



水溶性共轭聚合物研究与应用进展

徐巍栋, 赖文勇*, 范曲立, 黄维*

有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地; 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210046

*通讯作者, E-mail: iamwylai@njupt.edu.cn; iamwhuang@njupt.edu.cn

收稿日期: 2010-10-07; 接受日期: 2010-11-02

doi: 10.1360/032010-716

摘要 近年来, 在水溶性共轭聚合物(CPs)方面的研究备受瞩目, 由于它包含了聚合物共轭主链良好的光电性质的同时还兼具了良好的水溶性, 因此在光电功能信息器件中有着特殊的应用, 并显著地推动了包括生物传感、电致发光器件、太阳电池和场效应晶体管等有机光电子材料及其器件的发展. 本文对近几年来水溶性 CPs 的合成及其应用进展做出简要的总结, 并展望了今后的发展方向.

关键词

水溶性共轭聚合物
荧光猝灭
生物传感
有机电致发光
有机太阳电池

1 引言

在过去的十多年里, 基于共轭聚合物功能材料的有机光电子器件发展非常迅速, 其中包括化学与生物传感器^[1-3], 有机电致发光二极管(OLEDs)^[4], 有机/聚合物薄膜光伏电池(PSCs)^[5], 有机场效应晶体管(OFETs)^[6]等等. 而最近几年, 水溶性共轭聚合物(CPs)在这些领域中的应用吸引了人们越来越多的广泛关注. 总的来说, 水溶性 CPs 由两个部分组成: π -共轭体系的主链以及确保水溶性的官能团. 这就使得它们在拥有共轭聚合物各种光电性质的同时, 还兼具了水溶性. 相对于一般的共轭聚合物而言, 良好的水溶性使得它们在光电信息器件的构筑中有着特殊的应用.

生物传感是水溶性 CPs 的一个重要应用领域. 将水溶性 CPs 应用于生物传感器有两个优势: 其一, π -共轭体系的主链能够确保传感器具有良好的光学性质; 其二, 由于作为检测对象的生物大分子一般都是溶解于水中的, 这就要求了生物传感器也必须具有一定水溶性, 而水溶性基团除了保证 CPs 的水溶性外, 还兼具着调整与目标检测物相互作用的功能^[7].

对于高分子发光器件而言, CPs 在极性溶剂(水,

醇)中的良好溶解性也同样发挥重要的作用. 如我们所知, 为了获得良好的性能, 有机电致发光器件采用多层器件结构, 通常使用金属阴极、电子传输层、电子发光层、空穴传输层和阳极等几个部分. 对于有机小分子, 很容易通过高真空气相沉积设备实现多层器件结构的构造. 而对于基于 CPs 的 PLEDs, 却很难通过溶液加工过程来制备多层器件结构, 因为通常使用的发光材料和传输材料在有机溶剂中的溶解度相近, 这会导致在多层器件的制备过程中不同功能薄膜层之间的侵蚀和破坏. 最近的研究表明使用不同极性的溶剂可以成功避免不同聚合物层之间的界面混合^[8]. 大多数的 CPs 活性材料在强极性溶剂中不溶解, 而水溶性 CPs 则可溶解于强极性溶剂, 因此, 使用水溶性 CPs 可以很好地实现多层器件结构. 这对于进一步提升有机高分子光电器件的性能具有重要的意义. 这一理念也被很好地应用到 PSCs 和 OFETs 的多层器件上^[9], 通过在金属阴极和活性层之间引入水溶性或醇溶性 CPs 界面层能够在一定程度上提升器件的性能.

最近几年, 水溶性 CPs 的研究发展很快, 尤其是在生物传感器方面. 这些研究提供了关于水溶性 CPs 很多种合成的方法和各式各样的应用, 这也为它们

在其他光电子器件, 特别是 PLEDs 的发展提供了契机. 本文从水溶性 CPs 的合成开始, 总结了最近几年水溶性聚合物在生物传感器、PLEDs、PSCs 和 OFETs 等领域的应用进展, 并展望了今后的发展方向. 此外, 水溶性共轭聚合物在化学传感方面的应用也同样发展迅速, 它们在一些离子的检测方面有着显著的效果与广阔的前景, 由于篇幅所限, 这里不展开阐述, 有兴趣的读者可以参考最近的相关工作^[10-12].

2 水溶性共轭聚合物的合成及其光学性质

2.1 合成

目前国内外水溶性共轭聚合物的研究主要集中在以下四种主链, 它们分别是聚噻吩(PT)、聚对苯撑乙烯(PPV)、聚对苯撑乙炔(PPE)和聚茱(PF).

Ewbank 和 McCullough 等人^[13]通过 Stille 偶合制备了一种阴离子聚噻吩衍生物(图 1). 虽然这个化合物在有机溶剂中的溶解性很小, 但却有良好的水溶性. 并且他们还研究了在不同阳离子作用下该化合物的光学特性.

使用对苯二醛与具有类似结构的 Wittig 双盐进

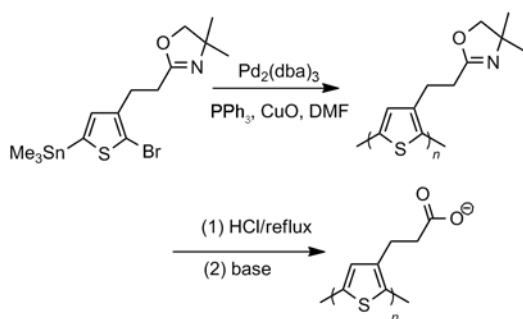


图 1 Ewbank 等人的水溶性聚噻吩合成路线^[13]

行缩合反应是制备 PPV 典型的反应. Gu 等人^[14]利用羟基苯甲醚先制成带有磺酸基 Wittig 双盐, 然后再缩合制得产率为 85% 的 PPV(如图 2).

PPE 在水中具有高荧光量子效率, 这使它成为另一种得到广泛研究的共轭聚合物. Sonagashira 法是制备具有高分子量的 PPE 的常用方法, 通过一个二卤代芳烃与一个二乙炔基苯在四-三苯基磷合钯/CuI 作催化剂条件先进行偶合反应. Schanze 的研究团队通过这种方法得到了很多种水溶性 PPE^[15]. Schanze 等人^[15]合成的水溶性 PPE 见图 3.

由于聚茱的 9 位很容易被取代, 且具有化学和热稳定性以及在水中的高荧光量子率, 因此同样被广泛用于生物和化学传感器. Bazan 等人^[16]使用 Suzuki 偶联反应成功的合成了一种新型的阳离子聚茱. 那是在 THF-DMF-H₂O 环境下, 带有 -NMe₂ 基团的中性聚合物与碘甲烷进行季铵化反应得到的. 此外, Liu 等人^[17]在 DMF-水体系中使用 Heck 偶联反应得到一种聚茱苯撑衍生物(图 4), 并且将其应用于微阵列技

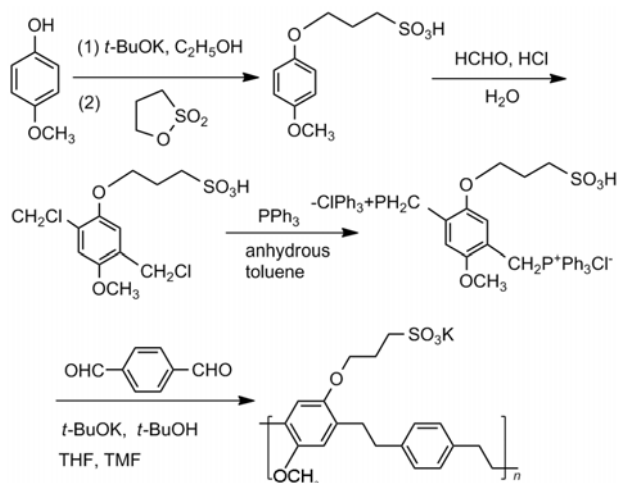


图 2 Gu 等人的 PPV 合成路线^[14]

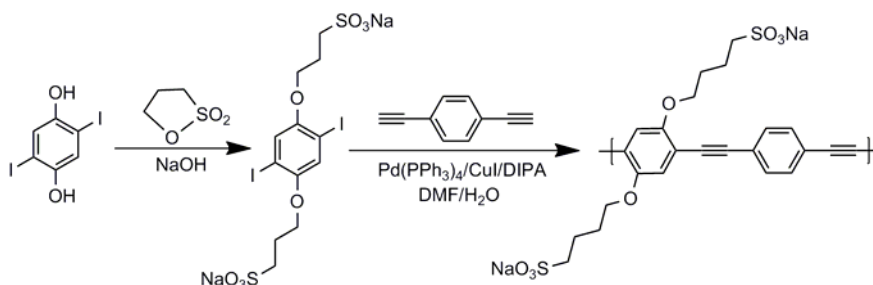


图 3 Schanze 等人使用 Sonagashira 偶联制备水溶性 PPE^[15]

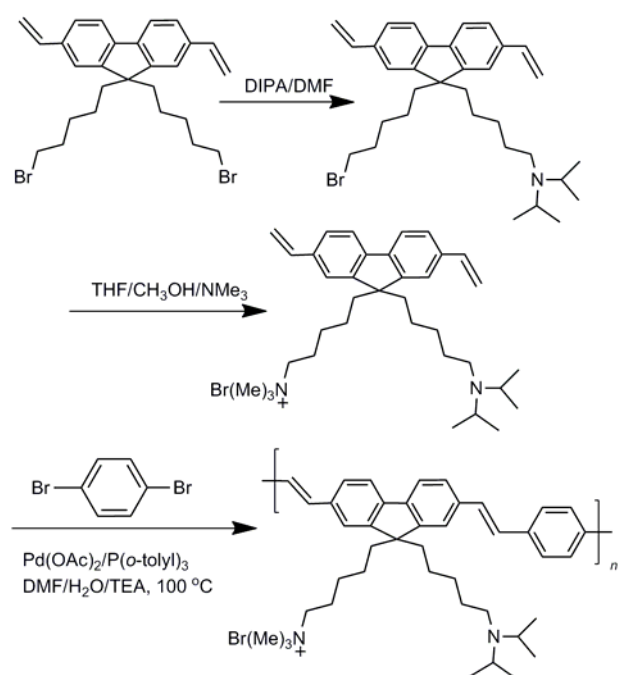


图 4 Liu 等人使用 Heck 偶联制备水溶性聚芳衍生物^[17]

术来检测 DNA.

2.2 光学性质

共轭聚合物的光学性质主要依赖它们的分子构象和在介质中的聚集状态. 即使是水溶性的 CPs, 它的主干依旧是高度疏水的, 这使得共聚物在水中易发生聚集. 这会导致 CPs 的荧光量子效率降低, 不利于提高生物传感器的灵敏度.

为了减小 CPs 在水中的聚集, 加入表面活性剂是很好的方法^[18]. 当加入表面活性剂后, CPs 的聚集被打破, 减少了自猝灭, 提高了 CPs 在水中的发射强度. 因此, 加入表面活性剂可以被用于提高生物传感器的灵敏度. 然而, 当加入的表面活性剂的量达到一定程度时, 表面活性剂的长烷基链由于疏水作用可能会与 CPs 的共轭主链紧密的聚集在一起, 使它的吸收光谱红移.

一般情况下, 在含聚合物的溶液中加入相反的离子常常会导致水溶性聚合物发生聚集, 尤其是高价的离子. 例如甲基紫精(MV²⁺)加入 PPE-SO₃⁻溶液会引起明显的聚集^[19]. 然而, Bazan 等人^[20]发现当加入大分子反向离子可以减小聚合物 PFBT-X(图 5)主链间的作用, 并且导致荧光量子效率大大提高.

此外, 溶剂的极性过大或过小也能导致 CPs 在

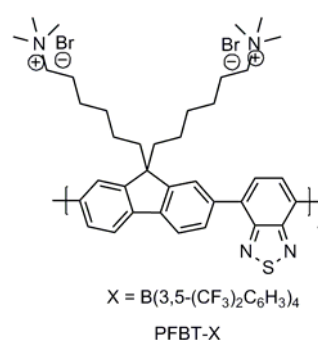


图 5 Bazan 关于阴离子对于阳离子聚合物荧光量子效率影响的研究^[20]

水中的状态不同. 当溶剂极性过大时, 聚合物容易形成疏水的链. 而当极性过小时, 由于静电作用也容易使之形成类似胶束的聚集体. 因此, 控制好溶剂的极性对于提高荧光量子效率也是十分重要的.

综上所述, 表面活性剂、电荷相反的离子、溶剂的极性是影响水溶性 CPs 光学特性最主要的因素.

3 水溶性 CPs 在生物传感器中的作用机理和应用进展

3.1 水溶性 CPs 的信号放大机理

生物传感器是一种对特定生物体的识别并转化为可以测量的信号设备. 共轭聚合物所实现的信号放大作用是以检测共聚物荧光为基础的传感器的最重要的特点. 相对于小分子而言, 由于 CPs 具有信号放大作用, 灵敏度要高得多. 对于小分子(图 6(a)), 能够实现荧光传感的分子通常具有荧光基团和受体. 它们分别承担了发光功能和与被检测物作用的功能. 当这些分子与被检测物相互作用后, 分子的发射波长、发射强度等会发生明显的变化, 这就是实现传感功能的基础. 由于被分析物的浓度通常较低, 荧光小分子只能与部分被分析物相结合并产生荧光传感信号, 比如荧光猝灭等. 但是这样一来, 小分子的检测灵敏度就受到了被分析物浓度的局限. 相反, 在 CPs 体系中(图 6(b)), 一个 CPs 单元的猝灭必将导致另一个单元的猝灭, 这样就发生了激发态能量沿着聚合物主链迁移的现象, 这就是分子导线的性质^[21, 22]. 即聚合物分子的某一单元与被分析物作用后, 导致了聚合物分子的整体猝灭, 因此实现了荧光信号的放大. 水溶性 CPs 的荧光猝灭可以用 Stern-Volmer 公式

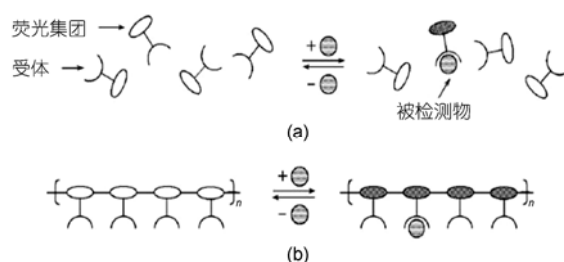


图6 共轭聚合物荧光放大机理^[21]: (a)小分子; (b)共轭聚合物

来描述:

$$F_0/F = 1 + K_{sv}[Q] \quad (1)$$

其中 F_0 是 CPs 初始荧光强度, F 是 CPs 在猝灭剂存在下的荧光强度, $[Q]$ 是猝灭剂浓度, K_{sv} 是 Stern-Volmer 常数.

上述所描述的信号放大作用是基于分子内能量传递机理产生的. 然而, 在研究基于 CPs 的检测器时发现实验测定的荧光放大程度远远高于分子内能量迁移产生的信号放大作用, 这种现象被称为超猝灭^[23]. 经过进一步研究发现, 造成这种意料之外的信号放大的原因在于分子间同样能够实现能量传递. 但是这种分子间的能量传递只有在分子间的距离缩小到一定程度时才能实现, 即当 CPs 分子在溶液中聚集, 才有可能发生超共轭现象. 当被检测物带有与 CPs 相反的电荷时, 被检测物的存在减弱了 CPs 原有的静电斥力, 再加上 CPs 主链的疏水作用, 就会引起聚集. 这种分子间的能量传递引起的超猝灭现象极大程度上提高了荧光传感器的灵敏度.

此外借助荧光共振能量转移(FRET), 也被称为 Förster 能量转移的传感器也发展迅速. 在 FRET 机制中, 聚合物作为能量给体, 标记用的荧光发色团作为能量受体. 较高的消光系数和离域的主干使得 CPs 成为很好的能量给体从而放大了受体的荧光信号, 使得基于 FRET 的荧光传感器有很高的灵敏度、较好的选择性以及极小的背景干扰^[24]. 与之前所阐述的机理不同的是, FRET 能量转移过程中, 激发态能量借助给体与受体之间偶极间相互作用, 从能量给体转移到能量受体之后以向外辐射能量的方式返回基态. FRET 速率与给体受体间距离(r), 偶极矢量相对方向(k), 发射/吸收光谱的重叠程度(J)有关, 它们之间的关系可以用方程(2)描述:

$$k_{t(r)} \propto \frac{1}{r^6} \cdot \kappa^2 \cdot J(\lambda) \quad (2)$$

$$J(\lambda) = \int_0^\infty F_D(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

由此可见, 最大的光学重叠和给体受体间较短的距离有利于荧光共振能量转移. 另外需要注意的是, 光诱导电荷转移(PCT)是一个与 FRET 竞争的机制. 那是一个能量浪费的过程, 会影响整体的灵敏度.

3.2 水溶性 CPs 在生物传感器中的应用进展

3.2.1 DNA 检测器

CPs 在生物传感器得到了广泛的关注和研究, 并且有一部分已经可以应用于生物大分子的检测. 简单、有效、高灵敏度的 DNA 检测方法对于医药生物学至关重要. Bazan 和他的同事^[25]已经证实了阳离子 CPs 与核酸形成的络合物可以在微阵列系统中检测没有标记过的 DNA. 而 Whitten 等人^[26]通过水溶液和固体介质上的荧光猝灭实验研究了共轭聚合物的原子排布、化学结构、电子性质对于检测的影响. 一般来讲 DNA 传感器都是借助 FRET 过程实现信号放大和检测的. Bazan 与 Heeger^[27]利用了 FRET 对给体受体间距离十分敏感的特征, 设计了带有季铵离子的水溶性共轭聚合物聚苄基撑(如图 7, P1). 在此实验中, 他们在肽核酸(PNA)上标记了荧光素(C^*), 并以此作为指针(PNA- C^*). 在水溶液中, 中性的 PNA 与聚合物之间的距离较大, 没有 FRET 过程. 但当加入与 PNA 互补的单链 DNA(ssDNA)片段后, PNA 与 DNA 形成了络合物. 由于 DNA 带负电而聚合物带正电, 在静电作用下互相接近, 然后发生了荧光共振能

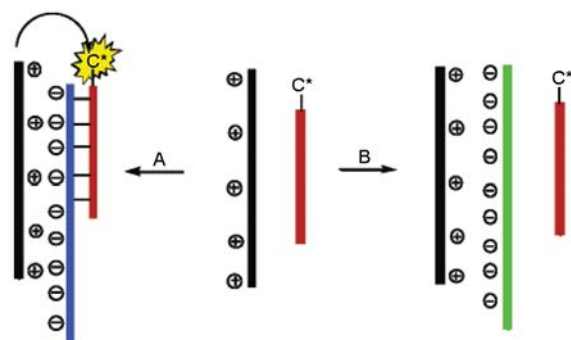


图7 FRET 过程示意图^[27]. 黑色: P1; 红色: PNA; 蓝色: 互补 DNA; 绿色非互补 DNA

量转移, 即能量转移到了 PNA 的荧光素上(图 7, 路线 A). 然而, 如果加入的不是互补的 DNA, 就无法与 PNA 形成络合物, 就没有荧光信号(图 7, 路线 B).

由此可见, 聚合物与 DNA-PNA 形成络合物是这个实验方案的重点. 人们于是研究了阳离子聚合物或低聚物与生物大分子之间的相互作用. 其中包括 Xu^[28, 29]等人的工作, 他们认为静电作用和疏水作用都对络合物的形成起到了作用, 包括阳离子聚合物与 PNA/DNA 杂交双链的作用. 与 Xu 等人类似, Wang 等人^[30]认为在一般情况下单链 DNA 相比双链 DNA 能够引起更有效的猝灭, 这是因为单链的 DNA 柔韧性更好, 疏水性更强. Heeger 和 Plaxco 等人^[31]结合了 Xu 和 Wang 等人的研究, 以低聚核苷酸作为指针, 提出了更为完备的络合机理. 因为阳离子 **P1** 与阴离子分子信标主干之间的静电吸引力可能对于络合物的形成起到重要的作用, 因此他们使用 **P1** 与 **P2**、**P3**(图 8)进行对比. 尽管 **P2** 与 **P3** 的带电量是 **P1** 的 8 倍和 10 倍, 但是它们的分子信标的荧光信号并没有显著的增强. 此外, **P1** 主链的疏水性远远强于 **P2** 和 **P3** 也表明了疏水性对于形成络合物的重要作用. 值得注意的是, 一般情况下 ssDNA 比 dsDNA 更容易被猝灭. 因此, 他们通过使用 NMP 减小了 **P1** 的疏水性, 并以此减少了 PFP-Br 到荧光素 Cy3 的能量转移, 发现 dsDNA 能量转移强于 ssDNA, 这可能是由于 dsDNA 较强的电荷密度所引起的. 这同样可以证明疏水性的决定性作用. 最后, 他们还证明了相对于层状折叠型 DNA, **P1** 还是优先于 ssDNA 结合. 总而言之, 通过他们的研究, 证明了 CPs 主干的疏水性在 DNA 检测中络合物的形成起主要作用, 而静电作用起辅助作用.

在 DNA 检测器进一步的研究中, Gaylord 等人^[32]使用了 DNA 双螺旋结构替代了 DNA-PNA 复合物. 然而在这种体系中, 带荧光素标记的 ssDNA 本身会与 CPs 有一定作用, 造成一定程度上荧光干扰. 之后,

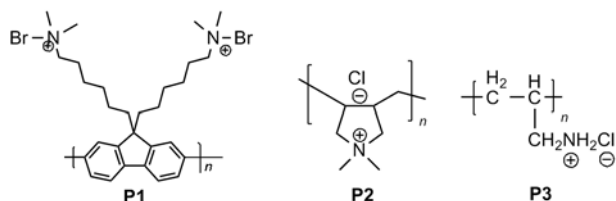


图 8 Heeger 等人对于 CPs 与 DNA 络合机理的研究^[31]

研究人员通过引入染料分子溴乙锭来解决这个问题^[33]. 溴乙锭(EB)本身在水溶液中没有太大的发光效率, 然而在插入 DNA 双螺旋结构后, 发光效率大大增加. G 型 DNA 四联体是 DNA 端粒的四元复合物, 在抑制癌细胞端粒酶活性有着重要的作用. Bazan 等人^[34]在被检测体系中加入互补的 ssDNA 后, 四联体变为双链, 随后将溴乙锭插入双螺旋结构. **P1** 受到激发后, 发生了两步 FRET, 先从 **P1** 到荧光素, 再从荧光素到 EB. 因此, DNA 的构象变化就可以通过 EB 的发光情况进行观测.

最近 Jiang 等人^[35]也报道了类似的二级 FRET 过程来检测 DNA. 他们使用巯基乙酸(TGA)-碲化镉(CdTe)量子粒(QD, 粒径为 3.2 nm)来替代溴乙锭, 并以此提高检测灵敏度. TGA-CdTe 在室温下有良好的荧光量子效率(43%), 并且在很大的溶液 pH 范围内有很好的稳定性. 在检测过程中, 阳离子 **P4** 因为静电作用结合到带负电的 QD 表面上, 然后形成了带正电的络合物并吸引被荧光素(IRD700)标记了的 DNA 双链, 接着发生了与溴乙锭-DNA 检测体系相类似的两步 FRET(如图 9), 并伴有极强的荧光发射.

3.2.2 蛋白质检测

对于蛋白质的检测方法有许多, 其中最为传统的就是酶联吸附测定法. 但是酶的保存条件苛刻, 且复杂的蛋白质改性十分困难, 因此这种方法有诸多不便. 如今, 水溶性 CPs 已经在蛋白质检测领域显示了其优越性. Whitten 和他的同事^[18]最早在 PNAS 发表了一篇文章, 利用带磺酸基的水溶性 PPV(**P5**)荧光

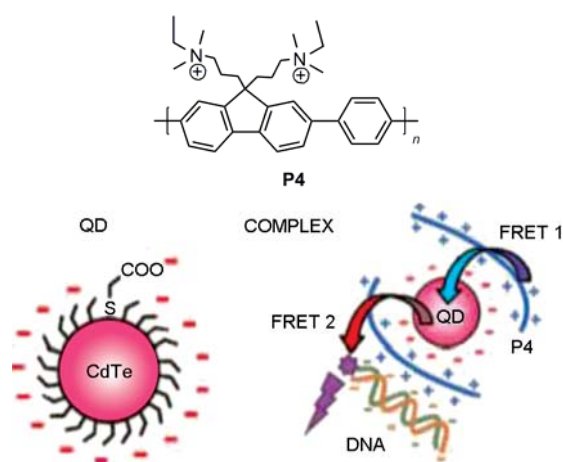
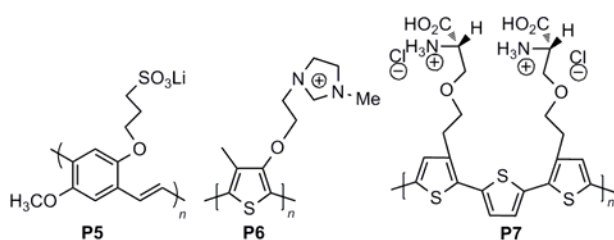


图 9 Jiang 等人将碲化镉用于 DNA 检测^[35]

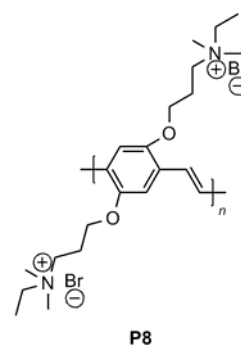
图 10 应用于蛋白质检测的水溶性 CPs^[18, 36, 37]

可以被 *N,N'*-二甲基-4,4'-联吡啶阳离子猝灭这一现象, 将联吡啶与生物素相连, 实现了对亲和素的有效检测. 十多年来, 大致有三类基于 CPs 的蛋白质检测法. 它们分别是 PT 阳离子与目标化合物作用后因 PT 发生构象变化而导致的荧光变化; PPV、PPE 的超猝灭法; 基于 FRET 的聚苄撑检测法.

由于基于 PT 构象变化的检测法不需要复杂的聚合物或分析物, 因此已经广泛地应用于各种生物大分子的检测, 其中就包括对于蛋白质的检测. Leclerc 的研究小组^[36]报道了 PT(P6)可以用于无标记的特定蛋白质检测. 在一般情况下 P6 水溶液显示黄色. 当非特定凝血酶适体或非特定蛋白质存在时, P6 与适体形成了平面排列, 此时最大吸收波长发生了红移并伴有微弱的荧光. 当一个特定的适体与 α -凝血酶相连时, 就会形成紧密的单分子四联体. 在这种情况下, P6 被四联体包裹形成一种复杂的结构, 并在某种程度上阻碍了聚合物的平面结构, 从而使之橘黄色并伴有强烈的荧光, 可以使用比色法或荧光光谱检测.

PT 还能够通过不同的荧光输出直接显示特定蛋白质的构型变化. Inganäs 团队^[37]使用阳离子 PT(P6)去检测钙诱导的钙调蛋白的构象变化. P6 与钙调蛋白形成的络合物具有平面结构, 使得它的吸收峰红移, 并减小了荧光强度. 加入 Ca 离子使之发生蓝移. 这是因为 Ca 离子诱导的钙调蛋白构象变化, 影响了 P6-蛋白质的构型.

利用猝灭剂与被检测物的配体相连接的方法 (quencher-tether-ligand), 即 QTL 法, 是最早的基于荧光超猝灭的蛋白质检测法. 以 P7 为例, 生物素与甲基紫精连接后, P7 水溶液立刻猝灭. 加入亲和素后, 亲和素与生物素之间特定的作用能够拉开甲基紫精-生物素, 从而导致聚合物的荧光发射^[18]. 2004 年, Bazan 和他的同事^[38]发现向只含带磺酸基聚合物的

图 11 水溶性 PPV 检测 Rd^[39]

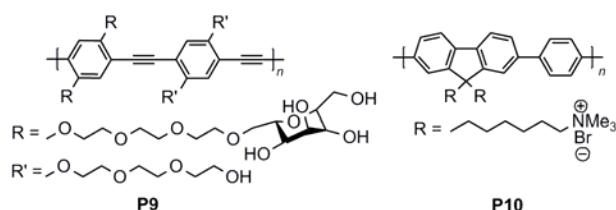
另外, 我们课题组也对猝灭剂电子转移诱导的荧光猝灭现象进行了研究. 我们使用一种带季铵离子的阳离子聚合物 PPV 衍生物(P8)来检测有 Fe-S 的红氧素还蛋白(Rd)^[39]. 在 Tris-HCl 缓冲溶液中加入阳离子聚合物 P8, 在溶液中由于静电力的作用与带阴离子的 Rd 络合成 Fe 为中心的络合物. 具体猝灭机理如下所示^[40]:



P8*为激发后的 P8, Rd_{ox} 是含 Fe^{3+} 的 Rd, Rd_{red} 是含 Fe^{2+} 的 Rd. P4 被激发后与 Rd 中的 Fe^{3+} 发生作用, 生成基态的 P8 和 Fe^{2+} , 并发生荧光猝灭.

此外, 我们还研究了缓冲溶液对于荧光猝灭的影响, 并证实了在缓冲溶液中 P8 的聚集更为良好. 同时, 浓度效应依然有影响, P8 的浓度越低, K_{sv} 越大. 这表明了 P8 浓度加大后, 在水溶液中溶液更容易发生自聚集, 并导致自猝灭, 影响检测灵敏度.

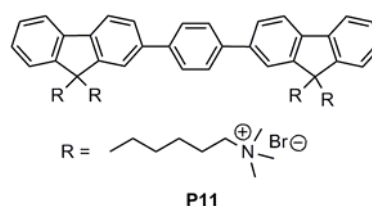
除了通过猝灭剂电子转移诱导的荧光猝灭, 特定可识别物诱导的聚合物聚集同样能够导致聚合物荧光猝灭, 这对于蛋白质检测十分有用. 例如, 使用含糖聚合物作为探针检测血凝素. 最常研究的血凝素是伴刀豆球蛋白 A(Con A)和大肠杆菌(*E.coli*), 它们能够连接上 α -甘露糖取代水溶性 CPs 并引起聚合物聚集. 2004 年, Swager 等人^[41]报道了使用水溶性有甘露糖官能团的 PPE 检测大肠杆菌. 将聚合物加入大肠杆菌悬浮液后, 与甘露糖相连的细菌形成了聚集物, 并且聚合物发射光谱发生了红移. 与此同时, Bunz 小组^[42]报道了带甘露糖基团 PPE(mannose-bearing PPE)(P9)检测 Con A. 经过进一步研究, 糖基团 PPE 诱导荧光猝灭机制是它与 Con A 形成了复杂的络合物, 说明了可以通过增加链长以及引入更加复杂的糖单元来提高检测灵敏度.

图 12 应用于蛋白质检测的水溶性 CPs^[42, 45]

基于 FRET 的水溶性 CPs 也同样被应用于蛋白质检测. 关于 FRET 的机制前文已经讨论过. 此外, Liu 等人^[43]最近的研究认为受体 HOMO 和 LUMO 需要被包含在给体内, 这样才会更容易发生 FRET 而不是光诱导电荷转移(PET). 与 QTL 法相比, 基于 FRET 的检测法将生物素上的猝灭剂改为荧光染料. Wang 等人^[44]使用 **P1-SO₃⁻** 作为一种快速灵敏的生物传感器来检测乙酰胆碱酯酶(AChE). 首先通过 FRET 过程, **P1** 的荧光被 AChE 酶作用物(ACh-D)有效的猝灭了. 随后往检测体系中加入乙酰胆碱酯酶(AChE), ACh-D 经催化水解后生成了胆碱和一个带负电荷的副产物. 由于所带电荷转变, 非荧光物质被 **P1-SO₃⁻** 赶出了静电交杂体. 因此, **P1-SO₃⁻** 的荧光得以恢复.

为了解决大多数荧光蛋白质检测方法无法直接用于生物介质上的问题, 最近 Liu 等人^[45]利用特定受体/蛋白质可互相识别的性质开发了一种基于 FRET 的均质蛋白质检测法. 这是基于表面电荷转变诱导 CP(P10)向标记 FAM 的受体能量转移的方法. 在溶解酵素存在下, FAM-受体与溶解酵素相连, 使得受体表面电荷由负电荷转变为正电荷, 并使得受体-溶解酵素络合物与带负电荷的聚合物相吸引. 然后发生了从 **P10** 到 FAM 的 FRET. 值得注意的是, 从尿液样本中得到的 FAM 信号与从纯水溶液中得到的一模一样, 这表明了这是一种高灵敏度、高选择性的方法.

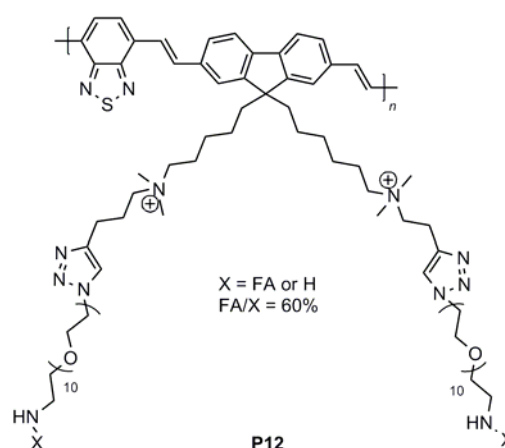
最近, Duarte 等人^[46]使用水溶性共轭低聚物(**P11**)和 FAM 标记了的 ssDNA 来检测大肠杆菌和嗜酸乳杆菌等. 首先它们将检测物溶解于磷酸盐缓冲溶液, 并得到了初始荧光光谱(最大发射波长为 530 nm). 随后将先前培养好的细菌(*E. Coli* K12)溶液加入到检测体中, 15 分钟后记录下荧光光谱的变化. 从荧光光谱图上我们可以看到, 原先 **P11/ssDNA-FAM** 的荧光发生了很强的猝灭, 这表明了 **P11** 与 ssDNA 之间的距离被拉开, 导致原来的 FRET 作用失效. 而 400 nm 左右出现的强发射表明了 **P11** 与大肠杆菌表面发生了不

图 13 Duarte 等人使用水溶性共轭低聚物检测细菌^[46]

确定的作用, 并导致发射出很强的荧光.

3.2.3 细胞成像

在癌症的诊断和治疗中, 快速而准确的鉴别癌细胞十分重要. 共轭多聚物纳米颗粒在克服光致变色、生物兼容性和毒性等问题上有着突出的优势^[47]. 目前已经有一些研究小组利用水溶性 CPs 纳米颗粒进行细胞成像来鉴别癌细胞. 2008 年, Bunz 等人^[48]成功地将叶酸取代的 PPE 定位于细胞质中, 并成功地进行癌细胞成像. 最近, Pu 等人^[49]报道了使用水溶性 CPs(**P12**)分子刷, 作为近红外或远红外指针进行细胞成像, 并鉴别乳腺癌细胞(MCF-7). 他们将聚乙二醇(PEG)和叶酸(FA)连在了聚合物支链上. 并以此增强荧光量子效率以及减少聚电解质的非确定作用. **P12** 在水溶液中自主装形成核壳结构的纳米颗粒(135 nm), 在 **P12** 水溶液中加入 MDF-7 和正常纤维细胞后, 通过共焦激光扫描显微镜(CLSM)观测, 发现 MCF-7 的细胞质散发出很强的荧光. 这表明 **P12** 很好地渗透到 MCF-7 的细胞质中. 而对于正常的纤维细胞则荧光很弱. 此外, 这同时也表明了引入 PEG 支链很好

图 14 Pu 等人应用于细胞成像检测乳腺癌细胞的水溶性 CPs^[49]

地屏蔽了非特异性细胞摄取, 因此能够很容易地分辨癌细胞和普通细胞。

总而言之, 被检测物的复杂性和多样性决定了检测体系和检测机理需要继续发展, 并随之变化。相信通过科学工作者辛勤的工作, 不久我们将能看到更多聚合物在传感器领域发挥巨大的作用。

4 水溶性 CPs 在光电器件中的应用

4.1 水溶性 CPs 在 PLEDs 中的应用

水溶性 CPs 在有机电致发光器件上应用有很多优势: 第一, 水溶性 CPs 在处理时可以使用环境友好型溶剂(水, 醇); 第二, 大多数的水溶性 CPs 的支链上有带电荷的基团; 第三, 有机聚电解质的自组装性质也有利于用于构造有机光电子器件; 第四, 更重要的是, 带有极性侧链的水溶性 CPs 能够显著地改善由金属电极向有机发光层注入电子的能力^[50-52]。

4.1.1 作为有机发光层(EML)的应用

2004 年 Cao 等人^[53]报道了应用于有机电致发光材料的带有季铵盐侧链的聚芴水溶性 CPs。P13 和 P14 都在水溶液或固态条件下都发出很强的蓝光, 且它们的光学带隙在 2.9 eV 左右。此外, 它们的 HOMO 在 -5.6 eV 到 -5.7 eV, 而 LUMO 在 -2.1 eV 到 -2.2 eV。由于它们的铵基侧链, P13 和 P14 在极性溶剂中有很好的溶解度。然而, 没有季铵化的 P13' 和 P14' 在乙酸存在下也可以溶解于强极性溶剂, 这可能是由于氨基和乙酸发生了微弱的相互作用。此外, 在甲醇-乙

酸体系中这两种中性聚合物的溶解性更强。这使得它们能在环境友好型溶剂(水, 乙醇)中处理, 且同时具有聚电解质的优点。

此外, 由于这两种化合物在合成上的密切关联性, 研究人员常常将中性的聚合物和带季铵阳离子的聚合物进行比较。2005 年, 我们课题组合成了拥有高效电致发光性能的季铵盐的阳离子 PPV^[54], 并且通过在它的侧链上引入芳基进行微调, 从而控制它的发光颜色。为了得到高荧光量子效率, 我们把芴单元也引入了进去。我们在聚合物侧链上引入了大的芳基, 它的位阻作用可以减少链间的作用, 以此提高光稳定性。在所有中性聚合物中, P15' 是亮橘黄色固体, P16' 是亮绿色固体, P17' 是亮蓝绿色固体, P18' 是红色固体。质子化之后显示略深的颜色。P15 是红色, P16 是黄绿色, P17 是绿色, P18 是深红色。

跟 Cao 等人得到的结果类似的是, 中性聚合物溶于常见的有机溶剂, 但不溶于极性溶剂, 而 P15', P17', P18' 在乙酸-甲醇, 乙酸-DMSO, 或乙酸水溶液中有良好的溶解性。这是因为与弱的有机酸与末端氨基通过静电作用能够增加聚合物对极性溶剂的亲性和^[54]。然而, P16' 虽然能溶于乙酸与甲醇, DMSO, DMF 的混合, 却不能溶于乙酸水溶液。这是因为 P16' 的大疏水基团, 使得乙酸无法提供足够的溶解度。

比较它们的荧光量子效率, 带苯基的聚合物在水溶液中荧光量子效率比较大, P15' 40%, P16' 55%, P17' 80%。P17' 的高荧光量子效率是由于芴的引入。然而, P18' 的荧光量子效率很差, 这是因为噻吩较差的发光性质导致的^[55]。此外, P15', P17' 的发射波谱相比 P16' 更有序, 这表明 P16 的激发态构象更为多变, 可能是由 P16' 中包含反式炔基链导致的。

由于链间的静电斥力导致共轭主链扭曲, 季铵化的聚合物的紫外-可见吸收和发射光谱发生了明显的蓝移, 然而, P17 和 P18 的吸收峰发生了红移, 而发射峰发生了蓝移。这是由芴和噻吩的引入影响静电斥力作用, 并以此影响了聚合物的构型。此外, 跟中性聚合物一致的是, P18, P15, P16, P17 与阴离子相比同样显示了逐渐蓝移的最大发射波长。

另外, 与中性聚合物相比, 季铵化 CPs 的荧光量子效率明显的下降(P15 18%; P16 28%; P17 35%)。考虑到侧链上的位阻较大的苯基的存在, 荧光效率的下降不仅仅能用链间的相互作用去解释。这就像我

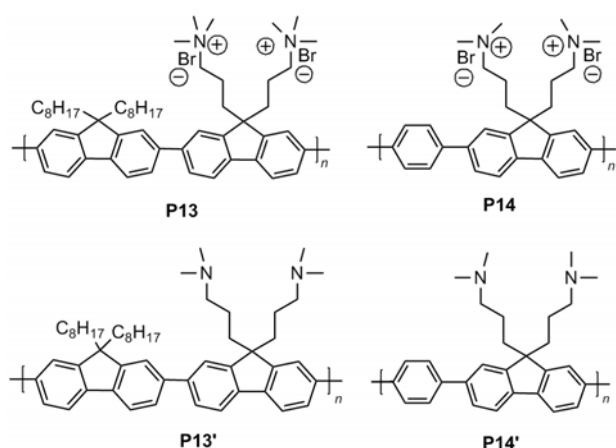


图 15 Cao 等人用于 PLEDs 发光层的聚合物材料^[53]

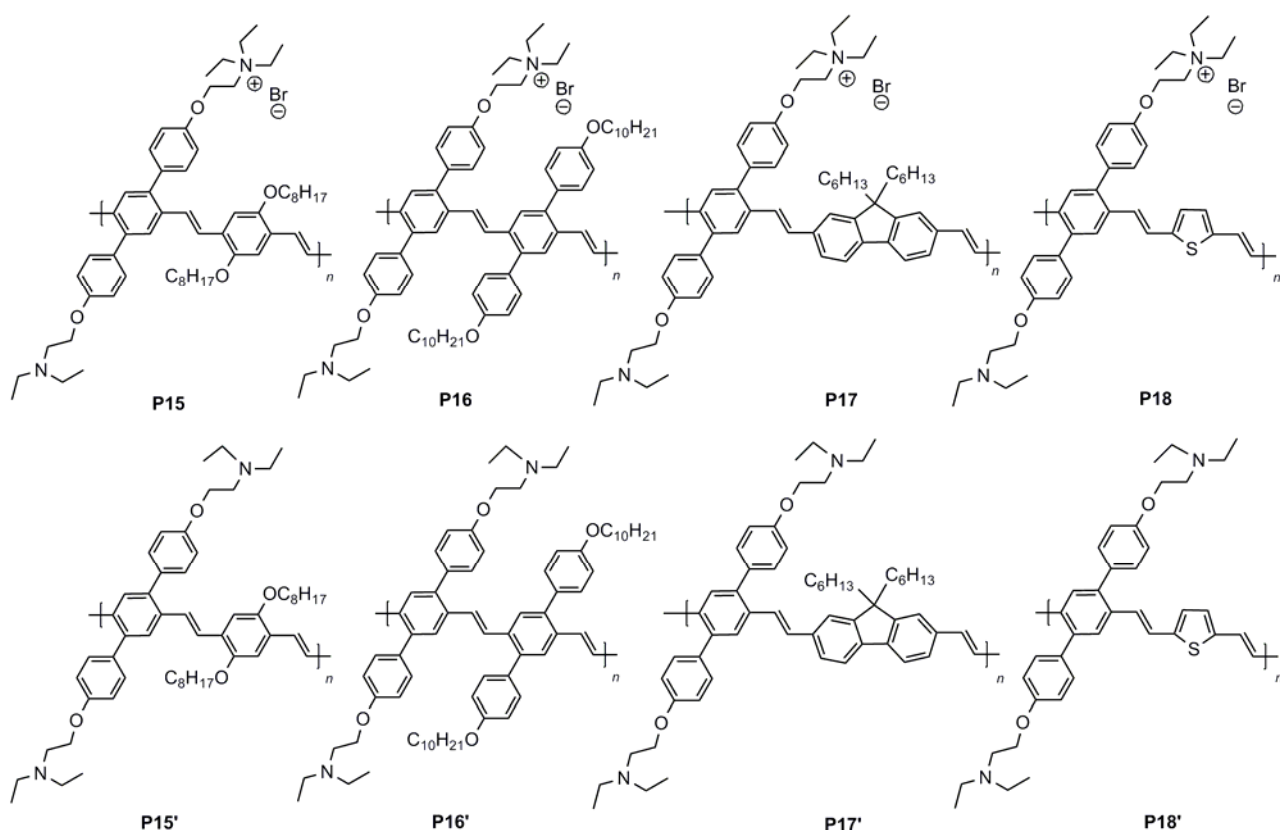


图 16 Huang 课题组开发的水溶性高效电致发光材料^[54]

们之前的工作中认为的那样, 是在激发态下阳离子聚合物的非平面构象引起的^[56].

4.1.2 作为电子传输层(ETL)的应用

早期使用的阴极材料多为低功函数的电极(如 Ba 等), 但是这种电极对氧气和水十分敏感. 之后人们发现可以使用具有高功函数的 Al 电极来替代, 不过使用高功函数的电极会导致电子注入变得十分困难, 因此就需要引入电子注入层(ETL), 而在这一方面的研究发展的非常快.

Deng^[57]等人报道了带铝阴极的 PLEDs 的发光效率可以通过在聚(2-甲氧基, 5(2'-乙基-己氧基)-1,4-苯撑乙烯(MEH-PPV)侧链上引入聚乙二醇(PEG)来提高. Guo 等人^[58]在铝电极和发光层中间引入水溶性 PEG 同样提高了发光效率, 并把此归功于氧原子的引入. 这是因为氧原子上的孤对电子和金属电极发生了作用后, 减小了金属电极与 MEH-PPV 之间的电子注入势垒. 随后, Kim 等人^[59]总结了二人的工作后, 在水溶性聚芳的侧链引入了 PEG 单元(P19), 并将其运用

于电子传输层(ETL), 很大程度上提高了电子注入的能力. 此外, 游离的 Br^- 能够形成一个大的空间电场, 在一定程度上提高了 PLEDs 的效率. 然而, 带正电的季铵离子会限制 Br^- 的移动, 不利于空间电场的形成. 当 P19 的侧链与 Ca 离子或 Na 离子络合后, 形成了能够发出很强的绿色荧光化合物 P20^[60]. 将 P20 用于 PLEDs 的电子传输层, 发现它的外量子效率达到 4.8%, 这已经十分接近理论上的最大值 5%了^[61].

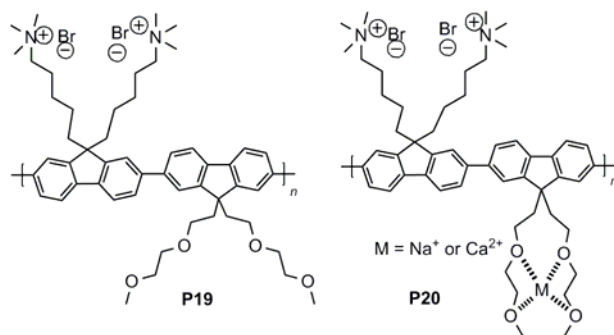


图 17 Kim 等人应用于 ETL 的水溶性 CPs^[59, 60]

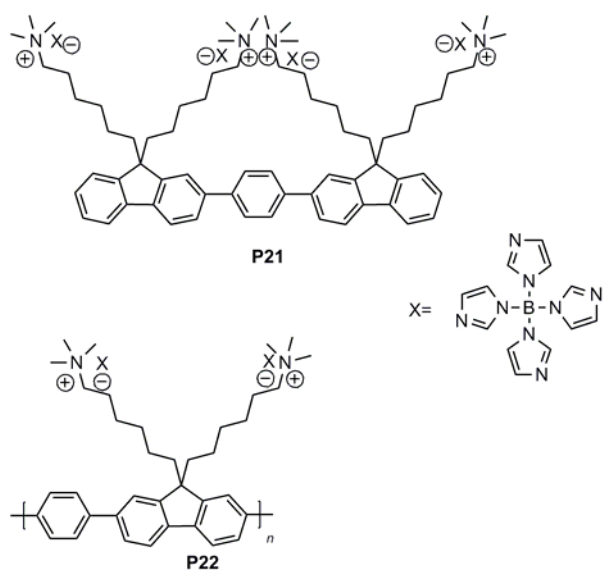


图 18 Bazan 对低聚物与高聚物应用于 PLEDs 电子传输层的稳定性比较^[62]

最近, Bazan 等人^[62]提出了一个新的思路, 就是使用水溶性共轭低聚物(**P21**)作为 ETL, 并且比先前提到的 CPs 作为 ETL 具有更好的稳定性. 他们发现 **P22** 层在空气中由于水蒸气的作用, 发生了退湿 (dewetting) 过程并形成了晶核, 导致了 ETL 层表面的损坏, 并影响了与下层 MEH-PPV 层界面的稳定性. 在实验过程中他们首先使用原子力显微镜 (AFM) 比较了 **P21** 和 **P22** 暴露在空气下的表面状态, 发现 **P21** 比 **P22** 的表面平滑许多, 这也表示了低聚物与 Al 电极能更好的接触. 随后, 将 **P22** 在空气中暴露一段时间, 根据时间的推移观察表面损坏的程度, 最终发现 ETL 表面粗糙程度与发光层 (MEH-PPV) 相当. 同样的将 **P21** 暴露在空气中, 虽然也会发生退湿作用并引起界面层的不稳定, 但是情况要比高聚物要好很多. 这也为高性能 ETL 层的设计开辟了新的道路.

4.1.3 水溶性 CPs 在白光 PLEDs 的应用

水溶性 CPs 在高效白光高分子发光二极管 (WPLEDs) 中的应用同样备受关注. 水溶性 CPs 在构建 PLEDs 复合层的优势也适用于 WPLEDs.

Zhang 等人^[63]报道了使用发黄光的铱 (Os-Y) 聚合物与一个发蓝色荧光聚合物相连后作为发光层, 将水溶性 CPs (**P23**) 作为铝电极和发光层中的电子传输层. 这个器件的结构为 ITO/PEDOT:PSS/PVK/EML **P23**/Al, 该器件有着良好的白光发射, CIE 坐标为

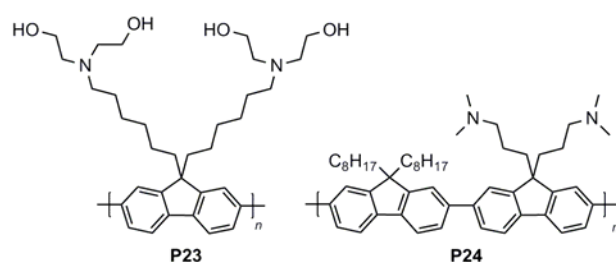


图 19 应用于 WPLEDs 的水溶性 CPs^[63, 64]

(0.33, 0.44), 最大发光效率为 16.9 cd/A, 最大亮度为 22100 cd/m².

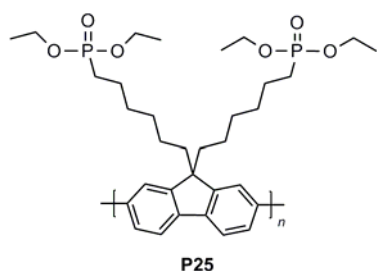
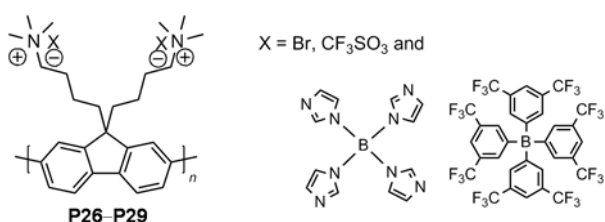
最近, An 等人将水/醇溶性 CPs (**P24**)^[64] 作为基于铱配合物的 Al 电极白光 PLEDs 的电子注入层, 同样取得了很好的效果. 通过优化旋涂聚合物用的溶剂比例 (水/甲醇 1:3) 和聚合物厚度 (20 nm), 器件的发光效率提高到了 18.5 cd/A. 这样的发光效率已经很接近使用 Ba 电极的器件结果. 相比之下, 仅使用 Al 电极的器件的发光效率仅为 0.59 cd/A.

虽然水溶性 CPs 在 PLEDs 中的应用有许多优点且发展迅速, 但是实际作为发光层应用于 PLEDs 的效果却不太好. 最近, 对水溶性 CPs 的时间分辨光学光谱研究结果显示, 发光的水溶性 CPs 能够被复合层中的离子严重猝灭. 这是由于聚合物的电荷转移被离子的静电场束缚住了. 这导致水溶性聚电解质作为发光层的应用受到了限制^[65]. 另一方面, 共轭聚电解质中离子基团的存在会产生复杂的电化学掺杂过程, 作为电子传输层应用时也会影响高功函数电极如 Al 等的稳定性能^[66]. 因此, 尽管水溶性 CPs 在 PLEDs 中应用的优势十分明显, 但是它本身的离子结构也在一定程度上影响了器件的性能. 在今后的研究工作中, 如何进一步改善界面层与金属电极以及活性层之间的相容性和稳定性是我们需要重视的课题.

4.2 作为高分子太阳能电池 (PSCs) 的界面改性层

近年来, 基于半导体聚合物和富勒烯衍生物的太阳能电池得到广泛研究. 经过科研人员不断的努力, 目前已经能使 PSCs 的能量转化率 (PCE) 超过 7%^[67]. 为了继续提高能量转化率, 提高太阳能电池的开路电压 (V_{oc}) 是一个十分重要的方面.

Wang^[68] 和 Kim 等人^[69] 报道了使用水溶性 CPs 作为界面层来提高 PSCs (P3HT:PCBM) 的 V_{oc} . 为了

图 20 应用于 PSCs 界面改性层的水溶性 CPs^[68]图 21 Cao 等人应用于 PSCs 阴极界面改性层的水溶性 CPs^[70]

防止金属原子击穿活性层, Wang 等人^[68]报道了该太阳能电池的性能可以通过在阴极和活性层中旋涂 **P25** 来提高. 旋涂上 5 nm 的 **P25** 之后, 分流电阻从原来的 31 k Ω /cm² 提高到 1.1 M Ω /cm²; V_{oc} 提高到 0.64 V; 填充因子(FF)也从 51% 提高到 59%, 从而使得 PCE 达到了 3.4%. Kim 等人^[69]使用聚芴水溶性 CPs(**P19**), 并制成 3 nm 厚的界面层, 使得 PCE 从 3.0% 提高到了 3.8%.

最近, Cao 等人^[70]报道了使用水溶性聚电解质作为本体异质结 PSCs 阴极界面改性层. 他们将 5 种不同的界面改性材料(**P24**, **P26**-**P29**)应用在 3 种有不同给体材料(**PFO**-**DBT35**, **P3HT**, **MEH**-**PPV**)PSCs 上, 受体都为 **PCBM**, 并发现了带有芴基的共聚物给体材料 **PFO**-**DBT35** 的 PSCs 的 V_{oc} (150 mV)有显著的提高. 但是, 在厚度相同的情况下(5 nm), 5 种界面改性材料所得到的 V_{oc} 的提高程度相同, 这表明同一种给体材料对于界面改性层化合物的变化不敏感. 而对于 **P3HT** 和 **MEH**-**PPV**, V_{oc} 却没有太大的变化. 但是它们的短路电流密度(J_{sc}), 填充因子(FF)与 PCE 都有一定程度的提高, 因此也同样的提升了 PSCs 的性能. 这些例子都证实了在 PSCs 的金属电极和活性层中加入水溶性 CPs 作为界面改性层能够相当程度的提高 PSCs 的性能.

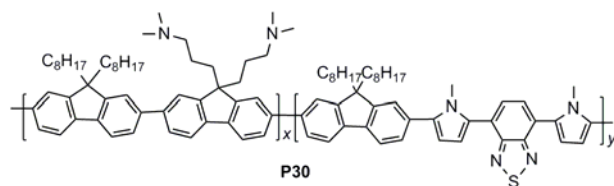
4.3 作为有机场效应晶体管(OFETs)的缓冲层

有机场效应晶体管(OFETs)在 OLEDs、有机互补逻辑电路、生物传感器等方面都有着很重要的应用^[6, 71]. OFETs 的性能与栅极绝缘层和活性层之间的界面性质有着密不可分的关系, 而我们可以利用水溶性 CPs 的强极性来改善它们之间的界面接触. Lan 等人^[72]报道了使用 **P30** 作为 n-型 OFETs 界面改性层, 并且通过调 x 与 y 之间的比例来调节 **P30** 的极性. 当没有 **P30** 界面改性层时, 门限电压为 12.5 V, 而当加入 **P30** 后, 且 $x = 1, y = 0$; $x:y = 49:1$; $x:y = 9:1$ 时, 门限电压分别为 2.8, 4.8 和 6 V. 可见 **P30** 的加入明显地减小了门限电压, 并且极性越大, 门限电压越小, 这是由于极性分子自组装电偶极场的作用. 当栅极绝缘体表明极性增加时, 会减少界面捕获电荷密度, 并导致电子的稳定性和流动性有所改善. 然而, 当把 **P30** 应用于 p-型 OFETs 时, 反而会降低器件的工作性能. 这表明界面偶极的方向是固定的, 且独立于活性材料.

由于水溶性 CPs 可以溶于水或其他极性溶剂, 这使得它们可以用于各种栅极绝缘层的改性. 因此, 这是一个提高 OFETs 器件性能的新的研究方向.

5 结论与展望

近些年来以水溶性共轭聚合物为基础的光电材料获得了巨大的发展. 它们已经在生物传感、电致发光器件等光电器件中显示了强大的应用潜力. 本文总结了四种传统水溶性 CPs 的合成, 包括聚噻吩、聚苯撑乙烯、聚苯撑乙炔以及聚芴. 此外, 还论述了 CPs 光学性质和传感机理. 最后, 总结了最近国内外在生物传感器和电致发光器件方面的应用进展, 同时也涉及到了细胞成像、高分子太阳能电池(PSCs)和有机场效应晶体管(OFETs)等. 这些例子都证明了水溶性 CPs 具有广泛的应用前景和可操作性, 能够为今后纳米生物化学、先进功能材料的发展做出重要贡献.

图 22 应用于 OFETs 缓冲层的水溶性 CPs^[72]

然而, 水溶性 CPs 的研究还有很长的路. 例如在生物传感器中, 如何进一步提高传感灵敏度和选择性, 如何加快响应时间和简化实际操作步骤等. 更重要的是, 到目前为止, 没有形成一种对各种生物分子靶标兼容的检测手法和操作体系. 这都是未来水溶性共轭聚合物的发展方向.

而在光电器件应用领域, 虽然 PLEDs 已经取得了令人瞩目的进展, 但远没有小分子材料成熟, 这主要体现在: 发光效率低、器件稳定性差、寿命较短等. 因此, 如何合成性能更为优越的光电功能聚合物就显得十分重要. 利用带有极性侧链的水溶性 CPs 能够

显著提高金属电极向有机发光层的电子注入能力, 这也是水溶性 CPs 未来应用的重要方向之一. 但是例如之前讲过的共轭聚电解质的电化学掺杂过程, 会影响高功函数电极如 Al 等的稳定性, 因此如何进一步改善界面层与金属电极以及活性层之间的相容性和稳定性是我们需要重视的努力方向. 此外, 水溶性 CPs 在 PSCs 与 OFETs 中的应用研究尚没有得到广泛的重视, 但是从不多的例子中可以得出结论, 水溶性 CPs 作为界面改性层能够显著地提高 PSCs 和 OFETs 的性能. 这也是今后水溶性 CPs 在有机光电器件中重要的研究方向.

致谢 本工作得到国家重大基础研究发展计划项目(973 项目, 2009CB930601), 国家自然科学基金(20904024), 教育部博士点基金(20093223120004), 南京邮电大学攀登计划(NY210016)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Thomas SW, Joly GD and Swager TM. Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers. *Chem Rev*, 2007, 107: 1339–1386
- 2 Feng XL, Liu LB, Wang S, Zhu DB. Water-soluble fluorescent conjugated polymers and their interactions with biomacromolecules for sensitive biosensors. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2411–2419
- 3 Feng FD, He F, An LL, Wang S, Li YL, Zhu DB. Fluorescent conjugated polyelectrolytes for biomacromolecule detection. *Adv Mater*, 2008, 20: 2959–2964
- 4 Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, Marks RN, Mackay K, Friend RH, Burn PL, Holmes AB. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347, 539–541
- 5 Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. Polymer light-emitting electrochemical-cells. *Science*, 1995, 269: 1086–1088
- 6 Li RJ, Li HX, Zhou XR, Hu WP. Polymer field-effect transistors: Materials and devices. *Prog Chem*, 2007, 19: 325–336
- 7 Pinto MR, Schanze KS. Conjugated polyelectrolytes: Synthesis and applications. *Synthesis*, 2002, 9: 1293–1309
- 8 Chen Z, Jiang CY, Niu QL, Peng JB, Cao Y. Enhanced green electrophosphorescence by using polyfluorene host via interfacial energy transfer from polyvinylcarbazole. *Org Electron*, 2008, 9: 1002–1009
- 9 Huang F, Wu HB, Cao Y. Water/alcohol soluble conjugated polymers as highly efficient electron transporting/injection layer in optoelectronic devices. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2500–2521
- 10 Guo ZQ, Zhu WH, Tian H. Hydrophilic copolymer bearing dicyanomethylene-4H-pyran moiety as fluorescent film sensor for Cu²⁺ and pyrophosphate anion. *Macromolecules*, 2010, 43: 739–744
- 11 Jiang JB, Xiao X, Zhao P, Tian H. Colorimetric naked-eye recognizable anion sensors synthesized via RAFT polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 1551–1556
- 12 Wang M, Zhang GX, Zhang DQ, Zhu DB, Tang BZ. Fluorescent bio/chemosensors based on silole and tetraphenylethene luminogens with aggregation-induced emission feature. *J Mater Chem*, 2010, 20: 1858–1867
- 13 Ewbank PC, Loewe RS, Zhai L, Reddinger J, McCullough RD. Regioregular poly(thiophene-3-alkanoic acid)s: Water soluble conducting polymers suitable for chromatic chemosensing in solution and solid state. *Tetrahedron*, 2004, 60: 11269–11275
- 14 Gu Z, Bao YJ, Zhang Y, Wang M, Shen QD. Anionic water-soluble poly(phenylenevinylene) alternating copolymer: High-efficiency photoluminescence and dual electroluminescence. *Macromolecules*, 2006, 39: 3125–3133
- 15 Pinto MR, Kristal BM, Schanze KS. A water-soluble poly(phenylene ethynylene) with pendant phosphonate groups. Synthesis, photophysics, and layer-by-layer self-assembled films. *Langmuir*, 2003, 19: 6523–6533
- 16 Stork M, Gaylord BS, Heeger AJ, Bazan GC. Energy transfer in mixtures of water-soluble oligomers: Effect of charge, aggregation, and surfactant complexation. *Adv Mater*, 2002, 14: 361–366

- 17 Wang C, Zhan RY, Pu KY, Liu B. Cationic polyelectrolyte amplified bead array for DNA detection with zeptomole sensitivity and single nucleotide polymorphism selectivity. *Adv Mater*, 2010, 20: 2597–2604
- 18 Chen L, Xu S, McBranch D, Whitten D. Tuning the properties of conjugated polyelectrolytes through surfactant complexation. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 9302–9303
- 19 Chen L, McBranch DW, Wang HL, Helgeson R, Wudl F, Whitten DG. Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 96: 12287–12292
- 20 Yang R, Garcia A, Korystov D, Mikhailovsky A, Bazan GC, Nguyen TQ. Control of interchain contacts, solid-state fluorescence quantum yield, and charge transport of cationic conjugated polyelectrolytes by choice of anion. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 16532–16539
- 21 Swager TM. The molecular wire approach to sensory signal amplification. *Acc Chem Res*, 1998, 31: 201–207
- 22 Zhou Q, Swager TM. Method for enhancing the sensitivity of fluorescent chemosensors: Energy migration in conjugated polymers. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7017–7018
- 23 An L, Tang Y, Feng F, He F, Wang S. Water-soluble conjugated polymers for continuous and sensitive fluorescence assays for phosphatase and peptidase. *J Mater Chem*, 2007, 17: 4147–4152
- 24 Liu B, Bazan GC. Homogeneous fluorescence-based DNA detection with water-soluble conjugated polymers. *Chem Mater*, 2004, 16: 4467–4476
- 25 Liu B, Bazan GC. Methods for strand-specific DNA detection with cationic conjugated polymers suitable for incorporation into DNA chips and microarrays. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 589–593
- 26 Kim Y, Whitten JE, Swager TM. High ionization potential conjugated polymers. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12122–12130
- 27 Gaylord BS, Heeger AJ, Bazan GC. DNA detection using water-soluble conjugated polymers and peptide nucleic acid probes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 10954–10957
- 28 Xu QH, Gaylord BS, Wang S, Bazan GC, Moses D, Heeger AJ. Time-resolved energy transfer in DNA sequence detection using water-soluble conjugated polymers: The role of electrostatic and hydrophobic interactions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 11634–11639
- 29 Xu QH, Wang S, Korystov D, Mikhailovsky A, Bazan GC, Moses D, Heeger AJ. The fluorescence resonance energy transfer (FRET) gate: A time-resolved study. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 530–535
- 30 Wang S, Liu B, Gaylord BS, Bazan GC. Size-specific interactions between single- and double-stranded oligonucleotides and cationic water-soluble oligofluorenes. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 463–467
- 31 Xia F, Zuo XL, Yang RQ, Xiao Y, Kang D, Blisle VB, Gong X, Heeger AJ, Plaxco KW. On the binding of cationic, water-soluble conjugated polymers to DNA: Electrostatic and hydrophobic interactions. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1252–1254
- 32 Gaylord BS, Heeger AJ, Bazan GC. DNA hybridization detection with water-soluble conjugated polymers and chromophore-labeled single-stranded DNA. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 896–900
- 33 Wang S, Gaylord BS, Bazan GC. Fluorescein provides a resonance gate for FRET from conjugated polymers to DNA intercalated dyes. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5446–5451
- 34 He F, Tang Y, Yu M, Feng F, An L, Sun H, Wang S, Li Y, Zhu DB, Bazan GC. Quadruplex-to-duplex transition of G-rich oligonucleotides probed by cationic water-soluble conjugated polyelectrolytes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6764–6765
- 35 Jiang GX, Susha AS, Lutich AA, Stefani FD, Feldmann J, Rogach AL. Cascaded FRET in conjugated polymer/quantum dot/dye-labeled DNA complexes for DNA hybridization detection. *ACS Nano*, 2009, 3: 4127–4131
- 36 Ho HA, Leclerc M. Optical sensors based on hybrid aptamer/conjugated polymer complexes. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 1384–1387
- 37 Nilsson KPR, Rydberg J, Baltzer L, Inganäs O. Self-assembly of synthetic peptides control conformation and optical properties of a zwitterionic polythiophene derivative. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 10170–10174
- 38 Dwight SJ, Gaylord BS, Hong JW, Bazan GC. Perturbation of fluorescence by nonspecific interactions between anionic poly(phenylenevinylene)s and proteins: Implications for biosensors. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 16850–16859
- 39 Cheng F, Zhang GW, Lu XM, Huang YQ, Chen Yi, Zhou Y, Fan QL, Huang W. A cationic water-soluble poly(*p*-phenylenevinylene) derivative: Highly sensitive biosensor for iron-sulfur protein detection. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 799–803
- 40 Fan C, Plaxco KW, Heeger AJ. High-efficiency fluorescence quenching of conjugated polymers by proteins. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5642–5643
- 41 Disney MD, Zheng J, Swager TM, Seeberger PH. Detection of bacteria with carbohydrate-functionalized fluorescent polymers. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13343–13346
- 42 Kim IB, Wilson JN, Bunz UHF. Mannose-substituted PPEs detect lectins: A model for ricin sensing. *Chem Commun*, 2005, 10: 1273–1275

- 43 Li K, Liu B. Water-soluble conjugated polymers as the platform for protein sensors. *Polym Chem*, 2010, 1: 252–259
- 44 Feng F, Tang Y, Wang S, Li Y, Zhu DB. Continuous fluorometric assays for acetylcholinesterase activity and inhibition with conjugated polyelectrolytes. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46, 7882–7886
- 45 Wang J, Liu B. Fluorescence resonance energy transfer between an anionic conjugated polymer and a dye-labeled lysozyme aptamer for specific lysozyme detection. *Chem Commun*, 2009, 17: 2284–2286
- 46 Duarte A, Chworos A, Flagan SF, Hanrahan G, Bazan GC. Identification of bacteria by conjugated oligoelectrolyte/single-stranded DNA electrostatic complexes. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12562–12564
- 47 Wu C, Bull B, Szymanski C, Christensen K, McNeill J. Multicolor conjugated polymer dots for biological fluorescence imaging. *ACS Nano*, 2008, 2: 2415–2423
- 48 Kim IB, Shin H, Garcia AJ, Bunz UHF. Use of a folate–PPE conjugate to image cancer cells in vitro. *Bioconjugate Chem*, 2007, 18: 815–820
- 49 Pu KY, Li K, Liu B. A molecular brush approach to enhance quantum yield and suppress nonspecific interactions of conjugated polyelectrolyte for targeted far-red/near-infrared fluorescence cell imaging. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 2770–2777
- 50 Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 1997, 277: 1232–1237
- 51 Ferreira M, Rubner MF. Molecular-level processing of conjugated polymers. 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions. *Macromolecules*, 1995, 28: 7107–7114
- 52 Huang F, Wu HB, Peng JB, Yang W, Cao Y. Polyfluorene polyelectrolytes and their precursors processable from environment-friendly solvents (alcohol or water) for PLED applications. *Curr Org Chem*, 2007, 11: 1207–1219
- 53 Huang F, Wu HB, Wang DL, Yang W, Cao Y. Novel electroluminescent conjugated polyelectrolytes based on polyfluorene. *Chem Mater*, 2004, 16: 708–716
- 54 Fan QL, Zhang GW, Lu XM, Chen Y, Huang YQ, Zhou Y, On CHS, Lai YH, Xu GQ, Huang W. Cationic phenyl-substituted poly(*p*-phenylenevinylene) related copolymers with efficient photoluminescence and synthetically tunable emissive colors. *Polymer*, 2005, 46: 11165–11173
- 55 Mitschke U, Bäuerle PJ. The electroluminescence of organic materials. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1471–1507
- 56 Fan QL, Lu S, Lai YH, Huang W. Synthesis, characterization, and fluorescence quenching of novel cationic phenyl-substituted poly(*p*-phenylenevinylene)s. *Macromolecules*, 2003, 36: 6976–6984
- 57 Deng XY, Lau WM, Wong KY, Low KH, Chow HF, Cao Y. High efficiency low operating voltage polymer light-emitting diodes with aluminum cathode. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3522–2524
- 58 Guo TF, Yang FS, Tsai ZJ, Wen TC, Hsieh SN, Fu YS, Chung CT. Organic oxide/Al composite cathode in efficient polymer light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 113501–113503
- 59 Oh SH, Na SI, Nah YC, Vaka D, Kima SS, Kim D. Novel cationic water-soluble polyfluorene derivatives with ion-transporting side groups for efficient electron injection in PLEDs. *Org Electron*, 2007, 8: 773–783
- 60 Oh SH, Vak D, Na SI, Lee TW, and Kim DY. Water-soluble polyfluorenes as an electron injecting layer in PLEDs for extremely high quantum efficiency. *Adv Mater*, 2008, 20: 1624–1629
- 61 Adachi C, Baldo MA, Thompson ME, Forrest SR. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J Appl Phys*, 2001, 90: 5048–5051
- 62 Zhao C, Dang XD, Gutacker A, Garcia A, Li HP, Xu YH, Ying L, Nguyen TQ, Bazan GC. Reconstruction of conjugated oligoelectrolyte electron injection layers. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12160–12162
- 63 Zhang Y, Huang F, Jen AKY, Chi Y. High-efficiency and solution processible multilayer white polymer light-emitting diodes using neutral conjugated surfactant as an electron injection layer. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 063303–063305
- 64 An D, Zou JH, Wu HB, Peng JB, Yang W, Cao Y. White emission polymer light-emitting devices with efficient electron injection from alcohol/water-soluble polymer/Al bilayer cathode. *Org Electron*, 2009, 10: 299–304
- 65 Hodgkiss JM, Tu G, Albert S, Huck WTS, Friend RH. Ion-induced formation of charge-transfer states in conjugated polyelectrolytes. *J Am Chem Soc*, 2009, 131, 8913–8921
- 66 Sax S, Mauthner G, Piok T, Pradhan S, Scherf U, List EJW. Intrinsic electrochemical doping in blue light emitting polymer devices utilizing a water soluble anionic conjugated polymer. *Org Electron*, 2007, 8: 791–795
- 67 Liang YY, Xu Z, Xia JB, Tsai ST, Wu Y, Li G, Ray C, Yu LP. For the bright future—Bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv Mater*, 2010, 22: 135–138
- 68 Zhao Y, Xie ZY, Qin CJ, Qu Y, Geng YH, Wang LX. Enhanced charge collection in polymer photovoltaic cells by using an ethanol-soluble

- conjugated polyfluorene as cathode buffer layer. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 604–608
- 69 Na SI, Oh SH, Kim SS, Kim DY. Efficient organic solar cells with polyfluorene derivatives as a cathode interfacial layer. *Org Electron*, 2009, 10: 496–500
- 70 He C, Zhong CM, Wu HB, Yang RQ, Yang W, Huang F, Bazan GC, Cao Y. Origin of the enhanced open-circuit voltage in polymer solar cells via interfacial modification using conjugated polyelectrolytes. *J Mater Chem*, 2010, 20: 2617–2622
- 71 Allard S, Forster M, Souharce B, Thiem H, Scherf U. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs). *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4070–4098
- 72 Lan L, Peng J, Sun M, Zhou J, Zou J, Wang J, Cao Y. Low-voltage, high-performance n-channel organic thin-film transistors based on tantalum pentoxide insulator modified by polar polymers. *Org Electron*, 2009, 10: 346–351

Advances in water-soluble conjugated polymers for organic electronics

XU WeiDong, LAI WenYong, FAN QuLi & HUANG Wei

Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays (KLOEID); Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210046, China

Abstract: In the past decades, water-soluble conjugated polymers (CPs) have gained increasing attention, which is not only due to their good optical properties, but also their amazing solubility in polar solvents, especially in aqueous solution. For these two factors, water-soluble CPs have been widely used as advanced functional materials for sensitive biosensors, polymer light-emitting diodes (PLEDs), polymer solar cells (PSCs), as well as organic field effect transistors (OFETs). In this review, we summarize the recent advances in the synthesis of CPs and their applications in organic optoelectronics and point out the prospects for the future development of water-soluble CPs.

Keywords: water-soluble conjugated polymers, fluorescence quenching, biosensors, organic electroluminescence, solar cells