

AIE 聚硅氧烷的结构与发光性能研究

白 天,颜红侠*,牛 松,冯渊博,杜玉群,丁 凡,刘素素,朱城运

(西北工业大学理学院,西安 710129)

摘要:聚集诱导发光(AIE)的聚硅氧烷不含传统共轭基团,且其中的硅元素赋予了其优良的光物理性能和优异的生物相容性。近年来,我们制备了一系列含双键、羟基、胺基和环氧基的超支化和线性聚硅氧烷,发现其发光性能随结构的不同而改变,且具有一定的规律性,但对其发光机理缺乏深刻的认识。因此,探究并揭示聚硅氧烷的发光机理及结构与发光性能之间的关系具有很强的挑战性。本文综述了影响超支化聚硅氧烷发光性能的一系列因素,并利用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)对它的发光机理进行了阐释,提出了“硅桥强化发光”(SiEE)的概念。在此基础上,简述了聚硅氧烷的应用,并指出了其今后的研究方向。

关键词:聚硅氧烷;超支化;聚集诱导发光;荧光;密度泛函理论

引言

聚集诱导发光(aggregation induced emission, AIE)是指分子体系在溶液中不发光或发光微弱,而聚集后或在固态发光显著增强的现象。由于其克服了传统发光材料聚集导致荧光猝灭的难题,具有独特的发光特性,自唐本忠院士于 2001 年提出这一概念后,就引起了世界范围的广泛关注^[1, 2]。目前已有数十个国家的上百个课题组开展有关此方面的研究。纵观目前开发出的 AIE 材料,大致可归为芳香族和非芳香族两类^[3]。芳香族发光材料的颜色可覆盖整个可见光和近红外光区域,且荧光量子产率高,已在荧光传感、生物探针、有机发光二极管等领域得到广泛应用^[4];而非芳香族发光聚合物^[5]因不含有苯环或杂环等芳香基团,在化学结构上更接近于普通高分子,具有良好的生物相容性以及环境友好性,在癌症检测、生物成像以及药物缓释等方面更具优势^[6, 7]。

聚硅氧烷是聚集诱导发光材料中的一支新秀^[8, 9],2014 年,作者课题组牛松在合成超支化聚硅氧烷的过程中,偶然发现其在紫外灯的照射下能发射肉眼可见的明亮蓝色荧光。自此,合成了一系列结构不同的超支化聚硅氧烷(如图 1 所示),其中 R 可为羟基、氨基、环氧基或双键。与脂肪族发光聚合物相比,由于其结构中含有大量极其柔顺的 Si—O,赋予了其“双键的特征”^[10, 11];Si—O—Si 的键角较大,有利于亲核试剂的进攻;硅原子空的轨道可以接受电子,易于形成 N→Si、O→Si 等配位键,改变了整个分子的电子离域性,使发出的光纯度高^[12];并且,这类聚合物因不含大芳香族基元而具有生物相容性好、对细胞毒性小的特点,且其表面大量的官能团易于功能化。但是,这类聚合物普遍仍存在荧光强度不高、量子产率低,且对其发光机理缺乏深刻的认识等缺憾。因此,本文主要综述了影响聚硅氧烷发光性能的关键因素,并结合 DFT 和 TD-DFT 理论计算对它的发光机理进行了阐释。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.001

收稿:2019-06-19;修回:2019-07-12;

基金项目:国家自然科学基金(21875188),陕西省自然科学基金基础研究计划(2018JM2024),陕西省重点研发计划项目(2019ZDLGY04-08),国家级大学生创新创业训练计划项目;

作者简介:白天(1994-),女,硕士,主要从事超支化聚硅氧烷的荧光性能的机理研究;

* 通讯联系人,E-mail: hongxiayan@nwpu.edu.cn.

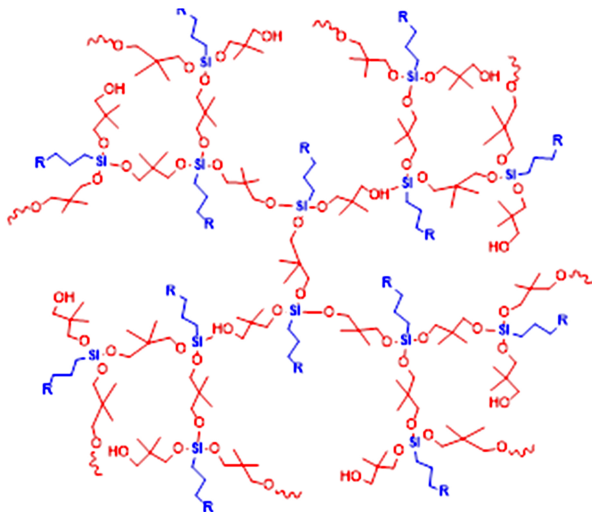


图 1 常见超支化聚硅氧烷的结构通式

Figure 1 Structural formula of common hyperbranched polysiloxane

1 分子结构:影响 AIE 效应的内在因素

分子结构是影响光致发光性质或光物理过程的内在因素,包括分子主链的结构、分子量的大小以及端位官能团的类型等。

1.1 主链结构

目前报道的聚硅氧烷主要有线性聚硅氧烷 (linear polysiloxane, LPSi) 和超支化聚硅氧烷 (hyperbranched polysiloxane, HBPSi) 两类。

牛松利用酯交换缩聚法合成了一系列的 HBPSi,发现其具有 AIE 特征,并初步探索了 HBPSi 的结构对发光性能的影响规律^[15]。以端位含有羟基和伯氨基的水溶性 HBPSi 为例(记为 P1 和 P2,见图 2a),发现 P1 的荧光强度比 P2 的高,且其荧光寿命和量子产率均比 P2 的大^[13]。另外,作者课题组的杜玉群对比研究了 HBPSi 和 LPSi 主链结构对发光性能的影响。所合成的两种末端含有羟基和氨基的聚硅氧烷(分别记为 S1 和 S2,其中 S1 是超支化结构,S2 是线性结构)也具有 AIE 特性(见图 2b),且 S1 比 S2 的荧光强度高^[14],这与脂肪类聚合物的研究结果一致^[16]。

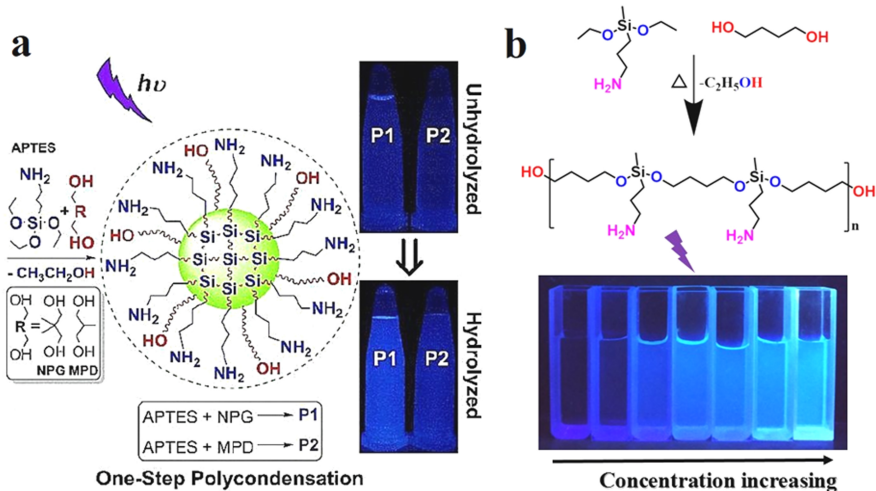


图 2 HBPSi 的光致发光(a)^[13]和 LPSi 的光致发光(b)^[14]

Figure 2 Photoluminescence of HBPSi (a)^[13] and LPSi (b)^[14]

为了从理论上进一步揭示线性聚硅氧烷和超支化聚硅氧烷的发光机理,本文选取合成聚硅氧烷原料碳原子数相同的 S2 和 P2 为研究对象,使用 DFT 方法和 B3LYP/6-31G(d) 基组,对分子数目分别为 1、2、3、4 的一代聚集体进行理论计算,得到其优化结构和能隙差。从优化结构中可以看到,硅氧烷分子通过分子间相互作用聚集,随着分子数的增加,聚集程度增大,并且,以分子数为 4 的聚集体为例(见图 3),分子由于分子间 H $\cdots$ O、H $\cdots$ N 强相互作用,且多为 C—O $\cdots$ H 的氢键(S2:2.236, 1.903, 2.789, 2.906, 2.468, 2.839, 2.969, 2.875Å;P2:1.788, 2.572, 2.571, 2.981, 2.946, 2.225, 2.635, 1.904, 1.767, 2.838, 1.810Å)而自组装形成聚集体。不同的是 P2 比 S2 聚集得更加紧密,其支化链末端的氨基和羟基贡献最大。同时,最高已占轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)的能隙差也随着分子数目的增加而降低(见表 1),且 P2 的能隙差均比 S2 低。这是由于线性结构的分子链较易旋转,而超支化结构的高度支化能使分子的构象被有效硬化,从而抑制了它的分子旋转和振动,使单线态激子更易发生辐射跃迁,有效提高了荧光性能。

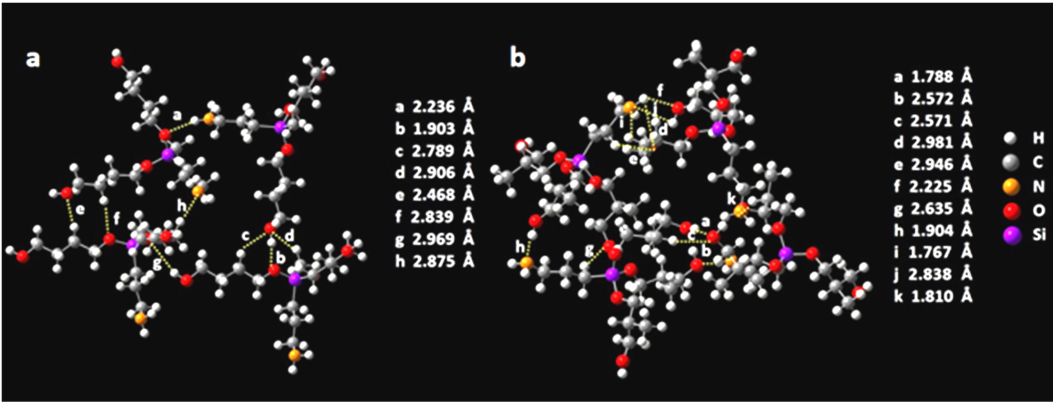


图 3 聚硅氧烷的聚集体(a:S2,b:P2)

Figure 3 The accumulation of polysiloxane first generation molecules (a:S2, b:P2)

表 1 基于 DFT 优化不同分子聚集体结构的 HOMO-LUMO 能隙差

Table 1	DFT calculation results of HOMO-LUMO energy gaps (ev) of the conformations with various molecules			
分子数目	1	2	3	4
S2	8.034	7.613	7.505	7.311
P2	7.674	7.211	6.456	6.295

1.2 分子量对发光性能的影响

分子量是影响发光性能的另一重要因素。牛松通过乙烯基三乙氧基硅烷(A-151)与新戊二醇(NPG)反应,研究了 A-151 与 NPG 摩尔比分别为 1 : 1.6、1 : 1.8、1 : 2.0 时聚合物(相应记为 P1、P2、P3)的分子量对发光性能的影响。结果发现,随 A-151/NPG 摩尔比的增大,聚合物的分子量增大,且荧光强度和紫外吸收强度也随着分子量的增大而变大(见图 4)^[17]。这也与脂肪族类聚合物的研究结果类似:分子量增加使分子间相互作用增强,分子刚性变大从而限制分子运动,无辐射跃迁耗散能量减少,导致荧光发射强度增强^[18]。

1.3 端位官能团的类型

官能团和分子骨架是聚合物的两个重要组成部分。由于分子骨架的活性较官能团小得多,因此官能团(包括羟基、碳碳双键、环氧基、氨基等)对聚硅氧烷的发光性能起着重要的作用。

1.3.1 羟基对 HBPSi 发光性能的影响 为了研究羟基对超支化聚硅氧烷性能的影响,牛松首先以正硅酸乙酯与新戊二醇进行反应,合成了端位只含有羟基的 HBPSi,发现其能发射明亮的荧光。但用乙酰乙酰基封端后,荧光猝灭。因此,羟基对 HBPSi 的发光起着不可或缺的作用(见图 5)^[19]。

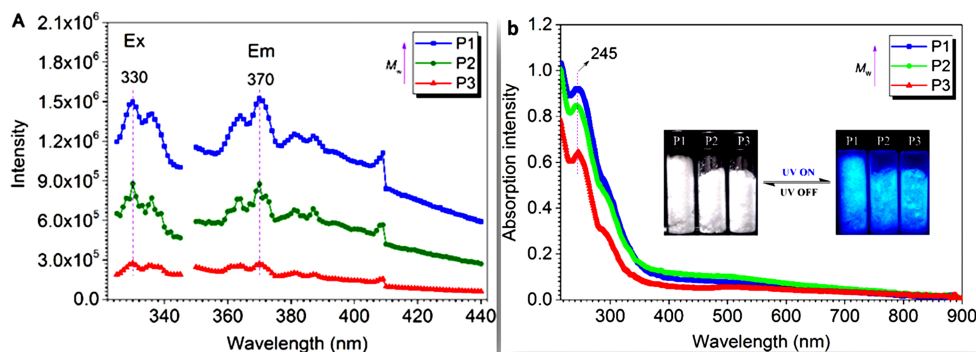


图 4 聚合物 P1、P2 和 P3 的激发和发射光谱(a)与固体紫外吸收光谱(b)^[17]

Figure 4 Excitation and emission spectra of P1, P2 and P3 (a) and their solid ultraviolet absorption spectrum (b)^[17]

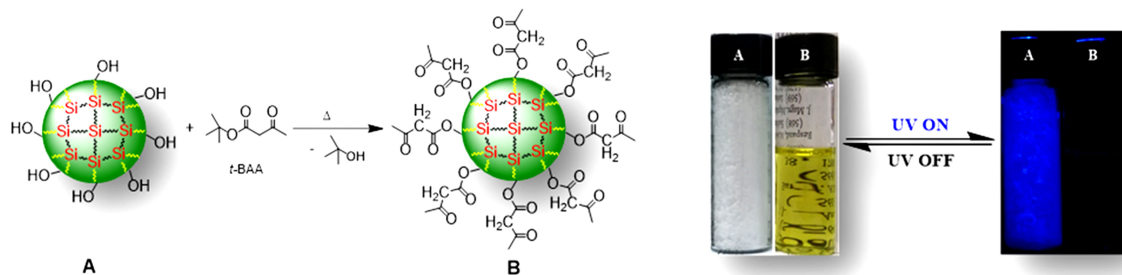


图 5 端羟基对 HBPSi 荧光性能影响

A: 仅含有端羟基的 HBPSi; B: 乙酰乙酰基封端的 HBPSi^[19]

Figure 5 Effect of terminal hydroxyl groups on fluorescent property of HBPSi

A: HBPSi only containing terminal hydroxyl groups; B: acetoacetyl-terminated HBPSi^[19]

1.3.2 双键对 HBPSi 荧光性能的影响 双键作为一种常用的发色团, $C=C$ 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的能隙小, 有助于发光。为了探明这一点, 牛松以乙烯基三乙氧基硅烷与新戊二醇反应, 通过调节二者的配比, 合成了端位只含有双键的 HBPSi 和同时含有双键和羟基的 HBPSi, 发现端位只含有双键的 HBPSi 也可发射明亮的荧光, 而且双键和羟基具有一定的协同增强荧光强度的效果^[17]。但这类 HBPSi 的水溶性很差, 只可溶于有机溶剂中, 限制了其的应用。

1.3.3 环氧基对 HBPSi 荧光性能的影响 环氧基作为一种功能性的基团, 在胶黏剂、纳米粒子的表面改性等方面具有广泛的应用。牛松以 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷与新戊二醇为原料, 同样通过调节二者的配比, 合成了端位只含有环氧基的 HBPSi (记为 A) 和同时含有环氧基和羟基的 HBPSi (记为 HBPSi-Ep), 发现端位同时含有环氧基和羟基的 HBPSi 比只含环氧基的 HBPSi 表现出了更强的紫外吸收和荧光发射 (见图 6)。这表明, 端位环氧基不但有利于 HBPSi 荧光的产生, 而且其与羟基的协同作用可以显著增强发光性能, 但这类 HBPSi 仍然存在水溶性差的问题^[20]。

1.3.4 伯胺对 HBPSi 荧光性能的影响 为了改善聚硅氧烷的水溶性, 提高其应用范围, 牛松以 3-氨丙基三乙氧基硅烷分别与新戊二醇 (NPG) 和 2-甲基 1,3-丙二醇 (MPD) 按摩尔比 1 : 1.9 反应, 合成了两种端位同时含有伯胺和羟基的水溶性超支化聚硅氧烷 HBPSi (分别记为 P1 和 P2)。结果表明, 这两种聚合物同样具有浓度依赖和激发依赖的光致发光效应, 而含 NPG 单元的聚合物具有更强的发光特性, 这可能是由于 NPG 较 MPD 多了一个甲基, 具有更大的空间位阻而限制非辐射通道跃迁的缘故。此外, 还发现水解能促使该类聚合物的荧光强度、量子产率和荧光寿命显著提高。为了探索氨基对发光性能的影响, 以过量的 3-氨丙基三乙氧基硅烷分别与 NPG 和 MPD 反应。令人意外的是, 端位只含有氨基的 HBPSi 几乎不发光^[13]。这与含氨基的脂肪族聚合物的发光性能不同^[21,22], 其具体原因还有待于进一步研究。

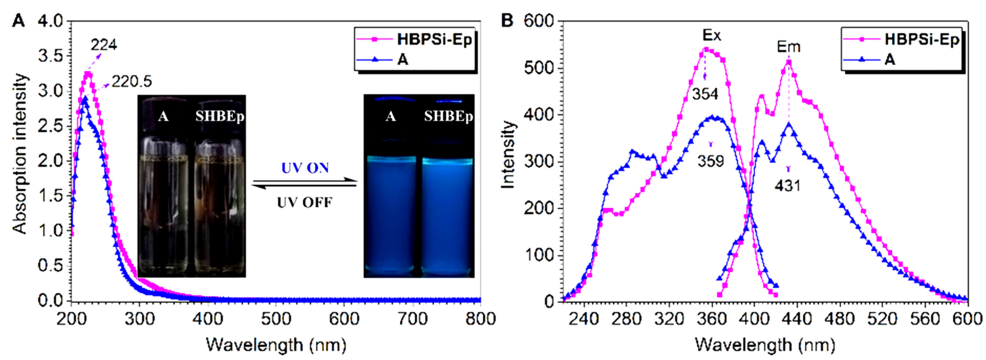


图 6 聚合物 HBPSi-Ep 和 A 的(A)紫外吸收和(B)荧光光谱^[20]

Figure 6 (A) UV-vis spectra of the polymer HBPSi-Ep and A; (B) fluorescence spectra^[20]

1. 3. 5 脂肪族叔胺对 HBPSi 荧光性能的影响 为了进一步研究氮原子对 HBPSi 发光性能的影响,牛松以正硅酸乙酯、三乙醇胺分别与 *N*-甲基二乙醇胺(NMDEA)和二缩二乙二醇(DEG)反应合成了两种分子结构中均含有脂肪叔胺和端羟基的水溶性 HBPSi,发现这两种聚合物同样具有浓度和激发依赖的发光特性,且含 NMDEA 单元比含 DEG 单元的 HBPSi 拥有较高的荧光强度(见图 7)。这种差异主要是由于含 NMDEA 单元中甲基的存在抑制了分子的运动,使非辐射跃迁受阻。此外,还研究了 pH 对发光性能影响,发现当 pH 为 7 时荧光强度最高^[23]。

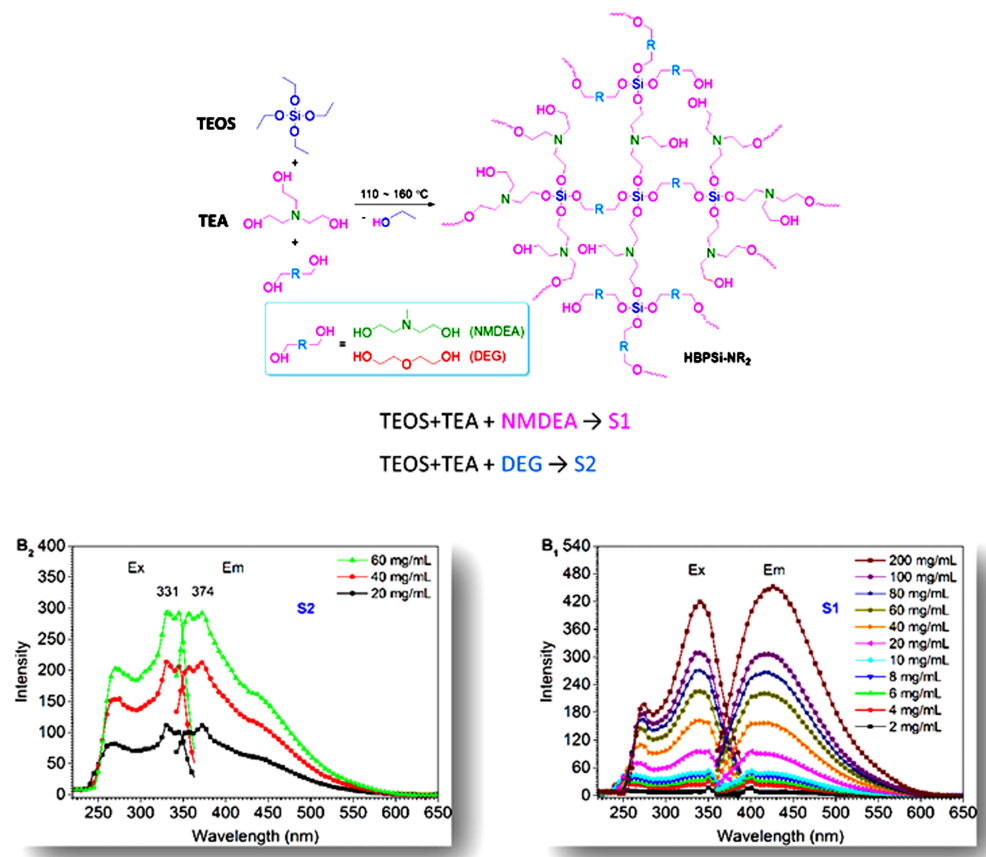


图 7 水溶性含脂肪叔胺的超支化聚硅氧烷的 AIE 效应^[23]

Figure 7 AIE effect of hydrosoluble HBPSi with tertiary amine and hydroxy groups^[23]

1. 3. 6 羰基对 HBPSi 荧光性能的影响 前期,我们合成的 HBPSi 存在荧光强度不高、量子产率普遍偏

低(见表 2 的 1-7 号聚合物)等问题,为了提高 HBPSi 的量子产率,近期我们课题组通过分子设计,将传统的助色基团羰基引入聚硅氧烷中,以二元酸代替二元醇与乙烯基三乙氧基硅烷进行反应,成功合成了量子产率高达 43.9% 的 HBPSi^[24],这是目前为止已报道的非共轭荧光聚合物中量子产率最高的,表现出优异的 AIE 性能。我们利用 DFT 和 TD-DFT 研究了它的荧光机理,计算结果显示,由于强分子间相互作用 H $\cdots$ O (2.415, 2.686, 2.733, 2.760, 2.789, 2.862Å),使得 HBPSi 组装成超分子,其中的 C=O、C=C、Si-O 相互作用,形成了空间共轭(through-space conjugation),从而电子密度平均化,分子构型更为稳定(见图 8)。更惊喜的是,TD-DFT 理论模拟的紫外吸收光谱和实验测得的形状几乎吻合。

表 2 不同结构 HBPSi 的量子产率和荧光寿命				
Table 2 Quantum yield and fluorescence lifetime of HBPSi with different structures				
编号	单体 A	单体 B	量子产率/%	荧光寿命/ns
1	3-氨基丙基(二乙氧基)甲基硅烷	丙三醇	4.2	5.87 ^[14]
2	乙烯基三乙氧基硅烷	新戊二醇	3.68	4.88 ^[17]
3	3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷	新戊二醇	4.61	4.3 ^[20]
4	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	新戊二醇	8.18	8.41 ^[13]
5	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	2-甲基 1,3-丙二醇	5.72	7.88 ^[13]
6	正硅酸乙酯、三乙醇胺	N-甲基二乙醇胺	5.79	1.02 ^[23]
7	正硅酸乙酯、三乙醇胺	一缩二乙醇胺	11.99	1.57 ^[23]
8	乙烯基三乙氧基硅烷	丙二酸	43.9	0.85 ^[24]

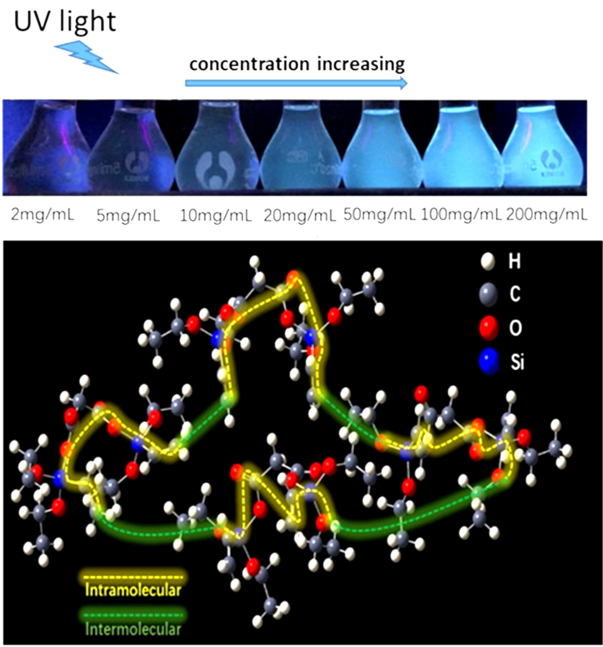


图 8 含羰基 HBPSi 的空间共轭效应示意图^[24]
Figure 8 Schematic of space-conjugation effect of HBPSi with carbonyl^[24]

综上所述,HBPSi 的荧光强度比 LPSi 的高;在 HBPSi 中,分子量越大,其荧光强度越高。另外,HBPSi 分子中端位官能团的种类不同,对 HBPSi 的荧光强度影响不同。其中端位的羟基、双键、环氧基可使荧光强度增大,而端位仅含伯胺的几乎不发光;特别是,在 HBPSi 支化的主链中引入羰基,不但提高荧光强度,且能提高量子产率。这是因为端位官能团引入一方面可以形成分子间氢键,促进分子间相互

作用而增大聚集程度,限制分子的运动,从而减少无辐射耗散,荧光增强。另一方面, $\text{Si}-\text{O}$ 在与 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 形成空间共轭的过程中起到了桥梁作用,致使电子能够在更广泛的范围内离域,同时增加了离域电子的数量,使辐射能量增大,量子产率提高。这种以硅诱导形成的空间共轭强化荧光性能的机制我们将其定义为“硅桥强化发光”(Silicon-bridge enhanced emission, SiEE)。

1.4 杂原子对聚合物发光性能的影响

杂原子如 N、S 和 O 上的孤对电子能与硅原子的 3d 空轨道形成配位键,在这种配位键的作用下,原本简并的硅原子的 3d 轨道产生了 d-d 裂分,在紫外光的激发下,电子吸收能量在裂分的 d 轨道中由基态跃迁到激发态,而在由激发态回到基态的过程中发射荧光。目前,山东大学冯圣玉团队相继报道了侧链含硫的聚硅氧烷^[25]、乙烯基功能化硅烷^[26]、硅聚酰胺-胺树状大分子(Si-PAMAM)^[21, 22]、含铈离子聚硅氧烷以及多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)^[27]等的发光性能,并提出“硅诱导聚集”(silicone-induced aggregation)的概念,认为硅诱导聚集而发射荧光^[21, 22, 25~31]。

当然,影响 HBPSi 荧光性能的因素很多,除了上述的主链结构、分子量、端位官能团和杂原子等内在因素外,还会受到溶剂、pH、温度、压力等外在因素的影响。这给我们一个启示,可以通过这些因素来调控聚硅氧烷的荧光性能,也可以利用 DFT 来模拟聚硅氧烷在不同外界因素(如溶剂、pH)下的聚集形态,从而解释外界因素对其发光性能的影响规律。

2 AIE 聚硅氧烷的应用

荧光探针具有灵敏度高,选择性好,时空分辨率高,设备简单价廉等突出优势,因此在分子生物学^[32]、细胞生物学^[33]、分析化学^[34]、环境检测^[35]和临床诊断^[36]中的应用越来越广泛。HBPSi 因不含大 π 电子共轭基元,在化学结构上更接近于普通高分子,具有良好的生物相容性以及环境友好性,为其作为荧光探针、生物传感器、细胞成像、药物控释等提供了良好的基础。

2016 年,牛松首先发现所合成的水溶性 HBPSi 对 Fe^{3+} 表现出显著的选择性猝灭效应,预测其有望用作生物体内 Fe^{3+} 的荧光探针^[23]。2018 年,冯圣玉课题组合成了以聚醚和巯基丙基作为侧链的水溶性梳状聚硅氧烷,并将其用作水中 Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 的荧光探针^[25]。2019 年,笔者课题组冯渊博等发现量子产率高达 43.9% 的不溶于水的 HBPSi 也可用作 Fe^{3+} 的检测,且灵敏度较高^[24]。另外,冯圣玉课题组发现合成的含 SiMe_3 聚硅氧烷和多面体低聚硅倍半氧烷可用于检测含硝基的炸药^[27, 30]。目前有关聚硅氧烷发光性能的应用仅仅局限在检测领域,而对其生物相容性好的优势方面的应用,如生物传感器、细胞成像、药物控释等还未开发,具有广阔的研究空间。

3 结论与展望

聚硅氧烷作为 AIE 领域中的一支新秀,作者基于 AIE 的思想,并结合 DFT 及 TD-DFT 理论计算和模拟,提出了“硅桥强化发光”的概念。虽然在其分子设计与合成方面取得了一定进展,但纵观目前聚硅氧烷的研究,尚处于探索阶段。主要问题是种类少、应用单一、发光机理不详。因此,具有 AIE 性能的聚硅氧烷的下步研究方向主要包括以下几个方面:(1)开发新的合成方法,有效控制聚硅氧烷的分子结构。除了常用的硅氢加成法^[37~40]、水解缩聚法^[41~44]和酯交换缩聚法^[19]外,可尝试原子转移自由基聚合法(ATRP)^[45, 46]以及质子转移聚合法(PTP)^[47];(2)揭示聚硅氧烷的发光机理,为开发多色的发光聚合物奠定理论基础。有关聚硅氧烷产生荧光的原因,有的认为是 Si 与杂原子形成了配位键,硅原子 3d 轨道产生裂分而发射荧光^[21, 22, 25];有的认为是 $\text{Si}-\text{O}$ 键与其它发色基团形成空间共轭而发光^[24]。众说纷纭,或许可借鉴唐本忠院士提出的分子内运动受限机制结合密度泛函理论进行研究;(3)开发能发射多色荧光的聚硅氧烷,开拓其应用领域。聚硅氧烷的水溶性差、发射主要集中在蓝光区域,且荧光量子产率普遍偏低,限制了其在生物成像和药物控释等领域的应用,因此,提高聚硅氧烷的水溶性和荧光性能的广谱

性及量子产率,也是近期聚硅氧烷发光材料研究的主要方向之一。

参考文献:

- [1] Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, Lam J W Y, Tang B Z. *Chem Rev*, 2015, 115(21): 11718~11940.
- [2] 胡蓉,辛德华,秦安军,唐本忠. *高分子学报*, 2018, 02: 132~144.
- [3] Zhao E, Lam J W Y, Meng L, Hong Y, Deng H, Bai G, Huang X, Hao J, Tang B Z. *Macromolecules*, 2015, 48(1): 64~71.
- [4] Hu R, Leung N L C, Tang B Z. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(13): 4494~4562.
- [5] Li W, Qu J, Du J, Ren K, Wang Y, Sun J, Hu Q. *Chem Commun*, 2014, 50(67): 9584~9587.
- [6] 原璐瑶,颜红侠,白利华,牛松,杜玉群,黄为. *高分子通报*, 2018, 03: 24~30.
- [7] Wang Y, Bin X, Chen X, Zheng S, Zhang Y, Yuan W Z. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39(21): 1800528.
- [8] Tomalia D A, Klajnert-Maculewicz B, Johnson K A M, Brinkman H F, Janaszewska A, Hedstrand D M. *Prog Polym Sci*, 2019, 90: 35~117.
- [9] Yuan W Z, Zhang Y M. *J Polym Sci Pol Chem*, 2017, 55(4): 560~574.
- [10] Lu H, Hu Z, Feng S. *Chem-Asia J*, 2017, 12(11): 1213~1217.
- [11] Lu H, Zhang J, Feng S. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(40): 26783~26789.
- [12] Zuo Y J, Gou Z M, Li Z Y, Qi J W, Feng S. *New J Chem*, 2017, 41(23): 10~1039.
- [13] Niu S, Yan H, Chen Z, Yuan L, Liu T, Liu C. *Macromol Rapid Commun*, 2016, 37(2): 136~142.
- [14] Du Y, Bai T, Ding F, Yan H, Zhao Y, Feng W. *Polym J*, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41428-019-0208-1>.
- [15] 牛松. 功能性超支化聚硅氧烷的合成及性能研究. 西安: 西北工业大学, 2017.
- [16] Wang R, Yuan W, Zhu X. *Chin J Polym Sci*, 2015, 33(5): 680~687.
- [17] Niu S, Yan H, Chen Z, Li S, Xu P, Zhi X. *Polym Chem*, 2016, 7(22): 3747~3755.
- [18] Shang C, Wei N, Zhuo H, Shao Y, Zhang Q, Zhang Z, Wang H. *J Mater Chem C*, 2017, 5(32): 8082~8090.
- [19] Niu S, Yan H. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36(8): 739~743.
- [20] Niu S, Yan H, Li S, Tang C, Chen Z, Zhi X, Xu P. *J Mater Chem C*, 2016, 4(28): 6881~6893.
- [21] Lu H, Feng L, Li S, Zhang J, Lu H, Feng S. *Macromolecules*, 2015, 48(3): 476~482.
- [22] Lu H, Zhang J, Feng S. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(40): 26783~26789.
- [23] Niu S, Yan H, Chen Z, Du Y, Huang W, Bai L, Lü Q. *RSC Adv*, 2016, 6(108): 106742~106753.
- [24] Feng Y, Bai T, Yan H, Ding F, Bai L, Feng W. *Macromolecules*, 2019, 52(8): 3075~3082.
- [25] Cao J, Zuo Y, Lu H, Yang Y, Feng S. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2018, 350: 152~163.
- [26] Li M, Qiu H, Jiang J, Lai G, Feng S. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(4): 2445~2450.
- [27] Li W, Feng S. *J Mol Liq*, 2018, 265: 269~275.
- [28] Li M, Qiu H, Jiang J, Ni Y, Lai G, Feng S. *Polym Int*, 2006, 55(8): 904~909.
- [29] Lu H, Hu Z, Feng S. *Chem-Asian J*, 2017, 12(11): 1213~1217.
- [30] Wang H, Liang Y, Xie H, Lu H, Zhao S, Feng S. *J Mater Chem C*, 2016, 4(4): 745~750.
- [31] Wang X, Xu L, Mu D, Wang H, Feng S. *RSC Adv*, 2016, 6(28): 23335~23339.
- [32] Yue Y, Huo F, Yin C, Escobedo J O, Strongin R M. *Analyst*, 2016, 141(6): 1859~1873.
- [33] Mei J, Hong Y, Jacky W Y L, Qin A, Tang Y, Tang B Z. *Adv Mater*, 2015, 26(31): 5429~5479.
- [34] Wang X, Hu J, Zhang G, Liu S. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(28): 9890~9893.
- [35] Liang G, Jacky W Y L, Qin W, Li J, Xie N, Tang B Z. *Chem Commun*, 2014, 50(14): 1725~1727.
- [36] Zhang X, He N, Huang Y, Yü F, Li B, Lv C, Chen L. *Sens Actuator B-Chem*, 2019, 282: 69~77.
- [37] Waa^a l M, Appelhans D, Mauzac M, Fitremann J, Marty J D. *J Polym Sci Pol Chem*, 2013, 51(17): 3607~3618.
- [38] Oishi M, Minakawa M, Imae I, Kawakami Y. *Macromolecules*, 2002, 35(35): 4938~4945.
- [39] Ortega P, Moreno S, Tarazona M P, de la Mata F J. Gómez Ramirez R. *Eur Polym J*, 2012, 48(8): 1413~1421.
- [40] Yokomachi K, Seino M, Grunzinger S J, Hayakawa T, Kakimoto M. *Polym J*, 2008, 40(3): 198~204.
- [41] Sakka S, Tanaka Y, Kokubo T. *J Non-Cryst Solids*, 1986, 82(1): 24~30.
- [42] Yamamoto K, Ohshita J, Mizumo T, Tsuru T. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2014, 71(1): 24~30.
- [43] Jaumann M, Rebrov E A, Kazakova V V, Muzafarov A M, Möller M, Jaumann M R E A. *Macromol Chem Phys*, 2010, 204(7): 1014~1026.
- [44] Yan H, Jia Y, Lei M A, Wang Y. *Nano*, 2014, 9(3): 1450040.

- [45] Surapati M, Seino M, Hayakawa T, Kakimoto M A. Eur Polym J, 2010, 46(2): 217~225.
- [46] Yu Z, Thurecht K J, Wang W. J Polym Sci Pol Chem, 2012, 50(4): 629~637.
- [47] Paulasaari J K, Weber W P. Macromolecules, 2000, 33(6): 2005~2010.

Study on Structure and Luminescence Properties of Polysiloxane with Aggregation-induced Emission

BAI Tian, YAN Hong-xia^{*}, NIU Song, FENG Yuan-bo, DU Yu-qun,
DING Fan, LIU Su-su, ZHU Cheng-yun

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: Polysiloxanes with aggregation-induced Emission(AIE) have non-traditional conjugated groups, and silicon imparts excellent photophysical properties and outstanding biocompatibility. In recent years, we have reported a series of hyperbranched and linear polysiloxanes containing double bonds, hydroxyl groups, amine groups and epoxy groups, and found some variety rules between the luminescence properties and its structure of polysiloxanes. However, it is still a challenging to explore the emission mechanism and reveal the relationship between structure and luminescence properties of polysiloxanes. In this paper, a series of factors affecting the luminescence properties of polysiloxane are discussed, and its emission mechanism is explained by density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT), then the concept of "Silicon Bridge Enhanced Emission" (SBEE) is proposed. At last, the polysiloxanes application is described briefly, and the future research directions of polysiloxanes are pointed out.

Key words: Polysiloxane; Hyperbranch; Aggregation-induced emission; Fluorescence; Density functional theory (DFT)