

铜(Ⅱ)配位树状高分子的研究进展

莫尊理^{1,2*}, 孙万虹¹, 陈 红¹, 刘艳芝¹, 李贺军²

(1 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070; 2 西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072)

摘要:介绍了一类由铜配位的树状高分子化合物的配位方式、制备及其催化性质。树状高分子与铜配位方式主要有分子内酰胺键的配位和分子末端的端氨基配位或端酯基配位。同时介绍了铜金属纳米粒子的制备及性质。发现随着其代数的增加, 所形成纳米粒子的尺寸逐渐减小, 而且大大降低了纳米粒子的团聚现象。并探讨了此类大分子在该领域中的研究和应用前景。

关键词:金属树状高分子; 树状大分子; 金属配合物

树状高分子(Dendrimer)是 80 年代初逐步发展起来新的研究热点^[1,2]。其中 Tomalia 和 Newkome 的研究小组为树状高分子的深入研究做了很大的推进^[3]。随后对其合成、结构、性质、应用的研究越来越深入^[4~6]。树枝状高分子具有精确的分子结构, 分子内存有空腔, 表面分布大量官能团, 分子本身具有纳米尺寸等结构特点。独特的结构特点决定了它广泛的用途, 在高效催化剂^[7~9]、纳米材料^[10~11]、生物医药^[12,13]等方面都有其重要的应用前景。

树状高分子可与多种金属化合物进行配合, 这样更易设计和合成具有预期结构和性质的金属树状高分子。金属树状高分子(Metallodendrimer)不仅具有树状高分子的特性, 同时也表现出金属配合物特有的性质。同时, 金属树状高分子具有多个配位点或多个电子转移氧化还原中心, 因此相对于树状高分子有更广泛的用途。本文介绍了 Cu(Ⅱ)配位树状高分子的配位方式、配合物的合成及其催化性质。

1 Cu(Ⅱ)与 PAMAM 树状高分子配位方式的研究

PAMAM 树状高分子高度对称, 低代的 (小于 3 代) 为松散的敞开体系, 适合于核心、接支单元、端基同时配位, 而高代的 (大于 4 代) 为三维球状, 因此选择不同的金属离子, 可以进行从核心到端基的不同配位^[14]; 而且, PAMAM 树状高分子单分散性好, 既能溶于有机溶剂又能溶于水。

1.1 树状高分子(PAMAM)的合成

PAMAM 树状高分子的合成以 Tomalia^[1]的发散法合成不同代数的树状高分子。选择不同的引发核就可得到不同类型的 PAMAM 树状高分子。现以乙二胺为核的 PAMAM 树状高分子的合成路线如图 1 所示。

1.2 Cu(Ⅱ)与树状高分子的配位研究

金属配位树状高分子根据配位中心在树状高分子中的位置不同, 存在多种方式的配位: (1) 配位中心在树状高分子的表面; (2) 配位中心分散于整个树状高分子中; (3) 配位中心位于树状高分子的核上。Cu(Ⅱ)配位树状高分子属于配位中心分散于整个树状分子中, 从接枝单元到分子表面都有不同形式的配位^[15]。

通过电子顺磁体共振(EPR)研究发现, Cu(Ⅱ)配合物的 PAMAM(2.5G)大分子^[15]中存在 3 种不同配位方式的 Cu(Ⅱ), 即: Cu(Ⅱ)与羧酸-胺单元配位; Cu(Ⅱ)与酰胺-胺单元配位; Cu(Ⅱ)与双羧酸单元配位 (见图 2)。

基金项目:国家自然科学基金(29875018), 甘肃省自然科学基金(ZS991-A25-008-Z), 西北工业大学博士论文创新基金(CX200309);

作者简介:莫尊理, 教授, 现从事树状高分子与功能纳米材料的研究。

* 通讯联系人。E-mail: mozl@163.com

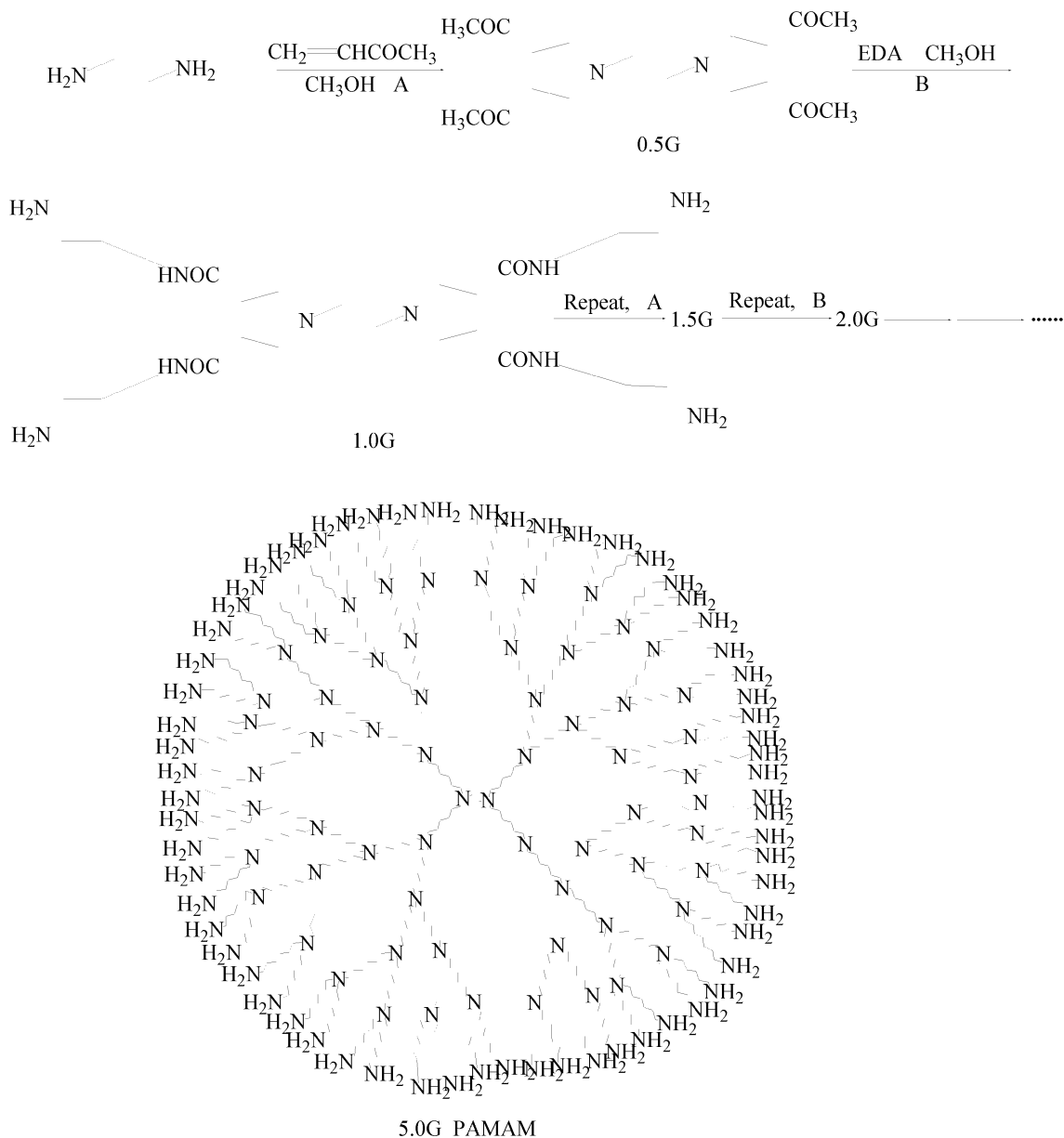


图 1 第五代 PAMAM 的合成路线

Figure 1 The synthesis of the fifth generation of PAMAM

Ottaviani 等^[16]研究了 PAMAM 树状高分子 Cu(Ⅱ)配合物的结构特点及其配位方式。研究表明,首先树状高分子的代数对铜配位的难易有影响,低代树状分子更有利于配合。低代树状高分子与铜的配位形式主要是与表面双羧酸和内腔的酰胺-胺;而高代树状高分子由于表面官能团的密集,主要形成 Cu(Ⅱ)-N₂O₃ 和 Cu(Ⅱ)-N₄ 配合物。其次不同形式配合物的形成与 pH 有关,pH 较小时,主要是与双羧酸单元配位;随着 pH 的增加,逐渐形成 Cu(Ⅱ)-N₂O₂ 配合物。

在此他们仅仅考虑了 PAMAM 树状高分子分子内主要的配位方式,而 PAMAM 树状高分子由于具有很多可配位的氮、氧原子,因此,在与金属配位时,作者认为存在分子内和分子间的同时配位。在一定范围的稀溶液中,分子间的配位方式将会很多。

本实验通过发散法合成了一系列的 PAMAM 聚酰胺-胺树状大分子,通过荧光与紫外可见光谱分析,探讨了其与铜配合物形成的条件及不同代树状高分子与铜的配位情况^[17]。接着对不同整代的聚酰胺-胺树状大分子进行不同的末端修饰^[18]。光致发光分析表明,其荧光随着代数的增加,荧光明显增强。而且,在较大的 pH 值范围内,荧光性质非常稳定,当 pH 值在 8.7~14 之间,荧光强度随 pH 的增加而降低。

铜离子的加入使其荧光发射峰的位置明显向长波方向移动。

有人用分光光度法^[19]研究了第四代 PAMAM 树状高分子及其衍生物与 Cu²⁺ 的络合吸收作用。研究表明:在树状高分子存在下,Cu²⁺ 的最大吸收波长显著紫移,随着 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{PAMAM})$ 增加,最大吸收波长红移;PAMAM 树状高分子与 Cu²⁺ 的配位是多种形式共存的,对端氨基树状高分子,主要存在 Cu—N₄ 和 Cu—N₂ 两种配位方式,对端羟基树状高分子主要存在 Cu—N₂ 配位方式;pH 值对配位方式有较大的影响,当 pH 从 9.00 变到 7.03 时(浓盐酸调节),吸收曲线变化不大,当从 7.03 到 4.98 时(浓盐酸调节),最大吸收波长显著红移;随代数的增加,树状高分子最大所能配合的 Cu²⁺ 数目不断增加,但理论值与实验值有一定的差异。

当 PAMAM 树状高分子代数增加至 3 代(3.0G)时,树状高分子已由敞开体系转化为三维立体结构,随着代数的增加,表面密布大量的官能团。因此,当与金属配位时,由于空间位阻的增大,只有部分金属离子进入到树状高分子的空腔中,这可能是高代树状高分子最大所能配合 Cu²⁺ 数目理论值与实验值不符的原因。

Balogh 等^[20]将第四代或第五代的 PAMAM 树状高分子加入到 Cu(Ⅱ)的乙酸溶液中,在 PAMAM 树状高分子中大约有 15~30 种不同 Cu(Ⅱ)的配位点。

由于低代的树状高分子为敞开结构,更利于金属配位,主要有分子内氮原子和分子表面氧原子或氮氧原子的配位;随着代数的增加,分子为对称的球状结构,配位点相应迅速增加,但由于空间位阻相应增大,以分子内氮原子配位为主。但无论是低代还是高代树状高分子,它们都存在分子内酰胺键的配位和分子末端的端氨基配位或端酯基配位。以上研究也互相印证了这个结果。

通过荧光分析法,作者研究了新合成的手性树状化合物与部分过渡金属离子及稀土离子的配位性质^[21]。发现在溴化十六烷基吡啶存在下,pH 值在 2.0~12.0 之间,该树状化合物可以和铜离子形成稳定的配合物,组成比为 2:1(铜离子:配体)。而且,当铜离子的浓度介于 1.1μg/mL~32.0μg/mL 范围时,配合物的荧光强度与铜离子浓度呈良好的线性关系。

2 Cu(Ⅱ)配位树状高分子的合成及性质

Cu(Ⅱ)配位树状高分子的合成方法主要有发散法和收敛法。通过树状高分子与二价铜盐在水或有机溶剂中、适宜的条件下直接反应得到。1998 年,Crooks 工作组^[22]首次报道了铜配位聚酰胺-胺树状高分子的合成,随后又陆续合成了 Pt、Pd、Ag、Rh、Ni 等金属配合物,并还原此配合物得到金属纳米粒子。

Cu(Ⅱ)配位树状高分子性质的研究主要集中在催化性能方面。与直链或交联高分子金属配合物催化体系相比较,金属配位树状高分子在物理和化学性质上具有许多优越性^[23],例如分子的大小可控制在纳米范围内,分子量分布窄,分子比表面积大,化学反应活性高,并能从反应液中滤出回收再用。

利用负载 Cu(Ⅱ),Zn(Ⅱ)和 Co(Ⅱ)的树状高分子作为对-硝基苯基二苯基磷酸酯在水中进行水解反应的催化剂^[24]。研究表明,其中含铜的树状高分子水解反应速率最高。在确定的 pH 值范围内,低代树状高分子与金属配位后均显示出较高的催化活性,只有含 32 个 Cu(Ⅱ)中心的第五代树状高分子活性比 Cu(Ⅱ)Cl₂ 作为参比的活性略低。

这个研究结果很好的印证了树状高分子的结构特点,随着代数的增加,表面官能团呈级数增加^[25,26]。

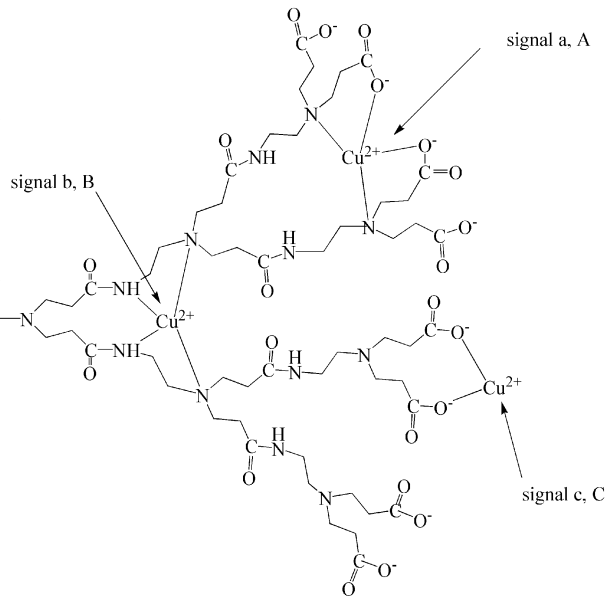


图 2 含有 3 种 Cu²⁺ 配合物的 PAMAM(2.5G)
Figure 2 Compound of PAMAM(2.5G) comprising three complexible Cu²⁺ manners

尽管高代的 PAMAM 树状高分子配位点增加很多,但由于空间位阻的增加,减少了所能配位 Cu^{2+} 的数目,同时,由于表面密布大量的官能团而降低了配位于空腔中 Cu^{2+} 的催化活性。因此第五代 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位树状高分子的活性比 $\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$ 作为参比的活性略低。

树状含二价铜离子的双咪唑啉催化剂,用于催化 1,3-环戊二烯和丁烯基酰亚胺的 Diels-Alder 反应^[27]。反应包括两个连续的过程:亲双烯体与铜配合物的结合是可逆的,取决于亲双烯体-铜配合物与双烯之间速控反应;催化剂-亲双烯体配合物的形成常数随着树状高分子代数的增加而逐步降低。但是第一代和第二代树状高分子的 Diels-Alder 反应速率保持不变,第三代树状高分子则出现一个拐点,这个拐点可解释^[28]为由于树状分支的折叠,立体位阻效应增加,导致反应速率急剧降低。

Brunner^[29]报道类似于酶内取代基的树状高分子,通过向具有手性的一代化合物中加入一价铜离子得到铜配位的化合物,它可用来催化苯乙烯与重氮基乙酸乙酯的环丙化反应。

目前,树状大分子催化剂的研究主要集中于采用不同的合成方法设计出具有特定结构的树状大分子,再将催化活性中心引入到树状大分子的不同位置,得到具有高效、可回收利用的均相催化剂。因此,如何简便有效得到设想结构的树状大分子,仍是催化领域的研究热点。

3 树状高分子/ $\text{Cu}(0)$ 纳米粒子的制备及性质

树状高分子/ $\text{Cu}(0)$ 纳米粒子是以树状高分子为模板或稳定剂,通过还原树状高分子内或树状高分子间整合的金属离子得到一类新的有机/无机杂化纳米材料^[30]。由于其兼具无机晶体的胶态性能^[27]和有机物的力学性能与功能,已引起研究者的广泛关注^[31,32]。

$\text{Cu}(\text{II})$ -PAMAM 配位树状高分子以及金属 $\text{Cu}(0)$ -PAMAM 的复合物的合成^[20]是把第四代或第五代的 PAMAM 加入到 $\text{Cu}(\text{II})$ 的乙酸溶液中,然后逐滴加入胍的水溶液可得到还原的 $\text{Cu}(0)$ -PAMAM 的毫微复合产物。这种方法首次得到了稳定的树状金属胶体,在真空状态下,能稳定存在数月。以 PAMAM 树状高分子与 Cu^{2+} 合成金属配合物和 $\text{Cu}(0)$ 的纳米簇也已有报道^[33]。

聚丙烯亚胺树状高分子含双(3-氨基丙基)胺三齿配位,对各种过渡金属,如 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ 有很强的亲和力。但紫外可见滴定数据表明在甲醇中 DAB-dendr $(\text{NH}_2)_x$ 树状高分子恰好与 $x/2$ 单位的 CuCl_2 或 ZnCl_2 结合(见图 2),表面结构已被 TEM 证实,表明形成了单分子纳米级结构。Floriano 对以聚丙烯酸亚胺为核的不同代数的树状高分子与 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配合物及金属 $\text{Cu}(0)$ 的纳米簇进行了研究^[34],并通过改变 $\text{Cu}(\text{II})$ 与树状高分子的摩尔比,确证了形成配合物的立体结构。然后通过 NaBH_4 还原得到高度分散的、金属 $\text{Cu}(0)$ 的纳米簇($r_{\text{cluster}} = 0.8 \pm 0.16 \text{ nm}$),发现随着代数的增加,所形成纳米簇的尺寸逐渐减小。

Tan 等^[35]通过结合小角 X 射线与中子扫描技术研究了以 4.0G PAMAM 树状高分子为模板合成 CuS 纳米粒子的结构,对于所合成 CuS 纳米粒子的形貌进一步用透射电镜和扫描电镜进行了表征,单个纳米粒子的尺寸在 $1.88 \sim 2.37 \text{ nm}$ 之间,即使有一定团聚现象的粒子也只有 9 nm 左右。研究表明在水溶液中易形成稳定的混合粒子的团聚体。

自 1998 年首次报道树状高分子封装金属纳米粒子的研究至今只有短短的几年时间,其应用研究尚待深化。在医药生物方面,石绍华等^[36]合成了大核的树状大分子并研究了它

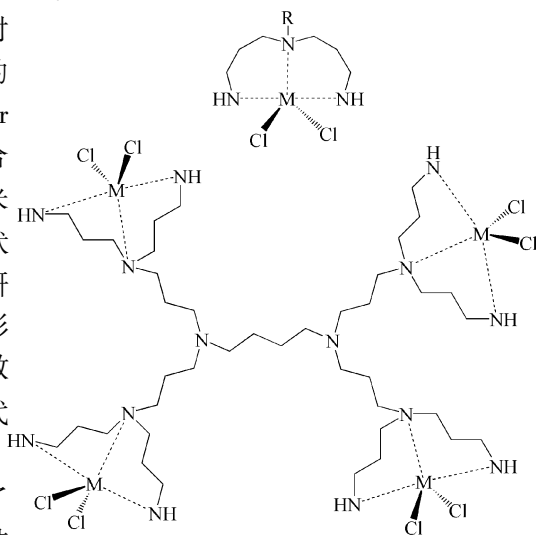


图 3 双(3-氨基丙基)胺与过渡金属氯化物的三齿配位

(例如,含 DAB-dendr $(\text{NH}_2)_8$ 的金属配合物)

Figure 3 Tridentate complexation of the bis (3-amino-propyl) amine moiety with transition metal chlorides [as a example, a metal complex with DAB-dendr $(\text{NH}_2)_8$ is shown]

http://www.cn

的凝血、溶血性能;黄世文等^[37]研究了六方向核聚酰胺-胺树形高分子介导的基因转移。在催化反应的应用方面,对于连续反应过程,此类催化剂的催化活性与再生利用研究最值得人们关注,有望成为今后研究的重点。完全可以相信,随着研究的不断深入,新型树状高分子封装金属纳米离子催化剂在不断出现的同时,其催化性能与应用范围也将进一步扩大,这对正在兴起的生物和纳米技术领域具有重要意义。

参考文献:

[1] Tomalia D A, Baker H, Dewald J R, et al. *Macromolecules*, 1986, 19,2466.

[2] Tomalia D A, Durst H D. *Top Curr Chem*, 1993, 165,193.

[3] Newkome G R, Yao Z, Baker G R, et al. *J Am Chem Soc*, 1986, 108,849.

[4] Chen H, Mo Z L, Sun W H. *Chem Res Chin Univ*, 2002, 18(3),128.

[5] Reetz M T. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40,284.

[6] Senkan S. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40,312.

[7] Koten G V, Jastrzebski J T B H. *J Mol Catal A*, 1999, 146,317.

[8] Chechik V, Crooks R M. *J Am Chem Soc*, 2000, 122,1243.

[9] 唐新德, 张其震, 周其凤. *现代化工*, 2002, 22(10),10.

[10] Bao C Y, Jin M, Lu R, et al. *Mater Chem Phys*, 2003, 81,160.

[11] 唐新德, 张其震, 周其凤. *石油化工*, 2003, 32,65.

[12] 莫尊理,李俊,高锦章,等. *化学试剂*,2001,23(2),84.

[13] 李桂英, 张其震, 李爱香. *山东生物医学工程*,2003,22(1),57.

[14] Elshakre M, Atallah A S, Sanros S, et al. *Comput Theor Polym Sci*, 2000, (10),21.

[15] Ottaviani M F, Montalti F, Turro N J, et al. *J Phys Chem*, 1997, 101,158.

[16] Ottaviani M F, Bossmann S, Turro N J, et al. *J Am Chem Soc*, 1994, 116,661.

[17] 莫尊理, 孙万虹, 陈红, 西北师范大学学报, Submitted for publish, 2004.

[18] 莫尊理, 孙万虹, 陈红, 西北师范大学学报, Submitted for publish, 2004.

[19] 徐厚才, 罗运军, 谭惠民, 等. *分析测试学报*, 2001, 20,1.

[20] Balogh D A, Tomalia D A. *J Am Chem Soc*, 1998, 120,7355.

[21] 左国防, 莫尊理, 杨武, 等. *天水师范学院学报*, 2001, 21(5),22.

[22] Zhao M, Sun L, Crooks R M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120,4877.

[23] Crooks R M, Zhao M, Sun L, et al. *Acc Chem Res*, 2001, 34,181.

[24] Vassilev K, Ford W T. *Polym Prepr*, 1998, 39,332.

[25] 李于飞. *高分子通报*, 1993, (3),155.

[26] Bosman A W, Janssen H M, Meijer E W. *Chem Rev*, 1999, 99,1665.

[27] Chow H F, Mak C C. *J Org Chem*, 1997, 62,5116.

[28] Mak C C, Chow H F. *Macromolecules*, 1997, 30,1228.

[29] Brunner H. *J Org Chem*, 1995, 500,39.

[30] Grohn F, Bauer B, Akpalu Y A, et al. *Macromolecules*, 2000, 33,6042.

[31] Benito M, Rossell O, Seco M, et al. *J Org Chem*, 2001, 622,33.

[32] Li L Y, Cao X B, Yu F, et al. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 261,366.

[33] Zhao M, Sun L, Crooks R M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120,4877.

[34] Floriano P N, Noble C O, Schoonmaker J, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123,10545.

[35] Beck Tan N C, Balogh L, Trevion S F, et al. *Polymer*, 1999, 40,2537.

[36] 石绍华, 余万桂, 张道明, 等. *高分子学报*, 2001, (2), 257

[37] 黄世文, 付烈振, 张雪晴, 等. *中国化学(B辑)*, 2003, 33(1), 1

Progress on the Research of Cu(Ⅱ)-Dendrimer

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

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

2 School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The preparations of Cu(Ⅱ)-dendrimer and the structure of Cu(Ⅱ) complexes and catalysis properties were reviewed. The Cu(Ⅱ)-dendrimer complexes involves the internal amidoamine groups and the carboxylic groups or amidoamine groups at the dendrimer surface. Simultaneously, the preparations of Cu(0)-dendrimer and catalysis properties are reviewed. The research demonstrated that there is a systematic decrease in the size of the generated Cu nanoparticle with increasing dendrimer generation, and decreased greatly nanoparticle aggregation. Some views on the future development of Cu-dendrimer are submitted.

Key words: Metallodendrimer; Dendrimer; Metal-complexes

(上接第 6 页)

- [47] Hubert D H W, Jung M, German A L. *Adv Mater*, 2000, 12(1):1291.
- [48] Hubert D H W, Jung M, Frederik P M, et al. *Adv Mater*, 2000, 12(17):1286.
- [49] Goodwin J W, Ottewill R H, Pelton R. *Colloid Polym Sci*, 1979, 257:61.
- [50] Liz-Marzan L M, Philipse A P. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 176: 459.
- [51] 袁建军,程时远,封麟先. *高分子通报*, 2002, 1:6.
- [52] 袁建军,程时远,封麟先. *高分子通报*, 2002, 2:9.
- [53] 宋彩霞,王德宝,古国华,等. *材料导报*, 2002, 16(9):56.
- [54] Castillo R, Koch B, Ruiz P, et al. *J Mater Chem*, 1994, 4:903.
- [55] Guo X C, Dong P. *Langmuir*, 1999, 15:5535.
- [56] Gusev A A, Kamilov I A. *Macromol Theory Simul*, 2002, 11:247.
- [57] 张金枝,程时远,黄世强,等. *胶体与聚合物*, 2000, 18(3):14.
- [58] 李志伟,周静芳,张治军,等. *物理化学学报*, 2002, 18(6):550.
- [59] Zhang Y, Guan Y, Yang S, et al. *Adv Mater*, 2003, 15:832.

Advance in Preparation of Hollow Inorganic Oxide Microspheres by Templating

PEI Ai-hua^{1,3}, YANG Gui-sheng^{1*}, SHEN Zheng-wu²

(1 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China;

2 Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China;

3 Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: Hollow inorganic oxide microspheres have been of great interest due to their potential applications in many industries. The recent research progress on the preparation of hollow inorganic oxide microspheres by means of templating methodology were reviewed. The growth mechanisms of the particle shell based on different templates and the potential applications of these materials were also discussed in detail.

Key words: Templating; Hollow microspheres; Inorganic oxide; Nanoparticles