

УДК 535.33

**Фурер Виктор Львович**

доктор химических наук, профессор

E-mail: [furer@kgasu.ru](mailto:furer@kgasu.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

### **Изучение колебательных спектров фосфортригидразонового дендримера с концевыми фенольными группами**

#### **Аннотация**

*Постановка задачи.* Цель работы состояла в том, чтобы путем экспериментального исследования ИК- и КР-спектров и квантово-химических расчетов установить закономерности электронных и межмолекулярных взаимодействий в фосфортригидразоне  $G_0$  с концевыми фенольными группами. Задача заключалась в проведении анализа динамики и электрооптики молекулярных ассоциатов, образованных водородными связями и выявлении характеристик составных частей дендримера: ядра и фенольных звеньев, путем квантово-химических расчетов.

*Результаты.* Измерены ИК- и КР-спектры фосфортригидразона, который представляет собой дендример нулевого поколения  $G_0$  с концевыми фенольными группами. Оптимизация структуры и исследование колебаний реализованы для  $G_0$  квантово-химическим методом. Рассчитанные геометрические параметры молекулы согласуются с опытом. Выработанные концепции важны для установления взаимосвязи между структурой и динамическими свойствами дендримеров.

*Выводы.* Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что получены и исследованы новые наноматериалы, которые можно применять для создания лакокрасочных материалов, электропроводящей нанокраски, теплоизоляционных материалов, нанобетонов. Линия  $647\text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света, обусловленная валентными колебаниями связей P=S, характерна для ядра дендримера. Фенольные функциональные группы показывают хорошо определенную полосу  $3374\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре. Наблюдаемая частота OH валентных колебаний фенольных групп ниже, чем вычисленное значение из-за внутримолекулярной водородной связи O-H...O. Межмолекулярная связь приводит к повышению интенсивности этой полосы в опытном ИК-спектре по отношению к вычисленному значению. Выполнена классификация колебаний дендримера.

**Ключевые слова:** дендример, колебательные спектры, квантовая химия.

#### **Введение**

Дендримеры – это новый тип соединений, которые используются в катализе, электрохимии, фотофизике, фармацевтике и медицине [1-3]. Дендримеры показывают ряд физико-химических свойств, которые делают их привлекательными материалами для очистки воды. Дендримеры могут захватывать широкий ряд веществ из воды, металлы нитраты, фосфаты, пестициды. Составные части дендримеров можно менять для достижения оптимальных результатов [4-6]. Размер, форма и свойства дендримеров строго контролируются [4-6].

Фосфорсодержащие дендримеры играют специальную роль во взаимодействии с биологическими системами [4, 7]. Они могут быть использованы в качестве лекарств, сенсоров и для доставки лекарств [4]. Фосфорные дендримеры могут быть получены тремя путями [8, 9]. Исследование электронного строения дендримеров методами квантовой химии позволяет объяснить специфику их поведения.

В этой статье представлены исследования инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния света и теоретические расчеты фосфортригидразона  $G_0$  с конической архитектурой. Поэтому главная цель этой работы состояла в выявлении спектральных признаков различных частей дендримера: ядра и фенольных

функциональных групп. Выработанные концепции важны для установления взаимосвязи между структурой и динамическими свойствами дендримеров.

### Методика регистрации колебательных спектров дендримера

Методика получения и физико-химические данные для фосфортригидразона представлены в работе [8]. Дендример  $G_0$  содержит ядро  $S=P$ , связи  $N(CH_3)N=CH-$  и фенольные концевые группы  $-C_6H_4OH$  (рис. 1). Вещество находится в кристаллическом состоянии.

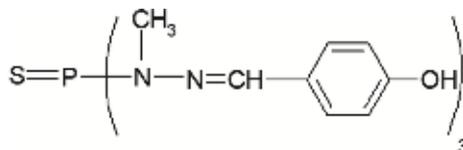


Рис. 1. Структура дендримера  $G_0$

Инфракрасные спектры зарегистрированы в районе  $4000-400\text{ см}^{-1}$  с помощью спектрометра Вектор-22 фирмы Брукер. Образцы дендримера были запрессованы в таблетки с KBr.

Спектры комбинационного рассеяния света возбуждались лазером Nd: YAG и регистрировались с помощью приставки RAMII в диапазоне  $3500-150\text{ см}^{-1}$ .

Квантово-химические расчеты проводились с помощью функционала B3LYP, базиса 6-31++G(d,p) и программы Гауссиан 09.

### Анализ структуры дендримера

Экспериментальные данные по дифракции рентгеновских лучей для дендримера в литературе недоступны, но мы можем использовать результаты для родственного соединения  $P(S)[N(CH_3)=CH-C_6H_4-2-OH]_3$ , в котором OH-группы находятся в орто-положении [8, 10]. Молекула  $G_0$  в целом выглядит как пропеллер с тремя лопастями и каждый рукав  $-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-P$  плоский (табл., рис. 2).

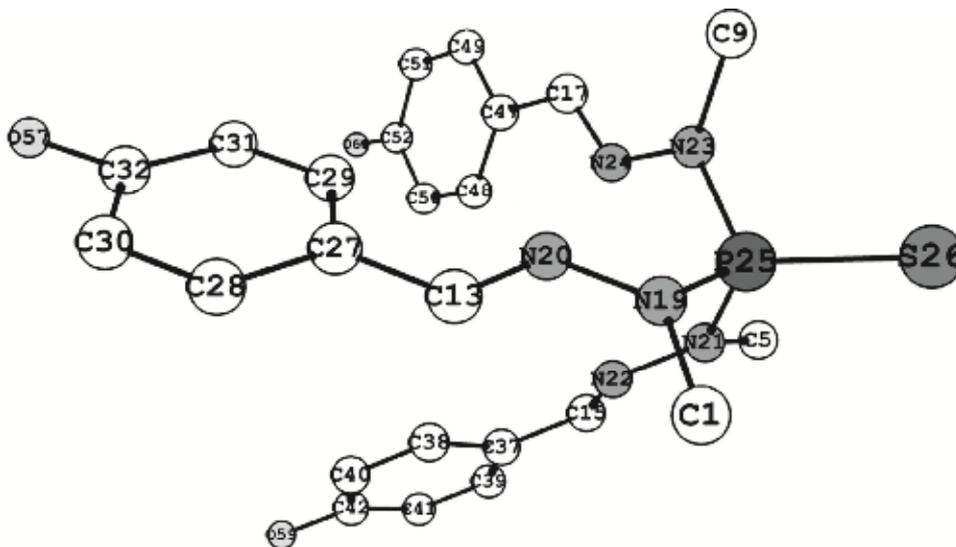


Рис. 2. Строение молекулы дендримера

Нет различий между химически эквивалентными длинами связей. Молекулярная структура  $P(S)[N(CH_3)=CH-C_6H_4-2-OH]_3$  показывает несколько межмолекулярных взаимодействий, которые контролируются посредством межмолекулярных  $S-H\cdots S$  связей. Похожие взаимодействия реализуются в дендримере  $G_0$ .

Таблица

## Опытные и вычисленные длины связей (Å) и валентные углы (°) дендримера

	Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.
Длины связей					
C(1)–N(19)	1,457	1,461	P(25)–S(26)	1,938	1,956
C(13)–N(4)	1,661	1,704	N(19)–N(20)	1,429	1,424
P(1)–N(20)	1,302	1,287	C(27)–C(28)	1,392	1,405
C(13)–C(27)	1,454	1,467	C(28)–C(30)	1,385	1,390
N(19)–N(20)	1,386	1,369	C(30)–C(32)	1,386	1,398
N(19)–P(25)	1,684	1,707	C(32)–O(57)	1,372	1,366
Валентные углы					
C(1)–N(19)–N(20)	121,1	121,8	N(20)–C(13)–C(27)	123,4	121,0
C(1)–N(19)–P(25)	121,6	120,4	P(25)–N(19)–N(20)	115,9	115,7
C(13)–N(20)–N(19)	120,8	120,3	C(27)–C(28)–C(30)	121,1	121,4
C(13)–C(27)–C(28)	124,0	119,5	C(28)–C(30)–C(32)	121,2	119,6
N(19)–P(25)–S(26)	113,3	113,2	C(30)–C(32)–O(57)	120,0	117,6
Двугранные углы					
C(1)–N(19)–N(20)–C(13)	3,7	6,2	P(25)–N(19)–N(20)–C(13)	170,0	169,3
C(13)–C(27)–C(28)–C(30)	179,5	179,8	S(26)–P(25)–N(19)–N(20)	161,3	149,5
N(19)–N(20)–C(13)–C(27)	179,9	179,3	C(27)–C(28)–C(30)–C(32)	1,7	0,2
N(20)–C(13)–C(27)–C(28)	171,1	174,6	C(28)–C(30)–C(32)–O(57)	178,8	179,9

Геометрия молекулы  $G_0$  зависит от ориентации ветвей. Значение диэдрического угла P(25)–N(19)–N(20)–C(13)  $169,3^\circ$  свидетельствует о том, что атомы P(25) и C(13) занимают транс-положение, и поэтому, фрагмент P–N–N=C плоский.

Результаты теоретического расчета изолированной молекулы согласуются с опытными данными для кристаллического состояния. Вычисленные длины связей (в Å) 1,956 (P(25)–S(26)), 1,707 (N(19)–P(25)), 1,369 (N(19)–N(20)), 1,461 (C(1)–N(19)) соответствуют экспериментальным величинам 1,938, 1,684, 1,386, 1,457. За счет отрицательного сверхсопряжения связь N(19)–P(25) 1,684 в  $G_0$  короче обычной одинарной P–N связи. Рассчитанные валентные углы (в градусах) N(19)–P(25)–S(26) (113,2), P(25)–N(19)–N(20) (115,7), C(1)–N(19)–P(25) (120,4) сопоставимы с опытными данными 113,3, 115,9, 121,6.

В молекуле  $G_0$  различные типы сопряжений ведут к взаимодействиям  $\sigma_2(C27-C28) \rightarrow \sigma^*_2(C13-N20)$ ,  $n(LP_1N19) \rightarrow \sigma^*_2(C13-N20)$  и  $n(LP_2O57) \rightarrow \sigma^*_2(C30-C32)$  с энергиями 19,51, 29,18, 28,23 Ккал/моль.

Молекула дендримера  $G_0$  имеет симметрию  $C_{3v}$ . В этой предполагаемой структурной модели, 180 нормальных колебаний распределены по типам симметрии как  $\Gamma_{3N-6} = 60A_1 + 60E$ , все разрешенные в колебательных спектрах. Спектры представлены на рис. 3-4. Интенсивная широкая линия  $3374 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре представляет собой растяжение связей-OH.

Этот результат подтверждается ФП расчетами, которые предсказывают водородное связывание. Экспериментальная частота данной полосы лежит ниже теоретической величины из-за межмолекулярной O–H...O водородной связи.

Частота  $2871 \text{ см}^{-1}$  в колебательных спектрах  $G_0$  была приписана растяжению связей СН метильных групп. Поглощения  $3069, 3024, 2997 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре, и линии  $3067, 3019 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света  $G_0$  обусловлены СН валентными колебаниями ароматических колец. Полосы  $2948$  и  $2930 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре, и линии  $2940$  и  $2933 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света представляют собой валентные колебания метильных групп.

Интенсивные пики  $1610, 1514 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре и полосы  $1607, 1519 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света  $G_0$  являются СС валентными и ССН деформационными колебаниями пара-замещенного бензольного кольца.

Линия  $1584 \text{ см}^{-1}$  со средней интенсивностью в спектре комбинационного рассеяния света  $G_0$  может быть приписана к C=N валентным колебаниям гидразонового фрагмента, смешанным с валентными колебаниями ароматического кольца.

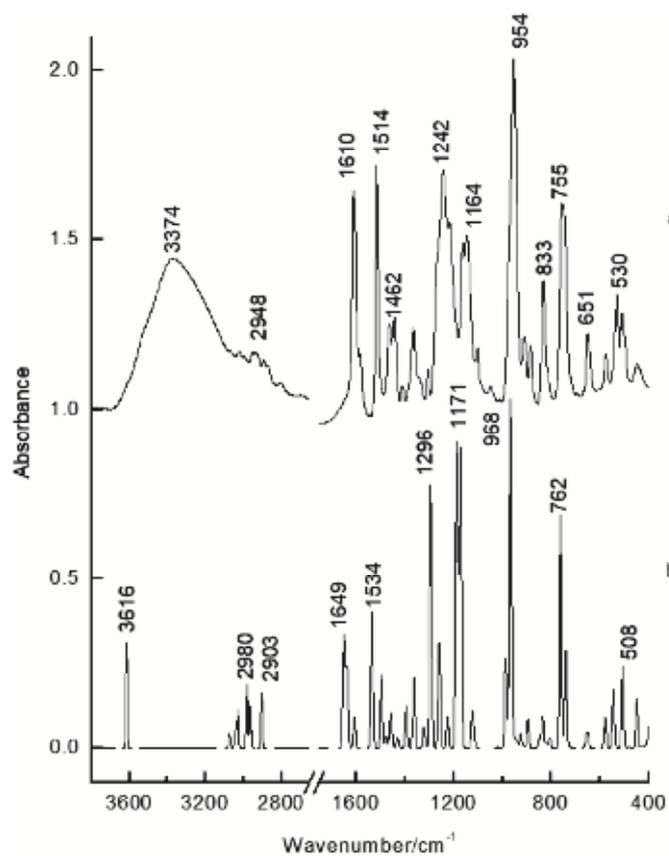


Рис. 3. Вычисленный (1) и наблюдаемый (2) инфракрасные спектры  $G_0$

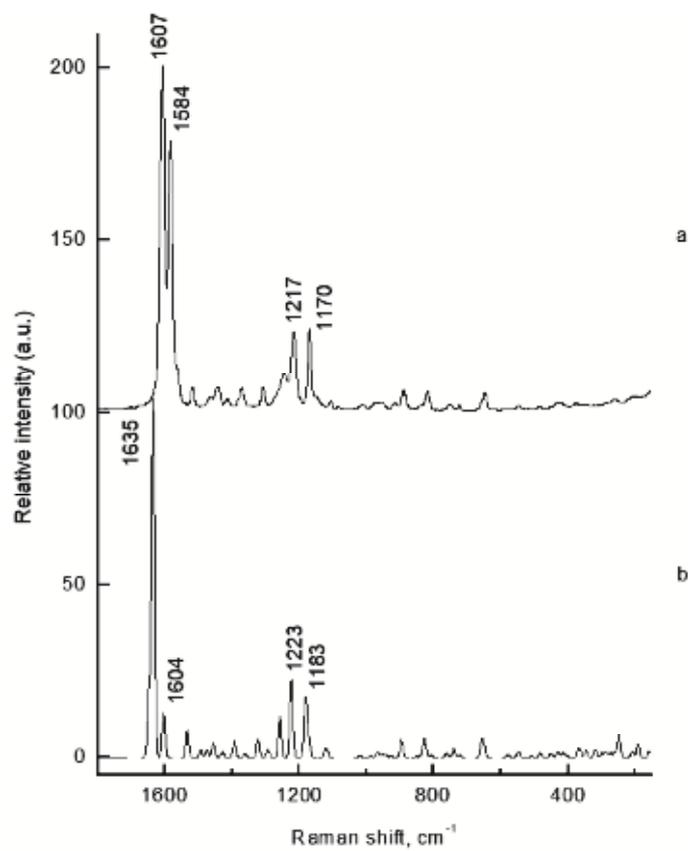


Рис. 4. Рассчитанный (b) и опытный (a) КР-спектры  $G_0$

Слабые пики  $1462, 1442 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре и линии  $1467, 1443 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света  $G_0$  являются симметричными деформационными колебаниями  $\text{CH}_3$ -групп. Линия  $1415 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света и полоса  $1410 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре  $G_0$  были приписаны к симметричным деформационным колебаниям метильных групп.

Пик  $1305 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре и линия  $1308 \text{ см}^{-1}$  в опытном спектре комбинационного рассеяния света  $G_0$  вызваны ССН деформационными колебаниями ароматического кольца. Сильная в опытном инфракрасном спектре полоса  $1242 \text{ см}^{-1}$  и полоса  $1246 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света  $G_0$  связаны, главным образом, с СО-растяжением. Пики  $1216, 1163 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре и линии  $1217, 1170 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света  $G_0$  были приписаны к ССН- и СОН-деформационным колебаниям. Пики  $1147, 1102, 1047 \text{ см}^{-1}$  в опытном инфракрасном спектре и линии при  $1151, 1106, 1057 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света были отнесены как ССН изгиб и СС растяжение.

Очень интенсивный пик в инфракрасном спектре  $G_0$   $954 \text{ см}^{-1}$  обусловлен NN-, CN- и PN-растяжениями. Пик  $833 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре и линия  $836 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света  $G_0$  относятся к торсионным колебаниям ароматических фрагментов. Пик  $642 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре и линия  $647 \text{ см}^{-1}$  в опытном спектре КР  $G_0$  принадлежат к P=S растяжению.

Линии  $633, 618, 593, 582, 576 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света и пик  $578 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре  $G_0$  вызваны ССС деформационными колебаниями ароматических колец. Пик  $448 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре и линии  $486, 431 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР  $G_0$  были отнесены к CNN, ССС и CNP деформационным колебаниям. Линии  $376, 350, 342, 334, 322, 259, 206, 202, 194 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света  $G_0$  представляют торсионные колебания вокруг связей СС, СО, NN, CN и PN.

Так, что ядро дендримера проявляет себя как линия  $647 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света  $G_0$ , отнесенная к P=S растяжению. Концевые фенольные группы характеризуются хорошо определенной полосой ОН валентных колебаний  $3374 \text{ см}^{-1}$  в экспериментальном ИК-спектре  $G_0$ . Интенсивности большинства полос в ИК- и КР-спектрах  $G_0$  воспроизводятся нашими расчетами.

Рассчитанные спектральные кривые  $G_0$  в целом согласуются с экспериментальными спектрами в широком диапазоне частот. Итак, метод ФП позволил нам рассчитать структуру и воспроизвести экспериментальные ИК- и КР-спектры фосфорсодержащего дендримера с фенольными концевыми группами.

Реакционная способность концевых групп дендримеров является самой разнообразной и широко изученной [8, 9]. Большое число реакций фенольных концевых групп дендримера было изучено [8, 9]. Дендримеры, имеющие три или четыре различных типа концевых групп были описаны впервые [8, 9]. Такой очень специфичный тип функционализации был назван мультифункционализация [8, 9]. Анализ показал, что самым нуклеофильным местом в молекуле  $G_0$  является атом S26. Самая высокая концентрация электронной плотности наблюдается для атома O57, и он подходит для протонации посредством  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  водородного связывания.

Концепция использования дендримеров в качестве новых типов носителей активных веществ была предложена на ранних стадиях исследований в химии дендримеров [1, 2]. Много путей может быть использовано для достижения этой цели. Для установления взаимодействий между дендримерами и различными активными веществами такими, как пестициды, лекарства и парфюм, мы рассчитали распределение электронной плотности в ядре и концевых группах. Наш расчет показал, что изученный фосфорсодержащий дендример  $G_0$  содержит полярные связи с зарядами (в зарядах электрона) на атомах P25 (1,903), S26 (-0,582), N19 (-0,601), N20 (-0,256), C1 (-0,510), O57 (-0,689), H58 (0,492).

### Заключение

Из нашего исследования следует, что фосфорсодержащий дендример может быть использован в качестве нового типа носителя различных активных веществ благодаря водородному связыванию или химическому связыванию посредством концевых

фенольных групп. Введение водородных связей в молекулу дендримера предпочтительно для приготовления супрамолекулярных систем.

Микроструктура фосфортригидразонового дендримера нулевого поколения с фенольными концевыми группами была изучена, используя колебательную спектроскопию и метод функционала плотности. Идентифицированы пики, вызванные колебаниями ядра и концевых групп дендримера.

Интенсивность большинства заметных линий в колебательных спектрах воспроизводится расчетами. Так, что с помощью квантово-химического метода можно вычислить геометрию и выполнить интерпретацию экспериментальных ИК- и КР-спектров фосфорсодержащего дендримера. Структурные черты дендримера нулевого поколения, полученные в этом исследовании, сохраняются для дендримеров высоких поколений и определяют их свойства.

### Список библиографических ссылок

1. Caminade A. M. Phosphorus dendrimers for nanomedicine // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 9830–9838.
2. Rolland O., Turrin C. O., Caminade A. M., Majoral J. P. Dendrimers and nanomedicine: multivalency in action // New J. Chem. 2009. V. 33. P. 1809–1824.
3. Caminade A. M., Ouali A., Keller M., Majoral J. P. Organocatalysis with dendrimers // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 4113–4125.
4. Caminade A. M., Ouali A., Laurent R., Turrin C. O., Majoral J. P. The dendritic effect illustrated with phosphorus dendrimers // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 3890–3899.
5. Caminade A. M., Majoral J. P. Dendrimers and nanotubes: a fruitful association // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 2034–2047.
6. Caminade A. M., Majoral J. P. Positively charged phosphorus dendrimers. An overview of their properties // New J. Chem. 2013. V. 37. P. 3358–3373.
7. Сагадеев Е. В., Строганов В. Ф. Биоповреждение строительных материалов // Строительные материалы. 2015. № 5. С. 5–9.
8. Colombo-Khater D., He Z., Caminade A. M., Dahan F., Kraemer R., Majoral J.P. Synthesis of di- or trisubstituted phosphonic and phosphonothioic di- or trihydrazides // Synthesis. 1993. V. 1993. P. 1145–1155.
9. Launay N., Galliot C., Caminade A. M. Synthesis of small phosphorus dendrimers from (S)P[N(Me)-NH<sub>2</sub>]<sub>3</sub> // Bull. Soc. Chim. Fr. 1995. V. 132. P. 1149–1155.
10. Chandrasekhar V., Azhakar. A tubular architecture in a phosphorus based trihydrazide // Cryst. Eng. Com. 2005. V. 7. P. 346–349.

#### Furer Victor Lvovich

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: [furer@kgasu.ru](mailto:furer@kgasu.ru)

#### Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

### Study of the vibrational spectra of phosphoretrihydrazone dendrimer with terminal phenolic groups

#### Abstract

*Problem statement.* The aim of this study was to establish the regularities of electron and intermolecular interactions in phosphortrihydrazone  $G_0$ , which is a zero generation phosphorus dendrimer with terminal phenolic groups, by experimental studying IR and Raman spectra and quantum chemical calculations. From this goal, the main research task follow: the study of the orbital interactions of lone electron pairs of nitrogen and oxygen atoms, the analysis of the dynamics and electrooptics of molecular associates formed by hydrogen bonds. So, the main intention of this work was to determine the spectral characteristics of different segments of the dendrimer: core and phenolic groups by means of theoretical calculations.

*Results.* IR- and Raman-spectra of phosphortrihydrazone, which is a zero-generation dendrimer  $G_0$  with terminal phenolic groups, were measured. Optimization of the structure and investigation of oscillations are realized for  $G_0$  by the density functional theory (DFT). The optimized bond lengths and angles obtained by DFT are in good agreement with experiment. The obtained results will allow understanding the structure, dynamics and properties of dendrimers.

*Conclusions.* The significance of the results obtained for the construction industry is that new nanomaterials have been obtained that can be used to create paintwork materials, electroconductive nanoscale, heat insulating materials, nanoconcrete. The core of the dendrimer manifests itself as a  $647\text{ cm}^{-1}$  band in the Raman spectrum, caused by stretching vibrations of the P=S bonds. Phenolic functional groups show a well-defined band at  $3374\text{ cm}^{-1}$  in the experimental IR spectrum of  $G_0$ . The observed OH frequency of stretching vibrations of phenolic groups is lower than the theoretical value due to the intramolecular hydrogen bond O-H...O. This hydrogen bond is also responsible for the higher intensity of this band in the experimental IR spectrum compared to theoretical values. A complete classification of the oscillations for  $G_0$  is proposed.

**Keywords:** phosphorus-containing dendrimers, IR-spectra, Raman-spectra, density functional theory.

### References

1. Caminade A. M. Phosphorus dendrimers for nanomedicine // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 9830–9838.
2. Rolland O., Turrin C. O., Caminade A. M., Majoral J. P. Dendrimers and nanomedicine: multivalency in action // New J. Chem. 2009. V. 33. P. 1809–1824.
3. Caminade A. M., Ouali A., Keller M., Majoral J. P. Organocatalysis with dendrimers // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 4113–4125.
4. Caminade A. M., Ouali A., Laurent R., Turrin C. O., Majoral J. P. The dendritic effect illustrated with phosphorus dendrimers // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 3890–3899.
5. Caminade A. M., Majoral J. P. Dendrimers and nanotubes: a fruitful association // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 2034–2047.
6. Caminade A. M., Majoral J. P. Positively charged phosphorus dendrimers. An overview of their properties // New J. Chem. 2013. V. 37. P. 3358–3373.
7. Sagadeev E. V., Stroganov V. F. Bioproofness of construction materials // Stroitel'nyye materialy 2015. № 5. P. 5–9.
8. Colombo-Khater D., He Z., Caminade A. M., Dahan F., Kraemer R., Majoral J. P. Synthesis of di- or trisubstituted phosphonic and phosphonothioic di- or trihydrazides // Synthesis. 1993. V. 1993. P. 1145–1155.
9. Launay N., Galliot C., Caminade A. M. Synthesis of small phosphorus dendrimers from (S)P[N(Me)-NH<sub>2</sub>]<sub>3</sub> // Bull. Soc. Chim. Fr. 1995. V. 132. P. 1149–1155.
10. Chandrasekhar V., Azhakar. A tubular architecture in a phosphorus based trihydrazide // Cryst. Eng. Com. 2005. V. 7. P. 346–349.