

树枝分子吡啶基PAMAM和碘基苯分支化合物的紫外光区负吸收

吉彦^{1,2}, 陶在琴², 罗蔓利², 钱鹰²

¹河南师范大学化学与化工学院, 河南 新乡

²东南大学化学与化工学院, 江苏 南京

Email: jiyan98@163.com

收稿日期: 2020年9月7日; 录用日期: 2020年9月20日; 发布日期: 2020年9月27日

摘要

紫外-可见吸收光谱在化学检测、化合物表征方面起到非常重要的作用。然而近期在实验中发现, 在坐标图纵轴的负坐标区域发现有零线以下的吸收图谱, 被称为紫外-可见光负吸收图谱。该现象少有发现和报道, 在常规思维与科学理论下非常难以理解, 从而被忽略。本文以树枝分子吡啶基PAMAM和碘基苯分支化合物的紫外光区负吸收图谱为基础, 分析了负吸收的相关的因素及特征, 试图解开负吸收的相关机理, 为找到特征的负吸收材料提供基础数据。化学材料在紫外-可见光区域内的负吸收现象具有潜在的科学价值和广阔的研究前景。

关键词

紫外-可见吸收, 负吸收, 树枝分子, 光谱, 实验观测

Negative Absorption of Dendrimer Pyridinyl PAMAM and Iodinyl Benzene Branch Compounds in Ultraviolet Region

Yan Ji^{1,2}, Zaiqin Tao², Manli Luo², Ying Qian²

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang Henan

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing Jiangsu

Email: jiyan98@163.com

Received: Sep. 7th, 2020; accepted: Sep. 20th, 2020; published: Sep. 27th, 2020

Abstract

UV-Vis absorption spectrum plays an important role in chemical detection and characterization of

文章引用: 吉彦, 陶在琴, 罗蔓利, 钱鹰. 树枝分子吡啶基 PAMAM 和碘基苯分支化合物的紫外光区负吸收[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(5): 376-383. DOI: [10.12677/hjct.2020.105048](https://doi.org/10.12677/hjct.2020.105048)

compounds. However, in recent experiments, it has been found that there is an absorption spectrum with zero lines in the negative coordinate area of the vertical axis of the coordinate diagram, which is called the negative absorption spectrum of ultraviolet and visible light. This phenomenon is rarely discovered and reported, and is very difficult to understand under conventional thinking and scientific theory, so it is ignored. In this paper, the factors and characteristics of negative absorption were analyzed based on the UV-Vis absorption spectrum of dendrimers with pyridinyl PAMAM and iodanyl benzene branches, in an attempt to unravel the mechanism of negative absorption and provide basic data for finding the characteristic negative absorption materials. The negative absorption of chemical materials to ultraviolet and visible light has potential scientific prospect and great research value.

Keywords

UV-Vis Absorption, Negative Absorption, Dendrimer, Spectrum, Experimental Observation

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. 引言

紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱显示了样品如何吸收紫外线或可见光区域的光,并测量从基态到激发态的跃迁[1]。紫外-可见分光光度计测量紫外-可见吸光度。通过样品池的测量光的强度为(I_T),并比较这种强度光通过样品前的强度(I_0)。 I_T/I_0 的比值称为透射率(T),吸光度(A)。透射率与吸光度关系式为公式(1) [2]:

$$A = -\log(T) \quad (1)$$

朗伯比尔定律(公式(2))描述了浓度、样品池和吸光度之间的关系[3]:

$$A = \epsilon bc \quad (2)$$

A 是测量的吸光度,用吸光度单位表示(a.u.), b 为通过样本的路径长度(cm), c 为吸收物质的浓度。为每一个物种的固定吸收波长对应 ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),是一个已知的常数,叫做摩尔吸收系数或消光系数,用它来表示样品的吸收能力[4]。

紫外-可见吸收光谱在化学检测、化合物表征方面起到非常重要的作用。日常紫外-可见吸收光谱图谱的测量范围在 200 nm 至 800 nm 左右,样品吸收遵循朗伯比尔定律,吸光系数大于零。然而近期在实验中发现,在坐标图纵轴的负坐标区域发现有零线以下的吸收图谱,被称为紫外-可见光负吸收图谱。在前期对水等溶剂的研究,发现了紫外-可见负吸收现象[5]。该现象少有发现和报道[6],在常规思维与科学理论下非常难以理解,从而很容易被忽略。

本文以树枝分子吡啶基 PAMAM 和碘基苯分支化合物(图 1)的紫外光区负吸收图谱为基础,分析了紫外-可见光谱负吸收的相关的因素及特征。

2. 结果与讨论

2.1. 实验观测

测试了树枝分子 2PTPS-G0 和苯分支化合物 8I 的紫外-可见吸收光谱,实验图谱(图 2)发现在紫外区 200 nm 至 300 nm 存在零线下的负吸收。2PTPS-G0 的乙醇溶液测得紫外-可见吸收光谱在 230 nm 和 270 nm 左右存在两个零线以下的负吸收峰,最大负吸光度-0.3,即紫外区的负吸收现象。在 8I 的紫外-可见

吸收光谱(图3)发现在220 nm和280 nm左右有负吸收现象,测试溶液是四氢呋喃(THF)与水的混合溶剂,在含 THF 70%, 80%, 90%时,存在紫外区负吸收,最大负吸光度-0.6。在随后的一周(图4)和两周(图5)后,重复紫外-可见吸收光谱实验,显示结果没有出现负吸收。而在纯 THF 溶剂中,在第一次测试与两周后测试,并未发现负吸收现象。

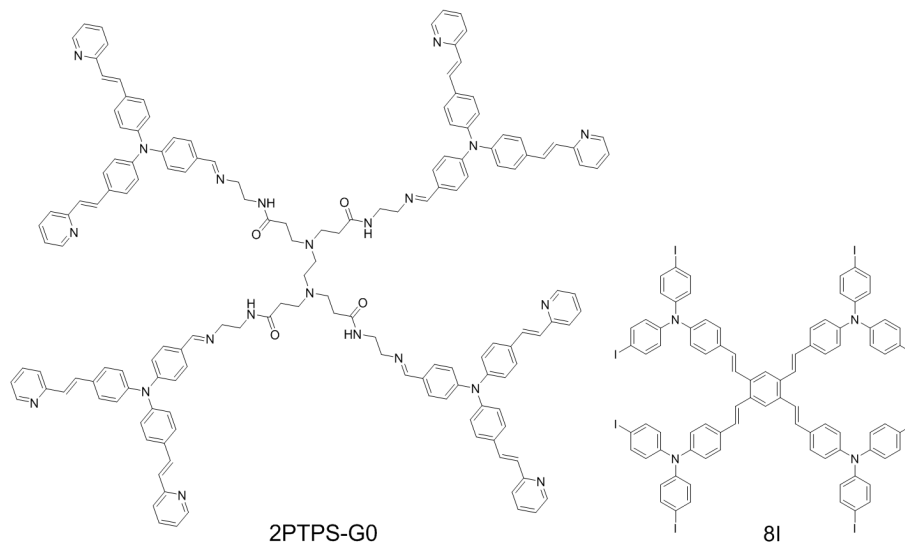


Figure 1. Branch molecular pyridinyl polyamide-amine (PAMAM) derivative 2PTPS-G0 and iodinyl benzene branch compound 8I molecular structure

图 1. 树枝分子吡啶基聚酰胺-胺(PAMAM)衍生物 2PTPS-G0 和碘基苯分支化合物 8I 的分子结构

在红外吸收光谱内,偶而存在有负的震动频率,称为虚频。而在紫外-可见光区的负吸收也偶有报道:在银纳米粒子溶液与葡萄单宁溶液混合的紫外-可见吸收光谱,发现紫外区[7]存在负吸收峰;在前期工作对水、乙醇、氯仿等溶剂的紫外-可见吸收光谱研究中,发现在300 nm到800 nm左右的可见光区[5]存在微弱的负吸收带;在某些化合物的紫外-可见吸收光谱水平线[8],部分处于零线以下的负吸收区。这些报道显示,某些物质的紫外-可见吸收光谱是存在零线以下的负吸收现象。

普通紫外-可见吸收的吸光度 $A > 0$,没有吸收 $A = 0$ 。而 $A < 0$ 的情况是一种负吸收现象。负吸收图谱峰在零线或基线以下。负吸收的出射光强度要大于入射光强度($I_T > I_0$),即透过率 $T = I_T/I_0 > 100%$ 。紫外-可见光区的负吸收现象少有报道,由于该现象出现几率较小,很难解释清楚,在理论和机理上目前还缺乏解释,从而很容易被忽略。

2.2. 树枝分子结构

2PTPS-G0 与 8I 都应该属于树枝分子结构,有着向树枝分叉一样的分支结构。既有分散分支接收光谱的作用,又有分子分支发射天线的作用。树枝分子包括核心结构,分支结构,和末端结构。这些不同的部位有着不同的化学官能团,对化学属性、物理属性都有着不同的微观特征和属性。2PTPS-G0 中心是聚酰胺-胺 G0,含有氨基和酰胺等基团,分支采用三苯胺空穴传输材料,端基接入吡啶,调节树枝分子末端微观属性。8I 中心为苯基,分支为四个三苯胺,端基用碘修饰。碘基具有较强的亲核性,同时具备重原子效应。这样的树枝分子组合使得 2PTPS-G0 和 8I 就产生了丰富而复杂的化学与物理属性。树枝分子展开后,表面积大,有利于对光子捕捉和吸收;末端基团又有发射天线作用,对荧光发射等光谱具有增强和调节作用。树枝分子在溶液里形成特殊的微球,从而影响和改变分子的光谱特性。从而使得

2PTPS-G0 和 8I 产生了特殊的紫外 - 可见光谱负吸收现象。

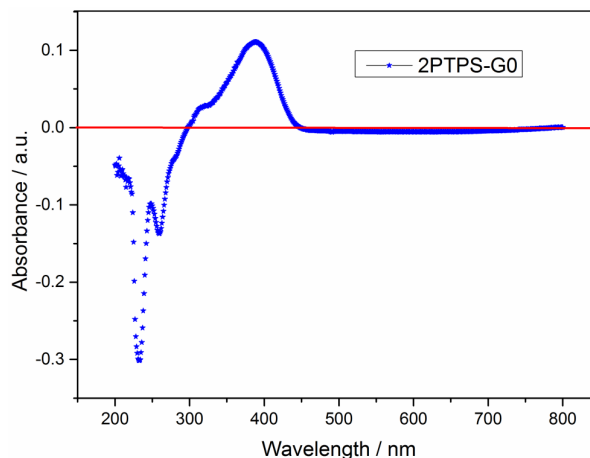


Figure 2. Ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectrum of dendrimer 2PTPS-G0. In the ultraviolet (UV) region of 230 nm and 270 nm, there is a negative absorption peak below the zero line. Solvent ethanol 95%

图 2. 树枝分子 2PTPS-G0 的紫外 - 可见吸收光谱, 在紫外区 230 nm, 270 nm 附近有在零线以下的负吸收峰。溶剂乙醇 95%

2.3. 溶剂

2PTPS-G0 在乙醇中测试得到的负吸收图谱(图 2), 乙醇含有 3%~5% 的水, 也部分近似属于混合溶剂。8I 苯分支结构在 THF 和水的混合溶剂中测得的负吸收(图 3), 在 THF/水百分比为 70%, 80%, 和 90% 混合溶剂的溶液中, 8I 显示出很强的紫外区负吸收。在纯溶剂 THF 中第一次测试紫外 - 可见光谱吸收和两周后重复测试都没有发现负吸收现象(图 6)。这说明溶剂对紫外 - 可见光谱的负吸收现象起着一定的作用, 而且混合溶剂存在比较复杂溶液环境, 使得 2PTPS-G0 和 8I 等化合物更容易产生负吸收现象。

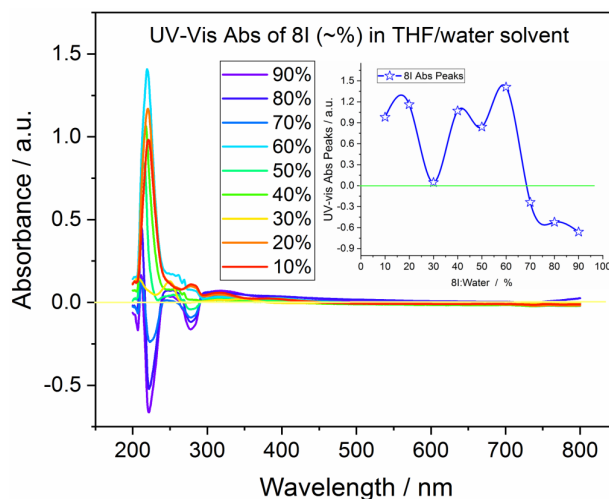


Figure 3. UV-Vis absorption spectrum of benzene branch compound 8I, with a negative absorption peak below the zero line near 220 nm and 280 nm in the UV region. The solvent is the mixed solvent of THF and water, and the figure is inserted as the UV-Vis absorption peak under different percentages of mixed solvent. THF/water showed negative absorption at 70%, 80%, and 90%

图 3. 苯分支化合物 8I 的紫外 - 可见吸收光谱, 在紫外区 220 nm, 280 nm 附近有在零线以下的负吸收峰。溶剂为 THF 与水的混合溶剂, 插入图为不同混合溶剂百分比下的紫外 - 可见吸收峰。其中 THF/水在 70%, 80%, 90% 时存在负吸收现象

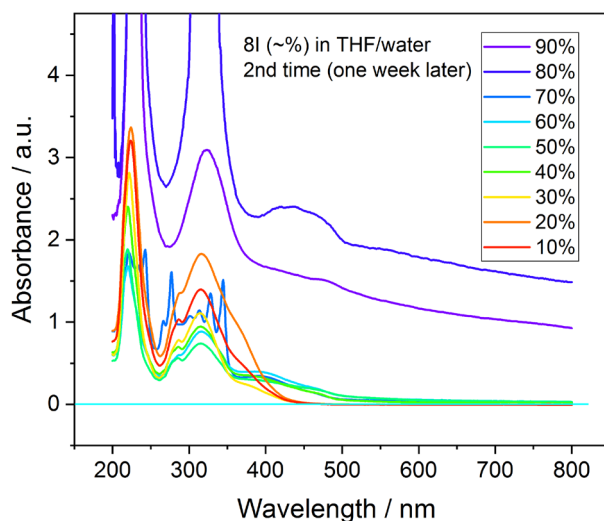


Figure 4. UV-Vis absorption spectra of the benzene branch compound 8I, measured one week after Figure 2, showed no negative absorption peaks in the UV region. The solvent is THF mixed with water

图 4. 苯分支化合物 8I 的紫外 - 可见吸收光谱, 在图 2 一周以后测量, 在紫外区没有负吸收峰。溶剂为 THF 与水的混合溶剂

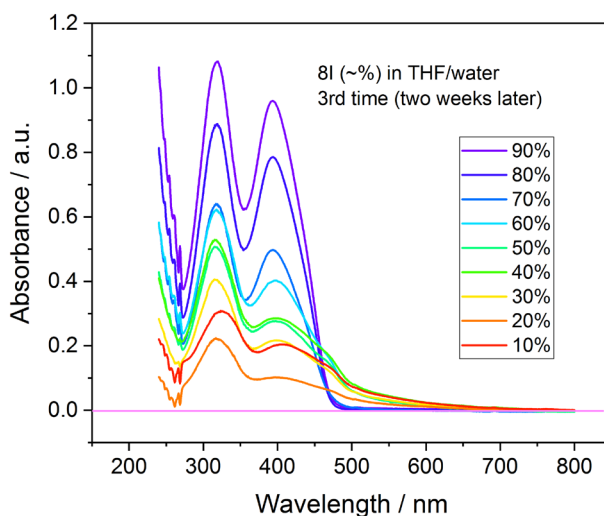


Figure 5. UV-Vis absorption spectra of benzene branch compound 8I, measured two weeks after Figure 2, showed no negative absorption peak in the ultraviolet UV region. The solvent is THF mixed with water

图 5. 苯分支化合物 8I 的紫外 - 可见吸收光谱, 在图 2 两周以后测量, 在紫外区没有负吸收峰。溶剂为 THF 与水的混合溶剂

2.4. 制备与测量时间

刚制备出的新的溶液溶解产生这类负吸收现象。图 3 为 8I 新配制的溶液, 测试出紫外区负吸收现象, 一周后再测试时负吸收现象消失(图 4), 两周后重复测试依然没有再出现负吸收现象(图 5)。刚制备出的溶液一是化合物保留着某些样品特性; 二是溶液初期的溶剂效应作用刚刚开始, 溶液会出现溶质与溶剂的溶解反应, 而会产生许多动态的物理化学变化, 影响和产生复杂溶液动力学过程, 其中有可能产生对紫外 - 可见光谱的负吸收现象。因此在早期的溶液溶解期溶液观测到负吸收现象。

某些特殊的不确定性未知因素, 如测试环境的温度、湿度对光谱影响。使用的光谱测量样品池, 如比色皿对光线的通过影响, 包括不同材质(石英, 或玻璃)的比色皿对光谱的吸光度、反射率、以及折射、散射都

会对紫外 - 可见光谱的细节产生影响。甚至室内的照明荧光灯照射等因素对负吸收的影响目前也是未知的。

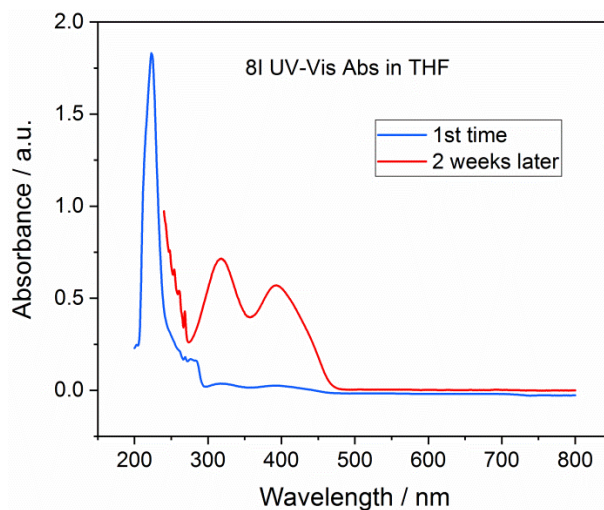


Figure 6. UV-Vis absorption spectrum of branch compound 8I of benzene. The blue line and Figure 2 were measured simultaneously, and the red line were measured two weeks after Figure 2 There is no negative absorption peak in the UV region. The solvent is THF

图 6. 苯分支化合物 8I 的紫外 - 可见吸收光谱, 蓝线与图 2 同时测量图谱, 红线在图 2 两周以后测量图谱。在紫外区没有负吸收峰。溶剂为 THF

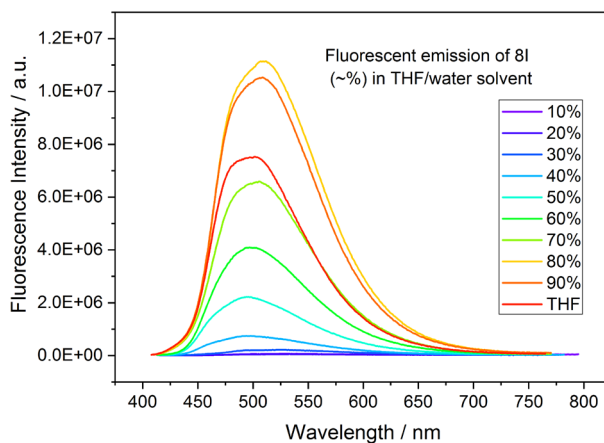


Figure 7. Fluorescence emission spectra of benzene branch compound 8I. The solvent is THF mixed with water

图 7. 苯分支化合物 8I 的荧光发射光谱。溶剂为 THF 与水的混合溶剂

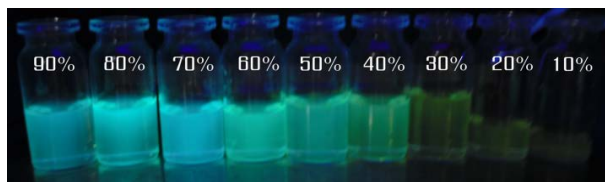


Figure 8. Fluorescent light of benzene branch compound 8I solution. Fluorescent light 365nm wavelength. The solvent was THF mixed with water in different percentages

图 8. 苯分支化合物 8I 的溶液荧光灯照片。荧光灯光 365 nm 波长。溶剂为 THF 与水的不同百分比混合溶剂

2.5. 荧光

图 7 为 8I 的荧光发射图谱。图 8 苯分支化合物 8I 的溶液荧光灯照片, 随着 THF 比例增加 8I 的荧光

强度随之增加。荧光是在激发波长的光下激发样品产生发射光，在可见区的附近的光发射可以被看见或捕捉探测，称为荧光。负吸收同样是在一定波长的光照射下，激发产生的吸收，正常的情况是正吸收。如果出现出射光光强大于入射光光强，这时就会产生负吸收。荧光与负吸收的区别是，荧光的发射光的能量是小于照射激发的入射光的能量。负吸收则是发射光的能量是大于照射激发的入射光的能量，也就是出射光光增强，是携带了样品多余的能量。从能量守恒定律判断，出射光强大于入射光强，必定携带了样品本身的多余能量，即负吸收结果会使样品总能量有微量的减少。这样负吸收的过程可以看作：低能量进入，高能量出射的能量泵辅。

2.6. 实验

材料合成: 2PTPS-G0 树枝分子的合成步骤参见文献[9]; 8I 苯分支化合物的实验合成步骤参见文献[10]。

紫外-可见吸收光谱在日本岛津 Shimadu UV-3600 型紫外-可见分光光度计上测得，石英比色皿，测量范围从 200 到 800 nm。

荧光测量使用 FluoroMax-4 荧光仪，四透光石英比色皿，室温(20 摄氏度)。设定激发波长在 400 nm，测量范围从 410 到 800 nm。

3. 结论

本文以树枝分子吡啶基 PAMAM 和碘基苯分支化合物的实验观测紫外光区负吸收图谱为基础，分析了负吸收的相关的因素及特征，试图解开负吸收的相关机理，为找到特征的负吸收材料提供基础数据。负吸收现象对光谱化学是一项重要发现，化学物质与材料在紫外-可见光区域内的负吸收现象对化学、物理、光学等学科具有潜在的科学前景与巨大的研究价值。

基金项目

河南师范大学博士启动项目基金(QD15114); 河南师范大学国家项目培育基金(2017PL05)。

参考文献

- [1] Skoog, D.A. (2007) Principles of Instrumental Analysis. 6th Edition, Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA, 1693.
- [2] Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J. (1999) Analytical Chemistry: An Introduction (Saunders Golden Sunburst Series). 7th Edition, Saunders College Publishing: Philadelphia, PA.
- [3] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2003) Fundamentals of Analytical Chemistry. 8th Edition, Saunders College Publishing. New York.
- [4] Settle, F.A., Ed. (1997) Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice Hall PTR. New Jersey pp. 481-500.
- [5] Ji, Y., Ji, Z., Yao, M.H., Qian, Y. and Peng, Y.F. (2016) Negative Absorption Peaks in Ultraviolet-Visible Spectrum of Water. *Electro, Physical & Theoretical Chemistry*, **1**, 3443-3448. <https://doi.org/10.1002/slct.201600587>
- [6] Kamil, K. Vasil, T. and Eldar Ismailovich, V. (2020) Plane Wave Diffraction by Strip with an Integral Boundary Condition. *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, **28**, 1776-1790. <https://doi.org/10.3906/elk-1906-170>
- [7] Hashima, N., Paramasivamb, M., Tanb, J.S., Kernainc, D., Hussina, M.H., Brossed, N., Gambierd, F. and Raja', P.B. (2020) Green Mode Synthesis of Silver Nanoparticles Using Vitis Vinifera's Tannin and Screening Its Antimicrobial Activity/Apoptotic Potential Versus Cancer Cells. *Materials Today Communications*, **25**, Article ID: 101511. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101511>
- [8] Singha, P.M., Abdullah, M., Sagadevan, S., Kaura, C. and Ikram, S. (2019) Highly Sensitive Ethanol Sensor Based on TiO₂ Nanoparticles and Its Photocatalyst Activity. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, **182**, 512-518. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.01.077>
- [9] Ji, Y. and Qian, Y. (2014) Up-Converted Fluorescence Emission under Linear Common Spectrofluorometer from

PAMAM Pyridine Derivatives and with QDs Nanoparticles. *RSC Advances*, **4**, 52485-52490.
<https://doi.org/10.1039/C4RA11149D>

[10] 罗曼利, 钱鹰. 一种新型树枝分子的合成及其荧光性质[J]. 有机化学, 2012, 32(10): 1958-1964.