

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.03.004

基于 β -环糊精的电化学手性传感器的制备及应用

谢立成¹, 陆秋娜², 姜 艳²

(1. 常州大学 怀德学院, 江苏 靖江 214500; 2. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以 β -环糊精 (β -CD) 为手性选择剂、多壁碳纳米管 (MWCNTs) 为导电吸附剂、铂纳米粒子 (Pt-NPs) 为电子转移导体, 制备了电化学传感器 β -CD-PtNPs-RCNTs, 并通过透射电子显微镜 (TEM)、循环伏安法 (CV) 和交流阻抗对其进行了表征。由于 β -环糊精特有的空间结构和多壁碳纳米管的优良导电性, 手性传感平台在循环伏安法 (CV) 实验中对 2-氨基-1-(4-硝基苯基)-1,3-丙二醇对映体表现出良好的识别效果。同时, 该传感装置通过电化学测试表现出良好的稳定性和重复性。本研究为构建基于吸附原理的手性传感平台提供了另一种方法。

关键词: 纳米粒子; 手性传感器; 电化学; 手性识别

中图分类号: O 613.52

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)03-0023-07

Synthesis and application of electrochemical chiralsensor based on β -cyclodextrin

XIE Licheng¹, LU Qiuna², JIANG Yan²

(1. Huaide College, Changzhou University, Jingjiang 214500, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: An electrochemical chiralsensor (β -CD-PtNPs-RCNTs) was constructed via chiral selector β -cyclodextrin (β -CD), adsorbent multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and platinum nanoparticles (PtNPs). The material has been characterized by transmission electron microscopy (TEM), cyclic voltammetry (CV) and AC impedance method. Moreover, the superior conductivity of MWCNTs and the decent spatial structure of β -cyclodextrin endowed this sensing platform with excellent recognition effect for 2-amino-1-(4-nitrophenyl)-1, 3-propanediol enantiomers in the differential cyclic voltammetry (CV) test. The sensing device displayed considerable stability and superior repeatability in the electrochemical tests. This may manifest an alternative method of chiral sensing platform based on adsorption principle.

Key words: nanoparticles; chiralsensor; electrochemistry; chiral recognition

收稿日期: 2022-12-10。

作者简介: 谢立成(1970—), 男, 江苏溧阳人, 硕士, 高级工程师。E-mail: lichengxie@hotmail.com

引用本文: 谢立成, 陆秋娜, 姜艳. 基于 β -环糊精的电化学手性传感器的制备及应用[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(3): 23-29.

手性分子的对映体在生物化学活性、效价、毒性、转运机制和代谢途径等方面表现出显著差异^[1]。药物分子必须与受体分子配合,才能达到预期的效果^[2]。一般情况下,只有一个手性分子可以有效治疗疾病并在手性识别过程中表现出理想的特性,而另一个手性分子可能无效或有严重的副作用,甚至有毒性作用。因此,手性识别在临床和药物应用中具有重要意义。目前,用来手性鉴别对映体的方法通用的如 IR^[3]、质谱^[4]、色谱^[5-6]、毛细管电泳^[7-8]、比色法^[9]、电化学法^[10]等。其中电化学技术具有成本低、设备简单、易于小型化等优点。

多壁碳纳米管(MWCNTs)具有优良的导电特性。利用碳纳米管(CNTs)的导电性可以增强氧化还原物质和电极之间的电催化活性和电子转移反应。此外,它的大表面积($1\,315\text{ m}^2/\text{g}$)、出色的机械强度可为生物分子的固定提供良好的环境。碳纳米管(CNTs)所具备的这些特性,使它被广泛应用于高灵敏度电化学平台的开发^[11-14]。天然手性分子环糊精(CD)因其自身结构的特殊性,可与一些客体分子选择性地发生结合作用,从而表现出较高的分子选择性和较好的对映体识别性能^[15]。纳米粒子(NPs)通常被定义为粒径小于 100 nm 的粒子^[16-17]。金属纳米粒子(MNPs,如金、银、铂、钯等)以及金属基纳米粒子(如 CdS, ZnO, TiO₂, Fe₂O₃ 等)具有优越的光学、电子、磁性和催化性能。各种类型的 MNPs 如金属、金属氧化物和半导体已被广泛用于设计电化学生物传感器^[18]。

文章研究了一种基于 β -环糊精(β -CD)和多壁碳纳米管及金属纳米粒子共同修饰玻碳电极,构建电化学手性传感器,利用循环伏安法(CV)对氨基酸对映体(1R, 2R)-(一)-2-氨基-1-(4-硝基苯基)-1, 3-丙二醇和(1S, 2S)-(十)-2-氨基-1-(4-硝基苯基)-1, 3-丙二醇进行手性识别。所制备的 β -环糊精-Pt 纳米粒子-还原多壁碳纳米管/玻碳电极(β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE)可作为一种方便、快速、高效的手性电化学传感器,手性识别机制可能是基于该氨基醇化合物对映体与 β -环糊精-Pt 纳米粒子-还原多壁碳纳米管(β -CD-PtNPs-RCNTs)复合材料之间能够选择性形成分子间氢键。

1 实验部分

1.1 实验仪器

电子天平(JJ124BC),常熟市双杰测试仪器厂;智能磁力搅拌器(ZNCL-G190*9),上海科升仪器;机械超声波清洗机(1613T),北京科玺世纪科技;高速离心机(TGL-16G),上海安亭科学仪器厂;傅里叶变换红外光谱仪(IS50),美国赛默飞世尔;透射电子显微镜(JEM-1400plus),日本电子株式会社;电化学工作站(CHI920C),上海辰华仪器。

1.2 实验试剂

β -环糊精,阿拉丁化学试剂, $\geq 98\%$; 氯铂酸六水合物,上海麦克林生化科技, $\geq 37.5\%$; 多壁碳纳米管,阿拉丁化学试剂, $> 95\%$; 高锰酸钾、硝酸钠、过氧化氢、硫酸、盐酸、无水磷酸二氢钠、无水磷酸氢二钠,国药集团化学试剂,分析纯;水合肼,西亚化学试剂, $\geq 80\%$; 铁氰化钾、亚铁氰化钾、氯化钾,上海凌峰化学试剂,分析纯; (1R, 2R)-(一)-2-氨基-1-(4-硝基苯基)-1, 3-丙二醇((1R, 2R)-APDOL)、(1S, 2S)-(十)-2-氨基-1-(4-硝基苯基)-1, 3-丙二醇((1S, 2S)-APDOL),阿拉丁化学试剂, $> 98\%$ 。

1.3 实验步骤

1.3.1 β -CD-PtNPs-RCNTs 复合材料的制备

氧化多壁碳纳米管(OCNTs)的制备^[19]: 量取 11.5 mL 浓 H₂SO₄ 倒入 150 mL 烧杯中,加入

0.5 g 的 MWCNTs, 冰水浴搅拌, 为防止溶液温度过高, 缓慢加入 0.25 g NaNO_3 和 1.5 g KMnO_4 。控制反应液温度在 5°C 以下继续搅拌 2 h, 将温度升至 35°C , 反应 30 min, 再缓慢倒入 23 mL 蒸馏水, 将温度升至 98°C , 此过程保持 15 min。最后加入 37.5 mL 温水和 10 mL 30% H_2O_2 。反应结束后对混合溶液进行离心, 用 5% 的稀 HCl 多次洗涤, 最后用蒸馏水反复洗涤沉淀物, 直至溶液的 pH 呈中性。随后将处理得到的沉淀物放置于烘箱中进行干燥 (干燥温度设置为 60°C), 得到 OCNTs。

纳米复合材料 β -CD-PtNPs-RCNTs 的制备^[20]如图 1 所示。称量 40 mg 的 OCNTs 倒入 100 mL 烧杯中, 加入 40 mL 的蒸馏水, 超声 2 h 得到混合均匀的 OCNTs 悬浮液。在此溶液中加入 40 mL β -CD 溶液 (1 mg/mL) 和 1.3 mL $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (38.6 mmol/L), 持续搅拌 2 h。在搅拌的条件下加入浓氨水调节混合溶液的 pH 为 10.0, 加入 80 μL , 80% 水合肼溶液, 在 β -CD 和 PtNPs 存在的条件下将 OCNTs 还原为 RCNTs。将混合溶液转移至 250 mL 圆底烧瓶中进行油浴 4 h (95°C), 将混合溶液进行离心, 多次洗涤沉淀物。最后将沉淀物进行烘干 (60°C), 得到 β -CD-PtNPs-RCNTs 纳米复合材料。PtNPs-RCNTs 的制备除了不加 β -环糊精外, 其余同上; RCNTs 的制备除了不加 β -环糊精和 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液外, 其余同上。

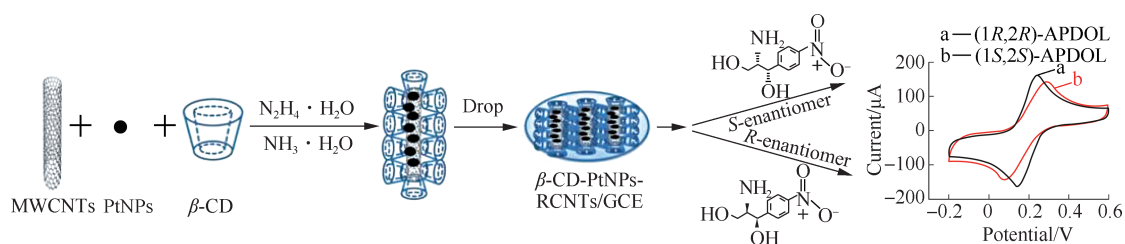


图 1 β -CD-PtNPs-RCNTs 的制备过程及应用

Fig.1 Preparation process and application of β -CD-PtNPs-RCNTs

1.3.2 修饰电极的制备

用规格为 1.0, 0.3, 0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉对玻碳电极 (GCE, 直径 3.0 mm) 打磨至表面洁净光滑, 打磨结束后先用超纯水洗去电极表面残留的 Al_2O_3 抛光粉, 然后将 GCE 悬空分别放置在乙醇水溶液 (体积分数 50%) 和超纯水中超声清洗约 5 min, 再转移至红外灯下进行干燥。移取 10 μL 混合均匀的 β -CD-PtNPs-RCNTs 分散液滴到刚抛光的 GCE 表面, 用红外灯烘干成膜得到手性修饰电极 (表示为 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE)。作为比较, 用同样的方法制备了 PtNPs-RCNTs/GCE 和 RCNTs/GCE。

1.3.3 电化学表征

实验利用常规的三电极体系进行电化学实验。工作电极分别是裸 GCE, RCNTs/GCE, PtNPs-RCNTs/GCE 以及 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE, 以饱和甘汞电极为参比电极, 金属铂片电极为辅助电极, 放入 5.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (含 0.1 mol/L KCl) 溶液中, 采用 CV 法对手性传感器的电化学性能进行检测。实验扫描电位设置为 $-0.2 \sim 0.6$ V, 扫描速率参数为 100 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 不同纳米材料的 TEM 表征

利用 TEM 观察所制备的不同纳米材料的表面形貌。从图 2 (a) 中可以看到, 还原氧化后的多壁碳纳米管缠绕程度降低明显, 且缺陷端口较多, 这非常有利于与其他材料结合。从图 2 (b) 明显可以观察到 RCNTs 的表面附着了铂纳米粒子, 且其分散程度很高。图 2 (c) 呈现出来的纳米材料的形貌说明了 β -CD 成功负载于 RCNTs 上, RCNTs 的管状结构变得模糊, 管厚度也增大, 其表

面有层层膜状结构将 RCNTs 和金属纳米粒子包围起来, 说明 β -CD, PtNPs 和 RCNTs 三者的结合程度良好。

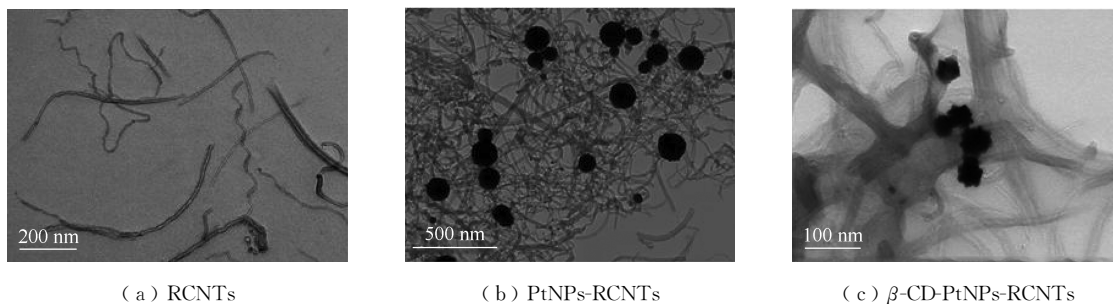


图 2 不同电极材料的 TEM 图

Fig.2 TEM images of electrode material

2.2 不同纳米材料的 CV 测定

在 5 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 溶液 (含 0.1 mol/L KCl) 中研究所制备的不同修饰电极的 electrochemical 特性。从图 3 可以看出, 裸玻碳电极的 CV 曲线闭合完好, 其信号峰对称性好, 氧化还原可逆性高, 这是由 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 之间的氧化还原跃迁引起的。在 RCNTs/GCE 上仍然可以观察到可逆性良好的信号峰, 并且其峰值电流要明显大于裸玻碳电极的峰值电流, 说明了 RCNTs 的强导电性对溶液中的电子传递起到了促进作用。而 PtNPs-RCNTs/GCE 的信号峰是这几组修饰电极中最高, 说明 PtNPs 与 RCNTs 的结合性高, 两者的结合起到了共同促进溶液中电子传递效率的作用。而将 β -CD 加入纳米材料之后发现其电流值降低, 说明导电性差的 β -CD 对溶液中的电子传递起到了阻碍作用, 同时也说明了 β -CD 成功负载于纳米材料的表面。

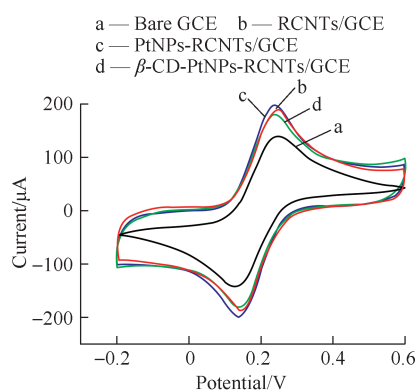


图 3 不同修饰电极的 CV 图

Fig.3 CV images of modified electrode

2.3 交流阻抗测试

在 5 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 溶液 (含 0.1 mol/L KCl) 中, 利用电化学交流阻抗法来分析成功构建的手性传感器 (图 4)。3 个不同的电极体系中, 裸玻碳电极 (曲线 a) 的界面电荷转移电阻值较大, 对于 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 和 PtNPs-RCNTs/GCE 来说, 可能是因为电极表面修饰了铂金属和多壁碳纳米管这 2 种具有优良电子传递性能的材料, 导致电极的界面电荷转移电阻值较小。其拟合曲线只显示了低频的线性部分, 说明在裸玻碳电极表面修饰了碳纳米材料 RCNTs 之后, 确实可以增强溶液中电子在电极表面的传输速率, 金属纳米粒子能够稳定地结合在 RCNTs 中。含有手性试剂的 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE (曲线 c, 77.29 Ω) 其拟合阻值要高于 PtNPs-RCNTs/GCE (曲线

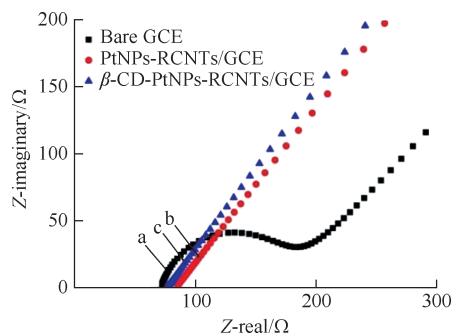


图 4 交流阻抗图

Fig.4 EIS of different modified electrodes

b, 1.683 Ω)。 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 的阻值增大, 说明了 β -CD 成功附着在纳米复合材料的表面并对溶液中电子的传输进行阻碍, 同时表明了 β -CD 具有不利于电子传输的缺陷性能。

2.4 不同扫描速率下的 CV 测定

在 5 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 溶液 (含 0.1 mol/L KCl) 中研究了 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 在不同扫描速率下的 CV 曲线 (图 5)。观察发现, 扫描参数为 20~140 mV/s 时, β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 的峰值电流与扫描速率之间存在一种线性关系, 结果如图 6 所示。 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 的氧化峰电流与扫描速率的线性回归方程为 $y=54.091\ 4+1.190\ 2x$, $R^2=0.989\ 4$; β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 的还原峰电流与扫描速率之间的线性回归方程为 $y=-54.64-1.252\ 4x$, $R^2=0.990\ 4$ 。充分表明 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 在 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 表面上的氧化还原反应是一个表面控制的过程。

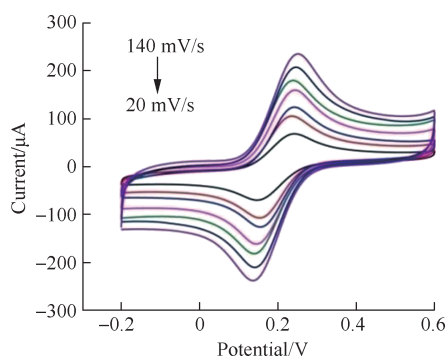


图 5 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig.5 CV curves of β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE at different scan rates

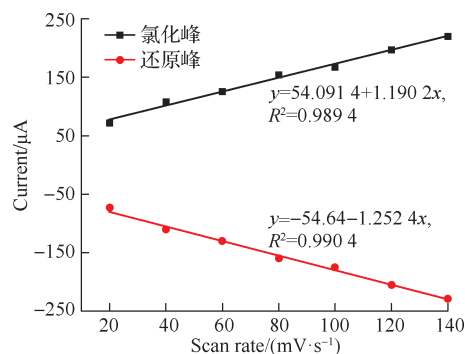


图 6 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 的峰值电流与扫描速率间的线性关系

Fig.6 Linear relationship of β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE peak current on the scan rates

2.5 不同构型氨基物对映体的识别研究

2.5.1 不同修饰电极与同浓度的对映异构体溶液作用后的 CV 测定

图 7 显示了 5 mmol/L 对映体溶液在不同的电化学界面上的 CV 曲线。对映异构体在裸露的 GCE 上表现出完全相似地反应 (图 7 (a)), 此实验证明在修饰电极上不存在手性微环境时, 无法进行识别工作。同样, 在 PtNPs-RCNT/GCE 的 CV 曲线中观察到峰值电流也没有显著差异 (图 7 (b)), 但其峰电流值要比在裸玻碳电极高。当在 β -CD-PtNPs-RCNT/GCE 上进行比较时 (图 7 (c)), 2 对映体的峰电流表示出明显差异。说明以 β -CD 作为手性选择剂, 可以对对映体进行手性识别。2-氨基-1-(4-硝基苯基)-1, 3-丙二醇对映体分子中含有 1 个氨基, 2 个羟基以及硝基苯基基团可以与 β -CD 以氢

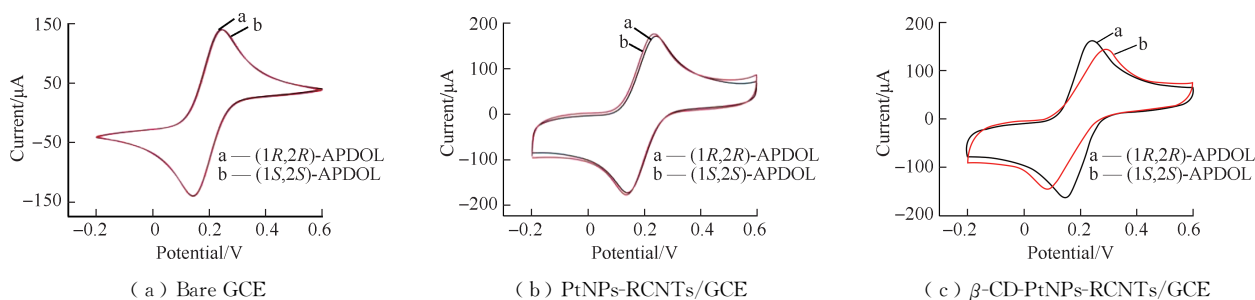


图 7 对映体在不同电极上的 CV 图

Fig.7 CV images of enantiomer on different electrode

键及静电作用力结合,而对映体空间结构的不同,导致它们与 β -CD的结合能力有所差别,与 R 构型相比, S 构型与 β -CD之间可能更容易形成氢键^[21]。

2.5.2 稳定性与重复性验证

为研究所制备的纳米复合材料的稳定性,将不同电极放在 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (含 0.1 mol/L KCl)溶液中以 100 mV/s 的扫描速率进行 CV 测试,循环扫描 25 圈, PtNPs-RCNTs/GCE (图 8 (a)), 其初始电流为 185.5 μA , 终止电流为 187.1 μA , 峰值电流增加了 0.86%, 说明 PtNPs-RCNTs/GCE 的稳定性比较好; β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE (图 8 (b)) 其初始电流为 168.2 μA , 终止电流为 172.1 μA , 峰值电流增加了 2.32%, 说明 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 的稳定性比较好。对该对映体重复测试 3 组, β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 对每种对映体所表现峰值电流差异结果比较接近 (图 8 (c)), 每次对该对映体的识别效率分别为 1.12, 1.16, 1.19, 相对标准偏差 (RSD) 为 3.04%, 说明所制备的手性传感器的重复性良好。

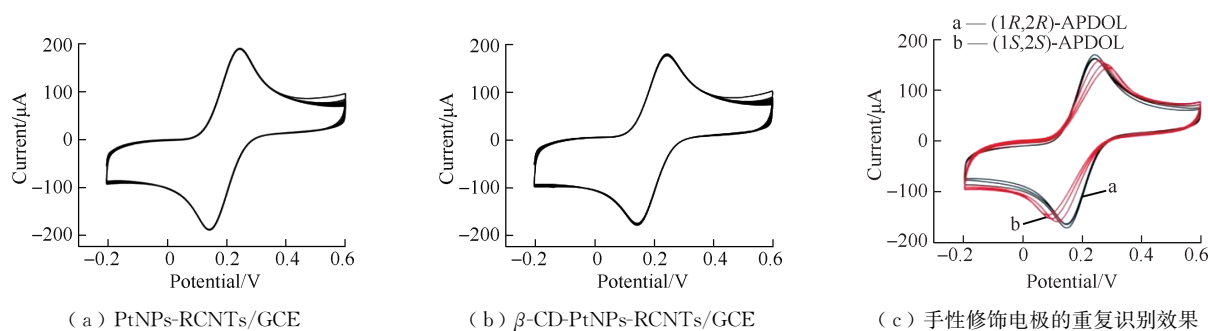


图 8 不同修饰电极的稳定性及重复识别结果

Fig.8 Results of stability and repetitive recognition under different modified electrode

3 结 论

利用还原氧化后的多壁碳纳米管、铂纳米粒子与 β -环糊精制备手性传感器。在 β -CD-PtNPs-RCNTs/GCE 表面成功地对(1*R*, 2*R*)-(−)-2-氨基-1-(4-硝基苯基)-1, 3-丙二醇和(1*S*, 2*S*)-(+) -2-氨基-1-(4-硝基苯基)-1, 3-丙二醇进行选择性识别, 两者之间存在明显的峰电流差。该方法简单、灵敏, 为快速检测一些药物中间体提供了一种新方向。

参考文献:

- [1] SWITZER J A, KOTHARI H M, POIZOT P, et al. Enantiospecific electrodeposition of a chiral catalyst[J]. Nature, 2003, 425(6957): 490-493.
- [2] LIU B D, ZHANG X, DING Y P, et al. Enantioselective discrimination of *L*-/*D*-phenylalanine by bovine serum albumin and gold nanoparticles modified glassy carbon electrode[J]. Analytical Methods, 2015, 7(7): 3022-3027.
- [3] CORRADINI R, BUCCELLA G, GALAVERNA G, et al. Synthesis and chiral recognition properties of *L*-Ala-Crown(3)-*L*-Ala capped β -cyclodextrin[J]. Tetrahedron Letters, 1999, 40(15): 3025-3028.
- [4] LU H J, GUO Y L. Chiral recognition of borneol by association with zinc(II) and *L*-tryptophan in the gas phase[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 482(1): 1-7.
- [5] KEUNCHKARIAN S, FRANCA C A, GAGLIARDI L G, et al. Enantioseparation of α -amino acids by means of Cinchona alkaloids as selectors in chiral ligand-exchange chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2013,

- 1298; 103-108.
- [6] SOARES DA SILVA M, VÃO E R, TEMTEM M, et al. Clean synthesis of molecular recognition polymeric materials with chiral sensing capability using supercritical fluid technology. Application as HPLC stationary phases[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(7): 1742-1747.
- [7] FRADI I, SERVAIS A C, LAMALLE C, et al. Chemo- and enantio-selective method for the analysis of amino acids by capillary electrophoresis with in-capillary derivatization[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1267: 121-126.
- [8] ALTRIA K D, HARKIN P, HINDSON M G. Quantitative determination of tryptophan enantiomers by capillary electrophoresis[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1996, 686(1): 103-110.
- [9] ZHANG L, XU C, LIU C, et al. Visual chiral recognition of tryptophan enantiomers using unmodified gold nanoparticles as colorimetric probes[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 809: 123-127.
- [10] DONG L Q, ZHANG Y S, DUAN X M, et al. Chiral PEDOT-based enantioselective electrode modification material for chiral electrochemical sensing: mechanism and model of chiral recognition[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(18): 9695-9702.
- [11] WANG J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: a review[J]. Electroanalysis, 2005, 17(1): 7-14.
- [12] ASEFA T, DUNCAN C T, SHARMA K K. Recent advances in nanostructured chemosensors and biosensors[J]. The Analyst, 2009, 134(10): 1980-1990.
- [13] YÁÑEZ-SEDEÑO P, PINGARRÓN J M, RIU J, et al. Electrochemical sensing based on carbon nanotubes[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2010, 29(9): 939-953.
- [14] ZHOU M, ZHAI Y M, DONG S J. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(14): 5603-5613.
- [15] NIU X H, YANG X, MO Z L, et al. Voltammetric enantiomeric differentiation of tryptophan by using multiwalled carbon nanotubes functionalized with ferrocene and β -cyclodextrin[J]. Electrochimica Acta, 2019, 297: 650-659.
- [16] 江力, 黄兴宇, 蒋必彪, 等. 固相合成法制备单官能度纳米粒子[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(1): 1-8.
- [17] 刘长海, 张丽丽, 陈智栋. 钨/碳化钨复合催化剂的制备及电催化析氢性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(5): 1-7.
- [18] LUO X, MORRIN A, KILLARD A J, et al. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors[J]. Electroanalysis, 2006, 18(4): 319-326.
- [19] CHENG J, CHANG P R, ZHENG P W, et al. Characterization of magnetic carbon nanotube-cyclodextrin composite and its adsorption of dye[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(4): 1415-1421.
- [20] ZHU G B, GAI P B, WU L, et al. β -cyclodextrin-platinum nanoparticles/graphene nanohybrids: enhanced sensitivity for electrochemical detection of naphthol isomers[J]. Chemistry, an Asian Journal, 2012, 7(4): 732-737.
- [21] ZHU G B, YI Y H, CHEN J H. Recent advances for cyclodextrin-based materials in electrochemical sensing[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016, 80: 232-241.

(责任编辑:谭晓荷)