

• 研究论文 •

## 纳米二氧化硅为核的树枝状分子中荧光素激基缔合物和基态复合物的形成

邓 建 苏致兴\*

(兰州大学化学化工学院高分子研究所 兰州 730000)

**摘要** 在以二氧化硅为核的聚酰胺(PAMAM)树枝状聚合物的外端, 通过表面化学修饰引入了具有发射荧光能力的荧光素分子. 通过稳态荧光方法研究其固体和在水和丙酮的悬浮液中的光物理行为. 试验结果表明, 固体样品中, 在零代树枝状分子(G0F)中, 荧光发射主要是激基缔合物的发射, 在第一(G1F)和第二代(G2F)中只有基态复合物的发射. 在不同的悬浮液中不同的光物理行为表明, 树枝状分子中树枝链间的氢键作用的大小决定荧光素基团间是形成激基缔合物还是形成基态复合物. 这为设计和开发新型“壳-核”型纳米二氧化硅荧光传感器提供了有用的实验依据.

**关键词** 荧光素; 纳米二氧化硅; 氢键; 激基缔合物; 基态复合物; 荧光传感器

## Excimer and Ground-state Complex Formation of Fluorescein in a Dendrimer Based on Silica Nanoparticles

DENG, Jian SU, Zhi-Xing\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

**Abstract** Polyamidoamine dendrimers based on silica nanoparticles have been prepared, then the fluorescein was bonded onto the surface of such dendrimers. The photophysical behavior of different generations was studied carefully by using fluorescence spectroscopy in solid state, aqueous suspension or acetone suspension. An excimer fluorescent emission was observed for the lowest generation (G0F), and fluorescein-fluorescein complex fluorescent emissions were observed for the first generation (G1F) and the second-generation (G2F). The different photophysical behaviors in various suspension indicated that the hydrogen-bonding interaction was crucial to form either excimer or fluorescein-fluorescein complex. These results will be important and beneficial for design and development of this system used as a core-shell fluorescent sensor of nanosilica.

**Keywords** fluorescein; silica nanoparticle; hydrogen bonding; excimer; ground-state complex; fluorescent sensor

近 10 多年来, 在纳米颗粒表面通过共价结合引入功能分子作为一种制备新型材料的方法得到人们广泛的关注和深入研究, 并已在催化、电子以及生物和化学检测等领域内取得重要进展<sup>[1-3]</sup>. 在纳米材料表面通过化学修饰联结发光分子, 并利用化合物发光受环境或外

来物种的影响, 引起发光行为的变化, 以达到信息传输或报告的目的, 是设计纳米光化学传感器的基本思路. 其中二氧化硅纳米微球, 因为其无毒且材料本身不对发光分子的光物理行为产生干扰和影响等特点, 使其在作为生物标记物, 以及化学品检测等方面具有明显的优

\* E-mail: suzx@lzu.edu.cn

Received April 4, 2005; revised June 5, 2006; accepted October 21, 2006.

势.

Trarek<sup>[4]</sup>报道了激基缔合物和基态复合物在光捕获中可以作为能量陷阱,而树枝状分子由于具有独一无二的结构<sup>[5]</sup>而成为研究激基缔合物和基态复合物的最理想的结构:核壳结构能减少任何链间的缠绕,使激基缔合物和基态复合物容易形成;表面具有大量的官能团;分子内存在空腔及分子链增长具有可控性.

许多研究小组<sup>[4,6,7]</sup>已经报道了具有发色团的树枝状聚合物,王辉等<sup>[8,9]</sup>也对氨基表面修饰纳米二氧化硅的光物理行为进行了研究.本文报道以二氧化硅为核、荧光素为外层的聚酰胺树枝状聚合物的合成及其光物理性质,阐明了树枝状聚合物代数和结构对激基缔合物和基态复合物形成的影响,对荧光素应用到设计和开发新型“壳-核”型纳米二氧化硅荧光传感器提供了有用的实验依据.

## 1 试验部分

### 1.1 试剂

荧光素(FL,上海化学试剂总厂,分析纯).纳米二氧化硅(NS,舟山明日纳米材料有限公司),表面积和粒径分别是  $640 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $10 \text{ nm}$ ,使用前  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥  $48 \text{ h}$ .  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(APS,上海化学试剂总厂,分析纯).丙烯酸甲酯(MA)、乙二胺(EDA)、四氢呋喃(THF)、甲苯、甲醇,均为天津试剂厂产品,分析纯.4-二甲氨基吡啶(DMAP,Alfa公司,分析纯).*N,N*-二环己基碳二亚胺(DCC,松江茶花粘胶剂厂,分析纯).

### 1.2 合成

#### 1.2.1 以纳米二氧化硅为核的树枝状聚酰胺的合成

零代(G0)、一代(G1)和二代(G2)聚酰胺的合成参考文献<sup>[10]</sup>,其合成路线见 Scheme 1a.

#### 1.2.2 含荧光素树枝状大分子 G0F, G1F 和 G2F 的合成

将  $0.100 \text{ g}$  荧光素在  $\text{N}_2$  保护下溶解在 THF ( $20 \text{ mL}$ ) 中,搅拌下依次加入 DCC ( $0.25 \text{ g}$ ),一定量的 DMAP 和 G0 ( $0.200 \text{ g}$ ).在  $\text{N}_2$  氛围中室温搅拌  $20 \text{ h}$ .抽滤样品,放入烧杯中加入乙醇搅拌洗涤,然后再抽滤.重复洗涤几次后,用 THF 抽提  $24 \text{ h}$  以除去未反应的荧光素和 DCC 的副产物脬,抽滤干燥后得粉红色粉末状产品 G0F.合成路线见 Scheme 1b,结构见 Schemes 2, 3.

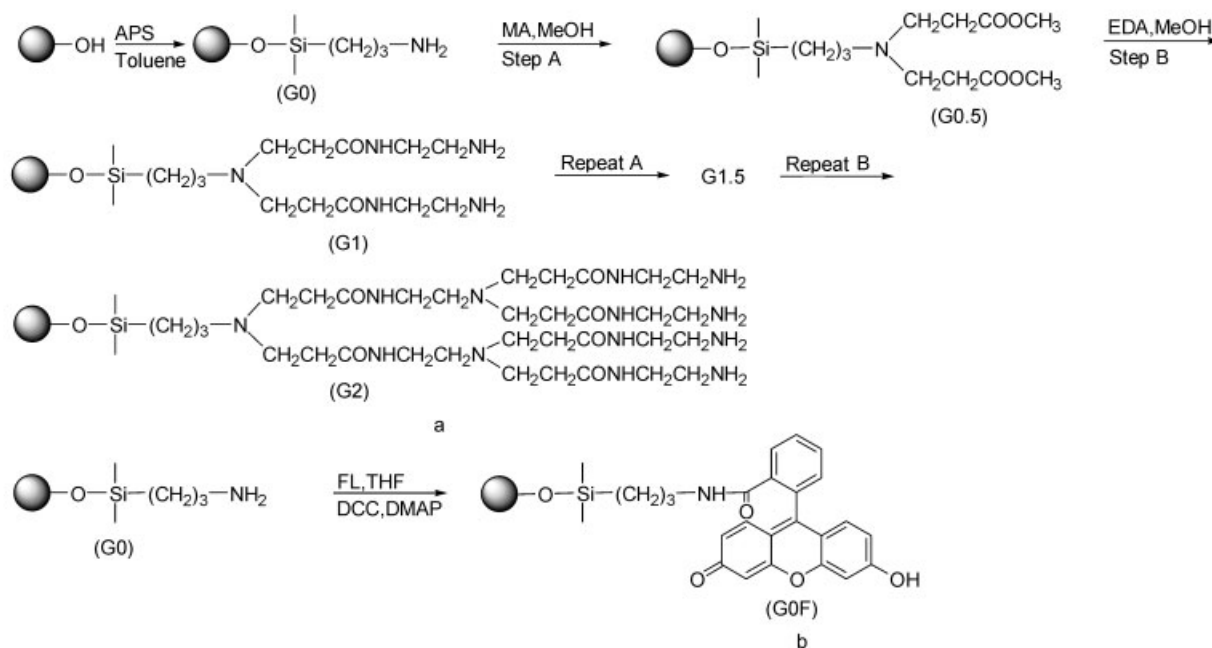
G1F 和 G2F 的合成与 G0F 的合成相似,结构见 Scheme 2.

#### 1.2.3 用于稳态荧光测定的悬浮液的制备

把 G0F, G1F 和 G2F 分别放入盛有水或丙酮的烧杯里,在超声波里分散直到悬浮液外观清亮,此悬浮液(室温放置在空气中,  $7 \text{ d}$  后未见浑浊),然后直接用于后面的稳态荧光测定.悬浮液中树枝状分子的含量是  $5 \text{ mg/mL}$ .

### 1.3 仪器及分析方法

红外光谱图在 Nicolet NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪上测. X 射线光电子能谱(XPS)图在 PHI5702 型多功能电子能谱仪上测定,激发源为  $\text{AlK}\alpha\text{X}$  射线.稳态荧光在 F-4500 FL 型荧光分光光度计上测定,激发和发射



Scheme 1

狭缝宽度均为 2.5 nm, 所有荧光光谱的相对强度的单位都是 a.u.

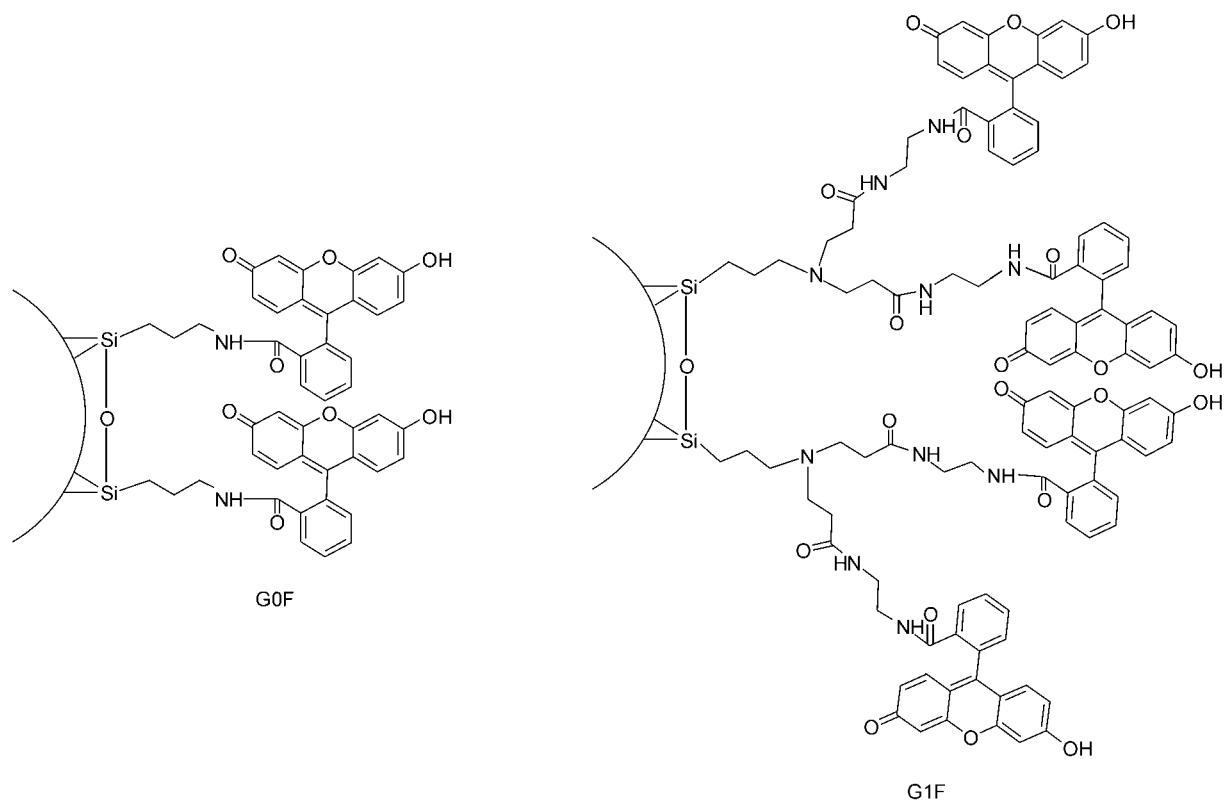
## 2 结果和讨论

对比  $\gamma$ -氨基三甲氧基硅烷修饰的纳米二氧化硅(G0)和纳米二氧化硅(NS)的红外谱图, 得知 G0 比 NS 多出一些特征峰, 如碳-氢键的伸缩振动( $2978, 2933 \text{ cm}^{-1}$ ), 平面剪式振动( $1470 \text{ cm}^{-1}$ ), 和平面摇摆振动( $736 \text{ cm}^{-1}$ ); 氮-氢键的面内弯曲振动( $1522 \text{ cm}^{-1}$ )和面外弯曲振动( $697 \text{ cm}^{-1}$ ). 从 NS 变化到 G0, 硅羟基变形振动( $970 \text{ cm}^{-1}$ )吸收峰大大减弱, 这是 NS 被烷基化的重要信息<sup>[11]</sup>.

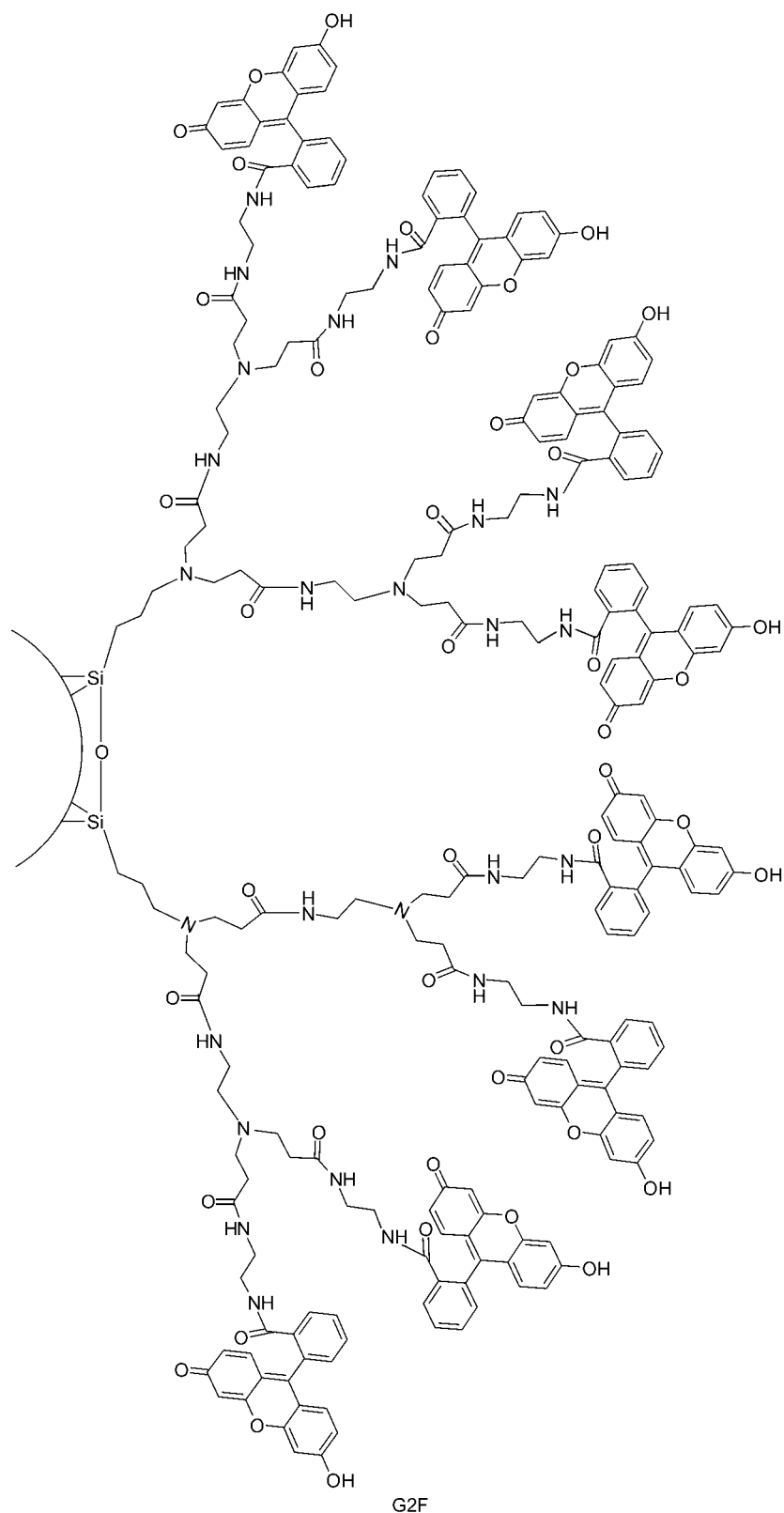
从 Schemes 2, 3 中知道, 荧光素都是通过酰胺键引入到树枝状分子上的. 采用 XPS 来检测荧光素在树状分子上的结合点是在氨基上. 在 G0 中, 氨基以两种形式存在: 氨基和有氢键作用的氨基<sup>[12]</sup>. 因此, 在图 1a 中, 399.55 和 401.73 eV 分别是氨基和有氢键作用的氨基中 N 的结合能<sup>[12]</sup>. 在 G0F 中, 除了 G0F 外, 还有未反应的 G0. 在图 1b 中, 399.20 和 401.80 eV 是未反应的 G0 中的氨基和有氢键作用的氨基中 N 的结合能; 400.52 eV 是酰胺中 N 的结合能<sup>[13]</sup>. 在图 1c 中, 398.85, 399.87 和 401.56 eV 分别是 G1F 中氨基、叔氨和酰胺中 N 的结合能. 在图 1d 中, 398.86, 399.82 和 401.58 eV 分别是 G2F 中氨基、叔氨和酰胺中 N 的结合能.

在参考文献[13]中, 苯甲酰胺中 N 的结合能是 400.20 eV, 苯甲酰胺中 N 上的氢原子被烷基取代后, 理论上苯甲酰胺中 N 的结合能应该比 G0F 中 N 的结合能大. 但是, G0F 中 N 的结合能是 400.52 eV, 与理论上的推测相反. 在 G1F 和 G2F 中, 酰胺中 N 的结合能升高得更明显. 可见, 对 G0F, G1F 和 G2F 中的 N 来说, 一定存在某种吸电子因素使它的结合能升高了. Balbuena<sup>[14]</sup>的研究发现, 在以氨基为末端的零代 PAMAM 中, 分子内的相互作用主要是两种形式的氢键作用: 一种是末端氨基中的氢原子和邻近树枝链中的酰胺中的氧原子形成的氢键; 另一种是酰胺中的氢原子和邻近树枝链中的酰胺中的氧原子形成的氢键. 由此, 可以知道酰胺中 N 的结合能升高是因为氢键作用.

图 2 是 G0F, G1F 和 G2F 在固态时的发射光谱图, 激发波长都是 493 nm. G0F 的发射峰包含一尖锐的峰(520 nm)和一个缺乏精细结构的宽峰(546 nm), 这样的发射具有典型的激基缔合物的特征<sup>[15]</sup>; G1F 和 G2F 都只有一个发射峰(546 nm 附近). 在图 3 中, G1F 和 G2F 的激发波长都比 G0F 的有明显的红移, 说明在基态时 G1F 和 G2F 中的荧光素就已经发生了电子云的重叠形成了复合物, 故 G1F 和 G2F 的发射峰表现出基态复合物的发射特征<sup>[16]</sup>.



Scheme 2



Scheme 3

有关这种表面修饰的纳米体系中, 激基缔合物的形成, 根据 Truis 等<sup>[17]</sup>的意见, 可能有两种原因, 一种是因为纳米粒子与粒子之间的荧光素相互交叉叠合, 而另一种形成的原因则是在同一粒子表面上的荧光素的叠合.

吴世康等<sup>[8]</sup>的研究发现在表面修饰的二氧化硅的纳米体系中, 激基缔合物的形成是按照第二种机制进行的. 为了进一步弄清楚它的形成机理, 我们研究了 G0F, G1F 和 G2F 在水或丙酮悬浮液中的发光行为.

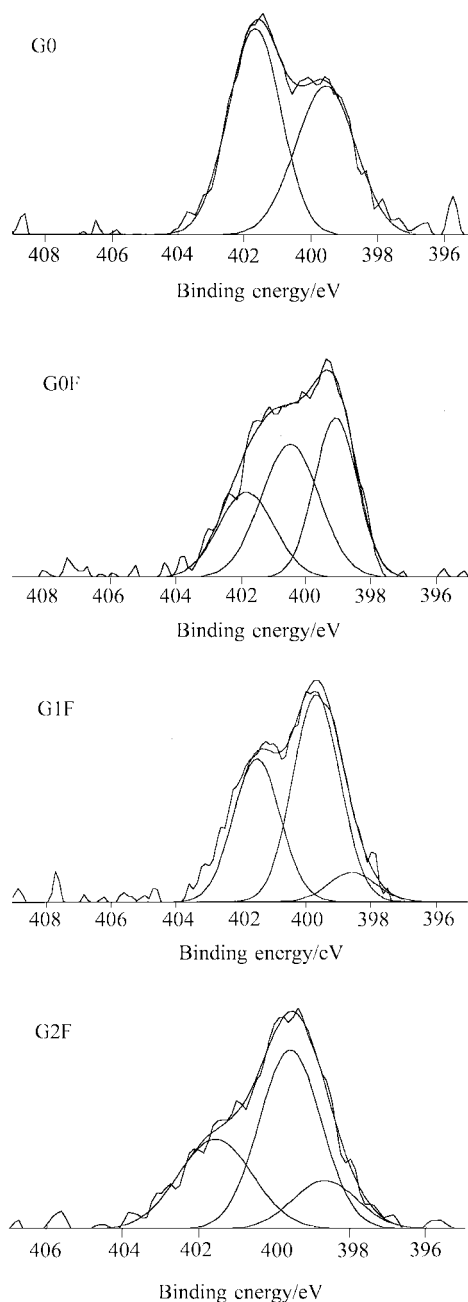


图1 G0, G0F, G1F 和 G2F 的光电子能谱图  
Figure 1 XPS of G0, G0F, G1 and G2F

在水或丙酮的悬浮液中, 水或丙酮中的氧原子和酰胺中的氨基上的氢原子可以形成氢键, 从而破坏 G0F, G1F 和 G2F 中存在于树枝链间的氢键. 水和丙酮的内聚能密度分别为 24.0 和 9.66, 所以水的极性远大于丙酮的极性, 对 G0F, G1F 和 G2F 中的氢键来说, 水具有更大的破坏力. 在水的悬浮液中, G0F, G1F 和 G2F 的发射波长都在 520 nm 左右(图 4), 和荧光素本身在水溶液中的发射波长非常相近. 这是因为水完全破坏了树枝链间的氢键作用, 使树枝链间的距离变大, 原来叠合的荧光素就会彼此分开, 所以原来的激基缔合物的发射转变为荧

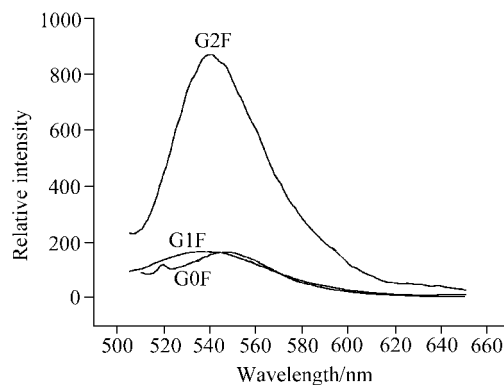


图2 G0F, G1F 和 G2F 的固态时的发射光谱(激发波长都是 493 nm)

Figure 2 Fluorescence emission spectra of solid G0F, G1 and G2F

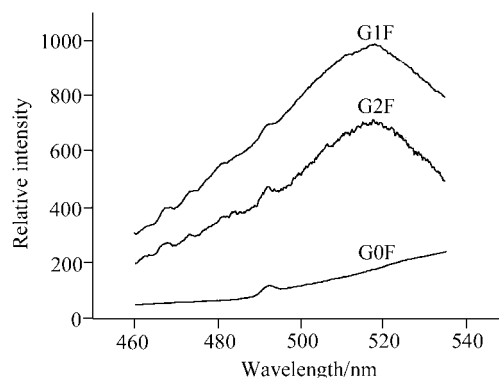


图3 G0F, G1F 和 G2F 的固态时的激发光谱(发射波长都是 546 nm)

Figure 3 Fluorescence excitation spectra of solid G0F, G1 and G2F

光素本身的发射. 在丙酮的悬浮液中, G0F 和 G1F 的发射波长都是 520 nm, G2F 的发射波长是 538 nm(图 5). G2F 的发射波长与图 2 中基态复合物的发射波长 546 nm 相比很接近, 可见 G2F 在丙酮悬浮液中的发射还具有基态复合物的特征. G2F 比 G0F 和 G1F 拥有更多的酰胺基团, 故 G2F 树枝链间的所有氢键的强度比 G0F 和 G1F 的都大. 由于丙酮的极性远小于水, 因此丙酮不能完全破坏 G2F 树枝链间的氢键作用, 表现出基态复合物的发射特征, 而能完全破坏 G0F 和 G1F 树枝链间的氢键作用, 表现出荧光素本身的发射波长.

无论是形成激基缔合物还是基态复合物, 都要求荧光素能够相互接近并且发生叠合. 由上面的讨论可以知道, 在 G0F, G1F 和 G2F 固体中, 树枝链间的氢键作用使荧光素能够相互接近并发生叠合, 氢键的强弱决定是形成激基缔合物还是基态复合物. 激基缔合物形成的条件很苛刻, 不仅要满足平行叠对的结构, 分子间平面间

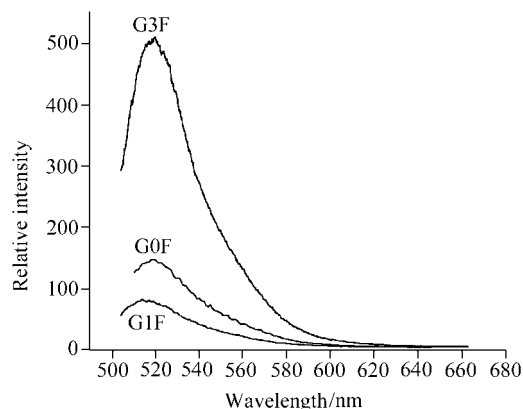


图4 G0F, G1F 和 G2F 在水中悬浮液的发射光谱(激发波长 493 nm)

Figure 4 Fluorescence emission spectra of G0, G0F, G1 and G2F in aqueous suspension

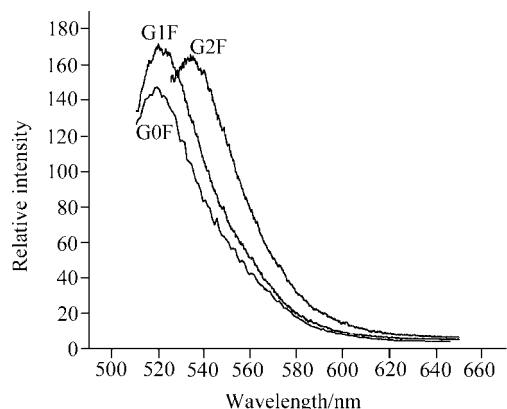


图5 G0F, G1F 和 G2F 在丙酮中悬浮液的发射光谱(激发波长 493 nm)

Figure 5 Fluorescence emission spectra of G0F, G1F and G2F in acetone suspension

的距离不能太大也不能太小<sup>[15]</sup>, 所以一般只能在具有萘、蒽和芘等平面状发射团的分子体系中才能观察到。而在荧光素分子中, 单键连接的两个共轭部分的平面是相互垂直的<sup>[18]</sup>, 所以要形成激基缔合物或基态复合物, 必然是荧光素分子部分叠合的结果。在 G1F 和 G2F 中 (Scheme 2), 由于酰胺基团的增加, 树枝链间总的氢键强度必然大于 G0F, 外端的荧光素分子会被拉得更近, 加之荧光素分子的体积比较大, 双重作用下致使基态荧光素分子间的电子云发生部分重叠, 从而形成基态复合物。

### 3 结论

在以二氧化硅为核、荧光素为外层的聚酰胺树枝状聚合物的不同代数中, 荧光素表现出不同的发光行为, 在零代中, 表现出激基缔合物的发射; 在第一和第

二代中表现出基态复合物的发射。这都是由于树枝状分子中树枝链间的氢键作用力引起的。本文中的试验结论对荧光素应用到固体荧光材料和研究有机分子在固体荧光材料中的相互作用有一定的参考价值, 也为设计和开发新型“壳-核”型纳米二氧化硅荧光传感器提供了有用的实验依据。

### References

- Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature* **1996**, 382, 607.
- Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccaroni, N.; Falini, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13540.
- Caruso, F. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 11.
- Trarek, H.; Chaddar, J. K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8729.
- Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665.
- Kwon, T. W.; Alam, M. M.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4657.
- Stewart, G. M.; Fox, M. A. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 960.
- Wang, H.; Zhang, X. H.; Wu, S. K. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 1921 (in Chinese).  
(王辉, 张晓宏, 吴世康, 化学学报, **2003**, 61, 1921.)
- Wang, H.; Zhang, X. J.; Zhang, X. H.; Wu, S. K. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2004**, 20(3), 313 (in Chinese).  
(王辉, 张秀娟, 张晓宏, 吴世康, 物理化学学报, **2004**, 20(3), 313.)
- Liu, P.; Tian, J.; Liu, W. M.; Xue, Q. J. *Chin. J. Chem.* **2003**, 21, 960.
- Yin, W.; Zhang, M. S. *J. Alloys Comp.* **2003**, 1~2, 231.
- Gu, R. A.; Liu, G. K. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 1550 (in Chinese).  
(顾仁敖, 刘国坤, 化学学报, **2003**, 61, 1550.)
- Hendrickson, D. N.; Hollander, J. M.; Jolly, W. L. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2642.
- Vasquez, F. T.; Balbuena, P. J. *Phys. Chem.* **2004**, 108, 15982.
- Li, S. J.; Ji, C. G. *Theories and Application of Polymeric Photochemistry*, Fudan University Press, Shanghai, **1993**, p. 54 (in Chinese).  
(李善君, 纪才圭, 高分子光化学原理及其应用, 复旦大学出版社, 上海, **1993**, p. 54.)
- Li, S. J.; Ji, C. G. *Theories and Application of Polymeric Photochemistry*, Fudan University Press, Shanghai, **1993**, p. 58 (in Chinese).  
(李善君, 纪才圭等, 高分子光化学原理及其应用, 复旦大学出版社, 上海, **1993**, p. 58.)
- Truis, S. P.; Dewar, P. J.; MacGillivray, T. F.; Gispo, S. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 228, 253.
- Tasuku, U.; Yasuteru, U.; Ken-ichi, S.; Hideo, T.; Hitotatsu, K.; Kazuya, K.; Kei, O.; Shunichi, F.; Tetsuo, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14079.