散性好、球形形貌均匀和粒径均一的 MOFs 材料仍然是一大挑战。

2.2 核-壳型 MOF@SiO₂固定相

如前所述,MOFs 材料固有的缺点使其作为 HPLC 填充固定相时,无法满足高效分离的要求。将 MOFs 与具有球形形貌和粒径均一的其他材料复合,为克服 MOFs 固定相的缺点提供了有益途径。其中,以硅胶为内核,MOFs 材料为外壳的核-壳型 MOF@SiO₂填料成为研究的热点。核-壳型填料具有柱压低、负载量大、分离速度快、分离效率高等优点^[61],在 HPLC 快速分离分析方面具有显著的优势。MOF@SiO₂填料利用 SiO₂微球单分散性好、球形形貌均匀等优点,有效降低了柱背压,提高了柱效和分离性能。

目前文献中制备 MOF@SiO₂填料的主要方法是原位生长法。该方法通常先将硅胶微球表面进行氨基化或羧基化改性,以便于牢固负载金属离子。然后加入有机配体使 MOF 晶体在硅球表面生长,得到 MOF@SiO₂复合材料。利用原位生长法可以制备 UiO-66@SiO₂^[62-65]、ZIF-8@SiO₂^[51, 66]、MIL-101(Fe)-NH₂@SiO₂和 UiO-67@SiO₂^[67]等 MOF@SiO₂填料。研究发现,反应条件(金属离子/配体投料量、反应温度和时间)、MOF 生长层数、SiO₂微球多孔性质等因素对于分离结果会产生很大的影响。Zhang 等^[62]首次采用一锅法制备了 UiO-66@SiO₂复合材料作为 HPLC 固定相,研究其对苯系物、二甲苯异构体、苯胺类和苯酚类物质的分离性能。试验结果表明,控制反应温度和时间可以调控 UiO-66 晶体尺寸及其在硅球表面的覆盖程度,而改变 Zr⁴⁺与配体的投料量可以改变 UiO-66 的负载量,从而对苯胺类物质的分离性能产生影响。Peristyy^[63]和 Arrua^[64]等发现 UiO-66@SiO₂作为固定相时,流动相的流速与苯系物和多环芳烃分离的选择性之间关系密切,而且这种现象与 UiO-66 壳层厚度及硅球的多孔性有关。使用无孔硅球(2.1 μm)和更厚的 UiO-66 壳层将使流速对分离选择性的影响更加显著。Wei 等^[66]考察了

硅球孔径对于 ZIF-8@SiO₂填料的影响。结果表明,硅球孔径为 80 nm 时,ZIF-8 晶体能很好地分散在其孔道中而不发生聚集,从而实现苯二酚和 *p*-苯醌的基线分离,分离度可达 5.47。Ehrling 等^[67]采用层层原位生长方法制备了 MIL-101(Fe)-NH₂@SiO₂和 UiO-67@SiO₂两种核-壳型固定相,通过控制生长层数保证 MOF 壳层在硅球表面的均匀性。UiO-67@SiO₂核壳填料对邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯表现出很高的分离性能,理论塔板数达 37 570 块/m。除了在硅球表面原位生长 MOFs 晶体外,Qu 等^[68-69]以核-壳型 SiO₂微球(*d*SiO₂@SiO₂)为基底,通过控制生长条件,分别将 ZIF-8 和 HKUST-1 原位沉积在 SiO₂壳层的孔道内,得到 MOF-*d*SiO₂@SiO₂固定相。借助于 SiO₂壳层的介孔结构和 MOF 材料的高比表面积,ZIF-8-*d*SiO₂@SiO₂可以实现二甲苯异构体的快速、高效分离,理论塔板数可达 216 202 块/m(邻二甲苯),远高于其他 MOFs 类液相色谱固定相。同样地,HKUST-1-*d*SiO₂@SiO₂对于甲苯、乙苯和苯乙烯也可以实现基线分离,最高理论塔板数为 139 438 块/m(苯乙烯)。上述研究表明,原位生长方法简单易行、反应条件温和、合成过程可控,是制备具有高效、快速分离性能的 MOF@SiO₂色谱填料的有效方法。

以往 MOF@SiO₂固定相主要在正相或反相模式下进行分离,分离对象也局限于芳香族化合物、位置异构体、多环芳烃等几类化合物。近年来,文献报道了一些新型 MOF@SiO₂固定相,在亲水或混合色谱分离模式下进行分离。例如 Dai 等^[44]所在课题组以离子液体 1,3-二(4-羧基丁基)咪唑溴代盐为有机配体,以 Zr⁴⁺为金属中心,在羧基化硅球表面原位生长 ILI-01 壳层,制备了 ILI-01@SiO₂固定相。利用咪唑阳离子的亲水性质,该固定相在亲水作用模式下实现了多种极性化合物的高选择性和快速分离。该课题组还制备了 UiO-67@SiO₂^[45]和 MOF-74@SiO₂^[70]两种混合分离模式的核-壳型固定相,分别在反相和亲水模式下研究了芳香族化合物和亲水化合物的分离性能。Si 所在课题组开发了一系列用于亲水作用色谱分离模式的 MOF@SiO₂固定相,包括 MOF-808@SiO₂^[71]、ZnCoMOF@SiO₂^[72]、二维 MOF-FDM-23@silica^[73]等,系统研究了核苷类、糖类、氨基酸类、抗生素、磺胺类和生物碱等极性化合物的分离性能和分离机理。他们还将 MOF-235 与水溶性聚合物(PVP 或 PEG)结合,在硅球表面通过金

属离子负载、聚合物包覆及煅烧、MOF 原位生长等步骤,制备了 MOF-235-PVP@ silica 和 MOF-235@ PEG@ silica 两种混合模式色谱固定相. 利用 MOFs 材料的疏水性和聚合物的亲水性,这两种固定相分别实现了反相和亲水作用机制下化合物的高效分离^[74-75].

2.3 MOFs-聚合物整体柱

整体柱是一种使用有机或无机聚合方法在色谱柱内原位聚合的连续床固定相,具有通透性好、传质效率高、易于功能化等优点^[29,76]. 将 MOFs 与整体柱材料复合,利用整体柱中连续多孔结构和大孔径尺寸,可以有效克服 MOFs 填充柱的缺点. 同时,MOFs 比表面积高且结构和性质多样,可以改善整体柱比表面积小、小分子分离效率低等问题^[26,29]. 目前 MOFs 材料主要与有机聚合物整体柱相结合,所制备的 MOFs-聚合物整体柱作为固定相在 CEC、毛细管液相色谱(capillary-LC)和 HPLC 分离等方面得到了广泛研究^[26,29]. 潘聪洁等^[29]已综述了 MOFs-聚合物整体柱在 CEC 中的应用进展,故本文仅对 MOFs-整体柱在液相色谱中的应用研究进行评述.

制备 MOFs-聚合物整体柱的方法有许多种. 最早报道的方法是将 MOFs 晶体颗粒分散在含有单体、交联剂、引发剂及致孔剂的混合溶液中,再将混合液注入不锈钢柱或毛细管柱中,通过热引发或光引发方式进行聚合,获得 MOFs-聚合物整体柱. 该方法可以将 UiO-66^[77]、MIL-101(Cr)^[21]、HKUST-1^[78]及 MIL-53(Al)^[79]等 MOFs 材料嵌入聚合物整体柱. 例如, Yang 等^[78]制备了 HKUST-1 与聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-二甲基丙烯酸乙二醇酯)共聚物整体柱材料,并将其作为 capillary-LC 固定相,在反相分离模式下实现了多环芳烃、乙苯和苯乙烯、酚类和芳香酸类化合物的高效分离. 研究发现,整体柱中 HKUST-1 的含量越高,分离效果越好. 因此在制备 MOFs-聚合物整体柱时,可以通过增加 MOFs 材料的投入量来改善分离效果. 然而,MOFs 并不能无限量分散在混合溶液中,当其浓度超过一定值时,MOFs 颗粒会发生明显的聚集,导致其在聚合物整体柱中分散的均匀性下降,从而影响分离效果^[80-81]. Yang 等^[80]采用原位层层生长法来解决这一问题. 他们先制备了聚(甲基丙烯酸-二甲基丙烯酸乙二醇酯)共聚物整体柱,然后通过原位生长法在聚合物表面生长 HKUST-1 晶体. 此方法可以避免 MOFs 分散性差的影响,通过增加生长次数可以有效提高 HKUST-1

在整体柱中的含量. 结果表明,与 MOFs 直接嵌入法相比,该方法制备的整体柱对于苯酚类和二甲苯类异构体具有更好的分离度和分离效率. Pérez-Cejuela 等^[81]采用共价键合法克服 MOFs 分散性的问题. 他们先分别制备了 NH₂-MIL-101(M) (M=Cr, Al, Fe) 和 poly(GMA-co-EDMA), (GMA = glycidyl methacrylate, EDMA = ethylene dimethacrylate) 整体柱,再利用 MOFs 的氨基与共聚物的环氧基之间的开环反应,将 NH₂-MIL-101(M) 共价键合至聚合物表面. 然而在共价反应过程中,部分 MOFs 颗粒会通过疏水等作用滞留在孔道内,造成堵塞现象,因此研究者并未探讨其色谱分离性能. 最近, Ding 等^[82]使用甲基丙烯酸酐对 NH₂-UiO-66 进行功能化,引入双键基团(UiO-66/NH-MA). 再将其作为聚合单体,选择不同的交联剂(CLM),采用“巯-烯”点击或自由基引发聚合,制备了具有高度有序框架和多级孔结构的 UiO-66/NH-MA@ CLM 杂化整体材料. 该方法以 MOFs 为单体进行聚合,显著提高了 MOFs 整体柱的均匀性和多孔性. 因此这类整体柱可以同时实现小分子和生物大分子的高效分离,大大拓展了 MOFs 固定相的应用范围. 利用这一合成策略,通过设计和合成不同类型的 MOFs 单体和交联剂,可以得到具有不同分离性能的 MOFs 杂化整体柱,有望在蛋白质组学和手性药物分离等相关领域展现其应用潜力.

3 MOFs 在手性分离中的应用

众所周知,外消旋体的手性拆分对于药理学、生物医学和制药工业等领域具有重要的研究意义和实用价值. 利用色谱分离原理进行手性拆分是一类非常有效的方法^[83]. MOFs 材料以其独特的结构和性能优势,在手性拆分领域得到了广泛关注,分别作为 GC、HPLC 和 CEC 的固定相,成功实现了多种外消旋体的高效拆分^[26, 84-85]. 目前制备具有手性分离功能的 MOFs 类固定相主要有两种方式. 一种是合成含有手性结构或手性位点的 MOFs 材料. 另一种是对常规 MOF 材料进行后修饰,引入手性分子实现手性拆分的目的^[85]. 合成手性 MOFs 材料的主要途径是选择具有手性结构的有机配体. 袁宝燕等^[83]以 (1*R*, 2*R*)-(-)-1,2-环己二甲酸(H₂L)和 1,2-二(4-吡啶基)乙烯(bpe)为有机配体,与 Ni²⁺形成手性 MOF([Ni(L)(bpe)₂(H₂O)₂]·H₂O),并将其作为手性固定相,在 HPLC 中实现了多种外消旋体的手

性分离. 他们认为手性分离的主要原因是手性化合物与晶体结构间的立体匹配作用, 其次一些其他的作用力, 如 π - π 、偶极-偶极作用及氢键作用等也对手性拆分有一定的贡献. 最近他们以同样的两种配体, 与 Co^{2+} 结合制备了手性 $[\text{Co}(L)(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并作为手性固定相实现了外消旋体的高效分离. 此手性 MOF 色谱柱具有良好的重现性和稳定性, 连续 5 次进样后, 1, 1'-联-2-萘酚保留时间的 RSD 为 0.69%^[86]. Corella-Ochoa 等^[87] 在 *L*-组氨酸分子中引入三唑结构单元, 制备了手性配体 *S*-HTA, 并与 Cu^{2+} 结合获得了新型手性 TAMOF-1 ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{S-TA})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). TAMOF-1 晶体中形成了 3D 手性螺旋通道, 可以与手性分子产生选择性相互作用. 以 TAMOF-1 装填的液相色谱柱实现了 2, 3-二苯环氧乙烷对映体的高效拆分. Jiang 等^[88] 合成了一系列含有冠醚基团的四羧基苯类有机配体, 结合 Zr^{4+} 制备了三种手性 Zr-MOF ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4(L)_2]$). 基于冠醚与手性分子之间的超分子相互作用, 在反相分离模式下, 实现了氨基酸、氨基酸酯及药物对映异构体的高选择性分离. Li 等^[89] 选择 γ -环糊精类手性配体与 Cu^{2+} 构筑了手性 Cu-SD 材料, 并将其负载在聚多巴胺修饰的开管毛细管内壁上, 形成手性固定相 Cu-SD@PD@capillary, 在 CEC 分离模式下实现了氨基酸对映异构体的高效拆分.

与常规 MOFs 材料相似, 手性 MOFs 作为固定相时, 也存在柱效低、柱背压高等问题. 因此, 可通过制备手性 MOF@ SiO_2 核-壳型固定相解决上述问题. Wang 等^[90] 采用层层原位沉积法制备了手性 MOF ($[\text{Cu}_2((+)\text{-Cam})_2\text{Dabco}]$) 包覆的 SiO_2 核壳微球 ($\text{Cu}_2\text{C}_2\text{D@SiO}_2$), 用于对映异构体的分离. 适当的沉积层数可以有效提高手性化合物的分离效果. Yu 等^[84] 以 *D*-组氨酸为手性配体, 2-甲基咪唑为非手性配体, 制备了 *D*-His-ZIF-8@ SiO_2 手性固定相. 该固定相可以实现多种外消旋体的高效分离, 而且分离对象与商品化手性柱具有互补性. 近期他们还制备了 $[\text{Co}_2(\text{D-cam})_2(\text{TMDPy})]@ \text{SiO}_2$ 手性固定相用于外消旋体和位置异构体的高效分离^[91]. 与手性 $[\text{Co}_2(\text{D-cam})_2(\text{TMDPy})]$ 填充的色谱柱相比, 核-壳型固定相具有更高的柱效 (17 000 块/m) 和更低的柱背压 (2.7 MPa), 展现出核-壳型手性固定相在手性化合物高效分离中的应用潜力.

制备手性 MOFs 固定相的另一种方法为利用手

性分子对 MOFs 材料进行后修饰, 引入手性位点, 实现手性化合物的分离. 例如 Kou 等^[92] 将 5 种手性分子通过共价键合方式分别修饰在 MIL-101- NH_2 表面, 制备了 5 种手性 MOFs 毛细管气相色谱固定相. 研究表明, 接枝不同手性分子的 MOFs 固定相对手性化合物表现出不同的分离选择性, 且分离度和分离效率优于商品化手性色谱柱. Menezes 等^[93] 合成了直链淀粉功能化 ZIF-8 作为液相色谱固定相用于氮杂环类手性异构体 (Troger base) 的手性分离. Wang 等^[94] 选择牛血清白蛋白 (BSA) 为手性识别分子, 通过非共价作用吸附在 ZIF-8 表面形成 BSA@ZIF-8 复合物, 并将其负载在开管毛细管内用于 CEC 高效分离麻黄碱和伪麻黄碱对映异构体. 总体来说, 后修饰方法更加简单、灵活, 避免了直接合成手性 MOFs 过程中某些不可控因素的影响, 有望在制备手性 MOFs 固定相方面获得更多的关注.

4 结论与展望

综上所述, 近年来, MOFs 材料作为一种新型固定相, 在 GC、LC 以及手性拆分等领域均取得了显著进展, 展现出了潜在的应用价值和良好的发展前景. 从设计开发功能化有机配体、优化晶体生长条件、制备 MOFs 与其他材料的复合物等不同的角度出发, 精准调控 MOFs 的结构、形貌、孔径尺寸等性质, 实现目标化合物的高选择性和高效分离, 是目前 MOFs 类固定相研究的焦点. 随着研究的深入, MOFs 材料的一些固有属性逐渐成为制约其分离柱效提高、应用范围拓宽的瓶颈问题. 其中 MOFs 较小的孔径尺寸 ($<2 \text{ nm}$) 极大限制了被分析物分子的扩散和传质速度, 甚至某些大尺寸分子 (如蛋白质和多肽) 因排阻效应而无法进入 MOFs 孔道内进行相互作用. 这不仅严重阻碍了 MOFs 类固定相柱效的进一步提高, 同时也使其无法应用于大分子的分离分析. 解决孔径问题的有效途径是开发具有多级孔结构的 MOFs 材料作为色谱固定相, 加快分子扩散和传质速率, 提高柱效. 目前虽已有相关研究报道^[95-96], 但尚处于起步阶段, 还缺乏针对多级孔孔道结构、孔径尺寸等因素与色谱分离性能之间的构效关系的系统性研究. 我们认为该类研究应成为今后 MOFs 类固定相开发和应用的**重要方向**.

此外, MOFs 作为固定相还存在种类少、合成难度大、成本高、相关分离机理研究还不够深入等问题. 因此, 除了孔径问题外, 其他方面的研究也需进

一步开展. 例如,深入探讨 MOFs 与分子之间的相互作用机制,为开发新型高效 MOFs 固定相提供理论基础. 发展制备过程绿色环保、条件温和、满足“循环经济”需求的 MOFs 合成新方法和新技术,实现 MOFs 固定相的大规模、低成本制备. 发展用于生物大分子高效分离的新型 MOFs 固定相和分离新方法^[82,97],研究生物分子与 MOFs 之间的相互作用机制,拓展 MOFs 材料在色谱分离中的应用范围.

参考文献:

- [1] Zhu Q L, Xu Q. Metal-organic framework composites [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16):5468-5512.
- [2] Ma M Y, Lu L Y, Li H W, Xiong Y Z, Dong F P. Functional metal organic framework/SiO₂ nanocomposites: from versatile synthesis to advanced applications[J]. *Polymers*, 2019, 11(11):E1823.
- [3] Wang S Z, McGuirk C M, D'Aquino A, Mason J A, Mirkin C A. Metal-organic framework nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(37):1800202.
- [4] Moghadam P Z, Li A, Wiggin S B, Tao A D, Maloney A G P, Wood P A, Ward S C, Fairen-Jimenez D. Development of a Cambridge structural database subset: a collection of metal-organic frameworks for past, present, and future[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(7):2618-2625.
- [5] Xue D X, Wang Q, Bai J F. Amide-functionalized metal-organic frameworks: Syntheses, structures and improved gas storage and separation properties [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 378(S1):2-16.
- [6] Li H, Wang K C, Sun Y J, Lollar C T, Li J L, Zhou H C. Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks[J]. *Materials Today*, 2018, 21(2):108-121.
- [7] Wang H, Hui X Y, Yin Y, Qu Z G, Bai J Q. Screening study of the effects of impurity gases on hydrogen storage in metal-organic frameworks [J]. *Journal of Energy Engineering*, 2020, 146(6):04020065.
- [8] Wang H, Liu Y L, Li J. Designer metal-organic frameworks for size-exclusion-based hydrocarbon separations: progress and challenges [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(44):2002603.
- [9] Deng Y Y, Wu Y N, Chen G Q, Zheng X L, Dai M, Peng C S. Metal-organic framework membranes: Recent development in the synthesis strategies and their application in oil-water separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405:127004.
- [10] Li G D, Zhao S L, Zhang Y, Tang Z Y. Metal-organic frameworks encapsulating active nanoparticles as emerging composites for catalysis: recent progress and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(51):1800702.
- [11] Chen L Y, Xu Q. Metal-organic framework composites for catalysis[J]. *Matter*, 2019, 1(1):57-89.
- [12] Yang D, Gates B C. Catalysis by metal organic frameworks: perspective and suggestions for future research[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3):1779-1798.
- [13] Lawson H D, Walton S P, Chan C. Metal-organic frameworks for drug delivery: a design perspective[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(6):7004-7020.
- [14] Yang J L, Wang H, Liu J Y, Ding M K, Xie X J, Yang X Y, Peng Y R, Zhou S, Ouyang R Z, Miao Y Q. Recent advances in nanosized metal organic frameworks for drug delivery and tumor therapy [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(6):3241-3263.
- [15] Wang L Y. Metal-organic frameworks for QCM-based gas sensors: a review [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 307:111984.
- [16] Jin J, Xue J J, Liu Y C, Yang G P, Wang Y Y. Recent progresses in luminescent metal-organic frameworks (LMOFs) as sensors for the detection of anions and cations in aqueous solution [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(6):1950-1972.
- [17] Zhang Z, Sang W, Xie L S, Dai Y L. Metal-organic frameworks for multimodal bioimaging and synergistic cancer chemotherapy [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 399:213022.
- [18] Liu M J, Ren X L, Meng X W, Li H B. Metal-organic frameworks-based fluorescent nanocomposites for bioimaging in living cells and *in vivo* [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2021, 39(2):473-487.
- [19] Gu Z Y, Yan X P. Metal-organic framework MIL-101 for high-resolution gas-chromatographic separation of xylene isomers and ethylbenzene [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(8):1519-1522.
- [20] van der Perre S, Liekens A, Bueken B, De Vos D E, Baron G V, Denayer J F M. Separation properties of the MIL-125 (Ti) metal-organic framework in high-performance liquid chromatography revealing cis/trans selectivity [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1469:68-76.

- [21] Huang H Y, Lin C L, Wu C Y, Cheng Y J, Lin C H. Metal organic framework-organic polymer monolith stationary phases for capillary electrochromatography and nano-liquid chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 779:96-103.
- [22] He C T, Jiang L, Ye Z M, Krishna R, Zhong Z S, Liao P Q, Xu J Q, Ouyang G F, Zhang J P, Chen X M. Exceptional hydrophobicity of a large-pore metal-organic zeolite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(22):7217-7223.
- [23] Zhao WW, Zhang C Y, Yan Z G, Bai L P, Wang X Y, Huang H L, Zhou Y Y, Xie Y B, Li F S, Li J R. Separations of substituted benzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons using normal-and reverse-phase high performance liquid chromatography with UiO-66 as the stationary phase[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1370:121-128.
- [24] Kuang X, Ma Y, Su H, Zhang J E, Dong Y B, Tang B. High-performance liquid chromatographic enantioseparation of racemic drugs based on homochiral metal-organic framework [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(2):1277-1281.
- [25] Yu Y B, Ren Y Q, Shen W, Deng H M, Gao Z Q. Applications of metal-organic frameworks as stationary phases in chromatography [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 50:33-41.
- [26] Zhang J, Chen Z L. Metal-organic frameworks as stationary phase for application in chromatographic separation[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1530:1-18.
- [27] 李晓新, 束伦, 陈莎. 金属-有机骨架材料在色谱分离中的应用[J]. *化学学报*, 2016, 74(12):969-979. [LI Xiao-xin, SHU Lun, CHEN Sha. Application of metal-organic frameworks in chromatographic separation [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2016, 74(12):969-979.]
- [28] Tang W Q, Xu J Y, Gu Z Y. Metal-organic-framework-based gas chromatographic separation [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2019, 14(20):3462-3473.
- [29] 潘聪洁, 陈兴国. 金属有机骨架材料在毛细管电色谱中的应用[J]. *分析测试技术与仪器*, 2020, 26(4):228-238. [PAN Cong-jie, CHEN Xing-guo. Application of metal organic frameworks in capillary electrochromatography [J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2020, 26(4):228-238.]
- [30] Meng S S, Xu M, Han T, Gu Y H, Gu Z Y. Regulating metal-organic frameworks as stationary phases and absorbents for analytical separations [J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(11):1318-1331.
- [31] 汤雯淇, 孟莎莎, 徐铭, 古志远. 基于金属有机骨架材料固定相的气相色谱分离应用[J]. *色谱*, 2021, 39(1):57-68. [TANG Wen-qi, MENG Sha-sha, XU Ming, GU Zhi-yuan. Application of gas chromatography separation based on metal-organic framework material as stationary phase [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(1):57-68.]
- [32] Chen B L, Liang C D, Yang J, Contreras D S, Clancy Y L, Lobkovsky E B, Yaghi O M, Dai S. A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(9):1390-1393.
- [33] 胡鹏, 陈平, 曹大伟, 付小龙, 肖成建, 王和义. 金属有机框架 CPL-1 填充柱气相色谱分析氢同位素 [J]. *色谱*, 2017, 35(10):1023-1027. [HU Peng, CHEN Ping, CAO Da-wei, FU Xiao-long, XIAO Cheng-jian, WANG He-yi. Hydrogen isotopes analysis by gas chromatography using metal-organic framework CPL-1 packed column [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(10):1023-1027.]
- [34] Meng S S, Tao Z R, Tang W Q, Han T, Du Y, Gu Z Y. Ultramicroporous metal-organic frameworks for capillary gas chromatographic separation [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1632:461604.
- [35] Yang S W, Xie H, Zhu H W, Zhang L J, Zhou Y S, Zhang H X, Zhao Z P. Highly effective hydrogen isotope separation by cryogenic gas chromatography in a new stationary phase material $MnCl_2@CPL-1@ \gamma-Al_2O_3$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(16):7973-7981.
- [36] Li M, An Y T, Li X T, Wang X L, Zeng N, Chen K L, Yao W Z, Song J F, Chen C G, Feng X W, Liu N. Quantitative analysis of hydrogen isotopes gas mixtures by cryogenic chromatography using low loading MOFs as stationary phase [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 312:110812.
- [37] Tao Z R, Wu J X, Zhao Y J, Xu M, Tang W Q, Zhang Q H, Gu L, Liu D H, Gu Z Y. Untwisted restacking of two-dimensional metal-organic framework nanosheets for highly selective isomer separations [J]. *Nature Communications*, 2019, 10:2911.
- [38] Tang W Q, Zhao Y J, Xu M, Xu J Y, Meng S S, Yin Y D, Zhang Q H, Gu L, Liu D H, Gu Z Y. Controlling the stacking modes of metal-organic framework nanosheets through host-guest noncovalent

- interactions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(13):6920-6925.
- [39] Xu M, Meng S S, Cai P Y, Tang W Q, Yin Y D, Powell J A, Zhou H C, Gu Z Y. Modulating the stacking modes of nanosized metal-organic frameworks by morphology engineering for isomer separation [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(11):4104-4110.
- [40] Read D H, Sillerud C H, Whiting J J, Achyuthan K E. Metal-organic framework stationary phases for one- and two-dimensional micro-gas chromatographic separations of light alkanes and polar toxic industrial chemicals [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2020, 58(5):389-400.
- [41] Nuzhdin A L, Dybtsev D N, Bryliakov K P, Talsi E P, Fedin V P. Enantioselective chromatographic resolution and one-pot synthesis of enantiomerically pure sulfoxides over a homochiral Zn-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(43):12958-12959.
- [42] Yang C X, Chen Y J, Wang H F, Yan X P. High-performance separation of fullerenes on metal-organic framework MIL-101 (Cr) [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(42):11734-11737.
- [43] Liu S S, Yang C X, Wang S W, Yan X P. Metal-organic frameworks for reverse-phase high-performance liquid chromatography [J]. *The Analyst*, 2012, 137(4):816-818.
- [44] Dai Q, Ma J Q, Ma S Q, Wang S Y, Li L J, Zhu X H, Qiao X Q. Cationic ionic liquids organic ligands based metal-organic frameworks for fabrication of core-shell microspheres for hydrophilic interaction liquid chromatography [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(33):21632-21639.
- [45] Li X Y, Li B, Liu M C, Zhou Y F, Zhang L Y, Qiao X Q. Core-shell metal-organic frameworks as the mixed-mode stationary phase for hydrophilic interaction/reversed-phase chromatography [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10):10320-10327.
- [46] Ahmad R, Wong-Foy A G, Matzger A J. Microporous coordination polymers as selective sorbents for liquid chromatography [J]. *Langmuir*, 2009, 25(20):11977-11979.
- [47] Nuzhdin A L, Shalygin A S, Artiukha E A, Chibiryaev A M, Bukhtiyarova G A, Martyanov O N. HKUST-1 silica aerogel composites: novel materials for the separation of saturated and unsaturated hydrocarbons by conventional liquid chromatography [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(67):62501-62507.
- [48] Yang C X, Liu S S, Wang H F, Wang S W, Yan X P. High-performance liquid chromatographic separation of position isomers using metal-organic framework MIL-53 (Al) as the stationary phase [J]. *The Analyst*, 2012, 137(1):133-139.
- [49] Fu Y Y, Yang C X, Yan X P. Control of the coordination status of the open metal sites in metal-organic frameworks for high performance separation of polar compounds [J]. *Langmuir*, 2012, 28(17):6794-6802.
- [50] Alaerts L, Kirschhock C, Maes M, van der Veen M, Finsy V, Depla A, Martens J, Baron G, Jacobs P, Denayer J, De Vos D. Selective adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene with the microporous vanadium (IV) terephthalate MIL-47 [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(23):4371-4375.
- [51] Fu Y Y, Yang C X, Yan X P. Fabrication of ZIF-8@ SiO₂ core-shell microspheres as the stationary phase for high-performance liquid chromatography [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(40):13484-13491.
- [52] Alaerts L, Maes M, Giebelier L, Jacobs P A, Martens J A, Denayer J F, Kirschhock C E, De Vos D E. Selective adsorption and separation of ortho-substituted alkylaromatics with the microporous aluminum terephthalate MIL-53 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(43):14170-14178.
- [53] Alaerts L, Maes M, Jacobs P A, Denayer J F M, De Vos D E. Activation of the metal-organic framework MIL-47 for selective adsorption of xylenes and other difunctionalized aromatics [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(20):2979-2985.
- [54] Yan Z M, Zhang W M, Gao J, Lin Y F, Li J R, Lin Z A, Zhang L. Reverse-phase high performance liquid chromatography separation of positional isomers on a MIL-53 (Fe) packed column [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(50):40094-40102.
- [55] De Malsche W, van der Perre S, Silverans S, Maes M, De Vos D E, Lynen F, Denayer J F M. Unusual pressure-temperature dependency in the capillary liquid chromatographic separation of C₈ alkylaromatics on the MIL-53 (Al) metal-organic framework [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 162:1-5.
- [56] Li X L, Wang J H, Bai N N, Zhang X R, Han X, Silva I, Morris C G, Xu S J, Wilary D M, Sun Y Y, Cheng Y Q, Murray C A, Tang C C, Frogley M D,

- Cinque G, Lowe T, Zhang H F, Ramirez-Cuesta A J, Thomas K M, Bolton L W, Yang S H, Schröder M. Refinement of pore size at sub-angstrom precision in robust metal-organic frameworks for separation of xylenes[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4280.
- [57] Chen S, Li X X, Feng F, Li S M, Han J H, Jia Z Y, Shu L, Somsundaran P, Li J R. Highly efficient high-performance liquid chromatographic separation of xylene isomers and phthalate acid esters on a homemade DUT-67(Zr) packed column[J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(12):2528-2535.
- [58] Li S J, Peng B, Wang S Y. Establishment of adsorption isotherms of m- and p-cresols in chromatographic process with aluminum terephthalate metal-organic framework as stationary phase[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1611:460599.
- [59] Isaeva V I, Saifutdinov B R, Chernyshev V V, Vergun V V, Kapustin G I, Kurnysheva Y P, Ilyin M M, Kustov L M. Impact of the preparation procedure on the performance of the microporous HKUST-1 metal-organic framework in the liquid-phase separation of aromatic compounds[J]. *Molecules*, 2020, 25(11):2648.
- [60] Aqel A, Alkatheri N, Ghfar A, Alsubhi A M, ALOthman Z A, Badjah-Hadj-ahmed A Y. Preparation of value-added metal-organic frameworks for high-performance liquid chromatography. Towards green chromatographic columns [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1638:461857.
- [61] Ahmed A, Skinley K, Herodotou S, Zhang H F. Core-shell microspheres with porous nanostructured shells for liquid chromatography [J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(1):99-124.
- [62] Zhang X Q, Han Q, Ding M Y. One-pot synthesis of UiO-66@SiO₂ shell-core microspheres as stationary phase for high performance liquid chromatography[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(2):1043-1050.
- [63] Peristy A, Nesterenko P N, Das A, D'Alessandro D M, Hilder E F, Arrua R D. Flow-dependent separation selectivity for organic molecules on metal-organic frameworks containing adsorbents [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(30):5301-5304.
- [64] Arrua R D, Peristy A, Nesterenko P N, Das A, D'Alessandro D M, Hilder E F. UiO-66@SiO₂ core-shell microparticles as stationary phases for the separation of small organic molecules[J]. *The Analyst*, 2017, 142(3):517-524.
- [65] Gao B X, Huang M H, Zhang Z G, Yang Q W, Su B G, Yang Y W, Ren Q L, Bao Z B. Hybridization of metal-organic framework and monodisperse spherical silica for chromatographic separation of xylene isomers [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(4):818-826.
- [66] Wei Q H, Lian C J, Su H J, Gao D N, Wang S D. Composite of ZIF-8 and totally porous silica gel for HPLC stationary phase [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 288:109574.
- [67] Ehrling S, Kutzscher C, Freund P, Müller P, Senkovska I, Kaskel S. MOF@SiO₂ core-shell composites as stationary phase in high performance liquid chromatography [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 263:268-274.
- [68] Qu Q S, Xuan H, Zhang K H, Chen X M, Ding Y, Feng S J, Xu Q. Core-shell silica particles with dendritic pore channels impregnated with zeolite imidazolate framework-8 for high performance liquid chromatography separation [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1505:63-68.
- [69] Qu Q S, Si Y, Xuan H, Zhang K H, Chen X M, Ding Y, Feng S J, Yu H Q. A nanocrystalline metal organic framework confined in the fibrous pores of core-shell silica particles for improved HPLC separation [J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184(10):4099-4106.
- [70] Liu M C, Jing Y Y, Zhang L, Zhou Y F, Yan H Y, Song Y L, Qiao X Q. MOF-74@SiO₂ core-shell stationary phase: Preparation and its applications for mixed-mode chromatographic separation[J]. *Journal of Chromatography B*, 2021, 1163:122506.
- [71] Si T T, Ma J L, Lu X F, Wang L C, Liang X J, Wang S. Core-shell metal-organic frameworks as the stationary phase for hydrophilic interaction liquid chromatography [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(1):351-356.
- [72] Si T T, Wang L C, Lu X F, Liang X J, Wang S, Guo Y. An alternative approach for the preparation of a core-shell bimetallic central metal-organic framework as a hydrophilic interaction liquid chromatography stationary phase[J]. *The Analyst*, 2020, 145(11):3851-3856.
- [73] Si T T, Liang X J, Lu X F, Wang L C, Wang S, Guo Y. 2D metal-organic framework nanosheets-assembled core-shell composite material as stationary phase for hydrophilic interaction liquid chromatography [J]. *Talanta*, 2021, 222:121603.
- [74] Si T T, Wang S, Zhang H X, Wang L C, Lu X F,

- Liang X J, Guo Y. Design and evaluation of novel MOF-polymer core-shell composite as mixed-mode stationary phase for high performance liquid chromatography [J]. *Microchimica Acta*, 2021, 188 (3):1-9.
- [75] Si T T, Lu X F, Zhang H X, Liang X J, Wang S, Guo Y. A new strategy for the preparation of core-shell MOF/polymer composite material as the mixed-mode stationary phase for hydrophilic interaction/reversed-phase chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1143:181-188.
- [76] 吴婷, 蒋彩云, 刘家勋, 陈宝宏, 王玉萍. 温敏性整体柱的制备及应用研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2019, 31(11):1849-1857. [WU Ting, JIANG Cai-yun, LIU Jia-xun, CHEN Bao-hong, WANG Yu-ping. Research progress on preparation and application of thermo-sensitive monolithic columns [J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(11):1849-1857.]
- [77] Fu Y Y, Yang C X, Yan X P. Incorporation of metal-organic framework UiO-66 into porous polymer monoliths to enhance the liquid chromatographic separation of small molecules [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(64):7162-7164.
- [78] Yang S C, Ye F G, Lv Q, Zhang C, Shen S F, Zhao S L. Incorporation of metal-organic framework HKUST-1 into porous polymer monolithic capillary columns to enhance the chromatographic separation of small molecules[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1360:143-149.
- [79] Yusuf K, Badjah-Hadj-ahmed A Y, Aqel A, ALOthman Z A. Monolithic metal-organic framework MIL-53(Al)-polymethacrylate composite column for the reversed-phase capillary liquid chromatography separation of small aromatics[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(5):880-888.
- [80] Yang S, Ye F, Zhang C, Shen S, Zhao S. *In situ* synthesis of metal-organic frameworks in a porous polymer monolith as the stationary phase for capillary liquid chromatography [J]. *The Analyst*, 2015, 140 (8):2755-2761.
- [81] Pérez-Cejuela H M, Carrasco-Correa E J, Shahat A, Simó-Alfonso E F, Herrero-Martínez J M. Incorporation of metal-organic framework amino-modified MIL-101 into glycidyl methacrylate monoliths for nano LC separation[J]. *Journal of Separation Science*, 2019, 42 (4):834-842.
- [82] Ding M, Yang L, Zeng J, Yan X, Wang Q. Orderly MOF-assembled hybrid monolithic stationary phases for nano-flow HPLC[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92 (24):15757-15765.
- [83] 袁宝燕, 余云艳, 张鹏, 吕云, 田春容, 章俊辉, 谢生明, 袁黎明. 手性金属-有机骨架化合物 $[\text{Ni}(L)(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在高效液相色谱手性固定相中的应用[J]. *分析科学学报*, 2019, 35(5):557-561. [YUAN Bao-yan, YU Yun-yan, ZHANG Peng, LV Yun, TIAN Chun-rong, ZHANG Jun-hui, XIE Sheng-ming, YUAN Li-ming. Application of chiral metal-organic frameworks $[\text{Ni}(L)(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ as chiral stationary phase in high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Analytical Science*, 2019, 35(5):557-561.]
- [84] Yu Y, Xu N, Zhang J, Wang B, Xie S, Yuan L. Chiral metal-organic framework d-his-ZIF-8 @ SiO_2 core-shell microspheres used for HPLC enantioseparations [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(14):16903-16911.
- [85] Bhattacharjee S, Khan M, Li X F, Zhu Q L, Wu X T. Recent progress in asymmetric catalysis and chromatographic separation by chiral metal-organic frameworks[J]. *Catalysts*, 2018, 8(3):120.
- [86] Yu Y Y, Yuan B Y, Hu C, Fu N, Xu N Y, Zhang J H, Wang B J, Xie S M, Yuan L M. Homochiral metal-organic framework $[\text{Co}(L)(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ used for separation of racemates in high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2021, 59(4):355-360.
- [87] Corella-Ochoa M N, Tapia J B, Rubin H N, Lillo V, González-Cobos J, Núñez-Rico J L, Balestra S R G, Almora-Barrios N, Lledós M, Güell-Bara A, Cabezas-Giménez J, Escudero-Adán E C, Vidal-Ferran A, Calero S, Reynolds M, Martí-Gastaldo C, Galán-Mascarós J R. Homochiral metal-organic frameworks for enantioselective separations in liquid chromatography [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(36):14306-14316.
- [88] Jiang H, Yang K W, Zhao X X, Zhang W Q, Liu Y, Jiang J W, Cui Y. Highly stable Zr(IV)-based metal-organic frameworks for chiral separation in reversed-phase liquid chromatography [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(1):390-398.
- [89] Li Z T, Mao Z K, Zhou W, Chen Z L. γ -Cyclodextrin metal-organic framework supported by polydopamine as stationary phases for electrochromatographic

- enantioseparation[J]. *Talanta*, 2020, 218:121160.
- [90] Wang C J, Zhang L, Li X L, Yu A, Zhang S S. Controlled fabrication of core-shell silica@chiral metal-organic framework for significant improvement chromatographic separation of enantiomers [J]. *Talanta*, 2020, 218:121155.
- [91] Yuan B Y, Li L, Yu Y Y, Xu N Y, Fu N, Zhang J H, Zhang M, Wang B J, Xie S M, Yuan L M. Chiral metal-organic framework [$\text{Co}_2(\text{D-cam})_2(\text{TMDP}_y)$]@ SiO_2 core-shell microspheres for HPLC separation[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 161:105815.
- [92] Kou W T, Yang C X, Yan X P. Post-synthetic modification of metal-organic frameworks for chiral gas chromatography[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(37):17861-17866.
- [93] Menezes T, Santos K, Franceschi E, Borges G, Dariva C, Egues S, Conto J, Santana C. Synthesis of the chiral stationary phase based on functionalized ZIF-8 with amylose carbamate [J]. *Journal of Materials Research*, 2020, 35(21):2936-2949.
- [94] Wang T T, Wang Y, Zhang Y L, Cheng Y H, Ye J N, Chu Q C, Cheng G F. Rapid preparation and evaluation of chiral open-tubular columns supported with bovine serum album and zeolite imidazolate framework-8 for mini-capillary electrochromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1625:461284.
- [95] El-Hankari S, Huo J, Ahmed A, Zhang H F, Bradshaw D. Surface etching of HKUST-1 promoted via supramolecular interactions for chromatography [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(33):13479-13485.
- [96] Ji B A, Yi G Y, Zhang K L, Zhang Y H, Gui Y Q, Gao D, Zeng J, Wang L J, Xia Z N, Fu Q F. Nanoscale hierarchically micro- and mesoporous metal-organic frameworks for high-resolution and high-efficiency capillary electrochromatographic separation [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(23):15655-15662.
- [97] Geng Z M, Song Q Q, Yu B, Cong H L. Using ZIF-8 as stationary phase for capillary electrophoresis separation of proteins [J]. *Talanta*, 2018, 188:493-498.

声明

本刊许可中国学术期刊(光盘版)等数字化传播的声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)、超星全文"域出版"期刊、《中文科技期刊数据库》、《中国终身教育学术研究数据库》和《万方数据-数字化期刊群》在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明。