

学校编码: 10384

分类号____密级____

学 号: 200336008

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

末端修饰的低代数聚酰胺—胺树状大分子
配位性能研究

Study on the complexation properties of End-group
Modified Low Generation PAMAM

郑 薇

指导教师姓名: 何旭敏 副教授

夏海平 教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2006 年 6 月

论文答辩时间: 2006 年 6 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 6 月

末端修饰的低代数聚酰胺胺树状大分子配位性能研究

郑薇

指导教师

何旭敏
副教授

夏海平
教授

厦门大学博硕士论文摘要库

厦
门
大
学

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文,是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果,均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非盈利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本论文属于

1. 保密（），在 年解密后适用本授权书。
2. 不保密（）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

末端修饰的低代数聚酰胺—胺树枝状大分子 与金属盐配位性能的研究

摘 要

本论文分为四章，包括：树状大分子的背景简介以其研究进展；2G-PAMAM-AND 的合成及其与金属盐的配位性能研究；末端修饰对金属盐配位性能的影响；研究工作创新性和研究展望。

第一章是背景介绍。分为两个部分：第一部分从树状大分子的出现到现在通用的几种合成方法，详细介绍了树状大分子的历史背景；第二部分主要介绍了目前树状大分子在主客体化学、催化化学、医药化学及其它方面的特殊功能和应用的研究进展。并在此基础上提出本篇论文的研究目的。

第二章主要研究末端修饰的低代数的聚酰胺—胺树状大分子 2G-PAMAM-AND 与几种不同金属盐的配位性能。首先，详细介绍了 2G-PAMAM-AND 的合成和表征。未经修饰的 PAMAM 为粘稠体，但是我们用 9-蒽醛进行末端修饰后所得到的产物为粉末状固体并且溶于二氯甲烷、氯仿等有机溶剂。我们对所得到的产物进行了 FT-IR、MALDI-TOF、 $^1\text{H NMR}$ 等的表征。接着我们用荧光发射光谱、紫外—可见吸收光谱以及红外光谱分别对 2G-PAMAM-AND 与 SnCl_2 、 CuCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 等三种不同的金属盐的配位性能进行了详细的研究。实验中发现，加入上述三种金属盐后 2G-PAMAM-AND 的荧光有不同程度的增强，同时随着金属盐当量的增加（当量 = 金属盐与 2G-PAMAM-AND 的摩尔比）荧光最大发射峰、紫外—可见最大吸收峰和红外光谱中某些基团的位置发生了变化。上述实验分析结果表明，2G-PAMAM-AND 与不同的金属盐首先发生作用的基团是不一样的，不同的金属当量作用于不同的配位基团；其次，在这个配位过程中，不仅是金属中心起了作用，金属中心所带的配体也有相当的作用，因此在研究有机体系金属盐与树状大分子的配位性能中，忽略配体而仅仅研究金属中心的作用是不全面的。

第三章主要研究末端修饰基团对金属盐配位的荧光性能的影响。在本章我们

选择了三种体积和诱导效应均不相同的醛对 2G-PAMAM 进行了末端修饰, 通过荧光发射光谱研究不同体积、不同推拉电子能力的末端修饰基团对金属盐配位性能的影响。实验结果表明, 末端修饰基团体积越大, 越能有效阻止树枝之间的缠绕, 使得配位的金属盐越容易进入树状大分子内部, 在采用滴定法测定的时候, 达到配位动态平衡所需的时间越短, 表观上反映出所需的金属盐的当量就越小; 而末端基团诱导效应的不同会导致希夫碱上电子密度的不同, 从而使得金属盐与希夫碱配位强弱的不同, 表观上表现为荧光的增强和猝灭。

第四章总结了本论文研究工作的创新性, 并对该研究做了进一步展望。

关键词: 树状大分子, 树状聚酰胺一胺, 末端修饰, 希夫碱, 金属配位, 荧光发射光谱, 紫外-可见吸收光谱, 红外光谱。

Study on the Complexation Properties of End-group Modified Low Generation PAMAM

Abstract

This dissertation consists of four chapters, including the background and progress in synthesis and application of dendrimers, the synthesis of 2G-PAMAM-AND and its complexation properties, the role of the different end-groups playing in the progress of complexation, the innovation and prospect of this dissertation.

In the chapter one, the background and the progress in synthesis and application of dendrimers are reviewed. This chapter consists of two parts, which are the background and synthesis of dendrimers and the progress of the application of dendrimers in host-guest chemistry, catalysis chemistry, medicine chemistry and other fields. The research objective for this dissertation is also presented in this chapter.

In chapter two, the research work on the complexation properties of end-group modified 2G-PAMAM-AND with metal salts. There are two parts in this chapter. In part one, the synthesis and characterization of 2G-PAMAM-AND are reported. Unmodified PAMAM is viscous, but after modifying with 9-anthracenecarboxaldehyde, we get yellow solid powder, which has excellent solubility in organic solvent, such as CHCl_2 , CHCl_3 et al. Our product is characterized by FT-IR, MALDI-TOF, ^1H NMR. In part two, the complexation properties of 2G-PAMAM-AND with SnCl_2 , CuCl_2 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ are studied by fluorescence spectrum, UV-vis spectrum and FT-IR spectrum. We find that, the fluorescence intensity of 2G-PAMAM-AND increased with the addition of these metal salts, and the position of the maximum emission band in fluorescence spectrum, the maximum absorption band in UV-vis spectrum and the vibration of some groups in the FT-IR spectrum are changed with the equiv of the metal salts. From our experiments, we conclude: different metal salt complexes with

different group of the 2G-PAMAM-AND in the beginning of the complexation; in the process of the complexation, not only metal centers but also the ligands play an important role.

In chapter three, the research work on the effect of the end groups in the complexation progress. The 2G-PAMAM dendrimer is modified with different groups which have different size and inductivity, and their complexation properties are studied by fluorescence spectrum. Our experiment shows that: bigger end-group has more effectivity in the prevention of the tangle of branches, so in the progress of titration, it is easier for the metal salts to getting into the interior of the dendrimer, and it needs shorter time to achieve dynamic complexation equilibrium; the different of inductivity of the end groups result in the different electronic density of Schiff base, so the extents of complexation of the metal salts and Schiff base are different, in apparent, the fluorescence intensity increasing or quenching.

In chapter four, the innovation and prospect of the dissertation is concluded.

Keywords: dendrimer, PAMAM, end-group modified, Schiff base, metal salts complexation, fluorescence, UV-vis, FT-IR.

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 树状大分子简介及其研究进展.....	1
第一节 树状大分子简介.....	1
第二节 树状大分子的研究进展.....	4
1.2.1 主客体化学中的应用.....	4
1.2.2 催化化学中的应用.....	8
1.2.3 医药化学中的应用.....	12
1.2.4 树状大分子在其他方面的应用.....	15
1.3 本论文研究目的.....	17
1.4 参考文献.....	19
第二章 2G-PAMAM-AND 与金属盐的配位性能研究.....	25
2.1 前言.....	25
2.2 仪器与试剂.....	26
2.3 合成路线.....	26
2.3.1 PAMAM 的合成.....	26
2.3.2 2G-PAMAM-AND的合成.....	27
2.4 结构表征.....	28
2.4.1 FT-IR 光谱图.....	28
2.4.2 MALDI-TOF.....	29
2.4.3 ¹ HNMR 分析.....	30
2.5 金属配位实验.....	30
2.6 结果与讨论.....	31
2.6.1 不同金属盐含量对 2G-PAMAM-AND 荧光发射光谱的影响.....	31
2.6.2 不同金属盐含量对 2G-PAMAM-AND 紫外-可见吸收光谱的影响.....	35
2.6.3 平行空白实验.....	40
2.6.4 不同金属盐含量对 FT-IR 光谱的影响.....	40
2.7 本章小结.....	48
2.8 参考文献.....	49

2.9 附注.....	50
-------------	----

第三章 末端修饰基团对配位性能的影响..... 51

3.1 前言.....	51
-------------	----

3.2 仪器与试剂.....	51
----------------	----

3.3 合成路线.....	52
---------------	----

3.4 结构表征.....	55
---------------	----

3.4.1 FT-IR 光谱.....	55
---------------------	----

3.4.2 质谱.....	56
---------------	----

3.4.3 ¹ H-NMR.....	58
-------------------------------	----

3.5 金属配位实验.....	59
-----------------	----

3.6 结果与讨论.....	60
----------------	----

3.6.1 SnCl ₂ 对不同末端修饰产物的荧光发射光谱的影响.....	60
--	----

3.6.2 Cu(NO ₃) ₂ 对不同末端修饰产物的荧光发射光谱的影响.....	65
--	----

3.7 本章小结.....	69
---------------	----

3.8 参考文献.....	70
---------------	----

第四章 论文的创新性和研究工作的展望..... 71

致谢.....	72
---------	----

CONTENT

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 The Review of Dendrimers	1
1.1 The introduction of dendrimers	1
1.2 The application and the future of dendrimers.	4
1.2.1 The application in host-guest chemistry	4
1.2.2 The application in catalysis chemistry	8
1.2.3 The application in medicine chemistry.....	12
1.2.4 The application in other field.....	15
1.3 The scheme and objective of this dissertation	17
1.4 References	19
Chpater 2 Study on the Complexation Properties of 2G-PAMAM-AND and metal salts	25
2.1 Introduction	25
2.2 Materials and apparatus	26
2.3 Synthetic route	26
2.3.1 Synthesis of 2G-PAMAM.....	26
2.3.2 Synthesis of 2G-PAMAM-AND.....	27
2.4 Characterization	28
2.4.1 FT-IR spectrum.....	28

2.4.2 MALDI-TOF spectrum.....	29
2.4.3 ¹ H NMR spectrum.....	30
2.5 Complexation Experiments	30
2.6 Results and discussions.....	31
2.6.1 The effect of different equiv of metal salts on fluorescence spectra.	31
2.6.2 The effect of different equiv of metal salts on UV-vis spectra.....	35
2.6.3 Control Experiment.....	40
2.6.4 The effect of different equiv of metal salts on FT-IR spectra.....	40
2.7 Conclusion.....	48
2.8 Reference.....	49
2.9 Appendix.....	50
Chapter 3 Study on the Effect of End-groups on complexation	51
3.1 Introduction.....	51
3.2 Materials and apparatus.....	51
3.3 Synthetic route.....	52
3.4 Characterization.....	55
3.4.1 FT-IR spectrum.....	55
3.4.2 Mass spectrum.....	56
3.4.3 ¹ H NMR spectrum.....	58
3.5 Complexation Experiments.....	59
3.6 Results and discussions.....	60
3.6.1 The effect of different equiv of SnCl ₂ on the fluorescence spectra of different	

end-group products	60
3.6.2 The effect of different equiv of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ on the fluorescence spectra of different end-group products	65
3.7 Conclusion	69
3.8 Reference	70
Chapter 4 Innovation and Future Work	71
Acknowledgements	72

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 树状大分子简介及其研究进展

第一节 树状大分子简介

树状大分子 (dendrimer) 一词来源于拉丁文 “dendra”，是一类新型的的纳米级高聚物，通过迭代反应合成，并通过每一次的迭代形成更高的代数。在理想状态下，树状大分子为单分散、高度支化的三维结构。最早通过迭代反应合成具有完美支化结构的是 Vögtle^[1]，他把这种方法命名为“串连式合成”。几年后，在二十世纪八十年代初，Denkewalter 为 L-赖氨酸基的树状大分子申请了专利^[2-4]，并在专利中描述了高代数树状大分子的结构，但是只给出了体积排斥色谱法的表征^[5]。

第一批得到广泛的关注并被彻底研究的树状结构是 Tomalia 的 PAMAM (Polyamidoamine, 聚酰胺-胺) 树状大分子^[6,7]和 Newkome 的“树状”合成 (arborol synthesis)^[8]。这类 dendrimer 通过发散法构建，通过共价键键合，它们由三个独特的部分，即 (a) 起始的核心，(b) 内层，重复单元径向加于起始的核心上，(c) 具有末端官能度的表层。稍晚，在 Vögtle^[1]工作的基础上，Mulhaupt^[9]和 Brabander^[10]采取发散法合成了聚丙烯酰胺 (poly(propylene imine))。发散法合成过程如图 1-1 所示。

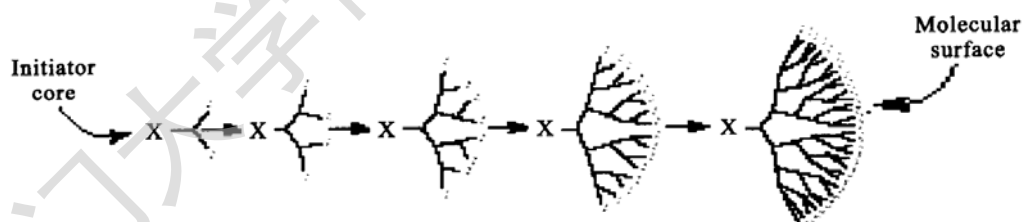


图 1-1 发散法合成树状大分子示意图

20 世纪 90 年代初，Cornell 大学的 Fréchet 教授在研究了 Tomalia、Newkome 等人的工作后，认为这些合成过程仍存在一些不足。比如，从一个引发核不断向外分支的反应过程由于反应官能团太多，可能导致反应不完全，造成分子中的缺陷，而这种可能性随着支化代数的增高而增大，因此不能保证结构的单分散性，同时采用某一种试剂大过量的方法也容易导致提纯的困难。针对这些问题，他提出并实践了“内向收敛合成法”^[11,12]，思路如图 1-2 所示：设计者利用树状分子

的对称特点，先建设分子的外围。每一步反应中，只让有限的基团参与反应，利于反应完全。

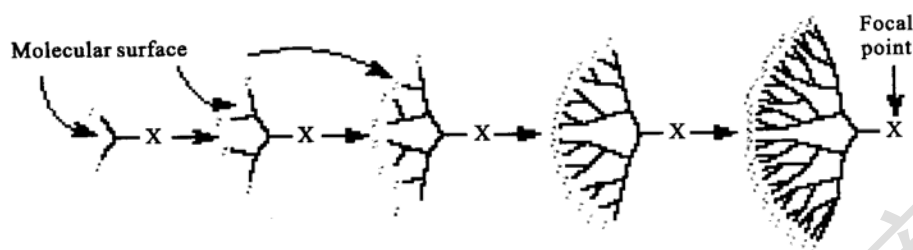


图 1-2 收敛法合成树状大分子示意图

从图 1-2 可知，进行增长的分子中只有一个活性基团，每次与单体的两个反应偶联点进行结合。这样就产生了树状分子的一个个扇形部分，使整个分子从外向里生长，最后再与核反应构成完整的树状高分子。该方法的第一个实例是由 3,5-二羟基苯醇为单体合成的树状含苯聚醚^[11]。但是用收敛法合成的树状大分子中研究最多、最有名的是 Moore^[13-16]的聚苯乙酰树状大分子 (phenylacetylene dendrimers)。此外，人们还研究出许多其他类型有趣也很有价值的树状大分子体系^[17]，因而构成一系列具有精确纳米尺度和末端基团为不同官能团的树状体系。

近年来在合成树状高分子方法上最重要的突破是双指数增长法的发明^[15]。双指数增长法是利用 AB_2 型单体，其中 A 与 B 基团有全保护，即在表面和中心点都有保护（图 1-3）。它的原料是一种带有双活性基团的单体，通过保护和去保护，形成两个带有活性基团的单体。这两个单体反应形成了一个具有支化结构的、同样带有双活性基团的单体。重复上面的反应过程，最终得到了一种高度支化的树枝状大分子。Moore 通过此方法合成了 4 代苯乙炔树状高分子。与其他方法比较，双指数增长方法更具灵活性，合成树状高分子速度快，树形片段既可以通过分枝歧化也可以通过内向收敛的方式增长，这样就可以利用这两种方法的优势。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库