

# 荧光共轭聚合物传感器的应用

许京丽, 柳柏杨

(广州市白云化工实业有限公司, 广东 广州 510540)

**摘 要:** 介绍了共轭聚合物的荧光信号放大机理, 综述了近年来作为传感器的荧光共轭聚合物的应用研究进展, 以及共轭聚合物作为基材的传感器的种类、共轭聚合物在传感器方面面临的问题及研究方向。

**关键词:** 共轭聚合物; 荧光; 信号放大; 传感器

## Application of Fluorescent Conjugated Polymer Sensor

XU Jing-li, LIU Bai-yang

(Guangzhou Baiyun Chemical Industry Co., Ltd., Guangdong Guangzhou 510540, China)

**Abstract:** The conjugated polymer fluorescence signal amplification mechanism was simply introduced. Research applications of fluorescent conjugated polymers as sensors in recent years were reviewed, and the type of conjugated polymer matrix as a sensor, conjugated polymer sensors in the area and the problems in the research were also studied.

**Key words:** conjugated polymers; fluorescent; signal amplification; sensors

传感器是指能够利用某一种或某一类分子的特殊物理或化学性质对被检测物进行检测的器件, 当用于实现检测的这种(类)分子或被检测对象是存在于生物活体中或本身具有生物活性或生理机能时, 这类传感器就成为生物传感器。近年来, 传感器的研制无论是从检测的准确度、灵敏度还是检测对象的范围来看都取得了重大的进展。这不仅是由于用于信号检测的光/电仪器本身性能的提高, 更重要的是经过科学工作者的努力, 新的更灵敏、更准确的检测材料及方法、手段不断地被研究开发出来。在传感器中, 通过光或电信号实现检测的传感器的应用最为广泛, 种类与数量也最为繁多。由于荧光检测的灵敏性与便捷性, 通过荧光光谱的变化实现的检测又是光电传感器中极为普遍而重要的一类。这类传感器利用了被检测物与某种荧光分子或材料之间特定的相互作用引发的荧光强度的增加或降低, 或者是所发射的荧光波长的变化来实现对被检测物的检测与信号的传递。在不同的荧光传感材料中, 共轭聚合物近年来成为特别吸引研究者注意力的研究对象, 以共轭聚合物为基础的荧光传感器因而获得了迅速的发展。形成这种趋势的原因首先在于共轭聚合物通常具有很高的摩尔吸光系数与荧光量子效率, 有利于发展高灵敏度的检测技术; 另外, 共轭聚合物所特有的传感信号的放大功能是它们成为优良的传感活性材料最重要的原因。

### 1 共轭聚合物荧光信号放大的机理

共轭聚合物所实现的传感信号的放大作用是以检测共轭聚合物荧光为基础的传感器的一个重要特点。这种对传感信号的放大是相对于小分子体系而言的; 这种现象可以用共轭聚合物的“分子导线”理论来解释<sup>[1,2]</sup>(图 1)。对于小分子而

言, 能够进行荧光传感的分子通常至少具有两种功能: 发光功能和与被检测物相互作用的功能。承担这两项功能的结构分别被称为荧光基团(fluorophore)与受体(acceptor); 在某些体系中, 这两部分结构可以合二为一, 并且, 分子的发光性质(如发射波长、强度等)在与被检测物相互作用后会产生明显变化, 这是体系实现传感功能的基础。如图 1(a)所示, 由于被检测物(analyte)的浓度通常较低, 在小分子传感体系中, 只有部分荧光分子与被检测物相结合, 并且产生荧光传感信号, 如荧光的淬灭、产生或波长的变化等。因此, 对于这种小分子体系, 检测灵敏度(即检测信号的强度变化)与传感分子与被检测分子的结合常数以及被检测分子的浓度相关(通常呈线性关系)。相反, 在共轭聚合物体系中, 受激发产生的激子(exciton)可以沿共轭主链发生迁移(即激发态能量可以沿聚合物主链进行传递), 这就是共轭聚合物的分子导线特征。如果我们设想将具有以上传感功能的小分子连接成共轭聚合物(图 1(b)), 当被检测分子与共轭聚合物链上多个受体中的任意一个相结合时, 它将不仅仅改变与其直接相连的荧光基团的发光性质; 由于共轭链的分子导线性质, 与被结合受体相邻的多个聚合物链节的发光性质都将受到影响而发生变化。或者可以这样解释, 当激子产生于分子链的某一位置时, 它可以沿共轭链被传递至待检测分子附近, 并与之发生相互作用, 从而产生传感信号。这是对信号放大现象最简化的描述。但是, 激发态能量并不能无限传递, 激子只具有一定的寿命(即半衰期), 即使在没有被检测分子存在的条件下, 它也可以通过辐射(如荧光)或其他非辐射方式衰减。因此, 激子在受激产生后, 以无规行走的方式沿共轭链迁移, 只有当它能够在半衰期内迁移到被检测分子附近并与其产生相互作用时, 有效传感

信号才会产生。由此可见,相对于结构相似的小分子体系而言,共轭聚合物对于传感信号(包括荧光信号)具有放大功能,而其放大效率主要决定于激子的寿命以及激子在共轭聚合物链上的迁移速率等因素。

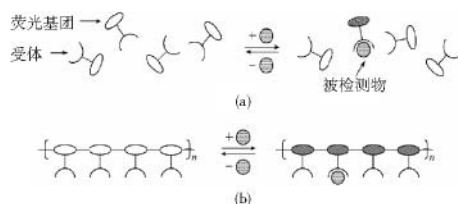


图 1 共轭聚合物荧光放大效应的示意图<sup>[1]</sup>

a 小分子 b 共轭聚合物(分子导线)

## 2 典型的共轭聚合物材料

### 2.1 聚对苯撑乙烯(PPV)及其衍生物

目前研究得最广泛最深入的共轭聚合物材料是聚对苯撑乙烯(PPV)及其衍生物(图 2)。PPV 是一种典型的线性共轭高分子材料,它及其衍生物具有较高分子量可形成高质量的薄膜,同时它们都具有很强的电致发光性能,被认为是最有希望实现商业化的材料。

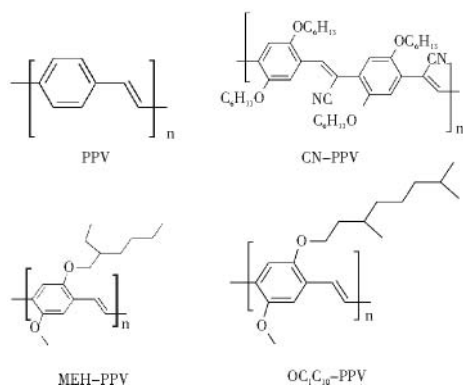


图 2 典型的 PPV 及其衍生物

1990 年,英国剑桥大学的 J.H.Burroughes 等首次报道了 PPV 作发光层的聚合物发光二极管,得到了直流驱动偏压小于 14 V 的蓝绿光输出,其量子效率为 0.05 %<sup>[3]</sup>。没有取代基的完全共轭聚合物是不可溶的,难于加工。但是通过在 PPV 的主链上引入柔性的侧链,可以增加聚合物溶解性,另一方面侧链的加入可以控制有效的共轭长度,从而决定聚合物的颜色。1991 年,美国加州大学的 A.J.Heeger 等在 PPV 主链上引入烷氧基团,得到了发桔红光的可溶性 PPV 衍生物(MEH-PPV)<sup>[4]</sup>。

### 2.2 聚噻吩(PT)及其衍生物

聚噻吩(PT)是除 PPV 外研究得较多的一类杂环聚合物电致发光材料(图 3),由于聚噻吩上可修饰的位置较多,并且能导致不同的空间构型,可以通过改变聚合物侧链来调节其能隙,从而获得发不同颜色的电致发光材料。

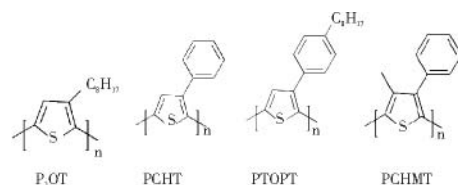


图 3 典型的 PT 及其衍生物

Y.Ohomor 等研究了烷基链长度对聚(3-烷基)噻吩(P3AT)的发光颜色和发光亮度及效率的影响,发现随烷基链的增长,PT 链间距离增大,从而将载流子限制在主链上,提高了辐射复合几率<sup>[5]</sup>。Wang 等用聚(3-辛基噻吩)(P3OT)掺杂具有空穴传输特性的聚乙炔后,发光强度增加且与掺杂量无关<sup>[6]</sup>。Hadziioannou 等研究发现 PT 及其衍生物的最大发光波长不仅与聚合物中的侧链有关,而且与聚合物主链的构象即聚噻吩环是否共平面有很大的关系,位阻越大,共轭性越差,当噻吩环 3,4 位都有取代基时,它们的共轭性最差,可得到发蓝光材料<sup>[7]</sup>。聚噻吩及其衍生物很容易实现红光,但是它们普遍存在荧光量子产率偏低,限制了其在电致发光中的应用。

### 2.3 聚烷基芴(PF)及其衍生物

聚烷基芴(PF)由于具有刚性的平面结构单元(图 4),并且 9 位上极易引入柔性烷基,所以是一类有极好的溶解性能的蓝色发光材料。聚烷基芴及其衍生物一般具有很高的荧光量子产率(可达 80 %以上),所以在电致发光领域中倍受关注,极有希望用于实际应用。但是这类聚合物由于聚集效应极易形成激基复合物而在发光光谱上形成拖尾现象,从而影响其色纯度和发光颜色的稳定性。

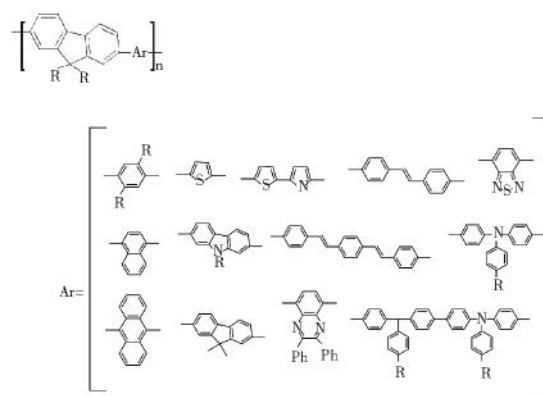


图 4 典型的 PF 及其衍生物

S.Sepas 等在芴的 9 位上引入具有较大空间位阻的多取代苯,从而避免激基复合物的形成<sup>[8]</sup>。W.L.Yu 则通过用螺旋式分子与芴共聚来减少其链间相互作用,提高玻璃化转变温度,以减少聚集或低级聚集物的形成<sup>[9]</sup>。B.Liu 等利用 Suzuki 反应合成了一系列取代噻吩-噻吩和芴的共聚物,并且研究了这些聚合物的结构和性能的关系。这些聚合物可以发出蓝色到绿色波长的光,可溶性和热稳定性都很好<sup>[10]</sup>。

### 2.4 聚苯(PPP)及其衍生物

聚苯(PPP)是另一类发蓝光的共轭聚合物(图 5)。它比较

稳定,能隙宽接近 3eV,符合发蓝光材料的要求。

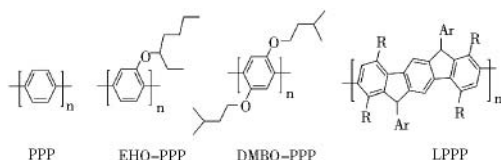


图 5 典型的 PPP 及其衍生物

Leising 等<sup>[11]</sup>首先报道了聚苯(PPP)可作为发蓝光的材料,Grem 则<sup>[12]</sup>首次采用 PPP 制作 PLED,发光波长为 415 nm,在发现 PPP 发蓝光后,一系列可溶性的聚苯合成并用于制作 PLED<sup>[13-16]</sup>,但是苯环上的长链烷烃增加高聚苯溶解度的同时,降低了苯与苯之间的共轭程,使它们发生扭变,降低聚苯的荧光量子产率。Mullen 等报道了解决可溶性聚苯扭变的方法,合成了梯形聚苯(LPPP),而且发现,控制一定条件可以得到发蓝光的梯形聚苯,将其应用于 PLED 获得了量子效率高达 4%稳定的电致发光器件<sup>[17,18]</sup>。

### 3 以共轭聚合物作为基材的传感器的种类

#### 3.1 生物传感器

生物传感器技术是一种对生物学分子进行实时检测的技术,这项技术还可以扩展到其他领域,如病理学、药物诊断和临床应用。共轭聚合物的生物传感器是将共轭聚合物分子修饰以固定生物活性组分(如抗生素、抗体、DNA、RNA 等),使它们能够分别和抗体、抗原、DNA 等发生相互作用,并利用共轭聚合物本身的特点将这种相互作用转换成可以计量的信号装置。

共轭聚合物和某些猝灭剂可以发生电荷转移等作用,从而导致荧光猝灭,这一原理可以应用于生物传感器的制备。因此,修饰在某些生物分子上的正电荷受体( $MV^{2+}$ )和某些阴离子聚合物可以形成一种弱的复合物,这时  $MV^{2+}$  与聚合物之间会发生电荷转移从而猝灭聚合物的荧光。当  $MV^{2+}$  与某些生物分子相互作用而被移走时,共轭聚合物的荧光又得以恢复。根据此原理可以利用水溶性共轭聚合物制作生物传感器。

#### 3.2 气体、湿度传感器

共轭聚合物气体传感器是将共轭聚合物沉积或涂覆在某些基质表面(如导电玻璃)。当气体通过时,聚合物会与其发生电子转移,从而引起自身物理性质的变化,通过记录这些变化就可以检测出周围的气体成分。当共轭聚合物在引入给电子基团时,会具有较高的 HOMO 能量。因此,会与电子的受体如富勒烯产生很强的相互作用。同样,在共轭聚合物和某些气体接触时,也会发生类似的现象,如共轭聚合物的阻抗会随着气体浓度和成分的不同而发生变化。虽然产生这种变化的原因现在还不是很清楚,但人们认为这可能是因为气体分子渗透进入了共轭聚合物中,和聚合物分子发生了弱的电荷转移,从而使导电性增加。这样的共轭聚合物包括聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚乙炔等,它们在和在水蒸气或其它气体接触时都会表现出不同的导电性<sup>[19,20]</sup>。

#### 3.3 压力、温度传感器

压力、温度传感器是一种根据共轭聚合物在周围环境如

温度、压力发生变化时电导会发生改变的原理,用来监测周围环境的一种装置。

Lachinov 等<sup>[21]</sup>合成出了一种新的共轭聚合物 poly(phthalidyliden arylene),它的电导对外界影响,如温度压力很灵敏。这种共轭聚合物衍生物 PPB(图 6)是一种耐高温材料,实验中发现其薄膜的导电性在温度和压力达到一临界值时,导电性会产生突变,利用这个现象,就可以设计出温度和压力传感器。

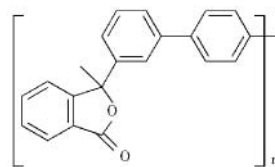


图 6 PPB 的结构示意图

#### 3.4 爆炸物传感器

爆炸物的检测是化学传感器研究中最重要目标之一。爆炸物传感器的研发不仅对于战场上包括地雷在内的多种爆炸性武器的检测具有重要意义,在和平社会中对保卫国家和人民的安全,尤其是对当前的反恐活动也具有重大的意义。

包括最常用的 TNT、DNT 等在内的许多炸药都是含有多硝基的芳香化合物。这种多硝基的结构决定了这些化合物具有缺电子的特性,或者说它们都是良好的电子受体。因此,它们可以通过光引发的电子转移过程从富电子的共轭聚合物接受电子,从而实现共轭聚合物的荧光淬灭。共轭聚合物受光激发,基态电子吸收一个光子跃迁到激发态,形成激子,激子可以沿共轭主链移动。遇到芳硝基化合物后电子转移至缺电子的芳硝基化合物中的空轨道,随后再以无辐射跃迁的形式转移回聚合物基态轨道,造成荧光淬灭。目前所开发研究的爆炸物传感材料就是基于这一荧光淬灭以及共轭聚合物利用能量迁移实现的信号放大机理。

#### 3.5 离子传感器

离子传感器也称为离子选择性电极,可选择性地检测溶液中特定离子的浓度(活度),其结构为:

(-)参比电极 | 测试液 | 敏感膜 | 内部液 | 内电极(+)

由阴离子聚合得到的共轭聚合物(如聚吡咯)薄膜对阴离子如( $F^-$ ,  $Cl^-$ )具有很强的敏感性<sup>[22]</sup>,掺杂有  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  等阴离子后的共轭聚合物对阴离子也具有敏感性<sup>[23]</sup>。后来人们又发现掺杂或化学修饰后的共轭聚合物对某些阳离子也具有敏感性,如聚吡咯在掺杂了十二烷基苯磺酸以后对  $Ca^{2+}$  具有敏感性<sup>[24]</sup>,聚噻吩的衍生物可以检测出重金属  $Hg^{2+}$  的存在等<sup>[25]</sup>。

### 4 荧光共轭聚合物传感器面临的问题

共轭聚合物是一种非常优良的传感器敏感元件的材料。随着共轭聚合物结构的不同,其实现的传感功能也不同:当共轭聚合物形成阴离子聚合物时,可以利用其和阳离子受体猝灭剂的作用实现生物传感器的应用;当在共轭聚合物上引入给电子基团时,可以实现气体、温度传感器(下转第 41 页)

- [5] Matt C.; Wagner A.; Mioskowski C.. Novel Transformation of Primary Nitroalkanes and Primary Alkyl Bromides to the Corresponding Carboxylic Acids[J]. *J Org Chem*, 1997, 62(2): 234- 235.
- [6] Gissot A.; Gouela S.; Matt C.. NaNO<sub>2</sub>- Mediated Transformation of Aliphatic Secondary Nitroalkanes into Ketones or Oximes under Neutral, Aqueous Conditions: How the Nitro Derivative Catalyzes Its Own Transformation[J]. *J Org Chem* 2004, 69(26): 8997- 9001.
- [7] Nikalje M.D.; Ali I. S.; Dewkar G. K.. A.Synthesis of aryl  $\alpha$  - keto acids via the Cu- catalyzed conversion of aryl nitro- aldol products[J]. *Tetra Lett*, 2000, 41(6): 959- 961.
- [8] Weinberg B.. A Five- year follow- up of 589 patients treated with amiodarone[J]. *Am Heart*, 1993, 26: 125- 109.
- [9] Luzzio F.A., Wlodarczyk M.T.; Duveau D. Y.. Preparation of  $\beta$  - phenylnitroethanes having electron- donating aryl substitution [J], *Tetra Lett*, 2007, 48(38): 6704- 6708.
- [10] 闻韧. 药物合成反应[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 213- 219.
- [11] 闻韧. 药物合成反应[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 365- 371.

(上接第 26 页)的应用 ;当在共轭聚合物中掺杂某些离子或利用带有配体的结构时,可以实现离子传感器的应用 ;当合成能隙小、具有较高电导性的共轭聚合物时 ,可以实现温度、压力传感器的应用。

共轭聚合物传感器在应用上拥有十分广阔的前景: 在医学方面, 生物传感器可以帮助人们检测病毒查找病因; 在环保方面, 气体和离子传感器可以用来进行大气和水质监测; 在生产安全方面, 压力和温度传感器可以用来监测周围环境 ;以及其它各种各样的共轭聚合物传感器被应用在各行各业中。为了更好地实现共轭聚合物传感器的功能 ,人们还必须在各方面进行不懈的努力 : (1)通过化学修饰不断地改进聚合物的性能和合成更多符合需要的材料 ; (2)利用阵列等技术将共轭聚合物的传感器功能一体化 ; (3)提高传感器对外界环境变化响应的灵敏度 ; (4)提高聚合物对外界环境变化响应的单一性 ; (5)进一步实现传感器的微型化和智能化。

由于研究者的共同努力, 以共轭聚合物为基础的荧光传感器近几年获得了巨大的发展。它们已经在化学、生物对象的检测、传感领域显示出强大的应用潜力与前景。一部分设计合理、检测灵敏、方便快捷的荧光聚合物传感器已经得到了实际应用。但同时, 已经获得的科研成果充分说明, 由于被检测对象具有多样性和复杂性, 检测体系以及检测机理也需要随之变化; 因此, 我们必须发挥灵活的思维, 设计出多样的材料与巧妙的技术来完成大量而多样的检测工作 ,这是目前研究者的共同方向。

#### 参考文献

- [1] Swager TM. *Acc Chem Res*, 1998, 31: 201.
- [2] Zhou Q, Swager TM. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7017.

- [3] Burroughes J H, Bradley D C, Holmes A B, *Nature*, 1990, 347: 539.
- [4] Braun D, Heeger A J, *Appl. Phys. Lett.* 1991, 58: 1982.
- [5] Ohomori Y, Uchida M, Muro K, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991, 30: 1938.
- [6] Wang G M, Yuan C W, Mwu H, et al. *J. Appl. Phys.* 1995, 34: 182.
- [7] Gill R E, Malliars G G, Widemann J, et al. *Adv. Mater.* 1994, 6: 132.
- [8] Wang Q, Yu L, J. *Am. Chem. Soc.* 2000, 122: 11806.
- [9] Yu W L, Pei J, Huang W, et al. *Adv. Mater.* 2000, 12(11): 828.
- [10] Liu B, Yu W L, Huang W, *Macromolecules*, 2000, 33: 8945.
- [11] Grem G, Leditzky G, Ullrich J, et al. *Adv. Mater.* 1992, 4: 36.
- [12] Grem G, Leising G, *Synth. Metals*, 1993, 55: 4105.
- [13] Schluter A D, Wegner G, *Acta. Polym.* 1993, 44: 59.
- [14] Yamamoto T, *Progr. Polym. Sci.* 1992, 17: 1153- 1157.
- [15] Percec V, Zhao M, Bae J Y., *Macromolecules*, 1996, 29: 3727.
- [16] Yang Y, Q. Pei, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 1996, 79: 934.
- [17] Scherf V, Muller K, *Macromolecules*, 1992, 25: 3546.
- [18] Huber J, Muller K, Stern K, et al. *Acta. Polym.* 1994, 45: 244.
- [19] Tanaka F, Kawai T, Kojima S, et al. *Synthetic Metals*, 1999, 102: 1358.
- [20] Wit M D, Vanneste E, Blockhuys F, et al. *Synthetic Metals*, 1997, 85: 1303.
- [21] Lachinov A N, Zharebav A Y, Kornilov V M. *Sensors and Actuators A*, 1996, 53: 319.
- [22] Nicolas M, Fabre B, Simonet J. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 509: 73.
- [23] 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 1995, 328, 350.
- [24] Lindfors T, Bobacka J, Lewenstam A, et al. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(23): 3503.
- [25] Ng S C, Zhou X C, Chen Z K, et al. *Langmuir*, 1998, 14(7): 1748.