

综 述

二茂铁基聚合物超分子体系构建和性能的研究进展

周建华, 王立*, 杨强, 王建军, 陈涛, 王学杰

(浙江大学材化学院 聚合反应工程国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要:二茂铁基聚合物具有独特的氧化还原、电、磁等性能, 其构建成超分子体系后在传感器、催化、分子电子学、生物和医学等领域有着广泛的应用前景。本文综述二茂铁基线型聚合物和二茂铁基树枝状聚合物的超分子体系构建和性能方面的研究进展, 并对今后的发展方面作一展望。

关键词:二茂铁; 线性聚合物; 树枝状聚合物; 超分子

20 世纪 80 年代末, Lehn 创造性地提出了超分子化学的概念^[1], 并在这一领域开展了大量的研究工作, 为化学学科迈向新的研究层次指明了方向。超分子化学主要研究两个或多个分子通过分子之间的非共价键的弱相互作用及它们之间的协同作用而生成的分子聚集体的结构与功能^[2,3]。经过 20 多年的发展, 超分子化学已远远超越了原来有机化学主客体体系的范畴, 形成了自己独特的概念和体系^[4,5], 如分子识别、分子自组装、超分子器件、超分子材料等, 超分子化学被认为是 21 世纪新概念和高技术的一个重要源头。二茂铁基聚合物具有独特的氧化还原、电、磁等性能, 其进一步构建成超分子体系后可用作磁性陶瓷的前驱体、半导体材料、催化剂、氧化还原胶囊、相分离材料、药物缓释剂, 并可用于离子识别等。二茂铁基聚合物超分子体系是当今超分子化学领域一个十分活跃的研究方向。本文介绍二茂铁基线型聚合物和树枝状聚合物的超分子体系构建及性能的最新研究进展。

1 二茂铁基线型聚合物超分子体系的构建和性能

1.1 二茂铁基线型嵌段共聚物在溶液中的自组装

二茂铁基嵌段共聚物在溶液中能自组装成不同形状的胶束, 主要有球状(spherical)、圆柱形蠕虫状(cylindrical worm)、纳米管状(nanotube)以及花型(flower)等结构(见图 1), 所形成的组装体在相分离材料、半导体材料和磁性陶瓷前驱体等诸多方面有着广泛的应用^[6~9]。

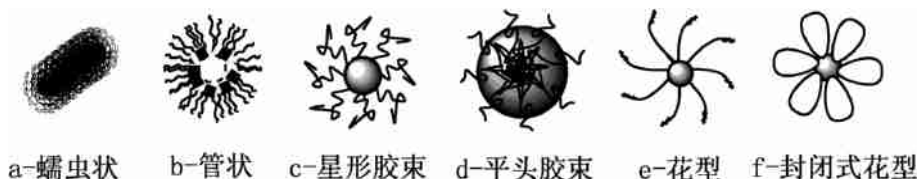


图 1 典型的由嵌段共聚物形成的自组装体

Figure 1 Representative self-assemblies of block copolymer

二茂铁基嵌段共聚物所形成的胶束形态受嵌段比例、制备条件(包括溶剂、温度和陈化时间)等多种因素的影响^[10~14]。

基金项目:国家自然科学基金(No. 20572097);

作者简介:周建华(1973—), 女, 浙江大学在读博士, 主要从事高分子的开发和研究。

* 通讯联系人: Tel: 0571-87953200; E-mail: opl-wl@diel.zju.edu.cn.

Massey 等^[12]报道了聚二茂铁二甲基硅烷(PFDMS)-*b*-聚二甲基硅氧烷(PDMS) (PFDMS-*b*-PDMS, $n:m=1:6$)能够在正己烷中自组装成圆柱形蠕虫状胶束(见图 1a),胶束以 PFDMS 为核。当正己烷挥发后,PDMS 会收缩形成连续的绝缘壳层;将内核的 PFDMS 氧化后,就具有一定的导电性。因此,这种胶束就可以自组装成一种纳米级自绝缘导线。当 $n:m=1:6$ 时,自组装成 α -蠕虫状胶束; $n:m=1:13$ 时,自组装成空心纳米管(见图 1b),其中 PFDMS 嵌段为空心管的管壁。

Racz 等^[14]研究了 PFDMS-*b*-PDMS 在正己烷和正癸烷中的自组装行为。他们研究发现,PFDMS-*b*-PDMS 在正己烷中形成纳米管状胶束(见图 1b),而在正癸烷中,由于不能溶解,未能形成胶束。

Massey 等^[13]研究发现温度和陈化时间对 PFDMS-*b*-PDMS 胶束形态有很大的影响。当温度(约 120℃~145℃)低于 PFDMS 的熔点(T_m)时,PFDMS-*b*-PDMS 在正己烷中自组装成圆柱形蠕虫状胶束(见图 1a);当温度在 PFDMS 的熔点以上时,则出现了纳米管和中空球胶束的混合体;陈化 3 天之后,中空球胶束的数量减小,陈化一个星期之后,中空球胶束完全消失。

Manners 等^[15]研究了超临界 CO₂ 对 PFDMS₈₀-*b*-PDMS₉₆₀ 纳米管的稳定性和形态的影响,发现溶于超临界 CO₂ 的共聚物在减压后会重新自组装成胶束;随着压力的增加,共聚物的溶解度增加,而胶束的尺寸会减少;在较高的温度下,纳米管将融合并出现囊泡。因此,环境友好的超临界 CO₂ 有望替代易挥发、易燃、有毒性的有机溶剂而用于二茂铁基嵌段共聚物的组装。

金属聚合物的水溶性通常较差,但与亲水或水溶性聚合物链段形成的嵌段共聚物^[16]在水溶液中能够自组装成胶束。这种两亲性二茂铁基嵌段共聚物可用作由氧化/还原控制的药物缓释剂^[17,18]、非均相催化剂的乳化剂和微孔材料合成时的模板^[19]。

Manners 等^[20]发现聚氧化乙烯-*b*-聚二茂铁二甲基硅烷(PEO-*b*-PFDMS, $m:n=4.5:1$)可在水溶液中自组装成球形胶束(见图 1c 或 1d)。

Gohy 等^[21]发现含三联吡啶端基的聚氧乙烯(PEO)和含三联吡啶端基的聚二茂铁二甲基硅烷(PFS)通过与钌(Rh)络合形成的 PFS₁₂-[Ru]-PEO₇₀ 嵌段聚合物在水溶液中能自组装成圆柱形胶束,升高温度或经过超声波处理后,大的胶束可分裂成较小的棒状胶束。

Manners 等^[22,23]发现聚异戊二烯-*b*-聚二茂铁苯基磷嵌段共聚物(PI-*b*-PFP)在正己烷中能够自组装成星形球状胶束(PFP 为核,PI 为壳)(见图 1c),PFP 嵌段中的磷可以与过渡金属(如 Au)配位络合,从而可将金属引入胶束核内。而且 PI 嵌段中的乙烯基,可在 UV 辐射下发生交联反应将胶束结构稳定。这种含金属的自组装胶束有望在催化剂、氧化/还原胶囊、半导体材料或磁性纳米结构材料的前驱体等方面得到应用。聚异戊二烯-*b*-聚二茂铁二甲基硅烷(PI₃₂₀-*b*-PFDMS₅₃)在正己烷中能形成以 PFDMS 为核和 PI 为壳的圆柱形胶束^[24],PI 壳中乙烯基与四甲基二硅氧烷在 Pt 催化剂作用下可发生硅氢加成反应而交联,使得胶束非常稳定,所得体系可用于制备磁性陶瓷。

Manners 等^[11]研究了聚二茂铁二甲基硅烷(PFDMS)-*b*-聚苯乙烯(PS)的自组装行为。当 PFDMS 链段较长时,自组装成球状胶束(见图 1c 或 1d);当 PS 与 PFDMS 的嵌段长度相当时,自组装成片状胶束;当嵌段比相同的情况下,增加分子量,则自组装成纳米管状胶束(见图 1b)。

Manners 等^[50,51]发现聚二茂铁基二甲基硅烷-*b*-聚[2-(*N,N*-二甲基氨基)乙基甲基丙烯酸甲酯](PFS-*b*-PDMAEMA)在水和醇中能自组装成水溶性圆柱形胶束,当 PDMAEMA 嵌段季铵化后,能够在水中自组装成球形胶束。

Manners 等^[52]发现聚二茂铁二甲基硅烷-*b*-聚(*L*-谷氨酸)(PFS-*b*-PGA)在水溶液中可自组装成以聚多肽为壳和聚二茂铁硅烷为核的球形胶束。

二茂铁基三嵌段共聚物在溶剂中也可以自组装形成各种胶束。Resendes 等^[25]发现聚二茂铁二甲基硅烷-*b*-聚二甲基硅氧烷-*b*-聚二茂铁二甲基硅烷(PFDMS-*b*-PDMS-*b*-PFDMS)在正己烷中能自组装成花形胶束(见图 1e 或 1f)。而聚二茂铁甲基乙基硅烷-*b*-聚二甲基硅氧烷-*b*-聚二茂铁甲基乙基硅烷(PFMES-*b*-PDMS-*b*-PFMES)和聚二茂铁甲基苯基硅烷-*b*-聚二甲基硅氧烷-*b*-聚二茂铁甲基苯基硅烷(PFMPS-*b*-PDMS-*b*-PFMPS),在同样条件下,则自组装成球形胶束。

1.2 二茂铁基线型聚合物在固体表面的层状组装

层状组装超薄膜的构筑与功能化一直是超分子科学研究中的热点^[2]。层状组装薄膜的制备是基于分子的界面组装来实现的,所得薄膜可以是单层的,也可以是多层的。

1.2.1 阳离子型聚二茂铁衍生物在固体表面的静电层状组装 Manners 等^[26]报道了阳离子型水溶性聚二茂铁硅烷和带负电荷的聚苯乙烯磺酸在清洁的 Au、Si 和石英材料表面上经层层自组制备多层纳米膜的研究结果,发现这种多层膜可用于微型图案设计和制备具有磁性和氧化还原性的功能多层膜。

多层葡萄糖氧化酶(GOD)序列酶电极的灵敏度高、响应速度快、抗干扰能力强,制备方法简单,一般是选取双官能团的含硫化合物在金表面形成自组装单分子层(Self-Assembled Monolayer, 简称 SAM),再用另一端的官能团与酶反应,可以采用不同的二茂铁衍生物作为电子传递载体。陈仲道等^[27]选取二茂铁取代聚(4-乙烯基吡啶)(Fc-PVP)沉积层作为电子传递载体制备 3-巯基-1-丙磺酸(MPS)-SAM/Fc-PVP/GOD 酶电极(见图 2)用于葡萄糖测定。电化学特性测试表明,Fc-PVP 在电极表面的电化学过程为受扩散控制的过程,GOD 的存在对膜中 Fc-PVP 的氧化还原特性没有影响,Fc 可促进酶和电极之间的电子传递,并且抗坏血酸对测定没影响。

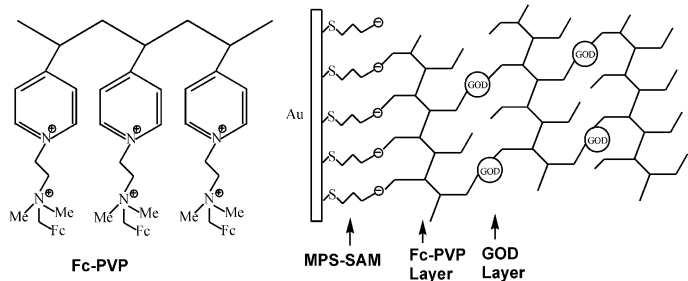


图 2 GOD 多层有序膜的酶电极结构
Figure 2 Structure of GOD multiplayer

王学杰等^[28]合成了聚二茂铁甲基(4-二甲胺基)苯基硅烷(PFMDMAS),将 PFMDMAS 与无水 HCl 乙醚溶液反应制得水溶性阳离子聚二茂铁硅烷(PFS⁺),研究发现 PFS⁺和聚苯乙烯磺酸(PSS⁻)交替吸附在石英表面得到较均匀的多层自组装膜(见图 3)。

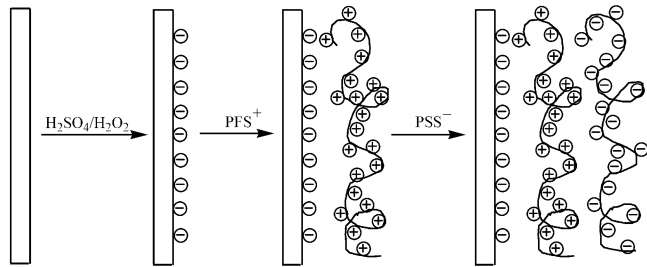


图 3 PFS⁺和 PSS⁻自组装成膜过程示意图
Figure 3 Schematic representation of formation of PFS⁺-PSS⁻ multilayer film

1.2.2 含硫聚二茂铁基聚合物在金表面的层状组装 含硫或硒的化合物与过渡金属表面有很强的亲和力,此亲和力可成为有机硫或硒化合物在金属表面自组装的推动力^[5]。有机硫化合物在金基底上经自组装形成的单分子层(SAM)是目前最具代表性和研究最多的 SAM 体系之一。

Peter 等^[29]将硫化乙烯与端基功能化的聚二茂铁二甲基硅烷(ES-PFS)在 Au 表面上自组装成具有毛刷结构的纳米多层膜,并用于电极的表面修饰。最近 Peter 等^[30]将含硫醇端基的聚二茂铁二甲基硅烷在金表面自组装形成具有氧化还原活性的单层膜,并用电化学原子力显微镜(ECAFM)、表面等离子共振谱(SPR)、椭圆偏光技术和 X 射线反射技术等研究其形态和体积的变化,发现随着二茂铁基发生氧化还原,单层膜的形态和体积发生可逆的变化;这与聚合物的电荷密度以及反离子和缔合溶剂分子的作用引起聚合物主链构象的可逆变化有关。

1.2.3 聚二茂铁微球的自组装 Manners 等^[31]在二甲苯和癸烷的混合溶剂中采用沉淀聚合法制备了聚二茂铁微球(见图 4A),所得微球可自组装成高度有序的单层膜。将该聚合物微球用甲醇碘氧化,颜色可从橙黄色变到深绿色。由于氧化微球表面带正电荷,可与更小的带负电荷的硅微球通过静电作用进行自组装。扫描电子显微镜(SEM)显示组装体系形成以聚二茂铁微球为核,带负电荷的硅粒将其包围的卫星型结构(见图 4B)。该组装体系经高温热解可以得到磁性陶瓷微球,在外磁场作用下,微球可定向排列成与外磁场平行的阵列(见图 4C)。这种微球具有可调氧化还原性、半导体性和磁性,在数字记录和磁共振成像等方面具有潜在的应用。

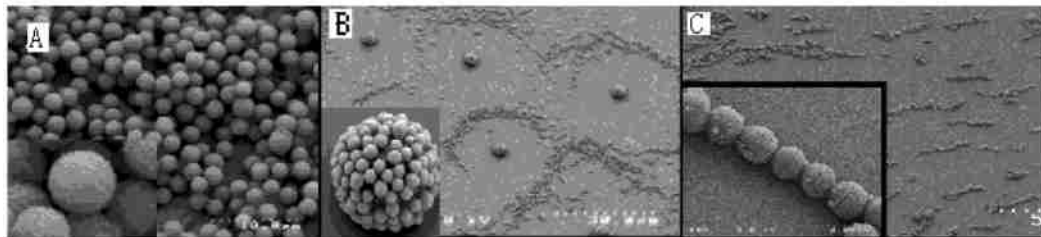


图 4 图 4 微球的扫描电子显微镜图

(A) 平均粒径 2.1 μ m 的聚二茂铁硅烷微球; (B) 氧化聚二茂铁硅烷微球与负电荷硅微球的自组装体系;

(C) 经 1173K 热解所得陶瓷微球在外磁场中定向排列

Figure 4 SEM micrographs of (A) polyferrocenylsilane microspheres with average particle diameters of 2.1 μ m;

B) Self-assembly of oxidized polyferrocenylsilane microspheres with negatively charged silica particles; (C) Ceramic particles obtained from pyrolysis of the polyferrocenylsilane microspheres at 1173K displaying ordering in an external magnetic field.

1.2.4 经自组装制备聚二茂铁硅烷单层膜 聚二茂铁硅烷由于主链上存在 Fe 和 Si, 对氧和 CF₄ 等离子体有很高的抗蚀刻性, 是一种有发展潜力的柔性抗蚀刻剂。Korczagin 等^[32]用聚二茂铁甲基苯基硅烷(PFMPS)作为抗蚀刻剂, 分别采用毛细管力微成型术和溶剂协助去湿成型术在硅片上制得线形、条纹形和环形的 PFMPS 微形图案。最近, Manners 等^[33]合成了带有光交联性甲基丙烯酸酯侧基的聚二茂铁硅烷, 将它的氯苯溶液在光引发剂的存在下在玻璃和硅片上用涂膜法制得单层薄膜, 掩膜后在 UV 光下曝光 30min, 受到照射的膜部分发生交联, 不溶于 THF、CH₂Cl₂、甲苯和氯苯等溶剂, 用 THF 溶解未受到 UV 照射的膜部分, 即可得到光刻图案。

2 二茂铁基树枝状聚合物超分子体系的构建和性能

树枝状分子具有结构可控、单分散、呈球形三维结构和大小在纳米尺寸范围等重要特征, 使它成为构筑超分子体系或其它高级结构的理想的纳米结构单元^[4]。二茂铁基树枝状分子将二茂铁独特的氧化特性与树枝状分子的特殊拓扑特征有机结合起来, 产生具有纳米级对称结构, 独特的物理、光学、电化学、光化学以及催化性能的材料^[34~36]。

2.1 基于氢键的组装

氢键是形成超分子体系的最普遍的分子间作用力之一, 通过氢键构筑树枝状超分子体系比传统化学合成的方法简单。Daniel 等^[37,38]将聚丙烯亚胺树枝状聚合物 G_n-DAB-dend-(NH₂)_x (n=1~5; x=4, 8, 16, 32, 64) 与含二茂铁基的树状酚通过氢键相互作用构筑了二茂铁基树枝状超分子 G_n-DAB-mFc (m=12, 24, 48, 96, 192) (见图 5)。¹H NMR 研究表明, 超分子体系中的氢键的形成是可逆的, 且形成的交换速度快于核磁共振时间尺度。循环伏安法(CV)研究表明, 所得二茂铁基树枝状超分子(除 G₅-DAB-192Fc)只有一个电化学可逆波, 这表明这些二茂铁基是等同的。将[H₂PO₄]⁻[n-Bu₄N]⁺或[ATP]³⁻[n-Bu₄N]⁺加入到树枝状超分子的溶液中, 用 CV 测试发现, 在稍低的阳极电位出现电化学不可逆的新波, 表明此二茂铁基树枝状超分子与 H₂PO₄⁻和 ATP³⁻相互作用较强; 在等当点时, 初始波突然消失, 表明二茂铁基树枝状超分子与 H₂PO₄⁻或 ATP³⁻通过氢键相互作用形成了超分子体系(见图 6)。因此该二茂铁基树枝状超分子可用

于 H_2PO_4^- 和 ATP^{2-} 的识别和检测。

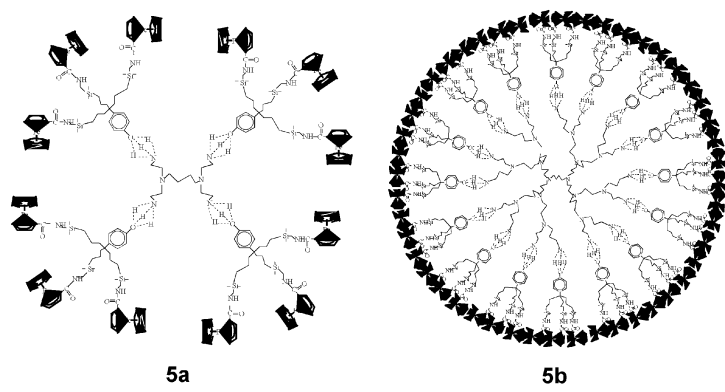


图 5 二茂铁基树枝状分子 5a 和 5b 的结构
Figure 5 Structure of ferrocenyl dendrimers 5a and 5b

Astruc 等^[39] 合成了含有 3、9 和 18 二茂铁基的酰胺二茂铁树枝状分子(见图 7)。CV 测试表明,所有二茂铁树枝状分子的 CV 图上均出现一个可逆的氧化峰,表明二茂铁基氧化还原中心是各自独立且等同的;用 H_2PO_4^- 滴定时,初始波逐渐消失,新波逐渐出现,用 HSO_4^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 滴定时,初始波逐渐向阴极位移,说明该树状分子能与无机阴离子通过氢键发生作用,可作为超分子氧化还原传感器来识别无机阴离子;树状效应随着树枝状分子中的二茂铁基(Fc)个数增加而增加,当含有 18 个 Fc 时,树状效应达最大值,即检测和识别阴离子的能力最强。

酰胺二茂铁基树枝状分子与卤素阴离子的相互作用较弱,不能用来识别卤素阴离子,为了改进二茂铁基树枝状分子对卤素阴离子的识别能力,Astruc 等^[40] 合成了聚阳离子金属树枝状分子(见图 8)。¹H NMR 研究发现该树枝状分子对 Br^- 、 Cl^- 有识别能力,这归因于氢键、静电引力和树状分子外围空穴的形状选择性的协同效应。

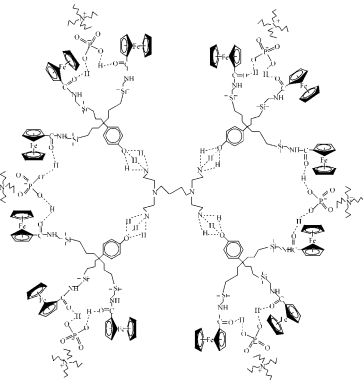


图 6 二茂铁基树枝状分子 5a 与 H_2PO_4^- 的超分子体系
Figure 6 Supramolecular system of ferrocenyl dendrimers 5a and H_2PO_4^-

酰胺二茂铁基树枝状分子电化学识别阴离子有两个主要缺点:(1)酰

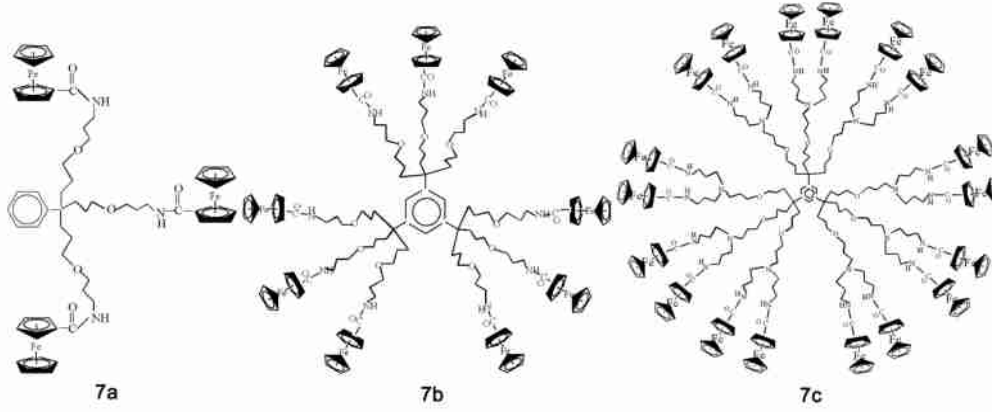


图 7 二茂铁基树枝状分子 7a、7b 和 7c 的结构
Figure 7 Structures of ferrocenyl dendrimers 7a, 7b and 7c

胺基的吸电子性使酰胺二茂铁离子不稳定而分解,导致循环伏安(CV)曲线电化学不可逆;(2)酰胺二茂铁离子的极性导致大量吸附,从而破坏 CV 曲线的形状。将具有供电子性的非极性甲基引入二茂铁的环戊二烯环上可克服这两个缺点。Astruc 等^[41,42] 将聚丙烯亚胺树枝状聚合物 $\text{G}_n\text{-DAB-dend-(NH}_2)_x$ ($n=1\sim 5$; $x=4, 8, 16, 32, 64$) 与 1-氯酰基五甲基二茂铁反应,制得五甲基酰胺二茂铁基树枝状分子(见图 9)。CV

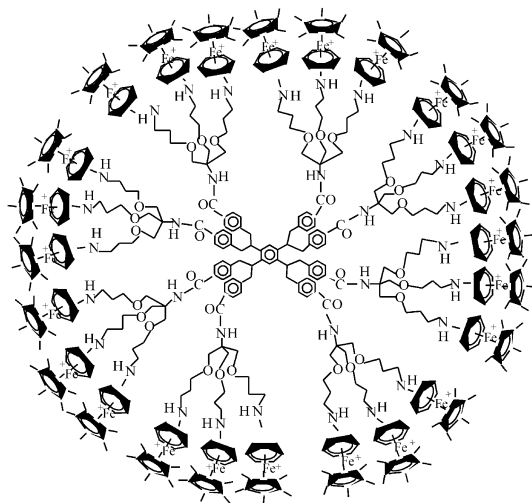


图 8 聚阳离子金属树枝状分子的结构

Figure 8 Structure of polycationic metallodendrimer

测试结果表明,该树枝状分子的 CV 曲线在 CH_2Cl_2 或 DMF 中是完全可逆的,电化学识别和检测 H_2PO_4^- 和 ATP^{2-} 的结果是令人满意的。

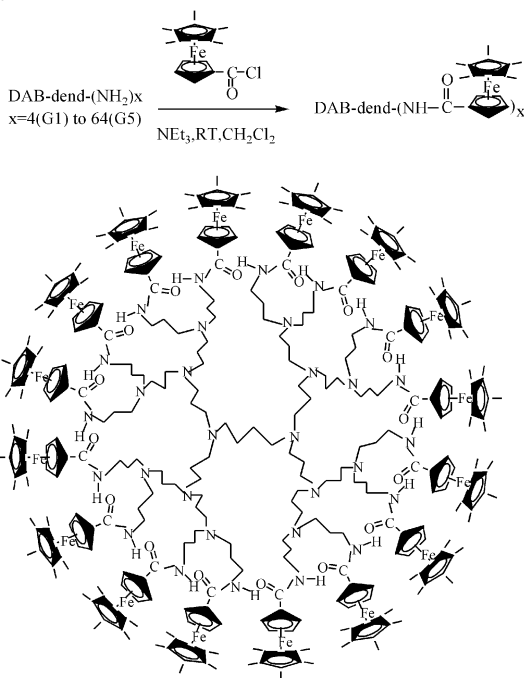


图 9 五甲基酰胺二茂铁树枝状分子的合成和结构

Figure 9 Synthesis and Structure of pentamethylamidoferrocenyl dendrimers

2.2 在金表面的组装

在超分子材料中,具有氧化还原活性的胶体可用于制备阴离子传感器。Astruc 等^[43,44]制备了烷基硫醇和酰胺二茂铁基烷基硫醇(AFAT)一金胶体树枝状超分子体系(见图 10)。循环伏安法(CV)研究结果表明:(1)所得超分子体系的 CV 图中只出现一个可逆的氧化还原峰,表明所有的二茂铁基氧化还原中心等同且独立的;(2)酰胺二茂铁离子与 H_2PO_4^- 通过氢键形成 1:1 配合物(见图 11),可用初始波强度的降低和的新波强度增加来识别和检测 H_2PO_4^- ; (3)酰胺二茂铁离子与 HSO_4^- 的相互作用(见图 12),可用初始波的电位位移来识别和检测 HSO_4^- ; (4)在 HSO_4^- 、 Cl^- 和 H_2PO_4^- 同时存在时,可通过初始波电位位移来选择性识别和检测 H_2PO_4^- 。

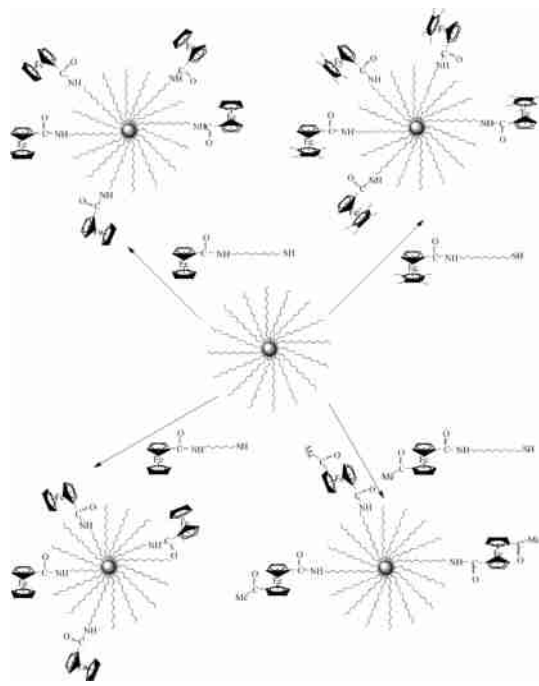


图 10 配体交换反应合成金胶体

Figure 10 Ligand substitution reactions for the syntheses of the gold colloids

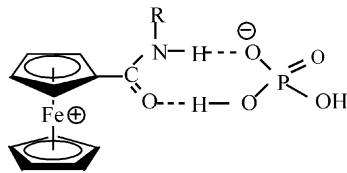


图 11 酰胺二茂铁离子与 H_2PO_4^- 间的氢键相互作用

Figure 11 Double hydrogen-bonding interaction between amidoferrocenium and H_2PO_4^-

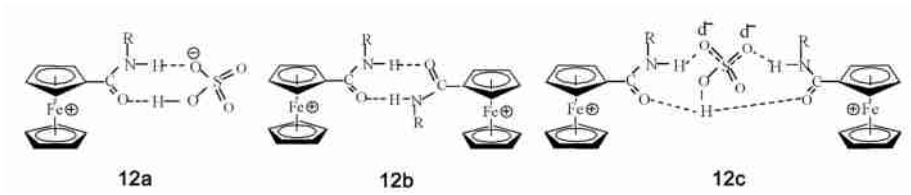


图 12 酰胺二茂铁离子与 HSO_4^- 可能的相互作用

Figure 12 Possible interactions between amidoferrocenium and HSO_4^-

2003 年 Astruc 等^[45]通过硫醇—配体置换反应(见图 13)和硫醇直接反应(见图 14)制备了含二茂铁基的树枝状金胶体(13a、13b、14a 和 14b)。CV 测试表明:这些胶体与 H_2PO_4^- 和 ATP^{2-} 作用具有正的树枝状效应,可选择性识别 H_2PO_4^- 和 ATP^{2-} ;与 HSO_4^- 作用引起 CV 波发生位移,从而可识别和检测 HSO_4^- 。

2.3 二茂铁基树枝状分子在其它固体表面的层状组装

Crooks 等^[46]采用二茂铁修饰的聚丙烯亚胺树枝状分子 [$\text{PPI}-\text{Fc}_x$ ($x = 8, 16, 32$)]和十六烷硫醇(C16SH)分子制备了具有电化学整流作用的 $\text{PPI}-\text{Fc}_x/\text{C16SH}$ 混合双组分单层膜(见图 15),在所得单层膜中电子只能单向传导。傅里叶变换红外外反射光谱(FIR-ERS)、椭圆光度技术和循环伏安法(CV)的研究结果表明,在混合双组分单层膜中,二茂铁基树枝状分子在固体表面的覆盖度大约为 50%。含有氧化还原活性探针(如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$)的电解质溶液的 CV 测试表明, $\text{PPI}-\text{Fc}_x/\text{C16SH}$ 修饰的电极具有极好的抗渗性,利用此性质可制备电化学整流器。

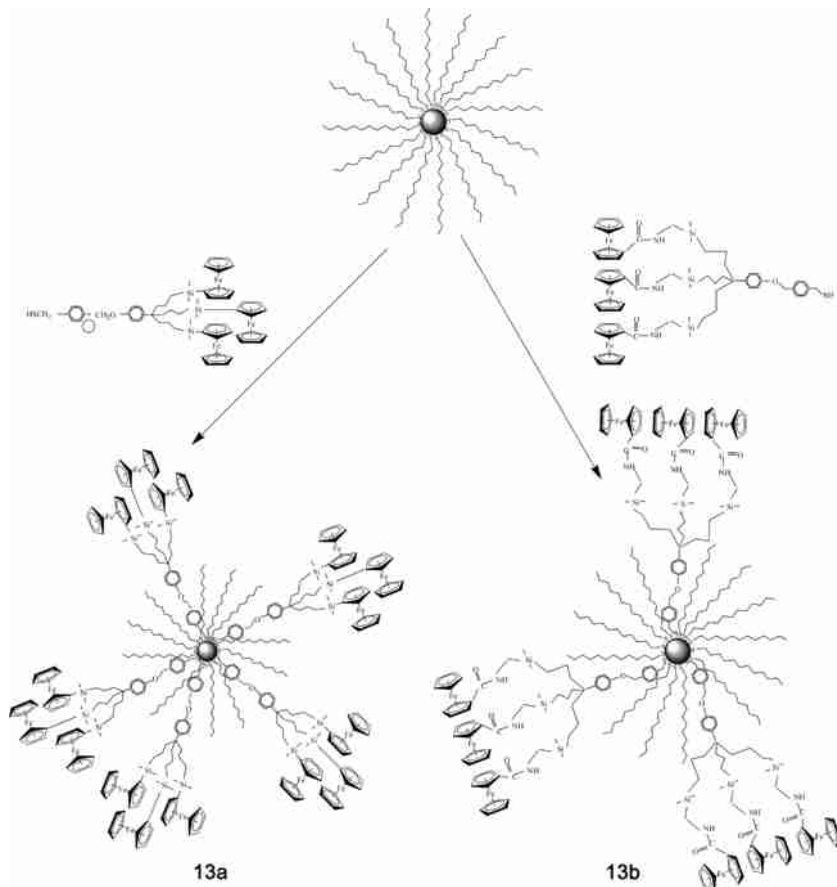


图 13 通过硫醇—配体置换反应制备二茂铁基树状金胶体 13a 和 13b

Figure 13 Synthesis of the dendronized gold colloids 13a and 13b using the thiol-liquid substitution procedure

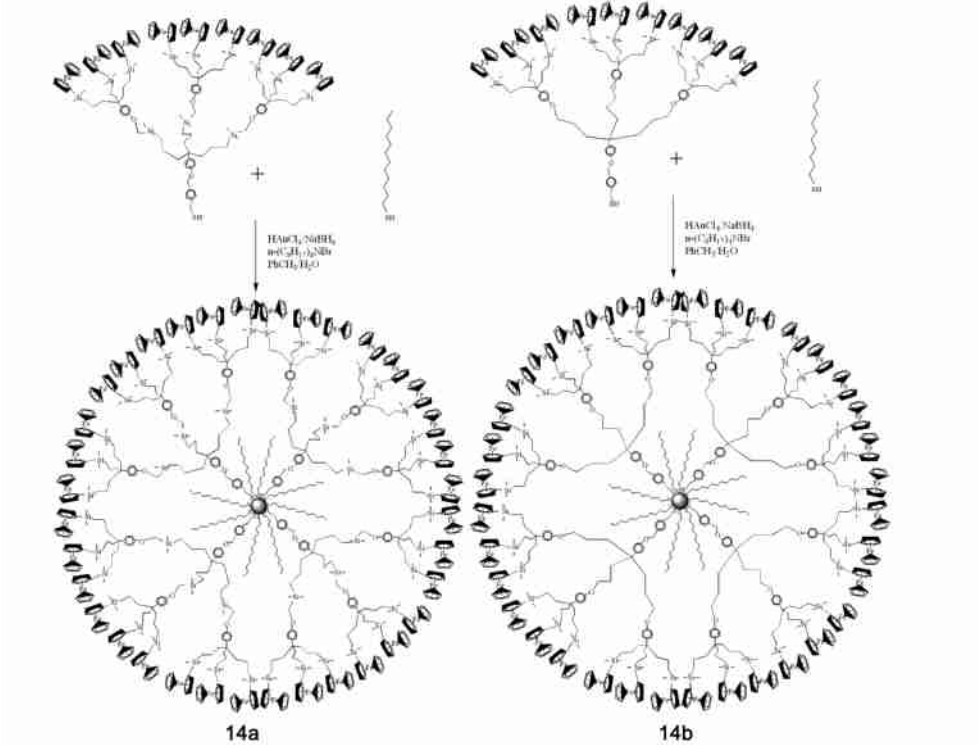


图 14 直接反应制备二茂铁基树状金胶体 14a 和 14b

Figure 14 Direct synthesis of dendronized gold colloid 14a and 14b

由于金表面硫醇自组装膜的优良性能,人们选取双官能团的含硫化合物先在金表面形成自组装单分子层 SAM,再利用其另一端的官能团将蛋白质和酶等固定从而获得多层有序膜,此类膜可望用于研究生物分子之间在膜中定向的电子转移、能量传递以及生物化学传感器的设计与制造。Yoon 等^[47]选用二茂铁基部分修饰的聚酰胺胺基树枝状分子(Fc-D)(见图 16(A))作为电子传递载体,通过 Fc-D 和经高碘酸盐氧化的葡萄糖氧化酶(GO_x)在金表面的交替层层沉积制得具有电化学和酶活性的 GO_x/Fc-D 多层膜(见图 16(B)),并用于制备酶电极。多层 GO_x/Fc-D 酶电极的电化学测试表明,酶电极的灵敏性与双分子层的层数有关,因此可以获得灵敏度可控的酶电极。

2.4 二茂铁基树枝状分子与环糊精的超分子体系

环糊精及其衍生物是一类重要的超分子主体化合物,一方面它具有不同尺寸的疏水性内腔和亲水的表面,另一方面它具有手性的微环境,可选择性键合各种有机、无机以及生物分子形成主-客体或超分子配合物。

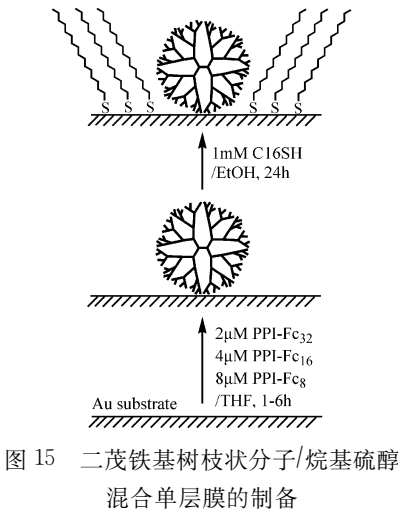


Figure 15 Preparation of ferrocenyl dendrimer/n-alkanethiol mixed monolayers

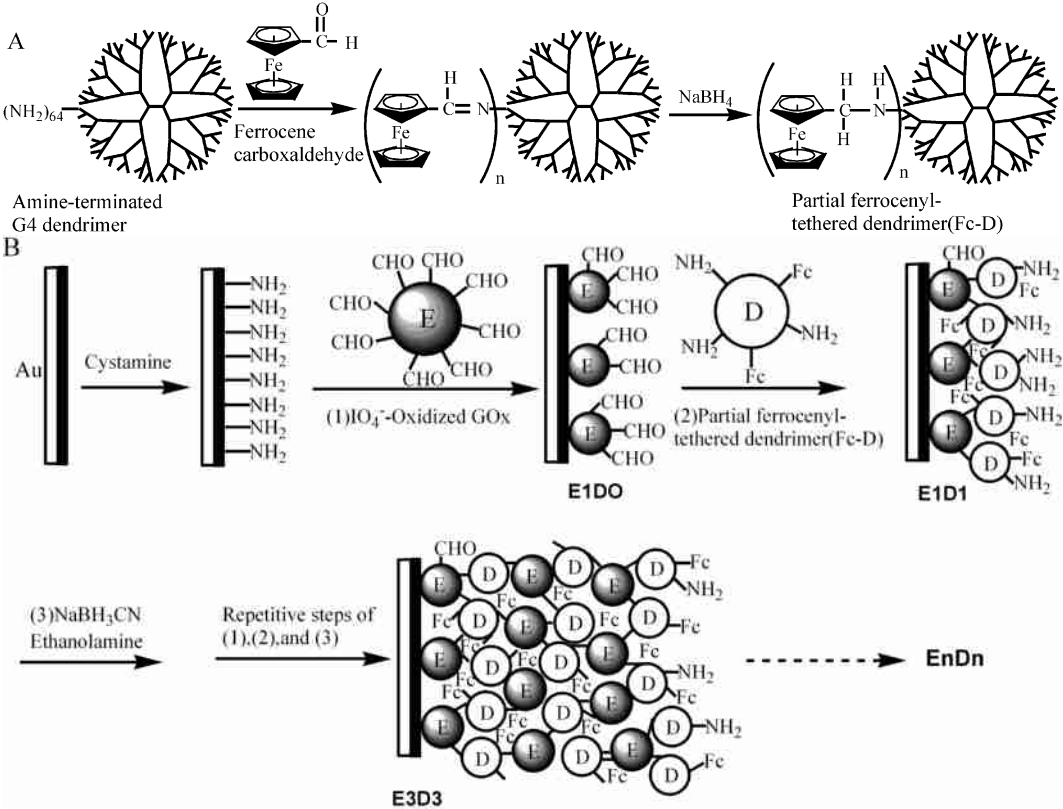


Figure 16 (A) Schematic representation of preparation of partial ferrocenyl-tethered G⁴ PAMAM dendrimer (Fc-D);

(B) Assembly of the multilayered GO_x/Fc-D on the Au electrode surface.

Castro 等^[48]合成了一系列二茂铁基树枝状分子,如外围有 4、8 和 16 个二茂铁基的树枝状分子(见图 17),其可与 β-环糊精(β-CD)形成包合配合物(见图 18)。研究表明,所得超分子体系的水溶性大大提高,这说明在树枝状分子的外围形成了 β-CD-二茂铁包合配合物;二茂铁基树枝状分子和 β-CD 的超分子体系的水溶性随着代数的增加明显减小,这是由于二茂铁基间的距离减小使配位时的空间位阻增加,从而使二茂铁基只能部分络合。循环伏安测试表明,17a 和 17b 的所有二茂铁基都能和 β-CD 络合;17c 的循环伏安图上有两个不同的波,较低正电位的波对应的是没有络合的二茂铁基,较高正电位的波对应的是

络合的二茂铁基。

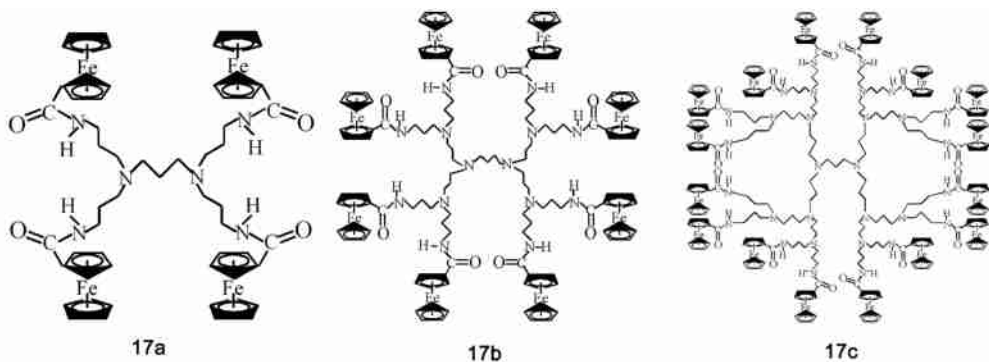


图 17 二茂铁基树枝状分子 17a、17b 和 17c 的结构

Figure 17 Structures of ferrocenyl dendrimers 17a, 17b and 17c

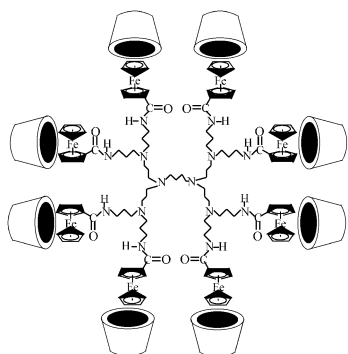


图 18 β -CD-二茂铁树枝状分子包含配合物

Figure 18 β -CD-ferrocenyl dendrimer inclusion complex

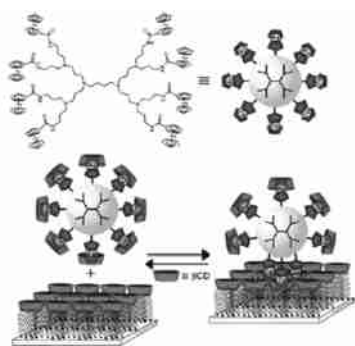


图 19 G2 二茂铁树枝状分子和 β -CD 的超分子相互作用

Figure 19 Supramolecular interaction between G2 Ferrocene Dendrimer and β -CD

分子在基底表面的准确排布对许多应用领域(例如分子电子学、生物芯片和单分子实验)是至关重要的。Nijhuis 等^[49]将七烷基硫醚修饰的 β -CD 在金表面形成的单分子层(SAMs)制成分子印刷板,印刷板上的 β -CD 可与二茂铁基聚丙烯亚胺树枝状分子形成稳定的超分子体系(见图 19)。采用循环伏安法(CV)和等离子共振光谱(SPR)可定量测定二茂铁基聚丙烯亚胺树枝状分子在 β -CD SAMs 上的结合数,利用这样的原理可检测所得印刷板完美与否。

3 结束语

二茂铁基聚合物具有独特的氧化还原、电、磁等性能,在许多领域有着广泛的应用。进一步将二茂铁基聚合物构建成超分子体系后在传感器、催化、分子电子学、陶瓷、医学、生物等领域展现出了新的应用前景,正成为功能材料领域的一个重要研究方向。二茂铁基聚合物的超分子体系未来可能在下面几个方面得到应用:(1)基于二茂铁基聚合物超分子体系的表面纳米图案在微电子器件方面有潜在的应用;(2)二茂铁基聚合物超分子体系可用于离子识别和检测,可望在生物和环境等领域得到应用。

参考文献:

[1] Lehn J M. Supramolecular Chemistry-Concept and Perspectives. Germany: VCH Publishers, 1995, 1~9.
 [2] 沈家骢. 超分子层状结构: 组装与功能. 北京: 科学出版社, 2004, 270.
 [3] 刘育, 尤长城, 张衡益. 超分子化学—合成受体的分子识别与组装. 天津: 南开大学出版社, 2001, 207~212.
 [4] Vogtle F. 超分子化学. 长春: 吉林大学出版社, 1995, 1~5.
 [5] 沈家骢, 张希. 科技导报, 1994, 10, 6~8.

- [6] Rulkens R, Lough A J, Manners I. *J Am Chem Soc*, 1994, 116 (2); 797~798.
- [7] Ni Y, Rulkens R, Manners I. *J Am Chem Soc*, 1996, 118 (17); 4102~4114.
- [8] Massey J, Power Billard K N, Manners I, et al. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(37); 9533~9540.
- [9] 陈涛, 王立, 王建军, 等. 化学进展, 2004, 16(5); 797~803.
- [10] Peckham T J, Massey J A, Honeyman C H, et al. *Macromolecules*, 1999, 32 (9); 2830~2837.
- [11] Ruez J, Manners I, Winnik M A. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(35); 10381~10395.
- [12] Massey J A, Power K N, Manners I, et al. *J Am Chem Soc*, 1998, 120; 9533~9540.
- [13] Massey J A, Temple K, Cao L, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122; 11577~11584.
- [14] Ruez J, Barjovamu R, Massey J A, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2000, 39; 3862~3865.
- [15] Frankowski D J, Ruez J, Manners I, et al. *Langmuir*, 2004, 20; 9304~9314.
- [16] Resendes R, Massey J A, Templek, et al. *Chem Eur J*, 2001, 7(11); 2414~2424.
- [17] Ginzburg M, Galloro J, Jakle F, et al. *Langmuir*, 2000, 16(24); 9609~9614.
- [18] Takeoka Y, Aoki T, Sakura Y, et al. *J Controlled Release*, 1995, 33(1); 79~81.
- [19] Abu-Lebdeh Y A, Budd P M, Nace V M. *J Mater Chem*. 1998, 8(8); 1839~1842.
- [20] Resendes R, Massey J A, Dorn H, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(1); 8~10.
- [21] Gohy J F, Lohmeijer G G, Alexeev A, et al. *Chem Eur J*, 2004, 10; 4315~4323.
- [22] Cao L, Manners I, Winnik M A. *Macromolecules*, 2001, 34(10); 3353~3360.
- [23] Ruez J, Manners I, Winnik M A. *Langmuir*, 2002, 18(19); 7229~7239.
- [24] Wang X S, Arsenault A, Ozin G A, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125; 12686~12687.
- [25] Resendes R, Massey J A, Temple K, et al. *Chem Eur J*, 2001, 7; 2414~2424.
- [26] Ginzburg M, Galloro J, Jackle F, et al. *Langmuir*, 2000, 16; 9609~9614.
- [27] 陈仲道, 朱军, 侯士峰, 等. 济宁医学院学报, 1997, 20(3); 13~14.
- [28] 王学杰. 聚二茂铁硅烷的合成、表征及电化学研究. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [29] Péter M, Hempenius M A, Lammertink R G H, et al. *Polym Prepr*, 2000, 41(2); 1452~1453.
- [30] Péter M, Hempenius M A, Kooij E S, et al. *Langmuir*, 2004, 20; 891~897.
- [31] Kulbaba K, Resendes R, Chen A, et al. *Adv Mater*, 2001, 13; 732~736.
- [32] Korczagin I, Golze S, Hempenius M A, et al. *Chem Mater*, 2003, 15(19); 3663~3668.
- [33] Cyr P W, Rider D A, Kulbaba K, et al. *Macromolecules*, 37(11); 3959~3961.
- [34] 谭惠民, 罗运军. 树枝形聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2002. 250~305.
- [35] 王立, 程建国, 潘杰, 等. 高分子通报, 2001, (3); 75~81.
- [36] 王建军, 王立, 王学杰. 化学进展, 2003, 15(5); 409~419.
- [37] Daniel, M C, Ruiz, J, Astruc, D. *J Am Chem Soc*, 2003, 125; 1150~1151.
- [38] Daniel M C, Ba F, Aranzas J R, Astruc D. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(26); 8649~8657.
- [39] Val rio J L, Fillaut J, Ruiz J, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119; 2588~2589.
- [40] Val rio C, Alonso E, Ruiz J, et al. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(12); 1747~1751.
- [41] Daniel M C, Ruiz J, Blais J C, et al. *Chem Eur J*, 2003, 9; 4371~4379.
- [42] Ruiz J, Daniel M C, Blais J C, et al. *Chem Commun*, 2003, 464~465.
- [43] Labande A, Ruiz J, Astruc D. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(8); 1782~1789.
- [44] Laband A, Astruc D. *Chem Commun*, 2000, 1007~1008.
- [45] Daniel M C, Ruiz J, Nlate S, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125; 2617~2628.
- [46] Oh S-K, Baker L A, Crooks R M. *Langmuir*, 2002, 18; 6981~6987.
- [47] Yoon H C, Hong M Y, Kim H S. *Anal Chem*, 2000, 72(18); 4420~4427.
- [48] Castro R, Cuadrado I, Alonso B, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119; 5760~5761.
- [49] Nijhuis C A, Huskens J, Reinhoudt D N. *J Am Chem Soc*, 2004, 126; 12266~12267.
- [50] Wang X S, Winnik M A, Manners I. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23, 210~213.
- [51] Wang X S, Winnik M A, Manners I. *Macromolecules*, 2005, 38, 1928~1935.
- [52] Kim, K T, Vandemeulen G W M, Winnik M A, et al. *Macromolecules*, 2005, 38, 4958~4961.

(下转第 43 页)

参考文献：

[1] Prime R B. Polym. Eng Sci, 1973, 13; 365~371.
[2] Horie K, Hiura H, Sawada M. J Polym Sci; Pare A-1, 1970, 8; 1357~1342.
[3] Tomalia D A, Baker H, Dewald J. Polymer, 1985, 17; 117~132.
[4] Tomalia D A, Naylor A M, William A G. Angew Chem Int Engl. 1990, 29; 138~175.
[5] Ratna D, Varley R, Simon G P. J Appl Polym Sci, 2004, 92; 1604~1610.
[6] Louis B, Pettersson B, M⁸nson J-AE. Polymer, 1999, 40; 2249~2261.
[7] Masaki O, Masamici M. J Appl Polym Sci, 2001, 80; 573~579.
[8] Claypton A M. Epoxy Resin Chemistry and Technology. Second Edition. New York; Marecl Dekker Inc, 1988; 298~307.
[9] Kissinger E. Anal Chem, 1957, 29; 1702~1706.
[10] Lu C L, Cui Zhanchen, Bai Yang et al. J Appl Polym Sci, 2002, 86; 589~595.
[11] Rosu D, Cascaval C N, Mustata F et al. Thermochimica Acta, 2002, 383; 119~127.
[12] Crane L W. J Polym Sci, 1972, 12; 120~131.
[13] Valentini L, Puglia D, Frullono E. Composites Sci & Tech, 2004, 64; 23~33.
[14] 华君峰, 薛志云, 胡春圃. 华东理工大学学报, 1997, 23; 708~714.

Curing Reaction Kinetic of Dendritic Polymer/Epoxy Resin System

WANG Yan¹², WANG Xian-sheng¹², CHEN Hai-sheng^{1*}

(1. Guangzhou Institution of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract:The reaction process of PAMAM/DGEBA curing system was carefully analyzed by DSC. The apparent activation energy(ΔE) was 59.78kJ/mol, which was calculated by Kissinger method. The reaction order $n=0.91$, which was calculated by Crane method. Reaction rate constants k and frequency factor A in various temperature were also calculated according to Crane method. The curing technique were determined by DSC analysis, the suitable curing temperature was 80~90℃ and the post-curing temperature was 140℃.

Key words:PAMAM; Epoxy resin; Curing kinetics

(上接第 11 页)

Recent Progress in Construction and Properties of Supramolecular Systems of Ferrocenyl Polymer

ZHOU Jian-hua, WANG Li^{*}, YANG Qiang, WANG Jian-jun, CHEN Tao, WANG Xue-jie
(State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract:Owing to unique properties of ferrocenyl polymer such as redox, electricity and magnetism, its supramolecular systems have extensive applied prospects in sensor, catalysis, molecular electronics, biological and medical fields. In this paper, the recent progress in the studies on construction and properties of supramolecular systems of ferrocenyl linear polymer and ferrocenyl dendrimer was reviewed, and future development of ferrocenyl polymer was prospected.

Key words:Ferrocene; Linear polymer; Dendrimer; Supramolecule