

PAMAM 树形高分子等含氮有机物的荧光研究进展

王东军*, 贾丹丹, 郑学芳, 刘璐, 田宏燕, 王少飞

(河北科技师范学院理化学院, 秦皇岛 066004)

摘要:近年来不具有典型荧光基团的 PAMAM 树形高分子等含氮有机物被发现可发射强烈荧光, 引起了广泛的关注。实验结果表明多种因素, 如分子结构、分子量、氧化、酸化、介质和陈化过程等, 均对荧光的强度和荧光峰位置产生影响。与传统有机荧光物质相比, 这类含氮有机物荧光物不仅具有生物相容性好和水溶性高的特性, 还具有易于功能化改性和制备相对简单的优点, 所以在绿色发光材料和生物医药领域有着广阔的应用前景。本文综合评述了这类荧光现象的发现背景、研究状况和荧光性能及其应用实例; 初步分析了荧光机理, 并指出这类荧光研究中尚未解决的问题和发展方向。

关键词: 荧光; PAMAM 树形高分子; 无荧光团; 生物相容性; 荧光标示剂

1 研究背景

荧光是分子从一种电子态向另一种能量较低电子态弛豫时产生的发射光, 荧光的产生依赖于分子的组成和结构及其所处的环境, 其中两个必要条件是: 第一, 分子必须具有与照射光相同的频率, 并且分子能够吸收光子能量, 使其电子激发到高能态; 第二, 分子必须具有高的荧光效率, 使吸收的能量再转化成荧光形式的光子能量, 而不以无辐射的方式消耗掉。典型的有机荧光物质都具有分子刚性结构和电子共轭结构, 芳环或具有共轭不饱和基团的存在有利于增强吸光能力和提高荧光效率, 从而产生强烈的荧光。传统的有机荧光物质一般水溶性较差, 生物相容性低及毒副作用高, 一定程度上限制了传统有机荧光物质的应用。

具有良好生物相容性的发光材料在荧光标记、生物检测和基因治疗等生化领域有广泛应用前景, 其制备和性能研究受到越来越多的重视, 新型荧光物质被陆续发现^[1,2]。近年, PAMAM 树形高分子等含氮有机物的新荧光现象被报道, 由于此类有机物不含典型的荧光基团, 而且具有较高的荧光强度和良好的生物相容性, 引起了广泛的兴趣和关注^[1,3~6]。含氮有机物的荧光新现象是在聚酰胺-胺(PAMAM)树形高分子体系中最先发现的, 由于 PAMAM 树形高分子内只有三种简单官能团(酰胺、叔胺和伯胺), 不存在传统意义上的荧光基团, 研究初期引起较大争议。目前国内外多个研究组的研究结果表明, 在适当条件下几种不同类型的含氮有机物均可以发射强烈荧光, 而且此类荧光具有独特发光性质。随着研究的深入进行, 物质中含有杂质干扰的可能性被逐步排除, 此类含氮有机物的本质荧光(Intrinsic luminescence)现象已经被大多数研究者所肯定。本文以 PAMAM 树形高分子及其相似物为主要分析对象, 总结了该荧光研究领域的最新进展, 分析了目前存在的问题和今后发展的方向。

2 初期开创性研究

自从 1985 年 PAMAM 树形高分子的合成方法被首次提出后, 针对其特殊的制备、结构、性质和应用, 开展了大量的相关研究工作。但在发光条件不合适时, PAMAM 树形高分子只发出极弱的荧光, 因此早期研究中都将其作为背景处理。2001 年, Larson 和 Tucker 首次对羧基为端基的 PAMAM 树型大分子进行了专门的荧光和荧光寿命研究, 但由于样品荧光强度低, 此报道并未引起注意^[7]。2004 年, Lee

基金项目: 河北省自然科学基金(No. B2008000465)和河北省留学人员科技优秀项目(No. HB20070036);

作者简介: 王东军(1967—), 男, 教授, 研究方向为树枝状大分子的合成及其荧光应用;

* **通讯联系人:** E-mail: wdj9999@126.com.

等在研究 PAMAM 树形高分子的电致发光时,发现了用过硫酸铵处理后 PAMAM 树形高分子有较强的荧光;通过对比实验,得到 PAMAM 树形高分子的外层端基决定了发光性能的结论^[8]。作者几乎同时报道了 PAMAM 树形高分子在酸性条件下可发出强烈荧光的奇特现象,发现代数不同的树形高分子荧光性能差异较大,并指出树形高分子的结构和胺基是荧光产生的决定因素;通过测定两个特征荧光寿命值和样品来源的比较,初步排除了杂质干扰的可能性^[9]。上述两篇报道中,氧化或酸化处理后的 PAMAM 树形高分子溶液在紫外灯下可发出明亮的蓝绿光,由于 PAMAM 树形高分子内不含典型荧光基团,同时又具有良好的生物相容性,其研究有着较高的理论意义和应用价值,立即引发了众多的后续研究报道。

一个值得注意的问题是 PAMAM 树形高分子的强烈荧光现象为什么被长期忽略,其原因分析如下:(1)商品试剂的保存条件是氮气保护,在隔绝氧气时 PAMAM 树型大分子的荧光很弱;(2)PAMAM 树型大分子的溶液 pH 值一般在 9 左右,而弱碱性条件下荧光也较弱;(3)尤其重要的一点是,此类物质无典型有机荧光基团,研究者常常忽略此类荧光的存在甚至提出错误的实验结论。

3 荧光性能的影响因素

3.1 氧化的影响

许多研究发现一定程度的氧化显著地影响荧光的强度。过硫酸铵(APS)处理过的 PAMAM 树形高分子可发出很强荧光^[8,10]。作者发现空气氧的存在也能促进荧光中心的形成,并增加荧光强度;两个相同的四代(G4)-PAMAM 样品,分别放置在空气中和氮气保护下,空气中的样品荧光很强,而氮气保护的样品荧光很弱^[11]。Poly(ethyleneimine)(PEI)树形高分子通入空气后样品荧光增强,元素分析数据表明通入空气后样品中碳、氢和氮元素的量减少一半,据此推测一定数量的氧存在于样品中^[12]。然而,NMR 氢谱和碳谱实验证明,氧化处理前后样品的化学结构相同,因此氧和氮的孤电子对可能形成了特殊的结构^[10]。在其它多个研究体系中,空气氧对荧光增强都得到证实。值得指出,对于 G5-poly(propyl ether imine) dendrimers (PETIM),空气通入对荧光无影响,可能是此类树形高分子本身含有氧元素,无需另外加入氧^[13]。目前可以断定含氮有机物通过 APS 和氧处理后荧光强度显著增加,其原因一定是形成了新的荧光中心,但荧光中心的形成不是通过化学反应途径,没有生产新的化学物质。

3.2 pH 值的影响

作者对 G4-和 G2-PAMAM 树形高分子在不同 pH 值下的荧光强度进行了研究,发现当碱性条件时荧光强度很弱,溶液酸化(小于 pH=6)后荧光强度逐渐加强(如图 1 所示)。同时,荧光中心的生成速率也与溶液 pH 值有关,pH=2 时荧光强度快速增加,说明荧光中心的数量短时间内大量产生,而在 pH=4.5 时荧光强度的增加明显减慢(如图 2 所示)^[11],可以推断在碱性条件下荧光中心生成更加缓慢,甚至难以生成。PEI 和 Hyperbranched Poly(amino ester)s 等体系均发现了类似实验结果^[12,14,15]。上述现象说明含氮官能团的质子化作用对荧光强度有相当重要的影响,H⁺可能参与荧光中心的生成或有助于提高荧光效率。

3.3 含氮官能团的重要作用

适当条件下,poly(propylene imine)(PPI)和 PEI 树形高分子可得到与 PAMAM 树形高分子相近的荧光光谱,说明叔胺和伯胺官能团叔胺均可以生成荧光中心^[12,16,17]。作者对于乙二胺和二乙胺等小分子的荧光研究,将具有荧光现象的氮官能团种类扩展至伯胺和仲胺^[18]。总结当前实验结果,这类荧光物质的共同点是含有胺类官能团,氮元素的孤电子与这类荧光现象应该有密切的联系。然而,目前没有关于伯胺、仲胺和叔胺官能团荧光性能的对比报道。用 CH₃I 将叔胺转化成四级铵盐,发现荧光强度减弱很多,在一定程度上支持了氮元素上孤电子的重要作用^[19];这里可以排除碘离子对荧光猝灭的可能,因为另外两篇文献证实 KI 对这类荧光的猝灭作用不明显^[12,15]。

3.4 分子大小的影响

当树形高分子的大小变化时,荧光强度、荧光寿命和荧光峰位置等均发生相应改变。Tucker 发现从高代树形高分子到低代树形高分子,荧光寿命值逐渐变短^[7]。在 Chu 等的报道中,G4~PAMAM 树形高

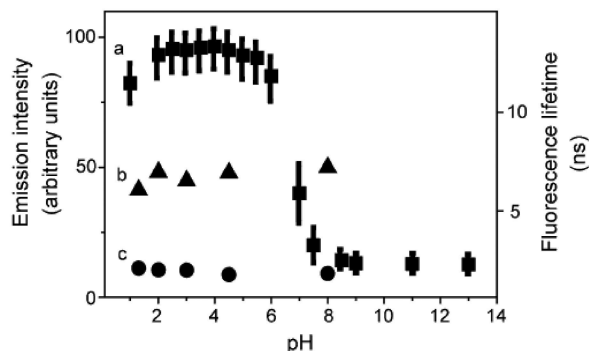


图1 G⁴-PAMAM 树形高分子在不同 pH 值下的荧光强度和荧光寿命^[11]

Figure 1 The pH-dependent fluorescence intensity and lifetime of G⁴ NH₂-terminated PAMAM dendrimers:

(a) emission intensity, (b) first-component lifetime, (c) second-component lifetime.

Data were obtained after an aging time of 7 days at room temperature^[11]

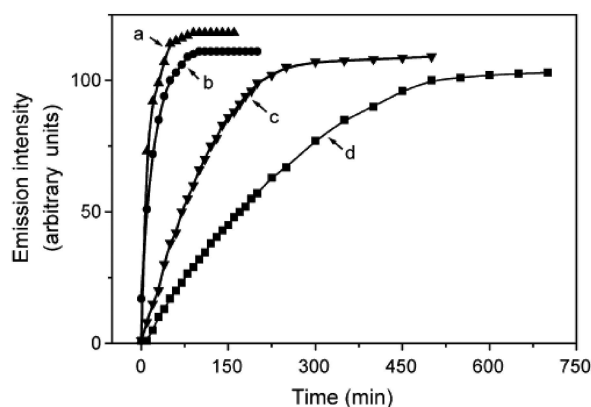


图2 调整 pH 值后荧光强度随时间的变化^[11]

Figure 2 The fluorescent intensity of G⁴ NH₂-terminated PAMAM dendrimers as a function of aging time

after adjusting pH: pH (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 4.5. All solutions were aged at room temperature^[11]

分子的荧光产率为 52%, 而三乙胺相应值只有 0.25%, 表明分子大小显著影响荧光强度^[20]。PEI 树形高分子从一代到三代, 荧光峰位置逐渐红移, 强度逐渐增大^[12]。Lin 等合成系列具有热敏性质的支链 poly(ether amide), 其荧光强度随分子量的增大而增加^[21]。Yang 等报道了一种可降解的 PAMAM 大分子的荧光对比实验, 结果表明大分子降解后, 小分子量降解物的荧光强度下降很多^[19]。分子的大小对荧光的影响可能是基于以下几点原因: (1) 高代树形高分子内部更容易包裹氧气等氧化剂, 促进荧光中心的生成; (2) 高代树形高分子的刚性结构使荧光效率提高。

3.5 分子结构的影响

含胺基的枝型分子亦有许多文献报道, 得到与树形高分子体系十分相近的实验结果。Wu 等首次探讨了非树形高分子体系的荧光现象, 结果表明在不同 pH 值下枝状聚氨酯有强荧光发射, 决定发光的主要因素是三级胺~羰基为核、致密的枝状结构和适当的端基, 同时发现氧化明显增加了荧光强度; 然而, 含有相同官能团的线型高分子聚氨酯没有观测到荧光发射, 因此推测紧密的枝型结构是发射强烈荧光的必须要素^[15]。其它一些含有胺基官能团的枝状大分子得到了类似的结论, 即官能团的拥挤结构或聚集程度是影响荧光强度的重要原因^[22, 23]。Chen 和 Stiriba 等在研究枝状和直链 PEI 的荧光现象时, 报道了两个值得进一步探究的现象^[14]: 第一, 直链聚合物比枝状聚合物有更强的荧光, 进而提出荧光产生或强弱与分子的结构无关; 第二, 聚合物分子量对荧光影响很小, 这两个结果与其它文献结果相矛盾。

3.6 介质影响

Huang 等研究了 lithiumbis (trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTf_2N) 离子液体中 PAMAM 树形高分子的荧光, 发现离子液体中的荧光强度比甲醇溶液明显增高, 荧光峰的位置与报道相近^[24]; 初步的研究表明在离子液体中这类新型荧光可能有不同发光特点, 值得进一步研究。在不同介质中, 如甘油、乙二醇、甲醇、乙二胺和水, Jasmine 研究了 PAMAM 树形高分子的荧光性质, 结果表明介质的改变使荧光峰位置和强度产生明显变化, DLS 数据证明不同介质中树型高分子的聚集状态不同, 因此可以推测荧光强度的强弱是官能团拥挤程度不同造成的; 另一方面, 不同介质中荧光激发态寿命值基本一致, 表明在不同介质中荧光中心是相同的^[25]。Antharjanam 以一系列改性 PAMAM 和 PPI 制备离子液晶, 测定了其荧光强度、激发态寿命、荧光量子效率和薄膜荧光, 结果发现荧光强度随溶剂和端基改变而变化^[26]。

基于以上报道和其它众多文献^[27~31], 此类无典型荧光基团的有机物荧光可归纳出几个共同特征: (1) 均含有胺类官能团; (2) pH 值 (或质子化程度) 是荧光产生及影响其强度的重要因素; (3) 介质对荧光强度和荧光峰位置有显著影响; (4) 一定形式的氧化可增强荧光发射; (5) 分子结构或官能团的聚集状态影响荧光寿命和荧光强度。

4 机理分析

在排除杂质影响的前提下, 这类荧光现象有且只有以下两种可能的产生途径: 第一种途径, 含胺类的有机物通过化学反应生成了某种经典类型的有机荧光团, 因此观察到荧光现象。但是, 无论酰胺、叔胺还是伯胺能够在室温下生成荧光团尚未见相关报道; 第二种途径, 含胺类的有机物分子内的胺类官能团无需形成经典类型的荧光团, 而是通过新的机制来实现荧光发射。基于目前众多的实验结果, 后一种机制的可能性更大。目前一致的初步推断是, 氮上的孤电子对可能是产生荧光中心的关键。元素分析和核磁共振数据表明, 通入氧气后, 体系中氧元素与氮元素发生了某种特殊结合, 并促进了荧光发射, 但这种氧~氮结合不以化学键的形式存在^[12,20]。

现阶段此类含氮有机物的荧光机理还不能清晰地阐明, 主要原因是相关研究开展的时间短, 实验数据积累的不充足, 实验结论零散甚至相互矛盾, 研究者不能系统地梳理出本质问题, 无法获得重大突破。作者发现通过质子化和氧化处理, 几类含氮小分子也产生荧光 (如图 3 所示); 但相对于树型 (或枝状) 高分子, 其荧光强度较弱, 荧光峰位置蓝移。含氮小分子结构简单, 提供了研究荧光机理的相对简洁和直接的途径, 而且更有利于进行理论计算和分子模拟, 因此针对含氮小分子的荧光机理研究是值得关注的的一个方面^[18]。然而, 小分子的荧光产率只有 0.25%, 如此低的荧光产率给以小分子为分析对象的相关机理研究造成一定困难。

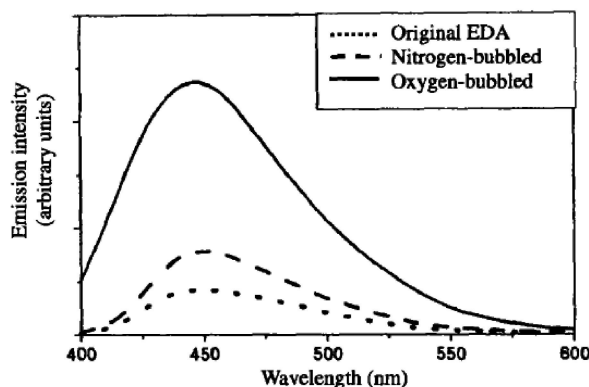


图 3 不同条件下乙二胺的荧光光谱^[18]

Figure 3 Comparison of 1,2-Ethylenediamine samples prepared with different methods.^[18]

今后对机理的研究可考虑以下几方面的工作: (1) 在不同 pH 值和介质等条件下, 荧光性质的进一步

研究;(2)发现更多相似荧光体系,从而分析出共性的内容;(3)着重考察含氮官能团、氢离子、含氧成分和氢键在荧光发射过程中的作用;(4)大分子的形式(如树型、枝型和直链型)和荧光产生之间的关系,从中亦可发现官能团密集程度对荧光强度的影响;(5)分子量的大小是否影响荧光发射及其强度;(6)含氮小分子的荧光研究对于阐明机理应该更直接和简明。

5 纳米复合物的荧光

以 PAMAM 树型大分子为模板或保护剂制备纳米颗粒已经有大量的文献报道,但涉及到发光领域的研究为数不多^[32~35]。作者分析了 PbS-PAMAM 树型大分子的纳米复合物在几十天内的陈化过程,研究复合物形貌和荧光强度之间的关系,结果表明荧光强度在陈化初期快速增强,随后又逐渐减弱;同时推测纳米复合物的形貌变化在一定程度上决定荧光强度的改变^[36]。上述部分结果在 Au-PAMAM 树型大分子的纳米复合物体系中得到证实^[37]。

多个研究组开展了 PAMAM 树形高分子-Au 纳米复合体系的荧光研究,但对荧光峰的归属认定出现了分歧。Zheng 利用 PAMAM 树型大分子为模板制备了 Au 纳米颗粒,观测到样品的强荧光现象,荧光效率超过 40%,并认为荧光来自于 Au 纳米颗粒^[38];随后,利用相同体系制备了尺寸可控的 Au 纳米颗粒,认定 Au 纳米颗粒的荧光激发/发射波长可以覆盖紫外到近红外区域^[39]。从目前 PAMAM 树型或枝型大分子的众多实验结果来看,将 PAMAM 树形高分子-Au 纳米复合体系的荧光发射简单归结为 Au 纳米颗粒的结论值得商榷,因为文献 38 报道的激发/发射峰的位置在 387/450nm 处,其位置和形状与 PAMAM 树形高分子的激发/发射峰极为相近。Crooks 研究组试图采用改性憎水 PAMAM 树型大分子和萃取的方法,来解决 PAMAM 树形高分子-Au 纳米复合体系的荧光归属问题。遗憾的是,在这个实验中 Au 纳米颗粒和憎水 PAMAM 树型大分子均未检测出荧光,无法给出归属结论,没有产生荧光的原因可能是样品制备方法差异的结果^[40]。

Shi 等发现柠檬酸为保护剂的商品化 Au 纳米颗粒无荧光,PAMAM 树形高分子-Au 纳米颗粒复合物分别在 397 和 458nm 处分别有激发和荧光峰(Au 颗粒尺寸分别为 5 和 100nm),而 PAMAM 树形高分子在 350 和 400nm 分别有激发和荧光峰^[41]。Tran 等同样针对 PAMAM 树形高分子-Au 纳米颗粒复合体系进行了荧光实验,测定出两组激发和荧光峰^[37],位置分别在 380/455nm 和 313/371nm,前一组认定来源于 PAMAM 树形高分子,后一组归属为 Au 纳米颗粒发光,并认为两者共同作用使纳米复合物产生荧光。显然上述两篇文献对荧光峰的归属认定相反,需用今后更多的实验来验证。Triulzi 以 G2-PAMAM 树型大分子为保护剂,制备了可用于免疫分析的 Au 纳米颗粒^[42],该文研究者认为在 pH 值为 6.4 的实验条件下,PAMAM 树型大分子不会有荧光发射,因此推断荧光产生自 Au 纳米颗粒;然而近期的实验证明在 pH6.4 条件下,PAMAM 树型大分子完全可以发射强烈的荧光,该实验结果值得商榷。总之,PAMAM 树形高分子和 Au 纳米颗粒的荧光发射都是新发现的荧光现象,现阶段它们的荧光性质和发光机理都未阐述清楚,上述实验结论的分歧需要更深入研究来解决。

6 应用研究

作者尝试了此类物质在荧光标记领域的应用^[43],实验中将棉纤维浸泡在树形高分子溶液内,样品干燥后,在荧光显微镜下可清晰观察溶液处理过的纤维分布,而未经树形高分子溶液浸泡的纤维无荧光影像(如图 4 所示),结果表明这类荧光物质可以应用在生物荧光标示领域。Tumor 报道了针对 PAMAM-药物复合物的缓释研究,重要的是 PAMAM 与药物复合物可以直接呈现 Hela 细胞的荧光影像,不需另外添加传统的荧光试剂,大大简化了一般荧光影像实验中制备和纯化步骤,还可以增加药物容量,减小传统的荧光试剂对细胞的损伤^[44]。以 G2-PAMAM 树型大分子为保护剂,同样可制备用于免疫分析的荧光纳米复合物,检测限明显低于其它检测方法^[42]。另外,还有一些关于这类荧光在生物技术方面应用的报道^[45~47]。可以肯定,随着对此类荧光物质的发光机理和荧光性能的深入认识,生物相容性高的 PAMAM 树型或枝型分子将在生物医药领域中有优异的应用表现,同时在荧光传感器领域也有良好的

应用前景^[48,49]。

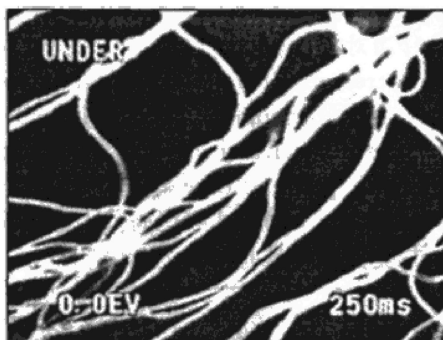


图 4 纸纤维吸附 G2-PAMAM 树型高分子后的显微荧光图^[43]

Figure 4 The fluorescence microscopy image of cotton fibers after adsorption of G2
NH₂-terminated PAMAM dendrimer^[43]

7 结论与展望

PAMAM 树形高分子等含氮有机物大多具有生物相容性好、水溶性高和易于功能改性的优点,可望在制备环境友好的发光材料、医学治疗和生物荧光标记等方面得到广泛应用。为了使其得到实际应用,重要的基础研究工作系统地研究荧光性能和透彻地阐明荧光机理,同时筛选出荧光效率高和荧光波长可调的含氮有机物发光材料。

当前,该领域研究尚处于初始阶段,研究工作没有形成合理的链条,实验结果相对孤立和零乱,结论分析甚至相互矛盾;究其原因主要是此类荧光发射受诸多因素的影响,特别是陈化时间和空气氧化等易忽略的因素干扰。今后需要开展大量的相关实验工作,在此基础上有可能推断出此类荧光内在的本质规律。几个值得开展的研究工作是:(1)以含氮小分子的荧光发射为研究对象,对荧光中心的组成和结构进行分析;(2)利用 PAMAM 和 PPI 等树型大分子的特殊结构,制备出荧光发光性能优异的纳米复合材料。

参考文献:

- [1] Sapsford K E, Berti L, Medintz I L. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(28): 4562~4588.
- [2] 周慧, 薛蔓, 张磊, 崔元臣. *高分子通报*, 2010, (5): 80~83.
- [3] 牛书花, 王永, 张志娟, 付德刚, 孙岳明. *高分子通报*, 2008, (2): 59~65.
- [4] Caminade A M, Hameau A, Majoral J P. *Chem Eur J*, 2009, 15(37): 9270~9285.
- [5] Newkome G R, Shreiner C D. *Polymer*, 2008, 49(1): 1~173.
- [6] Boas U, Christensen J B, Heegaard P M H. *J Mater Chem*, 2006, 16(38): 3786~3798.
- [7] Larson C L, Tucker S A. *Appl Spectrosc*, 2001, 55: 679~683.
- [8] Lee W I, Bae Y, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8358~8359.
- [9] Wang D J, Imae T. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13204~13205.
- [10] Chu C C, Imae T. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30(2): 89~93.
- [11] Wang D J, Imae T, Miki M. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 306(2): 222~227.
- [12] Yemul O, Imae T. *Colloid Polym Sci*, 2008, 286(6~7): 747~752.
- [13] Jayamurugan G, Umesh C P, Jayaraman N. *Org Lett*, 2008, 10(1): 9~12.
- [14] Pastor~Perez L, Chen Y, Shen Z, Lahoz A, Stiribaet S E. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 8(13): 1404~1409.
- [15] Wu D C, Liu Y, He C B, Goh S H. *Macromolecules*, 2005, 38(24): 9906~9909.
- [16] Cao L, Yang W L, Wang C C, Fu S K. *J. Macromol Sci, Part A: Pure Appl Chem*, 2007, 44(4~6): 417~424.
- [17] Tamano K, Imae T. *J Nanosci Nanotec*, 2008, 8(9): 4329~4334.
- [18] Wang D J J, Jia D D, Zhao Y G, Shen X H, Yang Y D. *Chin Chem Lett*, 2006, 17(4): 502~504.
- [19] Yang W, Pan C Y. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30(24): 2096~2101.
- [20] Chu C C, Imae T. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30(2): 89~93.

- [21] Lin Y, Gao J W, Liu H W, Li Y S. *Macromolecules*, 2009, 42(9); 3237~3246.
- [22] Fan Y F, Fan Y G, Wang Y N. *J Appl Polym Sci*, 2007, 106(3); 1640~1647.
- [23] Wang P L, Wang X, Meng K, Hong S, Liu X, Cheng H, Han C C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46(10); 3424~3428.
- [24] Huang J F, Luo H M, Liang C D, Sun W, Baker G A, Dai S. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(37); 12784~12785.
- [25] Jasmine M J, Kavitha M, Prasad E. *J Lumin*, 2009, 129(5); 506~513.
- [26] Antharjanam P K S, Jaseer M, Ragi K N, Prasad E. *J Photochem Photobio A: Chem*, 2009, 203(1); 50~55.
- [27] Onoshima D, Imae T. *Soft Matter*, 2006, 2(2); 141~148.
- [28] Mitamura K, Imae T, Tian S, Knoll W. *Langmuir*, 2008, 24(6); 2266~2270.
- [29] Shi D X, Sha Y W, Wang F, Tian Q. *Macromolecules*, 2008, 41(20); 7478~7484.
- [30] Vautravers N R, Andre P, Cole-Hamilton D J. *J Mater Chem*, 2009, 19(26); 4545~4550.
- [31] Zhao Y L, Chang Y L, Liu S, Wu Z, Jiang W, Wang S W, Fang X X, Li Y P, Wang J Y. *J Lumin*, 2010, 130(4); 576~581.
- [32] Hirano C, Imae T, Tamura M, Takaguchiet Y. *Chem Lett*, 2005, 34(6); 862~863.
- [33] Liu H B, Guo J, Jin L, Yang W L, Wang C C. *J Phys Chem B*, 2008, 112(11); 3315~3321.
- [34] Eichelbaum M, Rademann K, Hoell A, Tatchev D M, Weigel W, Stöber R, Pacchioni G. *Nanotechnology*, 2008, 19(13); 135701.
- [35] Giorgetti E, Giusti A, Giammanco F, Marsili P, Laza S. *Molecules*, 2009, 14(9); 3731~3753.
- [36] Wang D J J, Imae T. *Chem Lett*, 2005, 34(5); 640~641.
- [37] Tran M L, Zvyagin A V, Plakhotnik T. *Chem Comm*, 2006, 22; 2400~2401.
- [38] Petty J T, Dickson R M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125; 7780~7781.
- [39] Zheng J, Zhang C W, Dickson R M. *Phys Rev Lett*, 2004, 93; 077402(1~4).
- [40] Knecht M R, Garcia-Martinez J C, Crooks R M. *Langmuir*, 2005, 21(25); 11981~11986.
- [41] Shi X Y, Ganser T R, Sun K, Balogh L P, Jr Baker J R. *Nanotechnology*, 2006, 17(4); 1072~1078.
- [42] Triulzi R C, Micic M, Giordani S, Serry M, Chioue W A, Leblanc R M. *Chem Commun*, 2006, 48; 5068~5070.
- [43] 王东军, 贾丹丹, 沈喜海, 甄珍, 刘新厚. *功能材料*, 2006, 37(12); 1864~1866.
- [44] Biswal B K, Kavitha M, Verma R S, Prasad E. *Cytotechnology*, 2009, 61(1~2); 17~24.
- [45] Braun C S, Fisher M T, Tomalia D A, Koe G S, Koe J G, Middaugh C R. *Biophys J*, 2005, 88(6); 4146~4158.
- [46] Shi X Y, Majoros I J, Patri A K, Bi X D, Islam M T, Desai A, Ganser T R, Jr Baker J R. *Analyst*, 2006, 131(3); 374~381.
- [47] Fernandez L, Gonzalez M, Cerecetto H, Santoc M, Silberet J J. *Supramol Chem*, 2006, 18(8); 633~643.
- [48] Barrett T, Ravizzini G, Choyke P L, Kobayashiet H. *IEEE Eng Med Biol Mag*, 2009, 28(1); 12~22.
- [49] Yamaji D, Takaguchi Y. *J Polym*, 2009, 41(4); 293~296.

Progress in a New Type of Fluorescence Emission from Nitrogen-containing Organic Compounds

WANG Dong-jun^{*}, JIA Dan-dan, ZHENG Xue-fang, LIU Lu, TIAN Hong-yan, WANG Shao-fei

(College of Physics and Chemistry, Hebei Normal University of Science and Technology, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The interesting blue emission from poly(amido amine) (PAMAM) dendrimers and dendritic polymers as well as small molecules containing amino group, in which case there is no traditional fluorophore unit in the structure, was reported in recent years. The intensity of fluorescence was found to vary by changing experimental conditions such as pH value, aging time, temperature, and adding oxidant. Compared to organic materials bearing traditional fluorescent chromophore, this new kind of organic fluorophores can find applications in many fields, especially in the biomedical field, because this kind of materials possesses excellent biocompatibility and unique mimic properties of biological macromolecules. To summarize the important results of recent studies, this review shows the optimal conditions, application challenge, fluorescence merit and its attractive property. The trends of research and development of this new kind fluorescence are also described.

Key words: Fluorescence; PAMAM dendrimer; Without fluorophore; Biocompatibility; Fluorescence labeling