

УДК 535.33

Фурер Виктор Львович

доктор химических наук, профессор

E-mail: furer@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Коваленко Валерий Игнатьевич

доктор химических наук, профессор

E-mail: koval@iopc.ru

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

Адрес организации: 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

Изучение колебательных спектров дендримера с концевыми пиразиновыми группами

Аннотация

Постановка задачи. Цель работы состояла в том, чтобы путем экспериментального исследования ИК- и КР-спектров и квантово-химических расчетов, установить структуру дендримера G_1 . Наша задача заключалась в том, чтобы провести анализ динамики молекулярных ассоциатов, образованных водородными связями и выявить характеристики составных частей дендримера: ядра, повторяющихся звеньев и концевых групп путем квантово-химических расчетов.

Результаты. Измерены ИК- и КР-спектры дендримера первого поколения G_1 с концевыми пиразиновыми группами. Оптимизация структуры и исследование колебаний реализованы для G_1 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 1577 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света, обусловленная валентными колебаниями связей $C=N$, характерна для повторяющихся групп дендримера. Амидные группы показывают полосы $3393, 1675\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре. Выполнена классификация колебаний дендримера.

Ключевые слова: дендример, колебательные спектры, квантовая химия.

Введение

Дендримеры – это высокоразветвленные высокомолекулярные соединения [1-3]. Форму и свойства дендримеров можно контролировать. Фрагменты молекул дендримеров – ядро, повторяющиеся звенья и концевые группы – можно изменять в заданном направлении [4].

Фосфорсодержащие дендримеры взаимодействуют с клетками и используются в качестве лекарств [4]. Они являются ключевым объектом наномедицины [4]. Пиразин и его производные используются для синтеза различных наноматериалов, основанных на дендримерах [5-8]. Колебательная спектроскопия дает возможность проследить за синтезом дендримеров и определить тип концевых групп и характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

В этой статье авторы сообщают об исследовании колебательных спектров вместе с квантово-химическими расчетами первого поколения дендримера, построенного из циклотрифосфазенового ядра, шести повторяющихся звеньев $-O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-P(S)<$ и двенадцати 4-оксифенетиамидопиразиновых концевых групп $-O-C_6H_4-(CH_2)_2-NH-CO-C_4N_2H_3$. Такой дендример был выбран потому, что родственное соединение с amino-бисметиленовыми фосфонатными группами может быть использовано для активации моноцитов [9]. Поэтому основной целью этой работы было получение спектральных характеристик различных структурных частей дендримера:

циклотрифосфазенового ядра, повторяющихся звеньев и концевых групп на основе квантово-химических расчетов.

Методика регистрации колебательных спектров дендримера

Процесс синтеза фосфорных дендримеров подробно описан [8]. Молекула G_1 состоит из ядра, повторяющихся звеньев $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{S})<$, и двенадцати концевых 4-оксифенетиламиновых групп $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ (рис. 1). Изученный дендример является аморфным твердым соединением.

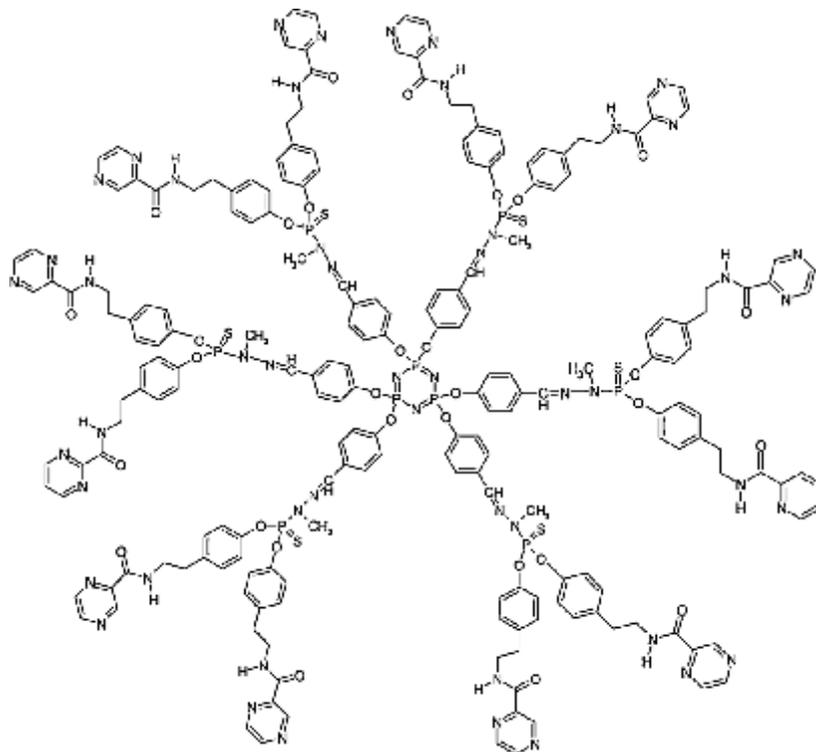


Рис. 1. Структура дендримера G_1 (иллюстрация авторов)

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

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 PBE, базиса TZ2P и программы «Природа».

Анализ структуры дендримера

Дендример G_1 является аморфным соединением и его структурные параметры неизвестны, но мы можем использовать данные для родственных молекул гексафеноксидициклотрифосфазена, гексакис(4- N^2 (-дихлоро(тио)фосфонил)- N^2 -метилдиазобензин)циклотрифосфазена и N -(2-хлорэтил)пиразин-2-карбоксамиды (табл., рис. 2).

Квантово-химическая теория может объяснить структурные характеристики дендримера G_1 . Плоская структура пиразиновых концевых групп реализуется благодаря взаимодействиям $\sigma^2(\text{C}70-\text{N}75) \rightarrow \sigma^*(\text{C}71-\text{N}72)$ и $\sigma^2(\text{C}70-\text{N}75) \rightarrow \text{n}(\text{LP}1\text{C}74)$ с энергиями 19,82 и 56,42 Ккал/моль. Плоская структура фрагмента $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-$ поддерживается за счет делокализации π -электронов около связей $\text{C}8-\text{C}10$, $\text{C}14-\text{C}15$ распределенных на π^* антисвязывающие орбитали связей $\text{C}11-\text{C}13$, $\text{C}14-\text{C}15$ and $\text{C}18-\text{N}20$ с энергиями стабилизации около 18,91, 22,12, 16,70 Ккал/моль.

Таблица

Экспериментальные и рассчитанные длины связей (Å) и валентные углы (°) дендримера

	Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.
Длины связей					
P(1)–N(4)	1,578	1,606	N(21)–P(26)	1,624	1,713
P(1)–N(6)	1,576	1,613	O(25)–P(26)	1,634	1,648
P(1)–O(7)	1,585	1,645	P(26)–S(27)	1,899	1,929
P(2)–N(4)	1,572	1,623	C(37)–C(50)	1,514	1,510
P(2)–N(5)	1,573	1,608	C(50)–C(53)	1,514	1,547
P(3)–N(5)	1,574	1,606	C(53)–N(64)	1,454	1,452
P(3)–N(6)	1,575	1,625	N(64)–C(66)	1,340	1,360
O(7)–C(8)	1,401	1,386	C(66)–O(67)	1,234	1,227
C(14)–C(18)	1,465	1,462	C(66)–C(79)	1,505	1,516
C(18)–N(20)	1,263	1,292	C(70)–C(71)	1,390	1,400
N(20)–N(21)	1,471	1,364	C(71)–N(75)	1,337	1,343
N(21)–C(22)	1,459	1,461			
Валентные углы					
P(1)–N(4)–P(2)	122,0	119,6	N(20)–N(21)–C(22)	121,7	122,7
P(1)–N(6)–P(3)	121,3	120,6	N(20)–N(21)–P(26)	105,2	114,5
P(1)–O(7)–C(8)	128,7	127,0	N(21)–P(26)–O(25)	110,8	104,8
P(2)–N(5)–P(3)	122,4	120,8	N(21)–P(26)–S(27)	115,6	114,8
N(4)–P(1)–N(6)	117,3	119,0	C(37)–C(50)–C(53)	111,3	111,5
N(4)–P(2)–N(5)	117,6	118,9	C(50)–C(53)–N(64)	113,3	113,0
N(5)–P(3)–N(6)	116,6	118,9	C(53)–N(64)–C(66)	121,5	122,1
O(7)–C(8)–C(10)	118,8	115,4	N(64)–C(66)–C(79)	115,2	112,6
C(8)–C(10)–C(15)	118,8	120,2	C(70)–C(71)–N(72)	121,9	122,2
C(18)–N(20)–N(21)	119,4	119,9	C(70)–N(75)–C(74)	116,2	116,2
Двугранные углы					
P(1)–N(4)–P(2)–N(5)	8,7	17,3	C(33)–C(37)–C(50)–C(53)		95,7
P(1)–N(6)–P(3)–N(5)	9,9	0,2	C(37)–C(50)–C(53)–N(64)	174,0	178,3
P(1)–O(7)–C(8)–C(10)	172,8	163,2	C(50)–C(53)–N(64)–C(66)	83,2	87,2
N(4)–P(1)–O(7)–C(8)	174,7	174,0	C(53)–N(64)–C(66)–C(79)	179,2	177,7
O(7)–C(8)–C(10)–C(15)	174,1	178,8	N(64)–C(66)–C(79)–N(84)	2,4	2,2
C(14)–C(18)–N(20)–N(21)	179,5	179,0	C(66)–C(79)–C(80)–N(81)	179,9	179,9
C(18)–N(20)–N(21)–P(26)	178,1	174,1	C(79)–C(80)–N(81)–C(82)	2,0	0,1
N(20)–N(21)–P(26)–S(27)	179,9	173,8	C(80)–N(81)–C(82)–C(83)	0,4	0,0
S(27)–P(26)–O(25)–C(30)		52,4			

Расчеты показывают, что фрагмент $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{S})<$ плоский. Сканирование потенциальной энергии показало, что молекула G_1 существует преимущественно в одной самой стабильной конформации с двугранными углами N(4)–P(1)–O(7)–C(8) и P(1)–O(7)–C(8)–C(10) равными 173,2 and 161,9°. Экспериментальные двугранные углы равны 174,7 and 172,8° [10].

Фрагмент $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_3$ содержит плоские районы включающие ароматические и пиразиновые кольца и амидную группу. Оптимизация показывает, что преобладает конформер с двугранными углами C(37)–C(50)–C(53)–N(64) и N(64)–C(66)–C(79)–N(84) равными 178,0 и 0,0°. Наше исследование обнаружило, что циклотрифосфазеновое кольцо слегка неплоское. Шесть повторяющихся звеньев расположены симметрично относительно циклотрифосфазенового кольца: каждая сторона содержит три повторяющихся звена. Пиразиновые группы образуют цикл вокруг циклотрифосфазенового скелета. Оказалось, что молекула дендримера G_1 является двойной чашей с почти плоскими повторяющимися звеньями, которые представляют выпуклую поверхность, а ядро служит дном чаши. Эти результаты согласуются с экспериментальными рентгеновскими данными для замещенных циклотрифосфазенов.

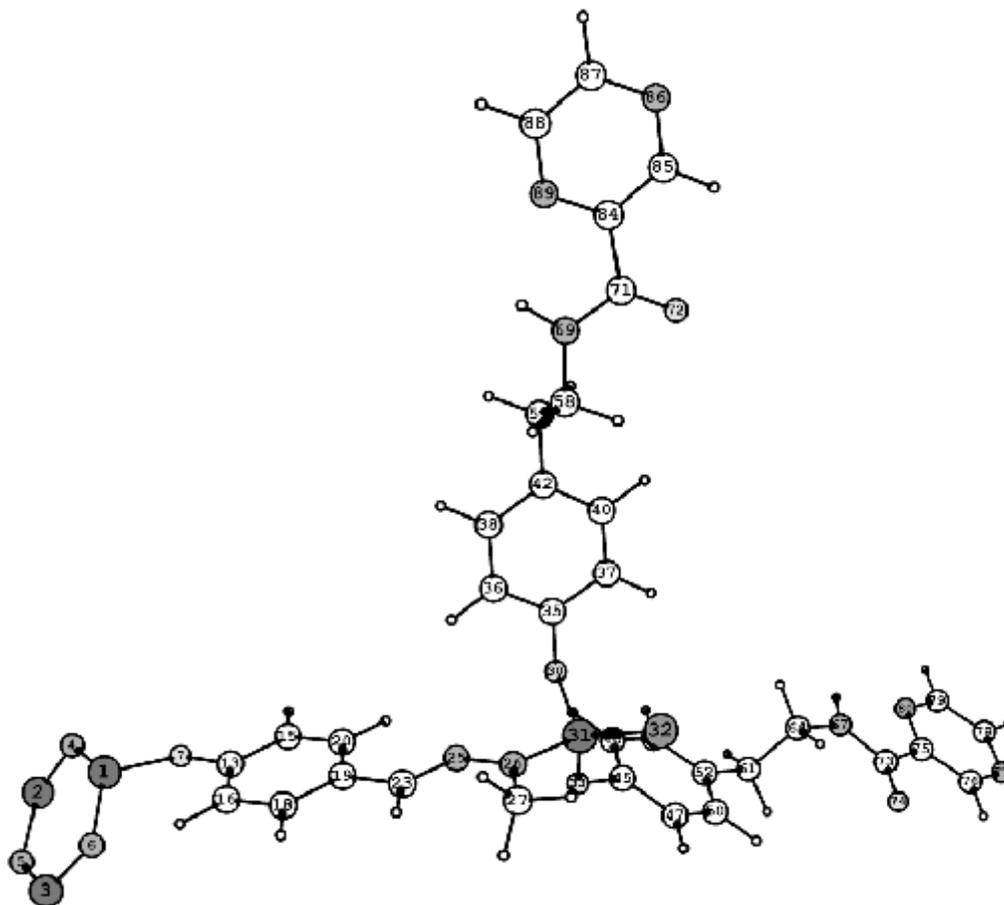


Рис. 2. Структура молекулы дендримера (иллюстрация авторов)

Другое взаимодействие в этой молекуле включает перенос π -электронов $\sigma_2(\text{C18}-\text{N20}) \rightarrow \sigma_2^*(\text{C14}-\text{C15})$, $\sigma_1(\text{P21}-\text{S27}) \rightarrow \sigma_1^*(\text{P21}-\text{O25})$ с энергиями стабилизации 7,56, 5,55 Ккал/моль. В молекуле дендримера реализуется сверхсопряжение неподеленной электронной парой атома серы S27 и антисвязывающей орбиталью $\sigma_1^*(\text{N21}-\text{P26})$ с энергией стабилизации 12,81 Ккал/моль. Важные взаимодействия в молекуле G_1 включают неподеленные электронные пары атомов фосфора, серы, кислорода и азота.

Расчет пространственной структуры молекулы G_1 показывает, что в ней нет пространственных затруднений и концевые группы способны вступать в дальнейшие реакции. Для электрофильной атаки атомы располагаются в порядке $\text{S27} > \text{N21} > \text{N20} > \text{O7} > \text{N72} > \text{O67} > \text{N75}$. Самые богатые электронами места O25, O7, N62 и O67 подходят для образования водородной связи. Самыми электрофильными местами в молекуле G_1 являются N72 and N75, тогда как самые нуклеофильные атомы это N21 and S27.

Молекула G_1 имеет достаточно большую полость для размещения молекул гостей. Расстояние между связями P=S повторяющихся звеньев равно 12 Å. Электростатические взаимодействия определяют структуру систем гость-хозяин. Для описания этих взаимодействий были рассчитаны заряды на атомах и определены полярные связи в различных частях дендримера. Дипольный момент является важной характеристикой электрических свойств молекул. Расчеты показывают, что молекула имеет заметный дипольный момент равный 7,35 Д, который может быть объяснен за счет несимметричного распределения неподеленных электронных пар.

Экспериментальные и теоретические колебательные спектры представлены на рис. 3-4.

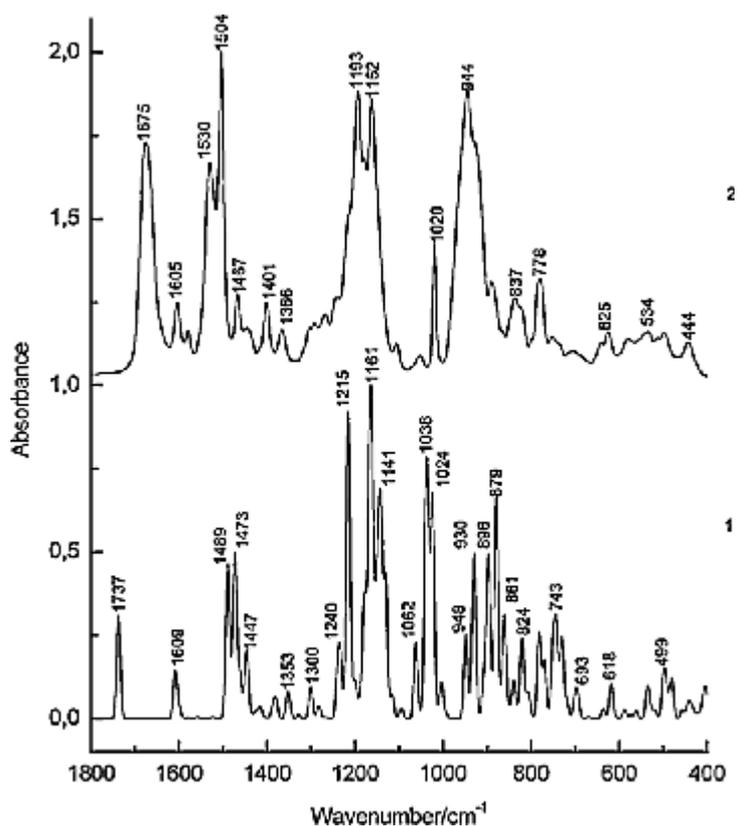


Рис. 3. Вычисленный (1) и наблюдаемый (2) инфракрасные спектры G_1 (иллюстрация авторов)

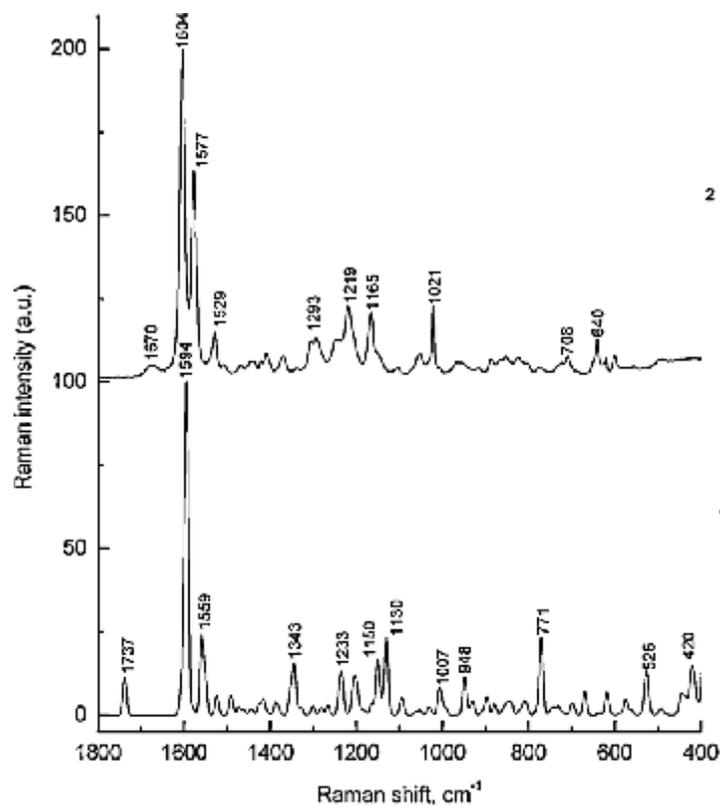


Рис. 4. Теоретический (b) и экспериментальный (a) КР-спектры G_1 (иллюстрация авторов)

Наблюдается удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом. Отнесение полос было выполнено путем расчета распределения потенциальной энергии. Полоса валентных колебаний связей NH свободной амидной группы наблюдается при

3405 см^{-1} . Величина максимума полосы поглощения NH-групп в ИК-спектре G_1 3393 см^{-1} показывает, что эти группы участвуют в образовании межмолекулярной водородной связи с карбонильным кислородом амидной группы. Известно, что когда образуется N-связь, эта полоса смещается к низким частотам. Теоретическое значение частоты $\nu(\text{NH})$ 3432 см^{-1} , рассчитанное для свободной молекулы, гораздо больше, чем экспериментальная величина. Полоса валентных колебаний карбонильной группы 1675 см^{-1} в ИК-спектре G_1 также ниже теоретического значения.

Четыре валентных колебания связей СН можно ожидать в ИК-спектре для паразамещенных производных бензола. Полосы 3054, 3041 и 2999 см^{-1} , связанные с СН растяжением ароматических групп, наблюдаются в этом районе ИК-спектра G_1 . В спектре КР G_1 наблюдаются линии 3067 и 3003 см^{-1} , принадлежащие к этому типу колебаний. Полосы 2933 и 2867 см^{-1} в ИК-спектре G_1 могут быть отнесены как антисимметричные и симметричные валентные колебания метильных групп. Пики 2930 и 2867 см^{-1} обгужены в спектре КР G_1 .

Полосы 1605 и 1504 см^{-1} в ИК-спектре G_1 относятся к растяжению и деформации бензольного кольца. Полосы 1604 и 1505 см^{-1} обнаружены в этом районе спектра КР G_1 . Линия 1577 см^{-1} со средней интенсивностью в спектре комбинационного рассеяния света G_1 и слабое плечо 1580 см^{-1} вызваны растяжением связей $\text{C}=\text{N}$ гидразонового фрагмента, смешанным с валентными колебаниями ароматического кольца.

Довольно слабые полосы 1462, 1442 см^{-1} в инфракрасном спектре G_1 связаны с СН растяжением и деформационными ССН-колебаниями. Соответствующая полоса 1468 см^{-1} видна в спектре комбинационного рассеяния света G_1 . Полосы 1440, 1420, 1409 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света G_1 вызваны НСН и ОСН деформационными колебаниями. Поглощение 1401 см^{-1} в инфракрасном спектре G_1 обусловлено растяжением связей СС- и ССН-деформациями. Пик 1369 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света G_1 вызван НСН- и ССН-деформациями. Линия 1366 см^{-1} зафиксирована в инфракрасном спектре G_1 .

Группа интенсивных полос в ИК-спектре G_1 1162, 1179, 1193 см^{-1} вызвана валентными колебаниями связей С–О, Р–N и С–С. Спектр комбинационного рассеяния света G_1 в этом районе показывает линию 1165 см^{-1} . Поглощение 1105 см^{-1} в инфракрасном спектре G_1 обусловлено растяжением связей РN.

Интенсивные пики 944, 928 и 889 см^{-1} в инфракрасном спектре G_1 возникают благодаря растяжению связей РО, РN и NN. Поглощение 837 см^{-1} в инфракрасном спектре G_1 атрибутировано как СС-растяжение. Линия 639 см^{-1} в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния света G_1 включает вклады от ССС-, ССН- и ОСС-деформаций.

Поглощение 1268 см^{-1} в инфракрасном спектре дендримера относится к растяжению связей РN ядра. Пики 3393 и 1675 см^{-1} вызваны валентными NH и $\text{C}=\text{O}$ колебаниями концевых групп. Пиразиновые фрагменты вызывают полосу 1530 см^{-1} в ИК- и КР-спектрах дендримера. Валентные колебания $\text{C}=\text{N}$ связей повторяющихся звеньев ответственны за появление линии 1577 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света.

Заключение

Записаны инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния света фосфорсодержащего дендримера. Расчет геометрических параметров и частот колебаний был выполнен используя метод функционала плотности. Удовлетворительное согласие наблюдается между теоретическими и экспериментальными спектрами.

Анализ показывает, что молекула G_1 имеет асимметричную форму. Из нашего исследования следует, что циклотрифосфазеновое кольцо слегка неплоское. Шесть повторяющихся звеньев организованы симметрично относительно циклотрифосфазенового кольца, каждая сторона кольца содержит три повторяющихся звена. Пиразиновые группы расположены циклично относительно циклофосфазенового скелета. Оказалось, что дендример представляет собой двойную чашу с почти плоскими повторяющимися звеньями, которые представляют собой выпуклую поверхность и ядро является дном чаши.

Колебательная спектроскопия в комбинации квантово-химическими расчетами делает возможным получение достаточно подробного описания структуры биологически важных материалов.

Список библиографических ссылок

1. Caminade A. M., Majoral J. P. Engineering CNDP's of dendrimers containing phosphorous interior compositions to produce new emerging properties // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. P. 1–25.
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. Caminade A. M., Hameau A., Majoral J. P. The specific functionalization of cyclotriphosphazene for the synthesis of smart dendrimers // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1810–1822.
9. Caminade A. M., Quali A., Laurent R., Turrin C. O., Majoral J. P. Coordination chemistry with phosphorus dendrimers. Applications as catalysts, for materials, and in biology // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 308. P. 478–497.
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

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Kovalenko Valery Ignatievich

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: koval@iopc.ru

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, RAS

The organization address: 420088, Russia, Kazan, Arbuzov st., 8

Study of the vibrational spectra of dendrimer with terminal pyrazine groups

Abstract

Problem statement. The aim of the work was to establish the structure of the G_1 dendrimer by experimental study of the IR- and Raman-spectra and quantum chemical calculations. Our task was to analyze the dynamics of molecular associates formed by hydrogen bonds and to identify the characteristics of the constituent parts of the dendrimer: the core, the repeating units and the terminal groups by quantum chemical calculations.

Results. The IR- and Raman-spectra of the first generation G_1 dendrimer with terminal pyrazine groups were measured. The optimization of the structure and the study of vibrations are implemented for the G_1 by quantum-chemical method. The calculated geometric parameters of the molecule are consistent with experiment. The concepts developed are important for establishing the relationship between the structure and dynamic properties of dendrimers.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry consists in the fact that new nanomaterials have been obtained and investigated, which can be used to create paints and varnishes, electrically conductive nano-dyes, thermal insulation materials, and nano-concrete. The 1577 cm⁻¹ line in the spectrum of Raman scattering caused by the stretching vibrations of C = N bonds is characteristic of repeating groups of the dendrimer. Amide groups show bands of 3393, 1675 cm⁻¹ in the IR-spectrum. The classification of dendrimer oscillations has been performed.

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)-NH₂]₃ // *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.