

УДК 541.64:53

СПЕКТРОСКОПИЯ КР ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ДЕНДРИМЕРОВ С ФЕНОКСИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

**В.Л. Фурер¹, А.Е. Вандюков², Ж.П. Мажораль³, А.М. Каминад³,
В.И. Коваленко²**

¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Казань

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, г. Казань

³Лаборатория координационной химии, НЦНИ, г. Тулуза

Зарегистрированы и проанализированы ИК и КР спектры серии из 6 поколений фосфорсодержащих дендримеров, построенных из циклотрифосфазенового ядра, с фенокси и дейтерофенокси концевыми группами. Спектры дендримеров зависят от отношения числа концевых групп и числа повторяющихся звеньев и становятся неизменными, когда номер поколения выше 3. Выявлены полосы, отнесенные к колебаниям ядра, повторяющихся звеньев и концевых групп дендримеров. Фенокси концевые группы характеризуются линией 1008 см^{-1} в экспериментальном спектре КР $G'_{c1}\text{-H}$ и линией 968 см^{-1} в спектре КР $G'_{c1}\text{-D}$. Линия средней интенсивности 1576 см^{-1} в спектрах КР $G'_{c1}\text{-H}$ и $G'_{c1}\text{-D}$ относится к колебаниям повторяющихся звеньев. Достаточно жесткие повторяющиеся звенья с малой конформационной гибкостью определяют совершенную микроструктуру фосфорсодержащих дендримеров. ИК- и КР-спектроскопия позволяет получать детальную информацию о структуре технологических важных материалов.

Ключевые слова: ИК спектры, спектры КР, дендримеры.

Дендримеры представляют собой новый тип соединений и современных материалов, которые имеют трехмерную разветвленную структуру [1; 2]. Размер этих молекул определяется числом поколений, т.е. длиной дендронов, состоящих из одинакового числа повторяющихся звеньев и концевых групп. Фосфорсодержащие дендримеры имеют специфические свойства, которые обуславливают широкое использование этих соединений в различных областях науки и техники. Колебательная спектроскопия является перспективным и информативным методом изучения структуры и свойств дендримеров. ИК-спектроскопия используется в качестве метода аналитического контроля за синтезом дендримеров, определения типа функциональных групп, степени сопряжения и взаимодействия с лекарственными препаратами. Спектроскопия комбинационного рассеяния света позволяет получать уникальную информацию о структуре дендримеров и их релаксационных свойствах, характере их взаимодействия с липидами. Тем не менее на сегодняшний день в литературе есть очень

ограниченная информация о колебательных спектрах дендримеров. В этой связи полный анализ и интерпретация ИК-спектров и спектров КР дендримеров и установление структуры этих соединений являются актуальной задачей.

Цель данной работы состояла в том, чтобы на основе комплексного анализа выявить основные закономерности ИК- и КР-спектров 6 поколений фосфорных дендримеров. Были разделены линии, отнесенные к ядру, повторяющимся звеньям и концевым группам дендримера.

Синтез и основные характеристики элементоорганических дендримеров описаны ранее [3]. Молекулы G'_{c1-H} построены из циклотрифосфазенового ядра $(NP)_3$, бифункциональных повторяющихся звеньев $-O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-P(S)<$, концевыми группами были фенокси фрагменты $-O-C_6H_5$ (рис. 1). В дейтерированных образцах G'_{c1-D} концевые группы были $-O-C_6D_5$ фрагменты. Изученные дендримеры представляют собой аморфные соединения.

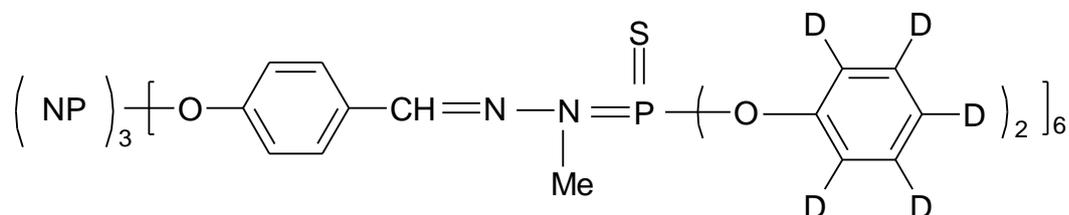


Рис. 1. Структура молекул G'_{c1-D}

ИК-спектры в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ получены на спектрометре Vector 22 Bruker с оптическим разрешением 4 см^{-1} и накоплением 64 сканов (рис. 2, 3). Образцы для регистрации ИК спектров приготавливались в виде таблеток с KBr (растирались в ступке, а затем прессовались под давлением 120 кг/см^2).

Спектры КР в области $3500-10\text{ см}^{-1}$ возбуждались линией 1064 нм лазера Nd: YAG с мощностью на образце 300 мВт и регистрировались FRA106/S Bruker FT-Raman модулем с разрешением 4 см^{-1} (рис. 4, 5). Расчеты ИК- и КР-спектров дендримеров G'_{c1-H} и G'_{c1-D} выполнялись с помощью теории функционала плотности (ФП) с использованием функционала B3LYP, базисного набора 6-31G(d,p) и программы Гауссиан.

Полная оптимизация дает конформер G'_{c1-H} с слегка неплоским циклотрифосфазеновым кольцом. Из расчетов методом ФП следует, что каждый рукав $-O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-P(S)<$ плоский. Фенокси

группы, присоединенные к разным рукавам, показывают заметные отклонения от симметричной организации относительно локальных плоскостей повторяющихся звеньев.

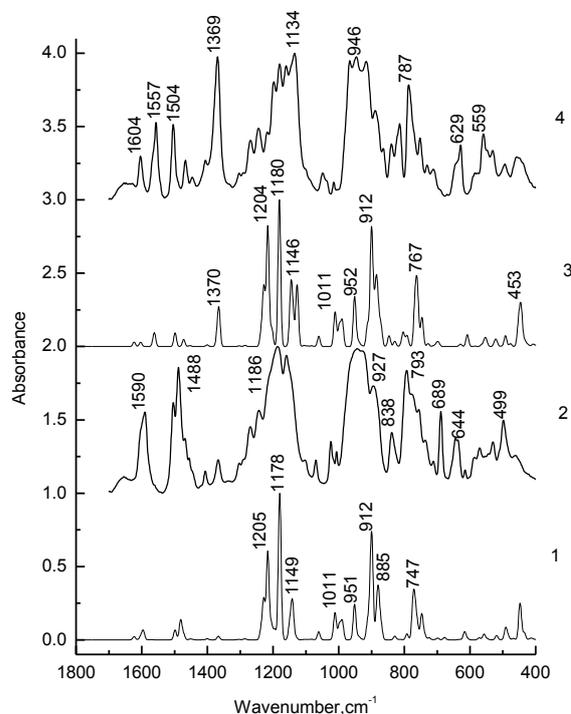
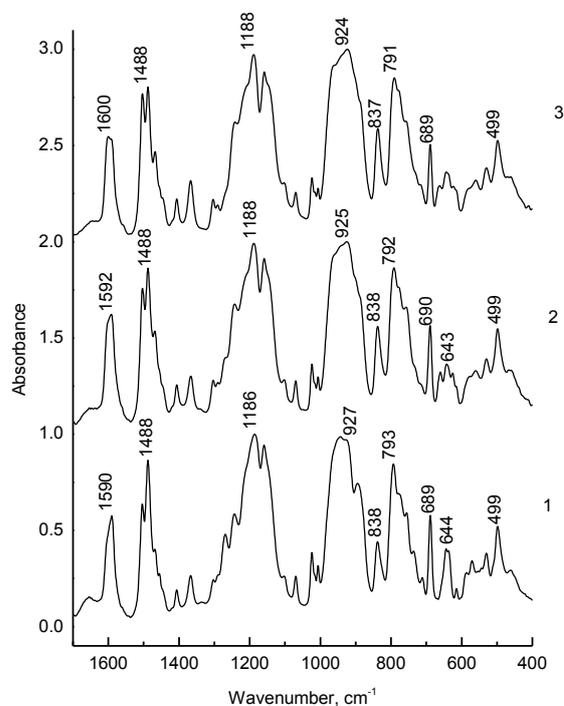


Рис. 2. Теоретические и экспериментальные ИК-спектры $G'_{c1}-H$ (1, 2) и $G'_{c1}-D$ (3,4)

Для больших молекул предсказание частот и интенсивностей полос из квантово-химических расчетов в области ниже 1800 см^{-1} особенно важно. Экспериментальные и рассчитанные ИК- и КР-спектры $G'_{c1}-H$ и $G'_{c1}-D$ представлены на рис. 2–5. Экспериментальные ИК- и КР-спектры $G'_{c1}-H$ и $G'_{c1}-D$ более сложные по сравнению с теоретическими. Частоты и интенсивности некоторых линий в рассчитанных ИК- и КР-спектрах заметно отличаются от экспериментальных. Пренебрежение эффектами твердого тела, несовершенство учета корреляции электронов, базисного набора и ангармоничности ответственны за различия между рассчитанными и экспериментальными частотами колебаний.

Сильная полоса 1604 см^{-1} в КР-спектрах $G'_{c1}-H$ и $G'_{c1}-D$ отнесена к $(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$ валентным колебаниям. Линия средней интенсивности в спектре КР 1576 см^{-1} может быть отнесена к $\text{C}=\text{N}$ валентным

колебаниям гидразонового фрагмента повторяющихся звеньев. Слабые линии 1469 и 1467 см^{-1} в спектрах КР G'_{c1-H} и G'_{c1-D} вызваны симметричными деформационными колебаниями CH_3 групп. Слабые линии 1447 и 1445 см^{-1} в КР спектрах G'_{c1-H} и G'_{c1-D} связаны с антисимметричными деформационными колебаниями CH_3 групп.

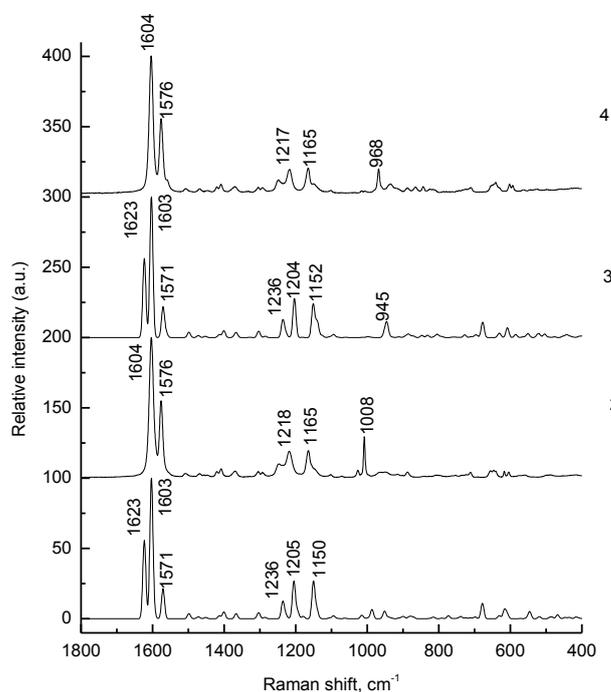


Р и с . 3. Экспериментальные ИК-спектры G'_{c1-H} (1), G'_{c2-H} (2) и G'_{c3-H} (3)

Слабые линии 1247 и 1248 см^{-1} в спектрах КР G'_{c1-H} и G'_{c1-D} вызваны P-N валентными колебаниями циклотрифосфазенового кольца. Слабые линии в спектрах КР G'_{c1-H} и G'_{c1-D} 1218 , 1165 см^{-1} связаны с C-O растяжением и CCH деформационными колебаниями. Слабые линии 1072 , 1026 , 1008 см^{-1} в спектре КР G'_{c1-H} были приписаны к CCH деформациям и $(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$ валентным колебаниям фенокси групп. Слабые линии 1037 и 1016 см^{-1} в спектре КР G'_{c1-D} отнесены к CCD деформации.

Слабые линии 916 , 888 см^{-1} в спектре КР G'_{c1-H} и линии 918 , 888 см^{-1} в спектре КР G'_{c1-D} отнесены к P-O растяжению. Слабая линия 949 см^{-1} в спектре КР G'_{c1-H} вызвана P-N и N-N растяжением. Слабые линии 840 , 807 см^{-1} в спектре КР G'_{c1-H} обусловлены CH внеплоскими

деформационными колебаниями. Слабая линия 617 см^{-1} в спектре КР G'_{c1-H} и линия 602 см^{-1} в спектре КР G'_{c1-D} связаны с P=S растяжением.



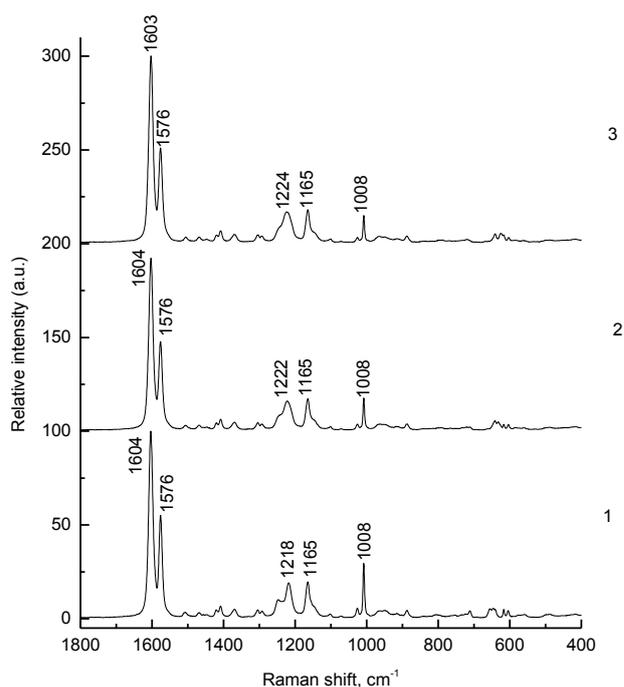
Р и с . 4. Теоретические и экспериментальные спектры КР G'_{c1-H} (1,2) и G'_{c1-D} (3,4)

Слабые линии $576, 558\text{ см}^{-1}$ в спектре КР G'_{c1-H} и линии $593, 563\text{ см}^{-1}$ в спектре КР G'_{c1-D} приписаны к РОС и ССС деформационным колебаниям.

Итак, ядро $(NP)_3$ обнаруживает себя с помощью линии 1247 см^{-1} в КР-спектре G'_{c1-H} , отнесенной к РN растяжению. Повторяющиеся звенья показывают линию 1576 см^{-1} , отнесенную к валентным колебаниям связей C=N. Концевые фенокси группы характеризуются линией 1008 см^{-1} в спектре КР G'_{c1-H} , отнесенной к СН внеплоским деформационным колебаниям, и линией 968 см^{-1} в КР спектре G'_{c1-D} , связанной с CD внеплоскими деформационными колебаниями.

Характерной чертой изученных ИК- и КР-спектров поколений $G'_{c1-H}-G'_{c3-H}$ и $G'_{c1-D}-G'_{c6-D}$ является то, что они очень похожи друг на друга (рис. 3 и 5). Частоты и интенсивности полос показывают очень малые изменения для первых трех поколений, а затем достигают насыщения.

Итак, методами ИК- и КР-спектроскопии исследована микроструктура фосфорсодержащих дендримеров, с циклотрифосфазе-новым ядром и фенокси концевыми группами. Их спектральная картина зависит от отношения числа концевых групп и повторяющихся звеньев. Сравнение интенсивностей полос в ИК- и КР-спектрах поколений G'_{c1} - H - G'_{c3} - H и G'_{c1} - D - G'_{c6} - D обнаруживает их довольно быстрое насыщение и отражает высокую степень однородности молекул дендримеров.



Р и с . 5. Экспериментальные КР спектры G'_{c1} - H (1), G'_{c2} - H (2) и G'_{c3} - H (3)

Достаточно жесткие повторяющиеся звенья с малой конформационной гибкостью определяют совершенную микроструктуру изученных фосфорсодержащих дендримеров.

Интенсивности большинства заметных полос в ИК- и КР-спектрах G'_{c1} - H и G'_{c1} - D воспроизводятся нашими расчетами в широком диапазоне частот. Итак, используемый метод ФП позволяет рассчитать структуру, заряды на атомах и воспроизвести экспериментальный ИК-спектр фосфорсодержащего дендримера.

Список литературы

1. Newkome G.R., Moorefield C.N. and Vogtle F., Dendritic molecules. VCH: Deerfield Beach, FL, 1996.
2. Majoral J.P., Caminade A.M., Maraval V. // Chem. Commun., 2002. P. 2929.
3. Caminade A.M., Majoral J.P., Phosphazenes: a worldwide insight, In: Gleria M, De Jaeger R, editors. Hauppauge, NY: Nove Science; 2002.

RAMAN SPECTROSCOPY OF PHOSPHORUS DENDRIMERS WITH PHENOXY TERMINAL GROUPS

V.L. Furer¹, A.E. Vandyukov², J.P. Majoral³, A.M. Caminade³,
V.I. Kovalenko²

¹Kazan state architect and civil engineering university, Kazan

²A.E. Arbuzov institute of organic and physical chemistry, Kazan

³Laboratoire de chimie de coordination, CNRS, Toulouse

IR and Raman spectra of series of 6 generations phosphorus dendrimers, built from cyclotriphosphazene core with phenoxy and deuterophenoxy terminal groups were registered and analyzed. Spectra of dendrimers depend on ratio of number terminal groups and number of repeating units and reach saturation for generation number higher than 3. Bands assigned to the vibrations of a core, repeating units and terminal groups of dendrimers were separated. Phenoxy terminal groups are characterized by line at 1008 cm⁻¹ in the experimental Raman spectrum of G'_{c1}-H and line at 968 cm⁻¹ in the spectra of G'_{c1}-D. Medium-intensity line at 1576 cm⁻¹ in the Raman spectra of G'_{c1}-H and G'_{c1}-D refer to the vibrations of repeating units. Rather rigid repeating units with low conformational flexibility define the perfect microstructure of phosphorus-containing dendrimers. IR and Raman spectroscopy enables one to obtain detailed information about the structure of technology important materials.

Keywords: IR spectra, Raman spectra, dendrimers

Об авторах:

ФУРЕР Виктор Львович – доктор химических наук, профессор кафедры физики, электротехники и автоматики, Казанского государственного архитектурно-строительного университета, e-mail: furer@kgasu.ru

ВАНДЮКОВ Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, e-mail: sasha@iopc.ru

МАЖОРАЛЬ Жан-Пьер – доктор философии по химии, почетный профессор, руководитель исследований лаборатории координационной химии Националь-

Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2016. № 2.

ного центра научных исследований Франции, e-mail: majoral@lcc-toulouse.fr

КАМИНАД Анн-Мари – доктор философии по химии, профессор, руководитель группы лаборатории координационной химии Национального центра научных исследований Франции, e-mail: caminade@lcc-toulouse.fr

КОВАЛЕНКО Валерий Игнатьевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, e-mail: koval@iopc.ru