

功能材料

三元有机-钴大环化合物的组装及其识别性能

吴红梅, 郭宇*, 曹建芳, 陈强强

(辽宁工业大学 化学与环境工程学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要:以 5-氨基-1,3-苯二甲酸为母体,通过系列衍生引入苯基和喹啉基团合成配体 HL[5-*N,N*-二苄基氨基-*N,N'*-双(2-喹啉亚甲基)-1,3-苯二甲酰肼],其与钴离子自组装构筑了有机-钴三元大环化合物 HL-Co。利用电喷雾质谱和紫外光谱考察了 HL-Co 对谷胱甘肽的识别过程与传感作用。结果表明,HL-Co 在溶液中可形成稳定的[3+3]大环结构,并且能够以物质的量比 1:1 包含谷胱甘肽分子。通过紫外滴定测试发现,当向 HL-Co 中加入谷胱甘肽后,在 320 nm 处的吸光度逐渐增加,而 425 nm 处吸光度逐渐减弱,直至平衡,等吸收点为 357 nm。而且,采用 Benesi-Hildebrand 数据拟合得到平衡常数 $\lg K(\text{GSH})=4.41$,对谷胱甘肽识别的最低检测限达到 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,实现了对谷胱甘肽的有效识别。

关键词:谷胱甘肽;有机-钴大环化合物;紫外光谱;识别;功能材料

中图分类号:O433.5 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2018)07-1149-07

Assembly of Co-based Organic-metal Cyclohelicate Compound for Recognition of Glutathione

WU Hong-mei, GUO Yu*, CAO Jian-fang, CHEN Qiang-qiang

(School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, Liaoning, China)

Abstract: A novel organic-cobalt ternary macrocyclic compound HL-Co was constructed by cobalt ion with 5-*N,N*-dibenzylamino-*N,N'*-bis(quinolin-2-ylmethylene) isophthalohydrazide, which was synthesized by introduction of quinoline and dansylamide groups into 5-aminoisophthalic acid. The recognition process and sensing effect of glutathione (GSH) were studied with HL-Co by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) and ultraviolet spectroscopy (UV-vis). The results showed that HL-Co formed a stable [3+3] macrocyclic structure in solution and could encapsulate glutathione at a molar ratio of 1:1. The absorbance at 320 nm was gradually increased when glutathione was added into the solution of HL-Co, while the absorbance at 425 nm gradually decreased until the equilibrium. The isosbestic point occurred at a wavelength of 357 nm. The equilibrium constant, $\lg K(\text{GSH})=4.41$, was calculated by using Benesi-Hildebrand plot. The minimum detection limit of glutathione was $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, which indicated that HL-Co had good recognition of glutathione.

Key words: glutathione; organic-cobalt macrocyclic compound; UV-vis spectrum; recognition; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21601075,21606118); Natural Science Foundation of Liaoning Province (2015020249)

谷胱甘肽(GSH)是内源性非蛋白类生物巯基化合物,由L-半胱氨酸、甘氨酸和谷氨酸组成,存在于所有生物体内(浓度范围:0.5~10.0 mmol/L)。其具有重要的生理功能,如:对铅、汞等重金属和

自由基的解毒作用;维持正常的细胞生长、生物合成DNA和细胞内的氧化还原平衡、促进铁质吸收;参与氨基酸的转运和吸收等^[1-3]。事实表明,众多疾病的发生与谷胱甘肽的含量有关,如艾滋病、糖尿

收稿日期:2017-11-27; 定用日期:2018-02-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170965

基金项目:国家自然科学基金(21601075, 21606118); 辽宁省自然科学基金(2015020249)

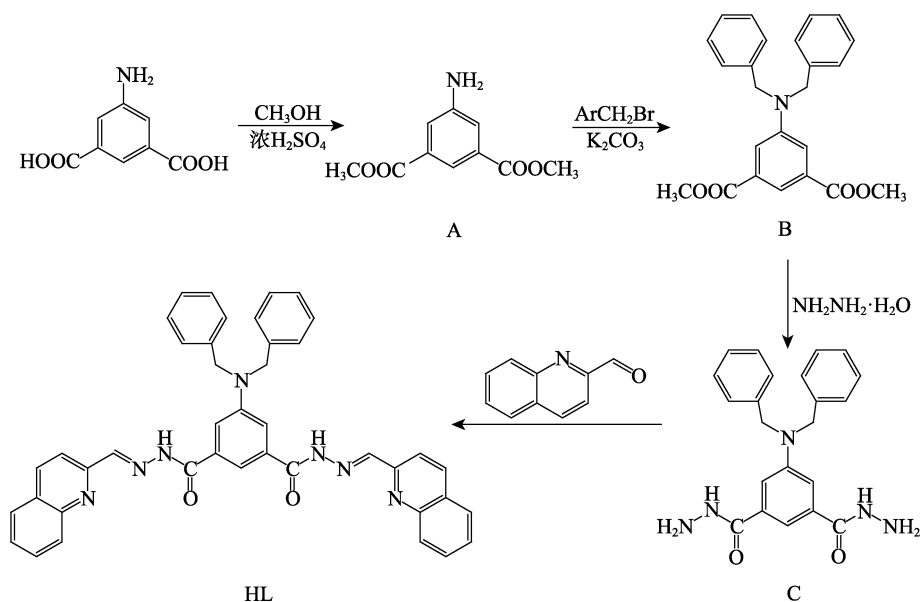
作者简介:吴红梅(1979—),女,副教授。联系人:郭宇(1981—),男,教授,电话:0416-4199013, E-mail: guoyulunut@163.com。

病、心血管疾病、老年痴呆等^[4]。因此,靶向性定量检测谷胱甘肽能够为相关疾病的预防、诊断和治疗起到积极的促进作用。

目前,对谷胱甘肽的检测方法主要有液相色谱法、电化学法、光谱法、量子点法等^[5-8]。在众多方法中,光谱法具有简便快捷、操作方便、化学稳定性强、灵敏度高和信号可视化等优点而得到广泛应用^[9-10]。这些方法主要利用谷胱甘肽分子中巯基(-SH)的亲核性及巯基对金属离子高亲和能力的特点进行特异反应(Michael 加成、金属配合物取代反应、巯基还原反应、硒氮键或碳氮双键与巯基反应等)来检测谷胱甘肽。然而,这些方法在样品处理、硫醇的量化、运行时间、参数测定等方面具有一定的局限性^[11-13]。因此,根据谷胱甘肽的特定结构,利用仿生系统研究对其的识别与传感尤为重要。

有机-金属大环化合物是由有机配体与金属离子自组装构筑的具有合适的开口和特定空腔的化合物。其化学性质稳定、具有丰富的光电信息功能。通过合理的配体修饰和金属离子选择可以调控有机-金属大环化合物空腔大小、疏水性、识别位点、各种弱相互作用环境。因此,其在生物分子识别、分离、催化等方面具有绝对的优势,是模拟和学习酶催化和分子识别过程的重要仿生模型^[14-17]。

本文以 5-氨基-1,3-苯二甲酸为母体,通过系列



化合物 A (5-氨基-1,3-苯二甲酸甲酯)的合成:称取 5.0 g (27.6 mmol) 5-氨基-1,3-苯二甲酸放入 250 mL 烧瓶中,并向其中加入 150 mL 甲醇,在浓硫酸催化下回流反应 24 h,反应结束后冷却、用饱和碳酸钠水溶液中和过量的硫酸,然后经乙酸乙酯萃取,旋蒸除去有机溶剂,得到化合物 A。

化合物 B (5-*N,N*-二苄基氨基-1,3-苯二甲酸甲酯)的合成:称取 4.1 g (24.1 mmol) 苄基溴及 2.7 g

化学衍生合成配体 HL, HL 与钴离子自组装构筑了有机-钴三元大环化合物 HL-Co。利用紫外光谱法考察了 HL-Co 对谷胱甘肽分子的识别性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

5-氨基-1,3-苯二甲酸、2-喹啉甲醛(美国 Alfa Aesar 化学有限公司);谷胱甘肽(上海圣屹贸易有限公司生物医学部);L-半胱氨酸、甘氨酸、谷氨酸〔生工生物工程(上海)股份有限公司〕;六氟磷酸铵、苄基溴、水合肼(质量分数为 80%)、浓硫酸、乙酸乙酯、二氯甲烷、冰醋酸、甲醇、乙腈、丙酮、碳酸钾、无水硫酸钠、乙醇(天津科密欧化学试剂有限公司)。上述试剂均为 AR。

HPLC-Q-Tof MS 型电喷雾质谱仪、HP8453 紫外-可见光谱仪,美国 Agilent 公司;X-6 显微熔点仪,北京泰克仪器有限公司;Vario EL III 元素分析仪,德国 Elementar 公司;Nicolet NEXUS 670 FTIR 光谱仪,美国 Nicolet 公司;Varian INOVA 400 核磁共振波谱仪(TMS 为内标),美国 Varian 公司。

1.2 方法

1.2.1 配体 HL 的合成

配体 HL 的合成路线如下所示。

(19.6 mmol) 碳酸钾放入三颈烧瓶中,并加入 100 mL 乙腈溶液。将 2.0 g (9.6 mmol) 化合物 A 用 30 mL 乙腈溶解后,通过恒压漏斗逐滴加到上述三颈烧瓶中,在 80 °C 下反应 6 h,冷却,旋蒸除去溶剂乙腈,用 CH₂Cl₂-H₂O 混合溶剂萃取,有机相用无水硫酸钠干燥后,旋蒸除去溶剂,得到白色固体,即为化合物 B。

化合物 C (5-*N,N*-二苄基氨基-1,3-苯二甲酰肼)

的合成: 称取 2.0 g (5.1 mmol) 化合物 B 放入烧瓶中, 加入 10.4 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 回流 24 h, 得到白色沉淀, 冷却, 过滤, 干燥, 得到化合物 C。

HL [5-*N,N*-二苄基氨基-*N,N'*-双(2-喹啉亚甲基)-1,3-苯二甲酰肼]的合成: 称取 2.0 g (5.1 mmol) 化合物 C 及 1.9 g (12.1 mmol) 2-喹啉甲醛放到烧瓶中, 加入约 150 mL 甲醇, 在冰醋酸 (0.2 mL) 催化下回流 24 h, 得到黄色沉淀, 冷却, 过滤, 得到 HL 2.9 g, 产率为 86%。熔点: 238.5~239.3 °C; 元素分析 ($\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_7$, 质量分数/%), 理论值: C 73.80, H 5.33, N 14.01, 实测值: C 72.77, H 5.40, N 14.04; ESI-MS: $m/Z = 668.2$, 归属为 $[\text{HL}+\text{H}]^+$, $m/Z = 690.3$, 归属为 $[\text{HL}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): 12.21 (s, 2H, H_{CONH}), 8.62 (s, 2H), 8.45 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.13 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.06 (t, 4H), 7.82 (t, 2H), 7.73 (s, 1H), 7.67 (t, 2H), 7.44 (s, 2H), 7.37 (m, 7H), 7.29 (d, 3H, $J = 7.6$ Hz), 4.87 (s, 4H); IR (KBr 压片, s 代表峰强度很强, m 代表峰强度中强, w 代表峰强度弱), ν/cm^{-1} : 696 (s), 754 (s), 839 (w), 1074 (w), 1157 (m), 1332 (m), 1357 (m), 1451 (m), 1502 (s), 1547 (s), 1598 (s), 1658 (s), 3245 (w), 3458 (m)。

1.2.2 有机-钴配合物 HL-Co 的合成

称取 133.4 mg (0.20 mmol) HL 放入烧杯中, 加入 10 mL 甲醇, 边搅拌边加入 200 mg (0.69 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 10 mL 甲醇溶液, 室温下搅拌 30 min, 然后, 向其中加入 2 g NH_4PF_6 , 产生桔黄色沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤后, 再真空干燥, 最后得到有机-钴配合物 HL-Co。元素分析: $[\text{C}_{126}\text{H}_{99}\text{O}_6\text{N}_{21}\text{P}_3\text{F}_{18}\text{Co}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (溶剂存在于大环化合物空腔内部, 与大环化合物分子吸附作用比较牢固, 不容易除去, 所以“元素分析”的结果中含有溶剂), 质量分数/%], 理论值: C

56.90, H 4.12, N 11.65, 实测值: C 56.13, H 4.13, N 11.59; IR (KBr 压片), ν/cm^{-1} : 558 (m), 847 (s), 1079 (m), 1145 (w), 1298 (m), 1384 (w), 1452 (w), 1494 (s), 1590 (s), 1636 (m), 3061 (w), 3432 (s)。

1.3 HL-Co 对谷胱甘肽的识别

1.3.1 溶液的配制

将有机-钴大环化合物 HL-Co 用 DMF 溶解配制成高浓度 (1.0×10^{-3} mol/L) 溶液, 谷胱甘肽、L-半胱氨酸、甘氨酸和谷氨酸配制成 1.0×10^{-2} mol/L 的 DMF 溶液, 测试时根据需要利用 $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{DMF}) = 1 : 9$ 的溶液进行稀释。

1.3.2 紫外光谱测试

用移液管移取 2 mL HL 和大环化合物 HL-Co 溶液 ($50 \mu\text{mol/L}$) 加入到比色皿中。然后, 利用微量注射器向其中分别加入不同浓度倍数的客体分子 (谷胱甘肽、L-半胱氨酸、甘氨酸和谷氨酸), 直至平衡, 测定 HL-Co 对不同客体的紫外吸收光谱, 测定范围为 265~600 nm。

2 结果与讨论

2.1 HL-Co 对谷胱甘肽的 ESI-MS 测试

HL 通过双三齿 (N、N、O) 配位点与 Co^{2+} 自组装形成三核钴有机-金属 [3+3] 三元大环结构, ESI-MS 测试结果见图 1。图 1 中可以观察到 3 个峰: $m/Z = 725.3502$, 归属于 $[(\text{HL}-2\text{H}^+)_3\text{Co}_3]^{3+}$; $m/Z = 1087.4872$, 归属于 $[(\text{HL})_3\text{Co}_3-4\text{H}^+]^{2+}$; $m/Z = 1170.8246$, 归属为 $[(\text{HL})_3\text{Co}_3-3\text{H}^++\text{H}_2\text{O}+\text{PF}_6]^{2+}$, 表明 HL-Co 在溶液中形成了稳定的有机-钴三元大环结构。

有机-钴三元大环化合物 HL-Co 结构示意图见图 2, 苄基的引入为了构筑特定形状和尺寸的限域空腔。

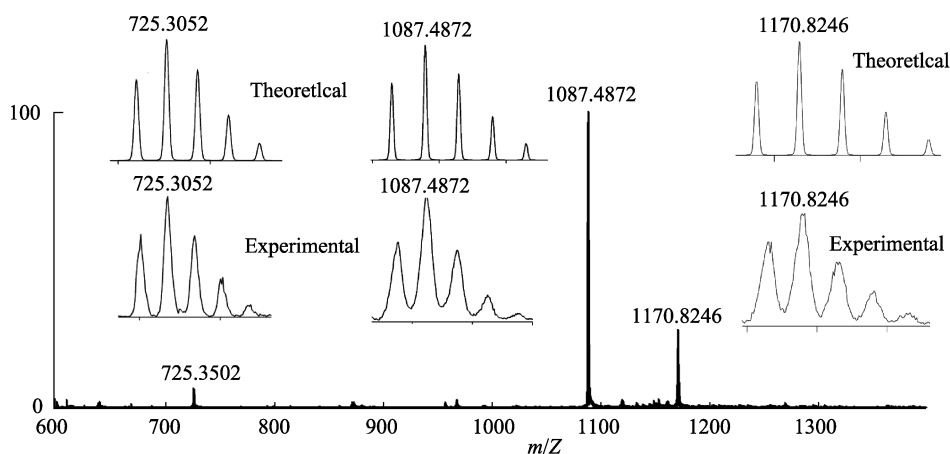


图 1 有机-钴三元大环化合物 HL-Co 的 ESI-MS 谱图

Fig.1 ESI-MS spectrum of Co-based organic-metal cyclohelicate compound HL-Co

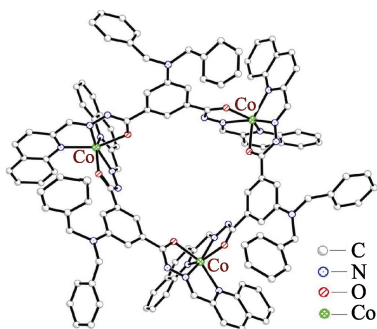


图 2 有机-钴三元大环化合物 HL-Co 结构示意图
Fig. 2 Structure of Co-based organic-metal cyclohelicate compound HL-Co

向有机-钴三元大环化合物 HL-Co 中加入等物质的量谷胱甘肽 (GSH) 的电喷雾质谱测试结果见图 3。

从图 3 可以看出, 图中有 5 个带正电荷的谱峰。其中, $m/Z=725.3502$ 和 1087.4872 为 HL-Co 的离子峰。当加入 GSH 后, ESI-MS 谱图中出现了 3 个新峰, 分别为: $m/Z=827.6919$, 归属为 $[(HL-H^+)_3Co_3+GSH]^{3+}$; $m/Z=1118.9865$, 归属为 $[(HL)_3Co_3-4H^++H_2O+CH_3CN]^{2+}$; $m/Z=1241.0142$, 归属为 $[(HL)_3Co_3-4H^++GSH]^{2+}$, 说明大环化合物 HL-Co 按照物质的量比 1 : 1 包含了谷胱甘肽分子。

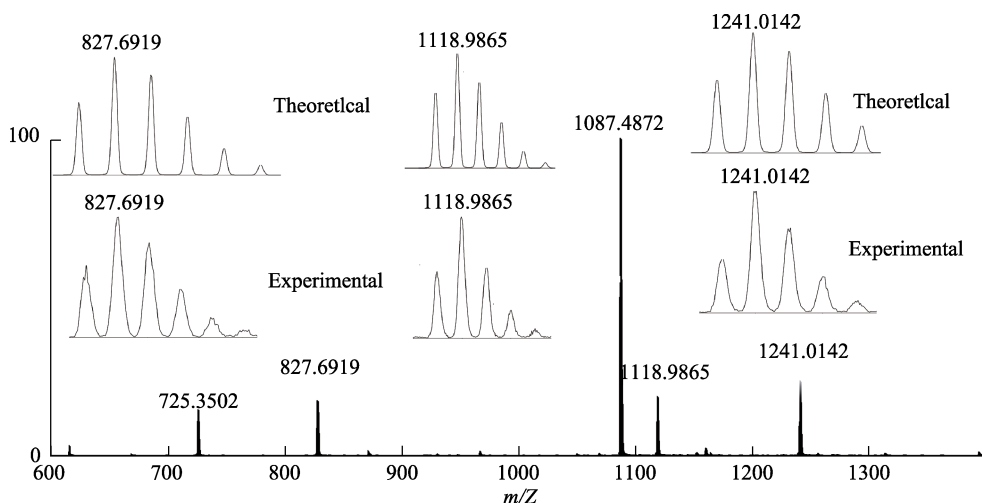
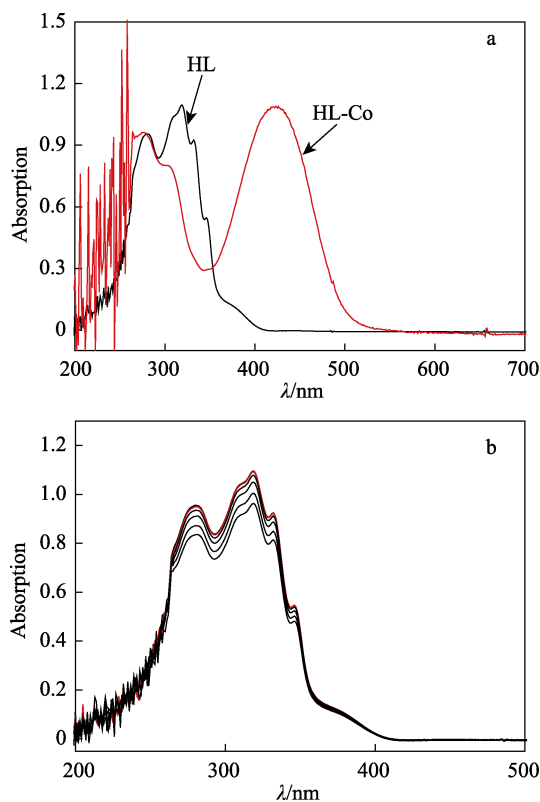


图 3 向 HL-Co 中加入谷胱甘肽的 ESI-MS 谱图
Fig.3 ESI-MS spectrum of HL-Co in presence of GSH

2.2 HL-Co 对谷胱甘肽的紫外响应光谱测试

利用紫外光谱考察了 HL-Co 对谷胱甘肽的识别过程, 结果见图 4。图 4a 是配体 HL 和有机-钴三元大环化合物 HL-Co 的紫外吸收光谱图, 图 4b 为在配体 HL 中加入谷胱甘肽的紫外滴定光谱图, 图 4c 为在 HL-Co 中加入谷胱甘肽的紫外滴定光谱图。

由图 4a 可知, 配体 HL 在 $V(H_2O) : V(DMF)=1 : 9$ 溶液中吸收峰为 282 和 320 nm。当 HL 与 Co^{2+} 配位后, 在 425 nm 处出现新的吸收峰, 并保持了配体 HL 在 282 和 320 nm 处的吸收峰。当向配体 HL 中加入谷胱甘肽后, 紫外吸收光谱基本无变化, 说明配体 HL 不能识别谷胱甘肽, 如图 4b 所示。当向 HL-Co 中加入谷胱甘肽后, 320 nm 处的吸收峰强度增加, 425 nm 处吸收峰强度减弱, 直至平衡, 等吸收点为 357 nm, 见图 4c, 最低检测限达到 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。这是由于谷胱甘肽与三元大环化合物 HL-Co 的空腔相互匹配, HL-Co 通过自身特定空腔及氢键和静电等作用实现了对谷胱甘肽的识别。图 4d 为向 HL-Co 中加入谷胱甘肽的浓度与紫外吸收强度的变化关系图, 其中, A_{max} 是 320 nm 处的最大



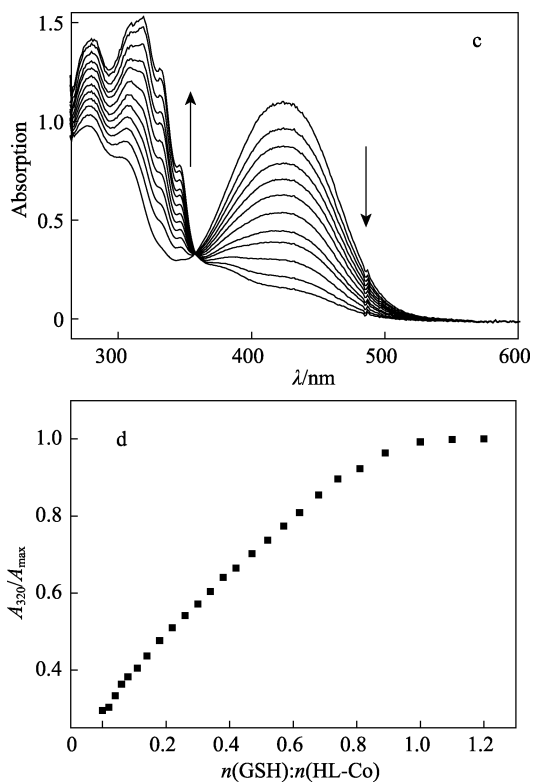


图 4 配体 HL 和有机-钴三元大环 HL-Co 的紫外吸收光谱图 (a); 在配体 HL 中加入谷胱甘肽 (GSH) (1.0×10^{-2} mol/L) 的紫外滴定光谱 (b); 在 HL-Co ($50 \mu\text{mol/L}$) 中加入谷胱甘肽 ($0 \sim 50 \mu\text{mol/L}$) 紫外滴定光谱 (c); 向 HL-Co 中加入谷胱甘肽的浓度倍数与紫外吸收峰强度 (A_{320}) 的关系图 (d)。

Fig. 4 UV-vis spectra of HL and HL-Co (a); UV-vis titration spectra of HL upon addition of GSH (1.0×10^{-2} mol/L) (b); The changes of UV-vis titration spectra of HL-Co ($50 \mu\text{mol/L}$) by adding GSH ($0 \sim 50 \mu\text{mol/L}$); The effect of addition amount of GSH into HL-Co on the absorbance intensity at 320 nm

吸光度。从图 4d 可以看出, 谷胱甘肽加入量基本上与紫外吸收强度的变化呈线性关系, HL-Co 能够精准的检测谷胱甘肽分子, 并且二者的包含关系为物质的量比 1 : 1, 与图 3 电喷雾质谱结果一致。

通过 UV-vis 和 ESI-MS 测试可知, HL-Co 能够以物质的量比 1 : 1 包含谷胱甘肽。平衡常数计算公式如式 (1) 所示。

$$\frac{n}{A - A_0} = \frac{1}{Kc_0} \times \frac{1}{A_{\max} - A} + \frac{1}{A_{\max} - A_0} \quad (1)$$

式中: K 为平衡常数; c_0 为 HL-Co 的初始浓度, mol/L; n 为加入谷胱甘肽的浓度倍数; A_0 为 320 nm 处 HL-Co (浓度为 c_0) 的吸光度; A 为 320 nm 处在 HL-Co 中加入一定量谷胱甘肽后的吸光度; A_{\max} 为 320 nm 处加入过量 GSH 的最大吸光度。

利用 320 nm 处紫外吸收强度进行 Benesi-

Hildebrand 数据拟合, 计算 HL-Co 包含谷胱甘肽的平衡常数^[18], 如图 5 所示。以 $x = \frac{1}{A_{\max} - A}$, $y = \frac{n}{A - A_0}$ 进行 Benesi-Hildebrand 数据拟合, 得到平衡常数 $\lg K(\text{GSH}) = 4.41$ 。

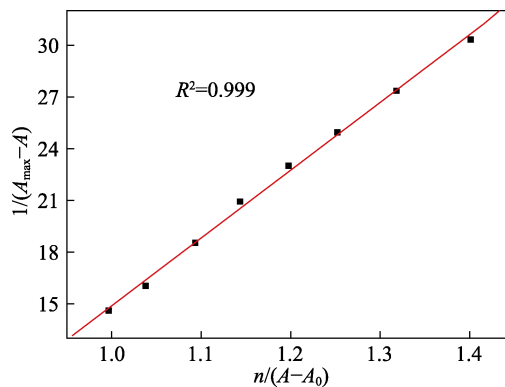
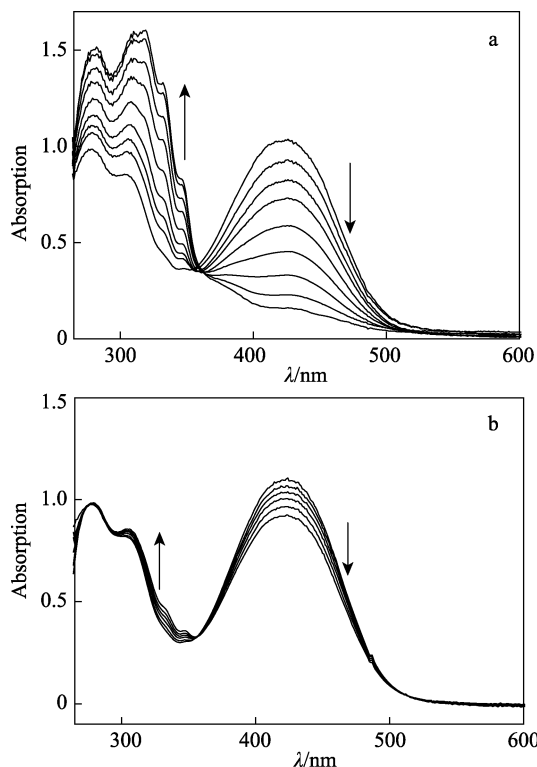


图 5 大环 HL-Co 包含谷胱甘肽的平衡常数线性拟合图
Fig. 5 The linear fitting of the UV-vis titration upon addition of GSH into HL-Co at 320 nm

为了进一步探究 HL-Co 对谷胱甘肽分子的识别作用, 对组成谷胱甘肽的氨基酸 [L-半胱氨酸 (L-Cys)、甘氨酸 (Gly) 和谷氨酸 (Glu)] 进行紫外滴定测试, 结果见图 6, 图 6d 为向 HL-Co 中加入等摩尔的谷胱甘肽、L-半胱氨酸、谷氨酸和甘氨酸的紫外吸收强度比较图。



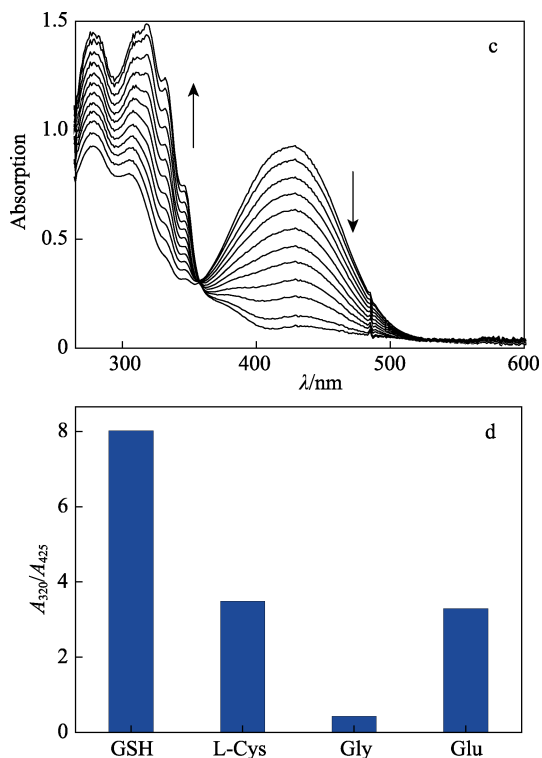


图 6 在 HL-Co (50 μmol/L) 中, 分别加入 (a) L-半胱氨酸 (0~100 μmol/L)、(b) 甘氨酸 (0~200 μmol/L) 和 (c) 谷氨酸 (0~150 μmol/L) 的紫外滴定光谱; (d) 在 HL-Co 中分别加入 50 μmol/L GSH、L-Cys、Glu、Gly 时紫外吸收强度 A_{320}/A_{425} 比较图

Fig. 6 UV-vis titration spectra of HL-Co (50 μmol/L) upon addition of L-Cys(0~100 μmol/L) (a), Gly (0~200 μmol/L) (b) and Glu (0~150 μmol/L) (d), respectively; The absorbance intensity (A_{320}/A_{425}) of HL-Co obtained by adding GSH, L-Cys, Glu, Gly, respectively (d).

从图 6a~c 中可以看出, HL-Co 对 L-半胱氨酸和谷氨酸同样具有良好的响应, 在 320 nm 处的吸收峰强度增加, 而在 425 nm 处吸收峰强度减弱, 与其对谷胱甘肽响应的现象一致。利用 A_{320} 分别模拟计算 HL-Co 包含 L-半胱氨酸和谷氨酸平衡常数, 证明 HL-Co 与 L-半胱氨酸和谷氨酸包合物质的量比均为 1 : 2。HL-Co 包含 L-半胱氨酸和谷氨酸平衡常数分别为 $\lg K(\text{L-Cys})=7.45$, $\lg K(\text{Glu})=7.22$ 。从图 6d 可以看出, HL-Co 对 L-半胱氨酸和谷氨酸的识别效果明显好于甘氨酸, 这说明 HL-Co 对谷胱甘肽的识别主要来自于组成谷胱甘肽的 L-半胱氨酸和谷氨酸部分, HL-Co 对谷胱甘肽的包合物质的量比为 1 : 1, 而对 L-半胱氨酸和谷氨酸的包合物质的量比为 1 : 2。这是由于 HL-Co 大环化合物的空穴效应引起的, 说明 HL-Co 对谷胱甘肽的识别过程发生在空穴内部, 组成谷胱甘肽的 L-半胱氨酸上的巯基和谷氨酸上的羟基与 HL-Co 大环的酰胺键之间的氢键作用改变了三元环 HL-Co 的电子构型^[19], 引起紫外-可见

光谱变化, 实现了对谷胱甘肽识别信号的可视化输出。

3 结论

通过自组装技术合成了有机-钴三元大环化合物 HL-Co, 并考察了其对于谷胱甘肽分子的识别机制。紫外光谱测试表明, 向 HL-Co 加入谷胱甘肽时, A_{320} 处的吸收峰强度增加, A_{425} 处吸收峰强度减弱; 当向 HL-Co 中加入组成谷胱甘肽的氨基酸 (L-半胱氨酸、谷氨酸和甘氨酸) 时, 与谷胱甘肽的响应现象一致, 但 HL-Co 对 L-半胱氨酸和谷氨酸的识别效果明显好于甘氨酸。HL-Co 与谷胱甘肽的包合物质的量比为 1 : 1, 与 L-半胱氨酸和谷氨酸的包合物质的量比为 1 : 2, 平衡常数 $\lg K(\text{GSH})=4.41$ 、 $\lg K(\text{L-Cys})=7.45$ 、 $\lg K(\text{Glu})=7.22$ 。HL-Co 对谷胱甘肽的识别过程是由大环化合物限域的空腔、配位、静电功能及组成谷胱甘肽的谷氨酸和 L-半胱氨酸与大环 HL-Co 上—NH 之间氢键作用协同完成的, 最低检测限达到 1.0×10^{-5} mol/L。HL-Co 在药物合成、膳食保健品的检测方面具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] Giustarini D, Colombo G, Garavaglia M L, *et al.* Assessment of glutathione/glutathione disulphide ratio and (S)-glutathionylated proteins in human blood, solid tissues, and cultured cells [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2017, 112: 360-375.
- [2] Rae C D, Williams S R. Glutathione in the human brain: Review of its roles and measurement by magnetic resonance spectroscopy [J]. *Analytical Biochemistry*, 2017, 529: 127-143.
- [3] García-Giménez J L, Romá-Mateo C, Pérez-Machado G, *et al.* Role of glutathione in the regulation of epigenetic mechanisms in disease[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2017, 112: 36-48.
- [4] Saing T, Lagman M, Castrillon J, *et al.* Analysis of glutathione levels in the brain tissue samples from HIV-1-positive individuals and subject with Alzheimer's disease and its implication in the pathophysiology of the disease process [J]. *BBA Clinical*, 2016, 6: 38-44.
- [5] Harfield J C, Batchelor-Mcauley C, Compton R G. Electrochemical determination of glutathione: a review [J]. *Analyst*, 2012, 137(10): 2285-2296.
- [6] Narang J, Chauhan N, Jain P, *et al.* Silver nanoparticles/multiwalled carbon nanotube/polyaniline film for amperometric glutathione biosensor [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012, 50(3): 672-678.
- [7] Li Z P, Zhang J, Li Y X, *et al.* Carbon dots based photoelectrochemical sensors for ultrasensitive detection of glutathione and its applications in probing of myocardial infarction[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 99: 251-258.
- [8] Yao C P, Wang J, Zheng A X, *et al.* A fluorescence sensing platform with the MnO_2 nanosheets as an effective oxidant for glutathione detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252: 30-36.
- [9] Huang G G, Han X X, Hossain M K, *et al.* Development of a heat-induced surface-enhanced Raman scattering sensing method for rapid detection of glutathione in aqueous solutions [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(14): 5881-5888

- [10] Friscic T. Supramolecular concepts and new techniques in mechanochemistry: cocrystals, cages, rotaxanes, open metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(9): 3493-3510.
- [11] Koberl M, Cokoja M, Herrmann W A. From molecules to materials: Molecular paddle-wheel synthons of macromolecules, cage compounds and metal-organic frameworks [J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(26): 6834-6859.
- [12] Bunzen J, Iwasa J, Bonakdarzadeh P, *et al.* Self-Assembly of $M_{24}L_{48}$ polyhedra based on empirical prediction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(13): 3161-3163.
- [13] Sun Q F, Sato S, Fujita M. An $M_{18}L_{24}$ stellated cuboctahedron through post-stellation of an $M_{12}L_{24}$ core [J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4: 330-333.
- [14] Cohen S M. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 970-1000.
- [15] Han Q X, He C, Zhao M, *et al.* Engineering chiral polyoxometalate hybrid metal-organic frameworks for asymmetric dihydroxylation of olefins [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10186-10189.
- [16] Han Q, Qi B, Ren W, *et al.* Polyoxometalate-based homochiral metal-organic frameworks for tandem asymmetric transformation of cyclic carbonates from olefins [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 10007.
- [17] Sun W, Guo S G, Hu C, *et al.* Recent development of chemosensors based on cyanine platforms [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(14): 7768-7817.
- [18] He C, Lin Z H, He Z, *et al.* Metal-Tunable nanocages as artificial chemosensors [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(5): 877-881.
- [19] Wang J, Wu H M, He C, *et al.* Metal-organic cyclohelicates as optical receptors for glutathione: syntheses, structures, and host-guest behaviors [J]. *Chemistry-an Asian Journal*, 2011, 6(5): 1225-1233.

(上接第 1148 页)

参考文献:

- [1] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, *et al.* Nano-sized transition metal oxides as negative electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nature*, 2000, 407(6803): 496-499.
- [2] Fu F, Yao Y, Wang H, *et al.* Structure dependent electrochemical performance of Li-rich layered oxides in lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2017, 35: 370-378.
- [3] Wu L, Wang Z, Long Y, *et al.* Multishelled $Ni_xCo_{3-x}O_4$ hollow microspheres derived from bimetal-organic frameworks as anode materials for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Small*, 2017, 13(17): 1604270.
- [4] Niu C, Huang M, Wang P, *et al.* Carbon-supported and nanosheet-assembled vanadium oxide microspheres for stable lithium-ion battery anodes [J]. *Nano Research*, 2016, 9(1): 128-138.
- [5] Liu M, Su B, Tang Y, *et al.* Recent advances in nanostructured vanadium oxides and composites for energy conversion [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700885.
- [6] Cheng Hu (程琥), Liang Meifang (梁妹芳). Synthesis and electrochemical performance of SnO_2 nanospheres [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(1): 16-19.
- [7] Shirakawa J, Nakayama M, Ikuta H, *et al.* Lithium insertion/removal mechanism of $LiCoVO_4$ in lithium-ion cells [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(2): A27-A29.
- [8] Li M, Yang X, Wang C, *et al.* Electrochemical properties and lithium-ion storage mechanism of $LiCuVO_4$ as an intercalation anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 3(2): 586-592.
- [9] Si Yuchang (司玉昌), Qiu Jingyi (邱景义), Wang Weikun (王纬坤), *et al.* Research progress in lithium vanadium oxides as cathode materials [J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2013, 42(5): 1096-1100.
- [10] Cui Chaojun (崔朝军), Wu Guangming (吴广明), Zhang Mingxia (张明霞), *et al.* Synthesis and characterizations of lithium vanadium oxide nanotubes [J]. *Journal of inorganic materials (无机材料学报)*, 2009, 24(4): 787-792.
- [11] Lu C H, Lee W C, Liou S J, *et al.* Hydrothermal synthesis of $LiNiVO_4$ cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81/82: 696-699.
- [12] Lin Y, Xiao F, Gao S. A new anode material $LiZnVO_4$: synthesis and electrochemical measurements [J]. *Ionics*, 2013, 19(3): 391-394.
- [13] Padhi A K, Archibald W B, Nanjundaswamy K S, *et al.* Ambient and high-pressure structures of $LiMnVO_4$ and its Mn^{3+}/Mn^{2+} redox energy [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 128(2): 267-272.
- [14] Kitajou A, Yoshida J, Nakanishi S, *et al.* Capacity improvement by deficit of transition metals in inverse spinel $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}VO_4$ cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 302: 240-246.
- [15] Cho J, Hong Y, Kang Y. Design and synthesis of bubble-nanorod-structured Fe_2O_3 -carbon nanofibers as advanced anode material for Li-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4026-4035.
- [16] Aravindan V, Chuiling W, Reddy M V, *et al.* Carbon coated nano- $LiTi_2(PO_4)_3$ electrodes for non-aqueous hybrid supercapacitors [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(16): 5808-5814.
- [17] Shi Nannan (史楠楠), Jiang Xue (姜雪), Zhang Ying (张莹), *et al.* Preparation and performance of N-doped carbon coated $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2015, 36(5): 981-988.
- [18] Ji Xiaoxu (姬晓旭), Zhao Qinghui (赵庆怀), Wang Li (王丽), *et al.* Synthesis and electrochemical performance of carbon-modified Zn_2SnO_4 anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报)*, 2014, 43(6): 1535-1539.
- [19] Sha Y, Xu X, Li L, *et al.* Hierarchical carbon-coated acanthosphere-like $Li_4Ti_5O_{12}$ microspheres for high-power lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 314: 18-27.
- [20] Yang Tong (杨彤), Wang Wang (王旺), Zhang Guoheng (张国恒), *et al.* Preparation and electrochemical performance of nano SnO_2/C microsphere material [J]. *Chinese Journal of Power Sources (电源技术)*, 2017, 41(1): 7-11.
- [21] Bhuvaneswari M S, Selvasekarapandian S, Kamishima O, *et al.* Vibrational analysis of lithium nickel vanadate [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 139(1): 279-283.
- [22] Lin Y M, Paul R A, Adam H, *et al.* α - Fe_2O_3 nanorods as anode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(22): 2885-2891.
- [23] Cui C, Sun X, Li X, *et al.* Carbon nanospheres as an anode material for lithium ion batteries with excellent rate capability [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(68): 55348-55352.
- [24] Bai J, Li X, Liu G, *et al.* Unusual formation of $ZnCo_2O_4$ 3D hierarchical twin microspheres as a high-rate and ultralong-life lithium-ion battery anode material [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(20): 3012-3020.
- [25] Li Wei (李伟), Fu Xiaoqing (傅晓晴). Effect of carbon content on properties of $LiFePO_4/C$ [J]. *Chinese Journal of Power Sources (电源技术)*, 2017, 41(5): 678-680.