

基于智能水凝胶薄膜电极构建可视化分子逻辑门的综合化学实验的课程思政设计

刘红云^{1,*}, 李佳润¹, 李欣怡¹, 刘喆¹, 李佳璇^{1,2}, 肖聪^{1,3}

¹北京师范大学化学学院, 放射性药物教育部重点实验室, 北京 100875

²北京师范大学附属中学, 南京 210003

³武汉市第六中学, 武汉 430019

摘要: 本案例将多种思政元素融入到智能水凝胶薄膜电极的制备、表征及其应用于构筑可视化分子逻辑门的综合化学实验中, 通过多学科交叉研究搭建基础教学与前沿科技的桥梁, 引导学生关心国家新兴材料研发、可持续发展和数字信息加密等问题。本案例的设计有助于培养学生服务国家战略和经济社会发展的责任感, 勇于创新 and 攀登科学高峰的使命感等意志品质。

关键词: 综合化学实验; 智能水凝胶; 分子逻辑门; 可视化; 课程思政

中图分类号: G64; O6

Course Ideological and Political Design of a Comprehensive Chemistry Experiment: Constructing a Visual Molecular Logic System Based on Intelligent Hydrogel Film Electrodes

Hongyun Liu^{1,*}, Jiarun Li¹, Xinyi Li¹, Zhe Liu¹, Jiakuan Li^{1,2}, Cong Xiao^{1,3}

¹ Key Laboratory of Radiopharmaceuticals, Ministry of Education, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China.

² High School Affiliated to Nanjing Normal University, Nanjing 210003, China.

³ Wuhan No. 6 High School, Wuhan 430019, China.

Abstract: In this case, various factors of course ideological and political elements are integrated into a comprehensive chemistry experiment in the construction of a visual molecular logic system with the preparation, characterization and application of intelligent hydrogel film electrodes. Through interdisciplinary research, it bridges the gap between basic teaching and cutting-edge technologies, guiding students to pay attention to issues such as national emerging material development, sustainable development, and digital information encryption. The design of this case helps cultivate students' sense of responsibility in serving national strategies and socio-economic development, as well as the determination to innovate and climb the peaks of science.

Key Words: Comprehensive chemistry experiment; Intelligent hydrogel; Molecular logic gate; Visualization; Course ideology and politics

1 引言

综合性化学实验既承担了教学的任务, 也肩负着激发和培养学生对科研的兴趣和热爱的责任,

收稿: 2023-09-19; 录用: 2023-10-20; 网络发表: 2023-11-14

*通讯作者, Email: liuhongyun@bnu.edu.cn

基金资助: 北京师范大学课程思政建设重点项目; 北京师范大学“十四五”期间高等教育领域教材建设立项项目

对创新型人才培养具有极其重要的作用^[1],是化学学科课程思政建设的主阵地之一^[2]。尽管高校教师在实现课程思政融入化学实验教学课程中已经进行了大量的探索和实践,但在培养具有社会责任感的复合型创新人才的前提下,目前的综合化学实验教学中仍存在一些问题和挑战^[1]:(1) 实验教学素材来源较为单一,缺乏化学各学科之间以及化学与其他学科间的交叉融合,不利于复合型人才培养;(2) 实验教学内容与科研前沿衔接不够充分,不利于对学生与时俱进的社会责任感的引领;(3) 实验教学内容与实践应用衔接不够充分,不利于对学生勇于探索的创新精神和解决问题的实践能力的培养。

本案例以水凝胶薄膜电极作为载体,在智能响应性材料中引入分子逻辑的新兴概念,将近年来化学材料、生物化学信息学、电子计算等交叉领域研究的前沿和热点展现给高年级的本科生。为搭建基础教学与前沿科技的桥梁,补充理论知识与实验技能。本案例从综合化学实验的视角,结合了本科阶段需要掌握的红外光谱、核磁共振氢谱、循环伏安法、紫外分光光度法以及荧光光谱等多种基础实验内容,将抽象的电子学中布尔(Boolean logic)逻辑门及相关器件以可视化的薄膜电极呈现,在实践中切实培养学生科研创新能力的同时,将交叉学科融合的科研前沿与应用成果渗透在课程思政建设中。

本案例通过简便绿色的水凝胶薄膜制备过程,引导学生关心国家环境保护、可持续发展的绿色化学理念,深刻领悟习近平生态文明思想;通过基础化学实验技术和计算机基础理论知识引导学生构建可视化的分子逻辑门,不仅激发学生的创新性科研兴趣,更能通过辩证唯物主义的思维训练培养学生采用正确的科学思维和研究方法解决复杂问题的能力;通过小组研讨如何设计复杂分子逻辑器件和实现信息加密,增强学生的社会责任感和运用所学专业知服务国家发展战略的自觉性和主动性。

2 课程思政案例的设计与实施

2.1 案例的导入

材料工业在现代工业体系中占据着基础性地位。“发展新材料产业是中国从制造大国转变为制造强国的必然要求,是中国摆脱关键材料与技术‘卡脖子’困境的根本性举措^[3]。”

刺激响应性材料是一类可以对外界轻微刺激产生较大或者突跃性响应的智能化材料^[4]。人们不断探索这类智能材料在材料学、生物科学、信息安全等方面的应用。如一些具有高选择性和独特响应性的水凝胶材料加强了信息安全水平,可以形成光学防伪涂层,用于多种信息加密、解密和解码^[5];我国的科研工作者已经合成了具有有趣的电致变色的水凝胶柔性聚合物,并用于设计智能调节的车窗玻璃涂膜^[6](图1A)。以下举例说明如何从刺激响应性材料的选择、生物催化引发的聚合方法、电子学分子逻辑与化学或生物化学信号的关系等角度引入智能薄膜电极的制备和分子逻辑体系的构建。

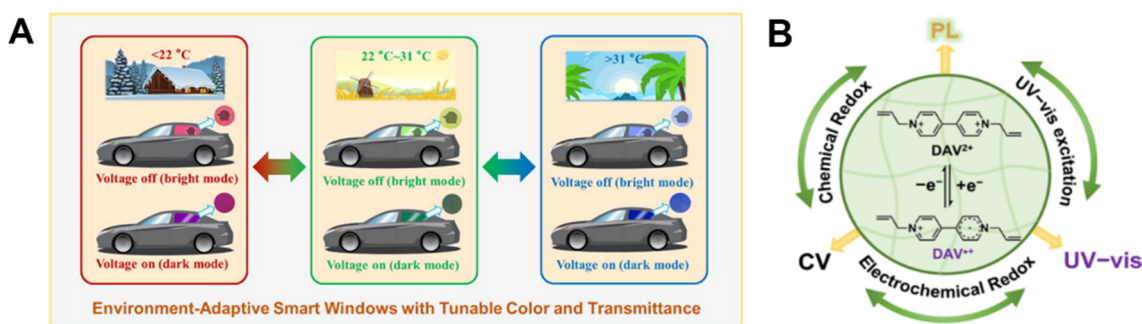


图1 (A) 我国科研工作者设计的具有颜色和透明度可调的环境适应性的智能车窗^[6];
(B) 我们课题组发表的含DAV的聚合物薄膜的三重可逆信号响应示意图^[8]

刺激响应材料的选择：聚(*N,N*-二乙基丙烯酰胺) (PDEA)是一种聚酰胺类热缩型温敏聚合物，具有较低临界溶解温度(LCST)^[7]。二烯丙基紫精(DAV)是一种紫精类电致变色材料。烯丙基基团的引入使DAV中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 共轭的稳定性和所形成的结构的刚性都相应地得到增强，因此无色氧化态的 DAV^{2+} 能够发射出明显的绿色荧光；而当其处于自由基阳离子($\text{DAV}^{\cdot+}$)状态时， $\pi \rightarrow \pi^*$ 共轭结构被破坏，荧光信号就会被猝灭，而呈现 $\text{DAV}^{\cdot+}$ 的紫色可见信号^[8]。因此，可通过循环伏安(CV)法施加电压发生氧化还原反应，实现DAV在紫色还原态($\text{DAV}^{\cdot+}$)与无色氧化态(DAV^{2+})之间的转变，同时伴随着薄膜材料的紫外-可见(UV-Vis)信号和荧光信号(PL)的切换；当存在氧化还原试剂(如高锰酸钾)时，又能实现荧光信号与CV信号之间的转换(图1B)。我们的科研小组之前的工作中已经利用DAV的电致变色和光致变色性质构建了具有多重刺激的智能响应性薄膜和信息加密材料^[8]。

生物催化聚合方法：在有氧气的条件下，葡萄糖氧化酶(GOD)催化葡萄糖(glucose)氧化的产物 H_2O_2 与 Fe^{2+} 发生Fenton反应，生成的羟基自由基(OH^{\cdot})进一步引发单体的自由基聚合^[9](图2)。与化学聚合方法相比，酶引发聚合具有哪些优势？如何使用该方法引发单体*N,N*-二乙基丙烯酰胺(DEA)和DAV在固体电极表面的聚合？

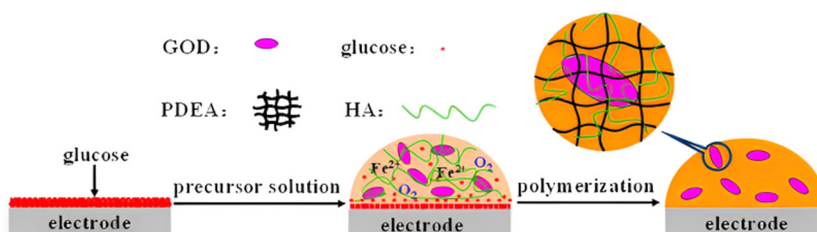


图2 在固体电极表面由glucose + GOD + Fe^{2+} 引发的聚合物PDEA-HA-GOD (HA = 透明质酸)薄膜的结构示意图^[9]

分子逻辑门与集成电路的逻辑门相似，但是以分子的反应体系为计算单元^[10]。将分子及其物理、化学反应的信息以二进制的形式进行数值编码，根据Boolean逻辑运算规则得到输入的信号与输出结果的关系，可以模拟构筑YES、NOT、AND、NAND、OR、NOR、INHIBIT、IMPLICATION等逻辑门^[11]。查阅文献并讨论^[12]：二进制的“0”和“1”两种状态如何设定？智能材料的刺激因素和检测信号如何与二进制编码相对应？

2.2 案例的研讨

本实验通过简便绿色的制备过程和基础实验方法即可获得可视化的分子逻辑门，会极大地吸引并激发高年级本科生的创新性科研兴趣。在案例设计中，以问题驱动为导向，从如何制备具有刺激响应性的薄膜入手，讨论如何表征薄膜的性质以及如何利用薄膜性质，并引发思考智能薄膜材料在数字信息领域中的应用，安排自主学习环节。结合小组研讨和分组展示的线上线下交流，强化实验设计的思路、实验方案的形成和实验结果的应用及反思，将创新意识和面向科技前沿的思政元素传递给学生。

(1) DAV的合成与表征^[11]。根据Menshutkin反应(式1)，以4,4'-联吡啶和烯丙基溴为原料，室温下在乙腈中搅拌4 h，抽滤、洗涤、真空干燥，并采用核磁共振氢谱表征后使用。讨论合成中可能的副产物、如何提高产物收率、如何从氢谱中辨识产物的结构等。



(2) 刺激响应水凝胶薄膜的生物引发聚合。选用交联剂*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、GOD ($6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)、DAV ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、DEA ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4$ ($0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)配制预凝胶；配制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液；以葡萄糖溶液：预凝胶体积比为1:3的比例，将溶液涂于超

声清洗过的氧化铟锡(ITO)透明玻璃电极表面,干燥后制备聚(*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺-二烯丙基紫精)(P(DEA-DAV))薄膜。以相同方法制备PDEA薄膜,只是预凝胶中不含DAV。讨论和实验内容包括但不限于:葡萄糖的浓度、葡萄糖与GOD酶的混合方式或涂布顺序、葡萄糖与预凝胶的体积比、 Fe^{2+} 的浓度、过量的 Fe^{2+} 的除去方法、DAV的稳定性、交联剂加入的必要性及用量等。

(3) 薄膜的表征与性质测试。红外光谱:分别将ITO电极上制备好的干燥的P(DEA-DAV)薄膜、PDEA薄膜和单体DEA粉末制作KBr压片后进行红外光谱测量,对比分析红外谱图,证明聚合的成功。循环伏安法(CV):使用三电极体系,饱和甘汞电极作为参比电极,铂片电极作为对电极,P(DEA-DAV)薄膜电极作为工作电极,在pH 5.0缓冲液中扫描P(DEA-DAV)薄膜电极的CV图,获得薄膜中DAV的电化学信号。讨论:测试CV时溶液中的溶解氧是否影响测试结果,如何除去。

(4) 可视化实验现象的记录与数据处理。紫外-可见分光光度法(UV-Vis):使用电化学工作站,分别对P(DEA-DAV)薄膜电极施加一定时间的较正的电压(如 -0.3 V),使薄膜中的DAV处于无色氧化态(DAV^{2+}),再施加一定时间的较负的电压(如 -0.8 V),使薄膜中的DAV处于紫色还原态(DAV^+)。再分别获取两种条件下薄膜电极在400–800 nm范围内的UV-Vis信号。荧光光谱:在415 nm的激发波长下分别扫描上述两种条件下的薄膜电极在450–650 nm范围内的荧光信号。温敏性质测试:恒温水浴加热pH 5.0缓冲溶液,分别在20–40 °C范围内取出适量缓冲溶液于电解池内,将薄膜电极放入缓冲溶液中,记录相应温度下UV-Vis测量的吸光度,同时观察电极颜色的深浅变化并拍照记录。讨论:交替施加电压反复多次,如何记录紫外信号、荧光信号的变化。

(5) 分子逻辑门、逻辑器件的构筑和刺激响应性薄膜的应用。总结归纳上述光学性质的改变对应的外界条件的刺激之间的关系,通过划定阈值分别定义输出光学信号的强度与输入的外界刺激条件强弱的“1”或“0”的二进制状态,结合二进制Boolean逻辑运算表,设计逻辑门。讨论:信息加密的实施和应用。

2.3 实验的创新设计

本案例中的综合化学实验建立在课题组的科研创新项目上,在实验内容开展过程中,紧紧围绕科研前沿中与分析化学、物理化学、生物化学、计算机基础理论等教学内容相关的热点问题展开,将实验操作与理论知识有机结合,以解决构建抽象分子逻辑门的可视化实际问题,具有创新性。实验中薄膜材料电极的制备、性质表征、性质应用等具体实验内容均隐含了科研创新与辩证唯物主义观和方法论、严谨求实的科学精神,以及社会责任感等多重课程思政元素(表1),在极大激起学生学习兴趣的同时,悄然融入实验过程中,既避免浅尝辄止和灌溉式进入,也避免了长篇大论和虎头蛇尾。

在CV扫描过程中即可以用肉眼观察出薄膜电极的颜色随着电压的改变而发生改变,这表明薄膜中DAV具有电致变色性质。学生进一步通过UV-Vis观察和记录施加不同电压的薄膜电极的光学性质,可以观察到在施加一定时间 -0.8 V 电压后,薄膜电极呈紫色(还原型体 DAV^+ 的颜色),在550 nm波长处消光度(E_{550})呈最大值;而施加相同时间的 -0.3 V 后,薄膜电极呈无色透明(氧化型体 DAV^{2+} 的颜色), E_{550} 则非常小。而且反复施加不同电压,现象相同。因此可以定义 -0.8 V 为“开”、 -0.3 V 为“关”的状态,则该体系具有电位敏感的开关行为,且可在开和关之间可逆循环多次(图1B和表1)。

而在415 nm激发光下的荧光性质与此相反,534 nm处的荧光发射信号(PL_{534})在 -0.8 V 时最小,在 -0.3 V 时最大,也呈现可逆的循环开关现象。此时,引导学生基于以上研究过程与结果,构建一个基于电致变色性质和荧光性质的AND逻辑门。将电压、激发光设为输入:将 -0.8 V 电压定义为“0”的状态, -0.3 V 电压定义为“1”的状态;将无激发光定义为“0”的状态,有激发光定义为“1”的状态。将归一化的荧光信号作为输出,将0.6定义为阈值, $\text{PL}_{534} \leq 0.6$,则输出结果为“0”; $\text{PL}_{534} > 0.6$,则输出结果为“1”。将输入与输出的条件和结果转化为二进制编码,可以列出真值表。可以发现只有当两个输入信号为(1,1)时,输出信号才为“1”,可视化表现结果为“有荧光”。这种就是最简单的“AND”逻辑门(表1)。

表1 综合化学实验过程中隐含的思政元素

实验内容	部分实验结果呈现	讨论与解释	隐含思政元素
薄膜的制备及条件探究	葡萄糖氧化酶(GOD)引发聚合 $\text{glucose} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{GOD}} \text{gluconolactone} + \text{H}_2\text{O}_2 \quad (1)$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}\cdot \quad (2)$ $\text{HO}\cdot + \text{DAV} + \text{DEA} \longrightarrow \text{P(DEA-DAV)} \quad (3)$ Fenton反应生成HO·引发聚合	生物酶催化引发 化学聚合 无需除氧, 条件温和	事物普遍联系; 绿色化学; 思辨 思维
薄膜的刺激响应性质的检测和可逆性探究: 电位刺激的氧化还原响应信号 电位和温度刺激的紫外-可见响应信号 电位和紫外光刺激的荧光响应信号等		施加不同电压, DAV可以在无色(有荧光)和紫色(无荧光)之间进行可逆转化	事物对立统一; 量变与质变; 透过现象看本质; 思辨思维; 严谨的科学态度
分子逻辑门的构筑(以AND门为例)		将薄膜的刺激响应表现出来的性质用布尔逻辑门的方式表现出来	事物普遍联系; 抽象到具象; 探索精神; 创新意识
可视化逻辑器件应用于信息加密(以键盘锁为例)		将抽象的分子逻辑设计为可视化的逻辑器件和键盘锁; 联系信息加密、功能玻璃涂膜等实际应用	理论联系实际; 科学创新思维; 求真务实的科研精神; 社会责任 感; 文化自信

当学生掌握AND门的构建后, 鼓励学生挖掘实验获得的性质数据, 进一步引导学生自主设计信息加密器件。如以电压、温度和激发光为三输入, 规定初始条件为电压 -0.8 V , 温度 $37\text{ }^\circ\text{C}$, 此时由于薄膜不透明, 薄膜覆盖的任何信息都无法读取。只有施加唯一次序: 输入 -0.3 V 电压-降温至 $25\text{ }^\circ\text{C}$ -提供激发光, 才能成功实现信息锁解码开锁(表1) [13]。

2.4 课后拓展

为确保本案例的思政元素内化于心, 安排了课后拓展讨论, 以初始的学生分组为单位, 对实验前拟定的方案进行批判性思考, 提出改进意见和实用的实验方案。

(1) 比较酶促自由基引发聚合与常规自由基引发聚合反应的优缺点及适用范围, 训练学生的思辨性科学思维;

(2) 简述绿色化学化工的概念及在新材料合成中的发展和应用现状, 引导学生树立正确的绿色化学思维及可持续发展理念, 增强社会责任感和爱国主义情怀;

(3) 比较多种仪器分析表征技术在原理、操作与数据获取等方面的优缺点, 提升学生的分析和判断能力;

(4) 分子逻辑构筑的阈值的选择与信号的定义方法, 例如将电压、温度设为输入, 透明度(Transparency)设为输出, 如何构筑INHIBIT逻辑门? 如何设置可重置或可重新编程的键盘锁? 有哪

些可能的应用场景?借助数字逻辑网络的可定义、可组合、可拆解和可应用性培养学生发散性思维;

(5) 讨论该刺激响应性薄膜的潜在应用方向,玻璃涂层?数字信息加密?引发学生思考将科学技术应用于生活的事例(图3);

(6) 引发聚合的葡萄糖氧化酶还在薄膜中,如何检测其生物活性?是否能利用其生物活性构筑生物分子逻辑门或相关器件?如何设计实验?引导学生深入思考,拓展创新性思维。

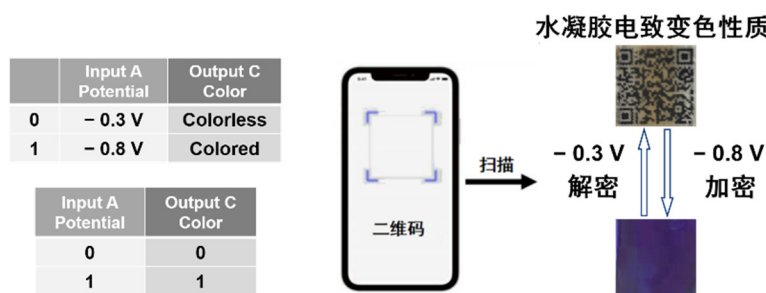


图3 刺激响应性薄膜在可视化信息加密技术上的应用

左图为输入输出信号的定义和真值表;右图为二维码信息加密技术的演示

3 实施建议与效果考核

以“学生自主学习-教师主体引导-问题驱动开展-应用探究提高”为综合化学实验的课程思政设计为主线,将思政元素融入到本案例教学中。教师可以通过线上线下学习、小组讨论、分组研讨、实验过程、课后拓展等诸多环节所体现的综合素质和能力进行考核,根据实际情况制订“产出导向”的评价标准,采用多样化评价手段,对课程思政教育目标的达成情况进行考核。

实践结果表明,经过该实验的学习,学生对综合实验尤其是仪器分析实验的重要性的认识得到强化,学习实验的兴趣和认真程度得到提升,对文献查阅获取信息、基础理论知识的综合应用、实验结果的分析 and 数据处理等的理解更加深刻,科学创新意识和社会责任感也得到了相应增强。

在实验教学的过程中,为了进一步达到课程思政的教育目标,建议教师注意做好以下几方面工作:

(1) 教师可根据学生基础和实验室具体情况,引导学生探究薄膜刺激响应性质和分子逻辑门构建的综合实验,进一步增加逻辑器件设计、应用探索的综合创新性实验;

(2) 可以采用不同酶促反应生成的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 发生Fenton反应引发聚合,引导学生研究室温、无强氧化性引发剂的生物聚合反应的因素,可以安排学生通过进一步探究薄膜中酶的生物催化活性认识到绿色聚合反应的优势;

(3) 可以引导学生将电压、激发光和温度设为输入,颜色、透明度和荧光信号设为输出,讨论构筑3-输入/3-输出的逻辑网络,鼓励学生结合理论推导和实验验证,列出逻辑门真值表;讨论如何构筑2-输入/2-输出双传输门,拓展体系在无损信息处理上的应用,引导学生通过逻辑门之间的集成和连接,探索使用该体系实现更高信息编码的传输功能。

4 结语

本案例借助交叉学科的基础实验方法,通过简便绿色的水凝胶薄膜电极制备过程和性质探究,模拟构建前沿学科领域的可视化布尔分子逻辑门及相关器件,将“知识学习-能力培养-价值引领-思政导航”的课程思政设计思路有效融入其中。案例中的综合化学实验具有知识体系完整清晰、操作简便绿色的特点,兼具综合性与应用性,能够衔接本科阶段综合化学实验教学与科技前沿领域,能够承载化学实验教学中课程思政的多种元素。

本案例的设计融课程思政于专业实验教学中,体现在:融生物催化性质于材料合成中,融物理化学性质于仪器分析实验中,融逻辑电路于化学知识中,融科技前沿于基础教学中。案例的教学中不仅实现了实验本身的绿色化、综合化和前沿化,培养了学生节能环保意识和多学科、多领域交叉的观念和视角,更好地锻炼了学生综合分析和解决问题的能力以及创新意识与科研能力;而且将综合实验内容与环境保护、可持续发展和信息安全相结合,激发了学生的家国情怀、社会责任和担当,为责无旁贷地担负起民族复兴的伟大重任奠定基础。进一步引导学生领悟习近平生态文明思想,与“面向世界科技前沿、面向经济主战场、面向国家重大需求、面向人民生命健康”的要求紧密衔接,是一个具有较好的推广应用价值的综合化学实验课程思政教学案例。

参 考 文 献

- [1] 薛庆旺, 徐树玲, 张远馥, 黄德宾, 李爱峰, 李霞, 王怀生. *大学化学*, **2022**, *37* (12), 2107046.
- [2] 韩靖, 王玉芹, 丁益民, 刘婉君. *大学化学*, **2022**, *37* (10), 2109056.
- [3] 周育先. 坚持创新驱动 建设材料强国. [2022-08-16]. http://www.qstheory.cn/dukan/qs/2022-08/16/c_1128913690.htm
- [4] Vázquez González, M.; Willner, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15342.
- [5] Xu, X.; Wang, J.; Yan, B. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2103321.
- [6] Huang, H.; Li, H.; Shen, X.; Gu, K.; Guo, J.; Wang, C. *Chem. Eng. J.* **2022**, *429*, 132437.
- [7] Alarcón, C.; Pennadam, S.; Alexander, C. *Cheminformation* **2005**, *34*, 276.
- [8] Wei, W.; Li, J.; Yao, H.; Liu, H. *Electrochim. Acta* **2022**, *406*, 139839.
- [9] Zhang, K.; Lian, W.; Liu, S.; Liu, H. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H493.
- [10] de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; McCoy, C. P. *Nature* **1993**, *364*, 42.
- [11] 魏文婷. 基于电催化催化和多重刺激响应聚合物薄膜电极构建复杂逻辑计算体系[硕士学位论文]. 北京: 北京师范大学, 2021.
- [12] Lian, W.; Xiao, R.; Li, J.; Yao, H.; Liu, H. *Sens. Actuator Rep.* **2021**, *3*, 100054.
- [13] 李佳润. 基于多重刺激响应水凝胶薄膜电极构筑可视化生物分子逻辑体系[学士学位论文]. 北京: 北京师范大学, 2023.