

УДК 535.33

Фурер В.Л. – доктор химических наук, профессорE-mail: furer@kgasu.ru**Пантелеева Т.А.** – кандидат физико-математических наук, доцент**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

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

Моделирование структуры фосфорорганических дендронов

Аннотация

Изучена структура дендрона нулевого поколения, построенного из гексафункционального циклотрифосфазеного ядра, с пятью данзильными и одной оксibenзальдегидной группой G'_{ov} . Структурная оптимизация и анализ нормальных колебаний выполнен для дендрона G'_{ov} на основе теории функционала плотности (ФП). Рассчитанные геометрические параметры и гармонические частоты колебаний предсказаны в хорошем согласии с экспериментальными данными. Обнаружено, что молекула дендрона G'_{ov} имеет структуру выпуклой линзы с плоскими $-O-C_6H_4-CN=O$ фрагментами и слегка неплоским циклотрифосфазеновым ядром. Экспериментальные ИК и КР спектры дендрона G'_{ov} интерпретированы с помощью распределения потенциальной энергии.

Ключевые слова: фосфорсодержащие дендримеры, ИК спектры, функционал плотности.

Благодаря многочисленным потенциальным приложениям в области катализа, материаловедении, биологии и медицине, дендримеры представляют собой важный класс высокомолекулярных соединений [1]. Молекула дендримера обладает, главным образом, трехмерной структурой, исходящей из одного центра – ядра, с ветвями (дендронами). Размер такой молекулы определяется номером поколения, то есть длиной дендронов, которые состоят из одинакового числа повторяющихся звеньев и концевых групп. Дендримеры имеют древовидную трехмерную структуру с точным числом повторяющихся звеньев и концевых групп, то есть благодаря их ступенчатому синтезу они являются монодисперсными соединениями.

Дендроны – это макромолекулы дендримеров, имеющие одну функцию, расположенную в ядре, и несколько других функций, расположенных на поверхности. В зависимости от типа этой функции, несколько дендронов могут быть ассоциированы ядрами путем спонтанного самоупорядочения, или с помощью реакции с многофункциональным ядром. Самоупорядочение дендронов может включать водородное связывание. Макромолекулы специальной архитектуры, названные «слоисто-блочные», «сегментно-блочные» или «поверхностно-блочные» дендримерами, были получены с помощью дендронов [2]. Описан синтез дендримеров типа «Янус», имеющих флуоресцентные группы с одной стороны, и растворимые в воде функции с другой, которые будут полезны для маркирования материалов и биологических объектов [2]. Ключевым моментом при синтезе поверхностно-блочных дендримеров является соединение двух различных дендронов с помощью их ядер.

Использование дендронов, построенных из гексафункционального циклотрифосфазеного ядра, позволяет быстро увеличивать число концевых групп. Эта стратегия основана на несимметричной функционализации гексахлортрифосфазена ($N_3P_3Cl_6$) путем синтеза соединений типа AV_5 , где А – функция, используемая для связи с другим дендроном, и В – функциональная концевая группа; итак, пять функций остаются доступными для роста вместо двух для «классических» дендронов [2].

В данной работе ИК спектроскопия и спектроскопия КР используются для характеристики дендрона, построенного из гексафункционального циклотрифосфазеного ядра, с пятью данзильными группами и одной бензальдегидной функцией (G'_{ov}). Мы выбрали данзильную группу в качестве флуоресцентной метки для маркирования дендримеров. Наша цель состояла в том, чтобы скомбинировать экспериментальные результаты с квантово-химическими расчетами методом функционала плотности (ФП) для интерпретации ИК и КР спектров дендрона. Путем полной оптимизации нам удалось найти конформер, соответствующий локальному минимуму потенциальной энергии молекулы G'_{ov} , и его ИК

спектр, используя технику ФП. Мы получили структурные параметры дендрона G'_{0v} и сопоставили их с экспериментальными значениями. Итак, основная цель данной работы состояла в том, чтобы охарактеризовать ядро и концевые группы дендримеров на основе изучения их ИК и КР спектров анализа методом ФП. Полученные результаты дают вклад в понимание структуры, динамики и свойств дендримеров.

Синтез и основные характеристики фосфорсодержащего дендрона G'_{0v} описаны ранее [3]. Дендрон G'_{0v} содержит циклотрифосфазеновое ядро $(NP)_3$, одну бензальдегидную группу $O-C_6H_4-CHO$, и пять данзильных групп (рис. 1). Дендрон G'_{0v} имел вид белого порошка.

Расчет ИК спектра выполнен с использованием градиентно-коррелированной теории с обменно-коррелированным функционалом плотности PBE [4]. Этот функционал выбран потому, что он удовлетворяет точным соотношениям для обменно-корреляционной дырки и не содержит подгоночных параметров. Использован трехэкспоненциальный базис с двумя поляризационными функциями (TZ2P) [4]. Этот базис был выбран для того, чтобы получить оптимальное соотношение между аккуратностью и временем вычислений [4]. Его особенность состоит в том, что тот же набор экспонент используется для всех величин углового момента атомов [5].

Программа Природа использовалась для выполнения расчетов методом ФП [5]. Все стационарные точки характеризовались как минимумы путем анализа матриц Гессеана. Программный пакет [6] использован для расчета распределения потенциальной энергии.

Дендрон G'_{0v} является аморфным веществом и не имеет дальнего порядка в конденсированной фазе. Поэтому его молекулярную структуру нельзя определить методом дифракции рентгеновских лучей. Но мы можем использовать геометрические параметры родственных циклотрифосфазеновых и данзильных молекул, находящихся в кристаллическом состоянии, определенных рентгеновским методом. Было показано, что циклотрифосфазеновое кольцо слегка неплоское, с двумя атомами азота, выходящими из плоскости остальных четырех (трех атомов фосфора и одного атома азота) атомов на 0.15\AA в противоположных направлениях. Длины химически эквивалентных связей одинаковы. Хотя сравнение между структурами в газовой и конденсированной фазах не является очень строгим, наблюдается разумное согласие между теоретическим расчетом G'_{0v} и экспериментальными данными по дифракции рентгеновских лучей для кристаллической фазы гексафеноксидциклотрифосфазена и данзильного производного. Полная оптимизация дает конформер молекулы G'_{0v} с слегка неплоским циклотрифосфазеновым кольцом (рис. 2). Рассчитанные значения двугранных углов циклотрифосфазенового кольца меньше 7° . Наши данные соответствуют результатам недавних неэмпирических расчетов фосфазенов. Было показано, что большинство циклотрифосфазеновых производных имеют плоскую конформацию кольца.

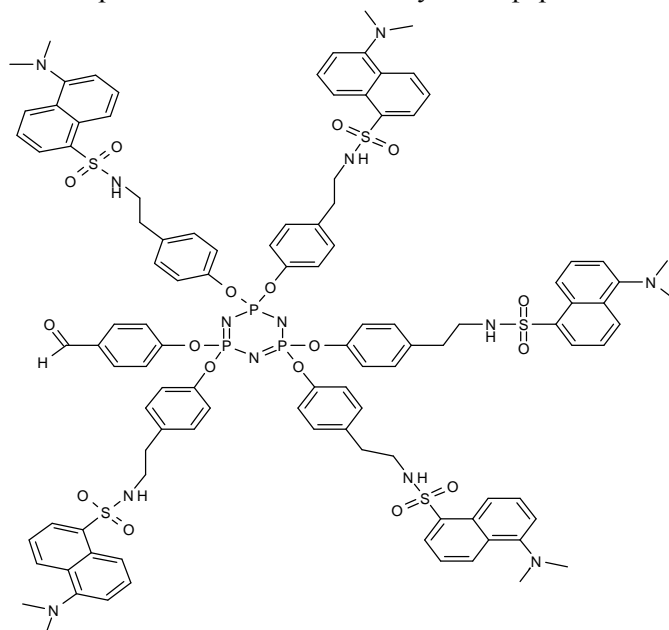


Рис. 1. Структура молекулы G'_{0v}

Рассчитанные для G'_{ov} молекулы длины связей (в Å) P(1)–N(1) (1,606), P(1)–O(1) (1,634), S(1)–N(4) (1,688), S(1)–O(8) (1,463), и C(1)–O(1) (1,398), хорошо соответствуют экспериментальным величинам 1,574, 1,583, 1,617, 1,425, и 1,395. Теоретические валентные углы (в градусах) N(1)–P(1)–N(3) (119,5), P(1)–N(1)–P(2) (121,0), O(1)–P(1)–O(2) (103,7), O(1)–C(1)–C(2) (115,9), P(1)–O(1)–C(1) (125,6) также находятся в близком согласии с экспериментальными величинами 117,3, 121,3, 100,1, 118,8, 128,7.

Форма молекул дендрона может быть охарактеризована отношениями I_1/I_3 и I_2/I_3 главных значений тензора момента инерции. Их величины 0,36 и 0,87 соответствуют диско подобной анизотропной форме молекул дендрона G'_{ov} . Итак, плоская и анизотропная форма циклотрифосфазенового ядра определяет способность дендронов упаковываться друг с другом в наиболее вероятной диско подобной форме.

Химия комплекса гость-хозяин обычно основана на электростатических взаимодействиях между поверхностью дендримера и заряженными частицами. Для того чтобы оценить взаимодействия между дендронами и различными активными веществами, такими, как лекарства, пестициды, парфюмерные вещества, мы рассчитали пространственное распределение электронной плотности для ядра и концевых групп. Из наших расчетов следует, что изученная молекула G'_{ov} включает в ядре полярные P–N связи с зарядами на атомах Хиршфильда (в атомных единицах) на атомах N(1) (-0,29), P(1) (0,43). Атомы кислорода оксисбензоатного звена O(6), O(7) имеют отрицательные заряды -0,12, -0,23. Атомы O(8) и O(9) группы SO₂ имеют заряды -0,25 и -0,27 соответственно, атом S(1) имеет довольно большой положительный заряд 0,44.

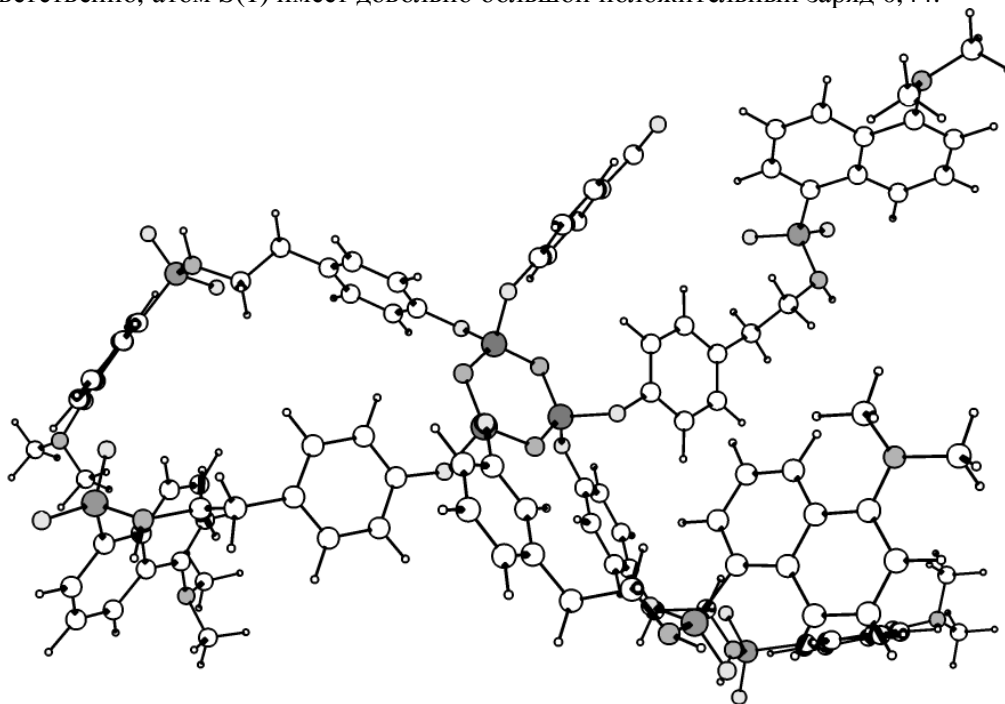


Рис. 2. Оптимальная геометрия для G'_{ov}

Атомы N(4) и N(9) данзильной группы имеют заряды -0,12 и -0,04. Другие атомы молекулы G'_{ov} имеют заряды менее 0,1.

Дипольные моменты могут быть использованы для характеристики структуры дендронов. Рассчитанный в газовой фазе дипольный момент G'_{ov} равен 12,47 Д. Итак, G'_{ov} дендрон имеет заметный дипольный момент, который может быть приписан несимметричному распределению данзильных ветвей. Ветви этих дендронов индуктивно влияют на ядро за счет его изоляции.

ИК спектр был рассчитан для наиболее стабильной конформации G'_{ov} (рис. 3).

Отнесение полос выполнено на основе рассчитанного распределения потенциальной энергии (РПЭ) и (N–H) имеет форму широкой сильной полосы 3295 см⁻¹ в ИК спектре G'_{ov} , которая может быть связана с данзильной группой. Полоса свободной n(N–H) связи не

наблюдается в ИК спектре G'_{ov} , и поэтому все N–H группы участвуют в водородной связи. Слабые поглощения, отнесенные к растяжению ароматических связей C–H 3079, 3055, 3036 cm^{-1} , видны в ИК спектре G'_{ov} . Линия со средней интенсивностью 3074 cm^{-1} , возникающая из-за этих колебаний, присутствует в спектре КР G'_{ov} . Характерной чертой ИК спектра G'_{ov} является полоса средней интенсивности $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1702 cm^{-1} . Полосы 1600, 1588, 1574, 1505 cm^{-1} в ИК спектре и линии 1600, 1576 cm^{-1} в спектре КР G'_{ov} относятся к C_{ar} растяжению и C_{CH} деформационным колебаниям ароматического кольца. Полоса 1454 cm^{-1} в ИК спектре G'_{ov} связана с CH_2 деформационными колебаниями. Интенсивная линия 1356 cm^{-1} в спектре КР, и полоса 1320 cm^{-1} в ИК спектре G'_{ov} отнесены к C_{ar} растяжению и C_{CH} деформационным колебаниям ароматического кольца данзильной группы.

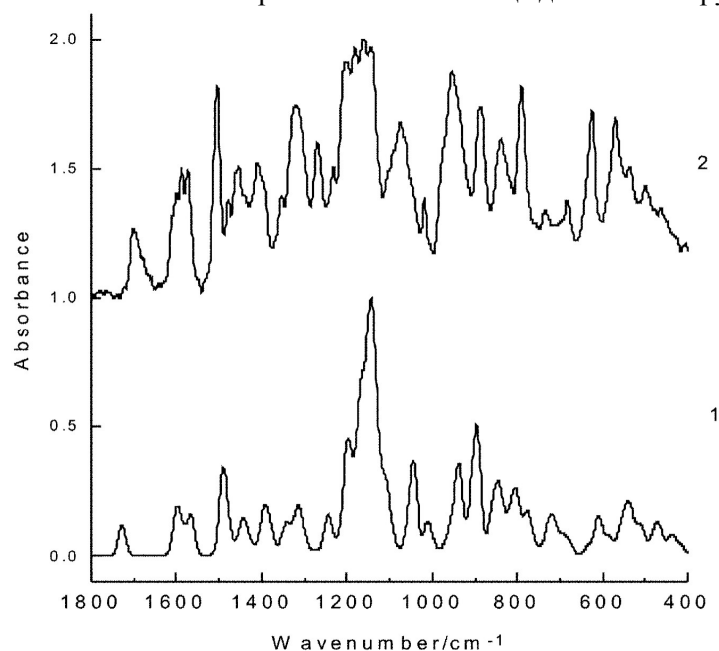


Рис. 3. Теоретический (1) и экспериментальный (2) ИК спектр G'_{ov}

Очень сильная и сложная полосы в экспериментальном ИК спектре G'_{ov} 1161, 1181, 1202, 1232, 1269 cm^{-1} и линии средней интенсивности 1162, 1183, 1206, 1235 cm^{-1} в спектре КР относятся к C–O, P–N и C–C растяжению. Сильная полоса 1144 cm^{-1} в ИК спектре G'_{ov} может быть связана с O=S=O валентными колебаниями.

Сильная полоса 954 cm^{-1} в экспериментальном ИК спектре G'_{ov} отнесена к P–O валентным колебаниям. Полоса средней интенсивности 886 cm^{-1} в ИК спектре G'_{ov} относится к симметричному СОС растяжению. Полоса 790 cm^{-1} в ИК спектре G'_{ov} представляет C–H внеплоские колебания ароматического кольца.

Полоса 625 cm^{-1} в ИК спектре и линия 627 cm^{-1} в спектре КР G'_{ov} включают вклад от ССС деформации. Линии в низкочастотном районе спектра КР G'_{ov} 585, 538, 501, 473, 463, 394, 346 и 288 cm^{-1} могут быть отнесены к деформационным колебаниям скелета.

Итак, ядро $(\text{NP})_3$ дендрона показывает полосу 1239 cm^{-1} в спектре КР G'_{ov} отнесенную к P–N растяжению. Бензальдегидные концевые групп характеризуются полосой 1702 cm^{-1} , отнесенной к C=O растяжению. Данзильные концевые группы могут быть идентифицированы с помощью интенсивной в спектре КР линии 1356 cm^{-1} , отнесенной к СС валентным колебаниям нафталинового кольца.

Хотя рассчитанная кривая поглощения изолированной молекулы G'_{ov} проще, чем экспериментальный ИК спектр, интенсивность большинства полос воспроизводится нашими вычислениями (рис. 3). Итак, ФП расчеты могут быть использованы для интерпретации спектров дендримеров.

Анализ ИК и КР спектров G'_{ov} позволяет установить корреляции между электронными эффектами заместителей и частотами и интенсивностями полос. Относительные интенсивности полос 1505 и 1588 cm^{-1} в ИК спектрах G'_{ov} , показывают заметные различия в зависимости от заместителя в ароматическом кольце.

Список литературы

1. Newkome G.R., Shreiner C.D. Polyamidoamine, polypropylenimine, and related dendrimers and dendrons possessing different 1-2 branching motifs: An overview of the divergent procedures. // *Polymer*, 2008, № 1. – P. 1-173.
2. Majoral J.P., Caminade A.M., Maraval V. The specific contribution of phosphorus in dendrimer chemistry // *Chemical Communications*, 2002, № 24. – P. 2929-2942.
3. Fuchs S., Pla-Quintana A., Mazares S., Caminade A.M., Majoral J.P. Cationic and fluorescent «Janus» dendrimers // *Organic Letters*, 2008, № 21. – P. 4751-4754.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*, 1996, № 18. – P. 3865-3668.
5. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A., PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2005, № 3. – P. 820-826.
6. Sipachev V.A., Calculation of shrinkage corrections in harmonic approximation // *Journal Molecular Structure (Theochem)*, 1985, № 1. – P. 143-151.

Furer V.L. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: furer@kgasu.ru

Panteleeva T.A. – candidate of mathematical sciences, associate professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Modeling of structure of phosphorus-organic dendrons

Resume

The structure of the zero generation dendron built from hexafunctional cyclotriphosphazene core with five danzyl and one oxibenzaldehyde groups G'_{0v} was studied. The structural optimization and normal mode analysis was fulfilled for dendron G'_{0v} based on the density functional theory (DFT). The calculated geometric parameters and harmonic vibrational frequencies are predicted in good agreement with experimental data. The intensity of the most prominent bands in the IR spectrum of G'_{0v} is reproduced by our calculations. The calculated absorption curve of G'_{0v} as a whole corresponds to the experimental IR spectra in the wide frequency region. Thus the employed DFT method enables one to calculate the structural parameters, charges on atoms, and reproduce the experimental IR spectra of the dendron G'_{0v} . The calculated ratios of principal moment of gyration tensor reveal that the G'_{0v} molecules have highly asymmetric shape. It was revealed that the dendron molecule G'_{0v} has the concave lens structure with planar $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{O}$ fragments and slightly non-planar cyclotriphosphazene core. The experimental IR and Raman spectra of dendron G'_{0v} were interpreted by distribution of potential energy.

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