2026 年 10 月 色 谱 Vol.44 No.10
October 2026 Chinese Journal of Chromatography 1105~1117

专论与综述

DOI: 10.3724/SP.J.1123.2026.01009

手性多孔框架色谱固定相的构筑及应用进展

龙 燊, 陈佳宇, 袁 晨*, 侯贤灯
(四川大学分析测试中心, 四川 成都 610000)

摘要:手性作为自然界的固有属性,深刻昭示了生命体系的复杂性与精密性。鉴于对映异构体在生物体内往往表现出截然不同的药理活性、代谢行为乃至毒理效应,外消旋体的精准分离与痕量分析已成为现代医药研发及高附加值手性中间体生产中的核心环节。在众多分离手段中,手性色谱技术凭借其卓越的分离效率、广阔的适用范围及快速的分析能力,确立了其在对映体拆分领域的主导地位。近年来,以金属-有机框架和共价有机框架为代表的新兴手性多孔框架材料凭借其超高的比表面积、高度有序的孔道结构以及可精准调控的手性微环境,在新型手性固定相的开发中展现出巨大的应用潜力。本综述系统梳理了 2023-2025 年国内学者将手性多孔框架材料应用于高效液相色谱、气相色谱及毛细管电色谱领域的最新研究进展,并对未来的发展趋势进行了展望,期望能激发研究者创新灵感,共同推动手性分离科学向更高维度迈进。

关键词:手性;手性多孔框架材料;手性固定相;手性分离;金属-有机框架;共价有机框架
中图分类号:O658 **文献标识码**:A

Recent progress in constructions and applications of chiral porous framework-based chromatographic stationary phases

LONG Shen, CHEN Jiayu, YUAN Chen*, HOU Xiandeng
(*Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610000, China*)

Abstract: Chirality, as an inherent property of nature, plays a central role in the complexity and precision of biological systems. The stereochemistry of molecules profoundly impacts their pharmacological activities, metabolic pathways, and toxicological effects. Enantiomers, which are mirror-image forms of the same compound, often exhibit significantly different behaviors, making the accurate separation and trace analysis of racemates crucial in modern pharmaceutical research, as well as in the production of high-value chiral intermediates. The precise enantioseparation of compounds has therefore become an essential component of drug development, environmental monitoring, and chemical synthesis. Among various separation methods, chiral chromatography has emerged as the most dominant technique due to its high efficiency, versatility, and rapid analytical capabilities. Conventional chiral stationary phases (CSPs) have been primarily based on materials such as polysaccharides, proteins, and synthetic polymers. However, recent advancements in materials science have led to the development of chiral porous frameworks, particularly metal-organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs), which offer remarkable advantages. These materials feature ultra-high surface areas, well-ordered porous structures, and tunable chiral microenvironments, making them ideal candidates for the next generation of chiral stationary phases in chromatography. This review provides a comprehensive summary of the recent progress made by domestic scholars from 2023 to 2025 on the application of MOFs and COFs in

收稿日期:2026-01-12

* **通信联系人**.Tel:028-85412858,E-mail:yuanchen@scu.edu.cn.

基金项目:国家自然科学基金(22304124);四川省自然科学基金(2024NSFSC1128);四川大学交叉学科创新基金.
Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 22304124); Natural Science Foundation of Sichuan Province, China (No. 2024NSFSC1128); Sichuan University Interdisciplinary Innovation Fund.

chiral separation, specifically in high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography (GC), and capillary electrochromatography (CEC). It begins by discussing the construction strategies for these chiral porous frameworks, highlighting their synthesis and functionalization methods. Next, it focuses on the preparation techniques for incorporating these materials into chromatographic stationary phases, emphasizing the challenges and innovations involved in optimizing their performance. The review then examines the practical applications of MOFs and COFs in the separation of racemates, showcasing their use in the enantioseparation of pharmaceuticals, agrochemicals, and natural products. The separation performance is evaluated based on key metrics such as resolution, selectivity, and enantioselectivity. Comparisons with traditional commercial columns highlight the superior performance of MOF- and COF-based stationary phases, including their higher efficiency, broader selectivity, and better adaptability to a wider range of compounds. Finally, the review discusses the future directions and challenges in the field. These include the need for scalable synthesis methods, enhancing the stability of MOFs and COFs under practical chromatographic conditions, and improving the selectivity of these materials. Future research may also focus on hybrid MOF-COF composites, further functionalization techniques, and the integration of these materials with advanced detection technologies to broaden their applications. Indeed, this review aims to provide an insightful summary of the current state of chiral separation materials, particularly MOFs and COFs, offering a valuable resource for researchers in this field. We hope this work will inspire future innovations, driving the advancement of chiral separation technologies to new levels of precision and efficiency.

Keywords: chirality; chiral porous framework materials; chiral stationary phase; chiral separation; metal-organic framework (MOF); covalent organic framework (COF)

手性是自然界的一种基本属性,其本质在于物体或分子无法与其镜像重合[1]。在生命体系中,手性起着至关重要的作用,许多复杂的生命功能均受到手性系统的调控[2]。例如,绝大多数蛋白质的二级结构呈现右手螺旋特征;值得注意的是,生物体表现出高度的手性均一性(homochirality),如组建天然蛋白质的氨基酸几乎全部为 L-构型,而 D-氨基酸在哺乳动物体内则极为罕见。这种生物环境的手性特征导致对映异构体在体内的药代动力学行为、药理活性及毒理效应往往存在显著差异:通常一种构型(优对映体)具有预期的疗效,而另一种构型(劣对映体)可能无效,甚至引发严重的毒副作用。监管机构的数据有力地佐证了手性药物的重要性:根据美国食品药品监督管理局(FDA)药物评价和研究中心(CDER)的最新报告,2025 年批准上市的 29 个小分子药物中,有 21 个为手性分子[3]。同时,欧洲药品管理局(EMA)也明确规定,手性药物必须阐明单一对映体的有效性与安全性方可获批[4]。鉴于此,外消旋体的高效拆分在医药及生命分析等领域意义重大。在众多分离技术中,基于手性固定相(CSPs)的色谱技术凭借其高选择性、广普适性及成熟的工艺体系,已确立了其作为获取单一对映异构体主导技术的地位。

尽管多糖衍生物、环糊精及大环抗生素等传统手性固定相已在色谱分离中取得了广泛应用,但它们往往受限于无定形的非结晶、柔性结构特征,导致手性识别机理难以在分子水平上被精确阐明。此外,传统材料有限的结构修饰空间也制约了其对特定复杂手性分子的定制化分离能力。相比之下,近年来兴起的以金属-有机框架(MOFs)和共价有机框架(COFs)为代表的手性多孔框架材料,展现出了一定优势。这两类材料不仅具备高的比表面积和

引用本文:龙燊,陈佳宇,袁晨,侯贤灯. 手性多孔框架色谱固定相的构筑及应用进展. 色谱,2026,44(10):1105-1117.
LONG Shen, CHEN Jiayu, YUAN Chen, HOU Xiandeng. Recent progress in constructions and applications of chiral porous framework-based chromatographic stationary phases. Chinese Journal of Chromatography, 2026, 44(10): 1105-1117.

长程有序的孔道结构，更重要的是拥有高度可调的化学环境与明确的晶体结构。这种“所见即所得”的结构特性，使得研究者能够通过理性设计实现对手性微环境的精准构筑，并在分子尺度深入解析主客体相互作用机制。尽管该领域起步较晚，但先驱者们已奠定了坚实的基础（图 1）。

自 2007 年 Vladimir P. Fedin 团队[5]首次将手性 MOF 材料[Zn_2(bdc)(L-lac)(dmf)]·DMF 应用于高效液相色谱（HPLC）并实现手性亚砜的分离以来，该领域的研究迅速升温。在气相色谱（GC）与毛细管电色谱（CEC）方面，袁黎明团队[6,7]做出了开创性贡献：他们于 2011 年首次报道了手性 MOF 涂层开管柱在 GC 中的高分辨分离能力[6]，随后于 2014 年率先探索了同手性螺旋 MOF 在开管毛细管电色谱柱（OT-CEC）中的应用[7]。在 COF 材料方面，严秀平团队[8]于 2016 年报道了原位生长手性 COFs 用于 GC 分离的策略；崔勇团队[9]则在 2018 年实现了 3D 手性亚胺 COFs 的自下而上合成与稳定性优化，并于 2022 年与袁黎明团队[10]合作，开发了具有冠醚基团的 HPLC 和 GC 通用型 COF 固定相。值得注意的是，针对材料形貌控制的难题，王勇团队[11]于 2024 年提出了“自限性动态连接体交换”策略，成功制备了尺寸均一的手性 COF 微球并直接用于超高效液相色谱（UPLC）分离。鉴于该领域的飞速发展，本综述重点梳理了 2023 年至 2025 年间手性 MOFs 与 COFs 在色谱固定相领域的最新研究进展，并对其面临的挑战与未来发展方向进行了展望。

1　手性多孔框架材料的设计思路

独特的手性微环境赋予了手性多孔框架材料优异的手性识别与分离能力。得益于其长程有序的结构特征与高比表面积，研究人员能够实现对材料手性位点密度及微环境的精准调控与设计。从合成方法学的角度来看，手性多孔框架材料的构筑策略主要涵盖直接合成策略、合成后修饰策略（post-synthetic modification，PSM）以及基于非手性结构单元的手性演变[12,13]。

1.1　直接合成策略

直接合成策略是构建手性多孔框架材料最为经典且可靠的方法。该策略的核心在于“自下而上”的组装，即要求合成体系中至少包含一种手性有机前体[14,15]：对于 MOFs，需引入手性配体；而对于 COFs，则需选用手性单体。在此基础上，结合水热法、微波辅助法等适宜的合成工艺，即可直接构筑出具有本征手性的多孔材料。

1.2　合成后修饰策略

作为直接合成法的有力补充，PSM 策略目前已被广泛应用于手性多孔框架材料的构建中[16,17]。该策略的核心思想在于“骨架组装”与“功能化”分步进行：首先制备具有高稳定性和大孔容的非手性多孔骨架，随后利用共价键合或配位作用，将特定的手性功能基团精确锚定在骨架的孔道或表面。这些后置引入的手性位点能够有效地重塑孔道内的化学环境，从而赋予手性多孔框架材料优异的手性识别与分离能力。

1.3　非手性结构单元的手性演变

与合成后修饰法需要在预合成的非手性骨架上进行二次功能化不同，基于非手性前体的原位组装策略试图在材料生成的初始阶段即确立手性结构，从而避免烦琐的后处理步骤。同时，该策略克服了直接使用手性单体面临的成本与合成瓶颈。目前，这一领域主要包含手性诱导（chirality induction）与自发拆分（spontaneous resolution）两条路径。

手性诱导法[18,19]是一种“手性传递”和“手性放

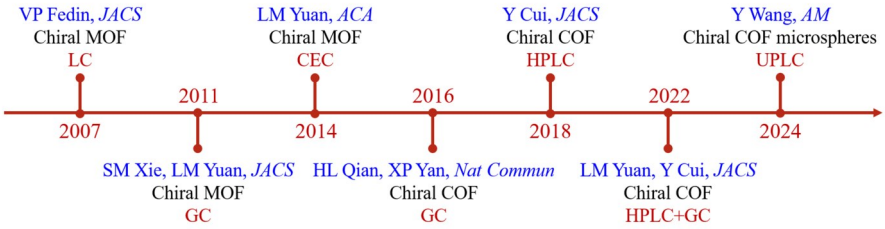


图 1　手性多孔框架材料在手性色谱领域的发展进程

Fig. 1　Development of chiral porous framework materials in chiral chromatography

MOF: metal-organic framework; COF: covalent organic framework; LC: liquid chromatography; GC: gas chromatography; CEC: capillary electrochromatography; HPLC: high performance liquid chromatography; *JACS*: *Journal of the American Chemical Society*; *ACA*: *Analytica Chimica Acta*; *Nat Commun*: *Nature Communications*; *AM*: *Advanced Materials*.

大”的过程：引入的手性诱导剂虽然不像 PSM 中的修饰基团那样成为骨架的一部分，但其在组装过程中通过强相互作用指引非手性单体进行手性排列。理想的诱导剂应廉价且稳定，适用于 MOFs 及 COFs 体系。

更有趣的是，MOFs 材料还表现出独特的自发拆分现象[20,21]。不同于上述所有方法，该过程无需任何手性源（无论是构筑单元还是诱导剂）的参与。非手性配体与金属盐在溶剂热反应中，通过自发的螺旋堆积或空间位阻效应打破对称性，直接生成手性晶体。这种“无中生有”的合成方式展现了配位化学在构筑手性微环境方面的独特魅力。

2 手性多孔框架材料在 HPLC 中的进展

2.1 固定相的制备

手性多孔框架材料凭借其丰富的孔隙结构与可调控的手性微环境，作为新兴的先进分离介质在 CSPs 领域展现出巨大的应用潜力。在这一领域的早期或基础研究中，研究者们主要聚焦于利用材料的本征化学结构来实现手性识别，而相对较少关注材料的宏观形貌对色谱流体力学性能的影响。

然而，随着对色谱分离效率要求的提升，填料形貌的重要性日益凸显。在 HPLC 分离理论中，涡流扩散（eddy diffusion）是影响柱效的关键因素之一[22]，其与填料颗粒的几何形貌密切相关。常规合成手段制得的手性多孔材料往往呈现不规则的形态与较宽的粒径分布。若直接作为填料装柱，颗粒间的不均匀堆积会加剧涡流扩散效应，导致柱压过高、塔板数低以及色谱峰拖尾等问题，严重制约了其实际应用，特别是在对背压敏感的 UPLC 中。针对这一瓶颈，研究人员主要探索出了两种解决策略：一是攻克合成难关，直接制备形貌规则且均一的微米级手性多孔球体并依靠其自身的手性特性进行手性分离，即制备得到手性 COFs、MOFs 作为本征型手性多孔框架材料固定相；二是另辟蹊径，选取形态良好的基质（如硅胶）构建复合材料，利用非手性高性能基质引入手性修饰团构建复合固定相，制备得到杂化手性固定相。其中，直接构筑规则形貌的本征型手性多孔框架材料虽然理论上更为直接，但受限于苛刻的合成与结晶控制条件，相关报道相对稀缺。

2.1.1 本征手性多孔框架材料固定相

在基于材料本征结构的手性拆分方面，多个团队通过不同的合成策略证实了 MOFs 和 COFs 作为手性选择剂的优异性能。2024 年，董育斌团队[23]采用“自下而上”的合成策略，成功报道了基于联萘的手性共价有机框架（R）-BHTP-COF，并将其直接填充作为 HPLC 固定相，展现了良好的分离效果。2025 年，张振杰与陈瑶团队[24]则聚焦于生物-有机框架的复合，创造性地利用嗜碱性蛋白酶作为手性源，通过原位组装策略将其固定在腙键连接的 COF 平台内。这种复合材料不仅继承了 COF 的规则孔隙，更解决了传统蛋白类柱耐受性差的难题，在碱性条件下实现了高效工作。此外，章伟光团队[25]则聚焦于非晶态材料的形貌控制，于 2024 年利用原位水解策略制备了微米级球形 aMOFs。值得注意的是，该团队[26]在 2025 年进一步探索了 MOF 玻璃（agZIF-62、agZIF-76）的应用潜力。尽管此类玻璃态材料形貌尚不规则，但其独特的长程无序结构和非晶态特性为纯 MOF 基质的应用提供了全新的视角。

针对规则球形颗粒的精准构筑与粒径效应研究，部分团队取得了突破性进展。2024 年，王勇团队[11]攻克了 COF 微球制备的难点，提出了一种创新的“自限性动态连接体交换”策略。该方法以球形非手性 COFs 为模板，通过手性或功能单体的骨架置换及后续修饰，成功制备了 3 种单分散性极佳的手性 COF 微球。得益于其完美的球形度与均一尺寸，该材料成功满足了 UPLC 对填料形貌的苛刻要求。2025 年，童胜强团队[27]为了进一步探究粒径对分离性能的影响，合成了尺寸可控的球形 COFs（SCOFs）并用环糊精功能化。对比实验表明，填充 1.5 μm 微球的色谱柱在分离单取代芳烃及多环芳烃时，其柱效显著优于 2.0 μm 的色谱柱，从实验上验证了小粒径规则填料在降低传质阻力、提升分离效率方面的显著优势。

2.1.2 硅胶基杂化手性固定相

尽管上述研究证实了直接制备纯手性多孔填料的可行性，但鉴于其合成工艺的复杂性与形貌控制的高难度，目前大多数研究者倾向于第二种更为成熟的途径：即利用现有的高性能基质构建复合手性固定相。相比于本征型手性多孔框架材料固定相而言，硅胶基杂化手性固定相在选择性上可能稍逊色于本征手性材料，但由于其制备过程较为简单，且具有较好的稳定性和可重复性，常被用于工业化分离和大规模应用。

球形硅胶凭借其完美的几何球形度、均一的孔径分布以及卓越的机械强度，成为此类复合材料的首选基质。通过物理或化学手段将手性多孔框架材料引入硅胶表面或孔道内，不仅能有效继承手性材料的识别位点，更能借助硅胶优异的流体力学性能显著改善色谱行为（如降低柱压、提升柱效）。目前，构建硅胶-手性多孔框架材料复合固定相的主流策略主要包括 3 种：物理混合法、原位生长法以及“网包法”。这些方法有效地规避了纯材料成型难的问题，极大地推动了手性多孔框架材料在色谱分离领域的实用化进程。

物理混合作为一种低成本且高效的制备策略，通过机械搅拌、研磨或超声辅助等温和手段，实现了手性多孔框架材料与硅胶微球的复合。与化学修饰法不同，该过程避免了烦琐的衍生化步骤和苛刻的反应条件，能够最大程度地保留手性多孔框架材料原始的晶体结构与孔道完整性。在制备过程中，手性微粒借助于物理吸附作用均匀地包覆或分散于硅胶基质中，最终形成具有规则形貌和高机械稳定性的固定相填料。

另一种备受青睐的策略是通过原位生长法构建核壳型复合材料（core-shell composites）。该方法利用表面功能化的二氧化硅微球作为反应单体或成核中心，与合成多孔材料的前体进行“一锅法”共组装。通过界面化学键的形成，MOF 或 COF 层得以牢固地包覆在硅胶表面。在此过程中，手性的引入方式灵活多样：既可直接采用手性构筑基元实现手性外壳的生长，亦可结合手性诱导或合成后修饰策略，将非手性外壳转化为具有识别能力的手性功能层，从而获得兼具高柱效与高选择性的 COF/MOF@SiO_2 固定相。

2022 年，袁黎明和崔勇团队[10]报道了一种基于界面聚合原理的“网包法”（Wrapped in Net）策略。该方法巧妙地利用均苯三甲酰氯（有机相）与哌嗪（水相）在硅胶表面发生的界面缩聚反应，生成超薄的聚酰胺网络，从而将 COFs 物理“囚禁”并牢固锚定在硅胶表面（图 2）。与传统的键合或涂覆法相比，“网包法”策略展现出显著的优势：它极大地降低了昂贵手性 COFs 的用量，兼具经济性与环境友好性；同时，制得的复合固定相保留了硅胶均一的粒径与球形形貌，表现出低柱背压与优异的手性分辨能力。其制备过程主要分为两步：首先将硅胶分散于含有手性 COFs 和均苯三甲酰氯的正己烷溶液中，使 COFs 均匀吸附；随后引入哌嗪水溶液引发界面聚合，通过原位形成的聚酰胺网格将 COFs 紧密包裹，经过滤干燥后即可得到高性能的复合手性填料。

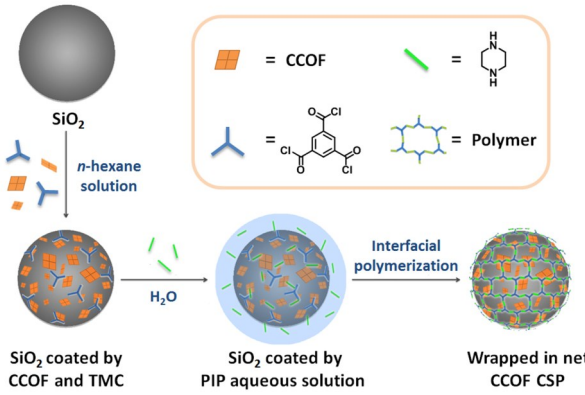


图 2　“网包法”制备手性 COF 固定相示意图[10]

Fig. 2　Fabrication procedures of the “Wrapped in Net” COF CSPs[10]

CCOF: chiral covalent organic framework; TMC: trimesoyl chloride; PIP: piprazine; CSP: chiral stationary phase.

2.2　应用进展

2.2.1　本征手性多孔框架材料固定相的应用

纯手性多孔框架材料及其复合基质在提升 HPLC 及 UPLC 分离性能方面展现出多样化的优势。

针对晶态 COF 材料的高选择性与 UPLC 应用，研究者们重点突破了分离效率与流体力学性能的瓶颈。2024 年，董育斌团队[23]报道的（*R*）-BHTP-COF 对外消旋布洛芬表现出卓越的分离性能（选择性因子 α=2.32，分离度=3.39），且对其他 6 种药物也具有优异的耐用性。针对传统材料难以应用于 UPLC 的难题，王勇团队[11]制备了高度单分散的手性 COF 微球。得益于其完美的球形度与尺寸均一性，该材料充分发挥了 UPLC 超快、超高效的优势，实现了手性化合物的快速高分辨分离。童胜强团队[27]除了探究粒径效应外，还使用 SCOFs-1.5 μm@CD 柱对 3 种丹磺酰衍生化支链氨基酸（DNS-BCAAs）实现了高效分离。

在非晶态及玻璃态 MOF 基质的应用拓展方面，章伟光团队[25,26]的一系列创新工作证明了长程无序结构同样具备优异的手性识别能力。2024 年，该团队[25]制备的球形非晶态 MOF（aMOFs）负载纤维素-三（3，5-二甲苯基氨基甲酸酯）（cellulose-tris（3，5-dimethylphenylcarbamate），CDMPC）后实

现了多种化合物的基线分离。2025 年，该团队[26]研究的 MOF 玻璃（agZIF-62、agZIF-76）CSPs 成功分离了甲霜灵、氟环唑等多种农药及药物（分离度范围 1.22~4.58，α 范围 1.8~6.79），为纯 MOF 基质的相态调控提供了新视角。

在生物酶复合材料的稳定性提升方面，2025 年张振杰与陈瑶团队[24]解决了蛋白类固定相耐受性差的痛点。他们开发的耐碱性生物-COF 复合固定相不仅在碱性流动相条件下保持高效工作，更能实现对非甾体抗炎药（如 *RS*-氟比洛芬酯）及核苷酸类似物（如 *RS*-tenofovir）的基线分离（分离度≥1.50），展现出优于部分商业化手性柱的卓越性能。

2.2.2 硅胶基杂化手性固定相的应用

硅胶基杂化手性固定相结合了硅胶优异的机械强度与手性多孔框架材料的高选择性。根据复合方式的不同，主要应用进展如下。

物理混合策略是目前最为简便的制备途径，仅需超声分散与机械搅拌等简单操作即可实现。例如，汪成团队[28]通过超声分散与机械搅拌，将手性 COF 与氨基化硅胶物理混合。所得固定相成功分离了安息香、多效唑、黄烷酮及烯唑醇等多种外消旋体，证明了物理混合法的有效性。

原位生长策略着眼于在硅胶表面构建稳定的核壳结构（core-shell），袁黎明团队[29-35]在该领域通过不同路径取得了丰硕成果。首先是基于手性结构基元的直接生长策略。2023 年，他们先后在硅胶表面生长了 MDI-β-CD 修饰的 COF[29]、CC-DMP CCTF 材料[30]以及 CC-MP CCTF 材料[31]，制备的核壳微球表现出高柱效与低背压，实现了多种对映体的拆分。更重要的是，对比实验证实 CC-DMP CCTF@SiO_2 以及 CC-MP CCTF@SiO_2 在手性识别能力上与市售主流色谱柱（Chiralpak AD-H/Chiralcel OD-H）及先前报道的 COF 柱存在显著的分离互补效应，能有效拆分商业柱难以分离的特定外消旋体。2024 年，该团队[32]进一步对比了不同材料的色谱性能，发现新制备的 CCOF-TpPa-Py@SiO_2 与 MDI-β-CD-COF@SiO_2 及商业柱（Chiralpak AD-H）在手性识别能力上具有显著的互补性。同年，该团队[33]开发的（*S*）-DTP-COF@SiO_2 在正/反相模式下均表现优异，能有效分离上述自制柱及商业柱（Chiralpak AD-H 和 Chiralcel OD-H columns）均无法拆分的特定外消旋体。值得关注的是，在 2025 年的最新研究中，该团队[34]构建了具有多重手性（分子、通道及形态手性）的螺旋 COF 核壳材料（*P*-heliCOF@SiO_2），对 25 对醇、酯、胺类对映体展现出卓越的拆分性能（图 3）。在 MOF 基核壳材料方面，该团队[35]于 2025 年将 L-组氨酸作为手性配体引入 ZIF-67 骨架，通过简便的一锅法合成了 L-His-ZIF-67@SiO_2。该固定相对醇类、酮类、环氧化物及酯类均表现出良好的分离性能，并同样被证实可作为商业手性柱的有力补充，为手性分离提供了更多样的选择。

其次是基于非手性前体的“手性诱导”原位生长策略。针对手性单体昂贵的问题，袁黎明团队[36]

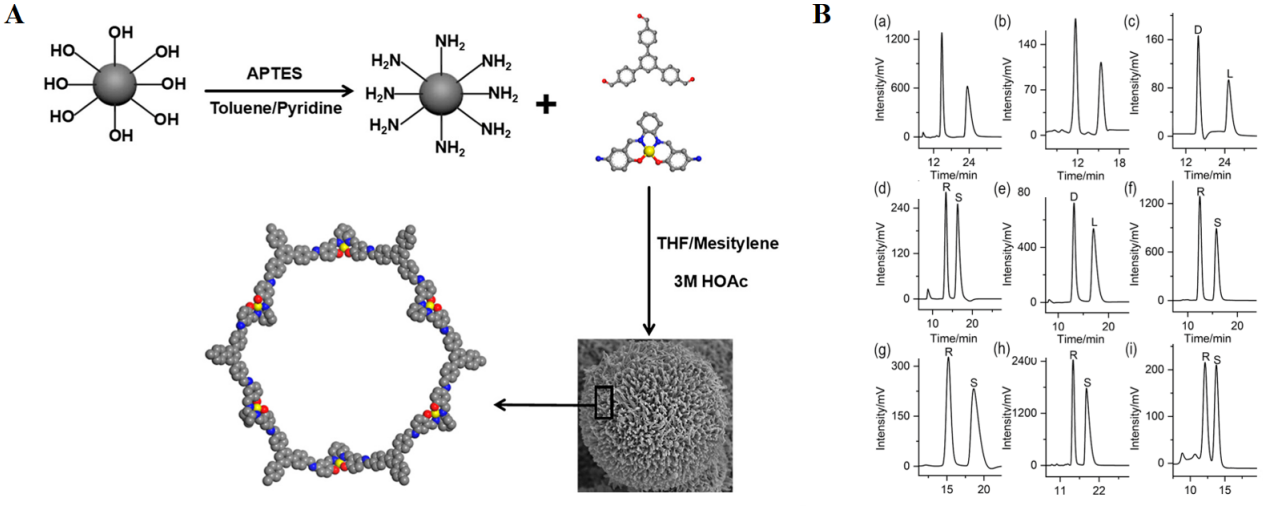


图 3 （A）原位生长法制备核壳复合结构的示意图和（B）代表性对映异构体分离的色谱图[34]

Fig. 3 (A) Schematic illustration of the in-situ growth preparation of core-shell composite structures and (B) chromatograms demonstrating representative enantiomer separation[34]

APTES: 3-aminopropyltriethoxysilane.

于 2024 年报道了利用手性诱导法制备 COFs 核壳微球。在低柱背压（300~900 kPa）下，CCOF-TpPa-1@SiO_2 和 CCOF-TpBD@SiO_2 对多种外消旋体实现了高效分离，其中前者表现出与 Chiralpak AD-H 良好的互补性。2025 年，该团队[37]延续这一思路，利用手性诱导结合原位生长策略合成了（*R*）-TpBpy-COF@SiO_2。对比研究表明，该色谱柱的手性选择性与先前报道的 CCOF-TpBD@SiO_2 及两种主流商业柱（AD-H 和 OD-H）均存在显著的分离互补效应，进一步证实了手性诱导策略在开发新型互补性固定相方面的潜力。

除了上述团队外，其他研究者也在分离效率与制备工艺的绿色化方面进行了积极探索。张媛媛团队[38]设计的 β-CD-TpBD-COF@Silica 实现了超快速分离，所有测试对映体均在 4 min 内完成拆分；汤胜团队[39]则开发了无溶剂绿色合成策略，通过将铁掺杂手性碳点封装于 MOF-808 中（Fe-CD/MOF），成功分离了苯乙醇类手性化合物。同年，该团队[40]进一步探索了低共熔溶剂（DES）与全水相合成的结合。他们先在亲水性 DES 中制备氨基化硅胶（SiO_2-NH_2），随后在水溶液中原位生长生物相容性好的氨基酸基锆-MOF（MIP-202，由 Zr^{4+} 与 L-天冬氨酸构筑）。所得 MIP-202@SiO_2 复合材料不仅制备过程绿色环保，且具有卓越的水解稳定性与化学稳定性。实验表明，该色谱柱在使用 6 个月后对 1-苯乙醇的保留时间几乎无漂移，展现出极高的耐用性；在最佳条件下，其对 1-苯乙醇的分离度、选择性及柱效分别高达 4.76、1.28 和 41 040 N/m。

除了直接生长手性材料外，“原位生长-合成后修饰”策略因其高度的可设计性而备受关注。该策略首先在硅胶表面构筑稳定的非手性多孔骨架，随后通过化学手段引入特定的手性功能基团。王路军团队[41]利用点击化学将 β-CD-SH 修饰于硅胶表面的 COF 上，实现了苯基丙酸类化合物的基线分离。李攻科团队[42,43]则构建了双手性 COF 体系（PA-CA COF），通过甲基化 β-CD 与谷胱甘肽的双重修饰，或引入反式-1,2-环己二胺与（D）-青霉胺，利用多重分子间相互作用实现了广泛的手性识别以及分离。袁黎明团队[44,45]也沿用此思路，分别在 MOF（MIL-53-NH_2）和 COF（COF-301）生长后引入手性基团，显著拓展了分离对象，其中 CCOF-301@SiO_2 在正相模式下成功分离了 20 对对映体。

在“网包法”方面，袁黎明团队[46,47]于 2023 年将 D-葡萄糖衍生的 TpPa-NH_2 材料以及 2024 年将二维手性 MOF 纳米片（L-hyp-Ni/Fe）通过物理网络固载于硅胶表面。这种物理限域策略有效避免了化学键合对晶体结构的破坏，所制备的色谱柱对药物及位置异构体均表现出优异的分离能力。值得一提的是，为了进一步解决手性 COF 材料本身合成步骤烦琐的难题，崔勇与袁黎明团队[48]合作引入了液相介质阻挡放电（DBD）等离子体诱导聚合技术。他们首先利用 DBD 技术快速合成了 β-CD 修饰的 COFs，随后同样采用“网包法”将其稳定固载。这种组合策略不仅大幅降低了制备成本，更赋予了固定相成为通用型（适用于 HPLC 和 GC）手性分离介质的潜力（图 4）。实验表明，该色谱柱在 HPLC 中实现了广泛的对映体及外消旋体分离，其分离普适性足以媲美主流商业化手性柱。

3　手性多孔框架材料在 CEC 中的进展

CEC 兼具液相色谱的高选择性与电泳的高效性，是对映体分离的重要手段。根据固定相的形态，CEC 主要分为填充柱、整体柱和开管柱。

目前，填充柱因制备工艺烦琐（特别是筛板烧结困难）及运行不稳定性（易产生气泡、重现性差）已鲜有应用[49]。相比之下，开管柱凭借其无需筛板、制备简单、传质快及调试周期短等特点，成为手性多孔框架材料应用的首选载体；而整体柱虽然在负载量上具有优势，但制备工艺相对复杂，近年来的报道热度略逊于开管柱。基于此，本节将重点讨论开管柱与整体柱的构建策略，不再涵盖填充柱的内容。

3.1　毛细管电色谱柱的制备

3.1.1　开管柱

开管毛细管电色谱柱的构建策略主要包括原位制备法与后修饰制备法[50]。原位制备法的核心在于“管内合成与固载的同步进行”。该方法将溶解有构筑基元的前体溶液注入经预处理的毛细管中，在特定反应条件下，促使手性 MOFs 或 COFs 在管内直接成核生长。在此过程中，生长中的骨架通过与内壁硅烷偶联剂发生化学反应形成共价键，或借助物理吸附作用，实现手性涂层在毛细管内壁的原位锚定。

相比之下，后修饰制备法则遵循“先合成、后固载”的策略。即预先在管外合成具有特定形貌的手性多孔（复合）材料，将其配制成均匀分散液后引入

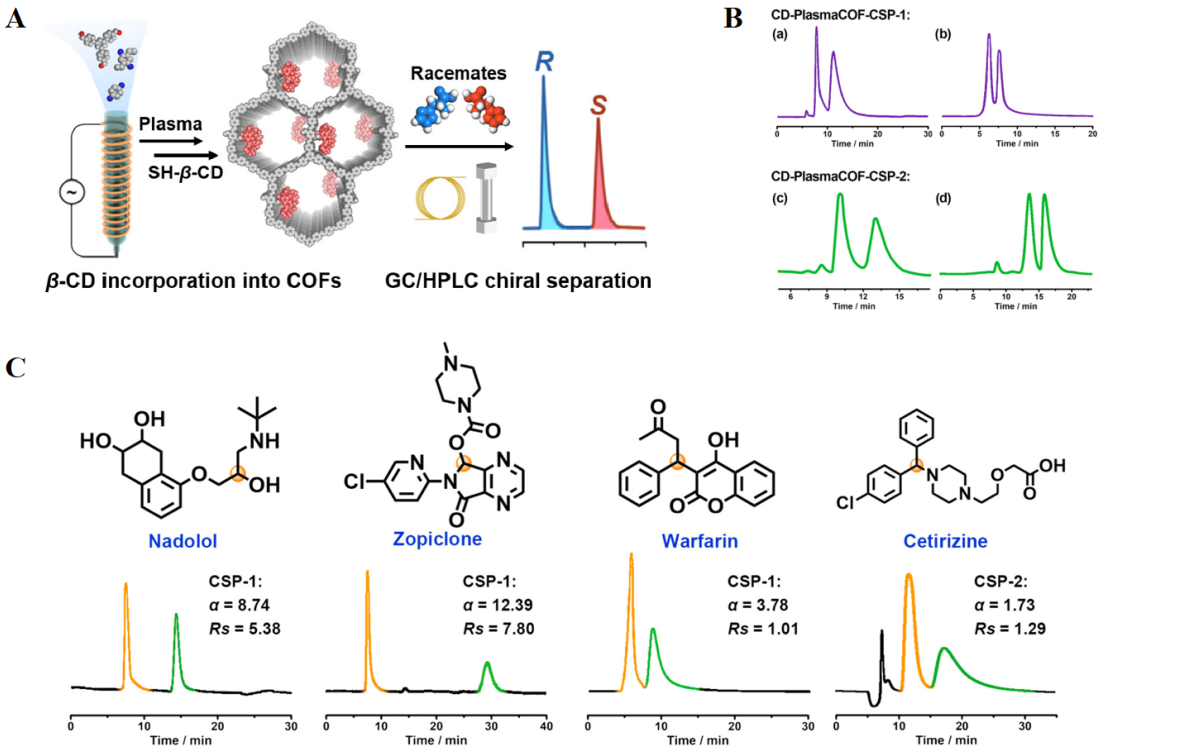


图 4 (A)基于 DBD 技术合成手性 COFs 以分离对映异构体的示意图,以及(B)其在 GC 和(C)HPLC 手性分离中的代表性色谱图[48]

Fig. 4 (A) Schematic diagram of synthesizing chiral COFs based on dielectric barrier discharge (DBD) technology for enantiomer separation, along with representative chromatograms demonstrating their application in chiral separation using (B) GC and (C) HPLC[48]

β-CD: β-cyclodextrin.

毛细管。随后,利用材料表面活性基团与管壁修饰基团之间的偶联反应,或单纯依赖非共价相互作用(如静电吸附、氢键等),将预合成的手性材料固定于毛细管内壁。

但是无论采取何种策略,毛细管内壁的预处理与功能化都是决定涂层稳定性的关键步骤。该过程通常分为两个阶段:第一阶段为内壁活化。旨在通过依次冲洗氢氧化钠、盐酸及去离子水(或甲醇),去除毛细管内壁的杂质并促使表面硅氧烷键水解,从而暴露丰富且高活性的硅羟基(Si-OH)位点。随后,在氮气吹扫下进行干燥处理以备后续反应。第二阶段为表面硅烷化修饰。利用硅烷偶联剂(如 APTES、GLYMO 等)与壁面硅羟基发生缩合反应,将氨基、环氧基等活性官能团接枝于毛细管内壁。这些功能基团作为"分子桥梁"或"锚点",能够与手性多孔框架材料的前体或表面残余基团发生化学反应,从而实现手性涂层在毛细管内壁的牢固键合与均匀覆盖。

3.1.2 整体柱

整体毛细管电色谱柱(monolithic CEC columns)凭借其高相比、高柱容量及低传质阻力等优势,在色谱分离领域占据重要地位。然而,相较于开管柱,将手性多孔框架材料应用于整体柱的研究相对较少,且尚未形成统一的制备范式。目前的构建策略依据基质类型(硅胶或有机聚合物)及手性引入方式的不同而呈现多样化。以下结合近年来的代表性工作进行阐述。

针对硅胶基质整体柱,溶胶-凝胶掺杂法是一种有效的策略。2024 年,黄露团队[51]采用一步溶胶-凝胶法,以四甲氧基硅烷(TMOS)和甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为硅源,聚乙二醇和尿素为致孔剂,成功将手性 MOF 材料(Co-L-GG)物理掺杂至硅胶骨架中。该方法通过控制凝胶化及热处理过程,使手性 MOF 均匀分散于硅胶网络内,从而制备出具有高效手性识别能力的无机整体柱。

针对有机聚合物基质整体柱,研究者们发展了多样化的功能化策略。2024 年,Han Junwei 团队[52]采用"分布构筑"的思路,首先通过热引发聚合制备了聚(4-羧基苯乙烯-co-二甲基丙烯酸乙二醇酯)基质,随后利用两步法将手性 MOF 前体溶液引

入，促使手性 MOF（Cu-TC）在聚合物孔道表面原位生长。这种“聚合物骨架+手性 MOF 涂层”的结构既保留了整体柱的通透性，又赋予了其特异性的手性位点。而季一兵和李瑞军团队[53]则致力于开发生物-有机杂化整体柱。为了探究胃蛋白酶（pepsin）在受限空间内的手性识别潜力，他们首先采用物理掺杂法，将环氧基功能化的 COF（COF-EP）直接混入聚合单体中，在 γ-MAPS 预处理的毛细管内原位制备了 COF 掺杂的聚合物整体柱。随后，利用 COF 表面的环氧基团与酶分子的反应，将胃蛋白酶原位共价键合于整体柱孔道内。该方法不仅实现了酶的高效固载，还利用 COF 骨架为生物酶提供了稳定的微环境。

更进一步，为了提升识别特异性，协同识别策略在 2025 年取得了新进展。杜迎翔团队[54]巧妙地将金属有机骨架与分子印迹技术相结合。他们首先用甲基丙烯酸缩水甘油酯（glycidyl methacrylate，GMA）对合成的手性 MOF（L-His-ZIF-8）进行双键修饰，使其具备可聚合活性；随后，将其与外消旋模板分子 2，4-滴丙酸（DCPP）、功能单体及交联剂混合，在改性毛细管内进行原位共聚。最终制得的复合整体柱（L-His-ZIF-8@CMIP）集成了 MOF 的孔道优势与分子印迹聚合物（MIP）的特异性识别能力，为复杂手性化合物的分离提供了新思路。

3.2　应用进展

3.2.1　原位制备 CEC 柱的应用

手性多孔框架材料作为 CEC 的核心固定相，其构建质量直接决定了对映异构体的分离效能。本节将重点聚焦于原位制备法，该方法利用毛细管作为微反应器，实现了固定相的原位成核与生长。纵观国内学者近 3 年（2023–2025）的研究进展，该领域正经历从“单一骨架生长”向“复杂结构精细调控”及“多功能杂化体系”的演变。

在早期的单一骨架构建与功能化方面，研究者们探索了多种原位修饰路径。2023 年，孙晓东团队[55]采用原位溶剂热策略，将 6-methoxy-(8*S*,9*R*)-cinchonan-9-ol-3-carboxylic acid（HQA）（一种奎宁的衍生物）与金属源引入羧基化毛细管，通过长时间的配位组装获得了具有广谱识别能力的手性 MOF 涂层。同年，高立娣团队[56]则采取了“原位生长+合成后修饰”的分步策略，在先期生长的 TpBD COF 骨架上化学键合（1*S*）-（+）-10-樟脑磺酰氯，实现了对 21 种手性农药及氨基酸的高效拆分。此外，陈宏丽团队[57]创新性地引入手性诱导法，在毛细管内壁原位构筑了 COF（*Λ*）-TpPa-1 涂层，该方法制备的固定相展现出极快的分离动力学（14 min 内基线分离 6 种对映体）。

为了进一步提升固定相的结构有序性与识别位点密度，精细调控结构成为新的突破口。在配体工程与界面组装方面，孙晓东团队[58]首先提出了一种“配体预锚定”策略。他们通过环境友好的方法合成了三氮唑修饰的组氨酸配体（TA Ligand），并将其预先共价键合于毛细管内壁作为成核位点，诱导三氮唑功能化氨基酸 MOF（TAMOF）的原位定向生长。该 TAMOF@capillary 成功实现了 5 种手性氨基酸的基线分离，并表现出优异的重现性与长期稳定性。在此基础上，该团队[59]进一步拓展了配体设计思路，利用自主设计的三氮唑修饰赖氨酸配体（NL）替代组氨酸，在 APTES 改性的管壁上原位诱导了 NLMOF 的生长。所得色谱柱不仅继承了优良的分离性能，更在连续 100 次以上的运行中保持稳定，显著提升了 MOF 基开管柱的耐用性。在异质结与多级结构构建方面，杜迎翔团队[60]通过外延生长技术，在 NH_2-MIL-101（Fe）表面原位生长手性 MOF 材料（CMOM-3S），将“MOF-on-MOF”双层复合材料应用于 CEC，有效解决了手性除草剂的分离难题。

近年来，多组分杂化与生物复合体系的涌现进一步拓展了原位制备法的应用边界。针对 MOF/COF 杂化体系，高立娣团队[61]报道了基于 ZIF-93/TpBD 杂化材料的新型开管柱，实现了结构类似物的高分辨分离；秦世丽团队[62]则利用席夫碱反应构建了 β-CD 修饰的 TpBD/UiO-66 杂化固定相；得益于杂化材料紧密的晶体堆积与清晰的微孔结构，该柱实现了 7 种氨基酸的超快速分离（6 min）。更具开创性的是，季一兵和李瑞军团队[63]将生物酶工程引入原位制备体系，开发了高稳定性的酶-COF 复合固定相。这一纳米生物杂交平台不仅克服了酶负载量低、易失活的瓶颈，更为解析胃蛋白酶的微观识别机理提供了全新的研究范式。

3.2.2　后修饰 CEC 柱的应用

相对于合成条件较为苛刻的原位生长法，后修饰法因允许对预合成的手性材料进行筛选与精细调控，在开管柱制备中占据了更为广泛的研究地位。该策略的核心在于如何通过界面化学手段，将手性多孔框架材料牢固且均匀地修饰于毛细管内

壁。纵观近 3 年的研究，国内学者在界面锚定技术与新型协同复合体系的构建方面取得了显著进展。

为了解决手性材料在毛细管光滑内壁附着力不足的问题，引入中间介质层进行层层组装成为主流策略。关瑾团队[64,65]在此方向进行了深入探索：2023 年，该团队[64]利用聚（甲基丙烯酸缩水甘油酯）纳米粒（PGMA NPs）作为桥梁，通过连续的环氧开环反应将 β-CD COF 共价键合于管壁，实现了质子泵抑制剂的高效分离；2024 年，该团队[65]对此策略进行了升级（图 5），在 PGMA 层引入前预先组装金纳米粒子（Au NPs），利用 Au NPs 显著提高了固定相的相比（phase ratio）和结合位点密度，使复合涂层对包括氨基酸、抗生素在内的多种分析物表现出更优异的分辨能力。同样的化学交联思路也见于 Yuan Xu 团队[66]的工作中，他们利用二苯基甲烷-4，4′-二异氰酸酯（MDI）作为双功能连接剂，一端修饰 β-CD COF，另一端通过亲核加成反应与 APTES 改性的毛细管偶联，成功制备了具有广谱对映选择性的手性开管柱。

针对涂层稳定性这一关键挑战，季一兵和李瑞军团队[67-69]经历了从“物理涂覆”到“聚合物锚定”的技术跨越。在 2023 年的早期探索中，该团队[67,68]主要采用动态涂覆法将氨基酸或环糊精修饰的手性 COFs（如 COF-L-Phe、SH-β-CD COF）引入毛细管，虽操作简便但稳定性有限。为此，该团队[69]于 2025 年开发了一种“触手状”聚合物刷锚定策略，利用 γ-MAPS 活化硅胶，原位引发 GMA 生长形成“触手型”聚合物层（GMA@capillary）以牢固抓取 COF 材料。这种结构不仅大幅提升了柱效和重现性，团队还结合分子模拟深入揭示了双手性 COF 体系的微观识别机理。

除了界面技术的革新，多组分材料的协同增强效应也是提升分离性能的重要途径，其中杜迎翔团队[70-72]在 MOF/MIP 协同体系方面的工作尤为突

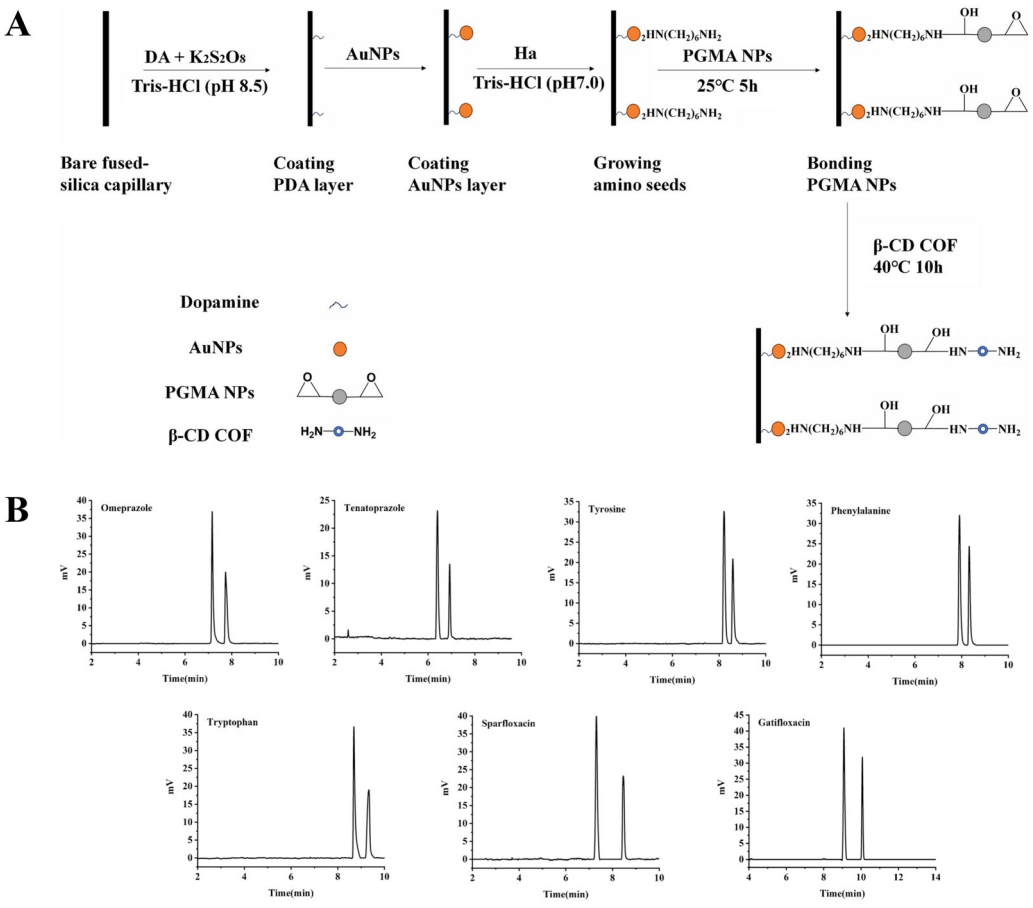


图 5 （A）Au-PGMA NPs/β-CD COFs 开管毛细管柱的制备示意图与（B）7 种分析物的手性分离色谱图[65]

Fig. 5 （A） Schematic diagram of the preparation process for Au-PGMA NPs/β-CD COFs open-tube capillary column and （B） electrochromatograms of the enantioseparation of seven analytes[65]

PDA: polydopamine; NPs: nanoparticles; PGMA: poly(glycidyl methacrylate).

出。继 2023 年验证了双配体 MOFs（色氨酸/樟脑酸）在增强手性识别位点多样性的优势后[70]，该团队在 2024 年将 MOF 的高比表面积与 MIP 的特异性相结合，连续构建了 Fe-CD-MOF@CMIP 及 Cu-MOF@MIP 协同涂层[71,72]。特别是基于多巴胺一步自聚合法制备的 Cu-MOF@MIP 体系，其协同效应使苹果酸对映体的分离度从单一材料的 1.03（Cu-MOF）/0.58（CMIP）跃升至 4.22。

此外，生物酶与大环分子的功能化引入也为手性分离提供了新视角。唐为扬团队[73]通过共价交联策略制备了脂肪酶@MIL-100（Fe）生物复合材料，并利用一锅聚合法将其固载于毛细管中，该生物-无机复合整体柱结合了酶的高立体选择性，对多种药物实现了高分辨率分离（分离度>2.0）。而在大环分子修饰方面，崔勇与袁黎明团队[74]证明了将手性冠醚引入 COF 骨架可显著丰富材料的手性微环境，为商业药物的高效稳定分离提供了可靠的解决方案。

3.2.3　CEC 整体柱的应用

尽管开管柱制备简便，但其有限的载样量和相比往往限制了分离效果的进一步提升。相比之下，整体柱凭借其连续的多孔骨架结构，能够提供更大的比表面积和更多样化的相互作用位点。针对这一结构优势，Han Junwei 团队[52]进行了直观的验证。他们制备了手性 MOF 功能化的 Cu-TC@整体柱，并将其与同种材料修饰的涂层开管柱进行了系统对比。实验结果表明，得益于整体柱骨架丰富的手性位点，该 CEC 系统的对映体分离性能实现了质的飞跃，模型分析物的分离度较涂层柱提高了 80%~500%。

在实现超快速分离方面，硅胶基质整体柱表现尤为出色。2024 年，黄露团队[51]构建的 Co-L-GG MOF 修饰的硅胶整体柱在高电场（−20 kV）驱动下表现出卓越的动力学性能，仅需 3 min 即可完成 6 种手性药物的拆分，其中氨氯地平、氟伐他汀和色氨酸实现了基线分离，且具备良好的重现性与稳定性。

在复杂协同体系的构建与机理验证方面，杜迎翔团队[54]所制备的 L-His-ZIF-8@CMIP 复合整体柱展现了卓越的应用潜力。得益于 MOF 骨架与 MIP 组分间的协同增强效应，该色谱柱表现出显著的对映体分离能力。此外，该团队还通过系统的分子对接模拟与静态吸附实验，从微观层面解析了主客体相互作用，为理解复杂体系下的手性识别机理提供了重要的理论依据。

同样致力于协同作用解析的还有季一兵和李瑞军团队[53]。他们将 Pepsin@COF-EP 生物整体柱应用于多种手性药物的分离，结果显示：奈福泮（nefopam）实现了基线分离（分离度>1.5），普萘洛尔、艾司洛尔和克仑特罗也获得了部分分离。为了确证 COF 在其中的关键作用，该团队制备了不含 COF-EP 的纯胃蛋白酶整体柱作为对照。对比实验表明，该对照柱无法实现上述药物的手性拆分。这一结果有力地反证了 COF 材料在改善酶微环境、提供辅助识别位点方面的核心贡献，确立了“酶-COF”协同机制的重要性。

4　手性多孔框架材料在 GC 中的进展

自 2011 年袁黎明团队[6]将手性 MOF 材料引入 GC 固定相以来，该领域引起了广泛关注。然而，纵观近 3 年（2023–2025）的文献，相较于 HPLC 与 CEC，手性多孔框架材料在 GC 中的报道相对较少。这可能是由于 GC 的研究仍面临不少难题：样品的挥发性要求限制了非挥发性或热不稳定性化合物的分析，同时，高温操作环境对手性固定相的热稳定性提出了严苛挑战。尽管如此，针对挥发性手性分子的快速分析，新型多孔材料仍表现出独特的优势。由于 GC 毛细管柱的制备工艺与 OT-CEC 类似，本节将不再赘述制备细节，重点评述近期的代表性研究。

4.1　手性 COF 基 GC 固定相的制备及其应用

COF 材料良好的热稳定性使其成为 GC 固定相的理想候选。2023 年，崔勇与袁黎明团队[47]合作制备的通用性（适用于 HPLC 和 GC）CD-Plasma COF 系列固定相在前文已经提及，这里不再赘述。2024 年，侯贤灯和袁晨团队[75]从“手性记忆”的角度出发，在多孔有机笼（porous organic cages）向 COF 转化的过程中利用动态共价化学（DCC）诱导实现了原始手性结构的保留。该研究成功利用非手性胺单体取代同手性笼中的连接体，构筑了二维手性 COF 材料（(Δ)-CM-COFs），并证实其在 GC 分离中对多种外消旋体具有良好的拆分能力。

4.2　手性 MOF 基 GC 固定相的制备及其应用

针对手性 MOF 材料在 GC 中的应用，研究者们侧重于配体修饰与形貌控制。2025 年，耿利娜团队[76]将 L-脯氨酸接枝于 UiO-66-NH_2 骨架上，开发

了新型 CSP。该色谱柱表现出极高的传质效率，仅需 2~3 min 即可实现二甲苯的高分辨检测，并对芳樟醇、α-蒎烯及位置异构体表现出优异的分离性能。同年，袁黎明团队[77]聚焦于 2D-MOF 纳米片的应用，通过表面活性剂辅助溶剂热法制备了 Co-BDC-NH_2 纳米片，并采用合成后修饰法引入甘氨酰-L-天冬氨酸/谷氨酸手性配体。麦氏常数测定表明这两种手性 2D-MOF 材料属于中等极性固定相。得益于纳米片的层状结构与肽链的丰富识别位点，两种色谱柱表现出优良的柱效（>3 000 N/m），对氨基酸衍生物及位置异构体均展现出良好的手性识别能力。

5 总结

手性多孔框架材料的蓬勃发展为解决复杂异构体的分离难题提供了强有力的工具。通过回顾近期的研究工作，我们可以清晰地看到，该领域已经从“寻找新材料”的初级阶段，迈向了“精准调控材料微观结构与宏观形貌”的深水区。无论是单分散手性微球在 UPLC 中的突破，还是 COF@蛋白酶协同体系在复杂基质分析中的应用，都彰显了该方向的巨大潜力。此外，基于文献[29-35]中自制柱与商业柱（如 Chiralpak/Chiralcel 系列）的广泛对比，MOF/COF 基固定相在分离特定难拆分异构体时往往展现出独特的互补优势。然而，要将这些实验室级的“高性能样品”转化为成熟的“商品化产品”，未来仍需在批次重现性、长期稳定性及规模化制备工艺等方面攻克关键技术壁垒，这也是推动该领域从学术研究迈向工业应用的核心挑战。

展望未来，该领域将在以下维度的交叉融合中迎来新的爆发：（1）AI 驱动的材料基因组学：利用大数据预测手性识别位点，实现从“试错法”到“定向设计”的转变[78]；（2）多模态协同分离：结合电色谱、液相色谱与分子印迹技术，构建集分离、富集、检测于一体的集成化微流控芯片平台；（3）绿色可持续发展：探索低共熔溶剂、超临界流体等绿色介质在材料合成与色谱分离中的全流程应用；（4）制备与半制备色谱柱的创制：现有研究多局限于分析柱层面，若能降低多孔框架材料的合成难度与成本，进而研制高性能制备及半制备色谱柱，将实质性地推动该领域的工业化应用进程。

总之，随着合成化学、材料科学与色谱理论的深度融合，手性多孔框架材料必将在手性药物研发、环境监测及生命科学研究中发挥不可替代的作用。

参考文献：

[1] Peluso P, Chankvetadze B. Chem Rev, 2022, 122(16): 13235
[2] Liu Y, Wu Z, Armstrong D W, et al. Nat Rev Chem, 2023, 7(5): 355
[3] U.S. Food and Drug Administration. Novel Drug Approvals for 2025. (2025-01-02) [2025-01-05]. https://www.fda.gov/drugs/novel-drug-approvals-fda/novel-drug-approvals-2025
[4] McVicker R U, O'Boyle N M. J Med Chem, 2024, 67(4): 2305
[5] Nuzhdin A L, Dybtsev D N, Bryliakov K P, et al. J Am Chem Soc, 2007, 129(43): 12958
[6] Xie S M, Zhang Z J, Wang Z Y, et al. J Am Chem Soc, 2011, 133(31): 11892
[7] Fei Z X, Zhang M, Zhang J H, et al. Anal Chim Acta, 2014, 830: 49
[8] Qian H L, Yang C X, Yan X P. Nat Commun, 2016, 7(1): 12104
[9] Han X, Huang J, Yuan C, et al. J Am Chem Soc, 2018, 140(3): 892
[10] Yuan C, Jia W, Yu Z, et al. J Am Chem Soc, 2022, 144(2): 891
[11] Xu J, Feng G, Ao D, et al. Adv Mater, 2024, 36(33): 2406256
[12] Cheng Q, Ma Q, Pei H, et al. Coord Chem Rev, 2023, 484: 215120
[13] Han X, Yuan C, Hou B, et al. Chem Soc Rev, 2020, 49(17): 6248
[14] Wang L K, Zhou J J, Lan Y B, et al. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(28): 9443
[15] Yang J, Wei S, Zhang T, et al. J Am Chem Soc, 2025, 147(31): 28085
[16] Zhang S, Zheng Y, An H, et al. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(51): 16754
[17] Xu H, Chen X, Gao J, et al. Chem Commun, 2014, 50(11): 1292
[18] Han X, Zhang J, Huang J, et al. Nat Commun, 2018, 9(1): 1294
[19] Chen H, Gu Z G, Zhang J. J Am Chem Soc, 2022, 144(16): 7245
[20] Hsu K T, Thanasekaran P, Hsu T W, et al. CrystEngComm, 2021, 23(4): 824
[21] Deng S Q, Mo X J, Cai S L, et al. Inorg Chem, 2019, 58(21): 14660
[22] Gritti F, Guiochon G. Anal Chem, 2013, 85(6): 3017
[23] Ma H C, Jiang H P, Yao Z H, et al. Chem Commun, 2024, 60(76): 10580
[24] Yang M, Zheng Y, Cai Y, et al. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(8): e202420269
[25] Wang Z X, Guo B Y, Chen S Y, et al. J Solid State Chem, 2024, 340: 125028
[26] Yang H, Liang F C, Tang B, et al. J Solid State Chem, 2025, 346: 125252

[27] Ni H, Xu W, Xu L, et al. Anal Chim Acta, 2025, 1363: 344186
[28] Ding H, Zhang Y, Wang Z, et al. J Am Chem Soc, 2025, 147(32):29359
[29] Ran X, Guo P, Liu C, et al. Molecules, 2023, 28(2): 662
[30] Zhu Y L, Guo P, Yang Y P, et al. New J Chem, 2023, 47(11): 5413
[31] Liu C, Guo P, Lu Y R, et al. Microchim Acta, 2023, 190(6): 238
[32] Zhang Y, Lu Y R, Liu C, et al. J Sep Sci, 2024, 47(15): 2400140
[33] Zhou H M, Liu C, Zhang Y, et al. Microchim Acta, 2024, 191(8): 445
[34] Zhao Y Q, Li Y J, He R X, et al. Chem Mater, 2025, 37(18): 7410
[35] He R X, Wang H, Xiong T J, et al. Microchim Acta, 2025, 192(10): 699
[36] Liu C, Guo P, Ran X Y, et al. Microchim Acta, 2024, 191(5): 281
[37] Xiong T J, Liu C, Wang H, et al. Microchem J, 2025, 213: 113634
[38] Du H, Yu S, Hu Y, et al. Microchem J, 2025, 216: 114733
[39] Zhang W, Ke Z, Liu Y, et al. Sep Purif Technol, 2025, 369: 133126
[40] Hu Z, Liao J, Zhou J, et al. Chin Chem Lett, 2025, 36(1): 109985
[41] Wan M, Zheng Y, Dai X, et al. Chem Mater, 2023, 35(2): 609
[42] Chen Y, Huang S, Xia L, et al. Anal Chem, 2024, 96(3): 1380
[43] Ma J, Huang W, Huang X, et al. J Chromatogr A, 2024, 1728: 465014
[44] Ma A X, Liu C F, Zhu Y L, et al. New J Chem, 2024, 48(21): 9702
[45] Li Y J, Zhao Y Q, Xiong T J, et al. J Sep Sci, 2025, 48(11): e70322
[46] Liu H L, Li Y N, Zi M, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(2): 187
刘华林, 李亚楠, 字敏, 等. 色谱, 2023, 41(2): 187
[47] Lai Y L, Gao S Q, Wang Z, et al. J Chromatogr A, 2024, 1722: 464911
[48] Yuan C, Wang Z, Xiong W, et al. J Am Chem Soc, 2023, 145(34): 18956
[49] Mao Z, Chen Z. J Pharm Anal, 2019, 9(4): 227
[50] Wang G X, Chen Y L, Lü W J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(10): 835
王国秀, 陈永雷, 吕文娟, 等. 色谱, 2023, 41(10): 835
[51] Song R K, Liao G, Lin J L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(11): 1087
宋睿科, 廖淦, 林佳丽, 等. 色谱, 2024, 42(11): 1087
[52] Zhou M, Hao J, Wu Y, et al. Anal Methods, 2024, 16(32): 5545
[53] Zhang J, Liu X, Mu Q, et al. Chem-Eur J, 2024, 30(15): e202303827
[54] Miao P, Zhai Z, Guo C, et al. Talanta, 2025, 294: 128115
[55] Zheng X, Zhang Q, Ma Q, et al. J Pharm Anal, 2023, 13(4): 421
[56] Dong Q, Guo X, Qu X, et al. Talanta, 2023, 258: 124415
[57] Yang M, Lv W, Chen Y, et al. J Chromatogr A, 2024, 1736: 465334
[58] Ge L, Zhu G, Li X, et al. Anal Chim Acta, 2025, 1368: 344340
[59] Zhu G, Wu D, Li X, et al. J Chromatogr A, 2025, 1758: 466177
[60] Miao P, Chen J, Xu G, et al. Microchim Acta, 2024, 191(3): 160
[61] Qin S, Lei J, Wang D, et al. Anal Methods, 2025, 17(15): 2961
[62] Yu J, Gao L, Qu X, et al. Chirality, 2025, 37(11): e70059
[63] Zhang J, Mu Q, Li X, et al. Anal Chim Acta, 2025, 1369: 344351
[64] Huo H, Guan J, Huang Z, et al. J Sep Sci, 2023, 46(14): 2300117
[65] Long K, Guan J, Yu J, et al. Microchim Acta, 2024, 191(8): 457
[66] Ma M, Zhang Y, Huang F, et al. Microchim Acta, 2024, 191(4): 203
[67] Tan D, Wang T, Hu J, et al. New J Chem, 2023, 47(13): 6378
[68] Wu J, Li L, Cao L, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(22): 27214
[69] Liao Y, Cao L, Mu Q, et al. Talanta, 2025, 283: 127128
[70] Miao P, Li Y, Du Y. Microchim Acta, 2023, 190(8): 302
[71] Miao P, Yan Y, Du S, et al. Anal Chim Acta, 2024, 1330: 343303
[72] Miao P, Zhu D, Du S, et al. Microchim Acta, 2024, 191(11): 686
[73] Sun G, Choi D M, Xu H, et al. Microchim Acta, 2023, 190(3): 84
[74] Fu S, Qin G, Dong J, et al. Natl Sci Rev, 2024, 11(10): nwae256
[75] Song Q, Yang J, Zheng K, et al. J Am Chem Soc, 2024, 146(11): 7594
[76] Huang J, Ma Y, Abbasi M, et al. Chirality, 2025, 37(8): e70049
[77] Yang M F, Zheng K N, Long Y X, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(4): 335
杨梅芳, 郑康妮, 龙怡幸, 等. 色谱, 2025, 43(4): 335
[78] Núñez-Rico J L, Cabezas-Giménez J, Lillo V, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(33): 39594