

稀土功能配合物在荧光传感方面的发展及应用

汪凤泊

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年3月27日; 录用日期: 2026年4月22日; 发布日期: 2026年4月27日

摘要

稀土功能配合物以稀土离子为中心, 通过配位键与配体结合, 凭借4f电子独特屏蔽效应、宇称禁阻跃迁、强自旋-轨道耦合, 以及高配位数、多变配位几何和特有顺磁性, 展现出优异的光学、磁学性能, 在荧光传感领域具备核心应用价值。其荧光传感以配体-稀土离子的天线效应为基础, 核心机制分为荧光猝灭或增强、比率检测、时间分辨发光及荧光颜色可调四类, 可通过荧光信号变化实现目标物精准识别, 兼具快速响应、低检测限、高选择性等优势。总结了配体设计、纳米限域、表面功能化及异金属掺杂等性能优化策略, 可有效提升配合物的能量转移效率、稳定性、分散性与靶向识别能力。目前该类材料已广泛应用于金属离子、阴离子、有机污染物等环境污染物检测, 以及细胞生物成像等生物医学领域, 能克服传统检测方法背景干扰大、灵敏度低等局限, 在痕量分析、活体可视化检测中表现突出。近年来, 稀土功能配合物的结构设计与传感应用随多学科交叉快速发展, 但仍存在水稳定性、生物相容性不足等问题。稀土功能配合物荧光传感性能优异, 但受多重瓶颈制约, 未来需多方向协同优化, 推动其在多领域落地应用。

关键词

稀土功能配合物, 天线效应, 荧光传感机制, 实际应用

Development and Application of Rare Earth Functional Complexes in Fluorescence Sensing

Fengbo Wang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: March 27, 2026; accepted: April 22, 2026; published: April 27, 2026

Abstract

Rare-earth functional complexes, with rare-earth ions as central metal nodes coordinated to ligands

文章引用: 汪凤泊. 稀土功能配合物在荧光传感方面的发展及应用[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(2): 176-186.
DOI: 10.12677/amc.2026.142019

via coordination bonds, exhibit remarkable optical and magnetic properties owing to the unique shielding effect of 4f electrons, parity-forbidden transitions, strong spin-orbit coupling, high coordination numbers, flexible coordination geometries, and intrinsic paramagnetism. These features endow them with significant potential in the field of fluorescent sensing. Their sensing behavior is primarily based on the antenna effect between ligands and rare-earth ions. The fundamental mechanisms can be categorized into fluorescence quenching or enhancement, ratiometric sensing, time-resolved luminescence, and tunable emission color. Through variations in fluorescence signals, target analytes can be accurately identified, offering advantages such as rapid response, low detection limits, and high selectivity. Strategies for performance optimization—including ligand design, nanoscale confinement, surface functionalization, and heterometal doping—have been summarized, which effectively enhance energy transfer efficiency, stability, dispersibility, and target recognition capability of the complexes. At present, these materials have been widely applied in the detection of environmental pollutants such as metal ions, anions, and organic contaminants, as well as in biomedical fields including cellular imaging. They can overcome the limitations of conventional detection methods, such as strong background interference and low sensitivity, and demonstrate outstanding performance in trace analysis and *in situ* bioimaging. In recent years, the structural design and sensing applications of rare-earth functional complexes have rapidly advanced with interdisciplinary development. However, challenges such as insufficient water stability and limited biocompatibility still remain. Despite their excellent fluorescence sensing performance, these materials are constrained by multiple bottlenecks, and future efforts should focus on synergistic optimization from multiple perspectives to promote their practical applications across diverse fields.

Keywords

Rare Earth Functional Complexes, Antenna Effect, Fluorescence Sensing Mechanism, Practical Applications

Copyright © 2026 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

稀土功能配合物是指以稀土元素(包括钪、钇以及镧系 15 种元素)的离子为中心, 与有机或无机配体通过配位键结合形成的一类化合物。这类配合物的“功能”性体现在其能够在外场刺激下(如光、电、磁等)或在特定环境中展现出独特的物理、化学或生物学性质, 从而具有发光[1]、磁性[2]、催化[3]、传感、生物成像、药物传递等多种应用导向的特性。稀土功能配合物之所以具备这些特性, 主要源于稀土离子(尤其是三价镧系离子 Ln^{3+})具有以下独特的电子结构和配位化学性质。

1.1. 独特的电子结构与光谱性质

4f 电子的屏蔽效应: 稀土离子拥有未充满的 4f 电子层。这些 4f 电子被外层的 5s 和 5p 电子有效地屏蔽起来, 使得它们在不同化学环境中仍能保持锐利、类原子的光谱特征。这种屏蔽效应导致稀土离子的 f-f 跃迁具有窄带发射、长荧光寿命和较大的斯托克斯位移等优异的光学特性[4]。与过渡金属配合物中较宽的 d-d 跃迁谱线形成鲜明对比。

“宇称禁阻”跃迁与天线效应: 由于 4f-4f 电子跃迁在量子力学上是宇称禁阻的, 其直接激发效率通常很低。为了有效激发稀土离子的发光, 通常采用“天线效应”策略[5]。即通过与稀土离子配位的有机配体(“天线”)吸收光能, 再通过高效的分子内能量转移(Energy Transfer, ET)将能量传递给中心稀土离子,

从而敏化其发光。

强的自旋-轨道耦合：镧系元素离子内部存在强烈的自旋-轨道耦合作用，使得总角动量 J 成为描述其磁性的关键量子数[6]。

1.2. 多变的配位几何与高配位数

稀土离子通常具有较大的离子半径和较高的路易斯酸性。这使得它们能够与配体形成高配位数(通常为 6~12)的配合物，并展现出多种多样的配位几何构型。这种结构上的灵活性和可调变性，为稀土配合物的功能设计提供了广阔空间。配体场理论和晶体场理论为理解配体如何影响中心金属离子 d 轨道能级分裂提供了理论基础，进而影响配合物的颜色、磁性以及配位场稳定化能。

1.3. 磁性特征

稀土配合物普遍具有顺磁性，尤其是 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等离子。与 3d 过渡金属配合物不同，镧系元素的 4f 电子受到良好屏蔽，其轨道角动量不易被配体场“猝灭”，因此其强磁矩需要同时考虑自旋和轨道贡献。这使得它们在磁共振成像(MRI)造影剂和分子磁性材料中具有应用潜力[7]。

综上所述，稀土功能配合物可通过配位结构设计实现性能调控，兼具高选择性与高稳定性，在痕量污染物检测、生物标志物识别、活体成像等场景展现不可替代的优势。近年来，随着配位化学、材料科学与分析技术交叉融合，稀土功能配合物的结构创新与传感应用快速发展，成为功能材料与分析化学的研究热点。

2. 稀土功能配合物的荧光传感机制与修饰技术

2.1. 核心传感机制

稀土功能配合物的荧光传感机制核心是“天线效应”，其本质是围绕配体-稀土离子的能量传递调控与目标物-配合物的相互作用，通过改变稀土离子的荧光信号(强度、波长、寿命等)实现传感。“天线效应”是能量传递的基础，是所有稀土配合物荧光传感的前提，配体(天线)通过“吸收光子→系间窜越至三重激发态→能量转移至稀土离子激发态→稀土离子特征荧光发射”的路径，高效敏化 Eu^{3+} (红橙光)、 Tb^{3+} (绿光)等稀土离子发光，解决稀土离子直接激发效率低的问题[8] (见图 1)。

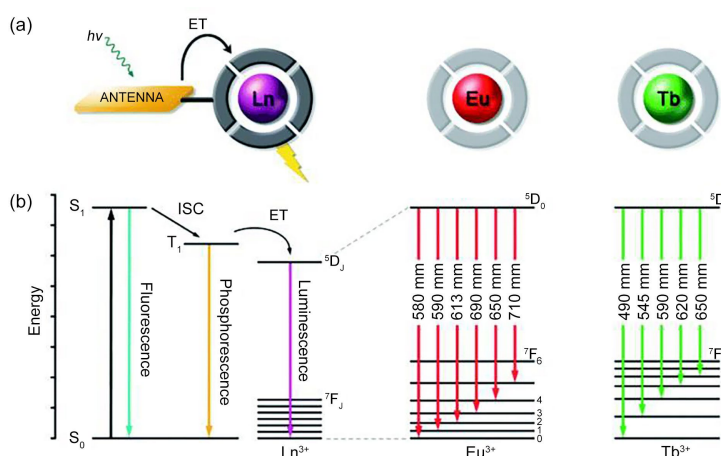


Figure 1. (a) Schematic illustration of the antenna effect; (b) simplified Jablonski diagram, common sensitization pathways for Ln^{3+} , and the f-f transitions of $Eu(III)$ and $Tb(III)$ complexes. S_0 = ground state; S_1 = first excited singlet state; T_1 = triplet state; ISC = intersystem crossing; ET = energy transfer

图 1. (a) 天线效应示意图; (b) 简化的 Jablonski 图、敏化 Ln^{3+} 的常见途径及 $Eu(III)$ 和 $Tb(III)$ 配合物的 f-f 跃迁。 S_0 = 基态, S_1 = 第一激发态, T_1 = 三线态, ISC = 系间窜越, ET = 能量转移

2.2. 传感机制

将其核心传感机制可分为以下几类。

2.2.1. 荧光猝灭或增强

荧光猝灭或增强是最常见的传感机制。当目标分析物与稀土配合物相互作用时，可能导致配合物的发光强度发生变化。这种变化可能源于分析物竞争性结合配体，从而影响能量从配体到稀土离子的转移。此外，分析物也可能通过诱导电子转移(Photoinduced Electron Transfer, PET)、荧光共振能量转移(Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET)或分子内电荷转移(Intramolecular Charge Transfer, ICT)等机制影响配合物的发光。例如，某些金属离子(如 Fe^{3+})的引入可能导致稀土配合物的荧光猝灭，而某些有机分子则可能引起荧光增强。2024年，Lin 等人通过溶剂热法合成了 20 金属 Zn(II)-Cd(II)-Eu(III) 纳米簇 1，该纳米簇对非甾体抗炎药美洛昔康(MLX)表现出荧光增强型传感响应(见图 2)，响应时间 ≤ 5 s，检测限低至 2.31×10^{-2} nM，传感行为符合方程 $I_{615\text{nm}} = 3060 \times [\text{MLX}] + 46,604$ ，可定量检测 MLX 分散片中的药物浓度；制成的试纸条能通过 UV 灯下红移变色实现 MLX 定性检测。该体系中 MLX 分子与配体发生相互作用，抑制 PET 过程并增强配体向 Eu^{3+} 的能量转移效率，从而提高特征发射强度，表现为荧光增强响应。其高选择性、高灵敏度及快速响应特性，为 MLX 的精准检测提供了新型材料[9]。

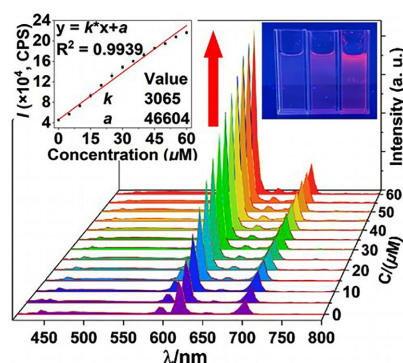


Figure 2. Luminescence enhancement of 1 (10 μM) caused by the addition of MLX in CH_3CN ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm). Inset: the linear relationship between emission intensities at 615 nm and MLX concentrations (left) and the color of 1 with the addition of 0, 30, and 60 μM MLX (from left to right) under a UV lamp (right)

图 2. (10 μM)在乙腈中添加 MLX 引起的发光增强($\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm)。插图：615 nm 处发射强度与 MLX 浓度的线性关系(左图)以及在紫外灯下添加 0、30 和 60 μM MLX 时 1 的颜色变化(从左至右)(右图)

2.2.2. 比率检测

为了提高检测的准确性和消除背景干扰，研究人员设计了双发射荧光探针。这类探针通常包含两个不同发光波长(或寿命)的信号，其中一个信号响应分析物浓度变化，而另一个信号作为稳定的内标。通过监测两个信号的比率，可以实现更精确的定量分析。例如，2020年，Liu 等人报道了一种核壳结构双发射水凝胶纳米颗粒 pH 探针的比率传感设计与应用。探针以 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 掺杂的 PS-co-PNIPAM 为内核，其红光发射(613 nm)稳定，作为比率传感的参考信号；壳层静电结合的 FITC 发出绿光(516 nm)，作为 pH 响应信号。在 5.8~7.4 生理 pH 范围内，FITC 绿光强度随 pH 线性变化，而 Eu 红光强度保持恒定，二者强度比(I_{516}/I_{613})与 pH 呈良好线性相关(分辨率 0.1)，实现精准比率传感。该体系中 FITC 发射受 pH 调控源于 ICT 效应，而 Eu^{3+} 发射保持稳定，二者信号解耦构建比率响应体系，实现环境变化对能量转移路径的间接调控。该比率传感体系抗光漂白、耐离子干扰且响应可逆，兼具低细胞毒性，成功通过细胞内荧光成像区分不同 pH 环境，为比率传感在生物医学检测中的应用提供了高效平台[10] (见图 3)。

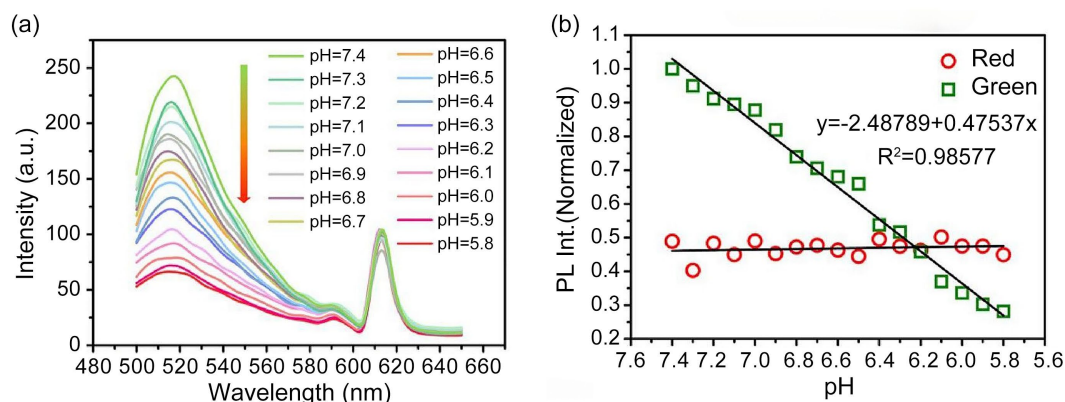


Figure 3. (a) Normalized PL spectra of red/green dual-emission S₂ polymeric hydrogel nanoparticles at different pH values with interval of 0.1 ($\lambda_{\text{ex}} = 415 \text{ nm}$); (b) Plot of the normalized linear graph of S₂ fluorescent intensity at 516 nm and 613 nm versus pH from (a)

图 3. (a) 不同 pH 值下红绿双发射 S₂ 聚合物水凝胶纳米颗粒的归一化 PL 光谱, 间隔为 0.1 ($\lambda_{\text{ex}} = 415 \text{ nm}$); (b) (a) 中 516 nm 和 613 nm 处 S₂ 荧光强度与 pH 的归一化线性图

2.2.3. 时间分辨发光

利用稀土配合物的长发光寿命特性, 时间分辨荧光检测技术通过在激发脉冲结束后延迟一段时间再进行信号采集, 有效地排除了短寿命的背景荧光和散射光, 从而显著提高了检测灵敏度和信噪比。2024 年, Wang 等人研究通过溶胀法制备了负载稀土配合物 $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{TOPO})_2$ 的时间分辨荧光纳米球 (TRFNs), 优化后其粒径约 200 nm、分散性良好且荧光强度优于商用产品; 基于该 TRFNs 构建双抗体夹心法免疫层析试纸条, 对铁蛋白 (FER) 的检测线性范围为 6~1000 ng/mL, 检测限低至 3.5 ng/mL, 批内/批间 CV 值分别低于 10%/15%, 回收率为 97.52%~105.30%, 37°C 下稳定存放 30 天, 临床血清样本检测结果与商用化学发光法相关性优异 ($R^2 = 0.9914$), 为铁蛋白的快速精准检测提供了可靠工具[11] (见图 4)。

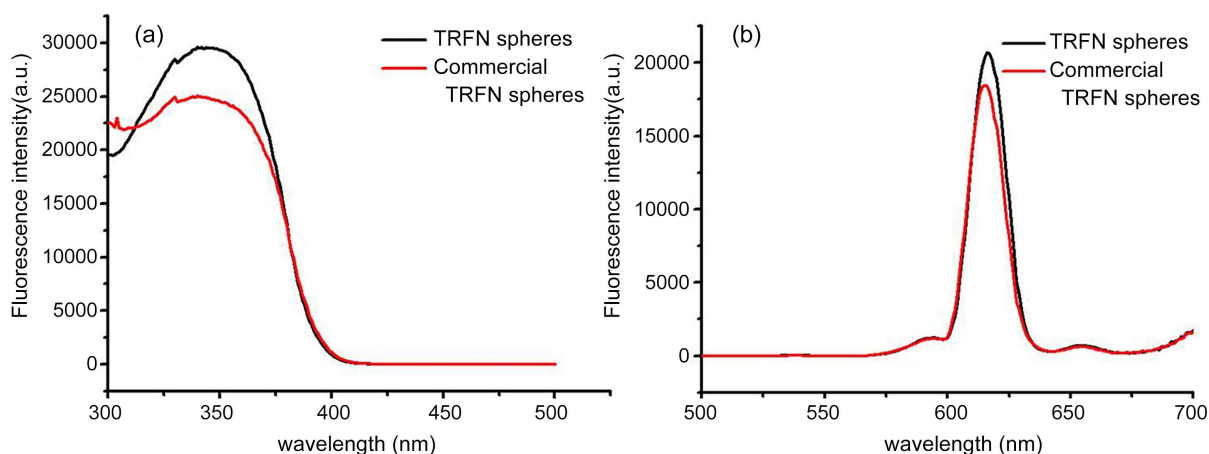


Figure 4. (a) Excitation and (b) emission spectra of 0.1 mg/mL time-resolved fluorescent nanospheres at 25°C in H₂O

图 4. (a) 0.1 mg/mL 时间分辨荧光纳米球在 25°C 水中的激发光谱和 (b) 发射光谱

2.2.4. 颜色可调性

通过将不同稀土离子 (如 Eu^{3+} 和 Tb^{3+}) 结合在同一体系中, 可以实现多色发光和可调的发射颜色。这种特性使得稀土配合物能够用于多通道检测或可视化传感。例如, 本研究通过共沉淀法合成了以 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 为中心离子、1,4-苯二甲酸 (H_2BDC) 为配体合成的金属有机框架材料 $\text{Eu-Tb}(\text{BDC})$, 该探针具荧光颜色

可调特性,通过调节 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的掺杂比例,获得稳定的晶体结构和可调的荧光颜色,对诺氟沙星(NFX)等氟喹诺酮类抗生素表现出 $10^{-6}\sim 10^{-2}$ M 浓度范围的荧光“关-开”连续响应,低浓度($10^{-6}\sim 10^{-3}$ M)下因内滤效应(IFE)荧光淬灭,高浓度($10^{-3}\sim 10^{-2}$ M)下因天线效应(AE)荧光恢复,检测限低至 $0.011\ \mu\text{M}$,响应时间仅 10 s,可通过荧光颜色差异区分诺氟沙星与环丙沙星等其他抗生素,且在人工尿液中稳定性优异、抗干扰能力强,为复杂基质中氟喹诺酮类抗生素的精准检测提供了新型工具[12](见图 5)。

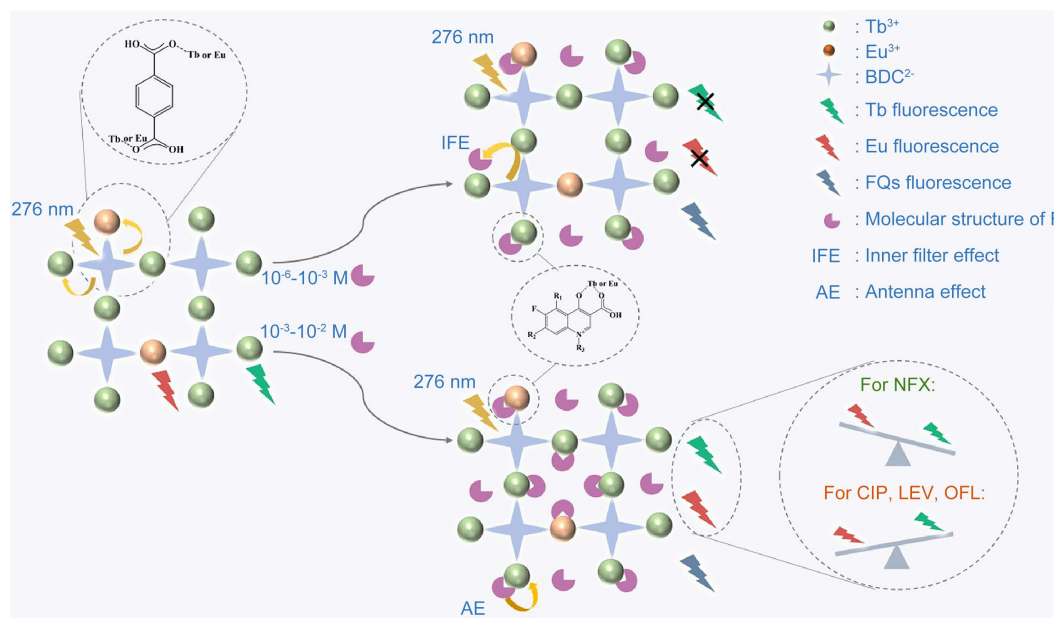


Figure 5. Schematic diagram of the mechanism of $\text{Eu}_{0.15}\text{Tb}_{2.85}(\text{BDC})_{3.0}$ for sensing fluoroquinolone antibiotics
图 5. $\text{Eu}_{0.15}\text{Tb}_{2.85}(\text{BDC})_{3.0}$ 传感氟喹诺酮类抗生素作用机制示意图

2.3. 修饰技术

为了优化稀土配合物的传感性能,多种修饰技术被广泛应用。

2.3.1. 配体设计

精心选择和设计有机配体是实现高效“天线效应”和优化能量转移的关键。配体应具备高摩尔吸光系数、合适的激发态能量水平以及与稀土离子的强配位能力。 β -二酮类配体因其优异的能量匹配和螯合能力而被广泛使用。含氮或氧原子的多齿配体如 1,10-菲咯啉也常作为辅助配体,通过提供额外的配位点和增强刚性来提高配合物的发光效率和稳定性。2011 年, Jiu 等人通过主配体的共轭/刚性结构设计、第二配体的协同选型,成功构建了高性能 $\text{Tb}(\text{III})$ 配合物,证实配体的结构特性与配位协同作用是调控稀土配合物发光性能的关键,为新型稀土发光材料的配体设计提供了“主配体敏化 + 第二配体增效”的有效思路[13]。

2.3.2. 纳米限域

将稀土配合物引入到纳米材料(如金属有机框架 MOFs、聚合物纳米球、二氧化硅杂化物)中,可以显著提高其在水溶液中的稳定性和分散性,增加比表面积,并可能通过纳米限域效应调控其荧光性。2023 年, Meng 等人本文围绕稀土功能配合物(以 Ln-MOFs 为核心载体)与纳米限域效应的协同作用展开,核心阐述纳米尺度空间约束对稀土配合物催化性能的调控机制,及其在光/电催化领域的应用。纳米限域效应通过空间约束、反应物富集、电荷转移优化,显著强化了稀土功能配合物的催化活性、选择性与稳定

性, 使其成为清洁能源转化(HER, OER, CO₂RR)与环境治理(污染物降解)的高性能平台[14]。两者的协同设计为稀土配合物的催化功能拓展提供了核心思路, 未来需通过精准的纳米结构调控与多功能整合, 解决稳定性与规模化应用瓶颈, 推动其在能源与环境领域的实际应用。

2.3.3. 表面功能化

在稀土配合物或其纳米复合材料的表面引入特异性识别基团, 以增强对目标分析物的选择性和亲和力。例如, 硼酸基团因其与 1,2-或 1,3-二醇的可逆结合能力, 已被用于构建荧光传感器。

2.3.4. 异金属掺杂

通过在稀土配合物中掺杂其他稀土离子(如 Gd³⁺、Y³⁺)或碱土金属离子(如 Ca²⁺), 可以调控发光颜色、增强发光效率或引入新的传感功能。例如, 2026 年, Zhu 等人通过构建异金属掺杂(稀土离子 + Cu⁺)的同构 MOFs 发现, 同构双金属 MOFs 中稀土中心的选择(如 La³⁺或 Eu³⁺)可以决定配合物不同的荧光行为, 实现荧光开关功能[15]。稀土功能配合物的电子结构(4f 轨道填充状态)是荧光行为与传感性能的决定性因素, 实现“单原子取代→功能反转”; 证实稀土离子可作为“功能开关”, 调控 MOFs 从配体中心发射到电荷转移发射的机制转变, 进而实现对同一分析物(NOR)的增强/淬灭双模式响应; 为异金属掺杂稀土功能配合物的设计提供新范式, 推动可编程荧光传感材料在环境监测、药物质控等领域的应用。

3. 稀土功能配合物在荧光传感方面的应用

稀土功能配合物已被广泛应用于环境监测、食品安全、药物分析以及生物医学成像等多个关键领域。

3.1. 金属离子检测

重金属离子污染危害显著, 传统检测方法难以满足痕量、现场、高灵敏检测需求。稀土功能配合物凭借特征锐发射、长荧光寿命、高选择性可与设计性, 可有效克服背景干扰, 实现对金属离子的精准识别与快速传感, 具备重要研究与应用必要性。2024 年, Hou 等人研究制备的四种 Ca(II)-Ln(III)双金属配合物对 Fe³⁺展现专属荧光淬灭效应, 抗干扰能力优异, 在 10⁻³~10⁻⁴ M 浓度范围荧光强度随 Fe³⁺浓度线性下降, K_{sv} 达 10⁴~10⁵ 级别, 配合物 3 性能最优, 淬灭源于阳离子交换, 是水溶液中检测 Fe³⁺的潜在荧光传感器, 在该体系中, Fe³⁺通过与配体竞争配位或发生离子交换, 破坏能量传递路径, 同时其强吸收引发动态猝灭及 IFE 效应, 导致荧光显著降低[16] (见图 6)。

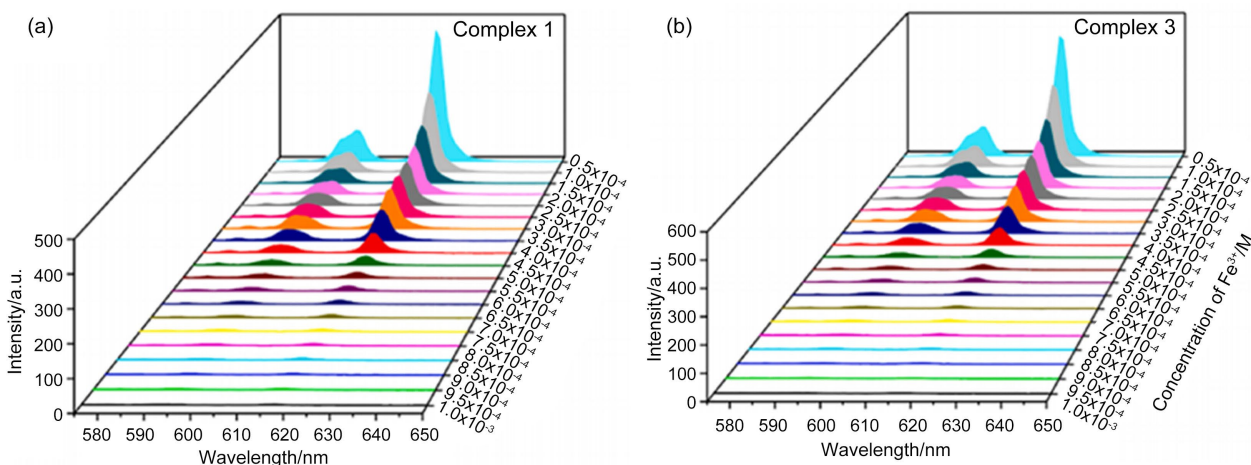


Figure 6. Emission spectra of complexes 1 (a) and 3 (b) when Fe(III) concentration is 10⁻³~10⁻⁴ M

图 6. 当 Fe(III)浓度为 10⁻³~10⁻⁴ M 时, 复合物 1 (a)和 3 (b)的发射光谱

3.2. 阴离子检测

阴离子易造成环境污染、影响生物代谢，痕量精准检测是环境与生物安全的刚需。传统检测方法操作繁琐、难以现场快速分析，且复杂基质中抗干扰性差。稀土功能配合物依托特征锐发射、长荧光寿命及可设计的配位结构，能实现阴离子的高选择性、高灵敏度传感，是该领域不可或缺的关键技术。2020年，Luan 等人研究选取荧光性能最优的 $[\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 开展阴离子检测，该Eu(III)配合物对 F^- 具有特异性识别能力，对 Cl^- 、 Br^- 等其他阴离子无明显响应，其对 F^- 的检测响应限为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。该检测体系中， F^- 与 Eu^{3+} 或配体发生强相互作用，破坏配合物结构并阻断天线效应中的能量传递路径，导致特征发射淬灭，是 F^- 检测的潜在材料[17] (见图7)。

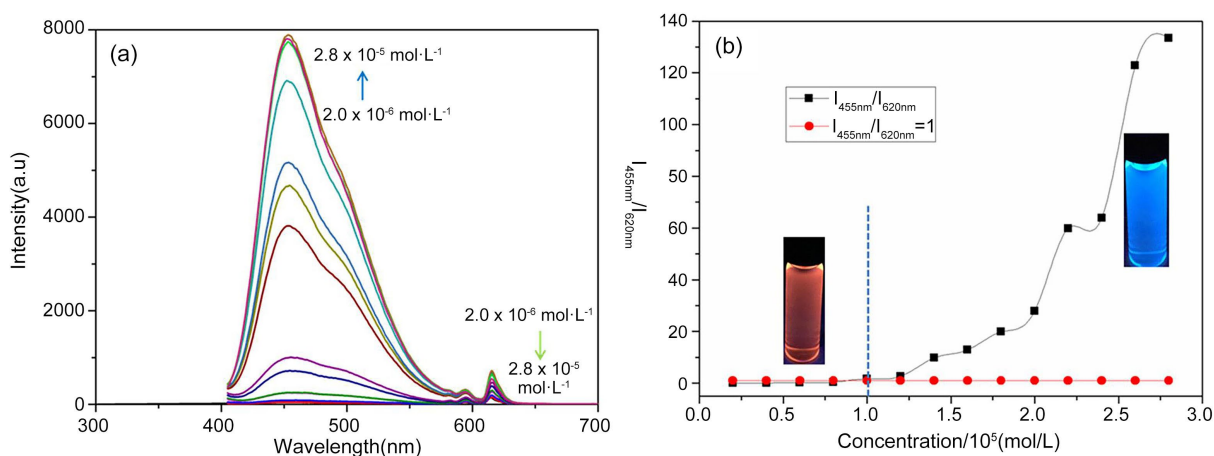


Figure 7. (a) Fluorescence spectra of complex solution at different concentrations of F^- (b) The curve of the ratio of $I_{455\text{nm}}/I_{620\text{nm}}$ with the concentration of F^-

图 7. (a) 不同浓度 F^- 复合溶液的荧光光谱 (b) $I_{455\text{nm}}/I_{620\text{nm}}$ 比值随 F^- 浓度变化的曲线

3.3. 有机污染物检测

有机污染物具有生物富集性、高毒性与难降解性，水体、土壤及食品中的痕量有机污染物便会造成严重生态与健康危害，实现其快速精准检测是环境监测的重要任务。稀土功能配合物凭借其独特的4f电子层结构，具有斯托克斯位移大、荧光寿命长及量子效率高等优势。其通过“天线效应”将化学信号转换为光学信号，实现了对有机污染物的超灵敏、高选择性检测。这解决了传统检测方法操作复杂、灵敏度不足的难题，为环境污染监控提供了快速、可靠的技术支撑。2025年，Feng 等人构建Cd(II)-Eu(III)高核纳米簇传感器，实现对诺氟沙星抗生素的荧光检测，该传感器对其高灵敏、高选择性，检测限低且响应快速，可定量检测乙腈、胎牛血清及实际药物中的诺氟沙星，还制备了专用试纸与1@SA膜，结合智能手机可实现可视化、实时的现场检测。该体系中，诺氟沙星通过吸收激发光引发IFE，同时在高浓度下参与能量转移过程，调控配体至 Eu^{3+} 的敏化效率，实现荧光响应变化[18]。

3.4. 细胞成像

稀土功能配合物在细胞成像领域的应用具有不可替代的必要性，其核心优势源于独特的光物理性质。首先，它们拥有超长的荧光寿命(微秒至毫秒级)，结合时间分辨荧光成像技术，可彻底消除细胞短暂的自发荧光背景，实现极高的信噪比和检测灵敏度，这是传统有机染料无法企及的。其次，其具有大的斯托克斯位移，有效避免了荧光光谱重叠和自淬灭，确保了信号的稳定性。更重要的是，部分稀土离子(如 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+})可发射近红外光，该波段位于生物组织的光学窗口，极大增强了光对组织的穿透深度，并减少

了对活细胞的光损伤,适用于深层组织乃至活体的高分辨率动态成像。此外,其丰富的配位化学特性便于通过分子设计,构建对特定微环境(如 pH 值、离子浓度)或生物标志物响应的智能探针,为研究亚细胞结构的动态过程和疾病早期诊断提供了关键工具。因此,稀土功能配合物是突破传统成像局限、实现精准可视化研究的必然选择。2024 年, Yu 等人合成的 Eu_9Zn_8 稀土纳米簇凭借 2.92 nm 的低尺寸、低细胞毒性(七种细胞存活率 > 75%)与高水溶液稳定性(zeta 电位 22.3 mV),可被 HeLa、MDA-MB-231、HepG2 等多种细胞高效摄取。配体吸收能量后通过天线效应敏化 Eu^{3+} 发光,纳米结构限制非辐射跃迁,同时细胞微环境对能级匹配产生调制,实现稳定成像信号。该纳米簇兼具优异光稳定性与细胞相容性,为癌症早期诊断提供了特异性强、成像清晰的新型纳米平台,拓展了稀土配合物在生物成像领域的应用[19](见图 8)。

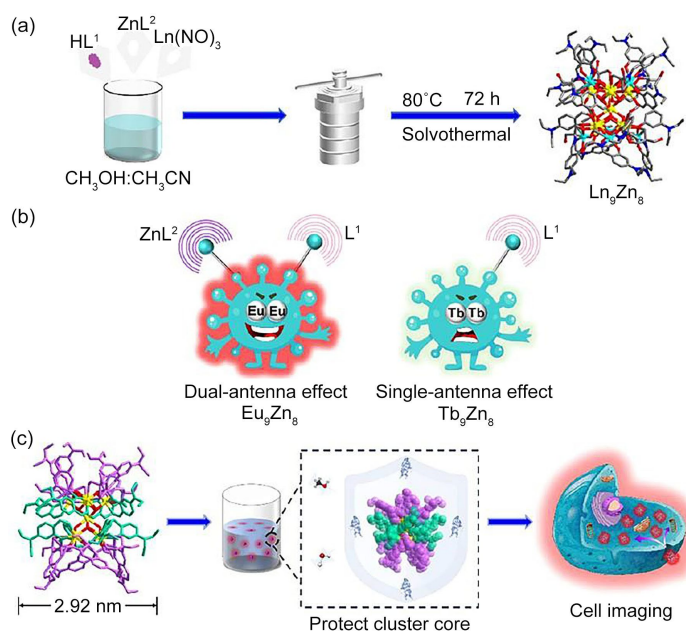


Figure 8. (a) Schematic Diagram of the Synthesis of Clusters Ln_9Zn_8 ; (b) Schematic Diagram of the Comparison of the Luminescence Properties of Clusters Eu_9Zn_8 and Tb_9Zn_8 Promoted by the Antenna Effect; and (c) Schematic Diagram of the Ligand Protection Strategy to Construct Lanthanide Nanoclusters with High Stability in Aqueous Solution and Their Application in Cell Imaging

图 8. (a) Ln_9Zn_8 团簇合成示意图; (b) 由天线效应促进的 Eu_9Zn_8 与 Tb_9Zn_8 团簇发光性能对比示意图; (c) 构建水溶液中高稳定性镧系纳米团簇的配体保护策略示意图及其在细胞成像中的应用

3.5. 荧光 - 磁性双模式探针

稀土配合物具有独特的磁学性质(尤其是 Gd^{3+} 的顺磁性),但传统研究多集中于单一荧光信号输出。近年来,融合磁性 with 荧光信号双模式探针(Fluorescence/MRI dual-modal probes)逐渐成为研究热点。例如, $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺体系是一类典型代表: Eu^{3+} 提供特征红色发射用于荧光检测; Gd^{3+} 因其 7 个未成对电子,具有优异的纵向弛豫能力(T_1 对比增强),用于 MRI 成像。2024 年, Yu 等构建的 Eu_9Zn_8 纳米簇体系,通过引入顺磁金属中心实现多功能集成,在保持高荧光量子效率的同时,展现出潜在的磁响应能力,可用于细胞成像与诊断一体化平台。此外,已有研究表明,将 Gd^{3+} 嵌入 Ln-MOFs 或纳米复合材料中,可实现荧光成像与 MRI 的协同增强,提高检测的准确性与空间分辨能力。该类体系本质上是通过空间分离或能级解耦策略避免磁性中心对发光中心的猝灭作用,使荧光信号与磁信号能够独立或协同响应。

尽管近年来稀土功能配合物在荧光传感领域取得了大量进展,但现有研究多以单一体系性能展示为

主，缺乏系统性的横向比较与批判性分析，导致不同设计策略之间的优劣难以直观评估。从材料体系来看，有机小分子稀土配合物通常依赖 PET 或 ICT 机制实现荧光响应，具有机理清晰、响应快速等优点，但其在复杂体系中的稳定性与抗干扰能力相对有限；相比之下，Ln-MOFs 材料凭借高比表面积和可调孔道结构，在提高灵敏度方面表现突出，但普遍存在水稳定性不足及结构易坍塌的问题，限制了其在实际环境中的应用；进一步地，基于纳米限域效应构建的稀土纳米复合材料，往往通过 FRET、PET 等多机制耦合显著降低检测限并缩短响应时间，但其合成过程复杂、重复性较差，也对实际推广构成挑战。

从发光机制角度分析，不同体系虽在宏观上表现为荧光增强或猝灭，但其本质可归结为对“天线效应”的调控：如小分子体系中 PET 过程的开启或抑制、MOFs 体系中内滤效应(IFE)及能量转移路径阻断、以及纳米体系中多通道能量传递的协同作用。这表明，当前研究虽在性能上不断突破，但在机制统一性与设计规律提炼方面仍显不足。

因此，未来研究应更加注重在统一评价条件下对不同体系进行对比分析，从“灵敏度提升”转向“性能-结构-机制之间内在关联”的系统研究，以建立具有指导意义的设计原则。这种从经验驱动向机制驱动的转变，对于推动稀土荧光传感材料由实验室研究走向实际应用具有关键意义。

4. 总结与展望

综上所述，稀土功能配合物在荧光传感领域虽已展现出高灵敏度与优异选择性，但结合前文分析，其发展仍受多方面瓶颈制约。首先，部分高性能体系(如 Ln-MOFs 及纳米复合材料)在水相中的结构稳定性不足，限制了其在环境与生物体系中的实际应用。因此，未来需通过表面功能化、核壳结构构建及疏水保护等策略提升其水稳定性与环境适应性。其次，目前多数研究仍停留在荧光增强或猝灭的现象描述层面，对 PET、FRET 及内滤效应等具体机制缺乏系统阐释，不利于材料的理性设计。未来应结合理论计算与时间分辨光谱技术，建立基于能级匹配的机制导向设计体系。

此外，高灵敏度往往依赖复杂结构(如高核纳米簇或多组分复合材料)，虽可显著降低检测限，但也带来合成复杂、重复性差等问题，制约其规模化应用。因此，发展结构简洁且性能稳定的传感体系具有重要意义。在检测模式方面，传统单一荧光信号易受背景干扰，亟需向多模式传感发展。例如，引入 Gd^{3+} 等顺磁离子构建荧光-磁性双模式探针，可实现信号交叉验证，提高检测准确性与可靠性。最后，在生物应用领域，尽管稀土配合物已在细胞成像中展现潜力，但其长期生物相容性与体内代谢机制仍需深入研究。

未来研究应从机制清晰化、结构简约化及功能集成化三个方向协同推进，推动稀土功能配合物由“高性能材料”向“可应用传感平台”转变，在环境监测、食品安全及临床诊断等领域实现更广泛的实际应用。

参考文献

- [1] Saraci, F., Quezada-Novoa, V., Donnarumma, P.R. and Howarth, A.J. (2020) Rare-Earth Metal-Organic Frameworks: From Structure to Applications. *Chemical Society Reviews*, **49**, 7949-7977. <https://doi.org/10.1039/d0cs00292e>
- [2] Schwarz, N., Bruder, F., Bayer, V., Moreno-Pineda, E., Gillhuber, S., Sun, X., *et al.* (2025) Rare Earth Stibolyl and Bismolyl Sandwich Complexes. *Nature Communications*, **16**, Article No. 983. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-55474-6>
- [3] Wang, W., Cheng, R., Wu, Z. and Cui, J. (2023) Bifunctional Lanthanide-Based Coordination Polymers: Conversion of CO_2 and Highly Selective Luminescence Sensing for Acetylacetone. *Inorganic Chemistry*, **62**, 14902-14911. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01626>
- [4] Yang, D., Li, H. and Li, H. (2024) Recent Advances in the Luminescent Polymers Containing Lanthanide Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **514**, Article ID: 215875. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215875>
- [5] Xue, D., Sun, C. and Chen, X. (2017) Hybridized Valence Electrons of $4f^0-145d^0-16s^2$: The Chemical Bonding Nature of

- Rare Earth Elements. *Journal of Rare Earths*, **35**, 837-843. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(17\)60984-0](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(17)60984-0)
- [6] Wu, D., Kempe, D., Zhou, Y., Deng, L., Shao, D., Wei, X., *et al.* (2017) Three-Dimensional Fe^{II}-[Mo^{III}(Cn)₇]⁴⁻ Magnets with Ordering Below 65 K and Distinct Topologies Induced by Cation Identity. *Inorganic Chemistry*, **56**, 7182-7189. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00830>
- [7] Freeman, A.J. and Watson, R.E. (1962) Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, **127**, 2058-2075. <https://doi.org/10.1103/physrev.127.2058>
- [8] 翟小永. 新型镧系-金属有机框架的设计构筑及其在荧光传感中的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2023.
- [9] Lin, J., Yang, X., Chen, Y., Yang, K. and Schipper, D. (2024) A 20-Metal Zn(II)-Cd(II)-Eu(III) Nanocluster with Qualitative and Quantitative Luminescence Detection of Meloxicam (an Anti-Inflammatory Drug). *Inorganic Chemistry*, **63**, 7613-7618. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04080>
- [10] Liu, H., Zhang, Y., Zhao, Y., Zhao, Y., Yang, X., Han, L., *et al.* (2020) Dual-Emission Hydrogel Nanoparticles with Linear and Reversible Luminescence-Response to Ph for Intracellular Fluorescent Probes. *Talanta*, **211**, Article ID: 120755. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120755>
- [11] Wang, D., Zhai, W., Jing, W., Zhang, S., Gong, Z., Zhang, L., *et al.* (2025) Preparation and Application of Time-Resolved Fluorescent Nanospheres (TRFNs) for Immunochromatography of Ferritin. *Analytical Letters*, **58**, 1037-1050. <https://doi.org/10.1080/00032719.2024.2349793>
- [12] Donghan, W., Han, K., Xinrui, W. and Wei, Z. (2024) Fluorescence Turn Off-On Continuous Response of Dual Lanthanide Metal Organic Frameworks for Selective Detecting Fluoroquinolone Antibiotics. *Journal of Solid State Chemistry*, **333**, Article ID: 124635. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124635>
- [13] Jiu, H., Liu, G., Zhang, Z., Fu, Y., Chen, J., Fan, T., *et al.* (2011) Fluorescence Enhancement of Tb(III) Complex with a New β -Diketone Ligand by 1,10-phenanthroline. *Journal of Rare Earths*, **29**, 741-745. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(10\)60534-0](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(10)60534-0)
- [14] Meng, S., Li, G., Wang, P., He, M., Sun, X. and Li, Z. (2023) Rare Earth-Based MOFs for Photo/Electrocatalysis. *Materials Chemistry Frontiers*, **7**, 806-827. <https://doi.org/10.1039/d2qm01201d>
- [15] Zhu, J., Guo, Y., Dai, Y. and Tang, E. (2026) Mastering Fluorescence through a Rare-Earth Ion Functional Switch in Isostructural Bimetallic MOFs. *Inorganic Chemistry*, **65**, 3199-3203. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c05719>
- [16] Hou, J., Huang, W., Lin, J., Ruan, Z., Liu, S., Chen, Y., *et al.* (2024) Four Ca(II)-Ln(III) Bimetallic Luminescent Coordination Polymers for Sensing Fe(III) Ions. *Journal of Molecular Structure*, **1306**, Article ID: 137866. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137866>
- [17] Luan, F., Xiao, G., Zhang, Y., Li, S., Hu, Z., Du, H., *et al.* (2020) Synthesis, Fluorescence Properties and F⁻ Detection Performance of Eu(III) Complexes Based on the Novel Coumarin Schiff Base Derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, **320**, Article ID: 114439. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114439>
- [18] Feng, L., Schipper, D. and Yang, X. (2025) Visual and Real-Time Luminescence Detection of Norfloxacin Based on a High-Nuclearity Cd(II)-Eu(III) Nanomolecular Sensor through Functionalized Sodium Alginate Film and Smartphone Scanning. *Inorganic Chemistry*, **64**, 12975-12980. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c00918>
- [19] Yu, B., Zhu, Z., Qin, W., Wang, H., Li, Y., Liang, F., *et al.* (2024) Enhancement of Luminescence, Multiple-Sensing, and Differentiated Live-Cell-Imaging Properties of High-Nuclear Lanthanide Nanoclusters via the Zn(II)-Chelate-Controlled Dual Antenna Effect. *ACS Materials Letters*, **6**, 3312-3326. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.4c00871>