

经典孕育创新——发光的超支化聚硅氧烷

颜红侠*, 吴锐, 冯维旭, 赵艳, 闫毅

西北工业大学化学与化工学院, 西安 710129

摘要: 超支化聚硅氧烷作为一类特殊的非传统聚集诱导发光聚合物, 以其独特结构、卓越性质及广泛应用在发光材料领域备受关注。本文从以Si—O—C为骨架结构的超支化聚硅氧烷发光性能的偶然发现出发, 在经典的酯化反应原理启发下, 创新性地发展了“酯交换缩聚法”。通过分子设计和结构调控, 实现了超支化聚硅氧烷从蓝色到红色的多色荧光发射、高量子产率和长荧光寿命, 并指出了其在离子检测、信息加密和活性氧清除等方面的应用。在一系列突破性进展的基础上, 提出“经典孕育创新”的思想, 激发学生的辩证思维 and 创新能力, 以期为化学学科的教学提供“课程思政”参考。

关键词: 聚集诱导发光; 超支化聚硅氧烷; 发光聚合物; 思政案例

中图分类号: G64; O6

Innovation Inspired by Classical Chemistry: Luminescent Hyperbranched Polysiloxanes

Hongxia Yan*, Rui Wu, Weixu Feng, Yan Zhao, Yi Yan

School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China.

Abstract: As a special class of unconventional aggregation-induced emission (AIE) polymers, hyperbranched polysiloxanes have attracted much attention in luminescent materials due to their distinctive structure, excellent properties, and diverse applications. In this paper, starting from the incidental discovery of the luminescent properties of hyperbranched polysiloxanes with Si—O—C backbone structure, we innovatively developed the 'transesterification polycondensation method' inspired by the principle of classical esterification reaction. Through molecular design and structural modulation, the multicolor fluorescence emission from blue to red, high quantum yield and long fluorescence lifetime of hyperbranched polysiloxanes have been achieved. These materials also demonstrate practical applications in ion detection, information encryption, and reactive oxygen species (ROS) scavenging. Building on these breakthroughs, we present the concept of "Innovation Inspired by Classics" to cultivate students' dialectical thinking and innovative capabilities, while incorporating ideological and political elements into chemistry education.

Key Words: Aggregation-Induced Emission; Hyperbranched polysiloxanes; Luminescent polymer; Ideological and political cases

聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)概念, 由中国科学家唐本忠院士在2001年首次提出, 这一创新理念在材料科学和化学领域具有里程碑的意义^[1]。AIE材料的特性与传统的荧光材

收稿: 2024-09-03; 录用: 2024-11-07; 网络发表: 2025-03-13

*通讯作者, Email: hongxiayan@nwpu.edu.cn

基金资助: 陕西本科和高等继续教育教学改革研究项目(23BY012); 第三批陕西省课程思政精品课程和教学团队(研究生教育类); 研究生教育综合改革创新发展创新项目(KCJG202408)

料不同，它们在稀溶液中不发光，但聚集后荧光增强。这一特性与通常观察到的聚集诱导猝灭 (Aggregation-Caused Quenching, ACQ) 现象截然相反^[2]。虽然AIE现象早在100多年前就有科学家报道过，但并未引起人们的广泛关注。AIE这一具有哲学高度的概念提出，迅速引起研究者的广泛关注。经过二十多年的发展，目前已有近百个国家和地区的2200多个单位进行AIE材料的研究，已成为由中国科学家提出并引领全球研究发展的重要学科之一，可以说AIE的旗帜全球飘扬^[3]。不仅如此，AIE概念的提出也为中国原创高科技新材料的研发插上翅膀，目前已成功合成的AIE发光材料不仅有可以发射可见光至近红外区域的传统芳香结构化合物，也有不含芳香环的非传统发光聚合物，如聚酰胺胺、聚碳酸酯、聚氨酯和聚乙烯亚胺^[4]，广泛用于癌症的诊疗一体化、离子传感、信息加密等领域，已成为有机发光聚合物研究领域中的一个充满潜力且迅速发展的分支^[5]。因此，学习AIE聚合物的相关知识，有助于学生理解“团结就是胜利”“众人拾柴火焰高”的民族文化认同感以及团队协作的重要性^[6]。

超支化聚硅氧烷(Hyperbranched polysiloxanes, HBPSi)作为一类有机-无机杂化高分子聚合物，常用于涂料、粘合剂和密封剂等领域，通常采用硅氢加成和水解缩聚法来制备，前者存在催化剂(铂金属或其他过渡金属)价格高、难于分离的问题；后者存在水解程度难以控制、反应易凝胶的缺点^[7]。2015年，颜红侠教授团队在经典酯化原理的启发下，创新性地提出以“酯交换缩聚反应”合成超支化聚硅氧烷。偶然发现，以正硅酸乙酯与二元醇进行反应合成的产物在紫外灯照射下呈现出明亮蓝光^[8]。这一现象激发团队对超支化聚硅氧烷发光性能进行系统性的研究，利用不同的硅氧烷单体与含有活泼氢的亲核试剂进行亲核取代反应生成具有超支化结构的聚硅氧烷，为超支化聚硅氧烷的合成提供了一种高效、低成本的新方法^[9]。这种方法是对经典酯化反应的发展和延伸，不仅彰显了经典化学原理在当代材料科学和化学研究中的持久影响力，还体现了这些原理在创造新型材料方面的无限潜力。通过这一实例，学生可以深刻认识到掌握和理解基础科学知识对于激发创新思维、推动科学进步的重要性^[10]。这正是从经典理论中孕育出创新成果的生动体现(图1)^[11]。

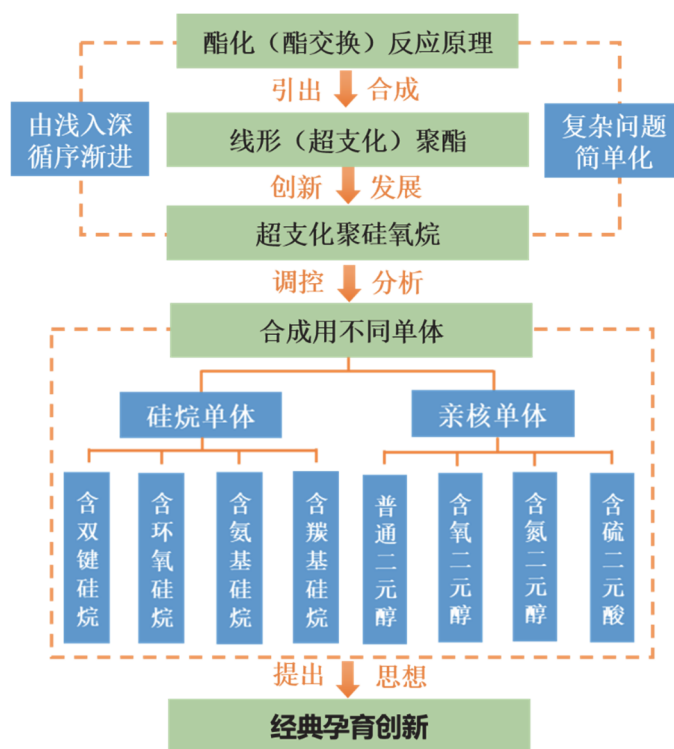


图1 教学设计和实践示意图

1 超支化聚硅氧烷的合成

利用酯交换缩聚法以硅氧烷单体与二元醇或二元酸反应，可合成含Si—O—C骨架结构的超支化聚硅氧烷。相比含Si—O—Si骨架和C—O—C骨架的聚合物，这类超支化聚硅氧烷具有较高发光效率和发光强度^[12]。由于Si—O—C链节的键角为120°，小于常规的Si—O—Si链节(130°)，大于C—O—C(110°)和C—C—C(109°)链节(图2)，兼具了传统聚硅氧烷的柔性(有利于聚集)和脂肪族化合物的刚性(有利于抑制链旋转)，这种“刚柔相济”的特征正是其优异发光性能的重要原因^[13]。通常，这类发光的超支化聚硅氧烷其性能除了与所用硅氧烷单体端位官能团的有关外，也与所用的二元醇或二元酸的化学结构(碳链长短、富电原子多少等)有关^[14]。

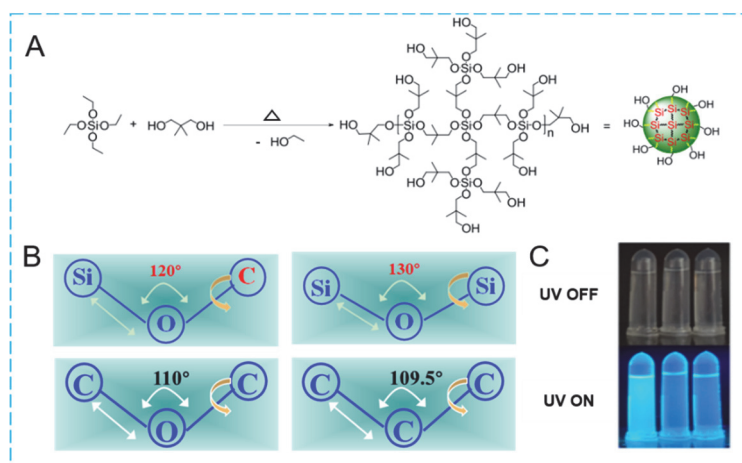


图2 (A) 酯交换缩聚的反应, (B) 各类链节的键角大小, (C) 超支化聚硅氧烷的特殊发光

1.1 硅烷单体与二元醇反应

二元醇是常用的与硅烷单体反应的亲核试剂，醇的碳链长短不同以及所含的富电原子的不同，对最终合成的聚硅氧烷的性能产生显著影响。

1.1.1 碳链长短不同的普通二元醇

颜红侠教授团队的牛松博士利用乙烯基三乙氧基硅烷和新戊二醇通过酯交换缩聚反应合成了一类含有碳碳双键和羟基的超支化聚硅氧烷(HBPSi-A)，发现增加分子量可提升荧光强度；采用类似方法合成了含环氧基的HBPSi-Ep，发现环氧基和羟基在荧光产生中的关键作用。进一步，对HBPSi-Ep的端基经羧基化的单氨基聚醚接枝改性后，不仅能赋予其水溶性，且能提高荧光寿命和量子产率。由于水溶性聚醚链段只存在于分子外围，而分子内核仍显疏水性，改性后的产物仅具有良好的水分散性，其在水中呈乳白色，具有乳液特征。因此，他们采用(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷分别与新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇进行酯交换缩聚反应，制备水溶性的良好含伯胺的超支化聚硅氧烷(HBPSi-NH₂)。实验表明，伯氨基对荧光性能无影响，而羟基聚集是发光的主要原因。白利华博士进一步研究了二元醇的碳链长度对超支化聚硅氧烷荧光性能的影响，发现荧光发射波长随碳链长度调整而变化，短烷链会产生相对较长的发射波长，随着碳链长度的增大，其最佳发射波长从437 nm蓝移到422 nm，展示了通过分子结构调控荧光特性的可能性。理论计算表明，短的烷链更易发生电子离域现象，从而发射出长波长。其中由1,3-丙二醇合成的超支化聚硅氧烷在末端修饰β-环糊精后(HBPSi-β-CD)，具有载药和“可视化”药物释放功能^[15]。

超支化聚硅氧烷由于不含有芳香结构使其显示出良好的生物相容性，但普遍存在荧光强度不高，且发射荧光主要集中在蓝色区域。受经典发光聚合物启发，冯渊博等引入羰基来形成局部共轭，以1,3-丙二醇和甲基丙烯酰氧基三乙氧基硅烷为原料，合成了一种含有共轭C=C—C=O链节的超支化

聚硅氧烷(HBPSi-MPTS), 该材料不仅激发范围宽, 可被日光激发, 还能在不同紫外光下发出多彩荧光(图3)。这一现象在超支化聚硅氧烷研究中尚属首次。理论计算和实验结果揭示了分子中羰基和双键在“硅桥”作用下形成的空间共轭体, 电子交流不仅存在于整个分子的大环中, 同时也存在于侧链与相邻分子的小环中, 不同尺寸的环通过激发能够发出不同颜色的光, 大环对应长波长的光, 小环对应短波长的光, 这种多环空间共轭效应是产生多彩荧光的关键因素, 我们将其现象命名为“多环诱导多色”。这正如众人拾柴火焰高, 多个环的协同作用增强了荧光效果。赵艳等通过调整超支化聚硅氧烷的烷基链长度, 合成了具有可调 n/π 电子效应的超支化聚合物。使用1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲和不同二元醇(如1,4-环己二醇、顺式-2-丁烯-1,4-二醇、1,4-丁二醇)合成了三种超支化聚硅氧烷。发现主链结构中含C=C基团的聚合物展现出显著的红移发射波长, 斯托克斯(Stokes)位移达186 nm, 最大发射波长484 nm。其与L-蛋氨酸偶联后的硫醚基团能被ROS氧化成亚砷, 展现出优异细胞内活性氧ROS的清除能力。

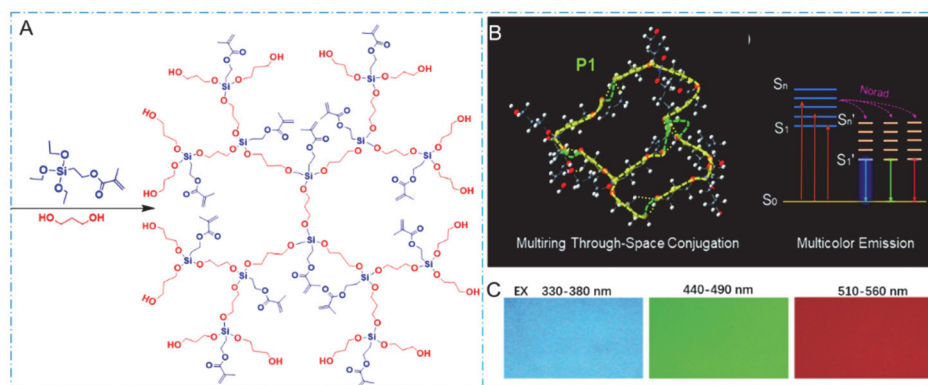


图3 (A) HBPSi-MPTS; (B) 理论计算-空间共轭环; (C) 多荧光发射

1.1.2 含富电原子的二元醇

含富电原子的二元醇指的是含有高电负性原子(如O、N、S)的二元醇。在合成具有特殊荧光性能的超支化聚硅氧烷中扮演了关键角色。聚合物中富电原子聚集成簇并且它们的电子云相互重叠形成空间共轭环, 显著提高了荧光性能, 为生物成像、传感和光电子领域提供了潜在的高性能材料。例如, 使用二乙二醇和(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷作为原料, 合成了一种新型的水溶性超支化聚硅氧烷HBPSi-AD。这种聚合物因其含有伯胺、羟基和醚键, 展现出了出色的荧光特性, 激发和发射波长分别为324 nm和374 nm, 量子产率为8.76%, 特别是其平均荧光寿命为26.94 ns, 远高于以新戊二醇或2-甲基-1,3-丙二醇与(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷合成的HBPSi-NH₂。进一步, 使用N-甲基二乙醇胺与(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷反应, 合成了一种含有羟基、伯胺、叔胺的多激发双发射的超支化聚硅氧烷(HBPSi-NMDEA)。其最佳激发和发射波长为387和450 nm, 荧光量子产率为12.24%。相对于含富电原子O的超支化聚硅氧烷HBPSi-AD, N原子的引入使得超支化聚硅氧烷波长红移, 量子产率提高。理论计算和实验结果表明, HBPSi-NMDEA的氢键和N → Si配位键促进分子自组装, N、O原子相互作用形成空间共轭环, 抑制了链段运动和非辐射能损耗, 从而显著提高了荧光性能。

1.2 硅烷单体与二元酸反应

如前所述, 羰基的引入能形成局部共轭, 能使荧光红移, 提高荧光性能。受此启发, 2019年颜红侠课题组利用丙二酸和乙烯基三乙氧基硅烷合成了一种同时含有羰基和碳碳双键的超支化聚硅氧烷(HBPSi-B, 图4)。惊奇地发现, 该聚合物的量子产率高达43.9%, 在非传统的荧光聚合物中处于当时的最高水平, 可与典型的荧光材料处于同一水平。理论计算表明分子间氢键、O → Si配位键、羰基和C=C的存在使得HBPSi-B形成空间共轭体系, 进而聚集成簇, 导致强荧光量子产率的提高。

白天等将富电原子硫引入其中，使用3,3'-二硫代二丙酸和乙烯基三乙氧基硅烷合成了新的超支化聚硅氧烷(HBPSi-D)。二硫键的引入对HBPSi-D的荧光性能产生了显著的影响，有效地提高了荧光效率，量子产率最高达到了47.81%。二硫键中的硫原子富含电子，可以通过硫原子的孤对电子促进分子间和分子内的电子共轭，从而有助于形成更大的共轭体系，提高荧光性能。此外，二硫键的偶极矩可以增加链段的扭曲，有利于分子聚集。分子聚集是荧光增强的一个关键因素，因为它可以限制分子内旋转和振动，减少非辐射衰减，通过这种团结协作，从而提高量子产率。二硫键与超支化结构和双重氢键(H...O和H...S)的协同作用，促进了分子的自组装形成簇发光体。这些簇发光体通过空间电荷交流限制了非辐射衰减，进一步提高了量子产率。

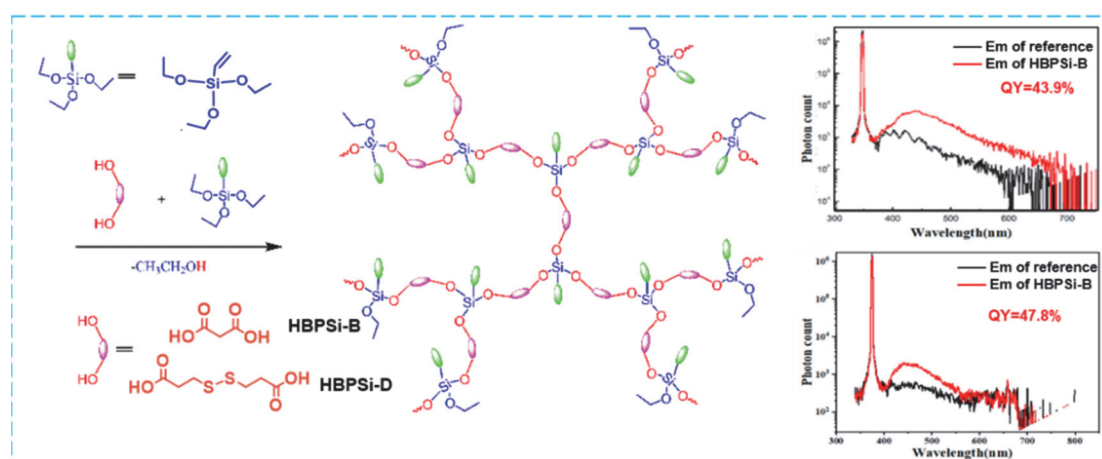


图4 乙烯基三乙氧基硅烷与二元酸合成HBPSi-B, HBPSi-D

2 超支化聚硅氧烷的应用

超支化聚硅氧烷材料不仅具备良好生物相容性和环境友好性，而且可通过分子结构设计，赋予其一定的水溶性，在离子检测、信息安全加密、生物医学成像、药物释放过程的可视化监控，以及活性氧的清除等多个方面，展现出广阔的应用前景^[7]。例如，含有共轭O=C-O-Si-C=C的聚合物HBPSi-MPTS，对Fe³⁺表现出显著的猝灭敏感性，HBPSi-MPTS与Fe³⁺形成了复合物，Fe³⁺的大电荷半径比，干扰HBPSi-MPTS的空间共轭，导致荧光淬灭。通过加入乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)，可以解除HBPSi-MPTS-Fe³⁺复合物，从而恢复HBPSi-MPTS的荧光。此特征可进行信息加密，将HBPSi-MPTS的乙醇溶液喷涂在滤纸上，乙醇挥发后，滤纸在紫外线照射下可展现出了亮丽的蓝色荧光。随后，使用Na₂EDTA溶液在滤纸上写下加密内容，这一过程不会对滤纸造成任何肉眼可见的改变。在紫外线灯下观察，加密后的滤纸也未显示出明显的变化。然而，当使用Fe³⁺溶液对滤纸进行喷涂并再次置于紫外线灯下时，先前隐藏的加密内容清晰地显现出来完成解密。另外，超支化聚硅氧烷具有良好的生物相容性，可以与细胞相互作用而不引起显著的细胞损伤或免疫反应，生物医药领域显示出巨大的应用潜力。如以β-环糊精修饰的超支化聚硅氧烷HBPSi-CD具有良好的载药能力和细胞成像能力，其结构中含有许多的空腔结构，能够作为布洛芬药物运输载体。同时，在荧光显微镜下，经过HBPSi-CD₂处理的小鼠成骨细胞显示出蓝色荧光，表明该材料可以被细胞摄取并且在细胞内适当聚集，即使在高达5 mg·mL⁻¹的浓度下，细胞活性仍然很高(图5)。还有，以L-蛋氨酸(L-Met)接枝的HBPSi-Met具有出色的生物相容性和细胞内活性氧(ROS)清除能力。ROS是细胞代谢过程中的关键分子，但其过量积累会诱发氧化应激，与多种疾病相关。聚合物中硫醚基团可以被ROS氧化成亚砷基团，在1.0 mg·mL⁻¹的浓度下，HBPSi-Met对H₂O₂的清除能力达到77%，可以保护细胞免受氧化应激诱导的细胞损伤。

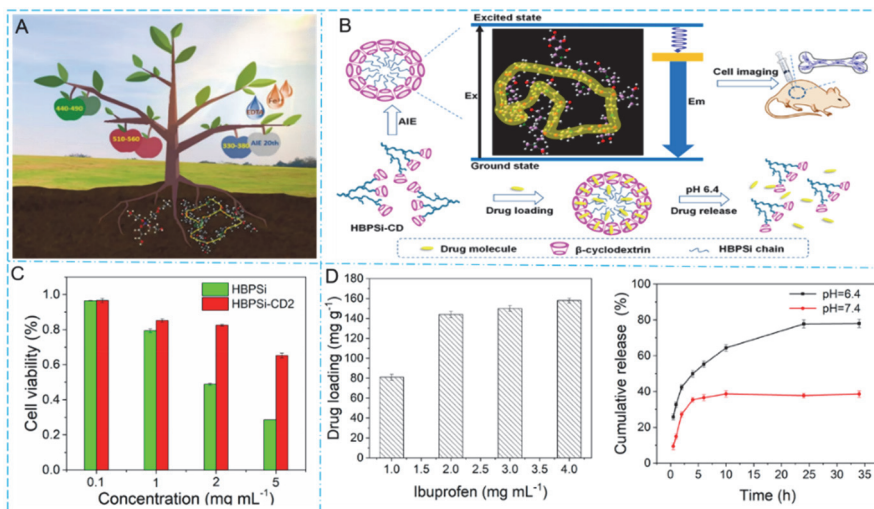


图5 (A) HBPSi-MPTS应用于离子检测和信息加密示意图; (B) HBPSi-CD细胞成像示意图; (C) HBPSi-CD细胞毒性; (D) HBPSi-CD细胞载药和释放

3 结语

本文从AIE的概念出发,引出非传统AIE聚合物的合成,总结了以Si—O—C为骨架结构的超支化聚硅氧烷发光聚合物的合成方法、性能优化以及功能调控等。提出了“经典孕育创新”的课程思政思想,打开了一条挖掘思政案例的新思路。这一思政案例,在增强学生科学自信的同时,加深“团结就是胜利”“众人拾柴火焰高”的民族文化认同感以及团队协作的重要性。更重要的是,培养学生分析问题和解决问题的科学思维,激发学生的创新能力,从而有效提升化学学科思政案例的多元性,为课程思政提供参考。

参 考 文 献

- [1] Hu, R.; Leung, N. L. C.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (13), 4494.
- [2] Tang, S. X.; Yang, T. J.; Zhao, Z. H.; Zhu, T. W.; Zhang, Q.; Hou, W. B. W.; Yuan, W. Z.; *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 12616.
- [3] Zhang, H. K.; Zhao, Z.; McGonigal, P. R.; Ye, R. Q.; Liu, S. J.; Lam, J. W. Y.; Kwok, R. T. K.; Yuan, W. Z.; Xie, J. P.; Rogach, A. L.; *et al. Mater. Today* **2020**, *32*, 275.
- [4] 原璐瑶, 颜红侠, 白利华, 牛松, 杜玉群. *高分子通报*, **2018**, No. 3, 24.
- [5] Wang, Y. Z.; Zhao, Z.; Yuan, W. Z. *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 1065.
- [6] 刘兴华, 林苑, 杨建新, 肖开恩. *大学化学*, **2023**, *38* (11), 284.
- [7] Zhao, Y.; Xu, L.; He, Y. Y.; Feng, Z. X.; Feng, W. X.; Yan, H. X. *Aggregate* **2024**, *5*, e471.
- [8] Niu, S.; Yan, H. X.; *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 739.
- [9] 白天, 颜红侠, 牛松, 冯渊博, 杜玉群. *高分子通报*, **2019**, No. 10, 1.
- [10] 颜红侠, 冯维旭, 赵艳. *发光材料研究进展*. 西安: 西北工业大学出版社, 2023.
- [11] 颜红侠, 冯维旭, 姚军燕, 田威, 王睿. *大学化学*, **2024**, *39* (6), 122.
- [12] Wu, W. L.; Feng, S. Y.; Wang, D. X. *Colloids Surf. A* **2024**, *691*, 133926.
- [13] Feng, Y. B.; Bai, T.; Yan, H. X.; Ding, F.; Bai, L. H.; Feng, W. X. *Macromolecules* **2019**, *52* (8), 3075.
- [14] Yan, H. X.; He, Y. Y.; Wu, R.; Zhao, Y.; Feng, W. X.; Zhao, C. Y. *ChemPlusChem* **2024**, *89*, e202400302.
- [15] Yang, X. Z.; Hu, R.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. *Eur. Polym. J.* **2024**, *204*, 112704.