

一个由原位反应制备的三维Pb(II)配合物及其在抗生素传感识别领域的应用

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通化县第七中学化学组, 吉林 通化

收稿日期: 2023年7月10日; 录用日期: 2023年9月30日; 发布日期: 2023年10月7日

摘要

在水热条件下使用半刚性的咪唑-4,5-二甲酸衍生物配体(H₃L-1)和金属Pb(II)离子通过自组装反应成功获得一种无色的针状晶体。单晶X-射线衍射分析显示该配合物分子式为[Pb(L)]_n (1), 其中初始的H₃L-1配体在高温条件下脱去了一个羧基形成了L²⁻形式, L²⁻阴离子μ₃-链接金属Pb(II)离子而形成了三维框架结构。拓扑分析显示配合物1的骨架是一个单节点的(3,3)-连接网络。配合物的晶相纯度, 化学稳定性和热稳定性通过粉末X-射线衍射(PXRD)和热失重分析(TGA)等手段进行了表征。对配合物1的固态荧光性质进行了测定, 结果显示配合物1是一种具有潜在应用价值的蓝光材料。此外, 还对配合物1荧光传感性能进行了详细研究, 测试多种常见的抗生素分子对配合物1荧光的影响, 结果显示配合物1的荧光能够被以呋喃妥因(NFT)为代表的几种抗生素所猝灭, 可作为检测这些抗生素分子的探针材料。

关键词

Pb(II)配合物, 咪唑羧酸, 原位反应, 晶体结构, 荧光传感, 抗生素

A Three-Dimensional Pb(II) Complex Prepared by In-Situ Reaction and Its Application in the Field of Antibiotic Sensing Recognition

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

¹Faculty of Chemistry, Tonghua Normal University, Tonghua Jilin

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

Received: Jul. 10th, 2023; accepted: Sep. 30th, 2023; published: Oct. 7th, 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. 一个由原位反应制备的三维 Pb(II)配合物及其在抗生素传感识别领域的应用[J]. 材料化学前沿, 2023, 11(4): 77-86. DOI: 10.12677/amc.2023.114010

Abstract

A colorless acicular crystal was obtained by the self-assembly reaction of semi-rigid imidazole-4,5-dicarboxylic acid derivative ligand (H_3L-1) and metal $Pb(II)$ ions under hydrothermal conditions. Single crystal X-ray diffraction analysis shows that the molecular formula of the complex is $[Pb(L)]_n$ (**1**), where the initial H_3L-1 ligand removes a carboxyl group at high temperature to form L^{2-} form, and L^{2-} anions μ_3 -link metal $Cd(II)$ ions to form a three-dimensional framework. Topological analysis shows that the framework of complex **1** is a single node (3,3)-connected network. The crystal purity, chemical stability and thermal stability of complex **1** were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD) and thermogravimetric analysis (TGA). The solid fluorescence properties of complex **1** were determined. The results showed that complex **1** is a kind of blue light material with potential application value. In addition, the fluorescence sensing properties of complex **1** were studied in detail, and the effects of many common antibiotic molecules on the fluorescence of complex **1** were tested. The results showed that the fluorescence of complex **1** can be quenched by several antibiotics represented by NFT, and can be used as probe materials for detecting these antibiotic molecules.

Keywords

Pb(II) Complex, Imidazole Carboxylic Acid, In-Situ Reaction, 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

抗生素又称为抗菌素，它可以对一些病原微生物，如细菌、真菌、病毒、立克次体、支原体和衣原体等有抑制作用。自青霉素发现以来，抗生素一直是人类治疗病原微生物感染疾病的有力武器，但随着抗生素的长期广泛应用，病原菌耐药性的形成也日趋严重，滥用抗生素的情况也越来越普遍[1]。30年前，中国开始成为抗生素使用的大国，而据国家食品药品监督管理局的相关调查显示，我国不合理使用抗生素的比例超过46% [2]。环境水体中的残留抗生素主要来自抗生素工业废水、人用及兽用抗生素的排放。此外，每年有大量的家用抗生素由于过期被丢弃，极有可能因浸泡而渗入到环境水中[3]。现有的污水处理技术很少有针对抗生素的专门处理环节，不能完全去除抗生素。目前，我国水环境质量和污染物排放相关的法规和标准中均未纳入抗生素残留的指标。以上因素造成了目前环境水体中抗生素监管的难题[4]。抗生素及其代谢物可能通过饮用水进入人体，对居民安全用水及整个生态环境系统构成了长期潜在威胁。亟需建立相关法规和检测标准，对抗生素及其代谢物进行快速、高灵敏度的监控、筛查及定量分析[5]。

目前水体中微量和痕量的抗生素检测手段主要是液相色谱法、酶免疫分析法、毛细管电泳法等基于高灵敏度的仪器技术，它们主要还存在着需要昂贵的仪器，样品预处理复杂，获得数据耗时等不足[6] [7]。荧光探针检测技术近些年由于其灵敏度高，检出限低，成本低，反应快等优点受到人们广泛关注[8]。荧光金属有机配合物作为一种新型的无机有机杂化材料被广大材料学家所注意。金属有机配合物的优点是结构多样可调、纯度高、热稳定性好和制备容易等。在吸附、催化、光、电、磁等多个领域有着的广泛应用潜力[9]。尤其是基于其荧光性质方面的应用近些年更是受到人们的关注，金属有机配合物是一种潜在的荧光传感器材料，可通过客体分子或者离子与配合物主体框架的作用诱导其荧光变化进而实现对特定物质的特异性识别

和传感[10]。截至目前为止,已有多篇相关的文献被发表,其中就包含了荧光配合物在重金属离子,无机阴离子,硝基爆炸物,挥发性有机物, pH, 温度, 抗生素传感方面的相关研究[11]。原位合成技术作为一种构筑功能性配合物的方法也被许多课题组所研究,但是由于配合物的水热合成过程受很多因素的影响,原位合成所产生的配合物所占的比例很小,但是这种方法省去的配体的合成过程,使反应变得更容易实现[12]。

在本文工作中,我们使用了一个咪唑-4,5-二甲酸衍生物配体和硝酸铅作为起始原料成功制备了一个具有三维框架结构的配合物晶[Pb(L)]_n (1), 结构分析显示原始的羧酸组分原位脱掉了一个羧基形成了一种新的配体。相关的表征显示该配合物具有较好的晶相纯度以及良好的热稳定性和化学稳定性。荧光传感性能测定表明当该化合物遇到多种抗生素后荧光强度发生了显著的猝灭, 荧光强度随着抗生素浓度的增加呈指数关系, 在低浓度时呈线性关系, 可实现对特定抗生素的痕量检测, 是一种十分有价值的抗生素探针材料。

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, Pb(NO₃)₂·xH₂O, 吡嗪和各种抗生素等均为商业途径购买的分析纯试剂, 使用时未经进一步提纯处理。1-(4-羧基苄基)-1H-咪唑-4,5-二甲酸配体的合成是参照 Bijan Roy 等人的文献报道的方法[13]。配合物晶体的 C、H 和 N 元素百分含量是在 ELEMENTAR vario EL (III)型元素分析仪上进行的测定。配合物在 4000~400 cm⁻¹ 范围内红外光谱(FT-IR)数据是通过 NICOLET 6700 傅里叶变换分光光度计进行的收集, 晶体样品采用了 KBr 混合压片处理。晶体样品的热失重分析(TGA)数据采用日本 SII DSC6220 分析仪进行的收集, 测试了 30°C~800°C 这一范围区间的样品重量损失情况, 加热速率为 10°C·min⁻¹, 保护气体为 N₂。配合物晶体的粉末 X-射线衍射(PXRD)图谱是通过 Bruker D2 Phaser 衍射仪进行的测定, 采用 Cu Kα (λ = 1.5418 Å)作为辐射源, 2θ 角测试范围为 5°~50°, 扫描速度为 0.1° × 20 min⁻¹。配合物的固态荧光光谱和悬浊液荧光光谱均是使用日立 F-7000 荧光分光光度计进行的测定。

2.2. 配合物[Pb(L)]_n (1)的合成

将 Pb(NO₃)₂ (0.062 g, 0.2 mmol), 1-(4-羧基苄基)-1H-咪唑-4,5-二甲酸(0.0580 g, 0.2 mmol), 吡嗪(0.032 g, 0.4 mmol), 去离子 H₂O (15 mL)的混合物在室温下通过超声波震荡 30 min 使其形成均匀的混合物。然后将上述混合物转移到容积为 23 mL 带有 Teflon 内衬的钢制反应釜中, 密封后置于电鼓风烘箱中在 180°C 条件下加热 72 小时, 然后以 10°C·h⁻¹ 的速度缓慢冷却到室温。显微镜观察到有无色针状晶体产生, 过滤干燥后称重计算产率约为 65% (基于配体)。元素分析(C₁₂H₈N₂O₄Pb)理论值: C, 31.92%; H, 1.78%; N, 6.20%; 测试值: C, 31.74%; H, 1.71%; N, 6.03%。红外光谱(KBr, cm⁻¹): 3121 (s), 3074 (s), 2933 (m), 2386 (w), 1589 (s), 1559 (s), 1499 (s), 1398 (s), 1342 (m), 1279 (s), 1235 (s), 1197 (m), 1176 (m), 1119 (m), 1091 (m), 1047 (m), 972 (m), 922 (m), 892 (s), 857 (s), 821 (s), 793 (s), 756 (s), 651 (m), 632 (w), 617 (m), 519 (w), 476 (m)。

2.3. 荧光传感实验

在室温下分别将用玛瑙研钵充分研磨的多份 5.0 mg 粉末状的晶体样品分别置于含有不同的抗生素(甲硝唑, MNZ; 替硝唑, TNZ; 奥硝唑, ONZ; 呋喃唑酮, FZD; 呋喃妥因, 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; 青霉素钠, PCN-GNa)的 2 mL 浓度为 10⁻³ mol·L⁻¹ 的 DMF 溶液中, 然后将混合物超声处理 30 min, 使其形成均匀的悬浮液, 在 350 nm 激发波长下采集发光数据。荧光滴定实验是将代表性抗生素(呋喃妥因, NFT)的 DMF 溶液逐步添加到配合物 1 粉末样品的 DMF 悬浊液中, 并监测相应稳定悬浊液的荧光强度。

2.4. X-射线晶体学

配合物 **1** 的单晶 X-射线衍射数据在 Bruker D8 Quest ECO 衍射仪上在室温下进行的收集, 采用石墨单色钼靶辐射源($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)。衍射数据的吸收校正采用了多重扫描技术进行处理。配合物的晶体结构采用了直接法进行解析, 并使用 SHELXS-2014 和 SHELXL-2014 程序通过基于 F^2 的全矩阵最小二乘法进行精修处理[14]。所有的非氢原子都是从微分傅里叶图中定位出来的, 并进行了各向异性热因子处理。有机配体分子上的氢原子均是通过理论加氢的方式定位, 并进行了各向同性精修。表 1 列出了配合物 **1** 的晶体学数据和结构精修参数, 表格后半部分数据中等效点平均偏差 $R(\text{int})$ 值为 0.0459 (配合物晶体一般低于 0.05), 拟合优度指标为 1.008 (越接近 1 越好), 残差因子(结构模型与真实模型的差异) R_1 值为 0.0402 和 0.0447 (配合物晶体一般低于 0.05) 和 wR_2 (加权重的残差因子) 值为 0.0814 和 0.0826 (配合物晶体一般低于 0.1), 这些数值都表明晶体结构正确, 衍射数据质量较高。表 2 中列出了一些有代表性的配位键长和键角数值。

Table 1. Crystallographic data and refinement parameters for 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	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$
Formula weight	451.39
Temperature	293 (2)
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$Pna2_1$
$a/\text{\AA}$	26.264 (5)
$b/\text{\AA}$	7.609 (5)
$c/\text{\AA}$	5.832 (5)
α°	90
β°	90
γ°	90
$V/\text{\AA}^3$	1165.5 (13)
Z	4
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	2.573
$\mu (\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	2.876
$F(000)$	832
Reflections collected	9168
Unique reflections	2822
$R(\text{int})$	0.0459
GOF on F^2	1.008
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0402, wR_2 = 0.0814$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0447, wR_2 = 0.0826$

$$^a R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|, \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}.$$

Table 2. Selected bond distances (Å) and angles (°) for compound **1**
表 2. 化合物 **1** 的选择性键长(Å)和键角(°)

Pb(1)-O(1)	2.407 (7)	Pb(1)-O(2)	2.671(9)
Pb(1)-N(3) ^{#1}	2.427 (10)	Pb(1)-O(3) ^{#2}	2.731(10)
Pb(1)-O(4) ^{#2}	2.507 (8)	Pb(1)-O(4)	2.813(10)
O(1)-Pb(1)-N(3) ^{#1}	73.4 (3)	O(4) ^{#2} -Pb(1)-O(2)	134.8(3)
O(1)-Pb(1)-O(4) ^{#2}	83.7 (3)	O(1)-Pb(1)-O(3) ^{#2}	113.3(3)
N(3) ^{#1} -Pb(1)-O(4) ^{#2}	97.7 (3)	N(3) ^{#1} -Pb(1)-O(3) ^{#2}	70.9(3)
O(1)-Pb(1)-O(2)	51.2 (2)	O(4) ^{#2} -Pb(1)-O(3) ^{#2}	49.0(3)
N(3) ^{#1} -Pb(1)-O(2)	75.4 (3)	O(2)-Pb(1)-O(3) ^{#2}	146.0(3)

3. 结果与讨论

3.1. 化合物[Pb(L)]_n (**1**)的晶体结构

单晶 X-射线衍射分析表明配合物 **1** 结晶在了正交晶体, 空间群为 $Pna2_1$, 它展示出了一个由 H_3L-1 原位脱羧形成的 L^{2-} 阴离子 μ_3 -连接 Pb(II) 离子组装成的 3-连接三维框架结构。配合物 **1** 的晶体学不对称单元由一个 Pb(II) 离子和一个 L^{2-} 阴离子配体组成。如图 1(a) 所示, 每个 Pb(II) 离子位于扭曲的五角锥结构中, 同来自三个独立 L^{2-} 配体的一个 N 原子和五个 O 原子配位。Pb-O 键的长度为 2.407 (7)~2.813 (10) Å, Pb-N 的键长为 2.427 (10) Å, 配位的 O(N)-Pb-O(N) 键角则处于 51.2 (2)~146.0 (3)° 这一区间, 这些数值与其它已报道的 Pb(II) 配合物的值相当[15] [16]。

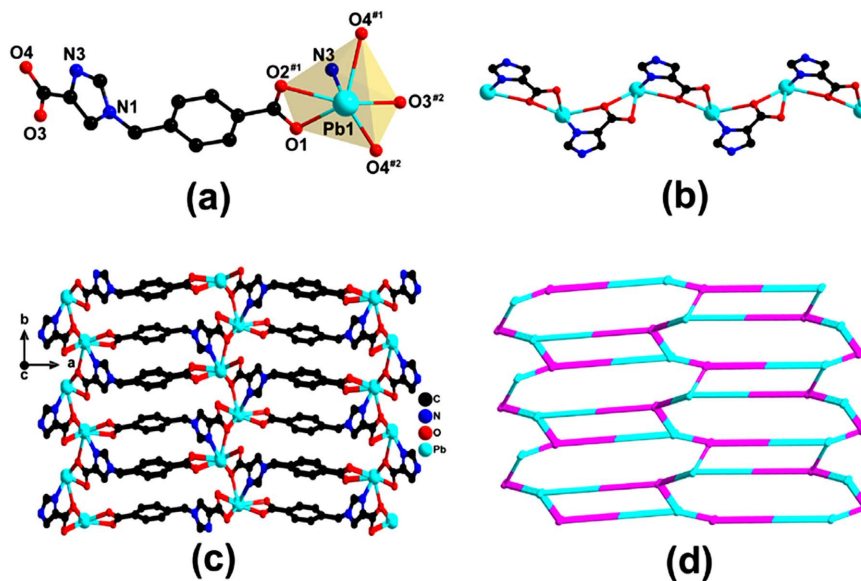


Figure 1. (a) Coordination environment of Pb(II) center in complex **1**. Symmetry code: #1 $(-x + 2, -y + 1, z + 1/2)$; #2 $(x + 1/2, -y + 3/2, z + 1)$; (b) The 1D chain formed by imidazole-4-carboxylate groups of L^{2-} ligands bridging Pb(II) ions in complex **1**; (c) The 3D framework of complex **1** view along c axis; (d) Topological view of (3,3)-connected net of complex **1** with a Schläfli symbol of $\{10^3\}$

图 1. (a) 配合物 **1** 中 Pb(II) 中心的配位环境。对称代码: #1 $(-x + 2, -y + 1, z + 1/2)$; #2 $(x + 1/2, -y + 3/2, z + 1)$; (b) 在 **1** 中由 L^{2-} 配体的咪唑-4-羧酸基团桥接 Pb(II) 离子形成的 1D 链; (c) 配合物 **1** 沿 c 轴方向观测的三维框架; (d) 配合物 **1** 施莱夫利符号为 $\{10^3\}$ 的 (3,3)-连接网络

在配合物 **1** 的框架中, 每个 L^2 配体都采用了 $\mu_3-kN,O:kO,O':kO'',O''$ 配位模式通过两个以 $\mu_1-\eta^1:\eta^1$ 和 $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ 的方式配位的羧基以及一个单齿配位的 N_{咪唑} 原子桥连三个 Pb(II) 离子。其中 L^2 阴离子的两个芳香环与它们上面所连接的羧酸基团几乎共面, 咪唑环和苯环围绕亚甲基产生了一定的旋转, 形成约 82.29° 的二面角。对称性相关的 Pb(II) 离子通过 L^2 阴离子的咪唑-4-羧基团桥接形成一维(1D)链(图 1(b)), 这些一维链又通过 L^2 配体另一端的羧苯基连接, 从而进一步扩展成三维结构(图 1(c))。使用 TOPOS [17] 软件对框架结构进行分析, 结果表明 Pb(II) 和 L^2 阴离子均可被看作是 3-节点, 配合物 **1** 的骨架可以定义为一个单节点(3,3)-连接网络, 其 Schläfli 符号为 $\{10^3\}$ (图 1(d))。

3.2. 化合物 **1** 的红外光谱, 晶相纯度, 热稳定性和化学稳定性研究

我们测定了配合物红外光谱数据, 如图 2 所示, 在 3074 cm^{-1} 的吸收峰代表苯环的 C-H 键伸缩振动, 而在 2933 cm^{-1} 的吸收峰则归属于亚甲基的 C-H 伸缩振动, 而 2386 cm^{-1} 的吸收峰则属于苯环的是 C-H 面外和 C=C 面内变形振动的泛频吸收, 在 1589 cm^{-1} 的吸收峰代表 C=N 键的伸缩振动, 1176 cm^{-1} 吸收峰则是咪唑环的伸缩振动, $476\sim 1047\text{ cm}^{-1}$ 范围内的各吸收峰主要是由 C-H 面内弯曲振动引起的, 1559 cm^{-1} 的吸收则属于 C=O 伸缩振动, $1279\sim 1091\text{ cm}^{-1}$ 范围内的各吸收峰主要对应于 C-O 的伸缩振动。为了确定我们所制备的配合物 **1** 的晶相纯度, 在室温下进行了粉末 X-射线衍射(PXRD)测定。如图 3 所示, 配合物 **1** 的多晶样品的衍射峰与晶体学数据模拟的衍射峰一致, 表明晶体样品具有较高的纯度和均匀性。为了

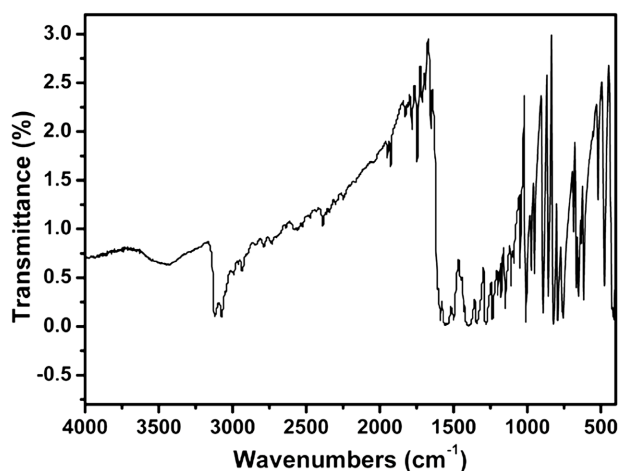


Figure 2. Infrared spectrum of complex **1**

图 2. 配合物 **1** 的红外光谱图

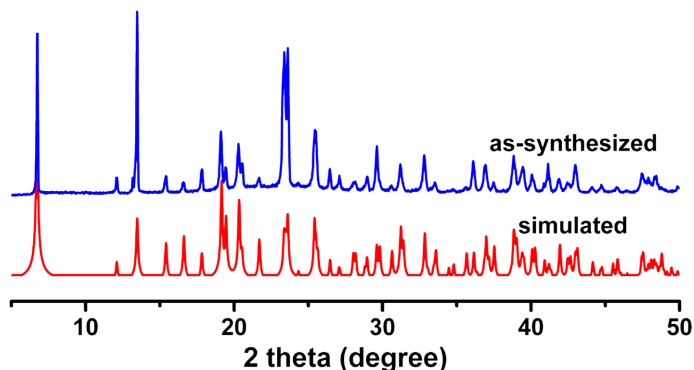


Figure 3. As-synthesized and simulated PXRD patterns for complex **1**

图 3. 配合物 **1** 的实验和模拟粉末 X-射线衍射图谱

研究配合物的热稳定性, 我们测定了它的热失重曲线(TGA)。如图 4 所示, 配合物 **1** 的无水框架可以稳定存在到 430°C 左右, 之后骨架才开始坍塌有机物开始解离。为了验证配合物 **1** 的化学稳定性, 分别将多份重 5 mg 的样品浸在 10 mL 的 H₂O、DMF、DMA、CH₂Cl₂、CH₃OH、C₂H₅OH、(CH₂OH)₂ 和 CH₃CN 中室温浸泡 24 h, 然后进行离心和风干回收, 再进行 PXRD 测量(图 5)。实验结果与理论结果一致, 表明配合物 **1** 对水和常见的有机溶剂具有良好的耐受性, 具有较好的化学稳定性。

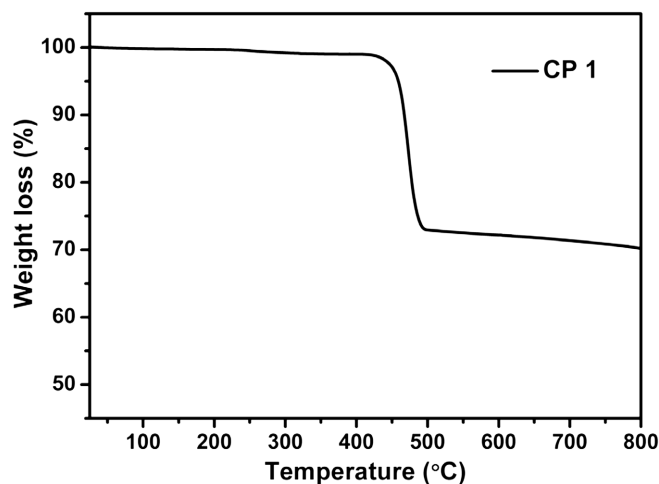


Figure 4. The TGA curves of complex **1**

图 4. 配合物 **1** 的热失重曲线

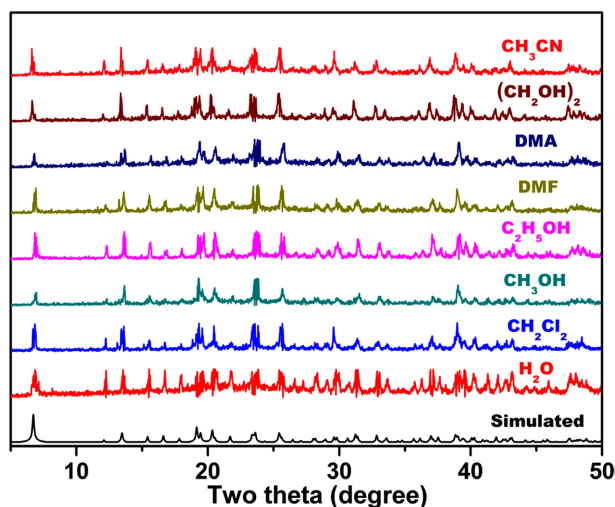


Figure 5. Simulated and measured PXRD patterns of complex **1** immersed in different solvents for 24 hours

图 5. 配合物 **1** 在不同溶剂中浸泡 24 小时的 PXRD 图谱与模拟图谱对比图

3.3. 化合物 **1** 的荧光性质

含有 Pb(II)阳离子和富电子有机发色团的配合物具有较好的发光特性, 在光电材料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 H₃L-1 配体的发射谱进行了比较。在 346 nm 处激发时, 自由 H₃L-1 配体的发生峰出现在了 419 nm 处的蓝光区(图 6(a)), 这主要归因于 $\pi^* \rightarrow n$ 或 $\pi^* \rightarrow \pi$ 电子跃迁。虽然初始的 H₃L-1 配体在配合物的自组装过程中被脱羧成 L²⁻形式, 但 H₃L-1 和 H₂L 配体只相差一个羧基, 它们的 π -电子共轭体系基本相同, 因此它们应该具有非常相似的荧光性质。

在 350 nm 波长下进行激发时, 配合物 **1** 显示出了一个以 422 nm 为中心的发射带(图 6(b))。尽管 Pb(II)离子具有 s^2 的最外层电子结构, 很多时候配体的电子容易跃迁到 Pb(II)离子的空轨道上面, 但是这种情况下通常会导致配合物的荧光发射峰与配体相比产生一定的蓝移, 但是我们所制备的配合物的发射峰的位置和形状几乎都与配体相近, 所以我们推断配合物 **1** 的荧光主要是由于配体自身电荷转移所致而不能归因于配体到金属或者金属到配体的电荷跃迁。

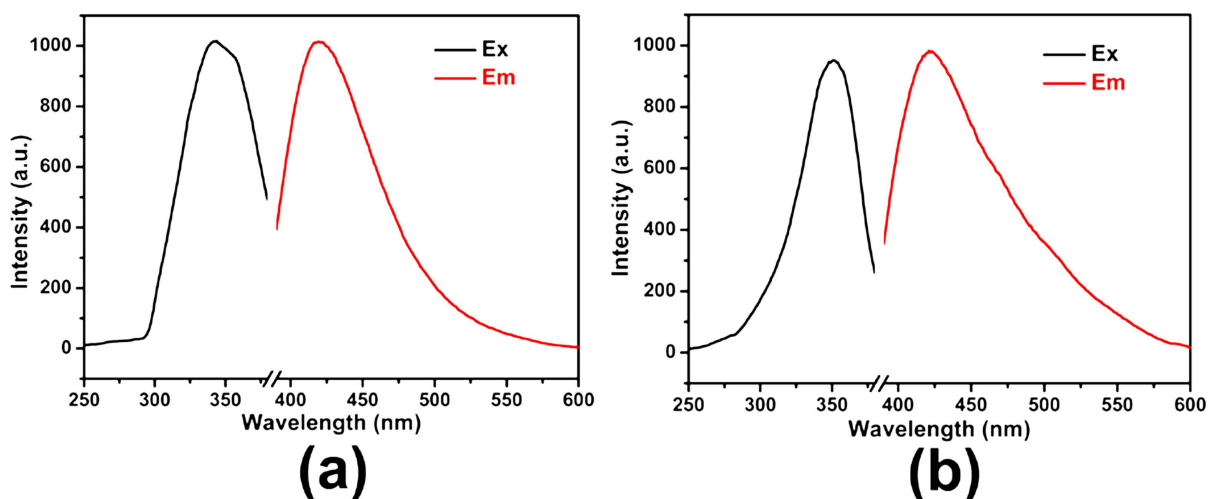


Figure 6. Excitation (black lines) and emission (red lines) spectra of free H_3L-1 ligand (a) and complex **1** (b) in the solid state at room temperature

图 6. H_3L-1 配体(a)和配合物 **1**(b)在室温固态下的激发(黑线)和发射(红线)光谱

3.4. 化合物 **1** 的荧光传感性质研究

考虑到配合物 **1** 在常见溶剂中良好的稳定性和明显的发光性质, 我们的研究兴趣主要集中在为了配合物对不同常用抗生素的检测能力上。我们选择了甲硝唑(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 种抗生素作为分析对象。如图 7(a)和图 7(b)所示, 除了青霉素钠对配合物 **1** 的荧光强度几乎没有影响之外, 其它 11 种抗生素都能对配合物 **1** 的悬浊液荧光产生不同程度的猝灭作用, MNZ、TNZ、TMC、FZD 和 NFT 对配合物 **1** 悬浮液荧光有明显的猝灭作用, 其中 NFT 所导致的猝灭效率已经达到了 93.21%。上述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。因此, 在接下来的研究中, 我们只选择了 NFT 作为抗生素分子的代表, 探讨配合物 **1** 对痕量的 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的相关性。如图 7(c)所示, 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[18]。如图 7(d)所示, NFT 的 SV 图在高浓度范围内呈指数关系向上弯曲, 这种现象可能是由于自吸收或能量传递所致[19]。而在低浓度范围内表现出显著的线性关系, 其中直线斜率 K_{sv} 值为 $9.87 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ($R^2 = 0.9416$)。借助 $3\delta/K_{sv}$ 公式[20], 计算除了 NFT 的检出限(LOD)为 $1.01 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 δ 为 10 循环空白试验的标准偏差。上述研究结果与文献中已经报道的一些数值接近甚至优于它们的结果。配合物 **1** 荧光受到抗生素分子的影响主要归因与有机体配体分子和抗生素分子之间的竞争吸收作用, 这种传感机理已经被许多相关的研究所证实[21] [22], 所以我们推测配合物 **1** 对抗生素的传感作用也是这一原因。

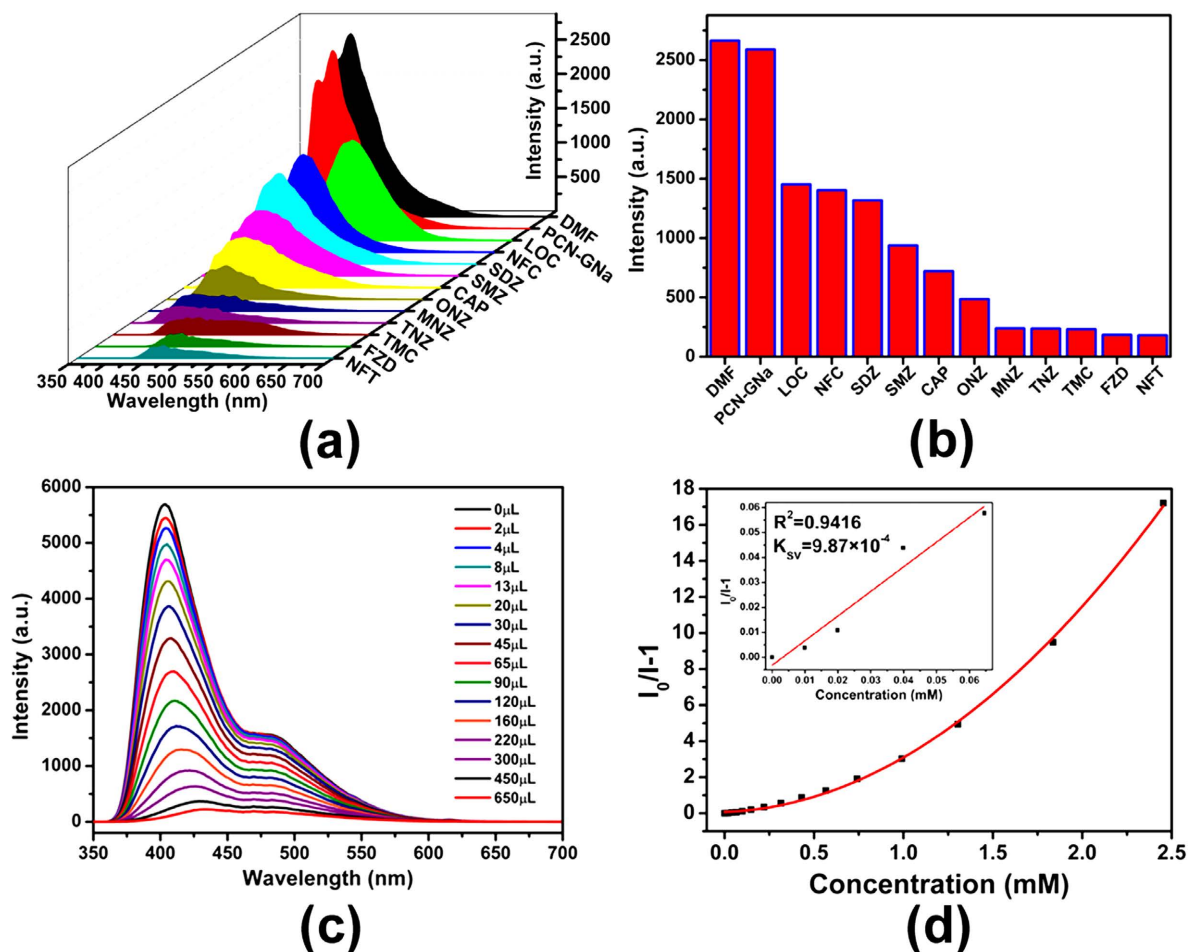


Figure 7. (a) The fluorescence emission spectra of complex **1** dispersed in the DMF containing different antibiotics at the same concentration; (b) The fluorescence intensities of complex **1** in DMF solutions of different antibiotics; (c) Emissions spectra of complex **1** dispersed in DMF upon incremental addition of $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMF solution of NFT; (d) The correlation between the luminescence of complex **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 7. (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. 总结

使用一个咪唑-4,5-二甲酸衍生物配体($\text{H}_3\text{L}-1$)和金属 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子在 180°C 的水热条件下进行自组装反应成功制备一个具有稳定骨架结构的配合物晶体 $[\text{Pb}(\text{L})]_n$ (**1**)。单晶 X-射线分析发现初始配体 $\text{H}_3\text{L}-1$ 发生了原位脱羧最终在晶体骨架中变成了另外一种配体形式(L^{2-})形式。粉末 X-射线衍射(PXRD)和热失重(TGA)分析表明配合物 **1** 具有较高的相纯度, 较好的化学和热稳定性。固态荧光光谱显示配合物 **1** 展示出了基于配体自身 π 电子跃迁而导致的蓝色荧光。此外, 荧光传感实验还表明配合物 **1** 能够通过荧光猝灭的方式对某些抗生素分子产生特异性识别作用, 可以作为一种检测特定抗生素分子的荧光传感材料。

致 谢

本论文得到通化师范学院大学生创新创业训练计划项目(编号:202210202014)和吉林省教育厅科学研究项目(编号: JJKH20230590KJ)的资金资助。

参考文献

- [1] 胡燕, 白继庚, 胡先明, 王思洁, 武建康, 孔丽丽, 卢祖洵. 我国抗生素滥用现状、原因及对策探讨[J]. 中国社会医学杂志, 2013, 30(2): 128-130.
- [2] 罗伟华. 浅析我国抗生素滥用的现状及对策研究[J]. 北方医药, 2013, 10(11): 85-86.
- [3] 丁志刚, 王静, 高红梅. 抗生素残留检测技术的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(6): 112-116.
- [4] 王记鲁. 制药污水处理系统中典型抗生素抗性基因的分布特征及归趋研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 南开大学, 2015.
- [5] 石浩. 沉积物中 20 种抗生素残留的分析方法及其应用[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2014.
- [6] 陈佳虹. 喹诺酮类药物广谱免疫分析研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南农业大学, 2016.
- [7] 杜国安, 孙仲葆, 熊久林, 王高升, 余淑芳, 金萍, 李烈. 高效液相色谱法测定甲诺参洗剂中甲硝唑及诺氟沙星的含量[J]. 中国医院药学杂志, 2005, 25(2): 140-141.
- [8] Cao, Y., Zhang, Y., Gu, L.-W., Qin, X.-M., Li, H.-Y., Bian, H.-D. and Huang, F.-P. (2020) A Zinc²⁺-Dpbt Framework: Luminescence Sensing of Cu²⁺, Ag⁺, MnO₄⁻ and Cr(VI) (Cr₂O₇²⁻ and CrO₄²⁻) Ions. *New Journal of Chemistry*, **44**, 10681-10688. <https://doi.org/10.1039/D0NJ01535K>
- [9] Zhou, H.-C., Long, J.R. and Yaghi, O.M. (2012) Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, **112**, 673-674. <https://doi.org/10.1021/cr300014x>
- [10] Shi, Y.-S., Xiao, Q.-Q., Fu, L. and Cui, G.-H. (2020) Three Water-Stable Luminescent Two-Dimensional Cd^{II}-Based Coordination Polymers as Sensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Cr₂O₇²⁻ and CrO₄²⁻ Anions. *CrystEngComm*, **22**, 4875-4886. <https://doi.org/10.1039/D0CE00594K>
- [11] Liu, G., Li, Y., Chi, J., Xu, N., Wang, X., Lin, H., Chen, B. and Li, J. (2020) Various Cd(II) Coordination Polymers Induced by Carboxylates: Multi-Functional Detection of Fe³⁺, Anions, Aspartic Acids and Bovine Serum Albumin. *Dalton Transactions*, **49**, 737-749. <https://doi.org/10.1039/C9DT04103F>
- [12] Samanta, P., Let, S., Manda, W., Dutta, S. and Ghosh, S.K. (2020) Luminescent Metal-Organic Frameworks (LMOFs) as Potential Probes for the Recognition of Cationic Water Pollutants. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **7**, 1801-1821. <https://doi.org/10.1039/D0QI00167H>
- [13] Roy, B., Mukherjee, S. and Mukherjee, P.S. (2013) Sr²⁺ and Cd²⁺ 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>
- [14] Sheldrick, G.M. (1997) SHELXL-97, Program for X-Ray Crystal Structure Refinement. Göttingen University, Göttingen.
- [15] Ren, Y., Yang, X., Wang, Z., Chai, H., Zhang, M., Chen, X. and Wang, J. (2021) Structural Diversity and Fluorescence Properties of Lead (II) Complexes Based on A Flexible Tricarboxylate and Two Large Conjugate N-Donor Ligands. *Journal of Solid State Chemistry*, **294**, Article ID: 121875. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121875>
- [16] Zhao, X.-Y., Liang, B., Xiong, K.-C., Shi, Y.-W., Yang, S.-L., Wei, T.-Y., Zhang, H., Zhang, Q.-F. and Ga, Y.-L. (2020) Two Novel Lead-Based Coordination Polymers for Luminescence Sensing of Anions, Cations and Small Organic Molecules. *Dalton Transactions*, **49**, 5695-5702. <https://doi.org/10.1039/D0DT00533A>
- [17] Blatov, V.A. (2019) TOPOS, a Multipurpose Crystallochemical Analysis with the Program Package. Samara State University, Samara.
- [18] Liu, G.-N., Zhao, R.-Y., Xu, R.-D., Zhang, X., Tang, X.-N., Dan, Q.-J., Wei, Y.-W., Tu, Y.-Y., Bo, Q.-B. and Li, C. (2018) A Novel Tetranuclear Copper(I) Iodide Metal-Organic Cluster [Cu₄I₄(Ligand)₅] with Highly Selective Luminescence Detection of Antibiotic. *Crystal Growth & Design*, **18**, 5441-5448. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00819>
- [19] Yan, Y., Zhang, J., Ren, L. and Tang, C. (2016) Metal-Containing and Related Polymers for Biomedical Applications. *Chemical Society Reviews*, **45**, 5232-5263. <https://doi.org/10.1039/C6CS00026F>
- [20] Yao, X.-Q., Xiao, G.-B., Xie, H., Qin, D.-D., Ma, H.-C., Liu, J.-C. and Yan, P.-J. (2019) Two Triphenylamine-Based Luminescent Metal-Organic Frameworks as a Dual-Functional Sensor for the Detection of Nitroaromatic Compounds and Ofloxacin Antibiotic. *CrystEngComm*, **21**, 2559-2570. <https://doi.org/10.1039/C8CE02122H>
- [21] He, H., Zhu, Q.-Q., Sun, F. and Zhu, G. (2018) Two 3D Metal-Organic Frameworks Based on Co^{II} and Zn^{II} Clusters for Knoevenagel Condensation Reaction and Highly Selective Luminescence Sensing. *Crystal Growth & Design*, **18**, 5573-5581. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00867>
- [22] Han, M.-L., Wen, G.-X., Dong, W.-W., Zhou, Z.-H., Wu, Y.-P., Zhao, J., Li, D.-S., Ma, L.-F. and Bu, X.-H. (2017) A Heterometallic Sodium-Europium-Cluster-Based Metal-Organic Framework as a Versatile and Water-Stable Chemosensor for Antibiotics and Explosives. *Journal of Materials Chemistry C*, **5**, 8469-8474. <https://doi.org/10.1039/C7TC02885G>