

卟啉基金属有机框架材料及其在传感检测的研究进展与展望

张鑫, 李慧珺*

上海理工大学材料与化学学院, 上海

收稿日期: 2025年3月4日; 录用日期: 2025年5月9日; 发布日期: 2025年5月19日

摘要

卟啉基金属有机框架材料(PMOFs)相比于传统传感材料(如酶、抗体)具有更高的比表面积、优异的光电活性、可调孔径及良好的生物相容性, 在传感检测领域展现出了独特优势。本文系统综述了PMOFs的关于金属中心调控、卟啉功能化修饰、混合配体设计策略以及后合成修饰、复合功能化等功能化方法。探讨了PMOFs目前在荧光、比色、电化学及光电化学等传感检测中的应用进展。概括描述了PMOFs在未来发展的方向。譬如其目前在稳定性、规模化制备等方面仍面临挑战, 在未来发展方向应往多模态传感融合、智能响应材料开发及结合人工智能技术来发展。为PMOFs的实际传感检测应用提供了理论支持和技术参考。

关键词

卟啉基金属有机框架(PMOFs), 传感检测

Research Progress and Prospect of Porphyrin-Based Organic Framework Materials and Their Applications in Sensing Detection

Xin Zhang, Huijun Li*

School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Mar. 4th, 2025; accepted: May 9th, 2025; published: May 19th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 张鑫, 李慧珺. 卟啉基金属有机框架材料及其在传感检测的研究进展与展望[J]. 物理化学进展, 2025, 14(2): 210-219. DOI: 10.12677/japc.2025.142020

Abstract

Porphyrin-based organic framework materials (PMOFs) have higher specific surface area, excellent photoelectric activity, adjustable pore size and good biocompatibility compared with traditional sensing materials (such as enzymes and antibodies), which have shown unique advantages in the field of sensing and detection. In this paper, the functionalization methods of PMOFs, such as metal center regulation, porphyrin functionalization, hybrid ligand design strategies, post-synthetic modification, and complex functionalization, are systematically reviewed. The current application progress of PMOFs in fluorescence, colorimetric, electrochemical and photoelectrochemical sensing detection is discussed. The direction of PMOFs development in the future is summarized. For example, it still faces challenges in stability and large-scale preparation. In the future, the development direction should be developed towards multimodal sensor fusion, intelligent response material development, and combination with artificial intelligence technology. This study provides theoretical support and technical reference for the practical sensing application of PMOFs.

Keywords

Porphyrin-Based Metal-Organic Frameworks (PMOFs), Sensing Detection

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前随着全世界公共卫生事件(如 COVID-19 大流行)的频发及食品安全问题的加剧,人们对快速、低成本、高灵敏度的传感检测技术实际需求愈发迫切。而传统的依赖于酶、抗体等生物材料的传感技术,存在着稳定性差、成本高、抗干扰能力弱等缺陷[1],难以满足现如今日益增长的疾病诊断、环境监测和食品安全等领域出现的精准检测需求。例如,在传染病防控和急诊中迫切要实现现场快速筛查与即时检测(POCT) [2];在食品安全监管中则亟需对农药残留或抗生素痕量检测的高效便捷检测手段[3];环境污染治理问题中对重金属离子或有毒气体的监测也进一步要求具备更高选择性和稳定性的新型传感器[4]。发展新型的材料技术,集合各行业手段,制备传感检测灵敏度高的新型传感器具有重要意义。

作为新型框架材料之一的金属有机框架材料(MOFs),因其具有高孔隙率、可定制孔径和功能化表面备受关注[5],仍受限于光/电活性不足和生物相容性欠佳等问题,在传感领域的应用欠佳[6]。卟啉基金属有机框架材料(PMOFs)通过结合卟啉分子的光敏特性(如可见光吸收、荧光发射)与 MOFs 的结构优势(如高比表面积、多孔性),进一步突破了传统材料的局限性,使其功能化更加完善[7]。

目前 PMOFs 在规模化制备、水/酸性条件复杂环境下的稳定性及抗干扰能力比较差[8],所以在技术应用上难以推广开来。但是,得益于 PMOFs 独特的可调性和功能化策略[9],可以进行后合成修饰、可复合其他纳米材料,为解决这些问题提供了方向。

本文系统梳理了 PMOFs 的设计与功能化结构策略,描述了其在光电/电化学活性与传感检测性能的关联机制,为未来新型功能材料的理性设计提供理论支撑;在技术层面,概括了目前最新的技术趋势,为未来推动高灵敏度、低成本传感技术的发展提出了方案,助力精准医疗、实时环境监测及食品安全保障;在社会与经济层面,结合人类发展对于 POCT 设备的普及和智能穿戴技术的实用化需求,PMOFs 不

仅可以降低公共卫生事件的防控成本, 并且可以响应绿色化学与可持续发展需求。未来的研究通过将 PMOFs 与人工智能、微流控技术的深度融合, 传感检测及其数据分析将迈向智能化、便携化与多模态化, 可为人类健康、环境保护和工业安全提供更高效的技术解决方案。

2. 卟啉基 MOFs 的设计策略与功能化策略

2.1. 设计策略

设计策略主要包括如何选择金属节点, 调整卟啉配体的结构, 以及合成方法。金属节点的选择可以影响 PMOFs 的稳定性和孔隙结构; 不同卟啉配体的不同官能团可能引入不同的功能; 合成方法包括溶剂热法、微波辅助合成等, 不同的方法会影响材料的结晶度和形貌特征。

金属中心调控具体是指通过选择不同金属源(如 Zn、Fe、Co、Cu 等)作为卟啉中心[10], 改变并调控卟啉中心的金属离子可以起到调节电子结构、优化光/电催化、拓展气体吸附等性能[11][12]。金属簇选择是指采用高配位数的金属簇(如 Zr_6 、 Fe_3O 等)作为节点, 增强 MOFs 稳定性并扩展孔道结构[13]。例如 Yu 等人[14]提出了一种以具有优异发光性质的镁卟啉(MgTCPP)为配体的荧光分析模型, 通过荧光分析法研究了 15 种金属节点的 PMOFs 与水分子之间的相互作用(如图 1), 用于高效评估 PMOFs 的水稳定。这项研究通过荧光光谱技术分析了不同水分子含量下的 PMOFs 的发光性质, 建立了水稳定性的分类模型, 为设计在潮湿环境下仍能保持性能的荧光传感器提供了指导。

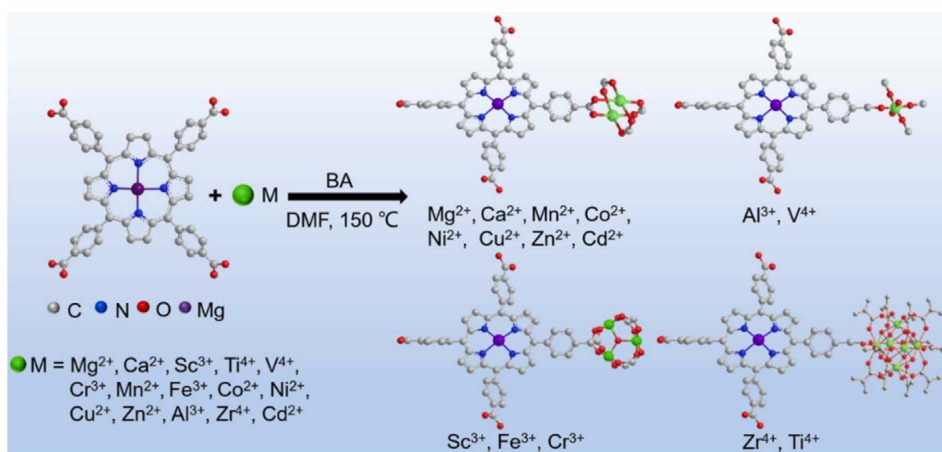


Figure 1. Schematic representation of the one-pot synthesis of MgTCPP-M [14]

图 1. 一锅法合成 MgTCPP-M 的示意图[14]

卟啉功能化修饰具体是指通过在卟啉大环上引入不同的官能团(如氨基、羧基、磺酸基等), 可以增强配体与金属节点的配位能力, 赋予 MOFs 特定化学活性, 可在食品安全领域展现出巨大潜力[15], 同样的, 利用 MOFs 表面官能团共价结合抗体可推广至其他生物标志物(例如癌症标志物检测)的特异性识别, 通过实现抗体/抗原固定来构建特异性的生物免疫传感器[16]。混合配体策略具体来讲是将卟啉与其他有机配体(如羧酸类、吡啶类)共组装(两种及以上配体结合使用), 形成多孔异质结构, 提升功能多样性[17][18]。拓扑优化是通过调整卟啉配体的对称性和连接方式(如四方、六方网格), 设计特定孔道尺寸和形状, 实现选择性吸附或分离[12]。

合成方法对于 PMOFs 的生成很是重要。目前常用合成 P-MOFs 的方案有三种。第一种是溶液法: 操作简便, 适用于大规模制备, 可以优化结晶条件, 控制 MOFs 的晶型、尺寸和分散性[19]。如通过溶液涂

覆法在氧化铝基底上构建气体传感器。第二种是模板辅助法：利用软模板(表面活性剂)或硬模板(介孔 SiO₂)调控孔道分布和比表面积[6]。第三种是后修饰法：通过配体交换或功能基团修饰(如冠醚单元引入), 增强材料对特定分子的选择性[20]。

2.2. 功能化策略

功能化策略主要涉及后合成修饰, 比如在卟啉环上引入活性基团, 或者与其他材料复合形成异质结构; 还有利用卟啉本身的特性, 如光敏性、配位能力等, 来赋予 MOFs 特定的应用功能, 比如光催化、气体吸附、药物传递。

后合成修饰(PSM)可以将卟啉 MOFs 用于特定的传感检测应用。金属化后修饰是指在 MOFs 孔道中原位引入活性金属(如 Pd、Pt 纳米颗粒), 增强催化性能[17]。共价键接枝: 通过点击化学、酰胺化等反应, 将功能分子(如酶、荧光探针)锚定到卟啉基 MOFs 表面; 关于稳定性的改进策略, 比如通过引入疏水基团提高 MOFs 的水稳定性。

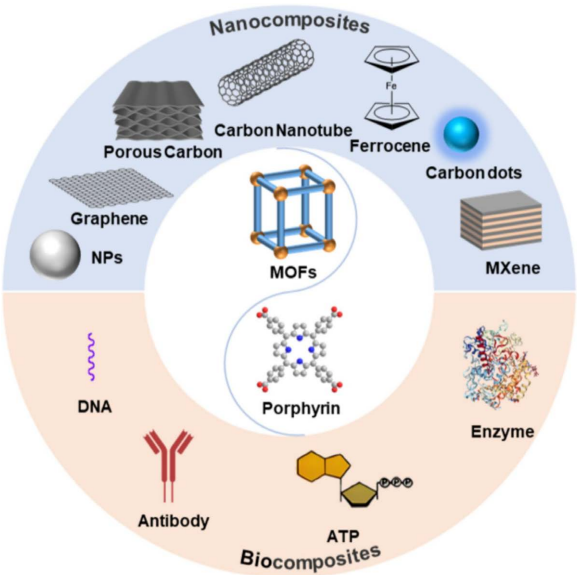


Figure 2. Porphyrin-engineered MOF composites: nanocomposites and Biocomposites [6]
图 2. 卟啉工程 MOF 复合材料：纳米复合材料和生物复合材料[6]

Table 1. Advantages and disadvantages of different functionalization strategies for porphyrins and their effects on sensing performance

表 1. 卟啉的不同功能化策略的优缺点及对传感性能的影响

功能化策略	优点	缺点	传感性能影响
金属中心调控	调节电子结构, 优化光/电活性	可能降低生物相容性	增强选择性(如 Sc ³⁺ 提升荧光灵敏度)
卟啉配体修饰	引入特异性官能团(如氨基、羧基)	合成步骤复杂	提高分析物识别能力(如抗体固定)
复合功能化	协同增强导电性/光响应	界面相容性问题	提升信号稳定性(如碳纳米管复合)
后合成修饰(PSM)	灵活引入功能分子(如酶、探针)	可能破坏 MOFs 结构	扩展多模态检测(如荧光/电化学双信号)

复合功能化是指将 PMOFs 与纳米材料复合(如纳米金、硅纳米线, ZnO 纳米棒、碳纳米管、石墨烯

或量子点)(如图 2), 提升导电性或光响应能力[21]-[24]。或者是将卟啉 MOFs 与磁性颗粒、聚合物等多组分复合, 实现多功能协同(如磁靶向药物递送) [25]。

动态响应设计是利用卟啉的光敏特性实现光/电响应, 从而设计光控释药或光催化体系[26]。或者是通过卟啉与特定分子(如 CO_2 、 NO)的可逆配位, 实现 pH/气体响应, 开发智能传感器[6]。

表 1 系统总结了卟啉的不同功能化策略的优缺点及对传感性能的影响。

此外, 功能化策略的选择需权衡灵敏度、稳定性与成本。例如, 金属中心调控适用于高稳定性需求的环境监测(如 Zr-MOFs 用于潮湿环境), 而复合功能化(如 PMOFs/石墨烯)更适合便携式电化学传感器。后合成修饰虽灵活性高, 但需避免晶格破坏[6]。

3. 卟啉基 MOFs 在传感检测中的应用进展

卟啉基 MOFs 的应用范围广泛, 目前已有研究报道的例如有催化: 光催化产氢/ CO_2 还原、有机反应多相催化(如氧化、偶联反应)。传感与检测: 基于荧光猝灭/增强的气体(NH_3 、 NO)、重金属离子(Hg^{2+} 、 Pb^{2+})检测、光电/电化学传感(生物标志物)。生物医学: 光动力治疗(PDT)、药物控释、生物成像。能源与环境: 气体存储(H_2 、 CO_2)、污染物吸附降解。本次主要概述卟啉基 MOFs 在传感与检测中的应用进展。

3.1. 荧光传感

卟啉基 MOF 具有独特的光学性质和结构灵活性, 在荧光传感器件和成像应用中具有巨大潜力。得益于卟啉配体的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁及金属中心的配位效应, 卟啉基 MOFs 具有优异的荧光特性, 而且不同的金属中心(如 Zn^{2+} 、 Sc^{3+})可以通过改变电子结构来影响激发态寿命和量子产率。Zang 等人[27]通过调控 MOFs 的缺陷水平, 可以显著影响其荧光特性。通过对铝基 MOFs(如 mof-525)缺陷工程调节, 具有独特的孔道结构和限域效应, 增加了卟啉与分析物的相互作用, 促使了荧光猝灭或增强, 实现了对特定磷酸酯类神经毒剂的高灵敏度和快速响应检测。对目标神经毒剂展现出高灵敏度(0.96 nm/3.8 ppb)、快速响应(<1 秒), 且对酸性物质、潮湿环境及常见荧光物质具有强抗干扰能力。

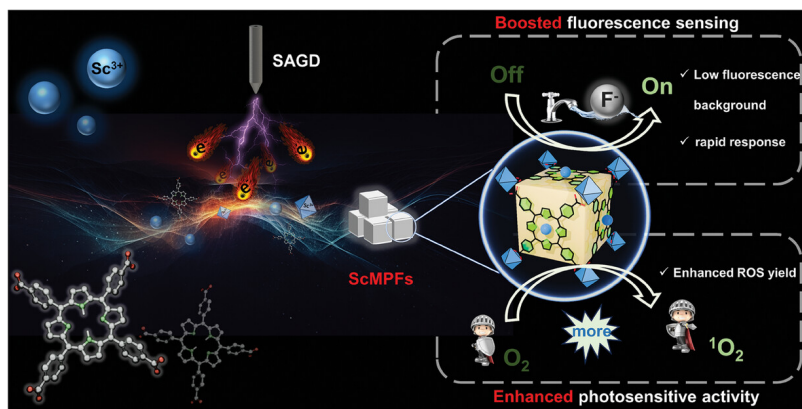


Figure 3. Scheme of the one-step and rapid synthesis of ScMPFs by SAGD for boosted sensing and photosensitization [28]

图 3. SAGD 一步快速合成增强传感和光敏的 ScMPFs 方案[28]

Zhang 等人[28]提出了一种溶液阳极辉光放电(SAGD)微等离子体, 用于一步合成钪-金属卟啉框架(ScMPFs)。如图 3 所示, 在等离子体-液体界面提供的大量电子不仅加速了 MOFs 的快速成核和生长, 还促进了离子半径小、配位能力强的钪(Sc^{3+})掺入卟啉环中的 N 原子, 提高了 MOFs 的金属化程度。研究展示了优异的光生电子-空穴对分离能力, 增强了材料的荧光传感能力。同时, 得益于 Sc^{3+} 的高配位能

力, 增加了铈-金属卟啉框架(ScMPFs)的金属化程度, 从而提升光生载流子分离效率。这种合成方法不仅操作简单、反应速度快, 而且能在较低的温度下进行, 为制备高性能荧光传感器提供了新的策略。此外, 食品健康得可视化检测方面, Jie 等人[29]研究开发了一种铈功能化的卟啉基金属有机框架传感器, 用于三种磺胺类抗生素的灵敏可视化检测。铈功能化 PMOFs 通过稀土离子的天线效应(Antenna Effect)放大了荧光信号, 使得该传感器表现出快速的荧光猝灭响应, 能够高选择性、高灵敏地检测磺胺二甲嘧啶、磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑(检测限达 pg/mL 级), 并成功应用于实际猪肉和牛奶样品中磺胺类抗生素的检测。

3.2. 比色传感

卟啉基 MOFs 因其优异的生化稳定性和催化活性, 可以模拟天然酶的催化中心和配位环境并且通常用作与生物酶级联的纳米酶进行生物传感; 其次它能够通过引入额外的活性中心来增强其传感性能, 实现高效的比色反应在比色传感领域展现出广泛的应用前景。但由于大多数分析方法涉及单模, 容易受到外部因素的干扰并产生不可靠的结果。为了提高精度和可靠性, 由于输出信号可以相互验证, 最近的研究开发了双模传感来优化催化和检测效率。例如 Chai 等人[30]提出并构建了一种基于 MOF-on-MOF 杂化结构的双纳米酶仿生级联系统[MOF-818@PMOF(Fe)], 在此 MOF-on-MOF 杂化结构中, 具有三核铜中心的 MOF-818 催化底物氧化生成 H_2O_2 , 而铁卟啉 PMOF(Fe)通过类过氧化物酶活性催化 H_2O_2 产生显色产物, 进而使其用于 OPs 检测的比色/CL 双模适配传感(如图 4)。首先, 具有三核铜中心的 MOF-818 表现出儿茶酚氧化酶活性, 催化 3,5-二叔丁基邻苯二酚(3,5-DTBC)并产生中间体 H_2O_2 。缓慢释放的 H_2O_2 可有效避免因外源添加 H_2O_2 导致局部分子浓度过高对材料的破坏, 和通过其自身的退化造成的 H_2O_2 损耗。其次, 基于在 MOF-818 催化产生的 H_2O_2 和具有优异的过氧化物酶样活性的铁卟啉 PMOF(Fe) MOF 间的纳米尺度邻近效应等敏化机制, 和 MOF 孔的约束作用, MOF-818@PMOF(Fe)无需添加 H_2O_2 即可产生增强的比色和 CL 双模信号。最后, 将 MOF-on-MOF 双酶模拟纳米酶增强级联催化体系与具有特殊识别能力的核酸适配体相结合, 研制了毒死蜱的比色/CL 双模式适配传感。

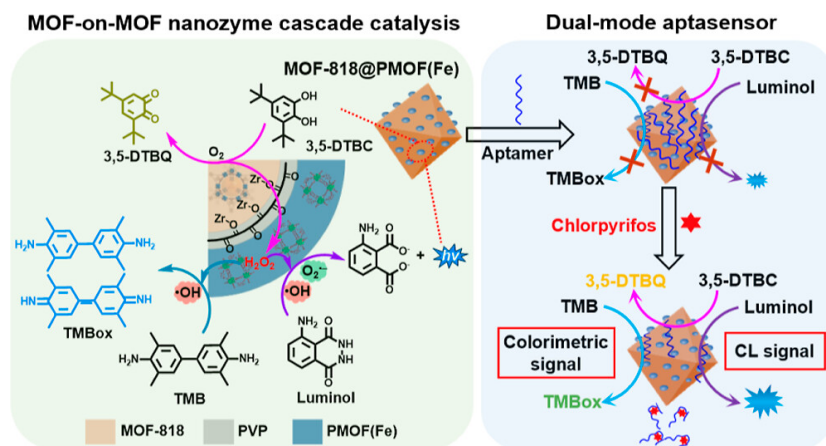


Figure 4. Schematic diagram of PMOFs two-nano enzyme synthesis and colorimetric/CL dual-mode adaptive sensing [30]

图 4. PMOFs 双纳米酶合成和比色/CL 双模适配传感示意图[30]

此外, 比色/化学发光双模传感可以通过信号交叉验证来显著降低假阳性概率。例如, Chai 等人[31]还通过聚焦于设计双活性位点的卟啉 MOF 纳米酶, 开发了一款适配体传感器, 其利用纳米酶比色信号(肉眼可视)与化学发光信号(仪器检测)的双模结合形成可视化生物传感显示出了超灵敏的检测能力, 使毒死蜱的检测可靠性提升了 40%。其利用 MOF 结构限域来提高生物酶的稳定性, 促进底物或中间产物在

MOFs 多孔微环境中的高扩散转移和反应, 从而提高传质效率和检测精度。利用 ZIF 共封装生物酶和双活性位点的卟啉 MOF 纳米酶, 构建限域催化体系, 实现了有机磷农药的超灵敏比色/化学发光双模态可视化检测。

3.3. 光电化学/电化学传感

光/电化学传感技术在食品安全、环境监测和医疗诊断等领域具有巨大潜力, 近年来逐渐成为研究热点。Zhang 等人[6]报道了卟啉工程化 MOFs 用于光/电化学传感: 制备与机制的综述文章(如图 5 所示)。该综述详细讨论了卟啉工程化 MOFs 的制备, 包括使用卟啉分子作为配体制备的卟啉 MOF 材料和使用卟啉作为修饰分子的卟啉@MOFs, 以及通过将卟啉 MOFs 或卟啉@MOFs 与纳米材料和生物分子结合形成的复合材料, 并全面总结和讨论了其传感机制, 涉及光化学传感、电化学传感、电化学发光传感、光电化学传感以及光/电化学双模态传感。

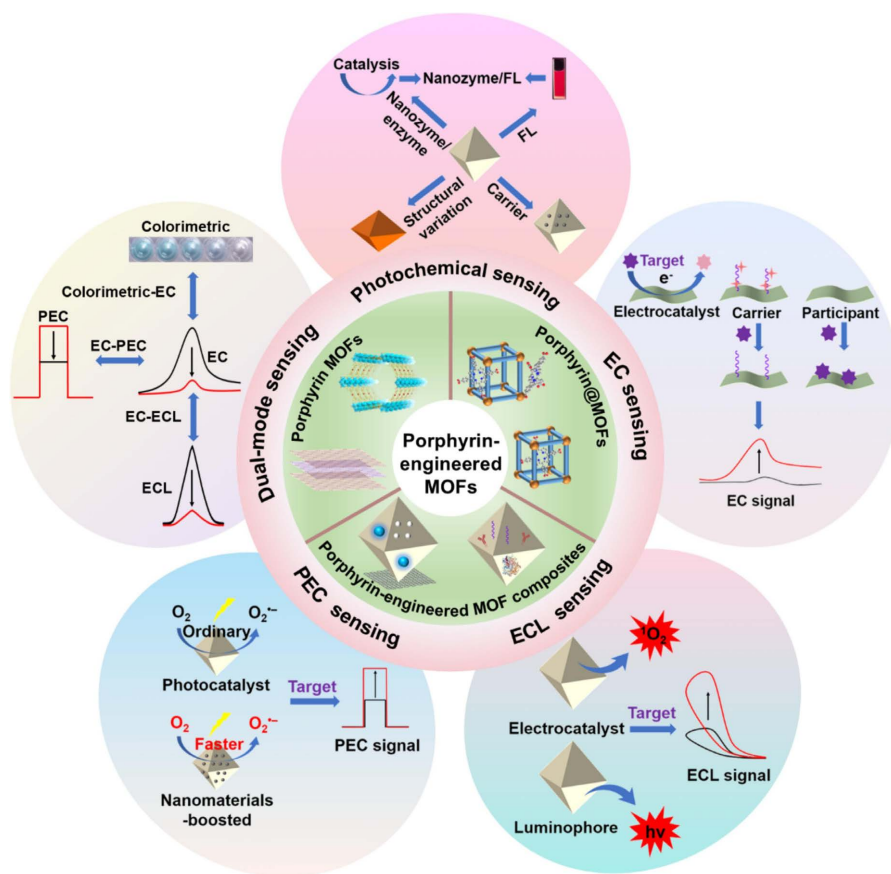


Figure 5. Schematic representation of the porphyrin-engineered MOFs for photo/electro-chemical sensing applications [6]

图 5. 卟啉工程化 MOFs 在光/电化学传感中的应用示意图[6]

此外, 卟啉基 2D MOFs 被认为是增强 ECL 性能的理想候选者, 因为它们具有大共轭环的卟啉本身是一种发光体, 且配位基团修饰的卟啉环可以作为构建 2D MOFs 的合适配体。Li 等人[32]报道了在 2-甲基咪唑(MeIm)的存在下, 通过 Co(II)盐和 ZnTCPP 在室温下自组装, 成功设计合成了一种新的卟啉基异核双金属 2D MOF [(ZnTCPP)Co₂(MeIm)]。同时含有电活性单元[Co₂(-CO₂)₄]和光敏剂 ZnTCPP, MOF 1 可以作为一个“二合体”平台协同增强 ECL 信号的放大。基于 Co²⁺的电活性单元与 Zn 卟啉的光敏特

性协同作用, 信号了放大, 使其具有优异的电化学发光(ECL)性能, 因此 MOF 1 被开发为新型 ECL 探针用于 SARS-CoV-2 的灵敏检测, 检测下限低至 30 aM, 实现了 SARS-CoV-2 RNA 的 aM 级检测。

通过室温条件下快速合成卟啉纳米 MOF, 实现了基准级电化学生物传感, 展示了卟啉纳米 MOF 在电化学传感中的独特优势。Zhou 等人[33]介绍了一种环保快速的二次构建单元(SBU)辅助合成(SAS)路线, 在温和的室温条件下, 制备的 Fe-MOF-525(SAS)纳米晶体尺寸约为 30 nm, 相对小于传统溶剂热法制备的纳米晶体。将 Fe-MOF-525(SAS)作为薄膜集成在导电铟锡氧化物(ITO)表面上, 合成了一种电化学生物传感器 Fe-MOF-565(SAS)/ITO。该传感器集合了规整的 MOF 框架、特定识别的金属卟啉位点和小的晶体尺寸, 得益于 Fe-MOF-525 的小尺寸晶体, 可以暴露更多活性位点, 其电子转移速率是传统溶剂热法合成晶体的 2 倍, 提升了电化学响应灵敏度, 展示了新的基准级尿酸(UA)传感性能。

基于智能手机的可穿戴传感器设备的研究, 在开发健康管理和个性化医疗的低成本传感器方面具有广阔的应用前景, 目前备受研究者青睐。Yan 等人[34]展示了一种基于智能手机光驱动的 2D-TCPP(Zn)/MCNTs 的无酶可穿戴式 PEC 传感器, 用于高度选择性和敏感地监测汗液中的维生素 C。由于 MCNTs 具有良好的导电性, 2DTCPP(Zn)修饰的电极在自然空气环境下对维生素 C 显示出更好的 PEC 活性。阴极光电流增强的机制被认为是维生素 C 能有效抑制电子-空穴对的电荷重组, 提高光电转换效率。通过阴极光电流“信号接通”反应, 可以对维生素 C 进行定量, 适用于个性化健康管理。2DTCPP(Zn)/MCNTs 修饰的纸质电极也显示出突出的选择性和稳定性。

4. 总结与展望

随着研究的深入, PMOFs 的应用场景会更加全面化, 应用能力可以更加标准化。但目前的研究还是让我们看到了 PMOFs 还有许多问题需要我们深入研究与解决。目前在传感与检测应用方面的问题主要包含稳定性提升、抗干扰能力待提升、规模化制备、精准调控方面。稳定性提升: 在实际应用中, 许多卟啉基 MOFs 在水/酸性环境中易分解、潮湿或高温环境下易降解、水稳定性较差, 在应用上很受限制, 需通过疏水修饰或刚性结构设计改善。在复杂的生物样本中, 容易受到其中各种组分的基质干扰, 而且在复杂生物环境(如体液)易分解。目前的 PMOFs 检测材料受限于长期稳定性不好, 且重复使用性不够, 需发展可重复使用检测 PMOFs 材料。目前 PMOFs 相关的材料合成工艺复杂, 难以满足大规模检测需求, 急需开发低成本、高效率的合成工艺, 甚至实现低成本规模化制备。

未来还需要深入研究, 以提高效率、增强检测可靠性、降低成本并实现绿色发展。例如研究多模态传感结合, 通过融合荧光、电化学、光电化学、拉曼等多信号输出模式, 互相验证, 提升检测可靠性。开发智能响应材料以响应 pH、温度等多刺激的卟啉-MOFs, 实现动态传感。要进一步推动从实验室到实际场景的应用验证, 实验各场景应用的“临床转化”: 如食品安全快速筛查、传染病现场诊断。借助机器学习预测拓扑与性能关系, 指导定向设计并实现精准调控。开发更精准的生物识别元件(如高亲和力适配体)。目前的人工智能发展正如火如荼, 研究人员要在研究中结合 AI 算法优化数据分析(如传感检测数据的实时分析与处理), 结合微流控技术开发可穿戴式传感设备, 推动 POCT (即时检测)应用以实现智能化与便携化。进一步探索生物基 MOFs 制备技术, 减少环境负担, 以实现绿色与可持续性发展。

参考文献

- [1] Wang, M., Liu, H. and Fan, K. (2023) Signal Amplification Strategy Design in Nanozyme-Based Biosensors for Highly Sensitive Detection of Trace Biomarkers. *Small Methods*, 7, Article ID: 2301049. <https://doi.org/10.1002/smt.202301049>
- [2] Cheng, Z., Luo, X., Yu, S., Min, D., Zhang, S., Li, X., et al. (2025) Tunable Control of Cas12 Activity Promotes Universal and Fast One-Pot Nucleic Acid Detection. *Nature Communications*, 16, Article No. 1166.

- <https://doi.org/10.1038/s41467-025-56516-3>
- [3] Ma, H., Hu, L., Ding, F., Liu, J., Su, J., Tu, K., *et al.* (2024) Introducing High-Performance Star-Shaped Bimetallic Nanotags into SERS Aptasensor: An Ultrasensitive and Interference-Free Method for Chlorpyrifos Detection. *Biosensors and Bioelectronics*, **263**, Article 116577. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2024.116577>
 - [4] Xue, B., Yang, Q., Xia, K., Li, Z., Chen, G.Y., Zhang, D., *et al.* (2023) An AuNPs/Mesoporous NiO/Nickel Foam Nanocomposite as a Miniaturized Electrode for Heavy Metal Detection in Groundwater. *Engineering*, **27**, 199-208. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.06.005>
 - [5] He, X. (2023) Fundamental Perspectives on the Electrochemical Water Applications of Metal-Organic Frameworks. *Nano-Micro Letters*, **15**, Article No. 148. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01124-3>
 - [6] Yuan, Z., Chai, H., Huang, Y., Zhang, Z., Tan, W., Sun, Y., *et al.* (2025) Porphyrin-Engineered Metal-Organic Frameworks for Photo/Electrochemical Sensing: Preparation and Mechanisms. *Coordination Chemistry Reviews*, **527**, Article 216385. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216385>
 - [7] Bodedla, G.B., Zhu, X. and Wong, W. (2023) An Overview on Aiegen-Decorated Porphyrins: Current Status and Applications. *Aggregate*, **4**, e330. <https://doi.org/10.1002/agt2.330>
 - [8] Montero, J., da Silva Freitas, W., Forchetta, M., Galloni, P., Mecheri, B. and D'Epifanio, A. (2025) Porphyrin-Based Posolytes: A Novel Approach to Advancing Aqueous Organic Redox Flow Battery Technology. *Chemical Engineering Journal*, **506**, Article 159954. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159954>
 - [9] Chen, L., Zhao, X. and Yan, X. (2023) Porphyrinic Metal-Organic Frameworks for Biological Applications. *Advanced Sensor and Energy Materials*, **2**, Article 100045. <https://doi.org/10.1016/j.asems.2022.100045>
 - [10] Lu, X., Huo, Q., Li, J., Li, B., Yu, X., Sun, X., *et al.* (2024) Elevating Nonlinear Optical Response through D-Electron Modulation in Metal-Organic Frameworks. *Chemistry—A European Journal*, **31**, e202403564. <https://doi.org/10.1002/chem.202403564>
 - [11] Jiao, S., Han, X., Bu, X., Huang, Z., Li, S., Wang, W., *et al.* (2024) D-Orbital Induced Electronic Structure Reconfiguration toward Manipulating Electron Transfer Pathways of Metallo-Porphyrin for Enhanced AlCl_2^+ Storage. *Advanced Materials*, **36**, Article ID: 2409904. <https://doi.org/10.1002/adma.202409904>
 - [12] Chen, H., Wang, Y., Wang, W., Cao, T., Zhang, L., Wang, Z., *et al.* (2024) High-Yield Porphyrin Production through Metabolic Engineering and Biocatalysis. *Nature Biotechnology*. <https://doi.org/10.1038/s41587-024-02267-3>
 - [13] Howarth, A.J., Peters, A.W., Vermeulen, N.A., Wang, T.C., Hupp, J.T. and Farha, O.K. (2016) Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal-Organic Frameworks. *Chemistry of Materials*, **29**, 26-39. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02626>
 - [14] Yu, K., Chai, H., Sun, H., Xiang, X., Zhao, H., Tian, M., *et al.* (2024) A Fluorescence Analysis Model for Assessing the Water Stability of Porphyrinic Metal-Organic Frameworks. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **401**, Article 135046. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.135046>
 - [15] Zi, L., Liu, L., Zhou, M., Liu, L., Xiao, B., Xu, L., *et al.* (2024) Synthesis of Pyrrole-Sharing Fused Porphyrinoid Hybrids by Post-Fabrication of Ni(II) Porphyrins. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202319005. <https://doi.org/10.1002/anie.202319005>
 - [16] Chen, P., Jiang, P., Lin, Q., Zeng, X., Liu, T., Li, M., *et al.* (2022) Simultaneous Homogeneous Fluorescence Detection of AFP and GPC3 in Hepatocellular Carcinoma Clinical Samples Assisted by Enzyme-Free Catalytic Hairpin Assembly. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 28697-28705. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c09135>
 - [17] Wu, W., Lv, X., He, T., Si, G., Huang, H., Xie, L., *et al.* (2024) Boosting Structural Variety and Catalytic Activity of Porphyrinic Metal-Organic Frameworks by Harnessing Bifunctional Ligands. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **11**, 2281-2289. <https://doi.org/10.1039/d4qi00314d>
 - [18] Wu, Y., Chau, H., Yeung, Y., Thor, W., Kai, H., Chan, W., *et al.* (2022) Versatile Synthesis of Multivalent Porphyrin-Peptide Conjugates by Direct Porphyrin Construction on Resin. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202207532. <https://doi.org/10.1002/anie.202207532>
 - [19] Sun, X., He, G., Xiong, C., Wang, C., Lian, X., Hu, L., *et al.* (2021) One-Pot Fabrication of Hollow Porphyrinic MOF Nanoparticles with Ultrahigh Drug Loading toward Controlled Delivery and Synergistic Cancer Therapy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 3679-3693. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c20617>
 - [20] Shu, Y., Liu, X., Zhang, M., Liu, B. and Wang, Z. (2024) Deactivation of Porphyrin Metal-Organic Framework in Advanced Oxidation Process: Photobleaching and Underlying Mechanism. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **346**, Article 123746. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123746>
 - [21] Zhou, Q., Dutta, D., Cao, Y. and Ge, Z. (2023) Oxidation-Responsive Polymof Nanoparticles for Combination Photodynamic-Immunotherapy with Enhanced STING Activation. *ACS Nano*, **17**, 9374-9387. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.3c01333>

- [22] Yang, C., Tian, S., Qiu, W., Mo, L. and Lin, W. (2023) Hierarchical MOF@AuNP/Hairpin Nanotheranostic for Enhanced Photodynamic Therapy via O₂ Self-Supply and Cancer-Related MicroRNA Imaging *in vivo*. *Analytical Chemistry*, **95**, 16279-16288. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c03216>
- [23] Tang, Y., Shi, Y., Su, Y., Cao, S., Hu, J., Zhou, H., *et al.* (2024) Enhanced Capacitive Deionization of Hollow Mesoporous Carbon Spheres/MOFs Derived Nanocomposites by Interface-Coating and Space-Encapsulating Design. *Advanced Science*, **11**, Article ID: 2403802. <https://doi.org/10.1002/advs.202403802>
- [24] Tan, C., Li, X., Li, Z., Lu, S., Wang, F., Liu, Y., *et al.* (2024) Near-Infrared-Responsive Nanoplatfroms Integrating Dye-Sensitized Upconversion and Heavy-Atom Effect for Enhanced Photodynamic Therapy Efficacy. *Nano Today*, **54**, Article 102089. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2023.102089>
- [25] Li, J., Liu, P., Chen, Y., Zhou, J., Li, J., Yang, J., *et al.* (2023) A Customized Hydrophobic Porous Shell for MOF-5. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 19707-19714. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04831>
- [26] Chen, H., Wang, M., Yang, Q., Liu, J., Liu, F., Zhu, X., *et al.* (2025) Multifunctional Porphyrinic Metal-Organic Framework-Based Nanoplatfrom Regulating Reactive Oxygen Species Achieves Efficient Imaging-Guided Cascaded Nanocatalytic Therapy. *Journal of Colloid and Interface Science*, **684**, 423-438. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.01.041>
- [27] Zang, R., Liu, Y., Wang, Y., Feng, L., Ge, Y., Qin, M., *et al.* (2025) Defect Engineering Zr-MOF-Endowed Activity-dimension Dual-Sieving Strategy for Anti-Acid Recognition of Real Phosphoryl Fluoride Nerve Agents. *Advanced Functional Materials*. <https://doi.org/10.1002/adfm.202425082>
- [28] Zhang, Z., Liu, Z., Chen, X., Wei, Y., Yu, H., Zhang, J., *et al.* (2025) Plasma-Liquid-Induced Synthesis of Scandium-Metalloporphyrin Frameworks for Boosted Sensing and Photosensitization. *Advanced Materials*, **37**, Article ID: 2412071. <https://doi.org/10.1002/adma.202412071>
- [29] Jie, M., Lan, S., Zhu, B., Zhu, A., Yue, X., Xiang, Q., *et al.* (2024) Europium Functionalized Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Heterostructure and Hydrogel for Visual Ratiometric Fluorescence Sensing of Sulfonamides in Foods. *Food Chemistry*, **458**, Article 140304. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140304>
- [30] Chai, H., Yu, K., Zhao, Y., Zhang, Z., Wang, S., Huang, C., *et al.* (2023) MOF-on-MOF Dual Enzyme-Mimic Nanozyme with Enhanced Cascade Catalysis for Colorimetric/Chemiluminescent Dual-Mode Aptasensing. *Analytical Chemistry*, **95**, 10785-10794. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c01905>
- [31] Chai, H., Li, Y., Yu, K., Yuan, Z., Guan, J., Tan, W., *et al.* (2023) Two-Site Enhanced Porphyrinic Metal-Organic Framework Nanozymes and Nano-/Bioenzyme Confined Catalysis for Colorimetric/Chemiluminescent Dual-Mode Visual Biosensing. *Analytical Chemistry*, **95**, 16383-16391. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c03872>
- [32] Li, Y., Li, J., Zhu, D., Wang, J., Shu, G., Li, J., *et al.* (2022) 2D Zn-Porphyrin-Based Co(II)-MOF with 2-Methylimidazole Sitting Axially on the Paddle-Wheel Units: An Efficient Electrochemiluminescence Bioassay for SARS-CoV-2. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2209743. <https://doi.org/10.1002/adfm.202209743>
- [33] Zhou, Z., Wang, J., Hou, S., Mukherjee, S. and Fischer, R.A. (2023) Room Temperature Synthesis Mediated Porphyrinic NanoMOF Enables Benchmark Electrochemical Biosensing. *Small*, **19**, Article ID: 2301933. <https://doi.org/10.1002/sml.202301933>
- [34] Yan, T., Zhang, G., Yu, K., Chai, H., Tian, M., Qu, L., *et al.* (2023) Smartphone Light-Driven Zinc Porphyrinic MOF Nanosheets-Based Enzyme-Free Wearable Photoelectrochemical Sensor for Continuous Sweat Vitamin C Detection. *Chemical Engineering Journal*, **455**, Article 140779. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140779>