doi: 10.7503/cjcu20170246

## 基于氧化石墨烯和 DNA 量子点组装体的 DNA 二元逻辑检测及循环可逆设计

沈晓琴,李 智,王刚林,王 莉,孙权洪,罗序成,马 楠 (苏州大学材料与化学化工学部,苏州 215123)

**摘要** 制备了水溶性的氧化石墨烯(GO)和以 DNA 为模板的 CdTe 量子点(P1),通过 GO 与 P1 的 π-π 堆积 作用组装构建了纳米生物传感器,将其用于双目标 DNA 分子的逻辑检测,实现了较高的选择性;通过改进 DNA 序列,实现了该传感器对双目标分子的可逆循环检测及重复利用.利用原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜、电泳和荧光光谱等方法对传感器的构建和检测过程进行了表征.该 P1-GO 纳米生物传感器在核 酸检测等领域具有较大的应用前景.

关键词 氧化石墨烯; DNA; 荧光量子点探针; 双分子识别; 循环检测

#### 中图分类号 0657 文献标志码 A

DNA 是一类生物大分子,与人类的生命活动息息相关,DNA 结构及其应用得到了研究者的广泛研究<sup>[1,2]</sup>.DNA 独特的双螺旋结构赋予单链 DNA 高特异性的识别检测其互补 DNA 序列的能力.它可通过 互补配对形成具有不同功能的双螺旋结构,可用于分子检测<sup>[3]</sup>及分子运算<sup>[4,5]</sup>等领域.DNA 可以用于 构建逻辑电路,DNA 逻辑门是生物逻辑门的一种,是基于分子水平的布尔型逻辑门,可用于单元分 子<sup>[4,6]</sup>及多元 DNA 分子<sup>[5]</sup>的检测,同时推动了生物逻辑门在分子运算领域的发展<sup>[6~8]</sup>.

量子点(QDs)具有优越的光学性质,包括高量子产率、宽吸收波长、窄半峰宽、可调控的发射波长 及较强的抗光漂白性能<sup>[9-12]</sup>,被广泛应用于生物传感、生物检测及生物成像领域<sup>[13-17]</sup>.目前,以 DNA 为模板通过水相一步法<sup>[1,3]</sup>制备生物功能化水溶性量子点的技术已逐渐成熟,为制备基于量子点的生 物传感探针创造了有利条件.

氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的氧化产物<sup>[18,19]</sup>,含有较多含氧官能团,水溶性好.大π体系使其极易吸附含苯环或类苯环结构的物质,如芳香类化合物、核酸及染料分子;它也是良好的电子和能量受体,可以猝灭发光物的荧光.文献[20~22]报道了GO的荧光猝灭性能,它能在短时间内高效地猝灭荧光基团,有效降低荧光背景,提高检测信噪比,是良好的荧光猝灭剂.目前,已有较多关于GO和荧光分子基于荧光共振能量转移(FRET)原理制备生物纳米探针的研究报道<sup>[23-29]</sup>.随着生物功能化的QDs制备技术的成熟,GO与QDs组装成生物传感器成为可能.迄今,关于QDs与GO组装生物传感器的研究尚不多见<sup>[30-32]</sup>,这些传感器仅用于单个目标分子的简单检测,但不能进行二元同步检测,也不能达到循环检测的目的.

本文建立了一种可用于双目标 DNA 分子的可逆循环逻辑检测方法. 以 DNA 为模板的 CdTe 量子点 (P1)与 GO 以非共价键的 π-π 堆积作用组装, 基于 FRET 原理及 GO 对单双链 DNA 吸附力的区别, 可同时识别检测 2 种目标分子. 在此基础上, 改进了 DNA 序列, 实现了探针的可循环利用, 并通过理论 计算及 AFM 表征对反应原理进行了验证. 这是一种用单荧光量子点对双目标 DNA 分子进行逻辑检测的方法, 并实现了传感器的循环利用.

收稿日期: 2017-04-19. 网络出版日期: 2017-11-07.

基金项目:国家自然科学基金(批准号:21175147,91313302,21475093)、国家"八六三"计划项目(批准号:2014AA020518)和青年千人计划项目资助.

联系人简介:马 楠,男,博士,教授,博士生导师,主要从事纳米生物学方面的研究. E-mail: nan.ma@ suda.edu.cn

#### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

氯化镉(CdCl<sub>2</sub>, 纯度 99.99%)、谷胱甘肽(GSH, 纯度 98%)、碲粉(Te, 纯度 99.997%)和硼氢化 钠(NaBH<sub>4</sub>, 纯度 98%)均购自 Sigma-Aldrich 公司; 高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)、五氧化二磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、过二硫酸 钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、氯化钠(NaCl)和六水合氯化镁 (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)购自国药集团有限公司;浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,江苏强盛功能化学股份有限公司);石墨粉 [Graphite, 99%,百灵威(北京)科技有限公司]. 实验所用超纯水来自 Milli-Q Direct8 超纯水系统(美国 Millipore 公司). 未标明的试剂均为分析纯. 寡聚核苷酸链购自 Takara 公司,硫代 DNA 链通过 PAGE 凝 胶纯化,其余链采用 OPC 方式纯化(序列见表 1).

Name	DNA sequence(5'-3')
Probe DNA(P1)	AGTCAGTGTGGAATATCTAAAAAGG*G*G*G*G*G*G*G*G*-
	AAAAAGTGTACCTAGACTACTGC
Complementary DNA1(cT1-18)	AGATATTCCACACTGACT
Complementary DNA2(cT2-18)	GCAGTAGTCTAGGTACAC
Modified complementary DNA1(cT1-26)	TCGCTCACAGATATTCCACACTGACT
Modified complementary DNA2(cT2-26)	GCAGTAGTCTAGGTACACTGAGCAGG
Anti-fuel DNA1(T1')	AGTCAGTGTGGAATATCTGTGAGCGA
Anti-fuel DNA2(T2')	CCTGCTCAGTGTACCTAGACTACTGC
Non-complementary DNA1(T)	CAGACAAACTCCAACGA
Non-complementary DNA2(M)	CAGACAAATTCCAACGA
Non-complementary DNA3(20A)	ΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑΑ
Non-complementary DNA4(20T)	TPPPPPPPPPPPPPPPP

Table1 DNA sequences

\* Indicates phosphorothioate linkage; buffer: 20 mmol/L tris-HCl buffer containing 50 mmol/L Na<sup>+</sup> and 2.5 mmol/L Mg<sup>2+</sup>; pH = 7.4. cT and T' represent adding the two complementary chains and the two anti-fuel chains into the solution at the same time, respectively.

Agilent 8453 型紫外-可见分光光度计和 Agilent 1260 Infinity 凝胶色谱仪(美国 Agilent 公司); AvaSpec-ULS2048-USB2 型荧光光谱仪(荷兰 Avates 公司); Tecnai G2 F20 S-Twin 透射电子显微镜(美 国 FEI 公司); Multimode 8.0 型原子力显微镜(美国 Bruker 公司).

#### 1.2 实验过程

1.2.1 GO 的合成 参照文献[18] 方法,经预氧化和氧化反应两步得到 GO,离心(6500 r/min, 5 min)
洗涤至中性后,超声(300 W)剥离 3 h,所得溶液以 3000 r/min 转速离心 10 min,取上层液体重复3 次,用透析袋(截留分子量 8000)透析 7 d,即得 GO 水溶液,测定浓度,待用.

1.2.2 以 DNA 为模板的 DNA 量子点(P1)的合成 以 GSH 和硫代磷酸 DNA 链为共同配体,参照文献[3]方法合成 DNA 量子点,用截留分子量为 3×10<sup>4</sup> 的超滤管超滤(12500 r/min, 3 min),上层固体重新分散于水中,测定浓度<sup>[33]</sup>,待用.

1.2.3 GO 对 DNA-QDs(P1)与 QDs 的荧光猝灭实验 将 P1(100 nmol/L)溶液分散在 20 mmol/L Tris-HCl 缓冲液(pH=7.4, 含 50 mmol/L Na<sup>+</sup>和 2.5 mmol/L Mg<sup>2+</sup>)中,并加入 GO 水溶液(30 μg/mL), 于 37 ℃水浴 5 min, 总体积为 150 μL, 测定溶液的荧光强度.

1.2.4 P1 探针与 GO 的组装及检测 将 P1(100 nmol/L)溶液分散在 20 mmol/L Tris-HCl 缓冲液(pH= 7.4, 含 50 mmol/L Na<sup>+</sup>和 2.5 mmol/L Mg<sup>2+</sup>)中,并加入 GO 水溶液(30 μg/mL),于 37 ℃水浴 10 min. 将互补 DNA(cT1-18, cT2-18)或非互补单链 DNA(T, M, 20A, 20T)(1 μmol/L)加入 P1-GO 溶液中, 总体积为 150 μL, 冷却至室温后测定荧光强度.

检测限的确定: 先向 P1(100 nmol/L)溶液中加入 2 μmol/L 的一侧互补 DNA 链, 30 min 后再加入 30 μg/mL 的 GO, 于 37 ℃水浴 10 min, 加入不同浓度的另一侧互补链, 测定溶液的荧光强度.

1.2.5 循环检测实验 将 P1 溶液(100 nmol/L)分散在缓冲液中,并加入 GO 水溶液(30 μg/mL),于 37 ℃水浴 10 min. 加入互补 DNA(cT1-26,cT2-26),于 37 ℃水浴 1 h 后,加入反燃料链 T1',T2',总体

积为 150 μL, 于 37 ℃水浴 1 h, 自然冷却至室温. 重复相同步骤 3 次, 检测荧光强度的变化. 1.2.6 AFM 表征样品的制备 各步样品经离心(8000 r/min, 5 min)后, 下层固体用水离心洗涤 3 次, 用超纯水重新分散, 超声 5 min, 取 20 μL 滴在用胶带撕除上层的云母片上, 自然风干.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 GO 与 P1 的表征

GO 的吸收光谱分别在 230 和 300 nm 波长处出现吸收峰[见图 1(A)],分别归属为 C = C 的 $\pi$ - $\pi$ \* 跃迁和 C—O 的 *n*- $\pi$ \* 跃迁. P1 的特征吸收和荧光发射波长分别为 565 和 623 nm [见图 1(B)].



Fig.1 Absorbance spectrum of GO(A) and absorption and fluorescence emission spectra of P1(B)  $\lambda_{em} = 405 \text{ nm.}$ 

由图 2(A)可见,所制备的 GO 为片状结构,高度约为1.1 nm,从 TEM 照片也可看出 GO 为很薄的 片状[图 2(C),箭头处为 GO 的边缘],说明该 GO 是单层结构. P1 的 AFM 照片[图 2(B)]显示其高度 约为 3.5 nm,根据 TEM 算得其大小约为 3.4 nm[图 2(D)].





Inserts of (A) and (B) show the height of line in AFM images; insert of (D) shows the HRTEM image.

图 3(A)为 6.8%非变性聚丙烯酰胺凝胶电泳(PAGE)图. 在凝胶成像仪中直接观测量子点条带分布情况(激发光波长 302 nm),图 3(A)显示每个样品有 2 个条带,迁移速率较慢(靠近负极)的条带为 DNA-QDs(P1),该条带加入一侧互补链和两侧互补链时,条带位置依次向负极移动,且加入 2 条互补链后移动距离比加入任一条互补链大,而未连接上 DNA 的 QDs 位置不变,说明 P1 能很好地与互补链杂交形成双链,这为实验的进行提供了基础. 对应的凝胶排阻色谱图如图 3(B)所示,可见 P1 与 1 条

和2条互补链分别互补时,其保留时间减小,这一结果与 PAGE 电泳结果相符.



(A) Lane 1: P1, lane 2: P1+cT1, lane 3: P1+cT2, lane 4: P1+cT1+cT2.

#### 2.2 P1-GO 复合探针的组装及特异性

No.12

P1 表面连接的 DNA 分子含有类苯环结构,容易与 GO 以 π-π 堆积的方式相互作用,从而使 QDs 接近 GO 表面,组装形成给体-供体对,发生 FRET 效应.利用 GO 对单链 DNA 与双链 DNA 吸附差异所 引起的 GO 与 QD 间 FRET 的变化及 DNA 双链间的高特异性的双螺旋结构,可以设计出对双 DNA 分子 具有高特异性识别能力的荧光探针,以用于 DNA 的逻辑检测.

为了探究 GO 分别对 QDs 和 DNA-QDs 荧光猝灭的影响,将相同浓度的 GO 分别加入到 QDs 和 P1 溶液中,相同时间内的荧光猝灭情况如图 4 所示.可见,P1 的荧光降低较大,而 QDs 的荧光降低较少,通过计算得出 GO 对两者的猝灭效率 Q 分别为 32.04%和 92.39% [Q=(I<sub>0</sub>-I)/I<sub>0</sub>,I<sub>0</sub>为未加入 GO 时的荧光强度],两者间的差别较明显,说明量子点上 DNA 单链的存在促进了 GO 对量子点的猝灭作用,可认为单链 DNA 与 GO 间存在一定的作用力,使 QDs 更容易接近 GO 而导致荧光被猝灭.而未连接 DNA 的量子点有部分荧光被猝灭的原因可能与溶液的荧光内滤效应及 QDs 的非特异性吸附有关.



Fig.4 Quenching efficiency of GO for P1(A) and QDs(B)

GO 对荧光物质的猝灭效率与其浓度有关<sup>[34]</sup>. 绘制了 P1 荧光强度随 GO 浓度变化的曲线图,如图 5(A)所示,在 P1 浓度(100 nmol/L)一定时,GO 的浓度越大,猝灭效率越明显,20 μg/mL 的 GO 对 P1 的猝灭效率达到 95%,30 μg/mL 的 GO 猝灭效率达到 98%. 为了确保 P1 荧光被完全猝灭,选择浓度为 30 μg/mL 的 GO 进行实验.

将 P1 与 GO 溶液在缓冲液中混合,于 37 ℃水浴下组装得到 P1-GO 的探针,用于双 DNA 分子的检测,构建了基于二元输入"OR"逻辑门的传感器.图 5(B)示出了 P1-GO 与双 DNA 作用后荧光的恢复情况,当加入一侧的互补 DNA 时,与 P1 一端的单链形成双螺旋结构,碱基被隐藏在双螺旋内,除了末端碱基对处,其它碱基不能与 GO 形成 π-π 堆积作用,从而脱离 GO 表面,导致 P1 量子点与 GO 间的距离增大,FRET 效率降低,荧光部分恢复;当加入两侧互补 DNA 时,两侧均形成双链,从 GO 表面完全脱离,其荧光进一步恢复.该结构的逻辑检测输出结果如图 5(C)所示,以荧光信号为输出,2条互补 DNA 链为输入,定义加入 cT1, cT2 为输入"1",不加时为输入"0";输出高荧光为"1",弱荧光为



Fig.5 Fluorescent intensity of P1 at different concentrations of GO(A), fluorescent intensity of P1-GO complex with complementary DNA(cT1-18, cT2-18)(B) and fluorescence response of the "OR" logic gate(C)  $\lambda_{rm} = 405$  nm.

"0"[图 5(C)中划线处为分界]. 当不加目标 DNA 时逻辑门输出信号"0",当加入 1 条或 2 条目标链时输出信号"1",根据输出信号的对应关系实现两侧目标 DNA 分子的逻辑检测.图 6 示出了目标 DNA 在 0~2000 nmol/L 范围内的荧光光谱,插图分别是对应的浓度校准曲线,可见,在 60~2000 nmol/L 范围内,荧光与浓度呈线性关系,单独加入 1 条链时 cT1 和 cT2 的检出限分别为 39.2 和 43.2 nmol/L.





Inserts: corresponding concentration calibration curve for target DNA detection with the excitation wavelength of 405 nm. Concentrations of complementary DNA is 0, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 300, 500, 800, 1000, 1500, 2000 nmol/L, respectively.

为了验证 cT1 与 cT2 之间的相互影响,即加入一侧互补链达饱和时,对另一侧互补链进行检测. 固定加入的 cT2 浓度为 2 μmol/L,加入不同浓度的 cT1 后,其荧光强度变化在 60~1000 nmol/L 范围内 呈良好的线性关系[图 7(A)],其检出限为 44.9 nmol/L;采用相同方法测得的 cT2 的检出限为 55.8 nmol/L,其荧光变化在 60~1000 nmol/L 内呈线性关系[图 7(B)],说明该传感器在一侧单链达饱和 时,仍然能对另一条单链有较好的响应.



Fig.7 Concentration calibration curve for target DNA detection with the excitation wavelength of 405 nm when the other target reaches saturation

(A) cT1; (B) cT2. Concentration of the saturated DNA is 2  $\mu$ mol/L; concentrations of complementary DNA is 60, 80, 100, 250, 500, 750, 1000 nmol/L, respectively.

为了检验 P1-GO 传感器对目标 DNA 分子的选择性,将其分别加入目标 DNA 链 cT1-18 和 cT2-18 以及非互补链 T, M, 20A 和 20T(序列见表 1),所得荧光强度如图 8 所示.结果显示,加入 2 条完全互补的目标 DNA 链时,P1 荧光强度最强,记为100%,加入任一条互补链时,P1 荧光约为 50%,而加入非互补 DNA 链时,荧光在 12%以内,它们之间差异较明显,说明该探针对目标互补 DNA 有较高的特异性.



#### 2.3 循环可逆结构设计及可行性分析

上述方法能较好地识别和检测双目标 DNA 分子,在此基础上,为了实现该设计的可逆循环,使 P1-GO 在检测中可再生,对互补 DNA 链进行了改进,即在 2 条互补链的一端分别引入"Toehold"<sup>[11,13]</sup> 链构成新链 cT1-26 及 cT2-26,同样引入 2 条单链 T1'和 T2',分别与 cT1-26 和 cT2-26 完全互补,其作 用示意图如图 9 所示.T1'和 T2'加入体系后通过"Toehold"作用发生 DNA 链取代反应,T1'与 cT1-26 形 成双链,使 cT1-26 与 P1 间的双链解旋,P1 恢复成单链,重新吸附到 GO 表面;当同时加入 T1'和 T2' 时,P1 再次吸附到 GO 表面,探针回到初始状态,循环地加入相应的 DNA 链可以实现"ON-OFF"状态 的可逆转换,3 次循环的荧光变化结果如图 10 所示,可见该设计方案能够实现 P1-GO 荧光探针的可逆 循环利用.



Fig.9 Schematic illustration of the cyclic P1-GO biosensor

整个检测识别与可逆循环的设计均是基于 GO-QDs 能量对之间的 FRET 效应, FRET 是一种依赖距离的荧光猝灭现象<sup>[34]</sup>,因此推测该过程中每步产物 GO 表面的量子点高度不同.

为了验证这一推测,计算了一侧形成双链后 P1 与 GO 表面距离的变化范围,建立了简单的模型,如图 11 所示.图 11 中标出了 2 种极限状态(A,C)及中间状态(B),可以看出 P1 的最低高度为 3.5 nm



probe

g.11 Theoretical variation range of the P1 on GO when hybridized with one complementary DNA

(状态 A);当形成双链后,一侧离开 GO 表面(状态 B),高度增加;在其最高状态(状态 C)下,按 DNA 链的碱基数(两碱基对之间的距离为 0.34 nm)及量子点的尺寸计算,高度为 15.74 nm,可见此状态下 GO 表面的 P1 高度变化范围为 3.5~15.74 nm,但实际最大高度要小于 15.74 nm.这在理论上为该设 计方案的发生机理提供了依据.

为了直观地观察每一步组装体的改变,采用 AFM 测定了一次"ON-OFF"转换过程中每一步的产物的高度,图 12(A)~(G)分别对应图 9 中的结构(1)~(7).图 12(A)是初始"OFF"状态,此时 GO 表面



Fig.12 AFM plots of each step products shown in Fig.9(A—G) and the relative height of every plot(A'—G') (A, A') P1-GO; (B, B') P1-GO-cT; (C, C') P1-GO-cT-T'; (D, D') P1-GO-cT1; (E, E') P1-GO-cT2; (F, F') P1-GO-cT-T1'; (G, G') P1-GO-cT-T2'.

2183

有颗粒物存在,高度约 3.55 nm[图 12(A')],这与 P1 自身的高度相近,可认为 P1 吸附在 GO 表面, 且与 GO 间的距离很小;图 12(B)是"ON"状态,即加入 cT1-26 和 cT2-26 后荧光恢复最强,AFM 照片 显示 GO 表面颗粒状物体消失,说明此状态下 P1 完全脱离了 GO 表面;图 12(C)表示"OFF"状态,即 加入 T1'和 T2'后荧光再次猝灭,AFM 图上存在颗粒物,高度约为 3.52 nm[图 12(C')],说明 P1 重新 吸附到 GO 表面,这与预想的结果相同.实验中还表征了一侧双链一侧单链状态下 P1-GO 结构的 AFM 图[图 12 中(D)~(G)],可见每个样品 GO 表面都附着有圆形颗粒物,其高度均约为 7 nm[图 12(D') ~(G')],高于 P1 自身的高度,说明加入一条互补链,P1 与 GO 间的距离增大.测量所得实际高度在 理论计算的变化范围之内,这为本设计机理的可能性提供了依据.

#### 3 结 论

制备了基于 GO 和 DNA 量子点的双分子逻辑检测的生物传感器,利用 GO 高荧光猝灭效率及 DNA 特定的双螺旋结构,构建了基于二元布尔型逻辑门检测的传感器,高选择性地识别检测了双目标 DNA 分子.改进的 DNA 序列将该传感器结构进一步优化,使其可用于可逆再生循环检测,并通过荧光测试 及 AFM 表征验证了该设计方案的可行性.该方案是 GO 与 QDs 组装生物传感器的进一步发展,有望用于细胞及临床病样检测,在二元致病基因的识别检测领域具有潜在的应用前景.

#### 参考文献

- [1] Ma N., Sargent E. H., Kelley S. O., J. Mater. Chem., 2008, 18(9), 954-964
- [2] Berti L., Burley G. A., Nature Nanotech., 2008, 3(2), 81-87
- [3] Zhang C. H., Tang Y., Sheng Y. Y., Sheng Y. Y., Wang H., Wu Z., Jiang J. H., Chem. Commun., 2016, 52(93), 13584–13587
- [4] Peng P., Shi L., Wang H., Li T., Nucleic Acids Research, 2017, 45(2), 541-546
- [5] Li T., Lohmann F., Famulok M., Nat. Commun., 2014, 5, 4540-4547
- [6] Mei Q. S., Jiang C. L., Guan G. J., Zhang K., Liu B. H., Liu R. Y., Zhang Z. P., Chem. Commun., 2012, 48(60), 7468-7470
- [7] Zhou C. Y., Liu D. L., Wu C. T., Dong S. J., Wang E. K., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8(44), 30287-30293
- [8] Tam D. Y., Dai Z. W., Chan M. S., Liu L. S., Cheung M. C., Bolze F., Tin C., Lo P. K., Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55(1), 164-168
- [9] Li Z., Zhu X., Dong C. Q., Huang X. Y., Chen H. J., Ren J. C., Chem. J. Chinese Universities, **2010**, *31*(10), 1905—1915(李众, 祝欣, 董朝青, 黄香宜, 陈虹锦, 任吉存. 高等学校化学学报, **2010**, *31*(10), 1905—1915)
- [10] Medintz I. L., Uyeda H. T., Goldman E. R., Mattoussi H., Nature Mater., 2005, 4(6), 435-446
- [11] Shen P. F., Xia Y. S., Anal. Chem., 2014, 86(11), 5323-5329
- [12] Gopalakrishnan G., Danelon C., Izewska P., Prummer M., Bolinger P. Y., Geissbühler I., Demurtas D., Dubochet J., Vogel H., Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45(33), 5478-5483
- [13] Lu L. L., Yang G., Xia Y. S., Anal. Chem., 2014, 86(13), 6188-6191
- [14] He X. W., Li Z., Chen M. Z., Ma N., Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 126(52), 14675-14678
- [15] Wu D., Song G. F., Li Z., Zhang T., Wei W., Chen M. Z., He X. W., Ma N., Chem. Sci., 2015, 6(7), 3839-3844
- [16] Li Z., He X. W., Luo X.C., Wang L., Ma N., Anal. Chem., 2016, 88(19), 9355-9358
- [17] Cheng F., Liu Z., Hu Y. Z., Wu S. M., Yan Z. Y., Chem. J. Chinese Universities, **2012**, 33(3), 475-480(程芳, 刘贞, 胡育筑, 吴盛美, 严拯宇. 高等学校化学学报, **2012**, 33(3), 475-480)
- [18] Humers W. S., Offeman R. E., J. Am. Chem. Soc., 1958, 80(6), 1339
- [19] Chen J., Yao B., Li C., Shi G. Q., Carbon, 2013, 64, 225-229
- [20] Gao Y., Li Y., Su X. G., Anal. Chem., 2013, 41(2), 174-180(高原, 李艳, 苏星光. 分析化学, 2013, 41(2), 174-180)
- [21] Swathi R. S., Sebastian K. L., J. Chem. Phys., 2008, 129(5), 054703
- [22] Paek K., Yang H., Lee J., Paek K., Park J., Kim B. J., ACS Nano, 2014, 8(3), 2848-2856
- [23] Chang H. X., Tang L. H., Wang Y., Jiang J. H., Li J. H., Anal. Chem., 2010, 82(6), 2341-2346
- [24] Jang H., Kim Y. K., Kwon H. M., Yeo W. S., Kim D. E., Min D. H., Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 122(33), 5839-5843
- [25] Lu C. H., Yang H. H., Zhu C. L., Chen X., Chen G. N., Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 121(26), 4879-4881
- [26] He S. J., Song B., Li D., Zhu C. F., Qi W. P., Wen Y. Q., Wang L. H., Song S. P., Fan C. H., Fan C., Adv. Funct. Mater., 2010, 20(3), 453-459
- [27] Zhang M., Yin B. C., Tan W. H., Ye B. C., Biosens. Bioelectron., 2011, 26(7), 3260-3265

- [28] Li J., Huang Y., Wang D. F., Song B., Li Z. H., Song S. P., Wang L. H., Jiang B. W., Zhao X. C., Yan J., Liu R., He D. N., Fan C. H., Chem. Commun., 2013, 49(30), 3125—3127
- [29] Ji L. J., Qian Y. D., Wu P., Zhang H., Cai C. X., Anal. Chim. Acta, 2015, 869, 74-80
- [30] Zhang C. L., Xu J., Zhang S. M., Ji X. H., He Z. K., Chemistry-A European Journal, 2012, 18(27), 8296-8300
- [31] Dong H. F., Gao W. C., Yan F., Ji H. X., Ju, H. X., Anal. Chem., 2010, 82(13), 5511-5517
- [32] Liao Y. H., Zhou X. M., Xing D., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6(13), 9988-9996
- [33] Yu W. W., Qu L. H., Guo W. Z., Peng X. G., Chem. Mater., 2003, 15(14), 2854-2860
- [34] Zhang C. X., Lü X. F., Qing H., Deng Y. L., Transaction of Beijing Institute of Technology, 2015, 35(1), 123—127(张从晓, 吕雪 飞, 庆红, 邓玉林. 北京理工大学学报, 2015, 35(1), 123—127)

# Logic and Reversible Dual DNA Detection Based on the Assembly of Graphene Oxide and DNA-templated Quantum Dots<sup>†</sup>

SHEN Xiaoqin, LI Zhi, WANG Ganglin, WANG Li, SUN Quanhong, LUO Xucheng, MA Nan\* (College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

**Abstract** We prepared water-soluble monolayer graphene oxide (GO) and DNA-templated CdTe quantum dots (P1), which were further assembled via  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction to generate nano-biosensors for the logical detection of dual DNA molecules with high selectivity. Moreover, reversible cyclic dual DNA detection is realized by changing DNA sequences, which enables regeneration of the biosensors. A variety of instruments were used to characterize biosensor preparation and detection process including atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy(TEM), electrophoresis, fluorescence spectroscopy and so on. The prepared nano-biosensor holds great promise for nucleic acid detection.

Keywords Graphene oxide; DNA; Fluorescent quantum dots probe; Bimolecular recognition; Cyclic detection (Ed.: N, K)

† Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21175147, 91313302, 21475093), the National High Technology Research and Development Program of China (No.2014AA020518) and the 1000-Young Talents Plan of China.



### 化学工业出版社 化学专业图书推荐

《滴定分析化学新论》

乔成立、李文新 著

本书以林邦的副反应思想为指导,创新滴定分析化学理论,统一"四大滴定"分析。研究 滴定分析化学理论所采用的方法相同,所得结论的数学"模型"相同,实现"四大滴定" 分析化学理论的完美统一,并用经典例题对所得结论进行了验证。

本书可以作为大中专院校师生学习《分析化学》滴定分析部分的教学参考书,也可供从事 化学、化工、石油、地质、冶金和环保等工作的人员参考。

书号: 9787122303523
 定价: 68.00元
 开本: 16
 出版日期: 2017年7月