

苯环为端基官能团的疏水型聚酰胺胺 树状大分子的合成及性质

章昌华

(安徽工业大学化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要:以乙二胺为中心核, 丙烯酸甲酯为支化单体, 苯甲醛为端基官能团, 设计合成了一种疏水型的聚酰胺胺树状大分子。随着分子代数的增加, 树状大分子在最大吸收波长处的吸收强度增加, 而且最大吸收波长出现了红移现象, 从 248 nm 红移到 260 nm; 树状大分子溶液的荧光强度随着树状大分子的代数增加而增加, 同时荧光发射峰从 454 nm 蓝移到 442 nm; 产品能溶解于三氯甲烷和二氯甲烷, 不溶于水、环己烷和苯。

关键词:聚酰胺胺; 苯甲醛; 树状大分子; 红移; 蓝移

中图分类号: O631.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)06-0052-03

Synthesis and properties of hydrophobic polyamidoamine dendrimer with benzene ring as terminated functional groups

ZHANG Chang-hua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: A hydrophobic polyamidoamine dendrimer is designed and synthesized with ethylenediamine as the center core, methyl acrylate as branch monomer and phenyl aldehyde as terminated functional group. The absorbency of hydrophobic dendrimer increases with the generation number, and the maximum absorption wavelength shifts from 248 nm to 260 nm when its generation number increases. The fluorescence increases with molecular generation number and the fluorescent emission peak shifts from 454 nm to 442 nm. The product can dissolve in chloroform dichloromethane but not in water, toluene or cyclohexane.

Key words: polyamidoamine; phenyl aldehyde; dendrimer; red shift; blue shift

聚酰胺胺树状大分子是一类三维的、高度有序的新型高分子^[1-3], 具有广阔应用前景^[4-7]。笔者采用苯甲醛为端基功能团与整代的聚酰胺胺树状大分子合成了端基具有苯环结构的疏水型聚酰胺胺树状大分子, 这种高分子预期既具有树枝状高分子球状外形和内部大量的空腔, 又含苯甲醛功能外层, 既可用于智能型药物控制释放体系, 又可在荧光材料方面有着潜在的应用价值。

1 实验部分

不同代数聚酰胺胺树状大分子的合成参考文献[8], 先将 9.0 g 乙二胺溶于 32 g 无水甲醇中, 向其中缓慢滴加 103.2 g 丙烯酸甲酯, 在室温下磁力搅拌反应 24 h, 减压蒸馏除去甲醇和过量的丙烯酸甲酯, 得到 0.5 代聚酰胺胺树状大分子(记作 PAMAMG 0.5)。第二步是先将 20.2 g PAMAMG 0.5 溶于 64 g 无水甲醇中, 再向其中缓慢滴加 72 g 乙二胺, 在室温下磁力搅拌反应 48 h, 减压蒸馏除去甲醇和过量

的乙二胺, 得到 1.0 代聚酰胺胺树状大分子(记作 PAMAMG 1.0)。适当条件下, 不断重复以上 2 个步骤就可以得到不同代数的聚酰胺胺树状大分子了。

以合成 4.0 代的树状大分子为例, 首先将 17.0 g 苯甲醛溶于 100 mL 三氯甲烷中, 然后把 6.9 g PAMAMG 4.0 溶于 100 mL CHCl₃/CH₃OH 体积比 4:1 的溶液中, 再将苯甲醛的三氯甲烷溶液缓慢滴加到 PAMAMG 4.0 的混合溶液中, 在 60℃ 水浴恒温反应 96 h。溶液始终透明, 然后浓缩溶液, 将浓缩后的溶液缓慢滴入无水乙醇中进行沉淀、洗涤, 离心分离多次, 除去多余的苯甲醛, 得到的红褐色黏稠液体即为 4.0 代的聚酰胺胺-苯甲醛树状大分子(记作 PAMAMG 4.0-phenyl aldehyde)。

实验所用苯甲醛、乙二胺、丙烯酸甲酯、无水甲醇、三氯甲烷、乙腈等, 均为分析纯, 去离子水为自制。

红外光谱使用德国 Bruker 公司的 Vector 33 系列傅里叶变换红外光谱仪, KBr 涂层法; 核磁共振使用德国 Bruker 公司 AVANCE Digital 400 MHz 超导核

收稿日期: 2009-02-24

基金项目: 安徽工业大学博士启动基金

作者简介: 章昌华(1979-), 男, 博士, 副教授, 主要从事树状大分子的合成与应用研究, 0555-2311551, zhangchanghua163@126.com。

磁共振谱仪;紫外光谱在日本日立的 U-3010 型紫外可见分光光度计上进行;用日立 F-4500 型荧光光度计进行荧光分析;热分析采用德国 NETZSCH 公司的 STA449C 型综合热分析仪。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

4.0 代产物的红外表征如图 1 所示。其中 $3\ 062$ 、 $3\ 028\ \text{cm}^{-1}$ 处为苯环上的 C—H 伸缩振动, $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 与 $2\ 843\ \text{cm}^{-1}$ 处为亚甲基的非对称和对称伸缩振动谱带, $2\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C=N 的振动谱带, $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 处为酰胺基的谱带特征峰, $1\ 600$ 、 $1\ 580$ 、 $1\ 550$ 、 $1\ 493$ 、 $1\ 451\ \text{cm}^{-1}$ 处为苯环上 C=C 的骨架伸缩振动, $1\ 221\ \text{cm}^{-1}$ 处为叔胺的 C—N 伸缩振动谱带, 755 、 $694\ \text{cm}^{-1}$ 处为苯环上 H 的振动特征峰。另外, $1\ 199\ \text{cm}^{-1}$ 处伯胺的 C—N 伸缩振动谱带消失, $3\ 353$ 、 $3\ 288\ \text{cm}^{-1}$ 两处伯胺基的 N—H 伸缩振动谱带也消失了, 说明 4.0 代的聚酰胺树状大分子的伯胺基和苯甲醛的醛基基团发生了反应。

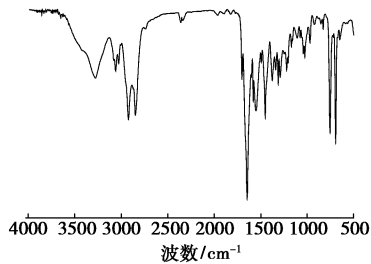
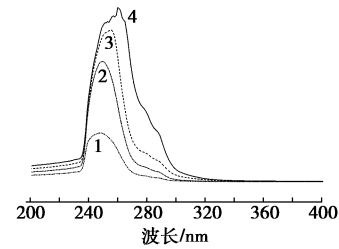


图 1 4.0 代树状大分子的红外光谱

2.2 紫外光谱分析

图 2 是各代树状大分子的三氯甲烷溶液在浓度为 $0.02\ \text{mmol/L}$ 时的紫外可见吸收光谱图。随着树状大分子代数的增加, 其最大吸收波长向长波方向移动, 发生了红移, 随着树状大分子代数的增加, 其在最大吸收波长处的吸收强度增加, 但其增加的幅度越来越小。这可能与树状大分子的特殊分子结构有关。因为当树状大分子的代数低时(小于 3.0 代), 其分子结构是呈现疏松的状态; 而当树状大分子的分子代数高时(大于 3.0 代), 其分子代数是呈现紧密的球形结构^[9], 正是由于树状大分子这种独

特的分子结构产生了上述的现象。

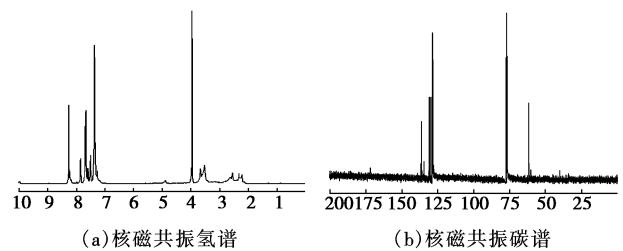


谱线标号即为大分子代数

图 2 树状大分子的紫外可见光谱

2.3 核磁共振分析

对 4.0 代产物进行核磁共振表征, 结果如图 3 所示。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : $8.22 \sim 8.26$, —CONH—; $7.32 \sim 7.86$, 苯环上各种 H; 3.95 , —NCH—; $3.63 \sim 3.68$, —NHCH₂CH₂—; $3.49 \sim 3.53$, —NCH₂CH₂CO—; $2.21 \sim 2.63$, —NCH₂CH₂N—。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ : 172.7 , —CONH—; $127.5 \sim 136.4$, 苯环上 C; $76.8 \sim 77.4$, —CHN—; $60.3 \sim 61.5$, —CH₂NCH—的亚甲基; $50.4 \sim 51.5$, —CH₂N—; 40.2 , —NHCH₂—; 34.0 , —CH₂CONH—的亚甲基。



(a)核磁共振氢谱

(b)核磁共振碳谱

图 3 4.0 代树状大分子的核磁共振谱

2.4 荧光光谱分析

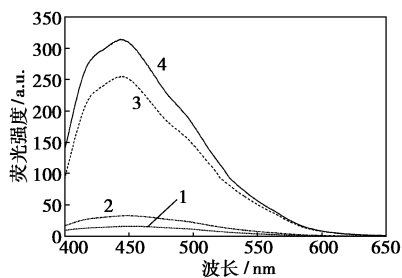
室温下测试 1.0 代到 4.0 代的树状大分子的荧光光谱, 激发和发射狭缝都为 $10\ \text{nm}$, 激发波长为 $350\ \text{nm}$ 。图 4 是摩尔浓度为 $2 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ 不同代数树状大分子 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (体积比 4:1) 溶液的荧光光谱。在相同浓度下, 随着分子代数的增加, 荧光峰的相对强度增加明显。一是因为树状大分子代数低(小于 3.0 代)时, 分子呈相对疏松的结构, 分子链间的自由运动空间较大, 构型不很稳定, 随着分子代数的增加, 分子结构变的更加紧密, 趋向于一个较为“坚硬”的球体, 使得分子的刚性增加, 所以荧光强度

(上接第 51 页)

- [3] 纪丽凡. 新浦磷矿浮选药剂及常温浮选研究[J]. 化工矿物与加工, 2000(7): 9-11.
- [4] 张新辉, 施惠生, 刘鑫. 常温磷矿捕收剂的应用研究[J]. 武汉工程大学学报, 2007, 29(3): 43-45.

- [5] 张央, 李冬莲. 一种磷矿低温浮选捕收剂[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(2): 51-53.
- [6] 史继斌, 许瑞波, 王明艳, 等. 一种脂肪酸类复合捕收剂的合成及应用研究[J]. 广东有色金属学报, 2005, 15(4): 1-3.
- [7] 张月. 几种新型脂肪酸类捕收剂改性药剂介绍[J]. 盐湖研究, 2007, 15(2): 34-37. ■

增加。另外一个原因就是随着分子代数的增加,其端基官能团数目呈几何级数增加,当从 1.0 代增加到 4.0 代时,每个树状大分子具有苯环结构的端基官能团数目从 4 个增加到 32 个,使得体系的共轭程度增加,这也导致了其荧光强度的迅速增加^[10]。另外,树状大分子溶液的荧光发射峰随着分子代数的增加还出现了蓝移。



谱线标号即为大分子代数

图 4 不同代数树状大分子的荧光光谱

2.5 DSC 分析

以 2.0 代的树状大分子为例,以氮气作为流动气氛,测试温度从 -90°C 升高到约 200°C ,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。结果(见图 5)显示 2.0 代的树状大分子的玻璃化温度在 -12.9°C 。

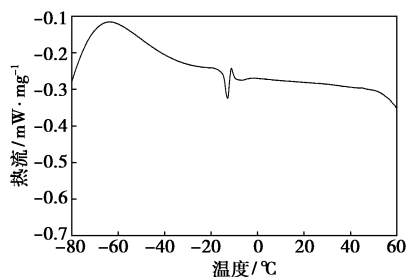


图 5 2.0 代树状大分子的 DSC 曲线

2.6 溶解性能

取 0.05 g 树状大分子,加入到 5 mL 溶剂中,搅拌 10 min,观察其溶解性,结果见表 1。未用苯甲醛修饰时,聚酰胺胺树状大分子由于具有大量的伯氨基,所以其是溶于水的,而修饰后的聚酰胺胺树状大分子的端基由伯氨基变成苯环,所以疏水性增加,可溶于三氯甲烷和二氯甲烷,而不溶于水。同时,由于

表 1 树状大分子在不同溶剂中的溶解性

溶剂	PAMAMG	PAMAMG	PAMAMG	PAMAMG
	1.0-PHAL	2.0-PHAL	3.0-PHAL	4.0-PHAL
水	不	不	不	不
环己烷	不	不	不	不
甲苯	不	不	不	不
二氯甲烷	溶	溶	溶	溶
三氯甲烷	溶	溶	溶	溶

修饰只是改变了聚酰胺胺树状大分子的外层官能团结构,而分子内部的结构没有发生变化,仍然具有像酰氨基和叔氨基等亲水基团,所以其具有两性性。

3 结语

用乙二醇、丙烯酸甲酯、苯甲醛等合成了一种端基具有苯环结构的疏水型聚酰胺胺树状大分子,使用 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 对合成产物进行了表征。随着分子代数的增加,其在最大紫外吸收波长处的吸收强度增加,而且最大吸收波长出现了红移现象,从 248 nm 红移到 260 nm。疏水型聚酰胺胺树状大分子三氯甲烷和乙腈混合溶液的荧光强度随着树状大分子的代数增加而增加,同时荧光发射峰从 454 nm 蓝移到 442 nm。所合成的大分子能溶解于三氯甲烷和二氯甲烷,不溶于水、环己烷和甲苯。

(感谢华南理工大学化学与化工学院涂伟萍教授对本论文给予的指导与帮助)

参考文献

- [1] Grabchev I, Chovelon J-M, Petkov C. An iron(III) selective dendrimer chelator based on polyamidoamine dendrimer modified with 4-bromo-1, 8-naphthalimide[J]. Spectrochimica Acta: Part A, 2008, 69: 100 - 104.
- [2] Shcharbin D, Ottaviani M F, Cangioti M, et al. Impact of PAMAMG 2 and G6 dendrimers on bovine serum albumin (fatty acids free and loaded with different fatty acids) [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 63: 27 - 33.
- [3] Li P, Kawi S. SBA-15-based polyamidoamine dendrimer tethered Wilkinson's rhodium complex for hydroformylation of styrene[J]. Journal of Catalysis, 2008, 257: 23 - 31.
- [4] 章昌华, 胡剑青, 涂伟萍. 聚酰胺胺树形大分子的应用研究进展[J]. 化工进展, 2005, 24(6): 592 - 595.
- [5] Pisal D S, Yellepeddi V K, Kumar A, et al. Permeability of surface-modified polyamidoamine (PAMAM) dendrimers across Caco-2 cell monolayers [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 350: 113 - 121.
- [6] Qian Lei, Yang Xiurong. Dendrimer films as matrices for electrochemical fabrication of novel gold/palladium bimetallic nanostructures[J]. Talanta, 2008, 74: 1649 - 1653.
- [7] Arrington D, Curry M, Street S, et al. Copper electrodeposition onto the dendrimer-modified native oxide of silicon substrates[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 2644 - 2649.
- [8] 章昌华, 胡剑清, 涂伟萍. 聚酰胺胺(PAMAM)树状大分子的合成[J]. 化工新型材料, 2005, 33(10): 32 - 34.
- [9] Martin I K, Twyman L J. Acceleration of an aminolysis reaction using a PAMAM dendrimer with 64 terminal amine groups[J]. Tetrahedron Letters, 2001, 42: 1123 - 1126.
- [10] 陈国珍, 黄贤智, 许金钩, 等. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1990. ■