

树状大分子 PAMAM (1G)-FCD 的合成及荧光性能

韩巧荣^{1,2}, 王炳祥², 何旭敏¹, 丁马太¹, 夏海平¹

(1. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005; 2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

摘要 合成了外围由小分子 2-苄醛修饰的树状大分子 PAMAM (1G)-FCD, 用 IR, ¹H NMR, MALD FT-MS 等手段表征了其结构, 并对其荧光性能及 Sn²⁺对该性能的影响进行了研究, 结果表明, Sn²⁺能使化合物荧光显著增强. 紫外光谱表明, 随着 PAMAM (1G)-FCD 溶液中 Sn²⁺浓度的增加, 体系在 360 nm 处出现了新的吸收峰, 表明二者之间存在化学反应. 故该树状分子有望作为难得的蓝光区荧光材料及金属-树状大分子杂化材料.

关键词 树状大分子 PAMAM; 2-苄醛; Sn²⁺离子; 荧光性能

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)03-0629-03

聚酰胺胺 (PAMAM) 是第一个见诸报道的具有三维立体球形结构的树枝状分子^[1]. 与传统的大分子不同, 这类大分子可以在分子水平上严格控制 and 设计其分子的大小、形状和结构及其功能基团, 以满足各种需求. 由于 PAMAM 结构的特殊性, 使其成为目前研究最广泛、最深入的树状大分子之一^[2,3]. 金属配位树状 (Metallo-dendrimer) 大分子兼有树状大分子和金属络合物的特性, 比一般的树状大分子有更为广泛的用途^[4-7]. 具有多个配位点或多个电子转移氧化还原中心的金属树状大分子, 表现出了独特的光、电性质, 在化学传感器、信息存储及开关等分子电子和化学元件方面, 以及在能量转移、收集和转化等新型功能性材料方面均具有潜在的应用价值, 已经受到越来越多的关注^[8-12].

本文对整代黏稠状树状大分子 PAMAM (1G) 外围的端氨基进行 2-苄醛修饰, 得到外围为 Schiff 碱基团的 PAMAM-FCD 粉末产物. 该方法操作简单, 产率较高. PAMAM-FCD 荧光性能研究结果表明, 其本身能发射蓝色荧光, 且该荧光可因金属离子 Sn²⁺的存在而增强, 有望成为化学传感器和光功能材料.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙二胺 (EDA), 广东汕头新宁化工厂, 用前减压蒸馏; 丙烯酸甲酯 (MA), A. R. 级, 北京新光化学试剂厂, 用前蒸馏; PAMAM (1G) 参照文献 [1] 方法合成; 2-苄醛 (FCD) 购自 Acros 公司; 无水氯化亚锡, A. R. 级, 中国上海试剂四厂; 溶剂二氯甲烷、三氯甲烷和乙腈用前均重蒸处理.

DU-7400 紫外分光光度计; RF-4500 荧光光谱仪; Nicolet Avatar FTIR 360 分光光度计; Bruker ARX-300 核磁共振仪 (500 MHz), CDCl₃ 为溶剂; Bruker 型基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱 (MALD FT-MS) 仪, 基质为 氰基-4-羟基肉桂酸 (HCCA), 三氯甲烷为溶剂.

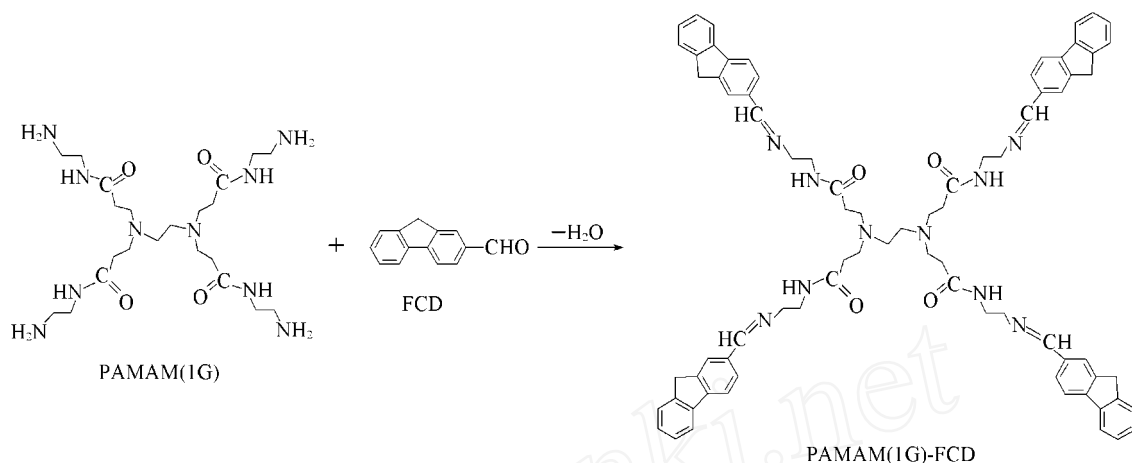
1.2 合成实验

PAMAM (1G)-FCD 的合成路线如 Scheme 1 所示. 在氮气保护下, 向 50 mL 含 1.12 g 2-苄醛的 CHCl₃ 溶液中缓慢滴加 30 mL 含 0.15 g PAMAM (1G) 的 CHCl₃-CH₃OH (体积比为 4:1) 溶液, 于 60 °C 下反应 24 h. 反应结束后蒸去部分溶剂, 将浓缩后的溶液逐滴滴入无水乙醇中, 可见浅黄色沉淀. 过滤, 滤饼分别用无水乙醇和去离子水洗涤, 真空干燥, 得到浅黄色粉末. 产率为 70%.

收稿日期: 2008-05-22

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-04-0603) 和江苏省高校自然科学基金研究面上项目 (批准号: 07KJD150097) 资助.

联系人简介: 何旭敏, 女, 博士, 副教授, 从事金属有机及高分子材料研究. E-mail: hejin@xmu.edu.cn



1.3 溶解性实验

取 5 mg PAMAM (1G) -FCD 加入到 2 mL 溶剂中, 搅拌 0.5 h, 观察其溶解性. 结果表明, PAMAM (1G) -FCD 可溶于二氯甲烷和三氯甲烷, 微溶于乙腈.

由于树状大分子结构特殊, 传统方法不能准确测定其分子量, 因此, 广泛采用 MALDI-TOF-MS 法测其分子量, 即将其溶于三氯甲烷中, 以 HCCA 为基质测定. PAMAM (1G) -FCD 的理论分子量为 1221.8, 实测 $1243.8 - \text{Na}^+ = 1221.8$, 实际值与理论值相符. 元素分析实测值 (% , 计算值): C 76.54 (76.69), H 6.32 (6.61), N 11.28 (11.46). $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 和 IR 等有关数据列于表 1.

Table 1 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ and IR data for compound PAMAM (1G) -FCD

$^1\text{H NMR}$,	$^{13}\text{C NMR}$,	IR, \sim/cm^{-1}
2.20 2.24 (m, 8H, CH_2CO), 2.35 2.37 (m, 4H, CH_2N),	34.02, 36.67, 40.25, 50.54,	3412, 3299, 3058,
2.55 2.56 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3.54 3.55 (m, 8H,	51.46, 77.00, 119.81, 120.35,	3008, 2914, 2844,
$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{C}$), 3.71 3.72 (m, 8H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{C}$),	124.39, 125.09, 126.88, 127.42,	1637, 1540, 1446,
3.85 (s, 8H, CH_2 in FCD), 7.27 7.78 (m, 24H, FCD),	127.58, 134.35, 140.77, 143.49,	1275, 1205, 1018,
7.85 (s, 4H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.24 (s, 4H, FCD)	143.89, 144.40, 163.04, 172.65	836, 765, 726

2 结果与讨论

由于 N 原子与多种金属离子的络合能力较强, 而 PAMAM (1G) -FCD 分子内部存在不同位置、不同数目的 $-\text{NH}-$ 及叔氨基, 因此对其进行 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 以及 Sn^{2+} 的滴定实验, 结果表明, Sn^{2+} 对 PAMAM (1G) -FCD 溶液的荧光影响最显著, 而其余几种金属的影响较弱. 因此, 我们只研究 Sn^{2+} 对 PAMAM (1G) -FCD 溶液荧光性能的影响. 由于 PAMAM (1G) -FCD 微溶于乙腈而易溶于三氯甲烷, SnCl_2 不溶于三氯甲烷而易溶于乙腈, 但三氯甲烷与乙腈可以互溶, 因此将无水 SnCl_2 溶于重蒸过的乙腈, 得到其乙腈溶液. 将 PAMAM (1G) -FCD 溶于体积比为 4:1 的三氯甲烷-乙腈混合溶剂. 用微量注射器将前者滴入后者, 然后在室温下进行荧光测定. 荧光测试的激发/发射狭缝宽度均为 5 nm.

2.1 Sn^{2+} 对 PAMAM (1G) -FCD 溶液荧光性能的影响

以波长为 360 nm 的紫外光激发时, PAMAM (1G) -FCD 的三氯甲烷-乙腈 (体积比 4:1) 溶液在 430 nm 附近能发射微弱的蓝色荧光, Sn^{2+} 的乙腈溶液不发射荧光.

向 2 mL 1.8×10^{-5} mol/L PAMAM (1G) -FCD 的三氯甲烷-乙腈 (体积比 4:1) 溶液中滴加 1.6×10^{-3} mol/L SnCl_2 乙腈溶液. Sn^{2+} 浓度对 PAMAM (1G) -FCD 溶液荧光性能的影响如图 1 所示. 可见, 随着 Sn^{2+} 浓度的增加, 溶液的荧光显著地增强, 并在 $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{PAMAM (1G) -FCD}]$ 值为 0.5 时达到最大, 为滴加 Sn^{2+} 前的 44 倍. 此后, 随着 Sn^{2+} 浓度的进一步增大, 荧光则迅速减弱.

2.2 Sn^{2+} 对 PAMAM (1G) -FCD 溶液紫外吸收的影响

乙腈溶剂无紫外吸收峰, PAMAM-FCD 三氯甲烷-乙腈 (体积比 4:1) 溶液的紫外吸收峰位于 315 nm

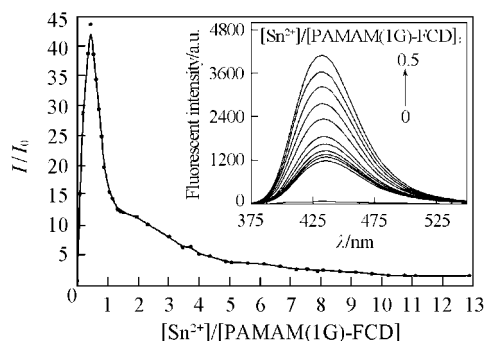


Fig 1 Fluorescent spectra of PAMAM (1G)-FCD in trichloroethane-acetonitrile with increasing Sn^{2+} concentration

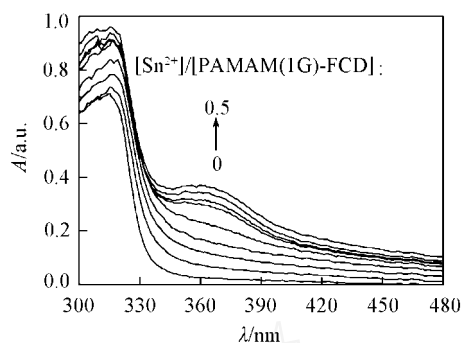


Fig 2 Absorption spectra of PAMAM (1G)-FCD in trichloroethane-acetonitrile with increasing Sn^{2+} concentration

处. 向 2 mL 1.8×10^{-6} mol/L 的 PAMAM (1G)-FCD 三氯甲烷-乙腈 (体积比 4:1) 溶液中用微量注射器逐滴滴加 1.6×10^{-3} mol/L SnCl_2 乙腈溶液, 溶液颜色由浅黄迅速变为黄绿, 且转为胶体状. 紫外光谱变化如图 2 所示. 从图 2 可见, Sn^{2+} 浓度增加到一定程度后, 在 360 nm 附近出现了一个新的吸收峰. 表明 Sn^{2+} 与 PAMAM (1G)-FCD 之间发生了配位化学反应, 而不是简单的混合. 360 nm 处的紫外吸收峰的出现, 表明树状大分子 PAMAM (1G)-FCD 在络合 Sn^{2+} 后共轭程度增加, 是荧光显著增强的原因.

参 考 文 献

- [1] Tomalia D. A., Baker H., Dewald J. R., *et al.* Polymer J. [J], 1985, **17**: 117—132
- [2] Esumi K., Kuwabara K., Chiba T., *et al.* Colloids and Surface [J], 2002, **197**: 141—146
- [3] Miller L. L., Duan R. G., Tully D. C., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**: 1005—1010
- [4] Leclaire J., Coppel Y., Caminade A. M., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 2304—2305
- [5] Huo F. W., Xu H. P., Zhang L., *et al.* Chem. Commun. [J], 2003: 874—875
- [6] Ooe M., Murata M., Mizugaki T., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 1604—1605
- [7] Higuchi M., Tsuruta M., Chiba H., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 9988—9997
- [8] Yamamoto K., Higuchi M., Shiki S., *et al.* Nature [J], 2002, **415**: 509—511
- [9] Nakajima R., Tsuruta M., Higuchi M., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 1630—1631
- [10] Kimoto A., Masachika K., Cho J. S., *et al.* Org. Lett. [J], 2004, **6**(7): 1179—1182
- [11] Zhao Xin-xin, Yan Yaw-kai, Chu Chit-kay. J. Organometallic Chemistry [J], 2006, **691**: 5540—5546
- [12] Nie Kang-ming, Hu Jin-lian, Pang Wen-min, *et al.* Materials Letters [J], 2007, **61**: 3567—3570

Synthesis and Fluorescent Properties of Dendrimer PAMAM (1G)-FCD

HAN Qiao-Rong^{1,2}, WANG Bing-Xiang², HE Xu-Min^{1*}, DING Ma-Tai¹, XIA Hai-Ping¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract A dendrimer of PAMAM (1G)-FCD was synthesized. Its structure was characterized via R , ^1H NMR, MALD-FTOF-MS, *etc.* The fluorescent properties of PAMAM (1G)-FCD, as well as the influence of Sn^{2+} on this dendrimer, were also studied systematically. The results show that the fluorescence of this dendrimer can be significantly enhanced by Sn^{2+} . The UV spectra detected a new absorption peak at 360 nm with the addition of Sn^{2+} into the solution of PAMAM (1G)-FCD, suggesting that chemical reaction occurred in the Sn^{2+} and PAMAM (1G)-FCD system. This hybrid material of metal-dendrimer holds promise as a scarce material to emit blue fluorescence.

Keywords Dendrimer PAMAM; 2-Fluorene-carboxaldehyde; Sn^{2+} ion; Fluorescent property

(Ed: H, J, Z)