

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2023.0508

基于 4,4'-磺酰基二苯甲酸配体构筑的稀土有机框架 及荧光传感性能研究

曾 成¹, 刘 楠¹, 吴 贞¹, 吕 沛¹, 郑慧玲¹, 许 伟^{1,2*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 福州大学 能源与环境光催化国家重点实验室, 福建 福州 350116)

摘要: 在溶剂热条件下, 以 4,4'-磺酰基二苯甲酸(H_2SDBA)为配体与硝酸铕构建出具有荧光性质的稀土有机框架 $[Eu_2(SDBA)_3(H_2O)_4] \cdot NMP$ ($NMP=N$ -甲基吡咯烷酮), 并对其进行了粉末 X 射线衍射、荧光光谱、紫外吸收光谱等手段表征。X 射线单晶衍射分析结果显示该材料具有三维结构。Eu-MOFs 具有良好的荧光性能, 能够在水中同时实现对维生素 B₄ 和阿奇霉素的高灵敏及高选择的荧光淬灭检测。

关键词: 金属有机骨架材料; 4,4'-磺酰基二苯甲酸; 荧光传感; 维生素 B₄; 阿奇霉素

中图分类号: O652.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2023) 06-0070-07

药物及个人护理品(PPCPs)主要包括各种药物(如抗生素、止痛药和各类保健品等)以及各类洗护用品这两大类物质。作为一类品种繁多的新兴污染物, PPCPs 可通过渗透等途径进入水体, 其造成的水体污染引起了全世界的广泛关注。因此, 对水体中各类 PPCPs 进行选择性检测对于保护全球水资源具有重要的现实意义^[1-3]。维生素 B₄ 是一种水溶性维生素, 是 PPCPs 中一类典型代表物质, 它可参与 DNA 和 RNA 的合成, 在细胞遗传和代谢中发挥着重要的作用, 临床上常将其用于治疗白细胞减少症、贫血等疾病。阿奇霉素为半合成的十五元大环内酯类抗生素, 常用于敏感细菌所引起的肺炎、支气管炎等下呼吸道感染, 也是水体中 PPCPs 的一类典型代表物质。大量摄入阿奇霉素会破坏人体生命系统的平衡, 引起血液和淋巴系统异常、内分泌系统异常、消化道异常等问题。因此, 对水体中阿奇霉素和维生素 B₄ 进行快速、灵敏的检测是非常重要的^[4-7]。而传统的抗生素和维生素检测方法包括液相色谱-质谱^[8]、液相/气相色谱-串联质

谱^[9]、荧光分析^[10]、电化学传感^[11]和免疫测定生物传感^[12], 尽管这些方法在检测方面都表现出卓越的精度和准确性, 但同时也存在不可避免的缺点, 包括仪器仪表昂贵、多步样品前处理过程耗时、抗干扰不稳定等。因此, 开发一种高灵敏度、高准确度、低成本、简单、快速的荧光探针用于阿奇霉素和维生素 B₄ 的检测至关重要。

金属有机骨架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)作为一类高孔隙率的新型材料, 在发光传感方面表现出优异的性能^[13-15]。镧系金属有机框架(Ln-MOFs)是一类很有前途的光学传感材料, 由于其独特的光学性能和显著的优点, 如荧光发射窄而典型、斯托克斯位移大、颜色纯度高、颜色变化视觉可见和发光寿命相对较长等, 近几十年来受到了广泛的关注^[16-18]。将有机配体与稀土元素结合形成 Ln-MOFs 材料, 由天线效应可以产生稀土元素的特征光谱, Ln-MOFs 的高孔隙率结构还能带来其他用途的可能, 将其应用于荧光探针及化学传感器, 使其能够成为一种性能非常好的新型功

收稿日期: 2023-05-10.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 福州大学能源与环境光催化国家重点实验室开放课题(SKLPEE-KF202207); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202211646023)。

第一作者: 曾成(1997-), 男, 湖北孝感人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 功能材料的合成及性质。E-mail: 873137349@qq.com

*通信作者: 许伟(1981-), 男, 浙江天台人, 教授, 主要研究方向: 功能材料的合成及性质。E-mail: xuwei@nbu.edu.cn

能化传感材料. Wang 等^[19]以 2,6-萘二羧酸为桥接配体,制备了一种 Eu-MOF 用于检测喹诺酮类抗生素和四环素类抗生素. 王晓晴等^[20]用刚性五羧酸配体成功构建了新型 Ln-MOFs,作为一种多响应发光传感器,其对维生素 B₆ 表现出良好的灵敏度和选择性. 然而,可以检测维生素 B₄ 和阿奇霉素的荧光传感器从未被报道过.

本文利用 4,4'-磺酰基二苯甲酸和硝酸铕成功构建了具有 3D 结构的稀土有机框架材料 [Eu₂(SDBA)₃(H₂O)₄]·NMP (SDBA=4,4'-磺酰基二苯甲基, NMP=N-甲基吡咯烷酮),该化合物在水中展现出较好的荧光性能. 此为首例报道的可同时检测阿奇霉素和维生素 B₄ 的荧光传感器.

1 实验材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Bruker D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司); RF-5301PC 型荧光分光光度计、DR-UV-Vis Lambda 950 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司); R-Axis Rapid 型 X 射线单晶衍射仪(日本理学株式会社); 2400II CHNO/S 型元素分析仪(美国 Perkin Elmer 有限公司).

六水合硝酸铕(Eu(NO₃)₃·6H₂O, 99%)、4,4'-磺酰基二苯甲酸(H₂SDBA, 99%)、N-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.5%) (国药化学试剂有限公司); D-泛酸钙(VB₅, 98%)、抗坏血酸(VC, 98%)、维生素 B₆(VB₆, 98%)、维生素 E(VE, 98%)、维生素 K₄(VK₄, 98%)、腺嘌呤磷酸盐(VB₄, 98%)、烟酸(VB₃, 98%)、维生素 B₁(VB₁, 98%)、β-胡萝卜素(VA, 96%)、乙醇(95%) (阿拉丁生化科技有限公司); 阿奇霉素(AZ, USP)、三水氨苄青霉素(ACT, USP)、环丙沙星(CIP, USP)、罗红霉素(ROC, USP)、青霉素钠(PC, USP)、盐酸四环素(TCH, USP)、头孢噻肟钠(CF, USP)、呋喃妥因(NFT, USP)、呋喃西林(NFL, USP) (生工生物工程有限公司). 实验中所用试剂没有经过进一步纯化.

1.2 样品制备

称取 0.089 2 g (0.20 mmol) Eu(NO₃)₃·6H₂O 与 0.091 8 g (0.30 mmol) H₂SDBA, 置于容量 10 mL 带 PTFE 垫螺旋盖的玻璃小瓶之中,加入 2 mL N-甲基吡咯烷酮与 2 mL 去离子水,室温下超声溶解

20 min, 120 °C 条件下恒温反应 24 h. 待反应完毕,在室温条件下静置冷却,得到白色透明块状晶体. 将所得晶体使用无水乙醇反复洗涤,置于自然条件下干燥处理,经计算,产率为 63.7% (基于 Eu₂(NO₃)₃·6H₂O 计算). 元素分析, C₄₇H₄₁Eu₂NO₂₃S₃, 实测值(计算值), %: C, 40.25 (40.32); H, 3.01 (2.94); N, 0.99 (0.92). IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 457 (m), 1 673 (m), 1 602 (s), 1 421 (s), 1 326 (w), 1 298 (m), 1 139 (m), 1 099 (m), 1 069 (w), 739 (m), 718 (m), 616 (m), 558 (w).

1.3 荧光传感测试

称量经研磨干燥后的 5 mg 晶体置于玻璃瓶中并加入 5 mL 去离子水,经超声处理约 20 min,得到均匀的混合分散液. 以 1:10 的比例稀释,量取 200 μL 配合物分散液与 1 800 μL 去离子水进行混合. 在激发波长 335 nm、狭缝 10 nm 的条件下,测试该样品的荧光光谱,重复测试 3 次取平均值,作为空白对照组. 制取浓度为 1.0×10^{-2} mol·L⁻¹ 的维生素溶液,向制备好的空白样品中缓慢地逐滴滴加 20 μL 维生素溶液,测定配合物晶体与维生素溶液混合之后的荧光强度. 总共使用了 9 种不同的维生素,包括: D-泛酸钙(VB₅)、抗坏血酸(VC)、维生素 B₆(VB₆)、维生素 E (VE)、维生素 K₄(VK₄)、腺嘌呤磷酸盐(VB₄)、烟酸(VB₃)、维生素 B₁(VB₁)、β-胡萝卜素(VA). 所有样品的发光光谱均进行 3 次重复测试,取平均值为最终数据.

参照上述维生素的检测方法,在激发波长为 335 nm,狭缝为 10 nm 的条件下,进行抗生素荧光测试实验. 制备浓度为 1.0×10^{-2} mol·L⁻¹ 的抗生素溶液. 测量相关空白组与加入抗生素溶液后的荧光强度,所有样品的发光光谱均进行 3 次重复测试,取平均值为最终数据. 一共使用了 9 种不同的抗生素,分别为: 阿奇霉素(AZ)、三水氨苄青霉素(ACT)、环丙沙星(CIP)、罗红霉素(ROC)、青霉素钠(PC)、盐酸四环素(TCH)、头孢噻肟钠(CF)、呋喃妥因(NFT)、呋喃西林(NFL).

1.4 晶体结构测定

Eu-MOFs 的 X 射线单晶衍射数据在 Rigaku R-Axis Rapid 型 X 射线单晶衍射仪上通过石墨单色化的 Mo K_α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)测定,室温下采用 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集数据. 通过 L_p 因子和经验吸

收法对所得到的衍射数据加以校正,晶体初始结构和模型分别通过 SHELXL-2016 和 SHELXS-2016 程序进行构建和精修.晶体结构通过直接法解析,对各向异性温度因子和非氢原子的所有坐标通过全矩阵最小二乘法进行校正.相关晶体学数据已保存在剑桥晶体学数据库,CCDC 编号为 2254339.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构概述

[Eu₂(SDBA)₃(H₂O)₄] $\cdot$ NMP 晶体结构分析表明, Eu-MOFs 属三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数: $a=1.247\,2(3)$ nm, $b=1.487\,2(3)$ nm, $c=1.651\,8(3)$ nm, $\alpha=75.44(3)^\circ$, $\beta=73.27(3)^\circ$, $\gamma=65.43(3)^\circ$. 不对称单胞中含有 2 个结晶学上独立的 Eu³⁺ 和 3 个 SDBA²⁻ 配体. 如图 1(a) 所示,两个铕离子都以 8 配位形式与周围的氧原子进行作用,形成了双帽三角棱柱体构型. Eu1—O 的键长范围为 0.229 0(3)~0.276 9(3) nm, Eu2—O 的键长范围为 0.232 5(3)~0.269 8(3) nm, 与文献[21]报道的 Eu—O 键长范围相符.

3 个配体上的 6 个羧基均参与配位, 分别以两种配位模式与两个金属离子结合(将含有 O8、O10 的配体命名为 L1, 含有 O9、O13 的配体命名为 L2, 含有 O5、O6 的命名为 L3). 其中 L1 与 L2 的配位模式为 $\mu_4\eta^3$ 和 $\mu_4\eta^4$, L1 一端羧基桥联两个 Eu³⁺, 另一端羧基螯合一个 Eu³⁺; L2 则是两端羧基均与两个金属铕离子配位. 通过 L1 和 L2 与金属铕离子配位作用形成了沿[100]无限延伸的一维链状结构, 如图 1(b) 所示. L3 的配位模式为 $\mu_3\eta^3$, 有机配体的分子链在空间上发生折叠, 以爪状形式与金属铕离子发生配位, 从而连接形成三维结构(图 1(c)).

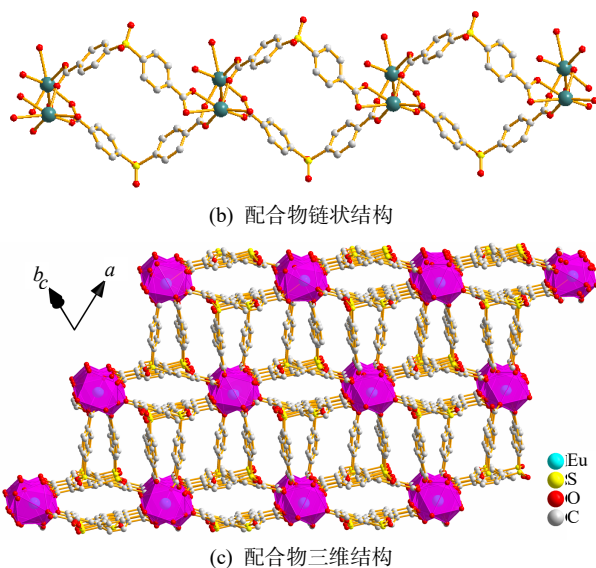
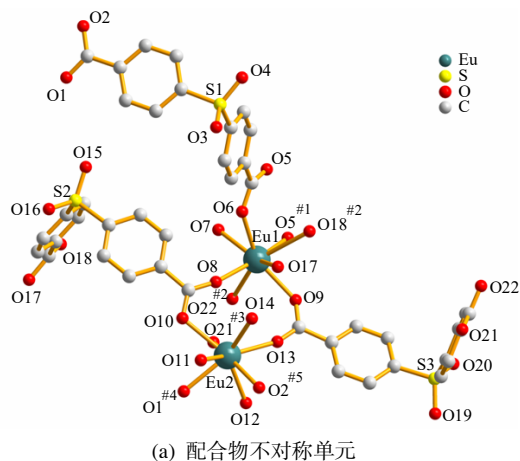


图 1 配合物分子结构示意图

2.2 荧光性质

在室温下测得化合物的固体发射光谱如图 2 所示. 当激发波长为 335 nm 时, 在 590~680 nm 范围内出现了 Eu³⁺ 的特征发射峰. 铕配位聚合物的发光可能是由于 H₂SDBA 配体的电子转移到金属铕离子(LMCT)而引发的. 根据 Eu³⁺ 跃迁规则, 如果反转中心被 Eu³⁺ 占据, 则由磁偶极子跃迁($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)发出橙光, 如果非反转中心被 Eu³⁺ 占据, 则由电偶极子跃迁($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)发出红光. 合成的 Eu-MOFs 在紫外光照射下表现出强烈的红色发射, 肉眼可见, 并且其在 614 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)处和 590 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)处均具有比较强的发射峰, 说明铕离子不仅存在于反转中心, 也存在于非反转中心.

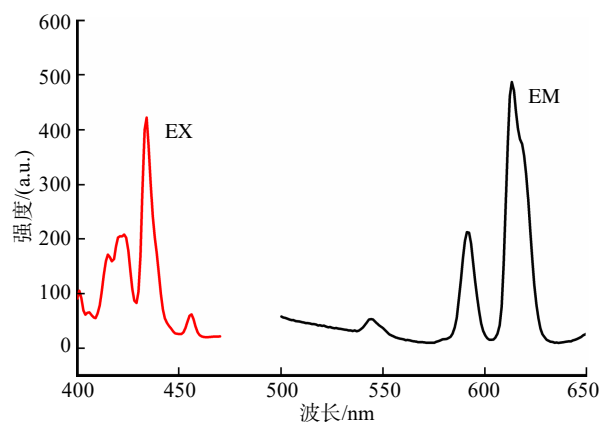
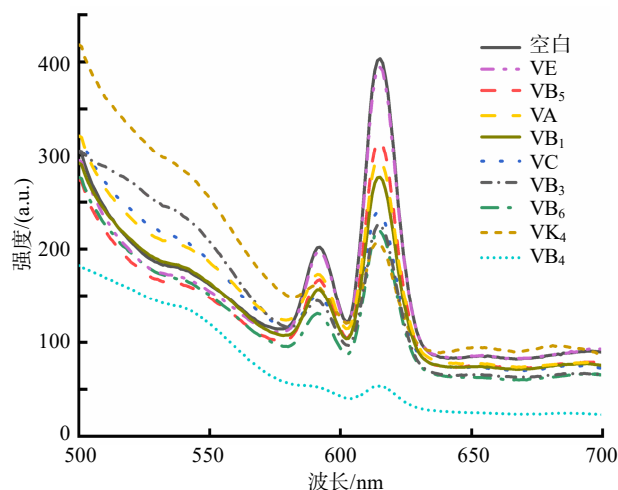


图 2 配合物在室温下的固态荧光光谱

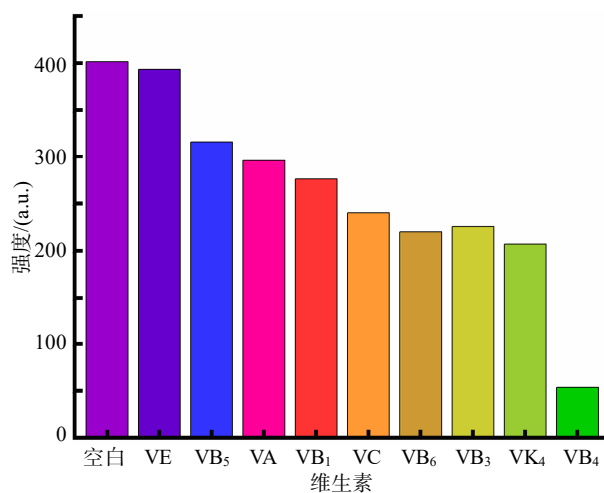
2.3 维生素荧光传感性能

为了研究在水溶液中 Eu-MOFs 作为荧光传感

器对维生素的检测效果, 分别测试了 9 种维生素对配合物的荧光影响, 得到相应荧光光谱(图 3(a)), 并绘制发光强度对应图(图 3(b)). 从图中可以看出, 相同浓度的维生素对配合物的发光强度有不同的影响, 均使得发光强度有一定的下降, 但下降程度并不特别明显, 只有维生素 B₄ 对配合物荧光产生了较为明显的猝灭效果.



(a) 荧光光谱

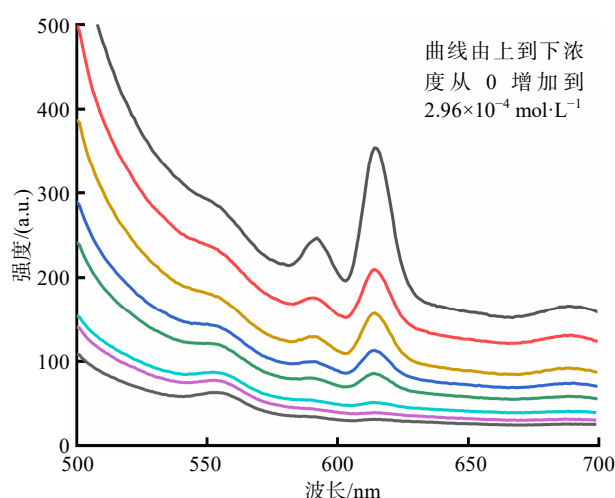
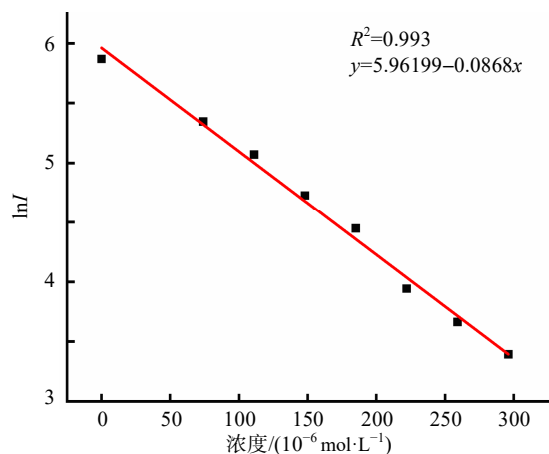


(b) 发光强度

图3 配合物在不同维生素溶液中的荧光光谱和发光强度

对维生素 B₄ 对配合物荧光的影响作进一步的研究, 通过荧光定量滴定实验研究了配合物对荧光传感的浓度检出限, 测定了配合物在维生素 B₄ 浓度范围为 $0 \sim 2.96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下的荧光光谱. 观察不同的维生素 B₄ 溶液对配合物荧光效果的影响程度, 每组重复 3 次, 取平均值得到荧光光谱(图 4(a)). 由不同浓度维生素 B₄ 对配合物荧光光谱的

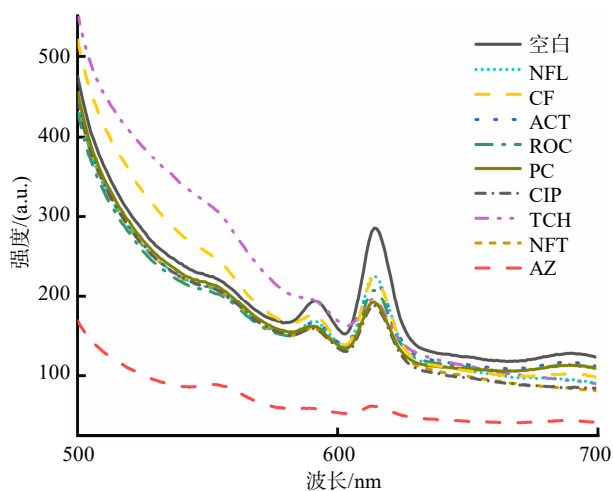
影响可知, 在低浓度下 $\ln I$ (滴加维生素 B₄ 后配合物发光强度的自然对数值) 与维生素 B₄ 浓度表现出良好的线性关系(图 4(b)), 随着浓度的不断增加, 其荧光强度也逐渐减弱, 且其对配合物的荧光猝灭效果可采用线性方程: $y = 5.96199 - 0.0868x$ ($R^2 = 0.993$) 进行简单分析. 根据检出限公式计算, 具有荧光猝灭效果的维生素 B₄ 检出限为 $2.47 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(a) 维生素 B₄ 溶液中配合物的荧光光谱(b) $\ln I$ 与维生素 B₄ 浓度的线性拟合图4 维生素 B₄ 浓度对配合物的影响结果

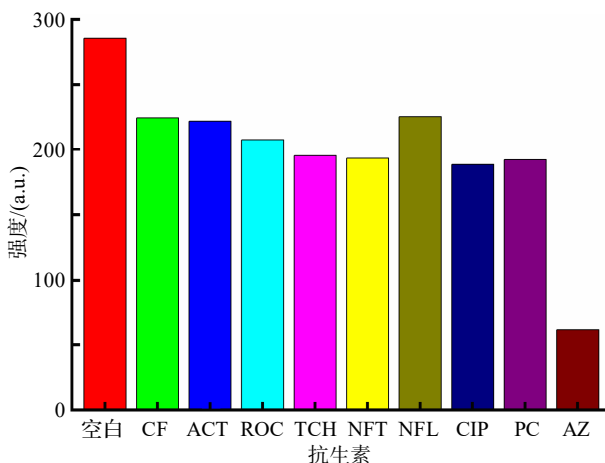
2.4 抗生素荧光传感性能

使用 9 种不同的抗生素水溶液与配合物均相分散液作用进行测试, 得到荧光光谱(图 5(a)). 经数据分析可知, 在等浓度条件下, 不同的维生素对配合物分散液荧光猝灭影响效果顺序为: $\text{NFL} < \text{CF} < \text{NCT} < \text{ROV} < \text{TCH} < \text{NFT} < \text{PC} < \text{CIP} < \text{AZ}$ (图 5(b)). 从图中可以看出, 只有阿奇霉素对配合物荧光强

度产生了很明显的荧光猝灭效果。



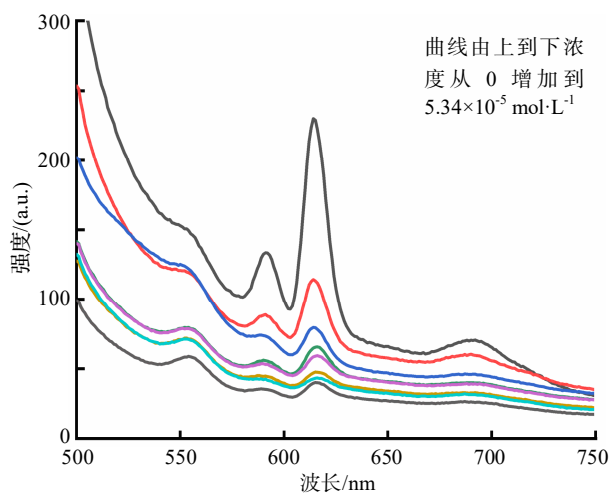
(a) 荧光光谱



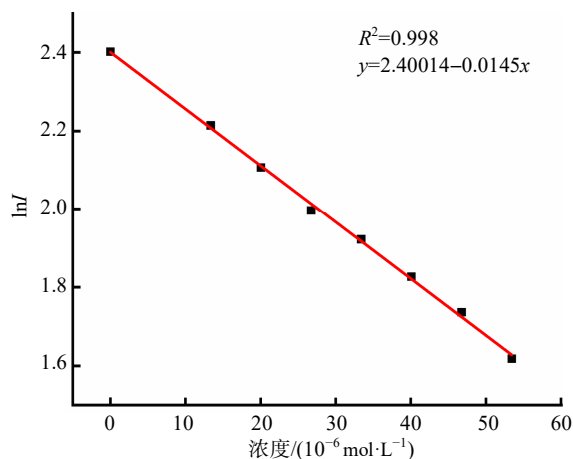
(b) 发光强度(激发波长为 335 nm)

图 5 配合物在不同抗生素溶液中的荧光光谱和发光强度

因此,通过荧光定量滴定实验研究了配合物对荧光传感的浓度检出限,测定了配合物在阿奇霉素浓度范围为 $0 \sim 5.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下的荧光光谱.观察浓度不同的阿奇霉素溶液对配合物荧光效果的影响程度,每组重复 3 次,取平均值得到荧光光谱(图 6(a)).由不同浓度阿奇霉素对配合物荧光光谱的影响可知, $\ln I$ (滴加阿奇霉素后配合物发光强度的自然对数值)与阿奇霉素浓度表现出良好的线性关系(图 6(b)),可采用简单的线性方程 $y = 2.40014 - 0.0145x$ ($R^2 = 0.998$) 进行分析.可见,随着阿奇霉素浓度的不断增加,配合物的荧光强度在 614 nm 处逐渐减弱,在低浓度下线性关系良好.根据检出限公式,具有荧光猝灭效果的阿奇霉素检出限为 $1.48 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



(a) 阿奇霉素溶液中配合物的荧光光谱



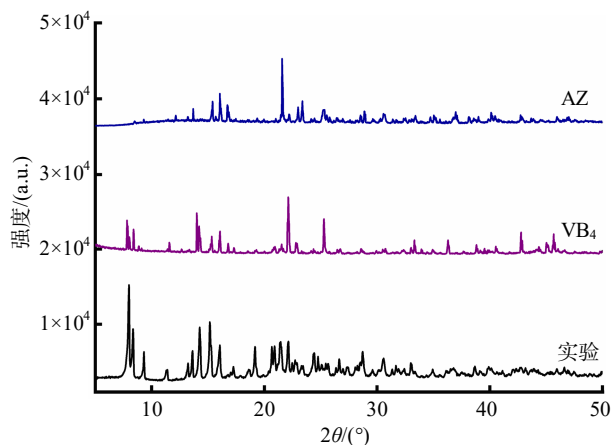
(b) $\ln I$ 与阿奇霉素浓度的线性拟合

图 6 阿奇霉素浓度对配合物的影响结果

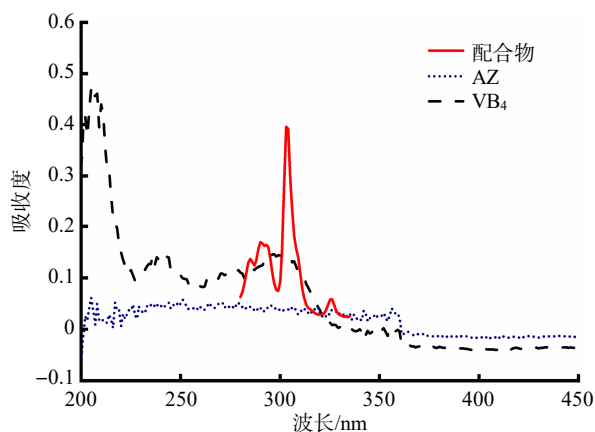
2.5 荧光传感机理探究

根据文献报道,荧光猝灭通常由以下原因引起:(1)MOFs 结构骨架坍塌;(2)光诱导电子转移(PET);(3)荧光共振能量转移(FRET)^[22-23].因此,本文进行了一系列的实验来探究荧光猝灭的机理.图 7(a)为 $[\text{Eu}_2(\text{SDBA})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{NMP}$ 与响应物的 PXRD 图谱,其中“实验”所指情形为配合物未经浸泡处理,从图中可以看出位于 7.9° 、 8.3° 、 9.3° 处的衍射峰消失,配合物经阿奇霉素浸泡过后骨架坍塌.经维生素 B_4 浸泡过后配合物的特征峰形状及位置没有改变,说明配合物对维生素 B_4 的选择性响应不是由骨架坍塌引起的.因此, Eu-MOFs 对阿奇霉素的选择性响应可能是由于 MOFs 结构骨架坍塌引起的.图 7(b)为配合物、阿奇霉素、维生素 B_4 的水溶液紫外吸收光谱,从图中可以看出,

维生素 B₄ 与配合物的紫外吸收峰有明显的重叠, 而阿奇霉素与其不存在重叠. 因此, 共振能量转移可能是选择性检测维生素 B₄ 荧光猝灭的主要机制.



(a) 配合物用去离子水、AZ、VB₄溶液浸泡后的PXRD图谱



(b) 配合物、AZ、VB₄水溶液的紫外吸收光谱

图7 配合物经不同溶液浸泡后的PXRD和紫外光谱

3 结论

本文使用 4,4'-磺酰基二苯甲酸与硝酸铈(III)反应合成了一种新型稀土金属有机框架材料, 并研究了其对不同浓度维生素及抗生素的荧光响应. 实验结果表明, 维生素 B₄ 和阿奇霉素这两种 PPCPs 对配合物有着较为明显的荧光猝灭效应, 且都具有较低的检出限, 分别为 2.47×10^{-6} 和 $1.48 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Eu-MOFs 作为一种多响应荧光传感器可以用于维生素 B₄ 和阿奇霉素的高灵敏及高选择性定量检测.

参考文献:

[1] Yu M M, Li H X, Xie J Y, et al. A descriptive and comparative analysis on the adsorption of PPCPs by

molecularly imprinted polymers[J]. *Talanta*, 2022, 236: 122875.

- [2] Li J X, Guan Q L, You Z X, et al. Achieving multifunctional detection of Th⁴⁺ and UO₂²⁺ in the post-synthetically modified metal-organic framework and application of functional MOF membrane[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(7):2001184.
- [3] Yu H H, Chi J Q, Su Z M, et al. A water-stable terbium metal-organic framework with functionalized ligands for the detection of Fe³⁺ and Cr₂O₇²⁻ ions in water and picric acid in seawater[J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(21):3638-3643.
- [4] Guo F, Su C H, Fan Y H, et al. Assembly of two self-interpenetrating metal-organic frameworks based on a trigonal ligand: Syntheses, crystal structures, and properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(10):7135-7142.
- [5] Samanta P, Let S, Mandal W, et al. Luminescent metal-organic frameworks (LMOFs) as potential probes for the recognition of cationic water pollutants[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(9):1801-1821.
- [6] 王凯民, 石明凤, 李立凤, 等. 混合配体构筑的水相高稳定 Zn(II)金属有机框架铁离子荧光探针[J]. *中山大学学报(自然科学版)(中英文)*, 2023, 62(1):142-148.
- [7] Yin H Q, Yin X B. Metal-organic frameworks with multiple luminescence emissions: Designs and applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(2):485-495.
- [8] Melfi M T, Nardiello D, Cicco N, et al. Simultaneous determination of water- and fat-soluble vitamins, lycopene and beta-carotene in tomato samples and pharmaceutical formulations: Double injection single run by reverse-phase liquid chromatography with UV detection [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2018, 70: 9-17.
- [9] Han R W, Zheng N, Yu Z N, et al. Simultaneous determination of 38 veterinary antibiotic residues in raw milk by UPLC-MS/MS[J]. *Food Chemistry*, 2015, 181: 119-126.
- [10] Emrani A S, Danesh N M, Lavaee P, et al. Colorimetric and fluorescence quenching aptasensors for detection of streptomycin in blood serum and milk based on double-stranded DNA and gold nanoparticles[J]. *Food Chemistry*, 2016, 190:115-121.
- [11] Huang L, Tian S L, Zhao W H, et al. Electrochemical vitamin sensors: A critical review[J]. *Talanta*, 2021, 222: 121645.

- [12] Losoya-Leal A, Estevez M C, Martínez-Chapa S O, et al. Design of a surface plasmon resonance immunoassay for therapeutic drug monitoring of amikacin[J]. *Talanta*, 2015, 141:253-258.
- [13] Wu S Y, Min H, Shi W, et al. Multicenter metal-organic framework-based ratiometric fluorescent sensors[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2020, 32(3): e1805871.
- [14] 朱圣加, 陈飞, 张柔, 等. CdI₂-phen/bpy 溶剂热体系中 Cd(II)配合物的合成、晶体结构及荧光传感性能研究[J]. *化学试剂*, 2022, 44(6):846-849.
- [15] Shi Y X, Wang Z B, Meng T, et al. Red phosphorescent carbon quantum dot organic framework-based electroluminescent light-emitting diodes exceeding 5% external quantum efficiency[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(45):18941-18951.
- [16] Fu Y, Zhang R, Lv P, et al. Eu-based metal-organic framework as a multi-responsive fluorescent sensor for efficient detecting Cr₂O₇²⁻ and tetracycline hydrochloride [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 306:122724.
- [17] Wang Q, Li X C, Yang K, et al. Carbon dots and Eu³⁺ hybrid-based ratiometric fluorescent probe for oxytetracycline detection[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(17):5825-5832.
- [18] Sun T C, Wang P, Fan R Q, et al. Functional microscale single-phase white emission lanthanide MOF for tunable fluorescent sensing and water quality monitoring[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(12):3598-3606.
- [19] Wang C Y, Wang C C, Zhang X W, et al. A new Eu-MOF for ratiometrically fluorescent detection toward quinolone antibiotics and selective detection toward tetracycline antibiotics[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(3):1353-1357.
- [20] Wang X Q, Ma X H, Feng D D, et al. Four novel lanthanide(III) metal-organic frameworks: Tunable light emission and multiresponsive luminescence sensors for vitamin B₆ and pesticides[J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21(5):2889-2897.
- [21] Liu J Q, Li X L, Han Y D, et al. Synergetic effect of tetraethylammonium bromide addition on the morphology evolution and enhanced photoluminescence of rare-earth metal-organic frameworks[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(19):14318-14325.
- [22] Yao S L, Xiong Y C, Tian X M, et al. A multifunctional benzothiadiazole-based fluorescence sensor for Al³⁺, Cr³⁺ and Fe³⁺[J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(9):1898-1905.
- [23] Chen M, Xu W M, Tian J Y J T, et al. A terbium(III) lanthanide-organic framework as a platform for a recyclable multi-responsive luminescent sensor[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(8):2015-2021.

Rare-earth organic framework based on 4,4'-sulfonyl group dibenzoic acid ligand and its fluorescence sensing properties

ZENG Cheng¹, LIU Nan¹, WU Zhen¹, LÜ Pei¹, ZHENG Huiling¹, XU Wei^{1,2}

(1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.State Key Laboratory of Energy and Environmental Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: A new metal-organic framework (MOF), [Eu₂(SDBA)₃(H₂O)₄].NMP (H₂SDBA=4,4'-sulfonyldibenzoic acid; NMP=N-methylpyrrolidone), has been successfully synthesized under solvothermal condition. The complex is characterized by PXRD, PL and UV-Vis. The X-ray single crystal diffraction analysis reveals that the compound has a three-dimensional structure. It has some desired fluorescence properties and can achieve highly sensitive and highly selective fluorescence quenching detection with vitamin B₄ and azithromycin in aqueous.

Key words: metal-organic frameworks; 4,4'-sulfoylidibenzoic acid; fluorescence sensing; vitamin B₄; azithromycin

(责任编辑 韩 超)