

# 手性 MOFs 在手性拆分中的研究进展



夏凉<sup>1</sup>, 付宇佳<sup>2</sup>, 陆杰<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>佳化化学科技发展(上海)有限公司, 上海 200120

<sup>2</sup>上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620

**摘要:** 手性分离对于药物开发具有重要意义, 手性拆分又是众多手性分离方法中使用较为普遍的一种。金属有机框架材料(MOFs)出于其规整可调节的多孔结构, 通过将高度有序的手性识别位点赋予具备高比表面积和稳定性强的 MOFs 就可以使其成为一种效率好、选择性高的手性识别和分离平台。后修饰法(PSM)可以在保留 MOFs 完整晶型的情况下引入手性分子, 从而得到具有手性环境的同手性 MOFs。本文对近几年手性 MOFs 的合成及应用、MOFs 复合材料的制备应用的相关文献进行了综述。首先介绍了 MOFs 近年来的合成方法的进展情况, 随后对后功能化的手性 MOFs 在手性拆分中的应用进展进行了阐述, 接着对 MOFs 复合物的制备应用进展也做了一定的介绍。本文最后对手性 MOFs 在手性药物拆分领域的局限和发展做了简要介绍。

**关键词:** 金属有机框架材料; 手性拆分; 合成方法; 研究进展

**DOI:** [10.57237/j.cse.2023.01.001](https://doi.org/10.57237/j.cse.2023.01.001)

## Research Progress of Chiral MOFs in Chiral Resolution

Liang Xia<sup>1</sup>, Yujia Fu<sup>2</sup>, Jie Lu<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Jiahua Science & Technology Development (Shanghai) Ltd, Shanghai 200120, China

<sup>2</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China

**Abstract:** Chiral separation is important for drug development, and chiral resolution is one of the most popular methods for chiral separation. Metal organic framework materials (MOFs), with their regular and adjustable porous structures, can be an efficient and selective platform for chiral recognition and separation by assigning highly ordered chiral recognition sites to MOFs with large specific surface area and high stability. This paper reviews the recent literature on the synthesis and application of chiral MOFs and the preparation and application of MOFs composites. Firstly, the progress of MOFs synthesis methods in recent years is introduced, followed by the progress of the application of post-functionalized chiral MOFs in chiral resolution, and then the progress of the preparation and application of MOFs complexes is also introduced. Finally, the limitations and developments of chiral MOFs in chiral drug resolution are briefly described in this paper.

**Keywords:** MOFs; Chiral Resolution; Synthesis Method; Research Progress

\*通信作者: 陆杰, [dr.lujie@foxmail.com](mailto:dr.lujie@foxmail.com)

## 1 引言

手性化合物，即拥有相同的分子式而在立体空间结构上互为镜像对称的对映异构体，它们普遍存在于自然界并与人类的生活息息相关[1, 7]。上个世纪 60 年代一种镇静剂——沙利度胺——引起了世界对对映异构体不同药理作用及其分离的关注，因为 R-沙利度胺是一种有效的止吐药，而 S-沙利度胺则会导致严重的生理缺陷。此后对手性药物、手性农药等的研究中也发现对映异构体生理药理活性存在很大的差异。美国食品药品监督管理局对手性药物的上市申报中提出必须指明这两种对映体的生理活性要求，对手性化合物的生产和使用也需要对其纯度进行分析报道。因此，开发有利的制备方法以获得更高纯度的单一对映体是至关重要的。

迄今为止，光学纯手性化合物的制备主要集中在以下三大方面：手性源合成法[2]，不对称合成法[3, 4]，手性拆分法。手性源合成法和不对称合成法由于方法步骤繁琐且难度大，重金属残留等缺陷也限制了它们的应用。手性拆分是一种基于不同对映体的理化性质的差异将外消旋化合物拆分获得光学纯化合物的方法，包括化学拆分法[8]、色谱拆分法[9]、生物转化法[10]、固相萃取拆分法[11]、结晶拆分法[5]和膜拆分法[12]等。手性拆分具有可操作和实用性强、重现性好以及环境友好等优点通常可以得到较高产量的对映体。据统计，目前大部分的手性药物经由外消旋体拆分获得[6]。

手性化合物的拆分需要借助手性选择剂来完成。手性选择剂在对外消旋体时可以通过与之作用形成瞬时非对映体进而将对映异构体之间的差异增大来完成选择性识别，从而实现拆分。目前已经有多种手性选择剂被报道并得到了很好的效果：手性金属有机框架（MOFs）[13]、环糊精及其衍生物[14]、蛋白质[15]和手性冠醚[16, 17]等。

## 2 手性 MOFs 制备与应用

MOFs 是一种具有规整可调节多孔结构的晶体材料，是由金属离子（过渡态金属离子  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等）和富含多齿型官能团（ $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ ）形成较强配位作用而构成的。其具有比表面积大、孔径清晰、化学功能多样等优点使其可以作为手性选择剂分离对映异构体。通过将高度有序的手性识别位点赋予具备高比表面积和稳定性强的 MOFs 就可以使其成为一种效率好、选择性高的手性识别和分离平台。从

不同的金属离子（簇）和手性连接物出发构建手性 MOFs 可以分为两种主要策略：一种是涉及使用手性配体的直接方法；另一种是包含合成后修饰、手性刻蚀、非手性前驱体的手性诱导及自我分解的间接方法[18, 19]。

### 2.1 手性 MOFs 的合成

#### 2.1.1 手性配体合成

利用手性单体/构建块在一次反应中直接构建手性 MOFs，是最常见和最有效的策略，它确保了合成框架的整体同手性和稳定性。在众多天然纯对映异构体中樟脑磺酸受到了较为广泛的研究。2008 年 Zhang 课题组[20]使用樟脑磺酸作为连接剂设计合成了 6 种结构不同的三维金属有机框架材料，除了框架内固有的手性外，这些 MOFs 还表现出不寻常的手性分子完整性和螺旋度（由手性构建块控制）。Zhang 课题组[21]分别以 D-樟脑磺酸为手性配体制备了螺旋状或层状的同手性 MOF:  $[\text{Zn}_2(\text{D-cam})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ ，其中，MOF 的各层被联吡啶碎片所覆盖，从而形成两种类型的三维六连通自穿透结构。基于其高的比表面积和优异的稳定性被用作高效液相色谱手性固定相用于 9 种外消旋体（醇、醛、苯酚、碱、酰胺、酮及手性药物）的分离。氨基酸作为最常见的天然连接物不仅可以从自然存在的 L 或 D 构型出发获得手性 MOFs，也可以通过对氨基酸手性中心 R 基上的羧基或氨基进行衍生化力求生成大小不同手性配体结构进而有益于对手性 MOFs 立体选择性的掌控。Jacobsen 课题组[22]合成了一种光学纯一维金属有机框架材料： $[\text{Ni}_2\text{O}(\text{L-Asp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，所使用的手性配体是天然存在的 L-天冬氨酸。Yue 等人[23]制备了丙氨酸衍生物：吡啶-2,6-二羧基-二(L-丙氨酸)来作为手性配体构建了  $[\text{Cu}(\text{PDBAla})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  等手性 MOFs，体现了基于右手螺旋和 N-供体配体的多种拓扑结构。尽管直接合成法具有方法简单和丰富的手性识别位点等优点，但由于自然存在单一对映体分子通常很小，限制了同手性 MOF 材料的孔径，而衍生化后合成的手性配体虽然可以适当改变合成 MOF 材料的孔径，但是这样的合成程序很复杂而且合成的配体昂贵。

#### 2.1.2 手性 salen 配体合成

近年来，功能化金属 salen 配体由于在许多有机转

化过程中具有良好的催化性能而被广泛应用于 MOFs 催化剂的构建。此外, salen 配体也便于在其结构上引入各种手性基团。迄今为止, 已有大量基于此金属 salen 配体制备具有较大尺寸和大孔径的手性 MOFs 的报道。Cho 等人 [24] 制备了一种手性 MOFs:  $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2\text{L} \cdot 10\text{DMF} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ , 其中 L 表示的是由吡啶基取代的 Mn salen 复合物, 该手性 MOF 具有 57% 的溶剂可及体积, 可作为对映选择性环氧化的高效催化剂。Fan 等人 [25] 报道了一种基于一种新的对映纯四羧基功能化金属 salen 配体:  $\text{Ni}(\text{H}_4\text{salen})$  制备的 3D 手性 MOF:  $[\text{Cd}_2(\text{Ni}(\text{salen}))(\text{DMF})_3] \cdot 4\text{DMF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 并将其用于  $\text{CO}_2$  与环氧化物环加成的催化性能研究。此外许多科研工作者都进行着从金属 salen 配体出发来合成手性 MOFs 的研究 [26]。

### 2.1.3 后修饰法 (PSM) 合成

该方法通过将已经合成的非手性金属有机框架上的活性位点通过接枝、连接物交换或阳离子交换来将手性基团成功引入到金属有机框架材料上制备得到手性 MOFs。该方法为多种非手性 MOFs 提供了手性修饰的平台通过引入不同的手性基团改变它的化学功能, 可以简化并且完成一些需要经过复杂路线才可以甚至成功获得或者是无法获得的手性 MOFs。但是合成过程可能复杂或者耗时, 也可能修饰量很低或者会降低原有的孔隙率。PSM 按照其原理可以分为三种方法, 分别为共价 PSM、配位 PSM 和合成后去保护 (PSD) 方法。在 PSM 法中形成或破坏的化学键的类型区分了这些方法。值得注意的是, 这些不同的后合成方法并不是相互排斥的, 为了合成所需的手性 MOFs, 经常一种后合成方法要与其他方法结合使用。Bonney 等人 [27] 使用了三种拓扑结构、维度和孔径都不同的带有未配位  $-\text{NH}_2$  的非手性 MOFs ( $\text{Al-MIL-101-NH}_2$ 、 $\text{Zr-UIO-66-NH}_2$ 、 $\text{In-MIL-68-NH}_2$ ) 作为研究平台在微波照射的方式下通过共价键合接枝了氨基酸和多肽。其中  $\text{Al-MIL-101-NH}_2$  具有较大的孔径表现出最高的接枝率。Zhou 等人 [28] 通过与非手性 ZIF-78 金属有机框架材料进行溶剂辅助连接剂 ( $\text{S(R)-OH-bim}$ ) 交换制备得到一对具有菱镁矿拓扑结构的高孔隙率沸石咪唑框架构架材料 ( $\text{S(R)-ZIF-78h}$ ) 用于选择性传感与分离。

### 2.1.4 表面手性刻蚀

表面手性刻蚀是一种将手性 MOF 通过表面刻蚀的

方法修饰在非手性 MOFs 的外表面的方法。一般来说, 同手性 MOFs 的手性分离首先是其手性表面或者孔环境对对映异构体进行识别, 完成识别后借由具备传质和储存功能的不同时间尺度的通道进行分离。基于这一理论, Hou 等人 [29, 6] 通过该技术制备出一种以非手性 MOF 为核而手性 MOF 为壳的核壳结构材料, 其中非手性的核为  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ 、壳为  $[\text{Cu}_2((+)\text{-Cam})\text{Dabco}]$ , 这种复合材料对对映异构的 limonene 具有相似的饱和和吸附能力但是对 S-limonene 的吸附速率更快。

### 2.1.5 手性诱导

该方法通过加入合适的手性模板 (溶剂、手性配体和圆偏振光) 作为诱导因子将非手性前驱体诱导生成同手性 MOFs。较为常用的有手性助剂及手性离子液体。在手性 MOFs 的合成过程中手性模板仅仅是辅助的作用并不会成为其结构的一部分。通常合适的手性诱导剂的寻找是这一方法最大的难点。另外 Zhang 等人 [30] 在 L-脯氨酸或 D-脯氨酸手性诱导剂的存在下分别成功将 MOF-5 诱导成为两种手性 MOFs:  $\Lambda\text{-CMOF-5}$  和  $\Delta\text{-CMOF-5}$

### 2.1.6 自我分解

本方法是由非手性前驱体在非手性 MOFs 的对映体空间群中结晶来破坏其对称性进而获得手性 MOFs。在这样的自我分解过程中 MOF 的两种对映体都存在, 会形成大量的外消旋体。Di Gregorio 和他的同事们 [31] 从形态学上的非手性晶种出发得到多域形态学上拥有手性通道和 P622 空间群的同手性 MOF 单晶。是由非手性连接剂 1,3,5,7-tetrakis(4-(pyridyl-4'-yl-ethynyl)phenyl)adamantane 和  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  基于连接到  $\text{Cu(II)}$  的吡啶单元上不同的螺旋桨型的配位排列形成了具有相反螺旋结构的手性 MOF。

## 2.2 后功能化手性 MOFs 的研究进展与应用

### 2.2.1 后功能化 MOFs 用于手性催化反应

后功能化的 MOFs 材料可以用作催化反应的催化剂。由于 N-乙酰基修饰的路易斯碱是还原亚胺的有效均相催化剂, Chen 和其同事 [32] 在非手性 MIL-101(Cr) 接枝手性吡啶基修饰的 N-乙酰基-L-脯氨酸衍生物, 生



成了一种手性 MOF: CMIL-101, 基于手性 MOFs 的受限环境也有助于均相催化剂的对映选择性在将其用作亚胺还原时得到了 37% 的 ee 产率。Chen 等人[33]通过吸附, 然后 PSM 的方法制备了一种新型手性 MOFs。其中手性 Salen(Co(III))配合物已被证明是一种高效的均相对映选择性催化剂, 因此将其作为催化活性中心被囚禁在 IRMOF-3 的笼中, 并保持其自由形态。这是手性 MOFs 在室温下成功应用于 CO<sub>2</sub> 与环氧化合物耦合旋光碳酸酯的非对称杂相催化的第一个例子。

## 2.2.2 后功能化手性 MOFs 用于对映异构体分离

高质量的同手性 MOF 膜的制备是一个挑战, 因为很难控制具有手性功能的 MOF 膜的生长。而后功能化手性 MOFs 混合基质膜材料是结合了手性 MOFs 手性环境及其开放孔道以及聚合物基质的高容量和易于扩展的性能可以获得收率更多且纯度更高的光学纯物质。Wang 等人[34]通过对结构稳定的金属有机框架材料 MIL-53-NH<sub>2</sub> 进行 PSM 修饰成功接枝了两种单一异构体的氨基酸小分子 (L-组氨酸和 L-谷氨酸), 所得到的同手性 MIL-53-NH-L-His 和 MIL-53-NH-L-Glu 纳米晶体作为手性选择剂嵌入到聚醚砜基质的膜材料中制备得到的混合基质膜用于 1-苯乙醇外消旋体拆。

将后功能化的金属有机框架材料制备成气相色谱的固定相可以用于分离多种外消旋体。Kou 等人[35]报告了一种 PSM 策略来合成具有设计手性识别位点的手性 MOF 用于手性气相色谱 (GC) 分离不同外消旋物。选择含氨基表面积大且稳定的 MOF: MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> 作为母体 MOF, 且未配位的氨基对羧酸、异氰酸酯、酸酐和烯烃具有很高的活性, 其大的孔窗和孔隙也有利于设计分子的进入。五种手性分子 ((1S)-(+)-10-樟脑磺酰氯、(+)-二乙酰基-L-酒石酸酐、L-脯氨酸、(S)-2-苯基丙酸和(R)-1,2-环氧乙苯) 成功接枝到母体 MOF 上制备得到的同手性 MIL-101(Al)-Xs, 将所得手性 MOF 制造涂层毛细管柱, 用于手性气相色谱分离各种对映异构体。这些手性毛细管柱对某些外消旋物的分离度优于商业手性毛细管柱。

由后功能化的金属有机框架材料填充 SPE 柱进行固相萃取也可以用于分离外消旋体。Hu 等人[36]通过将 MOF-808 金属簇上的配位调节剂与市售的手性羧酸交换, 将手性官能团嵌入 MOF。对于 MOF-808 它由 [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>] 和 H<sub>3</sub>BTC (1,3,5-Benzenetricarboxylic) 组

成, 由于每个 Zr 簇都有六个 BTC 配位, 剩余配位点被六个甲酸配体占据, 可以在活化下被去除或被其他羧酸配体取代。通过将 MOF-808 粉末浸入手性氨基酸或羧酸分子的水溶液中, 取代其结构中的甲酸盐并分别将三种手性分子: L-组氨酸、L-酒石酸钠和 L-谷氨酸钠引入 MOF-808 结构中。在将制备所得的三种手性 MOFs: MOF-808-His、MOF-808-Tar 和 MOF-808-Glu 分别与 1 mL 的洗脱剂混合并装填到 1 mL 的固相色谱柱中, 手性固相萃取分离测试表明, 这些含有不同手性分子的材料分别对 1-苯乙醇、1-1-苯乙胺、1-(4-溴苯基)乙胺的对映异构体表现出不同的响应。

## 2.3 手性 MOFs 复合材料在手性拆分中的应用

### 2.3.1 磁性纳米复合材料

磁性材料可以方便和快速地通过施加外部磁场, 与所处环境其余介质分离。Chang 等人[37]制备了在圆底烧瓶中通过油浴反应合成了同手性磁性功能化同手性 MOFs: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-ZnBLD, 它的手性识别功能孔是由 L-乳酸配体形成的并延伸到三维空间, 在将其用于手性药物中间体甲基苯基亚砷的分离时, 3 分钟内达到了 85.2% 的对映体过量值。并且(S)-MPS 的吸附量可以达到 86.5 μg mg<sup>-1</sup>。

磁性纳米粒子由于其易于分离便于回收利用的特性, 可以与多种材料复合, 其中氧化石墨烯与手性金属有机框架材料的复合的研究较多。Ma [38]等人制备了两种新型 PDA 包覆磁性氧化石墨烯-手性金属有机框架复合材料: [Cu(L-mal)(bpy)] H<sub>2</sub>O (MGO-CuLBH) 和 [Cu(D-mal)(bpy)] H<sub>2</sub>O (MGO-CuDBH) 它们是同时拥有磁性特征和极好的对映选择性的复合手性 MOFs 材料, 将两种纳米复合材料作为吸附剂应用于手性盐酸普萘洛尔 (PRO) 的对映选择性捕获。采用 d-SPE 的策略, 通过快速萃取和洗脱工艺可以得到 ee% 值为 98% 的优异效果, 对映体分离完成的时间是 8 min, 在用异丙醇洗涤之后可以重复使用至少 6 次而没有任何显著的性能损失, 使用两种材料进行多级萃取操作可以获得单一异构体的 PRO。

### 2.3.2 核壳微球手性 MOFs 复合材料

核壳微球手性 MOFs 复合材料用作高效液相色谱固定相也是手性 MOFs 在对映体分离中较为有利的应

用。Yu 等人[39]报道了一种将 D-组氨酸作为手性配体通过简单一锅反应法制备合成了同手性 D-His-ZIF-8@SiO<sub>2</sub>, 将这一复合手性 MOFs 核壳结构材料制备所得 HPLC 固定相填料柱表现出良好的手性分离能力, 可以快速有效地对各种外消旋化合物进行 HPLC 分离, 包括醇、酚、胺、酮和有机酸等。

### 2.3.3 MOFs@手性聚合物复合材料

表面手性刻蚀技术不但不改变 MOFs 的孔隙率和孔隙结构, 而且所得到的核壳组成能够对对映体进行选择吸附。Hou 等人[40]通过在预制备的 MIL-101(Cr) 上原位涂覆一层 c-PANI((R)-樟脑磺酸掺杂的聚苯胺) 合成了一种将手性、多孔性和导电性集成为一体的 MIL-101@chiral-PANI 复合材料, 用于对映体的选择性吸附和传感。相比较手性 c-PANI 而言, 复合材料 MIL-101@chiral-PANI 表现出了对 L-香芹酮五倍高的吸附量。

### 2.3.4 纳米手性金属有机框架材料修饰纤维素

将手性 MOFs 引入到纤维素中所制备的复合材料可以提高传统纤维素的手性分离效率提高 ee% 值, 并且可以减少 MOFs 纳米晶体的聚集。Guo 等人[41]通过调节 2-甲基咪唑和 Cu<sup>2+</sup> 的浓度制备得到形貌和尺寸可以调节的手性 MOF: [Cu(L-mal)(bipy)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] (CuLBH), 由于其充分外露的选择性识别位点将其用于 (±)-1-(1-naphthyl)ethanol (NE) 的拆分表现出较好的效果, 但是为了避免 MOF 的聚集, 作者设计了纳米级 CuLBH 修饰的羧化纤维素 (CC) 复合材料 CC-CuLBH 用于 NE 的拆分时表现出更高的对应选择性, 可以高达 74.8%。

## 3 总结与展望

手性作为自然界普遍存在的一种现象, 大量药物具有手性结构, 而手性药物的空间立体结构的差异在生物体内可能表现出不同的性质, 这会影响到生物的吸收、反应活性, 甚至有毒害作用。手性拆分法是目前手性药物获得的主要方法, 而手性 MOF 材料可作为一种新型的手性药物选择剂运用在手性拆分中。本文综述了近年来手性 MOF 材料的合成方法, 并对其近年来在手性拆分的应用做了简要的概述, 并且还对手性 MOF 的复合材料的制备与应用作了一定的阐述。

MOF 材料作为手性选择剂已经在手性拆分中得到应用, 但是手性 MOF 仍存在选择性不足、分离效率不高、吸附容量低等缺点。未来更高效、更精准的分选一类对映异构体的手性金属有机框架材料还需要被开发出来, 另外后功能化修饰的方法及修饰量的提高也是需要去攻克的重要内容。

## 参考文献

- [1] 黄军. 手性识别功能化磁微球的制备及其在氨基酸拆分中的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [2] 王乃兴. 利用天然手性源合成复杂手性化合物的方法 [J]. 中国科学: 化学, 2010, 40 (04): 295-302.
- [3] 杨慧, 游书力. 不对称有机催化: 手性分子合成新工具 [J]. 科学, 2022, 74 (01): 35-39+4.
- [4] 张凯. 新型手性钴催化剂的开发及其在不对称光反应中的应用 [D]. 湖北: 华中师范大学, 2020.
- [5] 刘亚茹. 天冬氨酸的结晶行为与手性分离 [D]. 广东: 华南理工大学, 2019.
- [6] 樊凡凡. 克唑替尼多晶型及结晶拆分研究 [D]. 上海: 上海工程技术大学, 2020.
- [7] Li X, Chang C, Wang X, et al. Applications of homochiral metal-organic frameworks in enantioselective adsorption and chromatography separation [J]. Electrophoresis, 2014, 35 (19): 2733-2743.
- [8] Ye F, Zhang Z, Zhao W, et al. Two methods for the preparation of sitagliptin phosphate via chemical resolution and asymmetric hydrogenation [J]. RSC Advances, 2021, 11 (8): 4805-4809.
- [9] Maisuradze M, Sheklashvili G, Chokheli A, et al. Chromatographic and thermodynamic comparison of amylose tris (3-chloro-5-methylphenylcarbamate) coated or covalently immobilized on silica in high-performance liquid chromatographic separation of the enantiomers of select chiral weak acids [J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1602: 228-236.
- [10] Ferraccioli R. Progress on the stereoselective synthesis of chiral molecules Based on metal-catalyzed dynamic kinetic resolution of alcohols with lipases [J]. Symmetry, 2021, 13 (9), 1744.
- [11] Tang B, Zhang J H, Zi M, et al. Solid - phase extraction with metal-organic frameworks for the analysis of chiral compounds [J]. Chirality, 2016, 28 (12): 778-783.

- [12] Meng C, Sheng Y, Chen Q, et al. Exceptional chiral separation of amino acid modified rapheme oxide membranes with high-flux [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 526: 25-31.
- [13] Zhao J, Li H, Han Y, et al. Chirality from substitution: enantiomer separation via a modified metal-organic framework [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (23): 12145-12148.
- [14] Ghosh S, Badruddoza A Z M, Uddin M S, et al. Adsorption of chiral aromatic amino acids onto carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin bonded  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  core-shell nanoparticles [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2011, 354 (2): 483-492.
- [15] Hong T, Chen X, Xu Y, et al. Preparation of graphene oxide-modified affinity capillary monoliths based on three types of amino donor for chiral separation and proteolysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1456: 249-256.
- [16] Lingenfelter D S, Helgeson R C, Cram D J. Host-guest complexation. 23. High chiral recognition of amino acid and ester guests by hosts containing one chiral element [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1981, 46 (2): 393-406.
- [17] Behr J P, Girodeau J M, Hayward R C, et al. Molecular receptors. Functionalized and chiral macrocyclic polyethers derived from tartaric acid [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1980, 63 (7): 2096-2111.
- [18] Lu Y, Zhang H, Zhu Y, et al. Emerging homochiral porous materials for enantiomer separation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (25), 2101335.
- [19] Choi H J, Ahn Y H, Koh D Y. Enantioselective mixed matrix membranes for chiral resolution [J]. *Membranes*, 2021, 11 (4), 279.
- [20] Zhang J, Chen S, Zingiryan A, et al. Integrated molecular chirality, absolute helicity, and intrinsic chiral topology in three-dimensional open-framework materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130 (51): 17246-17247.
- [21] Zhang M, Xue X-D, Zhang J-H, et al. Enantioselective chromatographic resolution using a homochiral metal-organic framework in HPLC [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6 (2): 341-346.
- [22] Anokhina E V, Jacobson A J.  $[\text{Ni}_2\text{O}(\text{L-Asp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : A homochiral 1D helical chain hybrid compound with extended Ni-O-Ni bonding [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126 (10): 3044-3045.
- [23] Yue Q, Guo W-X, Wang Y-Y, et al. Homochiral porous metal-Organic frameworks constructed from a V-Shaped alanine derivative based on pyridyl-dicarboxylate [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19 (4): 2476-2484.
- [24] Cho S H, Ma B, Nguyen S B T, et al. A metal-organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation [J]. *Chemical communications*, 2006, 24: 2563-2565.
- [25] Fan Y, Li J, Ren Y, et al. A Ni (salen)-based metal-organic framework: synthesis, structure, and catalytic performance for  $\text{CO}_2$  cycloaddition with epoxides [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 43: 4982-4989.
- [26] Liu Y, Li Z, Yuan G, et al. Chiral Cu (salen)-based metal-organic framework for heterogeneously catalyzed aziridination and amination of olefins [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55 (24): 12500-12503.
- [27] Bonnefoy J, Legrand A, Quadrelli E A, et al. Enantiopure peptide-functionalized metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (29): 9409-9416.
- [28] Zhuo C, Wang F, Zhang J. Synthesis of homochiral zeolitic imidazolate frameworks via solvent-assisted linker exchange for enantioselective sensing and separation [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20 (39): 5925-5928.
- [29] Hou X, Xu T, Wang Y, et al. Superficial chiral etching on achiral metal-organic framework for enantioselective sorption [J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2017, 9 (37): 32264-32269.
- [30] Zhang S Y, Li D, Guo D, et al. Synthesis of a chiral crystal form of MOF-5, CMOF-5, by chiral induction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (49): 15406-15415.
- [31] Di Gregorio M C, Ranjan P, Houben L, et al. Metal-coordination-induced fusion creates hollow crystalline molecular superstructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140 (29): 9132-9139.
- [32] Chen J, Chen X, Zhang Z, et al. MIL-101 (Cr) as a synergistic catalyst for the reduction of imines with trichlorosilane [J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 445: 163-169.
- [33] Chen D, Luo R, Li M, et al. Salen (Co (iii)) imprisoned within pores of a metal-organic framework by post-synthetic modification and its asymmetric catalysis for  $\text{CO}_2$  fixation at room temperature [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53 (79): 10930-10933.
- [34] Lu Y, Zhang H, Chan J Y, et al. Homochiral MOF-polymer mixed matrix membranes for efficient separation of chiral molecules [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131 (47): 17084-17091.
- [35] Kou W T, Yang C X, Yan X P. Post-synthetic modification of metal-organic frameworks for chiral gas chromatography [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (37): 17861-17866.

- [36] Hu X J, Huang G, Zhang S, et al. An easy and low-cost method of embedding chiral molecules in metal-organic frameworks for enantioseparation [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56 (54): 7459-7462.
- [37] Chang C L, Qi X Y, Zhang J W, et al. Facile synthesis of magnetic homochiral metal-organic frameworks for “enantioselective fishing” [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51 (17): 3566-3569.
- [38] Ma X, Du W, Li Y, et al. Novel chiral metal organic frameworks functionalized composites for facile preparation of optically pure propranolol hydrochlorides [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2019, 172: 50-57.
- [39] Yu Y, Xu N, Zhang J, et al. Chiral metal-organic framework D-His-ZIF-8@SiO<sub>2</sub> core-shell microspheres used for HPLC enantioseparations [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (14): 16903-16911.
- [40] Hou X, Xu T, Wang Y, et al. Conductive and chiral polymer-modified metal-organic framework for enantioselective adsorption and sensing [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10 (31): 26365-26371.
- [41] Guo Y, Zhang L, Wang K, et al. Decorated traditional cellulose with nanoscale chiral metal-organic frameworks for enhanced enantioselective capture [J]. *Chemical Communications*, 2021, 57 (80): 10343-10346.