

文章编号: 1000-7032(2026)07-1182-10

AIE 活性 Zn(II) 金属有机笼制备及其光响应性能

韩 欣^{1,2}, 赵青云¹, 陈 莹¹, 张吉富¹, 陈雪丽¹, 石林林^{2*}, 郝新奇^{2*}

(1. 汉江师范学院化学与环境工程学院 丹江口库区水生态环境与健康十堰市重点实验室, 湖北 十堰 442000;

2. 郑州大学 化学学院, 河南 郑州 450000)

摘要: 青霉素(Penicillin G, PG)作为一种广谱 β -内酰胺类抗生素,其过度使用导致的环境残留问题日益严峻,亟需开发快速、灵敏的检测新方法。本文通过亚组分自组装策略构筑具有聚集诱导发光(AIE)活性的四面体金属有机笼(**Cage Zn**)。利用核磁、质谱及分子模拟等手段对其结构进行了系统表征。研究表明,**Cage Zn**展现出显著的溶剂极性依赖发光行为及AIE特性,成功实现了荧光信息的可逆加密与解密。更重要的是,**Cage Zn**可作为荧光探针用于PG的高灵敏检测,两者以1:1化学计量比结合,并通过静态猝灭机制实现高达95%的荧光猝灭效率,分子动力学模拟证实了主-客体包合作用的自发性。本研究为廉价AIE超分子材料的构筑、抗生素残留检测和智能发光材料开发提供了新思路。

关键词: 金属有机笼; 聚集诱导发光; 信息加密; 青霉素识别

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260091

CSTR: 32170.14.CJL.20260091

Synthesis and Photoresponsive Properties of an AIE-active Zn(II)-metal-organic Cage

HAN Xin^{1,2}, ZHAO Qingyun¹, CHEN Ying¹, ZHANG Jifu¹, CHEN Xueli¹,SHI Linlin^{2*}, HAO Xinqi^{2*}

(1. Key Laboratory of Danjiangkou Reservoir Area's Aquatic Eco-Environment and Health, Shiyan City,

College of Chemical and Environmental Engineering, Hanjiang Normal University, Shiyan 442000, China;

2. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: linlinshi@zzu.edu.cn; xqhao@zzu.edu.cn

Abstract: Penicillin G (PG), as a broad-spectrum β -lactam antibiotic, has raised increasing concerns due to environmental residues caused by its overuse, necessitating the development of rapid and sensitive detection methods. In this paper, a tetrahedral metal-organic cage (**Cage Zn**) with aggregation-induced emission (AIE) activity was constructed via a subcomponent self-assembly strategy. The structure was systematically characterized by NMR, MS, and molecular simulation. **Cage Zn** exhibited significant solvent-polarity-dependent luminescent behavior and AIE characteristics, enabling reversible fluorescence information encryption and decryption. More importantly, **Cage Zn** served as a fluorescent probe for highly sensitive detection of PG, binding with PG in a 1:1 stoichiometric ratio and achieving a fluorescence quenching efficiency up to 95% via a static quenching mechanism. Molecular dynamics simulations confirmed the spontaneity of the host-guest encapsulation. This study offers a novel approach for fabricating cost-effective AIE supramolecular materials, detecting antibiotic residues, and developing smart luminescent materials.

Keywords: metal-organic cages; aggregation-induced emission; information encryption; penicillin G recognition

收稿日期: 2026-03-19; 修订日期: 2026-04-06

基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划青年人才项目(Q20233104); 汉江师范学院基金项目(2024B11); 国家大学生创新创业训练计划项目(202410518017, 202410518019); 十堰市引导性科研项目(25Y044)

Supported by Scientific Research Project of Hubei Provincial Education Department(Q20233104); Foundation of Hanjiang Normal University(2024B11); National College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program(202410518017, 202410518019); Guided Scientific Research Project of Shiyan City(25Y044)

1 引言

青霉素(Penicillin G, PG)作为广谱 β -内酰胺类抗生素的代表,广泛用于人类及动物细菌感染性疾病的临床治疗^[1-3]。然而,伴随其大规模应用,抗生素过度使用所带来的生态与健康风险日益凸显。未被机体代谢的抗生素可通过排泄进入水体与土壤,造成环境污染,并进一步加剧细菌耐药性这一全球性公共卫生危机^[4-5]。世界卫生组织(WHO)于2017年发布的“12种最危险耐药菌名单”中,对 β -内酰胺类抗生素耐药的细菌被列为危险等级最高的一类。作为环境中检出率最高的 β -内酰胺类药物之一^[6-8],PG的残留检测对于保障食品安全与人类健康具有重要意义。

目前,PG检测主要依赖于高效液相色谱(HPLC)和液相色谱-质谱联用(LC-MS)等仪器分析技术。这些方法作为检测标准,具有高通量、高准确度和高灵敏度等优势^[9-11]。然而,其推广应用受限于昂贵的仪器设备和专业操作人员的要求,难以满足资源有限地区及现场快速检测的实际需求。近年来,超分子化学的蓬勃发展为解决上述难题提供了新的思路^[12-13]。金属有机笼(MOCs)作为一类由金属离子与有机配体通过配位驱动自组装形成的离散型超分子主体,凭借其结构明确、空腔可调、稳定性高及功能易修饰等特点,在分子识别与传感领域展现出巨大的应用潜力^[14-17]。利用具有发光活性的MOCs构建荧光探针,有望实现对PG的高灵敏、选择性检测。

然而,传统MOCs荧光团普遍受聚集导致荧光猝灭(ACQ)效应的制约,限制了其在固态或高浓度条件下的应用^[18]。与之形成鲜明对比的是,聚集诱导发光(AIE)材料在聚集态下呈现显著的荧光增强效应,其独特的发光行为使其在生物成像、化学传感、光动力治疗等领域备受关注^[19-23]。将AIE特性与MOCs的结构优势相结合,已成为构筑高性能发光传感材料的重要策略。尽管具有AIE活性的MOCs已有报道,但现有研究多集中于铂、钯、稀土等贵金属体系^[24-29],以廉价金属为核心构筑AIE型MOCs的探索仍显不足。近年来,虽已发展出基于Zn(II)/Cd(II)离子的AIE活性金属有机笼,但这些体系往往需引入四苯基乙烯、卟啉、吡啶盐或季铵盐等特定发光基团,合成步骤复杂,制约了其规模化制备与应用^[30-34]。因此,发展结构简单、易于合成的廉价金属基AIE活性MOCs,

仍是一项兼具挑战性与科学意义的研究课题。

基于上述背景,本研究通过亚组分自组装策略,成功构建甲氧基取代的三聚茛基金属有机笼Cage Zn。在该结构中,甲氧基作为电子给体引入,有效增强了分子内电荷转移效应,赋予超分子笼显著的AIE行为。系统研究了Cage Zn的光物理性质,并将其成功应用于荧光信息加密及PG的荧光传感。荧光发射光谱滴定、紫外-可见吸收光谱滴定及分子模拟结果表明,Cage Zn与PG之间存在强相互作用,能够实现特异性识别。本研究为新型廉价金属基AIE超分子材料的开发提供了新思路,也为抗生素残留的快速检测及智能光学材料的构建奠定了实验基础。

2 实验

2.1 试剂与材料

5-甲氧基吡啶甲醛、4-氨基苯硼酸、双(三氟甲磺酰)亚胺锌(II)(Zn(NTf₂)₂)、青霉素和氘代乙腈等购自上海麦克林生化科技股份有限公司。所有溶剂均按照标准程序进行干燥处理,并且在使用前于氮气保护下脱气30 min。

2.2 表征与测试

柱层析采用硅胶(VWR, 40~60 μ m, 6.0 nm),分离产物在紫外灯下观察。核磁共振光谱于600 MHz Bruker核磁共振波谱仪上测定,以CD₃CN为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。ESI-MS数据采用Waters Synapt G2-Si质谱仪记录,超分子样品配制成0.5 mg/mL的乙腈溶液。紫外-可见吸收光谱在TU-1901分光光度计上采集,荧光发射光谱在Horiba-FluoroMax-4荧光分光光度计上记录,使用光程为10 mm的石英比色皿。所有数据采集与分析均遵循制造商提供的标准操作规程。

紫外-可见吸收光谱及荧光发射光谱滴定实验按如下步骤进行:分别配制浓度为 1.0×10^{-2} mol/L的青霉素(PG)乙腈/二氯甲烷混合溶液($v/v=1:1$)和浓度为 1.0×10^{-5} mol/L的Cage Zn乙腈/二氯甲烷混合溶液($v/v=1:1$)。取3.0 mL Cage Zn溶液加入光程为10 mm的石英比色皿中,测定其初始紫外-可见吸收光谱或荧光发射光谱。随后,以等梯度方式逐次加入3.0 μ L上述PG溶液,每次加入后室温搅拌30 s以确保主客体结合达到平衡,再记录相应的光谱变化。荧光发射光谱激发波长为357 nm;发射监测波长为600 nm;激发和发射狭缝宽度均为10 nm;扫描速度为600 nm/min;响

应时间为 0.1 s。重复次数与误差分析:所有紫外-可见吸收滴定及荧光发射光谱滴定实验均独立重复 3 次。

2.3 金属有机笼 **Cage Zn** 制备

参照文献方法^[31]合成三氨基配体 **L1**。按图 1(a) 所示路线制备超分子笼 **Cage Zn**:将配体 **L1** (7.83 mg, 10 μ mol)、5-甲氧基吡啶甲醛(**L2**, 16.09 mg, 32 μ mol)与 $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ (6.875 mg, 11 μ mol)溶于 10 mL 乙腈中,室温搅拌反应 8 h。反应结束后,向体系中缓慢滴加乙醚至产生浑浊,离心收集沉淀,经乙醚洗涤后真空干燥,得黄色目标产物 **Cage Zn**,产率 93%。

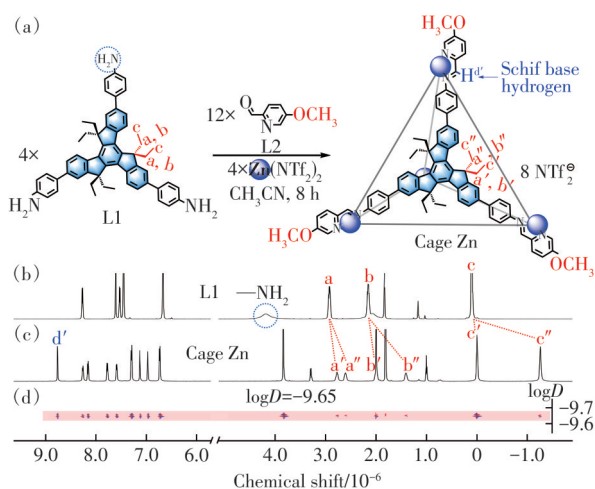


图 1 (a) **Cage Zn** 的结构与合成路线; (b) 配体 **L1** 和 (c) **Cage Zn** 的 ^1H NMR 谱图; (d) **Cage Zn** 的二维 DOSY 谱图

Fig.1 (a) The structure and synthetic route of **Cage Zn**. ^1H NMR spectra of (b) ligand **L1**, and (c) **Cage Zn**. (d) 2D DOSY spectrum of **Cage Zn**

3 结果与讨论

3.1 金属有机笼 **Cage Zn** 的结构表征

为确证四面体笼状结构的形成,首先采用 ^1H NMR 技术对其进行表征(图 1(b)、(c)和补充文件图 S1)。对比配体 **L1** 与 **Cage Zn** 的谱图可见显著差异:**L1** 中 $-\text{NH}_2$ 的特征宽峰在自组装后完全消失,同时于 $\delta 8.77 \times 10^{-6}$ 处出现席夫碱质子(Hd')信号,证实了吡啶- Zn (II) 配位键的形成。值得注意的是,乙基质子在形成笼状结构后分裂为两组峰,其中一组呈现明显的低场位移(图 1(c)),表明三聚茛苈母核对笼内质子产生了强烈的屏蔽效应。二维扩散序谱(Diffusion-ordered spectroscopy, DOSY)(图 1(d))显示单一窄带扩散峰,证实所构筑的超分子笼为单一组分,无副产物生成,进

一步佐证了高对称性笼状结构的形成。最后,利用 ^{13}C NMR、二维关联性磁振频谱(Correlation spectroscopy, COSY)和二维核欧赫瑟增强效应谱(Nuclear overhauser effect spectroscopy, NOESY)对所有质子的化学位移进行了详细归属(图 S2~S4)。

电喷雾电离质谱(ESI-MS)进一步确证了单分散超分子笼 **Cage Zn** 的形成。如图 2(a) 所示,ESI-MS 谱图呈现一组主要峰群,对应电荷态从 4+ 到 8+ 的连续分布,源于反离子 NTf_2^- 的逐步丢失。各电荷态的实验同位素分布与理论模拟结果高度吻合(图 2(b), S5)。去卷积处理得出 **Cage Zn** 的平均摩尔质量为 7 057 u,与理论化学组成 $[\text{C}_{328}\text{H}_{288}\text{F}_{48}\text{N}_{32}\text{O}_{44}\text{S}_{16}\text{Zn}_4]$ 完全匹配,定量证实了高对称性四面体笼状结构的精准自组装及其化学纯度。行波离子淌度质谱(TWIM-MS)进一步证实了 **Cage Zn** 的结构单一性(图 S6),各电荷态均呈现窄分布漂移带,未检测到结构异构体或构象体,表明四面体笼是溶液中的主要单一聚集形态。

为进一步确证 **Cage Zn** 的成功组装,我们测试了配体 **L1**、**L2** 及组装体 **Cage Zn** 的红外光谱(FT-

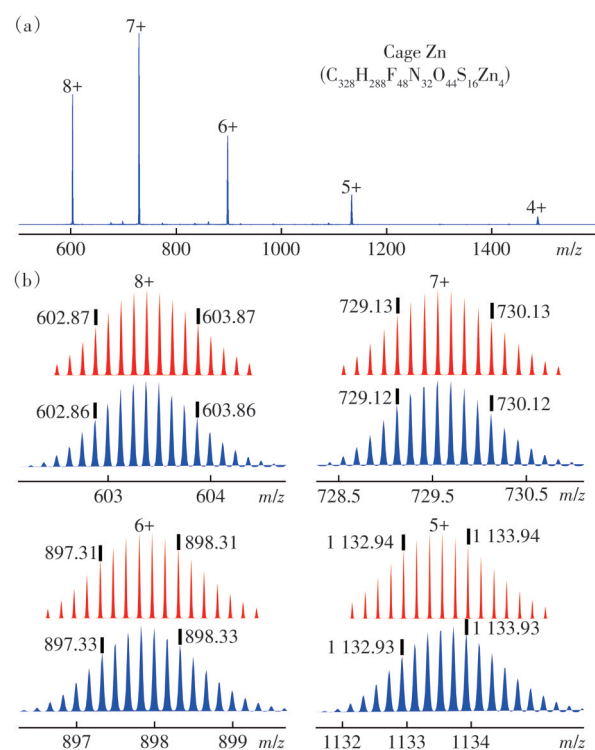


图 2 (a) **Cage Zn** 的 ESI-MS 谱图; (b) 不同电荷态 (NTf_2^- 为反离子) 的实验(蓝色)与理论(红色)同位素模式对比

Fig.2 (a) ESI-MS spectrum of **Cage Zn**. (b) Experimental (blue) and theoretical (red) isotope patterns of different charge states (NTf_2^- as counterion)

IR)。如图S7所示,配体L1中位于约 $3\,357\text{ cm}^{-1}$ 的N—H伸缩振动峰在组装后完全消失;配体L2中位于约 $1\,701\text{ cm}^{-1}$ 的C=O伸缩振动峰同样消失;与此同时,在约 $1\,575\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的特征吸收峰,归属于席夫碱键(C=N)的伸缩振动。上述红外光谱证据与核磁、质谱结果相互印证,共同证实了吡啶-席夫碱-Zn(II)配位键的形成及四面体超分子笼的成功构筑。

尽管尝试了多种结晶策略(包括溶剂扩散、温度梯度及添加剂筛选),仍未获得适用于单晶X射线衍射分析的晶体。为此,采用Materials Studio软件对Cage Zn的结构进行了分子模拟(图3)。模拟结果与设计四面体构型高度一致:四条三聚茛臂桥联四个六配位的Zn(II)顶点,构成理想四面体结构;柔性链环绕笼壁,半数乙基指向腔内,其余指向腔外。模拟测得Cage Zn的对角金属间距(Zn⋯Zn)约为 2.33 nm ,表明其空腔具有独特的可调控微环境。

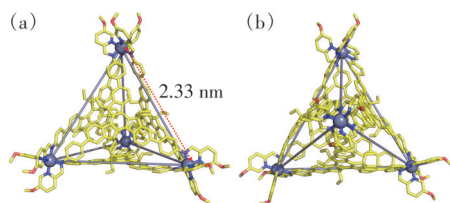


图3 Cage Zn的能量最小化分子模型:(a)正视图;(b)俯视图(C:黄色;N:蓝色;Zn:灰色;O:红色;为清晰起见,氢原子和反离子未显示)

Fig.3 Energy-minimized molecular models of Cage Zn: (a) front view, (b) top view (color codes: C, yellow; N, blue; Zn, gray; O, red. Hydrogen atoms and counter anions are omitted for clarity)

3.2 金属有机笼Cage Zn的光学性质

为探究Cage Zn的光学性能,首先考察了其在不同极性溶剂中的紫外-可见吸收光谱。如图4(a)所示,Cage Zn的吸收带主要位于 $280\sim 420\text{ nm}$ 区域,且随溶剂极性增大,最大吸收波长发生红移。与之对应,其荧光发射光谱同样表现出强烈的溶剂依赖性(图4(b))。在强极性溶剂乙腈中,Cage Zn于约 400 nm 处呈现微弱发射;随着溶剂极性降低(乙腈→二氯甲烷),发射波长显著红移,且在二氯甲烷中表现出高达 235 nm 的巨大斯托克斯位移。上述现象可归因于Cage Zn的分子内电荷转移(CT)激发态特性^[35-36]:在强极性溶剂中,高度极化的CT激发态被过度稳定,非辐射跃迁占主导,导致荧光猝灭;而在低极性溶剂中,辐射跃

迁通道得以保留,发光显著增强。图4(b)插图照片及CIE色度图(图4(c))直观展示了随溶剂极性降低,荧光颜色由淡紫向橙黄转变的过程。

基于上述溶剂化效应,进一步考察了Cage Zn的AIE特性。在乙腈(良溶剂)/二氯甲烷(不良溶剂)混合体系中,以二氯甲烷体积分数(f_d)为变量监测其发光变化(图4(d))。在纯乙腈中,Cage Zn发射极弱;随 f_d 由10%增至95%,发射光谱逐渐红移,在 600 nm 处的发射强度呈单调增强趋势;当 f_d 达95%时,荧光强度较纯乙腈体系增强约23倍(表S1和图S8)。图4(e)展示了 365 nm 紫外光照下不同 f_d 体系中Cage Zn的荧光照片,发光颜色由淡紫色渐变为亮橙黄色,与光谱变化趋势一致,呈现典型的AIE行为。

为揭示AIE效应的结构起源,我们对比了不含Zn(II)的配体L1在相同条件下的发光行为。结果表明,L1无显著AIE效应(图S9),说明配体自身的单键旋转受限不足以产生AIE。据此,Cage Zn的AIE效应主要源于Zn(II)配位诱导的构象刚性化使分子内旋转受限(RIR):金属配位将三聚茛骨架预组织为刚性构象,聚集态下笼间 $\pi\text{-}\pi$ 堆积进一步限制了骨架的整体振动,两者协同抑制非辐射跃迁^[37]。

从动力学角度分析,Cage Zn在分散态(纯乙腈)与聚集态(50%二氯甲烷/乙腈)中的时间分辨荧光发射衰减曲线表明,聚集态下Cage Zn的平均寿命(1.02 ns)较分散态(0.26 ns)延长约4倍(图S10、S11),这一结果直接证明,聚集态下Cage Zn的非辐射跃迁通道被有效抑制,激发态能量更多地以辐射跃迁形式耗散,从而从时间分辨光谱角度独立验证了RIR机制的合理性,与结构分析结论相互印证。

3.3 金属有机笼Cage Zn在信息加密中的应用

基于Cage Zn在固-液两相中呈现的可逆刺激响应发光特性,本研究构建了一种基于溶剂调控的“开-关”荧光信息加密原型。如图5所示,将Cage Zn的乙腈溶液(10 mg/mL)通过定量毛细笔精准负载于滤纸预设区域(汉江师范学院校徽图案中的“师”字及狮子下眼睑),其余区域以同色非荧光颜料填充。自然光下,整体图案色度均一,加密信息完全隐匿;而在 365 nm 紫外光照射下,负载Cage Zn的区域发射明亮橙光,与背景形成高对比度,实现信息可视化。随后向滤纸表面喷洒

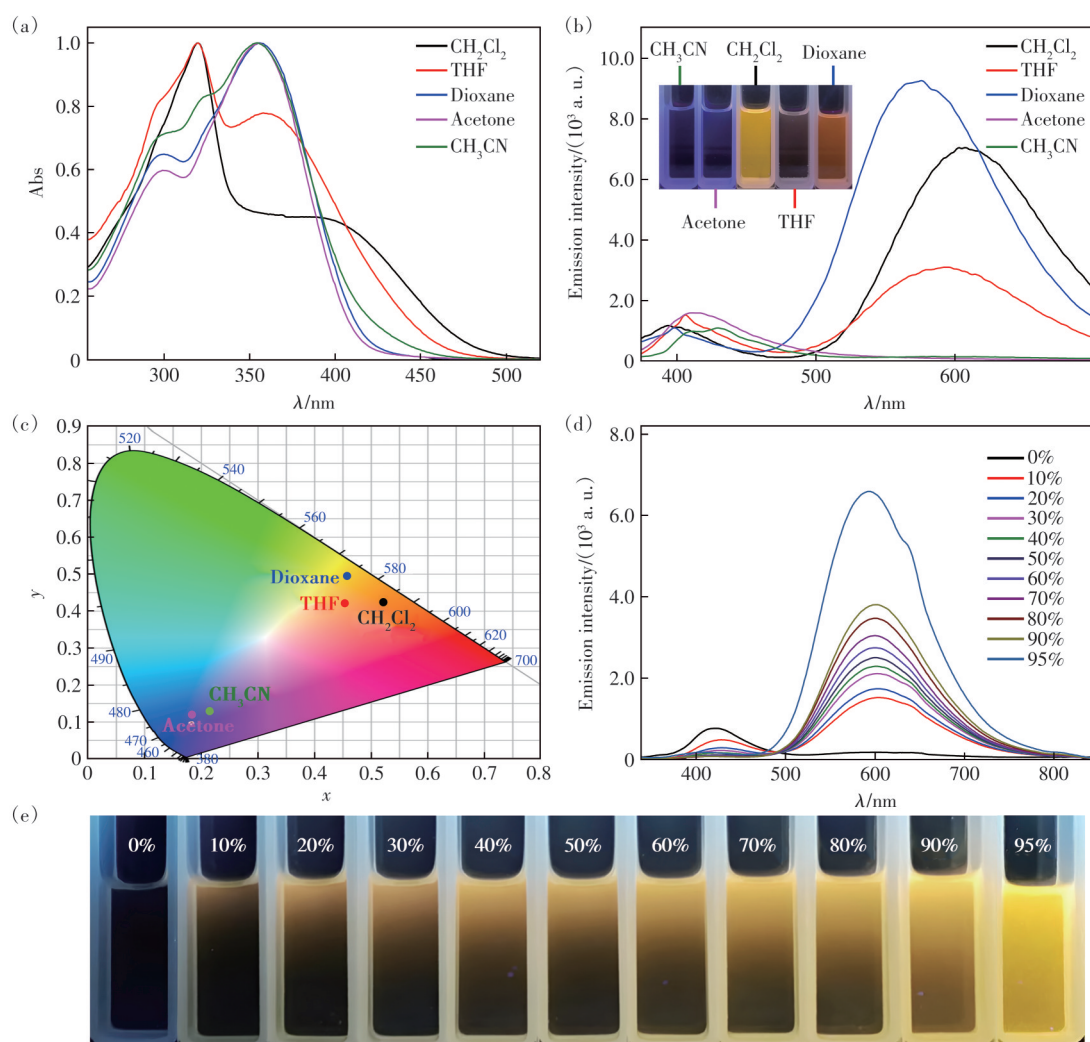


图4 **Cage Zn** 在不同溶剂中($c=10\ \mu\text{mol/L}$)的(a)紫外-可见吸收光谱、(b)荧光发射光谱(插图为对应荧光照片)及(c)CIE色度图;(d)**Cage Zn** 在不同 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 混合溶剂(f_d)中的荧光发射光谱;(e)对应体系在紫外光照射下的荧光照片

Fig.4 (a) UV-Vis absorption spectra, (b) fluorescence emission spectra (inset: corresponding photographs under UV light), and (c) CIE chromaticity diagram of **Cage Zn** in different solvents ($c=10\ \mu\text{mol/L}$). (d) Fluorescence emission spectra of **Cage Zn** in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mixtures with varying f_d . (e) Corresponding fluorescence photographs under UV irradiation



图5 (a)校徽“师”字的荧光可逆加密;(b)狮子图案下眼睑荧光切换

Fig.5 (a) Reversible fluorescence encryption of the character “师” in the school emblem. (b) Fluorescence switching of the lower eyelid in the lion motif

乙腈,溶剂化效应破坏聚集集体并抑制分子内旋转,荧光迅速猝灭;待乙腈室温挥发(~ 30 s)后,滤纸干燥,**Cage Zn**重新聚集,荧光信号完全恢复。可逆性测试表明(图S13),该体系经过10次连续的“开-关”循环操作后,其橙黄色荧光发射依然清晰可辨,展现出良好的抗疲劳性能与可重写能力,满足作为荧光信息加密介质的实用要求。该可逆循环证实了**Cage Zn**在快速、可逆、无残留信息加密场景中的实用潜力。

3.4 金属有机笼 **Cage Zn** 用于青霉素的识别感应

鉴于**Cage Zn**在乙腈/二氯甲烷混合体系中呈

现强发射,进一步探索其作为荧光探针用于阴离子型PG检测的可行性。如图6(a)所示,向**Cage Zn**的乙腈/二氯甲烷混合溶液($v/v=1:1$)中逐步滴加PG,其在600 nm处的发射强度迅速衰减,检测PG的最低浓度为1.0 $\mu\text{mol/L}$ 。当PG加入量达1当量时,荧光猝灭效率高达95%(图S14)。该猝灭过程可能源于以下机制:PG作为电子给体,与激发态**Cage Zn**之间发生光诱导电子转移(PET)或荧光共振能量转移(FRET)^[26]。荧光寿命测试表明(图S12),向**Cage Zn**溶液中加入PG后,**Cage Zn**的荧光寿命由1.02 ns显著下降至0.29 ns。荧光寿命的显著缩短表明,猝灭过程主要发生在激发

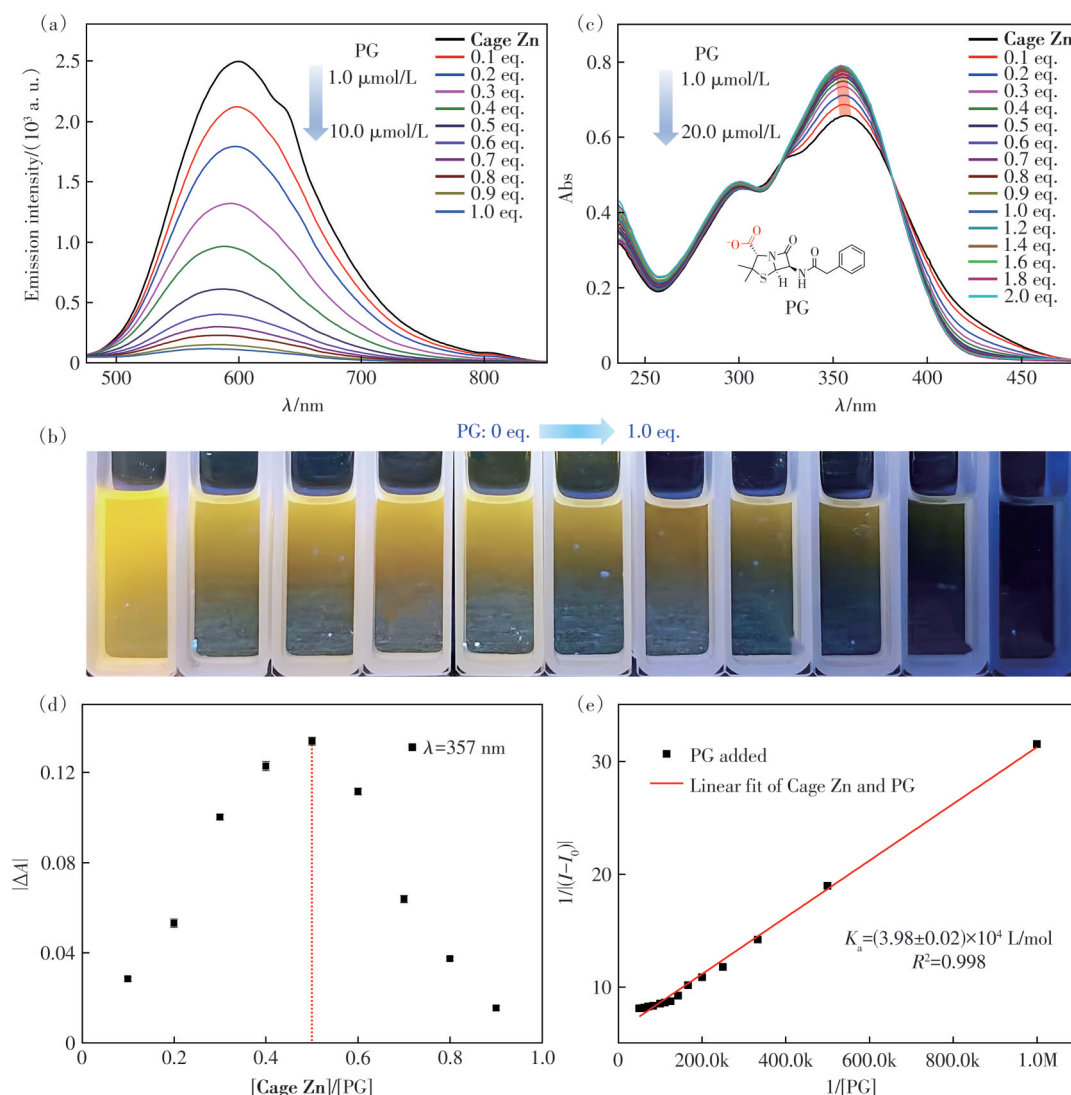


图6 (a)**Cage Zn**与PG作用的荧光发射滴定光谱及(b)对应的紫外光照荧光照片;(c)**Cage Zn**与PG作用的紫外-可见吸收滴定光谱;(d)**Cage Zn**与PG主客体结合的Job's曲线(均值 $\pm$ 标准差, $n=3$);(e)Benesi-Hildebrand方程拟合得到的结合常数

Fig. 6 (a)Fluorescence emission titration spectra of **Cage Zn** with PG and (b)corresponding photographs under UV light. (c) UV-Vis absorption titration spectra of **Cage Zn** with PG. (d)Job's plot for the host-guest binding of **Cage Zn** with PG (mean $\pm$ SD, $n=3$). (e) Benesi-Hildebrand plot for determining the binding constant

态,属于动态猝灭机制^[38]。而 **Cage Zn** 的发射光谱与 PG 的吸收光谱之间几乎无重叠(图 S15),排除了 FRET 的可能性。因此,PG 作为电子给体,与激发态的 **Cage Zn** 之间发生 PET 导致荧光猝灭。图 6(b) 的荧光照片直观展示了随 PG 滴加,体系发光逐渐减弱的趋势,证实了 **Cage Zn** 对 PG 具有良好的响应灵敏度。

紫外-可见滴定实验进一步揭示了 **Cage Zn** 与 PG 的相互作用机制(图 6(c))。PG 在 250~400 nm 范围内无明显吸收,而 **Cage Zn** 在 357 nm 处呈现特征吸收峰。向体系中加入 0.1 当量 PG 后,光谱在约 415 nm 处出现新吸收带;随 PG 浓度增加,415 nm 处吸收逐渐减弱,357 nm 处吸收逐渐增强,并在 382 nm 处出现清晰的等吸收点,表明 PG 与 **Cage Zn** 存在基态络合平衡,该相互作用有利于电子转移的发生。

为定量评估 **Cage Zn** 与 PG 的结合能力,采用 Job's 曲线法分析主客体结合计量比(图 6(d)、S16(a)),结果表明二者以 1:1 化学计量比结合^[39]。进一步通过 Benesi-Hildebrand 方程拟合滴定数据^[40](图 6(e)、S16(b)),计算得出结合常数 $K_a = (3.99 \pm 0.02) \times 10^4$ L/mol,表明在强相互作用驱动下形成了稳定的 PG@**Cage Zn** 主客体复合物。**Cage Zn** 的 AIE 特性对 PG 检测具有多重意义。一方面,聚集态下的荧光增强效应显著提高了检测的信噪比和灵敏度^[41];另一方面,聚集态对笼结构的构象锁定作用有助于形成稳定的主客体识别界面,为 PG 的特异性结合提供了结构基础^[42]。

除此以外,**Cage Zn** 对结构类似物阿莫西林(AMX)也表现出类似的荧光猝灭现象(图 S17)。这表明,该体系可能对含有 β -内酰胺环及游离羧酸结构的抗生素具有广谱响应性。

3.5 金属有机笼 **Cage Zn** 识别 PG 的机理研究

为明确 PG 与 **Cage Zn** 的相互作用位点(内腔包合还是外表面吸附),开展了以下主-客体的质谱实验与理论计算:等浓度的 PG 和 **Cage Zn** 在乙腈/二氯甲烷(等体积比)混合溶液中充分混合后,通过 ESI-MS 检测到了阴离子模式 PG⁻@**Cage Zn** 主-客体复合物三种电荷态(7+、6+ 和 5+)的同位素分布峰群(图 S18)。信号强度相对较弱,主要归因于检测过程中主客体复合物的部分解离,同时也侧面说明 PG 分子和 **Cage Zn** 可能在静电相互作用驱动下实现了有效结合^[43]。

为进一步从理论层面验证上述主客体相互作用的可行性,我们进行了空腔分析与分子动力学模拟(计算方法和参数详见补充文件)。通过 MoloVol 软件计算^[44]得 **Cage Zn** 的内部空隙体积为 0.544 1 nm³,有效“窗口”尺寸约为 0.66 nm×2.33 nm。青霉素分子的体积为 0.300 8 nm³,约占空腔体积的 55.3%,完美符合 Rebek 提出的“55% 规则”^[45];其动力学直径 0.55 nm 与“窗口”尺寸相匹配,验证了 PG 进入笼内空腔的可行性。分子动力学模拟计算^[43,46]结果表明,PG 分子稳定位于 **Cage Zn** 的内空腔中(图 7(b)),而非吸附于笼的外表面。主客体复合物 PG⁻@**Cage Zn** 的结合能为 -66.3 kcal/mol(表 S2 和图 S19),证实了包合过程的自发性。

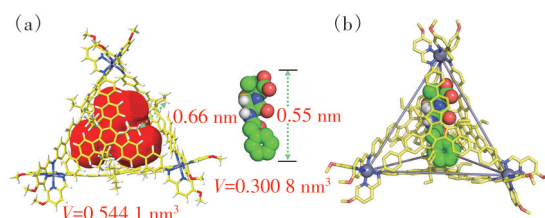


图 7 (a)通过 MoloVol 软件计算 **Cage Zn** 和 PG 的结构大小;(b)二元复合物 PG⁻@**Cage Zn** 的结构模拟

Fig.7 (a)The structural sizes of the **Cage Zn** and PG were computed using the Molvol software. (b)Structural simulation of the binary complex PG⁻@**Cage Zn**

需要指出的是,**Cage Zn** 对 PG 的最低检测浓度为 1.0 $\mu\text{mol/L}$,其检测性能与类似的超分子荧光传感器^[12-13]相比虽然不是最优的,但本工作的核心创新在于:基于廉价 Zn(II)体系的 AIE 活性构筑、内腔包合机制的实验与理论协同验证,以及信息加密与抗生素传感的多功能集成,后续研究将通过配体结构优化及检测条件调控进一步提升灵敏度。

4 结 论

本文通过亚组分自组装策略成功构筑了具有 AIE 活性的金属有机笼 **Cage Zn**。该超分子结构以三聚茛基三氨基配体(L1)和 5-甲氧基吡啶甲醛(L2)为构筑单元,在 Zn(II)离子模板导向下自组装形成。通过 NMR、ESI-MS 等手段对 **Cage Zn** 的结构进行了系统表征。分子模拟结果显示,**Cage Zn** 的空腔尺寸约为 2.33 nm(金属与金属之间的距离),为主客体识别功能提供了结构基础。光物理性质研究表明,**Cage Zn** 展现出显著的溶剂极性依赖发光行为,并在不良溶剂诱导下表现

出高达23倍的AIE增强效应。利用其可逆的溶剂响应发光特性,成功构建了基于“开-关”切换的荧光信息加密原型。更为重要的是,**Cage Zn**可作为荧光探针用于PG的灵敏检测。荧光及紫外-可见滴定实验表明,**Cage Zn**与PG以1:1化学计量比特异性结合,结合常数达 $(3.99 \pm 0.02) \times 10^4$ L/mol,通过动态猝灭机制实现高达95%的荧光猝灭效率。分子动力学模拟从理论层面证实了主客体包合作用的自发性与稳定性(结合能 -66.3 kcal/mol)。此外,当前材料对结构类似物存在响应,未

来的工作将致力于通过配体设计(如引入特异性识别位点)来提升其对PG的选择性识别能力。本研究不仅为构筑新型廉价金属基AIE活性超分子材料提供了新策略,也为环境中抗生素残留的快速、高灵敏检测及智能信息安全领域的应用提供了可行方案。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20260091>

参 考 文 献:

- [1] PIMENTA A C, FERNANDES R, MOREIRA I S, *et al.* Evolution of drug resistance: insight on TEM β -lactamases structure and activity and β -lactam antibiotics [J]. *Mini-Rev. Med. Chem.*, 2014, 14(2): 111-122.
- [2] TIAN M, HE X M, FENG Y Z, *et al.* Pollution by antibiotics and antimicrobial resistance in livestock and poultry manure in China, and countermeasures [J]. *Antibiotics*, 2021, 10(5): 539.
- [3] BUTLER M S, CAPON R J. Natural product inspired antibiotics approved for human use—1943 to 2025 [J]. *Nat. Prod. Rep.*, 2026, 43(5): 813-896.
- [4] GRANDE R, PUCA V, MURARO R. Antibiotic resistance and bacterial biofilm [J]. *Expert Opin. Ther. Pat.*, 2020, 30(12): 897-900.
- [5] DENK-LOBNIG M, WOOD K B. Antibiotic resistance in bacterial communities [J]. *Curr. Opin. Microbiol.*, 2023, 74: 102306.
- [6] JALILI R, KHATAEE A, RASHIDI M R, *et al.* Detection of penicillin G residues in milk based on dual-emission carbon dots and molecularly imprinted polymers [J]. *Food Chem.*, 2020, 314: 126172.
- [7] BERKANI M, SMAALI A, KADMI Y, *et al.* Photocatalytic degradation of penicillin G in aqueous solutions: kinetic, degradation pathway, and microbioassays assessment [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 421: 126719.
- [8] BALADI E, DAVAR F, HOJJATI-NAJAFABADI A. Synthesis and characterization of g-C₃N₄-CoFe₂O₄-ZnO magnetic nanocomposites for enhancing photocatalytic activity with visible light for degradation of penicillin G antibiotic [J]. *Environ. Res.*, 2022, 215: 114270.
- [9] RIEDIKER S, STADLER R H. Simultaneous determination of five β -lactam antibiotics in bovine milk using liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Anal. Chem.*, 2001, 73(7): 1614-1621.
- [10] ALDEEK F, ROSANA M R, HAMILTON Z K, *et al.* LC-MS/MS method for the determination and quantitation of penicillin G and its metabolites in citrus fruits affected by huanglongbing [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2015, 63(26): 5993-6000.
- [11] VAN ROYEN G, DUBRUEL P, VAN WEYENBERG S, *et al.* Evaluation and validation of the use of a molecularly imprinted polymer coupled to LC-MS for benzylpenicillin determination in meat samples [J]. *J. Chromatogr. B*, 2016, 1025: 48-56.
- [12] JIANG H, XU Z L, WANG Y, *et al.* A “signal relay” mode triggered by bimetallic synergistic enhancement in an MOF-based multiemission fluorescence sensing/adsorption platform for broad-concentration-range tetracycline antibiotics visual detection [J]. *Anal. Chem.*, 2025, 97(32): 17501-17511.
- [13] 李柯华, 伊魁宇, 史洪微, 等. 金属有机框架材料荧光检测抗生素的研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2025, 54(11): 1881-1892.
LI K G, YI K Y, SHI H W, *et al.* Research progress on fluorescence detection of antibiotics by metal-organic frameworks [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2025, 54(11): 1881-1892. (in Chinese)
- [14] ZHU X W, LUO D, ZHOU X P, *et al.* Imidazole-based metal-organic cages: synthesis, structures, and functions [J].

- Coord. Chem. Rev.*, 2022, 455: 214354.
- [15] IIZUKA K, TAKEZAWA H, FUJITA M. Medium-sized-molecule encapsulation in coordination cages *via* solid-state mechanochemistry [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2026, 148(4): 4588-4598.
- [16] YUAN Z J, LAI Y L, WEI G Y, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of a metal-organic cage functionalized with external metalloporphyrins *via* covalent post-synthetic modification [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2026, 37: 112573.
- [17] MAITRA P K, ALI S, MALINSKA M, *et al.* Water-soluble Pd₈L₄ barrel for binding of versatile hydrophobic dyes and visible-light promoted catalysis in aqueous medium [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 65(16): e9339133.
- [18] MEI J, LEUNG N L C, KWOK R T K, *et al.* Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(21): 11718-11940.
- [19] 张志军, 康苗苗, 王媛玮, 等. 聚集诱导发光材料在光学诊疗中的研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(3): 361-378.
- ZHANG Z J, KANG M M, WANG Y W, *et al.* Recent advances of aggregation-induced emission materials in phototheranostics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(3): 361-378. (in Chinese)
- [20] WU B R, KENRY, HU F. Targeted antibacterial photodynamic therapy with aggregation-induced emission photosensitizers [J]. *Interdiscip. Med.*, 2024, 2(1): e20230038.
- [21] HAN N X, MA J J, YU H, *et al.* Sandwich-like heterochromophore metallo-supramolecules based on dense chromophore arrangements with energy and chirality transfer properties [J]. *CCS Chem.*, 2024, 6(5): 1264-1277.
- [22] WANG W J, XIN Z Y, SU X X, *et al.* Aggregation-induced emission luminogens realizing high-contrast bioimaging [J]. *ACS Nano*, 2025, 19(1): 281-306.
- [23] SINGH A, SINGH A K, YADAV P, *et al.* A stimuli responsive multifunctional smart luminophore with aggregation-induced enhanced emission [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(33): e02464.
- [24] WANG Y, LIU J N, NIU Y B, *et al.* Tetraphenylethene-based multicomponent platinum (II) metallacages with tunable luminescence and aggregation-induced electrochemiluminescence properties [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(15): 2202940.
- [25] HAN X, DING L Y, HAO X Q, *et al.* A water-soluble supermolecular cage for artificial light-harvesting nanoreactors [J]. *Green Synth. Catal.*, 2025, 6(4): 404-411.
- [26] SAINABA A B, SAHA R, VENKATESWARULU M, *et al.* Pt(II) tetrafacial barrel with aggregation-induced emission for sensing [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(1): 508-517.
- [27] WEI Z, JING X, YANG Y, *et al.* A platinum (II)-based molecular cage with aggregation-induced emission for enzymatic photocyclization of alkynylaniline [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(1): e202214577.
- [28] ZHANG H J, LAI Y L, YANG H, *et al.* Homochiral metalated tetraphenylethylene-based organic cages: unusual chiral and luminescent behavior depending on thermodynamic and kinetic aggregation [J]. *Aggregate*, 2024, 5(5): e598.
- [29] 韩欣, 张吉富, 肖健成, 等. 具有 AIE 性质的金属有机笼的合成研究进展 [J]. *发光学报*, 2026, 47(2): 267-280.
- HAN X, ZHANG J F, XIAO J C, *et al.* Recent advances in synthesis of metal-organic cages with aggregation-induced emission properties [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(2): 267-280. (in Chinese)
- [30] ZHANG Z, HUANG Y, BAI Q X, *et al.* Aggregation-induced emission metallocuboctahedra for white light devices [J]. *JACS Au*, 2022, 2(12): 2809-2820.
- [31] HAN X, HU W N, MIAO L L, *et al.* Structurally coordinated aggregation induced emission ionic supramolecular cages [J]. *Dyes Pigm.*, 2023, 211: 111078.
- [32] MIAO L L, ZHU X J, LIU G X, *et al.* Tunable aggregation-induced fluorescent and pressure-responsive luminescence supramolecular cages achieved by subcomponent self-assembly [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2023, 34(6): 107921.
- [33] JIN X, LU A T, HU W N, *et al.* Subcomponent self-assembled metal-organic nanocages with tunable aggregation-induced fluorescence [J]. *Dyes Pigm.*, 2023, 215: 111255.
- [34] WANG Z H, LIU C H, ZHENG L, *et al.* Promoting WLED-excited high temperature long afterglow by orthogonally anchoring chromophores into 0D metal-organic cages [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(5): e202417593.
- [35] CHENG D D, XU D F, WANG Y, *et al.* 9, 9-Dimethyl-9, 10-dihydroacridine-based donor-acceptor cruciform luminophores: evident aggregation-induced emission and remarkable mechanofluorochromism [J]. *Dyes Pigm.*, 2020, 173:

- 107937.
- [36] LIU S J, LI Y Y, KWOK R T K, *et al.* Structural and process controls of AIEgens for NIR- II theranostics [J]. *Chem. Sci.*, 2021, 12(10): 3427-3436.
- [37] QIN A J, TANG B Z. Special topic on aggregation-induced emission [J]. *Sci. China Chem.*, 2018, 61(8): 879-881.
- [38] CAI Y Y, DONG T, BIAN Z H, *et al.* Metal-organic frameworks based fluorescent sensing: mechanisms and detection applications [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2025, 529: 216470.
- [39] HAN X, GUO C X, XU C, *et al.* Water-soluble metallo-supramolecular nanoreactors for mediating visible-light-promoted cross-dehydrogenative coupling reactions [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(4): 3723-3736.
- [40] QUAN J X, ZHU F, DHINAKARAN M K, *et al.* A visible-light-regulated chloride transport channel inspired by rhodopsin [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(6): 2892-2897.
- [41] ZHANG S M, WANG Z X, LIU H, *et al.* Point-of-need test of *Cryptococcus* utilizing aggregation-induced emission-based lateral flow immunoassay [J]. *Anal. Chem.*, 2026, 98(1): 827-841.
- [42] JIAN X X, JIANG G Y, WANG J G, *et al.* Recent advances of aggregation-induced emission luminogens for point-of-care biosensing systems [J]. *Chem. Commun.*, 2024, 60(65): 8484-8496.
- [43] LI Y Q, ZHAO H, HAN E M, *et al.* Dynamic selection in metallo-organic cube $\text{Cd}^{\text{II}}_8\text{L}_4$ conformations induced by perfluorooctanoate encapsulation [J]. *Chem. Sci.*, 2025, 16(1): 364-370.
- [44] MAGLIC J B, LAVENDOMME R. *MoloVol*: an easy-to-use program for analyzing cavities, volumes and surface areas of chemical structures [J]. *J. Appl. Crystallogr.*, 2022, 55(4): 1033-1044.
- [45] MECOZZI S, REBEK JR J. The 55% solution: a formula for molecular recognition in the liquid state [J]. *Chem. Eur. J.*, 1998, 4(6): 1016-1022.
- [46] PISKORZ T K, MARTÍ-CENTELLES V, YOUNG T A, *et al.* Computational modeling of supramolecular metallo-organic cages-challenges and opportunities [J]. *ACS Catal.*, 2022, 12(10): 5806-5826.



韩欣(1990-),男,河南安阳人,博士,讲师,2023年于郑州大学获得博士学位,主要从事功能性MOCs的构筑与性质研究。

E-mail: han12xin@163.com



郝新奇(1978-),男,河南平顶山人,博士,教授,2007年于郑州大学获得博士学位,主要从事光电功能导向的功能有机分子的设计与合成、大尺度手性金属超分子的可控组装研究。

E-mail: xqhao@zzu.edu.cn



石林林(1990-),男,安徽安庆人,博士,直聘教授,2019年于北京大学获得博士学位,主要从事有机合成、天然产物全合成、功能分子精准合成与性能研究。

E-mail: linlinshi@zzu.edu.cn