

香豆素-3-甲酰氯修饰聚酰胺-胺大分子的荧光性能研究

莫尊理^{1,2}, 刘艳芝¹, 陈红¹, 孙万虹¹, 李贺军²

1. 西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070

2. 西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072

摘要 用香豆素-3-甲酰氯对聚酰胺-胺树状大分子末端修饰合成了树状大分子 PAMAM-CM AC, 经 FT-IR, ¹H-NMR 分析确证了其结构。荧光分析表明, PAMAM-CM AC 树状大分子具有强的荧光发光, 荧光强度比聚酰胺-胺树状大分子荧光强度增加很多。其荧光强度受 pH 值、溶液浓度和溶剂等各种因素的影响, 在酸性条件下, 荧光强度受溶液 pH 影响较大; 但在强碱性介质中, 氢键被完全破坏, 荧光强度明显减弱。pH 在 7.00~10.00 之间时, 荧光发光比较稳定。溶液浓度对荧光强度也有影响, 浓度太大或太小, 荧光强度都相应减小, 而且浓度大的溶液比浓度小的溶液荧光猝灭的快。这与理论相一致。同时, 随着溶剂极性的增加, 荧光发射向长波方向移动。

关键词 聚酰胺-胺; 树状大分子; 荧光

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)11-2080-05

引言

具有光活性的高分子一直是高分子领域内的一个研究热点。树状大分子出现后, 人们很自然地想到要将树状大分子与光活性高分子联系起来, 近几年引起人们极大的关注^[1-3]。如 Wang 等^[4]用两步法在 PAMAM 的分子表面连接上了光活性肉桂酸, 并在紫外光照射条件下得到了分子内的成环产物。Furumi 等^[5]合成了以肉桂酸修饰的不同代数的聚酰胺-胺树状大分子, 并研究了其光响应和光交联的性质。Grabchev 等^[6]以 1,8-萘酸酐和 4-硝基-1,8-萘酸酐对聚酰胺-胺树状大分子进行了末端修饰, 发现其具有很好的荧光发光。

如将末端设计为具有发色功能的端基, 高浓度发色团会带来高猝灭系数和高荧光量子产率, 而树状大分子的辐射状分子结构会产生有效的分子内部能量传递, 使能量更有效地聚焦在核心, 从而构成由表面到核心传递能量或电子的分子天线^[5-7]。Yokoyama 等^[8]合成了以带电子给体、受体的偶氮苯为支链单元, 中心单元为甲酸酯, 外围为脂肪链的树状大分子, 分子具有锥形构象, 无需外加电场就可在宏观尺寸下形成非中心对称性, 其非线性光学系数随偶氮苯支链单元的增加而增大。Ghosh 等^[9]报道了一系列以偶氮苯为核的、结构新颖的聚酰胺-胺树状大分子, 并研究其光学异化性质。

Ternon^[10]和 Domański^[11]等将树状大分子与荧光探针结合起来用于生物医疗方面。Momotake 等^[12]以 1,2-二苯乙烯为核心合成了具有光相应的树状大分子, 并研究了其光物理和光化学性质。

香豆素衍生物荧光材料在品种和数量上仅次于芪类化合物, 可用作如激光染料, 荧光染料和太阳能收集材料等。这类分子一般在母体的 3 位和 7 位有苯并唑基和胺基等不同的取代基, 与香豆素的内酯环形成“推-拉”电子体系, 荧光一般为蓝绿-黄绿色。在本实验中, 我们首先合成了不同代的聚酰胺-胺树状大分子, 然后以香豆素-3-甲酰氯对聚酰胺-胺树状大分子进行末端修饰(PAMAM-CM AC)(见图 1)。实验结果表明, 经香豆素-3-甲酰氯修饰的聚酰胺-胺树状大分子具有很好的光致发光的性质。而且, 其光致发光在较大的 pH 范围内表现出非常稳定的性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

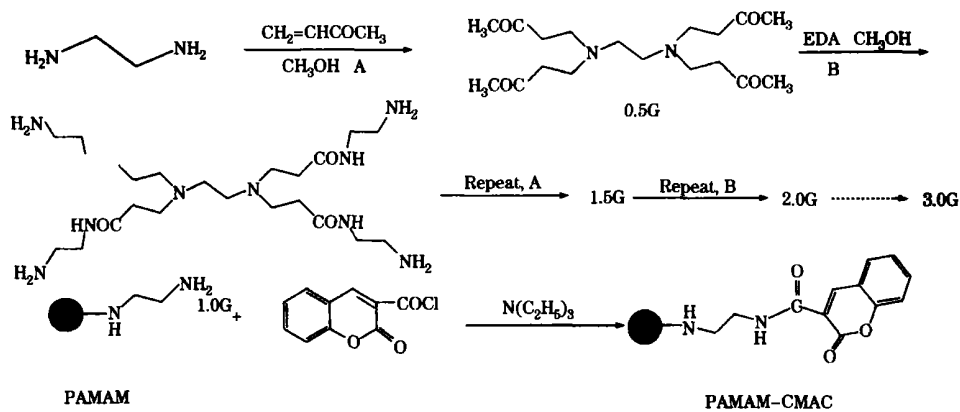
乙二胺: AR(西安化学试剂厂)、丙烯酸甲酯: AR(天津市化学试剂厂)、苯胺: AR(天津市化学试剂厂), 用前均经减压蒸馏; 氯化亚砷(AR)用前经常压蒸馏; 甲醛、丙二酸、三乙胺、甲醇、乙醇(95%)、吡啶、石油醚、二氯甲烷、氯仿试剂均为分析纯, 直接使用。

收稿日期: 2005-12-10, 修订日期: 2006-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(29875018), 甘肃省自然科学基金(3ZS051-A25-050)和甘肃省高分子材料重点实验室重点项目资助

作者简介: 莫尊理, 1964年生, 西北师范大学化学化工学院教授

X4 显微熔点测定仪; PHS-3C 型酸度计; Alpha Centauri 540 荧光光谱仪(室温测定)。FTIR 红外光谱仪; Mercury Plus-400 核磁共振仪; 岛津 RE-



注: 此反应仅表示不同代树状大分子一个 NH_2 反应的情况

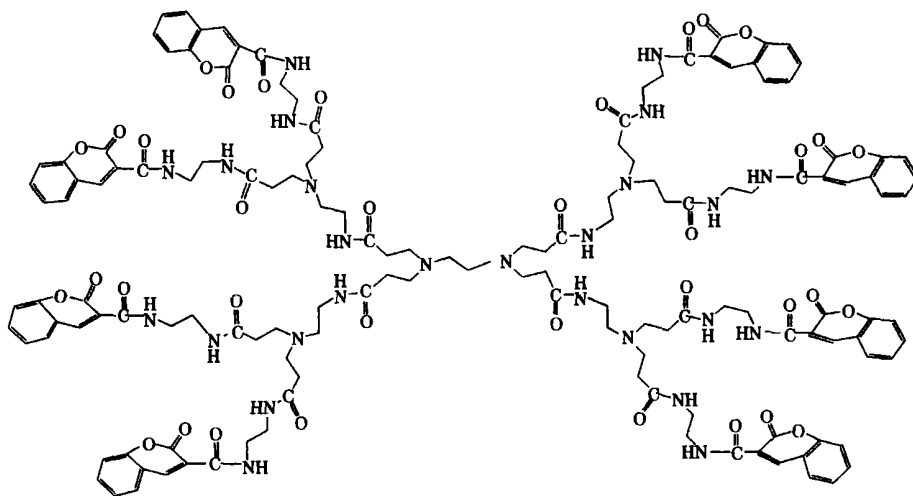


Fig 1 The synthesis of PAMAM-CMAC

1.2 香豆素-3-酰氯的合成

首先参考文献合成香豆素-3-甲酸^[13]。称取香豆素-3-甲酸 2 g 于圆底烧瓶, 先加入 15 mL 的氯化亚砷, 再加入 3~4 滴的吡啶, 加热回流 6 h 后, 减压蒸除过量的氯化亚砷, 经石油醚重结晶得乳黄色晶体 1.93 g, 产率 88%, m.p. 144~145 °C。

1.3 PAMAM-CMAC 聚酰胺-胺树状大分子的制备

按文献合成与提纯 PAMAM 聚酰胺-胺树状大分子^[14, 15]。称取 0.5 g PAMAM 聚酰胺-胺树状大分子于三口烧瓶中, 氮气保护下, 滴加 20 mL 二氯甲烷和几滴三乙胺, 磁力搅拌 15 min。在冰水浴的条件下, 再向其中滴加香豆素-3-甲酰氯的二氯甲烷溶液 15 mL, 滴加完毕继续搅拌 30 min, 然后在室温下用 TCL 跟踪反应, 1 h 后蒸除溶剂得淡黄色固体, 用氯仿多次洗涤得乳黄色的固体。

1.4 荧光测定

配制 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAMAM-CMAC 溶液, 以二次蒸馏水为溶剂, pH 值在 8~9 之间, 室温放置

30 min 后测定。除浓度曲线外, 其余均以 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAMAM-CMAC 溶液测定(所有荧光测定都在低灵敏度的条件下进行, 激发狭缝 10 nm, 发射狭缝 10 nm)。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

3.0 代 PAMAM 和 PAMAM-CMAC 的红外光谱特征吸收峰数值见表 1。从其数据分析可知, 对于 PAMAM 树状大分子, 3351.46 和 3256.35 cm^{-1} 为 NH_2 的吸收峰; 2942.48 和 2869.56 cm^{-1} 为 CH_2 的特征吸收峰, 即不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, 1456.76 cm^{-1} 处的吸收峰为 CH_2 的弯曲振动吸收峰; 1646.05 和 1558.20 cm^{-1} 是酰胺基的特征谱带, 即分别为羰基的伸缩振动 ($\text{C}=\text{O}$) 吸收峰和 $\text{NH}-\text{CN}$ 的吸收峰; 而 1201.51 和 1126.22 cm^{-1} 分别为伯胺和叔胺的伸缩振动峰 ($\text{C}-\text{N}$), 这两个吸收峰均较弱。而对于 PAMAM-CMAC 树状大分子, 不仅有 CH_2 ,

C=O, C-N 的特征吸收峰, 而且, 在 $3\ 275\ 12\ \text{cm}^{-1}$ 出现仲胺的吸收峰, 在 $753\ 57\ \text{cm}^{-1}$ 出现苯环强的特征吸收峰, 由此说明用香豆素-3-甲酰氯对 PAMAM 末端修饰合成了目

标化合物。1.0 代和 2.0 代 PAMAM 和 PAMAM-CMAC 的红外光谱特征吸收峰基本与 3.0 代一致。

Table 1 The FTIR absorbance values of PAMAM and PAMAM-CMAC

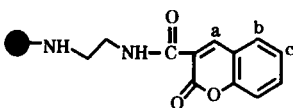
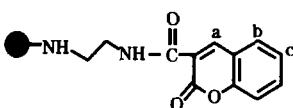
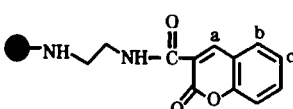
	N-H	-CH ₂	-C=O	苯环
PAMAM(3.0G)	3351.46, 3256.35	2942.48, 2869.56, 1456.76	1646.05, 1558.20	
PAMAM-CMAC(1.0G)	3280.12	2931.40, 2866.53, 1451.26	1646.20, 1555.70	756.12
PAMAM-CMAC(2.0G)	3278.35	2928.85, 2860.78, 1451.78	1643.22, 1551.78	754.71
PAMAM-CMAC(3.0G)	3275.12	2925.21, 2856.23, 1450.47	1644.45, 1552.67	753.57

2.2 ¹H NMR 化学位移分析

PAMAM-CMAC 酰胺-胺树状大分子各个 H 原子的化学位移与 PAMAM 基本相同, 这表明 H 原子所处的化学环境相似或组成的化学基团结构相同。从表 2 可以看出,

PAMAM-CMAC 中有香豆素环上 H 原子的化学位移, 而且, 谱峰的数目与氢原子的数目完全一致。说明所合成的 PAMAM-CMAC 分子结构与理论结构相符合。

Table 2 ¹H NMR of PAMAM and PAMAM-CMAC

	结构式	¹ H NMR
PAMAM(2.0G)	$\left[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)_2 \right]_2$	a(2.54~2.60, 4H, s) b(2.42~2.54, 8H, l) c, b(2.60~2.80, 24H, l) d(8.00~8.20, 4H, l) e, j(3.06~3.40, 24H, s) f, g(2.20~2.42, 24H, l) i(7.72~7.90, 8H, l) k(2.80~3.00, 16H, l) l(1.40~1.72, 16H, s)
PAMAM-CMAC(1.0G)		a(8.36~8.48, 4H, s) b, c(7.20~7.45, 8H, l)
PAMAM-CMAC(2.0G)		a(8.27~8.50, 8H, s) b, c(7.12~7.46, 16H, l)
PAMAM-CMAC(3.0G)		a(8.22~8.57, 16H, s) b, c(7.14~7.50, 32H, l)

2.3 荧光性质测定

2.3.1 原料与产物荧光强度比较

由表 3 可知, 对于反应前的单体香豆素-3-甲酰氯和不同整代的 PAMAM 聚酰胺-胺树状大分子, 它们的荧光强度都

很低。但修饰后的 PAMAM-CMAC 树状大分子与修饰前相比荧光强度增加很多, 而且荧光发射峰向长波方向移动, 这也说明我们合成了 PAMAM-CMAC 目标化合物。

Table 3 Fluorescence intensity of reactant and production

原料	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Intensity	产物	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Intensity
香豆素-3-甲酰氯	309, 336	405	5.62				
PAMAM(1.0G)	316	415	0.52	PAMAM-CMAC(1.0G)	360	495	62.4
PAMAM(2.0G)	317	416	0.59	PAMAM-CMAC(2.0G)	356	442	63.2
PAMAM(3.0G)	317	415	0.76	PAMAM-CMAC(3.0G)	355	443	211.2

注: 强度为同一灵敏度下的数值

2.3.2 pH 值对荧光强度的影响

当分子由基态被激发到较高的电子激发态时,其偶极矩也将发生变化。由于激发态与基态两者的电荷分布情况不同,因此它们的化学性质也会有所差别,溶液的 pH 值改变将会影响到基态分子或激发态分子的酸碱性质。当荧光物质是一种弱酸或弱碱时,溶液的 pH 值改变将对荧光强度产生很大的影响^[16]。对树状大分子的荧光分析表明(见图 2),其荧光在较大的 pH 值范围内比较稳定。在 pH 7.00~10.00,荧光强度变化不大,但荧光强度随着 pH 值的减小而增强。当 pH 值等于 4.85 时,荧光强度最大,再增加酸度,荧光强度减小。同时随着酸性增强,激发峰向短波方向移动。这主要是由于氢键的形成使香豆素环上(n, π^*)态向(π, π^*)态能量的移动,使得最低激发单重态变为(π, π^*)态,从而使其荧光强度显著增加。但在强酸性介质中,香豆素环上氧的孤电子与苯环之间的激发态电荷转移作用会部分地受到抑制,其电子光谱向短波方向移动。而当 pH 大于 10 以后,荧光强度明显减弱,峰形也发生了变化。证明在强碱性介质中,氢键被完全破坏。

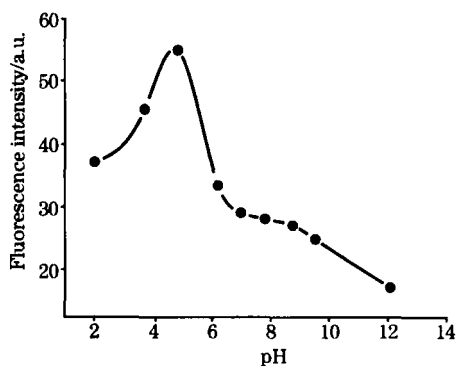


Fig 2 The effect of pH on Fluorescence spectra of PAMAM-CMAC(3.0G)

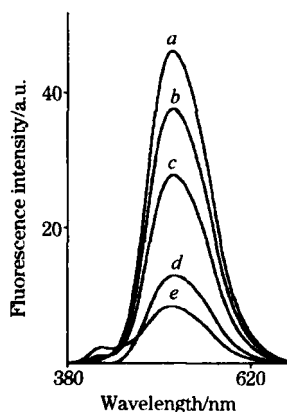


Fig 3 The effect of concentration on fluorescence spectra of PAMAM-CMAC(3.0G)

- a: $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b: $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
c: $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; d: $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
e: $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.3.3 溶液浓度与荧光强度的关系

荧光强度与溶液浓度呈线性关系只限于极稀的溶液,对

于较浓的溶液,荧光强度不仅不随溶液浓度的增大而增加,且常常随着溶液浓度的增大而下降。这主要是由于荧光的猝灭和内滤作用所致。当溶液浓度较大时,滤槽前部所发出的荧光在透过溶液的其他部分时,短波长的荧光将被溶液中该荧光物质所吸收,因而降低了溶液的荧光强度^[16]。也就是单线能级的激发分子在发出荧光之前和未激发的荧光物质分子碰撞而引起的。图 3 为树状大分子不同浓度的荧光图,当溶液浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,具有最大荧光强度。然而,发射峰的位置、形状及其随浓度变化的趋势基本相同。溶液浓度太大或太小,荧光强度都相应减小,而且浓度大的溶液比浓度小的溶液荧光猝灭的快。这也与理论相一致。

2.3.4 溶剂对荧光强度的影响

同一种荧光物质在不同的溶剂中,其荧光光谱的位置和强度都可能会有显著的不同。通过实验表明,以无水乙醇为溶剂时,其激发/发射峰的位置分别为: $\lambda_{ex} = 360.0 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 437.2 \text{ nm}$ 。而以水为溶剂时,其激发/发射峰的位置分别为: $\lambda_{ex} = 356 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 442 \text{ nm}$ 。可见溶剂的极性增强时,波长向长波方向移动。由于聚酰胺-胺树状大分子表面经香豆素-3-甲酰氯修饰后,含有许多芳香环,激发时发生了 $\pi - \pi^*$ 跃迁,而这些分子受激发时,其电子激发态比基态具有更大的极性,随着溶剂极性的增大,对激发态比对基态产生更大的稳定作用,因此,荧光发射随溶剂极性的增大而向长波方向移动。

2.3.5 代数与荧光强度的关系

从图 4 可以看出,一代与二代树状大分子的荧光强度大致相同,但光致发光的位置相差较大。一代树状大分子的发射峰在 495 nm 处,而二代和三代树状大分子的发射峰在 442 和 443 nm 处。可能由于一代树状大分子为完全敞开的体系,随着代数的增加,逐渐变为球状结构。虽然三代树状大分子的位置与二代树状大分子一致,但其光致发光的强度几乎为一代和二代树状大分子的 3 倍。这可能由于随着代数的增加,表面发光体单元成倍增加而促使荧光的明显加强。

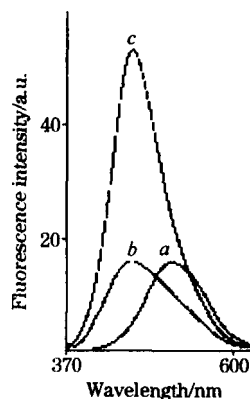


Fig 4 Fluorescence spectra of PAMAM-CMAC of different generation

- a: 1.0G; b: 2.0G; c: 3.0G

3 结论

(1) 经末端修饰合成的 PAMAM-CMAC 聚酰胺-胺树状

大分子, 与原料香豆素和 PAMAM 相比具有较强的荧光发射。

(2) 在酸性条件下, 荧光强度受溶液 pH 影响较大; 但 pH 在 7.00~10.00 之间, 荧光强度受溶液 pH 的影响较小。

随着人们对荧光化合物电子光谱及光物理行为的深入研究, 特别是对荧光化合物的分子结构及周围环境给化合物的光谱行为和发光强度所带来的影响及其规律的认识^[17, 18], 使人们在利用荧光化合物作为染料、电致发光材料、光电导

材料、能量转换材料及探针等方面, 都有巨大的进展, 但对于该化合物的荧光猝灭、能量转换、电子转移以及激发单体与激基缔合物间的发光平衡和聚集体系的发光等机理尚有待更进一步的研究, 尤其对于多元化的体系尚存在着许多值得深入探索的问题。我们下一步工作将会继续研究其光致发光的机理及其能量转移的方式。相信这类物质将是很好的荧光试剂和金属配体, 有望成为多种金属的检测剂, 具有非常广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Balzani V, Juris A. *Coordination Chem. Rev.*, 2001, 211: 97.
- [2] Jockusch S, Turro N J, Ottaviani M F, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 256: 223.
- [3] ZHANG Qi-zhen, LIU Jian-qiang, ZHANG Jing-zhi(张其震, 刘建强, 张静智). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2004, 62(3): 317.
- [4] Wang Jinfeng, Jia Xinru, Zhong Hong. *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38: 4147.
- [5] Furumi S, Otomo A, Yokoyama S, et al. *Thin Solid Films*, 2003, 438: 85.
- [6] Grabchev I, Bojinov V, Chovelon Jean-Marc. *Polymer*, 2003, 44(16): 4421.
- [7] Gaminati G, Turro N J, Tomalia A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112: 8515.
- [8] Yokoyama S, Nakahama T, Otomo A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 3174.
- [9] Ghosh S, Banthia A K, Chen Z. *Tetrahedron*, 2005, 61: 2889.
- [10] Ternon M, Díaz-Mochón JJ, Belsom A, et al. *Tetrahedron*, 2004, 60: 8721.
- [11] Domaski D M, Klajnert B, Bryszewska M. *Bioelectrochemistry*, 2004, 63: 193.
- [12] Momotake A, Arai T. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2004, 5: 1.
- [13] HAN Guang-dian, ZHAO Shu-wei, LI Shu-wen, et al(韩广甸, 赵树伟, 李述文, 等). *Manual of Organic Preparation Chemistry(有机制备化学手册)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1980.
- [14] Jyotsna Iyer, Kala Fleming Paula T. *Macromolecules*, 1998, 31: 8757.
- [15] Tomalia D A, Baker H, Dewald J R, et al. *Macromolecules*, 1986, 19: 2466.
- [16] CHEN Guo-zhen, HUANG Xian-zhi, ZHENG Zhu-zi, et al(陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 等). *Fluorescence Analysis Method(荧光分析法)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1975.
- [17] HE Ying-hong, CHENG Juan, ZUO Hao-yi, et al(贺应红, 程娟, 左浩毅, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(5): 648.
- [18] ZHANG Shi-ying, WEI Kun(张石英, 魏坤). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(4): 407.

Study on the Fluorescence of Poly(amidoamine) Dendrimers Decorated with Coumarin-3-Methyl Acyl Chloride on the Periphery

MO Zun-li^{1, 2}, LIU Yan-zhi¹, CHEN Hong¹, SUN Wang-hong¹, LI He-jun²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

2. College of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

Abstract The polyamidoamine dendrimers, PAMAM-CMAC, was synthesized by decorating PAMAM dendrimer with coumarin-3-methyl acyl chlorine on the periphery. The structures were characterized by FTIR and ¹H-NMR spectra. The fluorescence analysis indicated the PAMAM-CMAC exhibits strong fluorescence emission. The fluorescence intensity of PAMAM-CMAC is much higher than that of PAMAM dendrimer. The fluorescence intensity of PAMAM-CMAC was affected by pH, concentration and solvent. At a considerably big pH value range, the fluorescence emission of PAMAM-CMAC is comparatively stable. Meanwhile, the fluorescence emission of PAMAM-CMAC shifts to longer wavelength with the increase in solvent polarity.

Keywords PAMAM; Dendrimers; Fluorescence

(Received Dec. 10, 2005; accepted Mar. 16, 2006)