

卟啉纳米组装与生物传感*

屠闻文 雷建平** 鞠焜先**

(南京大学化学化工学院 生命分析化学国家重点实验室 南京 210093)

摘 要 卟啉是一类重要的有机共轭分子,可以模拟许多酶的活性中心。一系列卟啉仿生酶已被合成,并用于模拟生物蛋白酶的催化活性,包括平面卟啉、栅栏卟啉、扩展环卟啉和三元环卟啉。在生物体内,许多金属蛋白酶经常自组装成纳米尺度的超分子结构来实现其基本的生物催化作用。卟啉可以通过共价或者非共价作用有序组装在纳米材料上,实现其模拟金属蛋白酶的功能。金属卟啉有良好的电子媒介体,对生命过程相关小分子的氧化还原具有较好的电催化活性。因此,金属卟啉纳米组装形成的纳米材料复合物可用于新型电化学生物传感器的构建。基于卟啉纳米材料复合物的光物理和光化学性质构建的新型光电化学生物传感平台已用于生物分子的检测。本文主要从卟啉仿生酶的合成、有序纳米组装和卟啉纳米复合物的生物传感进行评述,为构建新型电化学和光电化学传感器提供有用信息。

关键词 卟啉 纳米材料 组装 电化学 光电化学 生物传感

中图分类号: O657.1; TP212.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2011)10-2113-06

Nanoassembly and Biosensing of Porphyrins

Tu Wenwen Lei Jianping** Ju Huangxian**

(State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract Porphyrins are important classes of conjugated organic molecules, which could mimic the active site of many important enzymes. A series of porphyrin molecules, such as planar porphyrin, picket-fence porphyrin, macroporphyrin and triphyrin, have been synthesized to mimic the catalytic activity of biological protein. Many metalloprotein enzymes usually self-assemble in vivo to form nanosized supermolecular structure to realize their biocatalysis. The order nanoassembly of porphyrins on nanomaterials by covalent or noncovalent way can mimic metalloprotein enzymes and realize their functions. Metalloporphyrins have been well used as electron transfer mediators and exhibited good electrocatalytic activity toward the reduction or oxidation of many small molecules related to life process. Thus, the nanocomposites of metalloporphyrin-nanomaterials have been good candidates to construct novel electrochemical biosensors. Meanwhile, owing to the good photophysical and photochemical properties, the nanocomposites of metalloporphyrin-nanomaterials have also been employed to develop novel photoelectrochemical biosensing platforms for detection of biomolecules. In this review, the synthesis and nanoassembly of porphyrins, and biosensing application of the formed nanocomposite are highlighted to provide the reference information for the development of novel electrochemical and photoelectrochemical biosensors.

Key words porphyrin; nanomaterials; assembly; electrochemistry; photoelectrochemistry; biosensing

收稿: 2011 年 3 月, 收修改稿: 2011 年 4 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 20821063, 20875044, 21075060) 资助

** Corresponding author e-mail: hxju@nju.edu.cn; jpl@nju.edu.cn

Contents

- 1 Introduction
- 2 Synthesis of porphyrins
- 3 Ordered nanoassembly of porphyrins
- 4 Biosensing of porphyrin nanocomposites
 - 4.1 Electrochemical biosensors
 - 4.2 Photochemical biosensors
 - 4.3 Photoelectrochemical biosensors
- 5 Conclusions and outlook

1 引言

卟啉是一类具有 4 个吡咯分子 π - π 大共轭体系的化合物。卟啉环上的原子基本处于同一平面,形成一个拥有 11 个共轭双键的高度共轭体系,该共轭体系极易受吡咯环和次甲基取代基电子效应的影响。这一结构特征使卟啉既表现出刚性平面带来的分子识别能力,又表现出共轭体系导致的丰富的光电性能。卟啉环的另一结构特征是其空腔直径为 0.2—0.3 nm,这与第一过渡系金属原子和氮原子的共价半径之和恰好相匹配,因此卟啉极易与过渡金属离子形成稳定的金属配合物,即金属卟啉^[1]。与生命过程密切相关,含有金属卟啉化合物的生物蛋白酶广泛存在于自然界的生命体中,对生命活动起着重要作用^[2,3]。例如血红素、细胞色素 c 氧化酶、一氧化氮还原酶、辣根过氧化物酶、叶绿素、维生素 B₁₂ 等都是卟啉化合物。血红素是生命体中氧的主要载体,细胞色素 c 也是生物体必不可少的重要化合物,而叶绿素在植物及光合微生物的光合作用中发挥十分重要的作用。

但是,认识并利用生物蛋白酶在生物体中的生物功能和催化机理是一项非常复杂的生物工程,卟啉的仿生酶研究为解释生物蛋白酶的生物功能提供了一种非常有效而相对简单的方法。美国斯坦福大学 Collman^[4-6]、霍普金斯大学 Karlin^[7]、日本九州大学 Naruta^[8] 等运用栅栏卟啉立体模板在模拟生物蛋白酶的领域中进行了许多原创性的工作。但这些工作主要是在溶液中或者将卟啉简单无序地沉积在电极表面上研究仿生酶的催化活性。而在生物体内,很多卟啉类蛋白酶经常自组装成纳米大小的超分子结构来实现其基本的生物功能和催化作用。一个典型的例子是在光合作用中,细菌叶绿素的发色官能团自组装成一个直径约 4—5 nm、长达 100 nm 以上的纳米棒^[9]。因而,为了更好地模拟生物酶的

生物功能,有序地自组装仿生酶就变得非常必要。

纳米技术的发展为组装卟啉提供了一个全新而强有力的平台^[10]。纳米材料的高比表面积、高活性和具有尺寸效应、界面效应、量子效应等特性促进了卟啉在生命科学研究中的应用。目前,卟啉的纳米复合材料主要用于光电转换:例如日本大阪大学的 Fukuzumi 将卟啉和 C₆₀ 的共轭体自组装到 SnO₂ 半导体纳米粒子上,然后电沉积在氧化铟锡(ITO)电极上得到高效的光电转换材料,光能转换率达到约 1%^[11]。德国 Friedrich-Alexander 大学的 Guldi^[12,13] 和美国田纳西大学的 Baskaran^[14] 通过键合或非键合作用把水溶性卟啉衍生物自组装到碳纳米管材料上,提高了电荷分离的时间和光电化学装置的转换效率。纳米卟啉复合物在仿生催化和生物传感方面的报道还很少。董绍俊教授^[15] 曾运用静电吸附层层自组装技术将 AuCl₄⁻ 阴离子和带正电荷的平面钴卟啉自组装在 ITO 电极表面,通过电还原在 ITO 电极原位形成金纳米粒子和卟啉的复合体,此材料可以有效地催化氧气的还原。在细胞色素 c 氧化酶的有氧呼吸作用中,氧气的催化还原为自然界提供了巨大的能量^[16]。因而,研究仿生酶纳米材料对生物信号小分子氧化还原的催化,不仅有助于了解生物酶的催化过程,而且对仿生酶材料在实践中的应用具有非常重要的意义。本文评述了从卟啉仿生酶合成、有序纳米组装和卟啉纳米复合物的生物传感应用,并为制备响应速度快、灵敏度高、选择性好的仿生酶纳米传感器件提供了具有指导意义的信息。

2 卟啉仿生酶合成

卟啉的合成方法可分为两大类,一类是以吡咯和醛单体为原料进行的全合成,另一类是以天然产物,如血红素和叶绿素等为原料,对已有的卟啉分子官能团进行修饰的半合成。利用卟啉化合物为模板合成生物蛋白酶的分子模型分为三个阶段(图 1):日本金泽大学 Ikeda 教授运用第一代平面卟啉(planar porphyrin)实现了高价铁卟啉在较低的氧化电位下对一氧化氮的催化氧化,提出了相应的反应机理,并在此基础上建立了几种自组装的一氧化氮生物传感器^[17,18]。Collman 研究组^[6] 以第二代栅栏卟啉(picket-fence porphyrin)为模板合成了一氧化氮还原酶、血红蛋白酶、细胞色素 c 氧化酶三种生物蛋白酶的模型,并把卟啉无序地沉积在常规电极表面实现了在接近生物还原电位下对一氧化氮的催化还原,探讨了在溶液中对一氧化氮的催化过程,为生

物去硝化作用提供了一个重要的实验证据。近年来,南京大学沈珍课题组^[19,20]用扩展环卟啉(macroporphyrin)和三元环(triphyrin)卟啉来模拟生物蛋白酶的生命活性和催化功能,为卟啉仿生酶的合成提供了新模型和新思路。

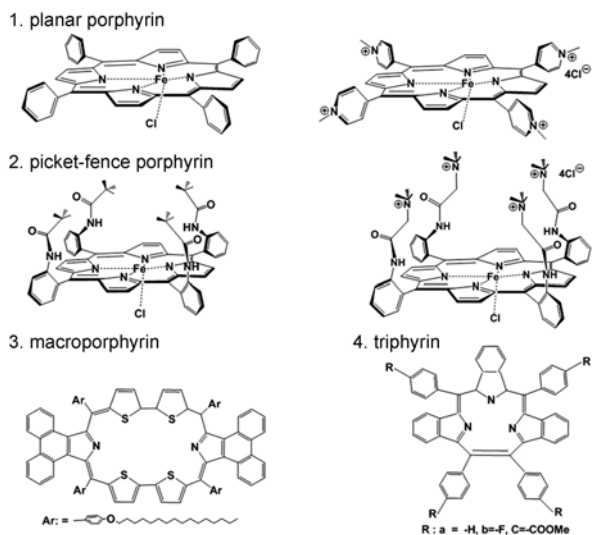


图 1 合成的卟啉结构

Fig. 1 Structures of synthetic porphyrins

3 卟啉有序纳米组装

纳米材料的高比表面积、特殊的光电性质和高效的催化活性等特性为纳米材料在仿生领域的发展和應用开辟了新的思路。最常用的纳米粒子包括金属纳米粒子,半导体纳米粒子和碳纳米材料^[21-32]。卟啉分子可以经过共价或非共价键合作用把卟啉有序地组装到纳米材料表面。例如,带有巯基官能团的卟啉可通过 Au—S 键自组装在金纳米粒子表面(图 2),形成金的纳米仿酶材料^[21,22]。对于半导体纳米粒子如 TiO₂,则通过与卟啉的羧酸基或者磺酸基作用形成齿状的羧酸酯或者磺酸酯共价连接卟啉^[23,24]。此外,SiO₂ 纳米粒子可先用氨基三甲氧基硅烷进行氨基化,再通过氨基与卟啉上羧基的作用将卟啉组装到粒子表面^[32]。

相对于前几种纳米材料,碳纳米材料依据其原子结构不同表现为金属或半导体特性,这种独特的电子特性使碳纳米材料作为电极修饰材料时能促进电子的传递,从而产生特有的电催化效应。卟啉在碳纳米材料的组装分为两种:共价键合和非共价键合^[33-38]。带氨基的卟啉可以很好地经酰胺化反应共价连接在羧酸化的碳纳米材料表面上^[35,37]。另外一种方法是用带有不同官能团的芘(pyrene)直接

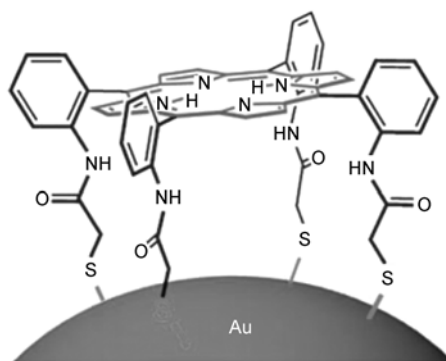


图 2 卟啉在金纳米粒子上组装^[21]

Fig. 2 Assembly of porphyrin on gold nanoparticles^[21]

通过 π - π 共轭吸附在碳纳米材料的表面。然后,卟啉环上的取代基与芘衍生物另一端的官能团反应把卟啉组装到碳纳米材料的表面上^[34]。这种方法不会破坏碳纳米材料的共轭结构,并能保留纳米材料结构的完整性。近年来,轴向配位也是卟啉纳米组装的一种新方法。碳纳米管通过共价修饰吡啶基(图 3)和 4-氨基吡啶或者非共价修饰咪唑基,然后与卟啉的中心金属离子轴向配位,从而把卟啉组装到碳纳米管上^[39-41]。

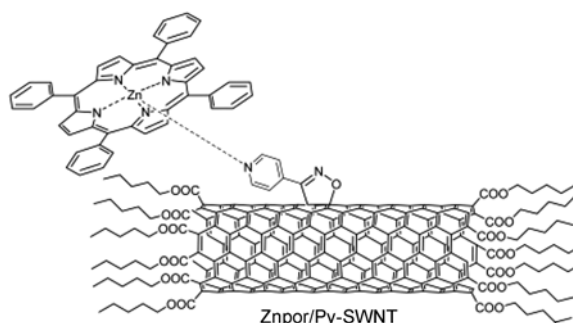


图 3 锌卟啉轴向配位组装在碳纳米管上^[39]

Fig. 3 Axial coordination assembly of zinc porphyrin on carbon nanotubes^[39]

4 卟啉-纳米材料复合物的生物传感

利用卟啉的有序纳米组装可以制备具有良好光电性质的各种卟啉-纳米材料复合物。这些材料为生物仿生催化和传感提供了很好的平台。目前,已用卟啉的纳米复合物构建了三大类生物传感器:电化学传感器、光化学传感器和光电化学传感器。

4.1 电化学传感器

4.1.1 卟啉-碳纳米管

基于多壁与单壁碳纳米管侧壁和衍生铁卟啉分子间的 π - π 非共价作用制备了能够在水溶液中稳定分散的多壁与单壁碳纳米管-衍生铁卟啉纳米复

合物^[42,43],用于溶解氧与 NO 的安培传感。最近,有报道将铁卟啉通过非共价作用组装在碳纳米管上,在较低的电位下(-0.08V)可实现对实际样品中的苏丹红 1 号的高灵敏检测,检测限低至 10nM^[44]。此外,在离子液体中将水不溶卟啉均匀地固定在单壁碳纳米管表面研制成的一种新型复合材料可用于构建高灵敏的三氯乙酸生物传感器^[45]。由于单壁碳纳米管、离子液体和卟啉的协同作用,显示特异的电催化活性。该传感器具有线性范围宽、响应快,重现性与稳定性好等特性,并成功地用于污水样品中三氯乙酸的测定。

与碳纳米管相比,氮掺杂的碳纳米管具有更多的表面活性位点和更好的生物相容性。将水不溶的栅栏卟啉通过铁和氮之间的轴向配位作用组装到氮掺杂碳纳米管上,由于氮掺杂碳纳米管的存在,铁卟啉在中性介质和低电位下(+0.44V)形成了正四价的铁卟啉。正四价的铁卟啉对亚硫酸根的电化学氧化有良好的催化作用^[46]。亚硫酸根是一种食品添加剂和防腐剂,广泛用于食物和饮料的储藏及保鲜中。然而过高浓度的亚硫酸根会引起人类的呼吸道、胃肠和皮肤疾病^[47-50]。因此该传感器可应用于食品中亚硫酸根含量的监测。

4.1.2 卟啉-石墨烯

栅栏铁卟啉(FeTMAPP)可通过 π - π 作用组装在还原型的石墨烯(RGO)上(图4)。由于带有正电荷的栅栏铁卟啉的引入,使 FeTMAPP 功能化的 RGO 能够在水溶液中很好地分散形成稳定的均一悬浊液。基于 FeTMAPP 和 RGO 的协同作用,FeTMAPP 功能化 RGO 形成的纳米复合物对亚氯酸根(ClO_2^-)的电化学还原有良好的催化作用,因而可实现在较低的应用电势下对 ClO_2^- 进行快速、高灵敏的检测^[51]。鞠焜先等^[52]利用电化学还原方法制备了导电能力好的石墨烯纳米带,并通过 π - π 非共价作用将卟啉结合在还原石墨烯纳米带表面上。该复合物对溶解氧还原有很好的电催化活性。用葡萄糖氧化酶作为模板,利用消耗氧气引起的催化电流降低作为指示信号,该生物传感器已成功地应用于人体血浆中葡萄糖的检测。

4.1.3 卟啉-碳纳米纤维

水溶性的铁卟啉通过 π - π 非共价作用组装在碳纳米纤维上可形成一种生物功能化的纳米复合物,由于碳纳米纤维良好的导电性和铁卟啉的生物电催化活性,用该纳米复合物构建的生物传感器在较低的电位下(-0.2V)可以对溶解氧进行高灵敏、

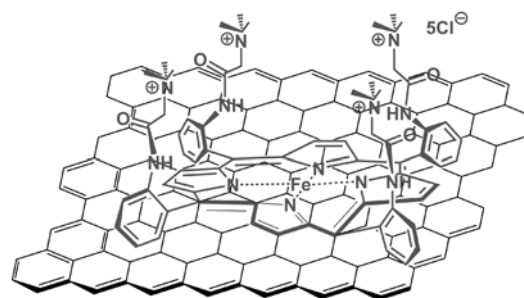


图4 栅栏卟啉在还原性石墨烯上的组装^[51]

Fig. 4 Assembly of picket-fence porphyrin on RGO^[51]

宽线性范围(6.5nM—6.4 μ M)的测定。该纳米复合物修饰的电极可以进一步自组装乙醇氧化酶用来构建乙醇生物传感器,该传感器具有快的响应和较高的灵敏度,检测限为 1.2 μ M^[53]。

4.1.4 卟啉-碳纳米角

碳纳米角是另一种组装卟啉的有效载体。例如,单壁碳纳米角、卟啉通过和二氧化钛纳米粒子形成齿状的羧酸酯可以用来制备新型三明治结构的纳米复合物(图5),该纳米复合物修饰到玻碳电极上可以得到水不溶性铁卟啉的直接电化学信号。并且在中性介质中,由于单壁碳纳米角、卟啉、二氧化钛纳米粒子的协同效应,对氯霉素(抗生素)具有良好的电催化活性。利用该纳米复合物构建了高灵敏、宽线性范围、低价、稳定、抗干扰的安培生物传感器。氯霉素电催化反应的活性中心(硝基)也被证实。这种三明治结构的纳米复合物既可以用于构建生物传感平台,也可以被广泛的用作制备高效太阳能电

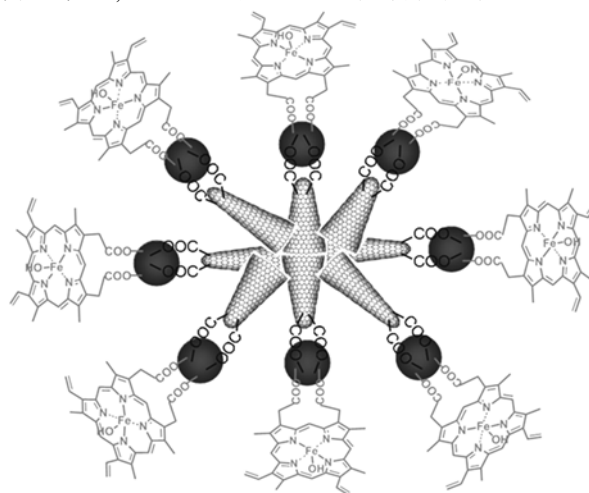


图5 三明治结构的单壁碳纳米角-二氧化钛纳米粒子-卟啉纳米复合物^[54]

Fig. 5 Sandwich nanocomposite of single-walled carbon nanohorns-TiO₂-porphyrin^[54]

池的材料^[54]。

4.2 光化学传感器

董绍俊等^[55]用湿化学方法合成了铁卟啉-石墨烯的纳米复合物。利用该纳米复合物对单链和双链 DNA 的不同亲和力,发展了一种简单、快速无标记地检测单核苷酸多态性的比色法。由于石墨烯平整结构加速了卟啉环与金属离子的配位作用,石高全等^[38]利用此性质发展了快速、高灵敏和高选择性的 Cd²⁺ 紫外光谱传感器,线性范围为 0.2—1 μM。

不含中心金属的卟啉可以共价连接到核壳结构的 Au@SiO₂ 纳米粒子上形成纳米复合物。该纳米复合物具有强烈的红色荧光,并对 Hg²⁺ 的荧光检测具有高的选择性和稳定性^[56]。通过卟啉环上吡啶基和 CdSe 量子点中的 Cd 原子配位作用,Frasco 等^[57]将卟啉组装到 CdSe 量子点上形成纳米复合物。基于 Zn²⁺ 可增强此纳米复合物荧光强度信号,构建了高灵敏和高选择性 Zn²⁺ 荧光传感器,检测限低至 0.5 μM。

4.3 光电化学传感器

光电化学传感是一种新型的检测生物分析技术,它以光作为激发源,电流作为检测信号^[58,59]。由于激发光源和检测信号的有效分离,光电化学传感具有高的灵敏度和低的背景信号,目前已经被广泛地用于蛋白质和生物小分子的测定。一些半导体纳米材料如 TiO₂, SnO₂, CdS 和 CdSe 已经被用于光电化学检测^[58-64]。如基于 SnO₂ 构建的光电化学传感器可以用于癌细胞中的三磷酸腺苷的测定^[58];金掺杂的 TiO₂ 纳米管可以用来构建免疫传感器来检测核蛋白^[60];利用 CdS 纳米粒子的特性可以用来监测酪氨酸酶的活性^[61]。

将卟啉组装到半导体纳米粒子上,可利用卟啉的敏化作用增强半导体纳米粒子的光电化学测量响应和灵敏度。例如,通过卟啉上磺酸基和二氧化钛纳米粒子表面形成的磺酸酯可制备卟啉-二氧化钛纳米粒子复合物(图 6)。该复合物在水溶液中能够很好的分散,在 ITO 电极表面形成均一的膜。用 380nm 波长的光激发后,卟啉-二氧化钛纳米粒子复合物能产生光生电子,光电流响应明显比只有二氧化钛纳米粒子修饰的 ITO 电极要大。该响应可通过生物分子的氧化过程进一步增强。用谷胱甘肽作为模型,鞠焜先等^[65]构建了一个低电位下灵敏的光电化学传感器。此传感器具有较好的稳定性,并成功用于古拉定注射液中谷胱甘肽的检测。该方法可以用来检测一系列的光激发后可以给电子到卟啉空穴中的生物分子,开辟了一条构建光电化学生物传感

器的新途径。

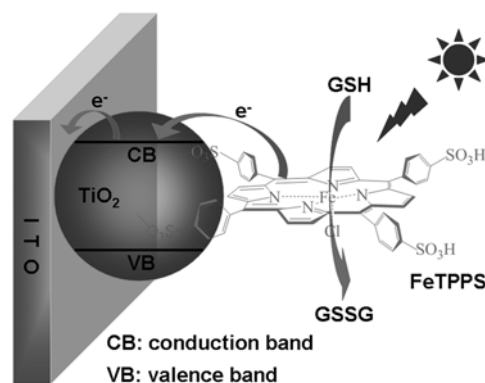


图 6 基于卟啉-二氧化钛纳米粒子复合物的光电化学传感^[65]

Fig. 6 Photoelectrochemical biosensing based on the nanocomposite of porphyrin-TiO₂ nanoparticles^[65]

5 总结与展望

卟啉仿生酶的有序纳米组装为阐明生物蛋白酶在生物体中的生命催化活性和电子转移提供了新方法和新技术,对于理解卟啉类酶的催化机制,认识其生命过程有重要的意义。但是,真正模拟生物体系,实现分子水平的电子转移,还需要科学家在微纳米尺度内对电子转移的机理做大量详细的研究。将来的工作有望在以下几方面取得突破:(1)合成新的卟啉仿生酶,特别是具有可见光吸收的卟啉;(2)寻找新的组装方法,包括点击反应,使卟啉组装更加稳定和有序;(3)构建不同形状的纳米材料,能适应不同微纳米尺度中的应用;(4)与现代生物分析技术相结合,发展高灵敏和高选择性的生物分析方法。

参考文献

- [1] 王荣民(Wang R M),朱永峰(Zhu R F),何玉凤(He Y F),李岩(Li Y),毛崇武(Mao C W),何乃普(He N P). 化学进展(Progress in Chemistry), 2010, 22(10): 1952—1963
- [2] 张建斌(Zhang J B),张鹏燕(Zhang P Y),陈国华(Chen G H),韩芳(Han F),魏雄辉(Wei X H). 化学进展(Progress in Chemistry), 2009, 21(4): 771—776
- [3] 赵玮(Zhao W),佟斌(Tong B),支俊格(Zhi J G),潘月秀(Pan Y X),申进波(Shen J B),董宇平(Dong Y P). 化学进展(Progress in Chemistry), 2009, 21(12): 2625—2634
- [4] Collman J P, Yan Y L, Lei J P, Dinolfo P H. Inorg. Chem., 2006, 45: 7581—7583
- [5] Collman J P, Yan Y L, Lei J P, Dinolfo P H. Org. Lett., 2006, 8: 923—926
- [6] Collman J P, Boulatov R C, Sunderland J, Fu L. Chem. Rev., 2004, 104: 561—588
- [7] Wasser I M, Huang H W, Moënné-Loccoz P, Karlin K D. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 3310—3320
- [8] Liu J G, Naruta Y, Tani F. Angew. Chem. Int. Ed., 2005,

- 44: 1836—1840
- [9] Balaban T S, Linke-Schaetzel M, Bhise A D, Vanthuynne N, Christian R, Anson C E, Buth G, Eichhöfer A, Foster K, Garab G, Gliemann H, Goddard R, Javorfi T, Powell A K, Rösner H, Schimmel T. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11: 2267—2275
- [10] Chen J, Hamon M A, Hu H, Chen Y S, Rao A M, Eklund P C, Haddon R C. *Science*, 1998, 282: 95—98
- [11] Imahori H, Fukuzumi S. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14: 525—536
- [12] Guldi D M, Rahman G M A, Zerbetto F, Prato M. *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38: 871—878
- [13] Sgobba V, Guldi D M. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38: 165—184
- [14] Baskaran D, Mays J W, Zhang X P, Bratcher M S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 6916—6917
- [15] Huang M H, Shen Y, Cheng W L, Shao Y, Sun X P, Liu B F, Dong S J. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 535: 15—22
- [16] Ferguson-Miller S, Babcock G T. *Chem. Rev.*, 1996, 96: 2889—2908
- [17] Lei J P, Ju H X, Ikeda O. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 2453—2460
- [18] Lei J P, Ju H X, Ikeda O. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 567: 331—338
- [19] Wu D, Descalzo A B, Weik F, Emmerling F, Shen Z, You X Z, Rurack K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47: 193—197
- [20] Xue Z L, Shen Z, Mack J, Kuzuhara D, Yamada H, Okujima T, Ono N, You X Z, Kobayashi N. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 16478—16479
- [21] Ohyama J, Hitomi Y, Higuchi Y, Shinagawa M, Mukai H, Kodera M, Teramura K, Shishido T, Tanaka T. *Chem. Commun.*, 2008, 6300—6302
- [22] Satake A, Fujita M, Kurimoto Y, Kobuke Y. *Chem. Commun.*, 2009, 1231—1233
- [23] Rochford J, Chu D, Hagfeldt A, Galoppini E. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 4655—4665
- [24] Kathiravan A, Kumar P S, Renganathan R, Anandan S. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2009, 333: 175—181
- [25] Said A J, Poize G, Martini C, Ferry D, Marine W, Giorgio S, Fages F, Hocq J, Bouclé J, Nelson J, Durrant J R, Ackermann J. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 11273—11278
- [26] Mozer A J, Wagner P, Officer D L, Wallace G G, Campbell W M, Miyashita M, Sunahara K, Mori S. *Chem. Commun.*, 2008, 4741—4743
- [27] Tanaka M, Hayashi S, Eu S, Umeyama T, Matano Y, Imahori H. *Chem. Commun.*, 2007, 2069—2071
- [28] Eu S, Hayashi S, Umeyama T, Oguro A, Kawasaki M, Kadota N, Matano Y, Imahori H. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 3528—3537
- [29] Hayashi S, Tanaka M, Hayashi H, Eu S, Umeyama T, Matano Y, Araki Y, Imahori H. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 15576—15585
- [30] Rochford J, Galoppini E. *Langmuir*, 2008, 24: 5366—5374
- [31] Yu J H, Chen J R, Wang X S, Zhang B W, Cao Y. *Chem. Commun.*, 2003, 1856—1857
- [32] Kang S, Yasuda M, Miyasaka H, Hayashi H, Kawasaki M, Umeyama T, Matano Y, Yoshida K, Isoda S, Imahori H. *ChemSusChem*, 2008, 1: 254—261
- [33] Murakami H, Nomura T, Nakashima N. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 378: 481—485
- [34] Guldi D M, Rahman G M A, Prato M, Jux N, Qin S H, Ford W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 2015—2018
- [35] Liu Z B, Tian J G, Guo Z, Ren D M, Du F, Zheng J Y, Chen Y S. *Adv. Mater.*, 2008, 20: 511—515
- [36] Hasobe T, Fukuzumi S, Kamat P V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 11884—11885
- [37] Xu Y F, Liu Z B, Zhang X L, Wang Y, Tian J G, Huang Y, Ma Y F, Zhang X Y, Chen Y S. *Adv. Mater.*, 2009, 21: 1275—1279
- [38] Xu Y X, Zhao L, Bai H, Hong W J, Li C, Shi G Q. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 13490—13497
- [39] Alvaro M, Atienzar P, Cruz P D L, Delgado J L, Troiani V, Garcia H, Langa F, Palkar A, Echevoyen L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 6626—6635
- [40] Yu J X, Mathew S, Flavel B S, Johnston M R, Shapter J G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 8788—8796
- [41] Chitta R, Sandanayaka A S D, Schumacher A L, D'Souza L, Araki Y, Ito O, D'Souza F. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 6947—6955
- [42] Liu Y, Yan Y L, Lei J P, Wu F, Ju H X. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9: 2564—2570
- [43] Tu W W, Lei J P, Ju H X. *Electrochem. Commun.*, 2008, 10: 766—769
- [44] Wu Y H. *Food Chem.*, 2010, 121: 580—584
- [45] Tu W W, Lei J P, Ju H X. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15: 779—784
- [46] Tu W W, Lei J P, Jian G Q, Hu Z, Ju H X. *Chem. Eur. J.*, 2010, 16: 4120—4126
- [47] Walker R. *Food Add. Contam.*, 1985, 2: 5—24
- [48] Situmorang M, Hibbert D B, Gooding J J, Barnett D. *Analyst*, 1999, 124: 1775—1779
- [49] Vally H, Carr A, El-Saleh J, Thompson P. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 1999, 103: 41—46
- [50] Vally H, Thompson P. *Thorax*, 2001, 56: 763—769
- [51] Tu W W, Lei J P, Zhang S Y, Ju H X. *Chem. Eur. J.*, 2010, 16: 10771—10777
- [52] Zhang S Y, Tang S, Lei J P, Dong H F, Ju H X. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, 656: 285—288
- [53] Wu L N, Lei J P, Zhang X J. *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 24: 644—649
- [54] Tu W W, Lei J P, Ding L, Ju H X. *Chem. Commun.*, 2009, 4227—4229
- [55] Guo Y J, Deng L, Li J, Guo S J, Wang E K, Dong S J. *ACS Nano*, 2011, 5: 1282—1290
- [56] Cho Y, Lee S S, Jung J H. *Analyst*, 2010, 135: 1551—1555
- [57] Frasco M F, Vamvakaki V, Chaniotakis N. *J. Nanopart. Res.*, 2010, 12: 1449—1458
- [58] Zhang X R, Zhao Y Q, Li S G, Zhang S S. *Chem. Commun.*, 2010, 9173—9175
- [59] Wang G L, Yu P P, Xu J J, Chen H Y. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 11142—11148
- [60] An Y R, Tang L L, Jiang X L, Chen H, Yang M C, Jin L T, Zhang S P, Wang C G, Zhang W. *Chem. Eur. J.*, 2010, 16: 14439—14446
- [61] Yildiz H B, Freeman R, Gill R, Willner I. *Anal. Chem.*, 2008, 80: 2811—2816
- [62] Kang Q, Yang L X, Chen Y F, Luo S L, Wen L F, Cai Q Y, Yao S Z. *Anal. Chem.*, 2010, 82: 9749—9754
- [63] Golub E, Pelosoff G, Freeman R, Zhang H, Willner I. *Anal. Chem.* 2009, 81: 9291—9298
- [64] Chen D, Zhang H, Li X, Li J H. *Anal. Chem.*, 2010, 82: 2253—2261
- [65] Tu W W, Dong Y T, Lei J P, Ju H X. *Anal. Chem.*, 2010, 82: 8711—8716