

UiO-66 封装发光客体的复合材料的荧光传感研究进展

刘忆茹, 闫鹏宇, 相俊宇, 王慧, 闫周瑞, 董智云, 席福贵*

(忻州师范学院 化学系, 山西 忻州 034000)

摘要: UiO-66 及其衍生物由于其结构的多样性、优异的化学稳定性成为被研究最多的一类 MOFs 材料。近年来, 发光客体分子封装于 UiO-66 的复合结构因其独特的结构特点在荧光传感领域引起了广泛的研究兴趣, 然而在其结构的精准制备以及结构与荧光传感性能间的构效关系方面尚缺乏深入系统的研究。基于此, 综述了在金属有机骨架 UiO-66 中封装镧系离子、染料、量子点、发光配合物、金属纳米簇等不同发光客体, 构建具有单或双发射中心的发光传感器, 以及这些传感器在荧光传感中的研究进展。最后, 对该领域面临的挑战进行了概述, 并对未来的发展提出了展望。

关键词: 金属有机骨架; UiO-66; 封装; 发光客体; 荧光传感

中图分类号: O65 文献标识码: A 文章编号: 0258-3283(2024)11-0049-12

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0186

Research Progress of UiO-66 Encapsulated Luminescent Guests for Fluorescent Sensing LIU Yi-ru, YAN Peng-yu, XIANG Jun-yu, WANG Hui, YAN Zhou-rui, DONG Zhi-yun, XI Fu-gui* (Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou 034000, China)

Abstract: UiO-66 and its derivatives are regarded as highly potential MOFs due to their structure diversity and excellent chemical stability. In recent years, the composites of luminescent guests encapsulated by UiO-66 have attracted great attention in the field of fluorescent sensing due to their unique structural features. However, more in-depth and systematic research was still needed in terms of its precise preparation and the relationship between the structure and fluorescence performance. Based on the above, this paper reviewed the encapsulation of various luminescent guests such as lanthanide ions, dyes, quantum dots, metal complexes, and metal nanoclusters in UiO-66 to construct fluorescence sensors with single- or double-emission centers, as well as the research progress of these sensors in fluorescent sensing. Finally, the challenges in these fields were outlined and the prospects for future development were put forward.

Key words: metal-organic frameworks; UiO-66; encapsulation; luminescent guest; fluorescent sensing

金属-有机骨架(MOF)是由金属阳离子或金属簇与具有配位型连接的多齿有机配体合成的二维或三维多孔晶体材料^[1]。与沸石、活性炭、分子筛等传统的固体多孔材料相比, MOFs 具有丰富的官能团、高比表面积、精细的孔隙结构和灵活的框架可设计性^[2], 这使其在气体储存与分离、催化、药物输送、细胞成像、光学传感等领域^[3-5]得到了广泛的研究和应用。

MOF 作为荧光传感材料是其最重要的应用之一。首先, MOF 的多孔性使分析物的吸附实现了预富集过程, 增强了主-客体相互作用, 提高了传感器的灵敏度, 这些孔道结构可以通过改变合成条件进行调节, 从而有效筛选不同大小的分子, 实现 MOF 与分析物的高效选择^[6]; 其次, MOF 具有永久性孔隙率, 这表明只要不破坏其结构, MOF 就可以被再活化并循环使用^[7]; 最后, MOF 的合成较其他发光材料容易, 通过简单的直接合成、原位修饰和合成后修饰, 可以合理改变 MOF 的二级

结构单元、孔径和功能化, 从而实现对被分析物的特异性检测^[8]。此外, MOF 材料特有的孔道结构可作为客体分子的装载平台, 通过引入功能性分子, 赋予 MOF 材料新的性质^[9], 扩展其在荧光探测领域的应用。在各类 MOFs 材料中, UiO-66 因其优异的化学稳定性、机械稳定性、热稳定性、抗水性能和易于进行后修饰等特点被广泛研究^[10]。到目前为止, UiO-66 封装发光客体的复合材料在

收稿日期: 2024-03-21; 网络首发日期: 2024-06-06

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(21701137); 山西省基础计划青年科学基金项目(202303021212297); 山西省高等学校大学生创新创业训练计划项目(2022027)。

作者简介: 刘忆茹(2002-), 女, 山西临汾人, 本科生, 主要研究方向为用于荧光传感的金属有机框架材料。

通讯作者: 席福贵, E-mail: xifugui@163.com。

引用本文: 刘忆茹, 闫鹏宇, 相俊宇, 等. UiO-66 封装发光客体的复合材料的荧光传感研究进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(11): 49-60。

荧光传感方面已经取得了较大研究进展,然而在其封装客体分子的合成策略以及结构与荧光传感性能间的构效关系方面尚缺乏深入系统的研究,有必要对近期的研究进展进行总结。本文首先介绍 UiO-66 封装发光客体的复合材料的合成方法;其次,从封装的发光客体与 UiO-66 的孔结构、有机配体或/和金属节点产生的协同效应角度出发,讨论了其在荧光传感中的应用;最后,讨论该类材料面临的挑战、机遇以及未来的发展前景。

1 UiO-66 封装发光客体的复合材料的合成策略

合成方法对 UiO-66 封装发光客体的复合材料的最终结构和性能有重要影响,已有许多综述对 MOF 材料 UiO-66 的合成进行了全面的总结^[11,12],这里主要讨论如何将发光客体封装在 MOF 材料 UiO-66 的合成策略,主要有两种策略,一种是后合成修饰法(Post-Synthetic Modification, PSM),另一种是一锅溶剂热合成法,下面将具体介绍这两种策略。

1.1 后合成修饰法

后合成修饰法(Post-Synthetic Modification, PSM)通常先以常规的合成条件得到相应的 MOF 材料 UiO-66,经过洗涤、加热和抽真空等方法进行活化,然后将发光客体插入 MOF 材料的孔道中,通常要求发光客体的尺寸小于 MOF 材料的孔窗口直径,其显著优点是避免发光客体在 MOF 的合成条件(如酸性、碱性介质、高温高压等)下发生分解,保持发光客体的化学完整性。后合成修饰封装发光客体的常用方法是液体浸渍法,将制备的 MOF 浸入含有封装客体分子的浓溶液中,通过离子交换和扩散等过程,发光客体将被 MOF 吸收或吸附,客体分子吸收完成后,进行离心、洗涤、干燥和其他操作,以去除残留的客体分子,从而得到封装发光客体的复合材料。目前,利用此方法已经实现了将一系列镧系金属离子(Eu^{3+} ^[13-22]、 Tb^{3+} ^[22-26]等)、荧光染料(MB^[27]、calcein^[28]、PB^[29]、SRB^[30]、RhB^[31]、HCAA^[32]、Rh6G^[33]、Ppox^[34]等)、量子点(amine-CQD^[35]、SQDS^[36]、CDs^[37]、g-CDs^[38]等)、金属配合物($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ^[39]、HQCA-Al^[40]等)、金属纳米簇(AuNCs^[41]、CuNCs^[42,43]等)封装于 UiO-66 中。以复合材料 $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}@ \text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$ ^[13] 的合成为例,具体合成过程为:先通过溶剂热法制备得到 UiO-66-(COOH)₂,再将 UiO-66-(COOH)₂、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的混合物在蒸馏水中加热,制得 $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}@ \text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$,如图 1 所示。

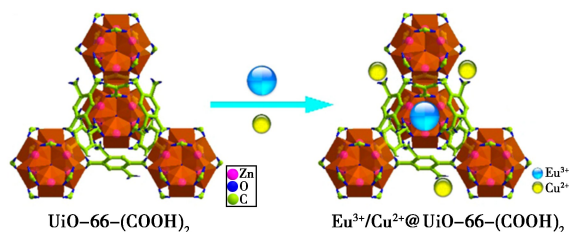


图 1 $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}@ \text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$ 的合成路径图^[13]

Fig.1 Synthetic scheme of $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}@ \text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$ ^[13]

1.2 一锅法

一锅溶剂热合成法(One-Pot Solvothermal Synthesis),简称“一锅法”。这种封装方法可以简单地描述为在形成 MOF 结构之前,将发光客体分子直接与 MOF 的基本构建模块,即金属源和有机配体在同一容器中混合,在配位定向组装过程中,在主客体相互作用的促进下,体积较大的客体分子,特别是那些尺寸大于 MOF 窗口孔径的客体分子,可以被成功地封装在 MOF 孔中,或固定在 MOF 晶体结构中,从而形成“核-壳”型复合材料。利用此方法实现了将镧系金属离子(Tb^{3+} ^[44,45]等)、荧光染料(HCAA^[32,46]、SRB^[30]、RhB^[47,48]、EY^[49]等)、量子点(CDs^[37,50]等)、金属配合物(Pt-TCPP ^[51]、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ^[52]等)封装于 UiO-66 中。然而,必须考虑的一个重要因素是在原位封装过程中客体物种的稳定性,以使它们的化学结构在 MOF 材料的合成条件下不会被破坏,为此,通常使用较温和的合成条件。例如复合材料 $\text{UiO-66-NH}_2@ \text{RhB}$ ^[48] 的合成,如图 2 所示,将 ZrCl_4 、2-氨基对苯二甲酸、RhB、乙醇和 30% 甲酸混合,超声处理,搅拌,将混合物转移到聚四氟乙烯反应器中,120 °C 烘箱中放置 12 h。冷却至室温后,将得到的沉淀物离心,并用乙醇洗涤数次,

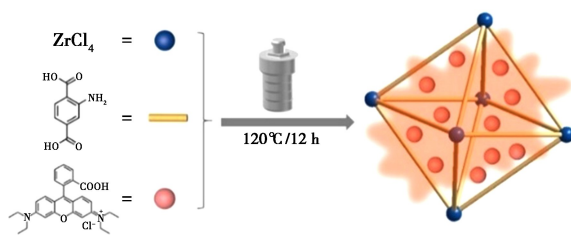


图 2 $\text{UiO-66-NH}_2@ \text{RhB}$ 的合成路径图^[48]

Fig.2 Synthetic scheme of $\text{UiO-66-NH}_2@ \text{RhB}$ ^[48]

真空干燥,制得 $\text{UiO-66-NH}_2 @ \text{RhB}$, 监测超声 30 min 前后 $\text{UiO-66-NH}_2 @ \text{RhB}$ 上清液的吸光度,以确定未包封的 RhB 是否被去除,包封的 RhB 分子在应用过程中是否会溶解在水中。

与后合成修饰法相比,一锅溶剂热合成法相对简单,反应时间短,并且可以更好的封装发光客体分子。Ruan 等^[30]分别采用了两种方法将荧光染料 SRB 封装在 UiO-66 中,其中后合成修饰法得到的荧光材料为 $\text{A-SRB} @ \text{UiO-66}$,一锅法合成的荧光材料为 $\text{I-SRB} @ \text{UiO-66}$ 。如图 3 所示,用不同的方法将 SRB 分子封装在 UiO-66 的孔道后,样品从白色粉末分别变为紫红色和红色粉末,在 365 nm 紫外光照射下, $\text{A-SRB} @ \text{UiO-6}$ 和 $\text{I-SRB} @ \text{UiO-66}$ 分别呈现为朱红色和橘红色,证明了它们的荧光特性,为荧光传感器的研制提供了可能。EDS 分析显示 $\text{I-SRB} @ \text{UiO-66}$ 中的 S 元素多于 $\text{A-SRB} @ \text{UiO-66}$ 中的 S 元素,这表明 SRB 分子更多地存在于 $\text{I-SRB} @ \text{UiO-66}$ 中。紫外-可见光谱测量计算得出 $\text{I-SRB} @ \text{UiO-66}$ 和 $\text{A-SRB} @ \text{UiO-66}$ 中 SRB 的含量分别为 0.05 wt% 和 0.04 wt%,说明一锅法能更好的封装客体发光分子 SRB。

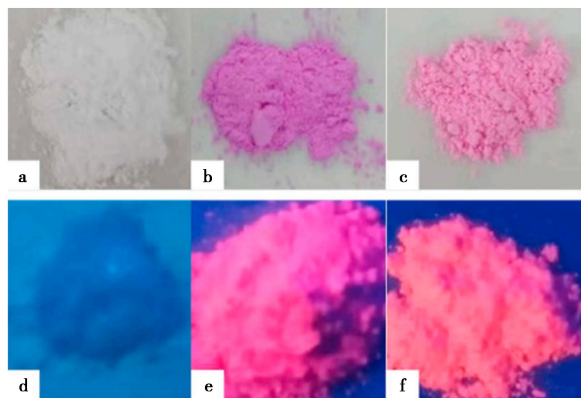


图 3 UiO-66(a), $\text{A-SRB} @ \text{UiO-66}$ (b) 和 $\text{I-SRB} @ \text{UiO-66}$ (c) 在光照下的颜色;UiO-66(d), $\text{A-SRB} @ \text{UiO-66}$ (e) 和 $\text{I-SRB} @ \text{UiO-66}$ (f) 在 365 nm 紫外光照射下的颜色^[30]

Fig.3 Photographs of UiO-66 (a), $\text{A-SRB} @ \text{UiO-66}$ (b) and $\text{I-SRB} @ \text{UiO-66}$ (c) under white light; Photographs of UiO-66 (d), $\text{A-SRB} @ \text{UiO-66}$ (e) and $\text{I-SRB} @ \text{UiO-66}$ (f) under 365 nm UV light^[30]

2 UiO-66 封装发光客体的复合材料在荧光传感中的应用

由于 MOF 结构的可调性,因此发光客体的类型也同样多样化。一般来说,对于大多数发光客

体而言,MOF 可以帮助改善和增强封装发光客体的发光性能,主要是通过以下几种途径:第一,降低 ACQ 效应,使许多只能在溶液中发出荧光的客体在固态中实现发光;第二,MOF 对发光客体施加的笼效应可以减少发光客体的非辐射衰变,增加它们的寿命(τ)和量子产率(Φ);第三,UiO-66 具有良好的热稳定性和水稳定性,可以保护和提高封装发光客体的稳定性^[53]。目前,UiO-66 封装发光客体的主要类型如图 4 所示,包括镧系金属离子、荧光染料、量子点、金属配合物、金属纳米簇,下面将具体介绍 UiO-66 封装不同发光客体的复合材料在荧光传感中的应用。

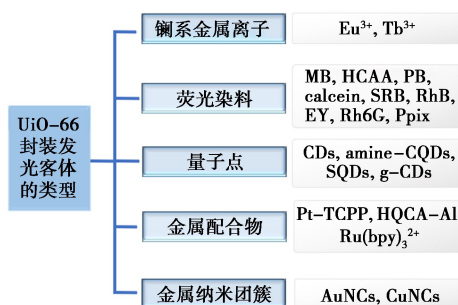


图 4 UiO-66 封装的发光客体的主要类型

Fig.4 Major types of luminescent guest that have been encapsulated inside UiO-66

2.1 UiO-66 封装镧系金属离子在荧光传感中的应用

镧系金属离子如 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 具有独特的发光特性,发射峰窄、斯托克斯位移大、荧光强度高、寿命长等优点^[54],因此将镧系金属离子封装到 UiO-66、 $\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$ 、 UiO-66-NH_2 、 $\text{UiO-66-SO}_3\text{H}$ 、 UiO-66-OH 框架中构建新型荧光传感器的研究较多,主要包括“Turn on”型荧光探针、“Turn off”型荧光探针和比率型荧光探针,如图 5 所示。下面介绍镧系金属离子封装在 UiO-66 材料中用于荧光检测的一些应用。

将 Ln^{3+} 封装在 UiO-66 框架中构建的荧光传感器 $\text{Eu}^{3+} @ \text{UiO-66}(20)^{[15]}$ (图 5a)、 $\text{Eu}^{3+} @ \text{UiO-66}(\text{DPA})^{[16]}$ 、 $\text{Eu} @ \text{UiO-66}(\text{COOH})_2^{[19]}$ 、 $\text{UiO-66-NH}_2 @ \text{Tb-CP}^{[23]}$ 、 $\text{Tb}^{3+} @ \text{UiO-66}-(\text{COOH})_2^{[24]}$ 、 $\text{Tb}^{3+} @ \text{UiO-66-SO}_3\text{H}^{[25]}$ 、 $\text{Ln} @ \text{Zr-MOFs}^{[32]}$ 、 $\text{Tb-UiO-66}(1:103)^{[44]}$ 为“Turn off”型荧光探针,具有一个发光中心,在荧光传感过程中,检测物与有机配体相互作用,降低了有机配体向镧系金属离子 Ln^{3+} 的转移能量,从而使 Ln^{3+} 离子的荧光猝灭。

“Turn on”型荧光探针通过荧光增强实现对

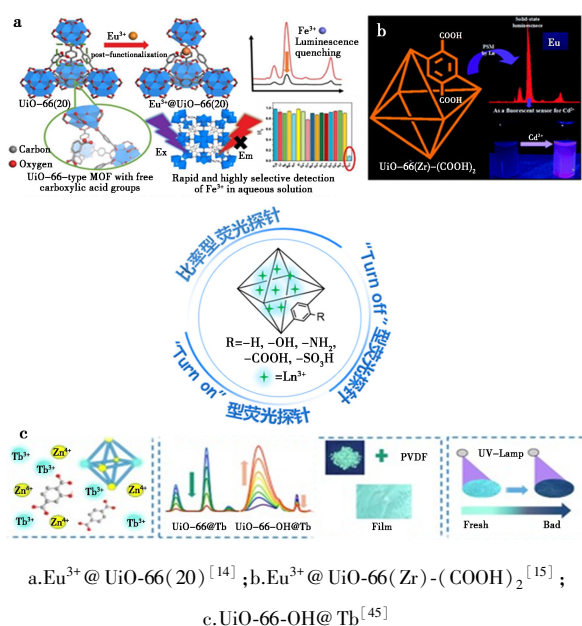


图 5 UiO-66 封装镧系金属离子构建的
荧光探针 [14, 15, 45]

Fig.5 Fluorescence sensors constructed with UiO-66
encapsulated lanthanide ions [14, 15, 45]

目标的定量以及定性的检测,与“Turn off”型荧光探针相比之下,可有效避免传感过程中的假响应,具有背景信号低,信噪比高等优点。Hao 等 [14] 利用后合成修饰法将 Eu^{3+} 封装到 $\text{UiO-66(Zr)-(COOH)}_2$ 中,制备得到 $\text{Eu}^{3+} @ \text{UiO-66(Zr)-(COOH)}_2$ (图 5b),该荧光传感器对水溶液中的 Cd^{2+} 具有较高的选择性, Eu^{3+} 的发光强度提高了约 8 倍, Cd^{2+} 增强发光的机制归因于 Cd^{2+} 与 $\text{Eu}^{3+} @ \text{UiO-66(Zr)-(COOH)}_2$ 配位后使得配体 H_4btcc 向 Eu^{3+} 的能量传递更有效。

同一种探针也可用于连续检测不同的检测物。Yan 等 [27] 利用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和吡啶-2,5-二羧酸盐(pydc)在 DMF 中合成了具有 UiO-66 骨架的 MOF 材料 Zr-pydc ,进一步后修饰得到 Zr-pydc-Eu ,可通过“Turn on”→“Turn off”→“Turn on”发光触发模式,在一次检测中实现 Cu^{2+} 和 H_2S 的超灵敏和特异性多组分检测。

比率型荧光探针具有两个或多个波段的发光中心,将两个波段的荧光发射强度比值作为输出信号实现对目标物的检测。与“Turn on”型、“Turn off”型荧光探针相比,比率型荧光探针能够更有效的消除背景干扰,提高灵敏性,有的甚至可实现可视化检测。Zhang 等 [13] 制备的 $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}^{2+} @ \text{UiO-66-(COOH)}_2$ 表现出 Eu^{3+} 和有机配体的双发射特性,体系中的 Cu^{2+} 与羧基之间的相互作用抑

制了“天线效应”,导致 Eu^{3+} 发光减弱,有机配体发射增强。当硫化物存在时, Cu^{2+} 会与硫化物反应,破坏了 Cu^{2+} 与羧基之间的相互作用,因此,更大的天线效应导致 Eu^{3+} 发光增强,有机配体的发射强度减弱,实现 H_2S 的比率传感。Zeng 等 [17] 采用混合配体组装后合成修饰策略设计合成了一种双发射荧光纳米传感器 $\text{PDA/Eu/PDA-UiO-66-NH}_2$ (PDA, 2,6-吡啶二羧酸),可通过荧光开启和比率感应模式探测 ClO^- ,其中红色荧光为参考信号,响应时间为 15 s,线性范围为 0.1~60 $\mu\text{mol/L}$,检测限低至 0.10 $\mu\text{mol/L}$,对常见竞争离子具有良好的选择性。郑佳红等 [21] 以发射蓝色荧光的 UiO-66-NH_2 和发射红色荧光的 Eu-MOFs 为荧光基团,构建了比率荧光探针 $\text{UiO-66-NH}_2 @ \text{Eu-MOFs}$,可应用于环境水样中的微量 PO_4^{3-} 的检测。 PO_4^{3-} 和 UiO-66-NH_2 中的 Zr-O 团簇之间产生配位作用,造成了 LMCT 效应的减弱,从而有效地恢复了配体的发光,导致 UiO-66-NH_2 的荧光增强;另一方面, PO_4^{3-} 和 Eu-MOFs 中 Eu^{3+} 的强配位作用阻止 LMCT 效应,破坏了“天线”效应并导致 Eu-MOFs 的荧光猝灭。因此,当 PO_4^{3-} 浓度变化时,体系中 UiO-66-NH_2 的蓝色荧光和 Eu-MOFs 的红光荧光呈相反变化趋势,从而可利用比率荧光信号 F_{445}/F_{633} 实现对 PO_4^{3-} 更为准确与灵敏地测定。Liu 等 [26] 利用含有对苯二甲酸和 2,6-吡啶二羧酸(DPA)的混合配体,通过简单的后合成修饰的方法,合成了 Tb-UiO-66-DPA 比率荧光探针,用于检测 Cu^{2+} 。DPA 的引入改变了 MOF 的溶解度,为其提供了更多功能化位点,使其更好地与 Tb^{3+} 结合,利用荧光强度值在 440 和 547 nm 处的比值 F_{440}/F_{547} ,探针对 Cu^{2+} 具有良好的选择性和高灵敏度。 Tb-UiO-66-DPA 的作用机制可能是由于 Cu^{2+} 与游离羧基和吡啶氮的螯合作用,减少了 Tb^{3+} 离子的“天线效应”,从而导致了荧光猝灭效应,而 Cu^{2+} 对配体 DPA 固有的荧光没有明显的影响。Xie 等 [45] 制备了 UiO-66@Tb 、 UiO-66-OH@Tb 和 UiO-66-2OH@Tb 这 3 种 MOF 材料,其中, UiO-66-OH@Tb 可作为组胺的比率型荧光传感器,随着组胺的加入,配体中心的发射强度逐渐增强,而 Tb(III) 的发射强度逐渐减弱, UiO-66-OH@Tb 也可制成复合薄膜,用于食品中组胺的目视检测(图 5c)。

2.2 UiO-66 封装荧光染料在荧光传感中的应用
荧光染料作为发光客体,其廉价易得、光致发

光量子产率高、光学性质稳定、发射波长范围宽而备受关注,但荧光染料固有的聚集猝灭(ACQ)等问题,限制了其在固态发光材料领域的应用^[55]。由于 MOFs 材料易于调节的骨架结构和均匀的孔隙,将荧光染料封装到 MOFs 可以有效避免荧光染料的荧光聚集猝灭,同时也可以通过调节染料与 MOF 之间的相互作用来调节荧光染料的荧光性质^[56]。目前将荧光染料封装到 UiO-66、UiO-66-NH₂、UiO-66-OH 框架中构建的荧光传感器主要包括“Turn on”型荧光探针、“Turn off”型荧光探针和比率型荧光探针 3 种类型,封装的荧光染料主要有亚甲基蓝(MB)、钙黄蛋白(calcein)、7-羟基香豆素-4-乙酸(HCAA)、荧光桃红 B(PB)、磺酰基罗丹明 B(SRB)、罗丹明 B(RhB)、罗丹明 6G(Rh6G)等,如图 6 所示。下面介绍荧光染料封装在 UiO-66 材料中用于荧光检测的一些应用。

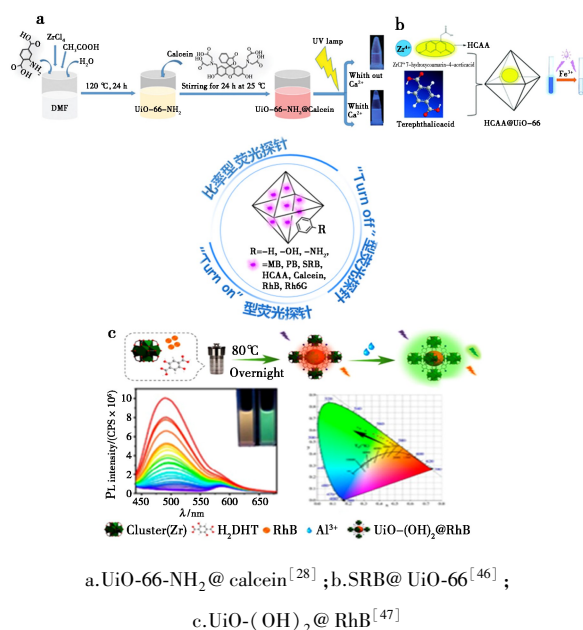


图 6 UiO-66 封装荧光染料构建的荧光探针^[28,46,47]

Fig.6 Fluorescence sensors constructed with UiO-66 encapsulated dyes^[28,46,47]

Yan 等^[27]构建的荧光传感器 MB@ UiO-66-NH₂ 可用于尿液和活细胞中尼古丁的定量检测。加入尼古丁作为还原物质,将 MB 转化为明亮的白乙炔蓝(LB),LB 比 MB 有更多的孤对电子,因此从 LB 到 UiO-66-NH₂ 的光致电子转移(PET)引起了明显的发射增强和蓝移。

Gan 等^[28]制备的 UiO-66-NH₂@ calcein 可作为 Ca²⁺ 离子的“Turn on”荧光传感器(图 6a)。Ca²⁺ 离子加入后,被有机配体中的羧基捕获,吸收

峰向长波方向偏移,能量转移受到抑制,导致荧光增强。

Sun 等^[29]设计合成的比率型荧光探针 UiO-66-NH₂@ PB 可检测阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。当 CTAB 加入到探针溶液中时,UiO-66-NH₂@ PB 与 CTAB 形成基态配合物,静电相互作用猝灭比率荧光探针的发射。UiO-66-NH₂@ PB 对不同浓度的 CTAB 表现出明显的颜色变化,消除了环境和仪器波动的干扰。

Ruan 等^[30]构建的具有双发射中心的荧光探针 SRB@ UiO-66 可作为水溶液中 Fe³⁺ 检测的比率型传感器(图 6b)。Fe³⁺ 对 SRB@ UiO-66 的荧光光谱有明显的猝灭作用,这是由于 SRB 分子的磺酸基团和 UiO-66 的缺陷为 Fe³⁺ 提供了良好的结合位点。

Gao 等^[31]设计合成了一种反应型的 H₂S 比率荧光传感器 RhB/UiO-66-N₃。UiO-66-N₃ 在 425 nm 处显示出相当弱的荧光,封装 RhB 后,在 575 nm 处出现红色荧光。随着 H₂S 浓度的增加,UiO-66-N₃ 转化为 UiO-66-NH₂,425 nm 处的蓝色荧光开启,不断增强,而 575 nm 处的红色荧光强度变化不明显,实现了 H₂S 的比率荧光检测,检测范围为 0.05 ~ 5 mmol/L,检出限低至 29.9 μmol/L。此外,RhB/UiO-66-N₃ 探针可监测活细胞中外源性和内源性 H₂S。

Qiao 等^[32]设计合成了一种荧光共振能量转移(FRET)纳米探针 VAN-PEG-FITC/HCAA @ UiO-66,用于金黄色葡萄球菌的比率检测。该纳米探针利用封装在 UiO-66 内的蓝色发光的 7-羟基香豆素-4-乙酸(HCAA)作为能量供体,绿色发光的异硫氰酸荧光素(FITC)作为能量受体,万古霉素(VAN)作为识别片段结合到金黄色葡萄球菌的细胞壁上,导致 VAN-PEG-FITC 从探针 VAN-PEG-FITC/HCAA@ UiO-66 中分解。随着供体与受体之间距离的增加,供体信号相应增加,FRET 信号相应减少。通过计算荧光强度比,金黄色葡萄球菌的定量动态范围为 1.05 × 10³ ~ 1.05 × 10⁷ CFU/mL,检出限为 12 CFU/mL。

Deng 等^[33]制备的比率荧光纳米探针 Rh6G@ UiO-66-NH₂ 可用于肉制品中亚硝酸盐 NO₂⁻ 的高效检测。当 NO₂⁻ 存在时,它与 Rh6G@ UiO-66-NH₂ 表面的氨基相互作用,形成重氮盐,导致蓝色荧光猝灭。进一步构建了以明胶水凝胶为基质的双模便携式检测试剂盒,Gel/Rh6G@ UiO-66-NH₂

水凝胶试剂盒,结合智能手机进行基于荧光和可见纳米比色法的 NO_2^- 现场检测。

Wang 等^[34]设计的比率型荧光探针 $\text{UiO-66-NH}_2/\text{Ppix}$ 可在水环境中依次检测 Cu^{2+} 和 S^{2-} 。431 nm 的蓝色荧光作为内部校准参考信号, Ppix 在 629 nm 的红色荧光作为分析信号,在连续添加铜和硫化物离子后,传感器的荧光颜色逐渐从蓝色变为红色,从而产生相应硫化物浓度的 RGB 特征值,这为使用机器学习算法的高级数据处理技术提供了便利。在荧光图像指纹提取和机器学习算法的基础上,建立了一种在线数据分析模型,以提高硫化物测定的精密度和准确度。

Feng 等^[46]制备的 HCAA@UiO-66 在乙醇中对 Fe^{3+} 离子表现出高度选择性的荧光猝灭反应, Fe^{3+} 离子与 HCAA@UiO-66 对激发光的吸收竞争导致荧光猝灭。

Zheng 等^[47]制备的双发射荧光复合材料 $\text{UiO-(OH)}_2@\text{RhB}$,可作为水介质中 Al^{3+} 离子的荧光比率传感器(图 6c)。在 Al^{3+} 离子存在下,配体在 500 nm 处的荧光强度显著增加, RhB 在 583 nm 处的荧光强度变化不大,且颜色变化明显由橙色变为绿色,识别机理为 $-\text{OH}$ 通过配位和静电作用捕获水中的 Al^{3+} ,抑制了激发态分子内质子转移过程(ESITP),从而使配体的荧光开启(Turn on), RhB 的荧光保持稳定。

Chi 等^[48]构建的 $\text{UiO-66-NH}_2@\text{RhB}$ 可实现荧光/比色双模法检测血清样品精氨酸。在分析物存在的情况下, UiO-66-NH_2 的荧光强度增加,而 RhB 荧光保持不变。同时,基于 $\text{UiO-66-NH}_2@\text{RhB}$ 的纸张传感器不仅可以显示色彩亮度的变化,还可以显示易于肉眼识别的色调差异。精氨酸是一种碱性氨基酸,其结构中含有胍基和羧基,与 UiO-66-NH_2 之间可能存在非共价相互作用,如 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}/\text{O}$ 氢键相互作用,限制配体的分子运动,从而降低非辐射路径的概率,促进辐射衰减,导致荧光强度增强。

Yu 等^[49]构建 EY/UiO-66-NH_2 可用于 ClO^- 的检测和生物成像,研究发现 ClO^- 能使 EY/UiO-66-NH_2 的荧光增强,是由于 ClO^- 中的 O 原子和 EY/UiO-66-NH_2 中的氨基以及 EY 中的 H 原子形成氢键,减少非辐射衰变引起的结构弛豫,从而导致荧光共轭体系的扩大,结构的刚性更好,从而产生了荧光开启效应。

2.3 UiO-66 封装量子点在荧光传感中的应用

量子点(Quantum dots, QDs)是一种尺寸为 2~10 nm 的半导体纳米晶体,因其具有荧光量子产率高、吸收带宽宽、发射带窄且对称、系数高、光漂白稳定性等优点而受到广泛关注^[57]。然而,量子点在沉淀和干燥后会产生一些团聚,通过与金属-有机骨架等多孔材料结合,可以抑制其电子跃迁和空化,从而有效提高量子点的稳定性。此外, MOF 更大的比表面积为结合量子点提供了大量的结合位点。下面介绍量子点封装在 UiO-66 材料中用于荧光检测的一些应用。

Yang 等^[35]制备的 amine-CQDs@UiO-66 对 4-硝基苯酚(4-NP)具有优异的荧光选择性和灵敏度。UiO-66 作为吸附剂选择性地捕获和富集靶分子 4-NP,并利用 amine-CQDs 作为功能单体,选择性地灵敏地感知 UiO-66 与靶分子之间的键合作用,并将这些转化成可检测的荧光信号,实现对 4-NP 的检测。

Zhang 等^[36]制备的 SQDs@UiO-66- NH_2 具有强而稳定的蓝光发射,可用于 Cr(VI) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$) 离子的测定, Cr(VI) 通过内滤效应(IFE)有效猝灭了水溶液中 SQDs@UiO-66- NH_2 的荧光,此外,还研制了 SQDs@UiO-66- NH_2 荧光试纸,为水环境中 Cr(VI) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$) 的检测提供了一种简单、可靠、便携的方法。

Wu 等^[38]将富含羟基和羧基的绿色碳点封装到 UiO-66 中制备得到复合材料 g-CDs@UiO-66,该材料既具有 g-CDs 优异的光学特性,又具有 UiO-66 对目标分析物的选择性检测和清除能力,可用于牛奶和猪肉样品中诺氟沙星的检测,进一步研究表明 g-CDs@UiO-66 与诺氟沙星之间存在强氢键是荧光增强的主要原因。

Yao 等^[50]报道了一种无溶剂合成策略制备的碳点(CD)封装的复合材料 CDs@UiO-66(OH)₂,表现出与激发波长无关的荧光行为,可以有效地用于温度、pH 和 Fe^{3+} 离子的检测。

2.4 UiO-66 封装金属配合物在荧光传感中的应用

金属阳离子配合物在水中和有机溶液中具有稳定的荧光,近年来,它们被封装在金属有机骨架材料中作为发光客体^[58]。下面介绍金属配合物封装在 UiO-66 材料中用于荧光检测的一些应用。

Zhu 等^[39]将封装了阳离子配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 UiO-66 涂覆在二氧化锰纳米片(MnO_2 NSs)

上,得到了纳米复合材料 $\text{MnO}_2 \text{ NS} @ \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -UiO-66,能准确检测癌细胞中的谷胱甘肽。 MnO_2 NSs 的存在抑制了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的释放,从而抑制了其荧光,加入 GSH 后, MnO_2 被氧化为 Mn^{2+} , $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -UiO-66 的荧光强度恢复。

Qu 等^[40]利用 8-羟基-2-喹啉甲醛(HQCA)和 Al^{3+} 对 UiO-66- NH_2 进行后合成修饰,得到一种用于检测肌酸酐(Cre)的荧光传感器 UiO-HQCA-Al。首先,UiO-HQCA 的荧光通过能量转移和电子转移过程被 Al^{3+} 猝灭。其次,在 UiO-HQCA-Al 中加入 Cre 后,由于 Cre 和 Al^{3+} 之间形成 Lewis 酸碱配合物,导致 UiO-HQCA 向 Al^{3+} 的能量转移和电子转移中断,从而恢复了由 Al^{3+} 引起的荧光猝灭。该传感器的线性范围为 0.05 ~ 200 $\mu\text{mol/L}$,检出限为 4.7 nmol/L,响应时间为 1 min,通过检测人血清和尿液样本中的 Cre,验证了该传感器的实用性。

Ye 等^[51]构建了一种 NO 比率荧光传感器 Pt-TCPP/ $\text{H}_4\text{TCPE} @ \text{UiO-66}$,采用铂(II)内消旋四(4-羧基苯基)(Pt-TCPP)、1,1,2,2-四元(4-羧基苯基)乙烯(H_4TCPE)和 1,4-二羧基苯(BDC)作为混合配体,其中 Pt-TCPP 在 670 nm 处的发光为 NO 传感的信号报告者, H_4TCPE 在 470 nm 处的发光作为参考,随着 NO 的浓度增加,670 nm 处的发光强度逐渐降低,猝灭率接近 70%,主要的猝灭机制可能是静态猝灭过程,这是由发光分子与基态猝灭剂直接结合引起的,NO 改变了铂原子的位置,使 Pt-TCPP 配体原有的平面结构发生扭曲,最终导致发光猝灭。

Jia 等^[52]通过在 UiO-66- NH_2 中原位包埋 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 构建了检测 Hg^{2+} 的比率型荧光探针 $\text{Ru} @ \text{UiO-66-NH}_2$,该复合材料在 437 和 604 nm 处显示出两个发射峰,在加入 Hg^{2+} 后,由于静态猝灭和光致电子转移机制导致 UiO-66- NH_2 在 437 nm 处的蓝色荧光猝灭,而 604 nm 处的红光没有变化,在 0.1 ~ 50 $\mu\text{mol/L}$ 范围内具有良好的线性关系,检出限为 0.053 $\mu\text{mol/L}$ 。此外,还制备了基于 $\text{Ru} @ \text{UiO-66-NH}_2$ 的测试水凝胶,为 Hg^{2+} 的可视化、快速和现场检测提供了一种策略。

2.5 UiO-66 封装金属纳米簇在荧光传感中的应用

发光金属纳米团簇(NCs)由几个到几十个金属原子组成,其尺寸约为 1 ~ 2 nm,它们的尺寸与

电子的费米波长相当,金属纳米管受到很强的量子约束效应,从而产生独特的发光特性,将金属纳米簇封装在 MOF 中可以有效防止降低发光性能的聚集效应^[59]。因此,越来越多的研究集中在该类材料的开发上。

Govindaraju 等^[41]在锆基金属有机框架 UiO-66 中封装了金纳米团簇,合成了纳米复合材料 $\text{AuNCs} @ \text{UiO-66}$,AuNCs 分布均匀,呈球形,平均粒径为 2 nm,量子产率为 11%,在 650 nm 处表现出强烈的红色荧光,可用于 Hg^{2+} 离子的有效检测。当 Hg^{2+} 离子浓度从 800 nmol/L 增加到 10 $\mu\text{mol/L}$ 时, $\text{AuNCs} @ \text{UiO-66}$ 荧光强度不断猝灭,可猝灭 64%, Hg^{2+} 可能是通过电子或能量转移抑制了 $\text{AuNCs} @ \text{UiO-66}$ 的荧光。

Liu 等^[42]报道了以 GSH 活化的 UiO-66- NH_2 作为模板和还原剂,合成了橙红色 AEE 活性 CuNCs 复合物 $\text{UiO-66-NH}_2 @ \text{CuNCs}$,可通过比率荧光法区分 GSH 和 Cys,UiO-66- NH_2 相对较弱的蓝色荧光在与 GSH 反应后,由于限制旋转的发射增强机制而转变为强荧光, CuNCs 加入后在 600 nm 处产生新的发射带。此外,还实现了人血清样品中谷胱甘肽的检测。

2.6 UiO-66 封装两种发光客体在荧光传感中的应用

研究者试图在 UiO-66 中封装两种不同的发光客体以其获得性能优异的多发射中心的比率型荧光探针。Wang 等^[22]在 $\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2/\text{NDC}$ 中引入两个镧系离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} ,合成了具有 3 个发射中心的发光 MOF。由于 3 个发光中心对不同硝基苯酚异构体的响应不同, $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+} @ \text{UiO-66}-(\text{COOH})_2/\text{NDC}$ 在 40 ~ 100 mmol/L 的浓

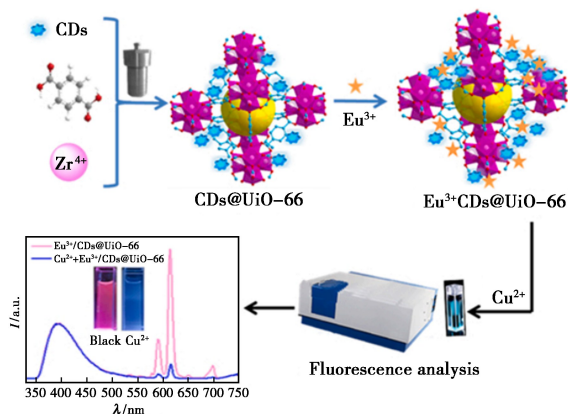


图 7 $\text{Eu}^{3+}/\text{CDs} @ \text{UiO-66}$ 检测 Cu^{2+} 的示意图^[37]

Fig.7 Sensing Process of $\text{Eu}^{3+}/\text{CDs} @ \text{UiO-66}$ to Cu^{2+} ^[37]

度范围内表现出优异的识别 3 种硝基苯酚异构体的能力,该传感器区分 3 种硝基苯酚异构体的机制与竞争吸收和光致电子转移过程密切相关。Peng 等^[37]用铕离子(Eu^{3+})和碳点(CDs)对 UiO-66 进行合成后修饰,合成了一种双发射比例荧光传感器 $\text{Eu}^{3+}/\text{CDs}@ \text{UiO}-66$ (图 7),可作为水样中 Cu^{2+} 离子的比率荧光传感器具有良好的稳定性,能够克服离子强度、pH 值、贮存时间等环境因素的干扰。在 299 nm 激发波长处, $\text{Eu}^{3+}/\text{CDs}@ \text{UiO}-66$ 分别在 394 和 615 nm 处有两个明显的发射峰,当材料分散在含有 Cu^{2+} 离子的水溶液中时, $\text{Eu}^{3+}/\text{CDs}@ \text{UiO}-66$ 的蓝色荧光在 394 nm 处几乎没有变化,而 Eu^{3+} 的红色荧光在 615 nm 处明显猝灭,在 0~500 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,荧光强度比值 F_{394}/F_{615} 随 Cu^{2+} 浓度的增加而线性增加,检出限为 51 nmol/L。

Ma 等^[43]将 Tb(Ⅲ)和铜纳米团簇(CuNCs)

同时封装在金属有机骨架 $\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$ 中,合成了双发射荧光传感器 $\text{CuNCs}@ \text{Tb}@ \text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$, Tb^{3+} 的荧光强度随着 Cu^{2+} 的加入而显著降低,而 CuNCs 的荧光强度表现出良好的稳定性,通过测量 CuNCs 在 450 nm 波长处的荧光强度与 Tb^{3+} 在 548 nm 波长处发射的比值,可以实现 Cu^{2+} 的比率荧光检测。此外,该传感器可用于实际水样,具有良好的重复性和回收率。

3 总结和展望

本文介绍了 UiO-66 封装镧系离子、染料、量子点、金属配合物、金属纳米簇几种典型发光客体,构建具有单发射或双发射发光中心的荧光传感复合材料,这些传感器已成功应用于化学、生物学和环境中的物种传感,包括阳离子、阴离子、气体分子、有机污染物、生物标志物等,如表 1 所示。

表 1 UiO-66 封装发光客体的复合材料的相关参数

Tab.1 Related parameters of composite materials for UiO-66 encapsulation of luminescent objects

封装客体	MOF	有机配体	合成策略	试验条件	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	检测物	检出限 (LOD)	参考文献
Ln^{3+}	$\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}@ \text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$	H_4btec	PSM	HEPES 缓冲液, pH 7.4	F_{615}/F_{393}	H_2S	5.45 $\mu\text{mol/L}$	[13]
	$\text{Eu}^{3+}@ \text{UiO}-66(\text{Zr})-(\text{COOH})_2$	H_4btec	PSM	H_2O	F_{614}	Cd^{2+}	0.06 mmol/L	[14]
	$\text{Eu}^{3+}@ \text{UiO}-66(20)$	IPA 20% TPA 80%	PSM	H_2O	F_{615}	Fe^{3+}	12.8 $\mu\text{mol/L}$	[15]
	$\text{Eu}^{3+}@ \text{UiO}-66(\text{DPA})$	TPA 80% DPA 20%	PSM	H_2O	F_{615}	Hg^{2+}	8.26 nmol/L	[16]
	$\text{PDA}/\text{Eu}/\text{PDA}-\text{UiO}-66-\text{NH}_2$	$\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ H_2PDA TPA	PSM	H_2O , Tris-HCl 缓冲液	F_{471}/F_{614}	ClO^-	0.10 $\mu\text{mol/L}$	[17]
	Zr-pydc-Eu	pydc	PSM	HEPES 缓冲液, pH 7.4	F_{615}	Cu^{2+} H_2S	0.09 $\mu\text{mol/L}$ 60 nmol/L	[18]
	$\text{Eu}@ \text{UiO}-66(\text{COOH})_2$	H_4btec	PSM	PBS 缓冲液, pH 7.4	F_{615}	胆红素	0.45 $\mu\text{mol/L}$	[19]
	$\text{Eu}_{10}@ \text{Zr}-\text{MOFs}$	TPA	PSM	H_2O	F_{614}	硝基苯	1.04 $\mu\text{mol/L}$	[20]
	$\text{UiO}-66-\text{NH}_2@ \text{Eu}-\text{MOFs}$	H_3BTC $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$	PSM	H_2O , pH 5~9	F_{445}/F_{633}	PO_4^{3-}	0.67 $\mu\text{mol/L}$	[21]
	$\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}@ \text{UiO}-66-(\text{COOH})_2/\text{NDC}$	H_4btec 1,4-NDC	PSM	H_2O	$F_{476.8}$ $F_{568.8}$ $F_{639.0}$	<i>o</i> -NP <i>m</i> -NP <i>p</i> -NP	—	[22]
	$\text{UiO}-66-\text{NH}_2@ \text{Tb}-\text{CP}$	$\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$	PSM	DMF	F_{543}	Cu^{2+} Ce^{3+}	—	[23]
	$\text{Tb}^{3+}-\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$	H_4btec	PSM	H_2O , pH 1~12	F_{544}	Cu^{2+}	0.23 $\mu\text{mol/L}$	[24]
	$\text{Tb}^{3+}@ \text{UiO}-66-\text{SO}_3\text{H}$	TPA $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NaSO}_3$	PSM	$V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{乙醇})=5:1$	F_{544}	tt-MA Fe^{3+}	0.58 $\mu\text{mol/L}$ 0.58 $\mu\text{mol/L}$	[25]
	Tb-UiO-66-DPA	TPA, DPA	PSM	磷酸盐缓冲液, pH 7.4	F_{440}/F_{547}	Cu^{2+}	113 nmol/L	[26]
	Tb-UiO-66(1:103)	TPA	一锅法	乙醇	$F_{317}\times F_{546}/F_{380}$	苯乙烯 乙基苯	18.3 ppb 0.45 ppm	[44]
	$\text{UiO}-66-\text{OH}@ \text{Tb}$	$\text{H}_2\text{BDC}-\text{OH}$	一锅法	$V(\text{DMF}):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$	F_{431}/F_{546}	组胺	0.13 mg/L	[45]

续表

封装客体	MOF	有机配体	合成策略	试验条件	λ_{em}/nm	检测物	检出限 (LOD)	参考文献
Dye	MB@ UiO-66-NH ₂	H ₂ BDC-NH ₂	PSM	H ₂ O	F_{449}	尼古丁	0.98 $\mu\text{mol/L}$	[27]
	UiO-66-NH ₂ @ calcein	H ₂ BDC-NH ₂	PSM	H ₂ O	F_{414}	Ca ²⁺	0.6 $\mu\text{mol/L}$	[28]
	UiO-66-NH ₂ @ PB	H ₂ BDC-NH ₂	PSM	HAc-NaAc 缓冲液, pH 4.5	F_{430}/F_{560}	CTAB	0.074 $\mu\text{mol/L}$	[29]
	SRB@ UiO-66	TPA	PSM 一锅法	H ₂ O	F_{480}/F_{590}	Fe ³⁺	3.693 $\mu\text{mol/L}$	[30]
	RhB/UiO-66-N ₃	H ₂ BDC-N ₃	PSM	HEPES 缓冲液, pH 7.4	F_{425}/F_{575}	H ₂ S	29.9 $\mu\text{mol/L}$	[31]
	VAN-PEG-FITC/HCAA@ UiO-66	TPA	一锅法 PSM	生理盐水, pH 7.2	F_{440}/F_{520}	葡萄球菌	12 CFU/mL	[32]
	Rh6G@ UiO-66-NH ₂	H ₂ BDC-NH ₂	PSM	H ₂ O	F_{495}/F_{378}	NO ₂ ⁻	0.0021 $\mu\text{mol/L}$	[33]
	UiO-66-NH ₂ /Ppox	H ₂ BDC-NH ₂	PSM	H ₂ O	F_{629}/F_{423}	Cu ²⁺ S ²⁻	1.03 $\mu\text{mol/L}$ 35 nmol/L	[34]
	HCAA@ UiO-66	TPA	一锅法	乙醇	F_{451}	Fe ³⁺	4.87 $\mu\text{mol/L}$	[46]
	UiO-(OH) ₂ @ RhB	H ₂ DHT	一锅法	H ₂ O	F_{500}/F_{583}	Al ³⁺	10 nmol/L	[47]
	UiO-66-NH ₂ @ RhB	H ₂ BDC-NH ₂	一锅法	H ₂ O	F_{467}/F_{585}	精氨酸	4.87 $\mu\text{mol/L}$	[48]
	EY/UiO-66-NH ₂	H ₂ BDC-NH ₂	一锅法	PBS 缓冲液, pH 7.4	F_{533}/F_{432}	ClO ⁻	46.4 nmol/L	[49]
量子点	amine-CQDs@ UiO-66	TPA	PSM	H ₂ O, pH 4~12	$F_{440.5}$	4-NP	3.5 nmol/L	[35]
	SQDs@ UiO-66-NH ₂	H ₂ BDC-NH ₂	PSM	H ₂ O	F_{430}	Cr ₂ O ₇ ²⁻ CrO ₄ ²⁻	0.16 $\mu\text{mol/L}$ 0.17 $\mu\text{mol/L}$	[36]
	Eu ³⁺ /CDs@ UiO-66	TPA	一锅法 PSM	H ₂ O	F_{394}/F_{615}	Cu ²⁺	51 nmol/L	[37]
	g-CDs@ UiO-66	TPA	PSM	PBS 缓冲液, pH 7.4	F_{432}/F_{530}	诺氟沙星	0.082 $\mu\text{mol/L}$	[38]
	CDs@ UiO-66(OH) ₂	H ₂ DHT	一锅法	H ₂ O	F_{464}	Fe ³⁺	0.76 $\mu\text{mol/L}$	[50]
金属配合物	MnO ₂ NS@ Ru(bpy) ₃ ²⁺ -UiO-66	TPA	PSM	PBS 缓冲液, pH 8	F_{608}	GSH	0.28 $\mu\text{mol/L}$	[39]
	UiO-HQCA-Al	H ₂ BDC-NH ₂	PSM	磷酸盐缓冲液, pH 6	F_{419}	肌酸酐	4.7 nmol/L	[40]
	Pt-TCPP/H ₄ TCPE@ UiO-66	TPA, H ₄ TCPE	一锅法	HEPES 缓冲液, pH 7.4	F_{670}/F_{470}	NO	0.142 0 $\mu\text{g/mL}$	[51]
	Ru@ UiO-66-NH ₂	H ₂ BDC-NH ₂	一锅法	H ₂ O	F_{604}/F_{437}	Hg ²⁺	0.053 $\mu\text{mol/L}$	[52]
金属纳米簇	AuNCs@ UiO-66	TPA	PSM	H ₂ O	F_{650}	Hg ²⁺	77 pmol/L	[41]
	CuNCs@ Tb@ UiO-66-(COOH) ₂	H ₄ btec	PSM	HEPES 缓冲液, pH 8	F_{450}/F_{548}	Cu ²⁺	178 nmol/L	[42]
	UiO-66-NH ₂ @ CuNCs	H ₂ BDC-NH ₂	PSM	H ₂ O	F_{600}/F_{440}	GSH	0.14 nmol/L	[43]

尽管构建的 UiO-66 封装发光客体的复合材料在荧光检测方面取得了很大进展,但仍有一些挑战有待解决。

首先,在合成方面,UiO-66 封装发光客体的复合材料的发光性能受 UiO-66 的框架结构和发光客体单元之间的协同作用的影响,尤其是 UiO-66 的孔径、结构、金属节点和有机配体性质与的封装发光客体分子的尺寸、表面电荷和固有性质是否相匹配,因此,借助 X 射线衍射和其他晶体学分析、结合理论计算在分子水平上澄清传感机制,有助于进一步指导基于 MOFs 传感器的优化。

其次,在检测方面,UiO-66 封装发光客体的复合材料在荧光检测方面大多数都是基于“Turn-off”荧光猝灭机理,而基于“Turn-on”荧光开启的

检测机理可以提高选择性和灵敏度,同时,比率型 MOFs 传感器通过自校准方法可以消除环境干扰,提高检测精度,此外,开发利用强度、寿命、波长和极化等参数的多维传感策略可能是提高传感精度的未来发展方向。

最后,在应用方面,大多数分析物是在水溶液中检测的,特别是在生物样品中,这就要求检测材料具有较高的水稳定性。因此,需要提高 UiO-66 封装发光客体的复合材料的溶解度和稳定性。对于体内传感,需要考虑生物相容性,而对 UiO-66 封装发光客体的复合材料的毒性研究尚不多见。因此,可以选择无毒的发光单元来构建荧光传感材料。此外,UiO-66 封装发光客体的复合材料在生物治疗中的光学成像、诊断和药物释放特性还有待进一步探索。总之,UiO-66 封装发光客体的

复合材料表现出一些独特的荧光传感性能,有望为新一代荧光传感器的创制提供新思路和新方法。

参考文献:

- [1] BATTEN S R, CHAMPNESS N R, CHEN X M, et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers [J]. *Pure. Appl. Chem.*, 2013, **85**(8): 1 715-1 724.
- [2] MOHAN B, VIRENDER, KADIYAN R, et al. Carbon dioxide capturing activities of porous metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2024, **366**: 112 932.
- [3] XU Y B, HUANG A L, YI W, et al. Nanozyme engineering in structurally explicit framework: Design mechanisms and biosensing applications [J]. *Coordin. Chem. Rev.*, 2024, **500**: 215 517.
- [4] 赵一鸣, 谭伟强, 关静, 等. 发光金属有机框架材料在环境检测中的研究进展 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(1): 75-84.
- [5] 李傲, 王飞, 黄荣威, 等. 金属有机框架在电化学储能体系中的应用 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(9): 61-69.
- [6] LUSTIG W P, MUKHERJEE S, RUDD N D. Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**: 3 242-3 285.
- [7] OAMAN A I, AYATI A, FARGHALI M, et al. Advanced adsorbents for ibuprofen removal from aquatic environments: A review [J]. *Environ. Chem. Lett.*, 2024, **22**(1): 373-418.
- [8] WANG Z B, WANG C, HU Q. Covalent-metal organic frameworks: Preparation and applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, **483**: 149 217.
- [9] 郑奉斌, 王琨, 林田, 等. 金属有机骨架封装金属纳米粒子复合材料的制备及其催化应用研究进展 [J]. *化学学报*, 2023, **81**: 669-680.
- [10] ADEGOKE K A, AKPOMIE K G, OKEKE E S, et al. UiO-66-based metal-organic frameworks for CO₂ catalytic conversion, adsorption and separation [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2024, **331**: 125 456.
- [11] 韩慧敏, 袁静珂, 何柏, 等. UiO-66 的合成、结构及应用进展 [J]. *精细化工*, 2023, **40**(6): 1 187-1 201; 1 238.
- [12] 徐奥, 蔡竞雄, 朱忠泉, 等. UiO-66 制备及其吸附污染物研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2021, **49**(10): 81-86.
- [13] ZHANG X, HU Q, XIA T F, et al. Turn-on and ratiometric luminescent sensing of hydrogen sulfide based on metal-organic frameworks [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**: 32 259-32 265.
- [14] HAO J N, YAN B. A water-stable lanthanide-functionalized MOF as a highly selective and sensitive fluorescent probe for Cd²⁺ [J]. *Chem. Commun.*, 2015, **51**: 7 737-7 740.
- [15] LI L N, SHEN S S, AI W P, et al. Facile synthesized Eu³⁺ post-functionalized UiO-66-type metal-organic framework for rapid and highly selective detection of Fe³⁺ in aqueous solution [J]. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2018, **267**: 542-548.
- [16] ZHANG X, ZHANG W, LI C, et al. Eu³⁺-post doped UiO-66-type metal-organic framework as a luminescent sensor for Hg²⁺ detection in aqueous media [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, **58**: 3 910-3 915.
- [17] ZENG Y N, ZHENG H Q, HE X H, et al. Dual-emissive metal-organic framework: A novel turn-on and ratiometric fluorescent sensor for highly efficient and specific detection of hypochlorite [J]. *Dalton Trans.*, 2020, **49**: 9 680-9 687.
- [18] SHU Y F, HAO J N, NIU D C, et al. A smart luminescent metal-organic framework based logic system for simultaneous analysis of copper ions and hydrogen sulfide [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**: 8 635-8 642.
- [19] XIA C, XU Y, CAO M M, et al. A selective and sensitive fluorescent probe for bilirubin in human serum based on europium(III) post-functionalized Zr(IV)-based MOFs [J]. *Talanta*, 2020, **212**: 120 795.
- [20] CAO M M, XIA C, LIU Y P, et al. Bifunctional color-tuning luminescent Ln@Zr-MOFs for white LEDs and sensitive, ultra fast detection of nitrobenzene in aqueous media [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**: 1 690-1 697.
- [21] 郑佳红, 周艳. 基于 UiO-66-NH₂@Eu-MOFs 比率荧光探针的构建及其对 PO₄³⁻ 检测 [J]. *硅酸盐学报*, 2023, **51**(3): 796-802.
- [22] WANG G W, LIAO Z L, JIANG Z W, et al. A MOF/hydrogel film-based array sensor for discriminative detection of nitrophenol isomers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**: 14 551.
- [23] ZHANG Q S, JIANG X, KIRILLOV A M, et al. Covalent construction of sustainable hybrid UiO-66-NH₂@Tb-CP material for selective removal of dyes and detection of metal ions [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**: 3 203-3 212.
- [24] PENG X X, BAO G M, ZHONG Y F, et al. Highly selective detection of Cu²⁺ in aqueous media based on Tb³⁺-

- functionalized metal-organic framework[J]. *Spectrochim. Acta A*, 2020, **240**: 118-121.
- [25] MIN J, QU X L, YAN B. Covalent-coordination tandem functionalization of a metal-organic framework (UiO-66) as a hybrid probe for luminescence detection of trans,trans-muconic acid as a biomarker of benzene and Fe^{3+} [J]. *Analyst*, 2021, **146**: 3 052-3 061.
- [26] LIU P T, HAO R S, SUN W L, et al. Ratiometric detection of Cu^{2+} in water and drinks using Tb(III)-functionalized UiO-66-type meta-organic frameworks [J]. *Anal. Methods*, 2023, **15**: 1 953-1 958.
- [27] YAN D, LOU Y H, YANG Y H, et al. Dye-modified metal-organic framework as a recyclable luminescent sensor for nicotine determination in urine solution and living cell [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(50): 47 253-47 258.
- [28] GAN T J, ZHANG X D, QIN G X, et al. A calcein-modified Zr(IV)-based metal-organic framework as a visualized sensor for calcium ions [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**: 1 517-1 525.
- [29] SUN Z, LING Y, LIU S G. Metal-organic framework as a chemosensor based on luminescence properties for monitoring cetyltrimethylammonium bromide and its application in smartphones [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, **58**: 8 388-8 395.
- [30] RUAN B, YANG J, ZHANG Y J, et al. UiO-66 derivate as a fluorescent probe for Fe^{3+} detection [J]. *Talanta*, 2020, **218**: 121-127.
- [31] GAO X, SUN G M, WANG X K, et al. RhB/UiO-66- N_3 MOF-based ratiometric fluorescent detection and intracellular imaging of hydrogen sulfide [J]. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2021, **331**: 129-148.
- [32] QIAO J, CHEN X B, XU X L, et al. A metal-organic framework-based fluorescence resonance energy transfer nanoprobe for highly selective detection of *Staphylococcus Aureus* [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2023, **11**: 8 519-8 527.
- [33] DENG S Y, LIU J M, HAN D, et al. Synchronous fluorescence detection of nitrite in meat products based on dual-emitting dye@MOF and its portable hydrogel test kit [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2024, **463**: 132-139.
- [34] WANG D G, YU L, LIN X, et al. Intelligent quantitative recognition of sulfide using machine learning-based ratiometric fluorescence probe of metal-organic framework UiO-66- NH_2 /Ppox [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2024, **464**: 132-150.
- [35] YANG J M, HU X W, LIU Y X, et al. Fabrication of a carbon quantum dots-immobilized zirconium-based metal-organic framework composite fluorescence sensor for highly sensitive detection of 4-nitrophenol [J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2019, **274**: 149-154.
- [36] ZHANG Y Q, LIU J X, WU X H, et al. Ultrasensitive detection of Cr(VI) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$) ions in water environment with a fluorescent sensor based on metal-organic frameworks combined with sulfur quantum dots [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2020, **1131**: 68-79.
- [37] PENG L P, GUO H, WU N, et al. A novel dual emission ratiometric fluorescence sensor $\text{Eu}^{3+}/\text{CDs@UiO-66}$ to achieve Cu^{2+} detection in water environment [J]. *Colloid. Surface. A*, 2023, **664**: 131-140.
- [38] WU S X, CHEN C, CHEN J H, et al. Construction of carbon dots/metal-organic framework composite for ratiometric sensing of norfloxacin [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**: 15 508-15 515.
- [39] ZHU S M, WANG S C, XIA M M, et al. Intracellular Imaging of Glutathione with MnO_2 nano sheet @ Ru(bpy) $_3^{2+}$ -UiO-66 Nanocomposites [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(35): 31 693-31 699.
- [40] QU S M, CAO Q, MA J T, et al. A turn-on fluorescence sensor for creatinine based on the quinoline-modified metal organic frameworks [J]. *Talanta*, 2020, **219**: 121-128.
- [41] GOVINDARAJU S, PUTHIRAJ P, LEE M H, et al. Photoluminescent AuNCs@UiO-66 for ultrasensitive detection of mercury in water samples [J]. *ACS Omega*, 2018, **3**: 12 052-12 059.
- [42] LIU P T, HAO R S, SUN W L, et al. One-pot synthesis of copper nanocluster/Tb-MOF composites for the ratiometric fluorescence detection of Cu^{2+} [J]. *Luminescence*, 2022, **37**: 1 793-1 799.
- [43] MA J Z, LU Z D, LI C M, et al. Fluorescence ratiometric assay for discriminating GSH and Cys based on the composites of UiO-66- NH_2 and Cu nanoclusters [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2022, **215**: 114-122.
- [44] LIU L P, RU L H, TANG H X, et al. A multi-responsive Tb-doped MOF probe for highly specific breath volatile biomarker recognition of lung cancer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**: 3 059-3 069.
- [45] XIE H H, HAN L, TANG S F. Terbium doping and energy level modification of zirconium organic frameworks as probes for the improved determination of histamine and visual inspection of food freshness [J]. *Food Chem.*, 2024, **433**: 137-144.
- [46] FENG D Y, ZHANG T, ZHONG T Y, et al. Coumarin-embedded MOF UiO-66 as a selective and sensitive flu-

- orescent sensor for the recognition and detection of Fe^{3+} ions [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**: 16 978-16 984.
- [47] ZHENG X H, ZHAO Y J, JIA P, et al. Dual-emission Zr-MOF-based composite material as a fluorescence turn-on sensor for the ultrasensitive detection of Al^{3+} [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, **59**: 18 205-18 213.
- [48] CHI J, SONG Y Y, FENG L. A ratiometric fluorescent paper sensor based on dye-embedded MOF for high-sensitive detection of arginine [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2023, **241**: 115 666.
- [49] YU F F, WANG Y H, LIU T F, et al. Dual-emissive EY/Uio-66- NH_2 as a ratiometric probe for turn-on sensing and cell imaging of hypochlorite [J]. *Analyst*, 2022, **147**: 3 867-3 875.
- [50] YAO C X, XU Y, XIA Z G. A carbon dot-encapsulated UiO-type metalorganic framework as a multifunctional fluorescent sensor for temperature, metal ion and pH detection [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**: 4 396-4 399.
- [51] YE Y X, LIU H M, LI Y S, et al. One-pot doping platinum porphyrin recognition centers in Zr-based MOFs for ratiometric luminescent monitoring of nitric oxide in living cells [J]. *Talanta*, 2019, **200**: 472-479.
- [52] JIA P, YANG K R, HOU J J, et al. Ingenious dual-emitting Ru@UiO-66- NH_2 composite as ratiometric fluorescence sensor for detection of mercury in aqueous [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **408**: 124 469.
- [53] JIA C, HE T, WANG G M. Zirconium-based metal-organic frameworks for fluorescent sensing [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2023, **476**: 214 930.
- [54] 郑和奇, 崔元靖, 钱国栋. 稀土金属-有机框架材料的荧光传感应用研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, **50**(12): 3 165-3 184.
- [55] GUTIÉRREZ M, ZHANG Y, TAN J C. Confinement of luminescent guests in metal-organic frameworks: Understanding pathways from synthesis and multimodal characterization to potential applications of LG@MOF systems [J]. *Chem. Rev.*, 2022, **122**(11): 10 438-10 483.
- [56] CHEN W, ZHUANG Y, WANG L, et al. Color-tunable and high-efficiency dye-encapsulated metal organic framework composites used for smart white-light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**: 18 910-18 917.
- [57] AGUILERA S J, BRADSHAW D. Synthesis and applications of metal-organic framework-quantum dot (QD@MOF) composites [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**: 267-291.
- [58] SUN C Y, WANG X L, ZHANG X, et al. Efficient and tunable white-light emission of metal-organic frameworks by iridium complex encapsulation [J]. *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 2 717.
- [59] COUTON G E, BAEKELANT W, STEELE J A, et al. Silver clusters in zeolites: From self assembly to ground-breaking luminescent properties [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**: 2 353-2 361.