

国际图书分类号：543

密 级 □

河南工业大学

硕 士 学 位 论 文

三嗪基共价有机聚合物核壳型
高效液相色谱固定相

作 者 姓 名 左慧颖

指 导 教 师 赵文杰 副教授

学 科 门 类 理学

学 科 专 业 化学

研 究 方 向 色谱分析

培 养 单 位 化学化工学院

完 成 时 间 二〇二〇年六月

国内图书分类号: O657

密级: 公开

国际图书分类号: 543

三嗪基共价有机聚合物核壳型 高效液相色谱固定相

学 号 201792197

作 者 姓 名 左 慧 颖

指 导 教 师 赵 文 杰 副 教 授

申请学位级别 硕 士

学 科 专 业 化 学

研 究 方 向 色 谱 分 析

培 养 单 位 化 学 化 工 学 院

论文答辩日期 二〇二〇年七月二十七日

Classified Index: O657

U.D.C: 543

Henan University of Technology

Master Degree Thesis

**Triazine-based Covalent Organic Polymers for
High Performance Liquid Chromatography
Stationary Phases with Core-Shell Structure**

Student Number: 201792197

Candidate: Zuo Huiying

Supervisor: A/Prof. Zhao Wenjie

Academic Degree Applied for: Master

Specialty: Chemistry

Research Direction: Chromatography Analysis

Affiliations: School of Chemistry and Chemical
Engineering

Dissertation Defense Date: July 27, 2020

河南工业大学

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权河南工业大学可以将本论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复印手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1. 保密□，在 年解密后适用本授权书；
2. 不保密☑，使用本授权书。

（请在以上方框内打“√”）

学位论文作者签名：左慧颖

指导老师签名：赵文杰

日期：2020年7月28日

日期：2020年7月28日

河南工业大学硕士学位论文主要工作（贡献）声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是在导师指导下独立进行研究工作所得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中作了明确说明。本人完全了解违反上述声明所引起的一切法律责任将由本人承担。

本文主要工作（贡献）如下：

通过调节不同的配体在硅胶表面包覆上共价有机聚合物壳层制备一系列具有核壳结构的色谱固定相，大小均匀的球形硅核克服了共价有机骨架材料直接用作固定相时柱效低、柱压高的缺点，而结构稳定、识别位点丰富的壳层不仅具有色谱分离需要的大比表面积，还能提供溶质分子分离必须的选择性作用力。所制备的新型固定相材料可以用于生命、医药、食品、环境等领域，为复杂体系的分离分析提供新的方法，同时扩展了共价有机骨架材料的应用范围。

1. 通过连续 Friedel-Crafts 反应将三聚氰氯和三苯基苯包覆在硅胶表面获得三种壳层厚度可控的核壳型色谱固定相 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 。研究发现 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 具有 RP/HILIC 混合模式，能够分离单取代苯，多环芳烃，苯胺类物质，位置异构体以及核苷和碱基等化合物，并可用于水中污染物的测定。

2. 以氮原子数更多的七嗪环和苯环数目更少的联苯作为有机砌块，同样采用 Friedel-Crafts 反应制备出一种新型的固定相 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 。结果表明该固定相同样具有 RP/HILIC 混合模式，除了能够分离上述化合物外，还能够分离烷基苯，毒品以及烟草特有亚硝胺类物质。此外，该固定相可以实现尿样中毒品的检测。

学位论文作者签名：左慧颖

日期 2020年7月28日

摘 要

共价有机骨架 (COFs) 材料具有热稳定性好、化学稳定性高、比表面积大、孔径可调以及结构和合成方法多样等诸多优点, 这些优点使得 COFs 在分离材料领域显示出良好的应用潜力。作为 COFs 家族的一员, 三嗪基共价有机聚合物 (CTPs) 由交替的亲水性的三嗪环和亲油性的芳香环构筑而成, 除具有 COFs 共同的优点外, CTPs 骨架中双亲基团赋予了其亲水-亲油平衡(HLB)特性。本论文通过控制硅胶表面连续的 Friedel-Crafts 反应, 制备了具有核壳结构的高效液相色谱固定相, 考察了其在反相(RP)和亲水相互作用 (HILIC) 模式下的色谱分离性能和保留机理。论文分为三章进行阐述:

第一章主要介绍了 CTPs 作为 COFs 家族的新成员近年来的研究进展, 以及液相色谱固定相的发展现状, 随后介绍了 COFs 在液相色谱固定相中的应用, 并对论文的选题意义及主要研究内容做了阐述。

第二章以氨基硅胶为基底, 通过连续 Friedel-Crafts 反应将三聚氰氯和三苯基苯包覆在硅胶表面得到一种具有核壳结构的固定相 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$, 通过控制反应投料比获得三种不同壳层厚度的材料。对其进行一系列表征, 并考察了该固定相的色谱性能, $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 固定相不仅能够在反相模式下分离单取代苯、苯胺类物质、多环芳烃 (PAHs) 和位置异构体, 还可以在亲水模式下分离核苷和碱基等化合物, 具有 RP/HILIC 混合模式, 研究发现 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 能够为溶质提供多种作用位点, 通过疏水、氢键、 π - π 、电子转移等多种作用力识别溶质客体。同时考察了该固定相的重复性、稳定性以及热力学性能。

由于与芳香化合物之间的 π - π 相互作用, $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 对芳香化合物的保留较强, 同时 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 极性基团数目较少造成了其亲水性不强, 第三章以氮原子数更多的七嗪环和苯环数目更少的联苯作为有机砌块, 采用类似的方法制备了一种新型固定相 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 。研究发现该固定相同样具有 RP/HILIC 混合模式。为了对比 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 与 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 的亲水性, 考察了胞嘧啶和尿嘧啶在两种色谱柱上

的分离, 结果表明 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 与 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 均具有亲水行为, 且不同流动相下二者的亲水性呈现出强弱交替的现象。

关键词: 三嗪基共价有机聚合物; 色谱固定相; 核壳结构; 反相/亲水混合模式。

Abstract

Covalent organic framework (COFs) have many advantages such as high thermal and chemical stability, large specific surface area, adjustable pore size, various structures and synthesis methods. These advantages make COFs show good application potentials in the field of separation. As the member of the COFs family, triazine-based covalent organic polymers (CTPs) are constructed of alternating hydrophilic triazine rings and lipophilic aromatic rings. In addition to the common advantages of COFs, the amphiphilic groups in the CTPs endow its hydrophilic-lipophilic balance (HLB) properties. In this article, by controlling the continuous Friedel-Crafts reactions on the surface of silica, a high performance liquid chromatography stationary phase with core-shell structure was prepared, its chromatographic separation performance and retention mechanism in reverse phase(RP) and hydrophilic interaction(HILIC) mode were investigated. The article was divided into three chapters:

The research progress of CTPs as the member of the COFs family and the development status of liquid chromatography stationary phases were introduced in the first chapter, the materials have been widely used in chromatography stationary phases with the continuous development of COFs, then the significance of the topic selection and the main research content were discussed.

In the second chapter, the triazine-based chromatography stationary phase $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ with core-shell structure was synthesized by coating cyanuric chloride and 1,3,5-triphenylbenzene on the surface of amino silica through continuous Friedel-Crafts reaction. The stationary phases of three shell thicknesses were obtained by controlling the feed ratio. A series of characterizations were carried out and the chromatographic performance of the stationary phase was investigated. It was found that the stationary phase could not only separate mono-substituted benzenes, anilines, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and aromatic positional isomers, but also separated nucleoside and nucleic bases in the hydrophilic mode, which had RP/HILIC mixed mode. The study found

that CTP_{CC-TPB} could provide a variety of action sites for the solute, and recognized the solute guest through various forces such as hydrophobicity, hydrogen bonding, π - π , and electron transferr, etc. The repeatability, stability and thermodynamic properties of the stationary phase were also investigated.

Due to more aromatic and fewer polar moieties on SiO₂@CTP_{CC-TPB}, it had stronger retention for aromatics but weaker retention for polar compounds. A new stationary phase SiO₂@CHP_{Cy-DB} was prepared by the similar method which used heptazine rings with more nitrogen atoms and diphenyl with fewer benzene rings as organic building blocks in the third chapter. The study of SiO₂@CTP_{CC-TPB} with chromatographic performance indicated that the stationary phase had PR/HILIC mixed mode. In order to compare the hydrophilicity of SiO₂@CHP_{Cy-DB} and SiO₂@CTP_{CC-TPB}, the separation of cytosine and uracil on two columns was investigated. The results showed that both SiO₂@CHP_{Cy-DB} and SiO₂@CTP_{CC-TPB}2 all had good hydrophilicity, and the hydrophilicity of the two phases showed the phenomenon of alternating strength and weakness under different mobile phases.

Key words: triazine-based covalent organic polymers; chromatography stationary phase; core-shell structure; reverse phase/hydrophilic mixed mode.

目 录

1 绪论.....	1
1.1 共价有机骨架.....	1
1.1.1 含硼共价有机骨架.....	1
1.1.2 亚胺基共价有机骨架.....	2
1.2 三嗪基共价有机骨架.....	4
1.2.1 离子热/溶剂热法合成 CTFs.....	4
1.2.2 Friedel-Crafts 反应合成 CTFs.....	5
1.2.3 Knoevenagel/Aldol 缩合合成 CTFs.....	6
1.3 液相色谱固定相.....	9
1.3.1 混合模式色谱固定相.....	9
1.3.2 核壳型色谱固定相.....	12
1.3.3 COFs 在色谱固定相中的应用.....	13
1.4 课题研究的目的和意义.....	15
2 三嗪基共价聚合物@二氧化硅核-壳材料作为反相/亲水混合模式色谱固定相...17	
2.1 引言.....	17
2.2 实验部分.....	18
2.2.1 试剂.....	18
2.2.2 仪器.....	18
2.2.3 SiO ₂ @CTP _{CC} -TPB 的制备.....	18
2.2.4 装柱.....	19
2.2.5 热力学参数的计算.....	19
2.2.5 自来水样品的制备.....	20
2.2.6 色谱条件.....	20
2.3 结果与讨论.....	20
2.3.1 SiO ₂ @CTP _{CC} -TPB 的制备与表征.....	20
2.3.2 RP 模式下的保留和芳香选择性.....	24

2.3.3 HILIC 模式下的保留.....	31
2.3.4 SiO ₂ @CTP _{CC-TPB} 柱 RP 和 HILIC 分离下的热力学性能.....	34
2.3.5 自来水中多种有机污染物的测定.....	36
2.3.6 层厚的影响.....	37
2.3.7 色谱柱重复性和稳定性.....	38
2.3.8 与其他 MOFs/COFs 基固定相对比.....	40
2.4 小结.....	41
3 七嗪基共价聚合物@二氧化硅核-壳材料作为反相/亲水混合模式色谱固定相...	43
3.1 引言.....	43
3.2 实验部分.....	44
3.2.1 试剂.....	44
3.2.2 仪器.....	44
3.2.3 SiO ₂ @CHP _{Cy-DB} 合成.....	44
3.2.4 装柱.....	45
3.2.5 尿液样品的制备.....	45
3.2.6 色谱条件.....	45
3.3 结果与讨论.....	46
3.3.1 SiO ₂ @CHP _{Cy-DB} 的表征.....	46
3.3.2 SiO ₂ @CHP _{Cy-DB} 反相模式下的色谱性能.....	48
3.3.3 SiO ₂ @CHP _{Cy-DB} 亲水模式下的色谱性能.....	52
3.3.4 毒品与烟草特有亚硝胺类的分离.....	54
3.3.5 尿样中毒品的分离.....	56
3.3.6 SiO ₂ @CHP _{Cy-DB} VS SiO ₂ @CTP _{CC-TPB} 亲水性对比.....	56
3.4 小结.....	58
结论.....	59
致谢.....	61
参考文献.....	63
攻读硕士学位期间发表的论文及科研成果.....	73

1 绪论

1.1 共价有机骨架

共价有机骨架 (COFs) 是由 C、O、N、B 等元素组成的新型材料, 近年来, COFs 凭借自身优势跻身于多孔材料领域的研究前沿^[1]。COFs 热稳定性和化学稳定性高, 比表面积大, 材料孔隙率高, 功能可控, 孔道结构可以永久开放且合成的方法多种多样, 在气体吸附、催化、传感和分离分析等多个领域应用广泛^[2]。近年来新型共价骨架的不断开发, 使得 COFs 材料的队伍不断壮大, 展现出蓬勃的生命力和巨大的应用前景, COFs 大致可以分为含硼共价有机骨架, 亚胺基共价有机骨架以及三嗪基共价有机骨架等。

1.1.1 含硼共价有机骨架

Yaghi 等人^[3]在 2005 年将 1,4-苯二硼酸 (BDPA) 通过自身脱水缩合得到第一个共价有机网络聚合物 COF-1, 随后又通过 2,3,6,7,10,11-六羟基三苯 (HHTP) 与 BDPA 脱水缩合合成了 COF-5 (图 1-1), COF-1 和 COF-5 材料的成功合成开启了共价有机骨架材料的新篇章。2011 年, Spittler 等^[4]将 BDPA 以 4,4'-二苯并丁二炔双硼酸 (DPB) 替代得到 HHTP-DPB COF, 该材料的孔径为 4.7 nm, 是当时孔径最大的二维 COF。

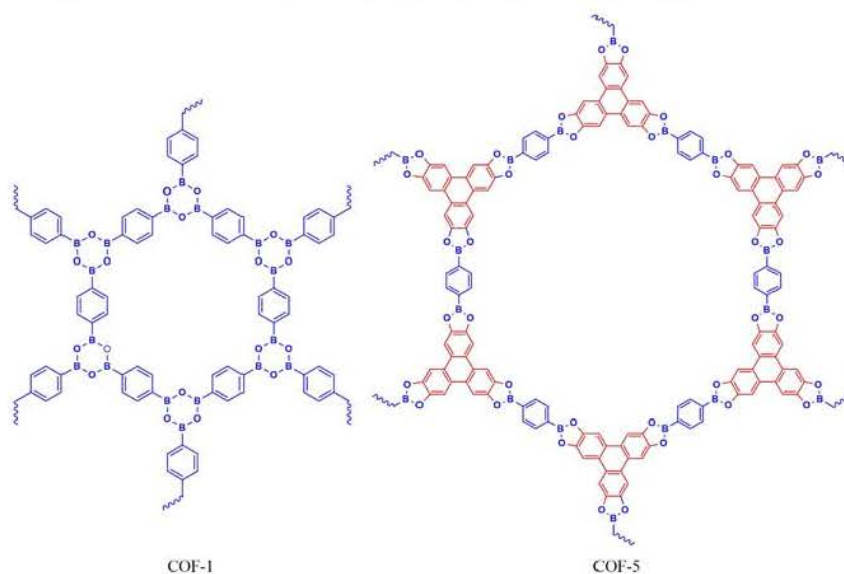


图 1-1 COF-1 与 COF-5 的结构

2007 年, Yaghi 课题组^[5]成功构建出两种结构不同的三维含硼共价材料 COF-102 和 COF-103, 自此, COFs 材料由二维平面结构发展到三维立体结构。COF-102 和 COF-103 具有较高的热稳定性, 且比表面积远远大于传统的二维 COFs, 分别为 3472 m²/g 和 4210 m²/g。

2012 年, Zheng 等巧妙地利用杯芳烃酚与 BDBA 脱水缩合形成硼酸酯的方法合成了 CTC-COF。该小组首次将杯芳烃类骨架引入到 COFs 材料, 所制备的 CTC-COF 比由平面单元构建的 COF-5 具有更大的比表面积 (1710 m²/g)^[6]。2011 年, Jiang 课题组^[7]将叠氮单元固定到 COFs 中作为活性位点, 通过“Click”反应将不同的官能团引入到 COF-5 材料, 从而实现 COFs 孔壁上有有机基团功能化的可控操作, 为 COFs 功能化提供了可能。

Dichtel 等^[8]以单层石墨烯 (SLG) 为支撑将六羟基苯并菲与 BDBA 为底物附着在 SLG 上生成二维 COF 膜。与 COF 粉末相比, 这种层状薄膜显示出更高的结晶度, 这一发现使得 COF 膜在基质上的生长过程能够被更清晰的观察到, 有利于更直观的研究影响薄膜成核和生长的因素。2017 年, Banerjee^[9]采用自下而上的界面结晶策略制备 COF 薄膜。以液-液界面作为衬底, 同时控制框架结构的结晶和形态, 在没有任何支撑的情况下独立生长成膜, 所制备的 Tp-Bpy 膜具有高化学稳定性和热稳定性, 并表现出卓越的溶剂渗透性和溶质排斥性能。

为了提高硼类 COFs 的稳定性, John^[10]小组对 COFs 进行烷基化修饰, 与未烷基化的骨架材料相比, 浸入水性介质后, 烷基化的 COFs 的孔隙率降低了约 25%, 未烷基化的 COFs 几乎被完全水解而失去了所有孔隙率, 同时在材料的结晶度上也观察到相似的趋势, 表明烷基化的 COFs 材料稳定性在一定程度上增强。

1.1.2 亚胺基共价有机骨架

2009 年, Yaghi 课题组^[11]合成的亚胺键连接的 COF-300 展现出了更好的化学稳定性和热稳定性。在 490℃ 的温度下显示出热稳定性, 并具有大的比表面积 (1360 m²/g) 和永久孔隙率, 这种亚胺键连接方式合成的 COFs 有效解决了硼酸类材料易分解的问题。随后报道了酰肼与酰基苯缩合合成 COF-42 和 COF-43^[12], 两种材料都具有高度的晶型和出色的化学稳定性、热稳定性, 并且具有永久多孔的特点, 这一研究扩大了新

兴多孔材料的类别和应用范围。

Banerjee 等^[13]通过席夫碱反应合成了具有晶型的功能性骨架 Tp-Azo 和 Tp-Stb(图 1-2)，两种 COFs 均显示出预期的酮-烯胺形式，在沸水、酸性和碱性介质中具有很高的稳定性。Tp-Azo 中 H_3PO_4 掺杂导致酸在多孔骨架中固定化，有助于在含水状态和无水状态中的质子传导。Yan 课题组成功制备了具有更多开放位点和更大比表面积三维多孔结晶聚酰亚胺共价有机骨架 PI-COFs^[14]。这些 PI-COFs 具有非穿透或互穿结构，在 450°C 均显示出良好的热稳定性，比表面积大于 $2403\text{ m}^2/\text{g}$ ，还显示出高的负载量和良好的药物缓释功能。

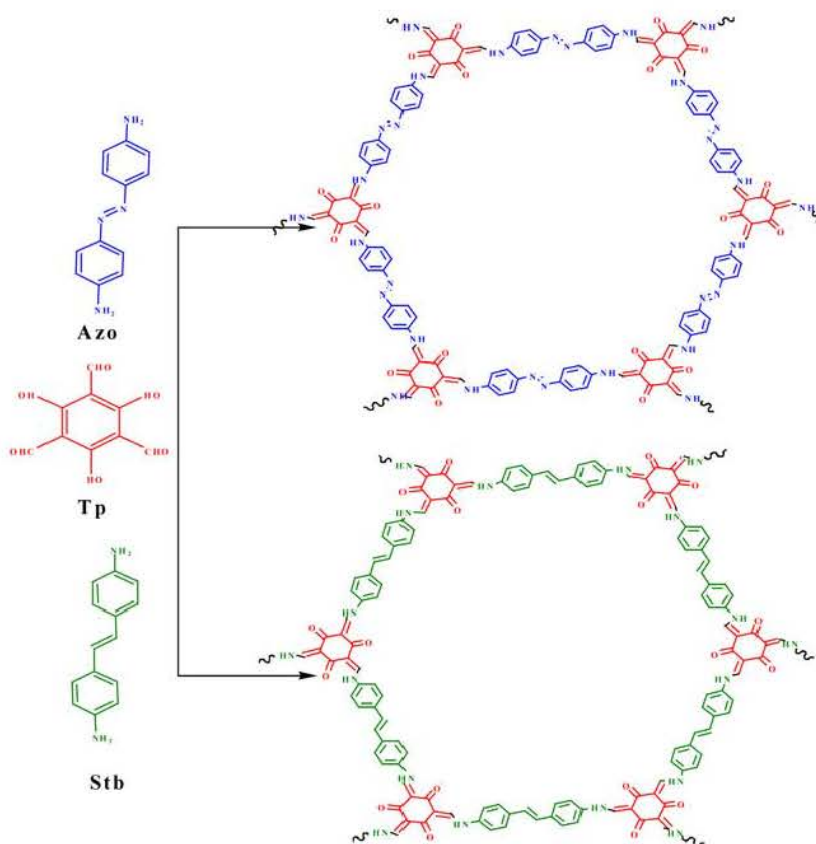


图 1-2 Tp-Azo 和 Tp-Stb 的结构

Zhang^[15]将具有亚胺键或 β -酮胺键的 COFs 集成到 3D 打印材料中，通过限制 COFs 形成过程中亚胺的缩聚程度以及无定形到结晶的转化，制备出的 COFs 3D 打印材料具有高结晶度、高比表面积、良好的结构完整性和强大的机械稳定性，此方法为开发具有复杂 3D 宏观结构的 COFs 提供思路，拓宽了 3D 打印材料的范围。最近一种新的光

催化的 Pt (II) 配合物通过单体截短策略共价连接到亚胺基分层共价有机骨架结构中, 所得的 Pt@COF 具有很强的光催化活性^[16]。

1.2 三嗪基共价有机骨架

作为 COFs 家族中的一员, 三嗪基共价有机骨架 (CTFs) 具有刚性共轭芳族网状结构、高热稳定性和化学稳定性以及高孔隙率等优点, 且合成原料便宜易得, 氮含量高, 具有一定的亲水性, 自合成以来成为最受欢迎的多孔有机聚合物之一, 已成功应用于气体吸附、废水净化、药物缓释、光电传感、超电容和非均相催化等多个领域。目前已经报道的 CTFs 有晶型和无序非晶型两种结构, 合成 CTFs 的方法有传统的离子热/溶剂热法、Friedel-Crafts 反应等, 以及最近报道的 Knoevenagel/Aldol 缩合法。

1.2.1 离子热/溶剂热法合成 CTFs

2008 年 Thomas^[17]首次报道了对苯二腈通过熔融 ZnCl_2 中的离子热三聚反应合成高稳定性的三嗪基共价骨架 CTF-1 (图 1-3), 所制备的 CTF-1 具有层与层平行堆积 (AA) 的晶型结构, 表现出比硼类 COFs 更好的稳定性。2013 年, 该课题组通过 1,3,5-三氰基苯单体合成 CTF-0^[18], 研究发现 CTFs-0 的结构和孔隙率受反应物的投料比以及反应时间和温度等因素影响。

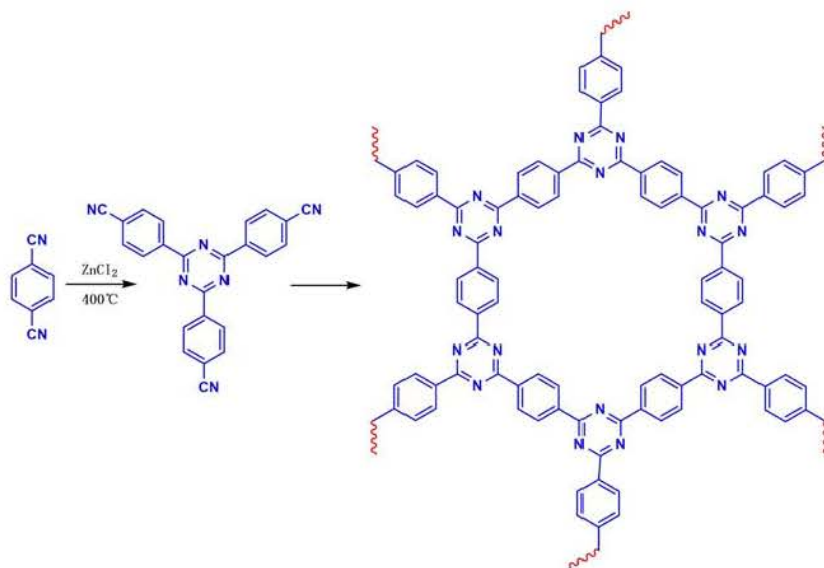


图 1-3 CTF-1 的合成

Bhaumik 等用二乙烯基苯和 2,4,6-三烯丙氧-1,3,5-三嗪在溶剂热条件下合成了三嗪基的 PDVBTT-1^[19], 在各种取代的芳族醛, 丙二腈和活性酚之间的碱催化反应中都显示出良好的催化活性。此外, Li^[20, 21]在溶剂热条件下, 通过水合肼分别与 1,3,5-三甲酰苯和 1,3,5-三甲酰基间苯三酚缩合反应合成了三嗪基聚合物 ACOF-1 和 COF-JLU2。Hug 合成的 biby-CTFs^[22]为多种过渡金属离子提供特定且牢固的结合位点, 预示着使用载有金属的 CTFs 作为带有均相型活性位点的非均相催化剂的广泛使用。

2010 年, Qiu 等^[23]提出微波辅助离子热法合成三嗪共价微孔聚合物, 该材料表现为无定形结构, 相较于传统离子热方法, 微波反应法在缩减反应时间的同时提高了材料的微孔性。2016 年, Zhao 等^[24]在溶剂热条件下通过席夫碱反应得到 N-COF, 该富氮结构的 CTFs 晶体为 AB 堆积, 具有较高的比表面积并且对 CO₂/N₂ 显示出良好的吸附选择性。

为了避免 ZnCl₂ 的污染和高温条件下腈基单体 C-H 键的分解和碳化, Cooper^[25]采用三氟甲磺酸 (TFMS) 作为催化剂, 室温条件微波辅助得到一系列具有荧光特性的无定形材料。而 Kaskel 等人使用 ZnCl₂ 与各种碱金属氯化物的二元混合物作为盐模板, 并结合了改进的温度方案合成了具有等级孔结构的共价三嗪材料 CTF-1, 该材料的孔隙率增大, 具有高达 2.1 cm³/g 的总孔体积^[26]。

1.2.2 Friedel-Crafts 反应合成 CTFs

离子热反应作为一种较为经典的 CTFs 合成方法, 该方法所需条件苛刻, 在高温密闭体系下完成。为了克服这些问题, 一种新的方法被开发, 即使用三聚氰氯与富电子的芳香环作为构筑单元, AlCl₃ 作催化剂的 Friedel-Crafts 反应来合成 CTFs 材料, 该反应条件温和, 合成步骤简单, 原料绿色经济。

Chang 等^[27]通过 Friedel-Crafts 反应将三聚氰氯与苯、联苯和三联苯为单体构筑 CTFs, 结果表明, 合成的多孔材料具有大比表面积, 对 CO₂ 有很好的吸附能力。Xiong 等^[28]以甲烷磺酸作催化剂通过 Friedel-Crafts 反应制备三嗪基 NOP 系列 (图 1-4), 合成的材料在气体吸附和分离方面具有潜在应用。

Wu^[29]分别以蝶烯、螺二苄与三聚氰氯为单体构建具有永久孔隙率的高性能材料, 并通过调控芳香单体的量调节 Scholl 偶联反应进而调控材料的多孔性和气体吸附性

能。2016 年, Huh 等^[30]通过 Friedel-Crafts 反应合成了具有高比表面积的微孔三嗪聚合物, 超声处理获得的纳米级 NCTP 在生理溶液中显示出优异的分散性, 可以用作药物输送和生物成像的新平台, 在疾病诊断和治疗中具有潜在的应用前景。

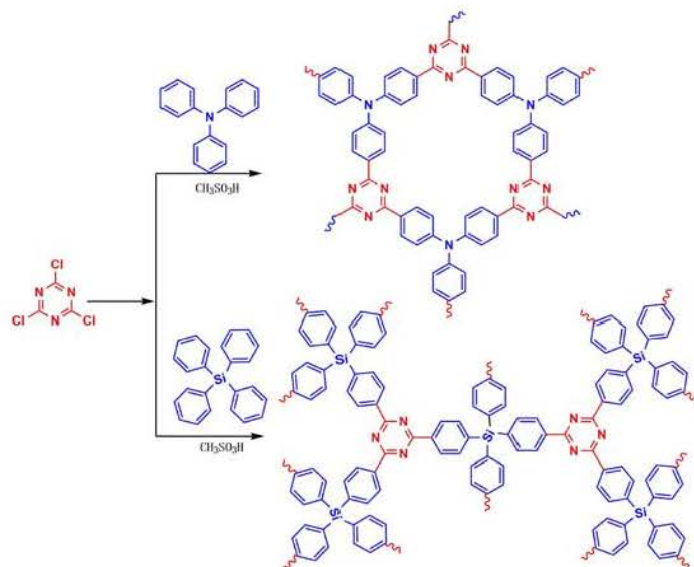


图 1-4 NOPs 的合成

Dey^[31]等通过 Friedel-Crafts 反应合成了两个分别带有三茂铁 (TPC) 和芴 (FL) 的微孔共价三嗪骨架 CTF-TPC 和 CTF-FL, 二者均具有出色的 CO_2 吸附能力, 最高可达 4.24 mmol/g 。Geng^[32]制备了以四苯基噻吩为主链的三嗪共价有机框架 TTPT, 这是基于四苯基噻吩的共价三嗪聚合物的首次报道, 该材料凭借大的比表面积和强荧光特性对邻硝基苯酚显示出高灵敏度和高选择性。

1.2.3 Knoevenagel/Aldol 缩合合成 CTFs

为了获得晶型的 CTFs 并提高其结晶度, 一种方案是使用 $\text{C}=\text{C}$ 键构建 CTFs 的框架。2019 年, Krishnaraj 提出一种将反 3-己烯二腈作为单体的新型三嗪骨架 hexene-CTF (图 1-5) 的合成策略, 并将其用于乙炔/甲烷和乙烯/甲烷的高效分离。hexene-CTF 中不饱和双键的存在增强了 π - π 相互作用, 骨架与乙烯、乙炔的不饱和双键和三键的相互作用增强, 坚固的结构和更高的氮含量使烯烃官能化的 CTFs 成为乙炔和乙烯选择性吸附的理想材料^[33]。

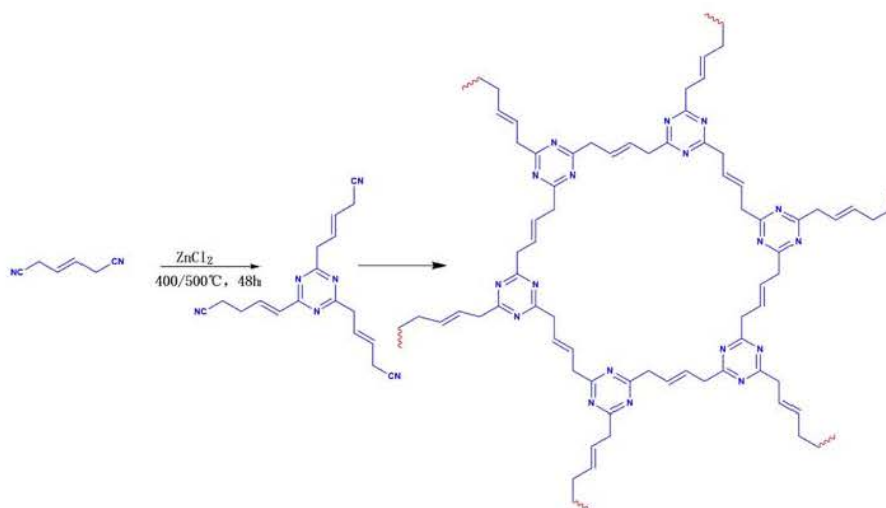


图 1-5 hexene-CTF 的合成

报道中构建乙烯基 CTFs 的方法还包括三嗪与芳族醛的 Knoevenagel/Aldol 缩合。Yaghi 通过 Aldol 缩合将 2,4,6-三甲基-1,3,5-三嗪 (TMT) 和 4,4'联苯二甲醛 (BPDA) 连接,制得了第一个未取代烯烃连接的共价有机骨架 COF-701 (图 1-6)^[34]。随后 Tomas 和 Zhang 等通过 TMT 与不同的芳族醛缩合得到了二维晶型的 V-COF-1 和 V-COF-2^[35] 以及蜂窝状多孔结构的 g-C₁₈N₃-COF~g-C₃₃N₃-COF^[36]。

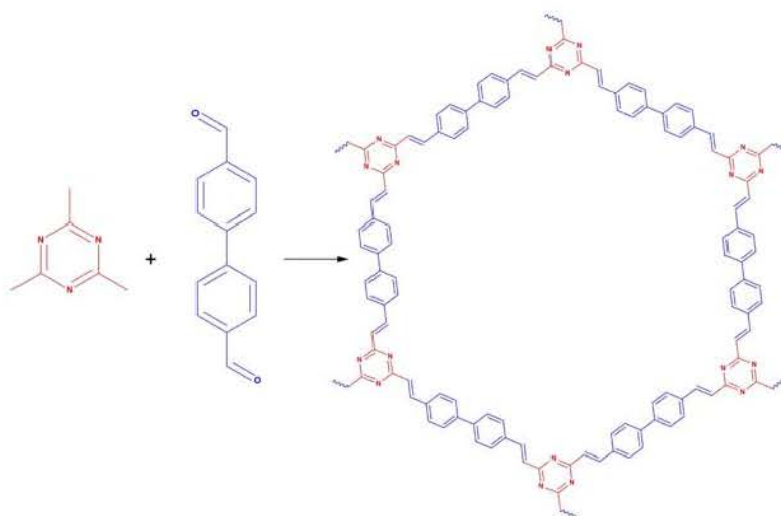


图 1-6 COF-701 的合成

这种具有新型连接的高度功能化的全共轭共价有机骨架作为一个新兴领域受到研究者的广泛关注。Yang^[37]通过酸催化的 Aldol 反应设计并合成了 sp²-C 二维 COF (TTO-COF), ITO-COF 被证明是一种光敏半导体,这种烯烃连接的功能化 COFs 在光催化方面有很大的潜力。Sun 等^[38]在室温下合成三氟甲基共价有机骨架 (CF₃-COF) 用于固相微萃取 (SPME) 来萃取牛奶中的全氟和多氟烷基化合物。Zhao 选择与 g-C₃N₄

片段相似结构的 2,4,6-三(4 甲酰基苯基)-1,3,5-三嗪(TFPT)构造共轭三嗪基材料 TP-COF 并探索其光催化性能。TP-COF 被证明为 AA 堆积结构,是一种出色的半导体材料,这种新颖的 sp^2 -C 共轭的 TP-COF 表现出前所未有的辅酶再生功能,可以在短时间内显著提高 L-谷氨酸的合成^[39]。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ (类石墨相氮化碳)是一种近似石墨烯的平面二维片层结构,有两种基本单元,分别以三嗪环和七嗪环(3-s-三嗪环)为基本结构单元无限延伸形成网状结构(图 1-7), $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有独特的电子结构和良好的稳定性, C 原子与 N 原子形成的大 p -共轭体系使其在光学、电化学以及催化等相关领域表现出色^[40]。

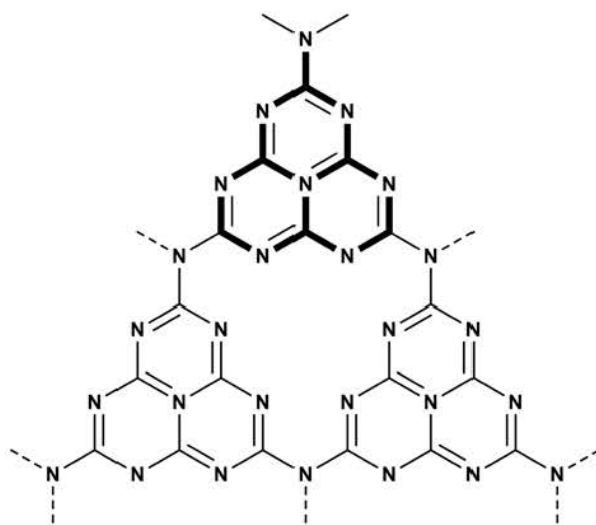


图 1-7 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构

Michael 基于 1,4-芳基, 4,4-联苯和 1,3-芳基分别合成含三嗪和甲腈官能团的单体, 通过热诱导自动缩合合成三种七嗪基 2D 层状聚合物骨架 HBF-1, HBF-2 和 HBF-3。该方法将有机结构单元纯粹通过强共价键结合的方式连接成有序聚合物, 为基于七嗪单元的常规二维聚合物的合成提供新途径^[41]。Thomas 和 Kailasam^[42]将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与微孔聚合物结合在一起获得七嗪基微孔聚合物, 使其在氮化碳的基础上比表面积增大且孔隙率升高。

目前文献中仅有少数有关七嗪基共价聚合物的报道, Zhang 以三氯七嗪(Cy)和哌嗪(Pip)为基本单元合成一种高氮含量的七嗪共价聚合物(Cy-pip)(图 1-8), 该材料对 CO_2 有很好的吸附能力和高选择性, 还可以用作 Knoevenagel 反应的非均相催化剂^[43]。随后该课题组通过将 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 固定在富氮的 Cy-pip 上合成一种新的非均相钯催化剂^[44]。Xu^[45]合成了一种光催化剂 POP-HE, 可用于可见光诱导下催化苯甲

醇选择性氧化为苯甲醛。Sharma^[46]首次合成了一种七嗪微孔聚合物传感器，用于室温条件下环境中氨的检测，该设备有望通过呼吸分析和环境监测来诊断疾病。

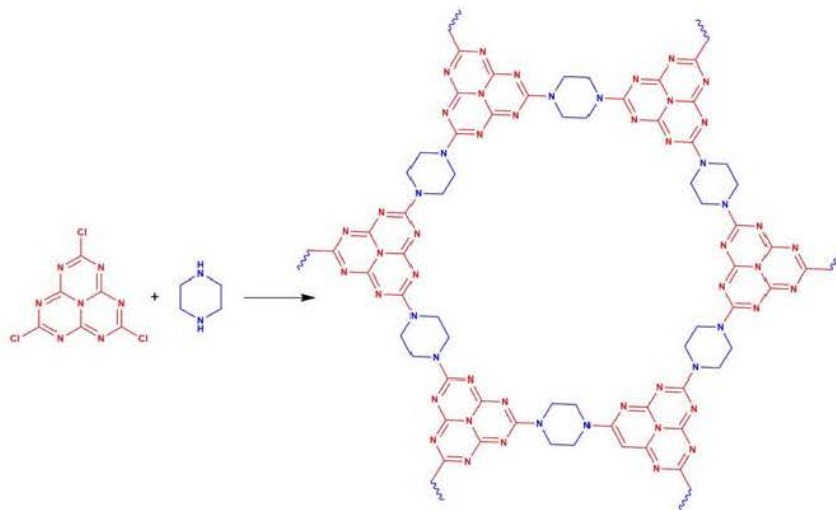


图 1-8 Cy-pip 的合成

1.3 液相色谱固定相

高效液相色谱（HPLC）具有速度快、效率高、选择性高、灵敏度高等优点，已被广泛地用作研究、制造、临床测试和诊断的必要分析工具^[47]。固定相作为色谱分离的核心，是建立和发展各种高效液相色谱分离模型的基础，对色谱分离起着至关重要的作用。随着色谱技术的发展和完善，新型色谱填料的开发受到广泛关注。

1.3.1 混合模式色谱固定相

小分子化合物在 HPLC 上的分离主要基于单一模式分配机制。但是，与代谢组学、药理学、环境毒理学和其他研究领域相关的分析样品通常同时包含多种极性和非极性样品，在这种复杂的分离系统中，传统的固定相遇到了很大挑战，单一模式下通常无法提供适当的保留和分离选择性，难以满足分离分析的要求，混合模式色谱（MMC）应运而生。MMC 是指在固定相与样品之间能实现多种相互作用的一种色谱模式。由于 MMC 中多种相互作用力的存在，通过选择合适的色谱方法，可以在一种固定相上通过多种相互作用力共同作用而实现样品中复杂组分的一次性分离^[48]。

复杂体系的分离通常需要两根甚至多根色谱柱来实现，最初人们采用多根色谱柱串联来达到分离目的^[49]。这种多维色谱技术能够满足要求，实现高通量以及蛋白组学

的分析, 但多维色谱系统存在着操作复杂、溶剂用量损耗大且流动相兼容性差等问题^[50]。随后将两种或两种以上具有不同分离机理的固定相装填在一根色谱柱中来分离复杂样品。1995 年, Walshe 将强阳离子交换 (SCX) 和 C_{18} 填料装填在一根色谱柱中, 发现该色谱柱表现出两相的色谱特性, 具有双重保留机制^[51]。Wolters 将强阳离子交换树脂 (SCX) 和反相填料整合在双相色谱柱中, 与电喷雾电离串联质谱相结合, 该方法能够鉴定具有一定功能和物理类别的蛋白质, 改善了蛋白质组的整体分析^[52]。

在固定相表面键合具有不同分离机理的官能团, 将其装填在色谱柱中得到的 MMC 具有较高的选择性、卓越的负载容量, 此外, MMC 还可以降低分析成本, 提高分离效率, 成为目前研究的热点。MMC 具有多种色谱配体, 可提供多重相互作用力, 从而提高了对理化特性差异很大的复杂混合物的分离选择性^[53, 54]。Xu^[53]合成了含有伯胺和叔胺基团的新型固定相, 结果显示该固定相对不同种类的溶质具有亲水相互作用, 离子交换或混合模式保留机制。Li 等合成一种新的树枝状聚合物改性的二氧化硅 (DPS) 固定相, 根据溶质结构和流动相组成, 苯环与支链上的季铵或叔胺以及支链中嵌入的极性官能团的结合产生了疏水作用、静电作用和亲水性相互作用, 使得该固定相不仅实现了多环芳烃的分离, 还可以分离碱性, 中性和酸性分子以及核苷类物质 (图 1-9)^[54]。目前, 已经报道的 MMC 大致有反相/亲水 (RP/HILIC)、反相/离子交换 (RP/IEC)、亲水/离子交换 (HILIC/IEC) 以及三相混合模式色谱。

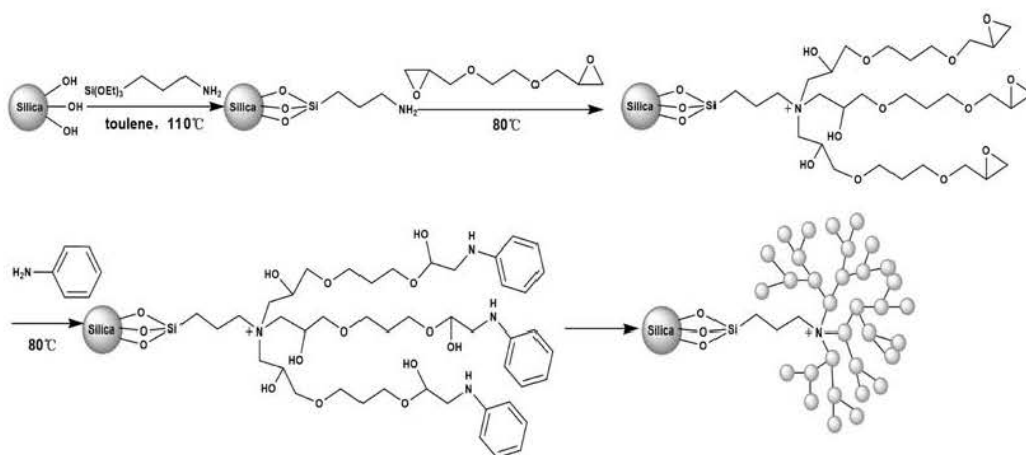


图 1-9 三相混合模式固定相

亲水色谱 (HILIC) 自 1990 年由 Alpert^[55]首次提出以来, 因其对强极性化合物和亲水化合物有很好的保留和分离选择性在药物分析、代谢组学、蛋白质组学等领域得

到广泛应用^[56]。RP 模式是 HPLC 中使用最为广泛的液相色谱模式，以甲醇（乙腈）/ 水为流动相，在疏水性化合物的分离中具有较大优势。HILIC 与 RPLC 流动相体系相似，使用水/有机溶剂（通常是乙腈）作为流动相，其中乙腈含量一般大于 60%，HILIC 在极性化合物的分离中展现出极大优势。在分离机理上，RP 色谱上化合物随着流动相中水的比例增大保留时间逐渐增大，HILIC 的分离机理与 RPLC 完全不同，HILIC 色谱随乙腈含量的增加化合物的保留增强，两者的分离具有很好的正交性。

RP/HILIC 混合模式固定相作为混合模式色谱常见的一种固定相，该固定相上既含有疏水基团又有亲水基团，完美的结合了 RP 和 HILIC 两种模式的优点，使得极性化合物和非极性化合物在短时间内实现快速高效分离^[57, 58]。Guo 等通过点击化学将 β -环糊精固定在二氧化硅表面上，从而制备了天然的 β -环糊精固定相，用于核苷和寡糖的 RP/HILIC 混合模式分离^[57]。Zhou 等制备了基于多巴胺的树枝状大分子固定相，使用 RP 或 HILIC 模式可以很好地分离疏水性化合物和极性分析物^[58]。

RP/HILIC 混合模式固定相因其出色的分离性能得到了广泛关注和不断发展^[59, 60]。Zhang 等^[59]制备了一种多羟基化合物键合的新型 RP/HILIC 混合模式固定相，当流动相中水的比例由 5% 开始增大时，6 种中药组分的保留逐渐减小，体现出典型的 HILIC 保留特征，随着水的比例继续增加，溶质的保留时间随之增大，保留转变为 RP 保留机理。在整个流动相变化范围内，溶质的保留呈“V”形曲线，该固定相属于典型的 RP/HILIC 混合模式色谱。

Aral 等在苯环中嵌入酰胺基以开发新型的固定相，在该固定相中，极性基团为末端的酰胺基，而苯基和烷基为非极性基团。该固定相在 HILIC 模式下能够很好的分离核苷，在反相条件下实现了七种酚类化合物的最佳分离^[60]。Bo 通过逐步表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)合成了 RP/HILIC 混合模式固定相，改变聚合体系中 DOMA 与 HEMA 的比例可以控制 C_{12} 和羟基官能团的接枝量，这个结果表明通过简单地调节功能单体的比例可以为固定相提供灵活的选择性^[61]。RP/HILIC 混合模式固定相的发展为极性和非极性复杂基质的样品分离提供了帮助，同时也推动了新型色谱固定相的研究和发展。

1.3.2 核壳型色谱固定相

填充柱是高效液相色谱日常分析检测中常用的色谱柱，其中硅胶微球又是最常用的填充柱材料，多孔硅胶微球具有较大的比表面积，增加了分析物与固定相作用位点，因此被广泛应用于色谱填料中。同时，色谱填料的粒径会影响分析物的检测和分离效率。单分散多孔硅胶材料粒径越小，其色谱分离效果越好，但随之而来的是更高的柱压，目前应用较为广泛的常规色谱柱的填料尺寸为 $3\text{--}10\ \mu\text{m}$ ^[62]。

核壳固定相的概念最早由 Horváth 在 1960 年首次提出^[63]。核-壳球形颗粒由二氧化硅核和多孔壳层组成，如图 1-10 所示。核壳微粒独特的结构组成使其具备卓越的色谱分离性能，近年来，核-壳型硅胶材料由于兼有高流速和低背压的特点被广泛应用于色谱固定相中。Fekete 合成了一种粒径为 $2.5\ \mu\text{m}$ 的 C_4 烷基链修饰的球上球（SOS）二氧化硅颗粒用于固定相填料，该固定相能够很好的分离生物分子，还可以用于商业单克隆抗体（mAb）和抗体-药物偶联物（ADC）样品的分离^[64]。Brice 评估了整体柱、核壳材料和亚 $2\ \mu\text{m}$ 材料三种色谱柱填料，发现 $2.7\ \mu\text{m}$ 的硅胶核壳微球（ $1.7\ \mu\text{m}$ 的核和 $0.5\ \mu\text{m}$ 的多孔薄层壳），其有效的色谱分离能力接近 $2\ \mu\text{m}$ 的材料，而其所产生的柱压与 $3\ \mu\text{m}$ 的颗粒相似^[65]。



图 1-10 $5\ \mu\text{m}$ 核壳材料的结构

核-壳型颗粒作为填充材料的优点在于更小的孔隙体积减少了纵向扩散引起的体积扩展，较短的扩散路径长度导致传质速度变快。核-壳型材料的硅核可以提供规整而均匀的球形外观、可控的粒径分布以及优异的机械强度，大比表面积的壳层有机骨架提供分离所需的快速传质和相互作用力，而且多孔壳的厚度对溶质的保留以及分离效率都有很大的影响^[66]。由于具有上述优点，核-壳型颗粒自发展以来，在 HPLC 中应用

广泛, 例如 Gritti^[67]制备的新型核壳固定相 Kinetex-C₁₈ 对蛋白质(例如胰岛素和溶菌酶)表现出很好的分离效果。Lucy^[68]将碳纳米粒子与核-壳二氧化硅结合在一起合成了杂化碳-二氧化硅固定相, 该杂化 HILIC 固定相可以实现羧酸盐、酚和药物的快速高效分离。

随着材料化学和分离科学的交叉发展, 以多孔材料为壳层的核-壳型颗粒成为色谱固定相的研究热点。大比表面积、高孔隙率、高形状选择性和多个活性位点的独特特征使得多孔材料例如金属有机骨架 (MOFs)、COFs 等被广泛应用到 HPLC 固定相。这些新型多孔材料与核壳材料结合制备出的核壳型色谱固定相展现出其独特的优势和魅力, 受到研究者的广泛关注^[69-74]。例如, Zhang 等将 SOS 形态的二氧化硅微球用作 ZIF-8 纳米晶体成核和生长的载体制备了 SOS@ZIF-8 微球, 并将其用于 HPLC 固定相, SOS@ZIF-8 柱与芳族化合物之间基于 π - π 相互作用从而实现了芳族化合物在固定相上的分离^[69]。

基于核壳填料在反相和亲水模式下优异的分​​离性能以及多孔材料在分离分析中的应用, Li 制备了单分散核壳型 UiO-67@SiO₂ 材料, 并将其用于 HPLC 分析, 结果表明 UiO-67@SiO₂ 固定相具有 RP/HILIC 混合模式, 对疏水性 (苯胺, 烷基苯和多环芳烃) 和亲水性 (硫脲) 化合物的分离显示出灵活的选择性^[75]。

1.3.3 COFs 在色谱固定相中的应用

以共价键连接的 COFs 因其良好的热稳定性、化学稳定性以及较低的骨架密度而得到广泛关注和​​发展, COFs 配体间通过共价键连接, 较强的键能不仅能够保持材料内部的孔道结构, 有利于快速的传质和扩散过程, 而且使得该材料具有良好的稳定性, 其多样的化学结构为溶质分子分离提供了选择作用力。近年来 COFs 在分析化学领域尤其是色谱分离中显示出良好的应用潜力^[76, 77], 表 1-1 总结了 COFs 近年来在 HPLC 分离中的应用。

2015 年, Yan 及其同事^[78]首次报道了一种球形 TpBD COF 材料用于毛细管气相色谱固定相。随后 COFs 用于色谱固定相的报道不断增加, 由于 COFs 材料多为亚微米尺寸, 且粒径分布不均匀, 这可能导致色谱柱柱效降低和柱压升高。Liu^[79]等制备的 COFs 整体柱克服了这些缺点, 具有良好的均匀性和高的柱效, 能够很好的分离小分子物质, 同时也展示了 COFs 在色谱固定相中的应用潜力。

随后, 将 COFs 与核壳材料结合成为开发色谱固定相的方向之一。2017 年, Wang 等利用原位生长策略合成以 $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 为核, TpBD 为壳层的 TpBD@ SiO_2 微球用于 HPLC 固定相, 该固定相对酸性、中性和碱性分子均显示出良好的选择性和重现性^[80]。同年, Zhao^[81]将三嗪基共价骨架包覆在 SiO_2 表面制得 CTF@ SiO_2 固定相, 该色谱柱可以实现单取代苯、PAHs 和极性化合物的高选择性分离。2018 年, Wang 将 COF5 修饰到硅胶颗粒上获得 SiO_2 @COF5 固定相用于 HPLC 分离, 包覆在 SiO_2 表面的 COF5 壳层克服了 COFs 亚微米尺寸带来的不规则形态和高柱压的缺点, 结果表明所制备的固定相显示出对烷基苯、PAHs、苯胺、苯乙酮、苯甲醛和羟基苯乙酮异构体的优异选择性, SiO_2 @COF5 固定相的成功制备为复杂样品的分离分析提供新的方法和思路^[82]。

从 COFs 用于整体柱到与核壳材料结合, COFs 材料在色谱分离中的应用日益增多。2018 年 Han^[83]等首次采用“自下而上法”合成手性 COFs 固定相, 该材料特殊的三维结构和优异的尺寸排阻效应在手性识别中起到了重要作用, 结果显示所制备的手性柱对外消旋醇具有很好的拆分效果, 为高效设计合成微孔 COFs 提供了参考, 并进一步推动了 COFs 的发展。

文献中关于手性 COFs 负载于 SiO_2 表面用于 HPLC 分离手性化合物的报道也在不断增加, 例如 Zhang 等^[84]将制备的球形 BtaMth@ SiO_2 手性固定相成功用于几组位置异构体和顺反异构体的分离。这项工作首次证明了酰肼连接的手性 COF- SiO_2 复合物作为 HPLC 新型固定相在分离位置异构体和顺反异构体等手性化合物中的巨大潜力。2018 年, Qian 等^[85]采用层层自组装的方式以 COF-300 为模板制备了 3D 的 COF@ SiO_2 , 并用于 HPLC 固定相实现了硝基苯酚、硝基苯胺、氨基酚等位置异构体的高选择性分离。2018 年, 混合模式的 COFs 色谱固定相被报道, Zhang^[86]通过将一系列生物分子(氨基酸, 肽, 酶)共价固定在非手性的 COFs 中, 通过这种方式将手性富集到材料中使得该材料不仅保留了生物分子原有的手性及活性, 还可以保证良好的分散性。该手性 COFs 材料填充的色谱柱可用于正相和反相等多种色谱模式下药物质、氨基酸等手性分子的高选择性分离, 促进了 COFs 材料在手性分离中的广泛应用。2019 年, Chen^[87]通过原位生长策略成功制备的新型多模式固定相 COF-300@ SiO_2 , 具有反相、正相以及亲水三相混合模式色谱性能, 这项工作表明基于 COFs 的色谱固定相在色谱分离中具有巨大的应用价值。

表 1-1 COFs 在高效液相色谱固定相中的应用

固定相	COFs 类型	BET (m ² /g)	分析物	色谱 模式	作用力	文 献
TpPa-MA-co-EDMA	亚胺基	224	PAHs, 苯酚, 苯胺, 非甾体抗炎药和苯并噻吩	RP	疏水, π - π 和氢键作用	[79]
TpBD@SiO ₂	亚胺基	385	中性, 酸性和碱性化合物	RP	疏水和 π - π 作用	[80]
CTF@SiO ₂	三嗪基	359	单取代苯, PAHs, 酚, 苯胺	RP	疏水, π - π , 偶极-偶极和氢键作用	[81]
SiO ₂ @COF5	硼基	374	烷基苯, PAHs, 苯胺, 苯乙酮, 苯甲醛和羟基苯乙酮	RP	疏水, π - π 作用	[82]
CCOF5/CCOF6	亚胺基	655/613	外消旋醇	NP	对映选择性拆分	[83]
BtaMth@SiO ₂	酰肼	---	位置异构体和顺-反异构体	RP/NP	疏水, 对映选择性拆分	[84]
COF-300@SiO ₂	亚胺基	431	苯同系物, PAHs, 取代苯和位置异构体	RP	疏水, π - π 和范德华作用力	[85]
Biomolecule@COF1	酰胺	103	氨基酸和药物	NP/RP	对映选择性拆分	[86]
COF-300@SiO ₂	亚胺基	254	核苷, 碱基和中性化合物	NP/RP/ HILIC	疏水, π - π 和 EDA 作用	[87]

1.4 课题研究的目的和意义

由于分离科学和多孔材料的跨学科发展, 新型色谱固定相的发展日新月异。COFs 近年来在分析化学领域显示出巨大的应用潜力, 它们特有的优势例如比表面积

大、孔径可调和配体的多样性使得其在色谱分离中显示出巨大的应用潜力。目前关于 COFs 在 HPLC 分离中的应用的报道还比较少,随着 COFs 与分析检测理念结合的不断深入,无论对于 COFs 材料还是色谱固定相都有很大的空间亟待开发。利用绿色简便的方法合成结构更加稳定的 COFs 材料,开发基于 COFs 的新型色谱固定相用于复杂样品的分离,建立更加灵敏的分析检测方法具有重要的研究意义。

本课题设想通过调节不同的配体在硅胶表面包覆上一层共价有机聚合物制备一系列具有核壳结构的色谱固定相,大小均匀的球形硅核克服了骨架材料直接用作固定相时柱效低、柱压高的缺点,而结构稳定、多孔、识别位点丰富的壳层不仅具有色谱分离需要的大比表面积,还能提供溶质分子分离必须的选择作用力。开发基于三嗪基共价有机聚合物色谱固定相和七嗪基共价有机聚合物色谱固定相复杂体系分离分析的新方法,以期克服纯 COFs 材料在色谱应用中的限制,扩展 COFs 在 HPLC 中的应用。将制备的新型固定相材料用于生命、医药、食品、环境等领域,为复杂体系的分离分析提供新方法,同时扩展了共价有机骨架材料的应用范围。

2 三嗪基共价聚合物@二氧化硅核-壳材料作为反相/亲水混合模式色谱固定相

2.1 引言

在过去的几十年中,随着新的多孔材料(如 MOFs 和 COFs)的不断发展,HPLC 柱填料发展迅速,以多孔材料为色谱填料的固定相不断被开发^[57, 88]。核壳型色谱固定相由于比表面积增加,增大了吸附/解吸位点的数量,从而提高了分离效率。SOS 形态的单分散核壳颗粒是通过 MOFs/COFs 在球形 SiO₂ 核上原位或逐层生长,在 NP、RP 或 HILIC 模式下可以促进所需的溶质从复杂基质中分离^[86, 87]。然而,通常情况下对壳层或非均质壳层的控制生长会阻碍理想核-壳形态的形成。此外,很少有文献报道基于 COFs 的核壳复合材料在 RP/HILIC 混合模式色谱固定相中的应用。

结构上由交替的三嗪-芳香环单元组成的 CTPs 使用易获得的化学前体制备^[89]。在化学结构上,三嗪-芳香环骨架在 CTPs 的惰性表面上具有亲水-亲脂平衡(HLB)特征,有利于 CTPs 与极性分析物和非极性分析物之间产生相互作用力,这些优点使得 CTPs 成为 RP/HILIC 混合模式固定相的最佳选择。

本章通过在二氧化硅微球上生长 CTP_{CC-TPB} 壳层以获得融合了二氧化硅微球良好的色谱柱填充特性和 CTP_{CC-TPB} 独特分离性能的 HPLC 固定相 SiO₂@CTP_{CC-TPB}。CTP_{CC-TPB} 壳层由三聚氰氯(CC)和 1,3,5-三苯基苯(TPB)之间发生连续 Friedel-Crafts 反应构建而成,并通过控制初始单体剂量来调节壳层的厚度。该固定相成功用于 RP 和 HILIC 模式下的单取代苯、位置异构体、PAHs、苯胺类、核苷和碱基等化合物的分离。同时,还研究了色谱条件(如流动相组成,壳层厚度和柱温)对色谱行为的影响。此外, SiO₂@CTP_{CC-TPB} 柱还可以用于自来水中多种有机污染物的检测。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂

三聚氯氰(CC)、1,3,5-三苯基苯(TPB)、无水氯化铝均为分析级,购自阿拉丁科技有限公司(中国上海); $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ ($4\ \mu\text{m}$, $160\ \text{m}^2/\text{g}$) 购自倍思乐色谱技术开发中心(中国天津); HPLC 级甲醇和乙腈从四友试剂厂(中国天津)获得;使用 milli-Q 净化设备(美国 millipore)获得净化超纯水;分析级甲醇、四氯化碳、二氯甲烷购自科密欧化学试剂有限公司(中国天津)。其中二氯甲烷经无水处理,所有其它试剂均由商业供应商提供,未经进一步纯化。分析标准品:单取代苯、PAHs、苯胺类、核苷和碱基等均为分析级,购自阿拉丁科技有限公司(中国上海)。

2.2.2 仪器

在 Bruker Vector 22 仪器(Bruker, 美国)获得傅立叶变换红外(FTIR)光谱;在 NOVA 2000e 比表面积和孔径分析仪(QualiTech, 佛罗里达州, 美国)上进行了 BET 比表面积和孔径分布测试;扫描电子显微镜(SEM)图使用 S-4300 SEM 仪器((Zeiss/Auriga FIB, 德国)测得;透射电镜(TEM)图在 TalosF200S 透射电镜仪(Thermo Fisher, 美国)上获取;元素分析使用 Flash EA 1112 元素分析仪(Thermo Electron, 美国);在 Bruker AVANCE 400 光谱仪(Bruker, 美国)上记录固态 ^{13}C 核磁共振(NMR)光谱。

2.2.3 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 的制备

首先将分散在无水二氯甲烷(120 mL)中的 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ (5.0 g) 与 CC 混合搅拌 30 min 得到均匀的溶液。将获得的溶液在 50°C 下继续搅拌 30 min。随后,加入 TPB 和无水 AlCl_3 , 并将混合物在 50°C 下匀速搅拌 16 h, 生成 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 核壳微球。冷却至室温后,将产物用二氯甲烷、甲醇和水依次洗涤 3 次。然后,以 3000 rpm 离心 3 min, $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 通过离心收集。 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 微球的合成过程如图 2-1 所示。如上所述,保持其他反应条件相同,通过改变反应中使用的前体和催化剂的量,来控制核

壳微球内 CTP_{CC-TPB} 壳层厚度。反应中保持 NH₂-SiO₂ 的量不变 (5.0 g)，前体和催化剂的量分别为：

CC (0.19 g)，TPB (0.31 g)，无水 AlCl₃ (0.40 g)，SiO₂@CTP_{CC-TPB1}；

CC (0.38 g)，TPB (0.62 g)，无水 AlCl₃ (0.80 g)，SiO₂@CTP_{CC-TPB2}；

CC (0.57 g)，TPB (0.93 g)，无水 AlCl₃ (1.20 g)，SiO₂@CTP_{CC-TPB3}。

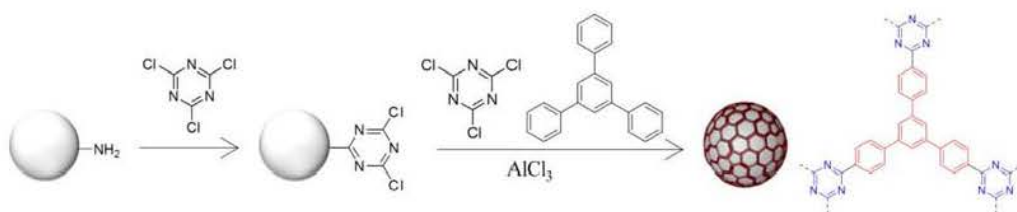


图 2-1 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 球微的合成过程示意图

2.2.4 装柱

将 SiO₂@CTP_{CC-TPB} (2.50 g) 分散在四氯化碳 (50 mL) 中。将悬浮液倒入 **不锈钢柱** (150mm×4.6mm i.d., **Innosep Scientific Co., Ltd., 中国郑州**) 中，并在 50 MPa 下用甲醇作为置换剂填充 20 min。使用上述程序制备 NH₂-SiO₂ 柱。色谱实验前，将填充的色谱柱在 HPLC 仪器上以 0.2 mL/min 的甲醇平衡 24 h。

2.2.5 热力学参数的计算

测量吉布斯自由能变化 (ΔG , kJ/mol)，焓变 (ΔH , kJ/mol) 和熵变 (ΔS , J/mol·K) 以评估溶质从流动相转移到固定相过程的热力学参数，使用以下方程式计算 ΔG ， ΔH 和 ΔS ：

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \Phi \quad (2-1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-2)$$

其中 k 为保留因子， R 为气体常数， T 为绝对温度， Φ 为相比。

2.2.6 自来水样品的制备

对硝基苯胺、双酚 A、林可霉素、咖啡因和葱五种混合物标准品浓度为 $10\ \mu\text{g/mL}$ ，自来水样品在 $10000\ \text{rpm}$ 下离心 $10\ \text{min}$ 后取上清液 $1\ \text{mL}$ 三份，一份用于空白自来水样品，另外两份分别与五种标准品配成加标浓度为 $1\ \mu\text{g/mL}$ 和 $0.1\ \mu\text{g/mL}$ 的加标水样，所有试样过滤膜（ $0.22\ \mu\text{m}$ ）。

2.2.7 色谱条件

使用配备 1200 型四元泵，G1314A 型多波长紫外可见光检测器，G1316A 型恒温柱室，1322A 型真空脱气机和 Agilent 1200 系列高效液相色谱仪进行色谱分析和数据处理。使用 ZorBax SB- C_{18} 色谱柱（Agilent, $150\ \text{mm}\times 4.6\ \text{mm i.d.}$, $5\ \mu\text{m}$ ）进行对比，流速 $1.0\ \text{mL/min}$ ，检测波长为 $265\ \text{nm}$ （核苷和碱基）， $254\ \text{nm}$ （其他分析物），进样量为 $5\ \mu\text{L}$ ，以甲醇信号作为死时间的标志，用于计算容量因子。

2.3 结果与讨论

2.3.1 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 的制备与表征

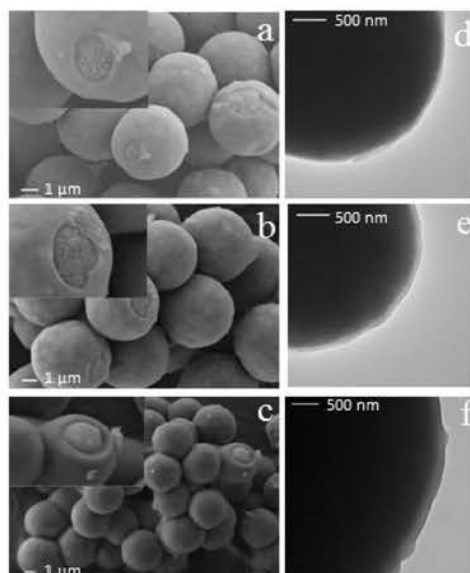


图2-2 层厚可控的 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 核壳微球的SEM和TEM图

（a和d为 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB1}}$ 的SEM和TEM图；b和e为 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 的SEM和TEM图；c和f为 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB3}}$ 的SEM和TEM图）

受文献中核-壳结构制备策略的启发^[84, 85, 87], 进行了模板单体介导的沉淀聚合反应, 生成了核-壳微球, 该核-壳微球由 SiO_2 核和 CTP 壳层组成。在合成中, CC 首先通过亲核取代反应结合到氨基硅胶的表面, 然后, 在 AlCl_3 催化下 CC 和 TPB 之间发生连续 Friedel-Crafts 反应引发 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 在二氧化硅表面的规则生长。

SEM 和 TEM 用于监测单分散的 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 核壳微球的可控制备 (图 2-2)。结果表明, $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 壳层在二氧化硅上成功包覆, 并且制备的微球具有单分散性。 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 的形貌与其他球上球 (SOS) 结构的 MOFs/COFs 基核-壳微球相比有所不同^[85, 87], $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 呈现出独特的球包球 (S@S) 结构。这可能是由于无定形的 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 在 Friedel-Crafts 反应下易在 SiO_2 表面成膜。

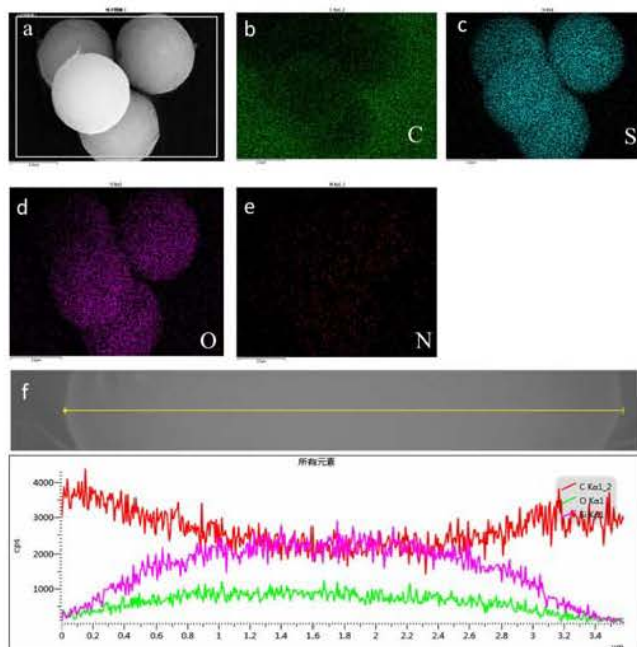


图2-3 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}2}$ 的EDX元素映射 (a-e) 和EDX元素线扫谱图 (f)

$\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}2}$ 的能量色散 X 射线 (EDX) 光谱进一步证实了 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 在二氧化硅核上的包覆, 这一点从图 2-3a-e 可以明显看出, 该材料上除硅和氧元素之外还存在碳和氮元素。EDX 光谱图的线扫图谱显示, 碳元素在微球的边缘占主导地位, 而硅和氧元素在微球的中心富集 (图 2-3f)。通过控制反应中 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 的单体和二氧化硅的相对量, 可以调节 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 核壳微球中壳层的厚度, 如 TEM 图像所示 (图 2-2d-f), 当有机配体的数量增加 (CC 和 TPB 的总量) 时, 外壳厚度从 70 nm 增加到 120 nm 和 180 nm, 这三个具有不同壳层厚度的核-壳微球分别命名为

$\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB1}}$, $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB3}}$ (层厚为平均值, 由 ImageJ 软件测得)。

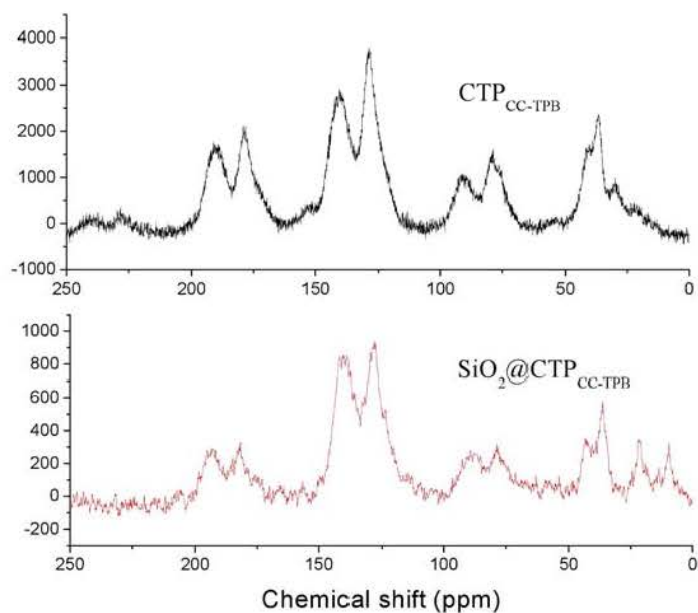


图 2-4 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 的固态 ^{13}C NMR 谱图

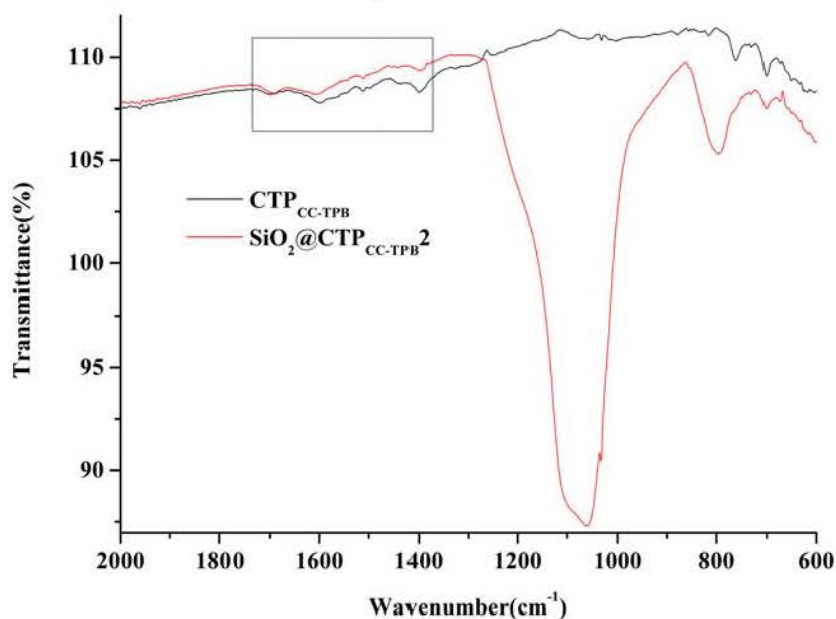


图 2-5 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 的 FTIR 谱图

$\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 的 ^{13}C NMR 谱图显示了与芳族碳有关的峰, 大约为 134 ppm 和 141 ppm, 与其他报道^[27]一致(图 2-4)。CTP_{CC-TPB} 和 SiO₂@CTP_{CC-TPB2} 在 134 ppm 处为与三嗪环相连的芳环中碳的共振峰, 141 ppm 处显示了三嗪环内与 N 相连的碳原子的吸收峰, 这表明该固定相材料的成功合成。

CTP_{CC-TPB} 的 FTIR 谱图（图 2-5）显示 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 在 1600-1400 cm⁻¹ 处的吸收峰，表明存在芳族单元。表 2-1 中的元素分析证实固定相材料中含有碳元素和氮元素，且碳和氮含量随着层厚的增加而逐渐增加，表明该材料的壳层部分成功的包覆在硅核上，同时壳层的厚度可以通过增加反应投料比而实现可控制备。

表 2-1 CTP_{CC-TPB} 和 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 的元素分析

固定相	C(%)	N(%)
CTP _{CC-TPB}	72.3	8.2
SiO ₂ @CTP _{CC-TPB} 1	11.92	1.21
SiO ₂ @CTP _{CC-TPB} 2	14.45	1.52
SiO ₂ @CTP _{CC-TPB} 3	18.1	1.97

图 2-6 表明 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 的 BET 比表面积随壳层厚度的增加而从 337 m²/g 增加到 381 m²/g 和 442 m²/g, 高于 SiO₂-NH₂ 的比表面积(160 m²/g)。由于 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 是由 CTP_{CC-TPB} 和 SiO₂ 组成，兼有微孔（孔径为 1.35 nm）和介孔（孔径为 4.8 nm）的分布，且介孔小于二氧化硅孔径（6.6 nm）（图 2-6b），这表明 CTP_{CC-TPB} 壳层不仅包覆在二氧化硅微球的外表面，在二氧化硅的孔洞中也有少量生成。

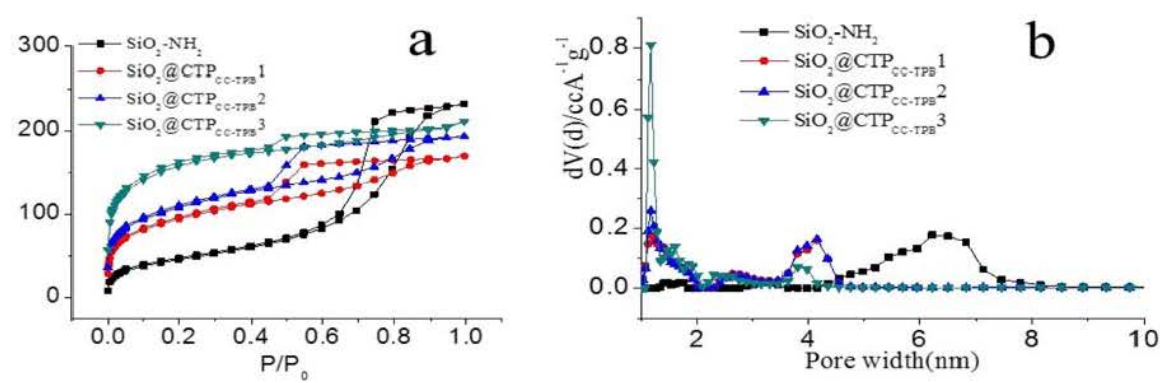
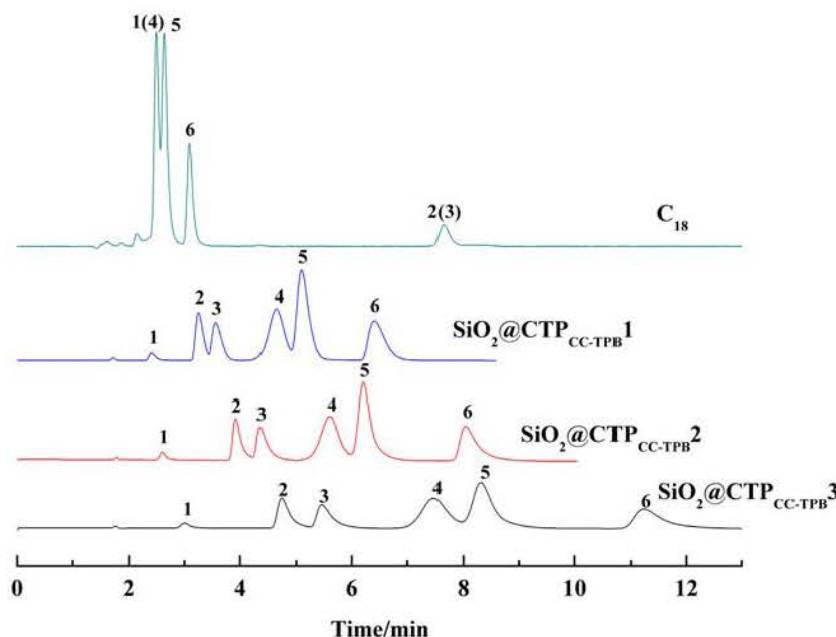


图 2-6 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 的 N₂ 吸附-解吸等温线和孔径分布曲线

2.3.2 RP 模式下的保留和芳香选择性

图 2-7 6 种单取代苯在 $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 和 C_{18} 色谱柱上的分离

(分析物: (1) 苯酚, (2) 甲苯, (3) 氯苯, (4) 苯甲醛, (5) 苯乙酮, (6) 硝基苯, 流动相: $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$:

CH_3OH/H_2O (90: 10, v/v), C_{18} : CH_3OH/H_2O (70: 30, v/v), 流速: 1.0 mL/min, 波长: 254 nm)

为了研究 $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 柱的 RP 性能, 以甲醇/水 (90: 10, v/v) 作为流动相考察六种单取代苯包括苯酚 ($\log P$ 1.46), 甲苯 ($\log P$ 2.73), 氯苯 ($\log P$ 2.84), 苯甲醛 ($\log P$ 1.48), 苯乙酮 ($\log P$ 1.58) 和硝基苯 ($\log P$ 1.85) 在色谱柱上的分离 (图 2-7)。与 C_{18} 柱分离能力相比, $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 显示出更好的分离度和不同的洗脱顺序, 增强了分析物的分离。由于 $\log P$ 值相近, 甲苯和氯苯在 C_{18} 上共洗脱, 但在 $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 柱上得到了很好的分离。同样, $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 柱显示出将苯酚 ($\log P$ 1.46) 与苯甲醛 ($\log P$ 1.48) 分离开的出色能力。这些结果表明, 除了疏水相互作用外, $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 柱还涉及其他相互作用 ($\log P$ 数据来自 SRC PhysProp 数据库)。

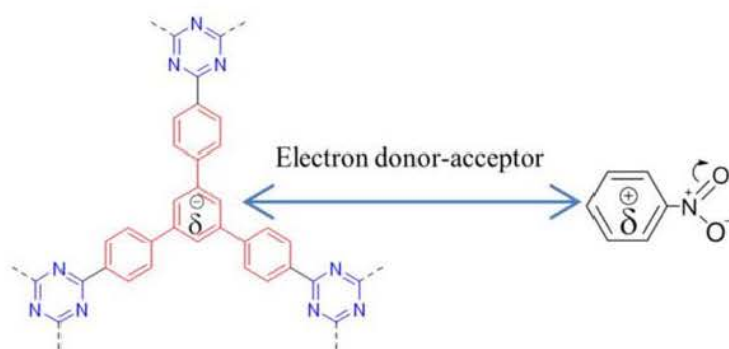


图 2-8 硝基苯与 CTP_{CC-TPB} 之间的电子供体-受体相互作用示意图

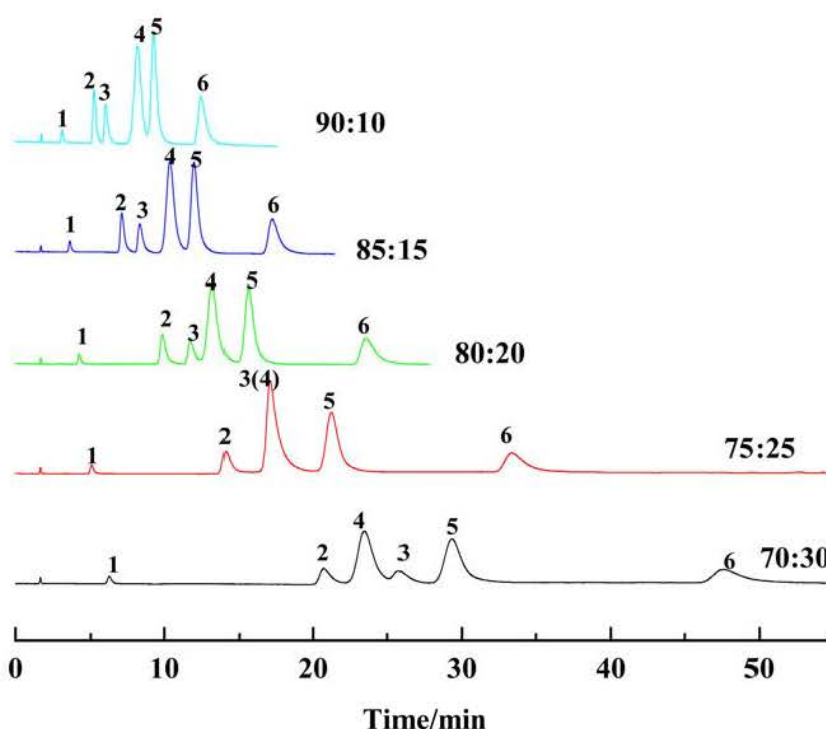


图 2-9 不同流动相下单取代苯在 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 柱上的分离

(分析物: (1) 苯酚, (2) 甲苯, (3) 氯苯, (4) 苯甲醛, (5) 苯乙酮, (6) 硝基苯, 流动相: CH₃OH/H₂O (v/v), 流速: 1.0 mL/min, 波长: 254 nm)

富含 π 电子的 TPB 是电子的有效供体, 而含有吸电子取代基的苯甲醛, 苯乙酮和硝基苯是有效的受体, 在固定相和缺电子分析物之间可能产生电子供体-受体 (EDA) 络合物 (图 2-8)。与其他溶质相比, 苯甲醛, 苯乙酮和硝基苯在 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 上具有很强的保留, 这表明电子电荷转移机制起着决定性作用。图 2-9 为不同流动相下 6 种单取代苯在 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 固定相上的分离, 随着流动相中水含量的增加, 氯苯

和苯甲醛的洗脱顺序发生了变化。对于 RP^[90]和 EDA^[91]色谱，溶质的保留参数（ln k）与流动相性质之间的线性关系分别用以下方程表示：

$$\ln k=a+b\varphi \tag{2-3}$$

$$\ln k=a+b/\varepsilon \tag{2-4}$$

其中，k 是溶质的容量因子，a 和 b 是常数，φ是流动相中水的体积分数，ε是流动相的介电常数。当ε与φ线性相关时，对于 RP 和 EDA 色谱，ln k 与流动相组成呈反线性关系。图 2-10 表明 6 种溶质的 ln k 值随着流动相中水含量的增加而非线性增加（r²=0.9853-0.9999），这些溶质的保留并不严格符合 RP 机制。当流动相中甲醇含量从 80%降低至 70%后，氯苯和苯甲醛的洗脱顺序颠倒，这是由于疏水性相互作用的增强低于苯甲醛的 EDA 相互作用的降低，表明可以通过改变流动相的特性来调节分离选择性。

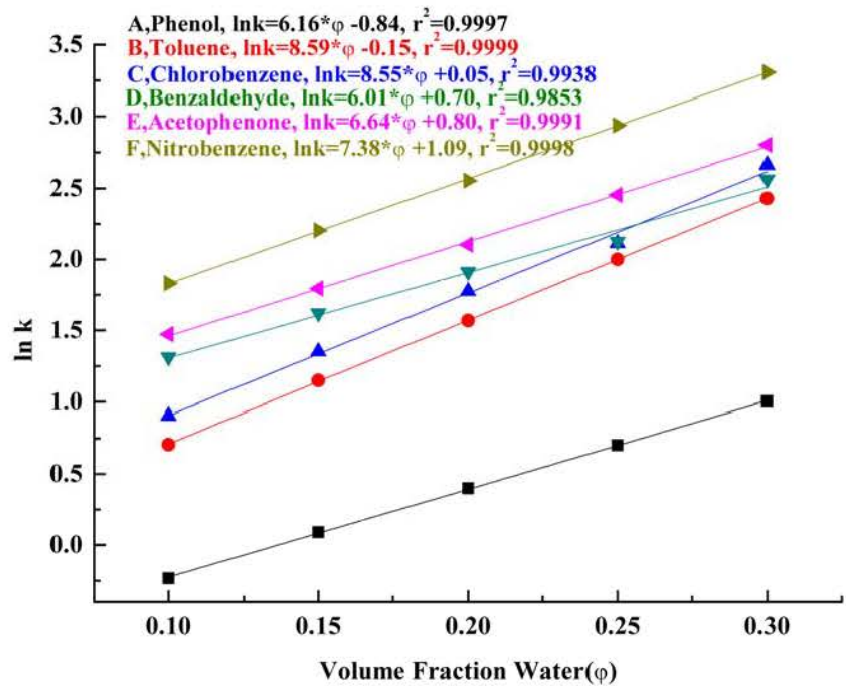


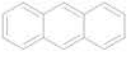
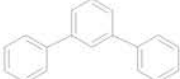
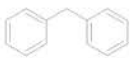
图 2-10 水的体积分数对 6 种单取代苯 ln k 的影响

（分析物：（1）苯酚，（2）甲苯，（3）氯苯，（4）苯甲醛，（5）苯乙酮，（6）硝基苯，色谱柱：SiO₂@CTP_{CC}-TPB3，
流动相：CH₃OH/H₂O（90：10，v/v），流速：1.0 mL/min，波长：254 nm）

由于其刚性的芳族骨架，CTP 和芳族化合物之间的π-π相互作用有望提高固定相的分子形状和平面识别性能。因此，考察了一系列 PAHs 在固定相上的分离（表 2-2）。随着 PAHs 上苯环数目的增加，SiO₂@CTP_{CC}-TPB 柱上 PAHs 保留的增加幅度超过了 C₁₈ 柱，尽管后者采用的是较弱洗脱能力的流动相（以实现更好的分离），这表明π-π相互

作用而不是疏水相互作用在 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 柱上 PAHs 分离中起决定性作用。根据表 2-2，PAHs 保留随着 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 壳层厚度的增加而逐渐增加。

表 2-2 PAHs 在 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 和 C₁₈ 上的色谱性能参数

PAHs	结构	SiO ₂ @CTP _{CC} -TPB3		SiO ₂ @CTP _{CC} -TPB2		SiO ₂ @CTP _{CC} -TPB1		C ₁₈	
		k	α	k	α	k	α	k	α
苯		0.55 ^a	N/A	0.39 ^a	N/A	0.24 ^a	N/A	0.49	N/A
萘		3.00 ^a	5.43	2.01 ^a	5.15	1.45 ^a	6.03	0.80	1.63
蒽		6.28 ^a	2.10	3.08 ^a	1.53	2.29 ^a	1.57	1.68	2.10
屈		13.0 ^a	2.07	7.25 ^a	2.35	5.25 ^a	2.29	3.19	1.68
<i>o</i> -三联苯		2.78 ^b	N/A	1.87 ^b	N/A	1.51 ^b	N/A	1.82	N/A
<i>m</i> -三联苯		5.58 ^b	2.01	3.25 ^b	1.74	2.56 ^b	1.70	2.59	1.90
三亚苯		37.40 ^b	6.70	14.87 ^b	4.57	12.12 ^b	4.73	2.85	1.42
<i>cis</i> -二苯乙烯		2.22 ^c	N/A	1.50 ^c	N/A	1.16 ^c	N/A	1.38	N/A
菲		8.34 ^c	3.76	4.23 ^c	2.82	3.38 ^c	2.91	1.53	1.11
二苯甲烷		1.40 ^c	N/A	0.96 ^c	N/A	0.75 ^c	N/A	1.15	N/A
芴		4.03 ^c	2.87	2.28 ^c	2.37	1.77 ^c	2.37	1.50	1.30

(流动相: a: ACN/H₂O (80: 20, v/v) ; b: ACN/H₂O (95: 5, v/v) ; c: ACN/H₂O (90: 10, v/v) ;
其他: CH₃OH/H₂O (90: 10, v/v))

由于邻三联苯和三亚苯两种化合物具有相同的碳原子数和π电子数，但分子平面特性不同，Tanaka^[92, 93]使用三亚苯（T; 平面）与邻三联苯（O; 高度扭曲）的保留因子之比（ $\alpha_{t/o}=K_{\text{triphenylene}}/K_{\text{o-terphenyl}}$ ）作为评价固定相分子平面识别能力的指标。若 $\alpha_{t/o}<2$ ，则固定相具有低分子平面识别特征，而 $\alpha_{t/o}>3$ 表明固定相具有较高的形状选择性。

图 2-11a 显示了邻三联苯、间三联苯和三亚苯在 C_{18} 和 $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 柱上的分离, 与优化的 C_{18} 柱 ($\alpha_{t/0}=1.56$) 和其他固定相^[94]相比, $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 柱 ($\alpha_{t/0}=8.0-13.5$) 对邻三联苯和三亚苯有更高的选择性。芴 vs 二苯甲烷 (图 2-11b) 和菲 vs 顺式二苯乙烯 (图 2-11c) 在 $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 固定相上的分离也优于 C_{18} 柱。由于固定相中同时包含给电子基团 (芳香环) 和缺电子基团 (三嗪环) 的 CTP_{CC-TPB} 骨架的存在, 相较于非平面化合物 (顺式-二苯乙烯, 二苯甲烷和邻-三联苯), $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 柱通过 π - π 和 EDA 相互作用对含有更多离域 π -电子的平面化合物 (菲、芴和三亚苯) 表现出更强的亲和力。

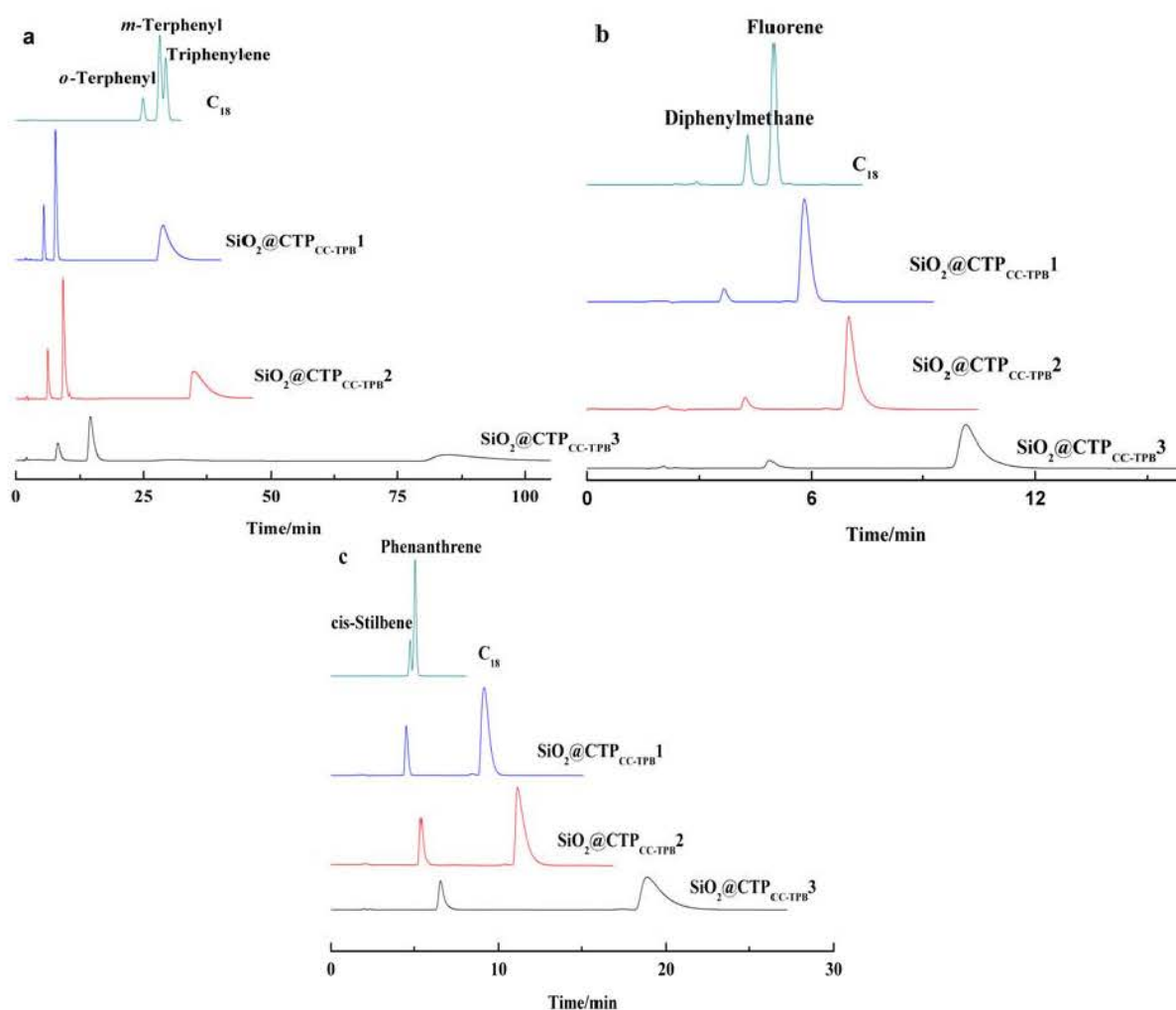


图 2-11 PAHs 在 $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 和 C_{18} 色谱柱上的分离

((a) 邻三联苯、间三联苯和三亚苯 ACN/ H_2O (95: 5, v/v) ; (b) 二苯甲烷、芴 ACN/ H_2O (90: 10, v/v) ; (c) 顺式二苯乙烯、菲 ACN/ H_2O (90: 10, v/v) (流速: 1.0 mL/min, 波长: 254 nm))

通过优化这些多重相互作用力, 可以实现 10 种苯胺类化合物的出色分离 (图 2-12)。与 C_{18} 色谱柱相比, 苯胺 vs 对硝基苯胺、对甲苯胺 vs 邻硝基苯在 $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 柱上分离良好。值得注意的是, 硝基苯胺异构体比其他溶质具有更强的保留能力, 这进一步证实了 CTP_{CC-TPB} 对硝基芳香族化合物特异性的 EDA 识别能力。

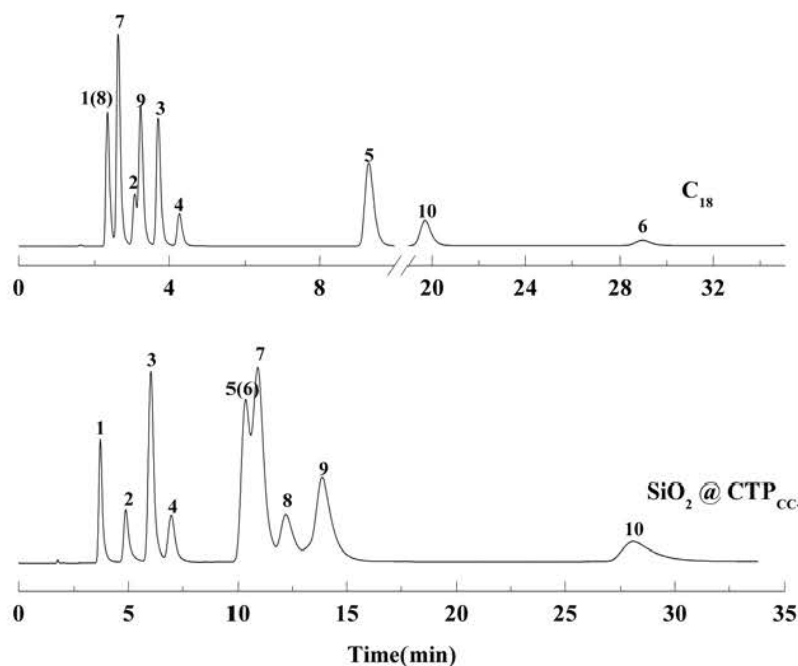


图 2-12 苯胺类物质在 $SiO_2@CTP_{CC-TPB}3$ 和 C_{18} 色谱柱上的分离

(分析物: (1) 苯胺, (2) 对甲苯胺, (3) N-甲基苯胺, (4) 2,6-二甲基苯胺, (5) N,N-二甲基苯胺, (6) 2,6-二异丙基苯胺, (7) 间硝基苯胺, (8) 对硝基苯胺, (9) 邻硝基苯, (10) 二苯胺, 流动相: $SiO_2@CTP_{CC-TPB}3$:

CH_3OH/H_2O (90: 10, v/v), C_{18} : CH_3OH/H_2O (60: 40, v/v), 流速: 1.0 mL/min, 波长: 254 nm)

选取几种二取代苯位置异构体来研究 $SiO_2@CTP_{CC-TPB}$ 固定相的色谱性能 (表 2-3), 结果表明该固定相对邻间对位置异构体特别是硝基芳香化合物具有很好的选择性, 且随着壳层厚度的增加, 在色谱柱上的保留时间增大。从图 2-13 中可以看出该固定相可以很好的分离硝基氯苯、硝基苯酚和硝基苯胺的邻间对异构体, 硝基苯胺同分异构体比其他溶质表现出更强的保留率, 该固定相材料对硝基芳烃表现出独特的亲和力, 能够很好的识别和分离硝基氯苯、硝基苯酚以及硝基苯胺的邻间对位置异构体。

表 2-3 几种位置异构体在 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 上的色谱性能参数

		$\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB3}}$		$\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$		$\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB1}}$	
分析物		k	α	k	α	k	α
硝基氯苯	o	3.01 ^a	N/A	1.90 ^a	N/A	1.50 ^a	N/A
	m	6.53 ^a	2.17	4.02 ^a	2.12	3.20 ^a	2.14
	p	7.61 ^a	1.16	4.79 ^a	1.91	3.92 ^a	1.22
硝基苯酚	m	4.48 ^b	N/A	2.92 ^b	N/A	2.14 ^b	N/A
	p	6.35 ^b	1.42	7.19 ^b	2.46	4.64 ^b	2.17
	o	8.86 ^b	1.40	8.01 ^b	1.11	4.96 ^b	1.07
硝基苯胺	p	1.80 ^b	N/A	0.37 ^b	N/A	0 ^b	N/A
	m	4.54 ^b	2.52	2.43 ^b	6.62	3.24 ^b	N/A
	o	6.62 ^b	1.46	2.48 ^b	1.43	4.50 ^b	1.39
二氯苯	o	4.36 ^b	N/A	2.84 ^b	N/A	2.03 ^b	N/A
	m	4.87 ^b	1.12	3.27 ^b	1.15	2.31 ^b	1.14
	p	5.23 ^b	1.07	3.54 ^b	1.08	2.57 ^b	1.17
萘酚	α	6.10 ^b	N/A	3.22 ^b	N/A	2.54 ^b	N/A
	β	6.54 ^b	1.07	3.39 ^b	1.05	2.71 ^b	1.07
	m	7.21 ^c	N/A	5.10 ^c	N/A	3.70 ^c	N/A
二甲苯	o	7.57 ^c	1.05	5.44 ^c	1.07	3.92 ^c	1.06
	p	7.75 ^c	1.02	5.61 ^c	1.03	4.09 ^c	1.04
	p	3.25 ^c	1.09	0.81 ^c	N/A	0.33 ^c	N/A
甲苯胺	m	2.98 ^c	1.02	1.08 ^c	1.32	0.47 ^c	1.10
	o	2.91 ^c	N/A	1.34 ^c	1.25	0.70 ^c	1.16
	m	1.96 ^c	N/A	1.30 ^c	N/A	1.04 ^c	N/A
甲酚	o	2.12 ^c	1.08	1.41 ^c	1.08	1.13 ^c	1.08
	p	2.48 ^c	1.17	1.59 ^c	1.13	1.27 ^c	1.22

(流动相: a: 100%CH₃OH; b: CH₃OH/H₂O (90: 10, v/v) ; c: CH₃OH/H₂O (80: 20, v/v))

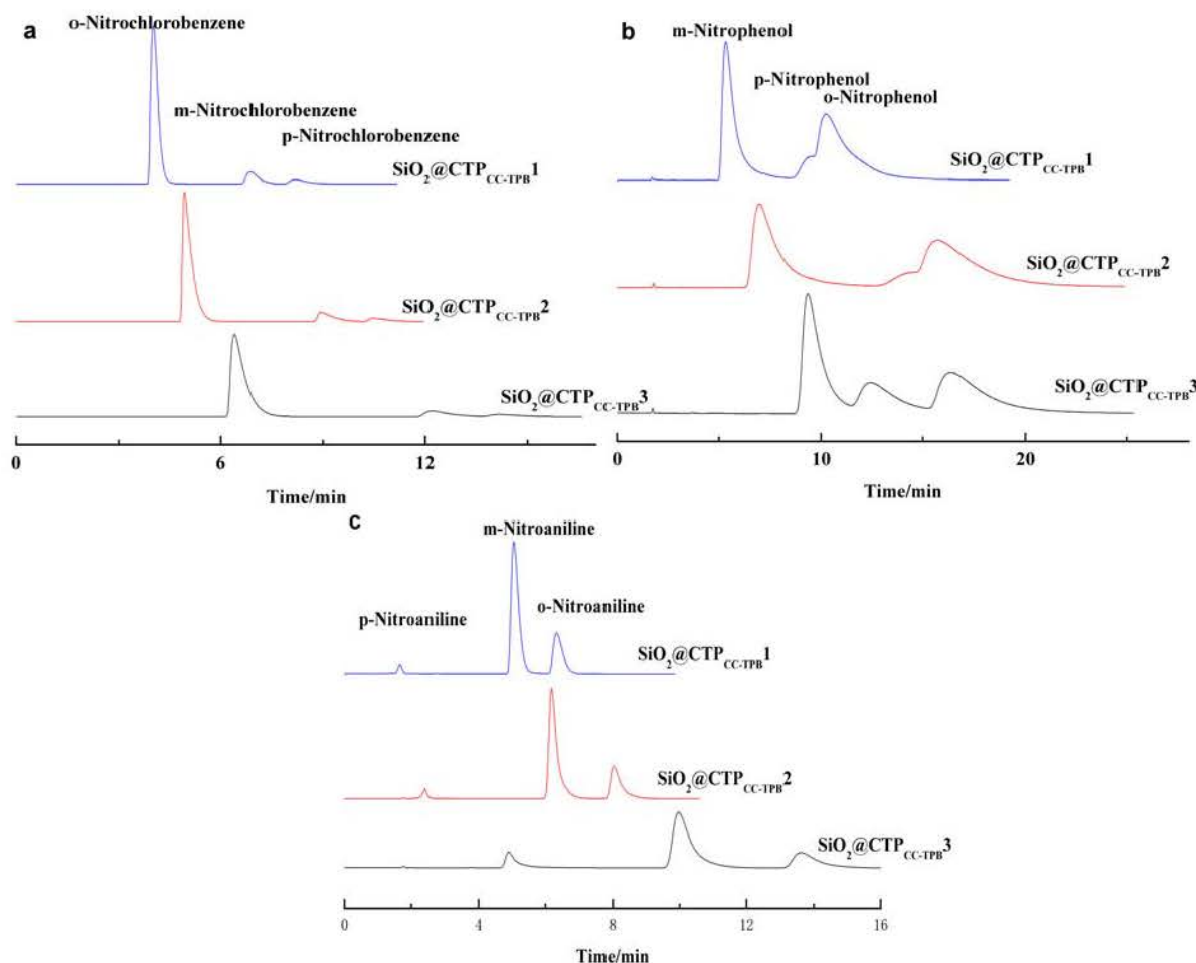


图 2-13 邻间对位置异构体在 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 和 C_{18} 色谱柱上的分离

((a) 硝基氯苯 100% CH_3OH ; (b) 硝基苯酚 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (90: 10, v/v); (c) 硝基苯胺 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (90: 10, v/v)

(流速: 1.0 mL/min, 波长: 254 nm))

2.3.3 HILIC 模式下的保留

与含极性基团的 HILIC 固定相类似, 富含乙腈流动相条件下, $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 骨架中的亲水性三嗪环促进了 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 固定相表面富水层的形成。为了考察 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 的亲水分离性能, 选取 5 种核苷和碱基为模型, 包括 2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶 ($\log p$ 1.60)、6-氯-7-氮杂嘌呤 ($\log p$ 1.34)、茶碱 ($\log p$ -0.02)、胸苷 ($\log p$ -0.93) 和胞嘧啶 ($\log p$ -1.73)。

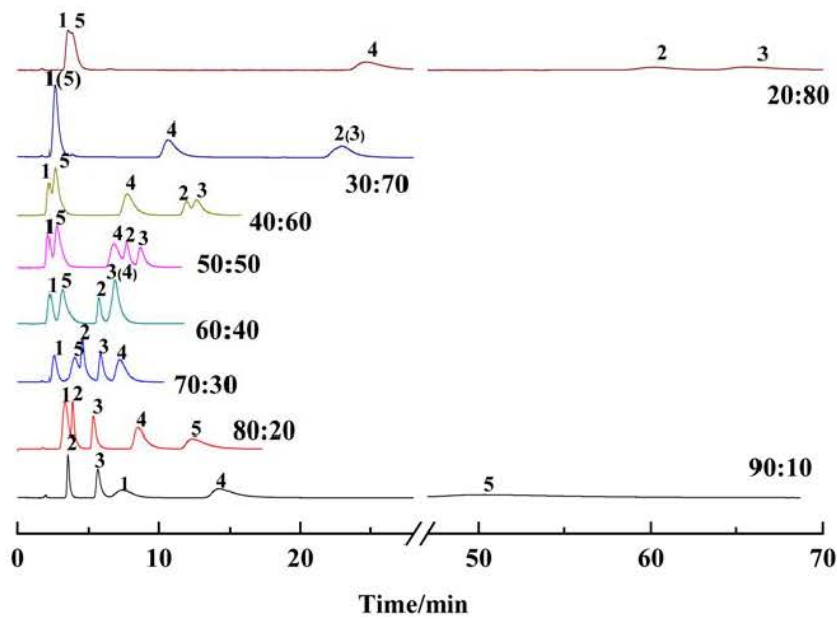


图 2-14 不同流动相比比例下核苷和碱基类物质在 $\text{SiO}_2\text{@CTP}_{\text{CC-TPB3}}$ 色谱柱上的分离
(分析物: (1) 胸苷, (2) 2-氨基-4 氯-6-甲基嘧啶, (3) 6-氯-7-氮杂嘌呤, (4) 茶碱, (5) 胞嘧啶, 流动相:ACN/ H_2O (v/v), 流速: 1.0 mL/min, 波长: 265 nm)

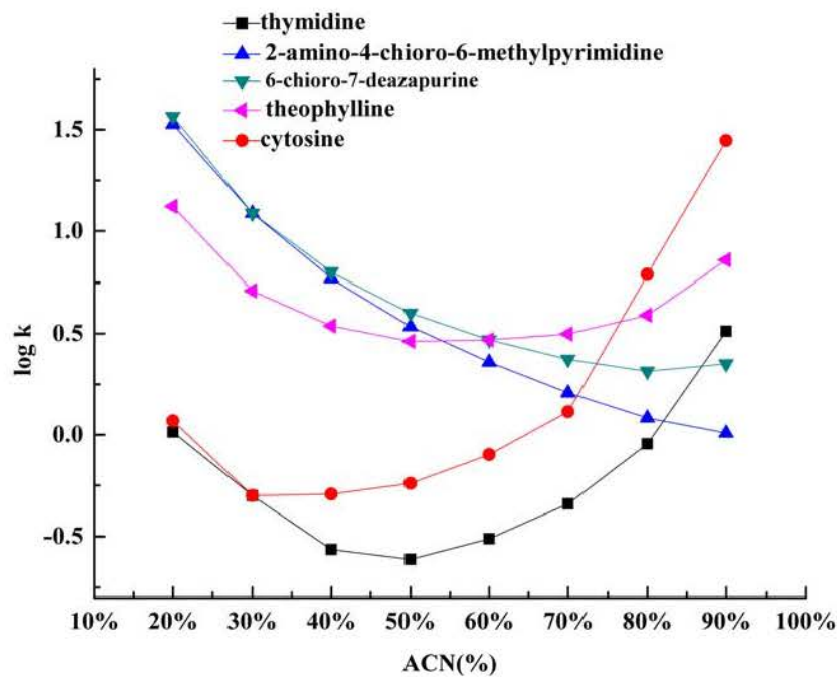


图 2-15 乙腈含量对 5 种核苷和碱基的 $\log k$ 的影响
(分析物: (1) 胸苷, (2) 2-氨基-4 氯-6-甲基嘧啶, (3) 6-氯-7-氮杂嘌呤, (4) 茶碱, (5) 胞嘧啶, 色谱柱: $\text{SiO}_2\text{@CTP}_{\text{CC-TPB3}}$, 流动相: ACN/ H_2O (80: 20, v/v), 流速: 1.0 mL/min, 波长: 265 nm)

如图 2-14 和 2-15 所示,随着乙腈在流动相中的比例从 20% 逐渐增加到 90%,分离模式从 RP 模式逐渐转变为 HILIC 模式。对于中等极性的 2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶和 6-氯-7-氮杂嘌呤,随着流动相中乙腈含量的增加,保留逐渐减弱,这是由于 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 的 RP 性能。其他三种极性分析物的保留取决于乙腈的含量,当乙腈含量从 20% 增加到 50%,保留逐渐减弱;当乙腈含量从 60% 增加 90%,保留逐渐增强,溶质在色谱柱上的整个保留呈现先减弱后增强的趋势,呈“V”形变化,表明该固定相具有 RP/HILIC 混合模式。

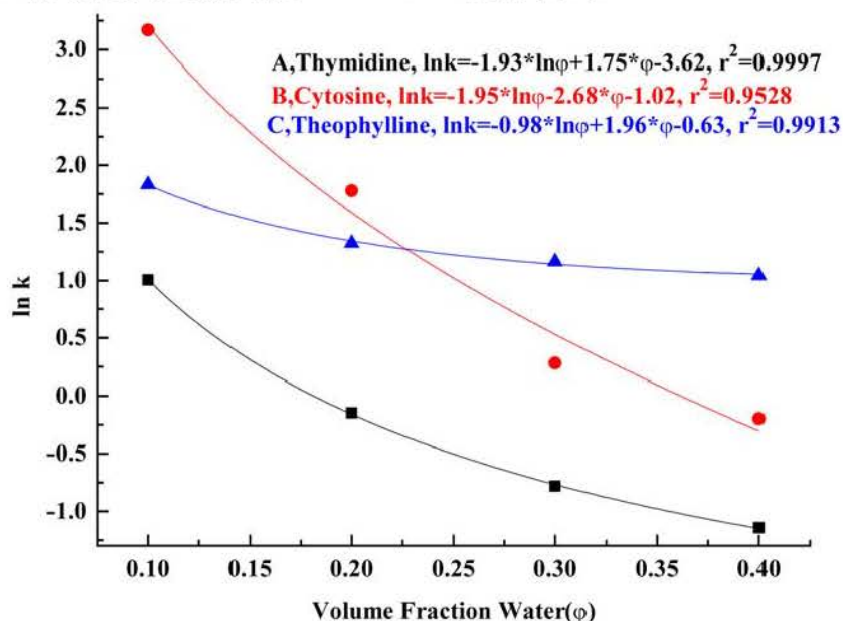


图 2-16 水的体积分数对 3 种核苷和碱基 $\ln k$ 的影响

(分析物: A 胸苷, B 胞嘧啶, C 茶碱, 色谱柱: $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$, 流动相: $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$ (v/v), 流速: 1.0 mL/min, 波长: 265 nm)

根据 HILIC 模式下保留因子的定量描述模型^[95]:

$$\ln k = a + b \ln \phi + c\phi \quad (2-5)$$

其中 k 是保留因子, a 、 b 和 c 是常数, ϕ 是洗脱液中水的体积分数。在 4 种不同浓度流动相 (ϕ 0.1-0.4) 下, 3 种极性分析物的拟合结果如图 2-16 所示 ($r^2=0.9528-0.9997$), 这些结果表明极性化合物在 HILIC 模式下在 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 柱上的保留不仅取决于流动相与固定相表面富水层之间的分配, 而且还取决于氢键、 π - π 、EDA 等相互作用力。当乙腈在流动相中的体积百分比从 20% 变化到 90% 时, 由于多种保留机制的协同作用, 胸苷、茶碱和胞嘧啶在色谱柱上呈现出令人印象深刻的洗脱顺序。

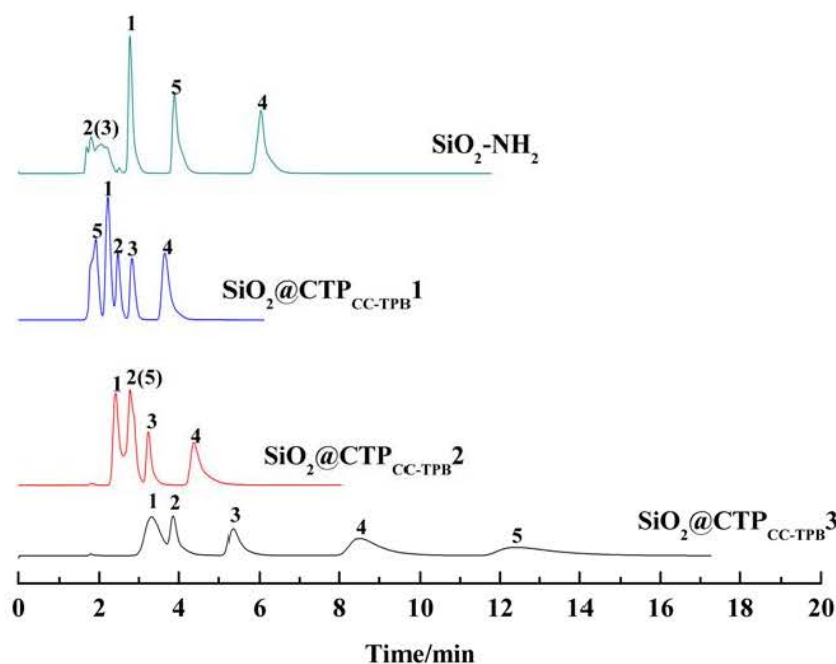


图 2-17 核苷和碱基类物质在 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 和 C_{18} 上的分离

(分析物: (1) 胸苷, (2) 2-氨基-4-氯 6 甲基嘧啶, (3) 6-氯-7-氮杂嘌呤, (4) 茶碱, (5) 胞嘧啶, 流动相:

$\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}(80:20, \text{v/v})$, 流速: 1.0 mL/min , 波长: 265 nm)

通过研究核苷类物质在不同层厚色谱柱上的保留并与 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 柱进行对比 (图 2-17) 发现, 三种层厚的色谱固定相对 5 种核苷类物质有很好的分离效果, 随着 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 壳层厚度的增加, 分配水层的极性明显增强和/或相互作用增加, 从而导致保留和选择性的改变。

2.3.4 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 柱 RP 和 HILIC 分离下的热力学性能

在 $25\text{-}45^\circ\text{C}$ 的温度范围内考察了单取代苯, 核苷和碱基在 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}3}$ 上的分离以研究 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 填充柱的热力学性能。从图 2-18 和图 2-19 中可以看出随着柱温的升高, 在 RP 和 HILIC 模式下分析物的保留时间均减少, 所有分析物的 van't Hoff 图均显示出良好的线性, 这表明在所研究的温度范围内温度对分析物与 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}3}$ 固定相之间的相互作用机理没有影响。

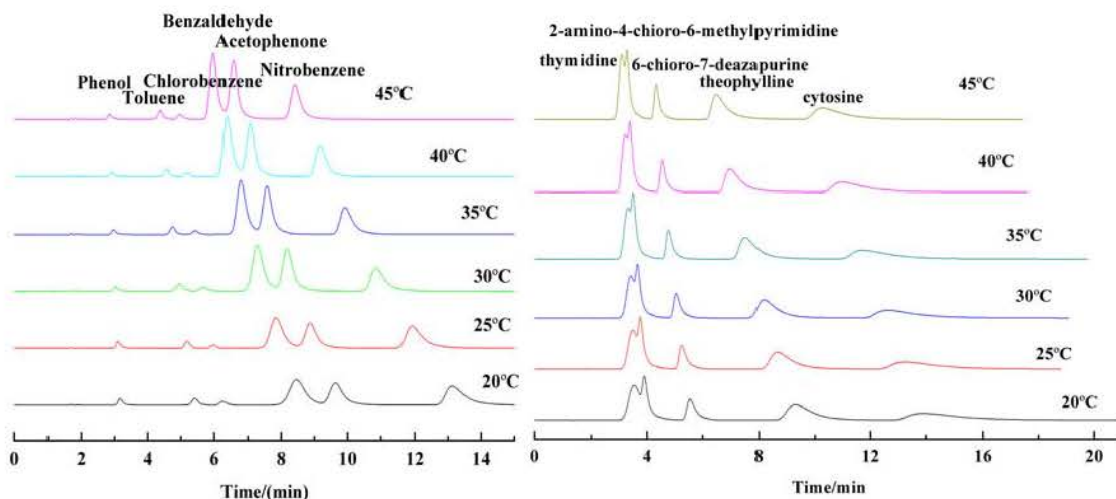


图 2-18 同温度下单取代苯，核苷和碱基在 $\text{SiO}_2@\text{CTPCC-TPB3}$ 柱上的保留

(a) 单取代苯 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}(90:10, \text{v/v})$, 流速: 1.0 mL/min , 波长: 254 nm ; (b) 核苷和碱基 $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}(80:20, \text{v/v})$, 流速: 1.0 mL/min , 波长: 265 nm)

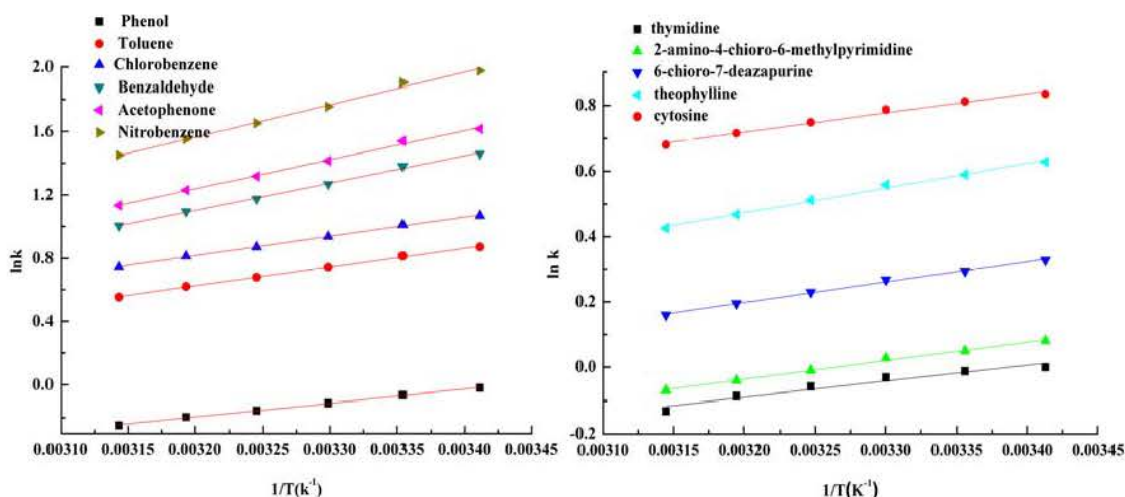


图 2-19 温度对不同溶质 $\ln k$ 的影响

(a) 单取代苯 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}(90:10, \text{v/v})$, 波长: 254 nm ; (b) 核苷和碱基 $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}(80:20, \text{v/v})$, 波长: 265 nm (色谱柱: $\text{SiO}_2@\text{CTPCC-TPB3}$, 流速: 1.0 mL/min)

表 2-4 总结了所有分析物从流动相转移到 $\text{SiO}_2@\text{CTPCC-TPB3}$ 固定相过程中的热力学参数。 ΔG 的负值表明, 所有分析物从流动相到 $\text{SiO}_2@\text{CTPCC-TPB3}$ 固定相的转移是一个热力学自发过程。在 RP 和 HILIC 模式下, 此过程都受负 ΔH 和 ΔS 控制。此外, ΔG 负值更大的单取代苯易于从流动相转移到固定相, 这表明在 RP 模式下有较强的保留。然而, 由于分配和吸附的双重机制, 在 HILIC 模式下 ΔG 值和洗脱顺序之间没有规律可循。

表 2-4 单取代苯、核苷和碱基在 SiO₂@CTP_{CC-TPB}3 柱上的热力学参数

分析物	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔG (kJ/mol)	R ²
苯酚	-7.01 ± 0.13	-26.18 ± 1.67	-7.05 ± 0.24	0.9982
甲苯	-9.93 ± 0.17	-26.60 ± 0.56	-9.96 ± 0.14	0.9985
氯苯	-10.09 ± 0.18	-25.49 ± 0.59	-10.11 ± 0.15	0.9984
苯甲醛	-14.30 ± 0.32	-36.60 ± 1.05	-14.2 ± 1.85	0.9975
苯乙酮	-15.22 ± 0.43	-38.40 ± 1.40	-15.1 ± 1.24	0.9961
硝基苯	-16.82 ± 0.62	-40.81 ± 2.03	-16.7 ± 1.00	0.9933
胸苷	-3.97 ± 0.16	-6.00 ± 0.21	-2.18 ± 0.06	0.9364
2-氨基-4-氯-6-甲基 嘧啶	-4.68 ± 0.11	-7.84 ± 0.34	-2.35 ± 0.09	0.9941
6-氯-7-氮杂嘌呤	-4.39 ± 0.12	-7.59 ± 0.36	-2.13 ± 0.12	0.9955
胞嘧啶	-4.85 ± 0.19	-2.10 ± 0.13	-4.22 ± 0.24	0.9856
茶碱	-6.30 ± 0.22	-8.75 ± 0.32	-3.69 ± 0.15	0.9928

2.3.5 自来水中多种有机污染物的测定

有机污染物包括工业添加剂，合成激素，药物和农药等，这些污染物由于对水生生态系统甚至人体健康产生有害影响而引起了人们广泛关注。由于 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 在 RP 和 HILIC 模式下均能分离，因此使用 SiO₂@CTP_{CC-TPB}2 柱可进一步确定水中是否存在对硝基苯胺、双酚 A、林可霉素、咖啡因和葱。图 2-20 显示了水样，分析物标准品（10 μg/mL）和加标水样（0.1 μg/mL 和 1 μg/mL）的色谱图。如图所示，5 种污染物与水体基质分离良好，对检测无明显干扰作用，根据 10: 1 的信噪比确定定量限，对硝基苯胺、双酚 A、林可霉素、咖啡因和葱的定量限分别为 0.03、0.07、0.31、0.08 和 0.21 μg/mL。

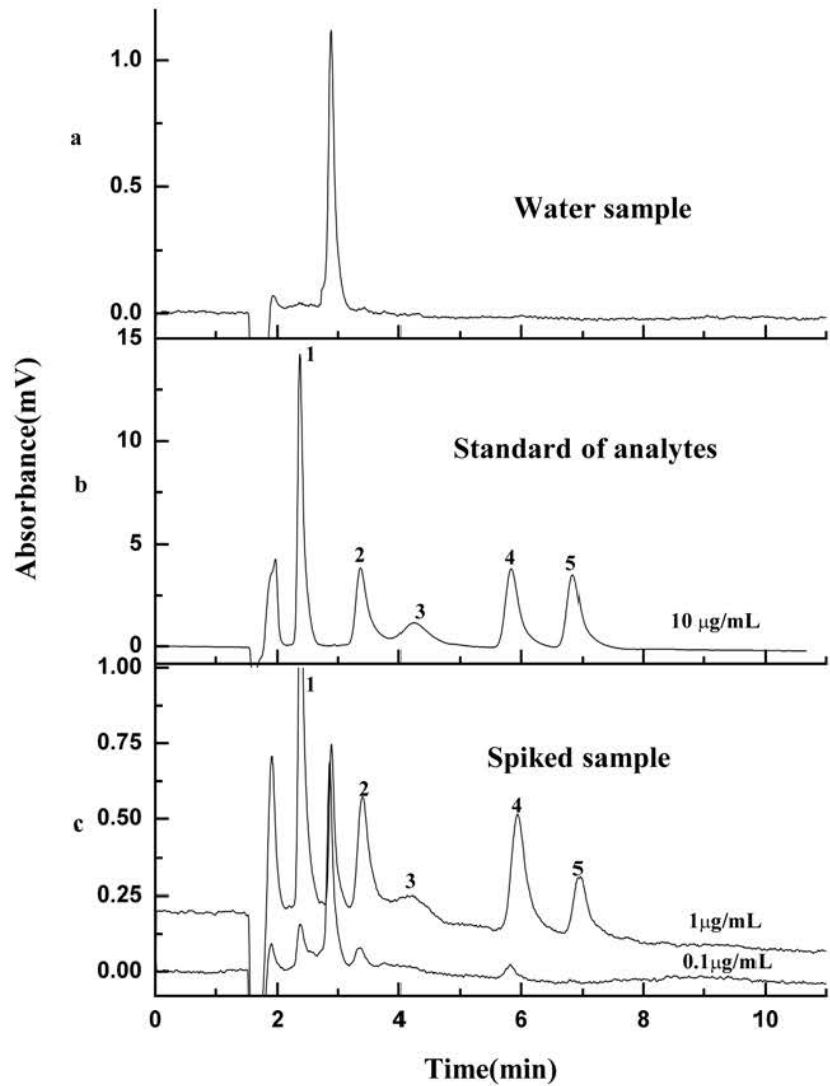


图 2-20 地表水中污染物的测定：（a）水样；（b）标准品；（c）加标水样

（分析物：（1）对硝基苯胺，（2）双酚 A，（3）盐酸林可霉素，（4）咖啡因，（5）葱，色谱柱：SiO₂@CTP_{CC-TPB}2，

流动相：ACN/H₂O(86: 14, v/v)，流速：1.0 mL/min，波长：254 nm）

2.3.6 层厚的影响

为了评估壳层厚度对 HPLC 性能的影响，对这些分析物进行了分离，表 2-5 显示，随着二氧化硅球上 CTP_{CC-TPB} 厚度的增加，单取代苯以及核苷和碱基的保留和选择性提高，这归因于大量组装，促进了分析物与 CTP_{CC-TPB} 之间的更多相互作用。其中，SiO₂@CTP_{CC-TPB}2 的柱效最高，在 8200-25000 N/m 之间。

表 2-5 单取代苯、核苷和碱基在 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 固定相上的色谱性能参数

分析物	k			柱效 (N/m)			α		
	SiO ₂ @CTP _{CC-TPB}			SiO ₂ @CTP _{CC-TPB}			SiO ₂ @CTP _{CC-TPB}		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
苯酚	0.41	0.47	0.72	13326	18031	12363	N/A	N/A	N/A
甲苯	0.91	1.22	1.71	14854	22848	15469	2.20	2.59	2.39
氯苯	1.09	1.46	2.12	12056	18028	13211	1.20	1.20	1.24
苯甲醛	1.73	2.17	3.27	8181	8862	7912	1.58	1.48	1.54
苯乙酮	1.99	2.51	3.75	16968	24939	16528	1.15	1.16	1.15
硝基苯	2.76	3.55	5.42	14834	23500	17584	1.39	1.41	1.44
胸苷	0.29	0.33	0.86	9065	8224	2007	2.54	N/A	N/A
2-氨基-4-氯-6-甲基 嘧啶	0.43	0.54	1.16	13046	21859	12101	1.52	1.61	1.35
6-氯-7-氮杂嘌呤	0.64	0.78	1.99	14641	20852	12140	1.48	1.34	1.71
胞嘧啶	0.11	0.59	5.92	3572	4277	2300	N/A	1.09	1.89
茶碱	1.12	1.40	3.76	11607	4140	4140	1.75	1.78	1.57

(流动相: 单取代苯: CH₃OH/H₂O (90: 10, v/v); 核苷和碱基: ACN/H₂O (80: 20, v/v))

2.3.7 色谱柱重复性和稳定性

选取 SiO₂@CTP_{CC-TPB}3 作为考察对象, 评价该色谱柱的重复性。图 2-21 为 6 种单取代苯在 SiO₂@CTP_{CC-TPB}3 上重复进样 9 次的色谱图, 表 2-6 中列出了 9 次进样重复分离的保留时间, 峰面积, 峰高和半峰宽相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.11%–0.27%, 0.66%–4.08%, 5.71%–8.55%, 0.28%–0.57%, 表明 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 固定相具有较高的重复性。

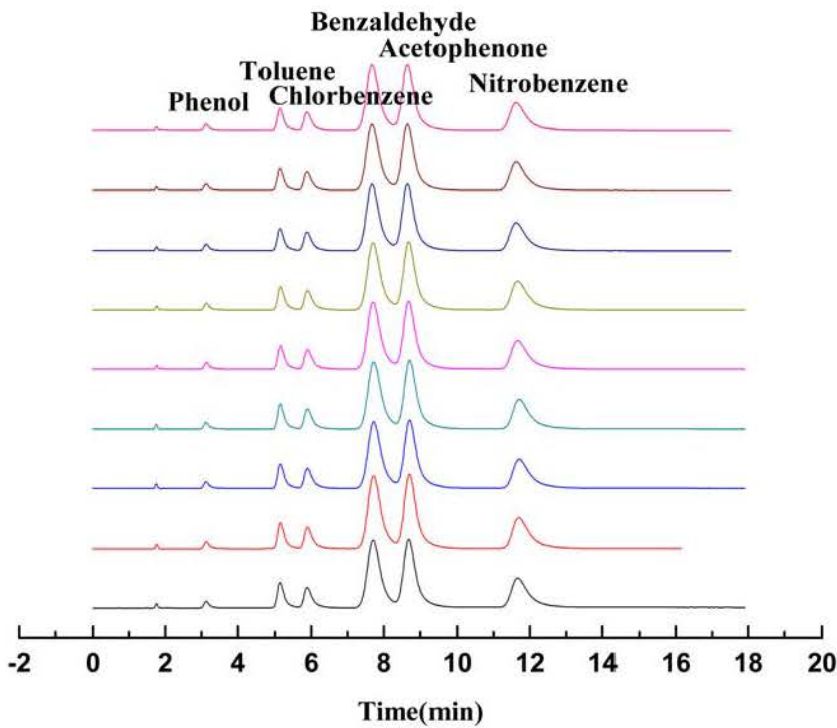


图 2-21 单取代苯在 SiO₂@CTP_{CC-TPB3} 固定相上的 9 次重复分离

(流动相: CH₃OH/H₂O(90: 10, v/v), 流速: 1.0 mL/min, 波长: 254 nm)

表 2-6 SiO₂@CTP_{CC-TPB3} 固定相 9 次重复分离单取代苯的相对标准偏差

分析物	RSD (%)			
	t	峰面积	峰高	半峰宽
苯酚	0.1552	1.7158	6.007	0.566
甲苯	0.105	4.0804	8.5534	0.3565
氯苯	0.1072	2.7822	6.8864	0.4607
苯甲醛	0.2253	1.0145	5.7074	0.764
苯乙酮	0.2512	0.6999	5.9046	0.2765
硝基苯	0.268	0.6575	6.1532	0.4068

连续使用 6 个月后，SiO₂@CTP_{CC-TPB1} 的 SEM 图像（图 2-22），柱效和柱压均未观察到明显变化，表明 SiO₂@CTP_{CC-TPB} 的机械稳定性良好。经过 6 个月的使用，SiO₂@CTP_{CC-TPB1} 的 BET 比表面积为 320 m²/g，与未使用前相似。这些结果表明，SiO₂@CTP_{CC-TPB} 材料在流动相的长期冲刷下依然保持良好的孔隙，并具有很好的溶剂稳定性。

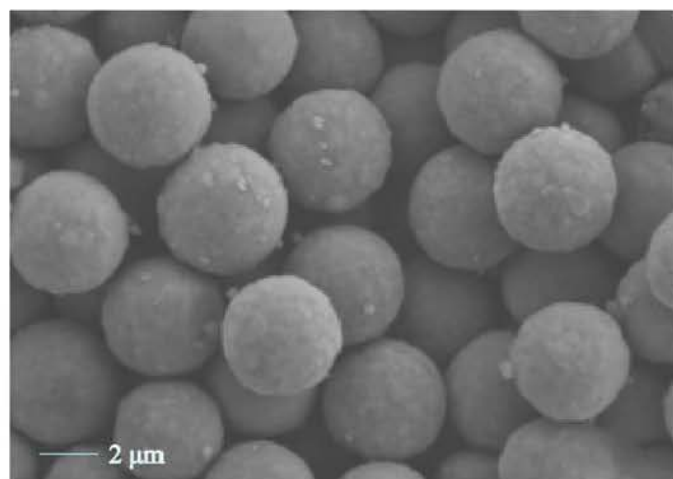


图 2-22 HPLC 分离 6 个月后 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB1}}$ 的 SEM 图

2.3.8 与其他 MOFs/COFs 基固定相对比

如表 2-7 所示，将制备的 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 填料与其他 MOFs/COFs 基的固定相进行对比。与大多数核壳材料相似，采用原位生长策略在多孔材料硅胶载体表面生长多孔壳层来制备有机-无机杂化微球。在某些情况下，二氧化硅载体上 MOFs/COFs 壳层的生长受到限制，从而导致壳层厚度减小。与 SOS 形态相比， $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 微球壳层厚度是可控的，并表现出独特的 S@S 外观。 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 不仅具有 RP/HILIC 混合模式，有利于极性和非极性分析物的分离，而且对商品化 C_{18} 柱上较难分离的异构体和类似物表现出良好的形状选择性。

表 2-7 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 与其他 MOFs/COFs 基的 HPLC 固定相对比

壳层材料	固定方式	形态	分析物	分离模式	文献
UiO-66	原位生长	SOS	二甲苯, 烷基苯, 苯胺类, 取代苯	RP	[70]
UiO-66	原位生长	SOS	二甲苯, 取代苯, PAHs	NP/RP	[71]
ZIF-8	原位生长	SOS	含羟基的芳族化合物	RP	[69]
IL MOFs	原位生长	---	酰胺, 维生素, 核苷和碱基	HILIC	[72]
HKUST-1	原位生长	SOS	二甲苯	NP	[73]
UiO-67	原位生长	---	苯胺, 烷基苯, PAHs, 硫脲	RP/HILIC	[75]
ZIF-8	原位生长	---	破坏内分泌的化学物质 (EDC) 和杀虫剂	RP	[74]
BtaMth COF	原位生长	---	芳香位置异构体 和顺反异构体	RP/NP	[84]
CTF	原位生长	---	单取代苯, PAHs, 酚, 苯胺	RP	[81]
COF-300	逐层生长	SOS	苯同系物, PAHs, 二取代苯 异构体	RP	[85]
COF-300	原位生长	SOS	取代苯, PAHs, 苯胺, 酚, 核苷和碱基	RP/NP/HILIC	[87]
CCOF5/CCOF6	原位生长	---	外消旋醇	NP	[83]
$\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$	原位生长	S@S	取代苯, PAHs, 异构体, 苯胺, 核苷和碱基	RP/HILIC	本工作

2.4 小结

我们提出了一种将微孔共价三嗪基聚合物包覆在中孔二氧化硅颗粒上的简便方法, 制备了具有 S@S 形貌的新型核壳微球作为 HPLC 填充材料。通过调节 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 聚合物单体的量可以合理地控制所得颗粒的壳层厚度在 70 至 180 nm 之间。该方法为多孔有机聚合物的固定化和杂化核-壳纳米结构的制备提供了一

条有效途径。极性三嗪环和疏水芳香环的引入使得制备的 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 固定相能够显示具有多种特定相互作用（例如疏水，EDA， π - π 和氢键）的 RP/HILIC 混合模式保留机制，从而促进了疏水和亲水性化合物的有效分离。

3 七嗟基共价聚合物@二氧化硅核-壳材料作为反相/亲水混合模式色谱固定相

3.1 引言

近年来由于新材料的不断开发, COFs 材料的队伍不断壮大, 显示出旺盛的生命力和广阔的应用前景^[2]。近年来 COFs 在色谱固定相中的应用不断扩展, 其多种多样的结构为溶质分子的分离提供了多种作用力, 尤其是 COFs 和核-壳二氧化硅结构的结合, 成为固定相发展的新趋势^[96]。COFs 新材料的发展为合成新的高效液相色谱固定相提供了参考, 并为分离和分析复杂样品提供了新方法。RP/HILIC 混合模式固定相由于同时存在多种相互作用力, 而成为复杂样品中多组分分离分析的常用手段, 为极性和非极性化合物的分离提供了帮助, 复杂的分析可以在短时间内在色谱柱上得到更好的分离。

七嗟环(3-s-三嗟环)具有独特的电子结构, 较高的氮含量以及良好的稳定性, 且分子内存在大的 P- π 共轭体系, 以七嗟环作为基本构筑单元能增加分子和骨架间的相互作用, 赋予材料独特的性能。目前文献中有关七嗟基共价聚合物的报道主要用于催化和气体吸附, 还没有文献将其应用于色谱柱填充。

第二章中合成的 RP/HILIC 混合模式固定相 $\text{SiO}_2\text{@CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 中由于 $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 壳层中含有数目较多的疏水性芳香环, 极性的三嗟环相对较少, 该固定相在反相模式下保留较强, 其亲水性较弱。更少的苯环, 较大的孔隙率和七嗟环的氮含量有望表现出更优异的亲水性。在这项工作中, 为了增大该固定相的亲水性, 采用极性更强且氮含量更高的七嗟环替代三嗟环并且以苯环数较少的联苯替代 1,3,5-三苯基苯作为七嗟基共价有机聚合物的构筑单元, 通过连续的 Friedel-Crafts 反应在硅胶表面生长七嗟基共价有机聚合物获得一种新型色谱固定相 $\text{SiO}_2\text{@CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 。以烷基苯、单取代苯、PAHs、位置异构体、核苷和碱基等作为目标分析物考察 $\text{SiO}_2\text{@CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 固定相的色谱性能。此外, $\text{SiO}_2\text{@CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 可以分离毒品以及烟草特有亚硝胺类物质, 并且被证明能够用于人体尿液中毒品的检测。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂

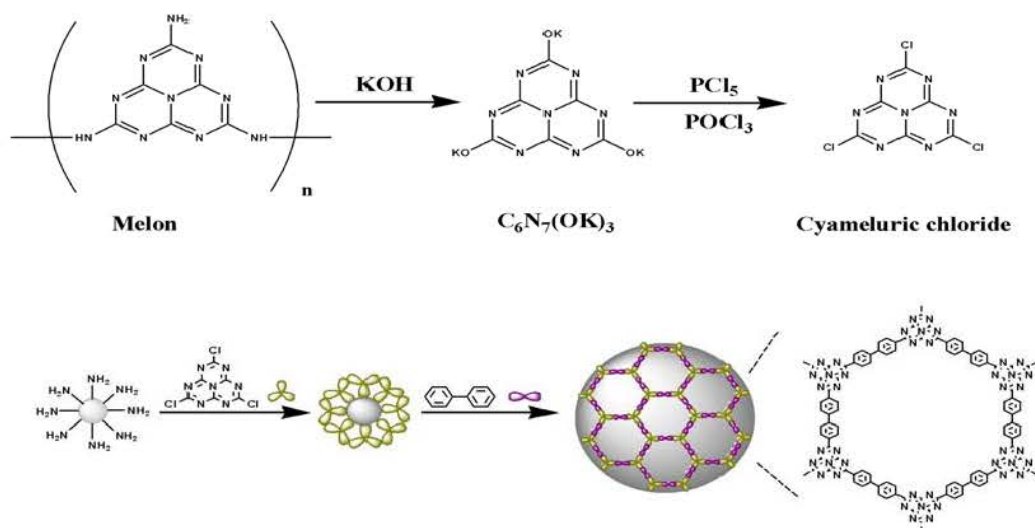
$\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 球体 ($4\ \mu\text{m}$, $160\ \text{m}^2/\text{g}$) 购自天津倍乐思色谱技术开发中心 (中国天津); 三氯七嗪由实验室合成, 联苯, 无水氯化铝为分析纯, 购自阿拉丁科学技术有限公司 (中国上海); HPLC 级甲醇和乙腈从四友试剂厂 (中国天津) 获得; 使用 milli-Q 净化设备 (美国 millipore) 获得净化超纯水; 分析级甲醇、四氯化碳、二氯甲烷购自科密欧化学试剂有限公司 (中国天津)。其中二氯甲烷经无水处理, 所有其它试剂均由商业供应商提供, 未经进一步纯化。分析标准品: 单取代苯、PAHs、苯胺类、核苷和碱基、毒品、烟草特有亚硝胺类等均为分析级, 购自阿拉丁科技有限公司 (中国上海)。

3.2.2 仪器

在 Bruker Vector 22 仪器 (Bruker, 美国) 获得傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱; 在 NOVA 2000e 比表面积和孔径分析仪 (QualiCalChor, 佛罗里达州, 美国) 上进行了 BET 比表面积和孔径分布测试; 扫描电子显微镜 (SEM) 图使用 S-4300 SEM 仪器 (Zeiss/Auriga FIB, 德国) 测得; 在 Bruker AVANCE 400 光谱仪 (Bruker, 美国) 上记录固态 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 光谱。

3.2.3 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 合成

三氯七嗪参考文献[43]的方法合成, 在无水二氯甲烷为溶剂的 250 mL 三口烧瓶中, 加入 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ (5.0 g) 和三氯七嗪 (1.1 g), 在机械搅拌下将所得溶液在 50°C 下反应 1 h。随后向溶液中加入 0.9 g 联苯和 1.6 g 无水三氯化铝, 在 50°C 下继续搅拌 16 h, 得到产物。反应完成后, 将产品在 G4 烧结玻璃漏斗 ($3\text{-}4\ \mu\text{m}$) 上过滤, 冷却至室温。然后将固体颗粒分别用二氯甲烷, 甲醇和水充分洗涤 3 次, 离心 3 次后收集。最后将得到的 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 颗粒在 40°C 真空下干燥。反应过程如图 3-1 所示。

图 3-1 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 微球的合成过程示意图

3.2.4 装柱

将 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ (2.50 g) 填料超声分散于 35 mL 四氯化碳中, 然后将悬浮液倒入不锈钢柱 (150 mm×4.6 mm Id, Innosep Scientific Co., Ltd., 郑州), 在 55 MPa 下装柱 20 min, 减压至 30 MPa 静置 10 min, 减压至 0 MPa 静置 5 min 后取下。用甲醇以 0.2 mL/min 的流速对装填的柱子平衡 24 h。

3.2.5 尿液样品的制备

罂粟碱、盐酸海洛因、盐酸乙酰可待因、蒂巴因四种混合物标准品浓度 100 $\mu\text{g/mL}$, 尿样取自无吸毒史的健康成人, 取 2 份 1 mL 尿样分别加入三氯甲烷超声液萃取后, 置于离心管中在 10000 rpm 下离心 10 min 后提取上清液, 氮吹至有机相完全挥发, 一份用甲醇定容至 100 μL , 用于空白尿样, 另外一份与四种标准品配成加标浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 加标尿样, 所有试样过滤膜 (0.22 μm)。

3.2.6 色谱条件

使用配备 1200 型四元泵, G1314A 型多波长紫外可见光检测器, 1322A 型真空脱气机和 Agilent 1200 系列高效液相色谱仪进行色谱分析和数据处理。使用 ZorBax SB-C₁₈ 色谱柱 (Agilent, 150 mm×4.6 mm i.d., 5 μm) 进行对比, 流速 1.0 mL/min, 检

测波长为 265 nm（核苷和碱基），210 nm（毒品），254 nm（其他分析物），进样量为 5 μL ，以甲醇的信号作为死时间的标志，用于计算容量因子。

3.3 结果与讨论

3.3.1 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 的表征

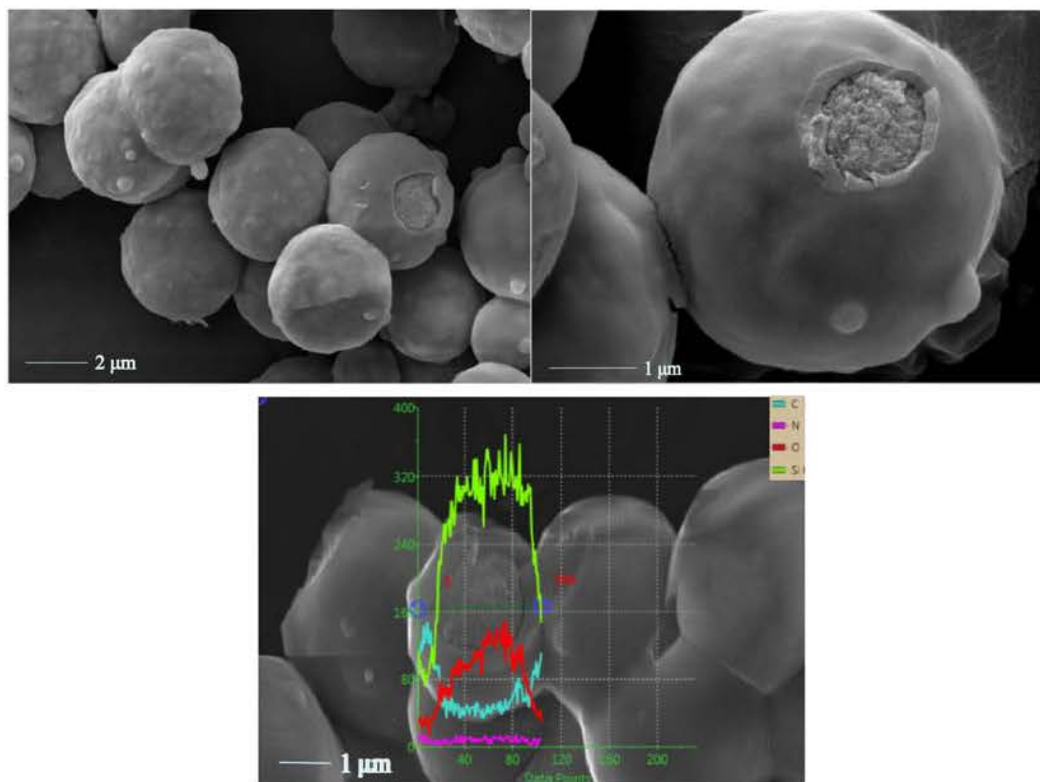


图 3-2 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 的 SEM 及 EDX 元素线扫谱图

图 3-2 的 SEM 中可以看出该材料为球形结构且颗粒大小均匀，从破损的球体上可以看出在粗糙的硅核表面均匀的包覆有一层相对光滑的壳层，且壳层厚度均匀，结果表明该材料为明显的核-壳结构， $\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 壳层成功的包覆在 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 表面，测得其壳层厚度为 115 nm（层厚为平均值，由 ImageJ 软件测得）。从 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 的 EDX 谱图中可以看出氧元素和硅元素在核壳颗粒的边缘含量低，主要集中在核心处，而碳元素则与之相反，主要分布在壳层处，氮元素由于含量较低，变化不明显，证实 $\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 已成功涂覆在硅胶的表面。

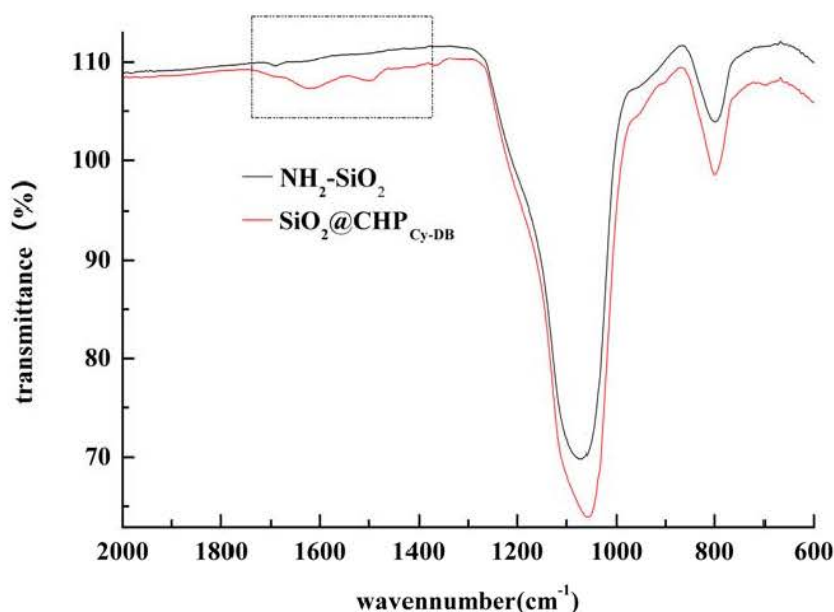


图 3-3 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 和 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 微球的 FT-IR 光谱

$\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 材料与 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 的红外谱图如图 3-3 所示，结果表明， $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 和 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 的 FT-IR 光谱在 1060 cm^{-1} 附近均显示出 Si-O-Si 的吸收峰，与 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ 相比， $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 在 1496 cm^{-1} (C=C) 和 1625 cm^{-1} (C=N) 处的有明显的吸收峰，表明该材料中 $\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 壳层的存在。

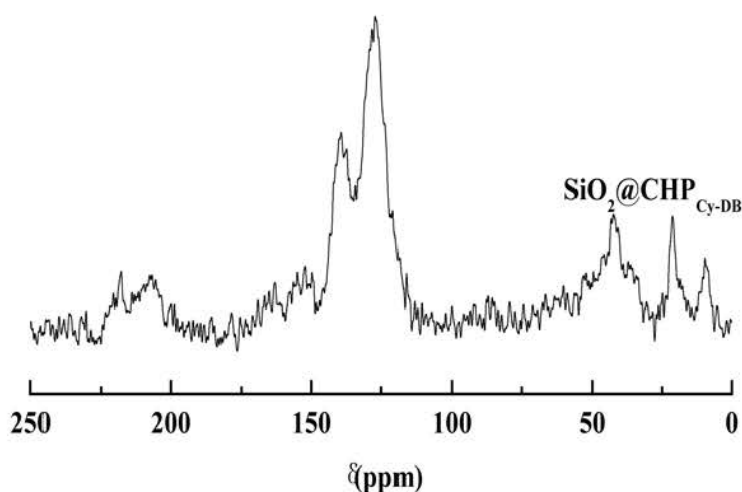


图 3-4 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 材料的 ^{13}C NMR 光谱图

图 3-4 和 3-5 分别为 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 材料的 ^{13}C NMR 谱图及 N_2 吸附-解析曲线，该材料的 ^{13}C NMR 光谱显示在大约 127 ppm 和 140 ppm 处有芳族碳的共振吸收峰， 127

ppm 处为与七嗪环相连的芳环中碳的共振峰, 140 ppm 处的共振吸收峰来源于七嗪环内与 N 相连的碳原子, 这进一步的证实了材料中七嗪环和芳环的存在。 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 的 N_2 吸附-解吸实验测得 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 材料的比表面积为 $296 \text{ m}^2/\text{g}$, 大于 $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ ($160 \text{ m}^2/\text{g}$), 表明 $\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 壳层在硅胶表面的成功包覆, 使得该核壳材料的比表面积增大。

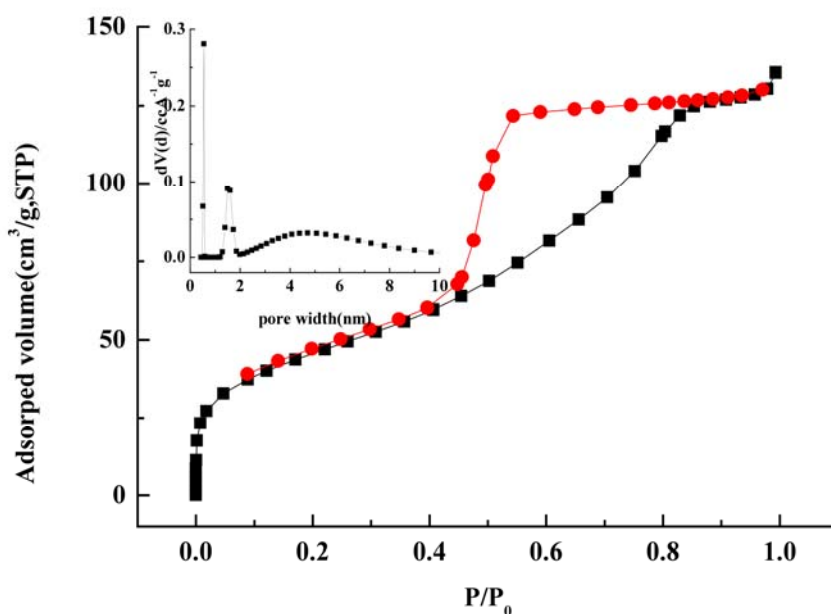


图 3-5 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 材料 N_2 吸附-解吸曲线

3.3.2 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 反相模式下的色谱性能

首先选取甲苯、乙苯、丙苯、异丙苯、丁基苯、戊苯一系列疏水性化合物为探针研究了 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 色谱柱的保留机理。图 3-6 显示了以乙腈/水 (80: 20, v/v) 作为流动相时 6 种烷基苯在 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 色谱柱上的分离。烷基苯可用于评估色谱柱的亚甲基选择性, 随着烷基链的增加烷基苯疏水性增强。在相同流动相条件下 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 与 C_{18} 柱上烷基苯随疏水性由弱到强依次洗脱, 且洗脱顺序一致。两色谱柱均能够在短时间内实现 6 种物质的分离, 显示了疏水性化合物的 RPLC 保留机制, 同时也表明该固定相与 C_{18} 疏水性相当。

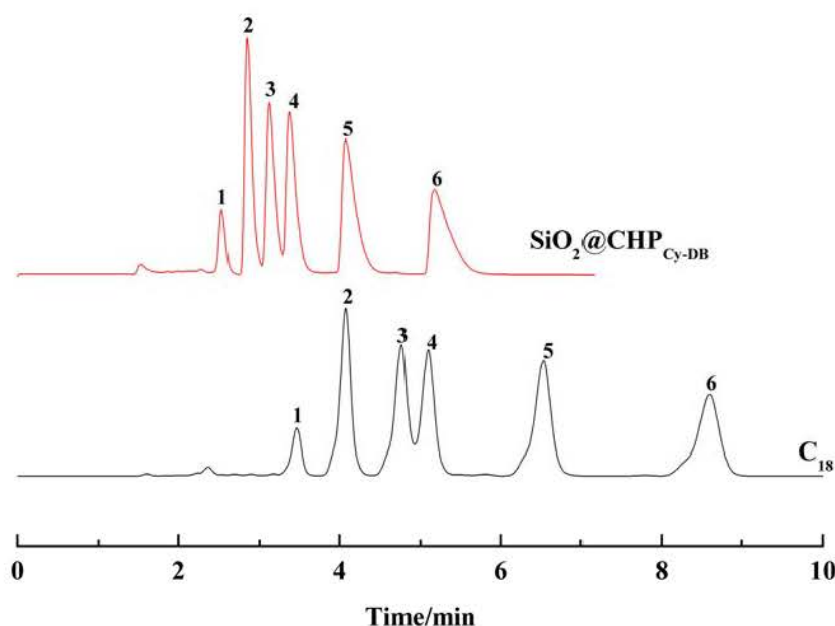


图 3-6 6 种烷基苯在 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 和 C_{18} 上的分离

(分析物: (1) 甲苯, (2) 乙苯, (3) 丙苯, (4) 异丙苯, (5) 丁苯, (6) 戊苯, 流动相: $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}(80:20, \text{v/v})$,

流速: 1.0 mL/min , 波长: 254 nm)

同样选取具有相同碳原子数和 π 电子数, 分子平面特性不同的邻三联苯和三亚苯作为目标分析物来考察 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 色谱柱的分子平面识别能力^[92, 93]。图 3-7a 显示了 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 和 C_{18} 色谱柱上邻三联苯, 间三联苯和三亚苯基的分离, 在相同的流动相条件下, $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 色谱柱 ($\alpha_{\text{t/o}}=3.43$) 对邻三联苯和三亚苯的识别能力较强, 大于 C_{18} 柱 ($\alpha_{\text{t/o}}=1.39$), 具有很好的分子平面识别能力。

同时对比了芴 vs 二苯甲烷 (图 3-7b) 和菲 vs 顺式二苯乙烯 (图 3-7c) 在 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 和 C_{18} 上的分离, 这些 PAHs 在固定相上的成功分离表明 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 具有更好的分子平面识别能力, 分离效果均优于 C_{18} 柱, 这可能是由于 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 含有大 π -电子共轭芳香环, 与含有更多 π -电子的平面化合物 (菲、芴、三亚苯) 产生 π - π 相互作用, 从而增强其在色谱柱上的保留。此外, $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 的 $\alpha_{\text{t/o}}$ 值在 8.0-13.5 之间, 大于 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ (使用较弱洗脱能力的流动相), 这同时也说明了 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 固定相合成中采用苯环数目较少的联苯作为单体削弱了固定相在反相条件下的保留。图 3-7d 中苯、萘、蒽、屈在 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$

柱上保留较强, 同样条件下在 C_{18} 上快速洗脱, 可能的原因是 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 与溶质之间的 π - π 作用导致保留增强从而增大了洗脱时间。

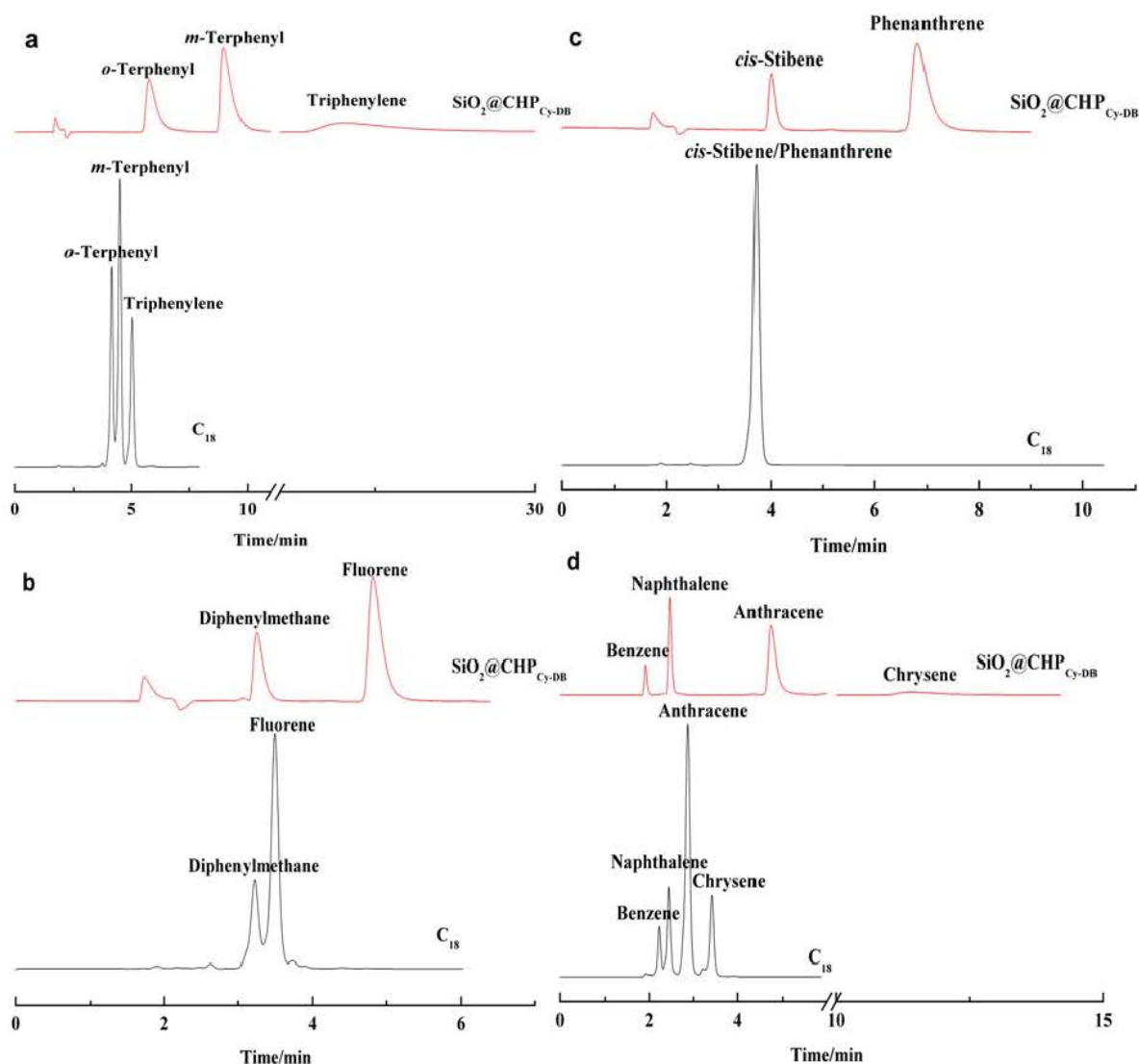


图 3-7 PAHs 在 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 和 C_{18} 柱上的分离

((a) 邻三联苯, 间三联苯和三亚苯 ACN/ H_2O (90: 10, v/v); (b) 芴, 二苯甲烷 ACN/ H_2O (90: 10, v/v); (c) 顺式二苯乙烯, 菲 ACN/ H_2O (90: 10, v/v); (d) 苯, 萘, 蒽, 屈 100%ACN (v/v) (流速: 1.0 mL/min, 波长: 254 nm))

此外, 考察了几组二取代苯位置异构体在 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 固定相的分离, 从图 3-8 中可以看出该固定相在高比例甲醇含量下可以很好的分离硝基苯胺、硝基苯酚和硝基氯苯的邻间对异构体, 相同条件下 C_{18} 柱未能表现出很好的分离效果, 三组位置异构体在 C_{18} 上保留微弱且共同洗脱。结果表明 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 固定相中富氮七噻环的存

在,使得该固定相对硝基芳香化合物具有很好的识别能力,且在高浓度甲醇做流动相条件下比 C_{18} 柱的保留更强,对含硝基的位置异构体的分离更灵敏。

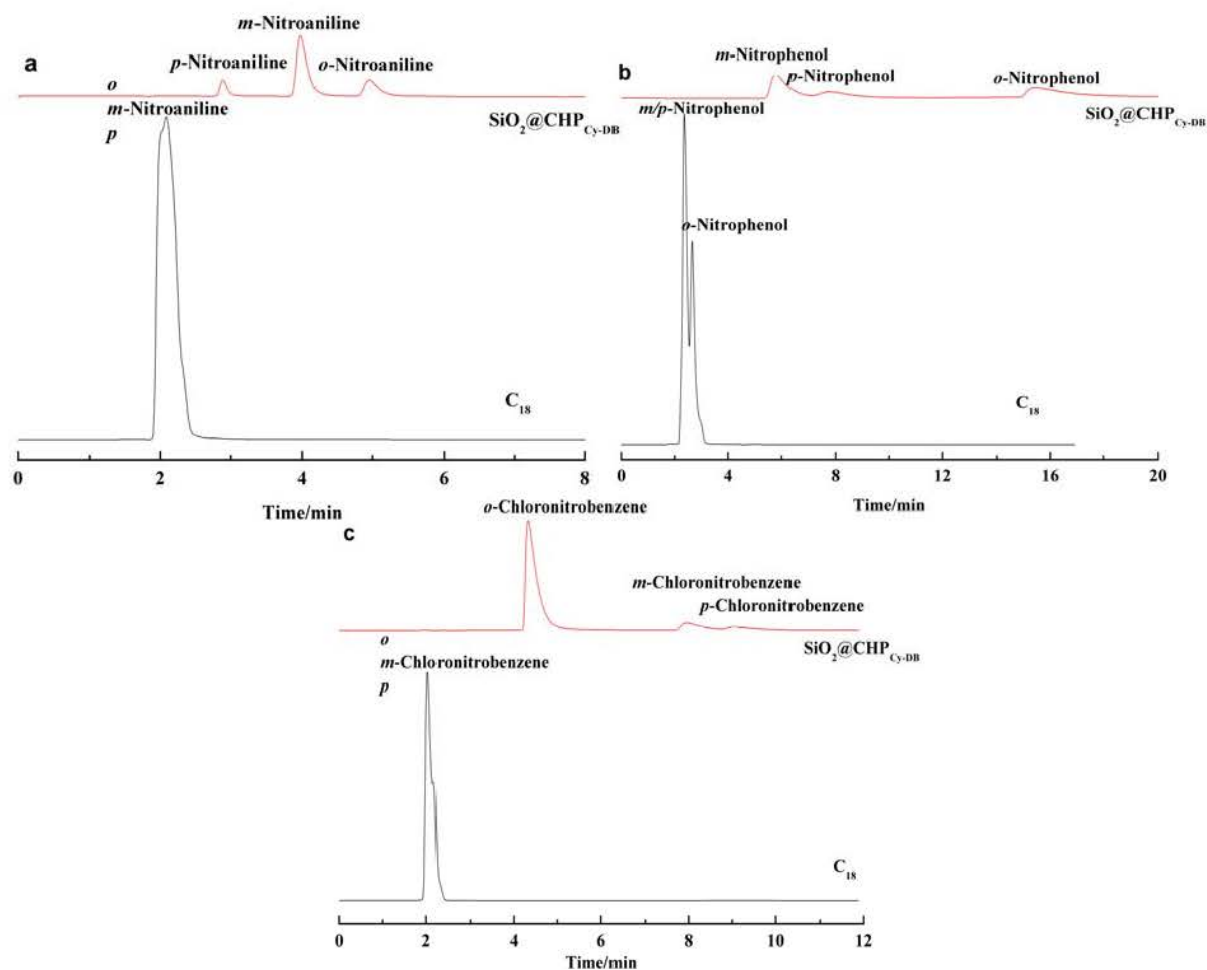


图 3-8 邻间对位置异构体在 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 和 C_{18} 柱的分离

((a) 硝基苯胺 CH_3OH/H_2O (90: 10, v/v); (b) 硝基苯酚 CH_3OH/H_2O (80: 20, v/v); (c) 硝基氯苯 100% CH_3OH (v/v) (流速: 1.0 mL/min, 波长: 254 nm))

分离度 (R) 用于评价待测物质与被分离物质之间的分离程度,是衡量色谱系统分离效能的关键指标,当 $R=1$ 时,两组分被彻底分离部分占 98%;当 $R=1.5$ 时,两组分被彻底分离部分占 99.7%,色谱峰完全分离。分别在 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 柱和 C_{18} 柱上对 6 种单取代苯进行分离,在甲醇/水(90: 10, v/v)作流动相的条件下, $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 柱在 10 min 内实现了 6 种单取代苯的完全分离,为了更好的分离,同样选取洗脱能力较弱的流动相用于 C_{18} 柱上单取代苯的分离,几种物质在 C_{18} 柱上保留较弱,且不能完全分离(图 3-9)。其中苯酚 ($\log p$ 1.46) 与苯甲醛 ($\log p$ 1.48) 的 $\log p$ 值相近,甲

苯 ($\log p$ 2.73) 与氯苯 ($\log p$ 2.84) 的 $\log p$ 值相近, 苯酚 vs 苯甲醛与甲苯 vs 氯苯在 C_{18} 上不能分离共洗脱而在 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 柱却能够很好的分离, 且苯酚 vs 苯甲醛分离度 R 为 8.43, 甲苯 vs 氯苯 R 为 1.26, 其值均大于 1, 表明 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 对苯酚 vs 苯甲醛、甲苯 vs 氯苯具有很强的识别能力。

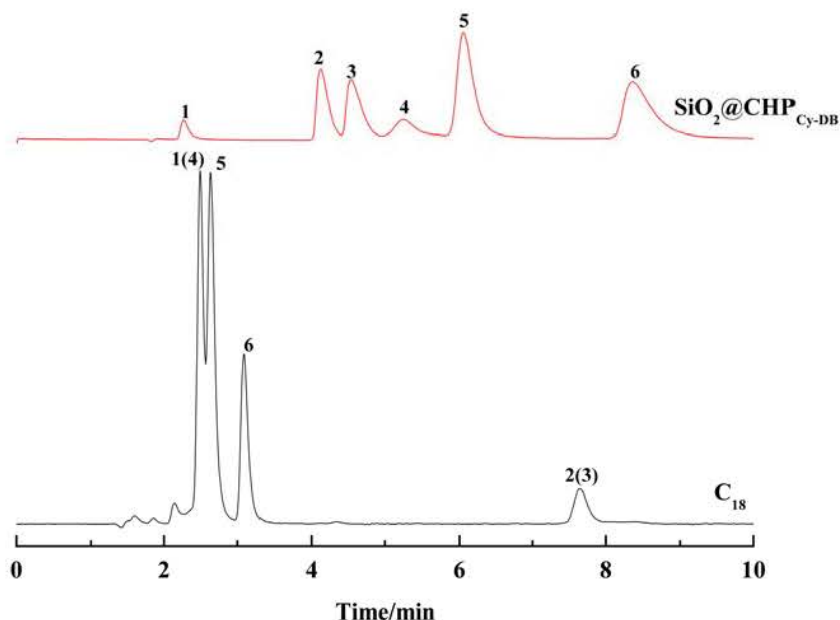


图 3-9 6 种单取代苯在 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 和 C_{18} 柱上的分离

(分析物: (1) 苯酚, (2) 甲苯, (3) 氯苯, (4) 苯甲醛, (5) 苯乙酮, (6) 硝基苯, 流动相: $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$:

CH_3OH/H_2O (90: 10, v/v), C_{18} : CH_3OH/H_2O (70: 30, v/v), 流速: 1.0 mL/min, 波长: 254 nm)

3.3.3 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 亲水模式下的色谱性能

根据 Alpert^[55]的工作, Hemstron 和 Irgum^[97]提出了在 HILIC 中作为主要保留机制的分配机制, 增加流动相中电解质的浓度可以显著增强流动相中水相的极性, 从而增加水膜的厚度, 导致保留增加。图 3-10 考察了核苷和碱基在不同流动相条件下的分离效果, 图中可以看出随着乙腈含量的增加, 4 种化合物的保留时间逐渐增大, 符合亲水色谱随乙腈含量增加保留逐渐增强的特点, 以乙腈/水 (85/15, v/v) 为流动相时 4 种化合物在 $SiO_2@CHP_{Cy-DB}$ 上实现分离。此外, 4 种化合物的 $\log p$ 值均小于 0, 胸苷 ($\log p$ -0.93)、茶碱 ($\log p$ -0.02)、尿嘧啶 ($\log p$ -2.55)、胞嘧啶 ($\log p$ -2.29) 在不同乙腈含量下洗脱顺序不同, 在 65%-75%乙腈条件下, 尿嘧啶先于茶碱洗脱, 当乙腈浓度增加到 85%时, 茶碱被优先洗脱, 这可能是由于该混合模式固定相与核苷和

碱基之间存在多重作用力，且在不同流动相下作用力发生变化，从而呈现出一个洗脱顺序的无规则变化。

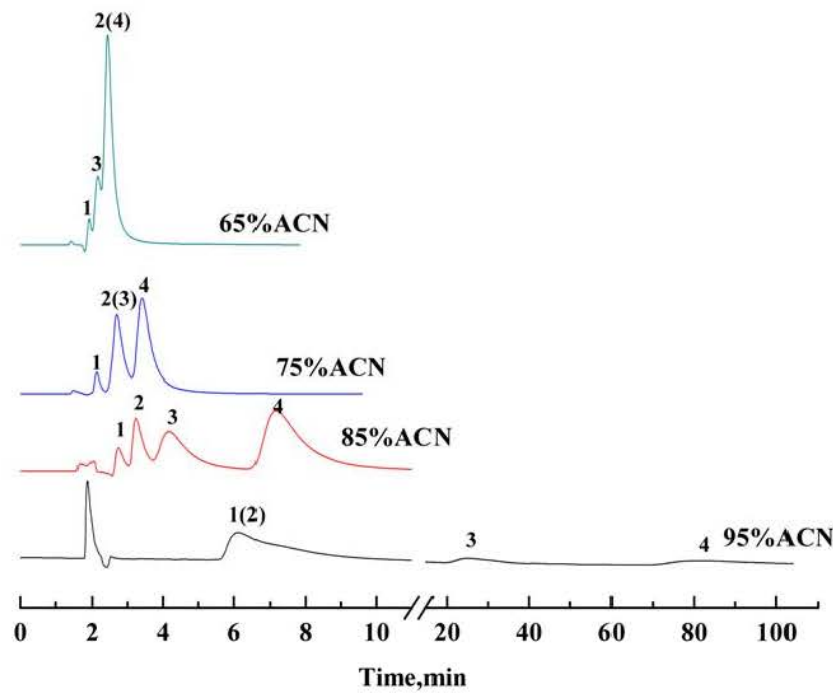


图 3-10 不同流动相下核苷和碱基在 SiO₂@CHP_{Cy-DB} 上的分离

(分析物: (1) 胸苷, (2) 茶碱, (3) 尿嘧啶, (4) 胞嘧啶, 流动相: ACN/30mM 乙酸铵(PH=9)(v/v), 流速: 1 mL/min, 波长: 265 nm)

HILIC 模式下保留因子的定量模型^[95]可以用于来描述 $\ln k$ 与洗脱液中水的体积分数之间的关系。该模型如下:

$$\ln k = a + b \ln \varphi + c \varphi \tag{3-1}$$

其中 k 是保留因子, a 、 b 和 c 是常数, φ 是洗脱液中水的体积分数。四种极性核苷类物质的拟合结果如图 3-11 所示, 在不同流动相条件 (φ 0.05-0.35) 下, 4 种极性物质的 r^2 在 0.9978-0.9999 之间。结果表明, 极性化合物在 SiO₂@CHP_{Cy-DB} 柱上的 HILIC 保留不仅取决于流动相与固定相表面富水层之间的分配, 而且还取决于氢键、 π - π 等其他相互作用力。

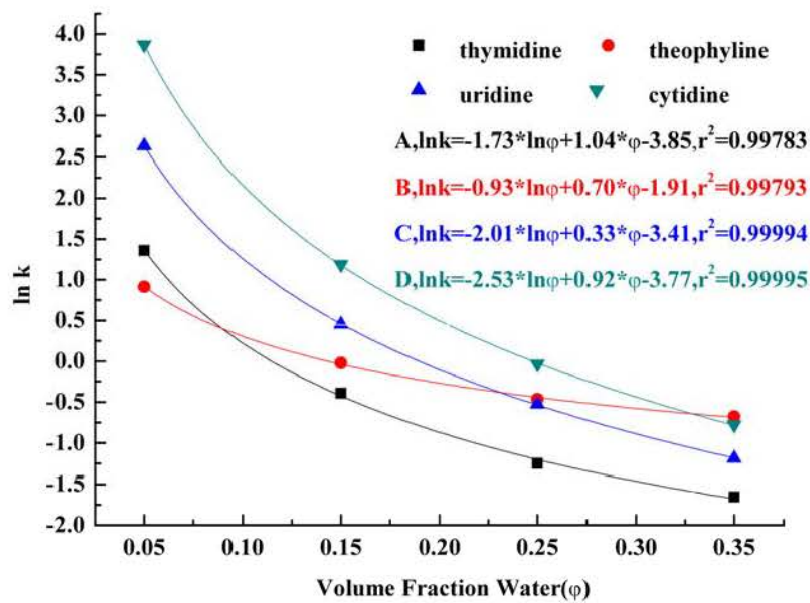


图 3-11 水的体积分数对核苷和碱基的 $\ln k$ 的影响

(分析物: (1) 胸苷, (2) 茶碱, (3) 尿嘧啶, (4) 胞嘧啶, 色谱柱: $\text{SiO}_2\text{@CHP}_{\text{Cy-DB}}$, 流动相: $\text{ACN}/30\text{mM}$ 乙酸铵($\text{pH}=9$) (v/v), 流速: 1 mL/min , 波长: 265 nm)

3.3.4 毒品与烟草特有亚硝胺类的分离

随后又将该色谱柱用于 6 种毒品以及 4 种烟草特有亚硝胺类的分离,图 3-12 显示了 6 种毒品在不同流动相下的分离,随着流动相中乙腈含量的变化,6 种毒品在不同流动相下显示出令人眼花缭乱的洗脱顺序,乙腈/水 (90: 10, v/v) 作流动相时,6 种毒品在 $\text{SiO}_2\text{@CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 柱上实现了较为满意的分离效果。图 3-13 为 $\text{SiO}_2\text{@CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 固定相上四种烟草特有亚硝胺类的分离,并与 C_{18} 柱进行对比,结果表明 NNN、NNK、NAT 和 NAB 在乙腈/水 (40: 60, v/v) 为流动相条件下在 $\text{SiO}_2\text{@CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 柱上能够很好的分离,分离效果优于 C_{18} 。

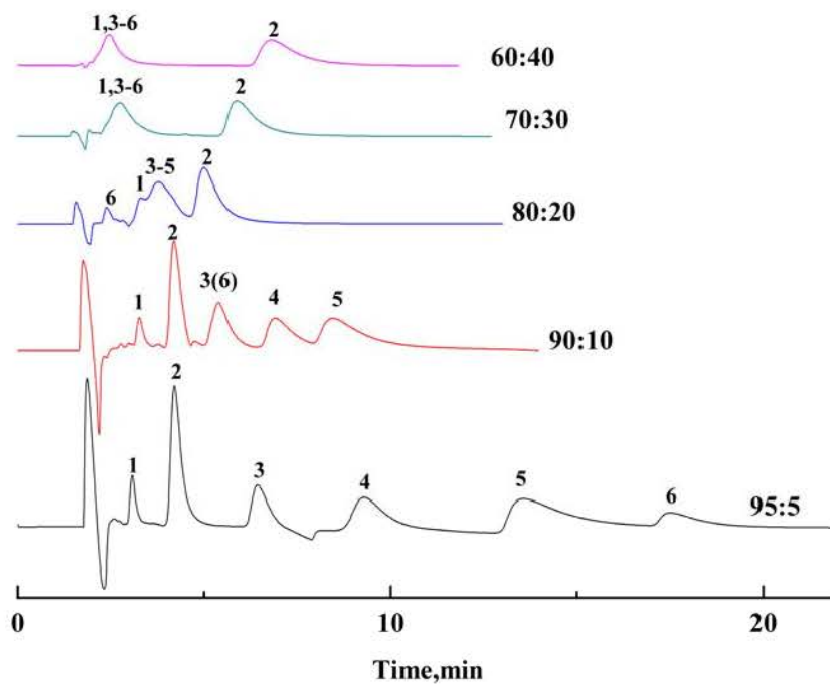


图 3-12 不同流动相下 6 种毒品在 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 上的分离

(分析物: (1) 氯胺酮, (2) 罂粟碱, (3) 盐酸海洛因, (4) 盐酸乙酰可待因, (5) 蒂巴因, (6) 甲基苯

丙胺, 流动相: $\text{ACN}/30\text{mM}$ 乙酸铵($\text{pH}=4$) (v/v), 流速: 1 mL/min , 波长: 210 nm)

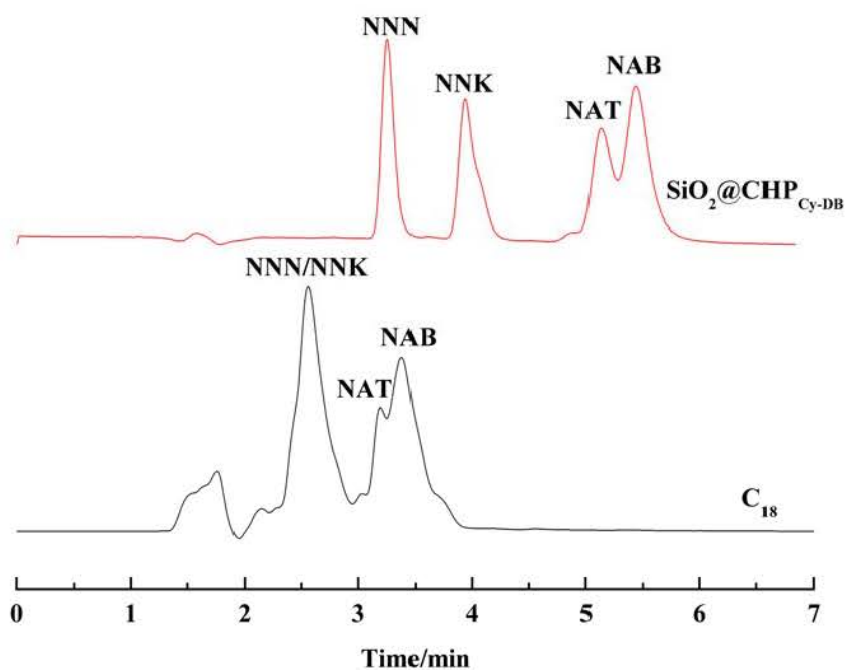


图 3-13 4 种烟草特有亚硝胺在 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 和 C_{18} 上的分离

(流动相: $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$ (40: 60, v/v), 流速: 1 mL/min , 波长: 254 nm)

3.3.5 尿样中毒品的分离

吸毒对人体的伤害巨大，会导致人体机体功能丧失和病变，由吸毒所引发的违法犯罪等行为也不容忽视。毒品严重威胁着人类健康和社会稳定。因此，我们国家禁止吸毒，严厉打击制毒贩毒团伙。在本实验中我们利用 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 柱检测尿液中罂粟碱、盐酸海洛因、盐酸乙酰可待因、蒂巴因的存在。图 3-14a-c 显示了分析物标准品 ($100\text{ }\mu\text{g/mL}$)、尿样和加标尿样 ($10\text{ }\mu\text{g/mL}$) 的色谱图。结果表明，4 种毒品在 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 上与人体尿液基质分离良好，对检测无明显干扰作用，该固定相可以用于尿样中毒品的检测。

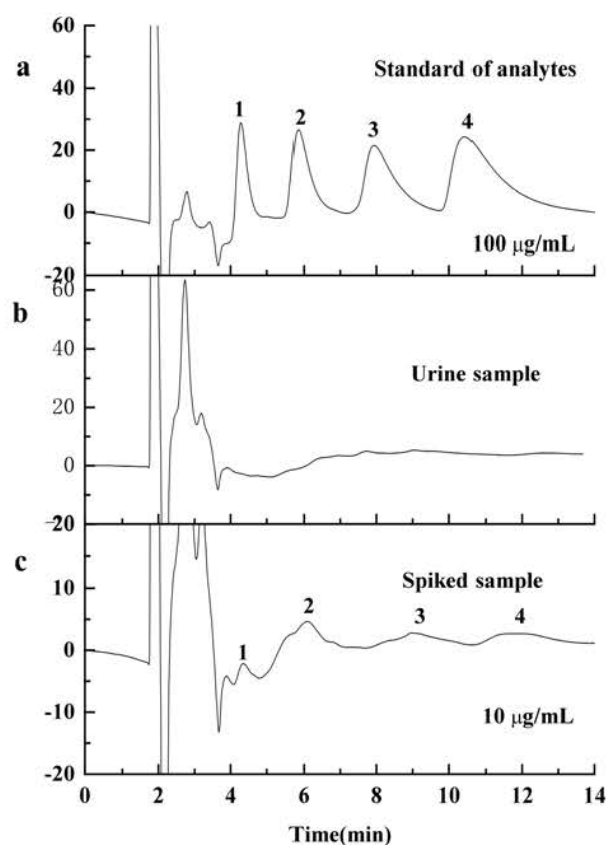


图 3-14 尿液中毒品的测定：(a) 标准品；(b) 尿样；(c) 加标尿样

(分析物：(1) 罂粟碱，(2) 盐酸海洛因，(3) 盐酸乙酰可待因，(4) 蒂巴因 (色谱柱： $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ ，

流动相： $\text{ACN}/30\text{mM}$ 乙酸铵($\text{PH}=9$) ($90:10, \text{v/v}$)，流速： 1 mL/min ，波长： 210 nm)

3.3.6 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ vs $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 亲水性对比

为了对比 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 与 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 固定相的亲水性，我们参考 Dinh 等

人将 $\log p$ 值相近的胞嘧啶与尿嘧啶的保留因子之比 ($K_{\text{cytosine}}/K_{\text{uracil}}$) 作为亲水行为指标^[98], 考察了 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 与 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 色谱柱上胞嘧啶与尿嘧啶的分离。图 3-15 为双纵坐标图, 其中左边纵坐标为胞嘧啶与尿嘧啶的保留因子 K 值, K_{cytosine} 和 K_{uracil} 与流动相中乙腈含量之间的关系, 以实线代表; 右边纵坐标表示胞嘧啶与尿嘧啶的保留因子之比 $K_{\text{cytosine}}/K_{\text{uracil}}$, $K_{\text{cytosine}}/K_{\text{uracil}}$ 与流动相中乙腈含量之间的关系, 以虚线代表。图中可以看出在不同流动相条件下 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 上胞嘧啶与尿嘧啶的保留时间均大于 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$, 两根色谱柱上 $K_{\text{cytosine}}/K_{\text{uracil}}$ 的值随着乙腈含量的增加出现一个有趣的现象, 当乙腈含量在 65%-75% 之间, $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 柱的 $K_{\text{cytosine}}/K_{\text{uracil}}$ 超越 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$, 随着流动相中乙腈含量增加到 80%-85% 之间, $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 柱的 $K_{\text{cytosine}}/K_{\text{uracil}}$ 反超上来, 当乙腈含量继续增加时, $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 柱的 $K_{\text{cytosine}}/K_{\text{uracil}}$ 值再一次超越 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$, 这表明两根色谱柱均表现出良好的 HILIC 行为且 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 与 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 在不同流动相下呈现出亲水性强弱交替的现象。

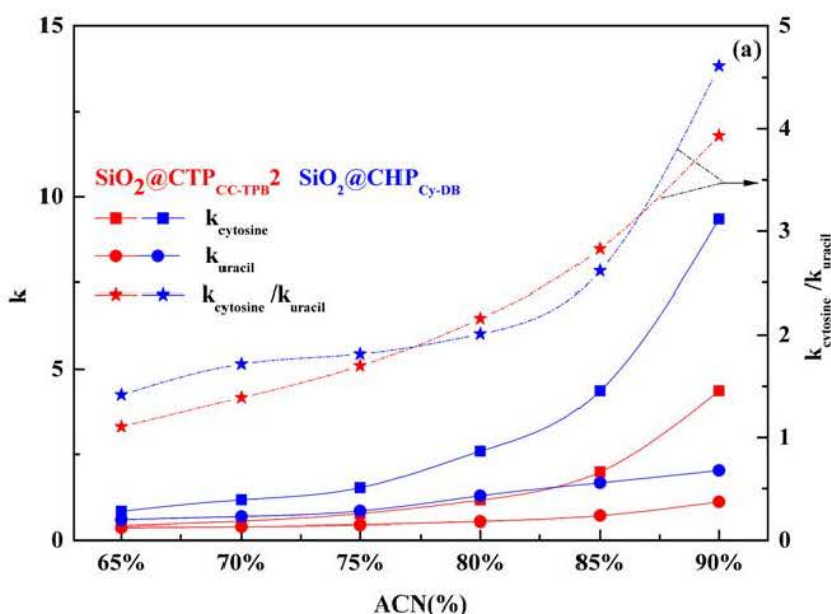


图 3-15 胞嘧啶和尿嘧啶在 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 上的保留

(流动相: ACN/30mM 乙酸铵(PH=9), 流速: 1 mL/min, 波长: 265 nm)

3.4 小结

在三嗪基固定相 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 的基础上, 以亲水性更强的七嗪环替代三嗪环, 与苯环数更少的联苯为构筑单元, 通过连续 Friedel-Crafts 反应将七嗪基共价聚合物

包覆在二氧化硅微球表面获得一种新型核壳型色谱固定相 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ ，与 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 一样，该固定相也表现出 RP/HILIC 混合模式保留机制，并且能够实现多种化合物的分离，在复杂样品的分离中展现出巨大潜力。同时对比了 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 的亲水性，发现在不同流动相下二者呈现出亲水性强弱交替的现象。

结论

基于 COFs 材料在分析化学领域中的应用, 本课题在硅胶表面生长一层三嗪基共价有机聚合物和七嗪基共价有机聚合物并将其用于高效液相色谱分离。对两种材料进行色谱性能评价, 结果表明, 以三嗪/七嗪共价聚合物为壳层, 硅胶为核的色谱固定相具有 RP/HILIC 混合模式, 能够分离极性和非极性化合物, 为开发新型色谱固定相提供了借鉴和参考依据。

1. 通过控制投料比, 以三聚氰氯和三苯基苯为构筑单元采用 Friedel-Crafts 反应在硅胶表面包覆三嗪基共价有机聚合物, 得到三种壳层厚度的核壳型色谱固定相 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB1}}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB3}}$, 并通过 FT-IR、 ^{13}C NMR、SEM、TEM 等表征手段对其进行了表征。以单取代苯、苯胺类物质、PAHs、位置异构体、核苷和碱基为目标分析物, 考察了三种厚度不同的色谱固定相的色谱性能。在反相模式下, 三种色谱固定相由于与溶质分子间存在氢键、 $\pi-\pi$ 、EDA、EDA 等相互作用力能够实现芳香化合物的分离, 且分离效果优于 C_{18} 。在亲水模式下分离了 5 种核苷和碱基, 结果表明该固定相具有 RP/HILIC 混合模式, $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 与 C_{18} 柱相比具有很强的保留性, $\text{CTP}_{\text{CC-TPB}}$ 极性基团数目较少造成了其亲水性不强。

2. 为了提高色谱填料的亲水性, 以亲水性更强、含氮量更高的七嗪环替代三嗪环与联苯作为有机砌块在硅胶表面生长多孔壳层获得一种新型核壳结构固定相 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 。通过一系列表征表明该固定相成功制备, 同样考察了该固定相的反相和亲水色谱性能, 结果表明该固定相具有 RP/HILIC 混合模式, 除能够分离上述化合物外, 还可以分离毒品和烟草特有亚硝胺类。并通过考察胞嘧啶和尿嘧啶在 $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 与 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 固定相上的分离来评价二者的亲水性的强弱, 研究发现, $\text{SiO}_2@\text{CHP}_{\text{Cy-DB}}$ 与 $\text{SiO}_2@\text{CTP}_{\text{CC-TPB2}}$ 均具有亲水行为, 由于多重作用力的共同作用, 不同流动相下两种固定相呈现出亲水性强弱交替的现象。

致谢

时光印染过三个春秋，未曾留下痕迹，但我知道它曾来过。三年前，意气风发，与同学挥手道别，从此走上与实验为伴的科研之路。

记得刚决定读研时，懵懂却又幸运的在何丽君老师指导下做本科毕业设计，初入实验室，带着新奇与忐忑，磕磕碰碰的毕业设计幸有何老师的耐心指导而顺利毕业。随后进入研究生生涯，在赵文杰老师指导下开展研究生实验，赵老师在课题的开展以及后续的实验中孜孜不倦的教导，新颖独到的思路使我受益良多。两位老师在学习以及生活中给予了我很大的帮助，有幸得到赵老师和何老师两位老师的认真指导和无微不至的关怀，让我学到了很多，使我终身受益。同时也感谢分析课题组的江老师、向老师以及孙老师对我的帮助。

实验室的日子有苦有甜，实验遇到难题时去“求救”师兄师姐，实验失败时有师姐陈银玲的指导，师妹杨新月、王媛、付蒙蒙的安慰，师弟李俊南的鼓励，感谢实验室大管家金绍锋的后方补给，感谢两位饭友杨登辉金绍锋使我免于独坐餐厅，感谢我的平板在所有人的质疑声中仍然顽强的工作着，感谢我的室友，感谢分析课题组所有成员。

我怀念的是 9101 里有人抢到油浴锅可以架反应而幸灾乐祸的笑声；我怀念的是那条直通整个一楼冬冷夏凉的走廊，那里承载着我们的笑声和泪水；我怀念的是 9105 实验室里陪伴我整个研究生生活的那台液相，一张张色谱图记录下了实验上的每一次成功与失败，还有那盆亲手种下的文竹，如今正茁壮成长；我怀念的是 9118 那个破了皮的靠椅，累时可以为缓解疲倦。

2020 年，注定是不平凡的一年，春节伊始，新型冠状病毒肆虐，全国人民众志成城，抗击疫情，如今春暖花开，疫情终将过去，陌上花开，可缓缓归矣！

2020 年 4 月

参考文献

- [1] Ding S, Wang W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(2): 548-568.
- [2] Rodríguez S M D, Montoro C, Zamora F. Covalent organic framework nanosheets: preparation, properties and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49: 2291-2302.
- [3] Cote A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. Science, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [4] Spitler E L, Koo B T, Novotney J L, et al. A 2D covalent organic framework with 4.7-nm pores and insight into its interlayer stacking[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(48): 19416-19421.
- [5] El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortés J L, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks[J]. Science, 2007, 316(5822): 268-272.
- [6] Yu J T, Chen Z, Sun J, et al. Cyclotricatechylene based porous crystalline material: synthesis and applications in gas storage[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(12): 5369-5373.
- [7] Nagai A, Guo Z, Feng X, et al. Pore surface engineering in covalent organic frameworks[J]. Nature Communications, 2011, 2: 536.
- [8] Colson J W, Woll A R, Mukherjee A, et al. Oriented 2D covalent organic framework thin films on single-layer graphene[J]. Science, 2011, 332(6026): 228-231.
- [9] Dey K, Pal M, Banerjee R, et al. Selective molecular separation by interfacially crystallized covalent organic framework thin films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(37): 13083-13091.
- [10] Lanni L M, Tilford R W, Bharathy M, et al. Enhanced hydrolytic stability of self-assembling alkylated two-dimensional covalent organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(35): 13975-13983.
- [11] Uribe-Romo F J, Hunt J R, Furukawa H, et al. A crystalline imine-linked 3D porous covalent organic framework[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(13): 4570-4571.

- [12] Uribe-Romo F J, Doonan C J, Furukawa H, et al. Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(30): 11478-11481.
- [13] Chandra S, Kundu T, Kandambeth S, et al. Phosphoric acid loaded azo(-N=N-)based covalent organic framework for proton conduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(18): 6570-6573.
- [14] Fang Q R, Wang J H, Gu S, et al. 3D porous crystalline polyimide covalent organic frameworks for drug delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8352-8355.
- [15] Zhang M S, Li L Y, Lin Q M, et al. Hierarchical-coassembly-enabled 3D-printing of homogeneous and heterogeneous covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(13): 5154-5158.
- [16] López-Magano A, Platero-Prats A E, Cabrera S, et al. Incorporation of photocatalytic Pt(II) complexes into imine-based layered covalent organic frameworks (COFs) through monomer truncation strategy[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 272: 119027.
- [17] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A, et al. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(18): 3450-3453.
- [18] Katekomol P, Roeser J, Bojdys M, et al. Covalent triazine frameworks prepared from 1,3,5-tricyanobenzene[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(9): 1542-1548.
- [19] Bhanja P, Chatterjee S, Bhaumik A, et al. Triazine-based porous organic polymer with good CO₂ gas adsorption properties and an efficient organocatalyst for the one-pot multicomponent condensation reaction[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(19): 3089-3098.
- [20] Li Z P, Feng X, Zou Y X, et al. A 2D azine-linked covalent organic framework for gas storage applications[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(89): 13825-13828.
- [21] Li Z P, Feng X, Zou Y X, et al. An azine-linked covalent organic framework: Synthesis, characterization and efficient gas storage[J]. *Chemistry*, 2015, 21(34): 12079-12084.
- [22] Hug S, Tauchert M E, Li S, et al. A functional triazine framework based on N-heterocyclic building blocks[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(28): 13956-13964.
- [23] Zhang W, Li C, Yuan Y P, et al. Highly energy- and time-efficient synthesis of porous triazine-based framework: Microwave-enhanced ionothermal polymerization and hydrogen uptake[J].
-

Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(31): 6413-6415.

[24] Gao Q, Bai L Y, Zhang X J, et al. Synthesis of microporous nitrogen-rich covalent organic framework and its application in CO₂ capture[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2015, 33(1): 90-94.

[25] Ren S J, Bojdys M J, Dawson R, et al. Porous, fluorescent covalent triazine-based frameworks via room-temperature and microwave-assisted synthesis[J]. Advanced Materials, 2012, 24(17): 2357-2361.

[26] Troschke E, Grätz S, Borchardt L, et al. Salt templated synthesis of hierarchical covalent triazine frameworks[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 239: 190-194.

[27] Lim H, Cha M C, Chang J Y. Preparation of microporous polymers based on 1,3,5-triazine units showing high CO₂ adsorption capacity[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2012, 213(13): 1385-1390.

[28] Xiong S H, Fu X, Xiang L, et al. Liquid acid-catalysed fabrication of nanoporous 1,3,5-triazine frameworks with efficient and selective CO₂ uptake[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(10): 3424-3431.

[29] Wu S F, Liu Y, Yu G P, et al. Facile preparation of Dibenzoheterocycle-Functional nanoporous polymeric networks with high gas uptake capacities[J]. Macromolecules, 2014, 47(9): 2875-2882.

[30] Rengaraj A, Puthiaraj P, Haldorai Y, et al. Porous covalent triazine polymer as a potential nanocargo for cancer therapy and imaging[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(14): 8947-8955.

[31] Dey S, Bhunia A, Esquivel D, et al. Covalent triazine-based frameworks (CTFs) from triptycene and fluorene motif for CO₂ adsorption[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(17): 6259-6263.

[32] Geng T M, Zhang W Y, Zhu Z M, et al. A covalent triazine-based framework from tetraphenylthiophene and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine motifs for sensing o-nitrophenol and effective I-2 uptake[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(6): 777-784.

[33] Krishnaraj C, Jena H S, Leus K, et al. An aliphatic hexene-covalent triazine framework for selective acetylene/methane and ethylene/methane separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(21): 13188-13196.

[34] Lyu H, Diercks C S, Zhu C H, et al. Porous crystalline olefin-linked covalent organic

frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(17): 6848-6852.

[35] Acharjya A, Pachfule P, Roeser J, et al. Vinylene-linked covalent organic frameworks by base-catalyzed aldol condensation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(42): 14865-14870.

[36] Wei S C, Zhang F, Zhang W B, et al. Semiconducting 2D triazine-cored covalent organic frameworks with unsubstituted olefin linkages[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(36): 14272-14279.

[37] Yang Y L, Niu H Y, Xu L, et al. Triazine functionalized fully conjugated covalent organic framework for efficient photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 269: 118799.

[38] Sun X W, Ji W H, Hou S H, et al. Facile synthesis of trifluoromethyl covalent organic framework for the efficient microextraction of per- and polyfluorinated alkyl substances from milk products[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1623: 461197.

[39] Zhao Y J, Liu H, Wu C Y, et al. Fully conjugated two-dimensional sp^2 carbon covalent organic frameworks as artificial photosystem I with high efficiency[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(16): 5376-5381.

[40] Tahir M, Cao C, Mahmood N, et al. Multifunctional g- C_3N_4 nanofibers: template-free fabrication and enhanced optical, electrochemical and photocatalyst properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(2): 1258-1265.

[41] Bojdys M J, Wohlgemuth S A, Thomas A, et al. Ionothermal route to layered two-dimensional polymer-frameworks based on heptazine linkers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6639-6645.

[42] Kailasam K, Schmidt J, Bildirir H, et al. Room temperature synthesis of heptazine-based microporous polymer networks as photocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34(12): 1008-1013.

[43] Dang Q Q, Zhan Y F, Wang X M, et al. Heptazine-Based porous framework for selective CO_2 sorption and organocatalytic performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 28452-28458.

[44] Du Z L, Dang Q Q, Zhang X M. Heptazine-based porous framework supported palladium nanoparticles for green suzuki-miyaura reaction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017,

56(15): 4275-4280.

[45] Xu C Y, Qian L, Lin J Y, et al. Heptazine-based porous polymer for selective CO₂ sorption and visible light photocatalytic oxidation of benzyl alcohol[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 282: 9-14.

[46] Sharma N, Srinivasan P, Kailasam K, et al. Heptazine based organic framework as a chemiresistive sensor for ammonia detection at room temperature[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(38): 18389-18395.

[47] Snyder L R, Kirkland J J, Dolan J W. Introduction to modern liquid chromatography[M]. Wiley, 1974.

[48] Wang L, Wei W, Xia Z, et al. Recent advances in materials for stationary phases of mixed-mode high-performance liquid chromatography[J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2016, 80: 495-506.

[49] Gao M X, Qi D W, Zhang P, et al. Development of multidimensional liquid chromatography and application in proteomic analysis[J]. Expert Review of Proteomics, 2010, 7(5): 665-678.

[50] 徐基伟, 孙元社, 唐涛, 等. 混合色谱填料的研究进展[J]. 色谱, 2015, 33(11): 1140-1146.

[51] Walshe M, Kelly M T, Symth M R, et al. Retention studies on mixed-mode columns in high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1995, 708(1): 31-40.

[52] Wolters D A, Washburn M P, Yates J R. An automated multidimensional protein identification technology for shotgun proteomics[J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(23): 5683-5690.

[53] Xu L, Peng R, Guan X M, et al. Preparation, characterization, and application of a new stationary phase containing different kinds of amine groups[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(25): 8311-8318.

[54] Li Y, Yang J J, Jin J, et al. New reversed-phase/anion-exchange/hydrophilic interaction mixed-mode stationary phase based on dendritic polymer-modified porous silica[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1337: 133-139.

[55] Alpert A J. Hydrophilic-interaction chromatography for the separation of peptides, nucleic acids and other polar compounds[J]. Journal of Chromatography A, 1990, 499(2): 177-196.

[56] Ianni F, Pucciarini L, Carotti A, et al. Hydrophilic interaction liquid chromatography of

aminoglycoside antibiotics with a diol-type stationary phase[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1044: 174-180.

[57] Guo Z M, Yu J, Tu L, et al. Synthesis, chromatographic evaluation and hydrophilic interaction/reversed-phase mixed-mode behavior of a "Click β -cyclodextrin" stationary phase[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(2): 257-263.

[58] Zhou D, Zheng J, Fu Q F, et al. Preparation and evaluation of a reversed-phase/hydrophilic interaction/ion-exchange mixed-mode chromatographic stationary phase functionalized with dopamine-based dendrimers[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1571: 165-175.

[59] Zhang J, Wang L L, Shan L G, et al. Preparation of multi-hydroxyl molecular-bonded stationary phase for hydrophilic interaction chromatography and its separation property[J]. *Chinese journal of chromatography*, 2012, 30(8): 804-809.

[60] Aral T, Aral H, Ziyadanogullari B, et al. Synthesis of a mixed-model stationary phase derived from glutamine for HPLC separation of structurally different biologically active compounds: HILIC and reversed-phase applications[J]. *Talanta*, 2015, 131: 64-73.

[61] Bo C M, Dai X J, Chen W M, et al. Controllable preparation of a reverse-phase/hydrophilic interaction mixed-mode chromatographic stationary phase with adjustable selectivity[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(45): 5387-5397.

[62] Wu N J, Clausen A M. Fundamental and practical aspects of ultrahigh pressure liquid chromatography for fast separations[J]. *Journal of Separation Science*, 2007, 30(8): 1167-1182.

[63] Horvath C G, Preiss B A, Lipsky S R. Fast liquid chromatography: An investigation of operating parameters and the separation of nucleotides on pellicular ion exchangers[J]. *Analytical Chemistry*, 1967, 39(12): 1422-1428.

[64] Fekete S, Rodriguez A M, Cusumano A, et al. Prototype sphere-on-sphere silica particles for the separation of large biomolecules[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1431: 94-102.

[65] Brice R W, Zhang X, Colón L A. Fused-core, sub-2 μm packings and monolithic HPLC columns: a comparative evaluation[J]. *Journal of Separation Science*, 2009, 32: 2723-2731.

[66] Destefano J J, Schuster S A, Lawhorn J M, et al. Performance characteristics of new superficially porous particles[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1258: 76-83.

-
- [67] Gritti F, Leonardis L, Shock D, et al. Performance of columns packed with the new shell particles, Kinetex-C₁₈[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(10): 1589-1603.
- [68] Ibrahim E A, Wahab M F, Lucy C A. Hybrid carbon nanoparticles modified core-shell silica: a high efficiency carbon-based phase for hydrophilic interaction liquid chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 820: 187-194.
- [69] Ahmed A, Forster M, Jin J S, et al. Tuning morphology of nanostructured ZIF-8 on silica microspheres and applications in liquid chromatography and dye degradation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32): 18054-18063.
- [70] 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.
- [71] Arrua R D, Peristyy A, Nesterenko P N, et al. UiO-66@SiO₂ core-shell microparticles as stationary phases for the separation of small organic molecules[J]. *Analyst*, 2017, 142(3): 517-524.
- [72] Dai Q, Ma J Q, Ma S Q, et al. 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.
- [73] Ahmed A, Forster M, Clowes R, et al. Silica SOS@HKUST-1 composite microspheres as easily packed stationary phases for fast separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(10): 3276-3286.
- [74] Sorribas S, Zornoza B, Tellez C, et al. Ordered mesoporous silica-(ZIF-8) core-shell spheres[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(75): 9388-9390.
- [75] Li X Y, Li B, Liu M C, et al. 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.
- [76] Wang Z F, Zhang S N, Chen Y, et al. Covalent organic frameworks for separation applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(3): 708-735.
- [77] Wei X, Chen J, Guan M, et al. Application of covalent organic frameworks in chromatographic separation, optical sensing and sample pretreatment[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(11): 1721-1731.
-

- [78] Yang C, Liu C, Cao Y, et al. Facile room-temperature solution-phase synthesis of a spherical covalent organic framework for high-resolution chromatographic separation[J]. Chemical Communications, 2015, 51(61): 12254-12257.
- [79] Liu L H, Yang C X, Yan X P. Methacrylate-bonded covalent-organic framework monolithic columns for high performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1479: 137-144.
- [80] Wang L L, Yang C X, Yan X P. In situ growth of covalent organic framework shells on silica microspheres for application in liquid chromatography[J]. ChemPlusChem, 2017, 82(6): 933-938.
- [81] Zhao W J, Hu K, Hu C C, et al. Silica gel microspheres decorated with covalent triazine-based frameworks as an improved stationary phase for high performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1487: 83-88.
- [82] Wang S L, Zhang L Y, Xiao R L, et al. Fabrication of SiO₂@COF5 microspheres and its application in high performance liquid chromatography[J]. Analytical Methods, 2018: 10(17)1968-1976.
- [83] Han X, Huang J J, Yuan C, et al. Chiral 3D covalent organic frameworks for high performance liquid chromatographic enantioseparation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(3): 892-895.
- [84] Zhang K, Cai S L, Yan Y L, et al. Construction of a new hydrazone-linked chiral covalent organic framework-silica composite as the stationary phase for high performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1519: 100-109.
- [85] Qian H L, Yang C, Yan X P. Layer-by-layer preparation of 3D covalent organic framework/silica composites for chromatographic separation of position isomers[J]. Chemical Communications, 2018, 54(83): 11765-11768.
- [86] Zhang S N, Zheng Y L, An H D, et al. Covalent organic frameworks with chirality enriched by biomolecules for efficient chiral separation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(51): 16754-16759.
- [87] Chen L X, Gao J, Wu Q, et al. Preparation and performance of a novel multi-mode COF-300@SiO₂ chromatographic stationary phase[J]. European Polymer Journal, 2019, 116: 9-19.
- [88] Wang X, Ye N S. Recent advances in metal-organic frameworks and covalent organic
-

frameworks for sample preparation and chromatographic analysis[J]. *Electrophoresis*, 2017, 38(24): 3059-3078.

[89] Liu M Y, Guo L P, Jin S B, et al. Covalent triazine frameworks: Synthesis and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2019, 7(10): 5153-5172.

[90] Snyder L R, Dolan J W, Gant J R. Gradient elution in high-performance liquid chromatography: I. theoretical basis for reversed-phase systems[J]. *Journal of Chromatography A*, 1979, 165(1): 3-30.

[91] Nondek L. Liquid chromatography on chemically bonded electron donors and acceptors[J]. *Journal of Chromatography A*, 1986, 373(1): 61-80.

[92] Tanaka N, Tokuda Y, Iwaguchi K, et al. Effect of stationary phase structure on retention and selectivity in reversed-phase liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1982, 239: 761-772.

[93] Jinno K, Yamamoto K, Nagashima H, et al. Silicas chemically bonded with multidentate phenyl groups as stationary phases in reversed-phase liquid chromatography used for non-planarity recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Chromatography A*, 1990, 517(2): 193-207.

[94] Mallik A K, Qiu H D, Takafuji M, et al. High molecular-shape-selective stationary phases for reversed-phase liquid chromatography: a review[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 108: 381-404.

[95] Jin G W, Guo Z M, Zhang F F, et al. Study on the retention equation in hydrophilic interaction liquid chromatography[J]. *Talanta*, 2008, 76(3): 522-527.

[96] Qian H L, Yang C X, Wang W L, et al. Advances in covalent organic frameworks in separation science[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1542: 1-18.

[97] Hemstr P, Nordborg A, Irgum K, et al. Polymer-based monolithic microcolumns for hydrophobic interaction chromatography of proteins[J]. *Journal of Separation Science*, 2006, 29(1): 25-32.

[98] Dinh N P, Jonsson T, Irgum K. Probing the interaction mode in hydrophilic interaction chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(35): 5880-5891.

攻读硕士学位期间发表的论文及科研成果

- [1] Zhao W J, Zuo H Y, Guo Y, et al. Porous covalent triazine-terphenyl polymer as hydrophilic-lipophilic balanced sorbent for solid phase extraction of tetracyclines in animal derived foods[J]. **Talanta**, 2019, 201: 426-432.
- [2] Zuo H Y, Guo Y, Zhao W J, et al. Controlled Fabrication of Silica@ Covalent Triazine Polymer Core-Shell Spheres as a Reversed-Phase/Hydrophilic Interaction Mixed-mode Chromatographic Stationary Phase[J]. **ACS applied materials & interfaces**, 2019, 11(49): 46149-46156.
-