中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 7 期: 2214 ~ 2258
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 超分子新质构筑与应用专刊

刺激响应性金属超分子凝胶: 合成、功能与应用

刘志雄[1*], 侯宇[1], 张椿振[1], 杨皓冰[1], 张曼[1], 冯宇[2*]

1. 山西大同大学化学与化工学院, 化学生物传感山西省重点实验室, 大同 037009
2. 常州大学材料科学与工程学院, 常州 213164
*通讯作者, E-mail: xdlzx112358@163.com; fengyu211@cczu.edu.cn

收稿日期: 2026-04-21; 接受日期: 2026-05-19; 网络版发表日期: 2026-07-15
云冈研究院第一期开放课题(重点) (编号: 2025YGKFKT003)和山西大同大学云冈学专项课题(编号: 20024YGZD09)资助项目

摘要 近年来, 刺激响应性超分子凝胶因其能够对热、光、电、磁场、机械应力、pH值、离子、特定化学物质及酶等外部刺激产生智能响应, 并伴随相态、黏度、颜色及荧光等性质的改变, 在离子识别与检测、手性分子识别、新型发光材料、催化、半导体及生物医药等领域展现出广阔的应用前景. 在超分子凝胶中引入金属元素后, 金属/配体之间的配位作用可精确调控凝胶因子的自组装行为; 同时, 金属元素的引入赋予凝胶体系以金属特有的功能, 如光学、氧化还原、催化及磁性等. 相较于普通超分子凝胶, 金属超分子凝胶通常表现出更为丰富的刺激响应特性. 目前, 有关刺激响应性超分子金属凝胶的研究正处于快速发展阶段, 但关于该领域的中文综述鲜有报道. 基于此, 本文从刺激响应性金属超分子凝胶的设计合成、自组装行为、响应性能及机制等方面, 系统梳理其研究进展. 依据外部刺激源的不同, 从化学刺激响应性、物理刺激响应性及多重环境刺激响应性三个维度, 对刺激响应性金属超分子凝胶进行了系统归纳与总结. 最后, 对该类材料的理性设计、性能优化及其在新兴领域中的应用前景进行了展望.

关键词 刺激响应性, 金属超分子, 凝胶, 自组装

1 引言

超分子凝胶通常是指某些小分子化合物在极低浓度(一般低于2 wt%)下通过自组装使溶剂发生凝胶化而形成的体系[1~5]. 一般而言, 能够形成超分子凝胶的化合物中往往含有特定的成胶基元, 如氨基酸、多肽、脲、糖官能团、甾体及长烷基链等[6~11]. 在凝胶形成过程中, 这类化合物(通常称为凝胶因子)在随机产生的晶核上, 通过分子间氢键、π-π堆积作用、疏水作用及范德华力等弱相互作用, 自发地沿一维方向生长, 形成纤维状、管状、棒状或带状的一维结构; 这些结构进一步交联、缠绕, 组装为三维网状结构, 从而将溶剂分子“固定”于网络之中, 抑制其流动, 最终形成宏观上类似“果冻”的准固态软材料.

相较于基于共价交联的高分子凝胶, 超分子凝胶的形成高度依赖于动态可逆的非共价相互作用, 因而通常具有热可逆性, 即加热时转变为溶液, 冷却后恢复凝胶态. 除固有的热可逆特性外, 超分子凝胶因其明确的分子结构, 可根据需要将特定的可调控官能团引入凝胶因子中[12]. 这一策略一方面有助于调控小

引用格式: Liu Z, Hou Y, Zhang C, Yang H, Zhang M, Feng Y. Stimuli-responsive metallo-supramolecular gels: synthesis, functions and applications. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 2214–2258, doi: 10.1360/SSC-2026-0089

© 2026 《中国科学》杂志社

分子凝胶因子的成胶性能，另一方面可使凝胶体系感知外界环境变化，并对外界刺激(如光、电、化学试剂、应力等)产生智能响应[13~19]. 此类刺激响应性超分子凝胶有望作为新型智能“软材料”，应用于传感器、光开关、人工触角、软体机器人及药物缓释等领域[14,16,18,20~22].

在超分子化学中，多种非共价键相互作用几乎均在超分子凝胶的形成过程中得到体现，其中氢键型超分子凝胶的研究最为广泛和深入. 相比之下，由金属/配体配位作用驱动的超分子凝胶研究起步较晚，但近年来发展迅速[23]. 推动这一研究方向兴趣增长的关键在于，金属元素的引入赋予了超分子凝胶一系列全新性质. 一方面，金属/配体配位作用能够精确调控凝胶因子的自组装过程; 另一方面, 金属中心的存在为超分子凝胶带来了金属特有的功能[24,25]，如光学、电子、氧化还原、催化及磁性等特性. 相较于传统超分子凝胶，金属超分子凝胶可响应更为多样的外界环境刺激[26]，并伴随颜色、荧光、黏度及导电性等性质的动态变化[27~34]. 值得注意的是，目前关于金属超分子凝胶，特别是刺激响应性金属超分子凝胶的中文综述仍鲜有报道[35]. 因此，系统梳理和总结该领域已有研究成果，对于推动刺激响应性金属超分子凝胶材料的创新性基础研究与应用探索具有重要的参考价值.

根据是否存在结构明确的凝胶因子，金属超分子凝胶可大致分为以下两类[36]: (1) 金属离子与有机小分子预先形成结构明确的有机金属化合物，该金属配合物进一步通过分子间弱相互作用(如氢键、疏溶剂效应、π-π相互作用等)组装形成凝胶; (2) 金属离子与小分子配体(通常为多齿配体)通过配位作用形成金属聚合物, 该金属聚合物再通过其他弱相互作用(如主客体识别、氢键等)交联形成三维网络结构, 或由金属离子直接与聚合物配位构建网络结构，从而将溶剂分子固定于网络之中形成凝胶. 其中，前者由结构明确的小分子配合物自组装而成; 而后者组装过程较为复杂, 且不一定能形成结构明确的凝胶因子.

本综述系统总结了由有机金属化合物及金属配位聚合物构筑的金属超分子凝胶材料及其丰富的刺激响应特性. 根据外部刺激源的不同, 将刺激响应性金属超分子凝胶划分为三类(图1): (1) 化学刺激响应性金属超分子凝胶; (2) 物理刺激响应性金属超分子凝胶; (3) 多重环境刺激响应性金属超分子凝胶. 最后，本文讨论了该类材料当前面临的挑战与局限性，并对其未来发展方向进行了展望.

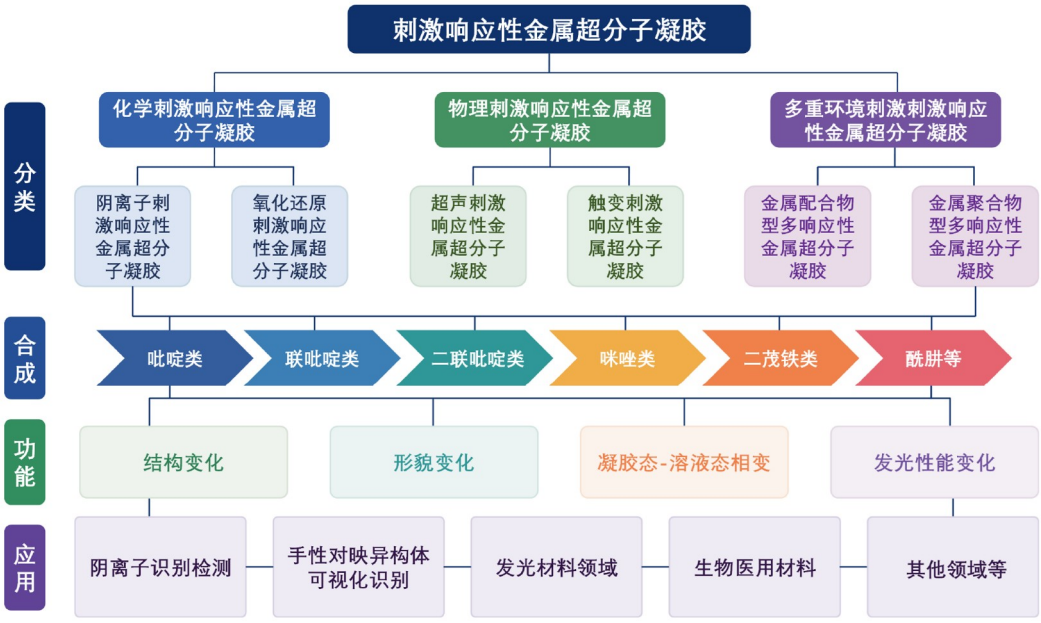


图 1　(网络版彩图)刺激响应性金属超分子凝胶的分类及合成、功能与应用

Figure 1　(Color online) Classification of stimuli-responsive metallo-supramolecular gels and their synthesis, functions and applications.

2 刺激响应性金属超分子凝胶分类

2.1 化学刺激响应性金属超分子凝胶

凝胶因子的微小结构变化往往会改变分子间的非共价相互作用, 进而影响凝胶的组装行为[34]. 向金属凝胶体系中引入竞争性配体(如阴离子、中性化学物质等)或氧化/还原剂对, 可改变金属凝胶因子中金属的价态、有机金属配合物的结构及其组装行为, 从而引发凝胶相态与性能的变化. 据此, 本综述将化学环境刺激响应性金属超分子凝胶分为两类: 阴离子刺激响应性与氧化还原刺激响应性金属超分子凝胶.

2.1.1 阴离子刺激响应性金属超分子凝胶

向金属超分子凝胶体系中引入适宜种类的竞争性阴离子后, 竞争性阴离子与凝胶体系中金属阳离子之间产生强烈的静电相互作用, 导致金属阳离子从凝胶体系中解离出来. 这一过程使金属凝胶因子的结构发生改变, 通常破坏分子间的非共价相互作用, 进而在宏观上表现为凝胶向溶液的相态转变, 并伴随组装行为、微观形貌及性能的相应变化.

吡啶、联吡啶、三联吡啶及其衍生物是构筑有机金属配合物时应用最广泛的配体之一, 常被用于设计刺激响应性金属超分子凝胶(图2). 2005年, Lee等[37]设计合成了含两个吡啶基团及亲水性树枝状乙烯醇基团的小分子配体**1**. 在水溶液中, 该配体通过吡啶基团与$AgBF_4$中的Ag^+离子发生配位作用, 形成可逆的金属超分子聚合物, 并在宏观上表现为凝胶化过程(图3). 向该凝胶中加入氟化四丁铵($Bu_4N^+F^-$)时, F^-与Ag^+之间的强静电作用破坏了吡啶基团与Ag^+之间的配位键, 导致配位聚合物解离, 凝胶转变为溶液. 当BF_4^-离子被$C_2F_5COO^-$交换时, 凝胶迅速转变为溶液; 而重新加入BF_4^-离子后, 凝胶得以恢复. 该响应机制归因于大体积竞争性阴离子$C_2F_5COO^-$所引起的配位聚合物解聚及其构象由折叠螺旋态向锯齿态的转变. 超分子聚合物结构的上述变化, 最终导致宏观上凝胶态与溶液态之间的可逆转变.

Yang等[38]设计合成了一类含两个吡啶基团、外围由二甲基间苯二甲酸酯功能化的聚苄基醚树状刚性配体**2**, 该配体与二铂(II)受体**3**配位后, 形成树枝状菱形环状配合物**2-3**. 其中, 二代树状菱形配合物可通过逐级自组装形成稳定的金属超分子凝胶. 当引入竞争性Br^-离子后, 金属凝胶结构被破坏, 并最终转变为溶液; 再次加入$AgPF_6$时, 溶液可重新恢复为凝胶态(图4a). 在凝胶-溶液的相态转变过程中, 伴随有纤维状网络结构与不规则形貌之间的相互转化. 配位键的可逆解离与形成是实现金属超分子凝胶刺激响应性的根本

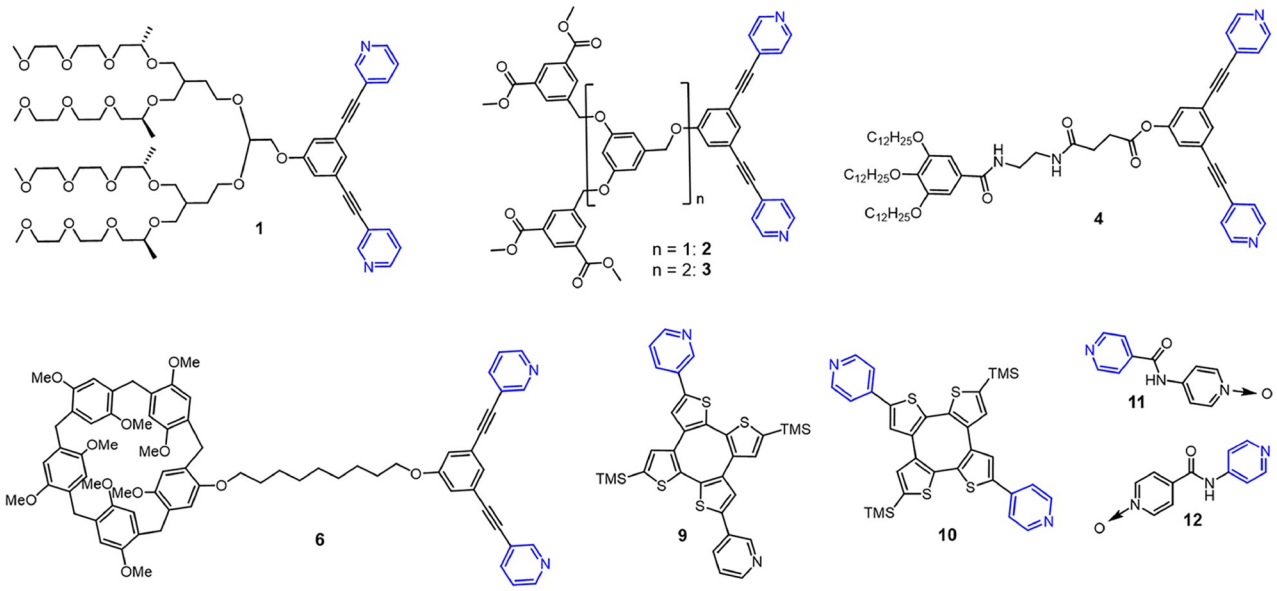


图 2 (网络版彩图)部分含有吡啶官能团的小分子配体分子结构式

Figure 2 (Color online) Molecular structures of some low molecule ligands containing pyridine functional groups.

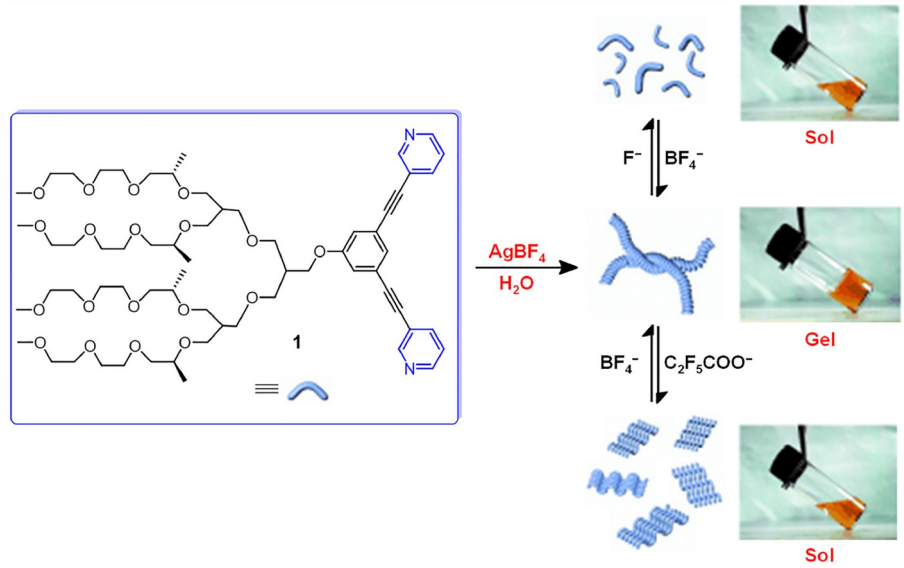


图 3　(网络版彩图)配体**1**与银离子配位形成的凝胶以及阴离子刺激响应的照片及相应组装示意图[37]

Figure 3　(Color online) The photographs of the organogel formed by ligand **1** and silver ions as well as the formed solution upon counter anion exchanges. The folded and unfolded conformations of a coordination chain upon counter anion exchange [37].

原因. 随后, 该研究团队采用[3 + 3]配位策略合成了离散六角金属环**4/5** (图4b)[39]. 该金属环由含多个酰胺基团及烷基链的刚性吡啶配体**4**与二铂(II)受体**5**组装而成, 该金属凝胶同样表现出阴离子刺激响应特性.

Shi等[40]合成了含有两个吡啶基团的柱芳烃配体**6**. 该配体与银离子在配位键驱动下自组装形成线性超分子聚合物, 进而通过线性中性客体分子**7**的主客体识别作用, 交联形成体型超分子聚合物网络. 在高浓度条件下, 该交联聚合物网络包裹溶剂分子, 形成稳定的凝胶(图5). 向所得金属凝胶中加入I^-后, I^-会破坏线性聚合物的配位结构, 从而引发凝胶-溶胶相态转变.

Mitra等[41]设计合成了一类3,5-二氨基-1,2,4-三唑(DAT)配体**8**. 将其与乙酸钴混合后, 在配位键驱动下首先形成Co^{2+}/DAT配合物, 随后自组装形成一维聚集体. 在疏溶剂效应及Co–Co相互作用的共同驱动下, 一维聚集体逐渐转变为二维层状结构; 该层状结构进一步发生褶皱, 形成三维“皱纹纸状”聚集体, 进而包裹溶剂分子, 形成金属超分子凝胶**Co-8**. 当向该凝胶中加入Br^-离子后, 凝胶结构被破坏并转化为溶液; 所得溶液经$AgNO_3$处理后, 可恢复凝胶态(图6). Wang等[42]设计合成了一类含吡啶基团的“马鞍”形环辛噻吩配体**9**和**10**其与Ag^+离子配位后, 在室温下立即形成橙色金属超分子凝胶. 当加入卤素离子(如Br^-和I^-)时, 橙色金属凝胶被破坏, 转变为溶液; 再加入等量$AgBF_4$后, 金属凝胶得以重新形成.

氰化物具有剧毒性[43], 其阴离子(CN^-)的检测在工业安全、环境保护及公共健康领域具有重要意义. 当CN^-被引入金属超分子凝胶体系时, 其能与凝胶中的金属离子发生强配位作用, 破坏原有的交联结构, 导致凝胶坍塌并由凝胶态转变为溶胶态. 因此, CN^-响应型金属超分子凝胶为实现氰化物的可视化检测提供了理想平台[44]. Damodaran等[45]设计了两种吡啶基-*N*-氧化物(PNO/INO)配体(**11**和**12**), 其分别与Zn^{2+}或Cd^{2+}配位形成金属超分子凝胶. 与Zn^{2+}形成的金属超分子凝胶在CN^-、F^-及I^-作用下逐渐坍塌并转变为溶液; 而与Cd^{2+}形成的金属超分子凝胶能够选择性地响应水中的CN^-, 但对卤素离子无响应. 该选择性识别CN^-的机制归因于CN^-与Cd^{2+}之间强烈的配位作用, 使Cd^{2+}从原始金属超分子凝胶中解离出来, 导致金属凝胶因子结构发生改变, 进而引发凝胶崩塌并转变为溶液. 此外, 其他结构的金属超分子凝胶也展现出类似的CN^-响应特性[46].

含有吡啶和咪唑类配位官能团和成凝胶功能团

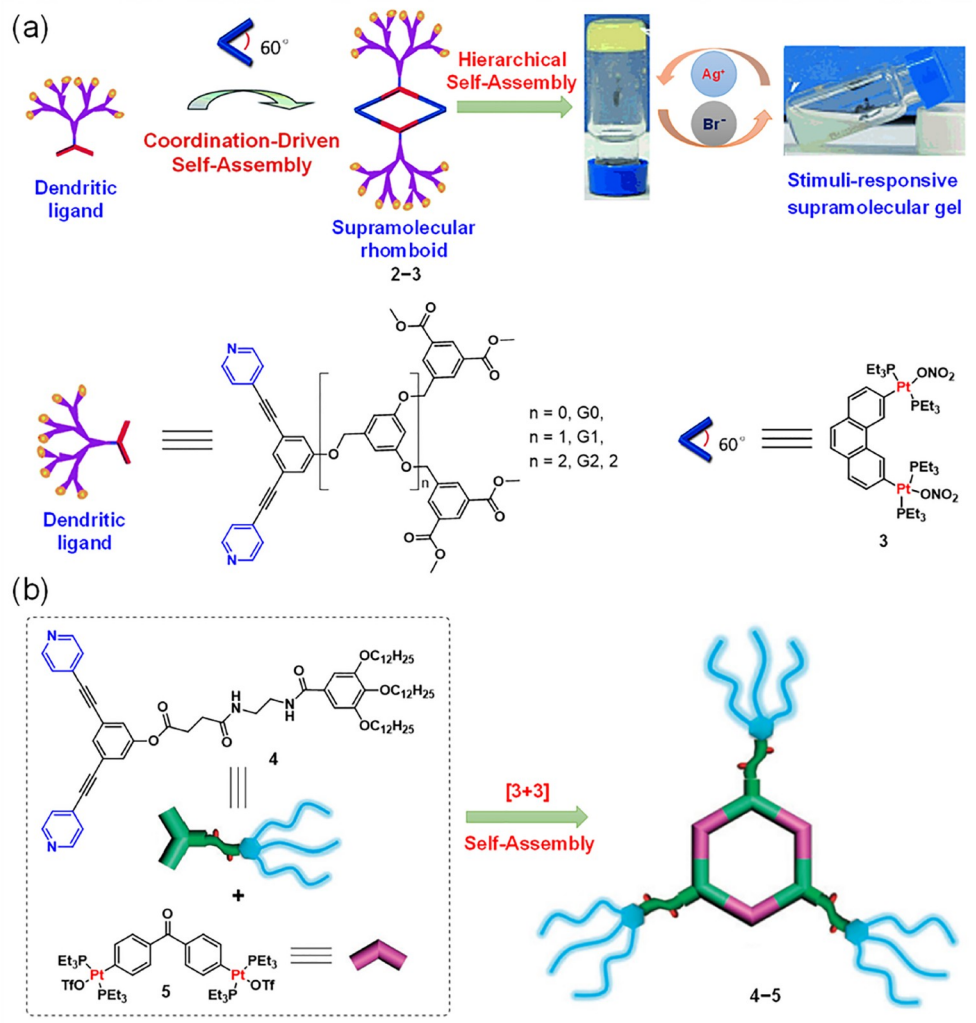


图 4 (网络版彩图)大环金属配合物**3**~**5**对溴离子响应示意图. (a) 树枝状配体**2**与受体**3**自组装形成菱形结构**2-3**, 以及可逆刺激响应型凝胶-溶胶相变的示意图[38]. (b) 120°供体**4**与120°二铂(II)受体**5**形成六角形金属环**4-5**的示意图[39]

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of the response of macrocyclic metal complexes **3**–**5** to bromide ions. (a) Self-assembly of dendritic donors **2** and acceptors **3** into rhomboids **2-3**, and schematic structures of the reversible stimuli-responsive gel-sol phase transition [38]. (b) Cartoon representation of the formation of hexagonal metallacycle. **4-5** from 120° donor 4 and 120° di-Pt (II) acceptor **5** [39].

(如长烷基链、树状分子、酰胺、酰肼等功能团)的小分子配体和金属离子配位后, 在配位键和其他非共价键(如氢键、π-π堆积作用、疏水作用及范德华力等)作用下形成凝胶, 向金属超分子凝胶体系中引入具有更强相互作用的竞争性阴离子(如卤离子等)后, 该类阴离子会与凝胶体系中的金属阳离子发生强烈的静电相互作用, 使得金属阳离子从凝胶体系中解离, 这一过程往往会破坏凝胶体系中原有的分子间非共价相互作用, 在宏观上表现出凝胶和溶液的相态转变, 且该过程还往往伴随凝胶组装行为、微观形貌及其他性能的变化.

2.1.2 氧化还原刺激响应型金属超分子凝胶

某些金属离子具有氧化还原特性. 在氧化还原试剂对或电化学刺激作用下, 金属中心的价态发生变化, 进而影响其配位方式和结构, 最终导致凝胶因子的自组装模式发生改变, 并伴随宏观上的凝胶-溶液相变、颜色变化及荧光减弱/增强等现象[47]. 二茂铁官能团

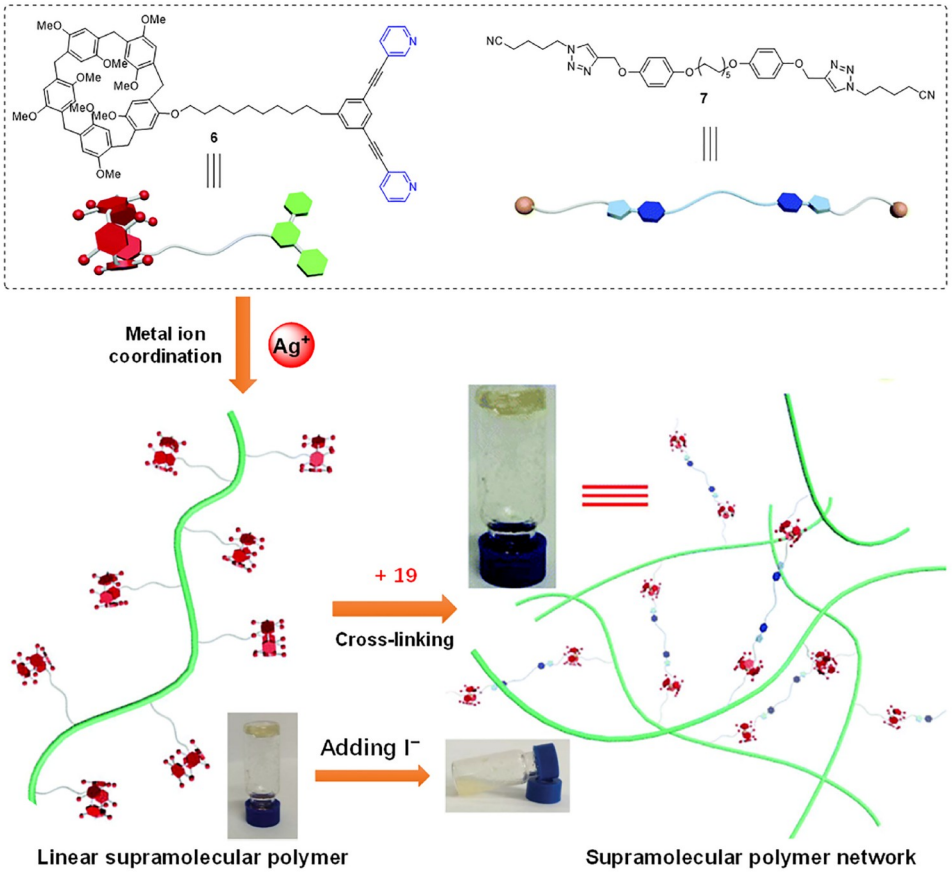


图 5　(网络版彩图)客体分子**7**的化学结构和金属超分子凝胶形成过程及添加I^-时金属凝胶的形成过程和凝胶-溶胶相变的示意图[40]

Figure 5　(Color online) Chemical structures of guest molecule **7** and a cartoon representation of the formation of the metallogel and the gel-sol state transformation upon adding I^- [40].

作为一类典型的氧化还原活性基团，在氧化剂或还原剂刺激下易被氧化或还原，形成阳离子或中性分子态[48]，已被广泛用于构建氧化还原刺激响应性金属凝胶(图7) [49~51].

2008年，Fang等[52]设计了修饰有胆固醇基团的二茂铁衍生物**13**. 该金属凝胶因子能够在环己烷中形成稳定的橙色金属凝胶. 向该金属超分子凝胶中加入适量氧化剂$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$后，凝胶逐渐转变为深绿色悬浮液(图8a); 经肼还原剂处理后，该悬浮液又可恢复为稳定的橙色凝胶. 这一可逆的凝胶-溶液转变归因于二茂铁基团在化学氧化与还原过程中中性分子态与氧化态之间的可逆交替变化.

Kraatz等[53~56]设计并合成了一类二茂铁功能化的二肽衍生物**14~16.** 其中, 二茂铁-二肽衍生物**15**在甲苯溶剂中经超声刺激后可形成稳定的金属超分子凝胶[55]. 向该金属凝胶体系中加入氧化剂高氯酸铁(III) ($Fe(ClO_4)_3$)后，凝胶逐渐崩塌，转变为深蓝色溶液; 再经还原剂抗坏血酸(ascorbic acid)处理后，溶液又可恢复为稳定的金属凝胶. 这种可切换的凝胶-溶胶相变归因于$Fe(ClO_4)_3$与抗坏血酸交替处理所引发的二茂铁与二茂铁阳离子之间的可逆转变. 在氧化还原响应过程中，同时伴随着凝胶态下纤维状网络结构与溶胶态下胶束结构之间的相互转变(图8b).

Zhang等[57]设计了一种二茂铁功能化的酰苯丙氨酸金属凝胶因子**17**. 该化合物在水相中能够形成黄色金属超分子水凝胶. 当将过氧化氢(H_2O_2)水溶液缓慢滴加至金属凝胶顶部时，凝胶逐渐坍塌，最终转变为浅绿色悬浮液; 而少量还原剂抗坏血酸溶液则可促使

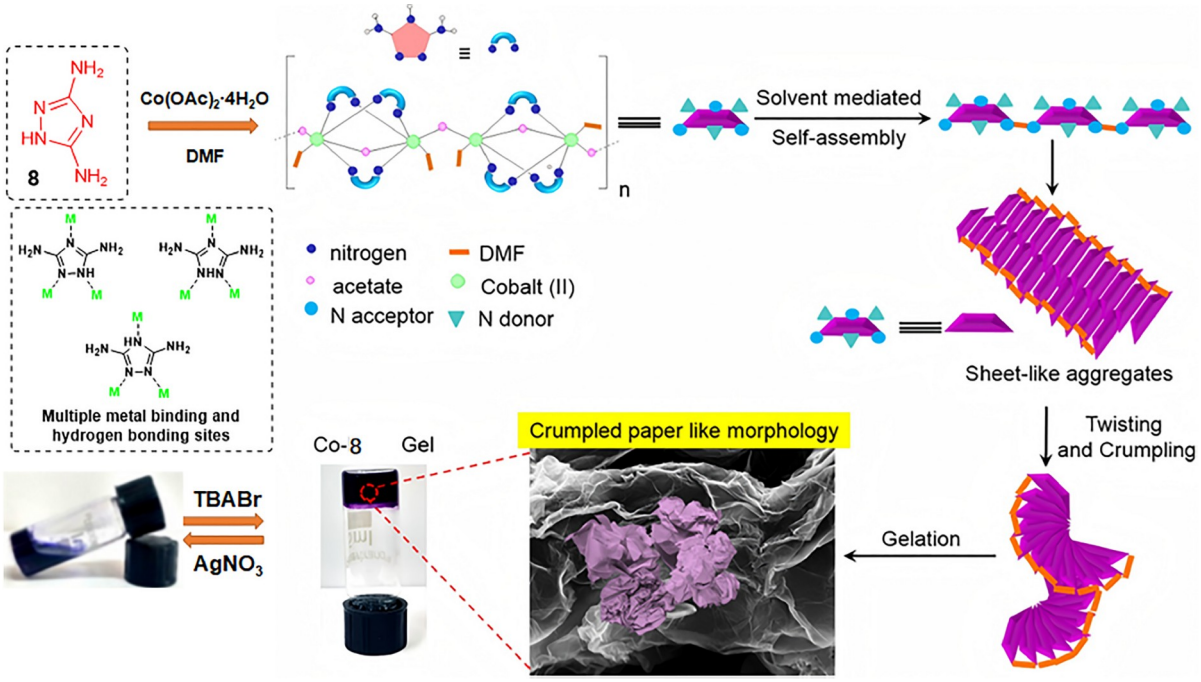


图 6 (网络版彩图) **Co-8**金属超分子凝胶的形成示意图以及Br^-诱导的可逆凝胶-溶胶转变图片[41]

Figure 6 (Color online) Schematic representation of the probable basic unit of **Co-8** gel, and the gelation mechanism and its reversible gel-sol transformation towards Br^- [41].

该悬浮液重新恢复为凝胶态. 在此转变过程中, 同时伴随着纳米纤维结构向无规形貌的微观形貌变化. 2011年, Harada等[58]基于主客体识别作用设计开发了一种新型氧化还原响应性超分子金属水凝胶. 其中, 环糊精修饰的聚丙烯酸(PAA-CDs) **19**和**20**分别作为主体分子, 二茂铁修饰的聚丙烯酸(PAA-Fc) **18**作为客体分子(图9a). 两者在二茂铁与环糊精主客体识别作用驱动下, 迅速形成透明的金属超分子水凝胶. 该金属水凝胶在氧化剂次氯酸钠(NaClO)作用下发生凝胶-溶胶相变; 经还原剂谷胱甘肽(GSH)处理后, 溶胶可重新恢复为凝胶态. 其响应机制可归因于β-环糊精(β-CD)对还原态二茂铁(Fc)的亲和力高于其氧化态(Fc^+). 经NaClO处理后, 中性的还原态二茂铁被氧化为二茂铁阳离子, 破坏了凝胶体系中二茂铁/环糊精之间的主客体相互作用, 宏观上表现为凝胶向溶液的转变(图9b). 除氧化剂/还原剂外, 电场刺激同样能够诱导凝胶-溶胶的可逆相变(图9c). 该金属水凝胶经电化学氧化后发生凝胶-溶胶转化, 随后通过50 °C加热还原即可恢复凝胶状态.

除二茂铁官能团外, Fe^{3+}与Fe^{2+}之间的价态转变同样被用于构建氧化还原刺激响应性金属超分子凝胶. Tong等[59]设计开发了一种基于Fe^{3+}-柠檬酸配合物的水性聚丙烯酸(PAA)金属超分子凝胶. 向PAA溶液中加入Fe^{3+}后, Fe^{3+}与PAA羧基之间发生强络合作用, 二者迅速形成金属超分子水凝胶(图10a). 经数分钟日光照射后, 该金属凝胶转变为无色溶液, 此过程归因于在光照条件下, 还原性柠檬酸将Fe^{3+}光还原为Fe^{2+}(图10b); 随后通过向体系中泵入氧气, Fe^{2+}被重新氧化为Fe^{3+}, 所得溶液再次恢复为凝胶态. 该由光照和氧气触发的溶胶-凝胶可逆相变过程可重复多次. 随后, Xu等[60]将聚乙烯醇乙酰乙酸酯(PVAA)水溶液与Fe^{3+}水溶液混合, 通过Fe^{3+}与PVAA羟基之间的络合作用, 形成稳定的金属超分子水凝胶. 经紫外光照射数分钟后, Fe^{3+}被光还原为Fe^{2+}, 凝胶状态转变为无色溶液. 该凝胶在接触氧气或加入过量H_2O_2后, 均可成功恢复为均匀的棕色凝胶.

Cu^{2+}与Cu^+之间的价态转变同样被用于开发氧化还原响应性金属超分子凝胶[61~63]. Shinkai等[61]将含两个胆固醇基团的2,2′-联吡啶衍生物与Cu^+离子配位, 得到金属络合物**21** (图11a), 经加热-冷却循环后形成深

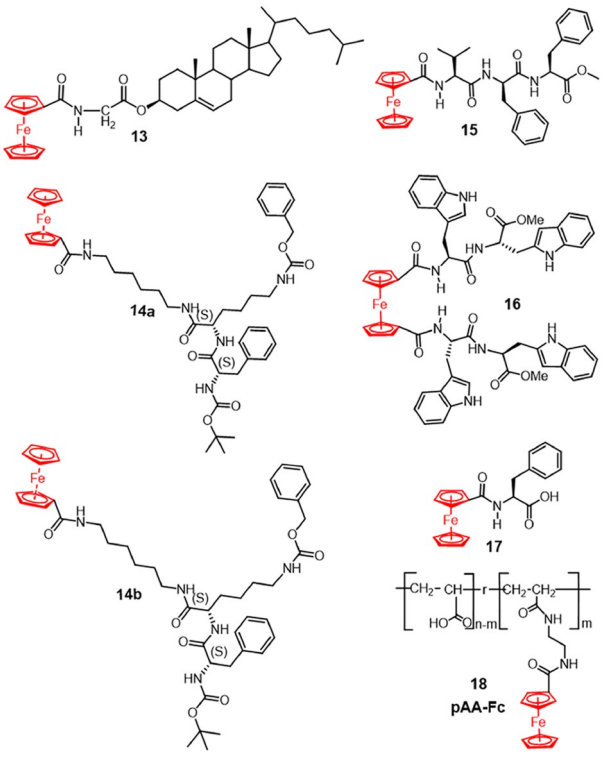


图 7　(网络版彩图)含二茂铁官能团的有机金属化合物分子结构式

Figure 7　(Color online) Molecular structures of some organometallic compounds containing ferrocene functional groups.

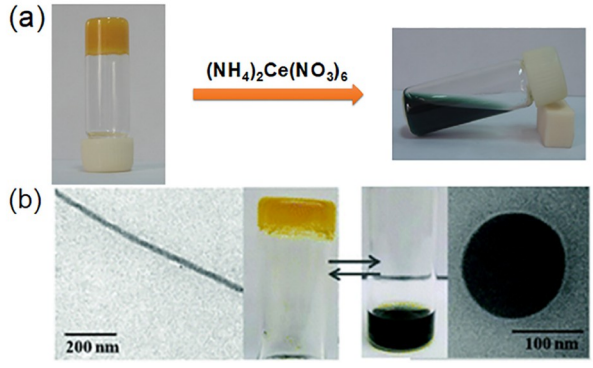


图 8　(网络版彩图) (a) 有机金属化合物**13**在乙酸乙酯形成金属超分子凝胶对氧化剂硝酸铈铵($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$)刺激响应照片[52]. (b) 有机金属化合物**15**金属超分子凝胶的氧化还原刺激前后相态及组装形貌变化照片[55]

Figure 8　(Color online) (a) The responsiveness of the ethyl acetate gel of compound **13** to the oxidant ammonium cerium (IV) nitrate ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$) [52]. (b) Schematic representation of redox induced morphological transformations of organometallic compounds **15** via different modes of assembly [55].

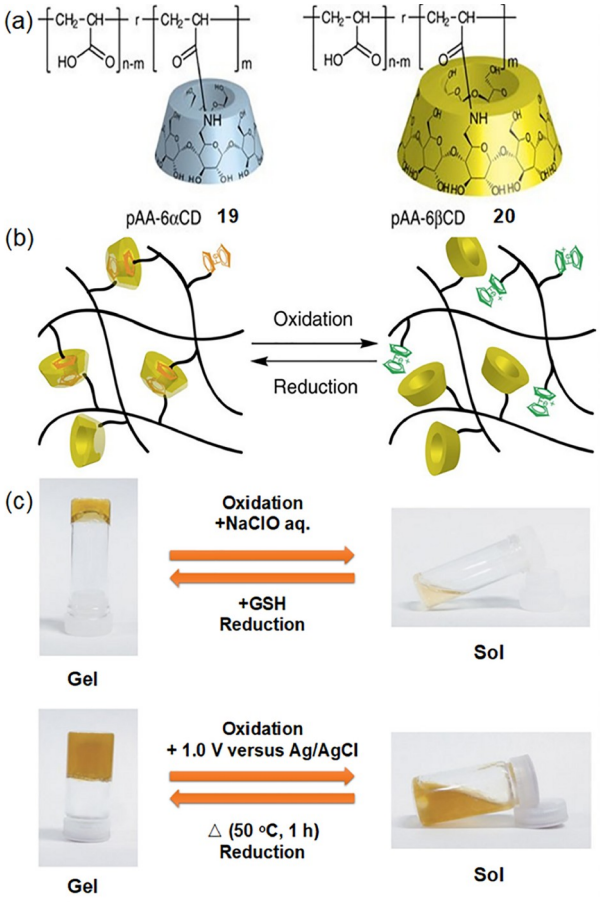


图 9　(网络版彩图) (a) 修饰环糊精的聚丙烯酸(PAA-CDs)主体分子**19**, **20**. (b) 溶胶-凝胶相变的机理示意图. (c)金属超分子凝胶**20**/**18**在氧化还原试剂对及氧化还原电场刺激条件下相态转变照片[58]

Figure 9　(Color online) (a) Chemical structure of the host molecules contained ferrocene functionality **19**, **20**. (b) Schematic illustration of the sol-gel transition. (c) Sol-gel transition experiment of the metallogel **20**/**18** using chemical reagents and electrochemical reactions [58].

绿色金属超分子凝胶. 向该金属凝胶中加入氧化剂$NOBF_4$后, 凝胶转变为含微量淡蓝色沉淀的悬浮液; 经抗坏血酸还原并再次进行加热-冷却处理后, 凝胶态得以恢复(图11b). 铜离子的氧化还原态变化是该凝胶体系实现氧化还原刺激响应的本质原因. Liu等[62]设计开发了喹啉取代的*L*-谷氨酰胺-Cu^{2+}配合物**22** (图11a). 该配合物在四氢呋喃中形成深红色金属超分子凝胶, 凝胶化过程主要归因于氢键作用及芳香环间的π-π堆积作用. 当加入抗坏血酸等还原剂时, 深红色金属凝胶转变为透明的黄色溶液; 随后将该溶液用O_2气流处理30 min, 可重新形成稳定的深红色金属凝胶, 同时伴随

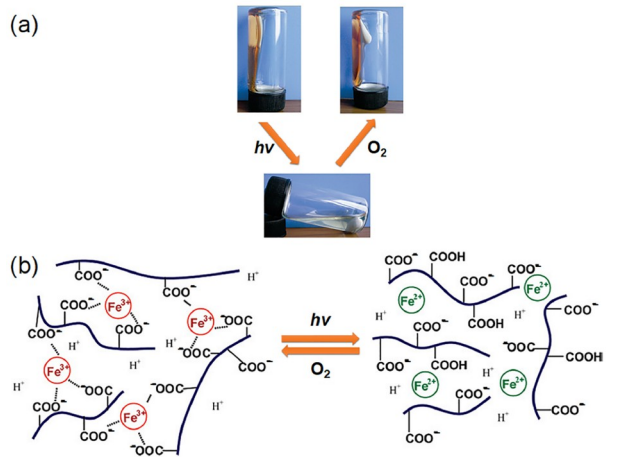


图 10 (网络版彩图) (a) 在pH 4.0和室温条件下, PAA (20 wt%) + Fe^{3+}(0.02 mol/L)-柠檬酸(0.04 mol/L)水溶液凝胶体系在氧化还原氛围下发生的可逆凝胶-溶胶-凝胶相变. (b) 通过光还原和氧气氧化诱导的可逆PAA + Fe^{3+}-柠檬酸金属水凝胶体系中凝胶-溶胶相变机理的示意图[59]

Figure 10 (Color online) Switching gel-sol-gel transition in PAA (20 wt%) + Fe^{3+} (0.02 mol/L)-citrate (0.04 mol/L) aqueous system at pH 4.0 and room temperature. (b) Schematic illustration of the gel-sol transition in the PAA + Fe^{3+}-citrate aqueous system switched via photoreduction and oxidation [59].

着纳米纤维状组装体与扁平构型组装体之间的相互转变.

其他具有可变价态的金属离子, 如Ru^{2+}[64]、Co^{2+}[65~67]及Ag^{+}[68]等, 同样已被用于开发氧化还原响应型金属凝胶. Xu等[64]设计了Ru^{2+}/三(联吡啶)配合物**23** (图12a), 发现该金属水凝胶因子在水中可自组装形成金属超分子水凝胶. 该水凝胶保留了Ru^{2+}/联吡啶配合物的氧化还原特性. 向水凝胶表面加入氧化剂$Ce(SO_4)_2$后, 凝胶先转变为黄色乳液, 最终转化为透明溶液; 该相变过程归因于Ru^{2+}被氧化为Ru^{3+}. 在相变过程中, 由柔性纳米纤维相互缠结形成的三维网络结构被破坏(图12b). 由多官能团环胺双吡啶配体(CHTT) **33**与钴(II)离子形成的金属超分子凝胶同样表现出氧化还原响应性, 氧化还原刺激可诱导凝胶态(红色)与液态(绿色)之间的可逆转变[65]. 此外, 天然纤维素链与多种金属离子(包括Ag^{+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}及Pd^{2+})络合后可迅速形成水凝胶[68], 该金属水凝胶能够对多种化学氧化还原刺激产生响应.

二茂铁官能团及其他具有可变价态的金属离子在氧化/还原试剂对或者氧化还原电位的刺激下易发生氧化还原反应, 进而转变为阳离子态或中性分子态; 其

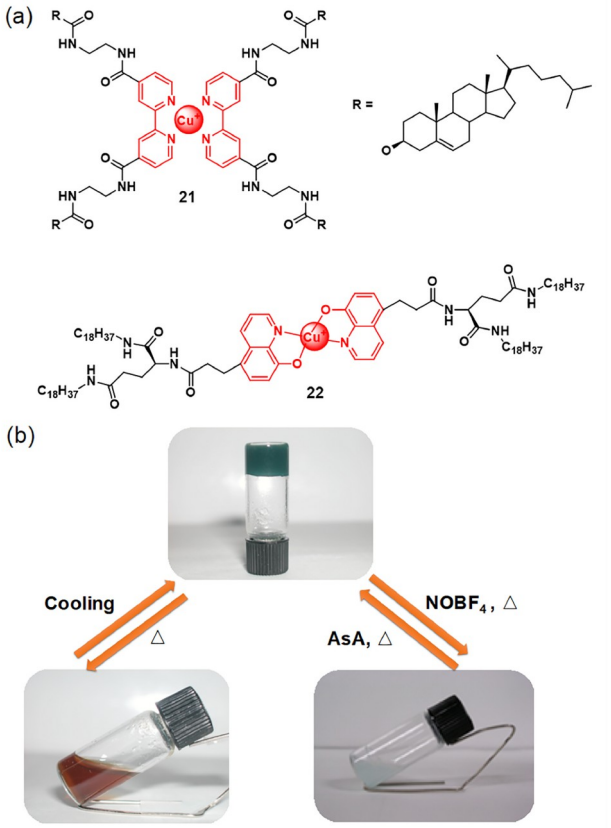


图 11 (网络版彩图) (a) 金属络合物凝胶因子**21**和**22**的化学结构式. (b) 金属络合物凝胶因子**21**在1-丁腈溶剂中形成的金属超分子凝胶的颜色和相态变化照片[61]

Figure 11 (Color online) (a) Chemical structures of the metallogelator **21** and **22**. (b) Photographs of the chromatic change and phase transition behavior of 1-butyronitrile metallogel of **21** [61].

金属阳离子价态变化会进一步影响配合物的配位方式以及分子间相互作用(如主客体识别作用等), 最终导致金属超分子凝胶的组装行为与相态稳定性变化, 从而实现对外界环境刺激产生智能响应.

2.2 物理刺激响应性金属超分子凝胶

与化学刺激不同, 物理刺激(如热、光、声波及机械应力等)可远程、非侵入式地施加, 从而避免了化学试剂刺激过程中因副产物积累导致凝胶性能劣化的不足. 因此, 金属凝胶体系通常能够多次响应物理刺激而性能无明显衰减[69~71]. 在各类物理刺激中, 超声波与机械应力被公认为调控凝胶形成及其响应行为的重要物理因素. 然而, 精确设计对超声波和/或机械力具有响应性的金属超分子凝胶仍面临较大挑战. 目前, 大量

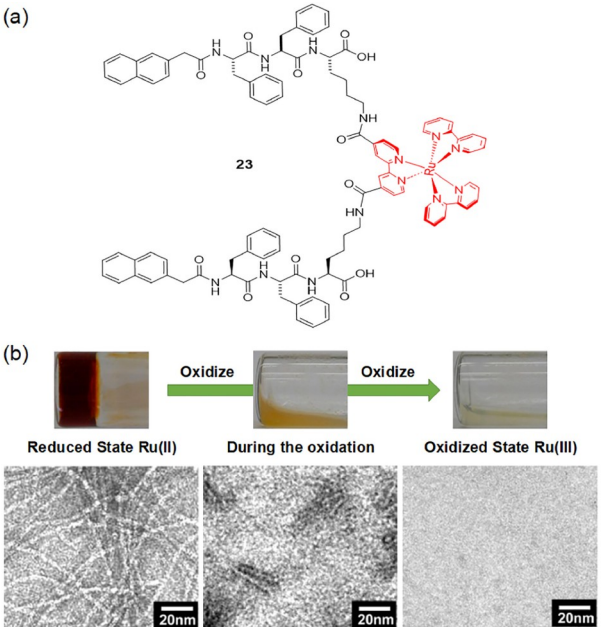


图 12　(网络版彩图) (a) 金属超分子凝胶因子**23**的化学结构. (b) 氧化诱导的凝胶-溶胶相变的光学照片, 以及对应于不同相变状态样品的透射电子显微镜(TEM)图像[64]. 该水凝胶(还原态)是由0.8% (*w*/*v*)的凝胶因子**23**在pH = 1的水溶液中形成

Figure 12　(Color online) (a) Molecular structures of the metallohydrogelator **23**. (b) Optical images of oxidation induced gel-sol transition and transmission electron microscopy (TEM) images corresponding to the samples at different states of transition. The hydrogel (reduced state) was formed by 0.8% (*w*/*v*) **23** in water at pH = 1 [64].

物理刺激响应型金属凝胶的发现仍多具有偶然性.

2.2.1　超声刺激响应性金属超分子凝胶

超声辐射是一种高频机械波[72]. 当液体或悬浮液等介质受到超声辐射作用时, 体系内会形成大量高能空穴; 这种高能空化过程能够在物理介质中引发特定的化学与物理变化. 早期研究发现, 超声能够促进凝胶化过程, 其主要归因于快速结晶过程可有效促进亚稳态体系中一维纤维状聚集体的形成. 超声诱导的凝胶形成可在室温下进行, 无需加热-冷却处理, 这赋予了此类金属凝胶潜在的应用前景[73,74].

2005年, Naota等[75,76]报道了由二核钯配合物**anti-24**经超声诱导形成的金属超分子凝胶(图13a). **anti-24**在丙酮、四氯化碳、1,4-二氧六环及乙酸乙酯等有机溶剂中形成的澄清溶液, 经超声波(0.45 W/cm^2, 40 kHz)刺激数秒后, 转变为不透明的金属超分子凝胶(图13a). 超声诱导的凝胶化过程归因于超声刺激促使**anti-24**的构象从“衣夹”状弯曲构象转变为自锁互锁结构. 所制得的金属凝胶经加热-冷却处理后, 可恢复至初始溶液状态, 且该溶液-凝胶转变过程可重复多次而无明显性能变化. 随后, 该研究团队进一步设计合成了通过多肽键连接的钯配合物**25a**~**25c**[77]. 在超声(0.45 W/cm^2, 40 kHz)刺激下, 配合物**25a**能够使乙酸乙酯和氯苯凝胶化, 形成的金属凝胶可通过加热-冷却过程转变为溶液态. 超声处理前, **25a**分子内氢键作用抑制了二肽通过分子间氢键进行自组装; 超声处理后, 这种自锁机制被解除, 促使形成亚稳态聚集体(图13b). 该聚集体能够与溶液中游离的配合物自发形成β-片层聚集体. 随着超声处理时间的延长, 凝胶化速率逐渐加快, 最终形成具有耐热性的金属超分子凝胶.

2009年, You等[78]研究发现, 将4,4′-双咪唑基联苯配体**26** (图14a)与三氟甲磺酸锌(Zn(OTf)$_2$)的甲醇溶液在室温下混合后, 形成白色悬浮液; 而经超声(0.45 W/cm^2, 40 kHz)处理数分钟后, 则可形成稳定的半透明凝胶(图14b). 超声波刺激引发配位键的断裂与重组, 促使Zn^{2+}离子的配位构型从四面体向“翘板”构型转变, 这是凝胶形成的主要原因. 在此过程中, 同时伴随着微观形貌从溶液态下的片状组装结构(图14c)向凝胶态下的纳米纤维结构(图14d)的转变.

Dubey等[79]报道了一种新型超声响应型荧光金属凝胶. 将柠檬酸衍生物配体**27** (图15)、氢氧化锂与醋酸镉(Cd(OAc)$_2$)溶于*N*,*N*-二甲基甲酰胺中形成的混合物, 经加热、振荡或搅拌均无法形成凝胶; 然而, 经超声刺激(16 W, 33 ± 3 kHz)处理后, 则形成了具有荧光的透明金属凝胶. Yu等[80]设计了一种含羟胺基团及三吡啶官能团的新型配体**28** (图15). 在水溶液中, 该配体与Cu^{2+}经超声处理后发生凝胶化. 经加热-冷却过程形成的组装体呈“花朵”状结构, 而超声刺激形成的凝胶则呈现纤维交联的网络结构. 此外, 超声辐射还可诱导凝胶由绿色转变为蓝色. 该金属凝胶可用作水相点击反应的催化剂. 配体**29** (图15)与碱金属离子的混合溶液经超声刺激后, 可形成导电凝胶[81]. 在含配体**30** (图15)的丙酮溶液中加入Pd^{2+}后, 经数秒超声刺激即可获得不透明金属凝胶[82].

2.2.2　触变刺激响应性金属超分子凝胶

物理剪切应力作为一种较弱的机械作用力, 同样

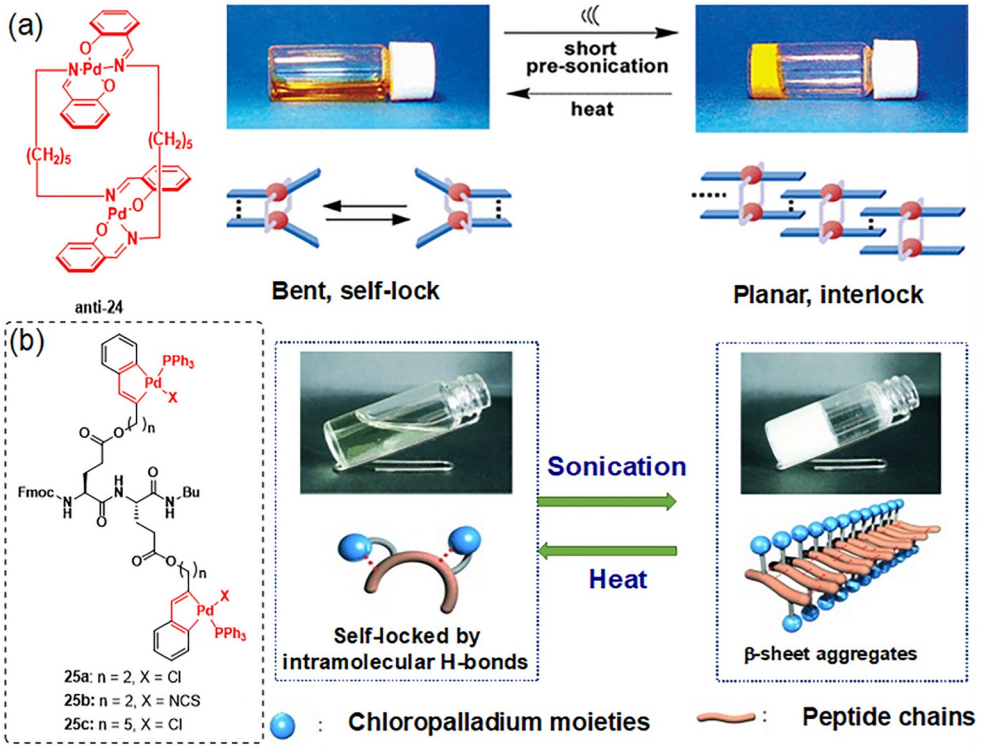


图 13 (网络版彩图) (a) 金属超分子凝胶因子**anti-24**的化学结构及**anti-24**金属配合物超声(0.45 W/cm^2, 40.0 kHz)诱导凝胶化照片及其分子堆积示意图[75]. (b) 金属超分子凝胶因子**25a**~**25c**的分子结构, 以及**25a**在乙酸乙酯中(1.50×10^{-2} M)溶液于25°C下的凝胶化照片. 图中展示了超声处理前及处理后(0.45 W/cm^2, 40.0 kHz, 60 s)的溶液状态照片[77]

Figure 13 (Color online) (a) Molecular structures of the metallogelator **anti-24** and ultrasound-induced (0.45 W/cm^2, 40.0 kHz) gelation of complexes **anti-24** with schematic molecular packing [75]. (b) The molecular structure of metalated peptides **25a**–**25c** and reversible gelation of a 1.50×10^{-2} M solution of **25a** in EtOAc at 25°C. The solution is shown before and just after sonication (0.45 W/cm^2, 40.0 kHz, 60 s) [77].

可用于调控凝胶的性质. 大多数超分子凝胶在剪切应力作用下会被破坏. 值得注意的是, 某些特定金属凝胶虽然在剪切应力作用下发生破坏, 但在剪切应力消除后能够自发恢复至初始凝胶状态. 这一性能通常被称为触变性, 因此此类材料也被称为触变刺激响应性凝胶. 触变响应型凝胶能够通过内部的动态键实现损伤的自主修复, 作为一种具有潜在应用前景的自修复材料, 已引起广泛关注.

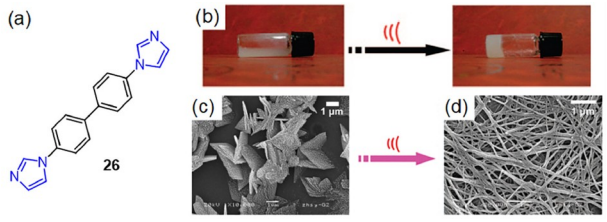


图 14 (网络版彩图) (a) 有机小分子配体**26**的化学结构. (b) 超声诱导金属聚合物$\{Zn(\mathbf{26})_2(OTf)_2\}_n$在甲醇溶液中形成的金属凝胶的照片. (c) 溶液状态下的层状组装体形貌. (d) 超声诱导形成的凝胶微观形貌[78]

Figure 14 (Color online) (a) Chemical structure of the ligand **26**. (b) The coordination polymer $\{Zn(\mathbf{26})_2(OTf)_2\}_n$ in MeOH: the suspension before sonication (left), and the gel after sonication (right). (c) Sheet-like microparticles of $\{Zn(\mathbf{26})_2(OTf)_2\}_n$. (d) Scanning electron microscopy (SEM) image of the xerogel [78].

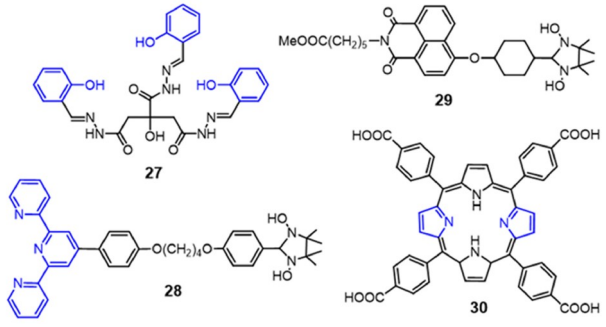


图 15 (网络版彩图)部分小分子配体的分子结构式

Figure 15 (Color online) Molecular structures of some ligands.

2005年, Shinkai等[83]设计合成了修饰有烷基酰胺基团的四苯基卟啉/铜金属配合物**31**. 该金属配合物可在环己烷和癸烷等溶剂中形成透明棕色金属凝胶, 且在十氢萘溶剂中形成的金属凝胶则表现出触变性(图16a). Rowan等[84]设计合成了以五(乙二醇)为核心、两端连接2,6-双(1′-甲基苯并咪唑基)-4-氧吡啶单

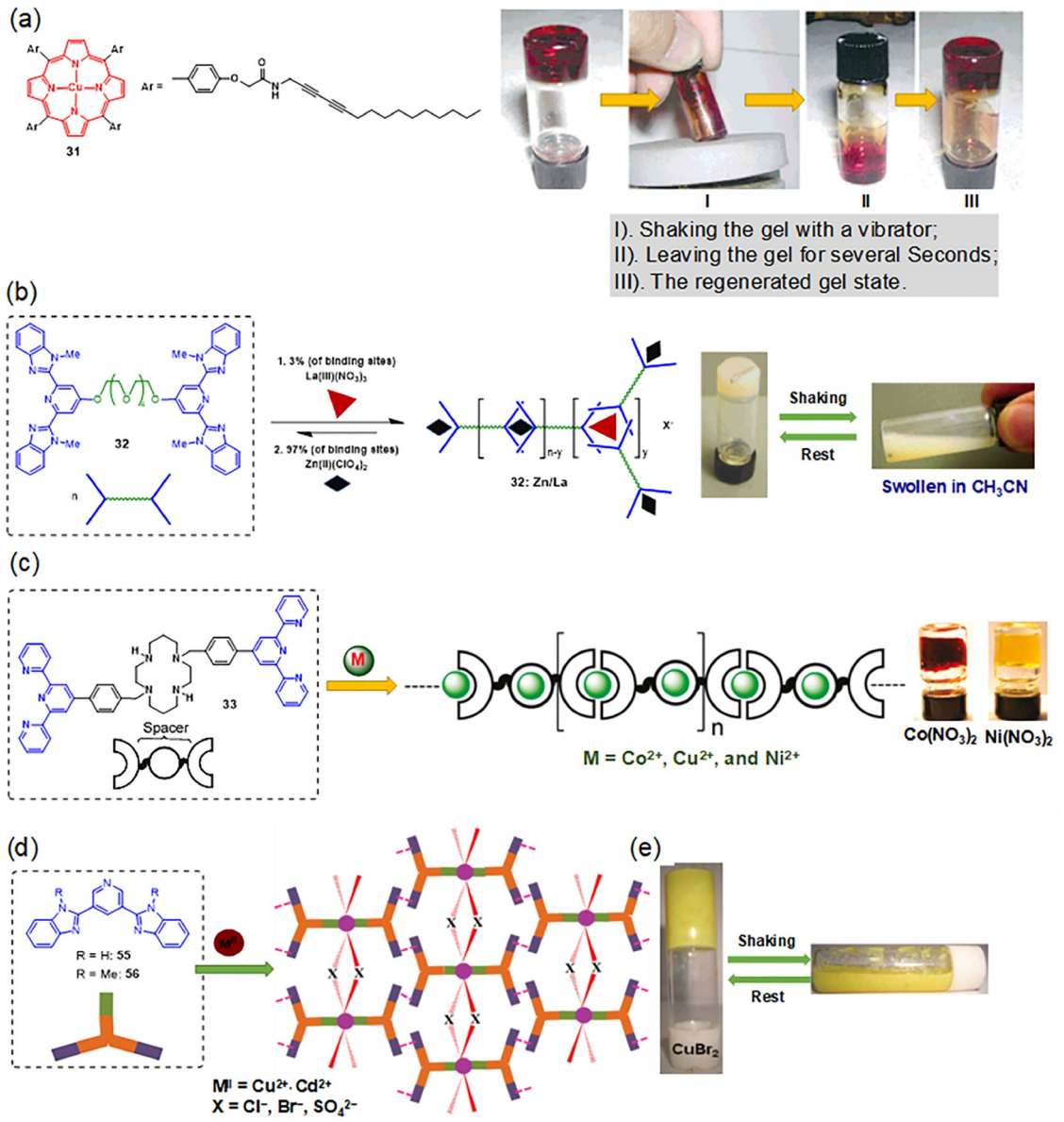


图 16　(网络版彩图) (a) 金属凝胶**31**在癸烷(10 g/L)中触变响应照片, 用振动器振动凝胶会导致凝胶向溶胶的相变(I, II). 静置后重新形成凝胶(III)[83]. (b) 配体**32**的化学机构及与Zn^{2+}, La^{3+}等金属离子配位形成的金属聚合物的示意图, 和**32**:Zn/La在乙腈中形成金属超分子凝胶的触变响应照片[84]. (c) 配体**33**的结构, 与二价金属离子形成的金属聚合物示意图及凝胶化过程的照片[65]. (d) 配体**34**和**35**的分子结构, 以及**35**与金属卤化物(X)形成的金属聚合物的示意图[85]. (e) **35**-$CuBr_2$金属凝胶触变响应图片[85]

Figure 16　(Color online) (a) Photographs showing the thixotropic behavior of the metallogel **31** in decalin (10 g/L). Shaking the gel with a vibrator results in a gel-to-sol phase transition (I, II). The regenerated gel state after resting (III) [83]. (b) The mechano-responsive nature of the thixotropic **32**: Zn/La system. Both materials are swollen in acetonitrile (800% by wt.) [84]. (c) Structure of the ligand **33** and schematic representation of the formation of the metallopolymers and the gelation process [65]. (d) Molecular structure of ligands **34** and **35**, and proposed model of the self-aggregation of **35** and metal halides (X) [85]. (e) Illustration of the mechanoresponsive nature of **35**-$CuBr_2$ metallogel [85].

元的配体**32**. 该配体在乙腈中与Zn^{2+}及微量La^{3+}离子配位, 形成金属配位聚合物, 最终得到金属超分子凝胶. 所得凝胶具有触变性: 稳定的金属超分子凝胶经剧烈振荡后转变为自由流动的液体, 静置后则可恢复为凝胶态(图16b). Terech等[65]报道了多结合位点的环状双三吩啶配体**33**, 其与Co^{2+}、Ni^{2+}等金属离子形成的金属超分子凝胶同样表现出触变性(图16c). Biradha等发现, 吡啶-3,5-双(苯并咪唑-2-基)类配体**34**[85]和**35**[86]与过渡金属盐(如Cu^{2+}或Cd^{2+})配位后, 可在脂肪醇中形成稳定的金属超分子凝胶. 配体中的吡啶氮原子与金属离子配位形成离散型金属配合物, 分子间氢键驱动这些配合物自组装形成交联网络结构(图16d), 从而捕获溶剂分子, 形成稳定的金属凝胶. 该金属凝胶具有触变性: 黄色的金属凝胶经数分钟剧烈振荡后转变为可自由流动的液体, 静置后液体又可恢复为凝胶状态(图16e).

Gunnlaugsson等[87]设计合成了一系列新型2,6-双(1,2,3-三唑-4-基)吡啶(btp)类配体**36**、**37** (图17a). Eu^{3+}与配体**37**按1:3的金属-配体化学计量比(Eu:L)混合后, 形成Eu(**37**)$_3$配合物, 其X射线晶体结构的球棍模型如图17b所示. Eu^{3+}与配体**36**按1:3 (Eu:L)混合后, 可形成具有发光特性的金属超分子水凝胶. 研究者进一步通过流变学实验研究了该凝胶的触变响应性能(图17c~e). 在所测试的频率范围内, 弹性模量(G')远高于黏性模量(G''), 表明该凝胶体系具有显著的黏弹性. G'和G''均表现出轻微的频率依赖性, 证明其具有良好的抗外力能力(图17c). 当应变低于20%的临界值(即线性黏弹性区域的上限)时, G'和G''基本保持恒定, 且$G' > G''$, 表明样品处于凝胶态; 超过该临界应变后, G'和G''急剧下降, 凝胶发生部分破坏. 当$G' < G''$时, 表明凝胶被完全破坏, 转变为溶液态(图17d). 剪切应力解除后, 金属凝胶体系几乎瞬时从液态$G'' > G'$转变为准固态$G' > G''$, 并在50 s内迅速恢复至凝胶态的力学强度. 该触变行为可重复多次而性能无明显衰减(图17e).

Tu等[88]发现, 钳式三吡啶/Cu^{2+}配合物**38**在水、乙二醇及甘油中可形成金属超分子凝胶(图18). 金属凝胶因子之间的π-π堆积、金属-金属相互作用及氢键等弱相互作用是凝胶形成的主要驱动力. 该金属水凝胶同样表现出触变性. Yam等[89]设计合成了一系列修饰有胆固醇或雌二醇基团的炔基/Pt^{2+}配合物**39**~**44**, 这些配合物均含有含氮三齿配体(图18). 其中, 具有较长烷

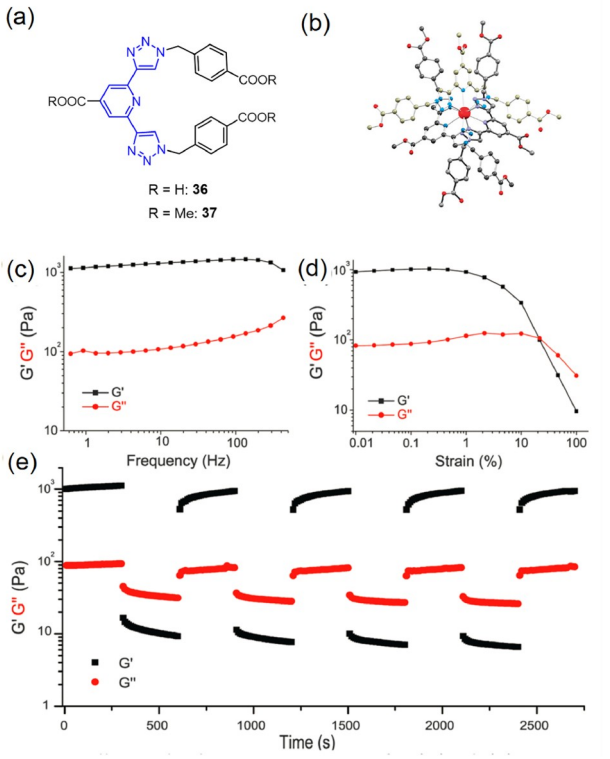


图 17 (网络版彩图) (a) 配体**36**和**37**的分子结构式. (b) Eu(**37**)$_3$的X射线晶体结构的球棒模型. **36**-Eu^{3+}凝胶的振荡流变学测量. (c) 在0.1%应变幅值下储能模量G'和损耗模量G''的频率扫描. (d) 在f = 1 Hz下对应的应变依赖性. (e) 凝胶的恢复试验, 采用20%和0.1%的交变应变, 频率f = 1 Hz[87]

Figure 17 (Color online) (a) Chemical structures of ligands **36** and **37**. (b) Ball and stick model of the X-ray crystal structure of Eu(**37**)$_3$. Oscillatory rheology measurements of **36**-Eu^{3+} gel. (c) Frequency sweeps at 0.1% strain amplitude of the storage modulus G' and loss modulus G''. (d) The corresponding strain dependence at a f = 1 Hz. (e) Recovery test for **36**-Eu^{3+} gel with alternating strain amplitudes of 20% and 0.1% at f = 1 Hz [87].

基链的配合物能在癸烷和环己烷中形成稳定的金属超分子凝胶. 使用振动器摇晃金属水凝胶可使其完全破坏, 静置后凝胶状态得以恢复. 他们认为, 机械力破坏了凝胶体系内的非共价键相互作用, 导致聚集体发生解聚; 静置后, 断裂的非共价键相互作用驱动金属配合物重新组装形成超分子网络, 进而包裹溶剂分子, 形成稳定的凝胶.

MacGillivray等[90]报道了一系列四官能团吡啶衍生物配体**45** (图19a). 该类配体与Cu^{2+}形成的金属配合物可在水、乙腈、硝基甲烷及甲醇等溶剂中形成稳定的金属超分子凝胶, 且该金属水凝胶具有触变性能(图19b). 通过透射电子显微镜研究了振荡时间对金属

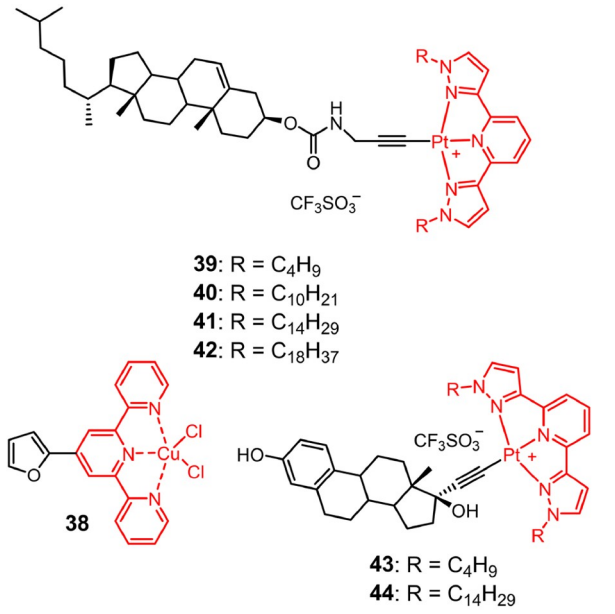


图 18　(网络版彩图)具有触变响应性能的有机分子金属配合物的分子结构式

Figure 18　(Color online) Molecular structures of organometallic complexes with thixotropic properties.

凝胶微观形貌的影响规律，新制备的凝胶呈直径约50~300 nm的球形聚集体形貌；经短时间振荡刺激形成的溶胶以及重新形成的凝胶中，仍以球形聚集体为主．经过数周老化后，可观察到球形聚集体相互连接，转变为“项链”状微观形貌；经长期老化(约1年)后，则形成了由细长纳米束相互交联的网络状结构(图19c)．此外，含有两个吡啶基团的配体**46**与Ag^{+}配位后形成大环金属配合物**47**[91]．两个或多个大环金属配合物通过氢键相互组装，所形成的金属凝胶表现出可逆的触变性．

Liu等[92]设计合成了一类由两亲性*L*-组氨酸衍生物**48**与Fe^{3+}形成的触变刺激响应性金属超分子凝胶(图20a)．当该凝胶受到振荡或剪切应力作用时，金属水凝胶转变为溶胶状态；溶胶在静置数分钟后又可恢复为稳定的凝胶．通过流变学实验进一步研究了该金属水凝胶的触变特性．当剪切应变接近临界应变时，G'与G''均急剧下降；当G'低于G''时，表明样品发生凝胶-溶胶相变(图20b)．应变振荡停止后，G'值迅速回升

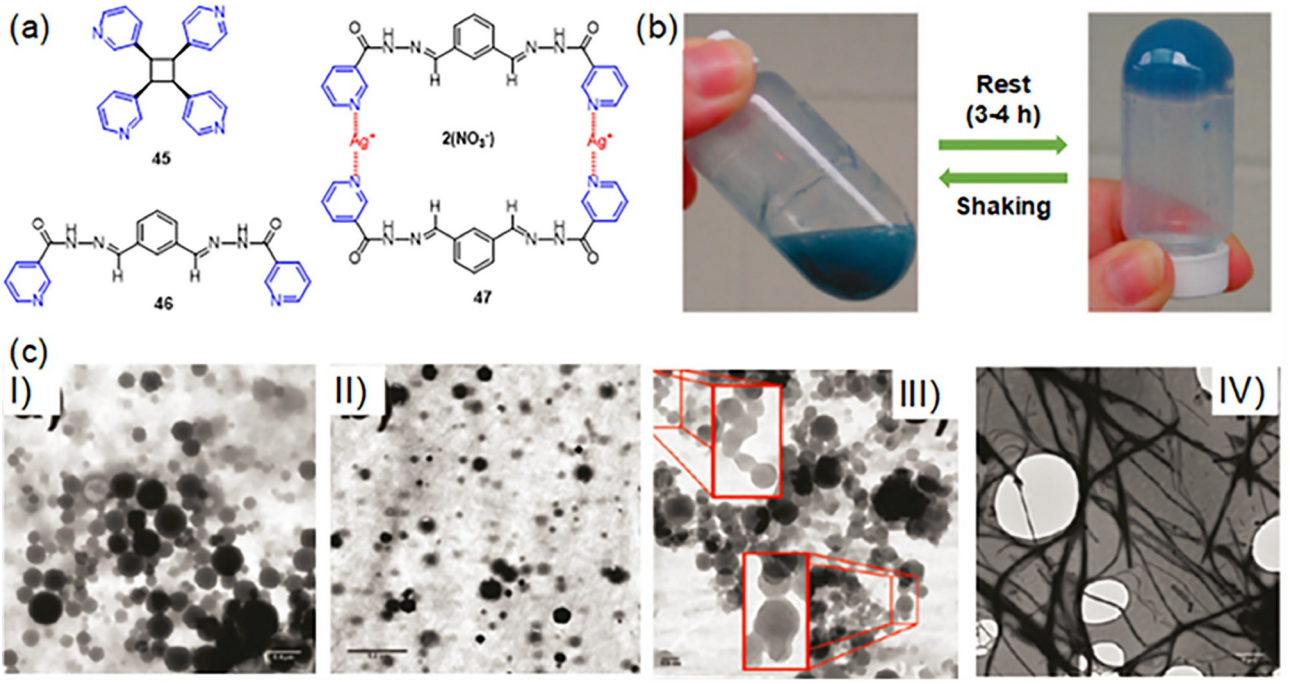


图 19　(网络版彩图) (a) 化合物**45**~**47**的分子结构式. (b) 将$Cu(BF_4)_2{\cdot}3H_2O$与**45**在水中混合形成的金属凝胶. (c) **45**/Cu水凝胶的透射电子显微镜(TEM)微观图像: (I) 静置后的新鲜凝胶(>4 h); (II) 振荡后的溶胶(5 min); (III)重构凝胶中球形聚集体向“珍珠项链”结构(红色)的转变(3~6周); (IV) 老化凝胶中的纳米束(约1年)[90]

Figure 19　(Color online) (a) Molecular structures of **45**–**47**. (b) Metallogels upon combining $Cu(BF_4)_2{\cdot}3H_2O$ and **45** in water. (c) TEM micrographs of the hydrogel **45**/Cu: (I) fresh gel upon standing (>4 h), (II) sol after shaking (5 min), (III) transition of NMOPs of reformed gel into “pearl-necklace” structures (in red) (3–6 weeks), and (IV) nano bundles in aged gels (about a year) [90].

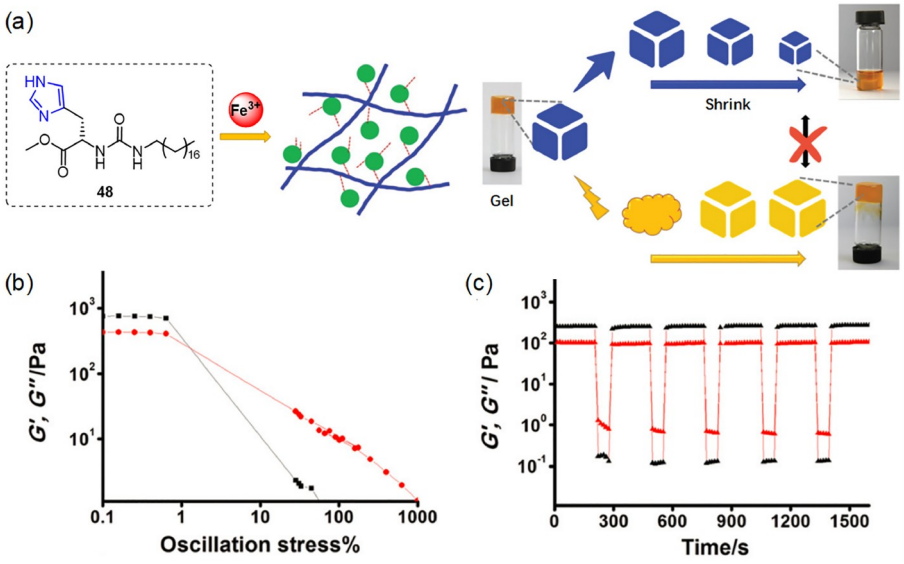


图 20 (网络版彩图) (a) 配体**48**分子结构式, 以及与金属离子配位形成金属水凝胶的示意图. Fe^{3+}凝胶在收缩过程中未发生破裂. 若对制备好的凝胶立即进行摇晃, 凝胶会表现出触变性. (b) 在6.28 rad/s条件下的应变扫描曲线. (c) 在**48**/Fe^{3+}金属超分子凝胶的振荡扫描图, 应变振幅在0.5%和10%之间交替进行(黑色: G', 红色: G'')[92]

Figure 20 (Color online) (a) Molecular structure of the ligand **48** with metal ions and illustration of the properties of the metallohydrogel. The ferric gel shrunk without disruption. If the as-prepared gel was shaken immediately, the gel showed thixotropic properties. (b) Strain dependence at 6.28 rad/s. (c) continuous-step measurement of the ferric hydrogels formed in a mixture of **48**/Fe^{3+} solution (12 mM **48**; 24 mM Fe^{3+}) with alternation of the strain amplitude between 0.5% and 10% (black: G', red: G'') [92].

并超过G'', 表明凝胶态自发恢复. 该触变行为可重复多次(图20c). 他们认为, 在剪切应力作用下, 金属-配体之间的相互作用减弱, 凝胶结构被破坏; 当剪切力消失后, 配位作用得以恢复, 同时伴随凝胶化过程.

2024年, Saha等[93]通过将5-氨基-1-戊醇**49**与Zn^{2+}在水溶液中简单混合, 构筑了超分子金属水凝胶(即Zn@**49**) (图21a). 该金属水凝胶具有触变响应特性及自愈合性能. 此外, 他们制备了基于该金属水凝胶的金属-半导体-金属结构肖特基二极管器件, 并研究了其载流子传输行为(图21b). 基于该金属水凝胶的电阻式随机存取存储器(RRAM)器件在室温下展现出双极性电阻切换行为. 该RRAM器件在超过5000次连续切换周期中保持了优异的切换耐久性, 且开关比高达100倍. 基于其简单的制备工艺、稳健的电阻切换特性以及优异的系统稳定性, 该结构适用于非易失性存储器设计及类神经存储器等应用领域.

与上述报道不同, Steed等[94]报道了剪切应力诱导吡啶基脲配体**50**与Cu^{2+}配合物形成超分子金属凝胶的实例. 将含有该金属配合物Cu^{2+}/**50**的甲醇溶液经快速振荡后, 弱凝胶体系转化为强韧金属凝胶(图22a). 他们认为, 机械振荡显著增加了凝胶网络中节点的数量及其连接程度. 通过冷冻扫描电子显微镜(cryo-SEM)研究了机械应力对组装体形貌的影响规律: 剧烈振荡前可观察到大量直径为5~8 nm的直线状刚性纤维(图22b), 节点间连接数量有限, 表明纤维可自由滑动; 振荡后, 凝胶纤维相互交联, 纤维均匀性降低, 出现直径约20 nm的缠结结构(图22c, d). 振荡作用促使组装体从均匀的一维纤维转变为纤维相互交联形成的三维网状结构, 进而将溶剂分子包裹在网络内, 形成稳定的凝胶.

与化学刺激不同, 物理刺激可远程、非侵入式地施加, 因此金属凝胶体系通常能够多次响应物理刺激而性能无明显衰减. 通过在凝胶体系中引入光响应性官能团(如偶氮苯类、螺吡喃等官能团), 可制备具有光响应性能的金属超分子凝胶. 然而, 由于目前对超声和机械应力响应型金属超分子凝胶的响应机制研究尚不充分, 尚未从分子角度揭示其响应本质, 因此精确设计对超声波和/或机械力具有响应性的金属超分子凝胶仍面临较大挑战. 目前, 大量物理刺激响应型金属凝胶的发现仍多具有偶然性.

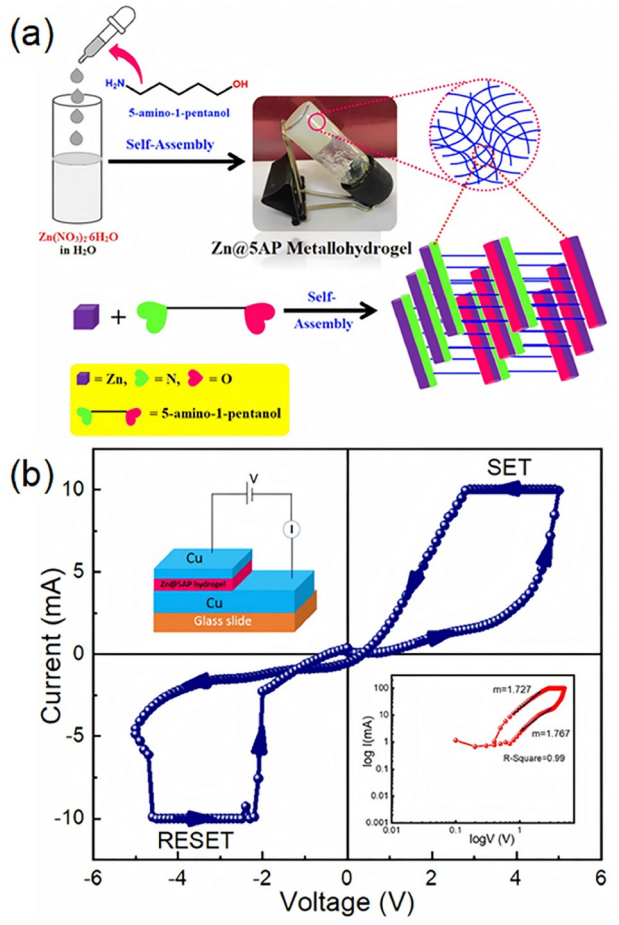


图 21　(网络版彩图) (a) 5-氨基-1-戊醇**49**与Zn^{2+}在水溶液中组装示意图及形成金属超分子水凝胶的照. (b) 基于玻璃/Cu/Zn@5AP/Cu的器件示意图(左: 插图), 以及该器件在(SET)工艺中的*I-V*特性曲线和*I-V*曲线(右: 插图) [93]

Figure 21　(Color online) (a) Synthetic technique and the inverted image of the Zn^{2+}-metallohydrogel. (b) Schematic representation of a glass/Cu/Zn@5AP/Cu-based device (left: inset) and *I-V* characteristics plotted on a linear scale for the same device and *I-V* curve for the same device on a logarithmic scale in the sequential evaporation treatment (SET) process (right: inset) [93].

2.3　多重环境刺激响应性金属超分子凝胶

相较于单一环境刺激响应性金属超分子凝胶, 多重环境刺激响应性金属超分子凝胶因其能够对多种外界刺激产生智能响应, 而受到广泛关注. 本节将多重环境刺激响应性金属超分子凝胶主要分为两大类: 基于金属配合物型和基于金属聚合物型.

2.3.1　金属配合物型多响应性金属超分子凝胶

多种具有精确分子结构的金属配合物可在某些有机溶剂及水相中形成稳定的金属超分子凝胶, 并能够对多重环境刺激(如阴离子、中性化学物质、光照、超声波、机械应力等)产生智能响应. 2008年, Fang等[95~97]设计合成了一系列通过酰胺键连接、一端为二茂铁基团、另一端为胆固醇功能团的金属凝胶因子**51~55** (图23). 其中, 金属凝胶因子**51**[95]在环己烷中以0.09 wt%的临界成胶浓度(CGC)形成稳定的黄色凝胶, 属于超凝胶因子. 该金属凝胶能够对多重环境刺激产生智能响应(图24): 加入$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$氧化剂后, 凝胶立即发生凝胶-溶液相变; 相反, 加入联氨还原剂后, 溶液经数秒搅拌或摇晃即可重新凝胶化. 剧烈摇晃可使稳定的黄色凝胶转变为黄色溶胶, 静置数分钟后凝胶状态即可恢复, 表明其具有触变响应性. 此外, 金属凝胶**51**对超声刺激和温度变化同样表现出可逆的凝胶-溶液相变过程. 随后, 该团队设计合成了含两个胆固醇单元和一个Fc基团的金属凝胶因子**52**, 同样能使多种有机溶剂凝胶化[96]. **52**/正癸烷凝胶可响应热、机械、超声及化学试剂等刺激, 并伴随凝胶-溶胶状态的可逆转换.

Zhang等[57]发现, 二茂铁-苯丙氨酸衍生物**17**可在水中聚集形成金属超分子水凝胶. 该金属水凝胶能够对氧化还原试剂、主/客体分子及pH等多种刺激产生智能响应. 2014年, Yu等[98]设计了一类二茂铁-肽复合物**56~58** (图23). 在异丙醇-水(体积比1:1)混合溶剂体系中, 金属凝胶因子**56**能够形成稳定的金属凝胶, 并在多种不同环境刺激下发生可逆的凝胶-溶液相变. 由$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$氧化剂与水合肼还原剂组成的氧化还原试剂对, 通过交替氧化还原二茂铁基团, 实现了凝胶-溶胶的可逆转变. 此外, 当加入β-环糊精等客体分子时, 二茂铁与β-环糊精之间形成主客体识别作用, 导致金属凝胶因子结构发生变化, 凝胶崩塌并转变为溶液. Kraatz等[99]设计合成了一种含光致变色偶氮苯基团的二茂铁-二肽衍生物**59** (图23). 该类金属凝胶因子可在多种有机溶剂中形成稳定的金属凝胶, 并能够对超声辐射、温度、氧化还原及机械应力等多种外部刺激产生智能响应, 伴随可逆的凝胶-溶胶相变. 值得关注的是, 该金属凝胶经紫外光照射后转变为橙色溶液, 该溶液经蓝光照射或超声处理后可重新形成凝胶态. 其光刺激响应特性归因于偶氮苯基团在紫外光与可见光交替照射下发生的反式与顺式构型之间的可逆异构化.

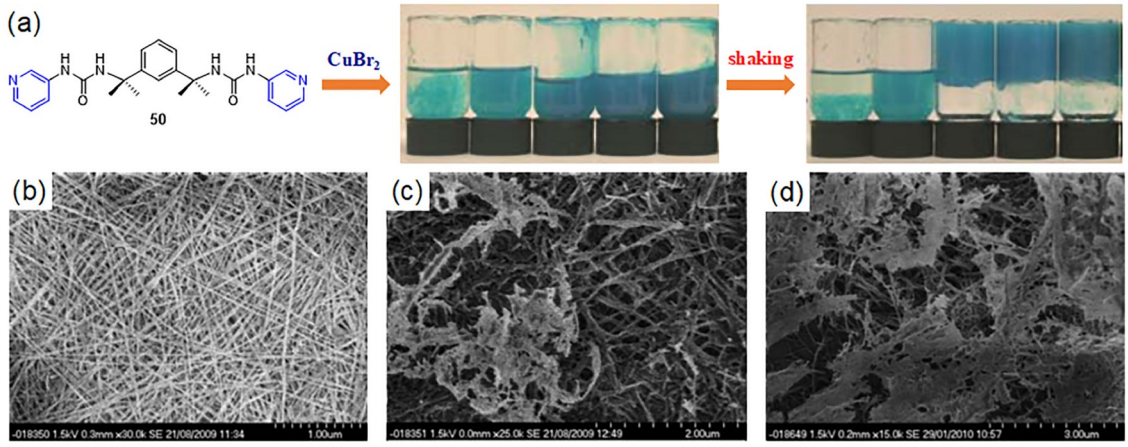


图 22 (网络版彩图) (a) 配体**50** (1 wt%)和$CuBr_2$配位形成的金属超分子凝胶, 溶剂为甲醇, 所用$CuBr_2$分别为(中间图从左至右) 0.1、0.2、0.3、0.4和0.5 equiv. 中间图显示了摇动前的浓稠流动液体, 右图显示了0.3、0.4和0.5 equiv体系摇动并凝胶化后样品配体**50**在甲醇中与0.3 equiv. $CuBr_2$形成的凝胶样品的低温扫描电子显微镜图像. (b) 振荡前 −100 °C; (c) 振荡后, −80 °C; (d) 振荡后静置1周, −70 °C [94]

Figure 22 (Color online) (a) $CuBr_2$ metallogels of ligand **50** (1 wt%) in MeOH using (from left to right in each picture) 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 equiv. of $CuBr_2$. The left-hand picture shows thick flowing liquids before shaking, and the right-hand picture shows the same samples after shaking and gelation of the 0.3, 0.4 and 0.5 systems. Cryo-SEM images of a gel sample of **50** in MeOH with 0.3 equiv. of $CuBr_2$ (b) before shaking, at −100 °C and (c) after shaking, at −80 °C, and (d) the shaken sample after 1 week of resting, at −70 °C [94].

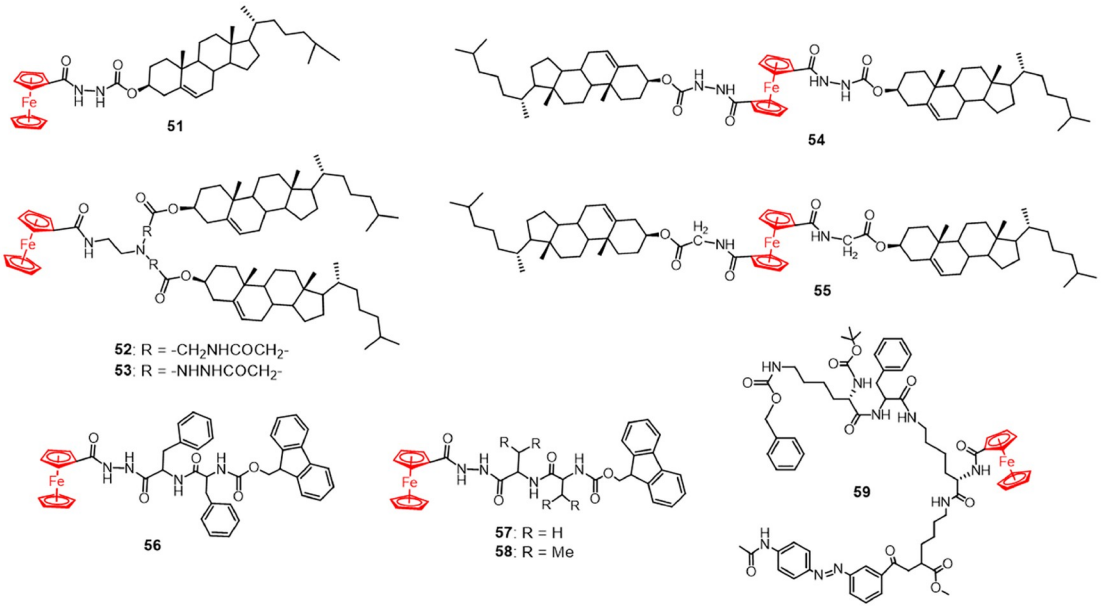


图 23 (网络版彩图)具有多重刺激响应性能的含二茂铁官能团的有机金属配合物的分子结构式

Figure 23 (Color online) Molecular structures of ferrocene-contained organometallic complexes exhibiting multi-stimuli responsiveness.

Ganta等[100]发现, 由Pd^{2+}离子与萘二酰亚胺衍生物**60**可自组装形成Pd_2L_4双核笼**61**, 该金属配合物**61**能够使二甲基亚砜(DMSO)、乙腈/水混合物凝胶化. 所制备的金属凝胶具有触变响应性. 在交替加入四丁基溴化铵(TBABr)/$AgNO_3$与4-二甲氨基吡啶(DMAP)/对甲苯磺酸(TsOH)试剂对后, 由于竞争性配体的优先配位效应, Pd_2L_4双核笼配合物**61**发生可逆的解聚与重组, 伴随宏观上凝胶-溶胶的相互转变(图25a). 2015年,

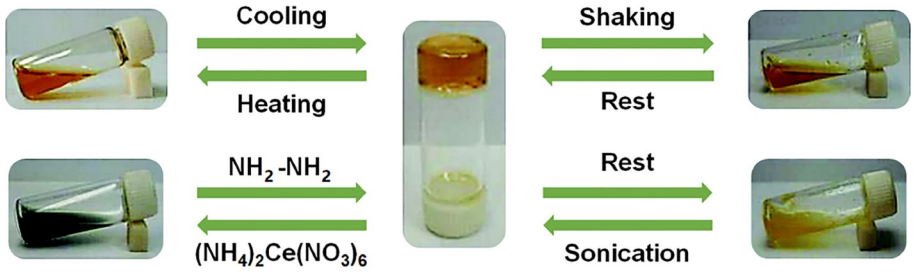


图 24　(网络版彩图)氧化还原试剂对、剪切应力、超声处理和温度触发的**51**/环己烷凝胶的可逆溶胶-凝胶相变照片[95]

Figure 24　(Color online) Reversible sol-gel phase transition of the gel of **51**/cyclohexane, triggered by chemical redox reaction, shear stress, sonication and temperature [95].

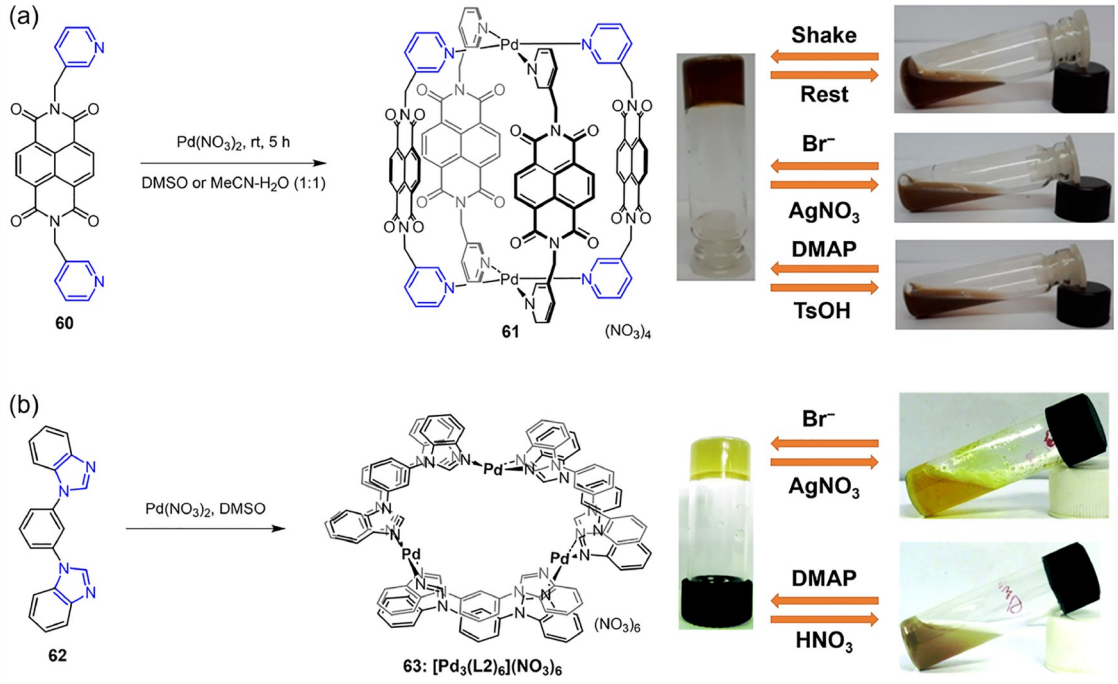


图 25　(网络版彩图) (a) 小分子配体**60**、金属笼状结构**61**的化学结构及其凝胶可逆的刺激响应相变照片[100]. (b) 小分子配体**62**和三核金属环化合物**63**的化学结构及其凝胶可逆刺激响应相变的照片[101]

Figure 25　(Color online) (a) Chemical structures of the ligand **60** and the formed metallic cage **61** and photographs of reversible stimuli-responsive phase transition of the gel **61** [100]. (b) Chemical structures of the ligand **61** and the trinuclear ring **63** and photographs of reversible stimuli-responsive phase transition of the gel **63** [101].

Chand等[101]通过将$Pd(NO_3)_2$与苯环桥连的苯并咪唑二齿配体**62**混合，制备出多种M_3L_6大环化合物**63**. 溶于DMSO的Pd_3L_6环状化合物经数分钟搅拌后，可形成不透明黄色金属超分子凝胶，同样表现出多重环境刺激响应特性. 4-二甲氨基吡啶硝酸盐(DMAP-HNO_3)与乙二胺-$Pd(NO_3)_2$试剂对能够成功触发该金属凝胶的凝胶态-溶液态相变过程(图25b). 其刺激响应机理归因于金属/配体间的动态配位特性，即M_3L_6配位环在竞争性配体存在下发生可逆的解聚与重组.

Yao等[102]报道，三吡啶基衍生物配体**64**与Cu^{2+}在酸性条件下可自组装形成金属超分子水凝胶(图26a). 该金属水凝胶能够对温度、剪切应力、*L*-抗坏血酸、四丁基氢氧化铵(TBAOH)及柱芳烃等多种外界环境刺激产生智能响应(图26b). 通过交替振荡与静置，该金属水凝胶可发生可逆的凝胶-溶胶转变，表明其具有触变响应性. 向该金属水凝胶中加入过量*L*-抗坏血酸

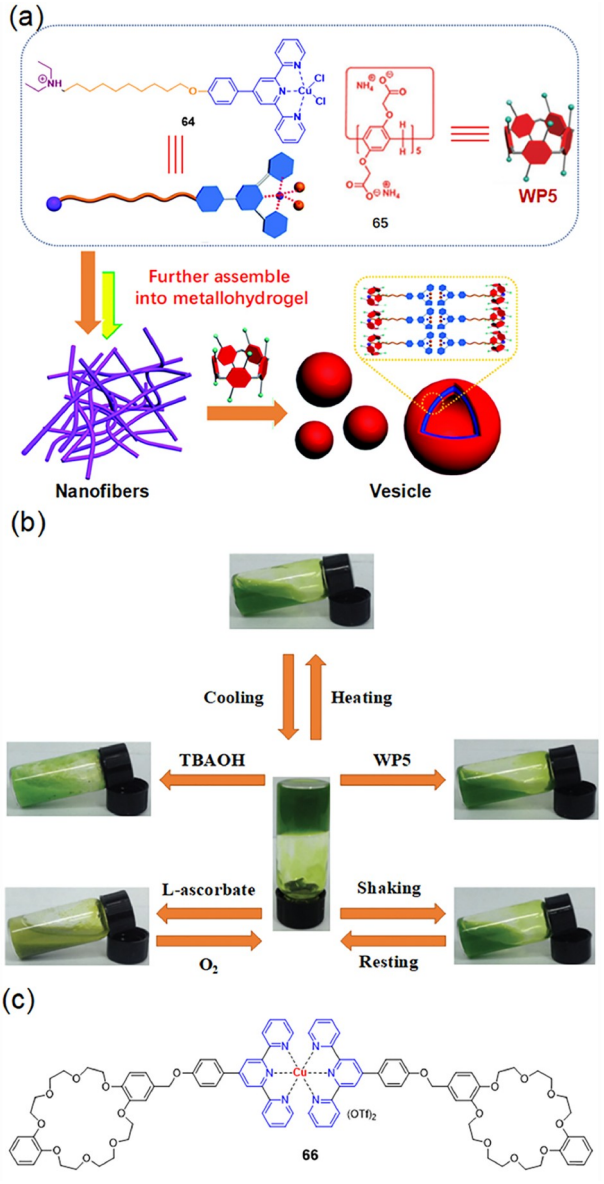


图 26 (网络版彩图) (a) 有机金属络合物**64**和阴离子WP5 **65**的分子结构式, 以及凝胶化过程和WP5诱导的形态转变的示意图. (b) 不同环境刺激诱导的金属水凝胶凝胶-溶胶转变的照片[102]. (c) 小分子配体**66**的化学结构

Figure 26 (Color online) (a) Chemical structures of organometallic complex **64** and anionic water-soluble pillar[5]arene WP5 **65**, and cartoon representations of the gelation process and WP5-induced morphology transformation. (b) Photographs of the gel-sol transitions of the metallohydrogel triggered by different stimuli [102]. (c) Molecular structures of the organometallic compound **66**.

钠还原剂后, Cu^{2+}被还原为Cu^{+}, 同时凝胶崩塌并在试剂瓶底部形成少量沉淀; 泵入氧气后, Cu^{+}被重新氧化为Cu^{2+}, 金属凝胶得以恢复. 在该金属凝胶表面滴加数滴TBAOH溶液后, 形成$Cu(OH)_2$沉淀, 导致金属水凝胶逐渐被破坏. 加入水溶性柱[5]芳烃(WP5) **65**后, 由于WP5与季铵盐官能团之间的主客体识别作用, 触发金属凝胶坍塌为溶胶. 在此响应过程中, 凝胶态的纳米纤维逐渐转变为溶液态的囊泡结构(图26a). Du等[103]报道了一种新型两亲性金属凝胶因子**66** (图26c), 其亲水部分为二苯并-24-冠-8, 疏水部分为铜离子与三联吡啶衍生物配位形成的络合物. 该金属凝胶因子可形成浅绿色金属超分子凝胶, 并能够对热、超声及化学刺激产生智能响应.

树状分子是一类结构高度规整、具有精确三维结构的大分子, 其分子尺寸、形态及功能可在分子水平上进行精准设计与调控, 是构建微/纳米尺度软物质功能材料的理想基元[5,104~106]. 其独特的树状层次结构便于在不同位置(如核心、连接末端、分支或分支点)修饰功能配体或金属配合物官能团, 从而开发新型多重环境刺激响应型金属超分子凝胶. Prasad等[107]报道了基于二茂铁功能化的聚芳醚树枝状分子**67**/**68** (图27). 该类金属树状分子凝胶因子**68**在极性、非极性及混合溶剂中均能形成稳定的金属凝胶, 并表现出多重环境刺激响应特性. 经阳极氧化或氧化剂(如$[Ce(NH_4)_2(NO_3)_6]$)刺激后, 凝胶转化为溶胶, 最终形成深绿色溶液; 经短时超声刺激后, 所得溶胶可重新转变为稳定凝

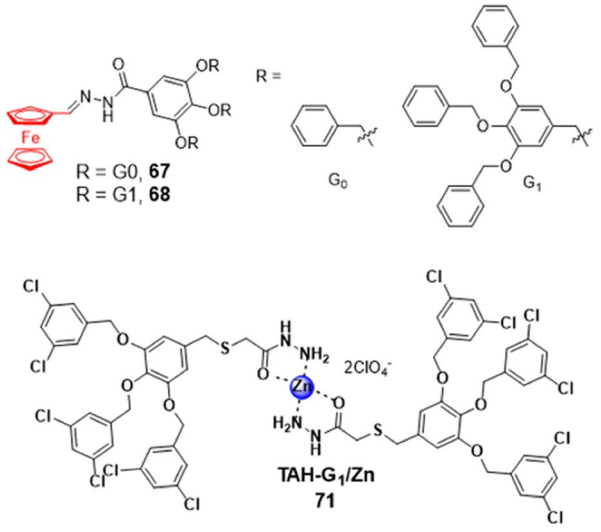


图 27 (网络版彩图)具有多重刺激响应性能的树状分子金属凝胶因子的分子结构式

Figure 27 (Color online) Molecular structures of dendritic organometallic complexes with multi-stimulus responsiveness.

胶. 该可逆相变归因于氧化生成的二茂铁阳离子增强了凝胶因子间的静电排斥力, 导致分子间氢键及π-π堆积作用被破坏. 此外, 这些树枝状金属凝胶对Pb^{2+}离子也表现出特异性响应, 检测限接近ppb水平.

Fan等[108]设计合成了含吡啶官能团的聚芳醚树状配体及其相应的Ag^{+}配合物**69**和**70** (图28a). 该有机金属树状分子对多种有机溶剂表现出极强的凝胶化能力, 且临界成胶浓度较低. 金属-树状配体配位键、疏溶剂作用及π-π堆积作用等协同促进了凝胶化过程. 这些金属树状分子凝胶具有多重环境刺激响应特性(图28b). 该类金属凝胶对特定阴离子(如Cl^{-}、Br^{-}、I^{-}及SO_4^{2-})表现出快速响应, 伴随凝胶-溶液转变; 过量三氟甲磺酸银盐(AgOTf)可促使金属凝胶自发恢复. 此外, 该类金属树状分子凝胶还能响应吡啶、氨及1,10-菲咯啉等中性化学物质, 但该响应过程不可逆. 其触变响应过程可重复多次. 最近, Feng等[109]设计合成了核心修饰有硫代乙酰肼基团的聚芳醚树状配体,

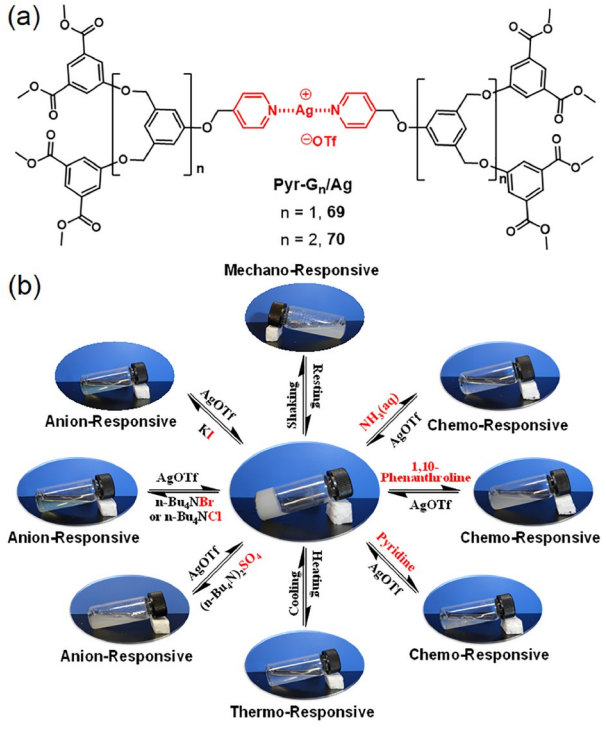


图 28　(网络版彩图) (a) 树状金属凝胶因子**69**和**70**的分子结构式. (b) 剪切应力、温度以及阴离子和化学试剂触发的金属超分子凝胶可逆溶胶-凝胶相变[108]

Figure 28　(Color online) (a) Chemical structures of dendritic metallogelators **69** and **70**. (b) Reversible sol-gel phase transition of the metallogel triggered by shear stress, temperature and the presence of anions and chemicals [108].

其与Zn^{2+}形成的金属树状配合物**71** (图27)在多种有机溶剂中可形成稳定的金属超分子凝胶. 凝胶化过程归因于Zn^{2+}/肼配位键、疏溶剂作用及π-π堆积作用等多种非共价键的协同效应. 该类树状金属凝胶可智能响应温度、化学试剂等外部刺激, 发生可逆的凝胶-溶胶相变. 此外, 该金属树状凝胶能够通过吸附去除水溶液中的有毒重金属离子, 对废水中的Hg^{2+}表现出高效去除效率(10 h内去除率> 94%)及超强吸附容量(800 mg g^{-1}).

2.3.2　金属聚合物型多响应性金属超分子凝胶

(1) 基于配位键的金属聚合物型多响应性金属超分子凝胶

金属离子与小分子配体(通常为多齿配体)通过配位作用形成超分子聚合物[110], 或金属离子直接与高聚物配位, 均可导致凝胶化过程. 由于配位键具有动态可逆特性, 此类金属聚合物型超分子凝胶在构筑多重环境刺激响应性金属超分子凝胶方面展现出独特优势. Rowan等[84,111,112]发现的配体**32**/Zn^{2+}/La^{3+}金属超分子凝胶具有热、化学及机械应力响应特性. 在高温条件下, La^{3+}与配体之间的配位键断裂, 引发凝胶-溶胶相变. 该金属凝胶还具有触变性: 剧烈振荡后转变为自由流动的液体, 静置数秒即可恢复凝胶状态. 在凝胶化过程中, 金属聚合物自组装形成球形胶体粒子, 并对机械剪切应力敏感; 在剪切应力作用下, 球形胶体粒子间的相互作用被破坏, 从而表现出触变响应特性. 此外, 由于La^{3+}与Zn^{2+}具有不同的配位能力, La^{3+}的存在降低了胶体粒子的结晶度, 进而改变了凝胶态下组装体的性质, 进一步增强了其触变响应性. 随后, Yuan等[113]将含2,6-双(1,2,3-三唑-4-基)吡啶(BTP)基团的配体**72**与过渡金属离子(Zn^{2+})和/或镧系离子(Eu^{3+})络合, 制备了金属超分子凝胶(图29a). 通过调控金属离子、溶剂及浓度等参数, 可精确控制凝胶化过程及凝胶性能. 所制备的金属凝胶能够对温度和化学物质(如联吡啶、神经毒剂模拟物磷酸三乙酯)产生智能响应(图29b).

Maji等[114]设计合成了一种两亲性三臂配体**73** (图30a), 其核心为4,4′,4″-(1,3,5-苯基三(甲氧基))三苯基结构, 外围连接2,2′,6′,2″-三联吡啶端基(Ntpy). 该配体**73**与不同金属离子(如Tb^{3+}/Eu^{3+})按不同比例配位后, 形成了一系列具有发光特性的金属凝胶(图30b). 这些

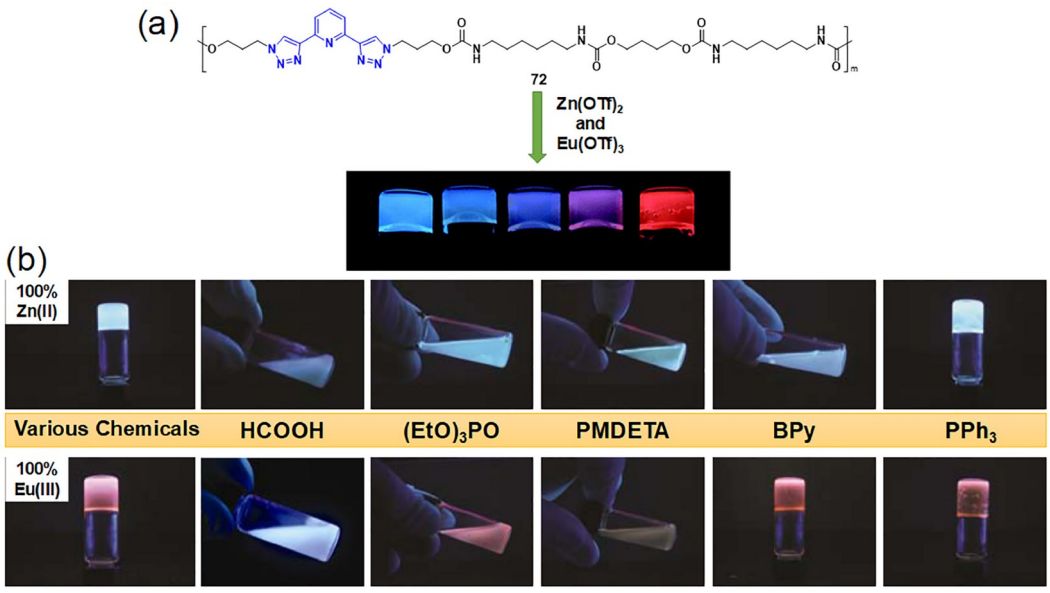


图 29 (网络版彩图) (a) 由聚合物**72**与不同浓度的$Zn^{2+}$$Eu^{3+}$配位形成的金属超分子凝胶(20 mg/mL, 氯仿)的照片(从左至右: Zn/Eu: 100/0、75/25、50/50、25/75、0/100)在365 nm紫外光下的图像; (b) 金属超分子凝胶对各种化学物质的化学响应性[113]

Figure 29 (Color online) (a) Images of metallogels (20 mg/mL in chloroform) derived from polymer **72** with varying amounts of Zn^{2+} and Eu^{3+} (from left to right Zn/Eu: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) under 365 nm UV light, demonstrating the effect of metal combinations on the photoluminescence color. (b) Chemo-responsiveness of metallogels to various chemicals [113].

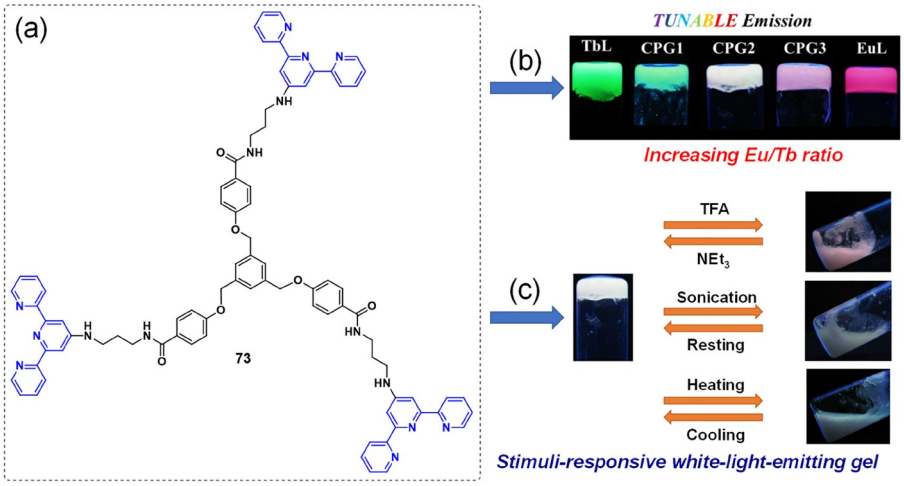


图 30 (网络版彩图) (a) 配体**73**的分子结构式. (b) 配体**73**与Tb^{3+}/Eu^{3+} (不同比例)配位后形成的具有可调发光特性的金属超分子凝胶, 包括白光发光. (c) 该白光金属超分子凝胶的多重刺激响应行为[114]

Figure 30 (Color online) (a) Chemical structures of ligand **73**. (b) Coordination of ligand **73** with Tb^{3+}/Eu^{3+} (in different ratios) results in coordination polymer gels (CPGs) with tunable emission property, including white-light emission. (c) The white-light-emitting CPG shows multi-stimuli responsive behaviors [114].

发光金属凝胶对物理(如温度、超声)及化学刺激均表现出响应特性. 经数分钟超声刺激后, 金属凝胶结构逐渐被破坏; 该状态转变归因于超声诱导的Ln–Ntpy配位键断裂, 进而影响凝胶网络的稳定性. 当发光金属凝胶交替暴露于三氟乙酸(TFA)蒸气与三乙胺(NEt_3)蒸气时, 可观察到可逆的凝胶-溶胶相变(图30c). 质子化的三联吡啶($tpyH^+$)因静电排斥作用降低了对Ln^{3+}离子的亲和力, 导致金属凝胶结构破坏并伴随凝胶-溶胶

相变.

2024年, Li等[115]设计合成了以冠醚为核心、两端通过酰胺键桥连1,10-菲啰啉单元的配体**74**. 该配体与Eu^{3+}配位后, 在分子间氢键及Eu^{3+}-**74**配位键的共同作用下, 金属配合物在甲醇中自组装形成形状稳定的金属超分子凝胶. 该金属凝胶能够对K^+、pH、F^-及机械作用产生智能响应(图31), 并伴随可逆的凝胶-溶液转变. 同时, 该金属凝胶展现出可调控的发光特性, 使其在分子开关、动态组装体系及智能发光材料研究中具有潜在的应用前景.

近期, Salunke等[116]设计合成了一种手性配体**75**, 即2-((4-(吡啶-4-基)苄基)氨基)丁酸. 在纯有机溶剂(如甲醇)中, 该配体与Zn^{2+}配位形成金属超分子凝胶(Zn-G1); 而在*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)-水混合溶剂中, 与Zn^{2+}配位则形成二维晶体配位聚合物(Zn-CP1) (图32a). 这两类材料均由同一手性配体(PV)与Zn^{2+}离子配位构筑而成, 表明溶剂性质及金属抗衡阴离子种类对凝胶的形成具有重要影响. Zn-G1金属凝胶能够对温度、机械力及化学物质等刺激产生智能响应(图32b). 然而, 在催化环氧化合物转化为环状碳酸酯的反应中, Zn-CP1表现出比Zn-G1更优异的催化活性.

2025年, Patra等[117]设计合成了一种由寡聚乙二醇(OEG)桥接的双臂双吡啶基配体**76** (图32c). 该配体与Cu^{2+}配位后可形成金属超分子凝胶. 该金属凝胶能够对pH、温度、机械力及化学刺激产生智能响应(图32d), 并伴随可逆的凝胶-溶液转变. 其干凝胶对阴离子染料(如刚果红)具有优异的选择性吸附性能. 此外, 该金属凝胶在凝胶态下可通过颜色变化实现对氨气的检测. 这种纤维状网络化金属凝胶在叠氮化物-炔烃环加成反应(CuAAC)中表现出高效的催化活性.

Dhibar等[118]通过在DMF中混合醋酸铜与琥珀酸, 并经超声处理, 制备了一种金属超分子凝胶, 即CuA-SA金属凝胶. 该金属凝胶能够对热、触变及化学试剂产生智能响应. 此外, 他们还制备了由金属与CuA-SA金属凝胶组成的金属-半导体结(MS)薄膜器件, 其电导率达到3.24 × 10^5 S m^{-1}.基于氧化铟锡(ITO)/CuA-SA金属凝胶/Au三明治结构的研究, 为未来开发基于金属凝胶的先进电子器件奠定了基础.

生物基聚合物具有来源广泛、绿色环保、成本低廉、无二次污染等优点, 并展现出优异的生物相容性与生物可降解性, 符合可持续发展理念. 生物聚合物主链富含羟基、羧基、氨基等高活性官能团, 这些官

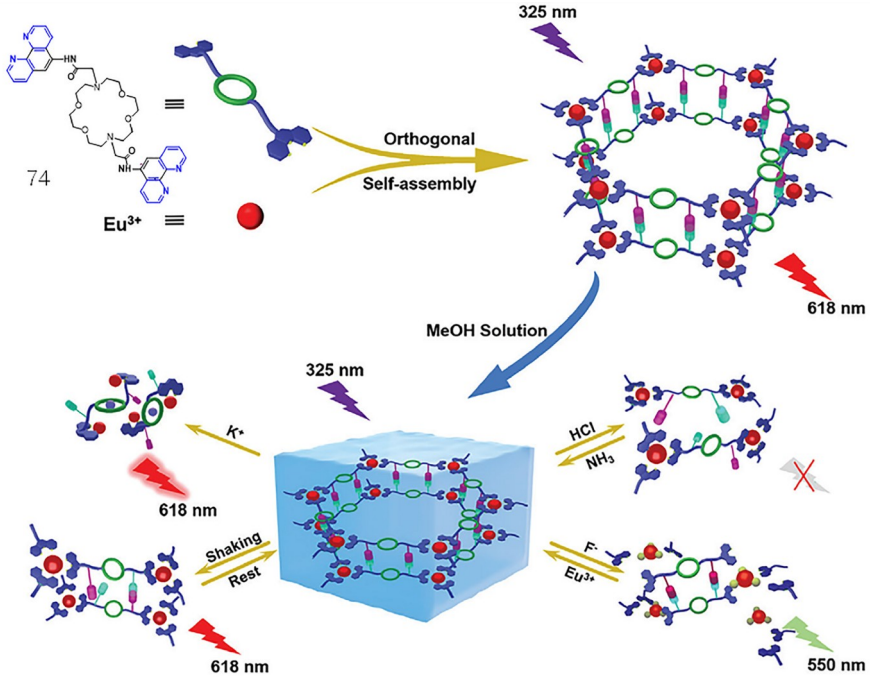


图 31　(网络版彩图) Eu^{3+}导向型金属超分子凝胶的形成示意图及其四重响应(K^+、F^-、pH和机械)特性的示意图[115]

Figure 31　(Color online) Graphical representation of Eu^{3+}-directed supramolecular metallogels and the schematic illustration of their quadruple-responsive (K^+, F^-, pH, and mechano-) properties [115].

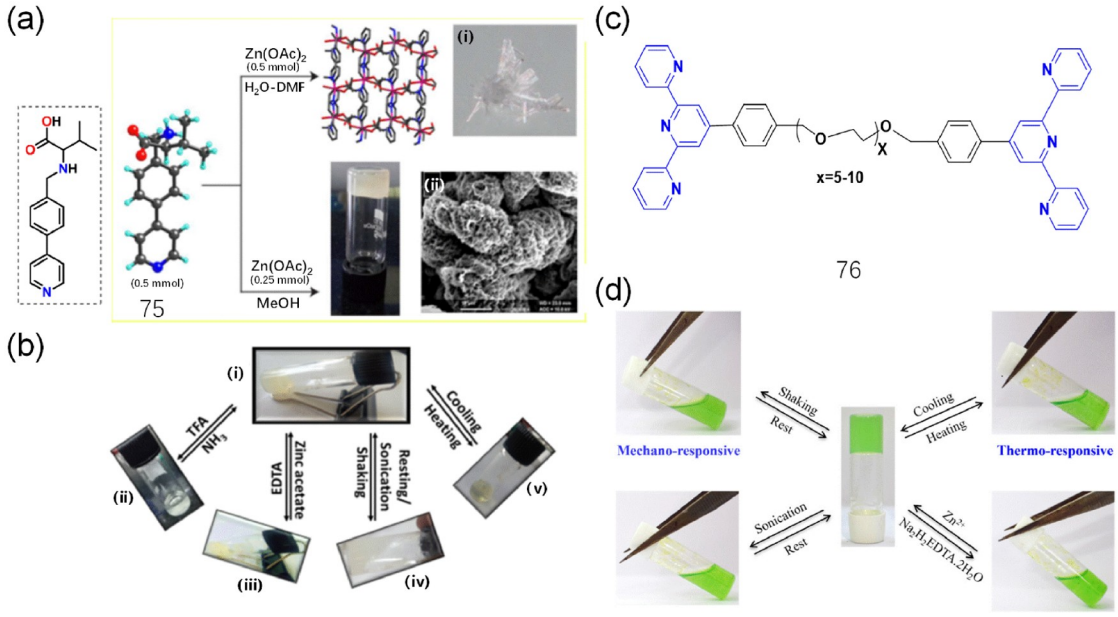


图 32 (网络版彩图) (a) 在不同条件下合成Zn-CP1 (上)和凝胶(Zn-G1) (下)的示意图. Zn-CP1的光学图像以及Zn-G1 (下)的扫描电子显微镜图像(比例尺为1/100 nm). (b) Zn-G1的多刺激响应特性[116]. (c) 配体**75**的化学结构. (d) **75**/Cu超分子金属凝胶(6 mM配体**75**和6 mM乙酸铜在甲醇中制备的金属凝胶)多刺激响应行为[117]

Figure 32 (Color online) (a) Schematic diagram showing the synthesis of Zn-CP1 (top) and Gel (Zn-G1) (bottom) under different conditions. Optical images of the Zn-CP1 and SEM image of Zn-G1 (bottom) (scale bar: 1/100 nm). (b) Multi-stimuli responsive nature of Zn-G1 [116]. (c) The chemical structure of the ligand **75**. (d) An illustrative pictorial representation of the multi-stimuli responsive behavior of MG1 (metallogel prepared with 6 mM ligand **75** and 6 mM Cu(II)-acetate in MeOH) [117].

能团可与金属离子配位, 从而诱导凝胶化. 然而, 目前利用天然生物聚合物设计多重刺激响应性金属超分子凝胶的研究仍相对有限. 2015年, Zhang等[67]报道了通过天然生物聚合物壳聚糖(CS)与过渡金属离子(包括Ag^{+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}及Pd^{2+})络合形成的金属超分子水凝胶. 金属离子与壳聚糖链中氨基和羟基之间的强配位作用(图33b, c)构建了三维网络结构, 将水分子包裹其中, 形成透明稳定的金属水凝胶(图33a). 该金属水凝胶对多种化学刺激具有响应性, 包括阳离子(如Cu^{2+})、阴离子(如S^{2-}、Cl^{-}、Br^{-}、I^{-}及SO_4^{2-})、中性化学物质(如植酸、H_2O_2、草酸盐、氨等)以及pH变化, 并伴随凝胶-溶胶相变. 该软材料具有良好的可塑性, 可通过快速原位凝胶化工艺制备形状持久的软材料.

2024年, Sharma等[119]以生物小分子鸟苷为配体, 在碱性溶液中与Zn^{2+}自组装形成金属超分子水凝胶. 在NaOH存在下, 鸟苷自组装形成稳定的G-四链体结构; 该四链体通过配位键与Zn^{2+}交联, 形成稳定的金属超分子水凝胶(图34a). 该金属水凝胶对多种化学物质、pH及触变刺激产生智能响应, 并伴随可逆的凝胶-溶液转变(图34b). 此外, 该金属水凝胶还具有自愈合特性及可注射性. 该材料可用于制备基于金属-半导体肖特基二极管界面的薄膜器件, 该器件展现出优异的载流子传输特性和线性整流行为.

(2) 基于正交非共价键的金属聚合物型多响应性金属超分子凝胶

正交的非共价相互作用, 如金属-配体配位作用与主客体识别作用, 能够将离散的功能基元组装在一起. 基于正交非共价作用构建的金属超分子凝胶在构筑多刺激响应性金属凝胶方面具有独特优势. 冠醚、柱芳烃及环糊精等大环化合物作为超分子领域中的典型主体分子, 通过其环状空腔与特定客体分子(如金属阳离子、季铵盐或某些中性有机分子)之间发生非共价相互作用, 形成稳定的主-客体笼合物, 已在超分子化学研究中得到广泛应用.

2010年, Huang等[120]合成了两种新型配体**77**和**78**, 它们通过1,2,3-三唑基团将$BMP_{32}C_{10}$主体单元与*N*,*N*′-二甲基-4,4′-联吡啶季铵盐客体单元连接在一起(图35a).

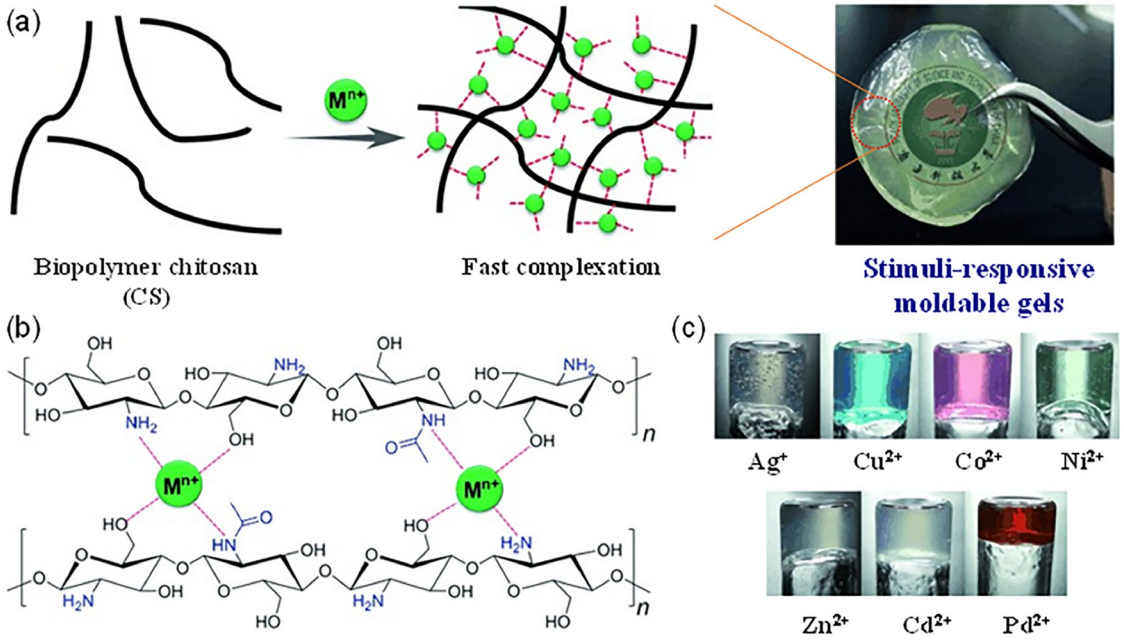


图 33　(网络版彩图) (a) 金属离子与壳聚糖链在水中通过超快络合反应交联形成的聚合物网络水凝胶示意图. (b) 壳聚糖的化学结构及其交联网络是由金属离子与壳聚糖链中的–OH和–NH_2基团之间的络合反应驱动形成的. (c) 与不同金属离子络合形成的超分子金属水凝胶[68]

Figure 33　(Color online) (a) Schematic representation of polymer-network hydrogels cross-linked by ultrafast complexation of metal ions and chitosan chains in water. (b) Chemical structures of chitosan and their interwoven networks are driven by the complexation between metal ions and –OH and –NH_2 groups in the chitosan chains. (c) The complexation in (b) leads to the formation of hydrogels [68].

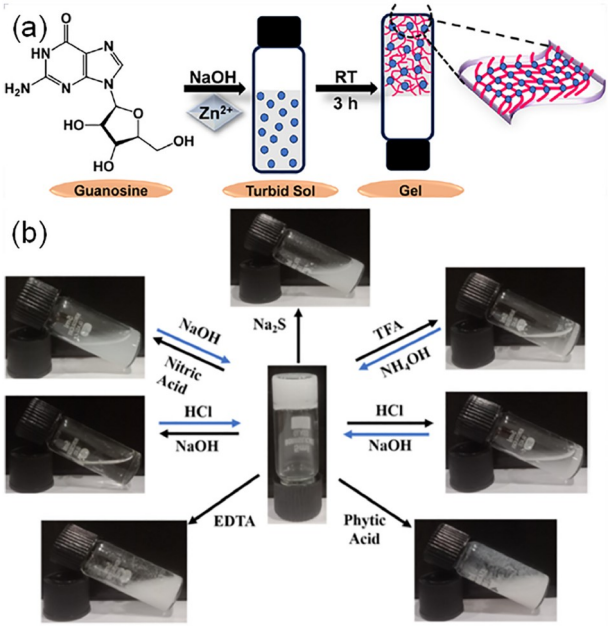


图 34　(网络版彩图) (a) 通过将鸟苷与Zn^{2+}离子简单混合形成超分子Zn-鸟苷金属有机凝胶的示意图. (b) Zn-鸟苷金属凝胶多重环境刺激响应性能[119]

Figure 34　(Color online) (a) Schematic illustration of supramolecular Zn-guanosine metal-organic gel formation by simple mixing of alkaline guanosine with Zn^{2+} ions. (b) Digital images showing the gel-sol transition of the Zn-guanosine metallogel induced by the pH and chemical stimulation [119].

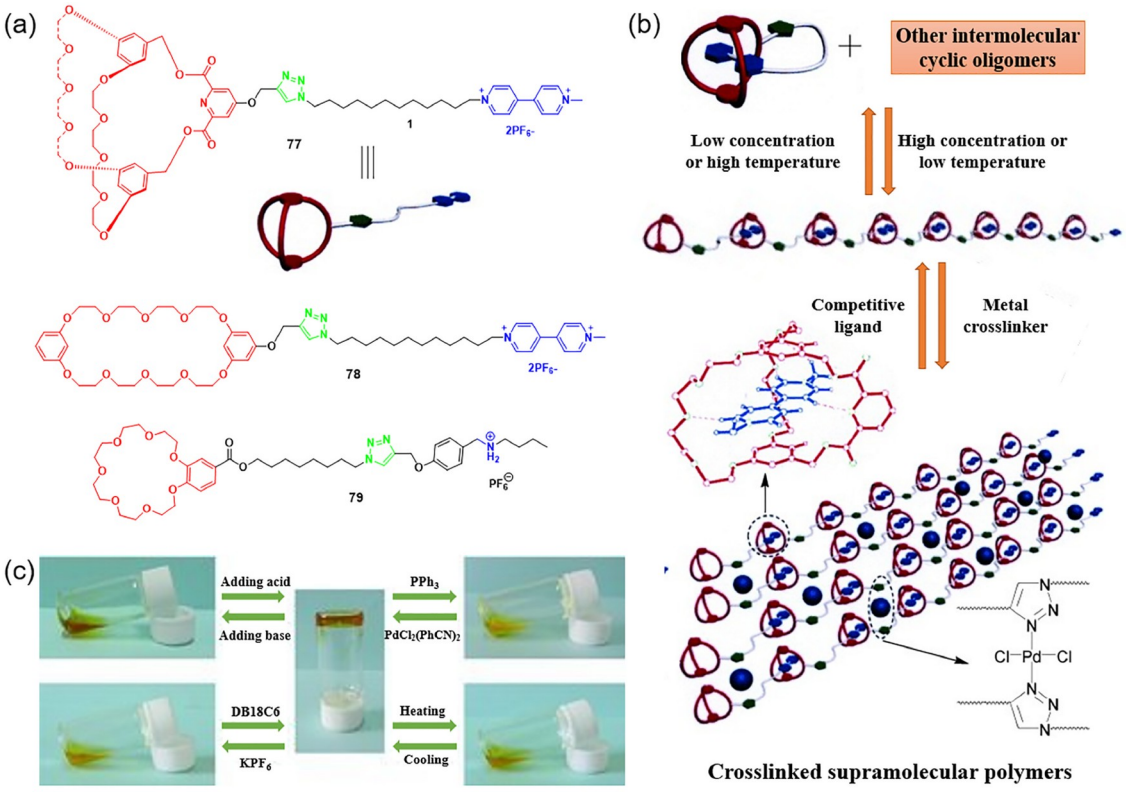


图 35 (网络版彩图) (a) 单体**77**~**79**的分子结构[34]. (b) 由单体**77**制备的超分子聚合物的拓扑结构与流变学调控示意图[120]. (c) pH、温度、阳离子和金属诱导触发的超分子聚合物网络凝胶(含50 mm单体**77**)的可逆凝胶-溶胶转变照片[121]

Figure 35 (Color online) (a) Molecular structures of heteroditopic monomers **77**–**79** [34]. (b) Schematic representation of controlling the topology and rheology of the supramolecular polymer prepared from heteroditopic monomer **77** [120]. (c) The reversible gel-sol transitions of the supramolecular polymer network gel (50 mm of monomer **77**) triggered by four different stimuli (pH-, thermo-, cation-, and metallo-induced) [121].

在$BMP_{32}C_{10}$与季铵盐之间的主客体识别作用下, 两者首先形成线性超分子聚合物; 向该线性超分子聚合物中引入Pd^{2+}离子后, 由于1,2,3-三唑单元与Pd^{2+}离子之间的强络合作用, 线性超分子聚合物转变为交联超分子聚合物, 并伴随凝胶化过程(图35b). 该金属超分子凝胶能够对多重环境刺激产生智能响应(图35c). 随后, 该团队合成了以1,2,3-三唑键连接的苯并-21-冠醚-7 ($B_{21}C_7$)主体分子与二烷基铵盐互补客体配体**79** (图35a). 配体**79**与客体分子通过$B_{21}C_7$与季铵盐官能团之间的主客体作用, 首先自组装形成线性超分子聚合物; 引入交联剂($PdCl_2(PhCN)_2$)后, Pd^{2+}离子与1,2,3-三唑基团通过配位键作用形成交联型超分子聚合物网络[121], 并伴随凝胶化过程. 该金属超分子凝胶能够对四种不同刺激(pH、温度、阳离子及金属诱导)产生智能响应. 加热-冷却处理可诱导凝胶-溶液可逆转变. 以三乙胺(Et_3N)/三氟乙酸(TFA)作为酸碱试剂对, 可调控二烷基铵盐的可逆质子化过程, 进而实现对苯并-21-冠醚-7 ($B_{21}C_7$)与二烷基铵盐之间主客体识别作用的可逆调控, 并伴随可逆的凝胶-溶胶相变. 添加K^+或二苯并-18-冠醚-6 ($DB_{18}C_6$)同样可触发凝胶-溶胶相变. 加入K^+后, K^+与凝胶体系中的$B_{21}C_7$主体分子形成更稳定的$K^+\subset B_{21}C_7$笼合物, 导致凝胶坍塌; 加入$DB_{18}C_6$后, 由于K^+与$DB_{18}C_6$之间存在强亲和力, 可将K^+从笼合物中解离出来, 促进$NH_4^+\subset B_{21}C_7$笼合物的重新形成, 并伴随凝胶化过程.

2014年, Huang及Stang等[122]设计合成了一种修饰有$B_{21}C_7$基团的刚性二吡啶配体**80**. 该配体与互补的有机铂受体**81**通过配位键自组装形成六元金属环**80/81** (图36a). 引入双季铵盐客体分子后, 基于$B_{21}C_7$与季铵盐基团之间的主客体识别作用, 进一步形成了超分子交联聚合物**82** (图36b). 在高浓度条件下, 该超分子交联聚合物自组装形成金属超分子凝胶. 该金属凝胶能

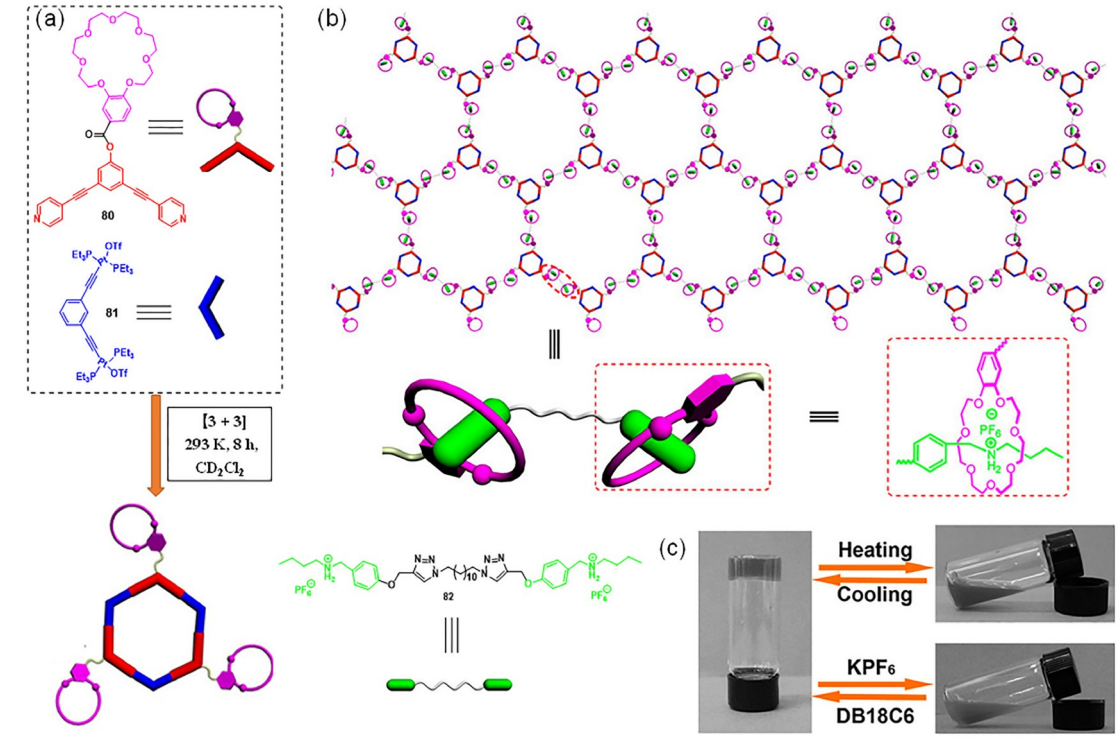


图 36　(网络版彩图) (a) 具有$B_{21}C_7$官能团的离散金属环状六边形**80**/**81**的组装体. (b) 六边形**80**/**81**与双铵盐自组装形成交联三维超分子聚合物网络的示意图. (c) 超分子聚合物凝胶的可逆凝胶-溶胶转变[122]

Figure 36　(Color online) (a) Self-Assembly of $B_{21}C_7$-functionalized discrete metallacyclic hexagon **80**/**81**. (b) Cartoon representation of the formation of a cross-linked 3D supramolecular polymeric network from self-assembly of hexagon **80**/**81** and bisammonium salt. (c) Reversible gel-sol transitions of supramolecular polymer gels [122].

够在温度及$KPF_6/DB_{18}C_6$离子对刺激下发生可逆的凝胶-溶胶相变(图36c).

随后, Stang等[123]以刚性四苯乙烯基苯甲酸钠配体**83** (TPE基配体)、顺式-$Pt(PEt_3)_2(OTf)_2$ **84**及修饰有$B_{21}C_7$基团的线性二吡啶配体**85**为组装基元, 通过配位作用共组装形成四边形柱状笼状化合物**83/84/85** (图37a). 引入双季铵盐交联剂客体分子**86**后, 基于$B_{21}C_7$单元与双季铵盐之间的主客体识别作用, 构建了三维超分子聚合物网络, 并在较高浓度下形成凝胶. 由于整个网络结构中同时存在动态金属配位键和主客体相互作用, 该金属凝胶表现出多重环境刺激响应性及自愈合特性. 随后, 该团队合成了多齿配体**87**, 其一端为三联吡啶基团, 另一端为两个以120°角连接的吡啶基团. 首先将120°二吡啶基团与含Pt^{2+}单体**88**配位, 组装形成菱形大环化合物**87/88**; 该菱形有机金属大环两侧的三联吡啶基团进一步与Zn^{2+}离子配位, 形成线性超分子聚合物[124]. 引入双季铵盐客体分子**85**后, 该线性超分子聚合物通过冠醚/季铵盐官能团之间的主客体识别作用, 形成交联超分子聚合物网络. 在高浓度下, 该交联网络可固定溶剂分子, 形成超分子金属凝胶(图37b). 在温度、K^+离子及环烯等外部刺激作用下, 该金属超分子凝胶发生可逆的凝胶-溶胶态转变. 此外, 该金属超分子凝胶还具有触变响应性(图37d)及自修复性能(图37c).

类似地, Yang等[125]首先将修饰有$B_{21}C_7$基团的刚性配体**90**和**91**与有机铂受体**10**混合, 在配位键作用下分别自组装形成六元金属环**92**和**93**. 引入双季铵盐客体分子后, 六元金属环化合物通过冠醚/季铵盐主客体识别作用与中性二位客体**91**桥接, 形成交联超分子聚合物网络(图38). 该交联网络在10.0 mM浓度下转变为稳定的金属凝胶. 这些金属凝胶能够对多种外部刺激(如卤化物、碱及竞争性客体)产生响应.

Han等[27]设计并合成了带有不同尺寸冠醚基团($B_{15}C_5$、$B_{18}C_6$、$B_{21}C_7$及$DB_{24}C_8$)的三咪唑鎓配体**95**.

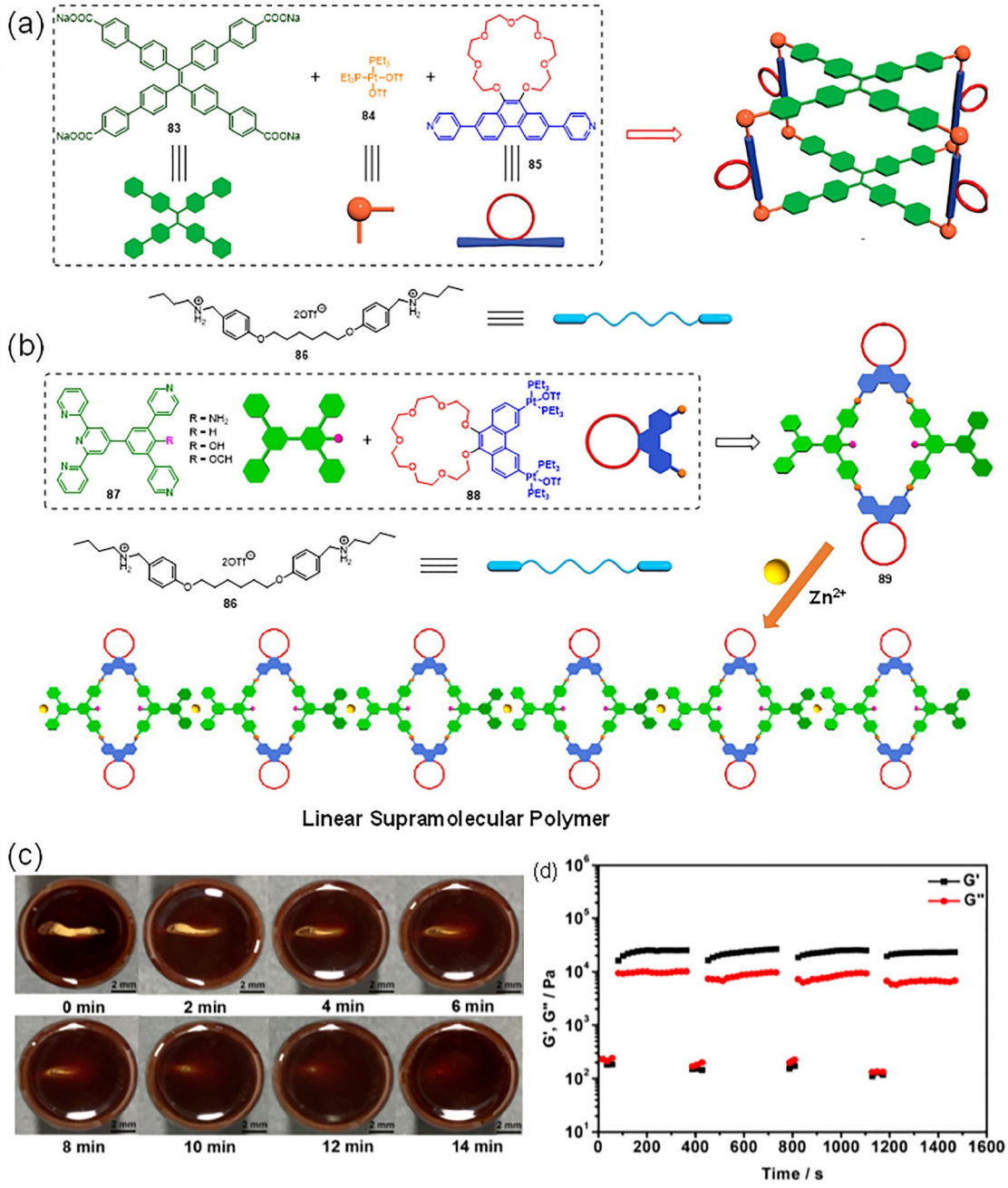


图 37 (网络版彩图) (a) $B_{21}C_7$修饰的金属笼**83/84/85**的自组装及双铵盐**86**的分子结构[123]. (b) $B_{21}C_7$修饰的离散六边形金属环**87/88**的自组装, 由金属环、Zn^{2+}组成的线性超分子聚合物[124]. (c) 超分子凝胶自愈合过程的照片. 凝胶被切割后分别静置2、4、6、8、10、12和14 min. (d) 凝胶在大小应变交替作用下的应变扫描[124]

Figure 37 (Color online) (a) Self-assembly of $B_{21}C_7$-functionalized metallacage **85** and molecular structure of bisammonium salt **86**. Cartoon representation of the formation of rhomboidal metallacycles **83/84/85** [123]. (b) Self-assembly of $B_{21}C_7$-functionalized discrete metallacyclic hexagon **87/88**. A linear supramolecular polymer from metallacycles, Zn^{2+}, and the molecular structure of bisammonium salts [124]. (c) Photographs of the self-healing process of the supramolecular gel. The gel was cut and left to stand for 2, 4, 6, 8, 10, 12 and 14 min, respectively. (d) Gel in continuous step-strain measurements [124].

其中, 修饰有$DB_{24}C_8$的三咪唑鎓配体**95**与Au^+通过配位键自组装形成柱状大分子$Au_3(94)_{23}$ **96**. 加入双季铵盐客体分子**97**后, $DB_{24}C_8$冠醚基团与双季铵盐客体分子通过主客体识别作用形成超分子交联聚合物网络,

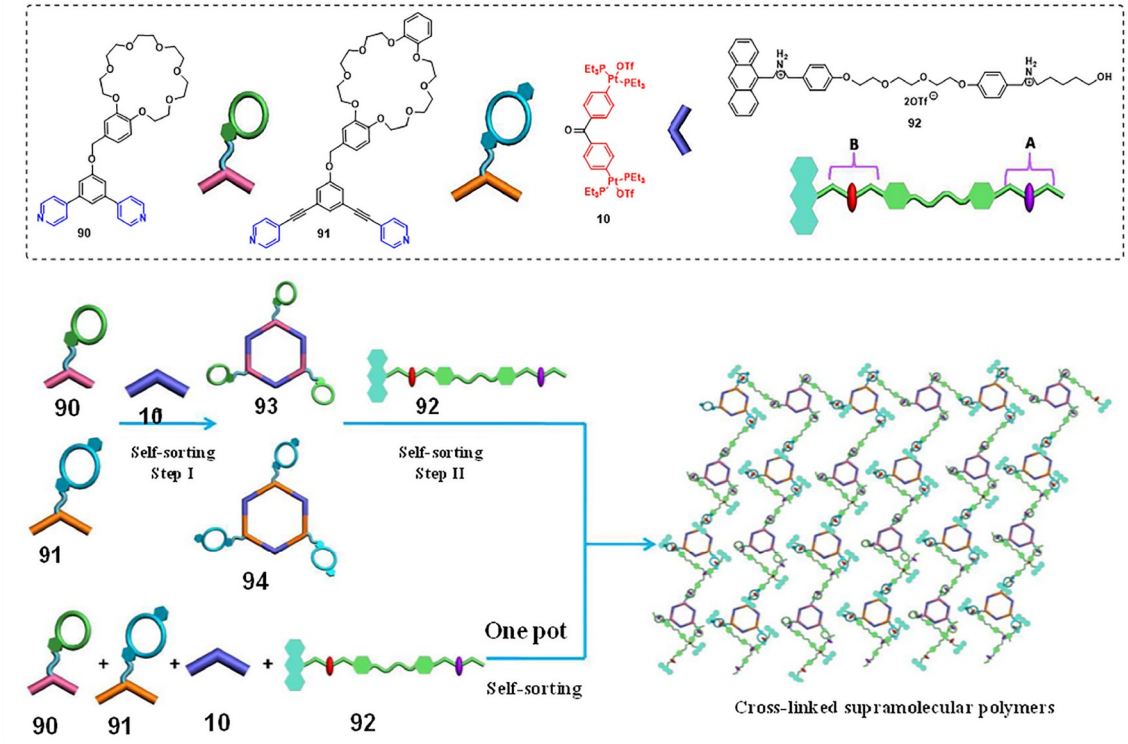


图 38　(网络版彩图)通过分步法(上图)和一锅法(下图)由单体**89**、**90**和**10**构建的交联超分子聚合物的示意图[125]

Figure 38　(Color online) Schematic representation of the construction of cross-linked supramolecular polymers from monomers **89**, **90** and **10** through the stepwise approach (top) and the one-pot approach (bottom) [125].

在较高浓度下形成稳定的金属凝胶. 多种外部刺激(如K^+离子、温度及pH)均可诱导该金属凝胶发生可逆的凝胶-溶胶相变(图39), 该响应性归因于主客体相互作用的解离与重组过程.

2023年, Han等[126]设计合成了含有三个冠醚单元和三个二茂铁单元的三核Au卡宾配合物**98** (图40a). 该配合物与有机铵盐之间的主客体相互作用促进了交联金属超分子聚合物的形成, 进而诱导凝胶化. 该金属超分子凝胶SPN能够对温度或K^+产生智能响应, 并展现出优异的自愈合性能. 随后, 该团队设计合成了一种新型四面体状化合物**fctc**, 其含有12个冠醚基团, 顶部封端结构为$\mathbf{(Tr_2M_3)_4L_4}$ (其中Tr为环庚炔阳离子环, M为金属, L为有机硫配体) (图40b). 加入线状二季铵盐客体分子后, 冠醚基团与季铵盐阳离子通过主客体识别作用结合, 形成金属超分子凝胶[127]. 该金属凝胶能够对热、触变及化学试剂产生智能响应, 并伴随可逆的凝胶-溶液相变过程; 同时, 该金属超分子凝胶具有可注射性及优异的自愈合特性.

除基于冠醚的主客体相互作用外, 柱芳烃类主客体体系同样被用于制备超分子聚合物金属凝胶. 2014年, Yang等[128]设计合成了修饰有吡啶官能团的柱[5]芳烃配体**99**. 该配体首先与不同长度的180°线性二铂(II)受体**100**和**101**通过配位键形成一系列尺寸各异的离散六边形金属环. 加入线性二腈客体分子**102**后, 柱[5]芳烃与氰基官能团之间的主客体识别作用将上述有机金属大环桥接起来; 在较高浓度下, 交联聚合物网络包裹溶剂分子, 形成金属超分子凝胶. 该类金属超分子凝胶能够对温度、卤化物及竞争性客体等多种环境刺激产生智能响应. 通过添加与移除己二腈, 可观察到可逆的凝胶-溶胶相变. 柱[5]芳烃环与己二腈之间的优先主客体相互作用导致交联网络解聚, 引发凝胶-溶胶转变. 向所得溶液中加入过量的1,4-双(正丙氧基)柱[5]芳烃(DPP5)可重建凝胶. 此外, 通过交替添加溴离子与银离子, 可诱导凝胶-溶胶状态的可逆转变, 同时伴随六边形金属环的解离与形成(图41).

Wang等[129]设计合成了修饰有柱[6]芳烃的随机共

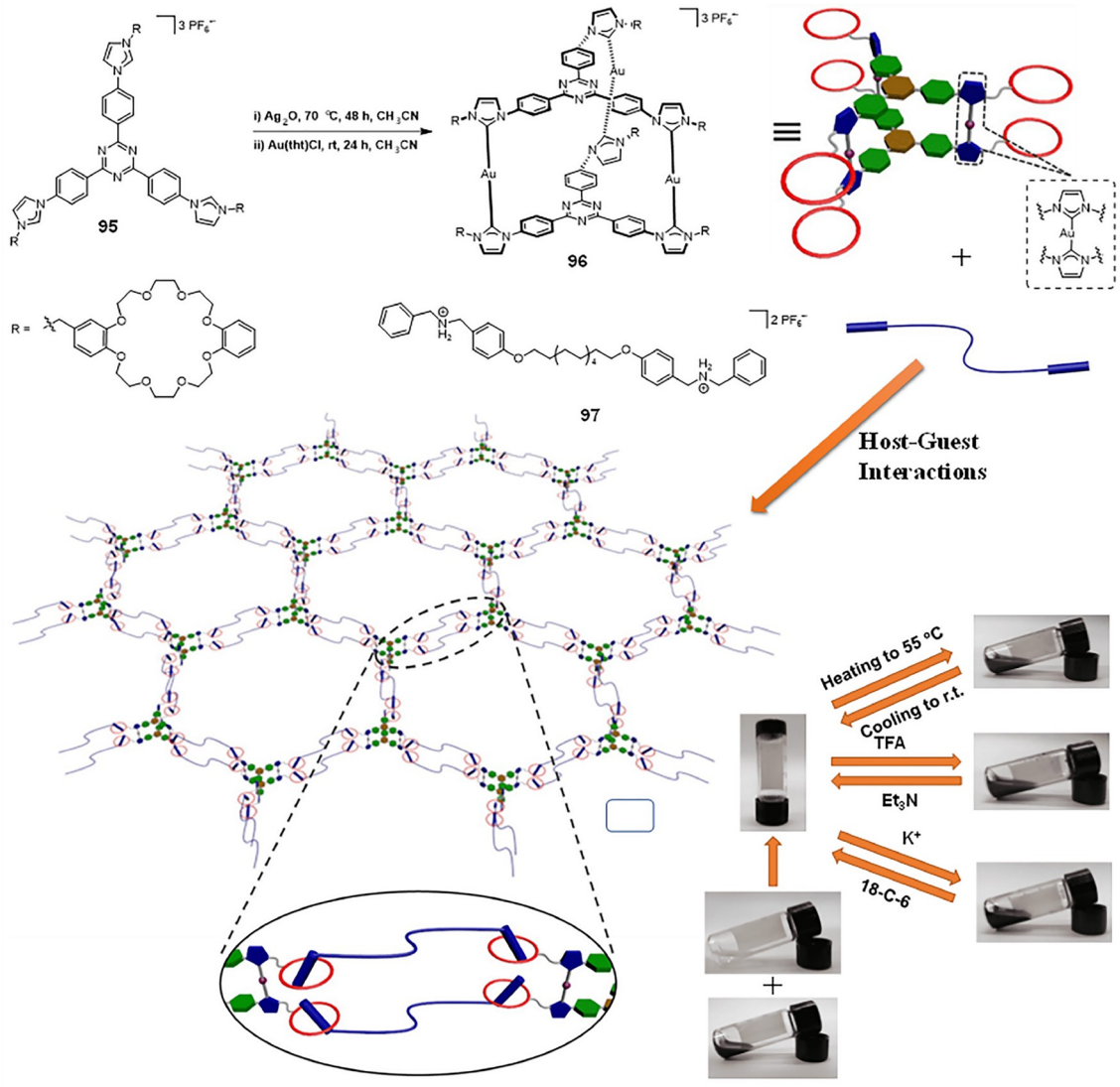


图 39 (网络版彩图)由柱状大分子**95**与双铵盐**96**形成的交联超分子聚合物网络，以及该超分子凝胶的可逆凝胶-溶胶转变照片[27]

Figure 39 (Color online) Formation of cross-linked supramolecular polymer network from trinuclear Au^{+} hexacarbene assembly **95** and bisammonium salt **96**, and the reversible gel-sol transition of the supramolecular gel [27].

聚物pP[6] **104**以及含二茂铁基团的随机共聚物pFc **105**. 将两种聚合物等量混合后，得到橙色溶液. 当pP[6]溶液与氧化态的pFc^{+}混合时，pFc^{+}与pP[6]之间通过主客体识别作用形成pFc^{+}⊂pP[6]笼合物，进而生成金属超分子凝胶. 在氧化还原刺激及竞争性主客体试剂处理后, 可观察到可逆的凝胶-溶胶相变(图42).

2024年，Wang等[130]以双臂型柱[5]芳烃(SHP5)为主体分子、双位点季铵盐(DSPy)为客体分子，二者通过柱[5]芳烃与季铵盐官能团之间的主客体识别作用首先自组装形成相互交联的网络结构，随后与Zn^{2+}进行自组装, 形成了金属超分子聚合物网络(DSPy⊂SHP5@Zn)(图43a). 扫描电子显微镜(SEM)图像表明形成了致密且相互交织的微观结构，该结构赋予了DSPy⊂SHP5@Zn优异的溶剂包裹能力. 在凝胶化过程中, 主客体识别作用与金属-配体配位作用共同发挥了关键作用，得益于动态非共价相互作用的可逆特性，该金属超分子凝胶能够在热、氧化还原试剂、pH变化以及竞争性客体分子等多种外部刺激下实现凝胶-溶胶的智能可逆转

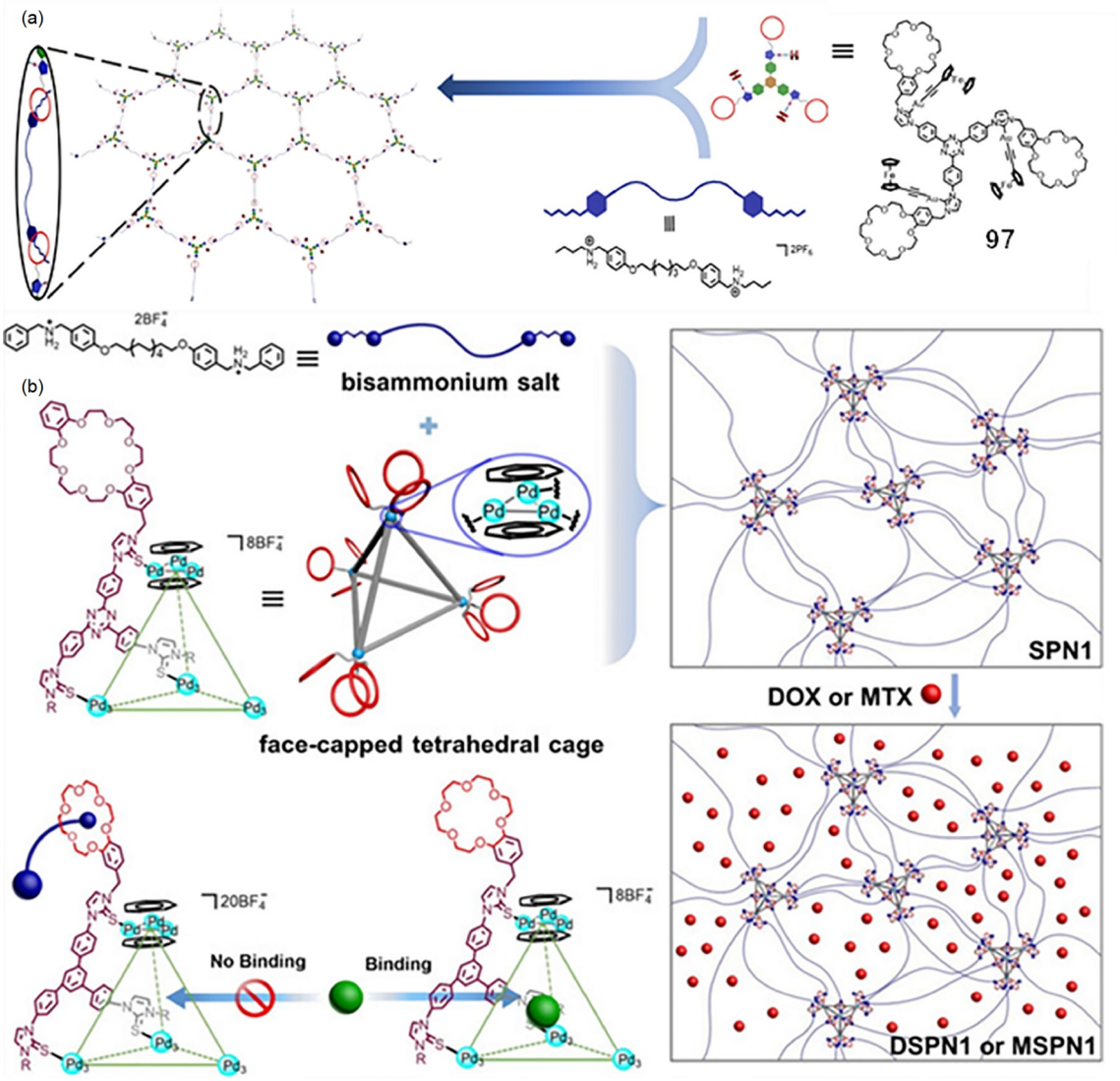


图 40　(网络版彩图) (a) 含有三个冠醚单元和三个二茂铁单元的三核Au卡宾配合物**98**，以及该超分子聚合物形成过程的示意图[126]. (b) 由四面体笼和双铵盐形成的交联超分子聚合物网络**SPN1**[127]

Figure 40　(Color online) (a) Formation of functionalized trinuclear AuI tricarbene assemblies **98** and cartoon representation of the formation of supramolecular polymer [126]. (b) Formation of cross-linked supramolecular polymer network **SPN1** from face-capped tetrahedral cages and bisammonium salt [127].

变(图43b). 值得一提的是, DSPy⊂SHP5@Zn组装体可作为双通道识别传感器, 实现了高灵敏度检测OH^-. 基于此, 研究者进一步制备了基于DSPy⊂SHP5@Zn的便捷型OH^-阴离子检测试剂盒.

Chan等[131]设计合成了修饰有1-金刚烷基(Ada)及二茂铁基(Fc)基团的三联吡啶配体**105**和**106**. 这些配体与Zn^{2+}、Fe^{2+}等金属离子配位后, 生成一系列三角形金属环化合物**107**和**108**. 进一步地, 这些三角形金属环与含β-环糊精的聚合物通过主客体识别作用形成交联型聚合物, 在高浓度条件下构筑了金属超分子凝胶(图44a). 该金属凝胶对阳离子(如Zn^{2+})及中性化学物质(如CAN、β-CD、金刚烷基)表现出有效的刺激响应性能, 并发生可逆的凝胶-溶胶相变(图44b). Yan等[132]设计合成了β-环糊精官能化的聚合物**109**, 其与修饰有二茂铁的离子液体型客体分子**110**之间通过主客体识别作用构筑了一类金属超分子凝胶. 该金属凝

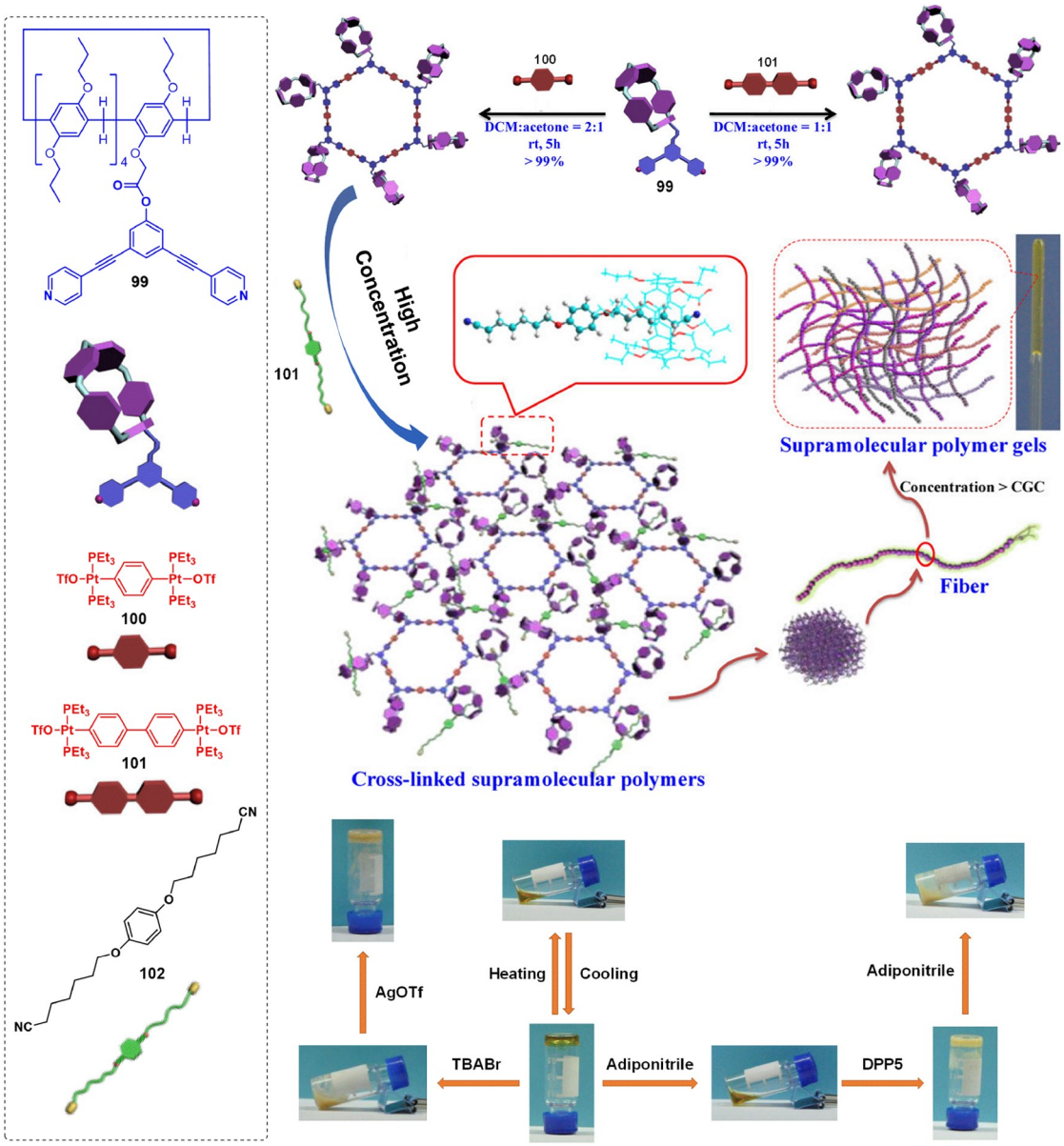


图 41 (网络版彩图)六边形大环组装、超分子聚合物凝胶的形成以及超分子聚合物凝胶可逆的凝胶-溶胶转变的示意图[128]

Figure 41 (Color online) Schematic representation of the hexagonal macrocyclic assembly, the formation of supramolecular polymer gels, and reversible gel-sol transitions of supramolecular polymer gels [128].

胶能够对多重环境刺激(如温度变化、电化学/化学氧化还原试剂及阴离子等)产生智能响应(图44c).

多重环境刺激响应性金属超分子凝胶通常能够同时对化学刺激(如阴离子、中性化学物质及氧化还原试剂等)和物理刺激(如光照、超声波、机械应力等)产生智能响应. 如前所述, 通过在凝胶体系中引入二茂铁基团、可变价态金属离子或具有主客体识别功能的官能团, 往往能够赋予金属超分子凝胶丰富的化学刺激响应特性; 而分子结构中含有光敏性官能团(如偶氮苯、螺吡喃等)的金属超分子凝胶材料, 通常具有光响应性能. 然而, 设计其他类型的物理刺激响应性金属超分子凝胶材料仍面临巨大挑战, 尽管已有研究报道指出, 金属超分子凝胶形成球形聚集体或低交联度网络结构是产生超声和触变刺激响应的关键因素, 但绝大

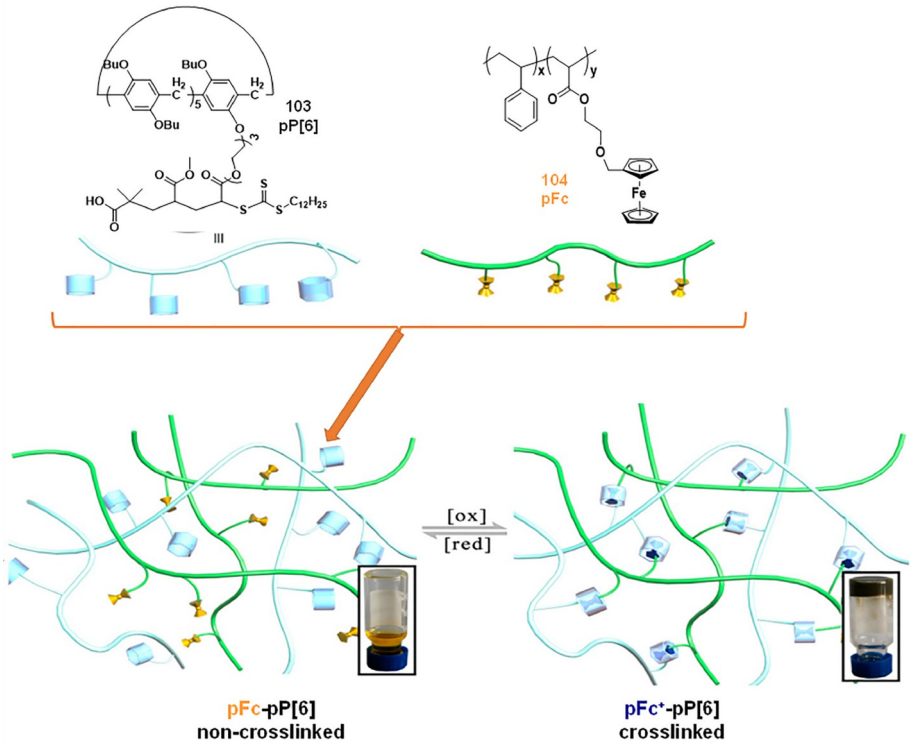


图 42　(网络版彩图)功能化聚合物**103**和**104**通过主客体识别作用形成的金属超分子凝胶, 氧化还原刺激响应及结构变化示意图[129]

Figure 42　(Color online) Representation of the redox-controllable supramolecular network pFc^{+}-pP[6] based on the functionalized polymers **103** and **104** [129].

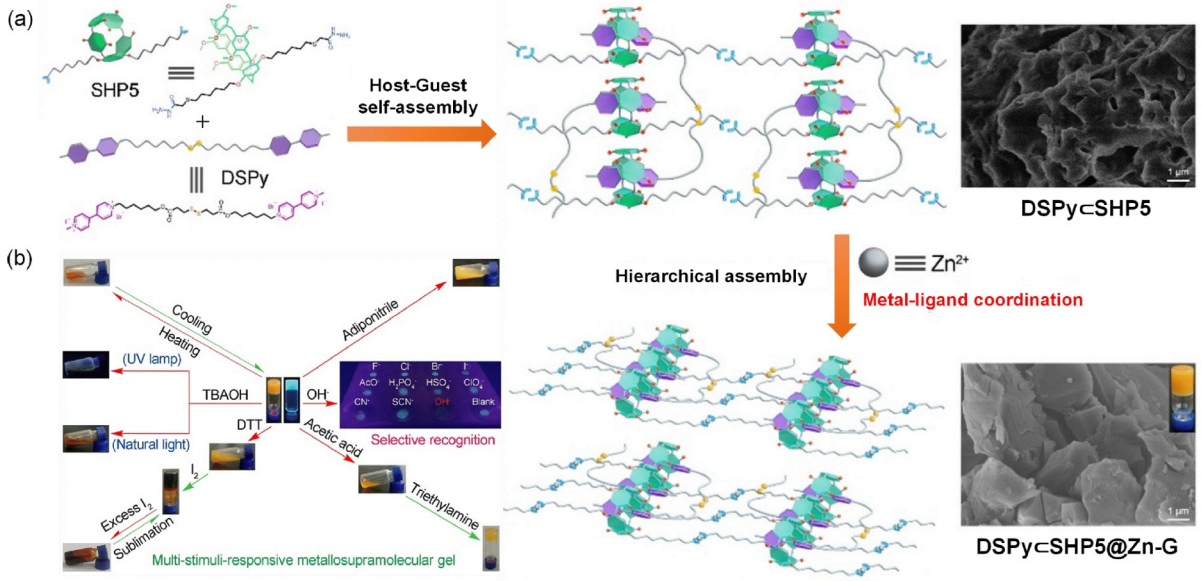


图 43　(网络版彩图) (a) 主体分子SHP5和客体DSPy的化学结构式，以及基于正交主客体识别作用和金属离子配位的金属超分子凝胶DSPy⊂SHP5@Zn-G的形成示意图[130]. (b) 由不同刺激触发的金属超分子凝胶DSPy⊂SHP5@Zn-G的多重环境刺激响应特性[130]

Figure 43　(Color online) (a) Chemical structures of host SHP5 and guest DSPy and the schematic representations of the formation of the metallosupramolecular gel DSPy⊂SHP5@Zn-G based on hierarchical host-guest recognition and metal ion coordination [130]. (b) The multi-stimuli-responsive properties of the metallosupramolecular gel DSPy⊂SHP5@Zn-G triggered by different stimuli [130].

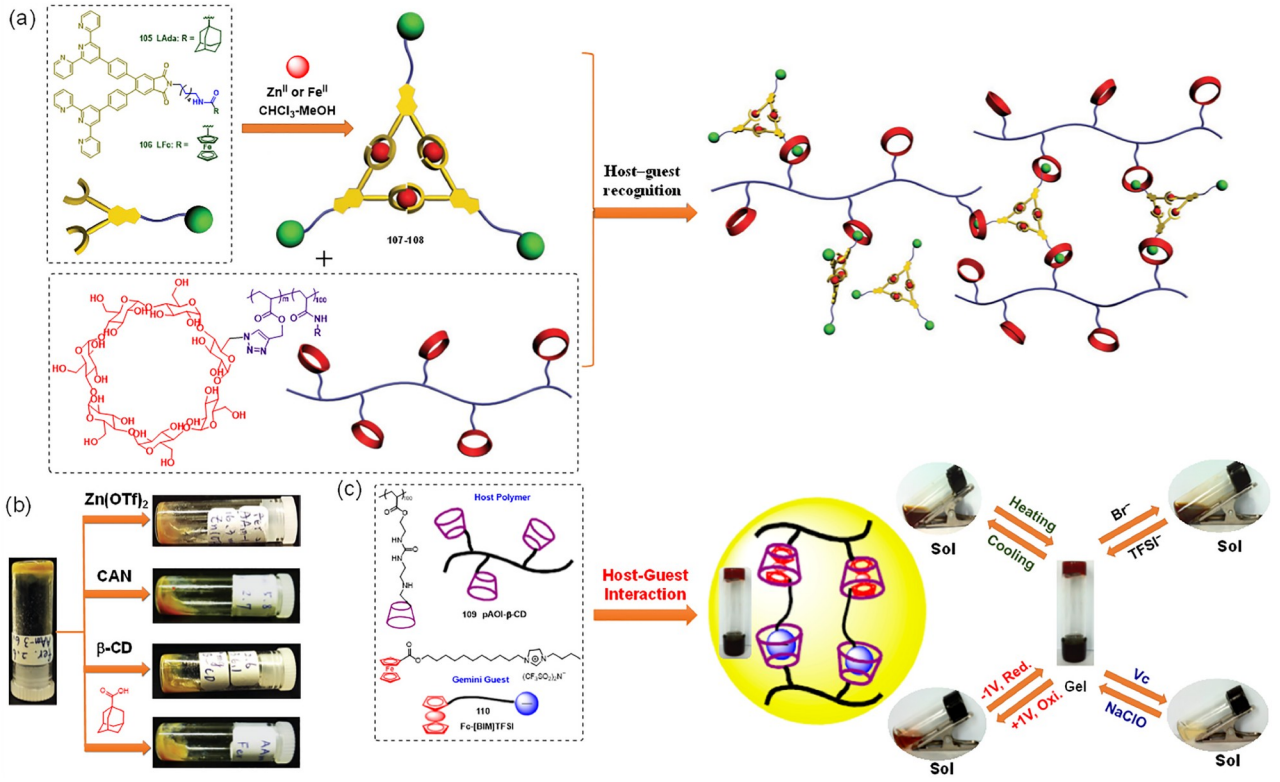


图 44 (网络版彩图) (a) 基于正交金属-配体络合作用及主客体识别、通过分级自组装形成的超分子凝胶示意图[131]. (b) **105/106**在各种环境刺激下发生凝胶-溶胶相变的照片[131]. (c) 含有β-环糊精官能团聚合物**109**主体分子和含有离子液体双识别位点客体分子**110**组装形成的金属超分子凝胶及多重环境刺激响应图片[132]

Figure 44 (Color online) (a) Schematic illustration of supramolecular gels constructed through hierarchical self-assembly based on metal-ligand complexation and host-guest recognition [131]. (b) Photographs of gel-sol transitions for **105/106** triggered by various stimuli. (c) The metal supramolecular gel formed by the assembly of a host molecule **109** containing β-cyclodextrin functional groups and a guest molecule **110** with dual recognition sites for ionic liquids, along with images of multiple environmental stimulus-responsive behaviors [132].

多数能够对机械应力和超声等物理刺激产生智能响应的金属超分子凝胶体系的发现依赖于经验与偶然.

3 刺激响应性金属超分子凝胶的应用

3.1 阴离子识别检测

基于聚集诱导发光(AIE)效应, 通过引入竞争性阴离子实现对特定阴离子的高选择性、高灵敏度识别与检测, 是当前刺激响应凝胶材料研究的热点之一[46]. 近年来, 一系列基于金属超分子凝胶的阴离子传感器已被报道[46,133~137]. 含长烷基链的酰肼类配体**111** (图45a)在极低的临界凝胶浓度(CGC)下即可使DMSO发生凝胶化[133]. 与溶液态相比, 该凝胶在475 nm处的荧光强度显著增强, 表明其具有AIE效应. 向该凝胶体系中加入Hg^{2+}和Fe^{3+}后, 形成金属超分子凝胶(HgG), 同时凝胶体系的荧光发生猝灭. 当向HgG凝胶中添加CN^-时, 475 nm处的荧光强度显著恢复(图45b), 且该HgG凝胶对CN^-的检测限可达3.72×10^{-9} M.

随后, Lin等设计了一系列含有酰肼官能团的配体(**112**[134]、**113**[135]、**114**[136]及**115**[137]) (图46a). 这类配体在多种有机溶剂中能够形成稳定的有机凝胶, 且凝胶体系表现出显著的AIE效应. 向有机凝胶体系中加入Cu^{2+}、Hg^{2+}、Fe^{3+}或Cr^{3+}等金属离子后, 有机凝胶的荧光发生猝灭. 当进一步加入CN^-时, 由于CN^-与金属离子之间的竞争性配位作用, 金属离子从凝胶体系中解离出来, 凝胶的荧光得以恢复(图46b). 铜基金属凝胶(CuG)与铁基金属凝胶(FeG)对CN^-的检测限分别可达1.0×10^{-7}和1.0×10^{-5} M[134]. 进一步研究表明, 加入Cu^{2+}离子后, X射线衍射图谱中在$2\theta = 22.12°$处出现一个强衍射峰(对应晶面间距为3.84 Å), 该峰归因于Cu^{2+}

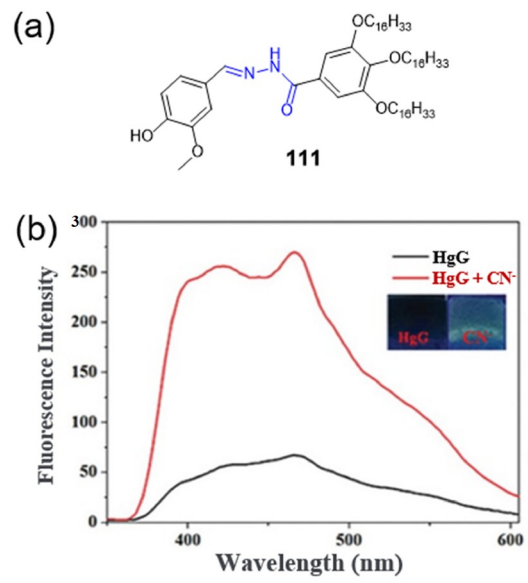


图 45　(网络版彩图) (a) 化合物**111**的化学结构式. (b) 在CN^-存在下**111**·Hg^{2+}凝胶(HgG)的荧光强度变化. 插图展示了在CN^-存在下**111**·Hg^{2+}凝胶(HgG)的颜色变化[46]

Figure 45　(Color online) (a) Chemical structures of compounds **111**. (b) Change in the emission of the **111**·Hg^{2+} gel (HgG) in the presence of CN^-. The inset presents the color change of the **111**·Hg^{2+} gel (HgG) in the presence of CN^- [46].

与有机凝胶剂**112**之间的配位作用; 加入CN^-阴离子后, 该强峰消失(图46c), 表明CN^-通过竞争性络合作用结合Cu^{2+}, 使其从凝胶配合物中解离出来, 从而导致荧光"开启"现象.

Wang等[130]基于配位键与主客体识别作用构筑的金属超分子聚合物凝胶(DSPy⊂SHP5@Zn)能够选择性识别和检测氢氧根离子(OH^-), 检测限可达6.67×10^{-6} M. OH^-与Zn^{2+}之间的强配位作用导致Zn^{2+}从金属凝胶体系中解离出来, 进而引起荧光强度变化, 这是该金属凝胶能够选择性识别和检测OH^-的主要原因. 此外, 该金属凝胶体系可作为高选择性的双通道OH^-识别传感器. 他们还制备了基于DSPy⊂SHP5@Zn的便捷型OH^-检测试剂盒.

3.2　手性对映异构体可视化识别

左旋和右旋对映异构体的拆分在药理学与生物学中具有重要意义. 尽管对映异构体具有相同的分子式, 它们在生物体内可能表现出截然不同的活性、疗效甚至毒性. 超分子凝胶因其独特的刺激响应特性, 被视为实现手性对映异构体可视化识别的有效平台[138]. 部分手性配体与金属中心形成的配合物能够在溶剂中构建稳定的金属超分子凝胶, 并展现出有趣的手性效应. 当加入一对竞争性手性对映异构体分子时, 某一构型的手性分子若与手性金属超分子凝胶的结构相匹配, 则会与金属凝胶因子中的金属发生配位作用, 导致凝胶因子结构发生变化, 进而引发凝胶与溶胶之间的相转变; 而另一构型的手性分子因对称性不匹配, 无法与金属中心发生有效络合, 因而对手性金属凝胶无明显影响. 因此, 手性超分子金属凝胶可用于手性对映异构体的可视化识别.

2010年, Pu等[139]设计合成了由*R*/*S*-BINOL-三联吡啶配体与Cu^{2+}形成的金属配合物. 其中, (*R*)-BINOL-三联吡啶-Cu^{2+}配合物**116**在CH_3Cl中经数分钟超声处理后, 形成不透明的绿色金属凝胶. 当向该金属凝胶中加入0.1当量的(*S*)-苯基甘氨醇时, 凝胶逐渐坍塌; 而加入等量的(*R*)-苯基甘氨醇则对凝胶影响甚微, 未引发凝胶-溶胶相变(图47a). 该结果表明, 该类金属凝胶对手性苯基甘氨醇具有选择性响应特性. 进一步研究发现, BINOL-三联吡啶配体在396 nm处具有强荧光发射峰, 与Cu^{2+}离子配位后荧光几乎完全猝灭. 加入(*S*)-苯基甘氨醇后, 396 nm处的发射峰显著增强; 而加入(*R*)-苯基甘氨醇后, 荧光增强不明显(图47c). 这说明该金属凝胶对(*R*)-和(*S*)-苯基甘氨醇对映体的选择性响应行为归因于(*R*)-BINOL-三联吡啶-Cu^{2+}配合物与(*S*)-苯基甘氨醇的配位能力优于(*R*)-苯基甘氨醇. 近期, Liu等[140]设计了一种基于苯基-((吡啶-4-基甲基)-氨基)-乙酸**117**/Zn^{2+}的手性金属超分子水凝胶. 该手性金属水凝胶可实现对(*R*)-苯基甘醇与(*S*)-苯基甘醇的可视化区分(图47b). 向该金属凝胶体系中加入0.25当量的(*R*)-苯基甘醇后, 超声2 min即可使凝胶崩塌, 并伴有少量白色沉淀生成; 而在相同条件下, (*S*)-苯基甘醇则无法诱导凝胶-溶胶转变.

2011年, Tu等[141]设计了一种由手性胆固醇和铂钳形金属环组成的ALS型金属凝胶剂**118**/**119**. 该类金属凝胶因子能够在多种溶剂中形成稳定的金属超分子凝胶, 范德华力、π-π堆积作用及金属-金属相互作用是凝胶形成的主要驱动力. 向金属凝胶**118**体系中加入0.1当量的(*R*)-2,2′-双(二苯基膦)-1,1′-联萘((*R*)-BINAP)后, 金属凝胶发生崩塌并转变为溶液; 而相同当量的(*S*)-BINAP即使经加热-冷却处理, 也未引发凝胶-溶液相变(图48). 该现象的原因在于: (*R*)-BINAP作为优势

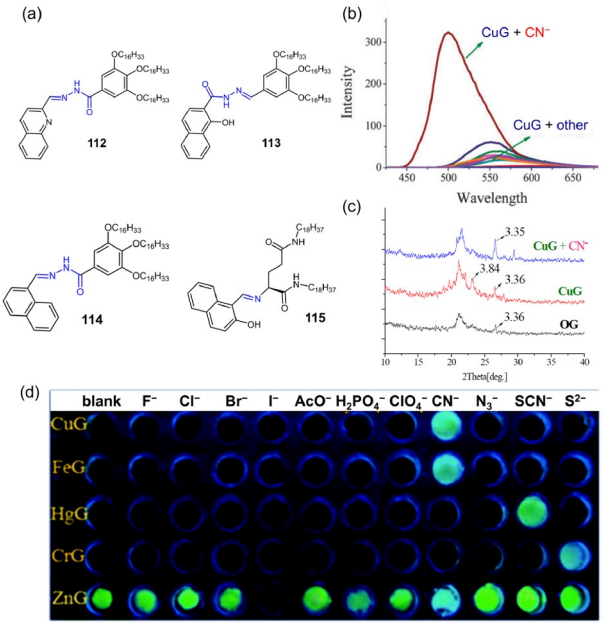


图 46 (网络版彩图) (a) 化合物**112~115**的分子结构式. (b) 室温下CuG (0.8% **112**, 溶于DMF)在各种阴离子(F^-、Cl^-、Br^-、I^-、AcO^-、$H_2PO_4^-$、N_3^-、SCN^-、ClO_4^-、S^{2-}和CN^-)存在下的荧光光谱. (c) X射线衍射(XRD)图. (d) 不同金属凝胶在1.0 eqiuv.各种阴离子存在下的颜色变化[134]

Figure 46 (Color online) (a) Molecular structures of compounds **112–115**. (b) Fluorescence spectra of CuG (0.8%, in DMF) in the presence of various anions (F^-、Cl^-、Br^-、I^-、AcO^-、$H_2PO_4^-$、N_3^-、SCN^-、ClO_4^-、S^{2-} and CN^-) at room temperature. (c) X-ray diffraction (XRD). (d) Change in the color of different metallogels in the presence of 1 equiv. of various anions (using 0.1 mol L^{-1} anion sodium or potassium salt water solution as anion source) [134].

手性配体与铂中心配位后, 其庞大的BINAP骨架及二苯基膦(PPh_2)基团导致金属凝胶因子之间的π-π堆积及金属-金属相互作用被破坏, 从而使凝胶网络崩塌, 伴随凝胶态向溶液态的转变. 另一对映异构体作为非匹配手性客体, 与凝胶因子的配位作用较弱, 对组装过程影响甚微, 因此未能引发凝胶-溶胶相变.

3.3 发光材料领域应用

室温磷光与荧光水凝胶因其独特的光学性质, 在柔性电子、生物成像及信息加密等领域展现出重要应用潜力. 调控凝胶的光学性质是当前智能材料研究的前沿方向之一, 主要通过分子设计、外部刺激响应及结构调控等手段实现. 刺激响应性金属超分子凝胶能够借助外界环境刺激, 有效调控金属价态及金属配合物的配位方式, 进而实现对凝胶因子组装模式的可逆调控, 因此可精确调控金属凝胶材料的荧光及磷光性质. Naota等[76]设计合成了一种“衣夹”状反式双(水杨醛亚胺)铂(II)配合物. 该配合物在有机溶剂中形成均相溶液, 经低功率超声波(40 kHz, 0.45 W/cm^2)刺激数秒后, 迅速转变为稳定的磷光凝胶. 强磷光发射仅在超声诱导凝胶化后出现. 通过调节超声时间、分子结构及分子的光学活性, 可有效调控金属凝胶的磷光发射特性. 结构依赖的同手性与异手性聚集, 以及超声对组装体形态的调控, 是影响金属凝胶磷光发射的主要因素.

Yi等[142]设计合成了两种含疏水性胆固醇基团的三联吡啶铂金属配合物**120**和**121** (图49a). 在超声刺激条件下, 配合物**120**能够使多种有机溶剂(包括乙酸乙酯、甲苯及正丙醇)发生凝胶化; 而经加热-冷却处理后则生成沉淀, 未发生凝胶化. 在冷却过程中, 金属配合物**121**通过疏水作用自组装形成的单层结构发生弯曲, 最终形成囊泡. 相比之下, 超声刺激可诱导配合物构象发生改变, 促进离子-偶极作用与疏水相互作用, 使组装体转变为双层结构, 其中胆固醇基团位于带状组装体的外围; 带状组装体进一步交联形成三维网络结构, 最终形成凝胶(图49b). 在正丙醇中, 超声诱导形成的金属凝胶呈现出从黄色到红色的颜色变化, 并因AIE效应表现出光致发光增强现象. 因此, 通过超声处理与加热处理的交替进行, 可实现组装体形貌及表面润湿性的可逆调控.

2026年, Zhang等[143]设计开发了一种可实现可编程、时间依赖及多级加密的发光镧系金属超分子凝胶. 该凝胶由铽离子(Tb^{3+})与有机配体4,4′,4″- (1,3,5-三嗪-2,4,6-三亚胺基)-三苯甲酸(H_3L)通过配位自组装形成, 具有绿色发光特性. 通过在金属凝胶体系中引入吲哚菁B及螺吡喃衍生物, 实现了高效的级联能量转移与多刺激响应荧光调控(图50). 该凝胶展现出可见光诱导的光致变色、热致变色及酸致变色特性. 当与硫罗丹明B(SRB)结合时, H_3L向Tb^{3+}再向SRB的级联共振能量转移产生了可调谐荧光, 使凝胶获得更宽的发光色域, 显著提升了加密防伪应用的复杂度与安全性. 经酸化处理后, 天线效应被抑制, 发光色相依次转变为蓝、紫、粉、红色. 引入1-(2-羟乙基)-3,3-二甲基吲哚啉-6′-硝基苯并吡咯螺环(SPOH)后, 凝胶表现出负光致变色特性, 能够在可见光照射下发生颜色变化. 该体系同时具有热致变色特性: 加热引发的红移现象在冷却时

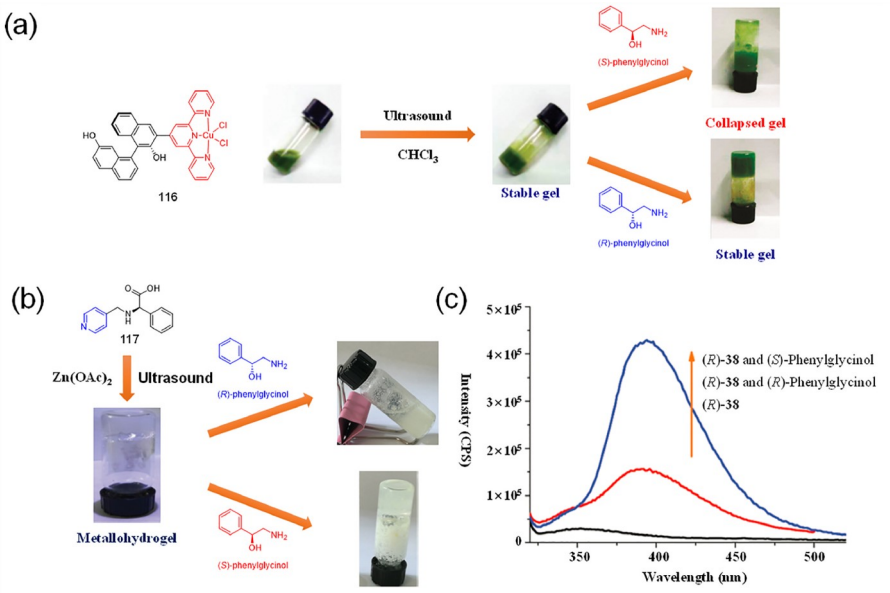


图 47　(网络版彩图) (a) (*R*)-**116**凝胶对(*R*)-苯基甘氨醇和(*S*)-苯基甘氨醇对映异构体选择性识别的照片[139]. (b) 金属水凝胶**117**对(*R*)-苯基甘氨醇和(*S*)-苯基甘氨醇对映异构体选择性识别图片[140]; (c) 金属水凝(*R*)-**116**在二氯甲烷/正己烷(2:3)混合溶液(5.0×10^{-7} M)分别添加(*R*)-苯基甘氨醇和(*S*)-苯基甘氨醇(5.0×10^{-4} M)对映异构体的荧光光谱[139]

Figure 47　(Color online) (a) Photographs of the enantioselective responses of the gel of (*R*)-**116** toward (*R*)/(*S*)-phenylglycinol [139]. (b) Enantioselective responsiveness of the metallohydrogel **117** toward (*R*)/(*S*)-phenylglycinol [140]. (c) Fluorescence spectra of (*R*)-**116** (5.0×10^{-7} M) in CH_2Cl_2/*n*-hexane (2:3) in the presence of (*R*)- and (*S*)-phenylglycinol (5.0×10^{-4} M) (λ_{ex} = 289 nm) [139].

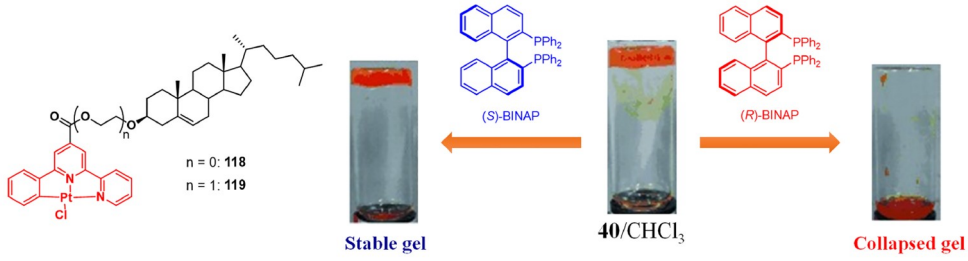


图 48　(网络版彩图)有机金属配合物**118**/**119**的分子结构式，通过**118**/$CHCl_3$凝胶(1 wt%)对(*R*)/(*S*)-1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦(BINAP)对映异构体选择性坍塌, 实现了(*R*)-和(*S*)-BINAP的可视化手性识别[141]

Figure 48　(Color online) Visual chiral recognition of (*R*)/(*S*)-BINAP through gel **118**/$CHCl_3$ (1 wt%) enantioselective collapsing [141].

可自发逆转. 通过精确调控热、暗场、可见光及酸性物质等外部刺激的序列组合，该凝胶系统可生成可编程的多级色彩编码，在先进防伪技术及敏感数据保护领域展现出巨大潜力.

3.4　生物医药领域应用

刺激响应性凝胶能够对环境中的微小变化产生显著的物理或化学响应，在药物递送、生物分离、生物传感器及组织工程等领域具有广泛的应用前景. 刺激响应性药物递送系统是一种可对体内外环境刺激(如pH、温度、光、磁场等化学或物理信号，以及酶等生化物质)产生特异性响应的药物递送平台. 其中，刺激响应性超分子凝胶在构建此类药物递送系统方面展现出独特的优势.

Wang等[144]设计合成了修饰有二茂铁基团的聚合物水凝胶G1. 由于水溶性柱[6]芳烃(WP6)与水凝胶中的二茂铁基团通过主客体相互作用形成笼合物(图51a), 该水凝胶表现出高度溶胀特性. WP6与二茂铁之间的

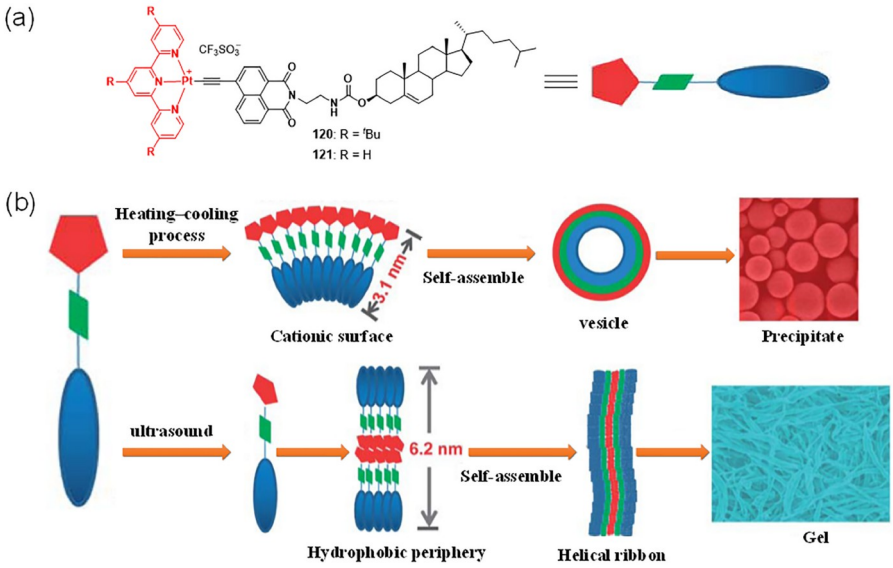


图 49 (网络版彩图) (a) 小分子金属凝胶因子**120**和**121**的分子结构. (b) 不同刺激条件下**120**组装体的形成示意图[142]

Figure 49 (Color online) (a) Molecular structure of gelators **120** and **121**. (b) The schematic mechanism of the gelation via a self-assembly process in sonicated gel **120** [142].

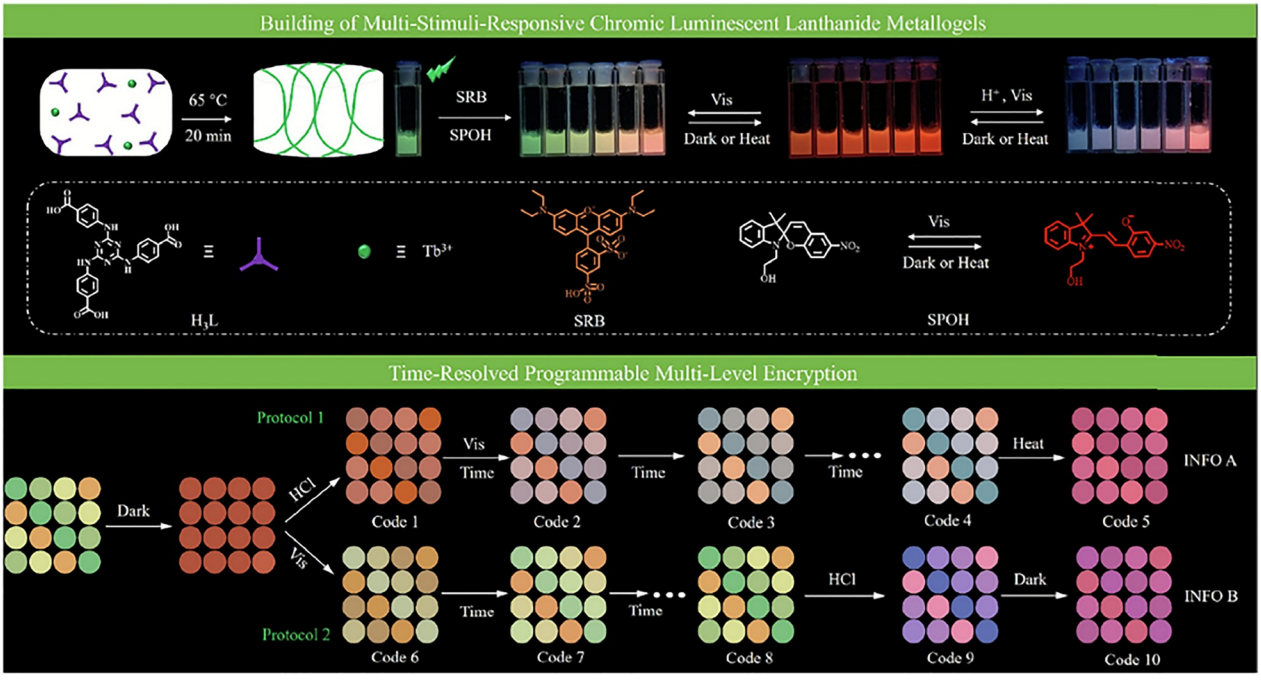


图 50 (网络版彩图) 多刺激响应型镧系金属凝胶的制备过程, 以及其在信息加密中的应用示意图[143]

Figure 50 (Color online) Schematic illustration outlining the preparation of multi-stimuli-responsive lanthanide metallogels with chromic behaviors, along with their application in information encryption [143].

主客体相互作用对pH变化敏感. 向溶胀的G1c·WP6水凝胶中加入盐酸水溶液后, 凝胶发生收缩, 这可能归因于主客体复合物的解离; 随后加入NaOH水溶液, 其溶胀特性得以恢复. 氧化还原试剂对(如硝酸银/水合肼

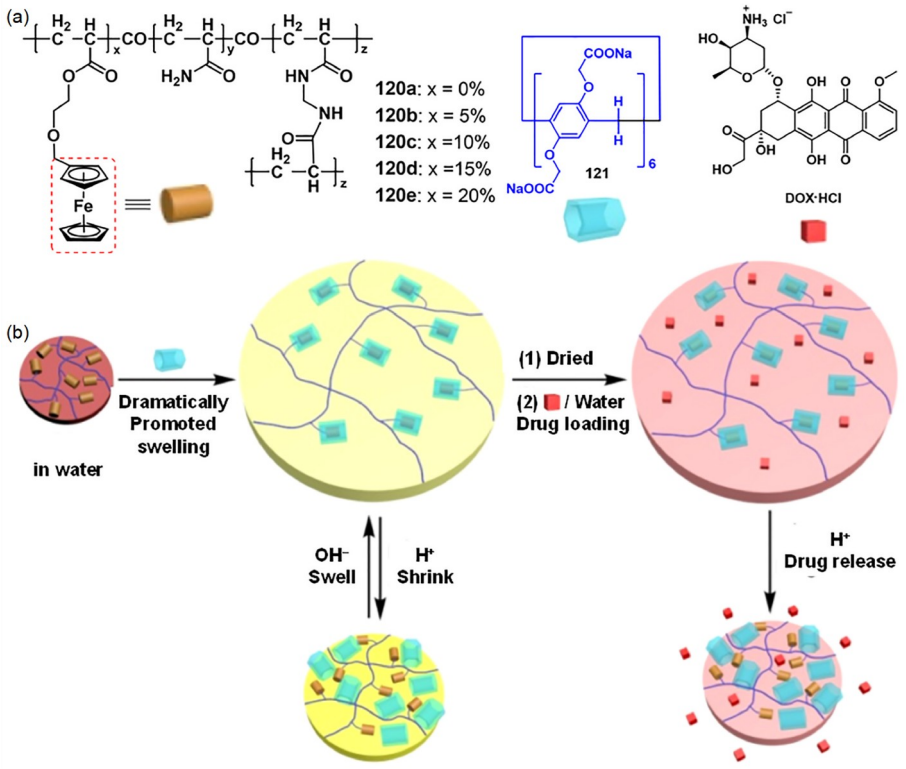


图 51　(网络版彩图) (a) 修饰有二茂铁挂能团的聚合物网络G1、WP6、MP及盐酸多柔比星(DOX·HCl)的结构式. (b) WP6与二茂铁之间的主客体相互作用显著增强G1c的溶胀性能示意图, 随后发生pH刺激响应的膨胀-收缩转变, 以及药物(DOX·HCl)控释中的示意图[144]

Figure 51　(Color online) (a) Structures of polymer networks G1, WP6, MP, and doxorubicin hydrochloride (DOX·HCl). (b) Illustration of the dramatically promoted swelling of G1c by WP6-ferrocene host-guest interactions, and subsequently pH-responsive swelling-shrinking transition and application in controlled drug (DOX·HCl) release [144].

氧化还原对)同样可引发可逆的溶胀与收缩过程, 这是由于WP6与二茂铁衍生物之间的结合亲和力发生变化所致. 某些竞争性客体(如*N*,*N*′-二甲基-4,4′-联吡啶溴化物)亦可通过诱导WP6与二茂铁基团笼合物的解离而产生响应行为. 以抗癌药物盐酸多柔比星(DOX·HCl)作为模型药物, 评估了该刺激响应性金属水凝胶的pH响应性药物缓释行为. 将充分溶胀的G1c·WP6水凝胶干燥后, 浸入DOX·HCl水溶液中, 实现DOX·HCl在水凝胶中的封装. 在此过程中, G1c·WP6发生快速且剧烈的溶胀, 同时吸收DOX·HCl. 随着释放介质pH值的降低, 带负电荷的羧酸盐被中和, 水凝胶逐渐收缩, 同时释放出封装的DOX·HCl. 药物释放速率随介质pH值的降低而加快, 累积释放量亦随之增加(图51b).

2023年, Han等[127]基于含有三个冠醚单元与三个二茂铁单元的三核Au卡宾配合物与有机铵盐之间的主客体相互作用, 构筑了金属超分子凝胶SPN1. 利用其对K^+的响应特性, 进一步研究了SPN1的体外细胞相容性及药物递送能力. 选取MDA-MB-231人乳腺癌细胞系和小鼠成纤维细胞L929进行SPN1及其后续载药系统的细胞毒性测试. 未负载药物的SPN1在L929细胞中的细胞活力为74.69%, 在MDA-MB-231细胞中为93.86%, 表明SPN1具有良好的细胞相容性. 随后, 将阿霉素(DOX)和甲氨蝶呤(MTX)分别封装于SPN1中(图52a), 制备了载药系统DSPN1与MSPN. DSPN1的IC_{50}值(0.20 μg/mL)比游离DOX (44.55 μg/mL)低两个数量级, 其增强的细胞毒性可能归因于改善的细胞内摄取及持续的药物释放. DSPN1能够将DOX有效递送至癌细胞核内, 从而显著提高化疗疗效(图52b). 综上所述, SPN1具有良好的生物相容性, 作为药物递送系统在药物缓释领域展现出潜在的应用前景.

Dai等[145]报道了一种新型自愈合、可注射且具有

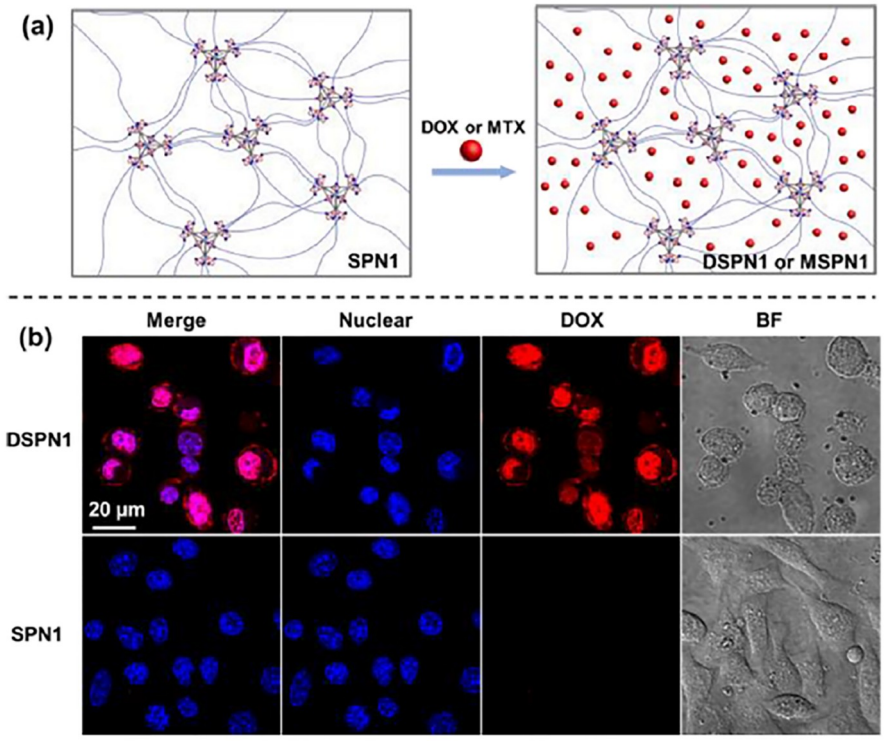


图 52 (网络版彩图) (a) DSPN1和MSPN1形成的示意图. (b) 在DSPN1和SPN1培育的MDA-MB-231细胞的激光共聚焦扫描显微镜图像[127]

Figure 52 (Color online) (a) Cartoon representation of the formation of DSPN1 and MSPN1. (b) Confocal laser scanning microscopy (CLSM) images of MDA-MB-231 cells incubated with DSPN1 and SPN1 [127].

黏附性的多响应金属水凝胶, 该凝胶通过硫酸软骨素与Fe^{3+}离子的络合作用制备而成. 该金属水凝胶能够对离子、中性化学物质、氧化还原及pH值等多重外部刺激产生智能响应, 并伴随可逆的凝胶-溶胶相变. 此外, 其组织黏附性显著优于市售的临床纤维蛋白胶. 凭借其刺激响应特性, 该黏附性水凝胶可在无需外力的情况下快速、便捷地从创面剥离. 因此, 这类黏附性水凝胶在新一代组织黏合剂领域具有广阔的应用前景.

3.5 其他领域应用

此外, 刺激响应性金属超分子凝胶在催化、纳米粒子制备、半导体及智能薄膜材料等领域的应用也日益受到关注. Yu等[80]开发的含羟胺基团及三联吡啶官能团的配体**28**, 与Cu^{2+}经超声处理形成的金属凝胶, 可用作水相点击反应的催化剂. 近期, Patra等[117]发展的寡聚乙二醇(OEG)桥接的双臂双吡啶基配体**29**与Cu^{2+}配位形成的金属超分子凝胶, 其纤维状网络化金属聚合物在叠氮化物-炔烃环加成反应(CuAAC)中表现出高效的催化活性. Fan等[108]发展的含吡啶官能团的聚芳醚树状配体/Ag^{+}配合物形成的金属超分子凝胶, 可作为模板, 在无需外加化学还原剂或稳定剂的条件下原位形成并稳定银纳米粒子.

Rowan等[112]通过共价交联金属超分子凝胶, 制备了具有多响应性的形状记忆薄膜. 该薄膜由柔性的聚丁二烯相与刚性的金属-配体相构成. 通过温度、光照及化学物质等刺激使刚性相软化, 可有效调控薄膜的形状记忆性能. Mauro等[146]设计合成了两种不同的三联吡啶基配体**122**和**123**. 配体**122**由两个三联吡啶基团与一个偶氮苯连接基组成; 配体**123**则含有通过π共轭苯乙炔基桥接的双三联吡啶基团. 当两种配体与Zn^{2+}离子按特定比例混合时, 在DMF/乙醇(1:20, 体积比)混合溶剂中形成一系列发光金属凝胶**124a~124d** (图53a). 所得金属凝胶具有光触发机械驱动与发光特性(图53b). 在紫外光照射下, 偶氮苯发生反式-顺式光异构化, 使金属凝胶作为光致驱动的可控形变软体执

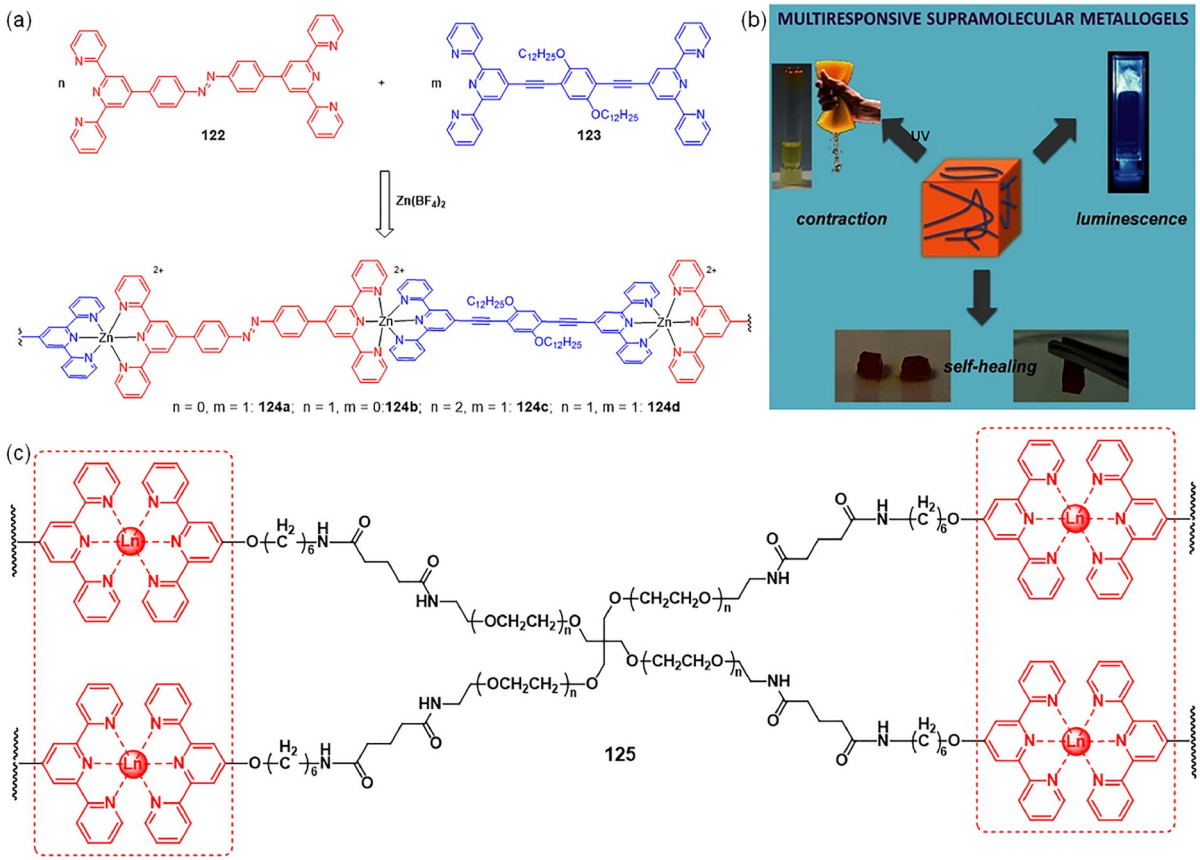


图 53　(网络版彩图) (a) 配体**122**、**123**及金属共聚物**124**的化学结构式. (b) 超分子金属凝胶光驱动、光致发光和自愈合图片及示意图[146]. (c) 通过Ln–Terpy配位交联形成的金属聚合物**125**的化学结构

Figure 53　(Color online) (a) Chemical structures of ligand **122**, **123** and metallo-copolymers **124**. (b) Schematic representation of the smart properties, including light-powered actuation, photoluminescence and self-healing [146]. (c) Chemical structure of metallo-polymer **125** cross-linked via Ln–Terpy coordination.

行器. 该金属凝胶还可制成高度有序的图案, 并能通过紫外-可见光照射实现图案的可逆切换. Holten-Andersen等[147]设计合成了一种发光金属超分子凝胶, 其由三联吡啶封端的四臂聚乙二醇聚合物配体**125**与镧系金属离子配位形成(图53c). 该金属凝胶在温度、机械应力及化学物质等刺激下可发生可逆的凝胶-溶胶相变及颜色变化. 由上述金属凝胶剂形成的涂层和薄膜同样具有多刺激响应特性.

4　总结与展望

金属-配体配位作用及其他非共价分子间相互作用(如氢键、π-π堆积、范德华力、疏水作用及金属-金属相互作用)不仅主导了凝胶化过程, 其动态可逆特性还赋予了金属超分子凝胶丰富的环境刺激敏感性. 金属凝胶因子的微小结构变化往往会导致凝胶形貌与性能的显著改变. 迄今为止, 已成功开发出多种能够对温度、光照、声波、机械力、磁场、电场、pH值及化学物质等不同外界刺激产生智能响应的金属超分子凝胶体系. 本文从刺激响应型超分子金属凝胶的设计合成、凝胶化机理、功能特性、响应性能及机制等方面, 系统归纳了该领域的研究进展. 依据外部刺激源的不同, 分别从化学刺激响应、物理刺激响应及多重环境刺激响应三个维度, 对刺激响应型超分子金属凝胶进行了系统的总结.

尽管刺激响应型金属超分子凝胶研究已取得重要进展, 但仍面临诸多挑战. 首先, 兼具高机械强度与高灵敏响应特性的金属超分子凝胶体系仍较为罕见, 亟需发展新的设计策略与组装基元, 以提升凝胶的力学性能与响应灵敏度. 深入揭示分子层面的自组装行为

及刺激响应机制, 对于理性设计新型刺激响应型金属超分子凝胶具有关键指导意义. 其次, 刺激响应型金属超分子水凝胶的报道仍相对有限, 限制了其在生物医药领域的进一步应用. 因此, 开发稳定性好、生物相容性高、水溶性优异的新型配合物, 尤其是生物基类金属聚合物, 用于构建金属超分子水凝胶体系, 对未来该类材料在生物医药领域的应用具有重要意义. 第三, 物理刺激响应性金属超分子凝胶的响应机制尚需深入探究. 尽管已有研究从超声诱导化合物配位方式改变的角度探讨了超声刺激响应机制, 但该机制仅适用于部分特定分子结构的凝胶体系, 缺乏普适性. 对于触变响应性金属超分子凝胶材料, 目前仅有少量文献从组装形貌与触变行为之间的关联性进行了初步探讨, 尚未从分子层面揭示其响应本质. 因此, 精确设计对超声波和/或机械力具有响应性的金属超分子凝胶仍面临较大挑战. 未来应深入探究不同分子结构凝胶因子的超声及触变响应机制, 从分子层面理解分子结构与物理刺激响应行为之间的内在联系, 这对于理性设计物理刺激响应性金属超分子凝胶材料具有重要的指导意义. 最后, 尽管该类凝胶在离子检测、发光、信号传感、半导体、催化及纳米材料等领域展现出应用前景, 但当前整体研究仍处于概念验证阶段, 如何推动其走向实际应用仍是该领域未来面临的核心挑战.

综上所述, 本文系统梳理了刺激响应型金属超分子凝胶的设计合成策略、凝胶化机理、功能特性及响应性能与机制. 随着合成化学、分析化学与材料科学的交叉融合与协同发展, 刺激响应型金属超分子凝胶研究有望实现新的突破. 我们相信, 上述挑战终将逐步得到解决, 并期待本综述能为未来新型、高效刺激响应软材料的设计与开发提供有益参考.

参考文献

1 .Jiao T, ed. *Supramolecular Gels: Materials and Emerging Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2021
2 Draper ER, Adams DJ. *Nat Mater*, 2024, 23: 13–15
3 Simpson JD, Thomson L, Woodley CM, Wallace CM, Dietrich B, Loch AS, Adams DJ, Berry NG. *Adv Mater*, 2025, 37: 2408976
4 Zhang H, Fu D, Zhang H, Feng Y. *Sci Sin Chim*, 2026, doi: 10.1360/SSC-2026-0022 [张花, 付丹青, 张红奎, 冯宇. 中国科学: 化学, 2026]
5 Zhang H, Zhang HK, Feng Y. *SupraMol Mater*, 2026, 5: 100124
6 Tomasini C, Castellucci N. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 156–172
7 Draper ER, Adams DJ. *Chem*, 2017, 3: 390–410
8 Tateyama A, Nagura K, Yamanaka M, Nakanishi T. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202402874
9 Suzuki M, Hanabusa K. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 967
10 Liang Y, Wang K, Li J, Zhang Y, Liu J, Zhang K, Cui Y, Wang M, Liu CS. . *Mater Horiz*, 2022, 9: 1568–1582
11 Kuosmanen R, Rissanen K, Sievänen E. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1977–1998
12 Liu Z, Chu Q, Feng Y. *Acta Chim Sin*, 2022, 80: 1424–1435 (in Chinese) [刘志雄, 初庆凯, 冯宇. 化学学报, 2022, 80: 1424–1435]
13 Panja S, Adams DJ. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 5165–5200
14 Kuddushi M, Rajput S, Shah A, Mata J, Aswal VK, El Seoud O, Kumar A, Malek NI. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 19572–19583
15 Yang X, Zhang D, Zhang G, Zhu D. Sci China Chem, 2011, 54: 1789–1802
16 Gonçalves M, Ong YT, Baek S, Kim S, Kim JW. . *Adv Funct Mater*, 2026
17 Krieg E, Shirman E, Weissman H, Shimoni E, Wolf SG, Pinkas I, Rybtchinski B. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14365–14373
18 Mayr J, Saldías C, Díaz Díaz D. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 1484–1515
19 Ikeda M, Tanida T, Yoshii T, Hamachi I. *Adv Mater*, 2011, 23: 2819–2822
20 Wu Z, Kong H, Wang J, Guan J, Yin M. *Adv Funct Mater*, 2026, 36: e26641
21 Qi Z, Schalley CA. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2222–2233
22 Narupai B, Smith PT, Nelson A. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2100876
23 Lv FH, Li CC, Li Y, Cui L, Lou XL. *Chin J Anal Chem*, 2023, 51: 160–171 (in Chinese) [吕福慧, 李琛琛, 李悦, 崔琳, 罗细亮. 分析化学, 2023, 51: 160–171]
24 Mondal S, Ray J, Sarma D. *ChemCatChem*, 2025, 17: e00640

25 Cao W, Lin Z, Zheng D, Zhang J, Heng W, Wei Y, Gao Y, Qian S. *J Mater Chem B*, 2023, 11: 10566–10594
26 Biradha K, Dawn MD, Sultana S, Paul P. *Coord Chem Rev*, 2026, 552: 217513
27 Zhang ZE, An YY, Zheng B, Chang JP, Han YF. *Sci China Chem*, 2021, 64: 1177–1183
28 Wu H, Zheng J, Kjøniksen AL, Wang W, Zhang Y, Ma J. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806204
29 Tam AYY, Yam VWW. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 1540
30 Sun Y, Yao Y, Wang H, Fu W, Chen C, Saha ML, Zhang M, Datta S, Zhou Z, Yu H, Li X, Stang PJ. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 12819–12828
31 Samiksha , Singh D, Kesavan AK, Sohal SK. *Int J Biol Macromol*, 2019, 139: 1141–1150
32 Sahu BK, Tiwari S, Dubey M. *J Mater Chem A*, 2026, 14: 18394–18418
33 Chen J, Lin C, Jiang X, Yang G, Luo M, Zhao X, Li B, Peng G, Ye N, Hu Z, Wang J, Wu Y. *Mater Horiz*, 2023, 10: 2876–2882
34 Liu Z, Zhao X, Chu Q, Feng Y. *Molecules*, 2023, 28: 2274
35 Chen K, Jin X, Tang LM. *Prog Chem*, 2010, 22: 2345–2358 (in Chinese) [陈凯, 金鑫, 唐黎明. 化学进展, 2010, 22: 2345–2358]
36 Picci G, Caltagirone C, Garau A, Lippolis V, Milia J, Steed JW. *Coord Chem Rev*, 2023, 492: 215225
37 Kim HJ, Lee JH, Lee M. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5810–5814
38 Zhao GZ, Chen LJ, Wang W, Zhang J, Yang G, Wang DX, Yu Y, Yang HB. *Chem Eur J*, 2013, 19: 10094–10100
39 Wu NW, Chen LJ, Wang C, Ren YY, Li X, Xu L, Yang HB. *Chem Commun*, 2014, 50: 4231–4233
40 Liu Y, Shangguan L, Wang H, Xia D, Shi B. *Polym Chem*, 2017, 8: 3783–3787
41 Saha E, Karthick K, Kundu S, Mitra J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 16094–16102
42 Tian Y, Wang C, Wang G, Xu L, Wang H. *Soft Matter*, 2021, 17: 341–345
43 Lachowicz JI, Alexander J, Aaseth JO. *Biomolecules*, 2024, 14: 1420
44 Panja S, Panja A, Ghosh K. *Mater Chem Front*, 2021, 5: 584–602
45 Ghosh D, Deepa D, Damodaran KK. *SupraMol Chem*, 2020, 32: 276–286
46 Chua MH, Shah KW, Zhou H, Xu J. *Molecules*, 2019, 24: 2711
47 Sui X, Feng X, Hempenius MA, Vancso GJ. *J Mater Chem B*, 2013, 1: 1658–1672
48 Ferguson G, Glidewell C, Opromolla G, Zakaria CM, Zanello P. *J Organomet Chem*, 1996, 506: 129–137
49 Guan WL, Adam KM, Qiu M, Zhang YM, Yao H, Wei TB, Lin Q. *SupraMol Chem*, 2020, 32: 578–596
50 Wu J, Wang L, Yu H, Zain-ul-Abdin H, Khan RU, Haroon M. *J Organomet Chem*, 2016, 828: 38–51
51 Liu X, Zhao L, Liu F, Astruc D, Gu H. *Coord Chem Rev*, 2020, 419: 213406
52 Liu J, Yan J, Yuan X, Liu K, Peng J, Fang Y. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 318: 397–404
53 Afrasiabi R, Kraatz HB. *Chem Eur J*, 2013, 19: 15862–15871
54 Afrasiabi R, Kraatz HB. *Chem Eur J*, 2013, 19: 17296–17300
55 Adhikari B, Kraatz HB. *Chem Commun*, 2014, 50: 5551–5553
56 Falcone N, Basak S, Dong B, Syed J, Ferranco A, Lough A, She Z, Kraatz HB. *ChemPlusChem*, 2017, 82: 1282–1289
57 Sun Z, Li Z, He Y, Shen R, Deng L, Yang M, Liang Y, Zhang Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 13379–13386
58 Nakahata M, Takashima Y, Yamaguchi H, Harada A. *Nat Commun*, 2011, 2: 511
59 Peng F, Li G, Liu X, Wu S, Tong Z. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16166–16167
60 Tie J, Liu H, Lv J, Wang B, Mao Z, Zhang L, Zhong Y, Feng X, Sui X, Xu H. *Soft Matter*, 2019, 15: 7404–7411
61 Kawano S, Fujita N, Shinkai S. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8592–8593
62 Miao W, Zhang L, Wang X, Cao H, Jin Q, Liu M. *Chem Eur J*, 2013, 19: 3029–3036
63 Sarkar S, Dutta S, Bairi P, Pal T. *Langmuir*, 2014, 30: 7833–7841
64 Zhang Y, Zhang B, Kuang Y, Gao Y, Shi J, Zhang XX, Xu B. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5008–5011
65 Gasnier A, Royal G, Terech P. *Langmuir*, 2009, 25: 8751–8762
66 Gasnier A, Bucher C, Moutet JC, Royal G, Saint–Aman E, Terech P. *MacroMol Symposia*, 2011, 304: 87–92
67 Wegner SV, Schenk FC, Witzel S, Bialas F, Spatz JP. *Macromolecules*, 2016, 49: 4229–4235
68 Sun Z, Lv F, Cao L, Liu L, Zhang Y, Lu Z. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7944–7948
69 Yu X, Chen L, Zhang M, Yi T. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5346
70 Jones CD, Steed JW. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 6546–6596

71 Draper ER, Adams DJ. *Chem Commun*, 2016, 52: 8196–8206
72 Cravotto G, Cintas P. *Chem Sci*, 2012, 3: 295–307
73 Bardelang D. *Soft Matter*, 2009, 5: 1969
74 Cravotto G, Cintas P. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2684
75 Naota T, Koori H. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 9324–9325
76 Komiya N, Muraoka T, Iida M, Miyanaga M, Takahashi K, Naota T. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 16054–16061
77 Isozaki K, Takaya H, Naota T. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2855–2857
78 Zhang S, Yang S, Lan J, Tang Y, Xue Y, You J. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1689–1691
79 Pandey VK, Dixit MK, Manneville S, Bucher C, Dubey M. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 6211–6218
80 Zhao T, Chen S, Kang K, Ren J, Yu X. *Langmuir*, 2022, 38: 1398–1405
81 Chen S, Li X , Yu X. . *Dyes Pigments*, 2021, 184: 108863
82 Cho Y, Lee JH, Jaworski J, Park S, Lee SS, Jung JH. *New J Chem*, 2012, 36: 32–35
83 Shirakawa M, Fujita N, Shinkai S. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 4164–4165
84 Beck JB, Rowan SJ. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13922–13923
85 Samai S, Biradha K. *Chem Mater*, 2012, 24: 1165–1173
86 Dey A, Mandal SK, Biradha K. *CrystEngComm*, 2013, 15: 9769–9778
87 McCarney EP, Byrne JP, Twamley B, Martínez–Calvo M, Ryan G, Möbius ME, Gunnlaugsson T. *Chem Commun*, 2015, 51: 14123–14126
88 Fang W, Sun Z, Tu T. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 25185–25194
89 Li Y, Lam ESH, Tam AYY, Wong KMC, Lam WH, Wu L, Yam VWW. *Chem Eur J*, 2013, 19: 9987–9994
90 Hamilton TD, Bučar DK, Baltrusaitis J, Flanagan DR, Li Y, Ghorai S, Tivanski AV, MacGillivray LR. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3365–3371
91 Xue M, Lü Y, Sun Q, Liu K, Liu Z, Sun P. *Cryst Growth Des*, 2015, 15: 5360–5367
92 Chen J, Wang T, Liu M. *Inorg Chem Front*, 2016, 3: 1559–1565
93 Roy A, Dhibar S, Karmakar K, Some S, Hafiz SA, Bhattacharjee S, Saha B, Ray SJ. *Mater Adv*, 2024, 5: 3459–3471
94 Piepenbrock MOM, Clarke N, Steed JW. *Soft Matter*, 2010, 6: 3541–3547
95 Liu J, He P, Yan J, Fang X, Peng J, Liu K, Fang Y. *Adv Mater*, 2008, 20: 2508–2511
96 He P, Liu J, Liu K, Ding L, Yan J, Gao D, Fang Y. *Colloids Surfs A–Physicochem Eng Aspects*, 2010, 362: 127–134
97 Yan J, Liu J, Lei H, Kang Y, Zhao C, Fang Y. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 448: 374–379
98 He T, Li K, Wang N, Liao YX, Wang X, Yu XQ. *Soft Matter*, 2014, 10: 3755–3761
99 Afrasiabi R, Kraatz HB. *Chem Eur J*, 2015, 21: 7695–7700
100 Ganta S, Chand DK. *Inorg Chem*, 2017, 57: 3634–3645
101 Ganta S, Chand DK. *Dalton Trans*, 2015, 44: 15181–15188
102 Jie K, Zhou Y, Shi B, Yao Y. *Chem Commun*, 2015, 51: 8461–8464
103 Chen X, Peng Y, Tao X, Du G, Li Q. *New J Chem*, 2021, 45: 22902–22907
104 Feng Y, He YM, Fan QH. . *Chem Asian J*, 2014, 9: 1724–1750
105 Kondo Y, Hino K, Kuwahara Y, Mori K, Kobayashi H, Yamashita H. *Chem Commun*, 2022, 58: 12345–12348
106 Astruc D, Boisselier E, Ornelas C. *Chem Rev*, 2010, 110: 1857–1959
107 Lakshmi NV, Mandal D, Ghosh S, Prasad E. *Chem Eur J*, 2014, 20: 9002–9011
108 Liu ZX, Feng Y, Zhao ZY, Yan ZC, He YM, Luo XJ, Liu CY, Fan QH. *Chem Eur J*, 2014, 20: 533–541
109 Jiang B, Kong L, Cheng X, He M, Zhang H, Feng Y. *Chem Asian J*, 2025, 20: e00426
110 Sutar P, Maji TK. *Dalton Trans*, 2020, 49: 7658–7672
111 Weng W, Beck JB, Jamieson AM, Rowan SJ. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 11663–11672
112 Kumpfer JR, Rowan SJ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12866–12874
113 Yuan J, Fang X, Zhang L, Hong G, Lin Y, Zheng Q, Xu Y, Ruan Y, Weng W, Xia H, Chen G. *J Mater Chem*, 2012, 22: 11515–11522
114 Sutar P, Maji TK. *Inorg Chem*, 2017, 56: 9417–9425
115 Chen Y, Li H, Zhang Y, Li Z, Yang D. *Small*, 2024, 20: 2309542
116 Preet K, Kumar R, Kaur L, Roy S, Sahoo SC, Salunke DB. *J Mol Struct*, 2024, 1310: 138316

117 Panja P, Ghosh U, Sil A, Patra SK. *Dalton Trans*, 2025, 54: 14687–14700

118 Dhibar S, Dahiya H, Karmakar K, Kundu S, Bhattacharjee S, Nayak GC, Karmakar P, Sharma GD, Saha B. *J Mol Liquids*, 2023, 370: 121020

119 Singh S, Sharma AK, Gade HM, Agarwal V, Nasani R, Verma N, Sharma B. *Soft Matter*, 2024, 20: 1025–1035

120 Wang F, Zhang J, Ding X, Dong S, Liu M, Zheng B, Li S, Wu L, Yu Y, Gibson H , Huang F. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1090–1094

121 Yan X, Xu D, Chi X, Chen J, Dong S, Ding X, Yu Y, Huang F. *Adv Mater*, 2012, 24: 362–369

122 Yan X, Cook TR, Pollock JB, Wei P, Zhang Y, Yu Y, Huang F, Stang PJ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4460–4463

123 Lu C, Zhang M, Tang D, Yan X, Zhang ZY, Zhou Z, Song B, Wang H, Li X, Yin S, Sepehrpour H, Stang PJ. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 7674–7680

124 Zhang Q, Tang D, Zhang J, Ni R, Xu L, He T, Lin X, Li X, Qiu H, Yin S, Stang PJ. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17909–17917

125 Wang XQ, Wang W, Yin GQ, Wang YX, Zhang CW, Shi JM, Yu Y, Yang HB. *Chem Commun*, 2015, 51: 16813–16816

126 Zhang ZE, An YY, Wang F, Li HL, Jiang , Han YF. *Chem Eur J*, 2023, 29: e202303043

127 Zhang ZE, Zhang YF, Zhang YZ, Li HL, Sun LY, Wang LJ, Han YF. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 7446–7453

128 Li ZY, Zhang Y, Zhang CW, Chen LJ, Wang C, Tan H, Yu Y, Li X, Yang HB. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8577–8589

129 Xia W, Ni M, Yao C, Wang X, Chen D, Lin C, Hu XY, Wang L. *Macromolecules*, 2015, 48: 4403–4409

130 Li YF, Guan WL, Wang CY, Wang Y, Lin Q, Yang YW. *Polym Chem*, 2023, 14: 633–643

131 Lee YH, He L, Chan YT. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 1800465

132 Yuan C, Guo J, Tan M, Guo M, Qiu L, Yan F. *ACS Macro Lett*, 2014, 3: 271–275

133 Yin ZY, Hu JH, Fu QQ, Gui K, Yao Y. *Soft Matter*, 2019, 15: 4187–4191

134 Lin Q, Lu TT, Zhu X, Sun B, Yang QP, Wei TB, Zhang YM. *Chem Commun*, 2015, 51: 1635–1638

135 Lin Q, Lu TT, Zhu X, Wei TB, Li H, Zhang YM. *Chem Sci*, 2016, 7: 5341–5346

136 Lin Q, Sun B, Yang QP, Fu YP, Zhu X, Wei TB, Zhang YM. *Chem Eur J*, 2014, 20: 11457–11462

137 Sun J, Liu Y, Jin L, Chen T, Yin B. *Chem Commun*, 2016, 52: 768–771

138 Zhang L, Jin Q, Liu M. *Chem Asian J*, 2016, 11: 2642–2649

139 Chen X, Huang Z, Chen SY, Li K, Yu XQ, Pu L. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 7297–7299

140 Xu X, Xiao J, Liu M, Liu Z. *Chem Commun*, 2019, 55: 14178–14181

141 Tu T, Fang W, Bao X, Li X, Dötz KH. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6601–6605

142 Liu K, Meng L, Mo S, Zhang M, Mao Y, Cao X, Huang C, Yi T. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 1753–1762

143 Zhang B, You Y, Cui Z, Wang W, Chen J, Gan Y, Zhang Q, Wang Y, Bai G. . *J Colloid Interf Sci*, 2026, 705: 139494

144 Ni M, Zhang N, Xia W, Wu X, Yao C, Liu X, Hu XY, Lin C, Wang L. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6643–6649

145 Dai C, Zhou Z, Guan Z, Wu Y, Liu Y, He J, Yu P, Tu L, Zhang F, Chen D, Wang R, Ning C, Zhou L, Tan G. *Macromol Mater Eng*, 2018, 303: 1800305

146 Borré E, Stumbé JF, Bellemin–Laponnaz S, Mauro M. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1313–1317

147 Chen P, Li Q, Grindy S, Holten–Andersen N. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11590–11593

Stimuli-responsive metallo-supramolecular gels: synthesis, functions and applications

Zhixiong Liu[1*], Yu Hou[1], Chunzhen Zhang[1], Haobing Yang[1], Man Zhang[1], Yu Feng[2*]

[1] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Shanxi Provincial Key Laboratory of Chemical Biosensing, Datong 037009, China*
[2] *School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*
**Corresponding authors (email: xdlzx112358@163.com; fengyu211@cczu.edu.cn)*

Abstract: In recent years, stimuli-responsive supramolecular gels have shown promising applications in ion-selective recognition, signal sensing, self-healing materials, and biomedicine, owing to their ability to intelligently respond to external stimuli such as heat, light, electricity, magnetic fields, mechanical stress, pH changes, ions, specific chemicals, and enzymes. During the stimuli-responsive process, supramolecular gels exhibit reversible changes in gel/solution phase, color, and fluorescence. The incorporation of metal elements into supramolecular gels enables precise regulation of gel assembly behavior through metal-ligand coordination interactions. Importantly, this endows the gel system with unique metal-based functionalities, including optical, electronic, redox, catalytic, and magnetic properties. Compared with conventional supramolecular gels, metallo-supramolecular gels often exhibit richer stimuli-responsive characteristics, making this an emerging and rapidly advancing research field. Based on this, the present review systematically summarizes the research progress in stimuli-responsive metallo-supramolecular gels, covering design strategies, self-assembly behavior, stimuli-responsive properties, and underlying mechanisms. According to the type of external stimuli, these gels are categorized into three main classes: chemically responsive, physically responsive, and multi-stimuli responsive metallo-supramolecular gels. Finally, the review provides an outlook on the rational design and optimization of metallo-supramolecular gels, as well as their potential applications in emerging fields.

Keywords: stimuli-responsiveness, metallo-supramolecules, gels, self-assembly

doi: 10.1360/SSC-2026-0089