外围准轮烷形成对萘修饰 PAMAM 树枝形聚合物光物理性质的调控

李婧 曾毅* 张小辉 于天君 陈金平 李嫣*

(光化学转换与功能材料重点实验室 中国科学院理化技术研究所 北京 100190)

摘要 合成了 1~3 代外围修饰萘的聚酰胺-胺(PAMAM)树枝形聚合物 G_n -NA, 化合物通过了 ^1H NMR, ^{13}C NMR, MALDI-TOF MS, IR 的鉴定. 稳态和时间分辨光物理研究表明, 水溶液(含 DMSO 0.3%~0.5%, V/V)中 G_n -NA 分子内相邻萘基团形成激基缔合物, 猝灭了萘单体的荧光发射, 随代数增加, 对萘单体荧光猝灭作用增强. 向体系中加入葫芦[7]脲(CB[7]), CB[7]与萘形成的准轮烷结构 1:1 的包结复合物, 1~3 代 G_n -NA 中萘与 CB[7]的结合常数分别为 768, 887 和 823 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$. 准轮烷结构的形成抑制了分子内激基缔合物的生成, 使单体荧光发射大大增强. 本工作为可调控发光树枝形聚合物的发展提供了一种新的策略.

关键词 PAMAM 树枝形聚合物; 葫芦[7]脲; 准轮烷; 光物理性质

Regulation of Photophysical Properties for Naphthyl Decorated PAMAM Dendrimers by Pseudorotaxane Formation at Periphery

Li, Jing Zeng, Yi* Zhang, Xiaohui Yu, Tianjun Chen, Jinping Li, Yi*

(Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Dendrimers are regularly and hierarchically branched synthetic macromolecules with monodispersity, globular shape, interior pockets, and numerous peripheral functionality, which endow them with great potential in miscellaneous applications such as host-guest chemistry, chemosensor, catalysis, drug delivery, microreactor and light-harvesting systems. In the present work, a series of naphthyl terminal-decorated polyamidoamine (PAMAM) dendrimers G_n -NA ($n=1\sim3$) and model compound were synthesized. The water-soluble PAMAM backbone was constructed by the classic divergent method and the terminal modification of dendrimers by naphthyl groups was accomplished through a reaction of peripheral amino units with naphthyl succinimidyl ester efficiently. The average functionalization extents of the peripheral groups were 100%, 97% and 93% for G1~G3, respectively. The structures of G_n -NA ($n=1\sim3$) were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, MALDI-TOF mass spectra and IR. Steady state and time-resolved photophysical studies reveal that strong interactions among peripheral naphthyls occur within G_n -NA, resulting in the excimer formation and the naphthyl fluorescence quenching. The quenching efficiency of naphthyl fluorescence increases with increasing generations. The assembly of the peripheral naphthyl group with cucurbit[7]uril (CB[7]) forms a pseudorotaxane with ratio of 1:1 and association constants (an application of B-H equation) of 768, 887 and 823 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$ from generation 1 to generation 3, respectively. The lifetime of the pseudorotaxane of NA-Model with CB[7] is slightly longer than that of NA-Model, indicating that the formation of pseudorotaxane can reduce the nonradiative decay at a certain degree. The lifetimes of naphthyl group and its pseudorotaxane with CB[7] of G_n -NA were resolved to be 2.5~2.7 and 11.4~11.7 ns, respectively, and the lifetimes of the intramolecular naphthyl excimer of G_n -NA were analyzed to be *ca.* 17 ns. Combining the results of the remarkably increased lifetime of the naphthyl group in its pseudorotaxane form and those of the NA-Model system, we conclude that the peripheral pseudorotaxane formation depresses both the formation of intramolecular naphthyl excimer and the excited state quenching by solvent, thus enhancing the fluorescence emission of naphthyl dramatically. This study provides a potential strategy for developing controllable light-emitting dendritic system with efficient synthesis and improvable photophysical properties.

Keywords PAMAM dendrimer; cucurbit[7]uril; pseudorotaxane; photophysical property

1 引言

树枝形聚合物是一类随着代数的增加以指数级别增长的支化大分子, 具有精确分子结构, 分子大小为纳

米尺寸^[1]. 在树枝形聚合物外围, 支化点或核心修饰功能基团可以实现树枝形聚合物的功能化, 树枝形聚合物已广泛应用于主客体化学^[2], 化学传感^[3], 催化^[4], 药物传输^[5], 电存储^[6], 液晶材料^[7], 微反应器^[8]以及模拟光

* E-mail: yili@mail.ipc.ac.cn; zengyi@mail.ipc.ac.cn

Received October 9, 2014; published October 22, 2014.

Project supported by the 973 Program (Grant Nos. 2013CB834703, 2013CB834505) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21273258, 21173245, 21233011, 21073215).

项目受科技部国家重点基础研究发展计划(Nos. 2013CB834703, 2013CB834505)和国家自然科学基金(Nos. 21273258, 21173245, 21233011, 21073215)资助.

捕获体系^[9]等研究领域。

在树枝形聚合物的外围连接带有光物理或光化学活性的官能团可以构建光功能树枝形聚合物, 树枝形聚合物多末端的特点使其成为一类新型人工模拟光捕获体系^[10]和具有信号放大功能的传感体系^[11]。在对光功能树枝形聚合物的研究中发现, 树枝形聚合物特殊的分子结构虽然带来了诸如高捕光能力等优点, 但随代数增加树枝形聚合物外围有限的空间和柔性骨架的折叠^[12,13]导致外围官能团间相互作用增强, 外围官能团间形成激基缔合物或发生能量湮灭, 降低了捕获光能的利用率^[14]。发展简单快捷的方法提高树枝形聚合物体系捕获能量的利用率是光功能树枝形聚合物的重要研究内容^[15]。

Müllen 研究组利用刚性的树枝形聚合物骨架来减少外围官能团间的相互作用^[16]; Fréchet 研究组通过选择特殊的发色团避免基团间的自猝灭^[17]。最近, 我们利用具有聚集诱导发光增强(Aggregation Induced Emission)性质的发色团作为捕光基团构筑了新型光功能树枝形聚合物体系^[18]。有没有更方便快捷的方法来抑制外围发色团间的相互作用呢? 相比共价修饰的方法非共价修饰方法具有可逆性, 高选择性和可调控性的优点^[19], 我们通过非共价修饰的方法对树枝形聚合物外围进行修饰, 大大地提高了树枝形聚合物体系的捕光利用率^[20]。在之前工作的基础上, 我们继续研究非共价修饰对光功能树枝形聚合物光物理性质的调控作用。本工作中, 设计合成了 1~3 代外围萘基团修饰的聚酰胺-胺树枝形聚合物(Gn-NA, $n=1\sim3$), 研究了外围萘基团与葫芦[7]脒(CB[7])自组装过程, 以及自组装对树枝形聚合物体系光物理性质的调控作用。稳态和时间分辨光物理研究表明, 非共价修饰可以调控树枝形聚合物体系的光物理性质, 抑制外围萘基团间激基缔合物形成。本工作为可调控发光树枝形聚合物的发展提供了一种新的策略。

2 结果与讨论

2.1 NA-Model 和 Gn-NA($n=1\sim3$)的合成

水溶性模型化合物 NA-Model 以带有羧基官能团的萘衍生物与三缩四乙二醇缩合制得。PAMAM 树枝形聚合物因其易于合成和在水溶液中的良好溶解性被选为目标体系的骨架, 1~3 代 PAMAM 树枝形聚合物外围分别含有 8, 16, 32 个氨基末端。本工作中首先选用带有羧酸官能团的萘衍生物与 PAMAM 骨架末端氨基直接缩合制备外围萘修饰的 PAMAM 树枝形聚合物, 但通过此方法外围萘官能团上载率很低; 因此我们最终选用在生物化学领域中常用的琥珀酰亚胺酯与氨基的高效反应^[21]在 PAMAM 树枝形聚合物的外围修饰萘官能团, 该

反应条件温和, 反应转化率接近 100%。根据 Gn-NA 的核磁共振氢谱计算得到 1~3 代外围萘官能团的上载率分别为 100%, 97%和 93%。所有化合物结构均通过了 ¹H NMR, ¹³C NMR, MALDI-TOF 和 IR 的鉴定。图 1 为 G3-NA 的核磁共振氢谱。化合物 Gn-NA ($n=1\sim3$)及萘的模型化合物 NA-Model 的合成路线如图式 1 所示。

2.2 Gn-NA($n=1\sim3$)稳态光物理性质

图 2 为 NA-Model 和 Gn-NA ($n=1\sim3$)在甲醇/DMSO (99.5/0.5, *V/V*)中的吸收光谱。NA-Model 和 Gn-NA 的吸收光谱均呈现典型萘的吸收, 在 276 和 330 nm 处有明显的吸收峰。Gn-NA 和 NA-Model 的吸收峰形状相同, 将 276 和 315 nm 处的摩尔消光系数对各分子中萘基团个数(G2-NA 和 G3-NA 每个分子中萘基团个数以上载率 97%和 93%折算)作图, 得到良好的线性关系(插入图所示)。Gn-NA 吸收光谱长波长区域没有出现新的吸收, 说明基态树枝形聚合物外围萘基团之间、萘基团与骨架之间没有可检测到的强相互作用。

以 276 nm 的光激发 NA-Model 和 Gn-NA, 得到图 3a 所示的荧光发射光谱, NA-Model 和 Gn-NA 均呈现最大发射峰在 354 nm 处萘的特征发射, 除萘的单体发射外, Gn-NA 在 400~480 nm 处出现一无结构的宽峰, 该无结构发射峰归属于萘基团间形成的激基缔合物的发射^[22], 图 3b 给出了 G3-NA 带有利用 Peakfit (v4.12)拟合结果的荧光光谱。不同浓度下的荧光光谱研究表明, 实验条件下该激基缔合物是 Gn-NA 分子内萘基团间形成的。Gn-NA 与 NA-Model 的荧光发射光谱除形状差异外, 相同萘官能团浓度下 Gn-NA 的荧光发射强度均低于 NA-Model, 显然 Gn-NA 分子内萘激基缔合物的形成猝灭了萘单体的发光。随代数增加萘单体发光猝灭增强, 这是因为树枝形聚合物随代数增加末端成指数增长, 树枝形聚合物外围空间变得拥挤, 有利于末端萘基团间相互作用形成激基缔合物, 使萘单体荧光猝灭程度增加。

图 1 G3-NA 的 ¹H NMR 谱图(400 MHz, DMSO-*d*₆)

Figure 1 ¹H NMR spectrum of G3-NA (400 MHz, DMSO-*d*₆)

图式 1 NA-Model 和 Gn-NA ($n=1\sim3$) 合成路线及 G3-NA 和 CB[7] 结构示意图Scheme 1 Synthetic route of NA-Model and Gn-NA ($n=1\sim3$) and structures of G3-NA and CB[7]

图2 NA-Model 和 G_n -NA ($n=1\sim3$) 在甲醇/DMSO (99.5/0.5, V/V) 中的吸收光谱. 插入图: 化合物 276 和 315 nm 处摩尔消光系数随化合物中萘基团数目曲线

Figure 2 Absorption spectra of NA-Model and G_n -NA in Methanol/DMSO (99.5/0.5, V/V). Inset: Plots of molar extinction coefficients as a function of the number of naphthyl groups

2.3 CB[7]对 G_n -NA 的非共价修饰及其对体系光物理性质的影响

葫芦脲是一类人工合成的由不同数目甘脲单元构成的环状分子, 能溶于水, 其疏水空腔可包结有机分子, 具有高的亲和力、选择性和化学稳定性, 近年来作为主体分子广泛应用于自组装研究^[23]. CB[7]的疏水空腔大小与萘相匹配, 应能形成 1:1 的包结复合物. 包结复合物的形成将抑制 G_n -NA 分子内外围萘基团间的相互作用, 从而调控体系的发光.

CB[7]与 G_n -NA 中萘的结合常数通过荧光滴定的方法测定, 荧光滴定结果显示, 随 CB[7] 的加入, G_n -NA 荧光发射光谱中 354 nm 处萘单体的发光明显增加, 而 400~500 nm 处萘激基缔合物发光减弱. 1~3 代化合物变化趋势相同, G3-NA 的滴定荧光发射光谱作为代表如图 4 所示. 向 NA-Model 体系中滴加 CB[7], 其荧光光谱没有明显变化. 显然, CB[7] 与树枝形聚合物外围的萘基团发生包结, 减少了 G_n -NA 分子内外围萘基团间激基缔合物的形成, 使体系中萘单体发光增强. 利用 Benesi-Hildebrand 公式计算 G_n -NA 中萘与 CB[7] 的结合常数, 以 354 nm 处加入 CB[7] 后荧光强度变化的倒数对 CB[7] 浓度的倒数作图(图 4 插入图), 两者呈很好的线性关系, 说明 CB[7] 与萘的结合比为 1:1, 通过拟合计算得到 CB[7] 与 1~3 代 G_n -NA 中萘的结合常数分别为 768, 887 和 823 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$, 与文献给出的数量级一致^[24,25]. 由于 CB[7] 的加入对 NA-Model 体系荧光影响很小, 实验中未能得到 CB[7] 与 NA-Model 的结合常数.

我们进一步研究了 CB[7] 与 G_n -NA 非共价包结对体系中萘荧光寿命的影响. 以 270 nm 的激光激发

图3 (a) NA-Model 和 G_n -NA ($n=1\sim3$) 在甲醇/DMSO (99.5/0.5, V/V) 中的荧光发射光谱, (b) 带有 Peakfit 拟合曲线的 G3-NA 在甲醇/DMSO (99.5/0.5, V/V) 中的荧光发射光谱

Figure 3 (a) Fluorescence spectra of NA-Model and G_n -NA in Methanol/DMSO (99.5/0.5, V/V). Inset: 5 times of fluorescence intensity from 400 to 500 nm. (b) Fluorescence spectrum for G3-NA in Methanol/DMSO (99.5/0.5, V/V) with fitting bands, dot: experiment data; solid line: sum of fitting bands; triangle and square: fitting bands. $\lambda_{\text{ex}}=276$ nm, $[\text{NA}]=1.2\times10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

NA-Model 和 G_n -NA 水溶液体系, 分别检测 354 和 430 nm 处萘单体和萘的激基缔合物的发光寿命. 354 nm 处 NA-Model 的荧光呈单指数衰减, 得到萘单体的荧光寿命为 9.9 ns, 向体系中加入 CB[7] 后体系 354 nm 处的发光只能用双指数拟合, 得到 9.9 和 11.9 ns 两个寿命, 由于实验条件下 NA-Model 与 CB[7] 只能部分结合, 我们将寿命为 9.9 ns 的发光组分归属为体系中游离的 NA-Model, 而寿命为 11.9 ns 的发光组分归结为体系中 NA-Model 与 CB[7] 形成的准轮烷结构^[25~27]. CB[7] 对 NA-Model 包裹阻止了环境中溶剂分子对萘激发态的猝灭, 抑制了非辐射跃迁, 使其寿命略增长. 对于树枝形聚合物 G_n -NA ($n=1\sim3$) 体系, 即使未加入 CB[7] 其 354 nm 处荧光衰减曲线也只能用双指数进行拟合, 拟合得到的荧光寿命结果列于表 1 中. 需要说明的是, 双指数拟合只是说明体系中发光体的不均一性, 而并不意味着

图4 CB[7]对G3-NA的荧光滴定光谱图。插入图为354 nm处荧光增强的倒数对1/[CB[7]]曲线

Figure 4 Fluorescence spectra of G3-NA in H₂O/DMSO (99.7/0.3, *v/v*) during addition of CB[7] ($0 \sim 2.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Inset shows the plot of the reciprocal of fluorescence increase of G3-NA at 354 nm vs. $1/[\text{CB}[7]]$, $[\text{NA}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 276 \text{ nm}$

体系中只有两种发光体。本工作得到的多指数拟合结果与文献报道一致^[9a,28,29],这是芳醚树枝形聚合物柔性骨架作用的结果,萘的荧光寿命对诸如极性环境敏感^[29],而柔性的树枝形聚合物骨架对每个外围的萘基团产生不同的微环境,从而影响了萘的发光寿命。加入CB[7]后,Gn-NA($n=1\sim3$)体系354 nm处的荧光衰减仍可用双指数很好地拟合,得到长、短两个寿命,短寿命与未加CB[7]时萘单体荧光平均寿命一致,归属为Gn-NA分子内未与CB[7]结合的萘基团,长寿命与萘和CB[7]形成准轮烷结构寿命相近,归属为Gn-NA分子内与CB[7]形成准轮烷部分。无论是NA-Model还是Gn-NA($n=1\sim3$),由于它们与CB[7]的结合常数较小,即使加入相当于萘基团8.3 equiv.的CB[7]时体系中仍有大量未与CB[7]结合的游离萘结构存在,因此,加入CB[7]后Gn-NA体系均呈现游离萘和萘与CB[7]形成准轮烷的双重荧光发射。430 nm处的荧光衰减同样可以用双指数进行拟合,其中短寿命对应于体系中萘单体的发光,而较长的寿命对应于体系中萘激基缔合物的发光,加入CB[7]前后体系中无论萘单体还是萘激基缔合物荧光寿命均没有明显变化,但未加入CB[7]时萘激基缔合物发光组分随代数增加呈增加趋势,这是因为树枝形聚合物构象随代数增加变得拥挤,有利于外围萘基团间激基复合物的形成,这也是萘单体荧光猝灭的主要原因;而加入CB[7]后,体系中激基缔合物发光组分明显减少,说明加入的CB[7]与Gn-NA中部分萘形成准轮烷结构,部分抑制了萘激基缔合物的生成,使体系中萘单体发光增强。加入CB[7]前后体系萘单体和激基缔合物荧光组分的变化时间分辨结果与稳态荧光光谱结果相一致。

表1 加入CB[7]前、后 Model-NA 和 Gn-NA ($n=1\sim3$)在H₂O/DMSO (99.5/0.5, *v/v*)中的荧光寿命

Table 1 Lifetimes of Model-NA and Gn-NA ($n=1\sim3$) in H₂O/DMSO in the absence and presence of CB[7] ($\lambda_{\text{ex}}=270 \text{ nm}$, $[\text{NA}]=1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CB}[7]]=1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H₂O/DMSO=99.5/0.5)

	a_1	τ_1/ns	a_2	τ_2/ns	χ^2	Aver/ns
$\lambda_{\text{em}}=354 \text{ nm}$						
NA-Model		9.9			1.110	9.9
NA-Model+CB[7]	0.69	9.9	0.31	11.9	1.114	
G1-NA	0.89	1.7	0.11	10.6	1.107	2.7
G1-NA+CB[7]	0.25	2.7	0.75	11.7	1.144	
G2-NA	0.92	1.9	0.08	11.2	1.187	2.6
G2-NA+CB[7]	0.24	2.6	0.76	11.6	1.149	
G3-NA	0.94	2.0	0.06	9.6	0.841	2.5
G3-NA+CB[7]	0.25	2.5	0.75	11.4	1.154	
$\lambda_{\text{em}}=430 \text{ nm}$						
G1-NA	0.74	2.7	0.26	17.2	1.113	
G1-NA+CB[7]	0.78	2.7	0.22	17.0	0.899	
G2-NA	0.57	2.6	0.43	17.2	1.048	
G2-NA+CB[7]	0.66	2.6	0.34	16.9	1.036	
G3-NA	0.56	2.5	0.44	16.4	1.169	
G3-NA+CB[7]	0.66	2.5	0.34	16.9	1.084	

3 结论

合成了1~3代外围由萘修饰的PAMAM树枝形聚合物Gn-NA,研究了它们在甲醇/DMSO(含DMSO:0.5%)中的吸收和荧光发射光谱,测定了水/DMSO(含DMSO:0.3%~0.5%,*v/v*)中不同代数Gn-NA中萘基团与CB[7]形成准轮烷结构的结合常数,探讨了CB[7]与萘基团准轮烷结构的形成对其稳态和瞬态光物理性质的影响。研究结果表明,基态Gn-NA外围萘基团之间以及萘与PAMAM骨架之间均没有强相互作用,外围萘被紫外光激发后与相邻萘基团形成激基缔合物,导致体系萘单体荧光的猝灭。该作用随代数增加而增强。体系中加入CB[7]后,CB[7]与Gn-NA中部分萘基团形成的准轮烷结构,在一定程度上抑制Gn-NA中萘激基缔合物的生成和溶剂分子对激发态的猝灭,使萘的单体发光增强,从而实现了树枝形聚合物体系发光性能的调控。本研究对光功能树枝形聚合物材料的设计合成及光物理性质的改善有重要意义。

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

Bruker Avance II-400 核磁共振仪; Bruker Microflex

(MALDI TOF)质谱仪; Varian Excalibur 3100 红外光谱仪; Shimadzu UV-1601PC 紫外-可见吸收光谱仪; Hitachi F-4500 荧光光谱仪; Edinburgh FLS920 型时间分辨荧光光谱仪。

6-甲氧基-2-萘甲醛, 硼氢化钠, 溴乙酸乙酯, 氢化钠, 氢氧化钠, 盐酸, 三苯基膦, 偶氮二甲酸二乙酯 (DEAD 试剂), 三缩四乙二醇, *N*-羧基琥珀酰亚胺(NHS), 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI), 二氯甲烷, 乙醇, DMF, 无水乙醚和乙腈等试剂为国药集团北京试剂公司分析纯产品, 除特别说明外使用前未经进一步纯化; 葫芦[7]脲(CB[7])为 Sigma-Aldrich 公司分析纯产品; 甲醇, 甲苯和四氢呋喃用金属钠干燥回流蒸馏后使用; 乙二醇和丙烯酸甲酯经减压蒸馏提纯后使用; 光谱测试用的甲醇, DMSO 为百灵威或 Sigma 公司色谱纯试剂, 测试用水为 MilliQ 纯水系统制备的超纯水 (电阻率 18.3 MΩ·cm)。

4.2 化合物的合成及表征

PAMAM 树枝形聚合物骨架根据文献报道的方法合成^[30]。以乙二醇为核心出发, 与丙烯酸甲酯进行 Michael 加成反应, 待胺基反应完全后减压除去未反应的丙烯酸甲酯, 得到末端为甲酯的树枝形分子, 然后在氩气保护下用过量的乙二醇进行氨解, 减压除去过量的反应物后得到 0 代 PAMAM, 重复这两步反应得到 1~3 代 PAMAM 树枝形聚合物(Gn)。

化合物 Gn-NA($n = 1 \sim 3$)及萘的模型化合物 NA-Model 的合成路线如图式 1 所示, 具体合成步骤如下。

在两口瓶中加入 6-甲氧基-2-萘甲醛和适量甲醇, 搅拌的状态下分批加入过量 NaBH₄, NaBH₄ 和 6-甲氧基-2-萘甲醛物质的量比为 1 : 1.5, 1 h 后停止反应, 反应液旋干后用二氯甲烷溶解, 饱和食盐水洗涤 3 次, 有机相用无水硫酸镁干燥, 减压除去溶剂得到白色固体粉末 (NA-CH₂OH), 产率 100%。

将 NA-CH₂OH 溶于无水四氢呋喃并置于两口瓶中, 缓慢加入过量 NaH (1.5 equiv.), 待反应液冷却再缓慢滴加溴乙酸乙酯(1.5 equiv.)的四氢呋喃溶液, 搅拌至反应液不剧烈放热后再升温至四氢呋喃回流, 氮气保护反应 12 h, 收集滤液并旋干, 二氯甲烷萃取并用饱和食盐水洗涤 3 次, 有机相用无水硫酸镁干燥浓缩得到粗产物, 粗产物用硅胶柱层析分离(洗脱剂为 CH₂Cl₂/CH₃OH = 15/1, *V/V*), 得到灰白色固体(NA-COOC₂H₅), 产率 80%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.92 (s, 3H), 3.25 (dd, $J = 13.7, 6.6$ Hz, 2H), 3.93 (s, 3H), 4.02 (s, 2H), 4.69 (s, 2H), 7.15~7.19 (m, 2H), 7.40 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.69~7.77 (m, 3H)。NA-COOC₂H₅ 皂化得到 NA-COOH, 产率 85%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.93 (s, 3H), 4.16 (s, 2H), 4.78 (s, 2H), 7.14~7.18 (m, 2H), 7.44 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.69~7.79 (m, 3H)。

NA-Model 的合成: 将 NA-COOH 溶于无水四氢呋喃置于两口瓶中, 冰水浴下加入三苯基膦(1.5 equiv.)和三缩四乙二醇(1.2 equiv.), 氮气保护下搅拌并缓慢滴加 DEAD 试剂(1.5 equiv.)的无水四氢呋喃溶液, 滴加完后室温反应 12 h, 反应液旋干后用二氯甲烷萃取, 饱和食盐水洗涤 3 次, 有机相用无水硫酸镁干燥浓缩得到无色油状产物。粗产物经硅胶柱层析分离(洗脱剂为 CH₂Cl₂/CH₃OH = 15/1, *V/V*), 得到白色蜡状固体 (NA-Model), 产率 80%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.39 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H), 3.45~3.53 (m, 10H), 3.58~3.67 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 4.20~4.24 (m, 4H), 4.55 (t, $J = 5.3$ Hz, 1H), 4.67 (s, 2H), 7.12~7.21 (m, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.44 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.78~7.83 (m, 3H)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 55.1, 60.2, 63.4, 66.9, 68.2, 69.7, 72.3, 105.9, 118.7, 126.6, 128.1, 129.3, 132.7, 133.8, 157.3, 170.1。IR (KBr pellet) ν : 3442.8, 3344.8, 2909.2, 2875.6, 1748.3, 1609.0, 1507.6, 1485.8, 1458.2, 1267.8, 1229.6, 1175.9, 1116.9, 1030.5, 942.1, 890.6, 856.7, 817.2 cm⁻¹。MALDI-TOF MS: calcd *m/z* 422.19, found [*M* + Na⁺]: 445.95。

Gn-NA ($n = 1 \sim 3$)的合成: 将 NA-COOH 溶于无水四氢呋喃置于两口瓶中, 加入 *N*-羧基琥珀酰亚胺(1.5 equiv.)和 EDC 盐酸盐(1.2 equiv.), 氮气保护下室温搅拌 24 h。过滤取滤液减压除去溶剂后用二氯甲烷萃取, 饱和食盐水洗涤 3 次, 有机相用无水硫酸镁干燥浓缩得到固体粗产物, 粗产物硅胶柱层析分离(洗脱剂为 CH₂Cl₂/CH₃OH = 20/1, *V/V*), 得到白色固体 (NA-ester), 产率 70%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.85 (s, 4H), 3.92 (s, 3H), 4.45 (s, 2H), 4.81 (s, 2H), 7.15 (dd, $J = 11.4, 2.1$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H)。将 NA-ester 分别与 1~3 代 PAMAM (萘活性酯与 PAMAM 外围氨基官能团比 1.1 : 1)溶于二氯甲烷和 DMF 混合溶液中并置于单口瓶内, 氮气保护下室温搅拌 24 h。减压除去反应液中溶剂, 以二氯甲烷溶解后用乙醚和乙腈分别沉淀 3 次, 再在甲醇中透析 48 h, 得到白色固体(Gn-NA), 产率约 80%。化合物结构具体表征结果如下:

G1-NA ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.17 (br, 24H), 2.39 (br, 12H), 2.61 (br, 24H), 3.05~3.16 (m, 40H), 3.84 (s, 24H), 3.89 (s, 16H), 4.62 (s, 16H), 7.14 (dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, 8H), 7.28 (d, $J = 2.4$ Hz, 8H), 7.43 (d, $J = 8.5$ Hz, 8H), 7.76 (dd, $J = 7.8, 4.3$ Hz, 28H), 7.87~7.92 (m, 8H), 7.93~7.98 (m, 8H)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 33.2, 36.9, 38.3, 49.5, 52.2, 55.1, 69.2, 72.5, 105.9, 118.7, 126.5, 126.8, 128.1, 129.2, 132.7, 133.8, 157.3, 169.2, 171.2, 171.7。IR (KBr pellet) ν : 3444.8, 3288.2, 2940.2, 2838.1, 1655.7, 1607.0, 1541.4, 1507.6, 1485.8, 1458.2, 1263.0, 1229.6, 1171.1, 1096.2, 1030.5, 962.9,

890.6, 856.7, 817.2 cm^{-1} . MALDI-TOF MS: calcd m/z 3253.65, found $[M+Na]^+$: 3275.6.

G2-NA ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 2.17 (br, 56H), 2.39 (br, 28H), 2.63 (br, 56H), 3.07~3.16 (m, 88H), 3.83 (s, 48H), 3.89 (s, 32H), 4.61 (s, 32H), 7.12 (d, $J=8.5$ Hz, 16H), 7.27 (s, 16H), 7.43 (d, $J=8.0$ Hz, 16H), 7.77 (br, 60H), 7.90 (br, 16H), 7.95 (br, 16H). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 33.2, 36.9, 38.3, 49.5, 52.1, 55.1, 69.2, 72.5, 105.8, 118.7, 126.4, 126.7, 128.1, 129.2, 132.7, 133.8, 157.3, 169.2, 171.2, 171.7. IR (KBr pellet) ν : 3447.0, 3288.2, 2940.2, 2838.1, 1655.7, 1607.0, 1542.0, 1507.6, 1485.8, 1458.2, 1263.0, 1229.6, 1171.1, 1096.2, 1030.5, 962.9, 890.6, 856.7, 817.2 cm^{-1} . MALDI-TOF MS: calcd m/z 6903.55, found $[M+Na]^+$: 6926.3.

G3-NA ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 2.17 (br, 120H), 2.39 (br, 60H), 2.63 (br, 120H), 3.06~3.15 (m, 184H), 3.82 (s, 96H), 3.89 (s, 64H), 4.60 (br, 64H), 7.11 (d, $J=6.7$ Hz, 32H), 7.26 (br, 32H), 7.43 (d, $J=8.0$ Hz, 32H), 7.76 (br, 124H), 7.90 (br, 32H), 7.95 (br, 32H). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 33.2, 36.9, 38.3, 49.5, 52.1, 55.1, 69.2, 72.4, 105.8, 118.6, 126.3, 126.7, 128.1, 129.2, 132.7, 133.8, 157.3, 169.2, 171.2, 171.7. IR (KBr pellet) ν : 3443.3, 3302.8, 2940.2, 2838.1, 1655.7, 1607.6, 1544.8, 1507.6, 1485.8, 1458.2, 1263.0, 1229.6, 1171.1, 1096.2, 1030.5, 962.9, 890.6, 856.7, 817.2 cm^{-1} . MALDI-TOF MS: calcd m/z 14203.34, found $[M+Na]^+$: 14226.3.

4.3 Gn-NA($n=1\sim 3$)外围萘基团与 CB[7]的结合常数计算

通过荧光光谱方法运用 Benesi-Hildebrand 公式计算主客体结合常数时, 本文采用 CB[7]为主体分子, 蔡为客体分子, 当主客体结合比为 $n:1$ 时有以下方程^[31]:

$$\frac{1}{I-I_0} = \frac{1}{(I_\infty-I_0)K[\text{CB7}]^n} + \frac{1}{I_\infty-I_0} \quad (1)$$

其中 I , I_0 , I_∞ 分别为选定波长处的荧光强度, 未加入 CB[7]时的初始荧光强度和结合平衡时的极限荧光强度, K 为结合常数. 当主客体结合比为 $1:1$ 时方程(1)中 $n=1$, 以荧光强度变化 $I-I_0$ 的倒数对 CB[7]浓度的倒数作图可以得到一条直线(仅适用于主体分子相对于客体分子大大过量的情况), 可以从直线的截距与斜率之比值得到 K 值.

References

- [1] Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- [2] (a) Hu, J. J.; Xu, T. W.; Cheng, Y. Y. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3856; (b) Gibson, H. W.; Yamaguchi, N.; Hamilton, L.; Jones, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4653; (c) Huang, F. H.; Gibson, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14738; (d) Li, S. J.; Zheng, B.; Chen, J. Z.; Dong, S. Y.; Ma, Z.; Huang, F. H.; Gibson, H. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4067.
- [3] (a) Adachi, N.; Sugiyama, H.; Arai, M.; Ogawa, H. *Molecules* **2014**, *19*, 4135; (b) Shaw, P. E.; Cavaye, H.; Chen, S. S. Y.; James, M.; Gentle, I. R.; Burn, P. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9845.
- [4] (a) Helms, B.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1125; (b) Peng, X. H.; Pan, Q. M.; Rempel, G. L. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1619; (c) Ma, B. D.; Deng, G. J.; Liu, J.; He, Y. M.; Fan, Q. H. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*(04), 528. (马保德, 邓国军, 刘继, 何艳梅, 范青华, 化学学报, **2013**, *71*(04), 528.)
- [5] Kesharwani, P.; Jain, K.; Jain, K. N. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 268.
- [6] Yang, H.; Qian, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*(01), 184. (杨铨, 钱鹰, 有机化学, **2013**, *33*(01), 184.)
- [7] Yang, L. L.; Dong, Y. M.; Hu, X. L.; Liu, A. H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*(01), 27. (杨柳林, 董炎明, 胡晓兰, 刘安华, 化学学报, **2012**, *70*(01), 27.)
- [8] Kaanumalle, L. S.; Nithyanandhan, J.; Pattabiraman, M.; Jayaraman, N.; Ramamurthy, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8999.
- [9] (a) Adronov, A.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2000**, *18*, 1701; (b) Balzani, V.; Bergamini, G.; Ceroni, P.; Marchi, E. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1944.
- [10] (a) Giansante, C.; Ceroni, P.; Balzani, V.; Vögtle, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5422; (b) Uetomo, A.; Kozaki, M.; Suzuki, S.; Yamanaka, K.; Ito, O.; Okada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13276.
- [11] Vögtle, F.; Gestermann, S.; Kauffmann, C.; Ceroni, P.; Vicinelli, V.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10398.
- [12] Zeng, Y.; Li, Y. Y.; Yuan, Z.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*(23), 2714. (曾毅, 李迎迎, 袁钊, 李嫣, 化学学报, **2009**, *67*(23), 2714.)
- [13] Li, P.; Zeng, Y.; Chen, J. P.; Li, Y. Y.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*(15), 1611. (李鹏, 曾毅, 陈金平, 李迎迎, 李嫣, 化学学报, **2012**, *70*(15), 1611.)
- [14] (a) Neuwahl, F. V. R.; Righini, R. J. *Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1307; (b) Saudan, C.; Balzani, V.; Gorka, M.; Maestri, M.; Ceroni, P.; Vicinelli, V.; Vögtle, F. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 899.
- [15] Zhang, X. H.; Zeng, Y.; Yu, T. J.; Chen, J. P.; Yang, G. Q.; Li, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2340.
- [16] Weil, T.; Reuther, E.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1900.
- [17] Serin, J. M.; Brousmiche, D. W.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2002**, 2605.
- [18] Zeng, Y.; Li, P.; Liu, X. Y.; Yu, T. J.; Chen, J. P.; Yang, G. Q.; Li, Y. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5978.
- [19] (a) Zhang, M. M.; Xu, D. H.; Yan, X. Z.; Chen, J. Z.; Dong, S. Y.; Zheng, B.; Huang, F. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7011; (b) Ji, X. F.; Yao, Y.; Li, J. Y.; Yan, X. Z.; Huang, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 74; (c) Ji, X. F.; Dong, S. Y.; Wei, P. F.; Xia, D. Y.; Huang, F. H. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5725.
- [20] Zeng, Y.; Li, Y. Y.; Li, M.; Yang, G. Q.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9100.
- [21] Valeur, E.; Bradley, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 606.
- [22] Ghaddar, T. H.; Whitesell, J. K.; Fox, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8729.
- [23] (a) Lagona, J.; Mukhopadhyay, P.; Chakrabarti, S.; Isaacs, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844; (b) Wang, W.; Kaifer, A. E. In *Advances in Polymer Science*, Vol. 222, Ed.: Wenz, G., Springer-Verlag, Berlin, **2009**, p. 205; (c) Zeng, Q. H.; Wang, Y.; Zhu, Q. J.; Xue, S. F.; Mu, L.; Tao, Z. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*(10), 1085. (曾启华, 王娅, 祝黔江, 薛赛凤, 牟兰, 陶朱, 化学学报, **2006**, *64*(10), 1085.)
- [24] Sueishi, Y.; Fujita, T.; Nakatani, S.; Inazumi, N.; Osawa, Y. *Spectrochim. Acta Part A* **2013**, *114*, 344.
- [25] Roy, N. D.; Uwe, P.; Werner, M. N. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7941.
- [26] Ikeda, H.; Nakamura, M.; Ise, N.; Oguma, N.; Nakamura, A.; Ikeda, T.; Toda, F.; Ueno, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10980.
- [27] Mohanty, J.; Nau, W. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3750.
- [28] Adronov, A.; Gilat, S. L.; Fréchet, J. M. J.; Ohta, K.; Neuwahl, F. V. R.; Fleming, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1175.
- [29] Li, M.; Li, Y. Y.; Zeng, Y.; Chen, J. P.; Li, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11554.
- [30] Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M. E.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.
- [31] Mohanty, J.; Bhasikuttan, A. C.; Choudhury, S. D.; Pal, H. J. *Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10782.

(Cheng, B.)