基于共轭高分子复合物能量转移的非标记 DNA 检测

邓洪平^a 王国建^b 朱邦尚^{*a} 朱利娟^b 王大力^b
庄园园^b 朱新远^{*a,b}

(^a 分析测试中心 上海交通大学 上海 200240)

(^b 化学化工学院 上海交通大学 上海 200240)

摘要 非标记 DNA 检测是一种高灵敏度、高选择性的 DNA 检测方法,具有重要的科学和社会意义. 本文采用交叉偶联法制备了水溶性阳离子共轭聚合物: 聚(9,9-双(6'-N,N,N-三甲胺盐-己烷基)-芴亚苯基)(PFP); 利用氧化加成聚合反应制备了水溶性阴离子共轭聚合物: 聚(3-噻吩乙酸钠)(P3TSA). 通过核磁共振氢谱(¹H NMR)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)等对其结构进行了表征. PFP 与 P3TSA 通过静电相互作用形成稳定的高分子复合物. 利用紫外-可见光谱(UV-vis)和荧光发射光谱证明共轭高分子复合物能够发生能量转移. 保持 PFP 的浓度不变, 高分子复合物能量转移效率(ETEF)随着 P3TSA 浓度的增加而逐渐增大. 选取 ETEF 较高的样品, 考察了 DNA 探针用量对高分子复合物 ETEF 的影响. 随着 DNA 探针浓度的增加, ETEF 逐渐减弱. 最后, 利用 0.2 nmol DNA 探针进行了 DNA 杂交配对检测. 实验结果表明, 这种检测方法可以明显区分完全互补配对、双碱基错配和非完全互补配对的目标 DNA. 简而言之, 我们成功发展了一种基于共轭高分子复合物能量转移、具有高选择性的非标记 DNA 检测方法.

关键词 共轭聚合物; DNA 检测; 非标记; 高分子复合物; 能量转移

Label-Free DNA Detection through Energy Transfer of Conjugated Polymer Complexes

Deng, Hongping^a Wang, Guojian^b Zhu, Bangshang^{*a} Zhu, Lijuan^b Wang, Dali^b
Zhuang, Yuanyuan^b Zhu, Xinyuan^{*a,b}

(^a Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract Label-free DNA detection is a highly sensitive and selective method with great scientific and social significance. Water-soluble cationic conjugated polymer (CCP), poly(9,9-bis(6'-N,N,N-trimethylammonium)-hexyl)-fluorene phenylene) (PFP), was synthesized by cross coupling reaction under the catalysis of palladium, and water-soluble anionic conjugated polymer (ACP), poly(3-thiophene sodium acetate) (P3TSA), was prepared through oxidative addition polymerization with anhydrous ferric chloride as the catalyst. Both PFP and P3TSA were well characterized by ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and Fourier transform infrared (FTIR) tests. Owing to the existence of opposite ionic side-chains, PFP and P3TSA were both water-soluble and could form polymer complexes through electrostatic interactions. The transmittance measurements of the polymer complex solution with wavelength ranging from 600 to 750 nm were performed. The results showed that the transmittance was almost unchanged for all samples, confirming the high solubility and stability of polymer complexes. The ultraviolet-visible (UV-vis) and photoluminescence emission measurements showed that the emission spectrum of PFP overlapped a lot with the absorption spectrum of P3TSA, proving the energy transfer from PFP (donor) to P3TSA (acceptor). By fixing the donor concentration, energy transfer efficiency (ETEF) of the polymer complexes increased with the concentration of P3TSA. With the enhancement of P3TSA concentration, the ETEF increased slowly at first and then relatively fast at a high P3TSA concentration. A sample with a high ETEF was selected to investigate the effect of DNA probe (X₁) concentration on ETEF. It was observed that ETEF decreased with the increase of X₁ concentration, owing to the repulsion of P3TSA by negative charged DNA probes. DNA hybridization was conducted by using 0.2 nmol of X₁ as a probe. The experimental results showed that the perfectly matched, double mismatched and non-matched target DNA could be well distinguished with obvious photoluminescence signals. In conclusion, a new label-free DNA detection method with high selectivity has been successfully developed based on the energy transfer of conjugated polymer complexes.

Keywords conjugated polymer; DNA detection; label-free; polymer complexes; energy transfer

* E-mail: xyzhu@sjtu.edu.cn; bshzhu@sjtu.edu.cn; Tel.: 0086-021-34205699; Fax: 0086-021-34205722

Received October 5, 2012; published December 6, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Basic Research Program (Nos. 2012CB821500, 2013CB834506), the National Natural Science Foundation of China (No. 20974062), Shanghai Rising-Star Program (No. 11QH1401500) and China National Funds for Distinguished Young Scientists (No. 21025417).

项目受国家重点基础研究计划(Nos. 2012CB821500, 2013CB834506)、国家自然科学基金(No. 20974062)、上海市启明星计划(No. 11QH1401500)和国家杰出青年科学基金(No. 21025417)资助.

1 引言

DNA 检测在临床诊断、基因变异识别、医学研究领域显示出良好的应用前景, 引起了广泛关注^[1~4]. 目前, 已经报道的 DNA 检测方法包括聚合酶链反应(PCR)^[5]、生物条码检测^[6]、表面增强拉曼检测^[7]、酶检测法^[8,9]、质谱法^[10]、电化学检测^[11]等. 其中, 光学检测法以其高灵敏度、操作简单、实时检测等优点, 受到格外重视^[12,13]. 常用于 DNA 检测的光学材料包括量子点^[14]、金纳米粒子^[15]、共轲聚合物^[16]等. 共轲聚合物具有聚集系统响应导致的荧光信号放大效应^[17,18], 使得它在 DNA 检测上拥有非常高的灵敏度^[19,20], 从而促进了它在 DNA 检测的研究与应用.

基于水溶性共轲聚合物的 DNA 检测, 通常利用阳离子型水溶性共轲聚合物同荧光分子标记的核苷酸探针的能量共振转移(FRET)实现检测信号的放大^[21]. Gaylord 等^[22]设想并证明: 相对于单链 DNA 探针, 双链 DNA 与聚合物之间有着更强的静电相互作用, 因而具有更高的能量转移效率. Wang 等^[23,24]发展了一种检测富含 G 碱基的 DNA 构象转变方法, 其原理是富含 G 碱基 DNA 的二级结构有更高的电荷密度, 能够更紧密地与阳离子型共轲聚合物相结合, 从而实现更高的能量转移效率. Gaylord 等^[25]利用溴化乙锭(EB)作为能量受体, 设计了两步能量转移方法. Wang 等^[24]也开发了两步能量转移检测富含 G 碱基 DNA 的方法. 此外, 利用共轲聚合物与目标 DNA 分子结合后的构象转变效应也被应用于 DNA 检测^[21]. 例如, Ho 等^[26,27]利用阳离子聚噻吩的构象转变效应, 实现了 DNA 检测.

在本工作中, 我们提出了一种基于共轲高分子复合物能量转移的非标记 DNA 检测方法. 分别采用交叉偶联和氧化加成聚合方法制备了水溶性的阳离子共轲聚合物(CCP)与阴离子共轲聚合物(ACP), 使用 ¹H NMR, FTIR 等对其结构进行了表征. 我们提出的检测原理如 Scheme 1 所示. 阳离子与阴离子共轲聚合物通过静电作用形成高分子复合物, 实现能量共振转移. 当加入负电性的 DNA 探针后, 由于存在竞争性抑制作用, 共轲聚合物给体和受体之间的能量转移效率降低; 当再次加入目标 DNA 后, 形成双链 DNA, 电荷密度增加, 能量转移效率再次降低. 这样, 通过荧光光谱, 我们利用共轲高分子复合物之间的能量共振转移, 实现了非标记的 DNA 检测.

2 结果与讨论

2.1 水溶性共轲聚合物的制备与表征

参考相关文献^[28~31], 我们合成了水溶性的 CCP 和 ACP, 合成路线如 Scheme 2 所示. 通过 ¹H NMR 和 FTIR 对聚合物的结构进行了表征(Figure S1 和 Figure S2, 支持信息). 采用凝胶渗透色谱(GPC)测试, PFP-Precursor

图式 1 共轲高分子复合物 DNA 检测示意图

Scheme 1 Schematic presentation of DNA detection with conjugated polymer complexes

的测试结果是: $M_n = 3.3 \times 10^3$ g/mol, $M_w = 4.5 \times 10^3$ g/mol; P3TEA 的测试结果是: $M_n = 2.4 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 5.9 \times 10^4$ g/mol.

2.2 共轲高分子复合物能量转移及稳定性研究

成功制备 PFP 和 P3TSA 后, 我们测定了它们的紫外-可见光谱与荧光发射光谱. 在图 1 中, a 代表 PFP 的紫外-可见吸收光谱, 其最大吸收峰在 361 nm 处; b 代表 PFP 的荧光发射光谱, 最大发射峰在 417 nm 左右; c 是 P3TSA 的紫外吸收光谱, 最大吸收峰位于 424 nm 处; d 是 P3TSA 的荧光发射图, 最大发射峰在 550 nm 处. 通过紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱可以看出, 聚合物 PFP 的荧光发射光谱同 P3TSA 的紫外吸收光谱有较大的重叠, 两者能够发生能量转移.

按照聚合物结构单元配制了一定浓度的共轲聚合物水溶液, 并采用荧光发射光谱测定了共轲高分子复合物的能量转移, 实验结果如图 2 所示. 从实验结果可以看出, 随着 P3TSA 浓度的增加, 在 415 nm 左右的荧光发射峰逐渐减弱, 而在 580 nm 左右逐渐出现一个新的发射峰. 同时, 我们发现能量转移效率较高时, 并不是 PFP 与 P3TSA 的结构单元物质的量比为 1:1, 而是阴离子聚合物的用量过量. 根据 PFP 和 P3TSA 的光学测试可知, 在 415 nm 的发射峰是 PFP 本身的荧光发射. 当加入少量 P3TSA, PFP 和 P3TSA 带有相反电荷, 静电相互作用使二者紧密结合, P3TSA 本身起到荧光淬灭剂的作用, 使 PFP 的荧光减弱, 而本身并没有发射荧光或发射的荧光很弱. 这可能是由于 P3TSA 本身的量太少, 不能有效俘获 PFP 发射的光子或者俘获的光子很少, 自身少被激发的缘故. 随着 P3TSA 达到一定的浓度, 荧光发射图谱出现了两个峰. 在 415 nm 左右的峰是 PFP 本身的发射峰, 而新出现的 580 nm 左右的峰, 则是对应的 P3TSA 的发射峰. 当用 361 nm 激发混合物溶液时, PFP 受到激发, 在 415 nm 处产生荧光, 由于 PFP 周围有较多的 P3TSA, 其发射的光子被 P3TSA 俘获, 成为 P3TSA 的激发光, 使得 P3TSA 发射出自身的荧光. 我们选择了 P3TSA 的浓度为 7×10^{-5} mol/L 作为 DNA 检测的用量. 此外, P3TSA 的荧光发射峰出现了约 30 nm 的红移, 这可能是形成高分子复合物后, 使其有效共轲长度增加的缘故.

图式 2 共轭聚合物 PFP (a)和 P3TSA (b)的合成路线

Scheme 2 Synthetic routes of conjugated polymers PFP (a) and P3TSA (b)

图 1 共轭聚合物的紫外和荧光图谱: PFP [(a) 和(b)], P3TSA [(c) 和 (d)]

Figure 1 UV-vis and fluorescence emission spectra of PFP [(a) and (b)] and P3TSA [(c) and (d)]

图 2 共轭高分子复合物能量转移测定: $[\text{PFP}] = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{P3TSA}] = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ to $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}} = 361 \text{ nm}$ Figure 2 FRET measurements of conjugated polymer complexes: $[\text{PFP}] = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{P3TSA}] = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ to $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}} = 361 \text{ nm}$

我们使用 P3TSA 最大荧光发射强度(F)与 PFP 最大荧光发射强度(F_0)的比值来评价能量转移效率的高低, 比值越大, 能量转移效率越高. 这样, 我们得到了能量转移效率与 P3TSA 加入量的关系, 如图 S3(支持信息)所示. 从图中可以看出, 能量转移效率随着 P3TSA 浓度的增加而增加, 但是开始阶段增速比较缓慢, 而一旦 P3TSA 达到一定浓度后, 能量转移效率增速变得非常明显, 这同之前讨论的结论相符.

相反电性的共轲高分子复合物形成后, 电荷的中和可以降低其溶解性与稳定性. 我们采用测定透过率的方式, 研究了高分子复合物的稳定性, 实验结果如图 3 所示. 采用同样的方法, 所有样品均固定 PFP 的浓度, 改变 P3TSA 的浓度. 对于不同比例的共轲高分子复合物, 采用不同的波长, 包括 600, 650, 700 和 750 nm, 高分子复合物溶液的透过率基本没有变化, 证明了它是稳定存在的.

溶液离子强度会影响 DNA 检测的能量转移效率^[22], 从而干扰检测结果. 在本工作中, 我们考察了不同浓度的氯化钠对于高分子复合物能量转移效率的影响, 实验结果如图 4 所示. 随着氯化钠浓度的增加, 高分子复合物的两个发射峰都逐渐变大, 并且位于 580 nm 左右的

峰出现了明显的蓝移现象, 这同文献报道的结果截然不同. 随着氯化钠浓度的增加, 高分子复合物的链段可能进行了局部的调整, 从而使得荧光强度增大, 同时减弱了 P3TSA 的有效共轲长度, 出现蓝移现象. P3TSA 最大荧光发射强度(F)与 PFP 最大荧光发射强度(F_0)的比值(F/F_0)随着氯化钠浓度的增加变化非常小, 表明高分子复合物有很好的抗离子强度干扰能力.

2.3 共轲高分子复合物用于 DNA 检测

2.3.1 单链 DNA 用量对复合物能量转移效率的影响

为了实现 DNA 检测的目的, 我们考察了非标记 DNA 探针(X_1)的用量对于复合物能量转移的影响. 在图 5 中, 随着 X_1 用量的增加, 在 580 nm 左右的荧光发射峰变化很小, 而在 413 nm 左右的荧光峰明显增强. 这是因为 P3TSA 本身的发光能力很弱, 故其荧光强度变化较小; 随着 X_1 的逐渐增加, 静电竞争使得 PFP 与 P3TSA 的距离变大, 从而恢复了具有很强发光能力的 PFP 的荧光, 表现出明显的荧光增强现象. 结果表明, 本方法采用的检测模式为“turn-on”模式, 相对于“turn-off”模式来说, 具有更强抗干扰能力、更高灵敏度等优点^[32~35], 可以用来进行 DNA 的检测. 通过实验发现, 当加入

图 3 共轲高分子复合物稳定性研究: (a) $\lambda=600$ nm; (b) $\lambda=650$ nm; (c) $\lambda=700$ nm; (d) $\lambda=750$ nm

Figure 3 Stability of conjugated polymer complexes: (a) $\lambda=600$ nm; (b) $\lambda=650$ nm; (c) $\lambda=700$ nm; (d) $\lambda=750$ nm

图4 氯化钠浓度对共轭高分子复合物能量转移影响

Figure 4 Influence of NaCl concentration on energy transfer of conjugated polymer complexes: a (control); b (0.3 mol/L); c (0.5 mol/L); d (0.7 mol/L); e (0.9 mol/L); f (1.1 mol/L)

图5 DNA 探针 X_1 的用量对共轭高分子复合物能量转移的影响

Figure 5 Effect of the dosage of DNA probe X_1 on the energy transfer of conjugated polymer complexes: a=0.2 nmol; b=0.5 nmol; c=1.0 nmol

X_1 的量较少(少于 0.1 nmol)时, 检测信号区分度较小, 可以初步估计其检测限在 0.1 nmol 左右. 为了让检测信号更容易区分, 我们选取 X_1 的用量为 0.2 nmol, 作为后续的 DNA 杂交检测的用量.

2.3.2 共轭高分子复合物用于 DNA 检测

我们选取了同一个样品进行了 DNA 的检测, 加入 DNA 探针(X_1)后, 再分别加入互补配对的(Y_1)、双碱基变异的(Y_2)和完全不互补配对的(Y_3)目标 DNA, 测定了复合物的荧光发射光谱. 在图 6 中, a 代表共轭高分子复合物的荧光发射图; b 代表共轭高分子复合物加入 0.2 nmol 的 X_1 的荧光发射图; c 代表在 b 中加入 0.2 nmol 的 Y_1 的荧光发射图; d 代表在 b 中加入 0.2 nmol 的 Y_2 的荧光发射图; e 代表在 b 中加入 0.2 nmol 的 Y_3 的荧光发射图. 从图中可以看到, 随着目标 DNA 的加入, 高分子复合物的能量转移效率都出现了降低, 但是, 不同的目标 DNA, 高分子复合物的能量转移效率降低的幅度有所不同. 完全互补配对的目标 DNA 具有最高的能量转移

效率, 非完全互补配对的目标 DNA 能量转移效率最低. 这可能是由于 DNA 互补配对以后, 变得更为刚性, 从而对共轭高分子复合物的破坏作用就更小, 能量转移效率也因此相对更大. 这样, 通过荧光信号的不同, 我们实现了对于完全互补配对、双碱基错配和非完全互补配对的目标 DNA 的检测.

图6 不同体系下共轭高分子复合物荧光发射图: a (对照); b (X_1); c (X_1+Y_1); d (X_1+Y_2); e (X_1+Y_3)

Figure 6 Fluorescent DNA detection with conjugated polymer complexes: a (control); b (X_1); c (X_1+Y_1); d (X_1+Y_2); e (X_1+Y_3)

3 结论

本文利用共轭高分子复合物之间的能量转移, 实现了非标记的 DNA 检测. 通过交叉偶联反应与氧化加成聚合, 成功制备了水溶性的阳离子和阴离子共轭聚合物 PFP 和 P3TSA, 并采用 ^1H NMR, FTIR 等对其结构进行了表征. 利用紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱, 确定了 PFP 与 P3TSA 之间满足能量转移的要求, 能够进行能量转移. 通过测定不同波长下共轭高分子复合物的透过率, 证明了它的稳定性. 固定了 PFP 的浓度, 研究不同 P3TSA 的浓度对能量转移效率的影响, 从而选择了确切浓度的 P3TSA. 同样, 通过改变 DNA 探针 X_1 的量, 研究了 X_1 用量对于能量转移效率的影响, 从而确定 X_1 最后选用量为 0.2 nmol. 最后, 将共轭高分子复合物成功用于 DNA 检测, 能够很好地区分完全互补配对、双碱基错配和非完全互补配对的目标 DNA, 实现了 DNA 检测的目的.

4 实验部分

文章中所涉及到的 DNA 代号及其对应的序列如下:

X_1 : 5'-CAT GAT TGA ACC ATC CAC CA-3'

Y_1 : 3'-GTA CTA ACT TGG TAG GTG GT-5'

Y_2 : 3'-GTA CTA ACT TCG AAG GTG GT-5'

Y_3 : 5'-ACT CCC TAA CGA GCG CAT CC-3'

DNA 检测方法是: 将同一个高分子复合物溶液分为相同的三份, 先分别加入等量 DNA 探针(X_1), 充分混

荡后, 再分别加入等量互补配对的(Y_1)、双碱基变异的(Y_2)和完全不互补配对的(Y_3), 充分振荡后进行相应的测试。

References

- [1] Balakin, K. V.; Korshun, V. A.; Mikhalev, I. I.; Maleev, G. V.; Malakhov, A. D.; Prokhorenko, I. A.; Berlin, Y. A. *Biosens. Bioelectron.* **1998**, *13*, 771.
- [2] Taton, T.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L. *Science* **2000**, *289*, 1757.
- [3] De-Los-Santos-Álvarez, P.; Lobo-Castañón, M. J.; Miranda-Ordieres, A. J.; Tuñón-Blanco, P. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 104.
- [4] Gibson, G. *Nat. Rev. Genet.* **2008**, *9*, 575.
- [5] Zhang, N.; Appella, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8424.
- [6] Nam, J. M.; Stoeva, S. I.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5932.
- [7] Graham, D.; Mallinder, B. J.; Smith, W. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1061.
- [8] Li, Z. H.; Hayman, R. B.; Walt, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12622.
- [9] Liu, G.; Wan, Y.; Gau, V. C.; Zhang, J.; Wang, L. H.; Song, S. P.; Fan, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6820.
- [10] Qiu, F.; Jiang, D. W.; Ding, Y. B.; Zhu, J.; Huang, L. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5009.
- [11] Zuo, X. L.; Song, S. P.; Zhang, J.; Pan, D.; Wang, L. H.; Fan, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1042.
- [12] Nilsson, K. P. R.; Inganäs, O. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 419.
- [13] Huang, Y. Q.; Liu, X. F.; Fan, Q. L.; Wang, L. H.; Song, S. P.; Wang, L. H.; Fan, C. H.; Huang, W. *Biosens. Bioelectron.* **2009**, *24*, 2973.
- [14] Algar, W. R.; Krull, U. J. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *581*, 193.
- [15] Hong, M.; Zhou, X.; Lu, Z. Q.; Zhu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9503.
- [16] Xia, F.; Zuo, X. L.; Yang, R. Q.; Xiao, Y.; Kang, D.; Vallée-Bélisle, A.; Gong, X.; Heeger, A. J.; Plaxco, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1252.
- [17] Liu, B.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1942.
- [18] Wang, S.; Gaylord, B. S.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 23.
- [19] Zhu, C. L.; Liu, L. B.; Yang, Q.; Lv, F. T.; Wang, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4687.
- [20] Chen, X. Q.; Zhou, G. D.; Peng, X. J.; Yoon, J. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4610.
- [21] Liu, X. F.; Fan, Q. L.; Huang, W. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 2154.
- [22] Gaylord, B. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 896.
- [23] He, F.; Tang, Y. L.; Wang, S.; Li, Y. L.; Zhu, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12343.
- [24] He, F.; Tang, Y. L.; Yu, M. H.; Feng, F. D.; An, L. L.; Suan, H.; Wang, S.; Li, Y. L.; Zhu, D. B.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6764.
- [25] Wang, S.; Gaylord, B. S.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5446.
- [26] Ho, H. A.; Boissinot, M.; Bergeron, M. G.; Corbeil, G.; Dore, K.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1548.
- [27] Dore, K.; Dubus, S.; Ho, H. A.; Levesque, I.; Brunette, M.; Corbeil, G.; Boissinot, M.; Boivin, G.; Bergeron, M. G.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4240.
- [28] Jiang, W. F.; Wang, H. L.; Wang, A. G.; Li, Z. Q. *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 1888.
- [29] Kim, B. S.; Chen, L.; Gong, J. P.; Osada, Y. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3964.
- [30] Nayak, R. R.; Nag, O. K.; Woo, H. Y.; Hwang, S.; Vak, D.; Korystov, D.; Jin, Y.; Suh, H. *Curr. Appl. Phys.* **2009**, *9*, 636.
- [31] Liu, B.; Gaylord, B. S.; Wang, S.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6705.
- [32] Li, T.; Dong, S. J.; Wang, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13156.
- [33] Lin, Y. H.; Tao, Y.; Pu, F.; Ren, J. S.; Qu, X. G. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4565.
- [34] Chang, C. C.; Lin, S. H.; Wei, S. C.; Chen, C. Y.; Lin, C. W. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *30*, 235.
- [35] Deng, L.; Zhou, Z. X.; Li, J.; Li, T.; Dong, S. J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11065.

(Zhao, X.)