

稀土金属-有机框架材料的荧光传感应用研究进展

郑和奇, 崔元靖, 钱国栋

(硅材料国家重点实验室, 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘 要: 稀土金属-有机框架是一种由稀土金属离子或稀土金属簇与有机桥联配体通过配位作用组装形成的新型无机-有机多孔材料。由于其高配位数和独特的稀土金属离子(Ln^{3+})的光学特性赋予稀土金属-有机框架以丰富的分子构筑单元以及高的荧光量子效率。总结了稀土金属-有机框架的最新研究成果, 介绍了稀土金属-有机框架在温度传感、小分子传感、气体传感等光子学领域的应用。另外, 还介绍了包括稀土金属-有机框架的设计思路和可控制备方法, 以及有机染料等在稀土金属-有机框架孔道中的组装和稀土金属离子在金属-有机框架材料孔道中的组装, 并对今后的发展方向和应用前景进行了展望。

关键词: 稀土金属-有机框架; 温度计; 荧光传感; 后合成

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3165-20

网络出版时间: 2022-11-14



Development on Fluorescence Sensing Properties of Lanthanide Metal-Organic Frameworks

ZHENG Heqi, CUI Yuanjing, QIAN Guodong

(State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Lanthanide metal-organic framework (Ln-MOF) is a novel inorganic-organic porous material, which is composed of organic ligands and lanthanide metal ions or metal clusters. Ln-MOFs have abundant molecular building blocks and a high fluorescence quantum efficiency due to the high coordination number and unique optical properties of lanthanide metal ions. This review summarized recent work on Ln-MOFs, mainly focusing on the application of Ln-MOFs in photonics such as temperature detection, small molecule detection, gas detection, etc. The design and controllable preparation methods of Ln-MOFs as well as the assembly of organic dyes, perovskite quantum dots, etc. in the Ln-MOFs channel and the assembly of Ln^{3+} in the MOFs channel were introduced. In addition, the future development and application prospects of the Ln-MOFs were also proposed.

Keywords: lanthanide metal-organic framework; thermometer; fluorescence sensing; post-synthesis

金属-有机框架材料(MOFs)是一类由配体与金属离子或金属簇组成的多孔材料^[1], 由于其结构多样性和应用前景巨大而成为无机-有机材料领域的重要研究对象之一^[2-6]。在 MOFs 的组装过程中, 通过不同金属离子与有机配体的选择与组装便可获得大量的新颖结构。此外, 还能够通过对有机配体的后合成修饰等方法实现 MOFs 结构的精确剪裁和调控^[7-9]。

从结构和功能的角度进行分析, 用稀土金属离子(主要是 15 种镧系金属离子)合成的 MOFs 是一个有趣的 MOFs 家族。稀土金属-有机框架具有所有 MOFs 家族共有的许多相同特性(即永久孔隙率、可调孔径/形状、可接近的 Lewis 酸性位点), 以及高配位数和独特的稀土金属离子的光学特性等特殊属性^[10-11]。根据稀土金属节点的组成为稀土金属离子、稀土金属链或稀土金属簇等不同结构^[12]。

收稿日期: 2022-09-02。 修订日期: 2022-09-27。

基金项目: 国家自然科学基金(52025131)。

第一作者: 郑和奇(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 崔元靖(1975—), 男, 博士, 教授;

钱国栋(1966—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-02. Revised date: 2022-09-27.

First author: ZHENG He-Qi (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 12026070@zju.edu.cn

Correspondent author: CUI Yuanjing (1975—), male, Ph.D., Professor;

QIAN Guodong (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cuiyj@zju.edu.cn;

gdqian@zju.edu.cn

近几年来随着化学研究的发展, 稀土金属-有机框架(Ln-MOFs)作为一类结构新颖与性能优异的多孔材料, 在气体吸附和储存分离^[13–18]、非均相催化^[19–21]、电化学^[22]、生物医学^[23]、质子传导^[24–25]、磁学以及荧光传感领域方面得到了广泛的应用, 尤其是在发光材料领域有更大的应用前景。

稀土金属-有机框架的发光机制: 稀土金属-有机框架可基于金属离子中心、有机配体和孔道内客体发光这 3 种发光机制^[26–29]。主要包括: 1) 稀土离子(Ln^{3+})发光主要是由有机配体敏化稀土离子发光。稀土离子的 f 电子能级结构使其具有发射峰尖锐、发射波长分布区域宽、色纯度高和荧光寿命长等特点^[30–32]。然而由于稀土离子存在 $f-f$ 跃迁禁阻, 稀土离子直接吸收激发发光能量的效率很低, 导致其直接发光很弱。当稀土离子通过与有机配体桥连成稀土金属-有机框架材料后, 有机配体可以通过“天线效应”转移能量进而增强稀土离子的发光性能^[33]。该过程要求有机配体的最低三重态能级 T_1 要明显高于稀土金属离子的激发态能级时才能有效地敏化稀土金属离子的发光。2) 有机配体发光是指配体吸收合适能量的光子, 电子从基态 S_0 跃迁至单重激发态 S_1 , 在电子跃迁回基态 S_0 的过程中, 能量以荧光的形式释放; 或者是处于单重激发态 S_1 的电子通过系间窜越到达三重态 T_1 , 然后跃迁至基态 S_0 , 能量以磷光的形式释放^[29]。3) 客体分子发光是通过在稀土金属-有机框架中的孔道中引入染料和量子点等发光客体分子来实现发光^[34–36]。客体分子的引入丰富了稀土金属-有机框架荧光探针的设计性, 同时有利于实现比例型荧光传感应用。正是以上稀土金属-有机框架的独特发光特性使其成为荧光传感领域的热门研究对象。

荧光传感是指待测物与荧光探针产生相互作用时, 探针的发光特性(强度、峰位、寿命、半高宽等)会发生改变, 从而实现待测物的定性和定量识别。荧光传感技术因其响应速度快、灵敏度高、选择性好、空间分辨率高、非接触、无损伤、设备操作简单等优点, 受到了研究人员的广泛关注, 并在生物、医学等领域展现出广阔的应用前景^[3, 31, 37]。目前报道较多的荧光传感材料主要包括量子点^[38]、有机小分子^[39]和发光 MOFs^[40–41]等。

本文介绍了稀土金属-有机框架在荧光传感领域的最新研究进展, 主要包括稀土金属-有机框架的几种典型的光学应用, 重点介绍了温度传感、小分子传感、气体传感等领域的代表性应用示例。

1 自校准型荧光温度传感

1.1 混合稀土金属-有机框架的温度传感

温度是人类生活、自然科学与工业生产领域中的一个非常重要的参数, 目前, 人类发明了各种各样的温度传感器用于检测温度, 如传统的热电偶、热电阻及辐射温度计等。传统的温度传感器的应用场合有限, 不能满足生物组织等领域的温度检测的要求。荧光温度传感器是一类新型的温度探针, 具有抗电磁干扰、高精度、高灵敏度、稳定可靠、微小尺寸、适应性好、可用于生物组织内的检测等优异特点^[42–43]。近几年, 荧光 MOFs 温度计的研究被广泛关注, 推动温度传感技术的快速发展。

基于稀土金属离子相似的物理和化学性质, 可以用来设计与合成混合稀土金属-有机框架。相比于单一稀土金属-有机框架, 混合稀土金属-有机框架具有如下优点: 1) 在多发光中心体系中, 可以通过比较不同稀土离子发光的强度而提供一种自校准机制, 无需引入其他参比, 减少系统误差; 2) 通过调控不同发光中心间的能量转移过程, 可分别产生发光增强和猝灭效果, 实现传感材料发光颜色的转换。这些优点不但有利于增强传感材料性能的稳定性, 还可以提高针对特定化学物种识别的灵敏度和选择性。构筑混合稀土金属-有机框架从而实现比率型温度探测是一种很有前景的检测手段。

双发射 MOF 传感器首先被开发为温度计, 因为 MOF 的多发光中心之间的大部分能量传递效率很大程度上取决于温度。2012 年, Cui 等^[44]探索了混合稀土金属-有机框架 $\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}\text{-DMBDC}$ 在比例型荧光温度传感领域的应用(图 1)。该材料在温度区间为 50 到 200 K 内, 实现了温度的自校准探测。

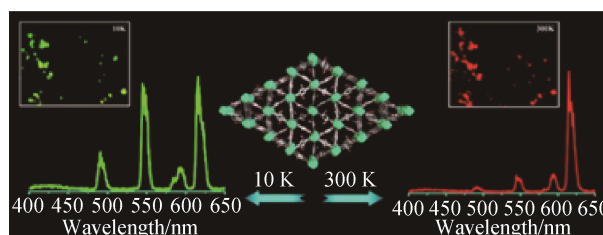


图 1 $\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}\text{-DMBDC}$ 的温度探测^[44]

Fig. 1 Temperature sensing of $\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}\text{-DMBDC}$ ^[44]

由于 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -混合稀土金属-有机框架中配体对镧系金属离子的能量转移效率直接取决于配体的最低三重激发态(T_1), 在之前通过改变配体三重态能级设计温度探针的工作基础上^[45–47], Zhao 等^[48]提出了一种新的发光稀土金属-有机框架温度计策

略, 选择具有不同的两重态能级能量的配体 6-(4-羧基苯基)烟酸, 和(2,2'-联吡啶)-5,5'-二羧酸制备了 $\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{cpna}$ 和 $\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{bpydc}$ 框架。特别是该体系在不改变稀土金属离子的晶体结构以及配位方式的情况下, 配体的三重态能级能量可以有效调节混合稀土金属-有机框架内的能量转移过程, 从而调整传感性能。为了系统地揭示对稀土金属-有机框架温度计性能的影响, 同时避免供体和受体之间能量转移距离的影响, Xia 等^[49]继续合成了 3 种完全同构的 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 混合 MOFs: $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}\text{BDC}-\text{OH}$ 、 $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}\text{BDC}-\text{NH}_2$ 和 $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}\text{NDC}$ 。这 3 种稀土金属-有机框架的配体的三重态能级分别为 24 155、21 277 cm^{-1} 和 20 161 cm^{-1} 。 $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}\text{BDC}-\text{OH}$ 、 $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}\text{BDC}-\text{NH}_2$ 和 $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}\text{NDC}$ 的温度探测范围分别为 40~240 $^{\circ}\text{C}$ 、40~200 $^{\circ}\text{C}$ 和 20~60 $^{\circ}\text{C}$ 。

近红外(NIR)荧光探针具有组织穿透深、背景荧光弱、对组织损伤小等特点, 在生物探测领域具有天然的优势^[50-52]。Lian 等^[50]报道了近红外发光的 $\text{Nd}_{0.577}\text{Yb}_{0.423}\text{BDC}-\text{F}_4$ 框架并作为比率温度计的例子。通过调节 Nd^{3+} 和 Yb^{3+} 之间的能量转移效率, 可以进一步提高 $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 混合温度探针的灵敏度, 于是 Zhao 等^[51]选择 1,3,5-三(4-羧基苯基)-苯继续设计了 $\text{Nd}_{0.866}\text{Yb}_{0.134}\text{BTB}$, Yue 等^[52]选择均苯三酸合成了近红外发光材料 $\text{Nd}_{0.676}\text{Yb}_{0.324}\text{BTC}$, 这 2 个材料显示出了更好的温度传感性能。

Cadiou 等^[53-56]在稀土金属-有机框架荧光温度探测方面也做出了杰出贡献(表 1)。采用反相微乳液法和喷雾干燥法相继制备了纳米级 $[(\text{Tb}_{0.914}\text{Eu}_{0.086})_2(\text{PDA})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 框架^[54]和 $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{FDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[55], 并研究该框架的温度探测性能。这 2 种方法为制备纳米级稀土金属-有机框架提供了参考。此外, Trannoy 等^[56]提出了 Eu/Tb 比对稀土金属离子发射中心之间的能量转移有显著影响的明确证据, 以 1,3-苯二甲酸为配体制备了一系列具有不同比例的 $[\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{CH}_3\text{COO})(1,3\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]$ 框架来优化发光探针的测温性能。随着 Eu^{3+} 含量的变化, 在 240~340 K 的温度区间下的最大相对灵敏度在 0.19%·K⁻¹ 和 0.44%·K⁻¹ 之间变化。

1.2 主客体型稀土金属-有机框架的温度传感

尽管上述方法对于比率发光温度计的开发非常有吸引力, 但可用的发射仅限于稀土金属-有机框架的骨架, 即稀土金属离子和配体。将有机荧光染

料封装到稀土金属-有机框架的孔/通道中以形成 MOF@染料复合材料是开发比率发光温度计一种有前途的方法, 因为可以扩大发射范围, 并且客体染料和稀土金属离子之间的发光和能量转移可以通过发光染料物种之间的相互作用/相互作用和稀土

表 1 比率发光稀土金属-有机框架温度计
Table 1 Ratio luminescent lanthanide metal-organic framework thermometer

Composite	Range/K	$S_m/$ (%·K ⁻¹)	T_m/K	Reference
$\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}\text{-DMBDC}$	50–200	1.15	200	[44]
$\text{Eu}_{0.0046}\text{Tb}_{0.9954}\text{-DMBDC}$	50–200	0.61	200	[44]
$\text{Eu}_{0.0011}\text{Tb}_{0.9989}\text{-DMBDC}$	50–200	0.52	200	[44]
$\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{PIA}$	100–300	3.27	300	[45]
$\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{PIA}$	100–300	2.75	300	[45]
$\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PIA}$	100–250	2.48	250	[45]
$\text{Tb}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}\text{PIA}$	75–275	2.02	275	[45]
$\text{Tb}_{0.957}\text{Eu}_{0.043}\text{cpda}$	40–300	16	300	[46]
$\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BPDA}$	298–318	1.19	318	[47]
$\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{cpna}$	25–300	2.55	131	[48]
$\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{bpydc}$	25–300	2.59	179	[48]
$\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}\text{BDC}-\text{OH}$	313–513	2.24	424.5	[49]
$\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}\text{BDC}-\text{NH}_2$	313–473	2.49	425.8	[49]
$\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}\text{NDC}$	293–333	7.32	321.2	[49]
$\text{Nd}_{0.577}\text{Yb}_{0.423}\text{BDC}-\text{F}_4$	293–313	0.816	313	[50]
$\text{Nd}_{0.866}\text{Yb}_{0.134}\text{BTB}$	303–333	4.755	333	[51]
$\text{Nd}_{0.676}\text{Yb}_{0.324}\text{BTC}$	288–323	1.187	323	[52]
$\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{BDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$	290–320	0.31	318	[53]
$[(\text{Tb}_{0.914}\text{Eu}_{0.086})_2(\text{PDA})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10–325	5.96	25	[54]
$\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{FDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$	12–320	2.7	170	[55]
$[\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{CH}_3\text{COO})(1,3\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]$	240–340	0.44	340	[56]
$\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}(1,4\text{-NDC})$	293–333	3.41	310	[57]
$\text{Eu}_{0.001}\text{Gd}_{0.999}(2,6\text{-NDC})$	293–323	2.24	333	[58]
$\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{L}$	40–300	0.11	300	[59]
$\text{Tb}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{FTPTC}$	25–125	36.90	125	[60]
$[\text{Eu}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}(\text{cam})(\text{Himdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3$	100–450	0.11	450	[61]
$\text{Eu}_{0.02}\text{Gd}_{0.98}\text{-DSB}$	20–300	4.75	20	[62]
$[\text{Tb}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{BDC})_{0.5}(\text{DSTP})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	77–225	2.75	225	[63]
TbTATAB@C460	50–300	4.48	350	[64]
ZJU-88@perylene	293.1–353.1	1.28	293.1	[65]
10%Sm,90%Tb@MOF-253-acac	250–410	1.87	410	[66]
5%Sm,95%Tb@MOF-253-tfac	250–410	13.72	250	[66]
$\text{Tb}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{-BTC film}$	298–383	16.14	359	[67]
$\text{Eu}_{0.0025}\text{Tb}_{0.9975}\text{-BABDC film}$	90–240	3.61	240	[68]
$\text{Tb}^{3+}@\text{UiO-66-Hybrid}$	303–353	2.76	353	[69]
$\text{Eu}^{3+}@\text{UiO-66-Hybrid}$	303–403	4.26	403	[69]

Working ranges (K), maximum relative sensitivity values (S_m , %·K⁻¹), the temperature at which S_m is maximum (T_m , K) and temperature dependence algorithm of ratiometric luminescent MOF thermometers.

金属离子的吸收来调节。2015 年, Cui 等^[65]提出将荧光染料封装在稀土金属-有机框架中以构建双发射的 MOF 基复合温度计。通过将二萘嵌苯封装到 ZJU-88 的孔道中, 得到双发射的 ZJU-88 $\supset$ perylene

perylene(图 2), 其在 20~80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内表现出很好的比率温度探测性能。在 293 K 时 S_m 为 $1.58\% \cdot \text{K}^{-1}$, 而且该材料具有非常低的生物毒性和非常好的稳定性。

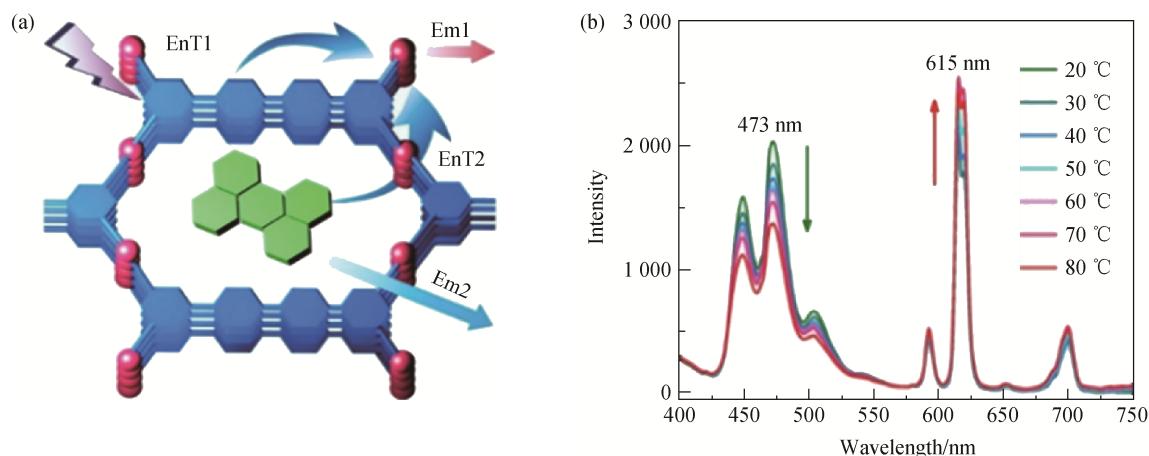


图 2 (a)双发射的 ZJU-88 $\supset$ perylene; (b)ZJU-88 $\supset$ perylene 的温度检测性能^[65]

Fig. 2 (a) Schematic representation of dual-emitting ZJU-88 $\supset$ perylene; (b) temperature detection performance of ZJU-88 $\supset$ perylene^[65]

Kaczmarek 等^[66]也报道了一种主客体型荧光温度计, 通过将 Ln^{3+} - β -二酮配合物修饰到纳米级 MOF-253 的孔中, 表现出与波长和温度相关的发光特性。结合 $\text{Ln}(\text{acac})_3$ (acac 为乙酰丙酮) 和 MOF-253 得到 10%Sm, 90%Tb@MOF-253-acac, 在 302 nm 处激发时显示黄色发射归属于 Tb^{3+} 和 Sm^{3+} 跃迁。相反, 在 365 nm 处激发会产生 1 个宽带, 在 530 nm 处有峰值, 这源于 MOF-253。在 5%Sm, 95%Tb@MOF-253-acac 上进行了温度依赖性发光研究, 结果表明, 在狭窄的温度范围(280~320 K)观察到可区分的颜

色变化。

1.3 稀土金属-有机框架薄膜的温度传感

虽然自校准型荧光温度计得到了极大发展, 但是其应用受到材料稳定性差等缺点的巨大限制。近年来, 基于 MOF 的混合基质膜(MMMs)或 MOF 薄膜温度计的开发受到了极大的关注, 因为其可能用于温度分布成像和热梯度成像。Yang 等^[67]采用原位生长法制备了 $\text{Tb}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}$ -BTC 薄膜(图 3), 并实现了在 298~383 K 的温度区间内的比例型温度传感, 在 359 K 时的 S_m 为 $16.14\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。他们进一步地研究了该薄膜用于温度成像的效果。

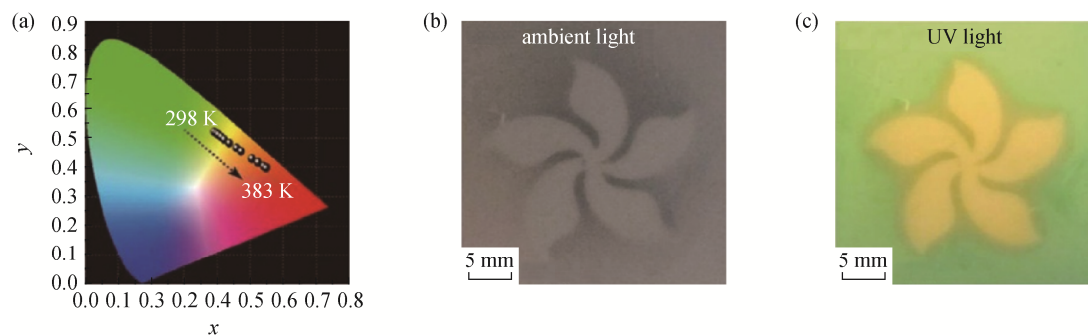


图 3 (a)随着温度增加 $\text{Tb}_{0.98}/\text{Eu}_{0.02}$ -BTC 薄膜的光学 CIE 坐标动态变化; (b, c) $\text{Tb}_{0.98}/\text{Eu}_{0.02}$ -BTC 薄膜置于一个花状金属表面后在自然光和紫外光照射下的图片(花状金属表面温度为 383 K, 其他部分为室温 298 K)^[67]

Fig. 3 (a) CIE chromaticity coordinates of the optical emission from the $\text{Tb}_{0.98}/\text{Eu}_{0.02}$ -BTC film with increasing temperature. (b, c) Optical images of the $\text{Tb}_{0.98}/\text{Eu}_{0.02}$ -BTC film placed on a patterned metal surface under ambient and UV light illumination, respectively. The flower pattern was at high temperature (383 K) and the other part was at room temperature (298 K)^[67]

Feng 等^[68]通过光诱导共聚法以 2,5-双(烯丙氧基)制备了一种柔性混合稀土金属-有机框架-聚

合物杂化薄膜 $\text{Eu}_{0.0025}\text{Tb}_{0.9975}$ -BABDC-PBMA。其中粉末 $\text{Eu}_{0.0025}\text{Tb}_{0.9975}$ -BABDC 在光引发剂的帮助

下, 将具有可聚合位点的对苯二甲酸进行超声处理并与甲基丙烯酸丁酯(BMA)单体共聚(图 4)。Eu_{0.0025}Tb_{0.9975}-BABDC-PBMA 薄膜保留了混合稀土金属-有机框架灵活的形式同时具有良好的结构完整性, 并显示出对温度出色的线性发光响应行为。在 90~240 K 范围内可以实现灵敏检测, 240 K

时 S_m 为 $3.61\% \cdot K^{-1}$ 。Feng 等^[69]通过电泳沉积法在 FTO 玻璃上制备了双发光 Ln³⁺@UiO-66-Hybrid 薄膜, 所获得的 Tb³⁺@UiO-66-Hybrid 薄膜在 303~353 K 范围内对温度表现出良好的线性发光响应。 S_m 为 $2.76\% \cdot K^{-1}$, 而 Eu³⁺@UiO-66-Hybrid 薄膜在 303~403 K 范围内有效, S_m 为 $4.26\% \cdot K^{-1}$ 。

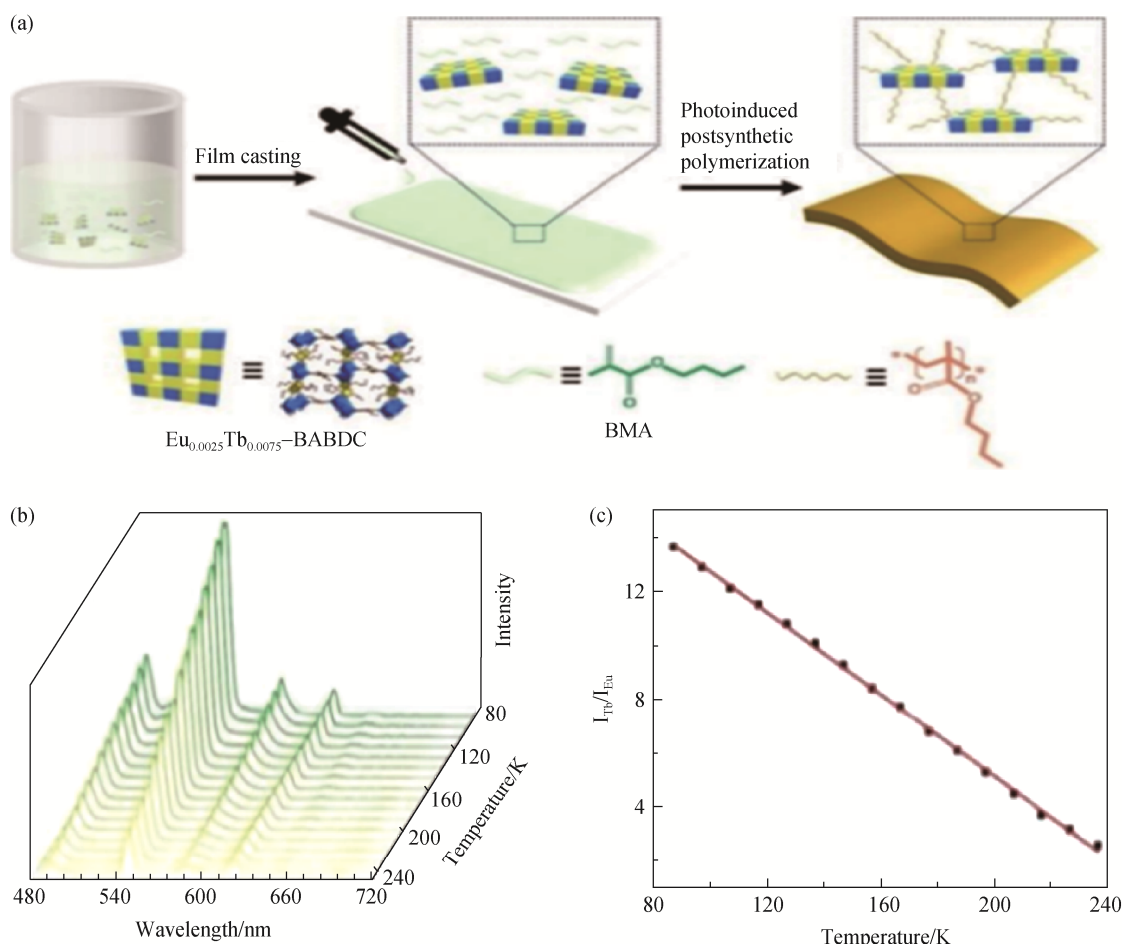


图 4 Eu_{0.0025}Tb_{0.9975}-BABDC-PBMA 薄膜的(a)合成和(b-c)温度探测^[68]
Fig. 4 (a) Fabrication and (b-c) Temperature sensing of Eu_{0.0025}Tb_{0.9975}-BABDC-PBMA films^[68]

2 小分子与金属离子传感

2.1 荧光强度及比例荧光传感

稀土金属-有机框架已经被广泛应用于阴离子^[2, 70-75]、染料^[76]、爆炸物分子^[77]、有机小分子^[78-83]、生物标志物^[28, 84]等小分子的检测。针对近几年报道的稀土金属-有机框架在小分子荧光传感领域的研究进展, 系统地总结了荧光强度及比例传感、逻辑门传感、阵列传感和薄膜传感等重要的荧光传感方法。

近年来, Cheng 等^[85-87]在稀土金属-有机框架应用于小分子传感领域取得了系列研究进展。Zhou

等^[86]报道了 Eu_{0.5}Tb_{1.5}(FDA)₃ 框架用于乙二醇和 1,4-二恶烷混合溶剂的比例荧光传感(图 5a~图 5b)。癌症是当今人类健康的主要威胁之一。它是导致死亡的主要原因, 并且癌症诊断的数量在全球范围内不断增加。早期癌症诊断可以大大提高治疗的有效性。生物标志物是指生物体中可测量的物质, 其存在表明生物系统功能障碍或有毒化学物质和药物的代谢物。生物标志物的检测是相关疾病的诊断和预后以及化学暴露评估的重要医学工具。因此, 具有高灵敏度和选择性的即时监测生物标志物对于治疗某些慢性人类疾病和有害化学物质暴露尤为重要。神经递质血清素(5-羟色胺, HT)和它的主要

代谢产物 5-羟基吲-3-乙酸(HIAA)是类癌瘤的生物标志物。Wu 等^[87]以噻唑烷-2,4-二羧酸和均苯四甲酸配体构筑了 $\text{Eu}(\text{TDA})(\text{H}_2\text{BTEC})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3$ 框架,该材料可用于水溶液中 HT 和 HIAA 的猝灭型荧光检测(图 5c~图 5e),HT 和 HIAA 的检测限分别为 0.66 和 0.54×10^{-6} M。

发光和手性在易于扩展的 MOFs 中的集成促进了先进发光传感器的发展。迄今为止,手性 MOFs 的合成很难预测,其手性主要来源于构成框架的成分^[88–89]。Han 等^[90–91]通过简单的阳离子交换将具有 5 个手性中心的光学纯化合物 N-苄基奎宁氯引入到 Zn-MOF 框架的孔道中,得到手性的 Zn-MOF-C。再将 Tb^{3+} 作为第 2 发光中心封装到 Zn-MOF-C 的通道中,制备了 Zn-MOF-C-Tb(图 6a)。具有双发光中心的 Zn-MOF-C-Tb 由于配体和 Tb^{3+} 对对映异构体分子的猝灭效率不同,可以通过两个发光中心猝灭效率的比值来确定对映体过量值。这种双功能材料显示对立体异构体混合物的对映选择性荧光传感,证明了辛可宁和辛可尼定差向异构体和氨基醇对映异构体,从中获得了立体异构体过量的定量测定,该研究为多功能 MOFs 系统的设计铺平了道路,该系统是一种快速传感手性分子的有用方法。然而,在基于 MOF 的对映选择性传感的传感器中,孔径的作用一直被低估。构建具有可变孔径的 MOF 以及手性和荧光之间的协同作用

具有挑战性。Han 等^[92]开发了一种通用策略,通过在温和条件下对开放金属位点进行功能化,将手性引入 2 个具有相同形状但不同孔径的纳米通道的 IRMOF-74 材料中(图 6b)。为了提高检测精度,向 IRMOF-74 框架中引入了第 2 个发光中心 Tb^{3+} 以实现比率传感。这 2 种双功能化的 I/II-C-Tb 化合物对对映异构体表现出孔径依赖的传感性能,该研究不仅为构建手性 MOFs 作为先进传感材料提供了一种便捷的方法,而且揭示了基于 MOF 的发光传感器中孔隙的基本原理。

Qian 等^[37, 81, 93–95]近年来在稀土金属-有机框架材料用于小分子等的荧光检测领域,如抗坏血酸、维生素、氨基酸、硝基爆炸物、抗体、金属离子和生物小分子等,取得了系列研究进展(表 2)。Yue 等^[94]采用 1,1';4',1"-三联苯-2,4;4'',5'-四羧酸配体和 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 制备了 ZJU-136- $\text{Ce}_{0.64}\text{Eu}_{0.36}$ 。 Ce^{4+} 用于调节从配体到 Eu^{3+} 的能量转移。因此,与 ZJU-136-Eu 相比, ZJU-136- $\text{Ce}_{0.64}\text{Eu}_{0.36}$ 在 320 nm 的单波长激发下表现出明显的双发射特征。当 Ce^{4+} 与抗坏血酸反应时,配体向 Eu^{3+} 的能量转移受阻,因此配体在 390 nm 处的发射增加,而 Eu^{3+} 在 617 nm 处的发射被猝灭。

由于水是有机溶剂中最常见的杂质,通常对许多化学和工业生产过程有害,因此准确快速地对有机溶剂中的水进行定量非常重要。最近, Xia 等^[95]

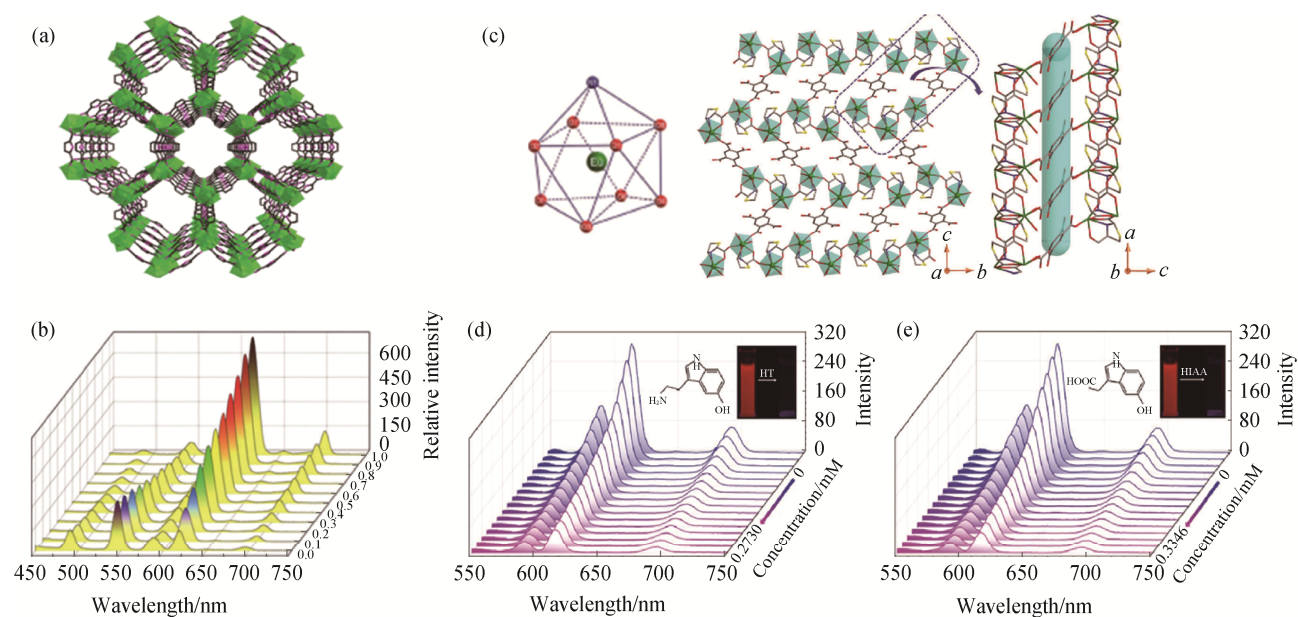


图 5 (a) $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{1.5}(\text{FDA})_3$ 及其(b)对 1,4-二恶烷/乙二醇混合溶剂的探测^[86]; (c) $\text{Eu}(\text{TDA})(\text{H}_2\text{BTEC})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3$ 及其(d和 e)对 HT 和 HIAA 的探测^[87]

Fig. 5 (a) Structure and (b) Emission spectra of $\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{1.5}(\text{FDA})_3$ recorded for 1,4-dioxane/glycol^[86]; (c) Structure and (d-e) Emission spectra of Eu-MOF in HT and HIAA solution^[87]

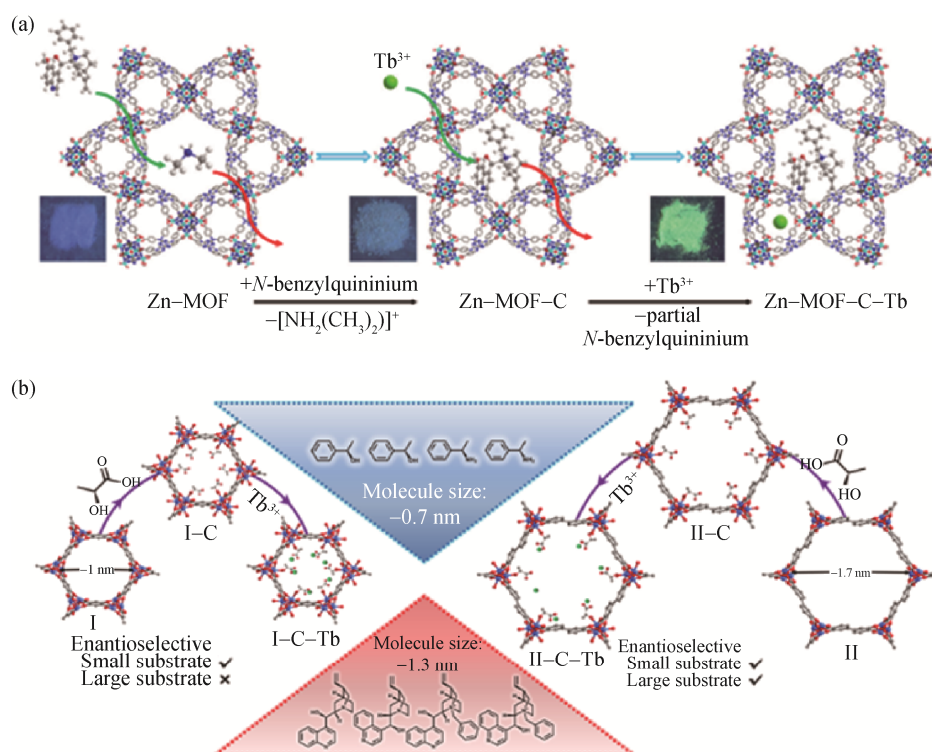


图 6 (a) Zn-MOF 的离子交换。第一步: 用 N -苄基奎宁阳离子取代 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 。第二步: 微量 Tb^{3+} 的装载。插入的照片是在 Xe 紫外灯的 254 nm 照射下拍摄的; (b) I/II-C-Tb 对具有孔径效应的手性分子的对映选择性传感^[90-92]

Fig. 6 (a) Ion exchange of Zn-MOF. First step: the replacement of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ with N -benzylquininium cations. Second step: the lead-in of minute quantities of Tb^{3+} . The inserted photos were taken under 254 nm irradiation with Xe ultraviolet lamp; (b) Enantioselective sensing of chiral molecules with the pore size effect by I/II-C-Tb^[90-92]

报道了一种用于检测有机溶剂中痕量水的自校准且高灵敏度的基于 2-氨基对苯二甲酸配体的发光 MOF 传感器 $\text{Ln}(\text{BDC}-\text{NH}_2)(\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ 。由于 $-\text{NH}_2$ 基团和水之间的氢键相互作用增加了 Eu^{3+} 到配体的反向能量传递, 在四氢呋喃、二甲基甲酰胺、乙醇和丙酮等有机溶剂中, $\text{Eu}(\text{BDC}-\text{NH}_2)$ 随着水含量的增加显示出逐渐猝灭的 Eu^{3+} 发射和基于配体的发射增加, 提供不同的水依赖性发光颜色从红色变为蓝色。特定的含水量可以用作加密密钥, 以提高防伪墨水的安全级别。

探索创新技术以精确量化生物分子至关重要, 同时也是疾病诊断领域的巨大挑战之一。然而, 大多数生物靶标的体液浓度通常在正常和病理状态之间相当有限的范围内变化, 而大多数文献报道的生物传感器可以检测大跨度的靶标浓度, 但对微小的浓度变化不太敏感, 因此它们大多不能令人满意。Hao 等^[96]报道了一种通过编辑稀土金属-有机框架 Eu-ZnMOF 生物传感器的动态范围和灵敏度来精确量化某个生物靶标的微小浓度变化的新策略(图 7a), 通过精确调控生物传感器的结构和表面积, 可调谐的 Eu-ZnMOF 在“优化的有用检测窗口”内

具有显著增强的响应斜率, 使其能够作为强大的信号放大器(增加 87.2 倍), 用于区分小尿香草扁桃酸(VAM)的浓度变化在健康和患病受试者之间只有 3 倍左右。

生物分析系统也可用于疾病诊断的生物分子的精确鉴定与检测。然而, 大多数生物分析系统受到单一机制/模式测定的极大限制, 这很容易导致假阳性/阴性结果。Hao 等^[97]通过组装腺嘌呤作为识别元件, 设计了一种多机制驱动的光学生物传感器, 用于 8-氧代-2'-脱氧鸟苷(8-oxo-2'-deoxyguanosine, 8-oxo-dG)的荧光检测(图 7b), 通过调节不同机制之间的微妙竞争, 制造的单一检测平台(Eu-ade-MOF)同时提供了 2 种可切换的方法, 用于在复杂的人工和真实人类尿液环境中快速定性(30 s 和 4 min)和定量(10^{-9} 级)识别 8-oxo-dG。与那些单机制/单模式驱动的检测相比, 这种光操作的双模式分析系统可以提高分析可靠性, 并在很大程度上降低假阴性/阳性的几率, 可用于非侵入性诊断 DNA 损伤和相关疾病, 并为开发用于人体健康监测的多模式分析平台提供了一种新方法。

表 2 稀土金属-有机框架对小分子及金属离子的传感应用

Table 2 Selected fluorescent sensors based on Ln-MOFs

Compounds	Analyte	Working range	LOD	Reference
Eu _{0.6059} Tb _{0.3941} -ZMOF	Lysophosphatidic acid	1.4–43.3×10 ⁻⁶ mol/L		[85]
Eu _{0.5} Tb _{1.5} (FDA) ₃	V _{1,4} -dioxane/glycol	0–1		[86]
Eu(TDA)(H ₂ BTEC) _{0.5} (H ₂ O) ₃	HT/HIAA	1.19	0.66/0.54×10 ⁻⁶ mol/L	[87]
Zn-MOF-C-Tb	Cinchonidine/Cinchonine	0–0.8 mmol·L ⁻¹		[91]
I/II-C-Tb	Enantiomers			[92]
Ln(BTB)(H ₂ O)	Enantiomers			[98]
ZJU-136-Ce _{0.64} Eu _{0.36}	AA	0–100 mmol/L	12.6×10 ⁻⁶ mol/L	[94]
ZJU-136-Ce	AA	0–100 mmol/L	7×10 ⁻⁹ mol/L	[81]
Ln(BDC-NH ₂)	H ₂ O	0–5.0 vol%		[95]
Eu-MOF/N,S-CDs	H ₂ O	0.05%–4 vol%	0.03%	[99]
EuNDC	Picric acid		37.6×10 ⁻⁹	[100]
[Eu ₃ (bpydb) ₃ (HCOO)(μ ₃ -OH) ₂ (DMF)]·(DMF) ₃ (H ₂ O) ₂	2,4,6-trinitrophenol			[101]
Eu-ZnMOF	VMA	1.0–10×10 ⁻⁵ mol/L		[96]
Eu-ade-MOF	8-oxo-dG	10–3000×10 ⁻⁹ mol/L	3.02×10 ⁻⁹ mol/L	[97]
Yb-NH ₂ -TPDC	Gossypol	0.5–100 μg·mL ⁻¹	25 μg·mL ⁻¹	[102]
Tb/Eu(TATB)	F ⁻	0–9.5×10 ⁻⁶		[103]
Eu ₂ (5-bop) ₃ (H ₂ O) ₂	F ⁻	4–80×10 ⁻⁶ mol/L	2×10 ⁻⁶ mol/L	[104]
Eu/Tb@bio-MOF-1	DPA		34×10 ⁻⁹ mol/L	[105]
R6H@Eu-MOF	DPA		4.5×10 ⁻³ mol/L	[106]
Tb/Eu(BTC)	DPA	50–700×10 ⁻⁹ mol/L	4.55×10 ⁻⁹ mol/L	[107]
Tb ³⁺ @His@ZIF-8	DPA		0.02×10 ⁻³ mol/L	[108]
MMCF-4	Methyl amine	0–60×10 ⁻⁶ mol/L	86×10 ⁻⁹ mol/L	[109]
ZJU-168(Eu)	Glu		4.3×10 ⁻⁶ mol/L	[110]
L1-Gd MOF	Asp		15×10 ⁻⁹ mol/L	[111]
MR@EuMOFs	His	0–250×10 ⁻⁶ mol/L	0.1×10 ⁻⁶ mol/L	[113]
EuMOF-FITC	His	0–55.57 mg·L ⁻¹		[114]
[Eu ₂ (L1) ₃ (H ₂ O) ₄]·3DMF	DMF			[80]
Eu ³⁺ @ZUM	Formaldehyde	0–5×10 ⁻⁶	42×10 ⁻⁹	[116]
Eu _{0.47} Tb _{0.53} -CTP-COOH	Fe ³⁺ /VOCs			[117]
MOF-253⊃Eu ³⁺ +DOC	Ag ⁺ /Cu ²⁺ /Fe ³⁺ /Co ²⁺ /Ni ²⁺	0–15×10 ⁻⁶ mol/L		[118]
LnTATAB	Hg ²⁺		4.4×10 ⁻⁹ mol/L	[119]
Eu ³⁺ /CDs@MOF-253	Hg ²⁺	0.065–150×10 ⁻⁶ mol/L	13×10 ⁻⁹	[120]
Eu _{0.034} Tb _{0.966} -NMOF	pH	3.0–7.0		[121]
MOF-253-Eu-TTA	pH	5.0–7.2		[122]
Eu-MOF(1)	pH	3.0–4.0		[123]
Eu ³⁺ @UiO-67-bpydc	pH	1.06–10.99		[124]
Eu _x Tb _{1-x} -Hdpda	pH	3.90–7.50		[125]

LOD: limit of detection.

Zeng 等^[98]使用 1,3,5-三(4-羧基苯基)-苯配体和混合稀土金属离子采用简单的一锅法制备一系列混合稀土金属-有机框架 Ln(BTB)(H₂O)，该材料表现出优异的区分同系物、异构体、对映异构体甚至氘化同位素异构体之间细微差异的能力。分子的极性、配位能力、大小和形状、构型甚至氘取代都会或多或少地影响主客体与主

体 Ln(BTB)(H₂O)的相互作用，这可以精细调节 Ln(BTB)(H₂O)中的能量转移途径以产生针对特定目标的荧光检测。

棉酚(Gsp)是一种集中在棉籽中的天然毒素，对棉籽产品的安全消费构成巨大威胁。Luo 等^[102]基于 3,3'-二氨基-1,1':4',1"-三联苯-4,4"二羧酸合成了近红外发射稀土金属-有机框架材料 Yb-NH₂—

TPDC 作为棉酚“荧光增强型”传感器, Yb-NH_2 -TPDC 可以选择性地检测棉酚, 其中, 检测限为 $25 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。实际样品中存在的各种棉酚传感需要的背景物质, 如精制棉籽油、棕榈酸、亚油酸和 α -生育酚, 不会干扰 Yb^{3+} 光致荧光信号, 进一步确定 Yb-NH_2 -TPDC 的“荧光增强型”光致发光是由于棉酚的“天线效应”, 光谱结果和 DFT 计算进一步研究证明了这一点。

为了实现对 F^- 的荧光增强型传感, Zeng 等^[103] 基于 2.4.6-三(4-羧基苯基)-1.3.5-三嗪配体合成了一系列混合稀土金属-有机框架 $\text{Tb}/\text{Eu}(\text{TATB})$, 在 320 nm 激发下, $\text{Tb}/\text{Eu}(\text{TATB})$ 同时发射 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的特征峰。随着 F^- 浓度从 0 到 9.5 ppm 的增加, Eu^{3+} 的发射逐渐增强, 而 Tb^{3+} 的发射逐渐降低。此外, 这种用于 F^- 的选择性比例检测, 材料的三嗪对 F^- 离子的 Lewis 酸碱相互作用被推测是 Eu^{3+} 发射的荧光增强和选择性检测的原因。

Zheng 等^[105] 将稀土金属离子装载到离子型框

架 bio-MOF-1 的孔道中, 获得的双发射的 $\text{Eu}/\text{Tb}@\text{bio-MOF-1}$ 复合材料可应用于 2,6-吡啶二羧酸 (DPA) 的自校准荧光传感, LOD 为 34 nM。检测机制被认为是从 Tb^{3+} 到 DPA 的能量转移, 这削弱了从 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 的原始能量转移, 导致从红色到绿色的明显发射变化。此外, 即使在人血清样品中, 它也可以将 DPA 与其他干扰性芳香配体、金属离子和一些氨基酸区分开来。2018 年, $\text{R6H}@\text{Eu-MOF}$ 被开发并用作 DPA 的荧光和比色传感器。在 DPA 存在下, R6H 被转化导致染料的发射增强。同时, 由于能量从 MOF 转移到 DPA, Eu-MOF 的发射被猝灭。结果, 通过双通道实现检测 DPA 的 LOD 为 4.5 mmol/L ^[106]。最近, Qu 等^[108] 在 ZIF-8 上锚定氨基酸, 并证明由此产生的 $\text{His}@\text{ZIF-8}$ 可以牢牢抓住 Tb^{3+} 。随着 DPA 的加入, Tb^{3+} 的配位水分子逐渐被 DPA 取代, 由于 DPA 的天线效应, Tb^{3+} 的发射增强。该探针具有快速响应、高选择性和高灵敏度, LOD 为 0.02 mmol/L 。并且它被证明可以检测人尿和牛血清中的 DPA。

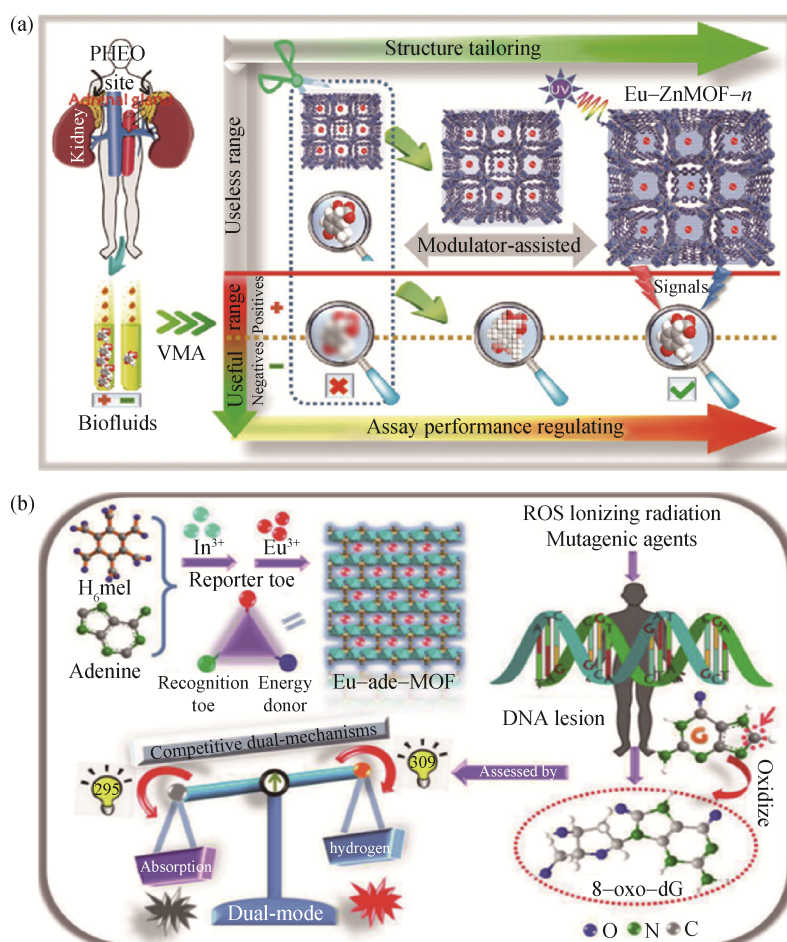


图 7 (a) Eu-ZnMOF-n 结构剪裁以编程和优化其对 PHEO 指标(VMA)的分析性能的示意图^[96]; (b) Eu-ade-MOF 探针的组装过程和结构图^[97]

Fig. 7 (a) Schematic illustration for structure tailoring of the Eu-ZnMOF-n to program and optimize its analysis performance for the PHEO's indicator (VMA)^[96]; (b) Assembly procedure and structural diagram of the Eu-ade-MOF probe^[97]

利用金属-有机框架材料的结晶性以及 X 射线单晶衍射技术,对检测过程中的主客体作用进行分子层面的成像,将有助于揭示传感过程中主客体之间的作用机理,并进一步完善荧光探针材料的设计策略。Ren 等^[109]报道了第二配位层环境主导的荧光增强型探针。基于稀土金属离子与轮环滕宁类配体的稀土金属-有机框架 Tb-MOF(MMCF-4)用于选择性检测有机胺(图 8)。MMCF-4 结构中包含六边形孔道,孔道内壁毗邻的单齿与双齿配位羧基协同可作为客体分子独特的潜在作用位点。 Tb^{3+} 被屏蔽在九配位环境下的第一配位层中,而通过羧基单与双齿配位实现了第二配位层上密集分布的氢键作用位点。荧光的显著增强可以归因于甲胺分子与 MMCF-4 之间的氢键相互作用而导致的柔性配体的刚性化,从而调节“天线效应”对于稀土金属离子的敏化效率,并最终实现显著的荧光增强。

Xia 等^[110]以 2-羟基对苯二甲酸配体构筑了双发射的 ZJU-168 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Tb}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{BDC-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot(\text{solv})_x$ 。当 ZJU-168(Eu)和 ZJU-168(Tb)悬浮液暴露于谷氨酸(Glu)时,配体的发射强度增加,而 Ln^{3+} 的发射强度几乎没有变化,建立了用于 Glu 传感的自校准荧光传感器。Yin 等^[111]报道了一例基于聚集诱导发光单元四苯基吡嗪(TPP)的稀土金属-有机框架,四(4-羧基苯基)吡嗪配体和稀土金属离子产生双荧光发射,显示出能量传递特性(图 9)。由于基于配体的蓝色荧光受到配体相互作用的敏感调制,因此具有不同形态的 TPP-Ln MOF 表现出这 2 种荧光发射的不同组合。在传感应用中,配体的吡嗪核与精氨酸的胍基团之间的相互作用通过分子内运动受限机制进一步增强了蓝色发射,从而产生了鲜艳的粉色到蓝色发射变化。通过这种方式,相应的 MOF 纳米片被优化为水溶液中精氨酸(LOD=15 nmol/L)的比例纳米荧光探针。

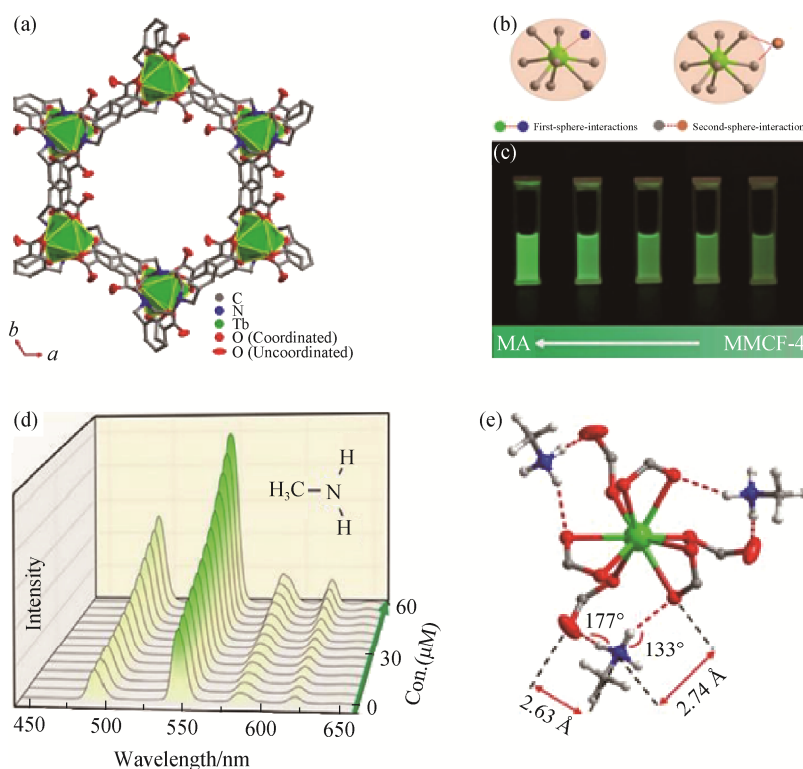


图 8 (a)沿 c 轴观察的 MMCF-4 结构。(b)第一/第二球相互作用的图示;(c)MMCF-4 水溶液在 MA 存在下随着含量增加的照片;(d)添加不同浓度 MA 后 MMCF-4 水溶液的发射光谱;(e)MA@MMCF-4 吸收液中主客体相互作用的细节^[109]
Fig. 8 (a) MMCF-4 structure viewed along the c axis; (b) illustration of first/second sphere interaction; (c) Photographs of MMCF-4 aqueous solution in the presence of MA with the increasing content; (d) Emission spectra of MMCF-4 aqueous upon addition of different concentration of MA; (e) Details of host-guest interactions in MA@MMCF-4 absorbate^[109]

Weng 等^[112]制备了 $\text{Ag}^+@\text{Eu}$ -配合物 Eu-bio-MOF-1, 它显示出配体的发光增强和 Eu 离子响应于天冬氨酸(Asp)的发光猝灭。该材料被证明可以

在 0~1 000 mmol/L 范围内线性检测 Asp, 并且计算出的 LOD 低至 0.46 mmol/L。加入 Asp 后的 pH 值变化可能会影响 Asp、配体和 Eu 离子之间的能

量转移, 从而导致系统中的发光变化。在这项工作中, Ag^+ 的检测机理没有充分探索。并且不可

避免地存在交换后的 Ag^+ 的浸出问题, 这会影响配合物的发光, 进一步破坏 Asp 的准确检测。

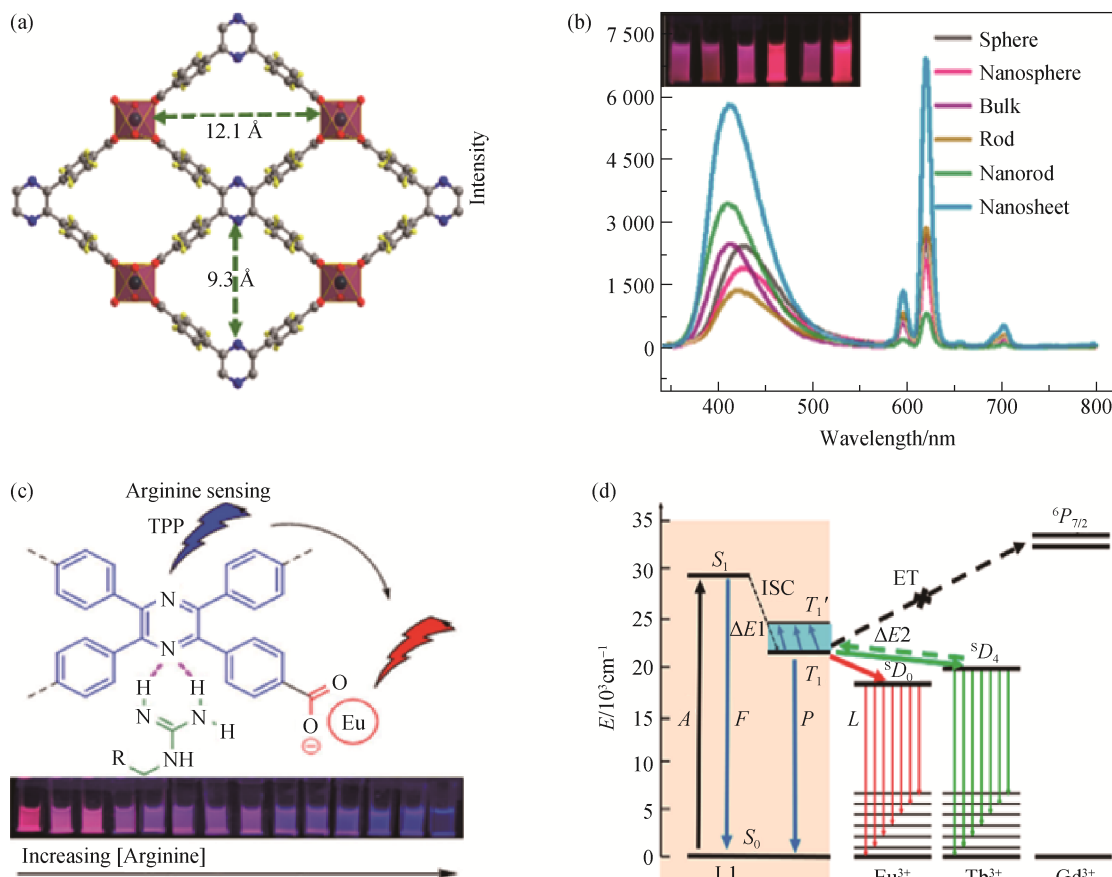


图 9 (a) L1-Gd MOF 的一维通道; (b) 不同形态 L1-Eu MOF 的荧光光谱和照片; (c) TPP-Ln MOF 探针对于精氨酸的比例传感; (d) L1、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Gd^{3+} 诱导的天线效应的能级示意图^[111]

Fig. 9 (a) Pore sizes and 1D channel in L1-Gd MOF; (b) fluorescence spectra and photographs of different morphology L1-Eu MOF; (c) Ratiometric sensing of arginine by TPP-Ln MOF probes; (d) Schematic representation of the energy levels of L1, Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Gd^{3+} ions that induce the antenna effect^[111]

2.2 逻辑门荧光传感

为了实现开发满足不同应用场合和特殊应用需求的荧光探针器件, 可以将 MOFs 与其他材料或传感元件进行整合以同时发挥不同材料的优势。不安全的食品对人类健康和经济构成巨大威胁, 及早发现食品变质是一项持续且迫切的需求。Xu 等^[113]设计了一种结合荧光传感器和一对二逻辑运算的简单有效的策略, 用于监测生物胺(HI), 即食品腐败的指标。甲基红@镧系金属-有机框架(MR@EuMOFs)传感器是通过将 MR 共价修饰到 EuMOFs 中实现的。然后将 MR@EuMOFs 分散并固化在羧甲基纤维素(CMC-Na)的水相钠盐中, 获得了便携式水凝胶传感器。如图 10 所示, 以 HI 浓度作为输入信号, 2 个荧光中心的发射强度作为输出信号, 构建了 1 个 1 到 2 的逻辑门分析装置, 能直接监控食物

中的 HI 浓度, 从而实现对食物新鲜度的评估, 该策略可能是分子逻辑系统在传感领域的新应用。

2.3 薄膜荧光传感

Wang 等^[114]将 5-异硫氰酸荧光素(5-FITC)分子与含 Eu 的稀土金属-有机框架[Eu(atpt)_{1.5}(phen)(H₂O)]_n(其中, H₂atpt = 2-氨基对苯二甲酸; phen = 1,10-邻菲咯啉)共价偶联制备了具有双发射的 EuMOF-FITC 复合材料(图 11)。EuMOF-FITC 在 5~50 mg·L⁻¹ 范围表现出对生物胺(biogenic amine, BA)的荧光增强型比例探测性能。在组氨酸存在的情况下, EuMOF-FITC 中 525 nm 处 FITC 的荧光随着组氨酸(His)的添加而逐渐增加, 同时在 611 nm 处的 Eu^{3+} 发射逐渐降低, 同时伴随着橙红色至绿色的显著的颜色变化。这可以归因于由 FITC 和配体之间的相互作用引起的对从配体到 Eu^{3+} 的能量传递的

抑制。图 11 为荧光强度比(I_{525}/I_{611})与组氨酸浓度在 $2.78\sim 41.67\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内的线性关系。此外,这种探针还显示了其他常见生物胺的类似荧光增强型和比率型探测,揭示了基于腐败食品中总生物胺含量监测的潜在应用。通过与基于智能手机的便携式监测系统集成, EuMOF-FITC 柔性薄膜可以通过感应生物胺蒸汽来监测生鱼样品的新鲜度。Chen 等^[115]以 5-硼酸基-1,3-苯二羧酸配体制备了发光颜色可调的 Ln-

MOFs 凝胶。通过调整稀土金属离子的类型和比例会导致不同发射的稀土金属-有机框架凝胶。在 275 nm 的单波长激发下很容易获得全色发射。透射电子显微镜显示, Tb-和 Dy-MOF 形成了宽度为 100 nm 、长度为微米级的纳米带,纳米带相互缠结和交错形成 MOF 凝胶。混合稀土 MOF 凝胶表现出可塑性和颜色可调节性,具有不同比例或类型的稀土金属离子的 MOF 凝胶具有用于彩色 LED 照明的潜力。

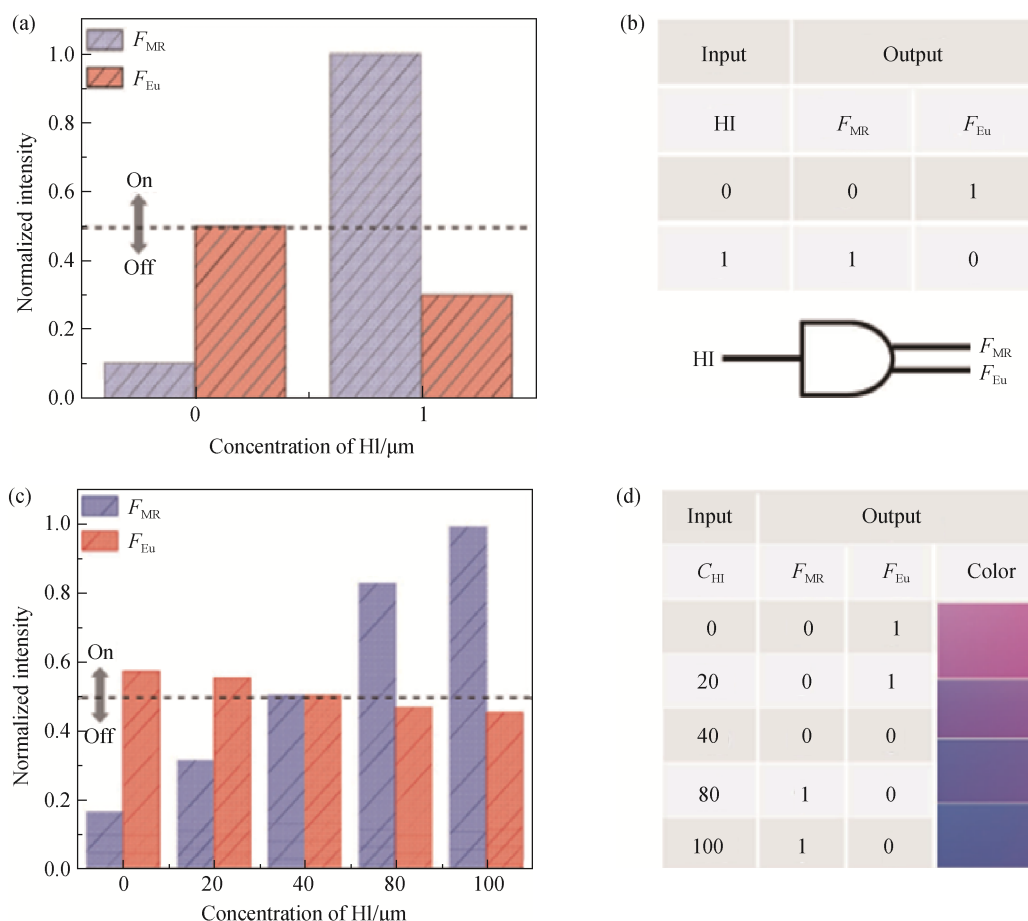


图 10 (a)HI 浓度为 $250 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 时的归一化荧光强度; (b)1 到 2 的逻辑门与真值表; (c)HI 浓度在 $(0\sim 100) \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 范围内的归一化荧光强度; (d)监测 HI 浓度的逻辑门真值表与输出颜色^[113]

Fig. 10 (a, c) Column diagrams of the normalized luminescence intensities of F_{MR} and F_{Eu} as a function of HI at concentrations of a) $250 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ and c) $(0\sim 100) \times 10^{-6}\text{ mol/L}$; (b, d) Truth tables for b) the one-to-two decoder logic gate and d) the logic analytical device for HI^[113]

2.4 阵列荧光传感

如何快速、简便地区分多种金属离子及其混合物, 仍然是目前极具挑战性的课题。但是大部分荧光传感方法都是基于传统的钥匙-锁模式(类似抗原抗体、酶和蛋白质)。需要针对不同的金属离子设计特异性的不同的传感器。此外, 金属离子 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 通常具有非特异性的淬灭荧光的性质。此外, 空气和水等外部因素都会降低传感器的灵敏度和准确性。阵列传感是

基于一系列传感器的集体响应来识别多种分析物质或者是复杂的混合物。利用受体和分析物之间的交叉反应获得指纹识别的数据, 从而对一系列分析物进行识别传感。Guan 等^[118]通过将 Eu^{3+} 和有机染料 3,3'-二乙基氧杂蒽花青碘化物组装到金属-有机框架 MOF-253 中, 得到了具有 3 个发射中心的发光传感器阵列 MOF-253 $\supset\text{Eu}^{3+}$ +DOC(图 12)。利用不同金属离子对不同发射中心的淬灭响应的差异, 在浓度为 $0\sim 60\text{ }\mu\text{M}$ 的区间

内, 实现 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 等 5 种金属离子的区分, 识别精度高达 100%。随后, 也可以成功区分 3 种金属离子(Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+}) 的二元和三元混合物。此外, 以 Cu^{2+} 和 Ag^+ 为

例, 这种基于 MOF 的传感器阵列可以量化 0 到 $15 \mu\text{mol/L}$ 的低范围内的离子浓度, 这是第 1 个使用基于 MOF 的发光传感器阵列同时识别和定量水溶液中金属离子的案例。

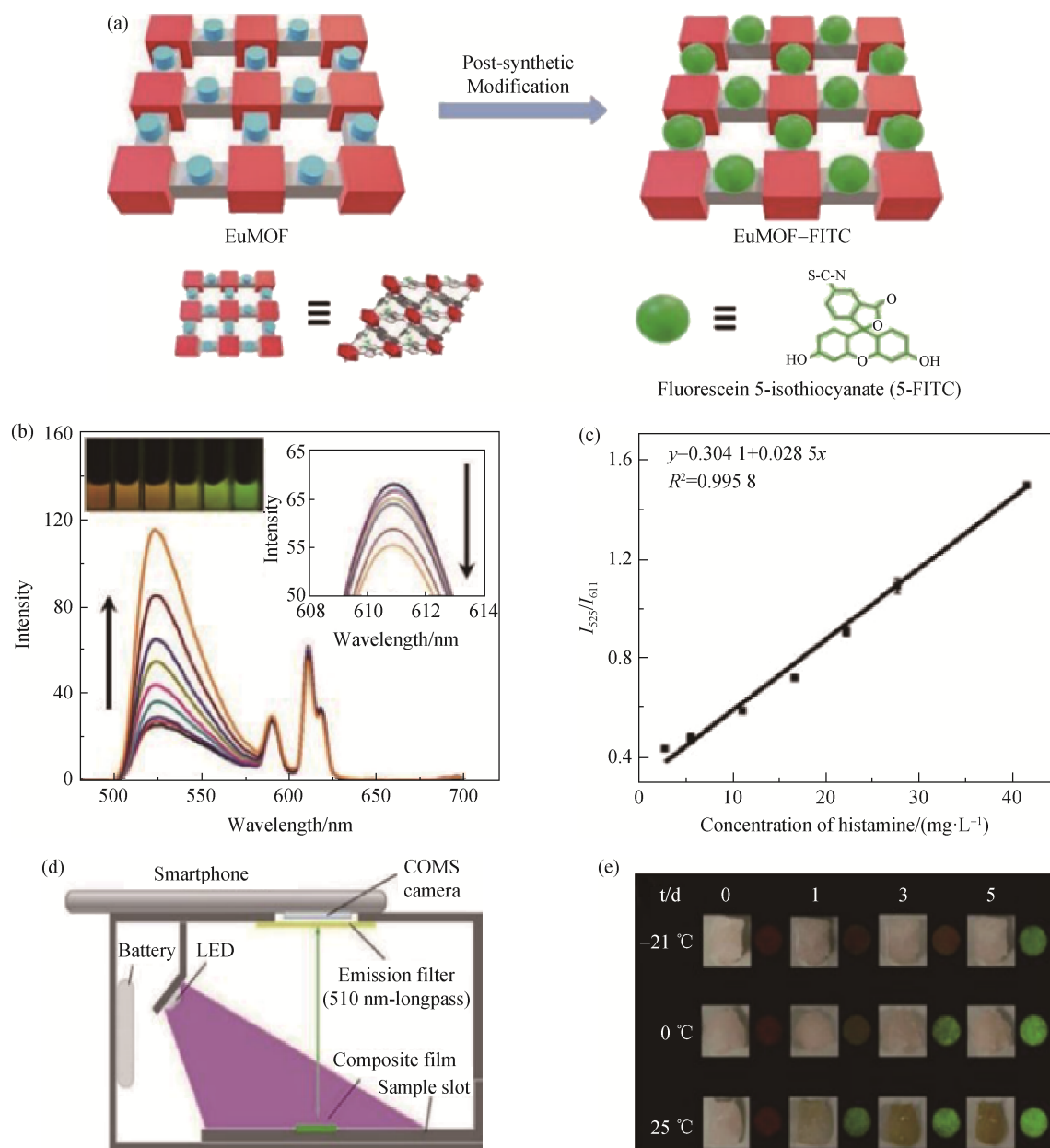


图 11 (a)EuMOF-FITC PET 的制备示意图。(b)在 380 nm 激发下, 不同 His 浓度(从 0 到 $55.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的 EuMOF-FITC 的荧光光谱和照片;(c)EuMOF-FITC 的发射强度比(I_{525}/I_{611})与 His 浓度的拟合曲线;(d)基于智能手机的便携式设备的光路图;(e)用 EuMOF-FITC 复合薄膜监测-21、0 °C 和 25 °C 储存的鱼的新鲜度^[114]

Fig. 11 (a) Schematic representation of the preparation of EuMOF-FITC PET; (b) Fluorescence spectra and photographs of EuMOF-FITC with different His at concentration from 0 to $55.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) Fitting curve of emission intensity ratio (I_{525}/I_{611}) of EuMOF-FITC versus His concentration; (d) Light path diagram of smartphone-based portable devices. (e) Monitoring the freshness of fish stored at 21, 0 °C and 25 °C by EuMOF-FITC composition film^[114]

3 气体传感

3.1 稀土金属-有机框架的气体传感

能够实现准确检测环境中的二氧化硫(SO_2)、氧

气(O_2)、氢气(H_2)、硫化氢(H_2S)、氨气(NH_3)和挥发性气体(VOCs)等, 这对环境监测也是一件很有意义的事情^[126-127]。Zhang 等^[128]采用后修饰法制备了一种能够 H_2S 气体荧光探测的 $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}@\text{UIO}-66-$

(COOH)₂ 材料。纳米级的 $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}@\text{UIO}-66-(\text{COOH})_2$ 同时具有 Eu^{3+} 的尖锐发射和配体中心的宽配体中心(LC)发射的特征。由于 H_2S 能够通过其对 Cu^{2+} 的较高亲和力增强 Eu^{3+} 的荧光并猝灭宽 LC 发射, 因此可以在 H_2S 存在情况下选择性地增强 Eu^{3+} 的荧光强度。

Wang 等^[129]将 Tb^{3+} 组装到 Bio-MOF-1 的孔道中, 得到的 $\text{Tb}^{3+}@\text{Bio-MOF}-1$ 。暴露于不同浓度的氧氛围, Tb^{3+} 的发光强度随着氧含量的增加而降低。然而, 所制备的 $\text{Sm}^{3+}@\text{TiO}_2(\text{Sm}^{3+}$ 掺杂的 TiO_2 , 发光络合物)的发光强度随着氧含量的增加而增强。在此基础上进一步制备了杂化材料 $\text{Sm}^{3+}@\text{TiO}_2$ 与 $\text{Tb}^{3+}@\text{Bio-MOF}-1$, 该杂化材料表现出与比率相关的氧传感性能, 这使其成为传感氧的良好候选者。

Qiao 等^[130]将 Eu^{3+} 与一系列有机天线配体配位, 然后通过阳离子交换掺杂到 bio-MOF-1 中用于 O_2 荧光传感。这些有机配体应该增加 O_2 分子和激发的探针分子之间的动态碰撞概率, 从而可以

增加灵敏度并减少响应时间。结果发现, 这些复合样品的发射寿命长达 595 μs , 确保了足够的 O_2 碰撞时间。通过增加 O_2 浓度下的发射光谱讨论了它们的 O_2 传感性能。发现大的共轭平面提高了灵敏度并缩短了响应时间, 因为这个大的共轭平面增加了动态碰撞概率。传感机制被确认为从配体三重态到 bio-MOF-1 的远程能量回滚时的 O_2 猝灭。最高灵敏度为 6.96, 是文献值的 3 倍, 最短响应时间为 12 秒。

3.2 稀土金属-有机框架薄膜的气体传感

虽然过去 20 年, 稀土金属-有机框架在荧光传感领域取得了长足发展。然而, 当前的研究大多数均利用粉末样品进行荧光传感, 这严重限制了稀土金属-有机框架的实际应用, 而稀土金属-有机框架薄膜复合材料的制备与发展极大地拓宽了其应用, 特别是在气体传感领域, 薄膜具有携带方便、可承受气体吹扫、与待测气体接触面积大等不可替代的优点^[131-134]。Qian 等^[131-134]近年来相继开发了原位二次生长法、基底自发氧化法等

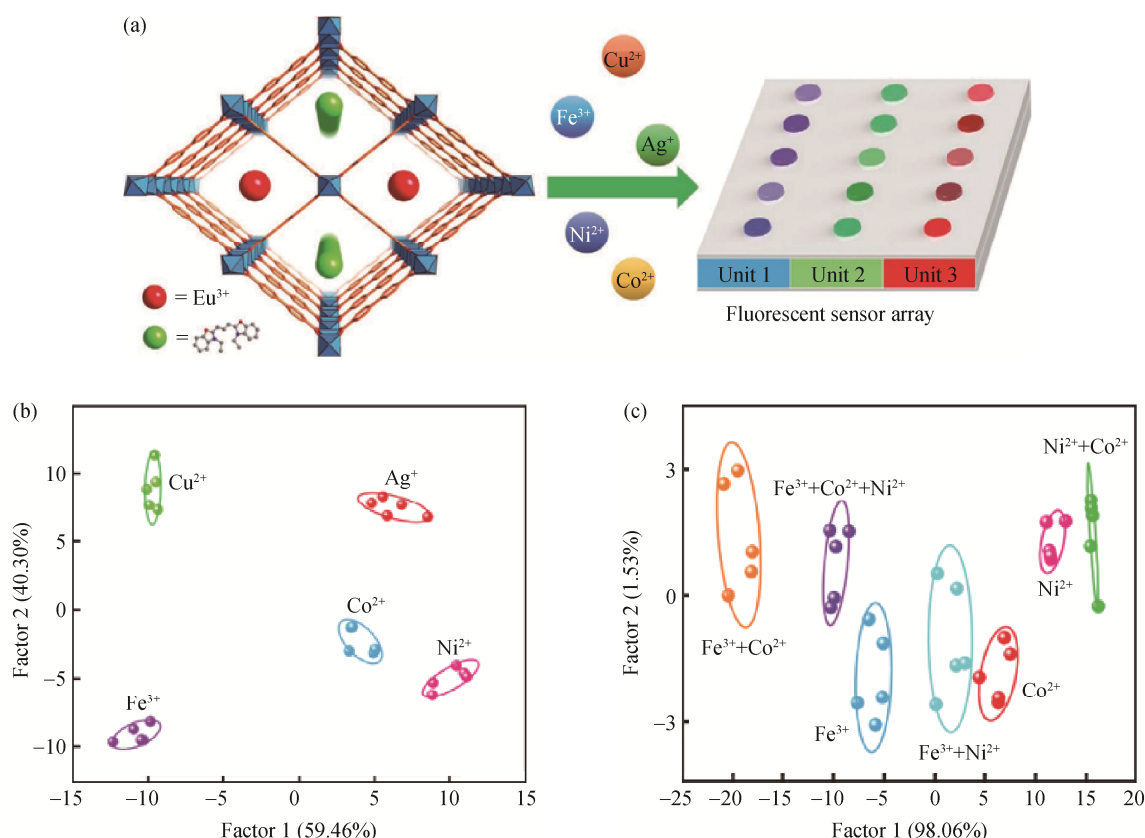


图 12 (a)MOF-253@Eu³⁺+DOC 荧光传感阵列用于金属离子探测; (b)5 种金属离子(60 $\mu\text{mol/L}$)水样中 LDA 分析后的典型图; (c)3 种金属离子的二元和三元混合物 LDA 分析后的典型图^[118]

Fig. 12 (a) Schematic of the construction of MOF-253@Eu³⁺+DOC sensor array; (b) Canonical score plot of the response patterns obtained from LDA against five metal ions with a concentration of 60 $\mu\text{mol/L}$ in natural water; (c) Canonical score plot of the response patterns obtained from LDA against the binary or ternary metal ions mixtures (60 $\mu\text{mol/L}$) of Fe³⁺, Co²⁺ and Ni²⁺^[118]

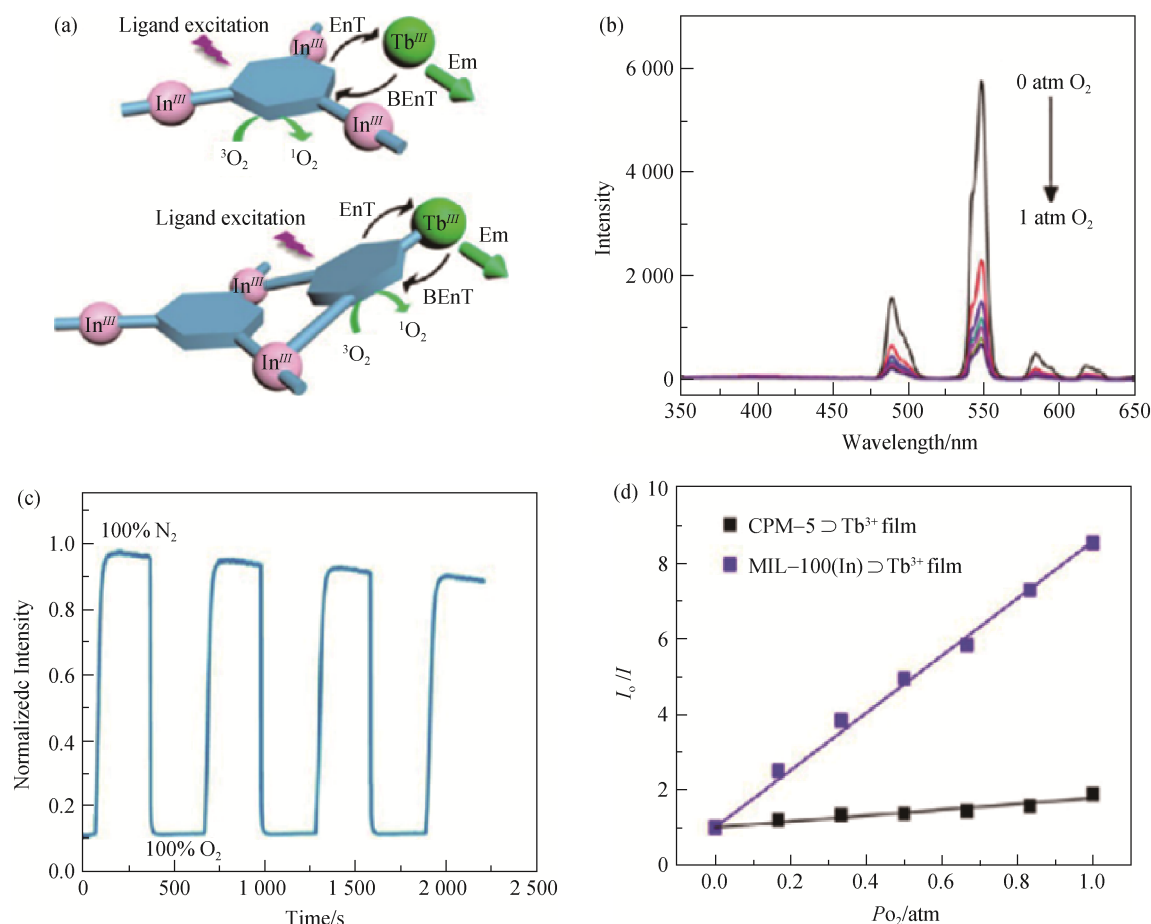


图 13 (a)CPM-5@Tb³⁺和 MIL-100(In)@Tb³⁺的能量转移示意图和 O₂ 淬灭过程; (b)MIL-100(In)@Tb³⁺薄膜的 O₂ 传感发射光谱; (c)MIL-100(In)@Tb³⁺薄膜的可逆循环; (d) I_0/I 与氧分压 P_{O_2} 的动力学曲线^[131]

Fig. 13 (a) Schematic of energy transfer and quenching processes of CPM-5@Tb³⁺ and MIL-100(In)@Tb³⁺^[141]; (b) Emission spectra of activated MIL-100(In)@Tb³⁺ films under different oxygen partial pressure P_{O_2} alternating exposure to 1 atm of O₂ and N₂; (c) Reversible luminescence quenching of MIL-100(In)@Tb³⁺ film upon for the activated two MOF films; (d) Stern-Volmer plots showing I_0/I vs oxygen partial pressure P_{O_2} ^[131]

方法制备多种稀土金属-有机框架薄膜并将其应用于气体的荧光传感。

2014 年, Dou 等^[131]尝试使用后修饰法制备稀土金属-有机框架薄膜并将其应用于氧气的荧光检测。报道了一例典型的 MIL-100(In)@Tb³⁺薄膜和 CPM-5@Tb³⁺薄膜的 O₂ 荧光探针。这 2 个薄膜都表现出了 Tb³⁺的特征荧光发射峰, 由于 O₂ 能够使有机配体三重态能级 T_1 失活, 因此荧光都能被 O₂ 淬灭。其中, MIL-100(In)@Tb³⁺薄膜和 CPM-5@Tb³⁺薄膜表现出不一样的 O₂ 淬灭效率, 分别为 88% 和 47%。与 CPM-5@Tb³⁺薄膜相比较, MIL-100(In)@Tb³⁺薄膜表现出更高的氧气的检测敏感度($K_{SV}=7.59$)且更快的响应时间, 这是由从配体到羧酸部分螯合的稀土金属离子之间的能量传递效率更高造成的(图 13)。

开展对 H₂S、NH₃、SO₂、硝基苯(NB)和三硝

基甲苯(TNT)等气体的快速、高灵敏的荧光检测在工业生产有着极大的应用前景。Zhang 等^[132]将氯化铟, 1,2,4-偏苯三羧酸和 DMF 溶液混合均匀后, 垂直置入清洗后的 Al₂O₃ 基底, 并在 210 °C 条件下保温 24 h。通过原位生长法和后修饰法合成了 MIL-124@Eu³⁺的薄膜。能实现氨气的特异性检测, 其检测限约为 26.2×10^{-6} 。Zhang 等^[133]基于后修饰法继续制备了 MIL-100(In)@Eu³⁺/Cu²⁺薄膜并实现对 H₂S 气体的荧光增强型传感。传感机制分析表明, Cu²⁺首先与配体结合, 阻碍了配体对 Eu³⁺的敏化传能过程, 使 Eu³⁺的发光淬灭, 当 H₂S 气体进入后与 Cu²⁺反应形成 CuS, 有机配体与 Eu³⁺之间的“天线效应”恢复, 使得 Eu³⁺的荧光发射增强。Zhang 等^[134]采用原位二次生长法, 在玻璃衬底上制备出含 Zr³⁺的金属-有机框架材料 UiO-66-NH₂的薄膜, 再将其作为晶种层在薄膜表面制备出含

稀土 Eu^{3+} 的金属–有机框架材料 Eu-BDC-NH_2 的薄膜。荧光传感实验发现由于 SO_2 能够影响配体的激发态能级, 导致向 Eu^{3+} 的能量传递效率减弱, 从而使荧光强度降低, 实现了对 SO_2 高选择性、高灵敏度、快速可逆的荧光传感, 其检测限为 0.65×10^{-6} , 响应时间为 6 s。

4 总结与展望

本文综述了近年稀土金属–有机框架材料在荧光传感领域的进展, 重点介绍了稀土金属–有机框架在温度传感、小分子传感、气体传感等光子学领域的应用。稀土金属–有机框架具有良好的结晶性、丰富的多孔结构、结构可裁剪和功能的可设计性、多元的发光机制等, 是其作为荧光探针的巨大优势所在。大量的稀土金属–有机框架被报道并应用在阴阳离子、生物分子、pH 值和小分子等的荧光传感上。稀土金属–有机框架在荧光探测领域依然面临挑战, 随着研究的深入, 稳定的、灵敏的、高选择性的、荧光增强型的、比率型的、尺寸可控的稀土金属–有机框架荧光探针将会有更广阔的应用。同时稀土金属–有机框架的复合材料的合成与应用也获得研究者们极大的关注, 主要包括与聚集诱导发光材料、量子点、染料等材料相结合, 可以制备出性能优异的复合材料。利用发光 MOF 作为平台开发各种复杂的光学条码和防伪标签用于信息加密也是近年来研究人员高度关注的研究方向。近年来发现稀土金属–有机框架具有双光子荧光、室温磷光、热激活延迟荧光、近红外二区荧光和圆偏振发光等新的光学特性赋予了稀土金属–有机框架以新的组合发光应用。这些研究目前仍然处于起步阶段且极具挑战性, 有待科研工作者的深入研究。

参考文献:

- [1] 屈静, 李秦伟. MOFs 材料研究进展[J]. 当代化工, 2019, 48(4): 819–824.
QU Jing, LI Qinwei. Contemp Chem Ind (in Chinese), 2019, 48(4): 819–824.
- [2] CHEN B, XIANG S, QIAN G. Metal–organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules[J]. Acc Chem Res, 2010, 43(8): 1115–1124.
- [3] CUI Y, YUE Y, QIAN G, et al. Luminescent functional metal–organic frameworks[J]. Chem Rev, 2012, 112(2): 1126–1162.
- [4] ZHENG H Q, LIU C Y, ZENG X Y, et al. MOF-808: a metal–organic framework with intrinsic peroxidase-like catalytic activity at neutral pH for colorimetric biosensing[J]. Inorg Chem, 2018, 57(15): 9096–9104.
- [5] WANG P L, XIE L H, JOSEPH E A, et al. Metal–organic frameworks for food safety[J]. Chem Rev, 2019, 119(18): 10638–10690.
- [6] ZHENG H Q, ZENG Y N, CHEN J, et al. Zr-based metal–organic frameworks with intrinsic peroxidase-like activity for ultradeep oxidative desulfurization: mechanism of H_2O_2 decomposition[J]. Inorg Chem, 2019, 58(10): 6983–6992.
- [7] SCHOEDEL A, LI M, LI D, et al. Structures of metal–organic frameworks with rod secondary building units[J]. Chem Rev, 2016, 116(19): 12466–12535.
- [8] YAGHI O M, O'KEEFFE M, OCKWIG N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. Nature, 2003, 423(6941): 705–714.
- [9] 崔元靖, 钱国栋. 光子功能金属–有机框架材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(02): 285–295.
CUI Yuanjing, QIAN Guodong. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(02): 285–295.
- [10] ROCHA J, CARLOS L D, ALMEIDA PAZ F A, et al. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(2): 926–940.
- [11] SARACI F, QUEZADA-NOVOA V, DONNARUMMA P R, et al. Rare-earth metal–organic frameworks: from structure to applications[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(22): 7949–7977.
- [12] CHEN Z, JIANG H, LI M, et al. Reticular chemistry 3.2: typical minimal edge-transitive derived and related nets for the design and synthesis of metal–organic frameworks[J]. Chem Rev, 2020, 120(16): 8039–8065.
- [13] ABDULHALIM R G, BHATT P M, BELMABKHOUT Y, et al. A fine-tuned metal–organic framework for autonomous indoor moisture control[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(31): 10715–10722.
- [14] ALEZI D, PEEDIKAKKAL A M P, WESELSKI L J, et al. Quest for highly connected metal–organic framework platforms: rare-earth polynuclear clusters versatility meets net topology needs[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(16): 5421–5430.
- [15] ANGELI G K, LOUKOPOULOS E, KOUVIDIS K, et al. Continuous breathing rare-earth MOFs based on hexanuclear clusters with gas trapping properties[J]. J Am Chem Soc, 2021, 143(27): 10250–10260.
- [16] LUO T Y, LIU C, ELISEEVA S V, et al. Rare earth pcu metal–organic framework platform based on $\text{RE}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{COO})_6(2^-)$ clusters: Rational design, directed synthesis, and deliberate tuning of excitation wavelengths[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(27): 9333–9340.
- [17] GUILLERM V, WESELSKI L J, BELMABKHOUT Y, et al. Discovery and introduction of a (3,18)-connected net as an ideal blueprint for the design of metal–organic frameworks[J]. Nat Chem, 2014, 6(8): 673–680.
- [18] ZHOU S, SHEKHAH O, JIA J, et al. Electrochemical synthesis of continuous metal–organic framework membranes for separation of hydrocarbons[J]. Nat Energy, 2021, 6(9): 882–891.
- [19] ZHANG T, CHEN H, LIU S, et al. Highly robust $\{\text{Ln}_4\}$ -organic frameworks ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}$) for excellent catalytic performance on cycloaddition reaction of epoxides with CO_2 and knoevenagel condensation[J]. ACS Catal, 2021, 11(24): 14916–14925.
- [20] QUEZADA-NOVOA V, TITI H M, SARJEANT A A, et al. Building a shp: a rare-earth metal–organic framework and its

- application in a catalytic photooxidation reaction[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(11): 4163–4169.
- [21] JIANG Z W, ZOU Y C, ZHAO T T, et al. Controllable synthesis of porphyrin-based 2D lanthanide metal-organic frameworks with thickness-nd metal-ode-ependent photocatalytic performance[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 132(8): 3326–3332.
- [22] WANG Y, ZHAO G, CHI H, et al. Self-luminescent lanthanide metal-organic frameworks as signal probes in electrochemiluminescence immunoassay[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(1): 504–512.
- [23] SAVA GALLIS D F, ROHWER L E S, RODRIGUEZ M A, et al. Multifunctional, tunable metal-organic framework materials platform for bioimaging applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(27): 22268–22277.
- [24] SKORUPSKII G, TRUMP B A, KASEL T W, et al. Efficient and tunable one-dimensional charge transport in layered lanthanide metal-organic frameworks[J]. *Nat Chem*, 2020, 12(2): 131–136.
- [25] SKORUPSKII G, DINČÁ M. Electrical conductivity in a porous, cubic rare-earth catecholate[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(15): 6920–6924.
- [26] LAN A, LI K, WU H, et al. A luminescent microporous metal-organic framework for the fast and reversible detection of high explosives[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 121(13): 2370–2374.
- [27] LUSTIG W P, MUKHERJEE S, RUDD N D, et al. Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(11): 3242–3285.
- [28] ZHANG Y, YUAN S, DAY G, et al. Luminescent sensors based on metal-organic frameworks[J]. *Coordin Chem Rev*, 2018, 354: 28–45.
- [29] 肖帆, 崔元靖, 钱国栋. 金属-有机框架材料的荧光探测应用进展[J]. *应用化学*, 2018, 35(9): 1113–1125.
XIAO Fan, CUI Yuanjing, QIAN Guodong. *Chin J Appl Chem (in Chinese)*, 2018, 35(9): 1113–1125.
- [30] CUI Y, CHEN B, QIAN G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications[J]. *Coordin Chem Rev*, 2014, 273: 76–86.
- [31] CUI Y, ZHANG J, HE H, et al. Photonic functional metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(15): 5740–5785.
- [32] YOUNIS S A, BHARDWAJ N, BHARDWAJ S K, et al. Rare earth metal-organic frameworks (RE-MOFs): Synthesis, properties, and biomedical applications[J]. *Coordin Chem Rev*, 2021, 429: 213620.
- [33] KURODA Y, SUGOU K, SASAKI K. Nonameric porphyrin assembly: Antenna effect on energy transfer[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(32): 7833–7834.
- [34] AN J, SHADE C M, CHENGELIS-CZEGAN D A, et al. Zinc-adeninate metal-organic framework for aqueous encapsulation and sensitization of near-infrared and visible emitting lanthanide cations[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(5): 1220–1223.
- [35] WANG C, TIAN L, ZHU W, et al. Dye@ bio-MOF-1 composite as a dual-emitting platform for enhanced detection of a wide range of explosive molecules[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(23): 20076–20085.
- [36] BUSO D, JASIENIAK J, LAY M D, et al. Highly luminescent metal-organic frameworks through quantum dot doping[J]. *Small*, 2012, 8(1): 80–88.
- [37] ZHAO D, YU K, HAN X, et al. Recent progress on porous MOFs for process-efficient hydrocarbon separation, luminescent sensing, and information encryption[J]. *Chem Commun*, 2022, 58(6): 747–770.
- [38] LIN L, LUO Y, TSAI P, et al. Metal ions doped carbon quantum dots: Synthesis, physicochemical properties, and their applications[J]. *TrAC Trend Anal Chem*, 2018, 103: 87–101.
- [39] LYU J, ZHANG X, OTAKE K-I, et al. Topology and porosity control of metal-organic frameworks through linker functionalization[J]. *Chem Sci*, 2019, 10(4): 1186–1192.
- [40] LI Z, JIANG F, YU M, et al. Achieving gas pressure-dependent luminescence from an AIEgen-based metal-organic framework[J]. *Nat commun*, 2022, 13(1): 2142–2142.
- [41] ZHANG M, FENG G, SONG Z, et al. Two-dimensional metal-organic framework with wide channels and responsive turn-on fluorescence for the chemical sensing of volatile organic compounds[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(20): 7241–7244.
- [42] BRITES C D, LIMA P P, SILVA N J, et al. Thermometry at the nanoscale[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(16): 4799–4829.
- [43] ROY D, BROOKS W L, SUMERLIN B S. New directions in thermoresponsive polymers[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(17): 7214–7243.
- [44] CUI Y, XU H, YUE Y, et al. A Luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(9): 3979–3982.
- [45] RAO X, SONG T, GAO J, et al. A highly sensitive mixed lanthanide metal-organic framework self-calibrated luminescent thermometer[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(41): 15559–15564.
- [46] CUI Y, ZOU W, SONG R, et al. A ratiometric and colorimetric luminescent thermometer over a wide temperature range based on a lanthanide coordination polymer[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(6): 719–721.
- [47] ZHAO D, RAO X, YU J, et al. Design and synthesis of an MOF thermometer with high sensitivity in the physiological temperature range[J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(23): 11193–11199.
- [48] ZHAO D, YUE D, JIANG K, et al. Isostructural Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped metal organic framework based on pyridine-containing dicarboxylate ligands for ratiometric luminescence temperature sensing[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(4): 2637–2644.
- [49] XIA T, SHAO Z, YAN X, et al. Tailoring the triplet level of isomorphous Eu/Tb mixed MOFs for sensitive temperature sensing[J]. *Chem Commun*, 2021, 57(25): 3143–3146.
- [50] LIAN X, ZHAO D, CUI Y, et al. A near infrared luminescent metal-organic framework for temperature sensing in the physiological range[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(100): 17676–17679.
- [51] ZHAO D, ZHANG J, YUE D, et al. A highly sensitive near-infrared luminescent metal-organic framework thermometer in the physiological range[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(53): 8259–8262.
- [52] YUE D, ZHANG J, ZHAO D, et al. Ratiometric near infrared luminescent thermometer based on lanthanide metal-organic frameworks[J]. *J Solid State Chem*, 2016, 241: 99–104.
- [53] CADIAU A, BRITES C D S, COSTA P M F J, et al. Ratiometric nanothermometer based on an emissive Ln³⁺-organic framework[J]. *Acs Nano*, 2013, 7(8): 7213–7218.

- [54] WANG Z, ANANIAS D, CARNE SANCHEZ A, et al. Lanthanide-organic framework nanothermometers prepared by spray-drying[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(19): 2824–2830.
- [55] LI L, ZHU Y, ZHOU X, et al. Visible-light excited luminescent thermometer based on single lanthanide organic frameworks[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(47): 8677–8684.
- [56] TRANNOY V, CARNEIRO NETO A N, BRITES C D S, et al. Engineering of mixed $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ metal-organic frameworks luminescent thermometers with tunable sensitivity[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(6): 2001938.
- [57] XIA T, WANG J, JIANG K, et al. A Eu/Gd-mixed metal-organic framework for ultrasensitive physiological temperature sensing[J]. *Chin Chem Lett*, 2018, 29(6): 861–864.
- [58] XIA T, WAN Y, YAN X, et al. The ratiometric detection of the biomarker Ap5A for dry eye disease and physiological temperature using a rare trinuclear lanthanide metal-organic framework[J]. *Dalton Trans*, 2021, 50(8): 2792–2799.
- [59] ZHAO S N, LI L J, SONG X Z, et al. Lanthanide ion codoped emitters for tailoring emission trajectory and temperature sensing[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(9): 1463–1469.
- [60] ZHAO D, YUE D, ZHANG L, et al. Cryogenic luminescent Tb/Eu-MOF thermometer based on a fluorine-modified tetracarboxylate ligand[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(20): 12596–12602.
- [61] HAN Y H, TIAN C B, LI Q H, et al. Highly chemical and thermally stable luminescent $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ MOF materials for broad-range pH and temperature sensors[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(38): 8065–8070.
- [62] D'VRIES R F, ÁLVAREZ GARCÍA S, SNEJKO N, et al. Multimetal rare earth MOFs for lighting and thermometry: tailoring color and optimal temperature range through enhanced disulfobenzoinc triplet phosphorescence[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(39): 6316–6324.
- [63] WEI Y, SA R, LI Q, et al. Highly stable and sensitive LnMOF ratiometric thermometers constructed with mixed ligands[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(7): 3067–3074.
- [64] XIA T, SONG T, CUI Y, et al. A dye encapsulated terbium-based metal-organic framework for ratiometric temperature sensing[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(46): 18689–18695.
- [65] CUI Y, SONG R, YU J, et al. Dual-emitting MOF superset of dye composite for ratiometric temperature sensing[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(8): 1420–1425.
- [66] KACZMAREK A M, LIU Y Y, WANG C, et al. Lanthanide "chameleon" multistage anti-counterfeit materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(20): 1700258.
- [67] YANG X, ZOU H, SUN X, et al. One-step synthesis of mixed lanthanide metal-organic framework films for sensitive temperature mapping[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(19): 1900336.
- [68] FENG T, YE Y, LIU X, et al. A robust mixed-lanthanide polyMOF membrane for ratiometric temperature sensing[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(48): 21752–21757.
- [69] FENG J F, GAO S Y, LIU T F, et al. Preparation of dual-emitting $\text{Ln}@ \text{UiO}-66$ -Hybrid films via electrophoretic deposition for ratiometric temperature sensing[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(6): 6014–6023.
- [70] CHEN B, YANG Y, ZAPATA F, et al. Luminescent open metal sites within a metal-organic framework for sensing small molecules[J]. *Adv Mater*, 2007, 19(13): 1693–1696.
- [71] CHEN B, WANG L, XIAO Y, et al. A luminescent metal-organic framework with lewis basic pyridyl sites for the sensing of metal ions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(3): 500–503.
- [72] CHEN B, WANG L, ZAPATA F, et al. A luminescent microporous metal-organic framework for the recognition and sensing of anions[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(21): 6718–6719.
- [73] YAN B Lanthanide-functionalized metal-organic framework hybrid systems to create multiple luminescent centers for chemical sensing[J]. *Acc Chem Res*, 2017, 50(11): 2789–2798.
- [74] XU G W, WU Y P, DONG W W, et al. A multifunctional Tb-MOF for highly discriminative sensing of $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ and as a catalyst support of Ag nanoparticles[J]. *Small*, 2017, 13(22): 1602996.
- [75] 赵小杨, 李红喜, 杨启山 Tb-MOFs 在荧光检测方面的研究进展[J]. *化学通报*, 2020, 83(12): 1089–1097+1103. ZHAO Xiaoyang, LI Hongxi, YANG Qishan. *Bull Chem(in Chinese)*, 2020, 83(12): 1089–1097+1103.
- [76] PAN M, LIAO W M, YIN S Y, et al. Single-phase white-light-emitting and photoluminescent color-tuning coordination assemblies[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(18): 8889–8935.
- [77] HU Z, DEIBERT B J, LI J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16): 5815–5840.
- [78] WU S, MIN H, SHI W, et al. Multicenter metal-organic framework-based ratiometric fluorescent sensors[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(3): 1805871.
- [79] WANDERLEY M M, WANG C, WU C D, et al. A chiral porous metal-organic framework for highly sensitive and enantioselective fluorescence sensing of amino alcohols[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(22): 9050–9053.
- [80] LI Y, ZHANG S, SONG D. A luminescent metal-organic framework as a turn-on sensor for DMF vapor[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(2): 710–713.
- [81] YUE D, WANG Y, CHEN D, et al. Solvent triggering structural changes for two terbium-based metal-organic frameworks and their photoluminescence sensing[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(31): 4320–4323.
- [82] YUE D, ZHAO D, ZHANG J, et al. A luminescent cerium metal-organic framework for the turn-on sensing of ascorbic acid[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(81): 11221–11224.
- [83] CAO W, XIA T, CUI Y, et al. Lanthanide metal-organic frameworks with nitrogen functional sites for the highly selective and sensitive detection of NADPH[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(74): 10851–10854.
- [84] YIN H Q, YIN X B. Metal-organic frameworks with multiple luminescence emissions: designs and applications[J]. *Acc Chem Res*, 2020, 53(2): 485–495.
- [85] ZHANG S Y, SHI W, CHENG P, et al. A mixed-crystal lanthanide zeolite-like metal-organic framework as a fluorescent indicator for lysophosphatidic acid, a cancer biomarker[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(38): 12203–12206.
- [86] ZHOU J, LI H, ZHANG H, et al. A bimetallic lanthanide metal-organic material as a self-calibrating color-gradient luminescent sensor[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(44): 7072–7077.
- [87] WU S, LIN Y, LIU J, et al. Rapid Detection of the biomarkers for carcinoid tumors by a water stable luminescent lanthanide metal-organic framework sensor[J]. *Adv Funct Mater*, 2018,

- 28(17): 1707169.
- [88] LIU Y, LIU L, CHEN X, et al. Single-crystalline ultrathin 2D porous nanosheets of chiral metal-organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(9): 3509–3518.
- [89] ZHU C, TANG H, YANG K, et al. Homochiral dodecanuclear lanthanide “cage in cage” for enantioselective separation[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(32): 12560–12566.
- [90] 韩宗甦, 师唯, 程鹏. 稀土金属-有机框架在同分异构体传感材料中的应用[J]. *中国稀土学报*, 2021, 39(1): 110–127.
- HAN Zongsu, SHI Wei, CHENG Peng. *Chin J Rare Earth (in Chinese)*, 2021, 39(1): 110–127.
- [91] HAN Z, WANG K, GUO Y, et al. Cation-induced chirality in a bifunctional metal-organic framework for quantitative enantioselective recognition[J]. *Nat Commun*, 2019, 10: 1–7.
- [92] HAN Z, WANG K, MIN H, et al. Bifunctionalized metal-organic frameworks for pore-size-dependent enantioselective sensing[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022: e202204066.
- [93] XIA T, ZHANG J Our journey of developing dual-emitting metal-organic framework-based fluorescent sensors[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2022, e202100355.
- [94] YUE D, HUANG Y, ZHANG L, et al. Ratiometric luminescence sensing based on a mixed Ce/Eu metal-organic framework[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(8): 2054–2059.
- [95] XIA T, CAO W, CUI Y, et al. Water-sensitive multicolor luminescence in lanthanide-organic framework for anti-counterfeiting[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, 4(8): 200063–1–200063–8.
- [96] HAO J N, NIU D, GU J, et al. Structure engineering of a lanthanide-based metal-organic framework for the regulation of dynamic ranges and sensitivities for pheochromocytoma diagnosis[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(23): 2000791.
- [97] HAO J N, LI Y Concurrent modulation of competitive mechanisms to design stimuli-responsive Ln-MOFs: A light-operated dual-mode assay for oxidative DNA damage[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(36): 1903058.
- [98] ZENG X, LONG Z, JIANG X, et al. Single bimetallic lanthanide-based metal-organic frameworks for visual decoding of a broad spectrum of molecules[J]. *Anal Chem*, 2020, 92(7): 5500–5508.
- [99] DONG Y, CAI J, FANG Q, et al. Dual-emission of lanthanide metal-organic frameworks encapsulating carbon-based dots for ratiometric detection of water in organic solvents[J]. *Anal Chem*, 2016, 88(3): 1748–1752.
- [100] XIA T, ZHU F, CUI Y, et al. Highly selective luminescent sensing of picric acid based on a water-stable europium metal-organic framework[J]. *J Solid State Chem*, 2017, 245: 127–131.
- [101] SONG X Z, SONG S Y, ZHAO S N, et al. Single-crystal-to-single-crystal transformation of a europium(III) metal-organic framework producing a multi-responsive luminescent sensor[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(26): 4034–4041.
- [102] LUO T Y, DAS P, WHITE D L, et al. Luminescence “turn-on” detection of gossypol using Ln³⁺-based metal-organic frameworks and Ln³⁺ salts[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(6): 2897–2904.
- [103] ZENG X, HU J, ZHANG M, et al. Visual detection of fluoride anions using mixed lanthanide metal-organic frameworks with a smartphone[J]. *Anal Chem*, 2019, 92(2): 2097–2102.
- [104] YANG Z R, WANG M M, WANG X S, et al. Boric-acid-functional lanthanide metal-organic frameworks for selective ratiometric fluorescence detection of fluoride ions[J]. *Anal Chem*, 2017, 89(3): 1930–1936.
- [105] ZHANG Y, LI B, MA H, et al. Rapid and facile ratiometric detection of an anthrax biomarker by regulating energy transfer process in bio-metal-organic framework[J]. *Biosens Bioelectron*, 2016, 85: 287–293.
- [106] SHI K, YANG Z, DONG L, et al. Dual channel detection for anthrax biomarker dipicolinic acid: The combination of an emission turn on probe and luminescent metal-organic frameworks[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2018, 266: 263–269.
- [107] ZHANG Y, LI B, MA H, et al. A nanoscaled lanthanide metal-organic framework as a colorimetric fluorescence sensor for dipicolinic acid based on modulating energy transfer[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(30): 7294–7301.
- [108] GUO L, LIANG M, WANG X, et al. The role of l-histidine as molecular tongs: a strategy of grasping Tb³⁺ using ZIF-8 to design sensors for monitoring an anthrax biomarker on-the-spot[J]. *Chem Sci*, 2020, 11(9): 2407–2413.
- [109] REN J, NIU Z, YE Y, et al. Second-sphere interaction promoted turn-on fluorescence for selective sensing of organic amines in a Tb-III-based macrocyclic framework[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(44): 23705–23712.
- [110] XIA T, WAN Y, LI Y, et al. Highly stable lanthanide metal-organic framework as an internal calibrated luminescent sensor for glutamic acid, a neuropathy biomarker[J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(13): 8809–8817.
- [111] YIN H Q, WANG X Y, YIN X B. Rotation restricted emission and antenna effect in single metal-organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(38): 15166–15173.
- [112] WENG H, YAN B A silver ion fabricated lanthanide complex as a luminescent sensor for aspartic acid[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 253: 1006–1011.
- [113] XU X Y, LIAN X, HAO J N, et al. A double-stimuli-responsive fluorescent center for monitoring of food spoilage based on dye covalently modified EuMOFs: from sensory hydrogels to logic devices[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(37): 1702298.
- [114] WANG J, LI D, YE Y, et al. A fluorescent metal-organic framework for food real-time visual monitoring[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(15): 2008020.
- [115] CHEN F, WANG Y M, GUO W, et al. Color-tunable lanthanide metal-organic framework gels[J]. *Chem Sci*, 2019, 10(6): 1644–1650.
- [116] XU X Y, YAN B. Eu (III)-functionalized ZnO@MOF heterostructures: integration of pre-concentration and efficient charge transfer for the fabrication of a ppb-level sensing platform for volatile aldehyde gases in vehicles[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(5): 2215–2223.
- [117] SU Y, YU J, LI Y, et al. Versatile bimetallic lanthanide metal-organic frameworks for tunable emission and efficient fluorescence sensing[J]. *Commun Chem*, 2018, 1(1): 1–13.
- [118] GUAN L, JIANG Z, CUI Y, et al. An MOF-based luminescent sensor array for pattern recognition and quantification of metal ions[J]. *Adv Optical Mater*, 2021, 9(9): 2002180.
- [119] XIA T, SONG T, ZHANG G, et al. A terbium metal-organic

- framework for highly selective and sensitive luminescence sensing of Hg^{2+} ions in aqueous solution[J]. *Chem Eur J*, 2016, 22(51): 18429–18434.
- [120] XU X Y, YAN B. Fabrication and application of a ratiometric and colorimetric fluorescent probe for Hg^{2+} based on dual-emissive metal–organic framework hybrids with carbon dots and Eu^{3+} [J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(7): 1543–1549.
- [121] XIA T, ZHU F, JIANG K, et al. A luminescent ratiometric pH sensor based on a nanoscale and biocompatible Eu/Tb-mixed MOF[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(23): 7549–7555.
- [122] LU Y, YAN B A ratiometric fluorescent pH sensor based on nanoscale metal–organic frameworks (MOFs) modified by europium(III) complexes[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(87): 13323–13326.
- [123] ZHAO Y, WAN M Y, BAI J P, et al. pH-modulated luminescence switching in a Eu-MOF: rapid detection of acidic amino acids[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(18): 11127–11133.
- [124] ZHANG X, JIANG K, HE H, et al. A stable lanthanide-functionalized nanoscale metal–organic framework as a fluorescent probe for pH[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2018, 254: 1069–1077.
- [125] XIA T, CUI Y, YANG Y, et al. Highly stable mixed-lanthanide metal–organic frameworks for self-referencing and colorimetric Luminescent pH Sensing[J]. *Chemnanomat*, 2017, 3(1): 51–57.
- [126] YE J W, LIN J M, MO Z W, et al. Mixed-lanthanide porous coordination polymers showing range-tunable ratiometric luminescence for O_2 sensing[J]. *Inorg Chem*, 2017, 56(7): 4238–4243.
- [127] CHEN D M, ZHANG N N, LIU C S, et al. Template-directed synthesis of a luminescent Tb-MOF material for highly selective Fe^{3+} and Al^{3+} ion detection and VOC vapor sensing[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(9): 2311–2317.
- [128] ZHANG X, HU Q, XIA T, et al. Turn-on and ratiometric luminescent sensing of hydrogen sulfide based on metal–organic frameworks[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(47): 32259–32265.
- [129] WENG H, XU X Y, YAN B. Novel multi-component photofunctional nanohybrids for ratio-dependent oxygen sensing[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2017, 502: 8–15.
- [130] QIAO X, MA Z, SI L, et al. Doping metal–organic framework with a series of europium-antenna cations: obviously improved spectral response for O_2 gas via long-range energy roll-back procedure[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2019, 299: 126978.
- [131] DOU Z, YU J, CUI Y, et al. Luminescent metal–organic framework films as highly sensitive and fast-response oxygen sensors[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(15): 5527–5530.
- [132] ZHANG J, YUE D, XIA T, et al. A luminescent metal–organic framework film fabricated on porous Al_2O_3 substrate for sensitive detecting ammonia[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2017, 253: 146–150.
- [133] ZHANG J, LIU F, GAN J, et al. Metal–organic framework film for fluorescence turn-on H_2S gas sensing and anti-counterfeiting patterns[J]. *Sci China Mater*, 2019, 62(10): 1445–1453.
- [134] ZHANG J, XIA T, ZHAO D, et al. *In situ* secondary growth of Eu(III)-organic framework film for fluorescence sensing of sulfur dioxide[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2018, 260: 63–69.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



郑和奇 浙江大学材料科学与工程学院在读博士研究生，主要从事金属-有机框架材料的构筑及其光子学性能研究，包括刺激响应动态发光和聚集诱导发光性能等。



崔元靖 浙江大学材料科学与工程学院教授，博士生导师，国家杰出青年科学基金获得者，浙江大学求是特聘教授。主要从事光子功能金属-有机框架材料研究，在 *Chem. Rev.*、*Chem. Soc. Rev.*、*Nat. Commun.*、*Adv. Mater.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*等刊物发表 SCI 论文 210 多篇，被 SCI 他引 15600 多次，授权国家发明专利 31 项。



钱国栋 浙江大学材料科学与工程学院教授，博士生导师，国家杰出青年科学基金获得者，教育部长江学者特聘教授，浙江大学求是特聘教授，硅材料国家重点实验室主任，浙江省特级专家。长期从事微孔功能晶体材料及其在环境传感检测、气体吸附与分离等领域应用基础研究，相关成果发表在 *Chem. Rev.*、*Adv. Mater.*等重要学术期刊上发表 SCI 论文 400 多篇，被 SCI 他引 30000 余次，多年连续入选科睿唯安“全球高被引科学家”和 Elsevier“中国高被引学者”，以第一完成人分别获国家自然科学基金二等奖和浙江省自然科学一等奖各 1 项。