

核壳复合材料 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 用于 高效液相色谱分离位置异构体

郭萍, 许娜艳, 陈吉楷, 章俊辉, 王帮进*, 谢生明*, 袁黎明

(云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 该文通过在金属-有机骨架材料(MOF) $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 表面原位生长共价有机骨架材料(COF)TPA-COF, 制备了核壳复合材料(MOF@COF) $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$, 采用X-射线粉末衍射(PXRD)、红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)等手段对该复合材料进行表征, 并将其作为固定相成功制备了 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱填充柱(25 cm long $\times$ 2.1 mm i. d.). 在正相(正己烷-异丙醇(9:1))、反相(甲醇-水(9:1))高效液相色谱(HPLC)条件下, 考察了该柱对一系列位置异构体的分离性能。结果表明, 该柱在较低的背景压力(60~100 kPa)下对9种位置异构体(溴硝基苯、硝基苯胺、氯苯酚、二硝基苯、碘苯胺、溴苯胺、苯二胺、甲苯胺和氯苯胺)表现出较好的分离能力, 其中溴硝基苯、硝基苯胺和二硝基苯能达到基线分离, 且最大分离度(R_s)为9.71。在反相HPLC条件下, 邻-溴硝基苯、间-硝基苯胺和邻-氯苯酚的柱效分别为18 424、19 053、12 954 plates $\cdot\text{m}^{-1}$ 。以溴硝基苯为分析物, 在正相HPLC条件下, 考察了该柱的重现性和稳定性。该柱通过5次重复进样(第50次、第100次、第150次、第200次、第250次), 溴硝基苯保留时间和峰面积的相对标准偏差(RSD)分别为0.29%和0.89%, 表明所制备的色谱柱具有较好的重现性和稳定性。核壳复合材料 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 作为一种新型的HPLC固定相用于位置异构体分离具有良好的应用前景。

关键词: 核壳复合材料; 位置异构体; 高效液相色谱; 固定相; 分离

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1004-4957(2022)05-0731-08

Separation of Positional Isomers Using Core-shell Composite $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ Column with High Performance Liquid Chromatography

GUO Ping, XU Na-yan, CHEN Ji-kai, ZHANG Jun-hui, WANG Bang-jin*,
XIE Sheng-ming*, YUAN Li-ming

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: In this work, a core-shell MOF@COF composite, $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ was prepared by immobilizing the COF (TPA-COF) crystals on the surface of MOF ($\text{NH}_2\text{-MIL-125}$) particles through in-situ growth approach. The $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ composite was characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electronic microscopy (SEM). An HPLC column (25 cm long $\times$ 2.1 mm i. d.) was successfully prepared with $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ composite as stationary phase. Under normal-phase (*n*-hexane-isopropanol (9:1, volume ratio)) and reverse-phase (methanol-water (9:1, volume ratio)) high performance liquid chromatographic (HPLC) conditions, the separation performance of this column for a series of positional isomers was investigated. The experimental results showed that the $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ packed column exhibited a good separation performance toward 9 positional isomers, i. e. bromonitrobenzene, nitroaniline, chlorophenol, binitrobenzene, iodoaniline, bromaniline, phenylenediamine, toluidine and chloroaniline under a low column backpressure (60-100 kPa), among which bromonitroaniline, nitroaniline and dinitrobenzene could reach the baseline separation on this column, and the highest resolution (R_s) was 9.71.

收稿日期: 2021-09-14; 修回日期: 2021-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21964021, 21765025, 22064020); 云南省科技计划资助项目(2019FB011)

* 通讯作者: 王帮进, 实验师, 研究方向: 手性识别材料, E-mail: wangbangjin711@163.com

谢生明, 教授, 研究方向: 手性分离材料和色谱手性固定相, E-mail: xieshengming_2006@163.com

Under reverse-phase HPLC condition, the column efficiencies of *o*-bromonitrobenzene, *m*-nitroaniline and *o*-chlorophenol were 18 424 plates $\cdot$ m $^{-1}$, 19 053 plates $\cdot$ m $^{-1}$ and 12 954 plates $\cdot$ m $^{-1}$, respectively. Under normal-phase HPLC condition, the reproducibility and stability of this column was investigated using bromonitrobenzene as the analyte. The relative standard deviations (RSD) for retention time and peak area of bromonitrobenzene for five repeated injections (50th injection, 100th injection, 150th injection, 200th injection, and 250th injection, respectively) were 0.29% and 0.89%, respectively. The retention time, selectivity and separation performance of bromonitrobenzene on this column did not change obviously, indicating that the prepared NH₂-MIL-125@TPA-COF packed column exhibited good reproducibility and stability for HPLC separation of positional isomers. The results indicated that the core-shell composite NH₂-MIL-125@TPA-COF as a new type of HPLC stationary phase has a good application prospect in the separation of positional isomers.

Key words: core-shell composites; positional isomers; high performance liquid chromatography; stationary phase; separation

高效液相色谱法(HPLC)因分析速度快、操作简便、灵敏度高、重现性好和适用范围广等优点,在定性定量分析的各个领域得到了广泛应用^[1-3]。色谱固定相是色谱技术发展的核心,因此开发新型功能材料作为色谱固定相具有十分重要的意义。金属-有机骨架材料(MOF)是由有机配体和金属离子/簇形成的具有二维或三维拓扑结构的新型多孔晶体配位聚合物,具有易于修饰、结构多样、比表面积大、孔道可调控和良好的化学稳定性等优点^[4-6]。共价有机骨架材料(COF)是通过共价键连接的具有无限延伸框架结构的新型有机多孔晶体材料,具有大的比表面积、超低密度、均一可调的孔道、易于调控的结构和高化学稳定性等特点^[7-9]。MOF和COF材料凭借优异的性能,在气体吸附、储存与分离、催化、传感、光电等方面有着广泛应用^[10-13]。

近年来,许多课题组开始致力于MOF@COF复合多孔材料的设计和构筑,该复合材料的成功制备对于有效结合MOF和COF的优点具有重要意义^[14]。典型的应用是将MOF@COF用于复合膜的制备,例如,Fu等^[15]报道了一种COF@MOF(COF-300@ZIF-8)复合膜,与单独的COF和MOF膜相比,该复合膜对H₂/CO₂气体混合物表现出更高的分离选择性。此外,许多核壳MOF@COF混合材料已被成功制备并应用于光催化,如NH₂-MIL-68@TPA-COF^[16]、NH₂-MIL-125@COF-LZU1^[17]和NH₂-UiO-66/TPPA-1-COF^[18]。但目前将核壳MOF@COF复合材料作为HPLC固定相分离化合物的研究尚未见报道。

本文根据文献^[16]在合成的MOF NH₂-MIL-125表面原位生长COF TPA-COF,制备了核壳复合材料NH₂-MIL-125@TPA-COF。通过X-射线粉末衍射(PXRD)、红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)等手段对合成的材料进行表征。将制备的NH₂-MIL-125@TPA-COF核壳复合材料用作HPLC固定相分离一系列位置异构体,并考察了该色谱柱的重现性。9种位置异构体(溴硝基苯、硝基苯胺、氯苯酚、二硝基苯、碘苯胺、苯二胺、甲苯胺和氯苯胺)在NH₂-MIL-125@TPA-COF柱上得到了较好的分离,表明新型核壳MOF@COF复合材料作为固定相在HPLC领域具有良好的应用前景。本研究为开发新型HPLC固定相开辟了一条新的途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-氨基对苯二甲酸(98%)购于上海麦克林生化科技有限公司;钛酸四异丙酯(98%)购于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;三(4-氨基苯基)胺(TAPA, 98%)、三(4-甲酰基苯基)胺(TFPA, 97%)均购于上海阿达玛斯试剂有限公司;1, 2-二氯苯(*o*-DCB, 99%)购于北京伊诺凯科技有限公司;冰乙酸和二氯甲烷购于天津市风船化学试剂科技有限公司;N, N-二甲基甲酰胺(DMF)购于成都市科隆化学有限公司;丙酮、无水乙醇、甲醇、正己烷和异丙醇均购自广东光华科技有限公司;超纯水由ELGA LabWater纯水机提供;位置异构体均购于上海Adamas-beta、Aladdin试剂公司。所有药品和试剂均为分析纯。

采用配有EC 2006型色谱工作站的230 II 高效液相色谱仪(大连依利特分析仪器有限公司)进行色谱分离实验;高压匀浆装柱机(深圳市正大流体机电设备有限公司);液相色谱空柱(25 cm long $\times$ 2.1 mm

i. d., 美国 Alltech 公司); 利用 D/max-3B X-射线粉末衍射仪(PXRD, 日本 Rigaku 公司)、S-3000N 型扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi Science Systems 公司)和傅里叶变换红外光谱(FTIR, 美国 WI 公司)对合成的材料进行表征; 科伟 DZF 型真空干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司)。

1.2 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的合成

参照文献^[19]合成 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$: 在 100 mL 不锈钢反应釜聚四氟乙烯内衬中加入 2.7 g 2-氨基对苯二甲酸与 1.3 mL 钛酸四异丙酯, 然后加入 5 mL 甲醇与 45 mL N, N-二甲基甲酰胺, 搅拌 30 min 后, 在 150 °C 下反应 3 d, 冷却至室温后离心收集产物, 用甲醇洗涤数次, 在 60 °C 下烘干得淡黄色粉末。

1.3 TPA-COF 的合成

参照文献^[20]合成 TPA-COF: 在 10 mL 耐热玻璃管中依次加入 TAPA (5 mg, 0.017 mmol)、TFPA (5 mg, 0.015 mmol) 和 *o*-DCB/乙醇(体积比 4 : 1, 1.5 mL), 超声 5 min 后, 加入 0.06 mL 3 mol/L 乙酸。将耐热玻璃管置于液氮浴中快速冷冻, 重复冷冻-脱气-解冻过程 3 次, 然后在 120 °C 下反应 3 d。冷却至室温后离心收集黄色沉淀, 依次用无水乙醇、无水丙酮和无水二氯甲烷、无水甲醇洗涤, 产物在 120 °C 下真空干燥 12 h, 最后得到深黄色粉末。

1.4 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 的合成

参照文献^[16]合成 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(CHO)}$: 称取合成的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (0.8 g), 超声分散于 25 mL 无水乙醇中, 得 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 乙醇分散液。在 100 mL 圆底烧瓶中分别加入 10 mL $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 乙醇分散液、60 mg TFPA 和 20 mL *o*-DCB/乙醇(体积比 1 : 1)。将得到的混合物超声处理 5 min, 加入 1 mL 3 mol/L 乙酸溶液。最后将混合物脱气并在 80 °C 下搅拌 1 d, 冷却至室温后将产物离心收集淡黄色粉末, 用乙醇洗涤产物 3 次, 在 60 °C 下干燥即得。

参考文献^[16]制备核壳复合材料 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$: 将 0.633 5 g 的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(CHO)}$ 、50 mg 的 TFPA、50 mg 的 TAPA 以及 50 mL *o*-DCB/乙醇(4 : 1)加入到 100 mL 小烧杯中。将混合物超声 5 min 后加入到 100 mL 溶剂存储瓶中, 然后迅速加入 1 mL 3 mol/L 乙酸。将混合物在液氮浴中快速冷冻, 经过冷冻-解冻-脱气 3 次循环后密封, 在 110 °C 下加热 2 d。离心收集棕色沉淀物, 依次用无水乙醇、无水丙酮、无水二氯甲烷、无水甲醇进行洗涤, 产物在 120 °C 下真空干燥 12 h, 得到棕色粉末。其合成过程如图 1 所示。

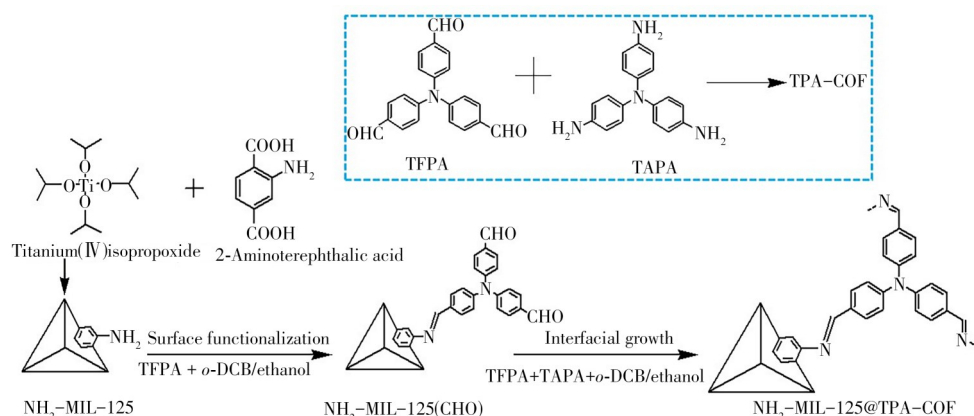


图 1 核壳复合材料 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 的合成路线

Fig. 1 Schematic illustration for the synthesis of $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ core-shell composite

1.5 核壳复合材料 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱的制备

将合成的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 用作固定相, 采用高压匀浆法填装色谱柱。具体步骤如下: 在 50 mL 小烧杯中加入 1.2 g $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$, 然后加入 36 mL 正己烷-异丙醇混合液(体积比 9 : 1, 下同)配成悬浮液, 超声 5 min, 将该悬浮液迅速倒入匀浆罐中, 再以正己烷-异丙醇(9 : 1)为顶替液。将氮气的压力调为 40 MPa, 压 5 min 后, 将压力缓慢调至 25 MPa, 再压 30 min。最后, 将制备的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱用正己烷-异丙醇(9 : 1)作为流动相在 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速下冲洗 2 h, 基线平稳后进行色谱分离实验。

1.6 色谱分离条件与性能评价参数

用色谱纯的正己烷-异丙醇(9:1)混合溶剂溶解位置异构体样品,分别以正己烷-异丙醇(9:1)、甲醇-水(9:1)作为正相、反相流动相,配制前的正己烷、异丙醇和甲醇先用 0.45 μm 有机滤膜过滤再超声脱气;流速为 0.1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;紫外检测器波长为 254 nm;柱温为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用保留因子(k)、分离因子(α)、分离度(R_s)、吉布斯自由能变化(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)等参数评价 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱的分离性能,根据文献报道计算相关色谱参数^[7-8]。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

$\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 核壳复合材料是以 MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 为核,TPA-COF 为壳,通过原位生长策略在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 表面生长 TPA-COF。采用 PXRD、FTIR 和 SEM 对合成的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 、TPA-COF、 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 分别进行表征。

对合成的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 、中间产物 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(CHO)}$ 及核壳复合材料 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 进行了 PXRD 表征(见图 2A)。由图可见, $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的衍射峰位置与强度和单晶数据模拟的 PXRD 谱图吻合较好,说明成功合成了 MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 。对比中间产物 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(CHO)}$ 与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的 PXRD 图谱,衍射峰的位置未发生明显变化,表明 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(CHO)}$ 保持了原 MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的骨架结构和晶体形态。对比 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(CHO)}$ 、TPA-COF 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 的 PXRD 谱图,核壳复合材料 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 的 PXRD 谱图中同时存在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(CHO)}$ 和 TPA-COF 的主要衍射峰,表明合成的复合材料既保持了 MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的晶体结构,同时在其表面成功生长了 TPA-COF。

采用 FTIR 对合成的材料进行表征(见图 2B)。在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 的 FTIR 谱图中, 3 427 cm^{-1} 处是 -NH_2 伸缩振动所产生的特征吸收峰, 1 624 cm^{-1} 处为苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 弯曲振动所产生的吸收峰, 470 ~ 770 cm^{-1} 区域为 O-Ti-O 振动所产生的吸收峰,表明成功合成了 MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 。 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(CHO)}$ 的 FTIR 谱图中,在 1 693 cm^{-1} 处出现 -CHO 的特征吸收峰,其他吸收峰基本保持不变,表明中间产物 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(CHO)}$ 成功合成。在 TPA-COF 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 的 FTIR 谱图中, 1 621 cm^{-1} 是亚胺键($\text{C}=\text{N}$)所产生的吸收峰,表明通过席夫碱缩合反应成功构筑了 TPA-COF 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 核壳复合材料。然而,相对于上述 2 种材料, $\text{NH}_2\text{-MIL-125(CHO)}$ 中的 $\text{C}=\text{N}$ 含量较低;其在 1 621 cm^{-1} 处的吸收峰与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 在 1 624 cm^{-1} 处的特征峰出现重叠。

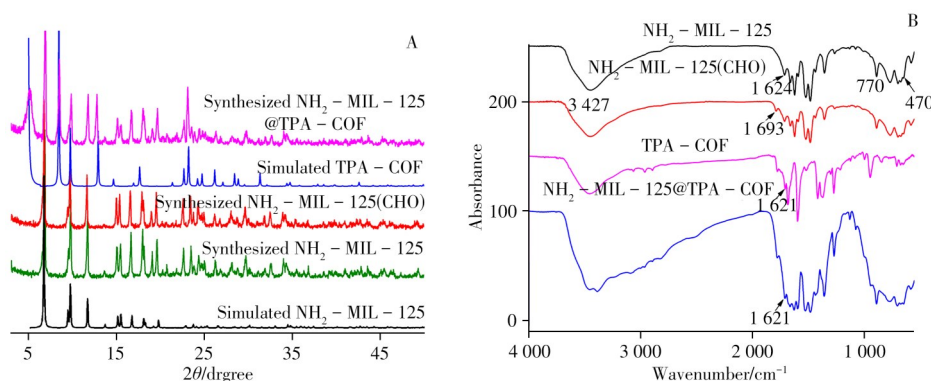
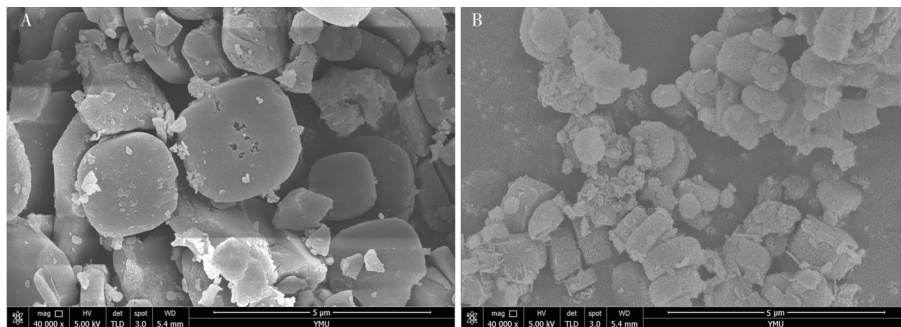


图2 实验合成材料以及模拟的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 和 TPA-COF 的 PXRD 图(A); 不同合成材料的 FTIR 图谱(B)

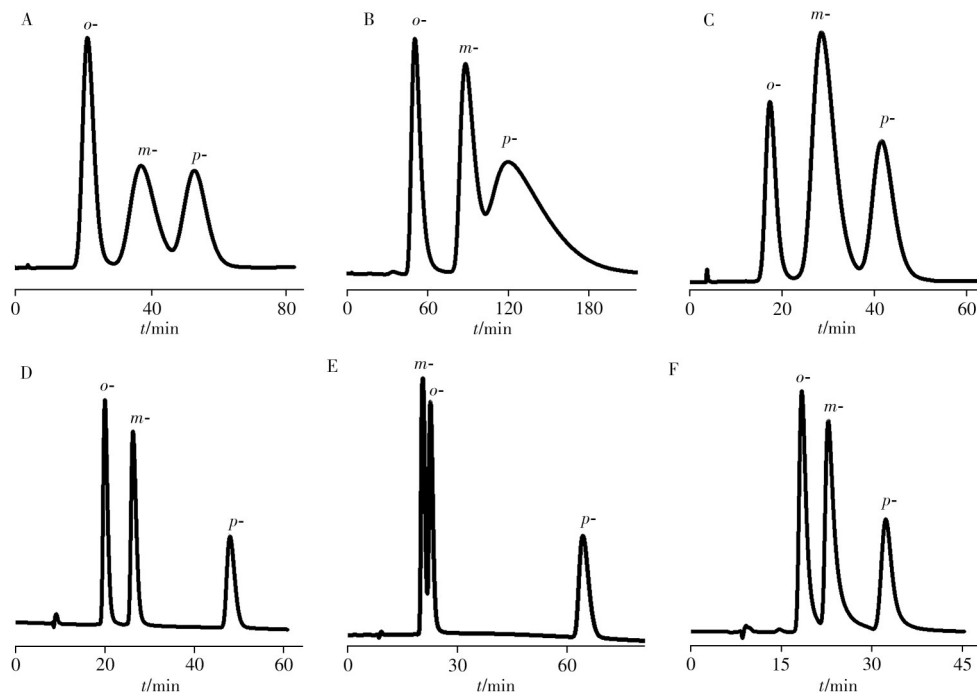
Fig. 2 PXRD spectra of synthesized materials, simulated $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ and TPA-COF(A); FTIR spectra of different synthesized materials(B)

通过 SEM 对合成的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 进行了表征。如图 3 所示, $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 晶体表面光滑,而 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 表面粗糙,并出现明显的 TPA-COF 层,进一步证明成功合成了核壳复合材料 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 。

图3 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (A)与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ (B)的扫描电镜图Fig. 3 SEM images of $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (A) and $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ (B)

2.2 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱对位置异构体的分离性能研究

位置异构是有机化学中的普遍现象。二取代苯具有3种位置异构体, 其中许多是化工重要的中间体, 不同异构体具有不同的用途。因此, 有效分离此类位置异构体具有重要意义。然而, 由于位置异构体的物理和化学性质相似, 在分离方面仍具挑战性。为了考察制备的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱的分离性能, 按照“1.6”方法采用不同的流动相对位置异构体进行分离。结果显示, 用正己烷-异丙醇(9:1)、甲醇-水(9:1)两种溶剂为流动相时, 9种位置异构体在具有低柱背压(60~100 kPa)的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱上得到分离。其中, 在正相HPLC条件下, 溴硝基苯、硝基苯胺、氯苯酚、二硝基苯、碘苯胺、溴苯胺、苯二胺、甲苯胺和氯苯胺得到了不同程度的分离。在反相HPLC条件下, 该色谱柱能够有效地分离溴硝基苯、硝基苯胺、氯苯酚和二硝基苯, 其中溴硝基苯、氯苯酚、二硝基苯能达到基线分离, 最大 R_s 为9.71。分离色谱图见图4, 分离结果见表1。结果表明, 该色谱柱在反相条件下对溴硝基苯、硝基苯胺、氯苯酚和二硝基苯表现出更高的柱效、更好的分离效果和更短的分析时间, 例如邻-溴硝基苯、间-硝基苯胺和邻-氯苯酚的柱效分别为18 424、19 053、12 954 $\text{plates}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

图4 典型位置异构体在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱上的色谱分离图Fig. 4 Typical HPLC chromatograms on the $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ column for the separation of positional isomers

A-C: the mobile phase was *n*-hexane-isopropanol(9:1); D-F: the mobile phase was methanol-water(9:1); A, D: bromonitrobenzene(溴硝基苯); B, E: nitroaniline(硝基苯胺); C, F: chlorophenol(氯苯酚)

表1 位置异构体在NH₂-MIL-125@TPA-COF色谱柱上的分离结果
Table 1 Separation of positional isomers on the NH₂-MIL-125@TPA-COF packed column

Isomers	Retention factor (<i>k</i>)			Separation factor (α)		Resolution (R_s)	
	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	α_1	α_2	R_{S1}	R_{S2}
Bromonitrobenzene(溴硝基苯) ^a	2.77	5.57	8.32	2.01	1.50	1.25	0.97
Bromonitrobenzene(溴硝基苯) ^b	2.86	4.08	8.28	1.43	2.03	2.77	6.62
Nitroaniline(硝基苯胺) ^a	7.93	14.58	20.14	1.84	1.38	1.79	0.75
Nitroaniline(硝基苯胺) ^b	2.92	3.33	11.36	1.14	3.41	0.93	9.71
Chlorophenol(氯苯酚) ^a	2.06	4.04	6.35	1.96	1.57	1.68	1.28
Chlorophenol(氯苯酚) ^b	2.53	3.38	5.23	1.34	1.55	1.58	2.75
Dinitrobenzene(二硝基苯) ^a	5.08	9.97	10.94	2.90	1.10	2.75	0.40
Dinitrobenzene(二硝基苯) ^b	2.70	4.23	10.73	1.57	2.54	3.31	8.45
Iodoaniline(碘苯胺) ^a	1.61	3.62	8.85	2.25	2.45	1.61	2.51
Iodoaniline(碘苯胺) ^b	— [*]	—	—	—	—	—	—
Bromaniline(溴苯胺) ^a	1.59	2.96	6.45	1.86	2.17	0.93	1.17
Bromaniline(溴苯胺) ^b	—	—	—	—	—	—	—
Phenylenediamine(苯二胺) ^a	2.28	4.18	15.38	1.84	3.68	1.15	3.00
Phenylenediamine(苯二胺) ^b	—	—	—	—	—	—	—
Toluidine(甲苯胺) ^a	3.00	3.72	4.12	1.24	1.11	1.37	0.91
Toluidine(甲苯胺) ^b	—	—	—	—	—	—	—
Chloroaniline(氯苯胺) ^a	1.57	2.68	5.38	1.71	2.00	1.09	1.70
Chloroaniline(氯苯胺) ^b	—	—	—	—	—	—	—

a: the mobile phase was *n*-hexane – isopropanol(9 : 1); b: the mobile phase was methanol – water(9 : 1); *: represent the positional isomers were unseparated

位置异构体的分离与固定相性质有关。NH₂-MIL-125@TPA-COF固定相与位置异构体之间的作用力主要包括范德华力、氢键、偶极-偶极以及 π - π 相互作用等。位置异构体在NH₂-MIL-125@TPA-COF填充柱上的洗脱顺序受分析物分子的极性、分子大小以及长宽比的影响。例如,在正相色谱条件下,溴硝基苯异构体分子中具有较大极性的硝基(-NO₂)官能团,其分子极性大小(即偶极矩大小)为对位<间位<邻位,但分子长宽比为邻位<间位<对位,洗脱顺序则为邻位<间位<对位(见图4),由此可见异构体的分子长宽比是影响其在该复合材料上出峰顺序的主要因素。如图4所示,硝基苯胺的洗脱顺序也是邻位<间位<对位,其洗脱顺序除了受长宽比的影响,也受取代基之间相互作用的影响,硝基苯胺的邻位-异构体取代基之间易形成分子内氢键,从而也减弱了它与固定相之间的相互作用,导致其在固定相上的保留时间最短。然而,位置异构体的分离还与分析物与固定相之间的疏水作用有关。例如,在反相色谱条件下,硝基苯胺位置异构体的洗脱顺序为间位<邻位<对位,其邻位-和间位-异构体的洗脱顺序与正相色谱条件下的洗脱顺序相反,而溴硝基苯和氯苯酚位置异构体的洗脱顺序与正相条件下一致,为邻位<间位<对位(见图4)。可以看出,在正相和反相色谱条件下,对位-异构体的保留时间最长,表明在两种色谱条件下异构体分子的长宽比均起着主导作用。此外,间-、邻-硝基苯胺和间-、邻-氯苯酚的洗脱顺序与其log*K*_{o/w}值的递增顺序一致(log*K*_{o/w}为正辛醇-水分配系数,间-、邻-硝基苯胺的log*K*_{o/w}值分别为1.37和1.85^[21],邻-、间-氯苯酚的log*K*_{o/w}值分别为2.17和2.50^[22]),表明疏水相互作用可能是影响邻、间位位置异构体分离的主要因素,疏水性更强的异构体分子在NH₂-MIL-125@TPA-COF填充柱上具有更长的保留时间。

2.3 流动相对分离性能的影响

在HPLC中,流动相的组成和比例在分析物保留、选择性和分离方面起着重要的作用。以溴硝基苯、氯苯酚异构体为例,考察了流动相组成对NH₂-MIL-125@TPA-COF色谱柱分离性能的影响。结果表明,流动相的组成显著影响溴硝基苯、氯苯酚异构体在该柱上的保留行为和分离效果(图5)。在正相色谱条件下,两种分析物在该色谱柱上的柱效低、分离效果较差、分析时间长。在反相色谱条件下,该色谱柱对两种分析物表现出高的柱效和分离度,同时缩短了分析时间。该现象可能是由于在反相色谱条件下,流动相对极性较强的溶质分子的洗脱能力增强,从而降低了溶质分子在色谱柱上的峰展宽,提高了柱效和分离效率,缩短了分析时间。上述结果表明,核壳复合材料NH₂-MIL-125@TPA-COF作为一种新型的HPLC固定相用于分离位置异构体具有良好的应用前景。

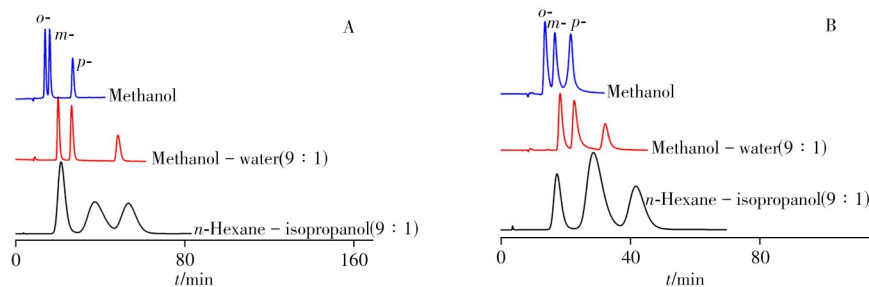


图5 不同流动相条件下溴硝基苯(A)和氯苯酚(B)的HPLC色谱图

Fig. 5 HPLC chromatograms for the separation of bromonitrobenzene(A) and chlorophenol(B) with different mobile phases column temperature: 25 °C; flow rate: 0.1 mL·min⁻¹; UV detection wavelength: 254 nm

2.4 进样量对分离性能的影响

在流速为 0.1 mL·min⁻¹, 柱温为 25 °C, 检测波长为 254 nm 条件下, 以正己烷-异丙醇(9:1)为流动相, 溴硝基苯作为分析物, 考察了不同进样量(1、3、5、7、10 μg)对 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱分离性能的影响。结果表明, 随着进样量的增加, 溴硝基苯的峰面积呈线性增加, 但保留时间和分离效果略有下降。实验选择最佳进样量为 1 μg。

2.5 温度对分离性能的影响

在流速为 0.1 mL·min⁻¹, 检测波长为 254 nm 条件下, 以正己烷-异丙醇(9:1)为流动相, 溴硝基苯为分析物, 考察了柱温(20 ~ 40 °C)对 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 柱分离效果的影响。如图 6A 所示, 随着柱温的升高, 分析物的保留时间和选择性逐渐降低, 说明分析物在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 固定相上的分离过程是放热的。分析物的 Van't Hoff 曲线显示出良好的线性关系(图 6B), 表明与温度相关的分离机制在测试温度范围内保持不变。根据 Van't Hoff 图, 计算出溴硝基苯的 ΔH 、 ΔS 和 ΔG (表 2)。由表 2 可知, 溴硝基苯的 ΔG 值为负值, 表明分析物从流动相到 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 固定相的转移是一个热力学自发过程。

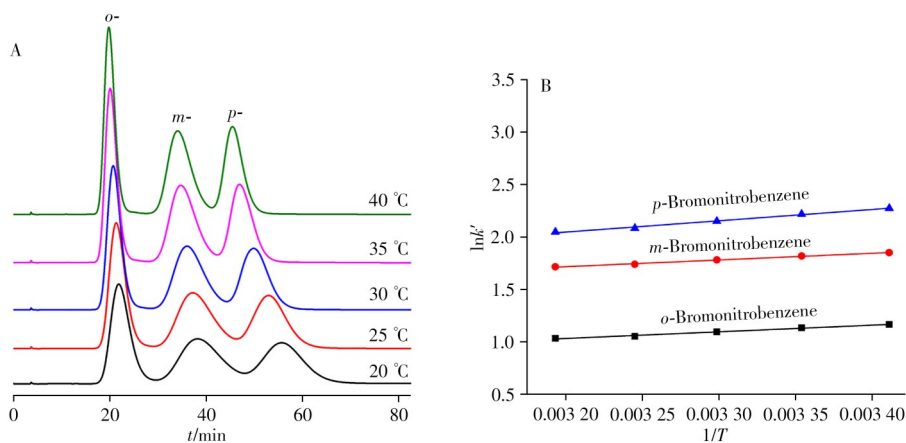
图6 不同温度下溴硝基苯在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱上的分离谱图(A)与 Van't Hoff 曲线(B)

Fig. 6 HPLC chromatograms(A) and Van't Hoff plots(B) on the $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ column for the separation of bromonitrobenzene at different temperatures

表2 HPLC分离溴硝基苯的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG (25 °C)和 r^2 值Table 2 Values of ΔH , ΔS , ΔG (25 °C) and r^2 for the HPLC separation of bromonitrobenzene

Analyte	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	r^2
<i>o</i> -Bromonitrobenzene	-5.27 ± 0.29	-3.39 ± 0.83	-4.04 ± 0.29	0.993 8
<i>m</i> -Bromonitrobenzene	-5.23 ± 0.24	-4.13 ± 0.91	-5.73 ± 0.24	0.991 3
<i>p</i> -Bromonitrobenzene	-8.96 ± 0.44	-7.51 ± 1.41	-6.72 ± 0.44	0.992 8

2.6 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱的重现性

在流速为 0.1 mL·min⁻¹, 柱温为 25 °C, 检测波长为 254 nm 条件下, 以正己烷-异丙醇(9:1)为流动相, 溴硝基苯为分析物, 考察了 $\text{NH}_2\text{-MIL-125@TPA-COF}$ 色谱柱的重现性。该柱通过 50 次、100 次、150 次、200 次、250 次连续进样后, 溴硝基苯的分离效果基本保持不变, 其保留时间和峰面积无明显

变化, 5次重复进样得到保留时间和峰面积的相对标准偏差(RSD)分别为0.29%和0.89%, 说明该色谱柱有着较好的重现性。

3 结 论

本文制备了一种MOF@COF核壳复合材料NH₂-MIL-125@TPA-COF作为HPLC固定相, 并对多种位置异构体进行分离性能研究。实验结果表明, 在正相和反相色谱条件下, 所制备的固定相对9种位置异构体表现出较好的分离性能。核壳复合材料MOF@COF不仅结合了MOF与COF的优点, 而且可通过表面修饰加强两种框架材料之间的协同作用, 赋予MOF和COF更优异的性能。因此, 设计和构筑新型MOF@COF核壳复合材料作为新型色谱固定相具有一定的研究意义, 拓展了MOF和COF在HPLC分离领域中的应用。

参考文献:

- [1] Zheng Y C, Wan M J, Zhou J Q, Luo Q R, Gao D, Fu Q F, Zeng J, Zu F J, Wang L J. *J. Chromatogr. A*, **2021**, 1649: 462186.
- [2] Chen J, Peng H J, Zhang Z L, Zhang Z Y, Ni R X, Chen Y P, Chen P, Peng J D. *Talanta*, **2021**, 233: 122524.
- [3] Li X L, Zhang F M, Fan D Q, Cai H C, Gao L, Wang Q H, Hu Y, Li C. *China Meas. Test*(李响丽, 张凤梅, 范多青, 蔡昊城, 高莉, 王庆华, 胡燕, 李超. 中国测试), **2021**, 47(3): 76-81.
- [4] Sun X W, Wang X, Ji W H. *J. Instrum. Anal.*(孙晓玮, 王晓, 纪文华. 分析测试学报), **2020**, 39(7): 935-940.
- [5] Qu Q S, Si Y, Xuan H, Zhang K H, Chen X M, Ding Y, Feng S J, Yu H Q. *Microchim. Acta*, **2017**, 184: 4099-4106.
- [6] Li L, Fu S G, Yuan B Y, Xie S M, Yuan L M. *J. Instrum. Anal.*(李丽, 付士国, 袁宝燕, 谢生明, 袁黎明. 分析测试学报), **2017**, 36(12): 1439-1444.
- [7] Guo P, Yuan B Y, Yu Y Y, Zhang J H, Wang B J, Xie S M, Yuan L M. *Microchim. Acta*, **2021**, 188: 292.
- [8] Xu N Y, Guo P, Chen J K, Zhang J H, Wang B J, Xie S M, Yuan L M. *Talanta*, **2021**, 235: 122754.
- [9] Yu Y Y, Yuan B Y, Xu N Y, Zhang J H, Fu N, Xie S M, Yuan L M. *J. Instrum. Anal.*(余云艳, 袁宝燕, 许娜艳, 章俊辉, 富楠, 谢生明, 袁黎明. 分析测试学报), **2020**, 39(2): 167-173.
- [10] Heinke L, Tu M, Wannapaiboon S, Fischer R A, Wöll C. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2015**, 216: 200-215.
- [11] Lee J, Farha O K, Roberts J, Scheidt K A, Nguyen S T, Hupp J T. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38(5): 1450-1459.
- [12] Lohse M S, Bein T. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(33): 1705553.
- [13] Li Y S, Chen W B, Xing G L, Jiang D L, Chen L. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49: 2852-2868.
- [14] Zhang H W, Zhu Q Q, Yuan R R, He H M. *Sens. Actuators B*, **2021**, 329: 129144.
- [15] Fu J R, Das S, Xing G L, Ben T, Valtchev V, Qiu S L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(24): 7673-7680.
- [16] Peng Y W, Zhao M T, Chen B, Zhang Z C, Huang Y, Dai F N, Lai Z C, Cui X Y, Tan C L, Zhang H. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(3): 1705454.
- [17] Sun D R, Jang S W, Yim S J, Ye L, Kim D P. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(13): 1707110.
- [18] Zhang F M, Sheng J L, Yang Z D, Sun X J, Tang H L, Lu M, Dong H, Shen F C, Liu J, Lan Y Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57: 12106-12110.
- [19] Zhang L L, Xu C, Chen Y T, Zhang W. *Acta Sci. Circumst.*(张莉莉, 许成, 陈元涛, 张炜. 环境科学学报), **2020**, 40(6): 2055-2065.
- [20] Peng Y W, Huang Y, Zhu Y H, Chen B, Wang L Y, Lai Z C, Zhang Z C, Zhao M T, Tan C L, Yang N L, Shao F W, Han Y, Zhang H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(25): 8698-8704.
- [21] Zhao W J, Hu K, Wang C J, Liang S, Niu B L, He L J, Lu K, Ye B X, Zhang S S. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1223: 72-78.
- [22] Chen Q, Pan F, Zhu J T. *Gansu Sci. Technol.*(陈强, 潘峰, 朱敬涛. 甘肃科技), **2009**, 25(3): 50-51.

(责任编辑: 丁 岩)