高选择性和高灵敏度的Fe-MOFs催化生色传感研究

高萍^{1,2}, 司羽^{1,2}, 李萍³, 孙向英^{1,2}, 刘斌^{1,2}, 沈江珊^{1,2*}

1. 华侨大学材料科学与工程学院, 厦门 361021

2. 福建省分子设计与绿色转化高校重点实验室, 厦门 361021

3. 宁德师范学院化学与材料学院, 宁德 352100

*通讯作者, E-mail: jsshenn@hqu.edu.cn

收稿日期: 2019-04-13; 接受日期: 2019-05-06; 网络版发表日期: 2019-07-18

国家自然科学基金(编号: 21377124, 21575044)、福建省自然科学基金(编号: 2017J01015, 2018J01508)、华侨大学中青年教师科技创新资助计划(编号: ZQN-YX303)和华侨大学人才引进科研启动项目(编号: 15BS202)资助

摘要 将催化反应引入光谱传感体系中可大大提高其灵敏度, 因此, 开展催化生色/催化生色传感研究具有重要意义. 将组成固定并具有孔隙结构的金属有机框架材料(MOFs)用于催化光谱传感研究, 有助于理解催化剂与传感性能之间的关系. 然而, 目前涉及此方面研究的报道相当有限. 本文采用水热合成法制备了一种比表面积和空隙率大、催化活性高的Fe-MOFs材料(Fe-MIL-101). 以3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)为底物分子, 在H₂O₂的存在下, 系统地研究了该Fe-MOFs材料催化TMB生色反应的实验条件以及其催化反应机理. 在此基础上, 借助谷胱甘肽(GSH)与其他巯基化合物在清除·OH自由基能力方面的显著性差异, 建立了一种高效、高选择性、高灵敏度的GSH催化光谱传感体系. 这种高选择性明显优于以往的GSH光谱传感与识别体系.

关键词 MOFs, 催化传感, 谷胱甘肽, 自由基

1 引言

催化反应因高效性而受到广泛关注, 在诸多领域中均有应用^[1-4]. 催化生色反应或催化生色反应, 是指一个催化剂能够循环多次参与催化反应, 将N个非荧光或低荧光量子产率的底物分子转化为高荧光量子产率的物种, 或将N个在可见光区原先无吸收的无色底物分子转化为有强吸收(高摩尔吸光系数)的有颜色物种, 使之作为信号报告分子. N数值的大小则可反映催化效率的高低. 识别目标物可通过变构效应或内阻效

应达到光谱传感之目的. 因此, 将催化反应引入光谱传感体系中, 可有效提高传感灵敏度, 达到信号放大的目的, 有望解决传统非催化光谱传感体系中常面临的灵敏度不够高的问题, 具有重要研究意义.

目前, 已有不少有关催化生色/催化生色传感方面的研究报道. 例如, Anslyn教授等^[5]利用竞争配合的方式, 并结合Heck交联反应, 建立了一种Cu²⁺离子的信号放大式荧光传感体系. 由于配体PAC与Cu²⁺、Pd²⁺离子之间的配合常数存在较大差异, 导致Cu²⁺离子可将等摩尔的Pd²⁺离子从PAC-Pd²⁺配合物中顶替出来, 使之

引用格式: Gao P, Si Y, Li P, Sun X, Liu B, Shen J. A Fe-MOFs-based catalytic sensing system with high selectivity and sensitivity. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1114–1124, doi: 10.1360/SSC-2019-0045

具有催化活性,能催化Heck交联反应,形成荧光物种,从而实现对 Cu^{2+} 离子的荧光传感. Prins教授等^[6]将具有催化活性的基团,即三氮杂环壬烷 $\cdot\text{Zn}^{2+}$ ($\text{TACN}\cdot\text{Zn}^{2+}$)配位基团,修饰到尺寸约为2 nm的纳米Au表面上,发展一种基于纳米Au表面自组装的催化生色传感方法,探究聚阴离子与纳米Au表面之间的相互作用.若体系缺少磷酸水解酶,聚阴离子如三磷酸腺苷(ATP)与表面带有正电荷配位基团($-\text{TACN}\cdot\text{Zn}^{2+}$)的纳米Au通过静电作用,抑制了配位基团对底物分子HPNPP的催化生色反应;而当体系存在磷酸水解酶时,聚阴离子可被酶解成带负电荷量更少的 PO_4^{3-} 离子,从而使催化生色反应被“Turn on”,由此可高灵敏地指示酶的活性.此外,化学家亦发展了一系列基于纳米材料催化生色/催化生色传感体系,用于各种目标物的检测研究^[7-10].除了金属离子^[11,12]和金属配合物^[13-16]以外,常用于催化生色/催化生色传感体系中的催化剂主要还有金属纳米材料^[17-20]、金属氧化物/金属硫化物纳米材料^[21-24]和碳纳米材料^[25-27]及3D纳米材料^[28]等.特别是,阎锡蕴教授等^[21]发现纳米 Fe_3O_4 具有过氧化物模拟酶的性质,开启了纳米材料催化生色或催化生色传感领域的研究.但需要指出的是,通常这些纳米材料催化剂存在结构不明确、尺寸不均一甚至组成复杂等问题,会影响其催化活性.因此,发展组成/结构明确的催化剂,对于催化生色或催化生色传感研究具有重要意义.

作为组成/结构固定的一种孔状材料,金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)已被广泛地用于催化^[29-32]、药物递送^[33]、气体存储/分离^[34-37]、传感^[38-42]等研究.与传统纳米催化剂相比较,MOFs具有组成/结构明确且结构丰富、可调以及大的比表面积等优点,有望成为催化光谱传感研究方面的一类优秀催化剂.然而需要指出的是,截至目前,将MOFs用于催化光谱传感研究的例子为数不多^[43-45].这可能由于:(1)针对传统催化生色或催化生色反应的底物分子具有催化活性的金属离子种类有限,获得其相应具有明确组成/结构的MOFs材料则更有难度;(2)即使对于高催化活性的金属离子,当其形成配合物或MOFs材料后,其催化活性通常会大大地下降乃至消失.

因此,如何由具有高催化活性的金属离子制备出相应MOFs材料,使之保持金属离子原有部分或大部分的催化活性,是发展MOFs型催化光谱传感体系的

关键前提.2014年,本课题组^[46]研究发现, Fe^{3+} 离子具有极高的催化活性,可高效地催化3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)- H_2O_2 体系反应,形成蓝色的物种.进一步研究发现 Fe^{3+} 离子的催化活性远远高于其相应纳米 Fe_3O_4 .因此,我们提出,若使用 Fe^{3+} 离子构建相应Fe-MOFs材料,或许能保留其高效的催化活性,这将有助于发展高灵敏的催化光谱传感体系.

本工作通过水热合成法制备了一种具有优秀催化活性的Fe-MOFs材料,并通过X射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、BET、热重分析(TGA)和红外光谱(FTIR)等对其进行表征.研究发现,在 H_2O_2 存在下,该Fe-MOFs材料可高效催化常见的过氧化物酶底物分子如TMB的生色反应.进一步详细研究了反应温度、时间、pH、催化剂浓度和底物分子浓度等实验条件对该催化生色反应的影响.稳态动力学分析结果表明,该Fe-MOFs型的催化生色反应符合典型的Michaelis-Menten方程.实验亦发现,该Fe-MOFs作为催化剂能够加速 H_2O_2 的O-O键断裂,生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,而 $\cdot\text{OH}$ 自由基可进一步氧化TMB,形成蓝色物种.实验进一步揭示,与其他巯基化合物或氨基酸相比较, $\cdot\text{OH}$ 自由基更容易将GSH氧化形成偶联产物,从而有助于高选择性地抑制该催化生色反应.这种高选择性源自于GSH比其他巯基化合物和氨基酸具有高的 $\cdot\text{OH}$ 自由基清除能力.基于这些发现,本研究建立了Fe-MOFs型的催化生色反应体系,实现对GSH高灵敏度、高选择性识别与传感研究.这明显优于以往报道的GSH传感体系.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

详细的试剂与仪器可参见网络版补充材料中的“实验部分”.

2.2 实验方法

Fe-MOFs材料的合成方法.本工作采用水热合成法^[47]制备Fe-MOFs材料,具体实验步骤如下:称取206 mg (1.24 mmol)的 H_2BDC 和675 mg (2.45 mmol)的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于15 mL DMF中,搅拌10 min,使其充分溶解.将混合溶液转移至高压反应釜,在110℃下反应20 h.反应结束后,自然冷却,获橘红色糊状固体.将固

体再置于70℃的热乙醇中反应3 h, 过滤. 重复该过程两次后, 将所获得的固体放入70℃的烘箱中干燥30 min, 然后再用水和乙醇反复洗涤该固体. 最后将固体置于40℃真空干燥箱中干燥12 h, 得到橘粉色粉末产物, 备用.

详细的合成以及催化生色反应等实验步骤可参见网络版补充材料中的“实验部分”.

3 结果与讨论

Fe-MOFs由水热法制备所得. (XRD (图1(a)) 和 FTIR (图S1, 网络版补充材料) 实验结果表明, 所制备的Fe-MOFs为Fe-MIL-101 MOFs材料^[48]. 3ds Max晶体结构软件模拟揭示, 该Fe-MOFs材料为八面体结构的微晶(图2). SEM的实验结果进一步支持了这种模拟结果(图3). TGA的实验结果表明(图1(b)), 当温度小于315℃, 该Fe-MOFs的TGA曲线缓慢下降. 这是由于MOFs材料空腔内包裹的客体分子(如乙醇、H₂O、DMF等)随温度升高逐渐挥发所致. 在此温度范围内, Fe-MOFs的结构基本保持稳定. 当温度上升至315~430℃范围时, TGA曲线才迅速下降, 该Fe-MOFs质量显著降低, 失重率约为49.23%. 该结果表明, 在315~430℃温度范围内, 该MOFs的骨架已经发生坍塌, 结构遭到破坏. 由此可见, 该Fe-MOFs材料的热稳定性优异.

考虑到大多数的MOFs材料都具有大的比表面积, 因此, 对该Fe-MOFs材料进行了N₂吸附-脱附实验, 结果如图4(a)所示. 由此计算出该Fe-MOFs的比表面积为428.671 m²/g, 孔径为3.78 nm (图4(b)). 这些实验结果证实了该Fe-MOFs具有大的比表面积和孔径结构. XPS实验揭示, 结合能为710.98、724.59 eV的两个峰分别为Fe(III)的Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}特征峰, 而结合能为717.65、730.98 eV的两个峰则分别对应Fe(III)的Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}卫星峰(图5(d)). 由此可以推断, 该Fe-MOFs材料中的Fe主要以正三价态存在的.

以TMB为底物分子, 考察了该Fe-MOFs催化TMB-H₂O₂体系的生色反应. 初步研究结果表明, 该Fe-MOFs对TMB-H₂O₂体系的生色反应具有较高的催化活性. 那么, 其他常见的MOFs材料如Cu-MOFs是否也对TMB-H₂O₂体系具有类似的催化生色反应活性? 进一步研究发现, 以本实验室以前所报道的Cu-MOFs^[49]为

图1 未进行催化反应(1)及已进行催化反应后的(2) Fe-MOFs XRD图(a)及其TGA图(b) (网络版彩图).

Figure 1 (a) XRD patterns of the as-prepared (1) and reused (2) Fe-MOFs. (b) TGA curve of the as-prepared Fe-MOFs (color online).

图2 Fe-MOFs的3ds Max结构模拟图. 插图为Fe-MOFs的最小重复单元结构(网络版彩图)

Figure 2 The 3ds Max simulated structure of the as-prepared Fe-MOF. Inset: the structure of minimum repeat unit of the as-prepared Fe-MOF (color online).

催化剂, 在相似的实验条件下, 难以观察到TMB-H₂O₂体系的生色反应被催化(图S3). 因此, 对于TMB-H₂O₂体系的生色反应而言, 与Cu-MOFs相比, 该Fe-MOFs的催化活性更高. 对该Fe-MOFs材料进行活化处理以

图 3 Fe-MOFs的SEM表征图

Figure 3 SEM image of the as-prepared Fe-MOFs.

图 4 Fe-MOFs的N₂吸附-脱附曲线(a)及其孔径分布图(b) (网络版彩图)Figure 4 N₂ adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of the as-prepared Fe-MOFs (color online).

除去孔隙中未配位的配体分子及其他客体分子, 实验结果揭示其催化活性有所提高(图S3)。我们系统地研究了pH、反应温度、TMB浓度、H₂O₂浓度、反应时间以及催化剂浓度等实验条件对该催化生色反应的影响。实验结果显示, 随pH升高, 该Fe-MOFs的催化活性先增大后降低(图6(a))。随着反应温度从20℃升高至60℃时, Fe-MOFs的催化活性最初随着温度的升高而增大, 但当温度超过40℃时, 其催化活性则急剧下降(图6(b))。进一步研究表明, 随着温度的升高, 催化生色反应趋于平稳的时间则缩短。例如, 在40℃, 仅需约20 min, 催化生色反应基本完成; 而在50℃, 则约为5 min (图7(a))。TMB和H₂O₂浓度效应实验表明, 随着TMB浓度从0.02 mM增加到0.4 mM, 652 nm处的UV-vis吸光度逐渐增大(图6(c)); 当H₂O₂浓度小于4 μM时,

图 5 所制备的Fe-MOFs的XPS图谱. (a) 总图谱; (b) O 1s; (c) C 1s; (d) F 2s (网络版彩图)

Figure 5 XPS spectra of the as-prepared Fe-MOFs. (a) The total spectrum; (b) O 1s spectrum; (c) C 1s spectrum; (d) Fe 2p spectrum (color online).

图 6 pH (a)、温度(b)、TMB浓度(c)和H₂O₂浓度(d)对Fe-MOFs材料催化生色反应体系的影响. 实验条件: [Fe-MOFs]=12 μg/mL (a~d); [TMB]=0.2 mM (a, b和d); [H₂O₂]=4 μM (a~c); 反应温度为40℃ (a, c和d); 反应时间为20 min (a~d); pH为4.2的0.2 M NaOAc-HOAc缓冲溶液(b~d) (网络版彩图)

Figure 6 The effect of pH (a), temperature (b), TMB concentration (c) and H₂O₂ concentration (d) on the catalytic chromogenic reaction of Fe-MOFs-TMB-H₂O₂ system, respectively. Experimental conditions: Fe-MOFs concentration was 12 μg/mL (a~d); [TMB]=0.2 mM (a, b, and d); [H₂O₂]=4 μM (a~c); the reaction temperature was 40 °C (a, c and d); the reaction time was 20 min (a~d); 0.2 M NaOAc-HOAc buffer solution of pH 4.2 (b~d) was used (color online).

652 nm处的UV-vis吸光度随H₂O₂浓度的增大逐渐增大; 而当H₂O₂浓度超过4 μM时, 吸光度则逐渐下降(图6(d)). 催化剂浓度实验也揭示, 随着Fe-MOFs浓度从1 μg/mL增大至6 μg/mL时, 652 nm处的UV-vis吸光度是随Fe-MOFs浓度的增大而逐渐增大的; 当Fe-MOFs

图 7 反应时间(a)和Fe-MOFs含量(b)对催化生色反应体系的影响. 实验条件: $[TMB]=0.2\text{ mM}$; $[H_2O_2]=4\text{ }\mu\text{M}$; pH为4.2的0.2 M NaOAc-HOAc缓冲溶液; 反应温度为40°C (b); 反应时间为20 min (b) (网络版彩图)

Figure 7 The effect of reaction time (a) and Fe-MOFs concentration (b) on the catalytic chromogenic reaction of Fe-MOFs-TMB- H_2O_2 system. Experimental conditions: $[TMB]=0.2\text{ mM}$; $[H_2O_2]=4\text{ }\mu\text{M}$; 0.2 M NaOAc-HOAc buffer solution of pH 4.2 was used; the reaction temperature was 40 °C (b); the reaction time was 20 min (b) (color online).

浓度超过6 µg/mL时, 吸光度则趋于平缓(图7(b)). 综上所述实验结果, 对于Fe-MOFs催化TMB- H_2O_2 体系生色反应而言, 较为适宜的实验条件是: pH为4.2的0.2 M NaOAc-HOAc缓冲溶液, 反应温度为40°C, 反应时间为20 min, 底物TMB浓度为0.2 mM, H_2O_2 浓度为4 µM, Fe-MOFs浓度为12 µg/mL.

用初始速率法求该Fe-MOFs催化体系生色反应的表现稳态动力学参数. 其中, 用652 nm波长处的UV-vis吸光度值关联对应的TMB氧化产物浓度(摩尔吸光系数为 $39000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). 当固定 H_2O_2 浓度时, 在适宜的TMB浓度范围内, 随着TMB浓度增加, 反应速率也增加; 然而TMB增加到一定浓度时, 反应速率则不再进一步增加(图8(a)); 固定TMB浓度, 改变 H_2O_2 浓度时, 催化反应速率的变化与固定 H_2O_2 浓度时的相似(图9(a)). 由此, 可获得典型的米氏方程曲线和催化参数(表1). 计算结果揭示, 以TMB分子为底物时的表现米氏常数 K_m 比以 H_2O_2 为底物时的 K_m 要大. 这结果表明该Fe-MOFs与TMB的结合力要小于其与 H_2O_2 的. 不同浓度下所获得的双倒数曲线基本上是平行的(图10), 可见该Fe-MOFs催化TMB- H_2O_2 体系的生色反应遵循乒乓机理, 即Fe-MOFs首先与第一个底物分子相结合并反应, 当产物扩散出去后才与第二个底物分子结合与反应.

图 8 TMB的Michaelis-Menten模型的稳态动力学分析(a)和其对应的双倒数曲线(b) (网络版彩图)

Figure 8 Steady-state kinetic analysis of TMB on the basis of the Michaelis-Menten model (a), and its double-reciprocal plot (b) (color online).

图 9 H_2O_2 的Michaelis-Menten模型的稳态动力学分析(a)和其对应的双倒数曲线(b) (网络版彩图)

Figure 9 Steady-state kinetic analysis of H_2O_2 on the basis of the Michaelis-Menten model (a), and its double-reciprocal plot (b) (color online).

该Fe-MOFs材料可重复使用性的情况如何? 实验结果显示, 在测试的实验条件下, TMB催化生色反应中该Fe-MOFs可被重复循环使用至少三次(图11). 随着重复循环次数增加, Fe-MOFs催化活性有轻微降低, 这可能是与在重复循环实验过程中简单的离心操作使催化剂略有损失有关. 实验也发现, 在重复循环实验过程中, 每次离心后上清液催化效果均要大大地低于MOFs, 即意味着Fe-MOFs的催化效果远高于游离的 Fe^{3+} 离子, 并且上清液的催化效果逐次降低, 而Fe-MOFs的则几乎未受影响. 这些结果也支持了Fe-MOFs的催化活性源于MOF材料中配位不饱和的Fe而非源于游离 Fe^{3+} 离子的推断. 显然, 与以前本课题组^[46]所报道的 Fe^{3+} 离子催化TMB- H_2O_2 体系的生色反应相比

表 1 Fe-MOFs催化TMB-H₂O₂体系生色反应的表观动力学参数**Table 1** Kinetic parameters of the catalytic chromogenic reaction of Fe-MOFs-TMB-H₂O₂ system

[MOFs] (μg/mL) ^{a)}	底物	K_m (M)	V_{max} (M/s)	K_{cat} (s ⁻¹)
12	TMB	3.677×10^{-4}	1.23×10^{-6}	7.15×10^{-2}
12	H ₂ O ₂	2.216×10^{-4}	4.62×10^{-7}	2.69×10^{-3}

a) 12 μg/mL的Fe-MOFs等于 1.72×10^{-5} M (参考MOF的重复单元C₂₄O₁₃ClFe₃的摩尔浓度)

较, Fe-MOFs能够克服Fe³⁺离子作为催化剂无法重复循环使用的缺点, 从而有望被用于建立可重复的器件化催化传感平台的研究。

为了进一步探究该催化生色反应机理, 研究了一

图 10 在不同TMB浓度(a)和H₂O₂浓度(b)下Fe-MOFs催化TMB-H₂O₂体系生色反应的双倒数曲线(网络版彩图)**Figure 10** The double-reciprocal plots of the catalytic chromogenic reaction of Fe-MOFs-TMB-H₂O₂ system under various concentration of TMB (a) and H₂O₂ (b) (color online). **图 11** Fe-MOFs (a)和离心后的上清液(b)催化TMB-H₂O₂体系生色反应的循环实验(网络版彩图)**Figure 11** Repeatability tests of 3 cycles on the catalytic chromogenic reaction of the as-prepared Fe-MOFs (a) and centrifugal supernatant (b) towards TMB-H₂O₂ system (color online).

系列自由基捕捉剂如抗坏血酸(AA)、硫脲(TH)、NaN₃和超氧化物歧化酶(SOD)对Fe-MOFs催化TMB-H₂O₂体系生色反应的影响。需要指出的是, AA作为一种抗氧化剂, 易与•OH自由基作用转变为脱氢抗坏血酸^[50]; TH中C=S双键则易与•OH自由基发生加成反应, 随后衰变成自由基阳离子和-OH离子, 自由基阳离子进一步与硫脲作用生成氧化性更强的二聚自由基阳离子。因此, TH被作为常见的•OH自由基捕捉剂^[51]。NaN₃则是常见的单线态氧¹O₂捕捉剂^[52], SOD是典型的超氧阴离子自由基捕捉剂^[53]。实验结果表明, 当体系中加入TH时, Fe-MOFs催化TMB-H₂O₂体系生色反应受到明显抑制; AA亦有类似的现象, 而NaN₃及SOD的加入则难以观察到生色反应受影响(图12)。由此可推断, 该催化生色反应过程中产生•OH自由基。所以, 可认为该Fe-MOFs对TMB的催化生色反应活性系源于其通过电子转移过程使H₂O₂分解成•OH自由基而导致TMB被•OH自由基氧化形成有颜色的物种。该Fe-MOFs展现出高效的催化活性可能是由于: (1) 其具有较高比表面积和孔隙率, 促使H₂O₂能够迅速与催化活性位点

图 12 各种自由基捕获剂对Fe-MOFs催化TMB-H₂O₂体系生色反应的影响(网络版彩图)**Figure 12** The effect of various free radical scavengers on the chromogenic reaction of TMB-H₂O₂ system catalyzed by the as-prepared Fe-MOFs (color online).

结合; (2) 被吸附的 H_2O_2 分子被金属中心激活, 导致O—O键断裂, 进一步生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基. 催化反应前和催化反应后的Fe-MOFs XPS实验结果对比表明, Fe $2p_{3/2}$ 和Fe $2p_{1/2}$ 特征峰的结合能几乎没有变化(图S2). 由此可进一步证实, 在该催化生色反应中, Fe-MOFs保持良好的稳定性, 并且Fe(III)的价态未发生变化.

谷胱甘肽(GSH)具有重要的生物意义, 发展其高选择性和高灵敏度的检测方法十分必要. 目前, GSH的检测方法众多^[54-58], 但是通常存在难以克服其他巯基化合物尤其是半胱氨酸(Cys)干扰的问题. 在该Fe-MOFs催化TMB- H_2O_2 体系生色反应研究的基础上, GSH能否有效地捕获 $\cdot\text{OH}$ 自由基而导致该催化生色反应受到抑制? 实验发现, 当一定量的GSH引入Fe-MOFs-TMB- H_2O_2 体系中, 该催化生色反应受到明显抑制. 实验进一步揭示(图13), 随GSH浓度逐渐增加, 652 nm处波长的UV-vis吸收值则逐渐降低, 并且溶液的颜色逐渐消退. 研究进一步表明, 吸光度与GSH浓度之间呈现出良好的线性关系, 即 $\text{Abs} = -0.1127[\text{GSH}] + 2.278$ ($R^2 = 0.998$), 其检出限(LOD)为 $0.26 \mu\text{M}$ ($3\sigma/k$, $n=11$; 图13).

选择性实验结果表明, 在相同的实验条件下, 一些常见的氨基酸和巯基化合物对该Fe-MOFs催化TMB- H_2O_2 体系生色反应没有显著的抑制作用(图14). 尤其需要指出的是, Cys和其他几种常见的巯基化合物难以抑制该催化生色反应. 这可能是由于GSH和其他巯基化合物对Fe-MOFs催化 H_2O_2 分解成 $\cdot\text{OH}$ 自由基的捕获能力具有显著差异性所致, 即GSH对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的捕获能力可能要远高于其他巯基化合物的. 此外, 相对其他常见的巯基化合物如Cys而言, H_2O_2 更容易将GSH氧化为GSSG, 导致体系中的 H_2O_2 和氧气被消耗, 且 H_2O_2 和氧气的消耗量随着GSH量的增加而增大^[59], 一定程度上抑制了Fe-MOF-TMB催化生色体系, 从而保障了该催化传感体系的高选择性. 进一步的共存干扰效应实验结果揭示, 这些干扰物对GSH抑制该催化生色反应的干扰几乎可以忽略, 即使这些干扰物浓度远高于GSH的浓度(图15). 这些结果表明该催化生色传感体系对GSH具有高选择性, 这明显不同于以往的GSH光谱传感体系. 与其他GSH光谱传感体系相比^[60-68], 该Fe-MOFs催化生色传感体系表现出更高的选择性和更优秀的线性范围、灵敏度(表2). 这或许源于: (1) GSH与其他巯基化合物捕获 $\cdot\text{OH}$ 自由基能力的

图13 Fe-MOFs-TMB- H_2O_2 催化生色反应体系的Abs@652 nm与GSH浓度之间的线性关系曲线. 插图: 不同GSH浓度下催化生色反应的溶液图(网络版彩图)

Figure 13 The linear relationship between absorbance at 652 nm wavelength and the concentration of GSH. Inset: the photographs of the chromogenic reaction solution in the presence of GSH at various concentrations (color online).

图14 GSH与各种氨基酸或其他巯基化合物对Fe-MOFs催化TMB- H_2O_2 体系生色反应的选择性UV-vis吸收光谱响应. 实验条件: $[\text{TMB}] = 0.2 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \mu\text{M}$; $[\text{Fe-MOFs}] = 12 \mu\text{g/mL}$; pH为4.2的0.2 M NaOAc-HOAc缓冲溶液; 反应温度为 40°C ; 反应时间为20 min; GSH和其他干扰物质的浓度均为 $15 \mu\text{M}$ (网络版彩图)

Figure 14 The selectivity of Fe-MOFs-TMB- H_2O_2 system in the presence of GSH and various amino acid or sulfhydryl compounds. Experimental conditions: $[\text{TMB}] = 0.2 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \mu\text{M}$; Fe-MOFs concentration was $12 \mu\text{g/mL}$; 0.2 M NaOAc-HOAc buffer solution of pH 4.2 was used; the reaction temperature was 40°C (b); the reaction time was 20 min (b); concentrations of GSH and other interference substances were $15 \mu\text{M}$ (color online).

显著差异性; (2) 具有高效催化活性的Fe-MOFs引入传感体系作为催化剂.

为探究该Fe-MOFs催化生色GSH传感体系在实际样品检测中的可行性, 采用了标准添加法进行谷胱甘

图 15 GSH与各种氨基酸或其他巯基化合物共同存在于体系中时, 对Fe-MOFs催化TMB-H₂O₂体系生色反应的干扰结果对比. 实验条件: [TMB]=0.2 mM; [H₂O₂]=4 μM; [Fe-MOFs]=12 μg/mL; pH为4.2的0.2 M NaOAc-HOAc缓冲溶液; 反应温度为40℃; 反应时间为20 min; [GSH]=15 μM, 其他共存干扰物质的浓度均为75 μM

Figure 15 The co-existing interference effect of various amino acid or thiol compounds on the Fe-MOFs-TMB-H₂O₂ system in the presence of GSH. Experimental conditions: [TMB]=0.2 mM; [H₂O₂]=4 μM; Fe-MOFs concentration was 12 μg/mL; 0.2 M NaOAc-HOAc buffer solution of pH 4.2 was used; the reaction temperature was 40 °C; the reaction time was 20 min, the concentration of GSH was 15 μM, concentrations of other co-existing interference substances were 75 μM.

肽胶囊中GSH的回收率实验, 结果如表3所示. 该保健品中的GSH回收率为97.4%~102.3%, 其RSD值为0.38%~0.64%, 这表明该传感体系具有较高的准确度和良好的应用前景.

4 结论

本课题组在前期Fe³⁺离子催化生色反应的研究基础上, 制备了具有大比表面积和孔隙的Fe-MIL-101 MOFs材料. 实验发现, 在H₂O₂存在下, 该Fe-MOFs对传统的酶底物分子TMB具有高效的催化活性, 催化TMB-H₂O₂体系的生色反应, 形成蓝色物种. 我们详细研究了各种实验条件对该催化生色反应的影响. 催化动力学研究表明, 该Fe-MOFs对TMB、H₂O₂作为底物的催化生色反应均符合传统的Michaelis-Menten方程, 并遵循乒乓机理. 实验进一步研究发现, Fe-MOFs对TMB-H₂O₂体系的生色反应具有高效的催化活性是因为Fe-MOFs可催化H₂O₂分解形成•OH自由基所致. 基于这些研究结果, 借助GSH与其他巯基化合物对•OH自由基捕获能力的显著差异, 成功地构建出一种高效

表 2 Fe-MOFs催化生色传感体系与GSH的其他荧光传感体系的线性范围及LOD比较

Table 2 Comparison of the LODs of other reported references and the Fe-MOFs catalytic chromogenic sensing system in this article

催化剂	线性范围	LOD	参考文献
UiO-66 (NH ₂)	5~120 μM	0.31 μM	[58]
金纳米束	2~25 μM	0.42 μM	[60]
单层MnO ₂ 纳米片	10~100 μM	0.5 μM	[61]
Fe ₃ O ₄ 磁性纳米颗粒	3~30 μM	3 μM	[62]
Cu ₁₈ S纳米颗粒	0.5~10 mM	0.06 mM	[63]
碳量子点-MnO ₂ 纳米复合材料	1~10 μM	0.3 μM	[64]
Co ₃ O ₄ 纳米晶体	0~40 μM	0.5 μM	[65]
锰氧化物	0.3~15 μM	0.11 μM	[66]
CuS-PDA-Au复合物	0.5~100 μM	0.42 μM	[67]
Co, N-HPCC	0.05~30 μM	0.035 μM	[68]
Fe-MOFs	0.4~20 μM	0.26 μM	本研究

表 3 谷胱甘肽胶囊中GSH的回收率实验结果(n=3)

Table 3 Recovery experimental results in the GSH capsules (n=3)

编号	样品中的GSH (μM)	GSH加标量 (μM)	加标试样GSH检测值 (μM)	回收率 (%)	RSD (%)
1	9.28	0.50	9.79	102.3	0.41
2	—	1.00	10.27	99.1	0.64
3	—	1.50	10.74	97.4	0.38

的催化生色传感体系, 可高选择性和高灵敏度地识别GSH. 这明显不同于以往所报道的GSH光谱传感体系. 该传感体系具有较高的选择性和灵敏度, 可归因于: (1) 对于捕获 $\bullet\text{OH}$ 自由基能力而言, GSH与其他巯基化合物之间存在显著性差异, 并且其他常见氨基酸对 $\bullet\text{OH}$ 自由基均无明显的捕获能力, 这保障了该催化生色传感体系的高选择性; (2) 该Fe-MOFs材料具有大的比表面积和孔隙, 使之部分保留了 Fe^{3+} 离子原有的高效催化活性, 从而保障所构建传感体系的高灵敏度.

构建MOFs型的催化光谱传感体系, 是目前催化传感研究领域中的一个值得努力的方向, 有几点启示: (1) 引入组成/结构明确的MOFs材料作催化剂, 可为研究催化剂结构与催化生色或生色反应活性之间的关系提供理想的切入点; (2) 相对于相应的金属离子催化剂而言, MOFs材料具有可重复循环使用性, 为器件化的传感研究提供可能; (3) 借助金属离子和有机配体的种类多样性, 以及MOFs材料结构可调性, 有望大大丰富催化光谱传感研究中的催化剂种类.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Okuhara T, Mizuno N, Misono M. *Adv Catal*, 1996, 41: 113–252
- 2 Lloyd Spetz A, Tobias P, Unéus L, Svenningstorp H, Ekedahl LG, Lundström I. *Sens Actuatur B-Chem*, 2000, 70: 67–76
- 3 Weckhuysen BM. *Chem Commun*, 2002, 0: 97–110
- 4 Liang Y, Li Y, Wang H, Zhou J, Wang J, Regier T, Dai H. *Nat Mater*, 2011, 10: 780–786
- 5 Wu Q, Anslyn EV. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 14682–14683
- 6 Zuppa G, Mora C, Bonomi R, Prins LJ, Scrimin P. *Chem Eur J*, 2011, 17: 4879–4889
- 7 Lin Y, Ren J, Qu X. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1097–1105
- 8 Wei H, Wang E. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6060–6093
- 9 Wu J, Wang X, Wang Q, Lou Z, Li S, Zhu Y, Qin L, Wei H. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1004–1076
- 10 Wang W, Wu Y, Lin X, Chen W, Liu A, Peng H. *Chin J Anal Chem*, 2018, 46: 1545–1551 (in Chinese). [王文俊, 吴燕虹, 林秀玲, 陈伟, 刘爱林, 彭花萍. 分析化学, 2018, 46: 1545–1551]
- 11 Xu Y, Wu XQ, Shen JS, Zhang HW. *RSC Adv*, 2015, 5: 92114–92120
- 12 Xu Z, Baek KH, Kim HN, Cui J, Qian X, Spring DR, Shin I, Yoon J. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 601–610
- 13 Zhang Y, Zhou X, Hu J, Chen S M, Ma Z, Chen X. *Chin J Struct Chem*, 2013, 32: 1291–1296
- 14 Neves A, Lanznaster M, Bortoluzzi AJ, Peralta RA, Casellato A, Castellano EE, Herrald P, Riley MJ, Schenk G. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7486–7487
- 15 Fernández-Moreira V, Thorp-Greenwood FL, Coogan MP. *Chem Commun*, 2010, 46: 186–202
- 16 Soroka K, Vithanage RS, Phillips DA, Walker B, Dasgupta PK. *Anal Chem*, 1987, 59: 629–636
- 17 Jv Y, Li B, Cao R. *Chem Commun*, 2010, 46: 8017–8019
- 18 Bonomi R, Cazzolaro A, Sansone A, Scrimin P, Prins LJ. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2307–2312
- 19 Jiang H, Chen Z, Cao H, Huang Y. *Analyst*, 2012, 137: 5560–5564
- 20 Ma X, Sun M, Lin Y, Liu Y, Luo F, Guo L, Qiu B, Zhenyu L, Chen G. *Chin J Anal Chem*, 2018, 46: 1–10
- 21 Gao L, Zhuang J, Nie L, Zhang J, Zhang Y, Gu N, Wang T, Feng J, Yang D, Perrett S, Yan X. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 577–583
- 22 Wei H, Wang E. *Anal Chem*, 2008, 80: 2250–2254
- 23 Dai Z, Liu S, Bao J, Ju H. *Chem Eur J*, 2009, 15: 4321–4326
- 24 Wu Z, Wu J, Sun X, Liu B, Shen J. *Sci Sin-Chim*, 2017, 47: 1226–1232 (in Chinese) [吴振龙, 郭佳佳, 孙向英, 刘斌, 沈江珊. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1226–1232]
- 25 Hu Y, Geng X, Zhang L, Huang Z, Ge J, Li Z. *Sci Rep*, 2017, 7: 5849
- 26 Wang DM, Gao MX, Gao PF, Yang H, Huang CZ. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 19219–19225

- 27 Zhu S, Zhao XE, You J, Xu G, Wang H. *Analyst*, 2015, 140: 6398–6403
- 28 Hu XB, Liu YL, Wang WJ, Zhang HW, Qin Y, Guo S, Zhang XW, Fu L, Huang WH. *Anal Chem*, 2018, 90: 1136–1141
- 29 Lee JY, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyen SBT, Hupp JT. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1450–1459
- 30 Gole B, Bar AK, Mallick A, Banerjee R, Mukherjee PS. *Chem Commun*, 2013, 49: 7439–7441
- 31 Huang K, Xu Y, Wang L, Wu D. *RSC Adv*, 2015, 5: 32795–32803
- 32 Cheng H, Liu Y, Hu Y, Ding Y, Lin S, Cao W, Wang Q, Wu J, Muhammad F, Zhao X, Zhao D, Li Z, Xing H, Wei H. *Anal Chem*, 2017, 89: 11552–11559
- 33 Imaz I, Rubio-Martínez M, García-Fernández L, García F, Ruiz-Molina D, Hernando J, Puentes V, Maspoch D. *Chem Commun*, 2010, 46: 4737–4739
- 34 Du M, Li CP, Chen M, Ge ZW, Wang X, Wang L, Liu CS. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 10906–10909
- 35 Sanz R, Martínez F, Orcajo G, Wojtas L, Briones D. *Dalton Trans*, 2013, 42: 2392–2398
- 36 Shekhah O, Belmabkhout Y, Chen Z, Guillerm V, Cairns A, Adil K, Eddaoudi M. *Nat Commun*, 2014, 5: 4228
- 37 Panella B, Hirscher M, Pütter H, Müller U. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 520–524
- 38 Kreno LE, Leong K, Farha OK, Allendorf M, Van Duyne RP, Hupp JT. *Chem Rev*, 2012, 112: 1105–1125
- 39 He L, Liu Y, Liu J, Xiong Y, Zheng J, Liu Y, Tang Z. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3741–3745
- 40 Wang Y, Zhu Y, Binyam A, Liu M, Wu Y, Li F. *Biosens Bioelectron*, 2016, 86: 432–438
- 41 Cheng H, Zhang L, He J, Guo W, Zhou Z, Zhang X, Nie S, Wei H. *Anal Chem*, 2016, 88: 5489–5497
- 42 Qin L, Wang X, Liu Y, Wei H. *Anal Chem*, 2018, 90: 9983–9989
- 43 Liu F, Xu Y, Zhao L, Zhang L, Guo W, Wang R, Sun D. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 21545–21552
- 44 Lin XM, Niu JL, Wen PX, Pang Y, Hu L, Cai YP. *Cryst Growth Des*, 2016, 16: 4705–4710
- 45 Lu J, Xiong Y, Liao C, Ye F. *Anal Methods*, 2015, 7: 9894–9899
- 46 Wu XQ, Xu Y, Chen YL, Zhao H, Cui HJ, Shen JS, Zhang HW. *RSC Adv*, 2014, 4: 64438–64442
- 47 Chen D, Li B, Jiang L, Duan D, Li Y, Wang J, He J, Zeng Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 97910–97917
- 48 Skobelev IY, Sorokin AB, Kovalenko KA, Fedin VP, Kholdeeva OA. *J Catal*, 2013, 298: 61–69
- 49 Gao P, Sun XY, Liu B, Lian HT, Liu XQ, Shen JS. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 8105–8114
- 50 Murata A, Suenaga H, Hideshima S, Tanaka Y, Kato F. *Agric Biol Chem*, 1986, 50: 1481–1487
- 51 Wang W, Schuchmann MN, Schuchmann HP, Knolle W, von Sonntag J, von Sonntag C. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 238–245
- 52 Harbour JR, Issler SL. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 903–905
- 53 Schaap AP, Thayer AL, Faler GR, Goda K, Kimura T. *J Am Chem Soc*, 1974, 96: 4025–4026
- 54 Dennany L, Gerlach M, O'Carroll S, Keyes TE, Forster RJ, Bertoncello P. *J Mater Chem*, 2011, 21: 13984–13990
- 55 Mohammadi S, Khayatian G. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2017, 185: 27–34
- 56 Liu X, Wang Q, Zhang Y, Zhang L, Su Y, Lv Y. *New J Chem*, 2013, 37: 2174–2178
- 57 Huang H, Shi F, Li Y, Niu L, Gao Y, Shah SM, Su X. *Sens Actuat B-Chem*, 2013, 178: 532–540
- 58 Hu Z, Jiang X, Xu F, Jia J, Long Z, Hou X. *Talanta*, 2016, 158: 276–282
- 59 Wangpradit O, Rahaman A, Mariappan SVS, Buettner GR, Robertson LW, Luthe G. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23: 2138–2147
- 60 Feng J, Huang P, Shi S, Deng KY, Wu FY. *Anal Chim Acta*, 2017, 967: 64–69
- 61 Di W, Zhang X, Qin W. *Appl Surf Sci*, 2017, 400: 200–205
- 62 Ma Y, Zhang Z, Ren C, Liu G, Chen X. *Analyst*, 2011, 137: 485–489
- 63 Zou H, Yang T, Lan J, Huang C. *Anal Methods*, 2017, 9: 841–846
- 64 Cai QY, Li J, Ge J, Zhang L, Hu YL, Li ZH, Qu LB. *Biosens Bioelectron*, 2015, 72: 31–36
- 65 Li W, Wang J, Zhu J, Zheng YQ. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 6858–6864
- 66 Zhang X, Mao X, Li S, Dong W, Huang Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 258: 80–87
- 67 Wang Y, Liu Y, Ding F, Zhu X, Yang L, Zou P, Rao H, Zhao Q, Wang X. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410: 4805–4813
- 68 Li S, Wang L, Zhang X, Chai H, Huang Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 264: 312–319

A Fe-MOFs-based catalytic sensing system with high selectivity and sensitivity

Ping Gao^{1,2}, Yu Si^{1,2}, Ping Li³, Xiangying Sun^{1,2}, Bin Liu^{1,2}, Jiangshan Shen^{1,2*}

¹ College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

² Key Laboratory of Molecular Designing and Green Conversions (Huaqiao University) of Fujian Province, Xiamen 361021, China

³ College of Chemistry and Materials, Ningde Normal University, Ningde 352100, China

* Corresponding author (email: jsshens@hqu.edu.cn)

Abstract: Since introducing catalytic reactions can greatly improve the sensitivity of spectral sensing systems, developing catalytic chromogenic/fluorescence sensing systems has important influence. By introducing metal-organic frameworks (MOFs) with fixed composition and good porous structure into traditional spectral sensing, it is helpful for understanding the relationship between catalyst and its sensing performance. However, very limited examples involved in this field at present. In this article, Fe-MOFs (Fe-MIL-101) with large surface area and high porosity were successfully synthesized by using a hydrothermal synthesis method. The Fe-MOF could exhibit outstanding catalytic activity towards the traditional enzyme substrate 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine (TMB). The experimental conditions and catalytic reactions mechanism of Fe-MOF catalyzing the oxidation reaction of the TMB-H₂O₂ system were systematically studied. On the basis of these findings, and taking together the fact that glutathione (GSH) serving as a better free radical scavenger than other traditional thiols, a highly efficient GSH sensing system with high selectivity and sensitivity could be successfully established.

Keywords: metal-organic frameworks, catalytic sensing, glutathione, free radical

doi: [10.1360/SSC-2019-0045](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0045)