维普资讯 http://www.cqvip.com

第 11 期
2003 年 11 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol. 19, No. 11
Nov., 2003

研究简报

银离子与聚酰胺 - 胺型树形高分子配位作用的研究

李国平　罗运军*　徐厚才　崔艳霞　谭惠民
(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京　100081)

关键词: PAMAM 树形高分子　银离子　分光光度法　配位作用
分类号: O614.122　O641.4　O657.3

树形分子是一类三维的、高度有序的新型高分子。与传统高分子相比, 这类高分子在合成时, 可以在分子水平严格控制和设计分子大小、形状、结构和功能基团, 产物高度几何对称, 单分散性好, 因而具有重要的潜在应用价值。近年来, 树形高分子的合成及应用研究已引起了众多科学家的关注。聚酰胺 - 胺型(PAMAM)树形高分子是现在研究最为热门的一种树形高分子, 它有很多优异的性能, 尤其在制备过渡金属纳米簇方面[1, 2], PAMAM 树形高分子是非常好的模板、反应器以及保护剂。通过先让金属阳离子与树形高分子配位, 然后用硼氢化物等还原剂进行还原的方法已成功制备了多种由 PAMAM 树形高分子封闭的过渡金属纳米簇(Cu、Pd、Pt、Au)和金属化合物材料(CdS、Fe_2O_3)[3, 4]。本文利用分光光度法研究了 Ag^+ 与 PAMAM 树形高分子的配位机理, 为制备尺寸可控的 PAMAM 树形高分子封闭的 Ag 原子簇提供理论基础。

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

乙二胺、丙烯酸甲酯、乙醇胺、甲醇、硝酸银、硝酸均为市售分析纯, 去离子水为二次蒸馏水。

22PC 型分光光度计(上海棱光)、752 型紫外可见光分光光度计(上海)、pHB-4 型 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

1.2　PAMAM 树形高分子的制备

按文献[5]制备 PAMAM。

1.3　端羟基的 PAMAM 树形高分子的制备

半数代(以酯基为端基的) PAMAM 树形高分子, 在甲醇中与过量的乙醇胺在 20 ~ 30℃条件下反应 24h 后, 在真空下蒸馏除去过量的甲醇和乙醇胺, 即可得到端羟基的 PAMAM 树形高分子。

1.4　与 Ag^+ 配位试验

用去离子水配制树形高分子的低浓度溶液(1×10^{-5} mol · L^{-1}), 然后用较高浓度的 $AgNO_3$(0.1mol · L^{-1}) 进行滴定。在滴定过程, 确保滴加的 $AgNO_3$ 体积小于总体积的 5%, 只有这样才能近似认为反应体系的体积不变。然后用分光光度计测定溶液的吸光度。

2　结果与讨论

不同代数, 或不同端基的 PAMAM 树形高分子在水溶液中都能与 Ag^+ 配位, 生成比较稳定的配合物。这主要是因为胺基中的 N 的配位场强要比水中 O 的强, 而各类型的 PAMAM 树形高分子即使不以胺基结尾, 内部也含有大量的胺基。树形高分子的物质的量比、反应体系的 pH 值、PAMAM 树形高分子的组成、代数、以及结构将会对 Ag^+/PAMAM 树形高分子配合物的结构和性能产生很大的影响, 后面将对此作详细地讨论。本实验要求树形高分子的浓度较低, 主要是为了避免发生分子间的交联。因为当浓度较高时, 一方面树形高分子本身易聚集, 另一方面也可能由于 Ag-N 的配位键而形成超分子结构, 如存在伯胺基时, Ag^+ 与树形高分子的配位键不仅

收稿日期: 2003-04-15。收修改稿日期: 2003-06-10。
教育部跨世纪优秀人才培养计划基金资助项目和国防科工委基础研究计划资助项目(No..J1500E002)。
* 通讯联系人。E-mail: yjluo@bit.edu.cn
第一作者: 李国平, 女, 25 岁, 在读博士生; 研究方向: 树形高分子金属纳米复合材料的制备和应用。

维普资讯 http://www.cqvip.com

存在于树形高分子的内部，而且存在于树形高分子之间，这样将会对分析两者的配位关系造成很大的困难。

2.1 树形高分子的组成、代数以及结构对配位体系的影响

Ag^+/树形高分子配合物的吸收光谱主要分成两部分: 紫外区和可见区。紫外区部分的强度较强，是电荷转移谱，对于树形高分子而言，其发色基团有酰胺基，叔胺，伯胺（整代树形高分子的端基），酯基（半代树形高分子的端基）和羟基（改性树形高分子的端基），可以引起 $n \rightarrow \pi^*$，$n \rightarrow \delta^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 三种类型的跃迁。但由于分光光度计的测量范围不能低于 200nm，故测不到 200nm 以下的 $n \rightarrow \delta^*$，$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，于是仅能出现 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的 220nm 左右的吸收光谱（图 1）；可见光部分的强度较弱，属于中心离子（即银离子）的 d-d 跃迁带。过渡金属配合物的颜色，主要是中心离子在配位体场的影响下发生 d 轨道能级分裂，能量低的 d 轨道上的电子跃迁至能量高的空 d 轨道（即 d-d 跃迁）时，所产生的吸收光谱而呈现的颜色，其颜色变化主要取决于分裂能 ΔE 值。当中心离子即银离子固定时，分裂能 ΔE 值随配体而改变，改变配体将影响银离子的颜色。如银离子的水溶液是无色，加入 G5.0-NH_2 PAMAM 树形高分子（即以胺基为端基的第 5 代树形高分子）以后变成黄色，这就是由于场强较大的配体（PAMAM 树形高分子）取代场强较弱的配体（H_2O）时，使得中心离子 Ag^+ 的 d 轨道分裂能 ΔE 值增大，其对可见光的吸收光谱向短波方向移动。

从图 2 中还可以发现，加入不同端基的

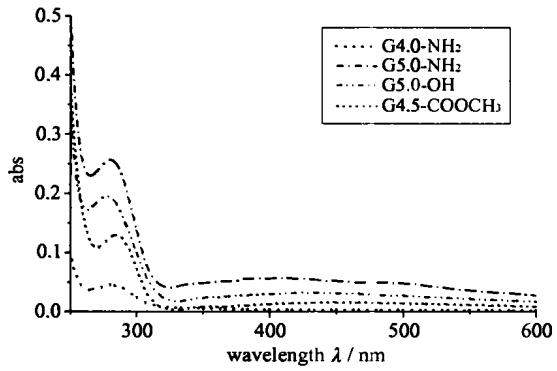

图 1　树形高分子的紫外 - 可见吸收光谱图

Fig. 1　UV-Vis absorption spectra of dendrimers

PAMAM 树形高分子以后，吸收曲线的最大吸收波长以及溶液的颜色也不相同。例如，分别加入 G4.0-NH_2、G5.0-NH_2、G4.5-$COOCH_3$ 和 G5.0-OH PAMAM 树形高分子时，λ_{max} 分别为 425nm（黄色）、420nm（米黄色）、436nm（红色）和 440nm（紫红色）。这种变化主要是由于不同类型的 PAMAM 树形高分子与 Ag^+ 的配位形式不同而引起的。PAMAM 树形高分子中基团对 Ag^+ 配位能力不同，一般遵循以下的顺序：-OH ≈ $-COOCH_3 \ll$ -CONH < $-NR_2$ < $-NH_2$。因此加入 G4.0-NH_2 和 G5.0-NH_2 PAMAM 树形高分子时，Ag^+ 主要与外端基即 $-NH_2$ 配位，故这两条吸收曲线比较类似。只是由于第 4 代树形高分子的端胺基数（32 个）比 5 代（64 个）的少，当加入的 Ag^+ 与树形高分子的物质的量比大于 16 时，对于 G4.0-NH_2，由于外端伯胺基已被占满，Ag^+ 只能进入树形高分子内部与最外层的叔胺基配位，这样配位点的场强减小，导致 Ag^+ 的 d 轨道的分裂能 ΔE 值减小，d-d 电子跃迁的吸收光谱向波长长的方向移动（即红移）。同样，对于 G4.5-$COOCH_3$ 和 G5.0-OH 而言，由于其端基的场强都比较弱，反应过程中，Ag^+ 主要进入到树形高分子的内部，与叔胺基配位，导致最大吸收波长红移。

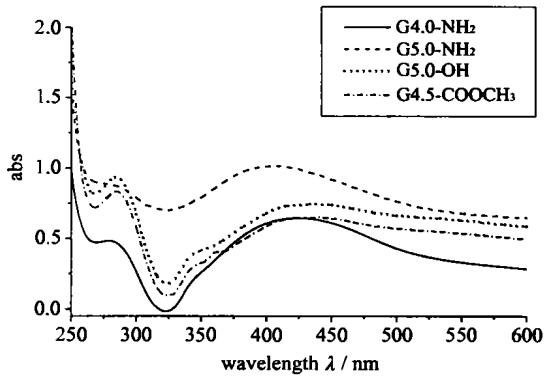

图 2　不同类型的树形高分子/Ag^+ 配合物的吸收光谱图

Fig. 2　Absorption spectra of the different kinds of dendrimers/Ag^+

$n(Ag^+)/n(\text{dendrimers}) = 30$

2.2 时间对配位体系的影响

Ag^+ 的典型配位数为 2，比较容易与 N- 给体配体形成种类繁多的直线型配合物。3 代以上的树形高分子的结构类似于球形，因此它们不太容易与 Ag^+ 形成直线型配合物。实验中发现，Ag^+ 与树形高分子要达到配位平衡需要一个比较长的过程，并且

维普资讯 http://www.cqvip.com

Ag^+与树形高分子的物质的量比增加，配位平衡所需的时间也越长。图 3 中 a 图和 b 图分别是 Ag^+与 G5.0-NH_2 物质的量比为 20∶1 和 50∶1 时，溶液的吸收光谱随时间变化的关系。从图可看出，随时间的增加，a 图中吸收光谱的形状没有发生太大的变化，只是吸收强度稍微增加，溶液的颜色有点加深，从浅黄变成深黄；而 b 图中的吸收光谱发生了比较大的变化，不仅吸收强度变化很大，而且随着反应时间的增加，最大吸收波长也红移，溶液的颜色也由开始的浅黄变成红色。其原因可能是 G5.0-NH_2 PAMAM 树形高分子的表面端胺基为 64 个，1 个银离子将与 2 个胺基配位，这样理论上，1 个 G5.0-NH_2 PAMAM 分子将会与 32 个银离子配位，故当 $n(Ag^+)/n$(PAMAM) = 20 时，不论时间怎样延长，银离子主要与端胺基配位，而当 $n(Ag^+)/n$(PAMAM) = 50，随着时间的增加，端胺基被全部占满后，银离子就会进入树形高分子内部，与最外层的叔胺配位，导致最大吸收波长红移。因而最终溶液的颜色取决于银离子与叔胺基形成的配合物的颜色，所以 G5.0-NH_2 PAMAM 树形高分子和 G5.0-OH PAMAM 树形高分子与 Ag^+配位后的溶液颜色相近。

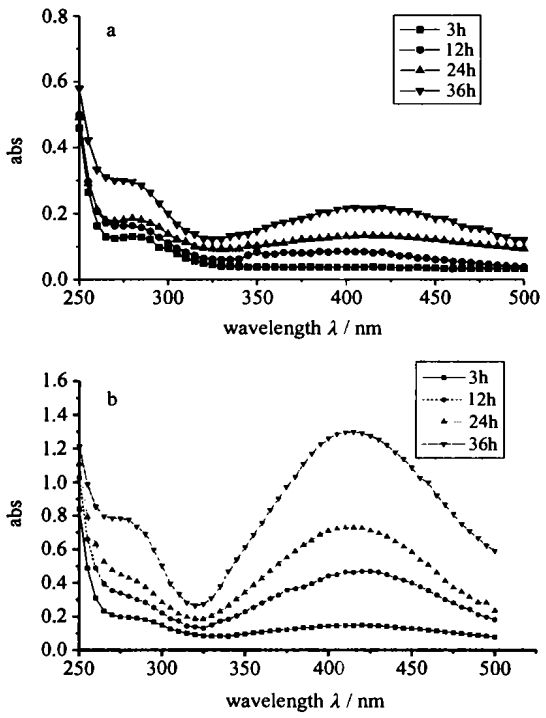

图 3 时间对 Ag^+/G5.0-NH_2 吸收光谱的影响

Fig. 3 Effects of time on absorption spectra of Ag^+/G5.0-NH_2

a: $n(Ag^+)/n$(dendrimers) = 20

b: $n(Ag^+)/n$(dendrimers) = 50

G5.0-OH PAMAM 树形高分子由于端羟基的场强较弱，银离子主要进入树形高分子内部与叔胺基配位。因此，在不同物质的量比下，研究时间对 Ag^+/G5.0-OH 吸收光谱的影响时，发现其现象类似于图 3 中的 a 图，即只有吸收强度增加，而最大吸收波长不变。

实验还发现，适当提高反应温度，能够缩短配位平衡所需的时间。

2.3 pH 对配位体系的影响

用 0.1mol·L^{-1} 的硝酸滴定 G5.0-NH_2 PAMAM 树形高分子发现，端胺基和叔胺基分别在 pH = 7.00 和 pH = 3.86 时被完全中和。图 4 是在 $n(Ag^+/$G5.0-NH_2) = 20，反应时间为 24h 时测得的 pH 值与溶液吸收光谱的关系图。由图 4 可看出，当溶液由 pH = 10.49 变到 pH = 7.49 时，吸收光谱并没有发生很大的变化，只是强度有所减小。而当溶液 pH 变为 5.83 和 4.62 时，最大吸收波长显著红移。当 pH 值下降到 3.02 时，溶液在可见光波段几乎没有吸收。因此可以作如下推断：当溶液 pH 值由 10.49 变到 7.49 时，G5.0-NH_2 只有少数端胺基被质子化，因此 Ag^+仍能与树形高分子的端胺基配位。随着 pH 值的减小，端胺基被质子化的程度越来越大，这样在同一时间内，由端胺基配位的 Ag^+也会减少，从而导致溶液的吸收强度减小；当溶液的 pH 值在 5.83 和 4.63 之间时，端胺基被全部质子化，不能参与 Ag^+的配位作用，Ag^+只能进入树形高分子内部，与叔胺基配位，因此最大吸收波长才会显著红移。同时由于 pH 值的减小，叔胺基被部分质子化，故在这个 pH 值范围内，尽管树形高分子与 Ag^+的配位形式并没

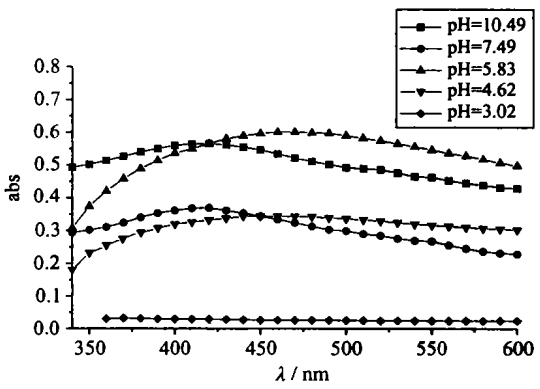

图 4 pH 对 Ag^+/G5.0-NH_2 吸收光谱的影响

Fig. 4 Effects of pH on absorption spectra of Ag^+/G5.0-NH_2

维普资讯 http://www.cqvip.com

有改变, 但其配位能力却随 pH 值的减小有所下降, 因此吸收强度也会减小; 溶液 pH 值为 3.02 时, 树形高分子的端胺基和叔胺基全部被质子化, 因此 Ag^+ 只能游离在水中。

将 G5.0-OH PAMAM 树形高分子的溶液 pH 值调至 pH = 3.00 时, 此时叔胺全部被质子化, G5.0-OH 不再与银离子配位。这同样证明, 在银离子与 G5.0-OH 配位过程中, 端羟基不参与配位。

2.4 银离子与树形高分子的最大配位比

从上面的分析可以发现, 不同类型的树形高分子与 Ag^+ 配位后, 溶液的最大吸收波长都在 420nm 附近。因此在保证树形高分子浓度不变的前提下, 用 $AgNO_3$ 进行滴定, 反应 48h 后, 用分光光度计测出 $\lambda = 420nm$ 处的吸收强度随 $n(Ag^+)/n(PAMAM)$ 的变化情况, 就可计算树形高分子与 Ag^+ 的最大配位比。测试结果如图 5 所示。

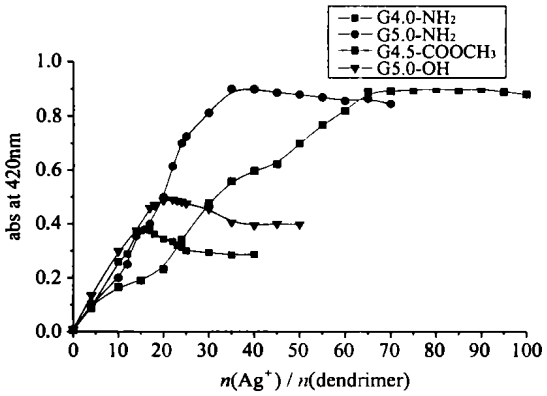

图 5　吸光强度与 $n(Ag^+)/n(PAMAM)$ 的关系

Fig. 5　Relationship between absorbency and $n(Ag^+)/n(PAMAM)$ while $[PAMAM] = 1 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

根据树形高分子的结构特点以及银离子与胺基的配位形式, 从理论上计算出来银离子与不同端基的树形高分子的最大配位数。对 G4.0-NH_2、G5.0-NH_2 树形高分子而言, 主要考虑端胺基与银离子配位, 这两种树形高分子的端胺基数分别为 32 和 64, 而 1 个银离子一般与 2 个胺基发生作用, 因此银离子与它们的理论最大配位比分别为 16 和 32。而 G4.5-$COOCH_3$ 和 G5.0-OH 树形高分子, 主要考虑其最外层叔胺基参与配位, 因此银离子与这两者的理论最大配位数应该同为 16, 因为它们的最外层叔胺基数同为 32。由图 5 可以看出. Ag^+ 与 G4.0-NH_2、G5.0-NH_2、G4.5-$COOCH_3$ 和 G5.0-OH 的最大配位比约为 16, 35, 65 和 20。其中 G4.0-NH_2、G5.0-NH_2 和 G5.0-OH 与 Ag^+ 的最大配位比, 基本上与理论计算的相近。但 G4.5-$COOCH_3$ 与 Ag^+ 的最大配位数却远远大于理论计算值, 其原因可能是由于端酯基在水溶液中易水解, 生成羧基, 当 $n(Ag^+)/n(PAMAM)$ 的值较大时, Ag^+ 与羧基之间会存在一种静电相互作用力。

3 结　论

(1) 测得不同类型的 PAMAM 树形高分子与银离子配位后, 吸收光谱的最大吸收波长不相同, 说明了不同类型的树形高分子与银离子的配位形式不同。

(2) 由于银离子不是一种配位能力强的中心离子, 因此不同物质的量比、不同温度下、以及对不同类型的树形高分子而言, 银离子配位平衡的时间都不相同。

(3) 溶液的 pH 值对银离子配位形式有很大的影响, 这为控制银离子与树形高分子的配位形式提供了可能性, 并且这是一个可逆的过程, 因此也为树形高分子的循环使用提供了理论依据。

(4) 得到了 G4.0-NH_2、G5.0-NH_2、G5.0-OH 和 G4.5-$COOCH_3$ PAMAM 树形高分子与银离子的最大配位数, 分别约为 16, 35, 20 和 65。前三者的实验值与理论值相近, 但后者由于树形高分子与 Ag^+ 存在静电相互作用, 实验值与理论值有偏差。

参 考 文 献

[1] Gröhn F., Bauer B., . Akpalu Y. et al *Macromolecule*, **2000**, **33**, 6042.

[2] Esuni K., Hosoya T., Suzuki A. et al *J. Colloid and Interface Science*, **2000**, **226**, 346.

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

[4] Zhao M., Crooks R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, **38**, 364.

[5] WANG Jun(王　俊), YANG Jin-Zong(杨锦宗), CHEN Hong-Xia(陈红侠) et al *Hecheng Huaxue*(*Chinese J. Synth. Chem.*), **2001**, **1**(9), 62.

[6] Ottaviani M. F. *Macromolecules*, **2002**, **35**, 5105.

维普资讯 http://www.cqvip.com

Study on the Complexation between Poly(amidoamine) Dendrimers and Silver Ion

LI Guo-Ping LUO Yun-Jun* XU Hou-Cai CUI Yan-Xia TAN Hui-Min

(*School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing* 100081)

The complexation between poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers and silver ion was studied in this paper. The results showed that generations and surface groups of dendrimers, reaction time, pH value, mole ratio of Ag^+/PAMAM dendrimers, as well as reaction temperature strongly influence complexation between Ag^+ and PAMAM dendrimers. The maximum complexing number of Ag^+ that amino-, hydroxyl- and carboxylate- terminated PAMAM dendrimers could bind has been obtained. It has been found that the measured value of amino- and hydroxyl- terminated PAMAM is almost similar to the theory value, but to carboxylate- terminated PAMAM, there is a discrepancy between the measured value and theory value because of the electrostatic interaction between the silver ion and carboxyl group.

Keywords: **PAMAM dendrimers** **silver ion** **spectrophotometric method** **complexation**