

二维 Zn(II) 配位聚合物的制备及其对 马兜铃酸 A 的荧光检测*

王凯民¹, 杨良竹¹, 李立凤¹, 马钰璐², 樊保敏¹, 孙蔚青¹

1. 云南民族大学化学与环境学院, 云南昆明 650504

2. 昆明医科大学药学院 / 云南省天然药物药理重点实验室, 云南昆明 650500

摘要: 通过两性离子有机连接子 4-羧基-1-(3-羧基苄基)吡啶-1-鎓氯化物, 与含 N 桥连配体 1, 2-二(吡啶-4-基)乙烯、氢氧化钠一起在溶剂热条件下与 Zn²⁺ 自组装, 构建了一例结构新颖具有二重穿插结构的二维配位聚合物 **1**。采用 X-射线单晶衍射、粉末衍射、热重分析、固体荧光等方法对配合物 **1** 的结构进行了表征, 并考察了其在荧光传感材料领域的应用潜力。实验结果表明, 配合物 **1** 可荧光猝灭选择性检测马兜铃酸 A, 且在 5.0 ~ 35.0 μmol/L 的低浓度范围, 荧光猝灭率与马兜铃酸 A 浓度呈线性关系, 检测限为 0.022 μmol/L。其在检测马兜铃酸 A 时, 响应时间仅需 60 s, 且在 5 次循环中能够保持结构的稳定。本研究制备的配合物 **1** 具有选择性、灵敏、高效、可回收荧光检测乙醇中马兜铃酸 A 的性能, 可作为一种荧光传感器对低浓度的马兜铃酸 A 实现检测。

关键词: 配位聚合物; 两性离子配体; 马兜铃酸 A; 荧光传感材料; 荧光检测

中图分类号: O 614.81+2 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137 (2023) 03-0116-09

Synthesis of a 2D Zn (II) coordination polymer and its fluorescence recognition of aristolochic acid A

WANG Kaimin¹, YANG Liangzhu¹, LI Lifeng¹, MA Yulu², FAN Baomin¹, SUN Weiqing¹

1. School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China

2. School of Pharmaceutical Sciences / Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, Kunming Medical University, Kunming 650500, China

Abstract: A two-dimensional coordination polymer CP **1** with a double-intercalated structure was synthesized by zwitterionic organic ligand 4-carboxy-1-(3-carboxybenzyl)pyridine-1-onium chloride, 1,2-bis(pyridin-4-yl)ethene, NaOH and Zn²⁺ under solvothermal conditions. The structure of the CP **1** was characterized by the single-crystal X-ray structure, powder diffraction spectrum and thermal stability analysis. Its application potential in the field of fluorescence sensing materials was investigated by the solid fluorescence and liquid fluorescence analysis. Results show that CP **1** can identify aristolochic acid A by fluorescence quenching. In the low concentration range of 5.0 ~ 35.0 μmol/L, the quenching efficiency is linearly related to the concentration of aristolochic acid A, the detection limit was 0.022

* 收稿日期: 2022-08-30 录用日期: 2022-09-26 网络首发日期: 2023-01-30

基金项目: 国家自然科学基金(21572198); 云南省科技厅基础研究项目(202001AU070111);
云南省教育厅科学研究基金(2023J0595)

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

孙蔚青(1985年生), 女; 研究方向: 不对称催化合成; E-mail: 041523@ymu.edu.cn

(马钰璐、孙蔚青为共同通信作者)

$\mu\text{mol/L}$. The interaction time of CP 1 and aristolochic acid A is 60 s, and CP 1 can keep the structure stable in five cycles. The prepared CP 1 has good fluorescence properties, and has sensitive, rapid and recyclable fluorescence sensing performance for aristolochic acid A in ethanol, and it can be used as a fluorescence sensor to detect low concentration of aristolochic acid A.

Key words: coordination polymer; zwitterionic ligand; aristolochic acid A; fluorescent sensing material; fluorescence detection

马兜铃酸(AAs, aristolochic acids), 是一类硝基菲有机酸类化合物, 主要存在于如关木通、青木香、天仙藤、马兜铃、朱砂莲等马兜铃科植物中(田婧卓等, 2022)。这些植物曾被用作原生药材入药, 有清热解毒、止咳平喘、理气止痛、治疗喉炎腹泻等功效。但由于马兜铃酸具有致癌性, 2017年马兜铃酸及含马兜铃酸的植物被世界卫生组织列入一类致癌物清单, 虽然目前欧洲、美国等地区已禁止了含马兜铃酸中药的使用, 我国也发布了禁止使用含有马兜铃酸成分的青木香、关木通等中药材制剂的通知, 但含马兜铃酸成分的中成药仍屡见不鲜(Li et al., 2021; Lukinich-Gruia et al., 2021)。因此对马兜铃酸, 尤其是对毒性最强的成分马兜铃酸 A 实现高效快速的检测, 对含马兜铃酸药物的限用以及中药及中成药的安全使用都具有十分重要的意义。目前, 常用的马兜铃酸检测方法有高效液相色谱法、液相色谱-质谱联用法等(Yun et al., 2015; 张朝辉等, 2021; Chan et al., 2021)。然而, 这些传统的方法均需要大型专业的仪器, 样品前处理及测试条件复杂, 需要专业的操作人员完成、成本高、耗时长。因此, 研究一种灵敏度高、操作简便、高效快速、较为直观的马兜铃酸检测方法是很有必要的。在众多新兴的快速检测方法中, 荧光传感器以其灵敏、高效的优点已开始逐渐受到人们的关注, 越来越多的研究者开始致力于研发能够荧光检测药物的新型材料。但能够荧光检测马兜铃酸 A 的功能材料还未见报道。

金属有机配位聚合物材料(CPs, coordination polymers), 又称为金属有机框架材料, 是一类由金属中心与有机配体相互交替连接而构筑的新兴材料, 因其与其他材料相比具有结构丰富、高比表面积、多孔性、孔道多样可调等优点(陈跃颖等, 2022; 王凯民等, 2022), 受到了化学和材料领域研究者的青睐。为满足不同的用途, 大量具有迷人结构的CPs被设计合成, 其应用潜力也在被不断发掘。在生物医学领域, 目前已发现CPs在药物

吸附、药物合成催化、中药成分提取分离、药物递送和缓释、成像、药物成分荧光检测等领域均体现出了较好的应用价值(张松等, 2014; Chen et al., 2020; Liu et al., 2021)。在检测中药成分的研究中, CPs充分利用其多样的结构和作用位点、稳定的骨架特征, 已实现了对部分药物, 如四环素类药物、秋水仙碱、芦丁、槲皮素、盐酸小檗碱等的高灵敏度、响应快速、特异性识别, 甚至可重复性使用的荧光传感(Jiang et al., 2019; Xiong et al., 2019; Wang et al., 2020)。但由于CPs在生物医学领域的应用研究起步较晚, 因此相关报道较其在其他领域的研究还要少, 而且目前很多荧光性质较好的CPs材料存在含有有毒, 对人体有害的 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等金属离子的问题, 因此有必要不断构筑出更为安全, 生物相容性较好的荧光传感CPs材料。

本文采用4-羧基-1-(3-羧基苄基)吡啶-1-鎓氯化物(H_2LCl)和1,2-二(吡啶-4-基)乙烯(dpe)作为混合配体与 Zn^{2+} 离子一起共同构建了1例荧光探针材料, 该材料能够灵敏、快速且特异性地荧光传感乙醇中马兜铃酸A。该荧光传感性质有望用于中药有毒物质的检测。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验中所用的异烟酸, 3-(溴甲基)苯甲酸甲酯、1,2-二(吡啶-4-基)乙烯(dpe)、马兜铃酸A及其他所研究的马兜铃属植物化学成分等均为市售分析纯。配合物的单晶数据是在Bruker APEX-II型X-射线单晶衍射仪上测试得到, 粉末X射线衍射和热稳定性数据分别是在Rigaku Dmax-2500型粉末衍射仪和Netzsch STA-449C热失重分析仪上测得; 元素分析结果通过Elementar Vario EL III元素分析仪测得; 红外光谱数据通过FT-IR Thermo Nicolet Avatar 360红外光谱仪测得; 紫外可见吸收光谱通过北京普析TU-1901紫外可见分光光度计测得; 荧光数据通过日立F-7000型荧光仪得到。

1.2 有机配体 4-羧基-1-(3-羧基苄基)吡啶-1-鎓氯化物(H_2LCl)的制备

称取异烟酸(1.23 g, 10 mmol)和 3-(溴甲基)苯甲酸甲酯(2.29 g, 10 mmol)置于 150 mL 圆底烧瓶, 加入 50 mL 乙腈, 加热回流 5 h, 停止加热, 待反应体系降至室温后过滤得到白色粉末, 用乙腈洗涤白色粉末 3 次(20 mL/次), 自然晾干。将晾干后的粉末置于圆底烧瓶中, 加入 100 mL 2 mol/L 的盐

酸水溶液, 加热回流 2 h, 停止加热, 待体系自然冷却至室温后抽滤得到白色固体, 用乙醇洗涤固体 3 次(20 mL/次), 自然干燥得到配体 H_2LCl 白色粉末 2.65 g(产率: 90.2%)。IR 主要数据(KBr 压片, ν/cm^{-1}): 3 433(m), 3 042(m), 2 832(m), 1 945(w), 1 725(s), 1 687(s), 1 460(m), 1 386(m), 1 318(m), 1 296(m), 1 120(m), 926(w), 738(m), 681(w)。配体 H_2LCl 的合成路线如图 1 所示。

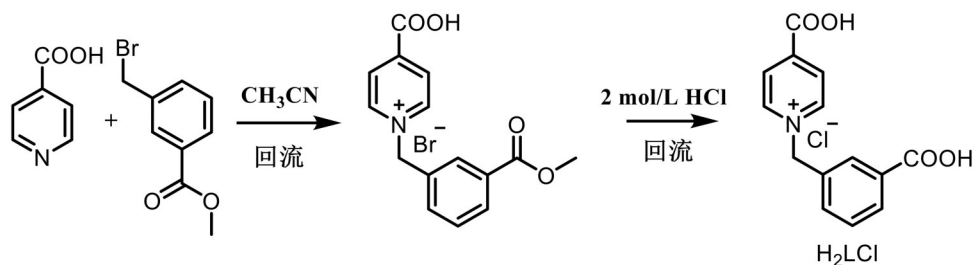


图 1 配体 H_2LCl 的合成路线如图

Fig. 1 Synthesis route of H_2LCl ligand

1.3 配位聚合物 $[Zn(L)(dpe)(OH)] \cdot 3H_2O$ (配合物 1) 的制备

称取 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.029 7 g, 0.1 mmol)、 H_2LCl 配体(0.014 7 g, 0.05 mmol)、dpe(0.009 2 g, 0.05 mmol)、NaOH 固体(0.004 0 g, 0.1 mmol)置于 15 mL 烧杯中, 加入 2 mL 乙醇以及 5 mL 超纯水, 常温下搅拌 30 min, 将所得反应液转移至 15 mL 的聚四氟乙烯水热反应釜中, 120 °C 下反应 72 h, 而后以 5 °C/h 的降温速率降至室温, 得到配合物 1 无色块状晶体, 产率为 27.6%(基于 H_2LCl 配体), 分子式 $C_{26}H_{27}N_3O_8Zn$ 。元素分析理论计算值(%): C 54.32, H 4.73, N 7.31; 实验值(%): C 53.76, H 4.75, N 7.21。IR 主要数据(KBr 压片, ν/cm^{-1}): 3 424(m), 1 612(s), 1 384(s), 1 069(w), 1 027(w), 832(w), 763(w), 551(w)。

1.4 晶体结构解析

在温度为 296 K 下, 选取大小适合的配合物 $[Zn(L)(dpe)(OH)] \cdot 3H_2O$ 晶体, 用 Bruker APEX-II 型 X-射线单晶衍射仪对其单晶结构进行测试, 采用经过石墨单色器处理后的 Mo-K α ($\lambda = 0.071 073$ nm) 作为辐射源, 采取 ω -2 θ 扫描方式收集衍射点及晶胞参数, 衍射数据经过吸收校正和还原后, 采用 Olex2 1.3 软件中的 SHELXL-2018/3 程序中的直接法对衍射数据进行解析。利用全矩阵最小二乘法 F^2 对非氢原子进行各项异性精修, 氢原子的位置由理论加氢和 Fourier 法得到。由于配合物中存在无序的溶剂分子, PLATON 中的 SQUEEZE 命

令被用以去除无序的溶剂分子。最终配合物的分子式结合单晶结构分析、元素分析及热重结果确定得到。配合物 1 的晶体学数据参数和结构精修细节见表 1, 主要的键长、键角见表 2。配合物的 CCDC 号为 2170341。

1.5 粉末衍射及稳定性测定

为了保证后期性质测试, 我们大量合成了配合物 1 的粉晶, 并在室温下采用 Rigaku Dmax-2500 型粉末衍射仪, 在 5° ~ 50° 的条件下收集粉晶样品的粉末衍射(PXRD)数据。为探究配合物 1 材料的热稳定性, 通过 Netzsch STA-449C 热失重分析仪在氮气保护条件下, 在 25 ~ 800 °C 范围内以 10 °C/min 的加热速率收集配合物 1 热稳定性数据。另为研究配合物 1 在乙醇溶液中的稳定性, 将 10 mg 研细的配合物 1 粉末材料加入至 10 mL 无水乙醇中, 超声 10 min 形成均匀的混悬液, 而后在室温下浸泡 3 d 后抽滤, 自然晾干, 测试浸泡乙醇后配合物 1 的 PXRD 数据。

1.6 荧光传感马兜铃酸 A 测定

1.6.1 选择性荧光传感马兜铃酸 A 分别将 5 mg 研细的配合物 1 粉末材料加入至 10 mL 无水乙醇中, 超声 10 min 得到混合均匀的混悬液后向其中分别加入 50.0 μ mol/L 的马兜铃属植物中常见的化学成分, 马兜铃酸 A(aristolochic acid A)、 β -谷甾醇(β -sitosterol)、木兰花碱(magnoflorine)、尿囊素(allantoin)及马兜铃酮(aristolone), 超声 5 min 混匀, 在室温、400 V 电压、狭缝 10.0 nm \times 10.0 nm、

表1 配合物 1 的晶体学参数和测定数据

Table 1 Crystallographic and refinement data for complex 1

指标	配合物 1
分子式	C ₂₆ H ₂₇ N ₃ O ₈ Zn
相对分子质量	574.90
晶系	Triclinic
空间群	<i>P</i> -1
<i>a</i> /nm	0.996 15(8)
<i>b</i> /nm	1.113 72(9)
<i>c</i> /nm	1.496 28(12)
<i>α</i> /(°)	106.841 0(10)
<i>β</i> /(°)	99.510 0(10)
<i>γ</i> /(°)	108.185 0(10)
体积 <i>V</i> /nm ³	1.448 6(2)
晶胞包含的分子数 <i>Z</i>	2
单晶测量密度/(g·cm ⁻³)	1.194
吸光系数 <i>μ</i> /mm ⁻¹	0.883
衍射实验中收集的总衍射点数	178 134
独立衍射点数	6 373 [<i>R</i> _{int} = 0.025 9]
基于 <i>F</i> ² 的全矩阵最小二乘法 <i>S</i> 值	1.218
衍射点 <i>R</i> 值 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.080 9, <i>wR</i> ₂ = 0.197 9
全部衍射点的 <i>R</i> 值	<i>R</i> ₁ = 0.083 6, <i>wR</i> ₂ = 0.199 0

$\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$ 的条件下采集相应的液体荧光发射光谱, 以考察配合物检测马兜铃酸 A 的选择性。而后, 取 2 份 10 mL 配合物 1-乙醇混悬液, 一份中加入除马兜铃酸 A 外的其他研究物质, 另一份加入所有研究物质, 各物质浓度均为 50.0 $\mu\text{mol/L}$, 超声处理 5 min, 测荧光发射光谱, 考察配合物 1 检测马兜铃酸 A 的抗干扰性。

1.6.2 灵敏度测定 向配合物 1-乙醇混悬液中加入不同浓度 (5.0 ~ 60.0 $\mu\text{mol/L}$) 的马兜铃酸 A, 采集荧光发射光谱, 以考察马兜铃酸 A 浓度对配合物 1 荧光强度的影响, 以及配合物检测马兜铃酸 A

的灵敏度。

1.6.3 响应速度测定 向配合物 1-乙醇混悬液中加入 50.0 $\mu\text{mol/L}$ 的马兜铃酸 A, 超声不同时间 (20 ~ 300 s) 后采集荧光发射光谱, 以考察配合物 1 检测马兜铃酸 A 的响应速度。

1.6.4 可重复性研究 测试向配合物 1-乙醇混悬液加入 50.0 $\mu\text{mol/L}$ 马兜铃酸 A 前后的荧光发射光谱。对测试样品进行抽滤, 无水乙醇洗涤 5 次 (10 mL/次), 回收自然晾干后, 重复上述操作, 重复 5 次。对比 5 次循环实验中配合物 1-乙醇混悬液和马兜铃酸 A@配合物 1-乙醇混悬液荧光强度的变化, 并对循环试验后回收的配合物 1 样品进行 PXRD 测试, 通过与粉晶实验测试数据对比, 考察配合物 1 荧光传感马兜铃酸 A 的可重复性。

2 结果与讨论

2.1 配位聚合物 [Zn(L)(dpe)(OH)]·3H₂O (配合物 1) 的晶体结构

单晶 X 射线分析表明, 合成的配合物 1 结晶于三斜晶系的 *P*-1 空间群。其 1 个不对称单元包含了 1 个 Zn(II) 离子、1 个去质子化带 1 个负电荷的 L 配体、1 个 1,2-二(吡啶-4-基)乙烯 (dpe)、1 个配位 OH⁻ 离子和 3 个游离水分子 (图 2a)。配合物 1 中每个金属 Zn(II) 中心均采取 6 配位的模式与来自 2 个 L 配体的 3 个 O 原子 (O1、O2 和 O4A)、1 个 OH⁻ 离子的 O 原子 (O5) 以及 2 个 dpe 配体的 2 个 N 原子 (N1 和 N2) 连接形成 1 个变形八面体构型的 [ZnO₄N₂] 基本单元 (图 2a)。相邻的 [ZnO₄N₂] 基本单元间先通过 dpe 连接, 形成一条沿 [1] 轴延伸的一维“之”字链, 其中 Zn···Zn 间的距离为 1.343 nm (图 2b)。同时, 相邻链的金属中心间又继续通过由 2 个 Zn(II) 离子和 2 个反向 L 配体构成的 {Zn₂(L)₂} 环状结构 (Zn···Zn 间的距离为 1.270 nm, 图 2b) 连接, 形成了配合物 1 的二维大孔网络结构 (图 2b 和 2c)。在配合物 1 中, L 配体的两个羧酸根分别采取不同的配位模式与金属中心连接, 其中苯环

表2 配合物 1 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and angles of complex 1

化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
Zn(1)—N(1)	0.209 2(4)	N(1)—Zn(1)—O(1)	95.3(3)
Zn(1)—O(1)	0.215 1(8)	N(1)—Zn(1)—O(2)	152.8(2)
Zn(1)—O(2)	0.234 9(9)	O(1)—Zn(1)—O(2)	57.7(3)
Zn(1)—O(5)	0.221 5(5)	O(1)—Zn(1)—O(5)	87.9(3)

-COO⁻采用的是双齿螯合 $\mu_1-\eta^1\eta^1$ 的模式参与配位, 而吡啶环-COO⁻则采用的是单齿桥联 $\mu_1-\eta^1$ 的模式与 Zn(II) 连接(图 2a)。而后, 配合物 1 的两个二维网络间通过 $\{Zn_2(L)_2\}$ 环状结构相互穿插, 最终形成 1 个 2D+2D \rightarrow 2D 的二重穿插二维网络结构(图 2c)。最后, 相邻二维二重互穿结构间相互平行堆积, 形成配合物 1 的三维超分子结构(图 2c)。

2.2 粉末衍射及稳定性研究

PXRD 结果(图 3a)显示, 配合物 1 粉晶的实测 PXRD 衍射峰位置与通过晶体解析模拟数据的峰位置匹配度较好, 且未出现杂的衍射峰, 表明所得配合物 1 粉晶是单晶结构所代表的物质, 且纯度较高, 可进行性质测试。热重(TGA)结果如图 3b 所示, 配

合物 1 从 80 至 176 °C 首次发生质量损失, 其对应于配合物中 3 个游离水分子受热的失去(w , 实验值: 9.73%, 理论计算值: 9.40%)。从 200 至 300 °C 发生第 2 次质量损失, 其对应于配合物中配位 OH 离子受热的失去(w , 实验值: 2.92%, 理论计算值: 2.96%)。360 °C 后, 配合物 1 发生急剧失质量现象, 表明配合物骨架结构开始坍塌有机配体开始发生分解, 800 °C 失质量仍在持续最终剩余 ZnO 和配体碳化物, 以上结果显示配合物 1 具有较好的热稳定性。浸泡乙醇后配合物 1 的 PXRD 数据显示, 其 PXRD 衍射峰位置与粉晶实验测试的峰位置和峰型均吻合, 且特征峰均保持完整, 说明经乙醇溶剂浸泡后配合物 1 的结构未被破坏较为稳定(图 3a)。

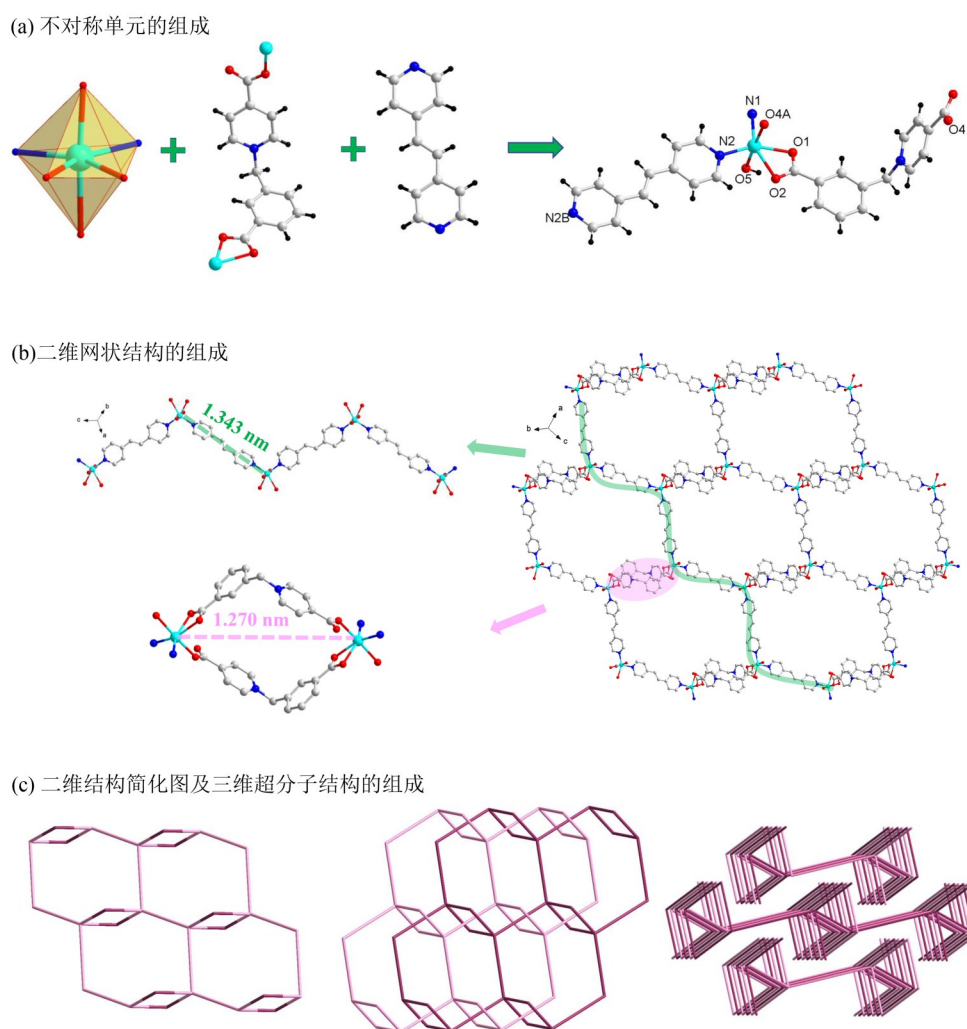


图 2 配合物 1 的结构示意图

Fig. 2 Structure of complex 1

2.3 固体荧光性能

通过对配合物 1 及配体 H₂LCl 室温下的固体荧

光测试, 得到如图 4 所示结果。配体 H₂LCl 在波长为 415 nm 激发光的作用下, 在 473 nm 处有最强荧

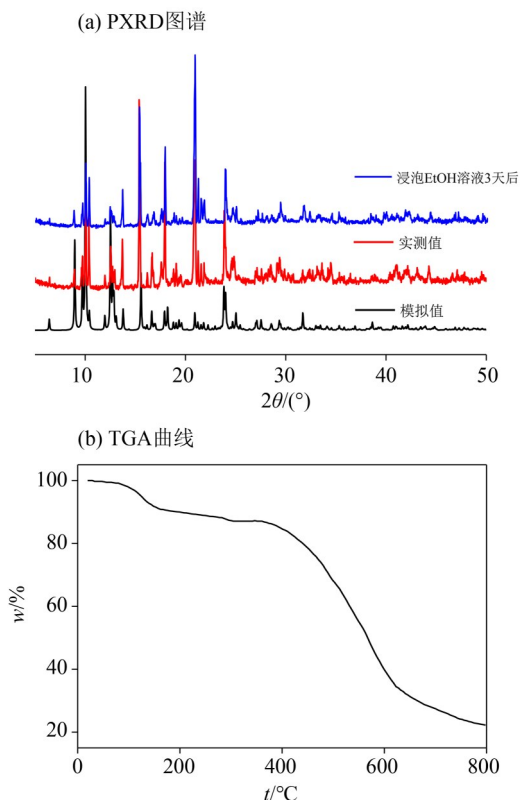


图3 配合物1的纯度和稳定性

Fig. 3 The purity and stability of complex 1

光发射峰; 辅助配体 dpe 在波长为 330 nm 激发光的作用下, 在 353 nm 处有最强荧光发射峰, 配体的荧光均可归因于配体内部的 $\pi^*-\text{n}$ 或 $\pi^*-\pi$ 电子跃迁。配合物 1 在 325 nm 激发光的作用下, 在 443 nm 处有较强的荧光发射。通过对比, 配合物 1 的荧光发射峰与配体 H_2LCl 的相似, 荧光强度显著增强, 但发生了略微的蓝移。荧光强度的增强可归因于金属与配体配位后, 体系刚性程度增强, 并且通过无辐射衰减减少了能量的损失 (Wang et al., 2022)。发射峰的蓝移可归因于配体配与配体间或者配体与金属间的电子转移 (Wei et al., 2014)。由此可见配合物 1 具有潜在用作发光材料的价值。

2.4 荧光传感马兜铃酸 A 性能

2.4.1 选择性荧光传感马兜铃酸 A 如图 5a 所示, 加入 50 $\mu\text{mol/L}$ 不同马兜铃属植物中的常见化学成分后, 配合物 1-乙醇悬液 468 nm 处的荧光强度均有不同程度的减弱。其中马兜铃酸 A 能较大程度的猝灭配合物 1-乙醇悬浊液的荧光, 而其他物质的影响较小。根据公式 $\text{QE} = [(I_0 - I)/I_0] \times 100\%$ (式中 I_0 和 I 分别为加入马兜铃属植物不同化学成分前后配合物 1-乙醇悬浊液的荧光强度) 可计算出马兜铃酸 A 荧光猝灭率 (QE) 达 81.17%, 而其他研究物质

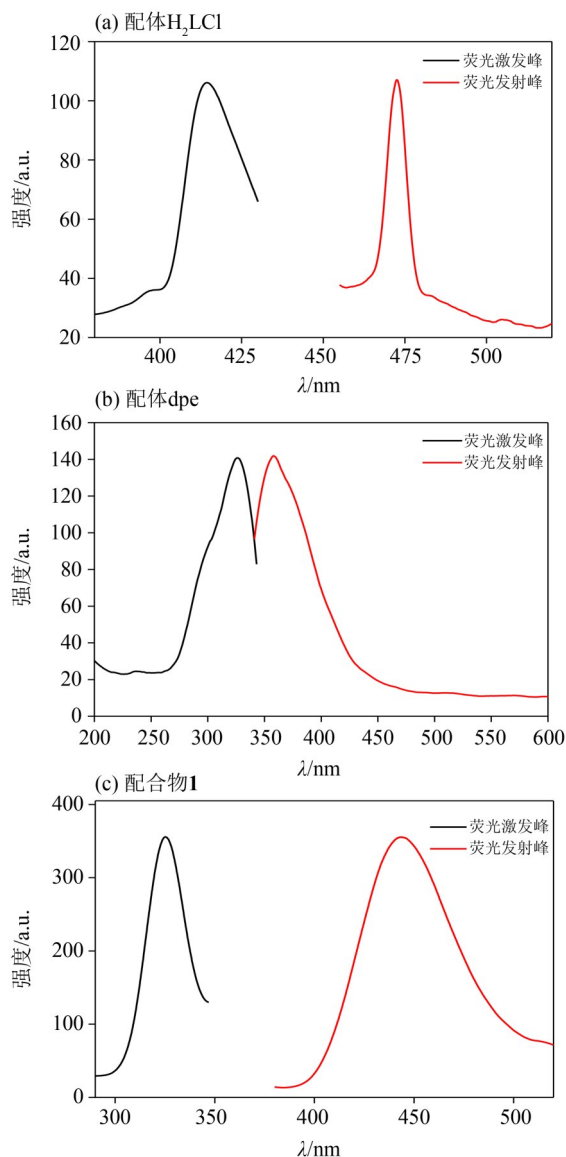


图4 固体荧光光谱

Fig. 4 The solid state luminescent spectrum

β -谷甾醇、尿囊素、木兰花碱以及马兜铃酮的 QE 值则分别为 6.01%、2.13%、7.74% 和 1.39%。

由抗干扰荧光检测马兜铃酸 A 的实验结果可以看出在没有马兜铃酸 A 的情况下, 其他研究物质的混合物仅略微减弱了配合物 1-乙醇悬液的荧光强度。一旦加入马兜铃酸 A, 配合物 1-乙醇悬液的荧光会被较大程度猝灭 (图 5b), 且 QE 值为 82.91%, 与选择性检测试验中纯马兜铃酸 A 的相差不大, 证明配合物 1 即使在其他研究物质存在时, 也仅对马兜铃酸 A 表现出敏感性, 其能从所研究的马兜铃属植物化学体系中选择性地检测马兜铃酸 A, 且抗干扰性好。

2.4.2 荧光传感马兜铃酸 A 的灵敏性 为进一步探索配合物 1 检测马兜铃酸 A 的灵敏性, 我们向配

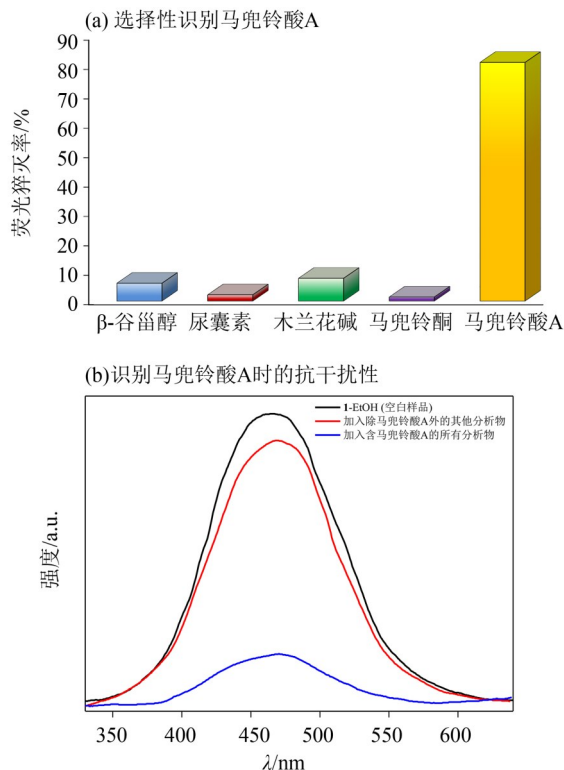


图5 配合物1选择性荧光传感马兜铃酸A研究
Fig. 5 Study on complex 1 selective sensing of aristolochic acid A

合物1-乙醇悬液中加入不同浓度(5.0~60.0 $\mu\text{mol/L}$)的马兜铃酸A,并用测量计算后得到的 I_0/I 作为纵坐标,马兜铃酸A浓度作为横坐标作图以研究其浓度与荧光强度间的关系。研究发现,随着马兜铃酸A浓度的增加,配合物1-乙醇悬液的荧光强度不断降低(图6a)。如图6b所示,在5.0~35.0 $\mu\text{mol/L}$ 低浓度范围内,马兜铃酸A的荧光猝灭效率符合 Stern-Volmer 线性拟合公式,即

$$I_0/I = K_{sv} \times [M] + 1,$$

式中 I_0 和 I 分别为加入马兜铃酸A前后配合物1-乙醇悬浊液的荧光强度, K_{sv} 为猝灭常数, $[M]$ 为加入马兜铃酸A的浓度。通过拟合,猝灭常数 K_{sv} 值为 $6.796 \times 10^4 \text{ L/mol}$ ($R^2 = 0.9958$)。基于10组空白样品的测量值,根据公式

$$\text{LOD} = 3\sigma / K_{sv},$$

式中 σ 为测试标准偏差,可计算出配合物1检测马兜铃酸A的检测限(LOD)为0.022 $\mu\text{mol/L}$ 。以上实验结果证明配合物1具有较好荧光传感马兜铃酸A的能力,且检测灵敏度高。

2.4.3 检测马兜铃酸A的迅速性 由图7a所示,马兜铃酸A在配合物1-乙醇悬浊液中超声30 s时,配合物1-乙醇悬浊液的荧光强度有所降低,但因

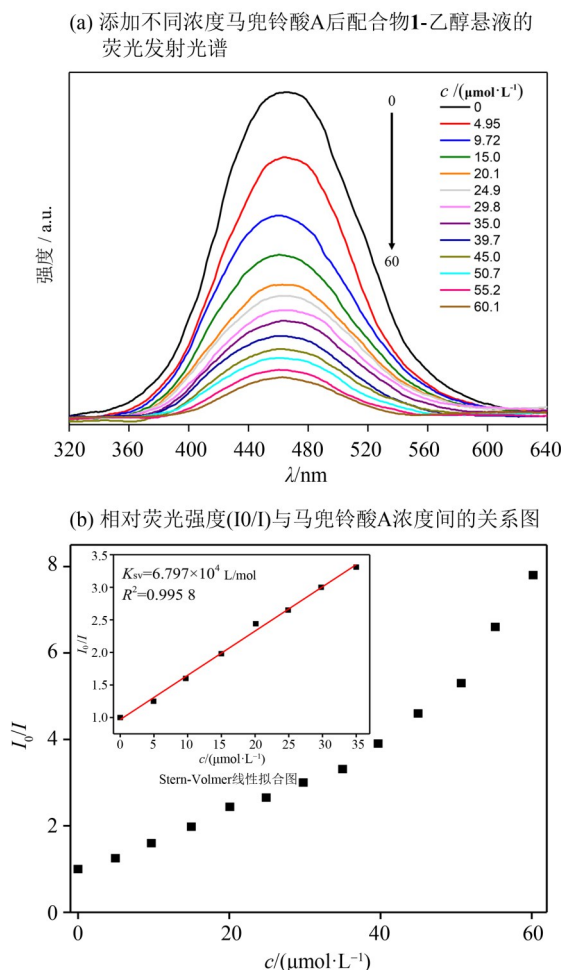


图6 配合物1荧光检测马兜铃酸A的灵敏度研究
Fig. 6 Study on the sensitivity of complex 1 detection of aristolochic acid A

作用时间不充分荧光强度仅降低了60.60%;当超声时间达60 s时,猝灭效率达到80.30%,已具备较好的猝灭效果;随着时间的推移,猝灭效率基本保持在81.00%左右,由此可以看出配合物1在荧光传感马兜铃酸A时作用时间短,响应时间为60 s。

2.4.4 检测的可重复性 通过5次循环实验得到如图7b所示结果,在5次实验中配合物1-乙醇悬浊液以及马兜铃酸A@配合物1-乙醇混悬液的荧光强度变化不大,说明在循环实验中配合物1对含有50.0 $\mu\text{mol/L}$ 马兜铃酸A的乙醇溶液检测效果基本一致。通过PXRD图谱对比(图8a),5次循环试验后回收的配合物1样品与初始粉晶的峰型及峰位置基本吻合,说明在识别过程中配合物1的结构并未被马兜铃酸A损坏,保持了很好的稳定性,因此配合物1在荧光识别马兜铃酸A时具有可循环利用的可能性。

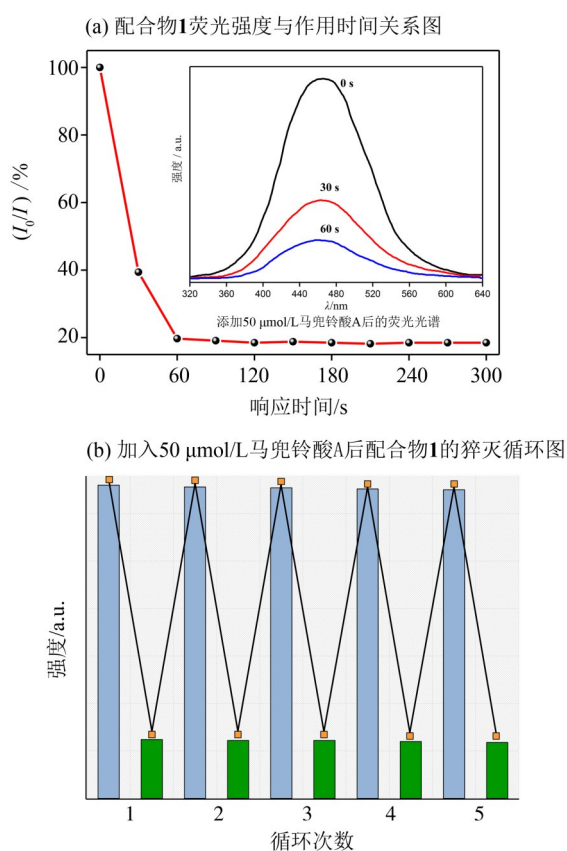


图7 配合物1检测马兜铃酸A的迅速性及可重复性研究
Fig. 7 Study on the rapidity and repeatability of complex 1 detection of aristolochic acid A

2.5 荧光检测马兜铃酸A的作用机制

首先根据图8a粉末衍射图可看出, 回收的配合物1样品在多次传感马兜铃酸A后, PXRD特征峰位置与初始样品相同, 这证明荧光猝灭并不是由结构坍塌导致。

而后, 通过对比各研究的马兜铃属植物化学成分的紫外可见吸收光谱和配合物1的荧光发射光谱可发现, 马兜铃酸A的UV-Vis吸收峰与配合物1的荧光激发峰有最大程度的重叠; 木兰花碱和 β -谷甾醇的也有重叠, 但重叠程度较少; 剩余物质的几乎没有重叠(图8b)。这表明, 配合物1与马兜铃酸A间存在竞争吸收可导致其荧光猝灭(Yang et al., 2021)。

参考文献:

- 陈跃颖, 盘盈滢, 杜文卿, 等, 2022. 金属-有机框架在锂离子电池电极材料中的应用[J]. 材料研究与应用, 16(1): 68-80.
- 田婧卓, 刘素彦, 高月, 等, 2022. 论含马兜铃酸中药的风险评估、安全用药与科学监管——马兜铃酸种类不同毒性

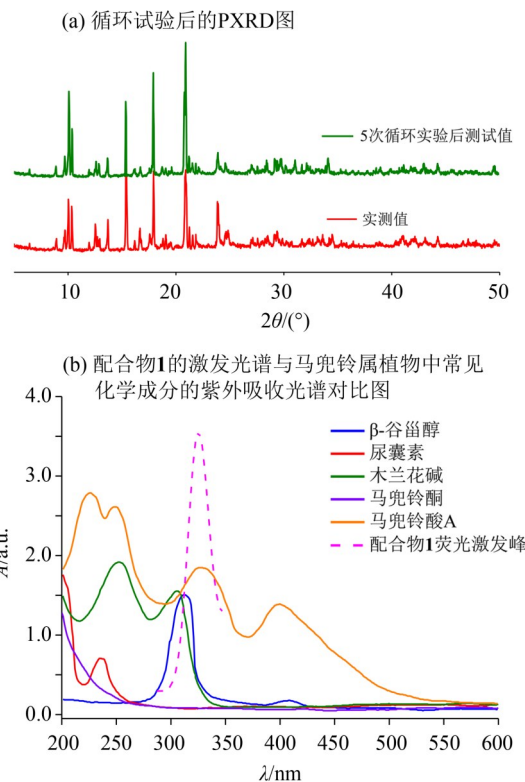


图8 配合物1检测马兜铃酸A的作用机制研究
Fig. 8 Study on the mechanism of complex 1 in detecting aristolochic acid A

3 结论

本文利用荧光检测方法, 构筑了一例能够灵敏高效选择检测马兜铃酸A的功能配合物荧光传感器。通过两性离子有机配体4-羧基-1-(3-羧基苄基)吡啶-1-鎓氯化物(H_2LCl)与含N桥连配体1,2-二(吡啶-4-基)乙烯(dpe)一起在溶剂热的条件下与 Zn^{2+} 金属离子组装, 合成了一例具有较好荧光性质的二重穿插二维金属有机配合物 $[\text{Zn}(\text{L})(\text{dpe})(\text{OH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。荧光性质研究发现该配合物对乙醇中的马兜铃酸A具有选择性、高灵敏度、较快速、可回收的荧光传感性能, 其可作为一种荧光传感器对低浓度的马兜铃酸A实现快速检测。

各异, 检控马兜铃酸I/II是关键[J]. 中国中药杂志, 47(14): 3693-3700.

王凯民, 郭津榕, 张倩, 等, 2022. 含有分离电荷中心的吡啶鎓两性离子型Cd(II)配合物的合成、结构和荧光性研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 44(3): 576-584.

- 张松, 薛莉莎, 吴晨, 等, 2014. 两种红光铽配合物的合成和电致发光性能研究[J]. 无机化学学报, 30(1): 134-141.
- 张朝辉, 周娜姣, 刘星, 等, 2021. 药品、环境和食品中马兜铃酸分析检测方法的研究进展[J]. 分析化学, 49(11): 1792-1803.
- CHEN Z, He Z, Luo X, et al, 2020. Synthesis of MOF@COF hybrid magnetic adsorbent for microextraction of sulfonamides in food and environmental samples [J]. Food Anal Methods, 13(6): 1346-1356.
- CHAN C K, XIONG L, PAVLOVIĆ N M, et al, 2021. Determination of aristolochic acids in soil, water, and herbal plants in medicinal plant cultivation areas: An emerging environmental contaminant worth concerning [J]. ACS Agric Sci Technol, 1(5): 522-528.
- JIANG X L, HOU S L, JIAO Z H, et al, 2019. Luminescent detection of colchicine by a unique indium-organic framework in water with high sensitivity [J]. Anal Chem, 91(15): 9754-9759.
- LI C, FAN H, SUN Y, et al, 2021. Toxicity of aristolochic acid in a rat model investigated by Fourier transform infrared spectroscopy combined with chemometric analysis: An exploratory study [J]. Vib Spectrosc, 117: 103307.
- LIU X, LIANG T, ZHANG R, et al, 2021. Iron-based metal-organic frameworks in drug delivery and biomedicine [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 13(8): 9643-9655.
- LUKINICH-GRUIA A T, NORTIER J, PAVLOVIĆ N M, et al, 2021. Aristolochic acid I as an emerging biogenic contaminant involved in chronic kidney diseases: A comprehensive review on exposure pathways, environmental health issues and future challenges [J]. Chemosphere, 297: 134111.
- WANG Q, LIU Q, DU X M, et al, 2020. A white-light-emitting single MOF sensor-based array for berberine homologue discrimination [J]. J Mater Chem C, 8(4): 1433-1439.
- WANG K, YANG L, LI L, et al, 2022. A water-stable zwitterionic Cd(II) coordination polymer as fluorescent sensor for the detection of oxo-anions and dimetridazole in milk [J]. Arab J Chem, 15(11): 104295.
- WEI Z, GU Z Y, ARVAPALLY R K, et al, 2014. Rigidifying fluorescent linkers by metal-organic framework formation for fluorescence blue shift and quantum yield enhancement [J]. J Am Chem Soc, 136(23): 8269-8276.
- XIONG J, YANG L, GAO L X, et al, 2019. A highly fluorescent lanthanide metal-organic framework as dual-mode visual sensor for berberine hydrochloride and tetracycline [J]. Anal Bioanal Chem, 411(23): 5963-5973.
- YUN B H, SIDORENKO V S, ROSENQUIST T A, et al, 2015. New approaches for biomonitoring exposure to the human carcinogen aristolochic acid [J]. Toxicol Res (Camb), 4(4): 763-776.
- YANG Y, REN G, YANG W, et al, 2021. A new MOF-based fluorescent sensor for the detection of nitro-furan antibiotics [J]. Polyhedron, 194: 114923.

(责任编辑 张冰)