

基于金属锌卟啉的肌酐传感研究

刘紫燕, 廖玉芬, 童 婕, 张丽娜, 刘东明, 戴煜乐, 王 丹, 戴惠菲, 唐 敏*

湖南工业大学生物与医学工程学院, 湖南 株洲

收稿日期: 2026年3月24日; 录用日期: 2026年4月30日; 发布日期: 2026年5月13日

摘 要

肌酐是肌肉代谢的核心产物, 在肾病诊疗中发挥着至关重要的作用。随着人口老龄化, 肾脏功能的退化及其引发的疾病尤为突出, 当前检测主要分为创伤性与非创伤性, 前者以静脉采血结合贾菲法为代表, 存在预处理复杂、灵敏度低、易受干扰等缺陷, 严重影响检测的准确性; 后者涵盖尿液分析、唾液检测、光学生物传感及可穿戴传感器等技术, 面临样本稳定性差、检测灵敏度不足、复杂样品可能影响光学信号以及生物相容性和长期佩戴安全性待验证等瓶颈。因此, 开发快速、灵敏度高、低成本的肌酐检测技术至关重要。本研究设计合成了一种具有大环共轭结构的平面型卟啉(PJ), 引入锌元素配位, 制得平面型金属锌卟啉(PJ-Zn)。利用紫外光谱对PJ-Zn与肌酐的相互作用进行研究, 结果表明, 随着肌酐浓度逐渐升高, 其最大紫外吸收峰发生红移, 峰值强度呈现先降后升的变化趋势。结合饱和法分析, 证实两者形成1:1化学计量比的络合物, 结合常数为42.5 L/mol, 表明分子间相互作用良好。该结果为研究肾脏功能评估与肾损伤早期筛查, 特别是慢性肾病监测与肾脏疾病诊疗效果判断提供了新思路。

关键词

肾病, 金属卟啉, 传感器, 肌酐检测

Research on Creatinine Sensing Based on Metal Zinc Porphyrin

Ziyan Liu, Yufen Liao, Jie Tong, Lina Zhang, Dongming Liu, Yule Dai, Dan Wang, Huifei Dai, Min Tang*

School of Biological Science and Medical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan

Received: March 24, 2026; accepted: April 30, 2026; published: May 13, 2026

Abstract

Creatinine is a core product of muscle metabolism and plays a crucial role in the diagnosis and

*通讯作者。

文章引用: 刘紫燕, 廖玉芬, 童婕, 张丽娜, 刘东明, 戴煜乐, 王丹, 戴惠菲, 唐敏. 基于金属锌卟啉的肌酐传感研究[J]. 生物医学, 2026, 16(3): 388-398. DOI: 10.12677/hjbm.2026.163041

treatment of kidney disease. With the aging population, the degradation of kidney function and the resulting diseases are particularly prominent. Currently, detection is mainly divided into traumatic and non-traumatic methods. The former is represented by venous blood collection combined with Jaffe method, which has serious defects such as complex preprocessing, low sensitivity, and susceptibility to interference, which seriously affect the accuracy of detection; the latter covers technologies such as urine analysis, saliva detection, optical biosensing, and wearable sensors, but faces bottlenecks such as poor sample stability, insufficient detection sensitivity, complex samples that may affect optical signals, and the need to verify biocompatibility and long-term wearing safety. Therefore, it is crucial to develop a fast, accurate, and low-cost creatinine detection technology. This study designed and synthesized a planar porphyrin (PJ) with a macrocyclic conjugated structure, and introduced zinc element coordination to prepare a planar metal zinc porphyrin (PJ-Zn). The interaction between PJ-Zn and creatinine was studied using ultraviolet spectroscopy. The results showed that as the concentration of creatinine gradually increased, its maximum ultraviolet absorption peak shifted to the red, and the peak intensity showed a trend of first decreasing and then increasing. Combined with saturation analysis, it was confirmed that the two form a 1:1 stoichiometric ratio complex with a binding constant of 42.5 L/mol, indicating good intermolecular interactions. This result provides a powerful tool for studying kidney function assessment and early screening of kidney injury, especially for monitoring chronic kidney disease and assessing the effectiveness of kidney disease diagnosis and treatment.

Keywords

Kidney Disease, Metalloporphyrin, Sensor, Creatinine Detection

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

肾脏是维持机体代谢稳态与废物排泄的核心器官，在清除代谢产物和内分泌功能中发挥着至关重要的作用。然而，随着人口老龄化进程加快，肾功能减退及相关疾病日益凸显。肌酐作为肌肉代谢的终产物，是临床评估肾功能的核心指标，可为肾病早期筛查与及时干预提供关键依据。在慢性肾衰竭或尿毒症患者体内，肌酐作为主要尿毒症毒素在血液中蓄积，加重脏器损伤。正常生理状态下，每 20 g 肌肉每日约生成 1 mg 肌酐，经肾小球滤过排出体外，健康人群血肌酐正常值为 44~115 $\mu\text{mol/L}$ ，超出此范围将导致肾损害；若持续升高且无急性诱因，肾功能进入不可逆恶化阶段，可能进展至终末期尿毒症。

目前常用肌酐检测方法包括 Jaffe 法、酶法、高效液相色谱法、同位素稀释质谱法及干化学法等(图 1)。Jaffe 法适用于大规模筛查，但特异性不足，易受葡萄糖、尿酸、酮体及药物干扰。酶法虽在处理胆红素、葡萄糖等干扰物时表现更稳定可靠但成本高昂，限制了其在基层医疗机构的普及应用[1]。基于比色、电化学及荧光传感的生物传感器也取得积极进展[2]-[7]，但现有方法在合成工艺、水溶性、灵敏度与选择性方面仍存在局限。卟啉是一类大环共轭杂环化合物，其中心空腔可与多种金属离子配位形成金属卟啉配合物，具备长波长吸收/发射、高单线态氧量子产率及良好的生物相容性[5]，在生化检测中优势显著[8]。值得注意的是，卟啉与肌酐之间存在特异性动态非辐射能量转移机制，为发展新型肌酐检测方法提供了重要的分子识别基础。然而，现有卟啉化合物仍面临稳定性不足、易自猝灭及水溶性差等问题[9][10]，制约了其在生物医学领域的实际应用。因此，开发结构可控、选择性好、灵敏度高的新型卟啉传感材料，对于实现肌酐的高效检测具有重要意义和紧迫性[11]。

针对上述瓶颈,本研究设计合成了一种平面型金属锌卟啉,通过优化反应条件实现高效合成,并利用紫外可见吸收光谱对产物的结构与性质进行系统表征[12][13]。在此基础上,结合紫外可见吸收光谱等手段,深入研究新型金属锌卟啉与肌酐之间的相互作用机制,明确其对肌酐的特异性结合能力,进而发展基于卟啉衍生物的肌酐检测新方法。探究卟啉大环结构与电子传递过程的内在关联[14]-[16],是本课题的重要切入点。本研究旨在深化对金属锌卟啉传感性能的认识,为定向设计功能化卟啉化合物提供理论依据,同时为临床提供一种更高效、灵敏的肌酐检测手段,并在环境监测、食品安全等领域展现推广应用潜力。

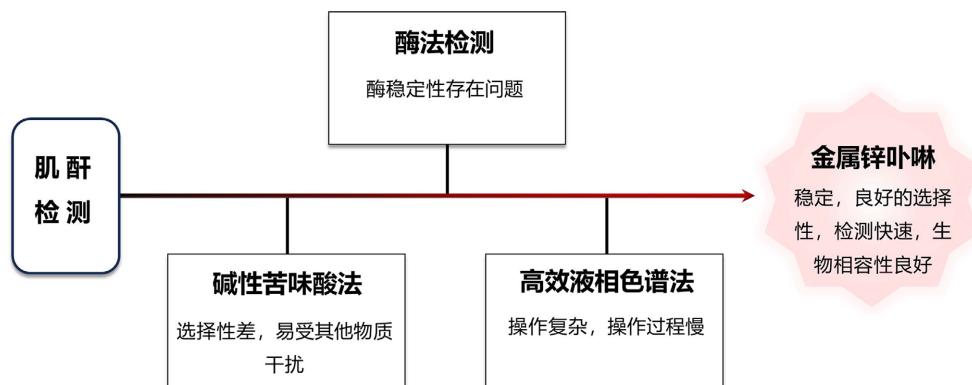


Figure 1. Design of sensing materials
图 1. 传感材料的设计

2. 材料与实验

本实验所用的试剂购自安耐吉化学(中国安徽)、湖南汇虹生化科技(中国湖南)及阿拉丁试剂(中国上海)等,使用前无需进一步纯化。实验过程中针对无水溶剂(如二氯甲烷 CH_2Cl_2 等)用无水碳酸干燥 24 小时室温脱水处理,随后减压蒸馏提纯,经分子筛深度除水后备用。确保反应环境的纯净度,所有反应均在氮气保护下进行,避免空气和水分的干扰。反应产物采用薄层色谱法进行监测,并用硅胶(200~300 目)进行柱层析。荧光光谱检测采用日立 F-7100 型荧光分光光度计进行,激发波长为 $\lambda = 422 \text{ nm}$,扫描范围为 500~750 nm,激发狭缝设定为 10 nm,响应速度 2 秒。紫外光谱表征测试使用 TU-1810 型双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)进行测定。选用光程为 1 cm 的石英比色皿,波长扫描步长精确控制在 1 nm,采用中速扫描模式。每次测试前使用超纯水校正基线,并对比色皿进行规范化清洗处理。

2.1. 化合物的合成及表征

化合物 1: 实验中乙酰香兰素所用的化合物购买于安耐吉化学(中国安徽),纯度 98%,未做进一步纯化,直接使用。

合成二吡咯甲烷衍生物(中间产物 2): 将对甲酰基苯甲酸甲酯(10 g, 60.1 mmol)和吡咯(83 mL, 1.2 mol)加入双颈圆底烧瓶,脱气充 N_2 用锡箔纸包裹避光。加入三氟乙酸(0.4 mL, 6.0 mmol),反应液呈淡黄色,室温搅拌 1 小时。加入 NaOH (1.0 g, 25 mmol),搅拌 15 分钟。混合物减压抽滤除固体杂质,滤液减压蒸干,回收过量吡咯,剩余粘稠状红棕色固体用柱层析分离(硅胶,乙酸乙酯:石油醚 = 1:2),紫外光下跟踪产物。收集紫外灯下显色液体,旋干抽滤,用石油醚析出得白色固体产物 10.10 g,产率 98%。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, RT Probe) δ_{H} 7.97 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H), 7.28 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.71 (td, $J = 3.0, 1.5$

Hz, 2H), 6.17 (q, $J = 3.0$ Hz, 2H), 5.89 (dq, $J = 3.0, 1.5$ Hz, 2H), 5.52 (s, 1H), 3.90 (s, 4H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, RT Probe) δ_{C} 166.9, 147.4, 131.6, 130.0, 128.9, 128.5, 117.6, 108.6, 52.1, 44.0.

合成卟啉(PJ): 将化合物 1 (0.81 g, 0.75 mmol)和中间产物 2 (1.26 g, 1.5 mmol)用 CH_2Cl_2 溶解在双颈圆底烧瓶, N_2 保护、避光环境中, 加入 TFA (0.30 mL, 4.0 mmol), 反应液变成紫红色, 室温搅拌约 1 小时。针管缓慢加入甲醇溶解的 2,3-二氯-5,6-二氧基-1,4-苯醌(1.04 g, 4.6 mmol), 反应液逐渐变黑浑浊, 搅拌 3 小时后除去溶剂, 得黑色固体, 用柱色谱(硅胶, CH_2Cl_2)纯化, 收集紫色色带的洗脱液[17]。真空旋干, 用甲醇析出抽滤, 收集紫红色固体产物(17 mg, 5.0%), 质谱结果如图 2。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, RT Probe) δ_{H} 8.96 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H), 8.82 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H), 8.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 8.31 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.89~7.76 (m, 4H), 7.43 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 4.13 (s, 6H), 3.94 (s, 6H), 2.52 (s, 6H), -2.82 (s, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, RT Probe) δ_{C} 169.3, 167.4, 149.5, 146.9, 140.7, 134.0, 134.7, 129.9, 128.1, 127.3, 121.2, 119.9, 119.3, 119.3, 56.3, 52.6, 21.1; 化合物 PJ 的 MALDI-TOF: 理论分子量 $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{10}$: $m/z = 906.290$ $[\text{M}]^+$, 实际测得分子量: 906.296。

合成锌卟啉(PJ-Zn): 将卟啉 PJ (25 mg, 0.028 mmol)溶解在二氯甲烷中搅拌 5 分钟。加入过量用甲醇溶解的醋酸锌二水合物(1.1 g, 5 mmol)。室温下搅拌, 并通过 TLC 监控反应。待反应完全后, 用二氯甲烷滤除过量醋酸锌二水合物, 收集滤液, 旋干, 用甲醇溶解并抽滤, 得到紫色固体形式的产物(25.4 mg, 95%), 质谱结果如图 2。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K, RT Probe) δ_{H} 9.05 (d, $J = 4.4$ Hz, 4H), 8.91 (d, $J = 4.4$ Hz, 4H), 8.45 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 8.30 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.91~7.69 (m, 4H), 7.42 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.12 (s, 6H), 3.92 (s, 6H), 2.51 (s, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K, RT Probe) δ_{C} 169.4, 167.5, 150.4, 149.9, 149.3, 147.7, 141.4, 139.8, 134.5, 132.6, 132.0, 129.5, 127.9, 127.2, 121.0, 120.8, 120.2, 119.2, 56.3, 52.5, 29.9, 21.0; 化合物 PJ-Zn 的 MALDI-TOF: 理论分子量 $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Zn}$: $m/z = 968.204$ $[\text{M}]^+$, 实际测得分子量: 968.206。

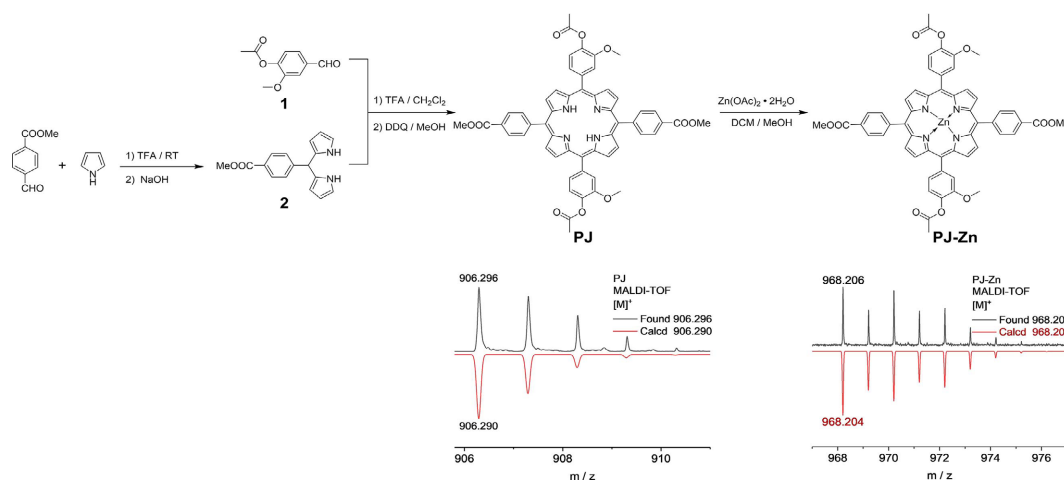


Figure 2. Synthesis route of compounds PJ and PJ-Zn with mass spectra (MALDI-TOF)

图 2. 化合物 PJ 与 PJ-Zn 的合成路线及质谱图(基质辅助激光解吸飞行时间质谱)

2.2. 化合物 PJ 和 PJ-Zn 的紫外特征吸收光谱分析

图 3(a)中可见光谱分析显示 S 带于 420 nm 处出现强吸收峰, Q 带于 515 nm、551 nm、591 nm、644 nm 处出现四个特征吸收峰。四重峰结构证实了样品具有典型的自由卟啉平面共轭结构[18][19]。由朗伯-比尔定律知, 通过调节浓度确保 420 nm 处吸光度在适当范围, 避免因浓度过高导致的测量偏差, 满足定

量分析要求。图 3(b)中 PJ-Zn 的最大吸收峰红移至 422 nm, 吸收度同为 1.0 左右, 其余两个显著吸收峰分别出现在 549 nm 和 593 nm 处。从吸收峰数量与位移情况来看, 引入锌离子导致电子云密度分布发生变化, 使 π 体系共轭增强, 诱导 S 带红移。因中心金属的配位效应, Q 带的吸收峰数量归并, 整体吸收峰的强度和位置相较非金属卟啉有所调节, 表明金属中心对卟啉分子电子结构和光学性能有调变作用[20]。对后续调控卟啉材料的光电性能以及功能分子设计具有指导意义。此外, 吸收峰的变化, 可以推测金属离子的配位对分子对称性和能级分裂具有重要影响, 为量化分析和结构优化提供理论依据。

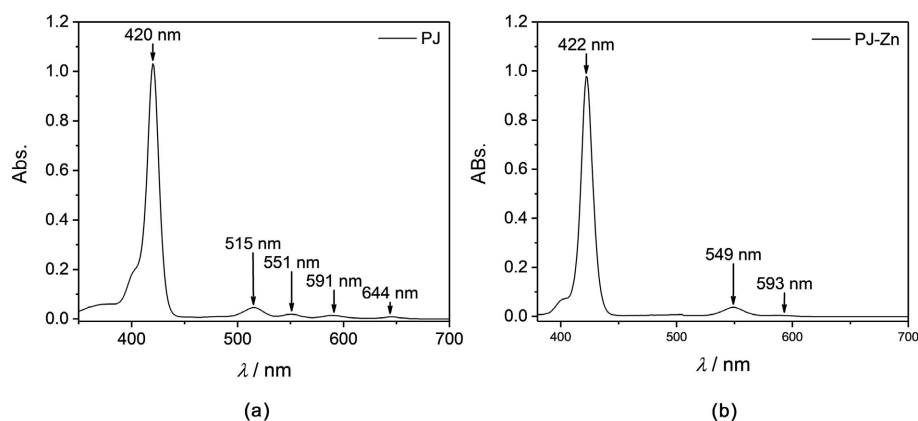


Figure 3. (a) UV characteristic absorption spectrum of PJ; (b) UV characteristic absorption spectrum of PJ-Zn
图 3. (a) PJ 的紫外特征吸收光谱; (b) PJ-Zn 的紫外特征吸收光谱

2.3. 化合物 PJ 和 PJ-Zn 的紫外可见光光谱的标准曲线分析

如图 4(a)所示, 所有样品在约 420 nm 位置均出现强烈的吸收峰(S 带), 这是卟啉体系的特征性吸收峰; 此外, 在 515 nm、551 nm、591 nm 和 644 nm 区域观察到若干次级吸收峰(Q 带)。随着浓度的递增, 420 nm 处的吸收峰高度也单调递增, 呈现的量变关系预示着吸光度与浓度之间具有较好的线性关系。图 4(b)反映出平面卟啉溶液在考察浓度区间内严格服从朗伯 - 比尔定律, 吸收峰与浓度线性正相关, 说明该方法可用于定量分析平面卟啉浓度, 其灵敏度与重现性可靠。同时, 体系背景吸收干扰低表明卟啉优异且高度可控的光学吸收行为[21] [22], 为相关光谱定量分析及结构研究奠定实验基础。

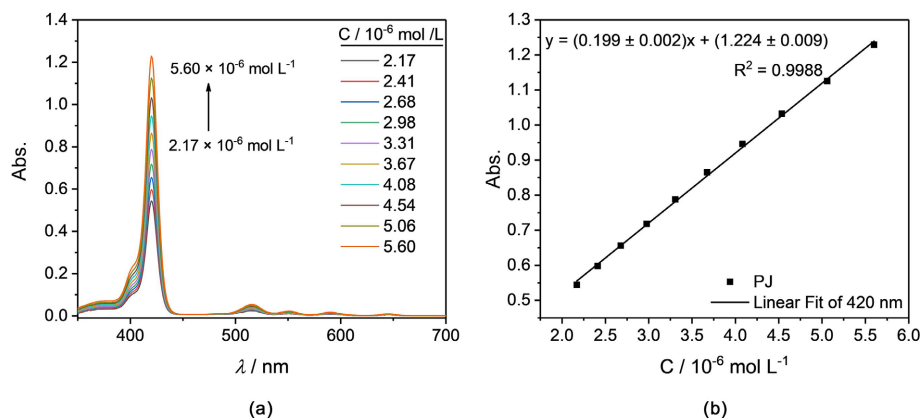


Figure 4. (a) Standard curve of PJ UV absorption spectra with different concentrations and (b) its linear fitting graph with absorbance as the vertical axis and solution concentration as the horizontal axis at 420 nm

图 4. (a) 不同浓度的 PJ 紫外吸收光谱标准曲线和(b) 其在 420 nm 处以吸光度为纵轴、溶液浓度为横轴, 作线性拟合图

图 5(a)在 422 nm 处所有曲线均出现明显的最大吸收峰,随着浓度的递增,吸光度显著升高表明锌卟啉在此波长的吸收对浓度变化高度敏感,呈现良好的线性响应,符合朗伯-比尔定律。此外,杂散吸收极低,说明体系纯度高,干扰小。图 5(b)验证了朗伯-比尔定律在锌卟啉体系中的严格适用性,优异的线性关系及极小的误差范围也表明该方法可实现对锌卟啉浓度的高精度定量测定,为接下来金属锌卟啉与肌酐相互作用的实验以及检测建立了可靠的定量分析基础。且根据拟合方程,可以计算出吸光度为 1 时的浓度约在 1.3×10^{-6} mol/L,可为下述实验提供浓度参考。

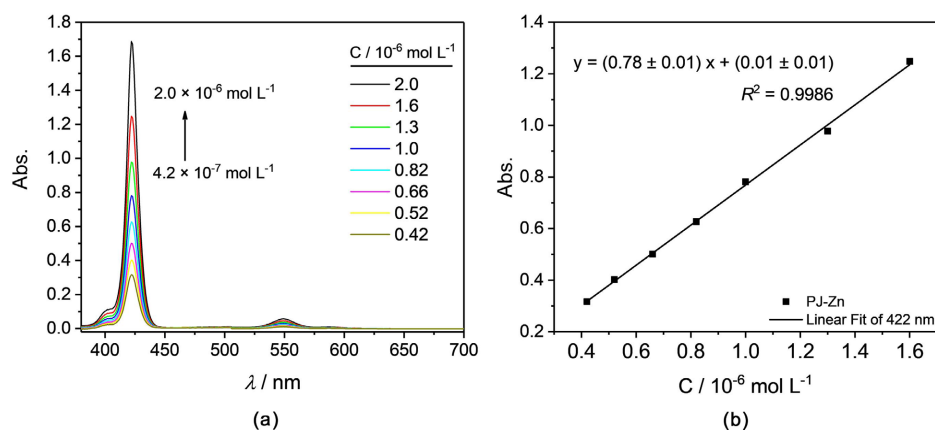


Figure 5. (a) Standard curve of PJ-Zn UV absorption spectra with different concentrations and (b) its linear fitting curve at 422 nm
图 5. (a) 不同浓度的 PJ-Zn 紫外吸收光谱标准曲线和(b) 其在 422 nm 处的线性拟合曲线

2.4. 化合物 PJ-Zn 荧光光谱表征分析

图 6(a)发现,随着锌卟啉浓度的增加,荧光强度明显下降。荧光强度递减的趋势表明, PJ-Zn 发生浓度猝灭现象:随着浓度升高,分子间相互作用增强导致非辐射失活过程增强,从而削弱荧光发射[23][24]。图 6(b)拟合曲线呈现出高度线性相关性,决定系数 R^2 高达 0.9924,实验数据与拟合模型之间拟合度极高。不仅可以定量描述浓度对荧光强度的线性负相关关系,还可以以荧光强度反推出 PJ-Zn 浓度,为其在荧光传感、定量分析等方面的实际应用奠定了坚实的理论基础。

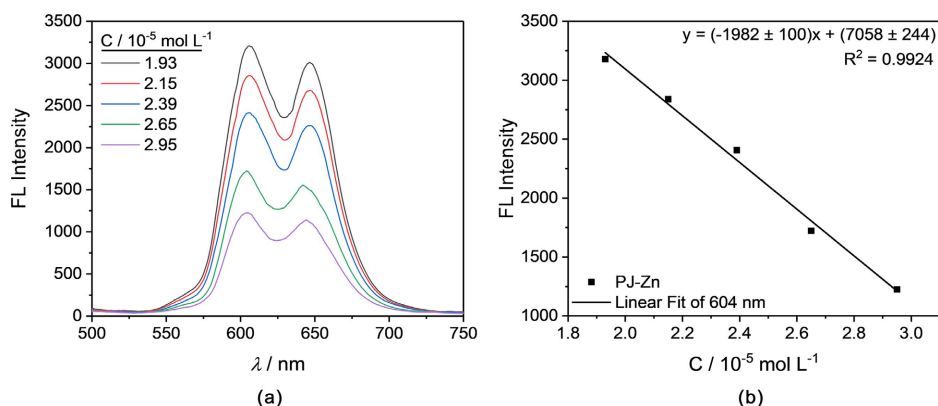


Figure 6. (a) Fluorescence emission spectra of PJ-Zn metal zinc porphyrin at different concentrations in the wavelength range of 500~700 nm; (b) Linear fitting of the relationship between the fluorescence intensity of PJ-Zn at 604 nm as the independent variable and the concentration of PJ-Zn

图 6. (a) PJ-Zn 金属锌卟啉在不同浓度下于 500~750 nm 波长范围内的荧光发射光谱图; (b) PJ-Zn 以 604 nm 处的荧光强度为变量,对其与 PJ-Zn 浓度之间的关系进行了线性拟合

3. 结果与分析

3.1. 核磁

非金属卟啉 PJ 的核磁表征检测数据如图 7 和图 8。卟啉类化合物的核磁共振波谱特征具有磁各向异性效应, 导致共轭平面上下方出现强屏蔽区(磁场增强), 共轭平面内会产生去屏蔽区(磁场减弱), 使得卟啉共轭平面内的 N-H 质子的化学位移向高场移动, 形成卟啉类衍生物的特征峰。化合物 PJ 在 $\delta = -2.815$ ppm 处出现 N-H 质子峰, 其单峰积分面积高达 2.00, 明确归属于卟啉环内部 N-H 质子(位置 11)。在芳香区域($\delta = 7\sim 9$ ppm)观察到多组信号, 其中 $\delta = 8.47\sim 8.97$ ppm 的多重峰(积分面积约为 4.14~4.17, 代表各有 4 个质子)对应于卟啉环上的 β -H (位置 2~5), $\delta = 7.81\sim 8.32$ ppm 区域的信号则归属于苯环上的质子(位置 6~8)。这些位移差异反映了取代基的电子效应。在 $\delta = 4.13$ ppm 和 3.94 ppm 处出现的峰(积分面积分别为 6.31 和 6.02)可归属于酯基甲氧基的质子(位置 9 和 10)。化学位移符合甲氧基的典型特征。金属卟啉 PJ-Zn 的核磁表征检测数据如图 9 和图 10, 与非金属卟啉 PJ 的核磁信号相比, 卟啉环中间两个 N-H 质子信号峰消失, 其他位置化学信号峰与 PJ 相似, 符合金属锌卟啉 PJ-Zn 的核磁共振波谱特征。

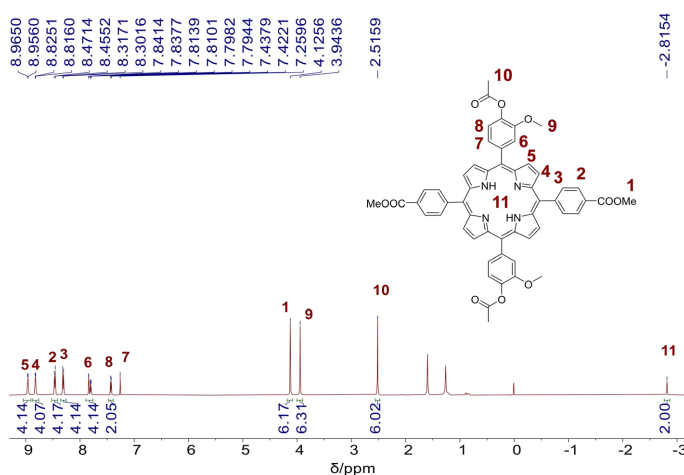


Figure 7. ^1H NMR spectrum of compound PJ

图 7. PJ 的核磁共振氢谱

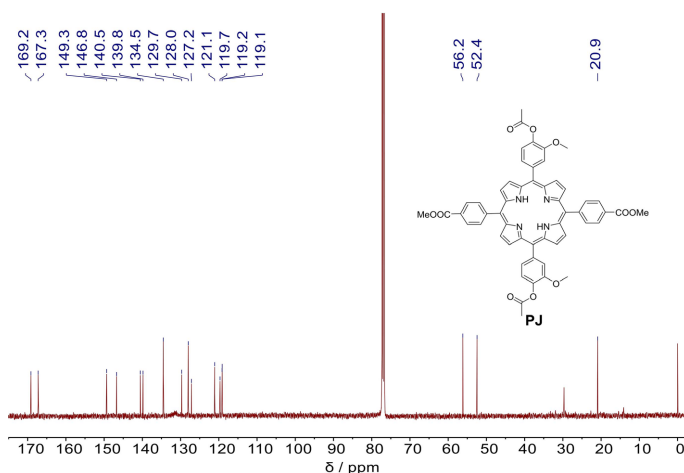


Figure 8. ^{13}C NMR spectrum of compound PJ

图 8. PJ 的核磁共振碳谱

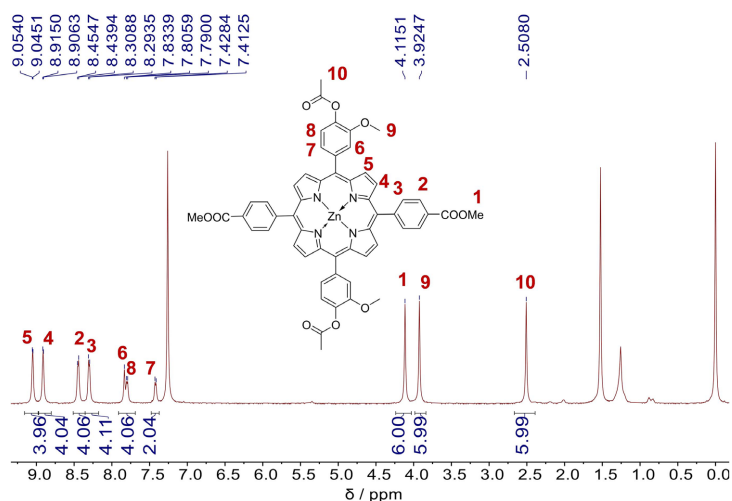


Figure 9. ^1H NMR spectrum of compound PJ-Zn

图 9. PJ-Zn 的核磁共振氢谱

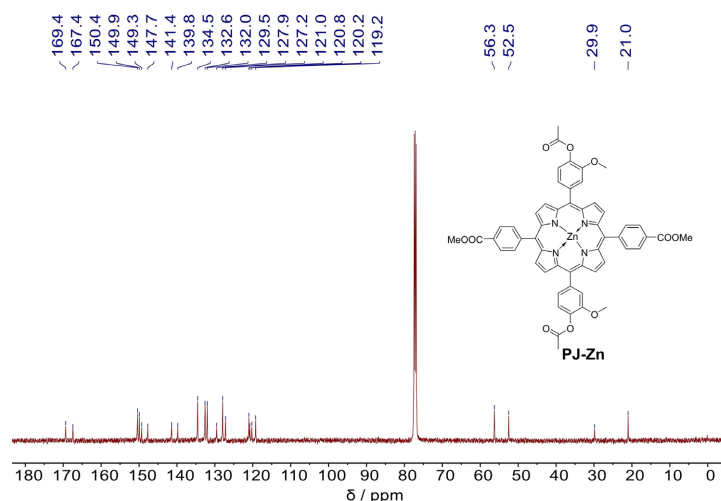


Figure 10. ^{13}C NMR spectrum of compound PJ-Zn

图 10. PJ-Zn 的核磁共振碳谱

3.2. 化合物 PJ-Zn 与肌酐相互作用的研究

如图 11(a) 在 $0 \sim 0.8 \times 10^{-6}$ mol/L 浓度区间内, 肌酐浓度逐步增加, S 带的吸光度大小呈现下降趋势、主峰出现轻微红移, 表明分子间存在电子环境的调节。除主峰变化外, 在 500~700 nm 波段内, Q 带吸收随肌酐浓度也有小幅度变化。表明肌酐与锌卟啉发生相互作用, 导致锌卟啉电子结构变化, S 带吸光度降低及主峰红移。考虑电荷转移复合物或静电作用的可能性, 肌酐作为小分子底物, 可影响锌卟啉的能级分布, 从而调节其光谱特性。结合 Q 带的微弱响应, 推测这种相互作用对整个分子的共轭体系影响较小, 激发态行为主要集中于卟啉环结构域。而在 $0.8 \sim 4.8 \times 10^{-6}$ mol/L 浓度区间内, 肌酐浓度逐步增加, S 带的吸光度大小又呈现上升趋势、主峰出现微小红移。可知二者发生分子识别或结合作用, 肌酐的掺入使卟啉的电子环境发生变化, 从而增强其对入射紫外光的吸收特性。上述吸收增强趋势在相对较低浓度区表现为近线性上升, 而较高浓度区则趋于平台, 表明此体系存在结合饱和行为。肌酐分子通过与锌离子的配位作用直接影响金属中心电子状态, 显著改变卟啉环的 π 电子离域特性, 可能存在分子间氢键和 π - π

堆积等非共价相互作用调控复合物的电子结构。且浓度依赖性的光谱响应不仅证实锌卟啉对肌酐的特异性识别能力,更阐明金属卟啉-小分子相互作用的本质特征[25]-[28]。该研究为开发高灵敏度肌酐传感器提供了关键的分子设计依据,对临床肾功能评估和代谢疾病诊断具有重要的应用价值[29] [30]。

图 11(b)中刚加入肌酐时,吸光度增长速率最大,此阶段锌卟啉分子优先与肌酐发生配位,形成配合物;当摩尔比到 1 时,曲线接近平稳,说明锌卟啉已基本被肌酐配位饱和。摩尔比进一步增加至 2、2.5,纵坐标变化极小,这趋势强化了 1:1 配位为主的结论。结合溶液吸收变化和平衡动力学,吸光度的平衡提示体系达平衡,游离的肌酐无法再影响锌卟啉的光谱性质。这反映了锌中心的配位饱和以及肌酐对锌卟啉具有较强的选择性和亲和力,超出该比例后未形成新的吸收性复合物。可以说,这条比摩尔曲线确定了金属锌卟啉与肌酐之间的结合化学计量比。

图 11(c)显示出良好的线性关系,通过计算得 $K = 42.5 \text{ L/mol}$,说明 PJ-Zn 与肌酐之间有着较好的结合作用。该结合过程可用一阶动力学或配位吸附的关联方程高度准确地描述。这结论不仅量化锌卟啉与肌酐的结合常数,也为衡量肌酐的定量检测提供可靠的理论依据。

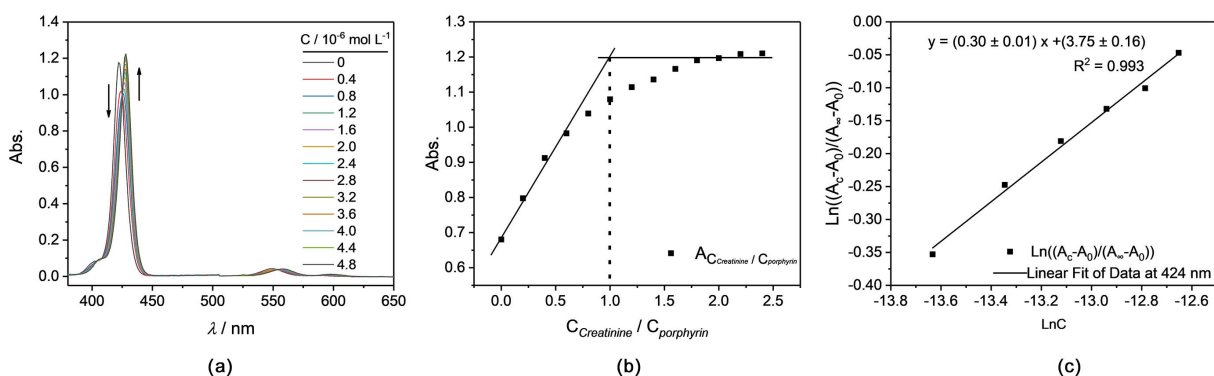


Figure 11. (a) UV absorption spectra of creatinine as a function of creatinine concentration in the presence of PJ-Zn at a concentration of $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$; (b) The molar ratio curve (saturation method) derived from figure (a), with the concentration ratio of creatinine and porphyrin on the horizontal axis and the maximum absorbance on the vertical axis, with the ratio ranging from 0 to 2.5; (c) The fitting curve of the interaction between PJ-Zn with different concentrations of creatinine at 424 nm with a concentration of $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, A_c represents the absorbance value at the maximum absorption peak of the zinc porphyrin solution during the reaction process, A_0 is the initial absorbance value of the zinc porphyrin solution without adding creatinine, A_∞ is the absorbance value of the porphyrin solution that does not change after adding the ligand, C is the concentration of the creatinine solution added to the system, K is the binding constant, and n is the binding mode coefficient

图 11. (a) 在浓度 $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 PJ-Zn 存在下,逐步增加肌酐浓度时的紫外吸收光谱图; (b) 根据图(a)进一步整理出的比摩尔曲线(饱和法),横坐标为肌酐与卟啉的浓度比,比值为从 0 至 2.5,纵坐标为最大吸光度; (c) 浓度为 $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 PJ-Zn 与不同浓度肌酐在 424 nm 处相互作用的拟合曲线, A_c 表示反应过程中锌卟啉溶液在最大吸收峰处的吸光度值, A_0 为锌卟啉溶液未加入肌酐时的初始吸光度值, A_∞ 表示加入配体后卟啉溶液吸光度不再改变的吸光度值, C 是加入体系中的肌酐溶液浓度, K 为结合常数, n 为结合方式系数

4. 总结

本文开发了一种平面型金属锌卟啉化合物,系统研究其与肌酐的相互作用。结果表明,该化合物结构明确,可与肌酐以 1:1 的比例形成稳定配合物,结合常数为 42.5 L/mol ,光谱响应呈现特征性的双相性变化。在紫外-可见光谱检测体系中,实现了对肌酐的特异性识别,在衡量肌酐的定量检测方面具有较好的应用价值。

基金项目

本论文由大学生创新训练项目(S202411535028)资助。

参考文献

- [1] Bais, S. and Singh, P.K. (2023) Al³⁺-Responsive Ratiometric Fluorescent Sensor for Creatinine Detection: Thioflavin-T and Sulfated- β -Cyclodextrin Synergy. *ACS Applied Bio Materials*, **6**, 4146-4157. <https://doi.org/10.1021/acsabm.3c00349>
- [2] Tirkey, A. and Babu, P.J. (2024) Synthesis and Characterization of Citrate-Capped Gold Nanoparticles and Their Application in Selective Detection of Creatinine (A Kidney Biomarker). *Sensors International*, **5**, Article 100252. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2023.100252>
- [3] Cánovas, R., Cuartero, M. and Crespo, G.A. (2019) Modern Creatinine (Bio)sensing: Challenges of Point-of-Care Platforms. *Biosensors and Bioelectronics*, **130**, 110-124. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.01.048>
- [4] Dong, Y., Liu, Y., Lv, J., Yang, L. and Cui, Y. (2023) Advancements in Amperometric Biosensing Instruments for Creatinine Detection: A Critical Review. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **72**, 1-15. <https://doi.org/10.1109/tim.2023.3279459>
- [5] Jadhav, R.B., Patil, T. and Tiwari, A.P. (2024) Trends in Sensing of Creatinine by Electrochemical and Optical Biosensors. *Applied Surface Science Advances*, **19**, Article 100567. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100567>
- [6] Pundir, C.S., Kumar, P. and Jaiwal, R. (2019) Biosensing Methods for Determination of Creatinine: A Review. *Biosensors and Bioelectronics*, **126**, 707-724. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.11.031>
- [7] Wahab, R., Khan, F., Al-Otaibi, W., Alam, M., Ahmad, J., Saquib, Q., et al. (2026) Rapid, Efficient, and Sensitive Electrochemical Nanosensors for the Detection of Creatinine Biomolecule. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **202**, Article 110099. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.110099>
- [8] Gencheva, I.I. and Ruseva, A.L. (2015) Effects of Glucose and Bilirubin on the Kinetic Jaffe's and the Enzymatic Methods for Serum Creatinine Assay. *Journal of Biomedical and Clinical Research*, **8**, 35-39. <https://doi.org/10.1515/jbcr-2015-0149>
- [9] Sierra, A.F., Hernández-Alonso, D., Romero, M.A., González-Delgado, J.A., Pischel, U. and Ballester, P. (2020) Optical Supramolecular Sensing of Creatinine. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 4276-4284. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12071>
- [10] Purrello, R., Gurrieri, S. and Lauceri, R. (1999) Porphyrin Assemblies as Chemical Sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, **190**, 683-706. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00106-x](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00106-x)
- [11] Lv, X., Shi, T., Bai, X., Guan, Z., Wang, H., Jiang, R., et al. (2024) A Simple and Efficient Colorimetric Detection of Creatinine Based on Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles. *Plasmonics*, **20**, 2753-2763. <https://doi.org/10.1007/s11468-024-02510-2>
- [12] Cho, B., Lee, K., Pyo, S. and Kim, J. (2018) Fabrication and Characterization of VOC Sensor Array Based on SnO₂ and ZnO Nanoparticles Functionalized by Metalloporphyrins. *Micro and Nano Systems Letters*, **6**, Article No. 10. <https://doi.org/10.1186/s40486-018-0072-3>
- [13] Atoyebi, A.O. and Brückner, C. (2019) Observations on the Mechanochemical Insertion of Zinc(II), Copper(II), Magnesium(II), and Select Other Metal(II) Ions into Porphyrins. *Inorganic Chemistry*, **58**, 9631-9642. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00052>
- [14] Bouicha, M.A., Mabrouk, C., Gassoumi, B., Barhoumi, H., Molton, F., Loiseau, F., et al. (2025) New Zinc(II) Metalloporphyrin: Molecular Structure, Spectroscopic Characterization, Electrochemical Sensing of Dopamine, and Catalytic Dye Degradation. *RSC Advances*, **15**, 9810-9827. <https://doi.org/10.1039/d5ra00762c>
- [15] Bouicha, M.A., Wannassi, J., Zguir, I., Salhi, S., Jaffrezic-Renault, N., Barhoumi, H., et al. (2025) Development of a Highly Sensitive Non-Enzymatic Electrochemical Sensor for Urea Detection Using a Novel Zinc Metalloporphyrin [Zn(TMAPP)] Complex. *Journal of The Electrochemical Society*, **172**, Article 067521. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ade47d>
- [16] Ma, J., Bai, W., Liu, X. and Zheng, J. (2021) Electrochemical Dopamine Sensor Based on Bi-Metallic Co/Zn Porphyrin Metal-Organic Framework. *Microchimica Acta*, **189**, Article No. 20. <https://doi.org/10.1007/s00604-021-05122-3>
- [17] Zhang, H., Lv, X., Su, W., Chen, B., Lai, Y., Xie, R., et al. (2024) Exploring the Roles of Excess Amino Acids, Creatine, Creatinine, and Glucose in the Formation of Heterocyclic Aromatic Amines by UPLC-MS/MS. *Food Chemistry*, **446**, Article 138760. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138760>
- [18] Zhang, X.P., Lin, B., Shu, Y. and Wang, J.H. (2021) "Switch-On" Fluorescence Sensing Platform Based on Porphyrin Metal-Organic Frameworks for Rapid and Specific Detection of Zinc Ion. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **413**, 5161-5168. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03482-6>
- [19] Ekrami, M., Magna, G., Emam-djomeh, Z., Saeed Yarmand, M., Paolesse, R. and Di Natale, C. (2018) Porphyrin-Functionalized Zinc Oxide Nanostructures for Sensor Applications. *Sensors*, **18**, Article 2279. <https://doi.org/10.3390/s18072279>
- [20] Wang, X., Bai, F.Q., Liu, Y.T., Wang, J. and Zhang, H.X. (2016) Theoretical Investigation on the Spectroscopic Properties of Zn Porphyrin and Zn Tetrapyrin. *Synthetic Metals*, **213**, 18-24. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.12.023>

- [21] Luo, L., Xie, Y., Hou, S.L., Ma, Y. and Zhao, B. (2022) Recyclable Luminescent Sensor for Detecting Creatinine Based on a Lanthanide-Organic Framework. *Inorganic Chemistry*, **61**, 9990-9996. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00850>
- [22] Erenas, M.M., Ortiz-Gómez, I., de Orbe-Payá, I., Hernández-Alonso, D., Ballester, P., Blondeau, P., *et al.* (2019) Ionophore-Based Optical Sensor for Urine Creatinine Determination. *ACS Sensors*, **4**, 421-426. <https://doi.org/10.1021/acssensors.8b01378>
- [23] Kataria, S., Kaur, G., Kaur, M. and Sareen, D. (2026) Recent Advances in Fluorescent and Colorimetric Detection of Creatinine in Physiological Samples: The Mechanistic Approach. *Talanta*, **305**, Article 129585. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.129585>
- [24] Okamoto, K. and Fukuzumi, S. (2004) An Yttrium Ion-Selective Fluorescence Sensor Based on Metal Ion-Controlled Photoinduced Electron Transfer in Zinc Porphyrin-Quinone Dyad. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 13922-13923. <https://doi.org/10.1021/ja045374x>
- [25] Alula, M.T., Karamchand, L., Hendricks, N.R. and Blackburn, J.M. (2018) Citrate-Capped Silver Nanoparticles as a Probe for Sensitive and Selective Colorimetric and Spectrophotometric Sensing of Creatinine in Human Urine. *Analytica Chimica Acta*, **1007**, 40-49. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.12.016>
- [26] Cano, K.M., Trujillo, M.L., Castillo, C.M.R., *et al.* (2026) Electrochemical Detection of Creatinine in Artificial Saliva Using Nanostructured CuZn Bimetallic Materials. *Materials Chemistry and Physics*, **348**, Article 131619. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.131619>
- [27] Moghaddar, F., Nemati Kharat, A., Emadi, H., Ziarani, G.M. and Badieli, A. (2025) Modified Metal-Organic Framework with 8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonic Acid as a Turn-Off-On Optical Sensor for Cu²⁺ and Creatinine Detection. *Surfaces and Interfaces*, **72**, Article 107267. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107267>
- [28] Rafique, B., Ullah Khan, R., Sarfraz Rizvi, A., Irfan, M., Murtaza, G., Qiu, L., *et al.* (2023) Creatinine Imprinted Photonic Crystals Hydrogel Sensor. *Arabian Journal of Chemistry*, **16**, Article 104684. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104684>
- [29] Prabhu, S.N., Mukhopadhyay, S.C. and Liu, G. (2022) Sensors and Techniques for Creatinine Detection: A Review. *IEEE Sensors Journal*, **22**, 11427-11438. <https://doi.org/10.1109/jsen.2022.3174818>
- [30] Han, S., Yamamoto, S., Jung, C., Jin, D.Y., Lee, T. and Kim, J. (2024) Wearable Sensors for Monitoring Chronic Kidney Disease. *Communications Materials*, **5**, Article No. 153. <https://doi.org/10.1038/s43246-024-00606-0>