

金属有机凝胶的应用研究进展

吕福慧¹ 李琛琛^{*1} 李悦^{2,3} 崔琳^{*2} 罗细亮^{*1}

¹(青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042)

²(山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014) ³(东北大学理学院化学系, 沈阳 110819)

摘 要 金属有机凝胶(Metal-organic gels, MOGs)是一类以金属离子和有机配体通过非共价作用桥联形成的凝胶材料。与制备耗时的金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)相比, MOGs 可在温和条件下通过配位自组装、氢键作用、 π - π 堆积和范德华力形成多孔超分子结构,具有制备简单、比表面积大、热稳定性好、结构可调谐及金属位点丰富等优点,在传感和分析检测领域应用广泛,同时在催化、吸附、储能、电致变色器件等领域的应用也具有独特的优势。本文对近年来 MOGs 在上述领域中的研究和应用进展进行了评述,分析了其面临的挑战,并对其未来的发展趋势和应用前景进行了展望。

关键词 金属有机凝胶; 传感; 催化; 应用; 评述

凝胶是一种粘弹性材料,广泛应用于生物医药、光电子学、化妆品和食品等领域。根据溶剂的性质,将分别含有水和有机溶剂的凝胶分为水凝胶和有机凝胶,凝胶的交联固体网络是由聚合物凝胶剂或低分子量凝胶剂(LMWGs)组成的。当凝胶由分子间非共价相互作用(如氢键、疏水相互作用、偶极相互作用、静电相互作用和 π - π 堆积等)驱动时,凝胶被归类为物理凝胶或超分子凝胶^[1-2]。近年来,研究者将金属离子、金属有机复合物和金属纳米颗粒(NPs)引入凝胶网络,利用金属离子和有机配体的非共价作用诱导形成金属有机凝胶(Metal-organic gels, MOGs)。MOGs 结合了金属组分独特的特性(氧化还原、光、电和磁)与有机凝胶剂的特性,具有大的比表面积、可调谐的结构、丰富的金属位点和稳定性好等优点,广泛应用于传感、吸附、催化、污水处理和染料吸附等领域^[3-4]。

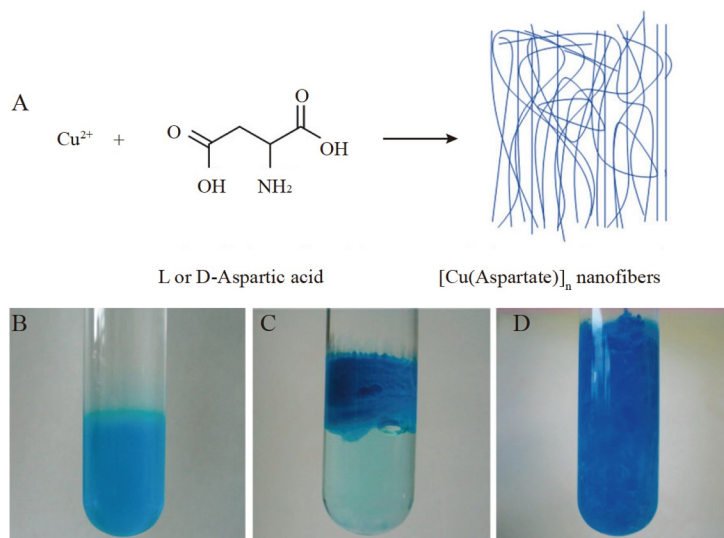
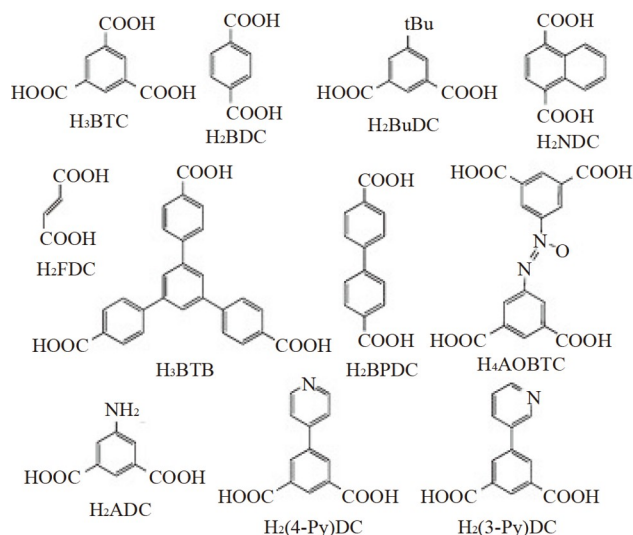
MOGs 合成简单、绿色、反应条件温和,只需在室温下将金属离子和有机配体混合几秒或几分钟即可形成^[5]。目前,MOGs 主要分为两类。第一类是由独立小分子配合物(含胆固醇基团的分子、含卟啉基团的分子、含羧酸、氨基、酰胺基团的分子和含长烷基链基团的分子等)形成的 MOGs。其中,含有氨基酸的分子是重要的低分子量有机凝胶因子,这是因为氨基酸分子间存在强氢键作用,这是形成凝胶的关键因素^[6]。Imaz 等^[7]使用水/有机界面配位聚合制备超长(约 1 cm)的离散手性配位聚合物纳米纤维(图 1)。纳米纤维的直径在 100~200 nm 之间。研究表明,纳米纤维在光收集方面应用效果显著。第二类 MOGs 由配位聚合物形成。当配位聚合物与溶剂发生相分离并使溶剂不能流动时,即形成了配位聚合物凝胶。由配位聚合物形成的凝胶其主要的的作用力为金属-配体之间的配位作用^[8]。Xiang 等^[9]基于 M(III)和二/三羧酸盐,采用多种桥接羧酸刚性配体制备了一系列 Fe(III)和 Cr(III)多孔海绵状 MOGs(图 2),与传统的超分子纤维网状凝胶不同,使用这些刚性配体所得到的纳米结构的配位聚合物具有大的比表面积和大小适中的孔隙,因此这些凝胶在催化、气体吸附等方面具有良好的应用潜力。

MOGs 形状多为纤维网状^[10]、纳米颗粒^[11]、微米花^[12]、纳米片^[13]和海绵状^[14]等。MOGs 中含有的有机配体和金属离子可为活性催化提供更多的空间位点,同时,短程有序的结构使得催化中心即金属离子被固化在凝胶中^[15]。与传统的由共价交联聚合物形成的聚合物凝胶相比,自组装 MOGs 内部的高孔隙率三维网络提供了大的比表面积和大量的吸附位点,使吸附容易、快速和有效^[16]。Zheng 等^[17]通过

2022-06-26 收稿; 2022-09-20 接受

国家自然科学基金项目(Nos. 21605096, 21974080)、山东省泰山学者建设工程项目(No. 20110829)和山东省自然科学基金项目(No. ZR2021QB151)资助。

* E-mail: lichenchen@qust.edu.cn; zpbzcl@126.com; xiliangluo@qust.edu.cn

图1 铜-天冬氨酸(Asp)基纳米纤维的合成示意图^[7]Fig.1 Schematic illustration of synthesis of Cu-aspartic acid (Asp)-based nanofibers^[7]图2 含多羧酸基团的刚性配体分子^[9]Fig.2 Rigid ligand molecules containing polycarboxylic acid groups^[9]

调节升温速率合成了一种新型颗粒状铝基 MOGs, 即 CAU-3-NH₂ 吸附剂, 此吸附剂具有高的比表面积 (1964 m²/g), 对甲苯和己醛的吸收量分别达到 4.50 和 3.85 mmol/g, 在相对较高的湿度条件下, 比常用的商业吸附剂(活性炭、沸石和树脂)和代表性的 MOFs (MIL-101(Cr)、CAU-1 和 ZIF-8) 具有更高的吸附能力。此外, MOGs 是一种优良的传感材料, 其凝胶网络和凝胶系统中的官能团可通过改变配位复合物的构象响应外部物种的引入。MOGs 具有多重刺激响应特性, 当外界刺激作用于 MOGs 时, MOGs 的化学结构、分子构型或聚集模式会根据刺激的类型和强度发生变化, 从而快速有效地对分析物做出响应^[16]。本文主要综述了 MOGs 在催化、吸附、传感等领域的应用, 对其面临的挑战进行了分析, 并对其未来的发展趋势和应用前景进行了展望。

1 MOGs的应用

1.1 MOGs在催化领域的应用

MOGs 具有大表面积、大扩散通道的中孔/大孔和具有催化活性的金属中心, 广泛应用于催化领域。Li 等^[18]利用凝胶状/冷冻干燥技术, 发展了一种简单通用的溶剂模板策略, 通过凝胶状配合冷冻干燥

方法构建了分级多孔 MOF(NENU-9HP-1/V, HP 表示分级孔, 1 为添加 1 mmol 铜源, V 为乙醇的总体积, V=30、60、120 或者 240 mL), 在凝胶状阶段实现了纳米颗粒与微孔的快速成核和互连。随后, 通过挤压冰晶强化合成的中孔, 以实现水结冰过程中的体积膨胀。此方法利用 Cu_3BTC_2 ($\text{H}_3\text{BTC} = 1, 3, 5$ -苯三甲酸) 包裹 $\text{H}_3\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ (PMoV) 作为氧化还原催化剂, 使得 NENU-9HP-1/120 具有大量容易接近的催化位点, 容易实现加速传质, 可作为大型醇氧化的最佳催化剂。以 1-苯乙醇为底物、叔丁基过氧化氢(Tert-butyl hydroperoxide, TBHP)为氧化剂, 100 °C 条件下反应 7 h, 底物的转化率可达到 97%。与没有分级孔的催化剂相比, 分级多孔材料显示出更好的醇氧化催化活性。

MOGs 可作为载体负载纳米材料, 增强纳米材料的负载率, 提高催化性能。银纳米粒子(AgNPs)具有强表面等离子体共振和优异的电学、光学和催化性能, 在传感和生物医学领域应用广泛^[19]。Cheng 等^[20]合成了一种 Ag(I)-AMTD (Ag(I)-2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole) MOGs, 可用于原位生长 AgNPs, 用于制备 AgNPs@Ag(I)-AMTD (Ag nanoparticles@Ag(I)-AMTD) 复合材料。以此复合材料作为催化剂, 催化硼氢化钠还原对硝基苯酚(4-Nitrophenol, 4-NP)制备对氨基苯酚(4-Aminophenol, 4-AP)。AgNPs@Ag(I)-AMTD 对硝基芳烃化合物具有较高的催化还原性能, 可循环和重复使用 5 次, 4-NP 被还原为 4-AP 的转化率为 85%。由于 Ag(I)-AMTD 金属有机凝胶具有很强的吸附能力, 硼氢化钠和 4-NP 可快速吸附在凝胶表面, AgNPs 可将电子从供体硼氢化钠传递到受体 4-NP, 促进 4-NP 还原为 4-AP。当电子从硼氢化钠转移到 AgNPs 后, 由硼氢化钠衍生的氢原子攻击 4-NP 分子进行还原得到 4-AP (图 3)。高的催化活性源于 Ag(I)-AMTD 金属有机凝胶和 AgNPs 的协同效应, 即 Ag(I)-AMTD 金属有机凝胶的高吸附力和 AgNPs 的电子转移能力。

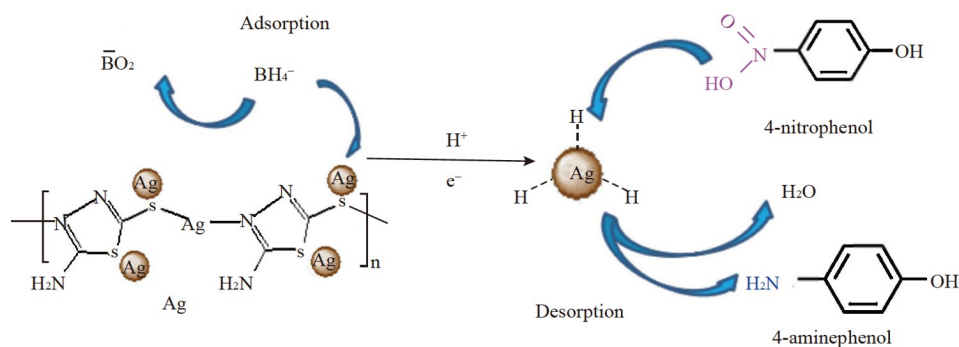


图3 AgNPs@Ag(I)-AMTD 催化 4-硝基苯酚还原为 4-氨基苯酚的机理^[20]

Fig.3 Mechanism of reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol catalyzed by silver nanoparticles@Ag(I)-2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (AgNPs@Ag(I)-AMTD)^[20]

有机染料污染物是工业污水中常见的污染物之一。可见光驱动光催化降解有机染料作为一种环境友好、成本低廉的技术^[21-22], 被广泛关注和研究。MOGs 具有低密度、高比表面积、大孔径分布等优良特性, 与多金属氧酸盐结合可显著提高常见有机染料的吸附性能, 促进氧化降解, 因而常用于光催化降解染料。Zhou 等^[23]将光催化活性的 PMA($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)浸渍到 MOGs 中, 成功地制备了复合材料 PMA@MOG-Cr, 并用于降解有机污染物, 显示出高光催化活性和稳定性。PMA@MOG-Cr 对甲基蓝(Methyl blue, MB)、罗丹明 B(Rhodamine B, RhB)和甲基橙(Methylene orange, MO)等染料具有优异的光降解效率, 在可见光照射下, MO 染料可在 120 min 内完成脱色, 近 97% 的 MB 染料和 99% 的 RhB 染料在 60 min 内被降解。PMA 的引入显著提高了 MOG-Cr 的光吸收性能, 由 PMA@MOG-Cr 的能带结构示意图(图 4)可见, 由于 PMA 的导带(Conduction band, CB)底部和价带(Valence band, VB)顶部都高于 MOG-Cr, 在可见光照射下激发 PMA 和 MOG-Cr 产生光致电子-空穴对。MOG-Cr 中的光生电子流入 PMA 的 CB。同时, 由于 PMA 的 VB 位置比 MOG-Cr 的位置低, PMA 的 VB 中的空穴向 MOG-Cr 迁移。当电子和空穴分离时, 电子可迁移到表面, 并与界面上的氧气反应生成具有氧化作用的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 超氧自由基(一种光催化降解有机物污染的有效活性物质)。此外, H_2O_2 的作用是通过分解生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基。由于异丙醇($\cdot\text{OH}$ 清除剂)和草酸铵(h^+ 清除剂)削弱了亚甲基橙的降解, 所以 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 也参与了光降解过程。因此, 光致电子-

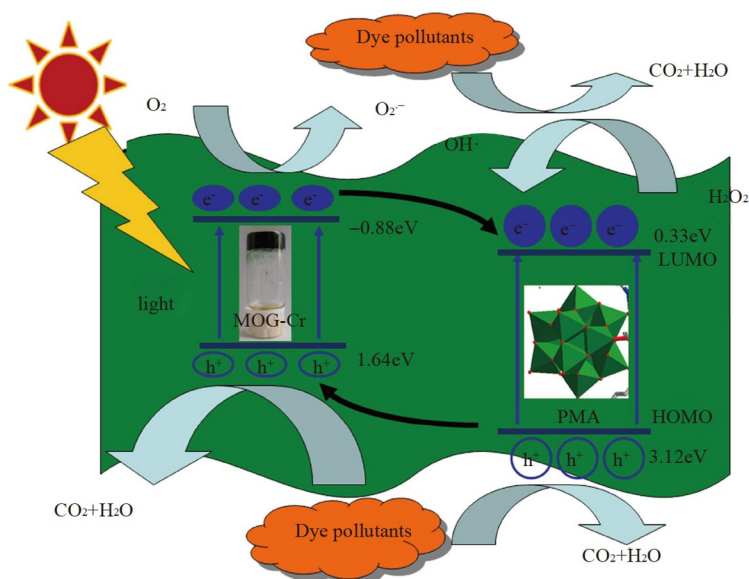


图4 Xe灯可见光照射下PMA@MOG-Cr的反应机理示意图(420 nm 紫外截止滤光片)^[23], e^- 表示光致电子, h^+ 表示空穴, HOMO表示最高占有分子轨道或价带边电位, LOMO表示最低空轨道或导带边电位
Fig.4 Schematic of reaction mechanism of $H_3PMo_{12}O_{40}@MOG-Cr$ (PMA@MOG-Cr) under visible light irradiation of Xe lamp (420 nm UV-cutoff)^[23], e^- represents photoinduced electrons, h^+ represents holes, HOMO represents the highest occupied molecular orbital or valence band edge potentials, and LOMO represents the lowest unoccupied molecular orbital or conduction band edge potentials

空穴对的高电荷分离效率和对阳光的高效利用是PMA@MOG-Cr具有优异的光再生能力的原因。另外,在可见光照射下光催化反应后PMA@MOG-Cr的结构保持不变,表明PMA@MOG-Cr具有可回收性和重复使用性。PMA@MOG-Cr作为一种新的光敏剂候选物,应用于环境污染治理。

1.2 MOGs用于离子去除及吸附

环境和生物体中的重金属离子污染仍然是一个全球性问题,MOGs及由MOGs形成的复合材料通常由凝胶剂和一些重金属离子(如Cd(II)和Pb(II))形成,可为重金属离子污染物的捕获和去除提供方法。Yao等^[24]在乙醇溶液中,以 $Ba(OAc)_2$ 、 $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ 和 $Pb(NO_3)_2$ 为原料,羧基官能化苯并咪唑衍生物(G17)为简单配体,制备了3种多响应性超分子金属有机凝胶,分别命名为MOG-1、MOG-2和MOG-3。MOGs对某些阴离子反应较快,通过破坏金属离子与G17的配位,从凝胶转变为溶胶。其中,MOG-1对 K_2CrO_4 的变化表现出良好的刺激响应,MOG-2和MOG-3对 Na_2S 的响应迅速,分别生成铬酸钡、硫化镉和硫化铅沉淀。Gao等^[25]将 Fe^{3+} 分别与丙二酸(Propanedioic acid, H_2PA)、琥珀酸(Succinic acid, H_2SA)、戊二酸(Glutaric acid, H_2GA)和富马酸(Fumaric acid, H_2FA)在乙醇中直接凝胶化,得到了一系列MOGs,分别是 H_2PA -MOGs、 H_2SA -MOGs、 H_2GA -MOGs和 H_2FA -MOGs。这些MOGs具有自我修复能力和良好的导电性,可高效去除水中的砷。其中, H_2FA -MOGs具有大吸附容量和高吸附速率,可作为一种良好的除砷吸附剂,用于污水处理。

MOGs具有热稳定性高、内表面积大和理想的多孔结构等特性,可作为制备多孔碳的理想模板和牺牲剂^[26-27]。高效海水淡化技术的发展对满足日益增长的清洁水需求至关重要,电容去离子(Capacitive deionization, CDI)有望用于海水淡化。Wang等^[28]设计了一种简易方法用于MOGs合成多孔碳,选择由1,3,5-苯三羧酸盐(1,3,5-Benzene tricarboxylate, BTC)和 Al^{3+} 组装而成的Al-BTC MOG,直接煅烧得到多孔碳(图5)。前体Al-BTC MOG在不同温度(600、800和1000 °C)下煅烧,获得相应煅烧产物,分别命名为PC600、PC800和PC1000。所获得的多孔碳具有规则的孔隙和开放的通道,适合离子的进入,具有优异的CDI性能。其中,PC800对NaCl表现出显著的去除能力(在500 mg/L NaCl溶液中的除盐能力为25.16 mg/g),这归功于其独特的结构性能。PC800的孔体积为0.621 cm^3/g ,孔径分布主要集中在0.55、1.18和1.42 nm处,远大于 Na^+ (0.358 nm)和 Cl^- (0.332 nm)的水合离子尺寸,适合水合离子在孔内的容

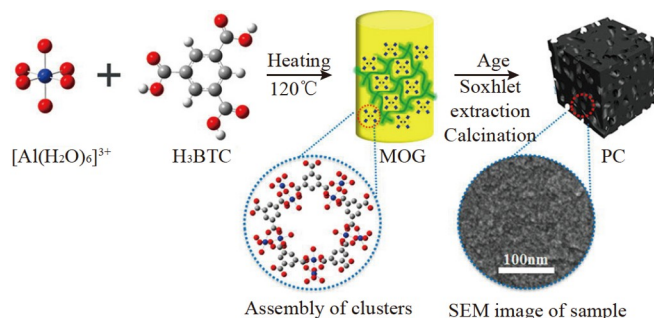


图5 煅烧铝基 1,3,5-苯三羧酸盐(Al-BTC)凝胶构建多孔碳的示意图^[28]

Fig.5 Schematic illustration for preparation of porous carbon from MOGs by calcining aluminum-1,3,5-benzene tricarboxylate (Al-BTC) MOGs^[28]

纳。此外, PC800 的 BET 比表面积为 $1587 \text{ m}^2/\text{g}$, 比 Al-PCP 模板碳的表面积高, 与 MIL-100(Al)模板碳的表面积相当。PC800 的大比表面积和大孔体积为盐离子的大量积累、快速扩散和渗透提供了许多多孔通道。为了评价 PC800 电极的循环性能, 在 1.4 V 的电吸附和 0 V 的解吸之间进行了 15 次再生循环。解吸过程中溶液的电导率可恢复到初始值, 没有观察到溶液电导率明显下降, 这表明 PC800 电极在连续的电吸附-解吸循环中具有良好的稳定性。

1.3 MOGs在分析传感领域的应用

1.3.1 化学发光传感

化学发光检测具有不需要光源、操作简单、成本低、线性范围宽和灵敏度高优点^[29-30], 在化学和生物分析领域引起了广泛的关注。近年来, MOGs 材料因含有催化作用的金属离子, 可作为一种新型催化剂用于增强化学发光, 并显示出优异的催化活性。

Zhang 等^[31]开发了氨苄青霉素(Ampicillin, AMP)-金属 Fe^{3+} -有机凝胶- H_2O_2 (AMP-MOGs(Fe)- H_2O_2)自催化化学发光体系, 用于金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的化学发光检测。MOGs(Fe)由配体 PDA(1, 10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid)与 Fe^{3+} 配位得到, 自身具有较弱的化学发光。AMP-MOGs(Fe)可在 H_2O_2 存在下, 产生较强的化学发光信号。为了验证 AMP-MOGs(Fe)- H_2O_2 化学发光系统的可行性, 将其用于建立检测细菌的夹心化学发光策略。此策略将标记有 AMP 的磁珠(Magnetic beads labeled with AMP, MB@AMP)作为捕获单元, 抗体标记的 MOG(Fe)(Antibody@MOGs(Fe))作为识别和催化单元, *S. aureus* 为模型目标。AMP 是一种 β -内酰胺类抗生素, 通过 β -内酰胺与青霉素结合蛋白(Penicillin binding proteins, PBPs)的共价相互作用与 *S. aureus* 的细胞壁结合, 形成 MB@AMP 捕获金黄色葡萄球菌(MB@AMP-*S. aureus*)。加入 Antibody@MOGs(Fe)实现了对 *S. aureus* 的识别, 形成了一种夹心复合物 MB@AMP-*S. aureus*-antibody@MOGs(Fe)。在背景噪声接近于零的情况下, 对 *S. aureus* 的检出限为 31 CFU/mL 。该方法具有良好的选择性, 可区分 *S. aureus* 与其它细菌。

He 等^[13]以 Fe^{3+} 为中心离子、1, 10-二氮杂菲-2, 9-二羧酸为配体, 在室温下合成了含铁的金属有机凝胶, 通过冷冻干燥策略合成了新型含铁金属有机干凝胶(Fe(III)-based metal-organic xerogels, Fe-MOXs), 所制备的 Fe-MOXs 催化剂无需额外氧化剂(如 H_2O_2)即可展现优异的催化鲁米诺化学发光的性能。另外, 由于多巴胺(Dopamine, DA)很容易与活性氧自由基反应, 从而抑制鲁米诺-Fe-MOXs 体系中鲁米诺的氧化过程, 减弱 Fe-MOXs 催化的鲁米诺化学发光, 可用于多巴胺的灵敏检测(图 6)。该方法检测人尿中多巴胺的线性范围为 $0.05\sim0.60 \mu\text{mol/L}$, 检出限为 20.4 nmol/L , 具有良好的选择性。

1.3.2 荧光传感

近年来, 荧光化学传感器因其快速、方便和分析灵敏度高而备受关注。MOGs 制备方法简单, 具有多种刺激响应特性, 可快速有效地响应分析物, 是一种优良的传感材料。发光 MOGs 作为一种新型传感材料, 近年来在阴离子的传感方面得到广泛应用^[32]。

Yuan 等^[32]以 Tb^{3+} 为中心金属离子, 以 4-[2,2':6',2'-三联吡啶]-4'-苯甲酸(4-[2',2':6',2'-terpyridine]-4'-ylbenzoic acid, Hcptpy)为配体, 在室温条件下合成了一种具有优良光致发光性能的含 Tb 金属有机凝胶

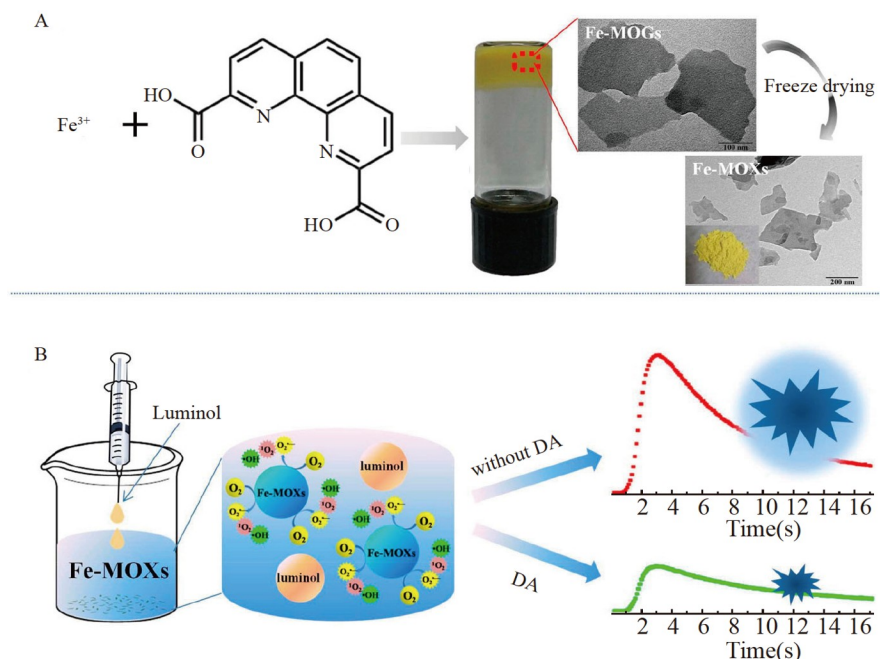


图6 (A) Fe-MOXs 的制备; (B) Fe-MOXs 用于鲁米诺化学发光检测多巴胺(DA)^[13]

Fig.6 (A) Preparation of Fe-MOGs; (B) Chemiluminescence detection of dopamine (DA) with Fe-MOXs^[13]

(Tb-containing metal-organic gel, Tb-MOG), 该 Tb-MOG 对热、酸、碱具有高稳定性。基于 Tb^{3+} 和 NO_2^- 之间的能量转移, NO_2^- 可诱导 Tb-MOG 发生特异性荧光猝灭 (图 7)。通过简单地将 NO_2^- 与 Tb-MOG 混合, 建立了一种检测亚硝酸盐的化学传感器。此传感器在 551 nm 处的发射峰强度与亚硝酸盐浓度 (5.00~350 $\mu\text{mol/L}$) 的对数呈良好的线性关系, 检出限为 3.72 $\mu\text{mol/L}$ 。

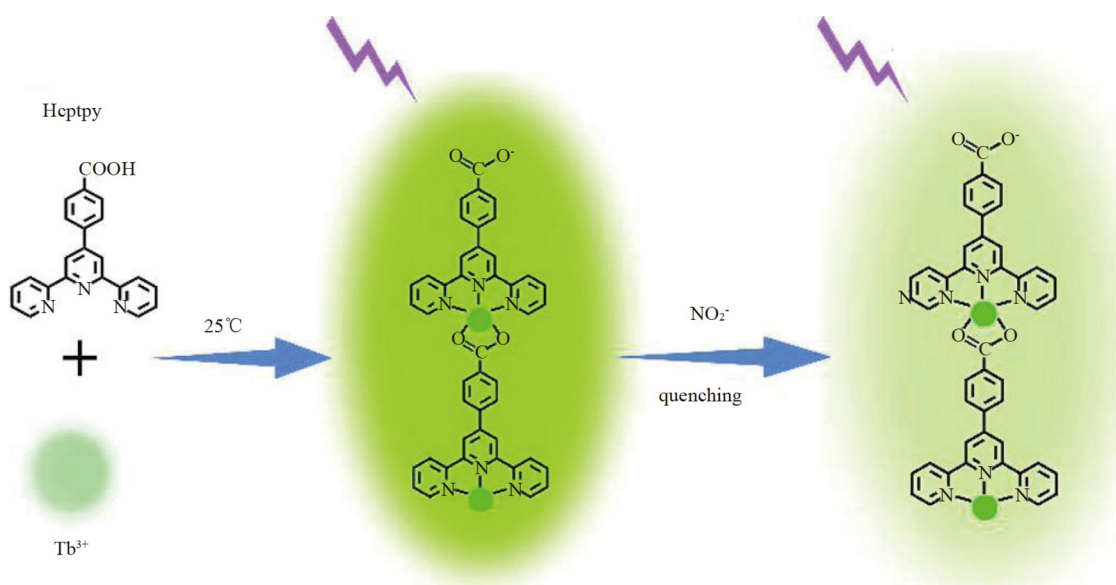


图7 Tb-MOG 的制备和通过荧光猝灭反应识别 NO_2^- 示意图^[32]

Fig.7 Schematic illustration of preparation of Tb-MOG and recognition of NO_2^- through fluorescence quenching^[32]

镧系金属-有机凝胶(Ln-MOGs)具有强发光特性,可作为检测有机胺的荧光探针。Gu 等^[33]报道了一种由 Tb^{3+} 和 3,5-二(2',4'-二羧基苯基)苯甲酸(3,5-Di(2',4'-dicarboxyphenyl)benzoic acid, DPBA)配体构建的发光 Tb-MOG, 可选择性地检测水溶液和蒸气状态下的有机胺。有机胺通过荧光共振能量转移猝灭 Tb-MOG 的荧光, 可用于水溶液中低浓度有机胺的灵敏检测。该方法对水溶液中乙二胺、三乙醇胺、二异丙醇胺和硝酸铵的检出限分别为 0.23、0.27、0.26 和 0.43 mg/L; Tb-MOG 试纸检测有机胺蒸气中乙二

胺、三乙醇胺、二异丙醇胺的检出限分别为 0.98、1.06 和 1.17 mg/L, 略高于水溶液中的检出限。该试纸可用醋酸蒸气活化再生, 5 次循环后仍能保持良好的检测效果。

Zhao 等^[34]在室温下将桥联配体 2,4,6-三(4-羧基苯基)-1,3,5-三嗪(H_3TATAB)与铜(II)和钴(II)离子混合, 制备了具有类过氧化物酶活性的 Cu_x/Co_y 双金属有机凝胶(Cu_x/Co_y -MOG)。由于 $Co(III)/Co(II)$ 和 $Cu(II)/Cu(I)$ 之间发生了协同氧化还原循环, 加速了界面电子转移和羟基自由基的生成。不发荧光的对二苯甲酸(Terephthalic acid, TPA)可被 $\cdot OH$ 氧化生成具有发射荧光的产物 2-羟基对苯二甲酸(2-Hydroxyterephthalic acid, TAOH)。 Cu_x/Co_y -MOG 中的 $Cu(II)$ 是主要的催化活性中心, Cu/Co -MOGs 的催化活性主要依赖于 Cu/Co 比例。将 Cu/Co 比例可变(1:0~0:1, 同时保持总浓度为 0.046 mol/L)的混合金属离子溶液与等体积的 H_3TATAB (0.046 mol/L) 简单混合, 得到一系列 Cu_x/Co_y -MOG。实验发现, $Cu_{0.5}/Co_{0.5}$ 具有最佳类过氧化物酶活性。该方法检测 H_2O_2 的线性范围为 1.0~10 $\mu mol/L$, 检出限约为 81 nmol/L。该方法还可用于检测葡萄糖, 线性范围为 0.5~120 $\mu mol/L$, 检出限为 0.33 $\mu mol/L$ 。

1.3.3 电化学发光传感

电致化学发光(Electrochemiluminescence, ECL)又称电化学发光, 是在电极表面产生的物质经过放能电子转移反应, 形成激发态的发光过程^[35-37]。根据发光体的不同, ECL 体系可分为无机体系(钌配合物和铽配合物)、有机体系(蒽、芴和鲁米诺及其衍生物)和纳米材料体系(量子点、贵金属团簇和碳纳米材料)。MOGs 具有多孔结构、大比表面积、易合成和高负载能力的特点, 不同的发光体可作为配体或者包覆于 MOGs 中制备 ECL 传感探针, 用于构建电化学发光传感平台^[38-40]。

Zhang 等^[41]分别以 MOG 和 MOF 为电极基质和纳米探针, 构建了超灵敏电化学发光传感器。类石墨氮化碳(Graphite-like carbon nitride, $g-C_3N_4$)首先原位负载在锆基金属有机凝胶中, 随后金纳米粒子组装在 $g-C_3N_4@Zr$ -MOG 中得到 $AuNPs@g-C_3N_4@Zr$ -MOG。其中, Zr -MOG 中三维发色团的交联性促进了 $g-C_3N_4$ 单元激发态之间的电荷迁移和重组, $AuNPs$ 的组装大大提高了电荷转移的渗透性, 从而表现出高效的固态 ECL。将含有脱嘌呤/脱嘧啶(AP)位点的 DNA 修饰在 Fe -MIL-88 MOFs 上作为纳米探针, 基于 $AuNPs@g-C_3N_4@Zr$ -MOG 与 Fe -MIL-88 MOFs 之间的双重猝灭效应, 该传感器可用于检测寨卡病毒(Zika virus, ZIKV)核糖核酸, 检测范围为 0.3 nmol/L~3 $\mu mol/L$, 检出限为 100 pmol/L。Wang 等^[42]以 4'-(4-羧基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶(4'-(4-carboxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine, Hcptpy)和三(4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶基)二氯化钌(II) ($Tris(4,4'$ -dicarboxylic acid-2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) dichloride, $Ru(dcbpy)_3^{2+}$) 作为配体, Tb^{3+} 作为配位中心原子, 通过简单的一步室温混合策略合成了一种新的基于镧系元素的发光分子团簇(Tb - Ru -MOG)(图 8)。 Tb - Ru -MOG 具有更强的 ECL 发射、更好的稳定性和更窄的电位扫描范围(0.00~0.85 V)。与 $Ru(dcbpy)_3^{2+}$ 相比, Tb - Ru -MOG 的最大 ECL 发射波长(679 nm)红移了 33 nm。另外,

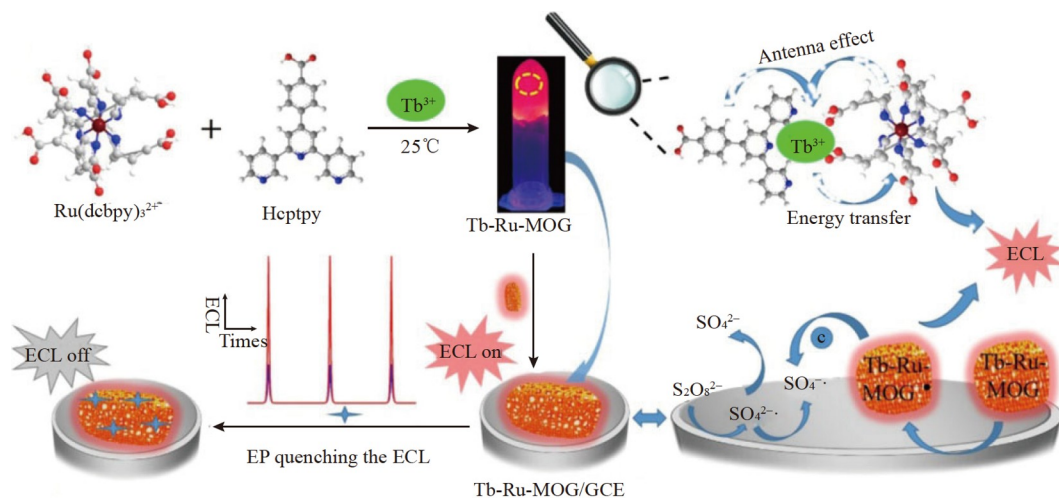


图8 用于检测肾上腺素的发光分子团簇 Tb - Ru -MOG 的合成过程及 ECL 机理^[42]

Fig.8 Synthesis process and electrochemiluminescence (ECL) mechanism of Tb - Ru -MOG for detection of epinephrine^[42]

在连续扫描 8000 s 后, Tb-Ru-MOG 的 ECL 强度仅降低了 2.0%, 在室温下储存 3 个月后, ECL 强度仅降低了 0.1%。推测其原因如下: (1) Tb-Ru-MOG 具有一定的粘度, 可紧紧地附着在电极表面, 在测试过程中不会脱落; (2) 过硫酸盐($S_2O_8^{2-}$)在 Tb-Ru-MOG 多孔骨架中均匀分散, 可连续为 ECL 反应提供共反应物; (3) Tb^{3+} 具有高量子产率, 窄而稳定的发射峰, 长发光寿命等独特的光学性质。在该系统中, Hcpty 和 $Ru(dcbpy)_3^{2+}$ 均可作为 Tb^{3+} 的敏化天线, 因此系统中存在双天线效应。此外, 能量可从 Tb^{3+} 转移到 Ru^{2+} 。因此, Tb-Ru-MOG 的 ECL 发射增强, 产生强烈玫瑰红荧光。该传感器可用于检测肾上腺素, 线性范围为 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L, 检出限为 5.2×10^{-11} mol/L。

金属有机凝胶是一种具有稳定性高、发光性能好和合成容易等特点的新型软材料, 在生物医学研究和疾病诊断中具有潜在的应用价值。Cui 等^[43]采用 Ag-MOG 作为发光体, 过硫酸钾作为共反应剂, 设计了一种基于主客体相互作用的生物传感器, 用于 M.SssI 甲基转移酶(M.SssI methyltransferase, M.SssI MTase)的检测(图 9)。含有特异性识别序列 5'-CCGG-3'的两个互补的单链脱氧核糖核酸(Single-stranded DNAs, ssDNAs), 即生物素化的 DNA-1 和 Fc 标记的 DNA-2, 可形成双链脱氧核糖核酸(Double-stranded DNA, dsDNA)探针。当 M.SssI MTase 不存在时, dsDNA 探针被限制性内切酶 HpaII 消化, 导致 Fc 从磁珠(Magnetic beads, MBs)上释放。Fc 是一种具有高效猝灭效率的氧化还原分子。 β -CD 可通过主-客体相互作用特异性识别释放的 Fc, 使其连接到电极表面, 猝灭 Ag-MOG 的 ECL 信号。当 M.SssI MTase 存在时, 可形成完全甲基化的 dsDNA, 不被 HpaII 裂解, Fc 保留在 MB 表面, Ag-MOG 产生较强的 ECL 信号。该生物传感器可特异性检测人血清中的 M.SssI MTase, 线性范围为 0.05~100 U/mL, 检出限为 3.5×10^{-3} U/mL。通过简单地改变识别序列, 该生物传感器可应用于检测其它 DNA 甲基转移酶和 DNA 修饰酶。

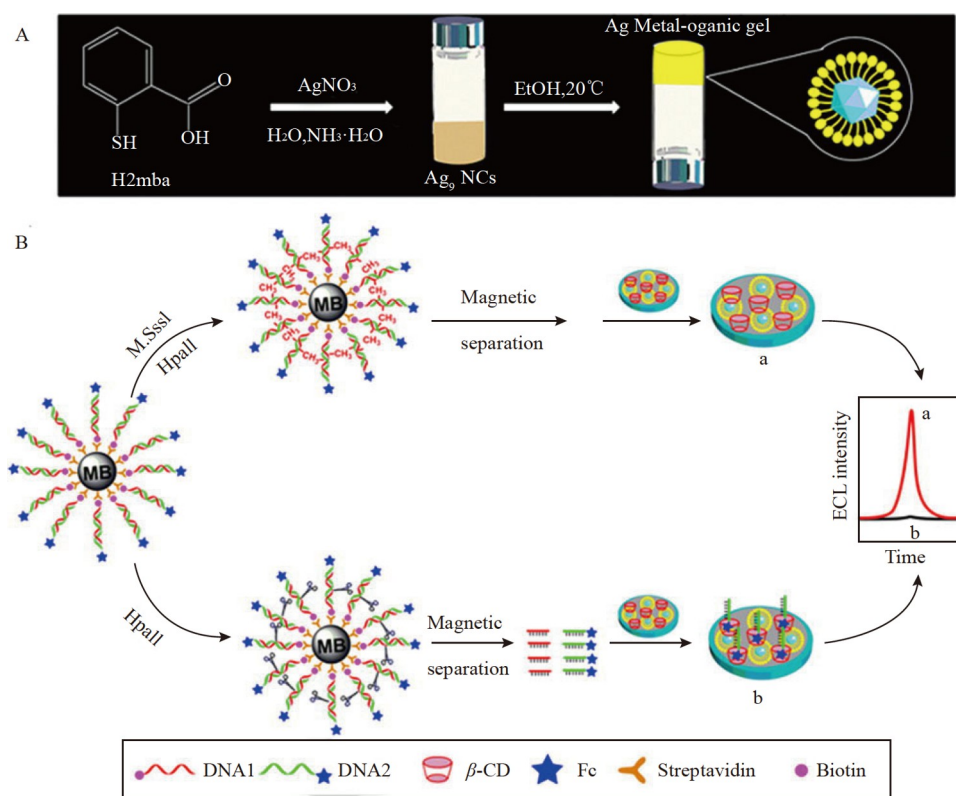


图9 (A) Ag-MOG 合成示意图; (B) 基于 Ag-MOG 的 ECL 生物传感器检测 M.SssI 甲基转移酶(M.SssI MTase)活性的示意图^[43]

Fig.9 (A) Schematic diagram of synthesis of Ag-MOG; (B) Detection of M.SssI methyltransferase (M.SssI MTase) activity by Ag-MOG-based ECL biosensor^[43]

1.3.4 比色传感

纳米酶具有纳米结构和模拟酶活性, 具有活性可调、可量产、强度高、成本低和可循环利用等特点^[44-47]。MOGs 可用于纳米酶的设计和合成, 其煅烧产物也可作为纳米酶用于比色传感分析。Wu 等^[48]

将铜基 MOGs 的前驱体经过热分解合成了高比表面积纳米氧化铜(CuO nanoparticles, CuO-NPs),用于检测葡萄糖(图 10A)。合成的 CuO-NPs 具有比表面积高、多孔性和丰富的暴露金属活性位点等特点,以及较高的电催化活性和类过氧化物酶催化活性。该传感器检测葡萄糖的线性范围为 5~600 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 0.59 $\mu\text{mol/L}$ 。Cu-TMB- H_2O_2 系统还可作为比色分析平台(图 10B),用于检测胆固醇,线性范围为 1~15 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 0.43 $\mu\text{mol/L}$ 。该传感器具有较好的选择性,可用于检测血清样品中的胆固醇。

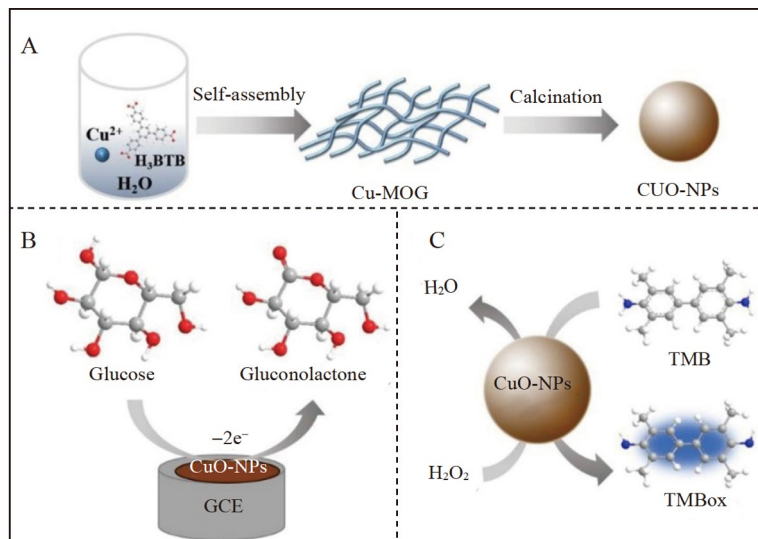


图10 (A)氧化铜纳米粒子的制备;(B)氧化铜纳米粒子对葡萄糖的电催化氧化;(C)氧化铜纳米粒子在四甲基联苯胺-硫酸体系中的模拟酶催化活性研究^[48]

Fig.10 (A) Fabrication of CuO nanoparticles (CuO-NPs); (B) Electrocatalytic activity of CuO-NPs for glucose oxidation; (C) Enzyme-mimicking activities of CuO-NPs in tetramethylbenzidine-sulfuric acid system^[48]

1.3.5 表面增强拉曼传感

表面增强拉曼散射(Surface enhanced Raman scattering, SERS)具有高灵敏度、高特异性、窄线宽和多路无损检测能力的特点,基于 SERS 的传感是监测纳米结构表面附近目标分析物的最有效的方法之一。在 MOGs 参与的 SERS 传感过程中,MOGs 中的金属离子常与待测的金属离子发生相互作用而产生 SERS 信号。目前,重金属汞离子(Hg^{2+})对水体的污染问题备受关注, Hg^{2+} 经过食物链的生物放大作用进入人体,在脑、肝和其它器官中积累,引起慢性中毒,损害肾、胃和肠道,进一步引起神经紊乱,甚至会导致死亡,因此亟需建立简单、特异性检测 Hg^{2+} 的方法。基于 Hg^{2+} 与 SERS 标记物或 SERS 活性金属纳米结构的相互作用,SERS 方法^[49-50]可超灵敏检测 Hg^{2+} 。Cheng 等^[51]制备了 $\text{AgNPs}@ \text{Ag(I)-AMTD}$ (2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole, AMTD) 纳米复合材料,作为检测 Hg^{2+} 的 SERS 探针,用于检测溶液中的 Hg^{2+} 。该传感器具有良好的选择性和较高的灵敏度,线性检测范围为 $5.0 \times 10^{-7} \sim 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,检出限为 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。另外,该凝胶纳米复合材料可作为废水中 Hg^{2+} 的清除剂。 Hg^{2+} 滴到凝胶表面后,在凝胶中慢慢形成淡黄色层,3 d 后,黄色层沉积到底部。将凝胶切割,使两层分离,黄色层加入 Na_2S ,经过滤除去形成的 HgS 黑色沉淀后再加入 AgNO_3 ,白色层只加入 AgNO_3 ,从而实现该凝胶纳米复合材料的再生,使该凝胶纳米复合材料至少可再生重复使用 5 次。

1.4 其它应用

MOGs 也被广泛应用于储能、电致变色器件等领域。Xia 等^[52]将硝酸铝和 1,3,5-苯三羧酸在乙醇溶液中混合,在密封的特氟隆容器中于 120 $^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h 后,得到淡黄色的湿凝胶,分别在空气和超临界 CO_2 中干燥,得到干凝胶 MOXs 和气凝胶 MOAs。将两种凝胶碳化,构建目标多孔碳产物(MOX-C 和 MOA-C)。与基准多孔材料(PCN-12: 3.05%; TiC-CDC: 3.0%; AC-900: 2.7%)相比^[53-55],MOX-C 具有更高的储氢容量(2.98%)。MOA-C 具有独特的高比表面积、大孔容和多孔的三维结构,可用于制备锂硫电池。

电致变色(Electrochromic, EC)是指在外加电场作用下,材料或器件的光学性质能够发生可逆性改

变。电致变色器件广泛应用于建筑节能窗^[56]、防眩光后视镜^[57]、柔性显示器^[58]和伪装器件^[59]等。在电致变色设备中,电解质层作为离子储存不可缺少的组成部分尤为重要。基于凝胶态或固态的金属有机骨架(MOF)电解质,由于其多孔结构中具有可设计的金属中心/配体、高比表面积和可调的离子扩散通道等特点,已成为构建高性能凝胶/固态电解质的新型主体,可用于制备电致变色器件^[60]。Bai 等^[60]将 2-甲基咪唑引入到 MOF 纳米晶体中以填充 MOF 纳米晶体中的微孔,有效地抑制了 MOF 纳米晶体的强光学散射,制备了基于 MOF 的透明凝胶电解质(MOF-based gel electrolyte, MGE)。采用 MGEs 分别组装了基于 WO₃ 的刚性准固态电子器件和基于聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)的柔性准固态电子器件,在光学性能对比、转换速度和着色效率等方面都表现出良好的电致变色性能。

2 总结与展望

近年来,MOGs 的设计合成及其性质研究取得了较大进展,已逐渐成为配位化学研究领域新的热点,在催化、吸附、储能、电致变色器件以及化学发光、荧光、电致化学发光、比色和拉曼传感等分析领域得到了广泛应用。MOGs 的合成与分析应用研究还需更加深入,后续研究应该聚焦于以下方面:(1)探索由多齿配体以及过渡金属所形成的 MOGs,研究其电化学发光特性,揭示其电化学发光机理,应用于传感器的构建和分析物的检测;(2)探索将 MOGs 与其它材料(如碳纳米管、上转换纳米材料等)结合构建复合材料。复合材料稳定性高,对底物的吸附能力增强,并且 MOGs 与纳米材料之间存在协同作用,可显著提高纳米材料的活性。此外,扩展复合材料的种类也是 MOGs 研究的方向;(3)MOGs 具有易于合成、比表面积大、多孔性、稳定性和金属分散性高等优良特性,可用于模拟酶的设计和合成,从而提高模拟酶的催化活性,拓展 MOGs 在生化分析中的应用研究;(4)利用 MOGs 为前驱体合成纳米级别的材料(如 MOF 纳米晶、金属氧化物纳米颗粒等),增强纳米材料的负载率,提高催化性能,探索其在癌症诊疗中的应用;(5)MOGs 独特的多孔结构为客体摄取提供了一个平台,如结合刺激响应行为,有望产生更高效、更智能的主-客体系统,允许可逆地摄取和释放客体。大量研究表明,结合 MOGs 和催化活性中心可产生新的催化性能,但是目前只报道了少数基于 MOGs 的高效催化体系。考虑到可用于合成的 MOGs 的范围和 MOGs 独特的刺激响应性能,可以预见,MOGs 研究将向着高活性和选择性的“智能”催化剂方向发展。

References

- [1] SUTAR P, MAJI T K. *Dalton Trans.*, 2020, 49(23): 7658-7672.
- [2] YU X, CHEN L, ZHANG M, YI T. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(15): 5346-5371.
- [3] LI Y, GUO M X, HE L, HUANG C Z, LI Y F. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7(5): 5292-5299.
- [4] LIN Q, LU T T, ZHU X, WEI T B, LI H, ZHANG Y M. *Chem. Sci.*, 2016, 7(8): 5341-5346.
- [5] HE L, JIANG Z W, LI W, LI C M, HUANG C Z, LI Y F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(34): 28868-28876.
- [6] ZHANG J, SU C Y. *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257(7-8): 1373-1408.
- [7] IMAZ I, RUBIO-MARTÍNEZ M, SALETRA W J, AMABILINO D B, MASPOCH D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(51): 18222-18223.
- [8] LUISI B S, ROWLAND K D, MOULTON B. *Chem. Commun.*, 2007, 43(27): 2802-2804.
- [9] XIANG S, LI L, ZHANG J, TAN X, CUI H, SHI J, HU Y, CHEN L, SU C Y, JAMES S L. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(5): 1862-1867.
- [10] PENG Z W, YUAN D, JIANG Z W, LI Y F. *Electrochim. Acta*, 2017, 238: 1-8.
- [11] HOSSEINI-MONFARED H, NÄTHER C, WINKLER H, JANIÁK C. *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 391: 75-82.
- [12] SUI J, WANG L, ZHAO W, HAO J. *Chem. Commun.*, 2016, 52(43): 6993-6996.
- [13] HE L, PENG Z W, JIANG Z W, TANG X Q, HUANG C Z, LI Y F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(37): 31834-31840.
- [14] WEI S C, PAN M, LI K, WANG S, ZHANG J, SU C Y. *Adv. Mater.*, 2014, 26(13): 2072-2077.
- [15] ZHANG J, WANG X, HE L, CHEN L, SU C Y, JAMES S L. *New J. Chem.*, 2009, 33(5): 1070-1075.
- [16] SUTAR P, MAJI T K. *Chem. Commun.*, 2016, 52(52): 8055-8074.
- [17] ZHENG X, ZHANG H, REHMAN S, ZHANG P. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 411: 125057.

- [18] LI X H, LIU Y W, LIU S M, WANG S, XU L, ZHANG Z, LUO F, LU Y, LIU S X. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(11): 4678-4685.
- [19] NGE T T, NOGI M, SUGANUMA K. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(34): 5235-5243.
- [20] CHENG Y, SUN F F, FENG Q C, ZHAO Q, ZHOU Y H. *Colloid Surf., A*, 2017, 522: 43-50.
- [21] XU X, RANDORN C, EFSTATHIOU P, IRVINE J T S. *Nat. Mater.*, 2012, 11(7): 595-598.
- [22] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, GEORGIADIS J G, MARÍÑAS B J, MAYES A M. *Nature*, 2008, 452(7185): 301-310.
- [23] ZHOU X, JI Y, CAO J, XIN Z. *Appl. Organometal Chem.*, 2018, 32(3): e4206.
- [24] YAO H, YOU X, LIN Q, WU H, WEI T, ZHANG Y. *Chin. J. Chem.*, 2014, 32(7): 607-612.
- [25] GAO Z, SUI J, XIE X, LI X, SONG S, ZHANG H, HU Y, HONG Y, WANG X, CUI J, HAO J. *AIChE J.*, 2018, 64(10): 3719-3727.
- [26] LIU Y R, HE L, ZHANG J, WANG X, SU C Y. *Chem. Mater.*, 2009, 21(3): 557-563.
- [27] LI L, XIANG S, CAO S, ZHANG J, OUYANG G, CHEN L, SU C Y. *Nat. Commun.*, 2013, 4: 1774.
- [28] WANG Z, YAN T T, CHEN G R, SHI L Y, ZHANG D S. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, 5(12): 11637-11644.
- [29] KARABACHEVSKY A, MOSAYYEBI A, KAVOKIN A V. *Light Sci. Appl.*, 2016, 5(11): e16164.
- [30] HAI Z, LI J, WU J, XU J, LIANG G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(3): 1041-1044.
- [31] ZHANG Y, CUI G, QIN N, YU X, ZHANG H, JIA X, LI X, ZHANG X, HUN X. *Chem. Commun.*, 2020, 56(23): 3421-3424.
- [32] YUAN D, ZHANG Y D, JIANG Z W, PENG Z W, HUANG C Z, LI Y F. *Mater. Lett.*, 2018, 211: 157-160.
- [33] GU D, YANG W, LIN D, QIN X, YANG Y, WANG F, PAN Q, SU Z. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(39): 13648-13654.
- [34] ZHAO T T, JIANG Z W, ZHEN S J, HUANG C Z, LI Y F. *Microchim. Acta*, 2019, 186(3): 168.
- [35] ZHAO Y, YU J, XU G, SOJIC N, LOGET G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(33): 13013-13016.
- [36] LI Y, JIANG Z W, XIAO S Y, HUANG C Z, LI Y F. *Anal. Chem.*, 2018, 90(20): 12191-12197.
- [37] LI L, CHEN Y, ZHU J J. *Anal. Chem.*, 2017, 89(1): 358-371.
- [38] LIU G, MA C, JIN B K, CHEN Z, CHENG F L, ZHU J J. *Anal. Chem.*, 2019, 91(4): 3021-3026.
- [39] CUI L, WU J, JU H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(18): 16210-16216.
- [40] ZHANG Y, CHEN Y F, NIE Y M, YANG Z Z, YUAN R, WANG H J, CHAI Y Q. *J. Anal. Chem.*, 2022, 94(35): 12196-12203.
- [41] ZHANG Y W, LIU W S, CHEN J S, NIU H L, MAO C J, JIN B K. *Sens. Actuators, B*, 2020, 321: 128456.
- [42] WANG C, HAN Q, LIU P, ZHANG G, SONG L, ZOU X, FU Y. *ACS Sens.*, 2021, 6(1): 252-258.
- [43] CUI L, ZHAO M, LI C, WANG Q, LUO X, ZHANG C. *Anal. Chem.*, 2021, 93(5): 2974-2981.
- [44] GUO M X, LI Y F. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2019, 207: 236-241.
- [45] YANG X, LIU R, ZHONG Z, HUANG H, SHAO J, XIE X, ZHANG Y, WANG W, DONG X. *Chem. Eng. J.*, 2021, 409: 127381.
- [46] LIN T, QIN Y, HUANG Y, YANG R, HOU L, YE F, ZHAO S. *Chem. Commun.*, 2018, 54(14): 1762-1765.
- [47] LIU X, WANG Q, ZHAO H, ZHANG L, SU Y, LV Y. *Analyst*, 2012, 137(19): 4552-4558.
- [48] WU Q, HE L, JIANG Z W, LI Y, CAO Z M, HUANG C Z, LI Y F. *Biosens. Bioelectron.*, 2019, 145: 111704.
- [49] SONG C, YANG B, YANG Y, WANG L. *Sci. China Chem.*, 2016, 59(1): 16-29.
- [50] YUAN Y, PANWAR N, YAP S H K, WU Q, ZENG S, XU J, TJIN S C, SONG J, QU J, YONG K T. *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 337: 1-33.
- [51] CHENG Y, LI J, DENG S, SUN F. *Compos. Commun.*, 2019, 13: 75-79.
- [52] XIA W, QIU B, XIA D, ZOU R. *Sci. Rep.*, 2013, 3: 1935.
- [53] WANG X S, MA S, FORSTER P, YUAN D, ECKERT J, LÓPEZ J, MURPHY B, PARISE J, ZHOU H C. *Angew. Chem.*, 2008, 120(38): 7373-7376.
- [54] YUSHIN G, DASH R, JAGIELLO J, FISCHER J, GOGOTSI Y. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16(17): 2288-2293.
- [55] SEVILLA M, FOULSTON R, MOKAYA R. *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3(2): 223-227.
- [56] CHENG W, MORENO-GONZALEZ M, HU K, KRZYSZKOWSKI C, DVORAK D J, WEEKES D M, TAM B, BERLINGUETTE C P. *iScience*, 2018, 10: 80-86.
- [57] MORTIMER R J. *Chem. Soc. Rev.*, 1997, 26(3): 147-156.
- [58] WANG Y, WANG S, WANG X, ZHANG W, ZHENG W, ZHANG Y M, ZHANG S X A. *Nat. Mater.*, 2019, 18(12): 1335-1342.
- [59] FAN H, LI K, LIU X, XU K, SU Y, HOU C, ZHANG Q, LI Y, WANG H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(25): 28451-28460.
- [60] BAI Z, LI R, LI K, HOU C, ZHANG Q, LI Y, WANG H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(38): 42955-42961.

Advance in Applications of Metal-organic Gel

LYU Fu-Hui¹, LI Chen-Chen^{*1}, LI Yue^{2,3}, CUI Lin^{*2}, LUO Xi-Liang^{*1}

¹(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

²(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

³(Department of Chemistry, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract Metal-organic gels (MOGs) are a kind of gel material formed by bridging metal ions and organic ligands *via* non covalent interactions. In comparison with metal-organic frameworks (MOFs) that require time-consuming preparation, MOGs can be obtained by self-assembling through the coordination under mild conditions to form porous supramolecular structure via hydrogen bonding interactions, π - π stacking and van der Waals forces. MOGs possess good surface accessibility, high surface area, and multiple stimuli-responsive properties. Due to the easy preparation and large specific surface area, tunable structure, and abundant metal sites, MOGs are widely used in the fields of sensing and analysis, and also show unique advantages in the fields of catalysis, adsorption, energy storage and electrochromic devices. In this paper, the research and application progress of MOGs in the above fields in recent years is reviewed, and the challenges, future trends and application prospects are discussed.

Keywords Metal-organic gels; Sensor; Catalysis; Application; Review

(Received 2022-06-26; accepted 2022-09-20)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21605096, 21974080), the Taishan Scholar Program of Shandong Province (No. ts20110829) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (No. ZR2021QB151).