

Zn(II)配合物的合成及其对金霉素的荧光传感*

王凯民¹, 李仕义¹, 赵瑞婷¹, 白旭玲¹, 叶艳青¹, 孙蔚青¹, 马钰璐^{2,3}

1. 云南省手性功能物质研究与利用重点实验室 / 云南民族大学化学与环境学院, 云南 昆明 650504
2. 云南省天然药物药理重点实验室 / 昆明医科大学药学院, 云南 昆明 650500
3. 昆明医科大学现代生物医药产业学院, 云南 昆明 650500

摘要: 选择溶剂热法以 2,7-萘二羧酸和 (*E*)-1,2-二(吡啶-4-基)乙烯为含共轭结构的混合有机配体与 Zn²⁺ 制备出一种锌配合物 $\{[\text{Zn}(\text{NDA})(1,2\text{-DPE})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**)。配合物 **1** 的结构及性能通过 X 射线单晶衍射、红外光谱、热重分析等手段进行表征, 并深入分析其对金霉素的荧光检测能力。X 射线单晶衍射的分析结果揭示其结晶于单斜晶系的 $P2_1/c$ 空间群。研究表明, 配合物 **1** 由于其具有良好的荧光性能和稳定性可用于金霉素的选择性检测, 经拟合结果可得 $K_{sv} = 1.7844 \times 10^4 \text{ L/mol}$ 。此外, 进一步探究其荧光猝灭机理可知发生荧光猝灭现象可能是由于金霉素和配合物 **1** 之间的能量竞争吸收。

关键词: 锌配合物; 晶体结构; 荧光传感; 金霉素检测; 荧光猝灭机理

中图分类号: O614.81+2 文献标志码: A 文章编号: 2097-0137(2025)06-0047-06

Synthesis of Zn(II) complex and its fluorescence sensing for chlortetracycline

WANG Kaimin¹, LI Shiyi¹, ZHAO Ruiting¹, BAI Xuling¹, YE Yanqing¹, SUN Weiqing¹, MA Yulu^{2,3}

1. Yunnan Key Laboratory of Chiral Functional Substance Research and Application / School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China
2. Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products / School of Pharmaceutical Sciences, Kunming Medical University, Kunming 650500, China
3. College of Modern Biomedical Industry, Kunming Medical University, Kunming 650500, China

Abstract: This study selected solvothermal method to prepare a zinc complex $\{[\text{Zn}(\text{NDA})(1,2\text{-DPE})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) with a mixed organic ligand containing conjugated structure of 2,7-naphthalenedicarboxylic acid and (*E*)-1,2-di(pyridin-4-yl) ethylene and Zn²⁺. The structure and properties of complex **1** were characterized by X-ray single crystal diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, etc., and its fluorescence detection ability for streptomycin was analyzed in depth. The analysis results of X-ray single crystal diffraction reveal that it crystallizes in the $P2_1/c$ space group of the monoclinic crystal system. Research has shown that complex **1**, due to its excellent fluorescence properties and stability, can be used for selective detection of streptomycin. The fitting results show that $K_{sv} = 1.7844 \times 10^4 \text{ L/mol}$. Furthermore, further exploration of its fluorescence quenching mechanism suggests that the occurrence of fluorescence quenching may be due to energy competition absorption between chloramphenicol and complex **1**.

Key words: zinc complex; crystal structure; fluorescence sensing; chlortetracycline detection; fluorescence quenching mechanism

* 收稿日期: 2025-05-07

录用日期: 2025-06-17

网络首发日期: 2025-07-15

基金项目: 云南省科技厅基础研究项目(202401AT070039);

云南省大学生创新训练计划项目(S202410691028)

作者简介: 王凯民(1984年生), 男; 研究方向: 功能配位聚合物; E-mail: 041684@ymu.edu.cn

通信作者: 马钰璐(1989年生), 女; 研究方向: 功能配位聚合物; E-mail: mayulu@kmmu.edu.cn

全文阅读



ZR20250079

金霉素(CTC)是由金黄色链霉菌产生具有杀菌和灭菌效果的一类最具代表性的四环素类抗生素,被广泛用于预防和治疗由细菌感染引起的疾病、促进动物生长的饲料添加剂(Zhang et al., 2024)。对金霉素的无节制使用将会难以避免地导致牲畜和水产养殖产品残留过量金霉素,残留的金霉素会影响产品的质量和安全,其通过食物链积累于人体体内,从而对人类的健康产生巨大的威胁(Tian et al., 2024; Zhao et al., 2025)。迄今为止,高效液相色谱法、液相色谱-质谱联用法、毛细管电泳等技术已被应用于环境样本及食品中四环素类抗生素(CTC)残留的检测。然而,这些传统检测方法普遍存在成本高昂、操作流程复杂、检测周期冗长等问题,且高度依赖实验室环境,在现场快速检测场景中应用受限(赵佳文等, 2025; Li et al., 2025)。配合物是一类由中心原子和有机配体通过配位键自组装形成具有特殊化学结构的化合物(潘梅等, 2017; 王凯民等, 2024; Wu et al., 2025)。凭借其独特的结构特性和巨大的应用潜力,配合物已在检测抗生素、无机阴离子、除草剂残留、生物标志物、持久性有机污染物等方面被国内外学者广泛关注和研究(盘盈滢等, 2020; Sun et al., 2025)。随着人类健康意识的日益增强,开发一种基于配合物的荧光传感材料,有效地检测环境和食品中金霉素浓度,对于人类的健康问题是至关重要的。

鉴于上述背景,本文采用 2, 7-萘二羧酸(H_2NDA)和(*E*)-1, 2-二(吡啶-4-基)乙烯(1, 2-DPE)配体组合与 Zn^{2+} 金属节点通过溶剂热法成功合成出一种新型的配合物: $\{[Zn(NDA)(1, 2-DPE)_{0.5}(H_2O)] \cdot 0.5H_2O\}_n$, 并对其结构特征、荧光性质和 CTC 检测性能、传感机理进行深入探讨。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验所需的 H_2NDA 、1, 2-DPE、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 及溶剂均为市售分析纯试剂,使用前未经过任何处理。通过 Nicolet Avatar 330 型红外光谱仪测得波长 4 000~400 cm^{-1} 范围内的傅里叶变换红外光谱;使用 Bruker D8 ADVANCE A25X 型粉末衍射仪和 NETZSCH STA 449F5 热失重分析仪分别获得粉末 X 射线衍射谱图数据、热重数据;荧光光谱数据、紫外-可见吸收光谱数据分别由日立 F-7000 型荧光仪、UV-2700 紫外-可见吸收光谱仪测定。

1.2 配合物 $\{[Zn(NDA)(1, 2-DPE)_{0.5}(H_2O)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (1) 的合成

准确称取 6.3 mg (0.02 mmol) H_2NDA 、5.0 mg (0.02 mmol) 1, 2-DPE 置于 5 mL 透明玻璃管内,以 $V(DMF):V(H_2O) = 1:9$ 的比例将混合溶剂加入到玻璃管内,再缓慢加入 0.15 mL (0.5 mol/L) 的 $ZnSO_4$ 金属溶液,在常温下将混合溶液进行搅拌,使其混合均匀。将玻璃管密封放入 100 °C 的烘箱恒温加热 96 h,让其自然冷却至室温,可获得配合物 1 无色块状晶体,产率为 51%(基于 H_2DNA)。配合物 1 的主要红外数据(KBr 压片, ν/cm^{-1})为: 3 413、3 233、1 637、1 552、1 399、1 349、1 234、1 072、837、763 和 552。

1.3 配合物晶体结构测试及解析

选取尺寸适宜、形状规整的配合物 1 样品置于 Bruker APEX-II CCD 型 X-射线单晶衍射仪上以 Mo-K α 射线($\lambda = 0.071\ 073\ nm$)为辐射源、扫描方式为 $\omega/(2\theta)$ 进行单晶衍射数据的收集。单晶衍射数据经校正后使用直接法在 Olex2 软件的 SHELXL-2018/3 程序上对其晶体结构进行解析,所有非氢原子的坐标和各向异性均采用全矩阵最小二乘法精修(Dolomanov et al., 2009; Sheldrick, 2018)。配合物 1 的相关晶体学参数和结构精修数据见表 1,主要的键长及键角参数列于表 2。配合物 1 的 CCDC 号为 2447265。

2 结果与讨论

2.1 配合物晶体结构

经由单晶 X 射线衍射数据分析可知,配合物 1 结晶于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群,具有一维梯子形链状结构。结合单晶数据和热重结果可得,其配位环境由 1 个 Zn^{2+} 、1 个完全去质子化的 NDA^{2+} 配体、0.5 个 1, 2-DPE 配体、1 个配位水分子和 0.5 个游离水分子组成(图 1a)。NDA²⁺ 配体中的 2 个羧基 O 原子(O1、O3)均以 $\mu_1-\eta^1$ 的配位模式与 Zn^{2+} 进行配位,图 1b 为 NDA²⁺ 配体的配位环境图。去质子化的 NDA²⁺ 配体将相邻的 2 个 Zn^{2+} 中心进行连接,形成一维直链。而后 2 条平行排列的一维直链间继续通过 1, 2-DPE 配体进行桥连,得到配合物的一维梯子形链状结构,且该梯子形链状结构具有大小为 1.179 531(85) nm 的孔径。最终,多个梯子形一维金属配位链相互堆叠得到配合物 1 的二维结构(图 1c)。

2.2 粉末 X 射线衍射和热重分析

为确保后续样品性质的测试,以本文中的单晶培养方法对配合物 1 进行大批量的合成,接着在室温条件使用粉末 X 射线衍射仪(PXRD)对配合物 1

表1 配合物1的晶体学参数和精修数据
Table 1 Crystallography and refinement parameters of the complex 1

指标	配合物1
分子式	C ₁₈ H ₁₃ NO ₅ Zn
相对分子质量	388.66
晶系	monoclinic
空间群	P2 ₁ /c
a/nm	1.179 53(4)
b/nm	0.603 76(3)
c/nm	2.689 80(10)
α/(°)	90
β/(°)	101.351 0(10)
γ/(°)	90
体积 V/nm ³	1.878 08(13)
晶胞包含的分子数 Z	4
单晶测量密度/(g·cm ⁻³)	1.375
吸光系数 μ/mm ⁻¹	1.333
单晶中电子数/F(000)	792.0
衍射实验中收集的总衍射点数	15 971
独立衍射点数	3 847 [R _{int} = 0.043 7]
基于 F ² 的全矩阵最小二乘法 S 值	1.039
衍射点 R 值 [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.038 2, wR ₂ = 0.093 7
全部衍射点的 R 值	R ₁ = 0.050 1, wR ₂ = 0.100 5

进行测试以检验合成出来的样品相纯度。大量合成的配合物1的实测PXRD谱图衍射峰与其单晶数据模拟的谱图衍射峰吻合较好(如图2),没有其他杂质的衍射峰,证实批量合成的配合物1具有较好的相纯度。为探究配合物1的热稳定性在N₂气氛保护下以温度上升速率为15 °C/min的条件测试得到配合物1温度范围为25~800 °C的热稳定曲线,测试结果如图3所示。从热稳定曲线图可知,配合物1在加

热后分解主要分为2个阶段,第1阶段发生在25~185 °C间,质量损失约9.75%,可归因于1分子配位水和0.5分子游离水损失所导致(理论值9.88%),第2阶段发生在185 °C以后,随着温度的增加配合物1的结构骨架开始逐渐坍塌持续到520 °C左右趋于稳定,表明在185 °C之前可以保持其骨架结构的热稳定性。

2.3 荧光分析

由于Zn(II)是具有d¹⁰电子构型的过渡金属离子,其可以与含共轭结构的有机配体通过配位作用构筑出具有良好荧光性质的配合物,是荧光材料潜在的候选者。我们在室温条件下分别以274、241、356 nm的激发光源对配体H₂NDA、1,2-DPE和配合物1进行固体荧光性质测试(如图4),H₂NDA配体在414 nm处展现出最强荧光发射峰;1,2-DPE配体在370 nm处显示出最强荧光发射峰,而配合物1在519 nm处获得最强荧光发射峰,表明配合物1的固体荧光是基于H₂NDA和1,2-DPE配体共同作用的。与游离H₂NDA和1,2-DPE配体的发射光谱相比,该配合物的最强发射峰出现较为明显的红移现象,其归因于配体间的π*→π和π*→n电子跃迁。

2.4 抗生素检测分析

为了探究配合物1对不同种类抗生素的检测能力,本文使用配合物1对8种较为常见的抗生素进行荧光传感试验。分别称取9份5.0 mg配合物1将其研磨成粉分散于100 mL去离子水中超声处理0.5 h,配制成50 mg/L的悬浮液,任取其中8份分别加入100 μmol/L的金霉素(CTC)、头孢噻吩(CPS)、阿奇霉素(AZM)、青霉素钾(PGK)、阿莫西林(AMC)、硫酸庆大霉素(GN)、硫酸妥布霉素(TOC)、硫酸卡那霉素(KAM)水溶液超声10 min,在室温下分别测定配合物1悬浮液和加入不同抗生素的8份悬浮液的荧光强度,测试结果见图5a;大多数抗生素对配合物1的荧光强度没有显著的影响,而一旦将CTC加入悬浮液后,其荧光几乎被完全猝灭,说明配合物1存在有效检测CTC的应用潜力。抗生素猝灭率Q_E计算公式为

表2 配合物1的部分键长和键角¹⁾

Table 2 Selected bond lengths and angles of complex 1

化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
Zn(1)—O(1)	1.902(2)	O(1)—Zn(1)—O(3)A	114.86(9)
Zn(1)—O(3)A	1.937 5(18)	O(1)—Zn(1)—O(5)	102.76(10)
Zn(1)—O(5)	1.991(2)	O(1)—Zn(1)—N(1)	130.46(10)
Zn(1)—N(1)	2.022(2)	O(3)A—Zn(1)—O(5)	106.89(10)

1) 对称操作, A: -1+x, y, z。

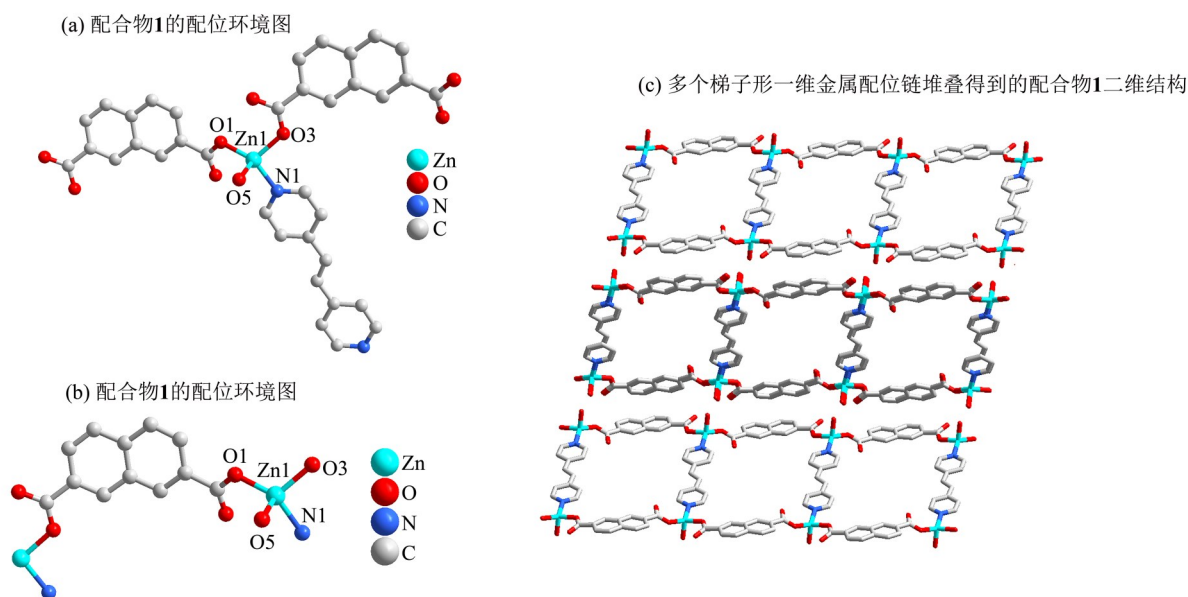


图 1 配合物 1 的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure diagram of complex 1

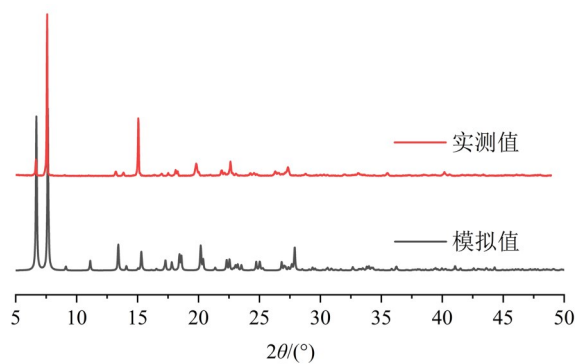


图 2 配合物 1 的 PXRD 图

Fig. 2 The PXRD diagram of complex 1

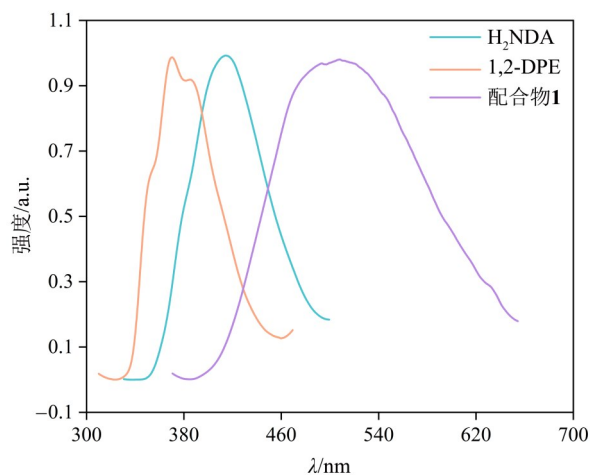


图 4 配合物 1 及配体的固态荧光发射

Fig. 4 Solid state fluorescence emission diagram of complex 1 and ligands

$$Q_E = [(F_0 - F) / F_0] \times 100\%$$

式中 F_0 和 F 分别为加入猝灭剂前、后的荧光强度。图 5b 显示了 8 种抗生素的猝灭率, 不同抗生素对配合物 1 的猝灭程度顺序为 CTC>TOC>GN>CPS>AZM>PGK>AMC>KAM, 由上述实验可以看出配合物 1 可以选择性识别金霉素。

为了更深入地研究配合物 1 对金霉素的检测能力, 本研究进行了荧光滴定实验。随着加入不同浓度的金霉素 (0 ~ 100 $\mu\text{mol/L}$), 悬浮液的荧光强度逐渐降低, 荧光强度的变化可利用 Stern-Volmer 方程进行表达

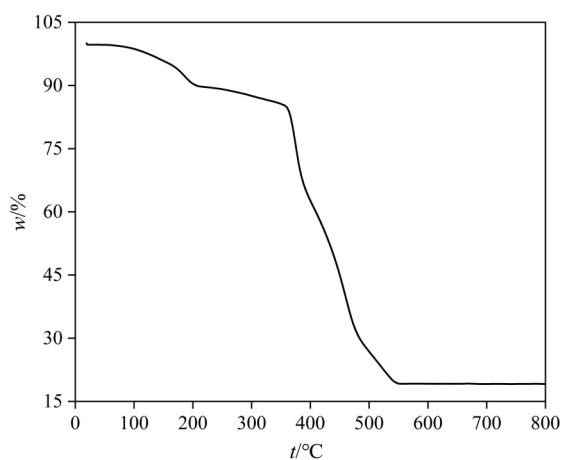


图 3 配合物 1 的 TGA 图

Fig. 3 The TGA diagram of complex 1

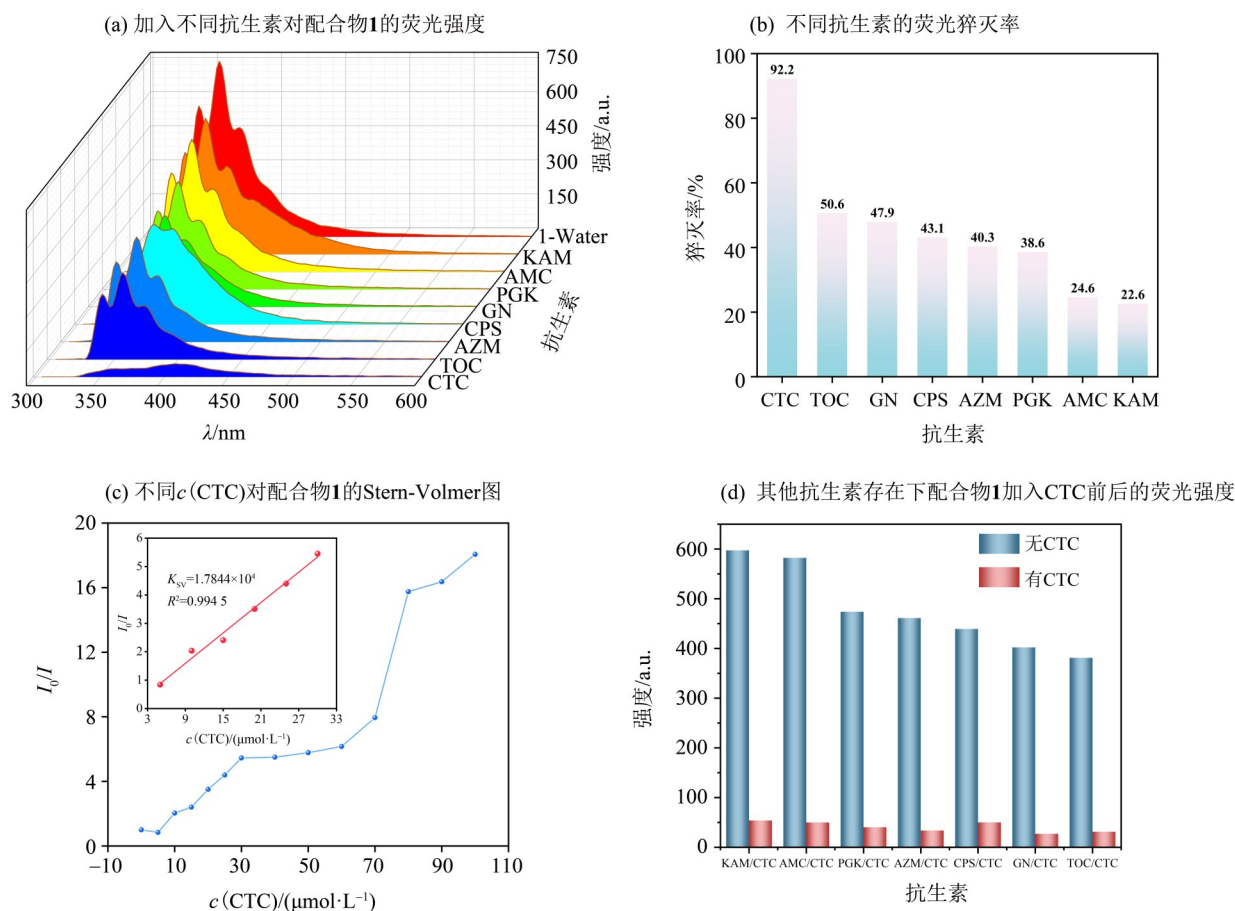


图5 配合物1选择性荧光检测金霉素实验

Fig. 5 Selective fluorescence detection of chlortetracycline experiment for complex 1

$$I_0/I = 1 + cK_{sv}$$

式中 I_0 和 I 分别为加入金霉素前、后的荧光强度, c 为金霉素的浓度, K_{sv} 为荧光猝灭常数。对所得到的荧光数据进一步分析得到 $K_{sv} = 1.784 \times 10^4 \text{ L/mol}$ 和检测限为 $0.0887 \mu\text{mol/L}$,该检测限低于已经报道的配合物材料(Zhang et al., 2023; Li et al., 2022)(见图5c)。鉴于可能存在其他抗生素对金霉素的检测有影响的因素,分别将CPS、AZM、PGK、AMC、GN、TOC和KAM等7种抗生素加入含有CTC的配合物1悬浮液进行抗干扰实验。当悬浮液分别只有上述7种抗生素时,其荧光强度变化不明显,而加入CTC时其荧光强度发猝灭且猝灭效果明显(如图5d),说明配合物1对金霉素的识别有一定的抗干扰能力。

2.5 配合物1的荧光传感机理探究

进一步对配合物1的荧光猝灭机理进行探索,分别测试CTC、CPS、AZM、PGK、AMC、GN、TOC和KAM这8个抗生素的紫外-可见吸收光谱(如图6),并将上述的8个抗生素的紫外吸收峰与该配合物的

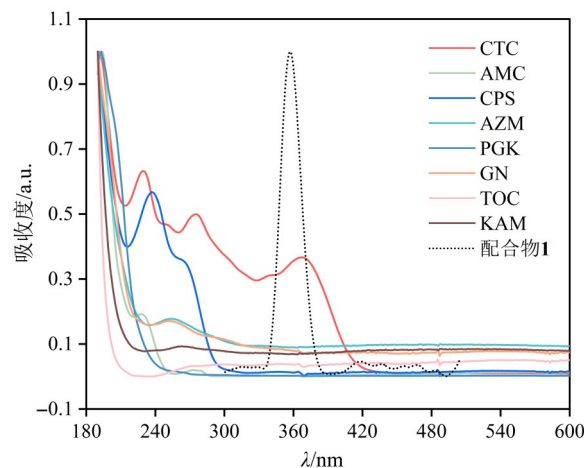


图6 不同抗生素的紫外吸收光谱和配合物1的激发光谱

Fig. 6 UV absorption spectra of different antibiotics and excitation spectra of complex 1

激发峰进行对比,发现其激发峰与CTC的紫外吸收峰有较明显的重叠,说明CTC导致配合物1发生荧光猝灭可能是二者之间发生激发光的竞争吸收(于忠鑫等,2024)。

3 结 论

综上所述,采用萘二羧酸配体 H_2NDA 和含 N 桥连配体 1,2-DPE 组合的模式与 Zn^{2+} 在溶剂热条件下制备出一种具有荧光性质可有效检测 CTC 的功能配合物 $\{[Zn(NDA)(1,2-DPE)_{0.5}(H_2O)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ 。通过分析 X 射线单晶衍射数据可知配合物 **1** 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。使用 TGA 和 PXRD 两种表征手段证实其纯度较高且 25~370 °C 温度范围

内能保持较好的稳定性。荧光滴定实验表明该配合物材料对金霉素的检测具有选择性,猝灭常数为 1.784×10^4 L/mol, 且具有抗干扰能力。此外,荧光机理研究发现其荧光猝灭机理可归因于二者之间的能量竞争吸收。本研究表明配合物 **1** 作为一种选择性检测金霉素荧光传感器具有良好的应用前景,未来可望为环境样品和食品安全中金霉素残留的检测难题提供有效的解决方案。

参考文献:

- 潘梅, 韦张文, 徐耀维, 等, 2017. 配位超分子自组装[J]. 化学进展, 29(1): 47-74.
- 盘盈滢, 胡茜, 林晓明, 等, 2020. 核壳结构金属-有机骨架及其衍生物在锂离子电池负极材料中的应用[J]. 化学通报, 83(10): 883-890.
- 王凯民, 顾雄, 邓娜, 等, 2024. 三例基于 5-(二甲基氨基)间苯二甲酸的锌(II)/铜(II)配合物的合成、晶体结构、Hirshfeld 表面分析和荧光性质[J]. 无机化学学报, 40(7): 1397-1408.
- 于忠鑫, 宋伟, 刘洋, 等, 2024. 基于混合配体锌配位聚合物对金霉素的荧光传感[J]. 无机化学学报, 40(12): 2415-2421.
- 赵佳文, 陈美芬, 2025. 振荡萃取-超高效液相色谱/质谱法测定土壤中四环素、土霉素及金霉素[J]. 江西化工, 41(1): 71-75.
- DOLOMANOV O V, BOURHIS L J, GILDEA R J, et al, 2009. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program [J]. J Appl Crystallogr, 42 (2): 339-341.
- LI Q G, FAN Y Q, GUO W Y, et al, 2025. Incorporation of electron-deficient sites into luminescent complexes: Photochromism and chlortetracycline detection [J]. Inorg Chem, 64(8): 4151-4160.
- LI Q Q, WEN M J, ZHANG Y S, et al, 2022. Multiple fluorescence response behaviors towards antibiotics and bacteria based on a highly stable Cd-MOF [J]. J Hazard Mater, 423: 127132.
- SHELDRICK G, 2018. SHELXS version-2018/3 and SHELXL version-2018/3: programs for crystal structure solution and refinement [CP]. University of Gottingen.
- SUN Z, LIANG Y, XU Y, et al, 2025. Synthesis, crystal structure, and sensing properties for Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ and p-nitroaniline based on a 2D Cd coordination polymer [J]. Dyes Pigm, 239: 112764.
- TIAN Z, ZHANG X, ZHANG Y, et al, 2024. A MOF-on-MOF heterostructure ratiometric/colorimetric dual-mode fluorescence sensor based on support vector machine for detecting tetracyclines in animal-derived foods [J]. Food Chem, 460: 140690.
- WU G, DONG C, LIU P, et al, 2025. A luminescent coordination polymer constructed from a fluorene-based bifunctional ligand for the selective detection of tetracyclines and 2,4,6-trinitrophenol [J]. CrystEngComm, 27(11): 1560-1567.
- ZHANG X P, DENG X C, DONG G Y, 2024. A new water-stable cadmium (II) coordination polymer for luminescence sensing of chlortetracycline and Fe^{3+} ions in aqueous solution [J]. J Chem Sci, 136(2): 21.
- ZHANG Y, WANG A, FENG S, et al, 2023. Syntheses and fluorescence properties of lanthanide isostructural complexes derived from aspartic acid [J]. Dalton Trans, 52(16): 5243-5251.
- ZHAO L, ZHANG D, WANG S, et al, 2025. Water-stable Ag(I) coordination polymer sensors to selectively and sensitively detect the chlortetracycline via fluorescence red-shift and turn-on effect [J]. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc, 337: 126089.

(责任编辑 张 冰)