

一种可用于检测环境中微量抗生素残留的 荧光 d^{10} 金属配合物

孙阳宇¹, 张超², 汪兴淳¹, 郝小瑄¹, 罗万江¹, 袁刚^{1*}

¹通化师范学院化学学院, 吉林 通化

²通化县第七中学, 吉林 通化

收稿日期: 2023年7月18日; 录用日期: 2023年7月30日; 发布日期: 2023年8月11日

摘要

我们使用了一种半刚性的咪唑-4,5-二甲酸衍生物配体(H₃L-1)和辅助的刚性苯联双咪唑(BIMB)与 d^{10} 金属Cd(II)离子在180°C的水热条件下作用成功得到了一种无色的块状晶体。经单晶X-射线衍射测定和分析后发现该晶体的分子式为[Cd(L)(BIMB)_{0.5}]_n(1),它具有两重穿插的三维柱撑-层状骨架结构,其中原始的H₃L-1配体在高温下发生了原位脱羧变成L²⁻阴离子形式。收集后的多晶样品经过粉末X-射线测定表明样品具有较高的相纯度。该化合物还展示出了较好的热稳定性和化学稳定性。配合物的固态荧光光谱表征发现其具有源自于配体自身 π 电子跃迁所致的强烈的蓝色荧光发射。此外,我们还测定了该配合物粉末样品浸没在多种常见的抗生素分子的DMF悬浊液中的荧光强度变化,分析了其对抗生素分子的荧光传感能力,结果表明该配合物可用于检测以呋喃妥英(NFT)为代表的抗生素分子,研究发现在低浓度范围内配合物荧光强度与抗生素分子浓度呈线性关系,经计算得到检出限(LOD)为 $1.07 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词

d^{10} 金属, 原位合成, 晶体结构, 荧光传感, 抗生素

A Fluorescent d^{10} Metal Coordination Polymer Capable of Detecting Trace Antibiotic Residues in the Environment

Yangyu Sun¹, Chao Zhang², Xingchun Wang¹, Xiaoxuan Hao¹, Wanjiang Luo¹, Gang Yuan^{1*}

¹Faculty of Chemistry, Tonghua Normal University, Tonghua Jilin

²Tonghua County No. 7 Senior High School, Tonghua Jilin

Received: Jul. 18th, 2023; accepted: Jul. 30th, 2023; published: Aug. 11th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 孙阳宇, 张超, 汪兴淳, 郝小瑄, 罗万江, 袁刚. 一种可用于检测环境中微量抗生素残留的荧光 d^{10} 金属配合物[J]. 材料科学, 2023, 13(8): 752-763. DOI: 10.12677/ms.2023.138082

Abstract

A colorless bulk crystal of good quality was obtained by the hydrothermal reaction of a semi-rigid imidazole-4, 5-dicarboxylic acid derivative ligand (H_3L-1) and an auxiliary rigid BIMB ligand with d^{10} metal Cd^{2+} ions at $180^\circ C$. The molecular formula of the crystal was found to be $[Cd(L)(BIMB)_{0.5}]_n$ (**1**) by single X-ray diffraction analysis and it exhibits a 2-fold interpenetrated three-dimensional (3D) pillar-layered framework, in which the original H_3L-1 ligand decarboxylates *in situ* to L^{2-} anion form at high temperature. After the collection of polycrystalline samples, the powder X-ray diffraction analysis showed that the as-synthesized samples have high crystal purity. In addition, complex **1** also showed good thermal and chemical stability. Solid state fluorescence spectra of complex **1** show that it exhibits a strong blue fluorescence resulting from the intra-ligand π -electron transition. In addition, we also measured the change of fluorescence intensity of complex **1** immersed in DMF suspension of a variety of common antibiotic molecules, and analyzed its fluorescence sensing ability on antibiotic molecules. The results showed that complex **1** could be used to detect antibiotic molecules represented by NFT. It was found that the fluorescence intensity of the complex **1** had a linear relationship with the concentration of antibiotic molecules in the low concentration range, and the limit of detection (LOD) was calculated to be $1.07 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Keywords

d^{10} Metal, *In Situ* Synthesis, Crystal Structure, Fluorescence Sensing, Antibiotic

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

目前, 用于人类治疗和畜牧业的抗生素及其代谢物已成为世界范围内公认的潜在环境污染物[1]。人类或动物往往不能充分吸收抗生素, 导致大量抗生素和其代谢物被释放到环境中。医学研究者指出, 全球每年约有 50% 的抗生素被滥用, 而中国的比例甚至接近 80%。其中 52% 为兽用, 48% 为人用。在复旦大学的一项抗生素研究中, 发现江浙沪儿童体内普遍含有兽用抗生素。低剂量抗生素长期释放到环境中可导致敏感细菌的耐药性增加, 也可能对生物体产生一定的毒性[2]。此外, 抗生素耐药基因可以在环境中扩展和进化, 从而对生态环境和人类健康构成潜在威胁。因此, 监测和清除这类特定污染物对子孙后代的生存和可持续发展具有重要意义。到目前为止, 像抗生素这类有机分子的鉴定手段主要是基于仪器的分析方法, 液相色谱法(LC)是目前使用最为广泛的方法之一, LC 具有分离效率高、检测速度快、重现性好等特点。然而, 该方法存在设备昂贵、操作繁琐、需要专业分析人员、样品处理复杂、成本高等缺点[3]。因此, 开发和推广一种简单、高效、低成本、反应快速的检测方法, 对环境中各种污染物成分的检测具有重要意义。需要指出的是, 基于荧光的检测方法具有灵敏度高、效率高的特点。随着科学研究的发展, 发光配位聚合物(LCP)因其优异的光学性能、可调谐的结构和稳定的发射波长, 在污染物检测方面受到越来越多的关注[4]。已经有许多的 LCP 被报道用于检测金属离子、阴离子、小分子、硝基芳香炸药、pH、温度、抗生素等[5] [6] [7]。众所周知, LCP 的性质在很大程度上取决于它们的组成和结构。因

此, 合理选择有机发色团配体和中心金属离子是至关重要的一步, 因为它们的长度、空间效应、半径和灵活性都决定了 LCP 的不同结构和性质[8]。半刚性咪唑羧酸配体是很好的选择, 因为它们既具有荧光特性所需的大 π 电子共轭基团, 又具有丰富的配位模式和空间构型。许多基于这类配体的 CPs 表现出优异的荧光和传感性能[9] [10]。本研究选择了一个半刚性的咪唑-4,5-二羧酸衍生物配体, 1-(4-羧基苄基)-1h-咪唑-4,5-二羧酸(H_3L-1)来制备 LCP。有趣的是初始配体 H_3L1 的一个羧基在与镉离子的高温水热反应中被去除, 导致其在配合物的最终框架中以 L^{2-} ($H_2L = 1-(4-羧基苄基)-1h-咪唑-4-羧酸$)的形式存在。在高温水热过程中, 羧酸配体的原位脱羧甚至是聚合在一些文献中也有报道。在本文的研究中我们成功制备了一个具有稳定框架结构的三维配合物 $Cd(L)(BIMB)_{0.5}]_n(1)$, 并通过单晶 X-射线衍射分析、元素分析、粉末 X-射线衍射(PXRD)、红外(IR)光谱和热重分析等手段对其晶体结构、纯度、热稳定性和化学稳定性进行了表征。此外我们还测定了配合物的固态荧光光谱, 分析了其发光性能及发光机理。最后我们详细研究了配合物对抗生素分子的荧光传感和识别能力, 结果表明此配合物可以作为一种潜在的荧光探针材料用于呋喃妥因等常见抗生素的痕量检测。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

本实验使用的咪唑-4,5-二甲酸二甲酯, 对溴甲基苯甲酸甲酯, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, BIMB 等试剂均为从商业途径购入的分析纯试剂, 使用时均没有经过进一步的纯化处理。1-(4-羧基苄基)-1h-咪唑-4,5-二羧酸的合成是参照 Bijan Roy 等人已经报道的文献中的方法进行的制备[11]。配合物晶体中的碳、氢和氮元素分析数据在 ELEMENTAR vary EL(III)型元素分析仪上进行的测定。配合物的红外光谱是通过 NICOLET 6700 傅里叶变换分光光度计上进行的测定, 样品采用了 KBr 混合压片处理, 记录了 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收峰数据。热重分析(TGA)数据采用日本 SII DSC6220 型差热-热失重分析仪进行的收集, 测试温度范围为 $30^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$, 加热速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 保护气体为 N_2 。粉末 X-射线衍射数据是利用 Bruker D2 Phaser 粉末衍射仪进行的收集, 采用 $Cu\ K\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$)辐射源, 测试的 2θ 角范围为 $5^\circ\sim 50^\circ$, 扫描速度为 $0.1^\circ \times 2\theta\text{ min}^{-1}$ 。配合物的固态荧光光谱和悬浊液荧光光谱是通过日立 F-7000 荧光分光光度计进行的测定。

2.2. 配合物 1 的合成

本实验使用的咪唑-4,5-二甲酸二甲酯, 对溴甲基苯甲酸甲酯, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, BIMB 等试剂均为从商业途径购入的分析纯试剂, 使用时均没有经过进一步的纯化处理。1-(4-羧基苄基)-1h-咪唑-4,5-二羧酸的合成是参照 Bijan Roy 等人已经报道的文献中的方法进行的制备[11]。配合物晶体中的碳、氢和氮元素分析数据在 ELEMENTAR vary EL(III)型元素分析仪上进行的测定。在 25 mL 小烧杯中依次加入 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.0616 g, 0.2 mmol)、1-(4-羧基苄基)-1h-咪唑-4,5-二羧酸(0.0580 g, 0.2 mmol)、BIMB (0.021 g, 0.1 mmol)、NaOH (0.016 g, 0.4 mmol)、 H_2O (15 mL), 随后使用超声波震荡混合物 30 分钟, 然后将混合物悬浊液转移至带有 Teflon 内芯的 23 mL 不锈钢容器中, 密封后在 180°C 下加热 72 小时, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度缓慢冷却到室温。显微镜观察有无色块状晶体产生, 收集后称重计算产率约为 56% (以有机配体计)。元素分析($C_{18}H_{13}N_4O_4Cd$): 计算值: C, 46.82%; H, 2.83%, N, 12.13%。测试值: C, 46.68%; H, 2.75%; N, 11.98%。IR (KBr, cm^{-1}) (图 1): 3373 (s), 3120 (s), 1525 (s), 1277 (s), 1177 (m), 1133 (s), 108 (m), 1061 (s), 1020 (m), 970 (s), 959 (m), 923 (w), 886 (w), 838 (s), 821 (s), 799 (m), 775 (s), 732 (s), 694 (m), 648 (s), 617 (s), 536 (s), 486 (m)。

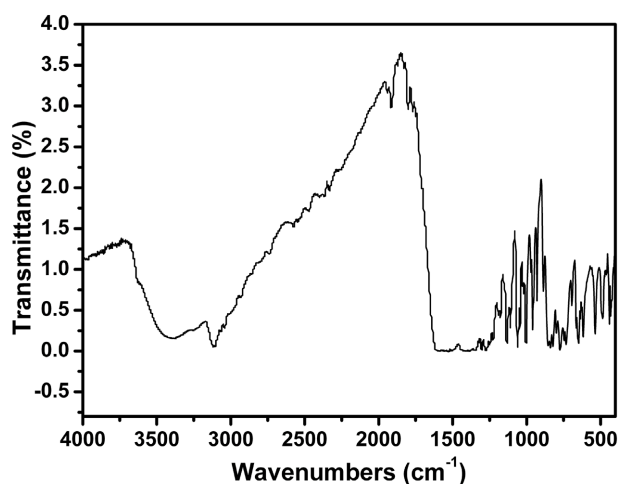


Figure 1. Infrared spectrum of complex 1

图 1. 配合物 1 的红外光谱图

2.3. 荧光传感实验

在室温下, 将经过玛瑙研钵充分研磨的 5.0 mg 晶体粉末样品分别加入到 2.0 mL 浓度为 10^{-3} mol·L⁻¹ 的不同抗生素 DMF 溶液中(甲硝唑, MNZ; 替硝唑, TNZ; 奥硝唑, ONZ; 呋喃唑酮, FZD; 呋喃妥英, NFT; 磺胺嘧啶, SDZ; 磺胺甲噁唑, SMZ; 氯霉素, CAP; 土霉素, TMC; 诺氟沙星, NFC; 左氧氟沙星, LOC; 青霉素-GNa, PCN-GNa)。然后将混合物超声处理 30 min, 使其形成均匀的悬浮液, 然后在 339 nm 激发波长下采集发光数据。荧光滴定实验是通过将 NFT 的 DMF 溶液以增量方式逐渐加入到配合物 1 的 DMF 悬浊液中, 然后监测相应稳定乳状液的荧光强度。

2.4. X-射线数据收集和结构测定

配合物 1 的单晶 X-射线衍射数据在 Bruker D8 Quest ECO 衍射仪上进行的收集, 采用石墨单色 Mo- α 辐射源($\lambda = 0.71069$ Å)。利用多重扫描技术进行吸收校正。使用 WinGX 内置的 SHELXS-2014 和 SHELXL-2014 程序采用基于 F^2 的全矩阵最小二乘法进行解析处理[12]。有机配体上的所有的非氢原子都是从微分傅里叶图中定位出来的, 并进行了各向异性精修。配体芳环氢原子和亚甲基氢原子均使用理论加氢处理并进行各向同性修正。表 1 和表 2 分别列出了配合物 1 的晶体学精修数据和相关的键长键角数值。

Table 1. Crystal data and structure refinement parameters of complex 1

表 1. 配合物 1 的晶体学数据和结构精修参数

Complex	1
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₃ N ₄ O ₄ Cd
Formula weight	461.72
Temperature	293(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
<i>a</i> /Å	14.928(5)
<i>b</i> /Å	14.928(5)
<i>c</i> /Å	21.554(5)
<i>a</i> /°	90

Continued

$\beta/^\circ$	100.850(5)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3320(2)
Z	8
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	1.847
$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.350
$F(000)$	1832
Reflections collected	10631
Unique reflections	2918
$R(\text{int})$	0.0286
GOF on F^2	1.023
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0248, wR_2 = 0.0563$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0320, wR_2 = 0.0599$

3. 结果与讨论

3.1. 配合物 $[\text{Cd}(\text{L})(\text{BIMB})_{0.5}]_n(\mathbf{1})$ 的结构描述

配合物 **1** 结晶在了对称性相对较低的单斜晶系，空间群为 $C2/c$ ，它具有一个两重框架穿插在一起所形成的三维结构。配合物 **1** 的晶体学不对称单元中只含有一个 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子，一个由初始的 $\text{H}_3\text{L}-1$ 配体经原位脱羧而形成的 L^{2-} 阴离子(图 3)和二分之一 BIMB 配体。中心金属 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子的配位环境如图 2(a)所示，它的配位几何可以被描述成稍扭曲的八面体，六个配位点分别被来自于三个独立的 L^{2-} 阴离子的一个 N 咪唑原子和四个 O 原子以及来自 BIMB 配体的一个 N 咪唑原子所占据。 $\text{Cd}-\text{O}$ 的配位键长都处于 $2.272(2)\sim 2.526(2)$ \AA 这一区间， $\text{Cd}-\text{N}$ 的键长则只有 $2.253(2)$ 和 $2.282(2)$ \AA 这两个数值，配位的 $\text{O}(\text{N})-\text{Cd}-\text{O}(\text{N})$ 键角则分布在 $70.76(7)^\circ\sim 166.08(7)^\circ$ 这一范围内，以上数值均与已经报道的咪唑羧酸衍生物配体与 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子构筑的配合物的值相当[13]。

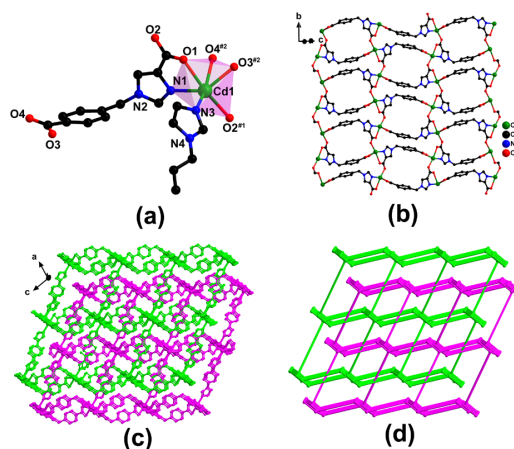


Figure 2. (a) Coordination environment of $\text{Cd}(\text{II})$ center in **1**. Symmetry code: #1 $(-x + 1/2, y + 1/2, -z + 3/2)$; #2 $(x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2)$. (b) The 2D layer built by L^{2-} ligands μ_3 -bridging $\text{Cd}(\text{II})$ nodes in **1**. (c) The 2-fold interpenetrated three-dimensional (3D) pillar-layered framework of **1**. (d) Topological view of (3,4)-connected net of **1** with a Schläfli symbol of $\{4.8^2\}\{4.8^5\}$

图 2. (a) 配合物 **1** 中 $\text{Cd}(\text{II})$ 中心的配位环境。对称代码：#1 $(-x + 1/2, y + 1/2, -z + 3/2)$ ；#2 $(x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2)$ 。(b) 配合物 **1** 中 L^{2-} 配体 μ_3 -桥接 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子构筑的二维层。(c) 配合物 **1** 的两重互穿的三维框架。(d) 配合物 **1** 的(3,4)连接网络拓扑

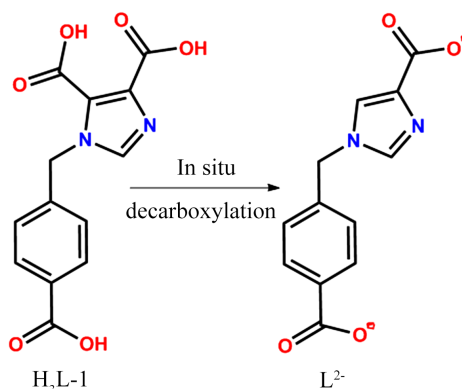


Figure 3. *In situ* decarboxylation of the initial ligand

图 3. 初始配体的原位脱羧过程

在配合物 **1** 中，原位产生的 L^{2-} 阴离子配体采用了 $\mu_3-kN,O:kO':kO'',O''$ 的配位模式，它通过一端的咪唑-4-羧酸基团以一个 $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ 方式的羧基和一个 N 原子桥连两个 Cd(II) 离子，并使用另一端苯环上的羧基以 $\mu_1-\eta^1:\eta^1$ 方式螯合第三个 Cd(II) 离子。为了满足实际配位构型的需要， L^{2-} 配体的苯环和咪唑环围绕着亚甲基产生了一定程度的旋转，两个芳环之间呈现出了约 76.96° 的二面角。 L^{2-} 配体中的两个 COO^- 基团与它们所附着的咪唑环和苯基环平面之间产生了约 12.64° 和 16.60° 的二面角。对称性相关的 Cd(II) 阳离子之间被 L^{2-} 阴离子 μ_3 -桥连形成了带有交替排列的方形窗口和条形窗口的波浪形的二维 Cd(II)- L^{2-} 层(图 2(b))。刚性的 BIMB 配体又进一步将平行排列的 Cd(II)- L^{2-} 层连接起来形成带有较大尺寸孔道的三维柱撑-层状框架结构(图 2(c))。通常晶体中存在的孔道会导致框架内部张力过大从而导致框架变得不稳定，因此在结晶过程中常常会形成穿插结构，即多重相同的框架相互穿插在一起，占据内部孔道的空间进而稳定骨架结构。经过探究我们发现我们所制备的配合物是两重框架穿插在了一起。我们引入了拓扑学的方法对框架结构进行了简化处理，每个 μ_3-L^{2-} 配体和 Cd(II) 阳离子分别可以被看做是一个简化的 3-连接节点和 4-连接节点，BIMB 配体可以被看作是一个线性连接体。因此，配合物 **1** 的整个框架可以被定义成一个双重互穿(3,4)-连接网络，使用 TOPOS 软件[14]进行分析后发现其施莱夫利(Schläfli)符号为 $\{4.8^2\}\{4.8^5\}$ ，检索后并未发现相同的拓扑类型(图 2(d))。

Table 2. Selected bond distances (Å) and angles ($^\circ$) for complex **1**

表 2. 化合物 **1** 的选择性键长(Å)和键角($^\circ$)

1			
Cd(1)-N(1)	2.253(2)	Cd(1)-O(3) ^{#2}	2.285(2)
Cd(1)-O(2) ^{#1}	2.272(2)	Cd(1)-O(4) ^{#2}	2.504(3)
Cd(1)-N(3)	2.282(2)	Cd(1)-O(1)	2.526(2)
N(1)-Cd(1)-O(2) ^{#1}	121.96(8)	N(3)-Cd(1)-O(4) ^{#2}	159.77(11)
N(1)-Cd(1)-N(3)	94.82(9)	O(3) ^{#2} -Cd(1)-O(4) ^{#2}	54.12(10)
O(2) ^{#1} -Cd(1)-N(3)	87.78(8)	N(1)-Cd(1)-O(1)	70.76(7)
N(1)-Cd(1)-O(3) ^{#2}	137.94(9)	O(2) ^{#1} -Cd(1)-O(1)	166.08(7)
O(2) ^{#1} -Cd(1)-O(3) ^{#2}	88.14(8)	N(3)-Cd(1)-O(1)	85.31(8)
N(3)-Cd(1)-O(3) ^{#2}	116.79(10)	O(3) ^{#2} -Cd(1)-O(1)	84.23(8)
N(1)-Cd(1)-O(4) ^{#2}	86.59(10)	O(4) ^{#2} -Cd(1)-O(1)	76.08(11)
O(2) ^{#1} -Cd(1)-O(4) ^{#2}	108.61(11)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 3/2$; #2: $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$ for **1**.

3.2. 配合物 1 的纯度, 化学稳定性和热稳定性研究

为了确定所制备配合物晶体的相纯度, 在室温下对经过研磨后的晶体粉末进行了粉末 X-射线衍射 (PXRD) 测定。如图 4 所示, 晶体粉末样的 PXRD 图谱主要的 2θ 角衍射峰能够与晶体学数据模拟出的衍射峰位置相吻合, 表明我们所得到的多晶样品具有较高的纯度和均匀性。为了验证 CPs 的化学稳定性, 我们分别将经过研磨后的多份质量为 5 mg 的配合物粉末样品置于 10 mL 的 H_2O 、DMF、DMA、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CH_2Cl_2 和 CH_3CN 溶剂中浸泡 48 小时, 然后进行离心和风干回收, 再次对其进行 PXRD 测量 (图 5)。通过将上述测定的 PXRD 与晶体模拟图谱进行比较, 可以清晰的看出它们具有极高的相似度, 主要的衍射峰位置都能很好的对应, 表明配合物 1 对水分和相应的有机溶剂具有良好的耐受性, 具有令人满意的化学稳定性。为了探究配合物 1 的热稳定性, 我们测定了其在氮气氛围下从室温到 800°C 之一范围区间的热失重曲线(TGA), 如图 6 所示, 整个配合物 1 的无水框架非常稳定, 当温度高于 350°C 时, 其主体框架才开始坍塌, 有机位置组分开始分解, 说明该配合物具有良好的热稳定性。

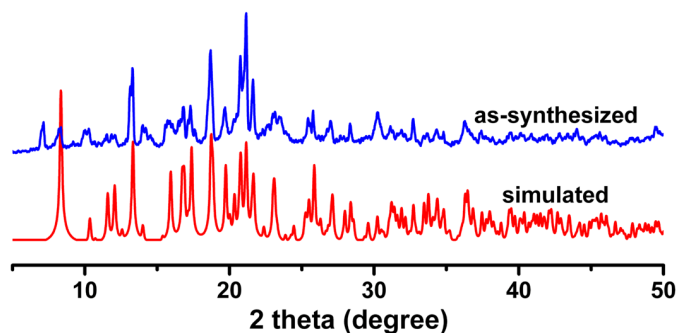


Figure 4. As-synthesized and simulated PXRD patterns for complex 1
图 4. 化合物 1 的实验和模拟粉末 X-射线衍射图谱

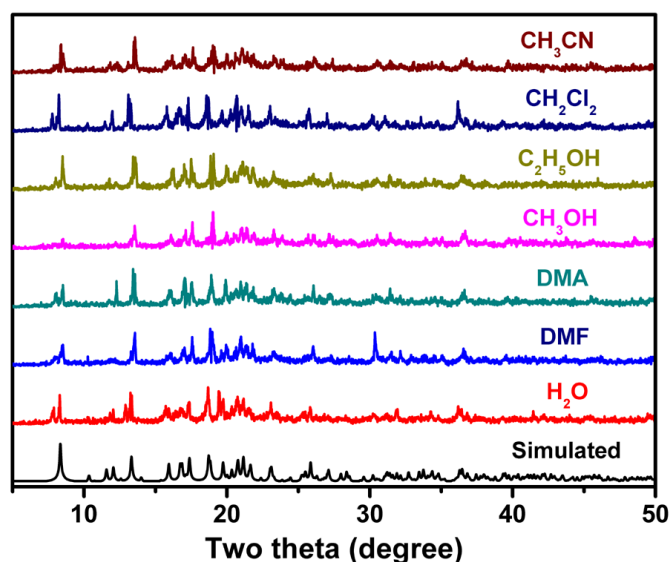


Figure 5. Simulated and measured PXRD patterns of complex 1 immersed in different solvents for 48 hours
图 5. 配合物 1 在不同溶剂中浸泡 48 小时的 PXRD 图谱与模拟图谱对比图

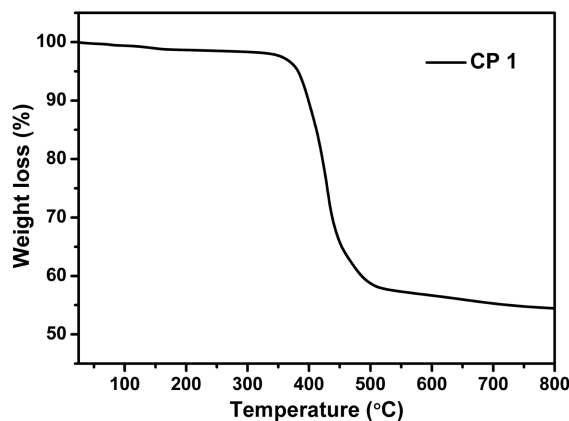


Figure 6. Thermogravimetric curve of complex 1

图 6. 配合物 1 的热失重曲线

3.3. 配合物 1 的荧光性质研究

通常情况下含有 Zn(II), Cd(II), Cu(I), Ag(I)等 d^{10} 电子构型的阳离子和富 π 电子有机发色团的配合物晶体具有一定的发光特性, 在白光照明, 平板显示, 非线性光学, 荧光传感等领域具有潜在的应用前景。为此, 我们研究了配合物 1 在室温下的固态发光特性, 并与初始 H_3L-1 配体的发射谱进行了比较。如图 7 所示, 在 346 nm 波长下进行激发时, 自由的 H_3L-1 配体在 419 nm 处表现出最强的荧光发射, 这主要归因于配体内部 $\pi^* \rightarrow n$ 或 $\pi^* \rightarrow \pi$ 电子跃迁。虽然初始的 H_3L-1 配体在晶体的自组装过程中脱羧变成了 L^2 -形式, 但由于 H_3L-1 分子和 L^2 -阴离子的共轭骨架差别很小, 因此我们认为它们应该具有非常相似的荧光性质。当在 339 nm 的波长下对配合物 1 的粉末样品进行激发时, 其发光强度最大值出现了 411 nm 处。此外, 配合物 1 框架中的 BIMB 辅助配体通常也会在约 410 nm 处具有弱的荧光发射[15]。基于与自由的 H_3L-1 和 BIMB 配体相似的发射峰位置和形状, 配合物 1 的蓝色荧光发射主要归因于两种有机配体自身的 π 电子跃迁所致。此外, 我们还测量了配合物 1 分散在不同溶剂中的悬浊液荧光。如图 8 所示, 配合物在 H_2O 、 CH_3CN 、 CH_3OH 、 C_2H_5OH 、DMF、DMA 等常规溶剂中的荧光发射峰与固态时的荧光发射峰接近, 但由于溶剂类型的不同, 其发光强度略有差异, 这可能是溶剂分子与有机配体的竞争吸收造成的。基于它们上述的特点, 因此该配合物适合作为液体介质中的潜在荧光传感器。

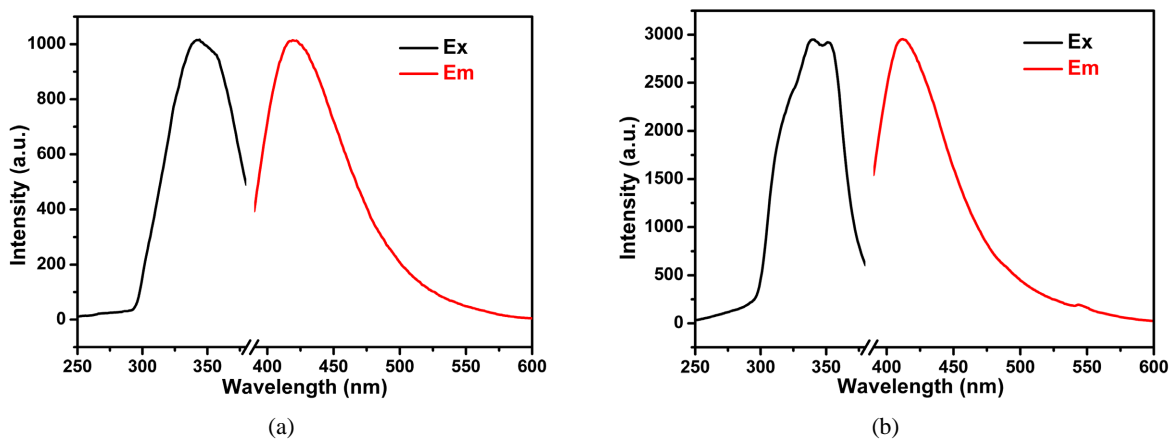


Figure 7. Excitation (black lines) and emission (red lines) spectra of free H_3L-1 ligand (a) and CPs 1 (b) in the solid state at room temperature

图 7. H_3L-1 配体和配合物 1 在室温下固体状态的激发光谱(黑线)和发射光谱(红线)

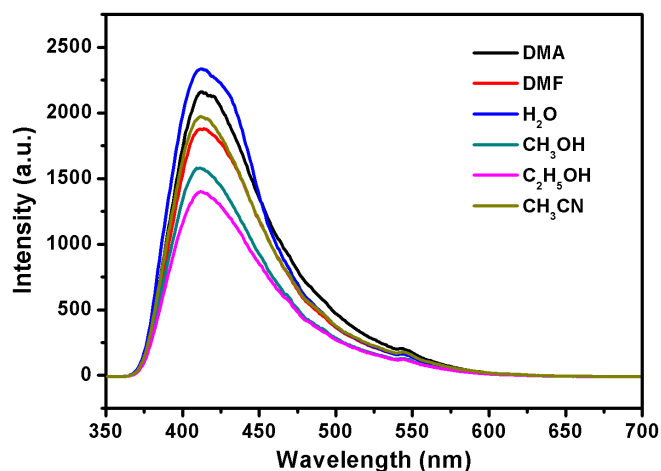


Figure 8. Fluorescence spectra of suspensions formed by complex 1 immersed in different solvents

图 8. 配合物在不同溶剂中形成悬浊液的荧光光谱

3.4. 配合物对抗生素的荧光传感性质研究

由于配合物 **1** 在各种溶剂中所形成的悬浊液仍然具有良好的稳定性和明显的发光性质，这里我们探究了其在 DMF 体系中对于不同种类的抗生素的传感能力，这主要是考虑到了很多抗生素在水中的溶解度较差，而在 DMF 介质中溶解更好。我们选择常用的甲硝唑(MNZ)、替硝唑(TNZ)、奥硝唑(ONZ)、呋喃唑酮(FZD)、呋喃妥英(NFT)、磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺甲嘧啶(SMZ)、氯霉素(CAP)、土霉素(TMC)、诺氟沙星(NFC)、左氧氟沙星(LOC)、青霉素 - 钠 (PCN-GNa) 12 种抗生素作为传感对象。如图 9(a)和图 9(b)所示，不同的抗生素分子会对配合物 **1** 的 DMF 悬浊液荧光产生不同程度的影响，其中磺胺嘧啶(SMZ)会使配合物 **1** 的荧光增强了约 1.5 倍左右，青霉素 - 钠(PCN-GNa)会使配合物 **1** 的荧光产生约 35% 左右的增强，磺胺嘧啶(SDZ)对配合物 **1** 的荧光几乎没有影响，剩下的其它抗生素分子几乎都会使配合物 **1** 的荧光产生不同程度的猝灭，但 TMC、ONZ、MNZ、TNZ、FZD 和 NFT 的猝灭作用相对明显。这些结果清楚地表明，配合物 **1** 可以作为一种潜在的抗生素多响应传感器。NFT 和 FZD 的猝灭效率最高，分别达到了 94.04% 和 93.21%。因此，在接下来的研究中，我们只探讨配合物 **1** 对痕量 NFT 的传感能力。采用荧光滴定法考察了配合物 **1** 的荧光强度与目标分析物浓度之间的关系。由图 9(c)可以清晰的观察到，随着 NFT 浓度的增加，配合物 **1** 的发光逐渐猝灭。荧光猝灭效率可以用 Stern-Volmer (SV) 方程来分析： $I_0/I = 1 + K_{sv}[M]$ ，其中 K_{sv} 为猝灭效应常数， $[M]$ 为分析物的摩尔浓度， I_0 和 I 为加入分析物前后的发光强度 [16]。如图 9(d)所示，NFT 的 SV 图在低浓度范围内表现出显著的线性关系，但在高浓度范围内脱离线性关系并向上弯曲。非线性 SV 图的这种现象可能是由于自吸收或能量传递过程所导致 [17]。NFT 的 K_{sv} 值为 $2.79 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ($R^2 = 0.9979$)。根据 10 次循环空白试验的标准偏差(δ)和 K_{sv} 值，计算出配合物 **1** 的对于 NFT 的检出限($3\sigma/K_{sv}$)约为 $1.07 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，与已经报道的一些荧光配合物传感材料相当 [18]。抗生素分子使得配合物的荧光猝灭的原因主要有两方面：一是抗生素分子与配合物中有机配体对于外界能量存在竞争吸收；二就是这些抗生素分子的 LUMO 轨道能量低于配合物的 LUMO 轨道能量，进而出现电子从配合物的 LUMO 轨道向抗生素分子的 LUMO 轨道跃迁而损失能量。已经有多篇报道阐述这样的观点 [19]，所以我们推测我们所制备的配合物对抗生素分子的识别作用也属于之一机理。而磺胺嘧啶(SDZ)对配合物荧光几乎没有影响则主要是由于 SDZ 分子和配合物 **1** 具有相似的 LOMO 轨道能量，二者之间没有电子跃迁损失能量的情况产生。

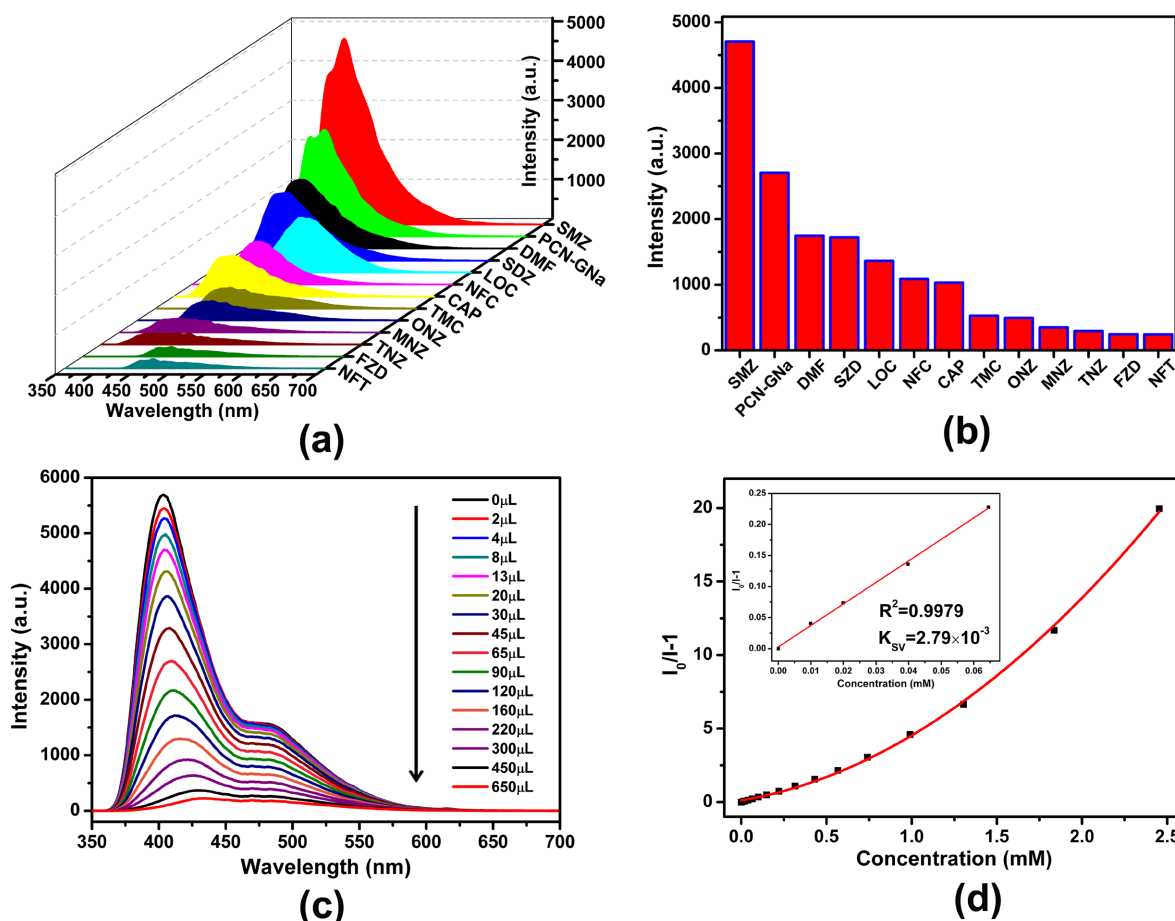


Figure 9. (a) The fluorescence emission spectra of **1** dispersed in the DMF containing different antibiotics at the same concentration. (b) The fluorescence intensities of **1** in DMF solutions of different antibiotics. (c) Emissions spectra of **1** dispersed in DMF upon incremental addition of $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DMF solution of NFT. (d) The correlation between the luminescence of **1** and the concentration of DMF solution of NFT. Inset: the linear correlation for the plot of $I_0/I-1$ vs NFT concentration

图 9. (a) 配合物 **1** 分散在含有相同浓度的不同抗生素的 DMF 中的荧光发射光谱。(b) 配合物 **1** 在不同抗生素 DMF 溶液中的荧光强度。(c) 配合物 **1** 分散在逐渐增加 NFT DMF 溶液浓度的发射光谱。(d) 配合物 **1** 的荧光与 NFT 的 DMF 溶液浓度之间的相互关系。插图： $I_0/I-1$ 与 NFT 浓度的线性相关性图

4. 结论

综上所述，利用咪唑-4,5-二羧酸($\text{H}_3\text{L}-1$)的衍生物配体，成功构建了一个新型的 d^{10} 金属配合物 $[\text{Cd}(\text{L})(\text{BIMB})_{0.5}]_n(\mathbf{1})$ ，其中用于合成的初始配体 $\text{H}_3\text{L}-1$ 在高温下原位脱羧，导致其以脱羧产物(L^{2-})的形式出现在配合物的最终框架中。配合物 **1** 拥有两重互穿的三维柱撑-层状框架，具有(3,4)-连接的拓扑网络结构。具有较好的热稳定性和化学稳定性的配合物 **1** 展示出了基于配体自身电荷跃迁所致的强烈的蓝色荧光发射性能。其对于抗生素分子存在着多信号响应，可以用于识别环境中的 TMC、ONZ、MNZ、TNZ、FZD 和 NFT 等抗生素残留，并对 NFT 分子具有较高的检测效率和较低的检出限，是一种潜在的荧光探针材料。

致 谢

本论文研究得到吉林省教育厅科学研究项目(编号: JJKH20230590KJ)和通化师范学院大学生创新创业

业训练计划项目(编号: 202210202014)的资金支持。

参考文献

- [1] 刘鹏霄, 王旭, 冯玲. 自然水环境中抗生素的污染现状、来源及危害研究进展[J]. 环境工程, 2020, 38(5): 36-41.
- [2] Karthikeyan, K.G. and Meyer, M.T. (2006) Occurrence of Antibiotics in Wastewater Treatment Facilities in Wisconsin, USA. *Science of the Total Environment*, **361**, 196-207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.030>
- [3] Yang, L., Song, Y. and Wang, L. (2020) Multi-Emission Metal-Organic Framework Composites for Multicomponent Ratiometric Fluorescence Sensing: Recent Developments and Future Challenges. *Journal of Materials Chemistry B*, **8**, 3292-3315. <https://doi.org/10.1039/C9TB01931F>
- [4] Sun, Z., Sun, J., Xi, L., Xie, J., Wang, X., Ma, Y. and Li, L. (2020) Two Novel Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Selective Luminescent Sensing for Nitrobenzene, Cu^{2+} and MnO_4^- . *Crystal Growth & Design*, **20**, 5225-5234. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00432>
- [5] Yang, H., Qi, D., Chen, Z., Cao, M., Deng, Y., Liu, Y., Shao, C. and Yang, L. (2021) A Zn-Based Metal-Organic Framework as Bifunctional Chemosensor for the Detection of Nitrobenzene and Fe^{3+} . *Journal of Solid State Chemistry*, **296**, Article ID: 121970. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.121970>
- [6] Yang, A., Hou, S., Ying, S., Yang, G. and Zhao, B. (2019) Stable Lanthanide-Organic Framework as a Luminescent Probe to Detect Both Histidine and Aspartic Acid in Water. *Inorganic Chemistry*, **58**, 6356-6362. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00562>
- [7] Samanta, P., Desai, A.V., Sharma, S., Chandra, P. and Ghosh, S.K. (2018) Selective Recognition of Hg^{2+} Ion in Water by a Functionalized Metal-Organic Framework (MOF) Based Chemodosimeter. *Inorganic Chemistry*, **57**, 2360-2364. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02426>
- [8] Zhang, H., Sheng, T., Hu, S., Zhuo, C., Li, H., Fu, R., Wen, Y. and Wu, X. (2016) Stitching 2D Polymeric Layers into Flexible 3D Metal-Organic Frameworks via a Sequential Self-Assembly Approach. *Crystal Growth & Design*, **16**, 3154-3162. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01772>
- [9] Meng, X.-M., Li, Y.-C., Huang, K.-R., Long, J.-Q. and Cui, L.-S. (2018) A Multifunctional Four-Fold Interpenetrated Coordination Polymer: Quantifiable Evaluation of Luminescent Sensing for Cr(VI)/Cu(II) and Photocatalytic Properties. *Inorganica Chimica Acta*, **482**, 284-291. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.06.019>
- [10] Zhang, J., Qiu, Q., Xiang, Q., Ren, S. and Zhang, C. (2021) Two Zn(II)-Organic Frameworks Based on "V"-Shaped Terpyridine Ligand and Carboxylic Ligands: Fascinating Architectures and Efficient Luminescent Aqueous-Phase Dual-Responsive Detection. *Journal of Solid State Chemistry*, **294**, Article ID: 121849. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121849>
- [11] Roy, B., Mukherjee, S. and Mukherjee, P.S. (2013) Sr^{2+} and Cd^{2+} Coordination Polymers: The Effect of the Different Coordinating Behaviour of a Newly Designed Tricarboxylic Acid. *CrystEngComm*, **15**, 9596-9602. <https://doi.org/10.1039/c3ce41080c>
- [12] (a) Sheldrick, G.M. (1997) SHELXL-97, Program for X-Ray Crystal Structure Refinement. Göttingen University, Göttingen. (b) Sheldrick, G.M. (1997) SHELXS-97, Program for X-Ray Crystal Structure Solution. Göttingen University, Göttingen.
- [13] Peng, D., Yin, L., Hu, P., Li, B., Ouyang, Z.-W., Zhuang, G.-L. and Wang, Z. (2018) Series of Highly Stable Lanthanide-Organic Frameworks Constructed by a Bifunctional Linker: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic and Luminescence Properties. *Inorganic Chemistry*, **57**, 2577-2583. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02969>
- [14] Blatov, V.A. and Topos, A. (2009) Multipurpose Crystallochemical Analysis with the Program Package. Samara State University, Samara, Russia.
- [15] Bauer, C.A., Timofeeva, T.V., Settersten, T.B., Patterson, B.D., Liu, V.H., Simmons, B.A. and Allendorf, M.D. (2007) Influence of Connectivity and Porosity on Ligand-Based Luminescence in Zinc Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 7136-7144. <https://doi.org/10.1021/ja0700395>
- [16] Chen, Y., Xian, G., Yan, H., Wang, Y., Li, Y., Lu, J., Xu, H., Tao, J. and Wang, S. (2021) One-Dimensional La(III) Coordination Polymer Displaying Multi-Responsive Luminescence Activities towards Fe^{3+} , Acetone and Benzothiozoles. *Journal of Solid State Chemistry*, **296**, Article ID: 121952. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121952>
- [17] Li, B., Lei, Q., Wang, F., Zhao, D., Deng, Y., Yang, L., Fan, L. and Zhang, Z. (2021) A Stable Cationic Cd(II) Coordination Network as Bifunctional Chemosensor with High Sensitivity and Selective Detection of Antibiotics and Cr(VI) Anions in Water. *Journal of Solid State Chemistry*, **298**, Article ID: 122117. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122117>
- [18] Zhu, K., Fan, R., Zheng, X., Wang, P., Chen, W., Sun T., Gai, S., Zhou, X. and Yang, Y. (2019) Dual-Emitting

-
- Dye-CDs@MOFs for Selective and Sensitive Identification of Antibiotics and MnO_4^- in Water. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 15057-15065. <https://doi.org/10.1039/C9TC04700J>
- [19] Xu, S., Shi, J.-J., Ding, B., Liu, Z.-Y., Wang, X.-G., Zhao, X.-J. and Yang, E.-C. (2019) A Heterometallic Sodium(I)-Europium(III)-Organic Layer Exhibiting Dual-Responsive Luminescent Sensing for Nitrofurantoin Antibiotics, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and MnO_4^- Anions. *Dalton Transactions*, **48**, 1823-1834. <https://doi.org/10.1039/C8DT04208J>