

基于配位聚合物的合成后修饰策略： 从结构设计到性能调控

杨依依

兰州交通大学化学化工学院，甘肃 兰州

收稿日期：2026年2月10日；录用日期：2026年3月2日；发布日期：2026年3月17日

摘要

合成后修饰策略为克服传统一锅法在平衡配位聚合物稳定性与引入特定功能之间的矛盾提供了有效途径。该策略通过分步方式，将稀土离子(Ln^{3+})定向引入预先构建的、结构稳定的配位聚合物的孔道或特定位点，从而实现对材料发光性能的精准调控。本综述指出，成功的合成后修饰取决于配位聚合物结构的合理设计：贯通且表面化学适宜的孔道为 Ln^{3+} 提供传质通道；配位不饱和位点确保其稳定结合；而配体三重态能级与 Ln^{3+} 激发态的匹配则确保高效的能量传递。基于此，体系中配体的宽带发射与 Ln^{3+} 的特征发射天然共存，构成了理想的双发射体系，为构建自校准比率荧光传感平台奠定了光物理基础。分析物可通过竞争配位、能量转移等相互作用，特异性调控某一发光通道的强度，进而引起发光强度比的规律变化，以此实现对抗生素、金属离子及生物小分子的高灵敏、高选择性检测。该策略不仅拓宽了比率传感在环境与生物分析中的应用范围，也为开发温度、pH等物理性质传感材料提供了新思路。今后的研究应聚焦于 Ln^{3+} 局部化学环境与能量传递路径的原位表征、高稳定性配合物材料的设计以及制备便携式检测设备，以推动其在实际检测中的应用。

关键词

合成后修饰，稀土离子，比率荧光传感

Post-Synthetic Modification Strategies Based on Coordination Polymers: From Structural Design to Property Modulation

Yiyi Yang

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

Received: February 10, 2026; accepted: March 2, 2026; published: March 17, 2026

Abstract

The post-synthetic modification (PSM) strategy offers an effective approach to overcoming the inherent compromise between structural stability and specific functionality in traditional one-pot synthesis of coordination polymers. This stepwise method involves the directional introduction of lanthanide ions (Ln^{3+}) into the pores or specific sites of pre-constructed, structurally stable coordination polymers (CPs), enabling precise control over the luminescence properties of the material. This review emphasizes that successful functionalization is fundamentally rooted in the rational design of the host framework: interconnected pores with suitable surface chemistry provide mass transport channels for Ln^{3+} ; coordinatively unsaturated sites ensure stable anchoring; and a matched energy level between the ligand triplet state and the Ln^{3+} excited state supports efficient energy transfer via the “antenna effect.” Consequently, the broad ligand-based emission and the characteristic sharp emission of Ln^{3+} coexist naturally within the system, forming an ideal dual-emission system that lays the photophysical foundation for constructing self-calibrating ratiometric fluorescent sensing platforms. Analytes can selectively modulate the intensity of one emission channel through interactions such as competitive coordination or energy transfer, leading to predictable changes in the emission intensity ratio. This enables highly sensitive and selective detection of antibiotics, metal ions, and small biomolecules. This strategy not only broadens the application scope of ratiometric fluorescent sensing in environmental and biological analysis but also provides new avenues for developing sensing materials for physical parameters such as temperature and pH. Future research should focus on in situ characterization of the local chemical environment surrounding Ln^{3+} ions and their associated energy transfer pathways, as well as the design of highly stable host materials and the development of portable detection devices, to advance practical applications in real-world sensing.

Keywords

Post-Synthetic Modification, Lanthanide Ions, Ratiometric Fluorescent Sensing

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

1.1. 配位聚合物的基本特征及功能化需求

配位聚合物(coordination polymers, CPs)是由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键自组装形成的周期性网络结构材料[1]。其核心特征在于组分的可调性与结构的可设计性：通过精确选择金属中心和有机配体，能够对材料的拓扑网络、孔道尺寸与表面化学进行理性调控，从而在气体吸附与分离、多相催化及化学传感等领域展现出广阔的应用前景[2] [3]。在实际研究中，大多数配位聚合物的制备都依赖一步“一锅法”溶剂热合成，该过程将骨架构筑与功能结合于同一反应体系，存在一定局限性。一方面，晶体结构的形成过程受热力学或动力学因素影响，一旦形成，后续可调控空间有限；另一方面，诸多具有优异性能的功能单元(如对水、热敏感的稀土发光中心或特定催化位点)无法在苛刻的合成条件下稳定存在或有效掺入。因此，发展一种能够在保持框架完整性的前提下，对材料功能进行精准、灵活修饰的策略，成为拓展配位聚合物性能边界的关键科学问题。

1.2. 合成后修饰方法的发展及其研究意义

合成后修饰(Post-synthetic modification, PSM)为解决上述局限提供了有效策略。其中,将稀土离子(如 Eu^{3+} 、 Tb^{3+})引入预先构筑的具有稳定结构的配位聚合物骨架中,已成为一种颇具代表性的功能化路径。该策略的核心优势在于,可优先选用合成条件温和、框架稳定性高的过渡金属或主族金属(如 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zr^{4+})配合物作为前驱体,构建结构明确的传感平台;随后通过离子交换、配位或吸附等温和的后修饰过程,将发光稀土离子定向引入其孔道或特定位点。这有效避免了直接以稀土离子为节点合成时常见的晶体生长控制难、结构稳定性差等问题,为稀土功能的引入与高效发挥奠定了坚实的结构基础[4]。

稀土离子因其尖锐的特征发射、长荧光寿命及斯托克斯位移大的特征,成为构筑发光材料的理想中心。通过合成后修饰将其引入前驱体骨架后,可借助“天线效应”实现高效发光:有机配体吸收激发光,经系间窜越后将能量传递至稀土离子,激发其特征荧光。值得注意的是,在该类体系中,配体的宽带发射与稀土离子的发射常可共存,自然形成一个双发射中心,这为构建具备自校准能力、抗干扰性强的比率型荧光传感体系创造了有利条件[5]。

然而,合成后修饰策略并非总能顺利实现功能化,孔道的空间位阻效应、官能团的表面密度以及性能优化与结构完整性的内在权衡是决定修饰效率的关键制约因素。当修饰的分子尺寸超过孔道大小时,反应仅局限于外表面,难以实现体相均匀修饰;例如 ZIF-UC-6 体系中, octyl isocyanate 分子($\sim 13 \text{ \AA}$)因大于孔径($< 6 \text{ \AA}$)无法进入孔道,导致整体修饰率不足 2% [6]。此外,活性官能团的密度直接影响修饰程度,该体系中胺基官能化配体仅占 9%,即使反应发生,功能化程度仍极为有限。即便修饰成功,性能指标的提升也可能以牺牲其他结构优势为代价;如 UiO-66-(OH)_2 经 APTES 共价接枝后, CO_2 吸附量提升 54%,但比表面积因孔道占据下降 49% [7]。因此,综合分析合成后修饰的各种案例,对于全面理解结构-性能关系、指导合理设计高性能功能材料具有重要意义。

1.3. 本文的研究思路与内容安排

应当强调,基于后合成修饰(PSM)的稀土功能化并非简单的物理掺杂,而是通过理性设计前驱体骨架结构并定向引入稀土离子,从而系统调控材料结构与性能的精确过程。相比于已被深入研究的有机配体共价修饰,基于金属节点交换或离子锚定的 PSM 策略——尤其是面向稀土离子定向引入及其发光行为调控的研究——尚缺乏系统的梳理。

为此,本文以“框架理性设计-稀土后修饰-发光机制调控-比率传感应用”为主线,系统综述该领域的研究进展。重点聚焦于以下三个层面:

- (1) 稀土离子后修饰所依赖的结构基础与实现途径;
- (2) 合成后修饰体系的发光调控机制与比率传感应用;
- (3) 比率型传感性能的结构与功能关系及其未来发展前景。

通过系统阐释“结构设计-后修饰-功能输出”之间的内在联系与作用规律,本文旨在为基于稀土后修饰策略构建高性能发光传感材料提供清晰的设计思路与理论参考。

2. 稀土离子后修饰的结构基础与实现途径

2.1. 合成后修饰策略与直接合成法的比较及 Ln^{3+} 稳定性问题

与直接一锅法相比,后合成修饰通过在既有骨架中引入 Ln^{3+} ,能够在不破坏框架结构的前提下调控孔道环境与功能位点,具有更高的结构可设计性与适用性[8]。PSM 尤其适用于难以直接合成的异金属体系或非发光 MOF 的功能化,可赋予材料新的发光或传感性能[9]。然而,与直接合成的配合物 Ln-MOF 相

比, PSM 产物中 Ln^{3+} 常以客体或弱配位形式存在, 可能导致发光效率较低或稳定性不足。相反, 一锅法可形成均匀分布的 Ln-O 配位网络, 通常具有更高量子效率和长期化学稳定性, 但合成条件苛刻、结构调控难度较大。

不同后修饰方式对 Ln^{3+} 浸出行为影响显著。简单物理浸渍或离子交换主要依赖静电作用或孔径大小, Ln^{3+} 在水或极性介质中易发生解吸[10][11]; 而通过多齿配体、功能化基团或缺陷位点实现的化学键合锚定, 可显著提高配位强度与抗浸出能力。例如, 在功能化 UiO 类 MOF 中, 引入羧基或含氮配位基可增强 Ln^{3+} 结合稳定性并改善水相发光性能[12][13]。此外, 辅助配体构筑的协同配位环境还能抑制非辐射弛豫并提高发光效率[14]。

总体而言, 合成后修饰策略在结构可调性与功能拓展方面具有明显优势, 而直接合成法更适用于获得高稳定性、高发光效率的配位聚合物前驱主体框架。

2.2. Ln^{3+} 后修饰所依赖的前驱结构基础

为实现 Ln^{3+} 的有效引入与功能化, 前驱配位聚合物结构需具备以下关键结构特征。

2.2.1. 孔道与空腔的可及性

贯通且尺寸适宜的孔道为 Ln^{3+} 在溶液相中的扩散与传输提供了必要的物理通道, 而孔径大小与 Ln^{3+} 离子本身的尺寸匹配程度则决定了这种通道的开放性与传输效率。在溶液中 Ln^{3+} 通常以多配位水合离子存在, 其有效水合直径通常在 0.8~1.2 nm 范围内。孔径大小与 Ln^{3+} 离子(包括其部分水合层)的尺寸匹配程度是影响其进入和分布行为的关键因素。例如 Sonowal 等人的研究中, Eu^{3+} 功能化后的氨基修饰 UiO-66(Zr)MOF 的孔宽被测定为约 1.4 nm, 并在后修饰过程中保持了这种可进入的微孔结构。这种孔径尺寸接近 Ln^{3+} 水合离子有效尺寸, 使得 Eu^{3+} 离子能够被成功引入并在孔道内均匀分散, 进而增强了材料的发光性能[15]。

与此同时, 孔道内表面的化学性质(如极性及其官能团类型)则进一步调控 Ln^{3+} 的吸附动力学行为与空间分布。例如, 2024 年 Chen 等人利用具有规则介孔结构的 Eu-BDC 材料引入 Tb^{3+} , 其有限的空间结构不仅有利于 Tb^{3+} 的均匀引入与分散, 还可调控客体分子的取向, 从而为后续能量转移或识别过程提供精确调节的结构基础, Eu-BDC@ Tb^{3+} 的合成过程如图 1 所示[16]。

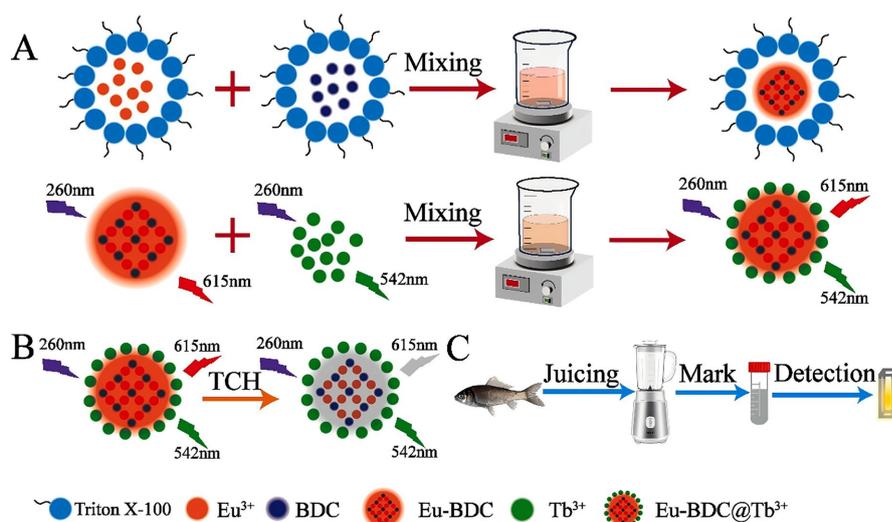


Figure 1. The synthesis procedure of Eu-BDC@ Tb^{3+}

图 1. Eu-BDC@ Tb^{3+} 的合成过程

2.2.2. 配位不饱和位点与功能化基团

单纯依赖物理吸附难以实现 Ln^{3+} 的长期稳定引入，因此前驱骨架结构中需预设可与 Ln^{3+} 发生强相互作用的化学位点，以实现稳定的强配位，主要包括：

- (1) 配位不饱和金属位点，可作为路易斯酸中心直接参与 Ln^{3+} 的配位；
- (2) 可发生离子交换的位点，如未参与配位的羧酸根($-\text{COO}^-$)，能够通过强配位作用稳定结合 Ln^{3+} ；
- (3) 极性表面官能团，如 $-\text{OH}$ 或吡啶氮原子，可作为辅助配位位点，进一步稳定 Ln^{3+} 的局部配位环境。如图 2 所示，Yoslainy 等人研究表明，在羧酸功能化的 $\text{UiO}-66-(\text{COOH})_2$ 中，游离的 $-\text{COO}^-$ 位点是实现 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 稳定配位的关键结构因素[17]。

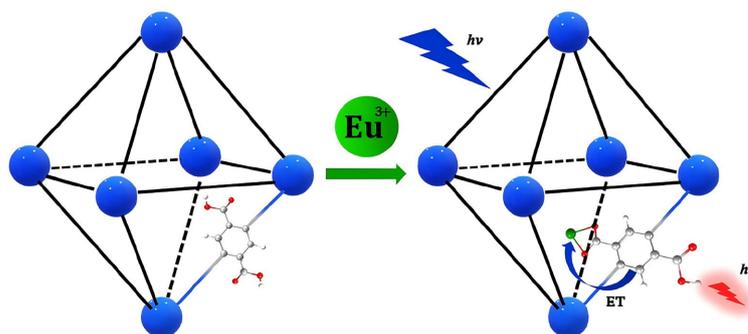


Figure 2. Simplified scheme showing the increase in light emission by sensitization from the linker to the inserted Eu^{3+} ion
图 2. 简化示意图展示了通过有机配体对插入的 Eu^{3+} 离子进行“激发”从而导致发光强度增加的过程

2.2.3. 匹配的能量传递能级结构

以发光性能调控为目标的 Ln^{3+} 后修饰体系，要求前驱骨架中有机配体的三重态能级(T_1)与目标 Ln^{3+} 的激发态能级(如 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级)合理匹配，并维持约 $2500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的最优能量差，从而实现高效的“天线效应”能量传递并有效抑制能量回传过程[18] [19]。

2.3. Ln^{3+} 后修饰的主要方法

基于前述结构基础，围绕 Ln^{3+} 的引入方式与配位稳定性，已发展出以下几类具有代表性的合成后修饰策略。

2.3.1. 孔道吸附与离子交换法

该方法通常将活化后的配合物浸泡于含 Ln^{3+} 的溶液中，依靠浓度梯度驱动的扩散过程或框架内有可交换的位点实现 Ln^{3+} 的引入。该策略操作简便、条件温和，适用于多种配合物体系。一个典型实例如 Liu 等人所研究的内容(图 3) [20]：首先通过水热法合成具有游离羧基的阴离子锌基 MOF (Zn-MOF)，其孔道内存有可交换的二甲基铵阳离子；随后经 Eu^{3+} 溶液浸渍，通过离子交换将 Eu^{3+} 引入孔道并与羧酸氧位点配位，成功构筑 $\text{Eu}^{3+}@\text{Zn-MOF}$ 。该过程中， Eu^{3+} 的引入不仅依赖于孔道的物理可及性，更关键的是预设的游离 $-\text{COO}^-$ 提供了强配位点，从而实现了稀土离子的均匀、稳定配位。研究表明，若缺乏此类强配位点， Ln^{3+} 易出现分布不均或可逆解吸，影响材料性能的可靠性。

2.3.2. 辅助配体的协同修饰策略

该方法在引入 Ln^{3+} 的同时或之后，引入具有特定配位能力的有机分子作为辅助配体，与 Ln^{3+} 形成多齿或协同配位结构。如图 4 所示，Yi 等人通过在三乙胺辅助下将 Ln^{3+} 配位修饰至 MOF-1 骨架中，构建了可循环检测亮绿 SF (LGSF) 的比率荧光探针，展现了辅助配体在增强 Ln^{3+} 配位稳定性与发光性能调控

方面的作用[21]。相较于单一吸附或离子交换,该策略能够显著增强 Ln^{3+} 的配位稳定性与局域结构可控性,从而为构建多功能集成的传感平台提供更高的设计自由度。

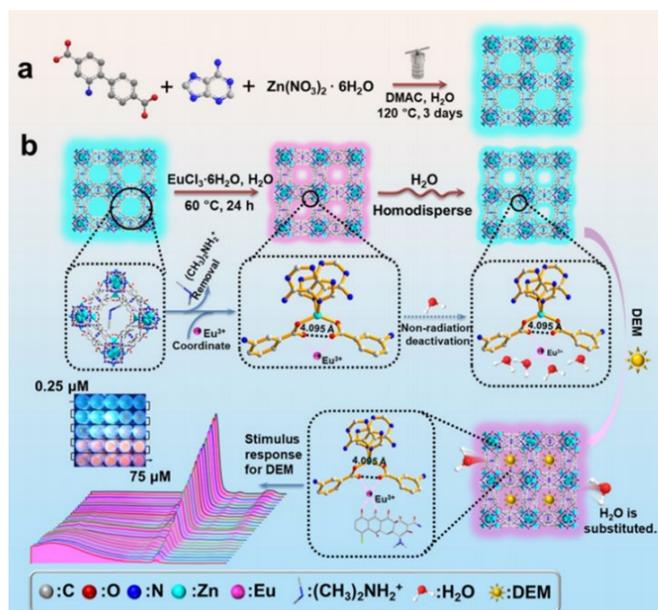


Figure 3. Schematic diagram of the synthesis of Zn-MOF, post-modification with Eu^{3+} , and its ratio fluorescence sensing mechanism

图 3. Zn-MOF 的合成、 Eu^{3+} 后修饰及其比率荧光传感机制示意图

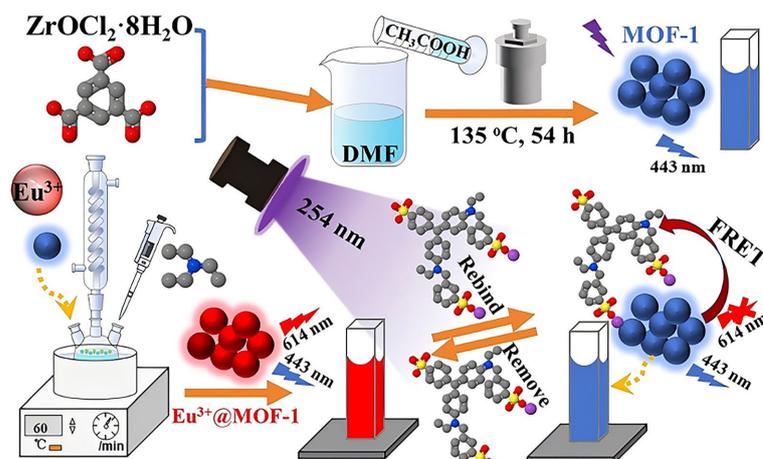


Figure 4. Schematic diagram of the construction of Eu^{3+} @MOF-1 ratio fluorescence probe, its sensing mechanism, and its ability to repeatedly detect bright green SF (LGSF)

图 4. Eu^{3+} @MOF-1 比率荧光探针的构建、传感机理及可循环检测亮绿 SF (LGSF)的示意图。

3. 合成后修饰体系的发光机制调控与比率传感应用

3.1. 合成后修饰体系的发光机制调控

如前文所述, Ln^{3+} 后修饰体系的发光行为源于典型的“天线效应”:前驱配合物中的有机配体首先吸收光能,经系间窜越至三重态(T_1),随后将能量传递至 Ln^{3+} 的激发态,最终产生 Ln^{3+} 的特征发射[22][23]。该机制是 Ln^{3+} 发光体系设计的核心,其整体效率受多种因素影响。

首先, 配体与 Ln^{3+} 的能级匹配至关重要。为了提高能量传递效率, 配体的 T_1 能级需适当高于 Ln^{3+} 激发态能级, 以避免能量反向转移和非辐射损失。例如, 良好匹配的 T_1 - Ln^{3+} 能级差通常在 $2500\sim 5000\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 可显著提升敏化效率, 这一点已在有机配体- Ln^{3+} 体系中得到系统整理与讨论。

其次, 主-客体距离与空间分布直接影响能量传递效率。根据共振能量转移理论, 传递效率随配体(能量供体)与 Ln^{3+} (能量受体)间距的增加呈六次方衰减, 同时近距离下的电子交换机制亦有重要贡献。因此, 在框架材料中通过优化配体- Ln^{3+} 的几何布局与近场距离, 可显著增强能量传输效率[24]。

第三, 溶剂和环境效应也对发光性能产生显著影响。溶剂的极性和氢键络合等因素会改变配体的激发态能量、 Ln^{3+} 周围的水合作用及主-客体相互作用, 从而影响非辐射淬灭通道与能量传递效率。此外, 溶剂分子振动模式(尤其水)会引入增强非辐射衰减路径, 降低 Ln^{3+} 的发光强度, 这在 Ln^{3+} 化合物中已被广泛报道[25]。

需要指出的是, 配体向 Ln^{3+} 的能量传递通常并非完全有效, 因此配体的宽带发射与 Ln^{3+} 的窄带特征发射往往共存。这种双发射现象并非结构缺陷, 而是该类体系固有的光物理特征。两类发射在光谱上清晰分离, 且对外界刺激的响应行为存在显著差异: 配体发射对微环境变化(如极性、氢键作用)高度敏感, 而 Ln^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁由于壳层屏蔽效应表现出优异的稳定性。二者天然构成“响应信号”与“内参比信号”的组合, 为比率传感的构建奠定了物理基础[26]。

3.2. 比率传感的实现机制与性能优势

比率发光传感通过比较两个及以上发射信号的强度比进行检测, 其核心优势在于可利用内参比信号有效抵消激发光源波动、探针分布不均或仪器差异引起的共同干扰, 从而显著提升复杂样品中定量分析的可靠性与重复性。基于此, 通过调控 Ln^{3+} 的掺杂比例或在体系中引入不同发光中心, 该策略可实现对特定有机分子、阴离子等分析物的高选择性识别与检测, 在表 1 中列出合成后修饰的 Ln^{3+} 配位聚合物传感器的实例, 在环境监测、食品安全及生物分析等领域展现出重要的应用潜力。

Table 1. Reported post-synthetically modified Ln^{3+} coordination polymer sensors

表 1. 已报道的合成后修饰的 Ln^{3+} 配位聚合物传感器

材料	发射通道	检测物	检测限	响应机理	文献
Eu/Zr-MOF	2-APDC/Eu ³⁺	四环素(TC)	26.7 ng/mL	内滤效应	[27]
Eu-MOF	BDC-NH ₂ /Eu ³⁺	氨基糖苷类(AGs)	$3.0 \times 10^{-4}\text{ }\mu\text{g/mL}$	氢键相互作用	[28]
Eu-BTB	BTB/ Eu ³⁺	Cu ²⁺	10 nM	竞争配位	[29]
Ln-MOF	H ₃ L/Ln ³⁺	巯基乙二醇酸	0.43 μM	能量竞争	[30]

进一步地, 利用不同发光中心对温度、pH 等物理/化学参数所具有的不同的响应灵敏度, 此类材料也可拓展为响应型比率传感平台。例如, 通过构建发射强度比与温度的相关性, 可发展具有自校准功能的光学温度计, 实现高精度、抗干扰的温度探测。在已报道的后修饰 Eu 掺杂 Y-MOF 体系中, 通过调控 $\text{Eu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ 比例实现了比率型温度传感, 在 $\sim 260\text{ K}$ 附近其最大相对灵敏度可达 $\sim 1.2\% \text{ K}^{-1}$, 表现出良好的自校准性能与实用前景[31]。

3.3. 结构与功能的关系与发展前瞻

高性能比率传感的实现, 根植于“结构-修饰-功能”多层次协同的结构与功能的关系:

(1) 配位聚合物结构是基础。

孔道结构与表面化学特征预设了分析物扩散、富集与初始识别的化学环境。

(2) 合成后修饰是精细调控手段。

Ln^{3+} 的引入方式及其配位环境决定了能量传递路径与能量分配效率的核心特征。

(3) 界面识别是响应触发机制。

分析物与材料之间的特异性相互作用直接调控能量流向，从而触发可解析的比率响应。

展望未来，该领域仍面临若干关键挑战与研究方向：其一，需要结合原位光谱技术与理论计算手段，对能量传递路径及界面动力学过程进行深入的定量解析；其二，有必要开发在复杂真实环境中同时具备高稳定性与高灵敏度的新型材料体系；其三，应进一步推动功能材料与便携式检测平台(如智能手机)的制备，并探索其在生物成像、信息加密等交叉领域的应用潜力[32]。综上所述，合成后修饰策略通过将结构稳定的配合物与功能化稀土离子进行精准结合，并有效利用其固有的双发射特性，成功构建了一类性能优异的比率荧光传感平台。该策略不仅加深了对功能材料结构与功能关系的理解，也为其在分析化学及相关领域中的实际应用提供了清晰的发展路径。

结论：合成后修饰策略通过将配合物骨架的构筑与功能引入过程相互分离，为稀土比率发光材料的理性设计提供了一种有效途径。本文表明，该策略的可行性建立在三项核心结构要素之上：具备可及孔道与结构稳定性的配合物框架、能够实现 Ln^{3+} 稳定配位的功能位点，以及配体与 Ln^{3+} 激发态之间合理匹配的能级结构。基于不完全能量传递所形成的配体发射与 Ln^{3+} 特征发射的共存体系，在光谱分离性与环境响应特征上具有天然互补优势，从而为比率型信号输出提供了自校准基础。分析物通过竞争配位等相互作用调控能量分配过程，可触发发光强度比的稳定变化，使该类材料在多种分析对象检测中展现出良好的可靠性与适用性。总体而言，合成后修饰策略所体现的“结构预设 - 功能调控 - 信号输出”设计思路，不仅加深了对稀土配位材料发光行为的认识，也为比率型光学传感材料的进一步发展与应用提供了清晰的研究框架。

参考文献

- [1] Wang, C., Liu, X., Keser Demir, N., Chen, J.P. and Li, K. (2016) Applications of Water Stable Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, **45**, 5107-5134. <https://doi.org/10.1039/c6cs00362a>
- [2] Sakamoto, R., Takada, K., Pal, T., Maeda, H., Kambe, T. and Nishihara, H. (2017) Coordination Nanosheets (CONASHs): Strategies, Structures and Functions. *Chemical Communications*, **53**, 5781-5801. <https://doi.org/10.1039/c7cc00810d>
- [3] Huang, J., Huang, D., Zeng, F., Ma, L. and Wang, Z. (2020) Photocatalytic MOF Fibrous Membranes for Cyclic Adsorption and Degradation of Dyes. *Journal of Materials Science*, **56**, 3127-3139. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05473-x>
- [4] Xie, H., Wang, L. and Tang, S. (2024) Fabrication of a Terbium-Functionalized Cadmium Organic Framework with Proper Energy Levels as a Ratiometric Probe of an Anthrax Biomarker. *Inorganic Chemistry*, **63**, 13516-13524. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01644>
- [5] Hu, Y., Khoo, R.S.H., Pang, A., Yang, S., Fiankor, C., Zhang, X., *et al.* (2024) Stepwise Post-Synthetic Linker Installation in Rare-Earth Metal-Organic Frameworks. *Journal of Materials Chemistry C*, **12**, 2836-2842. <https://doi.org/10.1039/d3tc04365g>
- [6] Bumstead, A.M., Pakamoré, I., Richards, K.D., Thorne, M.F., Boyadjieva, S.S., Castillo-Blas, C., *et al.* (2022) Post-synthetic Modification of a Metal-Organic Framework Glass. *Chemistry of Materials*, **34**, 2187-2196. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03820>
- [7] Abdelnaby, M.M., Tayeb, I.M., Alloush, A.M., Alyosef, H.A., Alnoaimi, A., Zeama, M., *et al.* (2024) Post-Synthetic Modification of UiO-66 Analogue Metal-Organic Framework as Potential Solid Sorbent for Direct Air Capture. *Journal of CO2 Utilization*, **79**, Article ID: 102647. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102647>
- [8] Han, Z., Yang, Y., Rushlow, J., Huo, J., Liu, Z., Hsu, Y., *et al.* (2025) Development of the Design and Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs)—From Large Scale Attempts, Functional Oriented Modifications, to Artificial Intelligence (AI) Predictions. *Chemical Society Reviews*, **54**, 367-395. <https://doi.org/10.1039/d4cs00432a>
- [9] Liu, Y., Lu, Y., Zhang, B., Hou, L. and Wang, Y. (2020) Post-Synthetic Functionalization of Ni-MOF by Eu^{3+} Ions:

- Luminescent Probe for Aspartic Acid and Magnetic Property. *Inorganic Chemistry*, **59**, 7531-7538. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00402>
- [10] Mandal, S., Natarajan, S., Mani, P. and Pankajakshan, A. (2020) Post-Synthetic Modification of Metal-Organic Frameworks toward Applications. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2006291. <https://doi.org/10.1002/adfm.202006291>
- [11] Chen, T. and Zhao, D. (2023) Post-Synthetic Modification of Metal-Organic Framework-Based Membranes for Enhanced Molecular Separations. *Coordination Chemistry Reviews*, **491**, Article ID: 215259. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215259>
- [12] Zhao, H., Huang, X., Jiang, D., Ren, P., Wang, R., Liu, Z., *et al.* (2024) Post-Synthetic Modification of Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks for Enhanced Simultaneous Adsorption of Heavy Metal Ions and Organic Dyes. *Journal of Solid State Chemistry*, **339**, Article ID: 124987. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124987>
- [13] Fu, G., Wu, P., Zhang, S., Wang, L., Xu, M. and Huai, X. (2023) Improvement of Water Adsorption Performance of UiO-66 by Post-Synthetic Modification. *Dalton Transactions*, **52**, 11671-11678. <https://doi.org/10.1039/d3dt01062g>
- [14] Ji, C., Pei, L., Qin, J., Wu, P., Su, N., Zhang, T., *et al.* (2023) Post-synthetic Modification of an Amino-Functionalized Metal-Organic Framework for Highly *in Situ* Luminescent Detection of Mercury (II). *Nanomaterials*, **13**, Article 2784. <https://doi.org/10.3390/nano13202784>
- [15] Sonowal, K., Kalita, S.J., Purkayastha, S.K., Goswami, J., Basyach, P., Das, R., *et al.* (2023) Highly Luminescent Eu³⁺-Incorporated Zr-MOFs as Fluorescence Sensors for Detection of Hazardous Organic Compounds in Water and Fruit Samples. *ACS Omega*, **9**, 2504-2518. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07158>
- [16] Chen, L., Li, Z., Dou, Y., Wang, H., Chen, C. and Wang, X. (2024) Ratiometric Fluoroprobe Based on Eu-MOF@Tb³⁺ for Detecting Tetracycline Hydrochloride in Freshwater Fish and Its Application in Rapid Visual Detection. *Journal of Hazardous Materials*, **469**, Article ID: 134045. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134045>
- [17] Echevarria-Valdés, Y., Hidalgo-Rosa, Y., Schott, E., Treto-Suárez, M.A., Páez-Hernández, D. and Zarate, X. (2025) Theoretical Study of the Mechanisms of Activation/Deactivation of Luminescence in a UiO-66 Type Sensor Modified with Ln³⁺ (Eu and Tb) as Dopant Ions. *Dalton Transactions*, **54**, 13509-13521. <https://doi.org/10.1039/d5dt01615k>
- [18] Zhang, R., Zhu, L. and Yue, B. (2023) Luminescent Properties and Recent Progress in Applications of Lanthanide Metal-Organic Frameworks. *Chinese Chemical Letters*, **34**, Article ID: 108009. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.108009>
- [19] Sun, C., Liu, X., Zhuo, H., He, X., Ge, Z., Zhang, Y., *et al.* (2025) A Post-Modified Lanthanide Metal-Organic Frameworks as Ratiometric Luminescent Sensor for the Visual Detection of 5-Hydroxytryptamine. *Journal of Hazardous Materials*, **484**, Article ID: 136793. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136793>
- [20] Liu, W., Huang, Y., Ji, C., Grimes, C.A., Liang, Z., Hu, H., *et al.* (2024) Eu³⁺-Doped Anionic Zinc-Based Organic Framework Ratio Fluorescence Sensing Platform: Supersensitive Visual Identification of Prescription Drugs. *ACS Sensors*, **9**, 759-769. <https://doi.org/10.1021/acssensors.3c02069>
- [21] Yi, K. and Zhao, Q. (2025) Design of a Eu³⁺-Post-Synthetic Modified MOF Ratiometric Fluorescent Probe for Recyclable Recognition of Light Green SF. *New Journal of Chemistry*, **49**, 16787-16796. <https://doi.org/10.1039/d5nj02296g>
- [22] Jiang, Z.W., Gong, X., Zhang, P. and Wang, Y. (2025) Energy Transfer Engineering in Lanthanide Metal-Organic Frameworks for Ratiometric Fluorescence Sensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **184**, Article ID: 118133. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2025.118133>
- [23] Yan, B. (2021) Luminescence Response Mode and Chemical Sensing Mechanism for Lanthanide-Functionalized Metal-Organic Framework Hybrids. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **8**, 201-233. <https://doi.org/10.1039/d0qj01153c>
- [24] Wang, J., Yin, J., Shekhah, O., Bakr, O.M., Eddaoudi, M. and Mohammed, O.F. (2022) Energy Transfer in Metal-Organic Frameworks for Fluorescence Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 9970-9986. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c24759>
- [25] Fan, X., Guo, Z., Wen, X., Liu, W., Guan, B., Yin, F., *et al.* (2024) Solvent-Induced Luminescence Behavior of Ce/Eu@Gd-MOF for Ratiometric Detection of D₂O in H₂O. *Journal of Materials Chemistry C*, **12**, 868-873. <https://doi.org/10.1039/d3tc04154a>
- [26] Pal, T.K. (2023) Metal-Organic Framework (MOF)-Based Fluorescence “Turn-On” Sensors. *Materials Chemistry Frontiers*, **7**, 405-441. <https://doi.org/10.1039/d2qm01070d>
- [27] Zhang, L., He, Y., Wu, Y., Zhang, J., Li, S. and Zhang, Z. (2024) Highly Sensitive Ratiometric Fluorescence Detection of Tetracycline Residues in Food Samples Based on Eu/Zr-MOF. *Food Chemistry*, **436**, Article ID: 137717. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137717>
- [28] Deng, T., He, H., Chen, H., Peng, X., Li, H., Yan, X., *et al.* (2024) Dual-Ligand Lanthanide Metal-Organic Framework Based Ratiometric Fluorescent Platform for Visual Monitoring of Aminoglycoside Residues in Food Samples. *Talanta*, **276**, Article ID: 126200. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126200>

-
- [29] Li, Z., Chen, L., Deng, J., Zhang, J., Qiao, C., Yang, M., *et al.* (2024) Eu-MOF Based Fluorescence Probe for Ratiometric and Visualization Detection of Cu²⁺. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **304**, Article ID: 123367. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123367>
- [30] Zhang, X., Yu, J., Li, X., Jiao, C., Zhu, Y., Zheng, H., *et al.* (2024) Amide-Functionalized Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Smart Double Ratiometric Fluorescence Sensing of Thiodiglycolic Acid and Tunable Luminescence. *Journal of Materials Chemistry C*, **12**, 18829-18839. <https://doi.org/10.1039/d4tc03563a>
- [31] Wei, W., Li, X., Zhang, Y. and Zhang, J. (2024) Rational Construction of Luminescent Eu-Doped Y-MOF for Ratiometric Temperature Sensing. *RSC Advances*, **14**, 28340-28344. <https://doi.org/10.1039/d4ra05796a>
- [32] Xu, X. and Yan, B. (2022) The Postsynthetic Renaissance of Luminescent Lanthanide Ions on Crystalline Porous Organic Framework Materials. *CrystEngComm*, **24**, 5821-5837. <https://doi.org/10.1039/d2ce00880g>