

УДК 541.64:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРЯЖЕНИЯ В ПОЛИ(ФОСФОРГИДРАЗОНОВЫХ) ДЕНДРИМЕРАХ МЕТОДОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

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

³Laboratoire de chimie de coordination, CNRS, Toulouse

Зарегистрированы и проанализированы ИК- и КР-спектры серии из 11 поколений поли(фосфоргидразоновых) дендримеров, построенных из тиофосфорильного ядра, с P—Cl (G_i) и оксибензальдегидными (G'_i) концевыми группами. Спектры дендримеров зависят от отношения числа концевых групп и числа повторяющихся звеньев и становятся неизменными, когда номер поколения выше 3. Экспериментальные ИК- и КР-спектры различных поколений дендримеров очень похожи друг на друга в соответствии с теорией. Выявлены полосы, отнесенные к колебаниям ядра, повторяющихся звеньев и концевых групп дендримеров. Рассмотрение молекулярных орбиталей показывает, что в повторяющихся звеньях и оксибензальдегидных концевых группах поли(фосфоргидразоновых) дендримеров реализуется сопряжение. Оксибензальдегидные концевые группы характеризуются полосой 1702 см^{-1} в экспериментальном ИК-спектре G'_i . Линия средней интенсивности 1576 см^{-1} в спектрах КР G_i и G'_i относится к колебаниям повторяющихся звеньев.

Ключевые слова: ИК спектры, спектры КР, дендримеры

Дендримеры представляют значительный интерес для исследования благодаря многочисленным свойствам в различных областях, таких, как катализ, материаловедение и биология [1]. Дендримеры состоят из идентичных звеньев, исходящих из ядра, и большого числа концевых групп. Фосфорные дендримеры имеют специфические свойства, которые позволяют использовать их в медицине и биологии [2].

В этой связи полный анализ и интерпретация ИК- и КР-спектров дендримеров и установление структуры этих соединений являются актуальной задачей. Цель этой работы состояла в том, чтобы изучить, как сопряжение в молекулах поли(фосфоргидразоновых) дендримеров

проявляет себя в ИК- и КР-спектрах. ИК- и КР-спектры поли(фосфоргидразоновых) дендримеров были интерпретированы на основе квантово-химических расчетов. Были разделены линии, отнесенные к ядру, повторяющимся звеньям и конечным группам дендримера.

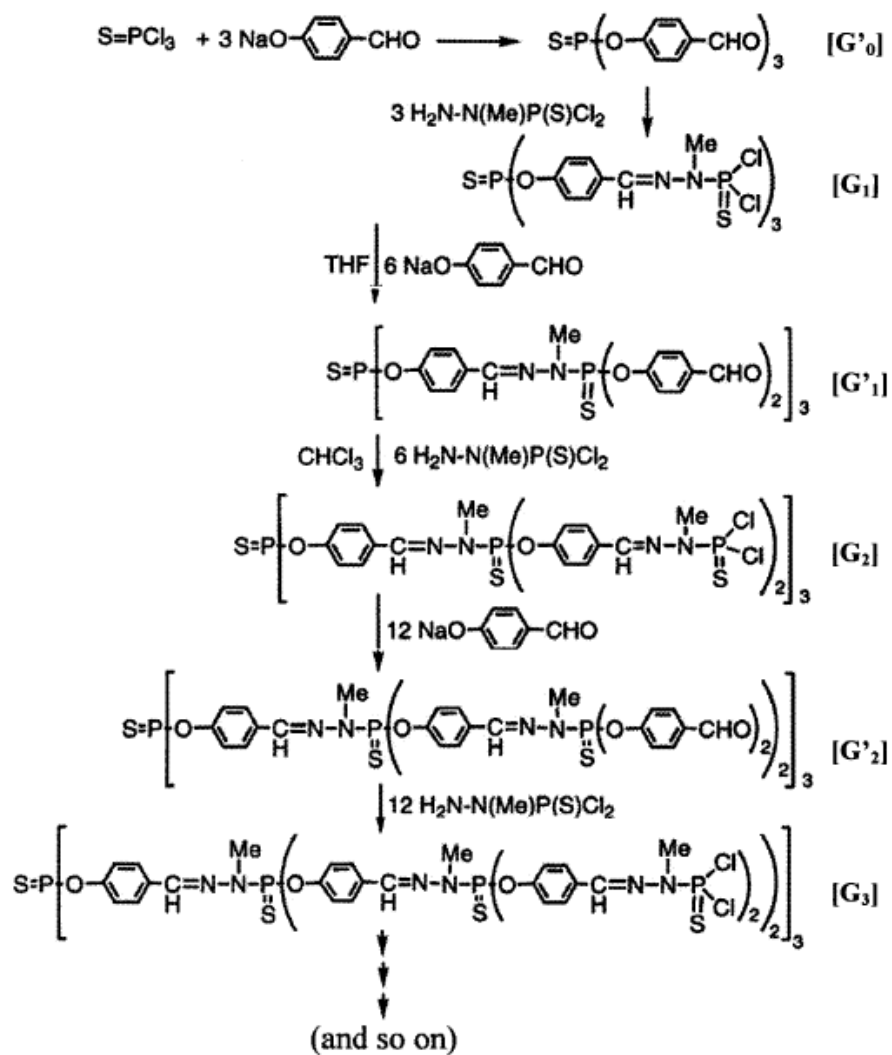
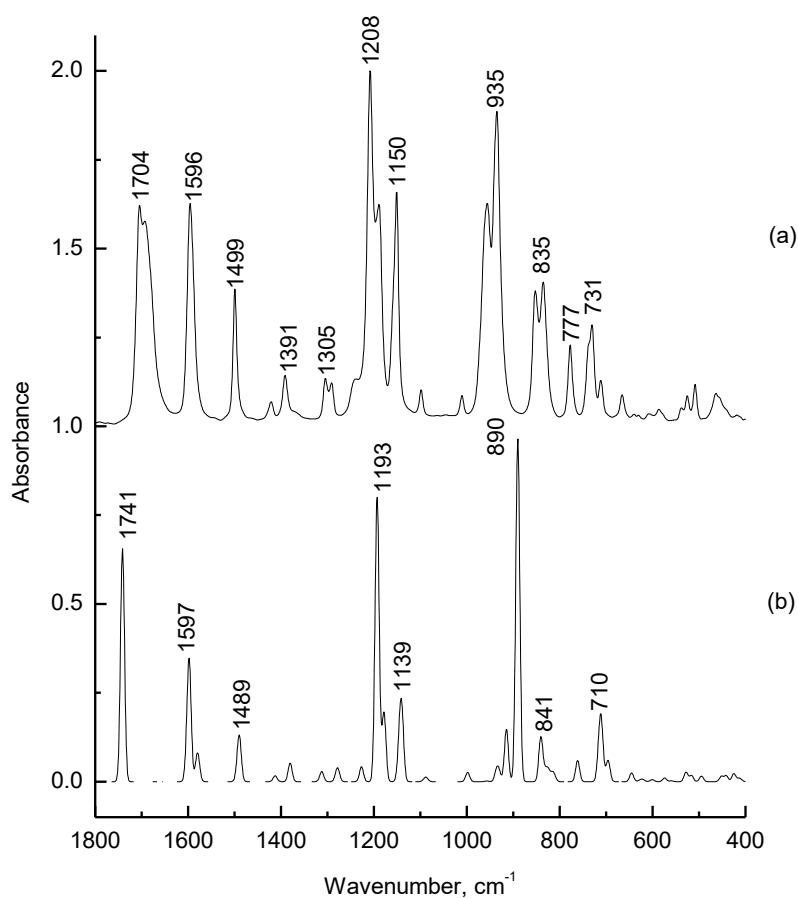


Рис. 1 Синтез поли(фосфоргидразоновых) дендримеров путем повторения последовательности двух реакций



Р и с . 2 . Экспериментальные (а) и теоретические (б) ИК спектры G'_0

Синтез и основные характеристики изученных поли(фосфоргидразоновых) дендримеров описаны ранее [3]. Синтез дендримеров начинается с трифункционального ядра $(P(S)Cl_3)$ (рис. 1). На первом этапе происходит реакция нуклеофильного замещения 4-гидроксибензальдегида на $(P(S)Cl_3)$ и получение триальдегида G'_0 . Второй этап представляет собой реакцию Шиффа между альдегидной функциональной группой и фосфоргидразидом. При конденсации получается дендример первого поколения G_1 , который обладает шестью атомами хлора (рис. 1). Затем реакция с фосфоргидразидом дает второе поколение G_2 . Повторяющийся процесс проводился вплоть до

двенадцатого поколения. Концевые группы представляют собой либо альдегиды (G'_i), либо $P(S)Cl_2$ (G_i) функциональные группы.

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, 4). 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. 3, 5).

Расчеты ИК- и КР-спектров дендримеров G'_0 и G_1 выполнялись с помощью теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G(d,p) и программы Гауссиан. Молекула G_1 в целом выглядит как пропеллер с тремя лопастями, если смотреть в направлении концевых групп, и каждое звено $-O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-$ плоское. Плоская структура повторяющихся звеньев сохраняется потому, что выигрыш в уменьшении стерического напряжения, когда этот фрагмент поворачивается вокруг одинарной связи, недостаточен для преодоления потерь в энергии сопряжения вследствие уменьшения π -перекрывания. Энергии наивысшей занятой молекулярной орбитали (НЗМО) и наинизшей свободной молекулярной орбитали (ННМО) рассчитывались методом B3LYP/6-31G(d,p). В G'_0 ННМО охватывает всю молекулу, а НЗМО локализована на одной из оксибензальдегидных групп. НЗМО в молекуле G_1 распределена по повторяющемуся звену, тогда как ННМО локализована на концевой группе. Рассмотрение молекулярных орбиталей показывает, что в повторяющихся звеньях и концевых группах поли(фосфоргидра-зоновых) дендримеров реализуется сопряжение.

Экспериментальные и рассчитанные ИК- и КР-спектры G'_0 и G_1 представлены на рис. 2–5. Экспериментальные ИК- и КР-спектры G'_0 и G_1 более сложные по сравнению с теоретическими. Сильная полоса 1704 см^{-1} в экспериментальных ИК- и КР-спектрах G'_0 была приписана к валентным колебаниям карбонильной группы. Сильная линия 1604 см^{-1} в спектре КР G_1 отнесена к $(C=C)_{ar}$ валентным и CCH деформационным колебаниям ароматических групп.

Линия средней интенсивности в спектре КР 1581 см^{-1} и слабое плечо 1586 см^{-1} в ИК-спектре G_1 могут быть приписаны к $C=N$ валентным колебаниям гидразонового фрагмента повторяющихся звеньев. Слабая полоса 1462 см^{-1} в ИК спектре G_1 относится к симметричным деформационным колебаниям CH_3 групп. Слабая линия

1447 см^{-1} в КР-спектре G_1 связана с антисимметричными деформационными колебаниями CH_3 групп. Сильная полоса 1190 см^{-1} в ИК-спектре G_1 вызвана $\text{C}-\text{O}$ валентными колебаниями. Интенсивная полоса в экспериментальном ИК-спектре G_1 относится к CCH деформационным колебаниям. Очень интенсивная полоса 953 см^{-1} в экспериментальном ИК спектре G_1 вызвана $\text{P}-\text{O}$ растяжением. Очень интенсивная полоса 944 см^{-1} в экспериментальном ИК спектре G_1 обусловлена $\text{P}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{N}$ растяжениями.

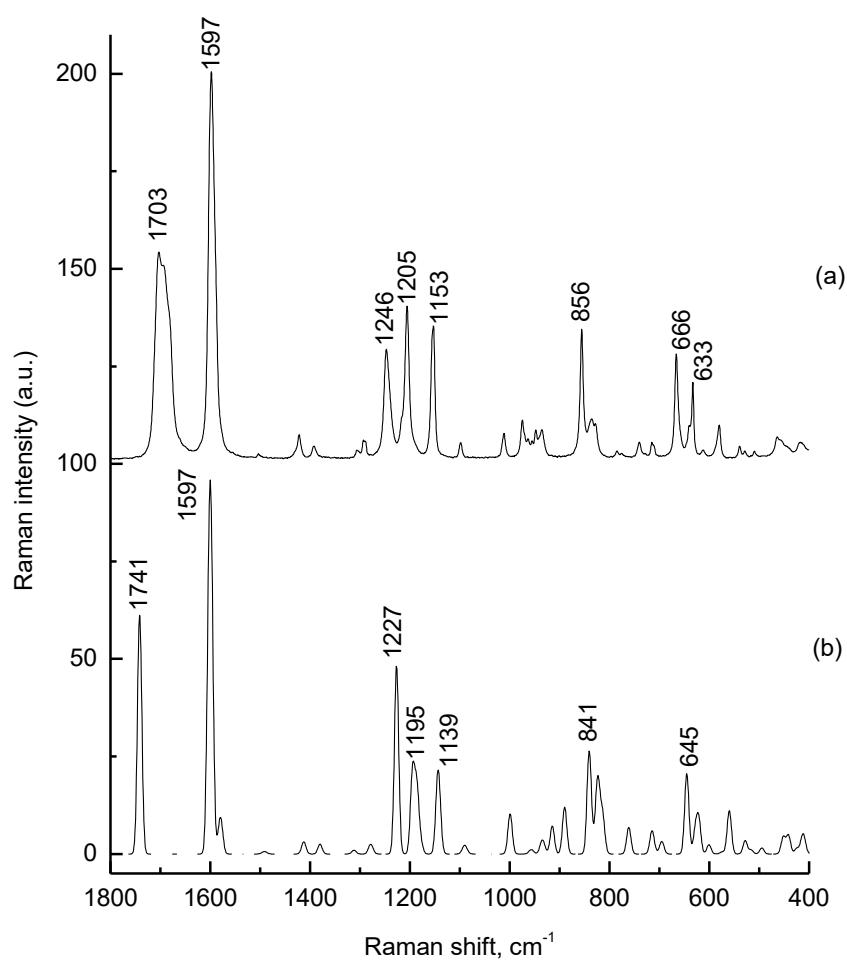


Рис. 3. Экспериментальные (а) и теоретические (б) КР-спектры G'_0

Слабая линия 844 см^{-1} в экспериментальном спектре КР G_1 может быть приписана к внеплоским СН деформациям ароматического кольца. Сильная полоса 784 см^{-1} в экспериментальном ИК-спектре G_1 включает растяжения С—О, Р—О и Р=S связей. Линия 627 см^{-1} в экспериментальном спектре КР G_1 была приписана к Р=S валентным колебаниям. Линии 534 и 491 см^{-1} в экспериментальном ИК-спектре G_1 ассоциированы с симметричными и асимметричными валентными колебаниями Р—Сl связей. Линии в области $500\text{--}100\text{ см}^{-1}$ в экспериментальном спектре КР G_1 вызваны деформационными колебаниями скелета молекулы.

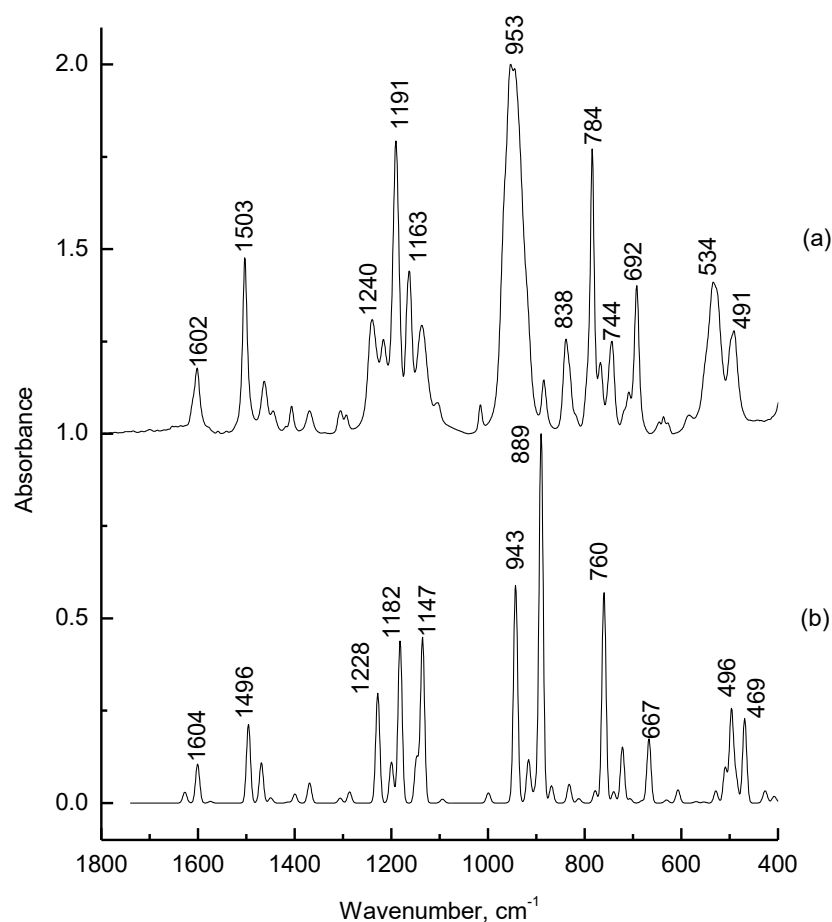
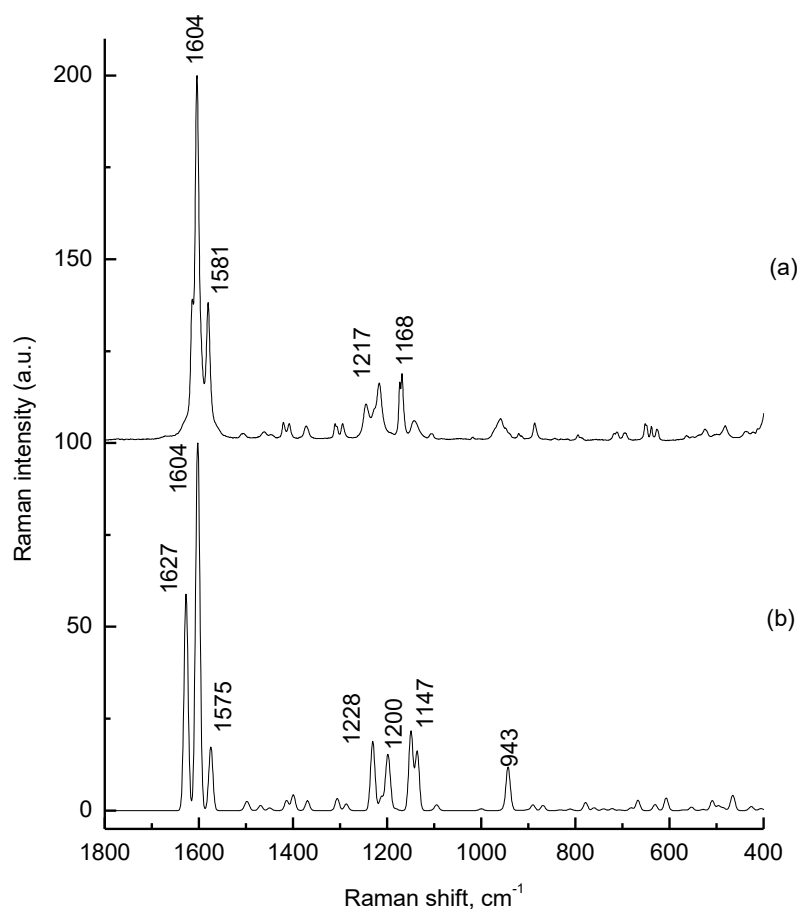


Рис. 4. Экспериментальные (а) и теоретические (б) ИК-спектры G_1



Р и с . 5 . Экспериментальные (а) и теоретические (б) ИК-спектры G_1

Полосы P=S валентных колебаний трудно идентифицировать из-за их низкой интенсивности в ИК-спектре и сильной зависимости от электронных свойств заместителей. В изученных дендримерах имеется четыре типа P=S групп: в ядре, в повторяющихся звеньях и в каждом из двух типов концевых групп. Линия 665 см⁻¹ в экспериментальном спектре КР G_0 вызвана P=S валентными колебаниями ядра. Линии 627 и 652 см⁻¹ в экспериментальном спектре КР G_1 могут быть связаны с P=S валентными колебаниями. Линия 652 см⁻¹ исчезает в спектре G_2 и отнесена к P=S валентным колебаниям ядра, поскольку для этого поколения вклад ядра очень мал. Линия 627 см⁻¹ в спектре КР G_1

сдвинута к 621 и 617 cm^{-1} в спектрах КР G_2 и G_3 , и может быть приписана к P=S валентным колебаниям повторяющихся звеньев. Сравнение экспериментальных спектров КР дендримеров G'_i показывает, что $\nu(\text{P}=\text{S})$ сдвинута к низким частотам в спектре более высоких поколений и ее интенсивность увеличивается. Интенсивность линии $\nu(\text{P}=\text{S})$ 624 cm^{-1} в спектре КР G'_i очень чувствительна к номеру поколения. Более того, частотный сдвиг этой линии больше, чем для других линий в спектре КР. Для более высоких поколений эффективная длина сопряжения увеличивается так, что интенсивность линии $\nu(\text{P}=\text{S})$ в спектре КР увеличивается, а ее частота уменьшается.

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. Phosphazenes: a worldwide insight / ed. M. Gleria, R. de Jaeger. Nova Science Publishers, 2002.

VIBRATIONAL SPECTROSCOPY STUDY OF CONJUGATION IN POLY(PHOSPHORHYDRAZIDE) DENDRIMERS

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

The FTIR and FT Raman spectra of the 11 generations of poly(phosphorhydrazone) dendrimers built from thiophosphoryl core with P-Cl (G_i) and oxybenzaldehyde (G'_i) terminal groups have been studied. Spectral pattern of dendrimers depends on the ratio of the number of end groups and repeating units. This ratio tends to $r-1$ (r -functionality of the repeating unit) and becomes constant when the generation number exceeds 3. The experimental IR and Raman spectra of the different generations of dendrimers are very similar to each other in the agreement with the theory. Calculations showed that the molecules of the first generation dendrimer have the form of a propeller with three blades and flat repeating units. Consideration of the molecular orbitals shows that in the repeating units and oxybenzaldehyde end groups of poly(phosphorhydrazone) dendrimers conjugation is realized. The oxybenzaldehyde terminal groups are

characterized by a band 1702 cm^{-1} in the experimental IR spectra of G'_i . The line in the Raman spectra of G_i and G'_i at 1576 cm^{-1} refers to the vibrations of the repeating units.

Keywords: IR spectra, Raman spectra, dendrimers

Об авторах:

ФУРЕР Виктор Львович – доктор химических наук, заведующий кафедрой 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 Национального 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