

树状高分子PAMAM的合成及其性能研究

曲祥金, 李金焕, 艾仕云*

(山东农业大学化学与材料科学学院, 山东泰安 271018)

摘要: 本文以乙二胺为核, 采用发散法通过Michael加成和酰胺化重复反应合成了一系列0.5~4.0 G代聚酰胺-胺型树状高分子PAMAM。通过红外光谱对它们的结构进行表征, 用核磁共振技术证实了PAMAM 4.0 G, 并测定了PAMAM水溶液紫外可见光谱和荧光光谱性质。结果显示, PAMAM树状高分子有很好的光学性能, 在光学材料方面有广泛的应用前景。

关键词: 树状高分子; 合成; 光学性质

中图分类号: 063 文献标识码: A 文章编号: 1000-2324 (2008) 03-0429-04

收稿日期: 2006-07-27

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (No. Y2006B20)

作者简介: 曲祥金 (1955-), 男, 教授, 主要从事分析化学研究。

*通讯作者: Autor for correspondence, E-mail: ashy@sdau.edu.cn

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND PROPERTY OF PAMAM DENDRIMERS

QU Xiang-jin, LI Jin-huan, AI Shi-yun*

(College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: In this paper, a series of polyamidoamine (PAMAM) dendrimers of 0.5-4 generation were synthesized by di-vergent method using ethylenediamine as a raw material by means of Michael addition reaction and amidation reaction. Their structure were characterized by means of IR, NMR. Meanwhile their fluorescence and UV-Vis properties were studied. The results showed that PAMAM dendrimers have good optical property and wide prospect in the field of optical materials.

Key words: Dendrimers; synthesis; optical property

树状高分子是近几年科学研究的热点之一, 是一类三维的、高度有序的新型高分子。自1985年Tomalia D A等[1]第1次成功合成了星射状树形聚合物(Starburst-Dendritic Macromolecules), 人们从没有间断对聚酰胺-胺树枝状高分子的合成和改性研究[2-4]。树状大分子具有稳定、无免疫原性、在使用剂量下不存在毒性、对生物活性物质的转运效率高等优点[5], 已成为生物医学领域的研究热点之一。树枝状大分子具有的高度支化、结构规整、单分散、内层有空腔等独特结构, 在纳米材料[6]和光电材料[7]等方面也得到较广泛的研究。但树状大分子PAMAM光学性能方面研究较少。

本文用发散法合成得到0.5~4.0代(Generation)聚酰胺-胺树状高分子, 用红外光谱、核磁共振谱鉴定结构, 同时研究了它们的光学性能。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

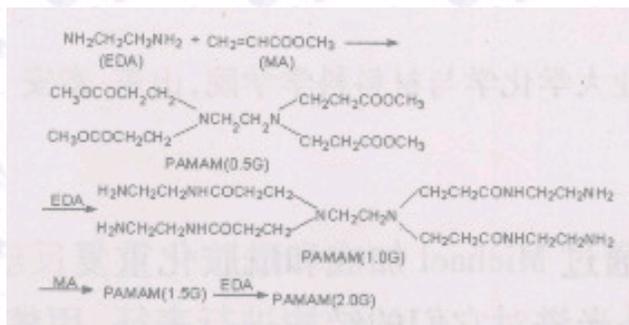
UV-1601PC型紫外可见分光光度计(日本岛津), RF-5301PC荧光分光光度计(日本岛津), Avance-300核磁共振仪(瑞士Bruker公司), NICOLET-380型红外光谱仪(美国Thermo公司), HJ-3数显恒温磁力搅拌器(国华电器有限公司), RE-52A旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)。

乙二胺(中国远航试剂厂)、丙烯酸甲酯(天津市博迪化工有限公司)、甲醇(天津市永大化学试剂开发中心), 皆为分析纯, 使用前均经重蒸处理; 实验用水为二次重蒸水。

1.2 不同G值树枝状化合物的合成

树枝状化合物以乙二胺(EDA)为核基元, 第一步反应(a)与丙烯酸甲酯(MA)通过Michael加成反应生成一个四元酯, 称为0.5 G; 第二步反应(b)四元酯与过量的EDA发生氨解反应生成一个四元酰胺化合物, 称为1.0 G。重复(a)、(b)Michael加成和氨解的反应步骤, 即可得到不同代数(即不同末端基团和相对分子质量)的PAMAM型大分子化合物。

反应方程式为:



0.5 G PAMAM的制备: 将丙烯酸甲酯与甲醇置于250 mL容量瓶中, 冰水浴下磁力搅拌, 于黑暗中通 N_2 0.5 h

后, 用滴液漏斗滴加乙二胺和甲醇的混合物, 滴加1 h并通 N_2 , 滴加完毕后, 室温下于黑暗中反应48 h。用旋转蒸发仪减压蒸馏, 除去未反应的丙烯酸甲酯和甲醇, 得微黄略粘稠液体。

1.0 G PAMAM的制备: 将乙二胺与甲醇置于500 mL容量瓶中, 冰水浴下磁力搅拌, 于黑暗中通 N_2 0.5 h后, 用滴液漏斗滴加0.5 G PAMAM和甲醇的混合物, 滴加2 h并通 N_2 , 滴加完毕后, 室温下于黑暗中反应48 h。用旋转蒸发仪减压蒸馏, 除去未反应的乙二胺和甲醇, 得微黄色粘稠液体。

半代1.5、2.5和3.5 G PAMAM的制备: 同0.5 G PAMAM的制备。

整代2.0、3.0和4.0 G PAMAM的制备: 同1.0 G PAMAM的制备。

1.3 树状高分子光学性质测定

配制不同浓度的PAMAM水溶液, 改变pH值测定其溶液紫外可见光谱和荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

表1为。由表1可以看出在 3370 cm^{-1} 和 3320 cm^{-1} 左右有氨基($-NH_2$)吸收峰, 但由于分子量太大, 峰形较宽; 1640 cm^{-1} 是酰胺键中羰基的伸缩振动($C=O$)吸收峰; 在 1120 cm^{-1} 存在叔胺的伸缩振动峰($C-N$), 该吸收峰较弱。

$^1\text{H NMR}$ 对 PAMAM G4.0进行分析, PAMAM G4.0中 $\delta 1.06\text{--}1.08$ 为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 中 $-\text{NH}_2$, $\delta 2.21\text{--}2.23$ 为 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ 中 $-\text{NH}-$, $\delta 2.52\text{--}2.57$ 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ 中 $-\text{CH}_2\text{N}-$, $\delta 2.63\text{--}2.69$ 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$ 中 $-\text{CH}_2\text{CO}-$, $\delta 3.05\text{--}3.06$ 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 中 $-\text{CH}_2\text{N}-$ 。结果说明, 所合成的PAMAM分子结构与理论结构相符合。

表1 PAMAM(0.5~4 G)的IR数据

Table 1 IR data of 0.5~4 G PAMAM

代数 Generation	$\nu_{-\text{CH}_2-}$	$\nu_{-\text{NH}-}$	$\nu_{-\text{HN-CO}-}$	$\nu_{-\text{CO}}$	$\nu_{-\text{N}<}$	$\nu_{-\text{CN}}$
0.5 G	2957/2845	3340	3070	1677	1340	1125
1.0 G	3050/2950	3350	3076	1641	1325	1120
1.5 G	2953/2828	3380	3084	1652	1437	1199
2.0 G	3083/2942	3282	3083	1631	1316	1199
2.5 G	2951/2843	3283	3073	1647	1438	1121
3.0 G	3019	3355	3085	1646	1440	1118
3.5 G	2932	3270	3088	1654	1394	1191
4.0 G	3075/2938	3274	3086	1644	1320	1119

其他鉴定数据见表2。从表2可以看出, 随着支化代的增加, 产品收率超过100%, 其主要原因是与Dendrimer的分子结构有关, 因为随着支化代的增长, 分子“洞穴”之外的端基排列变得越来越紧密, 使反应原料被包围在分子内部及树状分子的空隙内很难分离出来, 而低代产品由于分支少、链节短, 原料容易被蒸馏出来。Tomalia曾指出, 这一合成过程的要点是在酰胺化缩合反应中运用大量过量的乙二胺, 目的在于阻止乙二胺分子与第二个酯基反应, 避免分子中的桥式结构。但是这些过剩的乙二胺必须在反应之后被清除干净, 才能进行下一步的Michael加成反应。特别是高代产品, 当端基的数目增加到一定程度后, 表面被完全阻塞, 端基周围已经没有空间可供继续反应。虽然树状分子的表面已被官能团占满, 内层仍有许多空隙, 可以容纳小分子如原料乙二胺、丙烯酸甲酯等, 这就导致了乙二胺分子被包围在分子内层, 不易扩散出去。这些原因都会导致收率出现100%的现象。为了提高产品的纯度, 应该对产品采用更好的分离方式。由于产品的粘度大, 随着代数的增加, 采用油泵的效果也不甚理想。这也是树状大分子难于大规模被制造的主要原因。

表2 PAMAM的其他鉴定数据

Table 2 Other identification data of PAMAM

代数 Generation	分子式 Formula	Mr	末端基团数 End groups	产率% Yield
0.5	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8$	404	4	94.8
1.0	$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_4$	516	4	98

1.5	$C_{54}H_{96}N_{10}O_{20}$	1204	8	102
2.0	$C_{62}H_{128}N_{26}O_{12}$	1428	8	99
2.5	$C_{126}H_{224}N_{26}O_{44}$	2804	16	106
3.0	$C_{142}H_{288}N_{58}O_{28}$	3252	16	102
3.5	$C_{270}H_{480}N_{28}O_{92}$	6004	32	122
4.0	$C_{302}H_{608}N_{122}O_{60}$	6900	32	131

2.2 荧光分析

2.2.1 不同代数的PAMAM(1~4 G)荧光分析 分别配制 1×10^{-5} mol/L不同代数的PAMAM，并调节pH为8~9之间，放置1 h后进行荧光测定， $\lambda_{ex}=363$ nm。

由图1可见，随着代数的增加，荧光峰位置没有变化，但相对强度变化较大，在浓度相同的情况下，随着代数的增加，整代PAMAM的荧光强度除4.0 G外，由a到d依次减弱，4.0 G的荧光略强于3.0 G。这是由于树枝状化合物PAMAM在低代时，链间的自由运动空间逐渐增大，在3 G时分子密度达到最小，分子链的舒展程度最大。进一步增加代数，分子内部结构也变得更加紧密趋向于一个较为“坚硬”的球体，荧光强度又开始增加。

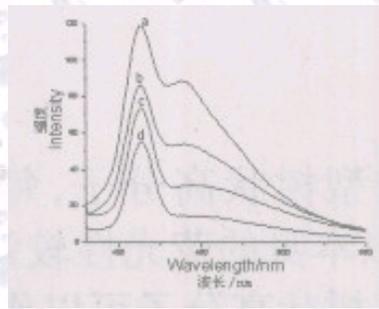


图1 不同代数的PAMAM(1~4 G)荧光光谱图

Fig.1 Fluorescence spectra of different generation of PAMAM Lines a ~d are 1.0 G PAMAM, 4.0 G PAMAM, 2.0 G PAMAM and 3.0 GPAMAM, respectively

2.2.2 不同pH值对4.0 G PAMAM荧光光谱的影响 pH对PAMAM荧光强度的影响较大，荧光物质为弱酸或弱碱时，溶液pH的改变对荧光有很大的影响。PAMAM树状大分子显弱碱性，为了探讨pH对荧光强度的影响，配制了不同pH值的一系列溶液，测定了其荧光强度的变化，结果如图2所示，当pH为8~9时，PAMAM溶液的荧光强度较大。溶液在酸性或强碱性时，荧光强度都会相应减小。因此实验中我们选择溶液pH为8~9。

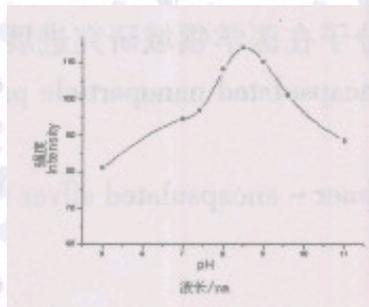


图2 pH值对4.0 G PAMAM荧光强度的影响

Fig.2 The effect of pH on fluorescence intensity of 4.0 G PAMAM

2.2.3 不同浓度4.0 G PAMAM荧光光谱的影响 由图3可以看出，在稀溶液中，随浓度的增加荧光强度增加，当溶液浓度达到一定值时 (5×10^{-5} mol/L)，荧光强度达到最大，而当浓度继续增大时，荧光强度反而降低 (1×10^{-4} mol/L)。这是由于浓度猝灭和内滤作用所致，入射光照射较浓溶液时，前部所发生的荧光在透过溶液的其它部分时，短波长的荧光将被溶液中该荧光物质吸收，因而降低了溶液的荧光强度，即所谓的“浓度猝灭”。

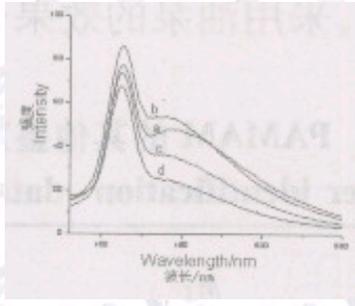


图3 不同浓度4.0 GPAMAM的荧光光谱图

Fig.3 The fluorescence spectra of different concentration of PAMAM

lines a ~d are 1×10^{-4} mol/L, 5×10^{-5} mol/L, 1×10^{-5} mol/L and 1×10^{-6} mol/L, respectively

2.3 紫外分析

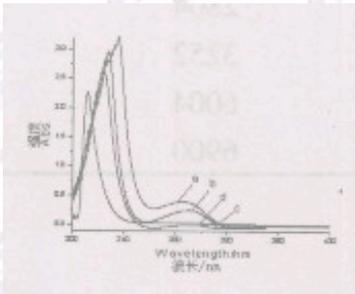


图4 不同代数PAMAM的紫外吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis spectra of different generation of PAMAM Lines a ~ d are 4.0 G, 2.0 G, 1.0 G and 3.0 G, respectively

从图4可以看出,对1.0 G~ 4.0 G PAMAM均在270 nm~300 nm之间出现最大吸收峰,随代数的增加其紫外吸收增加,但3.0 G PAMAM的最大吸收峰明显降低。这是因为近紫外,可见区的光谱吸收峰反映共轭(电子的特征,缩聚物的共轭程度与吸收有一定关系,不同聚合物中电子离域程度不同,导致紫外吸收强度不同。

3 结论

本试验采用发散法合成了聚酰胺-胺型树状高分子,每一步产物的提纯都很关键。由于高分子PAMAM的树枝状结构有大的共轭体系,所以本身的荧光性较强,pH对它们的荧光强度有很大影响;同时也有一定的紫外可见光吸收。因此PAMAM树状高分子可以作为新型荧光材料和试剂应用于分离和检测领域中。

参考文献

- [1] Tomalia D A, Baker H A. New class of polymers: starburst dendritic macromolecules[J]. Polym. J., 1985, 17(1):117-132
- [2] Kojima C, Kono K, Mamyama K, et al. Synthesis of polyamidomine dendrimers having poly(Ethyleneglycol) grafts and ability to encapsulate Anticancer Drugs [J]. bioconj chem., 2000, 11(6):910-917
- [3] Malik N R, Wiwattanapatapee R, Klopsch R, et al. Dendrimers: relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of labelled polyamidoamine dendrimers in vitro[J]. Journal of controlled release, 2000, 65:133-148
- [4] 王冰冰, 罗宇飞, 贾欣茹, 等. 扇形PAMAM树枝状高分子的合成与表征[J]. 高分子学报, 2004, (2):304-308
- [5] 叶玲, 顾微, 周玉兰. 生物材料聚酰胺-胺树状大分子在医学领域研究进展[J]. 高分子通报, 2002, 4:1-5
- [6] Lang H F, May R A, Iversen B L, et al. Dendrimer-encapsulated nanoparticle precursors to supported platinum catalysts[J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125(48):14832-14836
- [7] Zheng J, Dickson R M. Individual water-soluble dendrimer-encapsulated silver nanodot fluorescence[J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 13982-13983

[返回](#)