

УДК 541.64:535.37

ПОЛИАЛЛИЛКАРБОСИЛАНОВЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ С ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МЕТКОЙ¹

© 1994 г. В. Г. Красовский*, Н. А. Садовский**, О. Б. Горбацевич*,
А. М. Музафаров*, В. Д. Мякушев*, М. Н. Ильина***, И. И. Дубовик***,
Т. В. Стрелкова***, В. С. Папков***

*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 05.10.93 г.

Впервые синтезированы полиаллилкарбосилановые дендримеры с флуоресцентной меткой (пиреном) у центрального атома кремния. Полученные соединения изучены методами ЯМР- и УФ-спектроскопии, ГПХ, ДСК и измерены спектры флуоресценции. Показана возможность исследования внутримолекулярной структуры дендритных макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

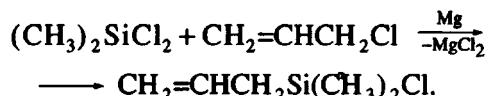
Дендритные полимерные системы как нетривиальные объекты исследования привлекают внимание все большего числа научных групп. Уже первое обобщение накопленного материала [1] позволило оценить перспективы, открывающиеся благодаря специфическим свойствам полимеров такого типа. Влияние химической природы поверхностных слоев дендритных макромолекул на интенсивность межмолекулярных взаимодействий отмечалось в ряде работ [1, 2]. Разработка методов исследования особенностей "внутридендритного пространства" в макромолекулах этого типа является более сложной задачей. Нами предпринята попытка развития идеи использования флуоресцентных меток для изучения взаимодействия дендритных систем с различными химическими объектами [3, 4]. С целью повышения информативности такого подхода и, в частности, для исследования плотности заполнения "внутренней сферы" представлялось перспективным ввести химически связанные флуоресцентные метки в состав дендримеров. Настоящая работа посвящена синтезу дендритных полиаллилкарбосилановых олигомеров с флуоресцентными метками у исходного разветвляющего центра и изучению их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения 3-бромпирена использовали пирен квалификации "для синтеза" фирмы "Merck" с содержанием целевого продукта >98% ($T_{\text{пл}} = 147 - 150^\circ\text{C}$). Бромирование пирена проводили в CCl_4 квалификации ч. д. а., используя в качестве бромирующего агента Br_2 квалификации ч., по методике [5]. После перекристаллизации из этанола получали 3-бромпирен с $T_{\text{пл}} = 93 - 95^\circ\text{C}$.

Пирениллитий синтезировали, используя обменную реакцию 3-бромпирена с фениллитием, по методике [6].

Диметилаллилхлорсилан получали реакцией Гриньяра



Методика синтеза диметилаллилхлорсилана описана в работе [7]. Чистоту диметилаллилхлорсилана контролировали хроматографически (содержание целевого продукта >95%).

Триметилпиренилсилан (ТМПС) синтезировали по методике [8].

Диметилаллилпиренилсилан – исходный мономер для синтеза дендримеров получали, используя методику, аналогичную [8]. К суспензии пирениллития (получен из 10 г 3-бромпирена) в бензоле и диэтиловом эфире, охлажденной льдом, прикалывали в течение 1 ч 25 мл диметилаллилхлорсилана (пятикратный избыток от стехиометрии). После окончания прикалывания реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при ком-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5736).

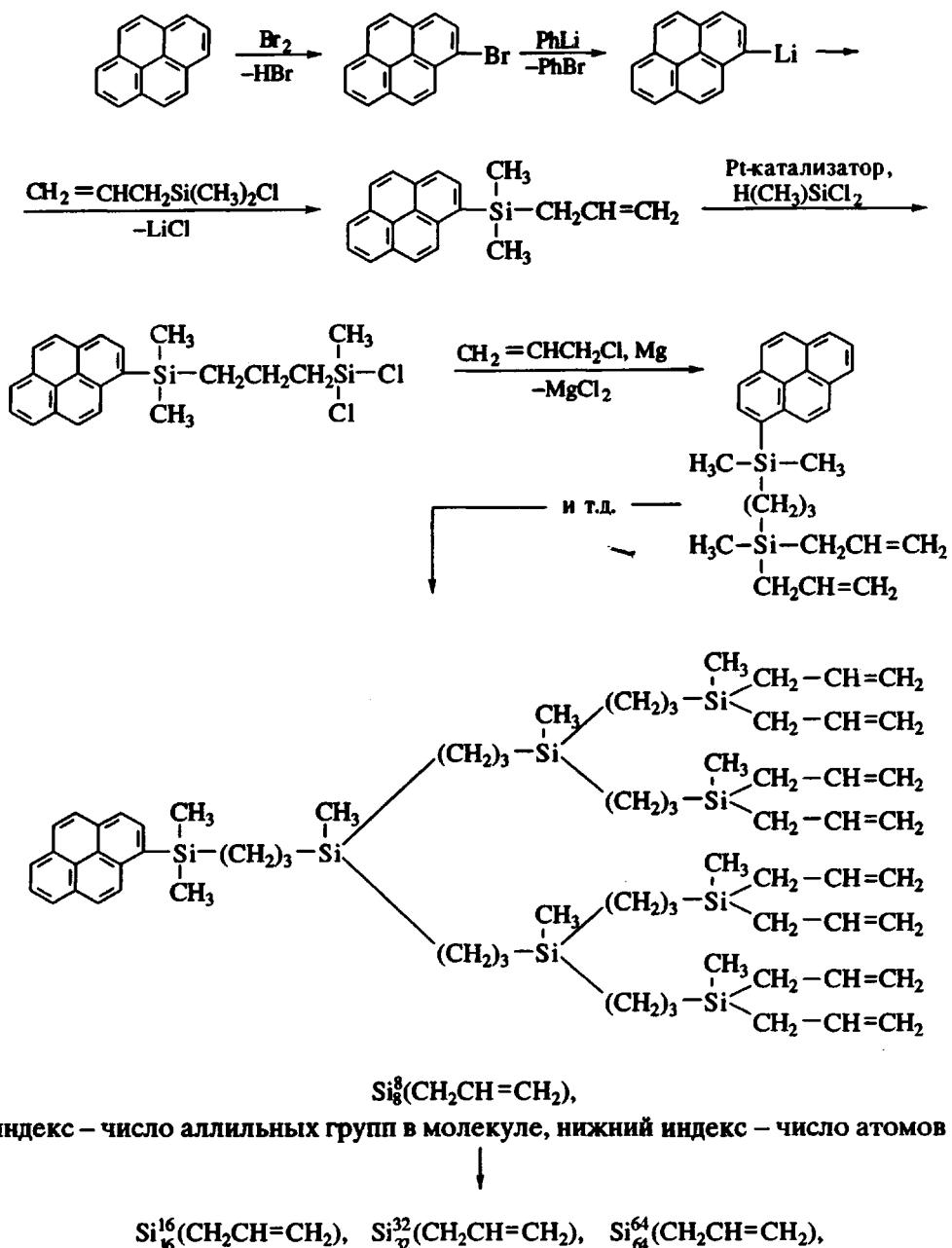


Схема 1

натной температуре. Далее температуру в колбе поднимали до устойчивой дефлгмации растворителей из обратного холодильника и смесь перемешивали в таких условиях также в течение 1 ч. Отгонкой в вакууме до температуры 85°C удаляли из колбы жидкую фазу. Затем добавляли в колбу 300 мл толуола и отмывали реакционную смесь от следов HCl водой. Далее реакционную смесь сушили над дихлоридом кальция в течение 1 сут и удаляли отгонкой толуол. Оставшуюся реакционную массу использовали как исходный реагент в синтезе полияллилкарбосилановых дендримеров.

Гидросилилирование аллильных групп диметиаллилпиренилсилана метилдихлорсиланом (схема 1) проводили в толуоле в присутствии платиносодержащего катализатора. Метилдихлорсилан брали в реакцию в двукратном избытке от стехиометрии. Температура реакции 50 - 60°C.

Замещение хлора в хлорсilyльных группировках на аллильные группы по реакции Гриффитса (схема 1) проводили по методике [7].

Спектры ЯМР на ядрах ^1H снимали на ЯМР-спектрометре "Bruker WP-200 SY" (200.13 МГц). Растворитель CCl_4 . Эталон тетраметилсилан.

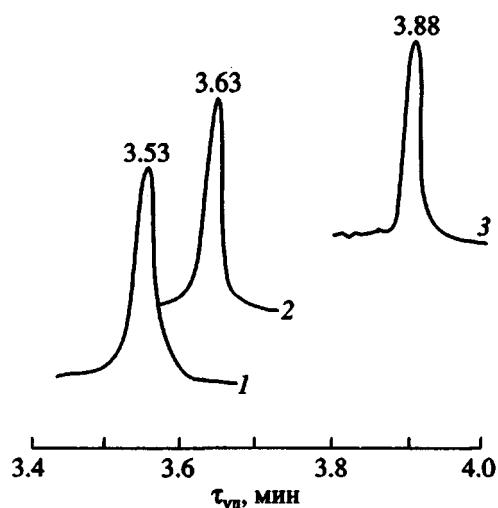


Рис. 1. Хроматограммы ГПХ дендримеров $\text{Si}_{64}^{64}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (1), $\text{Si}_{32}^{32}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (2) и $\text{Si}_{16}^{16}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (3). $\text{Si}_8^8(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ не делится на колонке в условиях анализа.

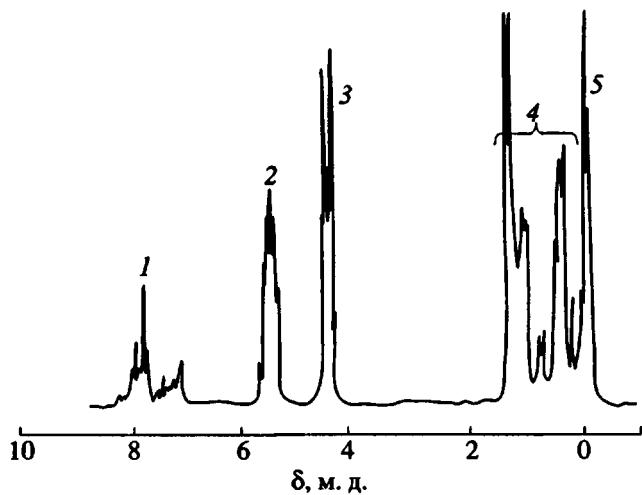


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H дендримера $\text{Si}_8^8(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ в CCl_4 . Эталон — тетраметилсилиан.

Исследование синтезированных дендримеров методом ГПХ проводили на хроматографе ГПЦ (Чехословакия). Элюент тетрагидрофуран, детектор рефрактометр, колонка (250 × 3) мм, неподвижная фаза силикагель "Дисорб 60", силированный гексаметилдисилазаном.

Теплофизические характеристики полученных дендритных систем измеряли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М (алюминиевые контейнеры, $v = 8$ град/мин, температурный интервал $-150 \dots +50^\circ\text{C}$) и автоматиче-

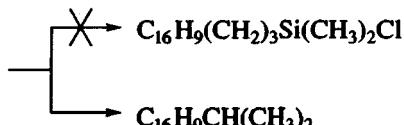
ской установке для исследования полимеров марки УИП-70М.

Спектры поглощения полученных продуктов записывали на УФ-спектрофотометре "Specord M-40". Для получения спектров флуоресценции использовали спектрофлуориметр "Perkin-Elmer LS-50". Кинетику затухания флуоресценции измеряли на установке коррелированного по времени счета одиночных фотонов с длительностью возбуждающей вспышки около 1 нс. Спектрофотометрические измерения проводили в ацетонитриле ("pure" РСК, DDR) и толуоле (ч. д. а.) без дополнительной их очистки. Диметиланилин очищали кипячением над KOH и перегонкой в вакууме.

Синтезированные полиаллилкарбосилановые дендримеры чистили на колонках, заполненных силикагелем $d = 60 - 100$ мкм. В качестве элюента использовали смесь бензола и гексана в объемном соотношении 1 : 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные стадии получения полиаллилкарбосилановых олигомеров с пиренильными метками приведены на схеме 1. Ее можно разделить на два этапа: получение функционального пиренилкремнийорганического мономера, используемого далее в качестве исходного центра дендримера, и синтез полиаллилкарбосилановых олигомеров методом послойного наращивания. На пути к синтезу функционального пиренилсодержащего кремнийорганического соединения необходимо было преодолеть ряд методических затруднений. Было исследовано несколько возможных вариантов получения исходного мономера. Однако осуществить алкилирование бромпирена по реакции Гриньяра не удалось, так как 3-бромпирен не взаимодействует ни с магнием (о малой активности $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}$ по отношению к Mg отмечалось уже в работе [5]), ни с аллилмагнийхлоридом. При алкилировании пирена по Фриделю-Крафтсу [9] с использованием в качестве катализаторов TiCl_4 , SnCl_4 или комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ вместо диметил(пиренилпропил)хлорсилана получили с количественным выходом изопропилпирен



Результативной оказалась схема синтеза с использованием в качестве интермедиата пирениллития (схема 1).

Существует несколько методик синтеза пирениллития [6, 8]. Мы выбрали методику [6], по которой синтез проводили в смеси бензола и диэтилового эфира при температуре 0°C , в отличие от методики [8], в которой использовали только

бензол и реакционную смесь в ходе синтеза не охлаждали льдом, что значительно снижало выход пирениллития из-за побочных реакций присоединения с нарушением ароматичности пиреновой системы.

Синтез полиаллилкарбосилановых олигомеров методом послойного наращивания описан в работе [2].

Выделение и очистку продуктов реакции проводили после трехкратной последовательной обработки реакционной смеси синтеза диметилаллилпиренилсилана метилдихлорсиланом и аллилмагнийхлоридом на колонке, заполненной силикагелем. Выход дендримера $\text{Si}_8^8(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (схема 1) в расчете на загруженный 3-бромпирен составил 40%.

Продолжая последовательную обработку олигомера $\text{Si}_8^8(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ метилдихлорсиланом и аллилмагнийхлоридом получили олигомеры $\text{Si}_{16}^{16}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$, $\text{Si}_{32}^{32}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ и $\text{Si}_{64}^{64}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$. Синтез дендримеров с числом атомов кремния 16, 32 и 64 проводили после очистки предыдущего олигомера на колонке. Выход полиаллилкарбосиланов составил 80 - 85%.

Строение и свойства синтезированных олигомеров исследовали методами ЯМР- и УФ-спектроскопии, ГПХ и ДСК.

Индивидуальность синтезированных олигомеров подтверждена методом ГПХ. На рис. 1 представлены данные ГПХ полученных дендримеров, из которых можно сделать два основных вывода: эффективность колонки достаточна для идентификации олигомеров соседних генераций; наблюдается закономерное уменьшение времени удерживания образцов при переходе от $\text{Si}_8^8(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ к $\text{Si}_{64}^{64}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$.

На рис. 2 приведен спектр ЯМР ^1H полиаллилкарбосиланового дендримера $\text{Si}_8^8(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$. Положение сигналов в спектре и соотношение их интегральных интенсивностей (рис. 2, табл. 1) подтверждают структуру полученного соединения. Аналогичные результаты получены и для дендримеров $\text{Si}_{16}^{16}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$, $\text{Si}_{32}^{32}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ и $\text{Si}_{64}^{64}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$.

Результаты исследования синтезированных олигомеров теплофизическими методами даны в табл. 2.

В изученном ряду полиаллилкарбосиланов молекулярная подвижность структурных фрагментов практически не изменяется с ростом дендрита. На это указывают данные T_g , полученные ДСК. Увеличивающиеся различия этих представленных величин с результатами, полученными термомеханическим методом, свидетельствуют о возрастающем вкладе межмолекулярного вза-

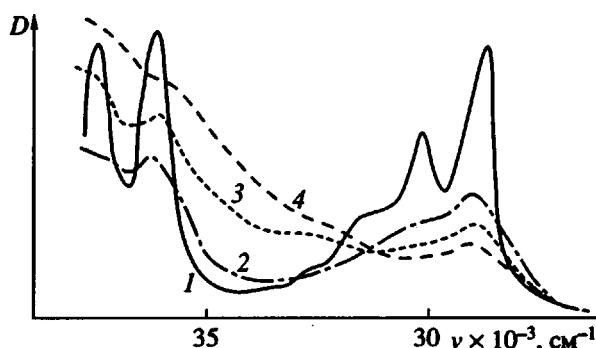


Рис. 3. УФ-спектры поглощения $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (1), $\text{Si}_8^8(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (2), $\text{Si}_{32}^{32}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (3) и $\text{Si}_{64}^{64}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (4).

имодействия в подвижность дендритной системы по мере роста размеров дендримера.

На рис. 3 представлены УФ-спектры поглощения некоторых из исследованных соединений. Спектр стандарта $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (спектр 1) типичен для замещенных пиренов [10] и сдвинут относительно незамещенного пирена в длинноволновую область на 1000 cm^{-1} . Спектры поглощения пиренодержащих дендримеров $\text{Si}_{32}^{32}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (спектр 3) и $\text{Si}_{64}^{64}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (спектр 4) по сравне-

Таблица 1. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов в спектре ЯМР ^1H $\text{Si}_8^8(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$

Протоны органических групп	Соотношение интегральных интенсивностей пиков	
	теория	эксперимент
$5 \text{H}_{\text{CH}_3^-} : 1 \text{H}_{\text{pyr}}$	3.00	2.75
$3 \text{H}_{\text{CH}_2^=} : 4 \text{H}_{-\text{CH}_2^-}$	3.62	3.44
$2 \text{H}_{-\text{CH}=} : 1 \text{H}_{\text{pyr}}$	0.89	0.99
$3 \text{H}_{\text{CH}_2^=} : 2 \text{H}_{-\text{CH}=}$	0.50	0.46

Таблица 2. Теплофизические характеристики дендримеров

Формула полимера	$T_{\text{текущ.}}, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$
$\text{Si}_8^8(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$	-	-98
$\text{Si}_{16}^{16}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$	-62	-95
$\text{Si}_{32}^{32}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$	-35	-93

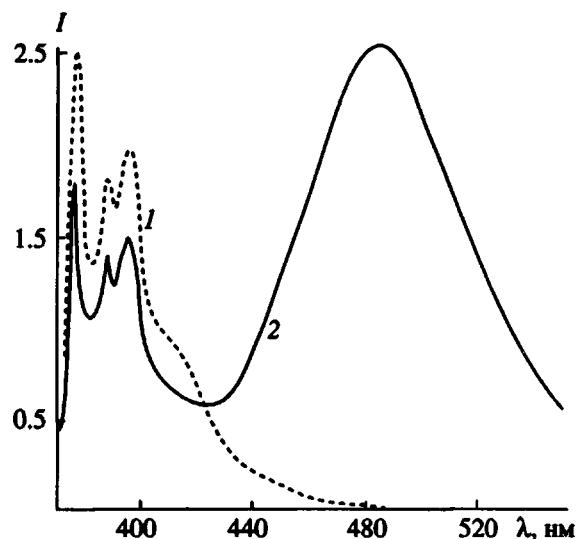


Рис. 4. Спектры флуоресценции $C_{16}H_9Si(CH_3)_3$ в ацетонитриле при концентрации 10^{-5} (1) и 10^{-2} моль/л (2).

нию со стандартом триметилпиренилсиланом заметно уширены, колебательная структура слабо выражена. Относительное увеличение оптической плотности в области длин волн короче 35000 см^{-1} по сравнению с областью 30000 см^{-1} связано, по-видимому, с относительным ростом доли аллильных групп при увеличении размера дендримера.

Спектры возбуждения флуоресценции, измеренные при разных длинах волн регистрации, были идентичны. Это показывает, что во всех случаях мы исследовали индивидуальные соединения.

Спектры флуоресценции триметилпиренилсилана и $Si_{16}^{16}(CH_2CH=CH_2)$ при концентрации 10^{-5} и 10^{-2} моль/л приведены на рис. 4 и 5. Видно, что в концентрированных растворах ТМПС наблюда-

ется образование эксимеров, характерное для производных пирена [11]. В отличие от низкомолекулярного аналога ни в одном из дендримеров (см., например, рис. 5) образование эксимеров не зафиксировано. Это однозначно показывает, что пиренильный фрагмент находится у исходного центра, как это и должно быть по предполагаемой в результате синтеза структуре. Если хотя бы у части молекул пиренильный фрагмент находился на поверхности сферы, это проявилось бы в появлении новой полосы флуоресценции, как это видно из рис. 4.

Как и спектры поглощения, спектры флуоресценции дендримеров уширены по сравнению со спектрами $C_{16}H_9Si(CH_3)_3$ и сдвинуты в длинноволновую область на несколько нанометров, причем увеличение размеров приводит к росту сдвига, составляющего, например, для $Si_{16}^{16}(CH_2CH=CH_2)$ 5 нм (рис. 4 и 5).

Таким образом, изучение спектров флуоресценции синтезированных олигомеров позволило получить первые представления о стерической затрудненности контактов между центрами ветвления уже на ранних стадиях роста дендритной структуры. Однако введение флуоресцентных меток преследовало и другую конкретную цель – проверку возможности количественной оценки плотности заполнения внутренней сферы дендритов при переходе от генерации к генерации. Для проверки такой возможности изучали взаимодействие дендритных олигомеров, меченых пиреном, с молекулами – тушителями флуоресценции.

Диметиланилин известен как эффективный тушитель флуоресценции ароматических соединений и известно, что он тушит флуоресценцию пирена и его производных в ацетонитриле с диффузионно контролируемой скоростью [12]. В настоящей работе диметиланилин был использован нами для исследования диффузии малых молекул к центру ветвления дендримера. Добавление диметиланилина к ацетонитрильному раствору ис-

Таблица 3. Времена жизни флуоресценции исследованных соединений в отсутствие (τ_0) и в присутствии (τ) диметиланилина (0.006 моль/л), падение в этих же условиях квантового выхода флуоресценции I_0/I , эффективные константы скорости тушения $k_{\text{зф}}$ и коэффициенты диффузии D . Растворитель ацетонитрил, измерения в присутствии воздуха

Соединения	τ_0^*	τ^*	I_0/I	$k_{\text{зф}}^{**}, \text{м}^{-1} \text{с}^{-1}$	$D^{***}, \text{м}^2 \text{с}^{-1}$
	нс				
ТМПС	18.3	8.1	3.15	1.9×10^{10}	5×10^{-9}
Si8	18.7	8.6	1.95	8.8×10^9	2.3×10^{-9}
Si16	16.6	8.8	2.0	1.04×10^{10}	2.7×10^{-9}
Si32	20.1	7.8	1.67	5.6×10^9	1.47×10^{-9}
Si64	69	67	1.2	4.5×10^8	1.18×10^{-10}

* Время затухания основной части флуоресценции в пренебрежении начального спада.

** По формуле $k_{\text{зф}} = (I_0/I - 1)\tau_0$ [11].

*** По формуле $k_{\text{зф}} = 4\pi D r N / 1000$ [11] при $k = 5 \text{ \AA}$.

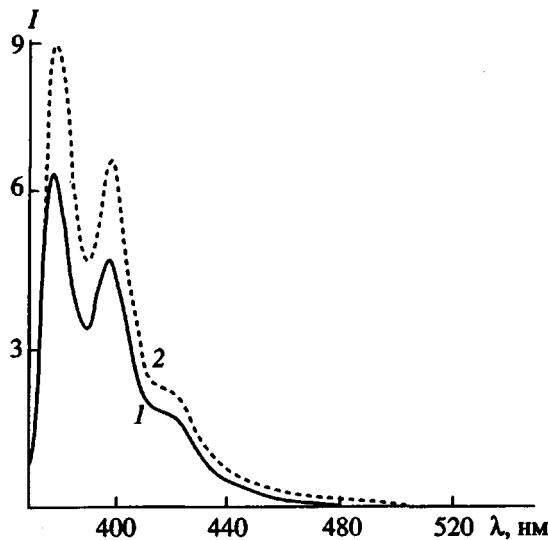


Рис. 5. Спектры флуоресценции дендримера $\text{Si}_{16}^{16}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ в ацетонитриле при концентрации 10^{-5} (1) и 10^{-2} моль/л (2).

следуемых соединений приводит к падению интенсивности флуоресценции всех исследованных соединений. Это позволило, используя уравнение Штерна–Фольмера, определить эффективные константы тушения и соответствующие эффективные коэффициенты диффузии. Данные исследования проводили в растворах, насыщенных воздухом, и время жизни флуоресценции определялось константой скорости тушения кислородом, которая также диффузионно контролируется.

Изменение времен жизни и квантового выхода флуоресценции при добавлении тушителя существенно различаются, что могло бы быть отнесено к статическому тушению вследствие образования, например, комплексов в основном состоянии. Однако кинетика флуоресценции была многокомпонентной, и наряду со значительным вкладом долгоживущей компоненты, приведенной в табл. 3, во всех системах присутствовала и короткоживущая (менее 3 нс) компонента. Природа этой компоненты неясна и требует дальнейшего исследования. Хотя и нет прямого соответствия между изменениями времени жизни и квантового выхода флуоресценции (табл. 3), тенденция их изменения для всех исследованных систем практически одинакова.

Результаты исследования кинетики тушения флуоресцентных меток в дендритных системах представлены в табл. 3. Видно, что для всех соединений, кроме $\text{Si}_{64}^{64}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$, ни время жизни, ни константы тушения существенно не различаются. Только для $\text{Si}_{64}^{64}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ наблюдается резкое снижение констант скорости тушения и соответственно уменьшение коэффициентов диффузии тушителя к флуоресцентным меткам. Учитывая идентичность условий измерения и низкие концентрации исследованных продуктов, уменьшение значений коэффициентов диффузии тушителя можно рассматривать как некую количественную меру стерической затрудненности внутри дендритного пространства.

Таким образом, в настоящей работе показана возможность синтеза флуоресцентно-меченых пиренилом полиаллилкарбосилановых дендримеров и возможность исследования плотности заполнения внутренней сферы молекул этого типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Noylor A.M., Goddar W.A. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1990. V. 29. P. 138.
2. Музафаров А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Панков В.С. // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
3. Caminati G., Turro N.J., Tomalia D.A. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 8515.
4. Gopidas K.R., Leheny A.R., Caminati G., Turro N.J., Tomalia D.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 7335.
5. Lock G. // Ber. 1937. № 5. S. 926.
6. Berg A. // Acta Chem. Scand. 1949. V. 3. P. 655.
7. Жунь В.И., Цветков А.Л., Шелудяков В.Д., Лавыгин И.А., Лейтан О.В., Чалбышева Н.В., Бачкарев В.Н., Слюсаренко Т.Ф. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 7. С. 1599.
8. Eaborn C., Lasochi Z., Sperri J.A. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 35. № 2. P. 245.
9. Богомолов О.В., Каплун А.П., Якунина Н.Б., Швец В.И., Евстигнеева Р.П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 2. С. 383.
10. Landolt-Bornstein. Zahlewerte und Funktionen. Atom und Molekularphysik. 3 Teil. Berlin: Springer-Verlag, 1951. S. 294.
11. Гиллем Д.Ж. Фотохимия и фотофизика полимеров. М.: Мир, 1988. С. 162.
12. Rehm D., Weller A. // Isr. J. Chem. 1970. V. 8. P. 259.

Fluorescently Labelled Polyallylcarbosilane Dendrimers

V. G. Krasovskii*, N. A. Sadovskii, O. B. Gorbatsevich*,
A. M. Muzafarov*, V. D. Myakushev*, M. N. Il'ina***, I. I. Dubovik***,
T. V. Strelkova***, and V. S. Papkov*****

**Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

****Moscow State University, Moscow, 119899 Russia**

****Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract – Polyallylcarbosilane dendrimers labelled by a fluorescent probe (pyrenyl) on the central silicon atom were first prepared. The compounds obtained were studied by NMR and UV spectroscopies, gel permeation chromatography (GPC), and differential scanning calorimetry (DSC) and their fluorescence spectra were also recorded. The possibility is shown to study the intramolecular structure of dendritic macromolecules.

Сдано в набор 08.01.94 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24,0

Тираж 752 экз.

Подписано к печати 16.03.94 г.

Усл. кр.-отт. 183 тыс.

Заказ 842

Формат бумаги $60 \times 88\frac{1}{8}$

Уч.-изд. л. 22, 1

Бум. л. 12.0

Цена 200 р.