

## 蔡和丹酰基修饰的扇形树枝状分子聚集体的能量转移行为<sup>\*</sup>

李武松<sup>1</sup> 滕明俊<sup>1</sup> 贾欣茹<sup>1\*\*</sup> 危岩<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871) (<sup>2</sup> 清华大学化学系 北京 100084)

**摘 要** 分别对1-3代聚(酰胺-胺)(PAMAM)结构的dendron分子的外端基和focal point进行了修饰,得到了外端基为蔡(给体)色团、焦点(focal point)为丹酰(受体)色团的树枝状化合物Dan-AB<sub>n</sub>-Nap(*n* = 2, 4, 8). 利用荧光光谱测定了不同浓度下所得一系列树枝状分子在水中的荧光强度,并计算了它们的临界聚集浓度(CAC)值. 发现Dan-AB<sub>n</sub>-Nap(*n* = 2, 4, 8)的CAC值随代数的增加而减小,这是由于随着代数增加,分子的聚集能力增强所造成的. TEM观察可见, Dan-AB<sub>n</sub>-Nap在水中形成不规则的球形聚集体,尺寸约在150 nm至650 nm之间. 测试了Dan-AB<sub>n</sub>-Nap所形成聚集体的荧光性质. 结果表明,当用蔡的最大吸收波长激发聚集体Dan-AB<sub>n</sub>-Nap时,蔡的荧光被大大猝灭,而发射出丹酰的荧光(400~650 nm). 这说明在聚集体中发生了从蔡到丹酰色团的能量转移. 研究发现,在CAC浓度以下时,只发生低效率的能量转移,例如Dan-AB<sub>8</sub>-Nap的能量转移效率只有5.7%. 而当浓度增至CAC以上时,由于形成聚集体,其对应的能量转移效率大大提高,达到77.1%. 这是由于聚集体的形成,使树枝状分子的排列更加有序,色团间距离更加靠近,同时既可发生分子内的能量转移,又可发生分子间的能量转移,因此能量转移效率提高.

**关键词** 树枝状分子, 聚集体, 能量转移, 蔡, 丹酰

近年来,有机小分子,聚合物等体系被广泛用于研究并模拟自然界中普遍存在的光物理、光化学过程,并取得了一定的进展<sup>[1-6]</sup>. 和上述线型的小分子或聚合物相比,树枝状分子具有结构精确可控,纳米级分子尺寸且外端基团容易修饰等优点,其特殊的拓扑结构利于能量汇聚,信号放大及光电传导. 因此,树枝状分子在模拟光合作用与研究能量传递方面具有独特的优势. 有关树枝状分子光捕获体系<sup>[7,8]</sup>、发光传感器信号放大<sup>[9]</sup>、光伏打电池敏化<sup>[10]</sup>以及光谱能量聚焦<sup>[11]</sup>等方面的研究已经有不少的报道. Moore、Fréchet、Aida、杨国强等在树枝状分子光捕获体系研究方面做了很多出色的工作<sup>[12-15]</sup>. 他们的研究主要集中于具有刚性共轭结构的树枝状分子或者非共轭的聚苯醚型树枝状分子体系,通过在树枝状分子外端和focal point修饰不同的色团,研究了其从外端到核心的能量转移过程.

在自然界的光合作用过程中,叶绿素等色团之间以非共价键作用有序地排列在蛋白质基质内,色团之间持续定向的能量转移和电子转移是光合作用中的重要步骤<sup>[16]</sup>. 树枝状分子特有的层

状结构,使得能量能够在分子内部逐级传递,从而形成能量梯度场,这种能量梯度场与生物体系中的光合作用非常相似. 同时,光合作用当中的能量转移过程基本上发生在纳米尺寸的组装体之间. 因此,研究聚集体中的能量转移,特别是探讨树枝状分子聚集体的能量转移具有重要的理论和应用价值.

决定能量转移效率的条件除了给受体光谱重叠的程度,给受体瞬间偶极矩的取向,给受体间的距离也是重要的因素. 超分子聚集体中分子有序排列,色团之间彼此靠近,因此有可能发生高效率的能量转移. 采用具有 $\pi$ 共轭结构的分子构筑超分子聚集体,研究聚集体中的能量转移已经有文献报道. 例如,具有不同取代基的二蔡嵌苯衍生物<sup>[17]</sup>或者具有不同重复单元的低聚对亚苯基亚乙烯基(OPV)进行组装可以得到精确结构的柱状聚集体,并发生有效的能量转移<sup>[18, 19]</sup>. Meijer等<sup>[20]</sup>利用OPV和茈二酰亚胺经过自组装得到了具有螺旋形貌的手性组装体,研究发现从OPV到茈二酰亚胺的电子转移过程中,茈二酰亚胺的荧光被猝灭. 这种由于氢键作用而形成的手性组装

<sup>\*</sup> 2010-02-03 收稿,2010-05-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 20774003,20974004)资助项目; <sup>\*\*</sup> 通讯联系人 E-mail:

xrjia@pku.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10033

体中所发生的光诱导电子转移过程,对于太阳能电池的研究和应用具有重要的意义. Guerzo 和 Desvergne 等<sup>[1]</sup>合成了以蒽 (DDOA) 和并四苯 (DDOT) 衍生物,以其为凝胶因子,发现在由少量 DDOT 与 DDOA 组装形成的凝胶中,DDOT 的荧光得到大大增强.

尽管有机小分子聚集体中的能量转移研究已有不少报道,但树枝状分子聚集体中能量转移的研究并不多见,尤其是研究球形聚集体中能量转移的例子则更鲜见报道. 本文报告了外端和 Focal point 基团经萘和丹酰修饰的 1~3 代聚酰胺-胺 (PAMAM) 型 dendron 分子在水中的聚集行为,探讨了所形成的球形聚集体中的能量转移性质.

## 1 实验部分

### 1 试剂

丹酰氯 (Acros 公司); 1-萘甲酸 (Daqing New Century Fine Chemicals Co., LTD); 三氟乙酸 (TFA, Alfa Aesar 公司); THF、CH<sub>3</sub>OH 和 CHCl<sub>3</sub> (HPLC 级, 天津 Shield 公司). 乙二胺、三乙胺 (北京化学试剂公司) 需经过干燥、减压蒸馏进行提纯.

### 2 测试与表征

JEM-400 CXII 透射电子显微镜仪上进行透射电子显微镜测试 (TEM), 操作电压为 100 kV. 将搅拌一定时间后的聚集体样品滴于 200 目的富马膜铜网上, 使水自然晾干后进行 TEM 测试.

Lambda 35 紫外-可见扫描分光光度计 (Perkin Elmer Co.) 上进行紫外吸收光谱的测定.

Hitachi F-4500 荧光分光光度计上进行稳态荧光的测试, 激发和发射缝宽均为 5.0 nm, 光电倍增管电压为 400 V, 扫描速度为 240 nm/min.

### 3 树枝状分子的合成与修饰

1~3 代 dendron 分子 (以下简称 AB<sub>2</sub>、AB<sub>4</sub>、AB<sub>8</sub>) 为本实验室合成. 其合成方法及其外端基和 focal point 基团的修饰已在相关文章中报道<sup>[2]</sup>.

### 4 聚集体的制备

采用沉淀法<sup>[3-26]</sup>制备树枝状分子聚集体. 称取一定量的样品, 溶于良溶剂中 (对于第 1 代为四氢呋喃, 第 2 代和第 3 代为四氢呋喃/甲醇 = 1/1 的混合溶剂) 配制成一定浓度的母液; 用微量进样器量取一定体积的母液, 将其注入剧烈搅拌的 10 mL 去离子水中, 室温下搅拌 2 h 后进行聚集体的 UV-Vis 和荧光测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 临界聚集浓度 (CAC)

对 1~3 代 dendron 分子的外端基和 focal point 进行了修饰, 得到了外端基为给体色团、focal point 为受体色团的树枝状化合物 Dan-AB<sub>n</sub>-Nap ( $n = 2, 4, 8$ ). 其结构如下结构图 1 所示. 为了对其性质进行研究与比较, 我们还分别合成了 1~3 代外端基修饰萘的给体模型化合物 AB<sub>n</sub>-Nap 和 focal point 修饰单酰的受体化合物 Dan-AB<sub>n</sub>. 所合成分子的结构及表征见前期发表的论文<sup>[2]</sup>.

利用荧光光谱测定了不同浓度下所得一系列树枝状分子在水中的荧光强度, 并计算了它们的 CAC 值 (表 1). 发现 AB<sub>n</sub>-Nap 和 Dan-AB<sub>n</sub>-Nap ( $n = 2, 4, 8$ ) 的 CAC 值均随代数的增加而减小, 这是由于分子中亲水性的酰胺键基团和疏水性的萘环都随着代数而增加, 因此分子的聚集能力增强所造成的. 但 Dan-AB<sub>n</sub> ( $n = 2, 4, 8$ ) 则表现出不同的聚集行为. Dan-AB<sub>4</sub> 具有最低的 CAC 值. 从结构上分析, 随着树枝状分子代数增加, Dan-AB<sub>4</sub> 结构中亲水的酰胺键数目增加, 即亲水部分随代数增加而增大. 而疏水的丹酰色团数目则保持不变. 这导致其结构具有最佳的亲疏水平衡, 因此在较低浓度下即可形成聚集体. 该结果符合 Suzuki 等的研究结论, 恰当的亲疏水作用力平衡是分子自组装的重要因素<sup>[27]</sup>.

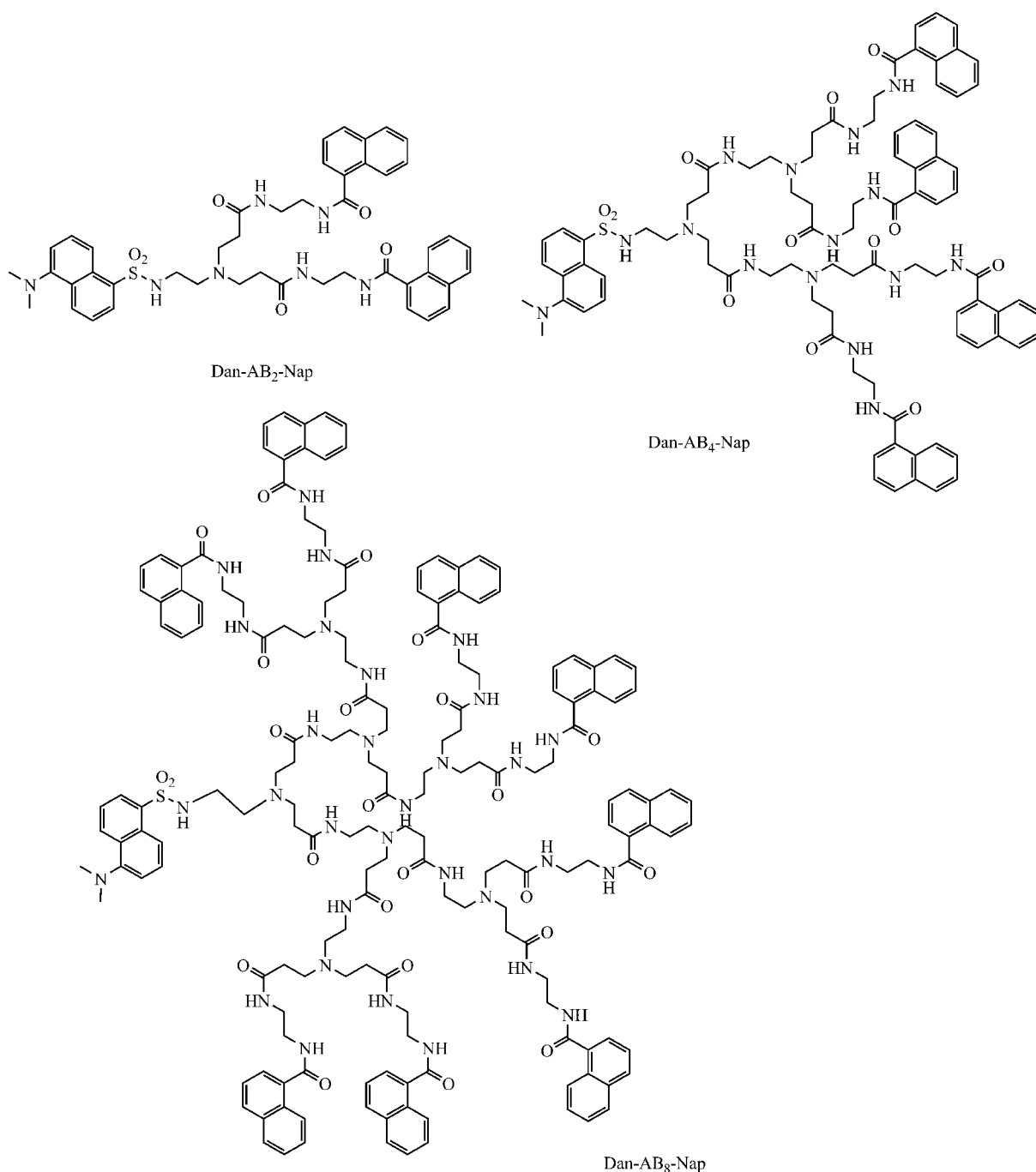
Table 1 Critical aggregation concentrations (mol/L) of different dendrons in water

|     | AB <sub>n</sub> -Nap | Dan-AB <sub>n</sub>  | Dan-AB <sub>n</sub> -Nap |
|-----|----------------------|----------------------|--------------------------|
| G1  | AB <sub>2</sub> -Nap | Dan-AB <sub>2</sub>  | Dan-AB <sub>2</sub> -Nap |
| CAC | $3.7 \times 10^{-5}$ | $1.8 \times 10^{-4}$ | $5.0 \times 10^{-5}$     |
| G2  | AB <sub>4</sub> -Nap | Dan-AB <sub>4</sub>  | Dan-AB <sub>4</sub> -Nap |
| CAC | $2.4 \times 10^{-5}$ | $2.5 \times 10^{-6}$ | $4.4 \times 10^{-5}$     |
| G3  | AB <sub>8</sub> -Nap | Dan-AB <sub>8</sub>  | Dan-AB <sub>8</sub> -Nap |
| CAC | $8.4 \times 10^{-6}$ | $6.8 \times 10^{-5}$ | $1.9 \times 10^{-5}$     |

### 2.2 聚集体形貌

我们利用 TEM 观测了各不同的树枝状分子在水中所形成聚集体的形貌. 图 1 所示为 AB<sub>8</sub>-Nap, Dan-AB<sub>8</sub> 和 Dan-AB<sub>2</sub>-Nap 树枝状分子所形成聚集体的 TEM 照片.

从 TEM 观察可见, 经修饰的 1~3 代树枝状分子 AB<sub>n</sub>-Nap、Dan-AB<sub>n</sub> 以及 Dan-AB<sub>n</sub>-Nap 均形成较为不规则的球形聚集体, 平均尺寸约在 150



Scheme 1 The structures of modified PAMAM dendrons

nm 至 650 nm 之间. 如图 1 所示, AB<sub>8</sub>-Nap, Dan-AB<sub>8</sub> 以及 Dan-AB<sub>2</sub>-Nap 的平均尺寸分别约为 160, 290 和 350 nm.

### 2.3 聚集体中的能量转移

我们测试了 AB<sub>n</sub>-Nap, Dan-AB<sub>n</sub>-Nap 所形成的聚集体的荧光性质. 如图 2 所示, 在 AB<sub>2</sub>-Nap 聚集体中, 激发蔡色团时, 只表现出蔡的荧光发射

(320 ~ 550 nm); 而在 Dan-AB<sub>2</sub>-Nap 聚集体中, 当用蔡的最大吸收波长激发聚集体时, 蔡的荧光被大大猝灭, 而发射出丹酰的荧光 (400 ~ 650 nm); 同时 Dan-AB<sub>4</sub>-Nap, Dan-AB<sub>8</sub>-Nap 具有相同的性质. 这说明在聚集体中发生了从蔡到丹酰色团的能量转移.

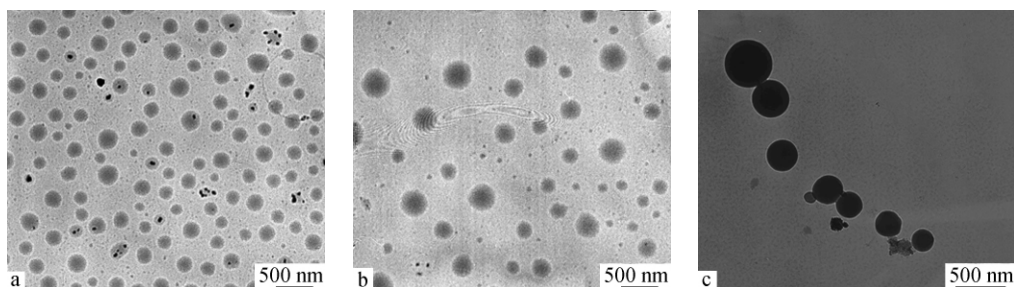


Fig. 1 TEM images of the aggregates formed by AB<sub>8</sub>-Nap (a,  $2 \times 10^{-5}$  mol/L), Dan-AB<sub>8</sub> (b,  $1 \times 10^{-4}$  mol/L) and Dan-AB<sub>2</sub>-Nap (c,  $1.5 \times 10^{-4}$  mol/L) in water, respectively

All aggregates systems were aged for 18 h before TEM sample preparing

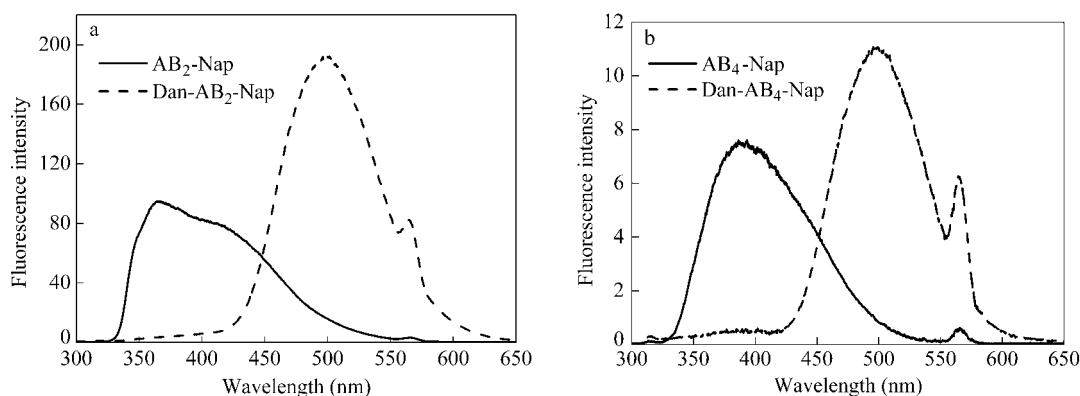


Fig. 2 Emission spectra of AB<sub>2</sub>-Nap and Dan-AB<sub>2</sub>-Nap aggregates in water at the same concentration (a,  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/L), emission spectra of AB<sub>4</sub>-Nap and Dan-AB<sub>4</sub>-Nap aggregates in water at the same concentration (b,  $5.0 \times 10^{-5}$  mol/L)

$E_x = 282$  nm; The emission peaks at about 560 nm correspond to the secondary spectra caused by the instrument.

$$E = 1 - F_{AD}/F_D \quad (1)$$

$$R_0^6 = [9000(\ln 10) \kappa^2 Q_D] / (128 \pi^5 N n^4) \times \left[ \int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right] / \left[ \int_0^\infty F_D(\lambda) d\lambda \right] \\ = 0.211^6 [\kappa^2 n^4 Q_D J(\lambda)] \quad (2)$$

$$E = R_0^6 / (R_0^6 + r^6) \quad (3)$$

利用 Förster 理论相关公式 (1) ~ (3), 计算了 Dan-AB<sub>2</sub>-Nap、Dan-AB<sub>4</sub>-Nap、Dan-AB<sub>8</sub>-Nap 的 Förster 半径  $R_0$ 、给受体之间的平均距离  $r$  以及能量转移效率  $E$ 。公式中,  $E$  代表能量转移效率,  $F_{AD}$  为给受体同时存在时、即发生能量转移以后的给体的荧光发射面积,  $F_D$  为只有给体存在时给体的荧光发射面积,  $R_0$  为 Förster 半径 (能量转移效率达 50% 时给受体之间的距离),  $\kappa^2$  为取向因子 (各向同性的环境中时一般取值为  $2/3$ )<sup>[28]</sup>,  $Q_D$  为给体色团未发生能量转移时的量子产率,  $N$  为阿伏加德罗常数,  $n$  为溶剂的折光指数,  $\lambda$  表示波长,  $\varepsilon_A$  为受体色团的摩尔消光系数,  $J(\lambda)$  表示光谱重叠积分,  $r$  代表给受体之间的平均距离。

Dan-AB<sub>2</sub>-Nap、Dan-AB<sub>4</sub>-Nap、Dan-AB<sub>8</sub>-Nap 等树枝状分子聚集体的能量转移效率列于表 2。与文献中报道的有关线形聚集集体中发生的能量转移效率<sup>[29]</sup>相比, 本论文所研究的树枝状分子球形聚集集体具有较高的能量转移效率。

Table 2 Energy transfer efficiency of G1-G3 dendrons in water at different concentrations

|    | $1.0 \times 10^{-7}$ mol/L | $5.0 \times 10^{-5}$ mol/L | $1.0 \times 10^{-4}$ mol/L |
|----|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| G1 | 57.4%                      | 97.4%                      | 96.5%                      |
| G2 | 65.6%                      | 95.6%                      | 89.4%                      |
| G3 | 5.7%                       | 74.5%                      | 77.1%                      |

此外, 我们还研究了聚集对能量转移效率的影响。结果显示, 在 CAC 浓度以下 ( $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L), 只发生低效率的能量转移, 例如 Dan-AB<sub>8</sub>-Nap 的能量转移效率只有 5.7%。而当浓度增至 CAC 以上时, 由于形成聚集集体 ( $5.0 \times 10^{-5}$  和  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L), 其对应的能量转移效率均大大提高, 达到 77.1%。这是由于聚集集体的形成, 使树枝状分子的排列更加有序, 色团间距离更加

靠近,导致能量转移效率提高.

将这些树枝状分子溶于有机溶剂,测定了其在有机溶液中的能量转移效率.通过比较可以明显看出,在聚集体中发生的能量转移效率更高(表3).不仅第1代树枝状分子具有高的能量转移效率,而且第2代和第3代树枝状分子聚集体也表现出较高的能量转移效率.这同样是由于在聚集体中色团排列更为有序、色团间的距离更为接近、同时既可发生分子内的能量转移,又可发生分子间的能量转移所导致的.该结果与 Meijer 等<sup>[60]</sup>报道的结果相符.他们发现,OPV 单层膜中所发生的能量转移,其效率(90%)高于在溶液中发生的能量转移(40%).作者认为,这是由于在单层膜中 OPV 和染料分子的排列取向更加有序,因而导致能量转移效率提高.

**Table 3** Energy transfer efficiency of G1-G3 dendrons in organic solvent and water at the same concentration

|                                | CH <sub>3</sub> OH:CHCl <sub>3</sub> = 1:1 (V/V) | Aggregates<br>in water |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|
| G1 ( $5 \times 10^{-5}$ mol/L) | 94.3%                                            | 97.4%                  |
| G2 ( $5 \times 10^{-5}$ mol/L) | 76.9%                                            | 95.6%                  |
| G3 ( $3 \times 10^{-5}$ mol/L) | 17.8%                                            | 72.1%                  |

在前期的研究中,我们曾报道过表面修饰各种芳香色团的球形 PAMAM 树枝状分子在水中的聚集行为<sup>[61]</sup>.研究表明,由于 PAMAM 分子的柔性结构,在组装时,表面修饰了芳香基的球形树枝状分子会发生结构翻转.芳香基团以  $\pi$ - $\pi$  stacking 等疏水相互作用排列在囊泡的内层,而亲水性结构以氢键及范德华力相互作用组成囊泡的外层与水接触.这种结构翻转与 Meijer 等人所报导结果相符.他们认为,末端修饰有长链烷基的柔性 PPI 树枝状分子发生聚集时,其结构会发生翻转以利于聚集体的形成<sup>[62]</sup>.从分子结构上分析,本研究中合成的 PAMAM 树枝状分子外端和 focal point 均修饰有疏水性芳香色团,因此在组装时也会发生结构翻转,疏水的外端萘色团与 focal point 丹酰色团靠近,形成疏水层,而亲水性的树枝状结

构暴露在水中,形成亲水层,从而形成稳定的聚集体.

这一结论可由荧光测试得到证明.通过对比丹酰在 Dan-AB<sub>4</sub> 和 Dan-AB<sub>4</sub>-Nap 中的荧光发射峰位置(图3),发现 Dan-AB<sub>4</sub>-Nap 中丹酰的荧光峰发生蓝移.由此可以推断,丹酰在不同聚集体中所处的微环境不同.荧光峰蓝移意味着丹酰周围微环境极性减弱,这说明聚集体中萘色团和丹酰色团处于相近的位置.这种组装形式使得给受体间距离缩小,能量转移效率较高.

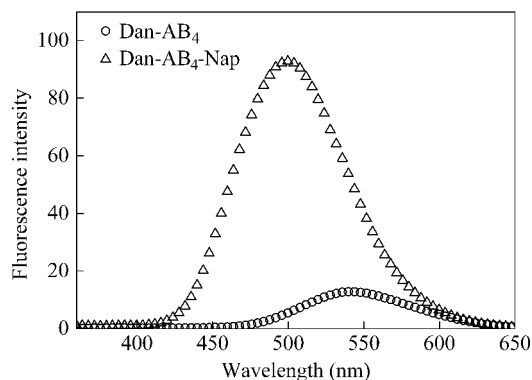


**Fig. 3** Emission spectra of Dan-AB<sub>4</sub> and Dan-AB<sub>4</sub>-Nap aggregates in water at the same concentration ( $\lambda_{ex} = 340$  nm,  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L)

### 3 结论

研究了以萘修饰外端、丹酰修饰 focal point 的两亲性 PAMAM 树枝状分子在水中的聚集行为,通过 TEM 测试发现这些两亲性树枝状分子在水中形成球形聚集体;研究了这些球形聚集体内从萘到丹酰色团的能量转移行为,证实了聚集体中能够发生有效的能量转移;与相同浓度下这些分子在有机溶液中的能量转移效率相比较,聚集体均表现出较高的能量转移效率.这是由于聚集体内存在更有序的分子排列、给受体之间的平均距离更近所导致的.

## REFERENCES

- 1 Hunter C A, Hyde R K. *Angew Chem Int Ed*, 1996, 35: 1936 ~ 1939
- 2 Ward M D. *Chem Soc Rev*, 1997, 26: 365 ~ 375
- 3 Nowakowska M, Foyle V P, Guillet J E. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 5975 ~ 5981
- 4 Schultze X, Serin J, Adronov A, Fréchet J M J. *Chem Commun*, 2001, 1160 ~ 1161
- 5 Christoffels L A J, Adronov A, Fréchet J M J. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2163 ~ 2167
- 6 Furuta P, Brooks J, Thompson M E, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1316 ~ 13172
- 7 Choi M S, Aida T, Yamazaki T, Yamazaki I. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 3194 ~ 3198
- 8 Vicinelli V, Ceroni P, Maestri M, Balzani V, Gorka M, Vögtle F. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 6461 ~ 6468
- 9 Vögtle F, Gester mann S, Kauffmann C, Ceroni P, Vicinelli V, Balzani V. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 10398 ~ 10404
- 10 Serin J M, Brousmiche D W, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11848 ~ 11849
- 11 Hecht S, Fréchet J M J. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 74 ~ 91
- 12 Xu Z, Moore J S. *Angew Chem Int Ed*, 1993, 32: 1354 ~ 1357
- 13 Brousmiche D W, Serin J M, Fréchet J M J, He G S, Lin T C, Chung S J, Prasad P N. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1448 ~ 1449
- 14 Choi M S, Aida T, Yamazaki T, Yamazaki I. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 3194 ~ 3198
- 15 Chen J, Li S, Zhang L, Liu B, Han Y, Yang G, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2165 ~ 2171
- 16 Kühlbrandt W, Wang D N, Fujiyoshi Y. *Nature*, 1994, 367: 614 ~ 621
- 17 Sugiyasu K, Fujita N, Shinkai S. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1229 ~ 1229
- 18 Ajayaghosh A, George S J, Praveen V K. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 332 ~ 335
- 19 Ajayaghosh A, Vijayakumar C, Praveen V K, Babu S S, Varghese R. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7174 ~ 7175
- 20 Schenning A P H J, Peeters E, Meijer E W. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 4489 ~ 4495
- 21 Guerzo A D, Olive A G L, Reichwagen J, Hopf H, Desvergne J P. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17984 ~ 17985
- 22 Li W S, Teng M J, Jia X R, Wang B B, Yeh J M, Wei Y. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49: 1988 ~ 1992
- 23 Fu H B, Yao J N. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 1434 ~ 1439
- 24 Xiao D, Xi L, Yang W, Fu H, Shuai Z, Fang Y, Yao J. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6740 ~ 6745
- 25 Zhang Huaijing (张怀敬), He Hua (何华), Lü Yanni (吕燕妮), Gu Yan (顾燕), Chuong P Y. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (7): 876 ~ 883
- 26 Qiu S, Huang H, Dong C M. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27: 787 ~ 805
- 27 Suzuki M, Yumoto M, Kimura M, Shirai H, Hanabusa K. *Chem Eur J*, 2003, 9: 348 ~ 354
- 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 ~ 1185
- 29 Ishi T, Murakami K, Imai Y, Mataka S. *J Org Chem*, 2006, 71: 5752 ~ 5760
- 30 Hoeben F J M, Herz L M, Daniel C, Jonkheijm P, Schenning A P H J, Silva C, Meskers S C J, Beljonne D, Phillips R T, Friend R H, Meijer E W. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1976 ~ 1979
- 31 Wang B B, Zhang X, Jia X R, Li Z C, Ji Y, Yang L, Wei Y. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15180 ~ 15194
- 32 Schenning A P H J, Elissen Román C, Weener J W, Baars M W P L, van der Gaast S J, Meijer E W. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 8199 ~ 8208

## ENERGY TRANSFER PROPERTY OF THE AGGREGATES FROM NAPHTHYL AND DANSYL MODIFIED POLY(AMIDOAMINE) DENDRONS

LI Wusong<sup>1</sup>, TENG Mingjun<sup>1</sup>, JIA Xinru<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Department of Polymer Science and Engineering and Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of the Ministry of Education,  
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

WEI Yen<sup>2</sup>

(<sup>2</sup> Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** The aggregation behavior of the amphiphilic poly(amidoamine) (PAMAM) dendrons ( $AB_n$ -Nap, Dan- $AB_n$  and Dan- $AB_n$ -Nap,  $n$  denotes the generation of the dendrons, Dan = Dansyl, Nap = Naphthyl) in water was explored and their energy transfer property was studied by using UV-Vis, fluorescence spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). It was found that the modified dendritic molecules aggregated to irregular sphere-like assemblies with the size range of 150 ~ 650 nm. The critical aggregation concentration (CAC) values of  $AB_n$ -Nap and Dan- $AB_n$ -Nap decreased with the generation of dendron increasing, which indicated the enhanced aggregation ability of them. Specially, Dan- $AB_4$  displayed the lowest CAC value, indicating the dendron possessed an appropriate hydrophilic-hydrophobic balance that was a key factor for the aggregation. Notably, the efficient energy transfer occurred from the peripheral naphthyl groups to the focal dansyl unit in the aggregates. While Dan- $AB_n$ -Nap aggregates were excited at 282 nm, the fluorescence of naphthyl groups was quenched greatly, instead, strong fluorescence (400 ~ 650 nm) of dansyl groups appeared. The energy transfer efficiencies of different generation dendrons at different concentrations in water were calculated by using Förster theory. Energy transfer occurred with low efficiency when the concentration of dendrons was lower than CAC, for example, the energy transfer efficiency of Dan- $AB_8$ -Nap was only 5.7% at the concentration of  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L. However, when the concentration was above CAC ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L), the energy transfer efficiency improved greatly (77.1%). Interestingly, the energy transfer efficiency of the aggregates in water was higher than that in organic solution at the same concentration. These results can be attributed to the more ordered stacking of the chromophores, closer distance between chromophores and both intermolecular and intramolecular energy transfer in the aggregates.

**Keywords** Poly(amidoamine) dendrons, Spherical aggregates, Energy transfer, Naphthyl, Dansyl