DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.03.010

聚多巴胺的理化性质及其在生物电化学传感领域的应用

刘康玉 林雨青 黄潇楠*

(首都师范大学化学系,北京 100048)

摘 要

聚多巴胺(polydopamine)是一种有机聚合材料,近年来受到化学、材料学、环境学等多个学科领域的高度关注.该种材料具有多种优良理化性质,包括光学性质、粘附性质、生物相容性等.这些理化性质已受到科研工作者关注并被开发利用.本文综述了聚多巴胺的理化性质及其在生物电化学传感领域中的应用.

关键词: 聚多巴胺,真黑素,理化性质,生物电化学传感.

中图分类号: O631.2, TP212.

0 引 言

材料科学领域的表面修饰和功能化一直是研究热点[1-3].研究人员希望通过表面修饰使材料耐酸碱以及氧化物等的侵蚀,而材料的表面功能化更是拓宽了材料应用领域.目前的修饰方法包括化学共价法、水解法、层层自组装法等.这些方法对修饰物具有的活性基团、生物相容性以及被修饰物含有的官能团及表面能要求较高,且耗时长,操作繁琐,材料经修饰后应用范围较小,因此具有局限性.2007年P. B. Messersmith小组于Science杂志上报道了聚多巴胺(polydopamine)作为一种多功能聚合涂层在无机、有机、半导体、贵金属、陶瓷等材料表面的粘附性修饰[4],由此聚多巴胺作为一种新兴材料受到广泛关注.聚多巴胺在早期研究中多应用于材料的表面功能化以及作为囊泡等材料用于生物医药方面.2011年以后,聚多巴胺的其它理化性质受到科研工作者关注,由此聚多巴胺的应用范围得到了极大的拓展,如环境、能源、电分析等领域.本文对聚多巴胺几条重要的理化性质以及聚多巴胺在生物电化学传感方面的应用作一综述.

1 聚多巴胺的理化性质

聚多巴胺是多巴胺的氧化聚合物(图1).多巴胺的结构与蚌类动物的分泌物真黑素的单体主要成分3,4-二羟基-L-苯丙氨酸具有相似的化学结构(图2).因此聚多巴胺与真黑素有相似的理化性质,下面简要介绍.

1.1 光学性质

真黑素在紫外-可见吸收光区具有全吸收性质,有极低的量子产率[5-6],吸收了的光子能量全部无辐射转化为热能[7].聚多巴胺与真黑素具有相似结构,在紫外、可见、近红外光区均有吸收,且对光的吸收与溶剂极性无关[8].研究人员推测其原因是聚多巴胺中无差异性发色团,导致在光谱中不能看到某种或某些发色团的吸收峰,而表现为全波段吸收.聚多巴胺在紫外光区的吸收归因于多巴胺氧化为多巴色素和多巴吲哚,而可见光区及红外光区的吸收归因于多巴色素及多巴吲哚的自聚[9].由于聚多巴胺这种光的全吸收性质,它已被用作材料的光保护剂[10].

1.2 粘附性质

1981年J. H. Waite与M. L. Tanzer报道了真黑素在几乎任何材料表面均具有极强的粘附性[11].聚多巴胺与真黑素的化学单体结构相似,其最重要的一条性质就是在几乎任何种材料表面同样表现出极强的粘附性.关于聚多巴胺具有粘附性的原因,目前被广泛接受的一种推测是聚多巴胺具有儿茶酚基团,但具体粘附机理目前仍未研究清楚[12].聚多巴胺在材料表面的粘附是基于两种方式:共价结合与非共价结合.

收稿日期:2016-09-12

* 通讯作者

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

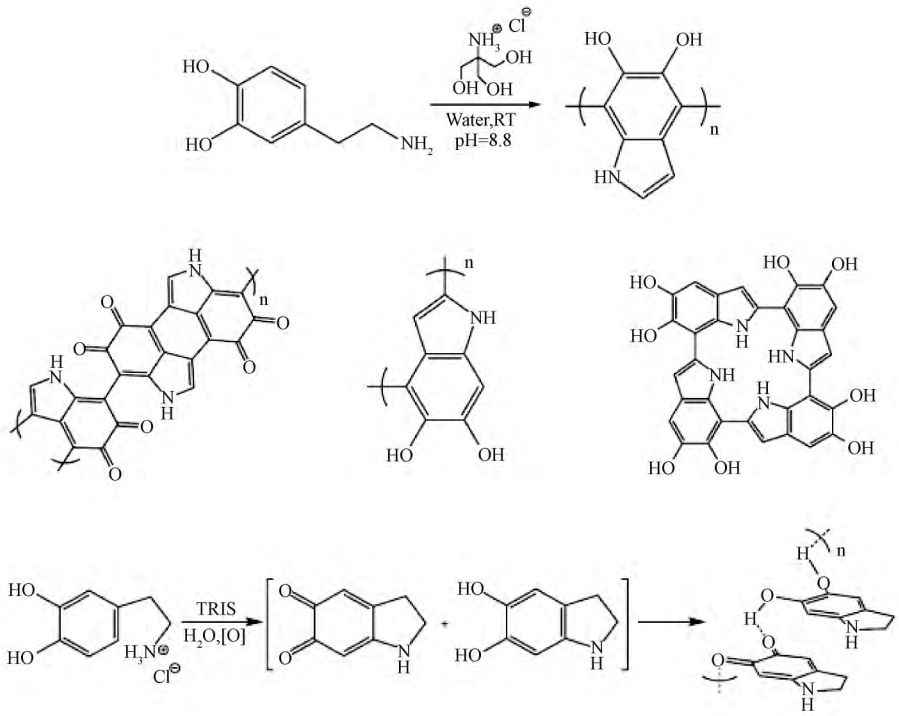


图 1　多巴胺经氧化后所得产物，即聚多巴胺的几种存在形式(A，B，C，D，E)

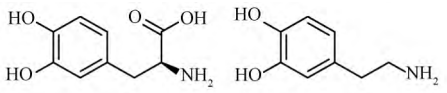


图 2　3，4-二羟基-L-苯丙氨酸(左) 与多巴胺(右)

共价结合多基于被修饰表面含有巯基、氨基等基团，在碱性条件通过 Michael 加成或 Schiff 碱反应，将聚多巴胺固定于被修饰材料表面. 非共价结合多基于聚多巴胺与材料表面的金属离子配位或螯合、氢键、π－π 共轭以及聚多巴胺中的氢醌电荷转移络合物对电荷的转移来构筑有效吸附层等作用[13-14]. 聚多巴胺多以儿茶酚基团的配位及螯合作用粘附于金属以及金属氧化物表面，如 Fe_2O_3、Al_2O_3、ZrO_2 等. 一些情况下，聚多巴胺与材料表面以不只一种作用方式结合，如聚多巴胺基于儿茶酚基团与 Ti 原子的配位及与材料表面的水化羟基以共价结合形式修饰于 TiO_2 表面[15-16]. 此外，聚多巴胺可用于修饰疏水材料表面，这是其作为表面修饰材料与传统材料的不同之处[17].

1.3　生物相容性

材料的生物相容性直接决定其在生物医药、临床等领域的应用前景. 因其化学组成和结构与自然界中的真黑素相似，因此推测聚多巴胺拥有良好的生物相容性. N. Yoonkey 等人利用聚多巴胺的生物相容性制备了神经元接口[18]. 研究工作者利用 MTT 法对聚多巴胺的潜在生物毒性检测，结果表明聚多巴胺对哺乳动物的成纤维细胞、成骨细胞、神经元以及内皮细胞等均无阻碍增殖作用[19]. 并且，相比之下，当聚多巴胺修饰于材料表面时，细胞更易在材料表面粘附和增殖. 这也从另一角度证实聚多巴胺的无毒性[20].

2　聚多巴胺在生物电化学传感领域的应用

近几年来生物电化学传感因其具有高灵敏、高选择性、操作简便等优点，其研究进度高速增长[21]. 而在该领域中，理想的基底材料应具有较高的热力学稳定性. 若材料的热力学稳定性较差，在电极表面会容易脱落，使材料在电极表面的若干行为大打折扣或几乎无法体现. 以往的一些有机基底材料在接触以缓冲溶液为基础的电解质溶液时通常发生肿胀、水解以及溶解等现象，使其自身的一些性能发生改变[22-23]. 而聚多巴胺在电极表面具有良好的热力学稳定性和稳定的化学性质. 生物传感中的电极修饰对传感器的成功构建非常重要. 聚多巴胺具有优良的粘附性，因此聚多巴胺作为电极表面修饰材料已成为一种经典的电极修饰方法[24]. 生物电化学传

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

感主要分为酶催化传感器和无酶催化传感器.

2.1 酶催化传感器

聚多巴胺被应用于生物传感的经典例子是高峰小组在电极表面修饰用聚多巴胺包裹的碳纳米管实现了对葡萄糖的检测[25]. 该工作中,聚多巴胺包覆碳纳米管,并将银纳米颗粒嵌入聚多巴胺膜中形成纳米复合材料,复合材料与葡萄糖氧化酶一起沉积于玻碳电极表面. 这里,聚多巴胺在不改变碳纳米管结构的前提下提高了其水溶性,并增强了葡萄糖氧化酶与电极表面的电子转移. 当该传感器检测葡萄糖时,传感器对葡萄糖的酶催化使氧的还原电流降低,从而实现对葡萄糖的检测. 俞汝勤等以仿生聚多巴胺膜为功能基底膜并结合使用纳米金,构建了一种高导电性、稳健的酶生物分子固定化平台. 以固定辣根过氧化物酶(HRP)为例,发展了一种新的电化学酶传感器用于 H_2O_2 的测定[25]. Fu 等通过 $PtCl_6^{2-}$ 与多巴胺的氧化还原,同时混入人体免疫球蛋白抗体,制备嵌有 Pt 纳米粒子和人体免疫球蛋白抗体的功能化纳米颗粒. 传感器通过电极表面的抗体以及功能化纳米粒子同时对免疫球蛋白的特异性识别实现对其夹心型免疫检测[23]. 尹学博等利用多巴胺的氧化自聚实现对 G-四联体/血红素 DNA 酶的包埋,成功地构建了 H_2O_2 电化学生物传感器. DNA 酶物理吸附在玻碳电极上后,将多巴胺的磷酸盐缓冲液滴在表面,空气中的氧气氧化多巴胺形成聚多巴胺膜,实现 DNA 酶的固定[26]. Peng 等利用纳米金粒子/聚多巴胺膜实现玻碳电极表面高量负载 HRP,进而高灵敏检测 H_2O_2. 在该模型中,因存在聚多巴胺膜,酶与电极之间有良好的电子传输[27]. Zhang 等将氯金酸与多巴胺溶液混合,实现纳米金/多巴胺的原位氧化还原法制备,脂肪酶在该杂化材料表面被固定,使得传感器实现人血清样品中甘油三酯的选择性检测[28]. Tang 等对纳米粒子/聚多巴胺这一传感模型做了改进. 他们在还原的氧化石墨烯表面制备了 Pd-Pt 双金属纳米粒子并覆盖聚多巴胺膜,该杂化材料是超氧化物歧化酶与电极之间良好的粘结体和电化学传感界面. 该传感器可实现超氧阴离子基团的检测[29].

2.2 非酶催化传感器

同样,研究者建构了对葡萄糖的非酶催化检测传感器. 李峰等人制备了一种无酶催化的葡萄糖传感器[30]. 利用刀豆蛋白 A 中赖氨酸残基的-NH_2 与聚多巴胺膜表面的儿茶酚基团或醌环的 Michael 加成将刀豆蛋白 A 固定于电极表面,硫堇作为电化学探针在聚多巴胺沉积于电极表面前先附着于电极表面. 刀豆蛋白 A 在中性环境中对 D-葡萄糖有良好的富集作用. 该传感器可应用于血清样品中 D-葡萄糖的检测. 王春明等利用电聚合法和脉冲沉积技术制备了纳米银/聚多巴胺修饰的玻碳电极,并通过循环伏安法和示差脉冲伏安法研究了该修饰电极上对硝基苯酚的电化学行为[31]. 有报道称,将聚多巴胺修饰电极浸入碱溶液中进行电化学处理可制得过氧化聚多巴胺修饰电极. 通过方波伏安法直接测定氯霉素在该传感器上的电化学响应信号,进而实现其检测[32]. Wang 等在金电极表面沉积了普鲁士蓝/纳米金复合物. 为提高传感器的灵敏度,作者在这层基底材料表面覆盖一层聚多巴胺膜,其儿茶酚可诱导生成第二层纳米金粒子. 而该层金纳米粒子可使得 4-巯基苯硼酸在其表面通过 Au-S 实现自组装. 传感器通过 4-巯基苯硼酸与 D-葡萄糖形成五元环的硼酸酯实现对 D-葡萄糖的检测[33]. Palanisamy 等人采用还原的氧化石墨烯/聚多巴胺复合物检测氯丙嗪[34]. Liu 等人在玻碳电极表面覆盖一层聚多巴胺膜,该膜可原位还原铜离子得纳米铜并使纳米铜粘附于其表面. 掺杂了氧化石墨烯的上述传感界面可实现 H_2O_2 的高灵敏检测[35]. Lee 等人开发了一种简单而选择性高的传感器. 他们将 ITO 电极浸于多巴胺溶液,在电极表面通过多巴胺的氧化聚合得到聚多巴胺膜,该传感器可实现肼的选择性检测[36]. Yari 等人制备了 MWCNT-Fe_3O_4@PDA-Ag 纳米复合物,以该复合物构筑的传感器可与嘌呤碱进行相互作用,可分别或同时实现腺嘌呤和鸟嘌呤的检测,且传感器成功实现鱼精子 DNA 样品中两种嘌呤的检测[37].

3 结论与展望

因聚多巴胺具有诸多优良的理化性质,近年来对聚多巴胺的研究与以往相比已经大为扩展. 生物电化学传感领域中,聚多巴胺因其具有良好的电子转移性能以及粘附性,通常作为传感器的基底材料,在膜表面通过结合不同物种,利用相适应的检测技术实现对目标物的检测;或作为复合材料的粘结物,对所建构的功能化复合物具有辅助性增强其功能的作用. 而聚多巴胺的其他理化性质在生物电化学传感领域同样有广阔的研究前景,有待人们进一步开发和研究.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参 考 文 献

[1] Ahn J H, Kim H S, Lee K J, et al. Heterogeneous three-dimensional electronics by use of printed semiconductor nanomaterials [J]. Science, 2007, 314(5806): 1754 - 1757.

[2] Alivisatos P. The Use of Nanocrystals in Biological Detection [J]. Nature Biotech, 2004, 22(1): 47 - 52.

[3] Gupta A K, Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications [J]. Biomaterials, 2005, 26(18): 3995 - 4021.

[4] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. Science, 2007, 318(5849): 426 - 430.

[5] Simon J D. Spectroscopic and dynamic studies of the epidermal chromophores trans-urocanic acid and eumelanin [J]. Acc Chem Res, 2000, 33(5): 307 - 313.

[6] Riesz J, Tadeusz A, Meredith P. Radiative relaxation in synthetic pheomelanin [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(28): 13985 - 13990.

[7] Forest S E, Simon J D. Wavelength-dependent photoacoustic calorimetry study of melanin [J]. Photochemistry and Photobiology, 1998, 68(3): 296 - 298.

[8] Cho J H, Shanmuganathan K, Ellison C J. Bioinspired catecholic copolymers for antifouling surface coatings [J]. ACS App Mater & Interfaces, 2013, 5(9), 3794 - 3802.

[9] Pau l M, Tadeusz S. The physical and chemical properties of eumelanin [J]. Pigment Cell Research, 2006, 19(6): 572 - 594.

[10] Ball V, Gracio J, Vila M, et al. Comparison of synthetic dopamine-eumelanin formed in the presence of oxygen and Cu^{2+} cations as oxidants [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2013, 29(41): 12754 - 12761.

[11] Ornes S. Mussels´sticky feet lead to applications [J]. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 2013, 110 (42): 16697 - 16699.

[12] Ooka A A, Garrell R L. Surface-enhanced Raman spectroscopy of DOPA-containing peptides related to adhesive protein of marine mussel, Mytilus edulis [J]. Biopolymers, 2000, 57(2): 92 - 102.

[13] Ye Q, Zhou F, Liu W. ChemInform abstract: bioinspired catecholic chemistry for surface modification [J]. Chem Soc Rev, 2011, 40 (7): 4244 - 4258.

[14] Rajh T, Chen L X, Lukas K, et al. Surface restructuring of nanoparticles: an efficient route for ligand metal oxide crosstalk [J]. J Phys Chem B, 2002, 106 (41): 10543 - 10552.

[15] Jiang J H, Zhu L P, Zhu L J, et l. Surface characteristics of a self-polymerized dopamine coating deposited on hydrophobic polymer films [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2011, 27(23): 14180 - 14187.

[16] Jiang J H, Zhu L P, Li X L, et al. Surface modification of PE porous membranes based on the strong adhesion of polydopamine and covalent immobilization of heparin [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 364(1 - 2): 194 - 202.

[17] Kang K, Choi I S, Nam Y. A biofunctionalization scheme for neural interfaces using polydopamine polymer [J]. Biomaterials, 2011, 32 (27): 6374 - 6380.

[18] Ku S H, Ryu J, Hong S K, et al. General functionalization route for cell adhesion on non-wetting surfaces [J]. Biomaterials, 2010, 31(9): 2535 - 2541.

[19] Liu Y L, Ai K L, Liu J H, et al. Dopamine-Melanin colloidal nanospheres: an efficient near-infrared photothermal therapeutic agent for in vivo cancer therapy [J]. Adv Mater, 2013, 25(9): 1353 - 1359.

[20] Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications [J]. Chem Rev, 2012, 112(11): 6027 - 6053.

[21] Besch W, Foest R, Schroder K, et al. Allylamine plasma polymer coatings of interior surfaces in small trench structures [J]. Plasma Processes & Polymers, 2008, 5(5): 105 - 112.

[22] Xi F, Zhao D, Wang X, et al. Non-enzymatic detection of hydrogen peroxide using a functionalized three-dimensional graphene electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2013, 26(1): 81 - 84.

[23] Fu Y, Li P, Wang T, et al. Novel polymeric bionanocomposites with catalytic Pt nanoparticles label immobilized for high performance amperometric immunoassay [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2010, 25(7): 1699 - 1704.

[24] Wang Y, Liu L, Li M, et al. Multifunctional carbon nanotubes for direct electrochemistry of glucose oxidase and glucose

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

bioassay [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2011, 30(1): 107 – 111.

[25] 张玉玮, 张云, 王桦, 等. 基于仿生聚多巴胺膜和纳米金的酶固定化平台的构建 [J]. 化学学报, 2009, 67(20): 2375 – 2380.

[26] Gao A, Wang Y, He X, et al. An electrochemical hydrogen peroxide biosensor based on polydopamine-entrapped G-quadruplex-hemin DNAzyme [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(10): 1471 – 1476.

[27] Zhang Y W, Zhang Y, Wang H, et al. Fabrication of a novel enzyme immobilization platform using bio-mimetic dopamine polymer films and nanogold particles [J]. Acta Chim Sinica, 2009, 67: 2375 – 2380.

[28] Zhang W, Tang Y, Liu J, et al. An electrochemical sensor for detecting triglyceride based on biomimetic polydopamine and gold nanocomposite [J]. J Mater Chem B, 2014, 2(48): 8490 – 8495.

[29] Tang J, Zhu X, Niu X H, et al. Anamperometric superoxide anion radicalbiosensor based on SOD/PtPd-PDARGO modified electrode [J]. Talanta, 2015, 137: 18 – 24.

[30] Li F, Feng Y, Yang L, et al. A selective novel non-enzyme glucose amperometric biosensor based on lectin-sugar binding on thionine modified electrode [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2011, 26(5): 2489 – 94.

[31] 苏碧泉, 张玉珍, 杜永令, 等. 纳米银/聚多巴胺修饰玻碳电极的制备及电化学行为 [J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(8): 1661 – 1664.

[32] 赵晓娟, 张其美, 陈海光, 等. 氯霉素在过氧化聚多巴胺修饰电极上的电化学行为及测定 [J]. 分析测试学报, 2016, 35(7): 849 – 853.

[33] Li J J, Wang Z, Li P, et al. A sensitive non-enzyme sensing platform for glucose based on boronic acid-diol binding [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2012, 161(1): 832 – 837.

[34] Palanisamy S, Thirumalraj B, Chen S M, et al. A facile electrochemical preparation of reduced graphene oxide@polydopamine composite: a novel electrochemical sensing platform for amperometric detection of chlorpromazine [J]. Sci Rep, 2016, 6: 33599.

[35] Liu Y Z, Han Y W, Chen R S, et al. In situ immobilization of copper nanoparticles on polydopamine coated graphene oxide for H_2O_2 determination [J]. Plos One, 2016, 11(7): e0157926.

[36] Lee J Y, Nguyen T L, Park J H, et al. Electrochemical detection of hydrazine using poly(dopamine) – modified electrodes [J]. Sensors, 2016, 16(5): 647.

[37] Yari A, Derki S. New MWCNT-Fe_3O_4@PDA-Ag nanocomposite as a novel sensing element of an electrochemical sensor for determination of Guanine and Adenine contents of DNA [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2016, 227: 456 – 466.

Physical and Chemical Properties of Polydopamine and Its Application in Electrochemical Biosensing

Liu Kangyu Lin Yuqing Huang Xiaonan

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract

Polydopamine, a sort of organic polymeric materials, has been drawn highly attention in chemistry, material science, environmental science which contains various excellent physical and chemical properties including optical absorption, adhesion and biocompatibility. These properties have been exploited and applied. In the recent years, polydopamine has been widely applied in electrochemical analysis to fabricate resultant composites and as the matrix of electrodes. This review reports several typical properties of polydopamine and its application in electrochemical analysis.

Key words: polydopamine, eumelanin, physical and chemical properties, electrochemical analysis.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net