

配体交换法制备水性含稀土磁性荧光微粒的研究及表征*

汪 鑫¹ 闫 凯¹ 龚 莹¹ 刘瑞清¹ 徐祖顺^{1, 2**}

(¹ 有机化工新材料湖北省协同创新中心 ² 湖北大学功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室 武汉 430062)

摘 要 利用共沉淀法合成 Fe_3O_4 磁性纳米粒子, 并使用油酸改性生成了粒径均一的油性纳米粒子. 使用 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷, 聚乙二醇甲基丙烯酸酯以及荧光可聚合配合物 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 为原材料合成了含有稀土金属 Eu 的两亲性的聚合物为配体, 以油性 Fe_3O_4 为核, 采用配体交换反应制备水性的磁性荧光微粒. 并通过核磁共振波谱仪、傅里叶红外光谱仪、透射电子显微镜、动态光散射粒径测试仪、X 射线衍射仪、振动样品磁强计、荧光分光光度计、热重分析仪对该微粒进行形貌、结构、超顺磁性以及荧光性能的测试表征. 测试结果表明, 两亲性聚合物良好有效地包覆在了磁性纳米粒子表面, 制得的含稀土磁性荧光微粒在水相中具有良好的分散性, 粒径均一, 其平均粒径仅为 45 nm, 室温下的饱和磁化强度为 $2.3 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 研究过程中测得微粒中的稀土 Eu^{3+} 在 594 nm 和 619 nm 有明显的特征发射光谱.

关键词 配体交换法, 稀土, 磁性荧光微粒

复合磁性纳米微粒是指磁性纳米粒子 MNPs (如 Fe_3O_4 , Gd_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等纳米粒子) 通过功能性物质修饰而成的, 能够具有独特的超顺磁性以及多功能性的纳米微粒. 这种合成的微粒在生物磁分离、磁敏感器、磁共振造影、靶向药物输送、磁记录介质和热磁疗等方面均引起了广泛的研究^[1-9]. 目前, 合成复合磁性纳米微粒主要有两种方法: 一是共混法, 二是单体聚合方法 (乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合等), 然而往往上述方法制备的微粒存在粒径较大、饱和磁化强度低、分散不均一等缺点^[10], 这便很大地限制了微粒的应用条件和应用范围. 磁性纳米微粒的功能性也一直是国内外研究的重点, 荧光特性 (稀土荧光, 量子点, 荧光染料等) 近些年来引起了研究者的广泛关注, 在照明、生化和医疗领域都有着长足的发展与应用^[11,12], 其中, 稀土元素的荧光性能比起其它荧光光源具有激发波长短、荧光强度大、荧光寿命长、生物毒性小等优点^[13]. 为此本文合成了可与 MNPs 偶联的具有 Eu 元素的两亲性物质配体, 采用配体交换法置换掉 MNPs 表面的油酸 (OA) 配体, 制备出了水性含稀土磁性 (Fe_3O_4) 荧光微粒 (试验过程见图 1). 较为准确的控制了纳米微粒的粒径并且结合稀土 Eu 元素赋予微微粒荧光

功能. 这种小粒径的功能性微粒的制法也具有进一步改进和研究的价值, 例如其为突破血脑屏障, 在脑部发挥造影表征创造了可能, 使其在生物医学领域发挥更多样的作用^[14,15].

配体交换法是用新合成的配体, 在一定条件下置换原有材料表面配体的一类方法. 瑞士无机化学研究所化学与应用生物科学系的 Dirin 等^[16], 通过配体交换法, 将卤化铅钙钛矿 (lead halide perovskites) 等其他金属卤化复合物包覆在一系列胶体纳米晶体 (PbS , CdSe , CdS , CdSe/CdS , InP , Au , Pd) 表面, 获得了优异的性能和效果; An 等^[17] 利用配体交换法用多巴胺 (dopamine) 置换 Fe_3O_4 表面的油酸, 在 2 min 内便制备出了尺寸和形状均一的水分散性良好多巴胺包覆 Fe_3O_4 ($\text{DA-Fe}_3\text{O}_4$); López-Lorente 等^[18] 使用配体交换法, 用硫代苹果酸 (thiomalic acid) 和硫辛酸 (thioctic acid) 置换 Au , Ag 纳米粒子表面的柠檬酸盐阴离子, 并深入研究了过程中的毛细管电泳行为; 蒋泽权等^[19] 通过配体交换法, 使用柠檬酸 (CA)、N-(三甲氧基硅丙基) 乙二胺三乙酸钠 (SiCOOH)、丁烷四羧酸 (BTCA) 和乙二胺四乙酸 (EDTA) 四钠 4 种多羧基配体对油溶性 Fe_3O_4 磁性纳米粒子 (MNPs-OA) 表面进行了亲水

* 2014-04-02 收稿, 2014-04-29 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 51273058) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zushunxu@hubu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14092

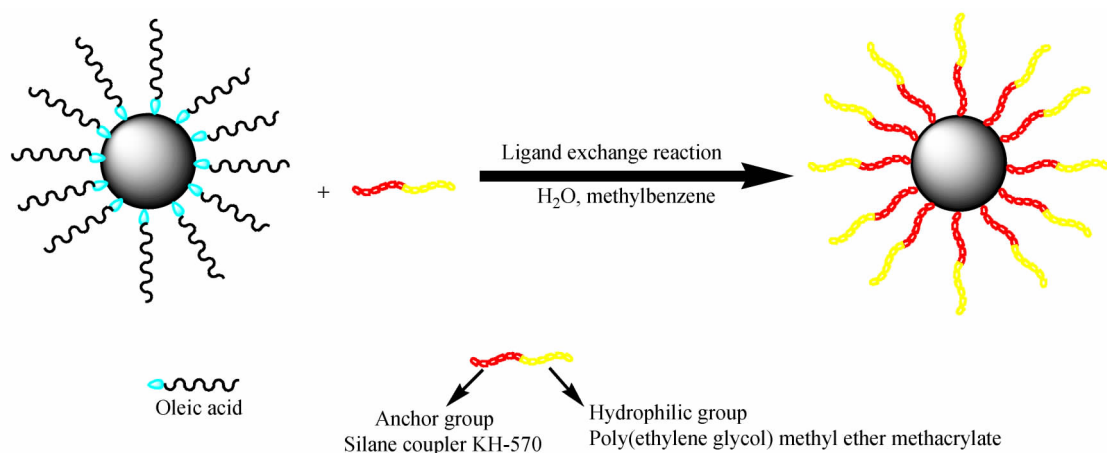


Fig. 1 Schematic diagram illustrating the process in the ligand exchange reaction

性修饰,取得了良好的效果.由于配体交换法的灵活,便利的特点,在制备水性磁流体上应用广泛^[20].

1 实验部分

1.1 实验仪器与表征

合成的两亲性聚合物真空干燥后,溶于 CDCl_3 由美国 Varian 公司 INVOA-600 型核磁共振仪测定其 $^1\text{H-NMR}$.最终产物样品烘干后,与溴化钾研磨分散,用美国 Perkin-Elmer 公司的傅里叶红外光谱仪(IR)进行红外光谱表征.磁性微粒适当稀释均匀,滴加至铜网成膜,自然干燥.用美国 FEI 公司的 Tecnai G20 型透射电子显微镜(TEM)观察其大小和形态.油酸改性的磁性纳米粒子以及水溶性的纳米微粒平均水合粒径由英国 Malvern 公司的 Loc-Fc-963 型动态光散射粒径测试仪(PCS)测定.用日本理学电机株式会社的 D/MAX-IIIC 型 X 射线衍射仪对样品进行表征.测试参数为:Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射,石墨弯晶单色器;X 射线管电压:35 kV;X 射线管电流,25 mA;扫描速度,15 ($^\circ$)/min;扫描衍射角 $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$.准确称取一定质量的样品,用南京大学仪器厂的 HH-15 型振动样品磁强计进行测试分析,记录磁性微球的磁饱和和强度数据.测试温度为 25 $^\circ\text{C}$,外加场为 0 ~ 477.6 kA/m,计算磁滞回归曲线.配置一定浓度的水溶性磁性纳米微粒后,采用日本岛津公司的 RF-540 型荧光分光光度计测定其荧光光谱.

1.2 实验药剂

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、油酸、正己烷和无水乙醇,纯度均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司;甲苯,分析纯,购于天津博迪试剂有

限公司;氨水 25% ~ 28%,国药集团化学试剂有限公司;3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570),分析纯,购于上海晶纯试剂有限公司;聚乙二醇甲基丙烯酸酯,分子量 500,购于 Sigma-Aldrich;试验所用 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}^{[21]}$ 和去离子水,实验室自制,已有成熟制法.

1.3 油酸改性磁性纳米粒子的制备

取 13.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 6.2 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于 50 mL 的去离子水中,倒入 500 mL 的四口烧瓶中,水浴控温在 35 $^\circ\text{C}$,在 N_2 的氛围下机械搅拌 15 min,缓慢滴加氨水 60 mL 至 $\text{pH} = 10$,继续强烈搅拌 30 min,生成 Fe_3O_4 纳米粒子,温度升高至 80 $^\circ\text{C}$ 反应 1 h 后,用磁铁分离纳米粒子,去离子水洗涤 3 ~ 5 次至中性.将制备的 Fe_3O_4 纳米粒子转移至四口烧瓶中,加入一定量的去离子水,搅拌分散,加热至 80 $^\circ\text{C}$,加入 3 g OA,搅拌 1 h 后冷却至室温,用磁铁分离疏水性的磁性纳米粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}$ MNPs),无水乙醇洗涤数次,存储在正己烷的溶液中.

1.4 两亲性聚合物的制备

在 25 mL 的圆底烧瓶中加入 10 mL 的甲醇,0.5 g 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,2.5 g 聚乙二醇甲基丙烯酸酯,0.15 g 荧光可聚合配合物 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$,0.06 g AIBN.磁力搅拌混合均匀,抽真空、通氮气,重复 5 次后密封,在 75 $^\circ\text{C}$ 反应 24 h 后所得到的产物旋转蒸馏除去溶剂,然后用正己烷进行沉淀纯化,得到透明无色的聚合物.

1.5 水溶性磁性纳米微粒的制备

在三口烧瓶中加入 0.1 g 油酸改性的 Fe_3O_4 纳米粒子(真空干燥),8 mL 三乙胺,10 mL 去离

子水, 30 mL 溶解一定量聚合物(本次实验为 0.3 g)的甲苯溶剂, N_2 气环境下室温下反应 20 h. 产物(PMNPs)磁分离, 先在透析袋中预处理, 透析 3 天、每隔 6 h 更换 1 次透析水.

2 结果与讨论

2.1 两亲聚合物核磁表征

由图 2 可知两亲聚合物的核磁峰位, a 位置处 $\delta = 7.9 \sim 9.3$ 的 3 个峰是邻菲罗啉苯环上质子

的特征峰, $\delta = 7.5$ 处的强峰是溶剂 $CDCl_3$ 的特征峰, $\delta = 4$ 左右的弱峰是 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷上 $-COO-CH_2-CH_2-$ 结构的质子峰, 而 $\delta = 3.54 \sim 3.71$ 的强峰簇是聚乙二醇甲基丙烯酸酯上 $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ 的质子峰, $\delta = 3.44$ 位置的峰是 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷上 $-Si-CH_3$ 结构上的质子峰, $\delta = 0.5 \sim 2.5$ 段的峰簇, 是聚合物链段上 H 结构的质子峰, 表明了 3 种单体成功地进行了共聚合.

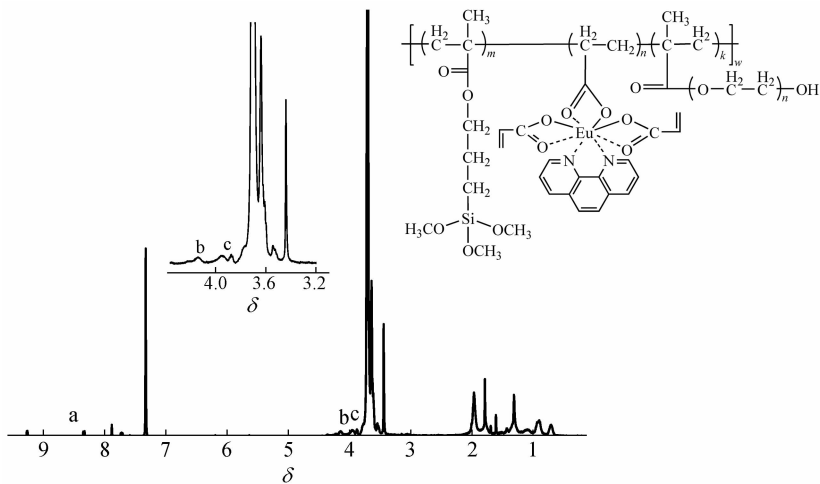


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of polymer

2.2 红外表征

图 3 的 a 光谱中 585 cm^{-1} 吸收峰为 $Fe-O$ 键的特征吸收峰, 1430 cm^{-1} 为 $-CH$ 键的弯曲振动峰, $1500 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 油酸分子中 $C-C$, $C=C$, 和 $C=O$ 的伸缩振动峰, $2850 \sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 为油酸分子中碳链 $C-H$ 键的伸缩振动峰. 图 3 的 b 光谱中 417 cm^{-1} 处微小的吸收峰为荧光配体 $Eu(AA)_3Phen$ 中 $Eu-O$ 的振动吸收峰, 1352 cm^{-1}

为 $-OCO-$ 的对称伸缩振动吸收峰, 1730 cm^{-1} 为 $C=O$ 的伸缩振动峰, 1107 cm^{-1} 为 $-C-O-C-$ 的伸缩振动峰, 540 cm^{-1} 左右宽的吸收峰为 $Si-O$ 的伸缩振动峰, 3480 cm^{-1} $SiO-H$ 的特征吸收峰, 说明 3 个单体的成功聚合. 图 3 的 c 光谱与 b 光谱相比在 585 cm^{-1} 处出现了 $Fe-O$ 键的特征吸收峰, 以及油酸分子特征吸收峰的消失, 说明配体交换反应中, 聚合物成功的取代了大多数的油酸分子.

2.3 XRD 表征

通过 XRD 对油酸改性的 Fe_3O_4 纳米粉末和磁性荧光微粒的晶相的组成进行了分析. 图 4 的 a 谱图中 $30.4^\circ(220)$, $35.6^\circ(311)$, $43.4^\circ(400)$, $53.6^\circ(422)$, $57.4^\circ(511)$, $62.8^\circ(440)$, $74.5^\circ(533)$ 处的特征峰值所对应的面间距(d 值)和粉末衍射标准联合会(JCPDS)编制的标准粉末衍射(PDF)卡中 190629 卡片的 d 值基本一致, 说明该粉末为面心立方(FCC)尖晶石结构. b 谱图与 a 谱图基本一致, 证明 Fe_3O_4 的生成; 在 2θ 为 $20^\circ \sim 30^\circ$ 处的新衍射峰说明了高分子物质的存在.

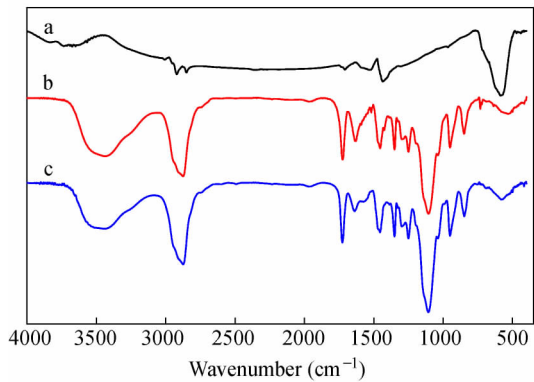


Fig. 3 FTIR spectra of (a) Fe_3O_4/OA MNPs, (b) polymer and (c) PMNPs

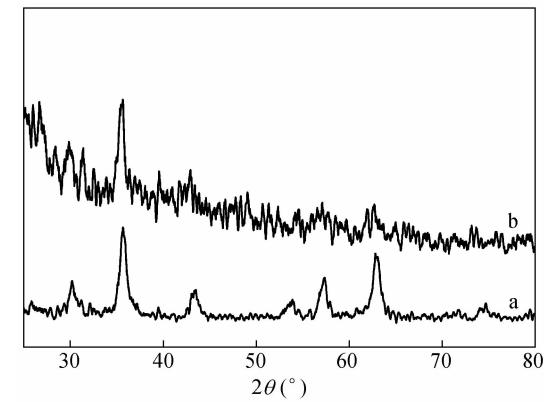


Fig. 4 XRD patterns of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}$ MNPs and (b) PMNPs

2.4 TEM 和 PCS 表征

通过 TEM 观察了磁性微球的形态结构,如图 5(a)所示为共沉淀法所制磁性纳米粒子,纳米粒子呈现较好的分散性,粒径基本在 20 nm 左右;图 5(b)为配体交换反应后的磁性荧光微粒,和图 5(a)相比较,粒径有所增大,基本在 40 nm 左右,同样具有较好分散性,说明聚合物对种子微球形成良好的包覆.

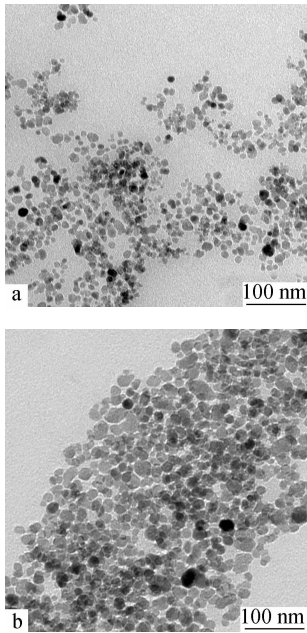


Fig. 5 TEM images of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}$ MNPs and (b) PMNPs

图 6(a)和 6(b)分别为磁性纳米粒子和磁性荧光微粒的 PCS 分析图谱. 从图 6(b)中可以看出,加入聚合物后磁性荧光微粒粒径偏大,粒径分布偏广,主要分布在 45 nm 左右,与 TEM 图谱中的粒径相一致.

2.5 TG 表征

热重分析如图 7 所示,磁性纳米粒子的热重

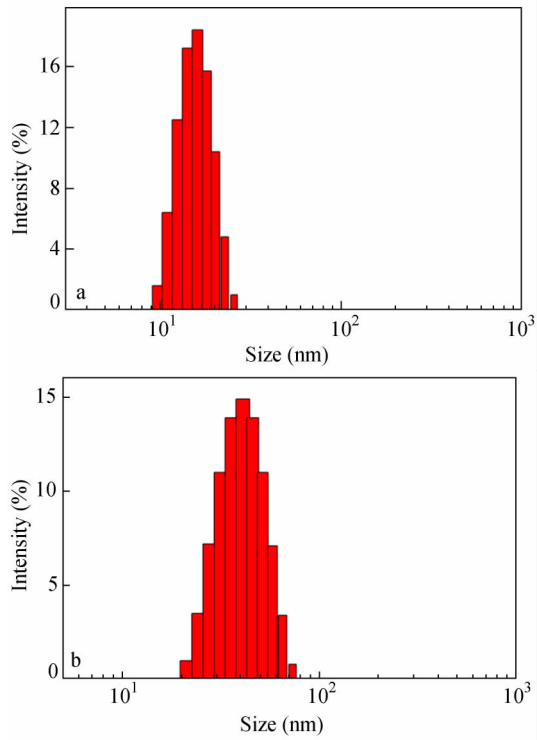


Fig. 6 Particle size distribution of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}$ MNPs and (b) PMNPs

曲线在 200 ~ 400 °C 之间有明显的下降,主要是由于 OA 的分解,剩余固含量 74.2%,磁性微粒在 350 ~ 420 °C 之间分解,主要是因为聚乙二醇甲基丙烯酸以及有机硅等高分子的热分解,固含量为 17.6%,说明在配体交换反应中,绝大多数油酸分子被低聚物取代,更好的改性了磁性纳米微粒.

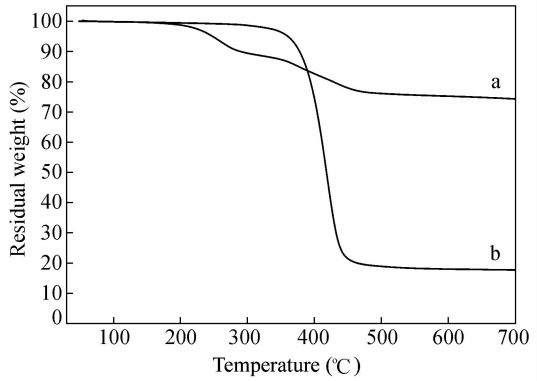


Fig. 7 TG Curves of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}$ MNPs and (b) PMNPs

2.6 VSM 表征

用振动样品磁强计在室温下测量油酸改性的磁性纳米粒子和磁性荧光微粒的磁性能,如图 8 所示,2 组样品的磁化曲线基本没有磁滞现象,说明磁性微球具有超顺磁性能,饱和磁化强度分别

为 $24.26 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 和 2.3 emu/g ; 磁性荧光微粒的饱和磁化强度有所下降, 主要是因为配体交换反应中纳米粒子有所氧化, 或者可能由于微球外层大量高分子的存在所致。

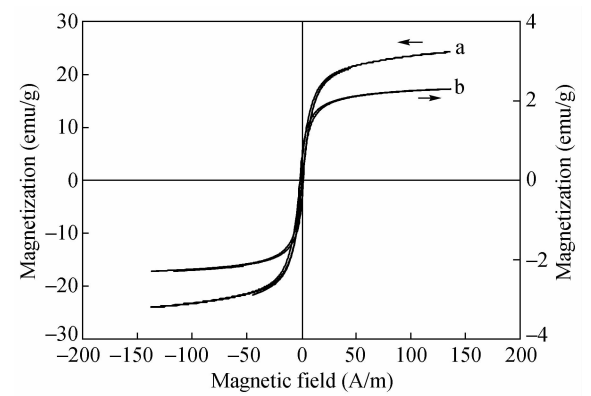


Fig. 8 Magnetization curves of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}$ MNPs and (b) PMNPs

2.7 荧光表征

磁性荧光微粒的水溶液先在透析袋中预处理, 透析 4 天、每隔 6 h 更换一次透析水. 测试了荧光微粒的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$) 以及发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 327 \text{ nm}$), 如图 9 (a) 和 9 (b) 所示. 在图 9 (a) 中, 磁性荧光微球有 305 nm 和 327 nm 2 个激发带, 而 305 nm 激发光的倍峰与发射光重合, 故取 $\lambda_{\text{ex}} = 327 \text{ nm}$. 如图 9 (b) 所示, 在 594 nm 和 619 nm 处有较强的发射峰, 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁峰和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 受迫电偶记跃迁峰. 其中, 619 nm 处的跃迁强度明显大于 594 nm 处的跃迁, 说明 Eu^{3+} 处在较低的非对称化学环境中。

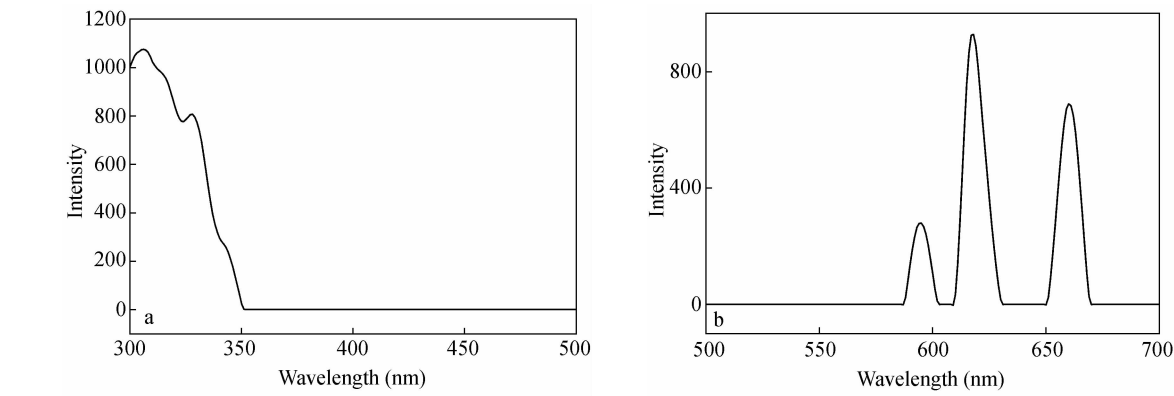


Fig. 9 Excitation and emission spectra of PMNPs: (a) excitation $\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$ and (b) emission $\lambda_{\text{ex}} = 327 \text{ nm}$

3 结论

采用新颖的配体交换方法单颗粒的改性了磁性纳米粒子, 制备出含有稀土元素的磁性荧光微粒. TEM测试结果表明, 所制备的微粒粒径较为均一, 平均粒径仅为 45 nm, 呈良好的分散性; 所制备的荧光微粒具有高度的水溶性, 同时荧光分光

光度计研究了稀土 Eu^{3+} 在 594 nm 和 619 nm 的特征发射光谱. 稀土两亲性聚合物结构控制和稀土磁性荧光微粒粒径控制上还有待进一步提高, 但其良好的功能性和小粒径, 使其在生物应用上具有很多潜在的应用性, 具有进一步研究的价值。

REFERENCES

1 Schladt T D, Schneider K, Schild H, Tremel W. Dalton Trans, 2011, 40: 6315 ~ 6343
2 Yan K, Li H, Li P H, Zhu H E, Shen J, Yi C F, Wu S L, Yeung K W K, Xu Z S, Xu H B, Paul K C. Biomaterials, 2014, 1 (35): 344 ~ 355
3 Yan K, Li H, Wang X, Yi C F, Zhang Q Y, Xu Z S, Xu H B, Andrew K W. J Mat Chem B, 2014, 2: 546 ~ 555
4 Xie H, Zhu Y H, Jiang W L, Zhou Q, Yang H, Gu N, Zhang Y, Xu H B, Xu H B, Yang X L. Biomaterials, 2011, 32 (2): 495 ~ 502
5 Venerando R, Miotto G, Magro M, Dallan M, Baratella D, Bonaiuti E, Zboril R, Vianello F. J Phys Chem C, 2013, 117 (39): 20320 ~ 20331
6 Kim B H, Lee N, Kim H, An K, Park Y I, Choi Y, Shin K, Lee Y, Kwon S G, Na H B, Park J G, Ahn T Y, Kim Y W, Moon W K, Choi S H, Hyeon T. J Am Chem Soc, 2011, 133 (32): 12624 ~ 12631

- 7 Mukhopadhyay A, Joshi N, Chattopadhyay K, De G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(1): 142 ~ 149
- 8 Yoffe S, Leshuk T, Everett P, Gu F. *Current Pharmaceutical Design*, 2013, 19(3): 493 ~ 509
- 9 Liu J L, He W W, Zhang L F, Zhang Z B, Zhu J, Yuan L, Chen H, Cheng Z P, Zhu X L. *Langmuir*, 2011, 27(20): 12684 ~ 12692
- 10 Cui Y, Yue Y, Qian G, Chen B. *Chem. Rev.*, 2012, 112: 1126 ~ 1162
- 11 Tong L, Shi J, Liu D, Li Q, Ren X, Yang H. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 7153 ~ 7157
- 12 Reddy L H, Arias J L, Nicolas J, Couvreur P. *Chem Rev*, 2012, 112: 5818 ~ 5878
- 13 Zhu H, Tao J, Wang W, Zhou Y, Li P, Li Z, Yan K, Wu S L, Yeung K W K, Xu Z S, Xu H, Chu P K. *Biomaterials*, 2013, 34: 2296 ~ 2306
- 14 Thomsen L B, Linemann T, Pondman K M, Lichota J, Kim K S, Pieters R J, Visser G M, Moos T. *ACS Chem Neurosci*, 2013, 4(10): 1352 ~ 1360
- 15 Qiao R, Jia Q, Huwel S, Xia R, Liu T, Gao F, Galla H J, Gao M. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 3304 ~ 3310
- 16 Dirin D N, Dreyfuss S, Maryna B I, Georgian N, Paris P, Grigorios I, Maksym V K. *J Chem Soc*, 2014, 136(18): 6550 ~ 6553
- 17 An P, Zuo F, Wu Y P, Hua Z J, Zheng Z H, Ding X B, Peng Y X. *Chinese Chem Lett*, 2012, 23: 1099 ~ 1102
- 18 López-Lorente Á I, Soriano M L, Valcárcel M. *Microchimica Acta*, 2014, 181(9-10): 1101 ~ 1108
- 19 Yan K, Li P H, Zhu H E, Zhou Y J, Ding J D, Shen J, Li Z, Xu Z S, Chu P K. *RSC Advances*, 2013, 3: 10598 ~ 10618
- 20 Jang Zequan(蒋泽权), Song Sheng(宋晟), Dou Hongjing(窦红静), Sun Kang(孙康), Wang Yiming(王一鸣), Huang Chaofan(黄超凡), Wei Zhenhua(魏振华), Qu Guangxiong(曲冠雄). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2012, (12): 2609 ~ 2616
- 21 Zhu H E, Shang Y L, Wang W H, Zhou Y J, Li P H, Yan K, Wu S L, Yeung K W K, Xu Z S, Xu H B, Chu P K. *Small*, 2013, 9(17): 2991 ~ 3000

Preparation and Characterization of the Water-dispersible Magnetic Fluorescent Particles Containing Rare Earth Prepared by Ligand Exchange Reaction

Xin Wang¹, Kai Yan¹, Ying Gong¹, Rui-qing Liu¹, Zu-shun Xu^{1, 2*}

(¹ Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials,

² Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract After utilizing coprecipitation method and subsequent modification with oleic acid, oil-based Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with a narrow size distribution were obtained. And a kind of amphiphilic polymer containing rare earth was synthesized by using poly(ethylene glycol) methacrylate, methacryloxy propyl trimethoxyl silane and a complex Eu(AA)₃Phen as monomers. The oil-based magnetic Fe₃O₄ nanoparticles were then used as cores, and modified with the amphiphilic polymer *via* ligand exchange reaction to prepare water-based magnetic fluorescent particles (PMNPs). The morphology, molecular structure, superparamagnetic and fluorescent properties of the particles were characterized by nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR), FTIR spectrometer (FEIR), transmission electron microscope (TEM), photon correlation spectroscopy (PCS), X-ray diffractometer (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM), fluorescence spectrometer and thermo gravimetric analyzer (TGA). Results showed that the amphiphilic polymer was coated onto the surface of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles effectively and evenly. The magnetic fluorescent particles had a good dispersibility in water phase and can keep a uniform particle size. The average diameter of the particles was just around 45 nm. The particles also had a saturation magnetization of 2.3 A·m²/kg at room temperature, and the rare earth Eu³⁺ in these PMNPs had obvious characteristic emission spectra at 594 nm and 619 nm with a excitation spectra at 327 nm.

Keywords Ligand exchange reaction, Rare earth, Magnetic fluorescent particles

* Corresponding author: Zu-shun Xu, E-mail: zushunxu@hubu.edu.cn