

文章编号: 1004-4353(2016)02-0136-07

两亲性超分子的自组装及应用

陈峰春¹, 朱吉凯^{1,2}, 金光日¹, 陈铁¹, 金龙^{-1*}

(1. 延边大学理学院 化学系, 吉林 延吉 133002;

2. 齐齐哈尔市疾病预防控制中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161005)

摘要: 两亲性超分子的自组装主要是基于分子之间的非共价键相互作用, 自组装成形貌各异的稳定聚集体, 并可以通过外界刺激响应来实现两亲性分子的自组装与去组装. 两亲性分子在外界条件变化下改变原有形貌形态, 源于非共价键具有良好的可控性和可逆性. 本文综述了具有两亲性的有机小分子、高分子、生物分子的自组装以及外界刺激对两亲性分子自组装的影响, 并介绍了两亲性分子自组装的相关应用.

关键词: 超分子; 两亲分子; 分子自组装; 外界刺激响应

中图分类号: N533

文献标识码: A

Self-assembly and application of supramolecular amphiphiles

CHEN Fengchun¹, ZHU Jikai^{1,2}, JIN Guangri¹, CHEN Tie¹, JIN Longyi^{1*}

(1. *Department of Chemistry, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China;*

2. *Qiqihar Center for Disease Control and Prevention, Qiqihar 161005, China*)

Abstract: The self-assembly of amphiphiles primarily focus on the non-covalent interactions between molecules, which can self-assemble into the stable aggregation with various nano-structures. In addition, the self-assembly and disassembly of amphiphiles are realized by means of external stimuli response. The morphology of the original shape of amphiphiles changes under the condition of external stimulation, due to intrinsic properties of good controllability and reversibility of the non-covalent bond. This paper reviews stimuli-responsive self-assembly of small organic molecules, polymers, biomolecules, and introduces the related application of amphiphilic molecules.

Keywords: supramolecule; amphiphile; self-assembly; external stimuli response

0 引言

基于分子之间的非共价键相互作用的超分子自组装材料, 尤其是由溶液自组装体系所形成的超分子聚集体材料的研究, 得到研究者的广泛关注^[1]. 两亲性分子, 即同时包含亲水部分和疏水部分的分子, 以分子的结构、形状和组分等作为影响自组装的基本因素, 通过非共价键的相互作用自组装形成多样化的超分子形貌. 另外, 由于非共价键具有良好的可控性与可逆性, 可以通过外界刺

激响应来实现两亲分子自组装与去组装. 有关调控两亲分子自组装形貌的方法已有很多报道, 如组分和外界刺激对两亲分子自组装的影响, 其中外界刺激包括溶剂组成、温度、pH 值、氧化还原等^[2]. 因两亲性分子结构的可设计性以及独特的光电性质, 含有 π -共轭体系的分子被广泛地引入有机电子器件中. 基于 π -共轭分子的超分子体系, 大致可分为 π -共轭小分子、 π -共轭低聚物、 π -共轭聚合物, 由于这类分子的结构特点(含芳香环、杂环、杂原子取代基或带电荷基团等), 它在本体及

选择性溶剂中,能形成一些特殊的自组装形态^[3-6].

分子自组装软材料可以应用在环境、材料以及生物科学等领域,如蛋白质、缩氨酸、磷脂的生物分子自组装膜可应用在生物传感器、分子器材、医用生物材料等方面.研究基于非共价键的两亲性分子自组装机理,尤其是通过外界刺激响应来实现两亲性分子的自组装与去组装,构筑稳定而多样化的超分子结构,对阐明生物体内的分子组装机理及光、电、磁性材料的物理性质具有重要意义.

1 自组装

自组装是指构筑基元在没有人工参与的情况下自发地形成有序结构,其构筑基元可以是有机小分子、高分子和生物分子等.分子自组装的驱动力是非共价键作用,包括范德华力、氢键、金属离子配位作用、静电力、阳离子- π 吸附作用、 π - π 堆积作用、亲疏水作用、主客体相互作用等^[7].虽然非共价键作用力比共价键作用力小,但是这些非共价键作用力在分子的自组装方面起着非常重要的作用.在超分子化学中,构建各种稳定的分子聚集体不单纯依靠单一的分子间作用力,而是通常由它们共同协同作用来完成.分子自组装存在领域广泛,如金属配位化合物的合成、液晶形成、分子在表面上的有序排列、生物大分子形成高度组织、功能化的复杂结构等.

2 有机小分子的自组装

刘凯等^[8]利用萘和萘酰二亚胺间的定向分子间电荷转移,构筑了一系列形状可调控的超两亲性分子.当含 1,5 取代萘的构筑基元与含萘酰二亚胺的构筑基元在水溶液中复合后,可以得到 X 型的超两亲性分子,并进一步组装为一维纳米结构;将萘的构筑基元中萘环上的取代位置进行微小的改变(从 1,5 取代变为 2,6 取代),可以得到 H 型的超两亲性分子,并进一步组装为二维纳米结构.刘凯等还利用三磺酸基芘(PYR)和烷基紫精(RV)制备了一种超两亲性分子(如图 1 所示),这两种构筑基元均溶于水,它们之间存在电荷转移和静电相互作用,在水溶液中自组装形成纳米纤维.

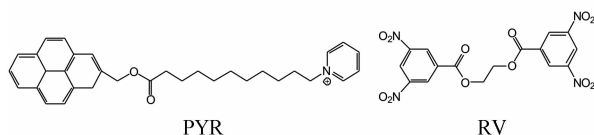


图 1 三磺酸基芘(PYR)和烷基紫精(RV)的分子结构

作为主体分子的大环分子可以识别相应的客体分子,进而产生主客体相互作用.大环分子可以是杯芳烃、葫芦脲、冠醚以及环糊精等,主客体分子的结构及其环境可以影响分子之间主客体相互作用的强度^[9].如图 2 所示,分子的疏水尾端上连接偶氮苯基团,吡啶盐作为亲水基,中间由烷基链相连,通过主客体相互作用该两亲性分子与环糊精(Cyclodextrin)构成超两亲性分子,此超两亲性分子在水溶液中自组装形成囊泡.环糊精分子在烷基链和偶氮苯基团之间发生可逆滑动,通过偶氮苯分子发生顺反异构,实现囊泡的去组装与再组装^[10].

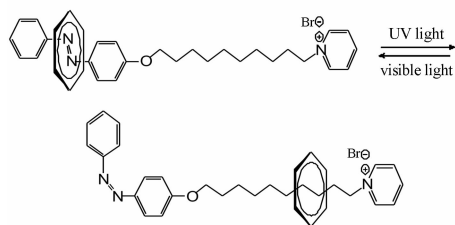


图 2 环糊精分子的可逆滑动示意图

S. Yagai 等^[11-12]报道了一系列基于分子间氢键形成的离子液晶.如图 3 所示,吡啶类衍生物与烷基链取代不同位置的苯甲酸之间以氢键形式构筑超分子,通过调控分子间作用力可分别形成近晶 C 相(单取代)、矩形柱状相(双取代)和立方相(三取代).

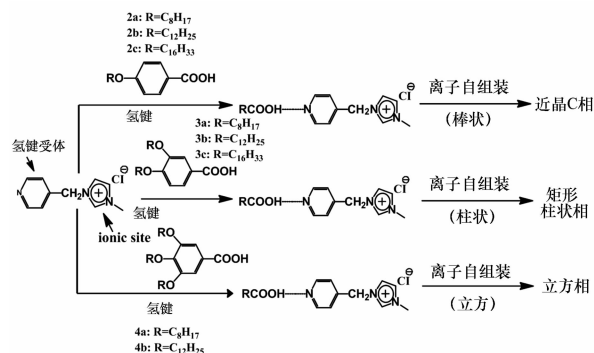


图 3 基于氢键相互作用的超分子离子液晶

3 高分子的自组装

高分子的自组装是指高聚物或低聚物分子自发地构筑成拥有特别的形态和结构的集合体的过程^[13]. 目前,有关高聚物大分子自组装的研究在液晶高分子、嵌段共聚物、树枝状大分子以及通过 π 键或氢键形成的聚合物等领域取得了进展^[14].

A. Bohle 等^[15]报道了两亲性分子刚棒-线团寡聚(对苯酰胺)-聚(乙二醇)(OPBA-*n*-PEG_m),其分子结构如图 4 所示. 该聚合物通过氢键和 π - π 堆积协同作用发生聚集,并显示出不同的液晶结构.

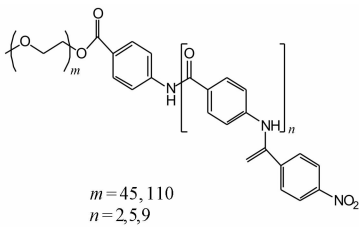


图 4 刚棒-线团共聚物 OPBA-*n*-PEG_m 的分子结构

周其凤等^[16]报道了刚棒-刚棒二嵌段二聚[(4-甲基苯基)羰基]苯-*b*-聚(γ -苄基-*L*-谷氨酸)(PMPCS-*b*-PBLG)的自组装行为,其合成路线如图 5 所示. 通过改变嵌段共聚物中 PBLG 的含量可调节它的自组装结构:当 f_{PBLG} 为 0.5 时,形成的是层状结构,其中 PMPCS 部分组装成无序的柱状,PBLG 部分形成六方堆积的圆筒状结构,通过 TEM 观察并结合共聚物分子的模拟长度,进一步确定其形成的是双分子层状结构;当 f_{PBLG} 为 0.69 时,形成的是六方堆积的圆筒状结构,其中 PMPCS 部分作为中心核,PBLG 部分互相交错包裹着中心核,成为圆筒的外缘.

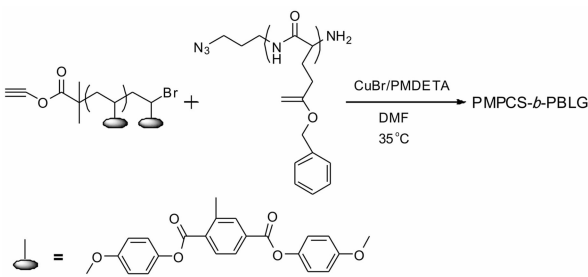


图 5 刚棒-刚棒二嵌段共聚物 PMPCS-*b*-PBLG 合成示意图

Jae-Suk Lee 等^[17]报道了在不同溶剂中的自

组装行为. 在 THF 中,刚棒-线团-刚棒三嵌段聚(己基异氰酸酯)-*b*-聚(2-乙烯基吡啶)-*b*-聚(N-己基异氰酸酯)(PHIC-*b*-P2VP-*b*-PHI)(如图 6 所示)自组装成层状相;在 CHCl_3 和 CH_3OH 中,其分别聚集为不同尺寸的实心 and 空心的球状胶束.

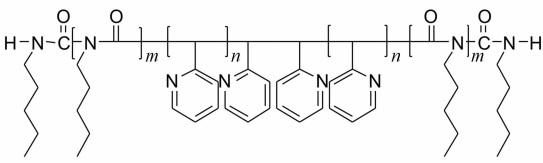


图 6 三嵌段共聚物 PHIC-*b*-P2VP-*b*-PHI 的分子结构

Weizhong Yuan 等^[18]报道了两亲性三嵌段树枝型嵌段聚(L-乳酸)-*b*-聚(2-(N,N-二乙氨基)乙基甲基丙烯酸酯)-*b*-聚环氧乙烷(DPLLA-*b*-PDEAEMA-*b*-PEO)(如图 7 所示)自组装成胶束,其中疏水部分 PLLA 作为中心核,亲水部分 PEO 作为壳围绕在其周围. PDEAEMA 部分根据对 pH 值的响应,它的亲-疏水性得到调节,进而组成壳-核部分,因此可通过改变溶液 pH 值来调节胶束的尺寸和组成.

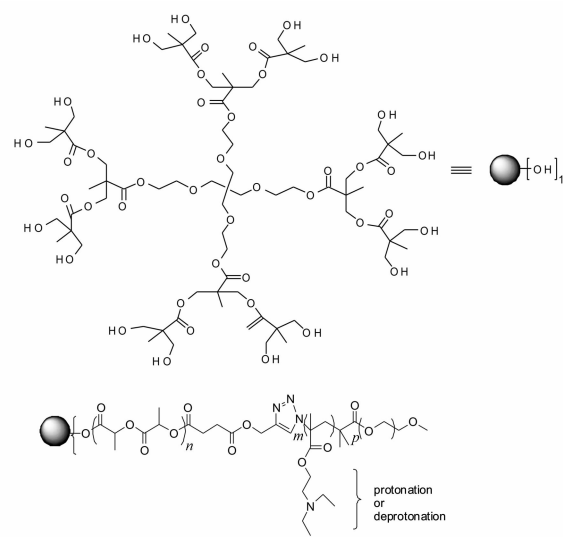


图 7 三嵌段共聚物 DPLLA-*b*-PDEAEMA-*b*-PEO 的分子结构

4 生物分子的自组装

生物分子(包括酶、DNA、蛋白质、缩氨酸、磷脂等)的自组装在生物科学中起到重要作用. 在现代结构生物学中,阳离子- π 相互作用是一种重要的非共价键相互作用. 在组成蛋白质的氨基酸中,

阳离子- π 相互作用是带正电荷的氨基酸(Lys、Arg)和芳香族氨基酸(Phe、Tyr、Trp)之间的一种作用力。Hsin Yulin 等^[19]报道了短的胶原蛋白肽链通过阳离子- π 吸附作用,以头尾相接的方式自组装成纤维,如图 8 所示。S. G. Roscoe 等^[20]探讨了两种乳白蛋白(α -LA)在 Pt 表面的自组装。

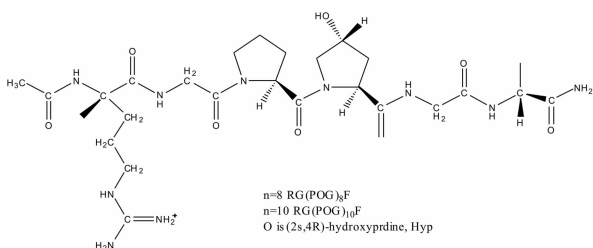


图 8 胶原蛋白短肽的分子结构

Z. Liu 等^[21]报道了一种生物可降解的牛血清蛋白与马来酰亚胺功能化的聚己内酯大分子偶联物(BSA-PCL),这个基于蛋白质的两亲性大分子可以自组装成一个表面带有负电荷的纳米尺寸级别的囊泡。为了增强囊泡作用于癌细胞的靶向能力,将带有目标配体的西妥昔单抗连在囊泡的周围,通过共聚焦显微镜观察发现,异硫氰酸荧光素的绿色荧光与没连有单抗偶联物相比,其绿色有了明显的增多,细胞吞噬作用有了很大的提高。在体外药物释放试验中,包裹阿霉素的BSA-PCL

与单独的阿霉素相比,其癌细胞抑制率增加了 20%。

5 外界刺激对两亲性分子自组装的影响

组分结构和数目上的微小变化对聚集体的形貌、结构以及自组装行为产生很大影响,如改变刚棒的形状、柔性链的体积分数、柔性链的横截面积、刚棒中心加入侧链等^[22-26]。但由于非共价键具有良好的可控性和可逆性,因此也可以通过外界刺激响应来调节两亲性分子的自组装^[27],如溶剂的极性及其组成上的不同,都可能会使自组装体系结构发生变化。除此之外,能够损坏非共价键的溶剂也会使自组装过程产生影响,包括溶剂的类型、pH 值以及浓度等(图 9)。

M. He 等^[28]报道了两亲性分子的二嵌段共聚物聚(3-丁基噻吩)-*b*-聚(3-己基噻吩)(P3BHT)(如图 10 所示)在苯甲醚/ CHCl_3 的不同比例混合溶液中的自组装形貌,他们还探究了在降温过程中,溶剂和温度对二嵌段共聚物 P3BHT 的自组装行为所产生的影响。他们研究发现,依靠良溶剂/不良溶剂的混合比例,P3BHT 链经历了不同的动力学路径,而在比值较低的溶液中($<2:1$),通过分子间 π - π 相互作用形成纳米线,而在比值较高的溶液中($>6:1$),又变为了纳米环。

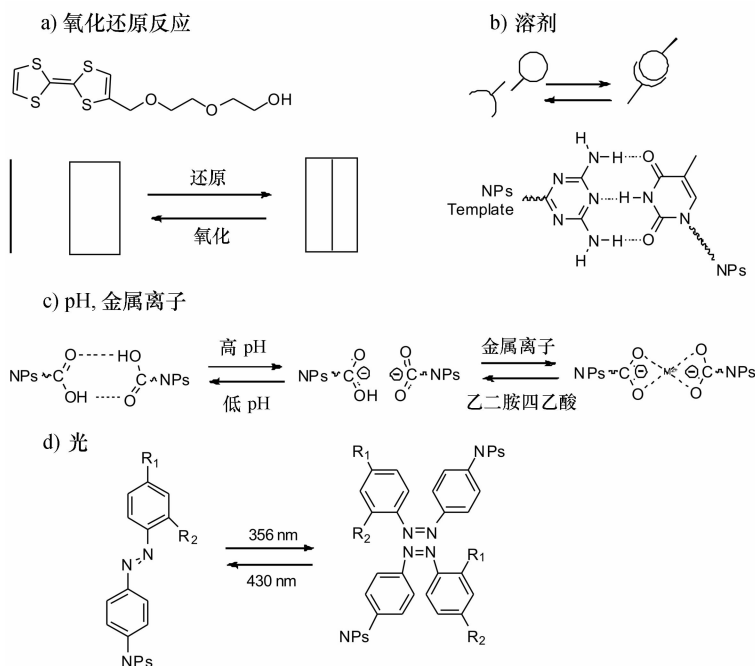


图 9 外界刺激响应自组装示意图

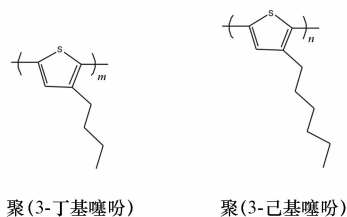


图 10 二嵌段共聚物 P3BHT 的分子结构

Q. Liu 等^[29]报道了二嵌段分子 PyC₁₂ 或 PyEO₁₂与树形分子 L1(如图 11 所示)通过氢键组成共聚物的自组装形貌. 他们研究发现,不同比例的甲苯/DMSO 以及混合溶剂对不同浓度的共聚物在溶液中和固体基质上的自组装产生一定的影响.

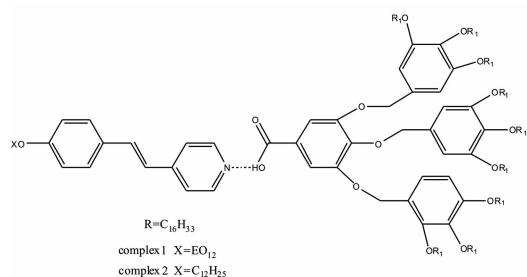


图 11 二嵌段共聚物 PyC₁₂ 或 PyEO₁₂与树形的分子结构

A. Ajayaghosh 等^[30]报道了对 oligo(*p*-phenylenevinylene)(OPV1)自组装性质的研究. 他们研究发现:OPV1 加入到聚苯乙烯(PS)中,再加入光引发剂做成凝胶后,在荧光灯的照射下会发出绿色荧光;通过有效调节发色基团可以控制 OPV1-PS(图 12)自组装结构的大小、形貌以及发光性质,形成纳米级的螺旋结构.

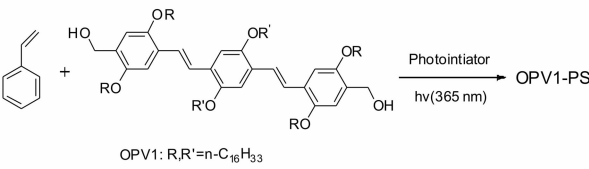


图 12 二嵌段共聚物 OPV1-PS 的合成示意图

pH 响应的聚合物一般包含碱性(铵盐)或酸性(磺酸、羧酸)基团,即多数含有可离子化的基团(COO⁻、NRH₂⁺、NR₂H⁺、NR₃⁺等),它们在不同 pH 环境下发生变化,使分子基团接受或给予质子导致亲疏水性发生变化,从而使胶束的形貌发生变化. J. E. Goldberger 等^[31]报道了 Peptide Amphiphile(PA)(如图 13 所示)受 pH 响应的自

组装性质. 他们研究发现,PA 具有良好的生物相容性,能自发的组装成各种形貌,并可以通过改变分子间作用力来调控多肽序列.

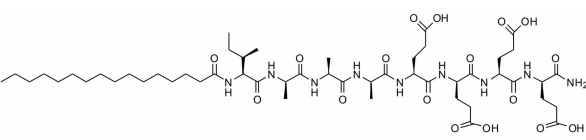


图 13 pH 响应肽链聚合物结构

王志强等^[2]报道了聚乙二醇-*b*-聚丙烯酸(PEG-*b*-PAA)(如图 14 所示)通过静电作用和含硒的化合物 SeQTA 形成胶束状聚集体来包裹客体分子. 其中,SeQTA 对氧化剂很敏感,加入 0.1% H₂O₂ 使之氧化后可以变为硒类(硒被氧化成硒砷结构),从而实现疏水到亲水的变化,使胶束解离. 凭借此氧化反应,可促进胶束状聚集体包裹有机分子(客体分子)的可控释放.

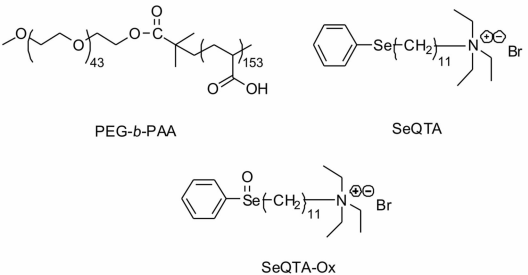


图 14 嵌段共聚物 PEG-*b*-PAA、SeQTA 和 SeQTA-Ox 的分子结构

6 两亲性分子自组装的应用

临床上治疗癌症的药物大多数为非水溶性,一般都需要借助一定的药物载体携带药物进入细胞,到达病灶部位发挥功效. 传统的药物载运系统(DDS)有脂质体、树形高分子、胶束、生物降解高分子材料、水凝胶等,但它们都有一定的弊端,比如靶向性不准确,提前释放药物,产生毒副作用等.

J. Liu 等^[32]报道了一种两亲性多分支共聚物 H40-star-(PLA-*b*-PEP-OH)(如图 15 所示),它在水中先是自组装成胶束,然后再聚集为胶束聚合物(MMA),最后形成载有阿霉素(DOX)抗癌药物的胶束. 在对胶束的毒性测试中,通过 MTT 比色法得出胶束的毒性很小,细胞的存活率几乎

不受影响;通过 AO/EB 双荧光染色法进一步证明其具有良好的生物相容性。H40-star-(PLA-*b*-PEP-OH)是一种潜在、安全并且可用于药物运输的生物材料。

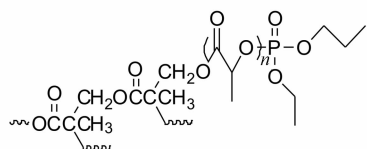


图 15 两亲性多分支共聚物 H40-star-(PLA-*b*-PEP-OH)的分子结构

介孔材料作为药物载体在药物的装载和释放中有很多优势^[33]. 介孔材料纳米颗粒可将药物带至病灶部位,发挥功效。H. Meng 等^[34]报道了一种对 pH 响应的介孔硅纳米粒子/硅球(MSNP/MSN),由于分子具有自组装与去组装的特性,使得药物得到了很好的装载和可控释放。

B. A. Cola 等^[35]通过计时电流法在不锈钢电极上合成了聚噻吩(PTh)膜,其中电解液为三氟化硼乙醚(BFEE)和阴离子表面活性剂混合电解液。在 BFEE 里生成的 PTh 膜与其他强酸或有机溶剂电解液中得到的膜相比,无论在电子性能还是机械性能方面都有着明显的提高。

7 结论

基于非共价键构筑的两亲性分子,可自组装形成稳定而多样化的超分子结构,通过组分结构和数目上的微小变化改变自组装聚集体的形貌。同时,非共价键具有良好的可控性和可逆性,也可以通过外界刺激响应来实现两亲分子的自组装与去组装,使自组装体系结构发生变化、改变原有的形貌,有望在膜材料、纳米材料、生物科学等方面得到广泛应用。

参考文献:

- [1] 许良,李勇军,李玉良. 基于 π 体系的超分子功能材料的制备与应用研究[J]. 化学进展, 2014, 26(4): 487-501.
- [2] 张希,王朝,王治强. 超两亲分子:可控组装与解组装[J]. 中国科学:化学, 2011, 41(2): 216-220.
- [3] Rosen B M, Wilson C J, Wilson D A, et al. Dendron-mediated self-assembly, disassembly, and

self-organization of complex systems[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 6275-6540.

- [4] Hoebe F J, Jonkheijm P, Meijer E, et al. About supramolecular assemblies of π -conjugated systems[J]. Chemical Reviews, 2005, 105(4): 1491-1546.
- [5] Schenning A P, Meijer E. Supramolecular electronics; nanowires from self-assembled π -conjugated systems[J]. Chemical Communications, 2005(26): 3245-3258.
- [6] George S J, Ajayaghosh A, Jonkheijm P, et al. Coiled-coil gel nanostructures of oligo(*p*-phenylenevinylene)s: gelation-induced helix transition in a higher-order supramolecular self-assembly of a rigid π -conjugated system[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(26): 3422-3425.
- [7] Bilge A, Zen A, Forster M, et al. Swivel-cruciform oligothiophene dimers[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(31): 3177-3182.
- [8] 刘凯,王朝,李志波,等. 基于定向电荷转移作用的超两亲分子[C]//中国化学会第 28 届学术年会摘要集. 成都:中国化学会, 2012.
- [9] 陆美群. 新型环糊精功能超分子的合成及性能研究[D]. 上海:华东理工大学, 2012.
- [10] 冯永嘉,温智廷,陈铁,等. 刚柔嵌段共聚物在水溶液中的温度响应自组装[J]. 延边大学学报(自然科学版), 2015, 41(3): 219-224.
- [11] Yagai S, Nakajima T, Kishikawa K, et al. Hierarchical organization of photoresponsive hydrogen-bonded rosettes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(31): 11134-11139.
- [12] Yagai S, Nakajima T, Karatsu T, et al. Photo-triggered self-assembly of hydrogen-bonded rosette[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(37): 11500-11508.
- [13] Zhang B, Li Y, Liu R, et al. Extending the bandwidth of reverse saturable absorption in platinum complexes using two-photon-initiated excited-state absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 5(3): 565-572.
- [14] Lee S K, Yang W J, Choi J J, et al. 2,6-Bis[4-(*p*-dihexylaminostyryl)styryl]anthracene derivatives with large two-photon cross sections[J]. Organic Letters, 2005, 7(2): 323-326.
- [15] Bohle A, Brunklaus G, Hansen M R, et al. Hydrogen-bonded aggregates of oligoamide-poly(ethylene glycol) block copolymers[J]. Macromolecules, 2010, 43(11): 4978-4985.
- [16] Zhou Q H, Zheng J K, Shen Z, et al. Synthesis and hierarchical self-assembly of rod-rod block copolymers via click chemistry between mesogen-jacketed liquid crystalline polymers and helical polypeptides[J]. Macromolecules, 2010, 43(13):

- 5637-5646.
- [17] Rahman M S, Samal S, Lee J S. Synthesis and self-assembly studies of amphiphilic poly(*n*-hexyl isocyanate)-block-poly(2-vinylpyridine)-block-poly(*n*-hexyl isocyanate) rod-coil-rod triblock copolymer[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (15): 5009-5014.
- [18] Yuan W, Zhang J, Wei J, et al. Synthesis and self-assembly of pH-responsive amphiphilic dendritic star-block terpolymer by the combination of ROP, ATRP and click chemistry[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(5): 949-958.
- [19] Hsin Y L, Lin C F, Liang Y C, et al. Microwave arcing induced formation and growth mechanisms of core/shell metal/carbon nanoparticles in organic solutions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(14): 2048-2056.
- [20] Cosman N P, Fatih K, Roscoe S G. Electrochemical impedance spectroscopy study of the adsorption behaviour of α -lactalbumin and β -casein at stainless steel[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 574(2): 261-271.
- [21] Liu Z, Dong C, Wang X, et al. Self-assembled biodegradable protein-polymer vesicle as tumor-targeted nanocarrier[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(4): 2393-2400.
- [22] Lee M, Yoo Y S. Supramolecular organization of block oligomers based on rod-shaped mesogen into liquid crystalline assembly[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(8): 2161-2168.
- [23] Lee M, Cho B K, Ihn K J, et al. Supramolecular honeycomb by self-assembly of molecular rods in rod-coil molecule [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(19): 4647-4678.
- [24] Ryu J, Cho B, Lee M. Supramolecular assembly of rigid-flexible block molecules into organized nano-structures[J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2006, 27(9): 1270-1282.
- [25] Antonietti M, Foerster S. Vesicles and liposomes; a self-assembly principle beyond lipids [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(16): 1323-1333.
- [26] Grzelczak M, Vermant J, Furst E M, et al. Directed self-assembly of nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3591-3605.
- [27] 王洪, 王卓识, 陈铁, 等. 刚棒-线团两亲分子的水溶液自组装研究进展[J]. *延边大学学报(自然科学版)*, 2012, 38(3): 221-227.
- [28] He M, Han W, Ge J, et al. Annealing effects on the photovoltaic performance of all-conjugated poly(3-alkylthiophene) diblock copolymer-based bulk heterojunction solar cells[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(8): 3159-3163.
- [29] Liu Q, Zhang H, Yin S, et al. Hierarchical self-assembling of dendritic-linear diblock complex based on hydrogen bonding[J]. *Polymer*, 2007, 48(13): 3759-3770.
- [30] Ajayaghosh A, Praveen V K. π -Organogels of self-assembled *p*-phenylenevinylenes; soft materials with distinct size, shape, and functions [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40(8): 644-656.
- [31] Ghosh A, Haverick M, Stump K, et al. Fine-tuning the pH trigger of self-assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(8): 3647-3650.
- [32] Liu J, Pang Y, Huang W, et al. Redox-responsive polyphosphate nanosized assemblies: a smart drug delivery platform for cancer therapy[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(6): 2407-2415.
- [33] Liang Y, Fu R, Wu D. Reactive template-induced self-assembly to ordered mesoporous polymeric and carbonaceous materials[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1748-1754.
- [34] Meng H, Xue M, Xia T, et al. Autonomous in vitro anticancer drug release from mesoporous silica nanoparticles by pH-sensitive nanovalves [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(36): 12690-12697.
- [35] Santoso H T, Singh V, Kalaitzidou K, et al. Enhanced molecular order in polythiophene films electropolymerized in a mixed electrolyte of anionic surfactants and boron trifluoride diethyl etherate [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1697-1703.