



УДК 535.33

В.Л. Фурер, Т.А. Пантелеева

## АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ

Одноцентровые дендримеры (ОД), представляющие собой новый тип высокомолекулярных соединений, являются предметом исследований супрамолекулярной химии и перспективными материалами [1,2].

В настоящей работе поставлена задача – изучить инфракрасные спектры в двух сериях фосфорорганических ОД и на примере двенадцати поколений одной из серий проследить связь особенностей структуры этого типа высокомолекулярных соединений и их колебательных спектров. Это особенно привлекательно, поскольку благодаря однородности по молекулярной массе и постепенному наращиванию числа поколений можно наблюдать трансформацию спектральной картины от обычной органической молекулы-ядра через ряд олигомеров к монодисперсным макромолекулам, имеющим массу порядка нескольких миллионов атомных единиц.

В отличие от макромолекул линейного полимера молекула ОД имеет преимущественно трехмерное строение, исходя из одного центра-ядра с  $n$ -кратным наращиванием числа повторяющихся звеньев и концевых групп, определяемым номером поколения  $G_n$ . Другой важной отличительной особенностью молекул ОД  $i$ -го поколения является их однородность по молекулярной массе (монодисперсность). Фактически при синтезе ОД образуются соединения, молекулярная масса, число повторяющихся и концевых звеньев которых строго определены.

ИК и КР спектры двенадцати поколений двух серий фосфорсодержащих ОД интерпретированы на основе расчета частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК спектре. Характерной чертой изученных колебательных спектров поколений разветвленных молекул ОД является то, что они подобны друг другу. Полуширины и интенсивности полос меняются для первых четырех поколений, а затем становятся идентичными в соответствии с закономерностями строения этих ОД.

Рассмотрены различные подходы к анализу нормальных колебаний ОД: расчет спектров первых поколений, суммирование теоретических спектров молекулярных фрагментов, применение теории линейных полимеров.

Структурные особенности поколений двух серий ОД следующие: трифункциональное ядро  $S=P(-O)_3$ , бифункциональное повторяющееся звено  $-O-C_6H_4-$

$CH=N-N(CH_3)-P(S)<$ , в серии поколений  $G_i$  концевыми группами являлись 4-оксибензальдегидные фрагменты  $-O-C_6H_4-CHO$ , а в серии поколений  $G_i$  концевыми группами служили атомы хлора. Изученные ОД являются аморфными соединениями за исключением поколений  $G_0$  и  $G_1$ , которые имеют кристаллическую структуру.

ИК спектры в области  $3500-150\text{ см}^{-1}$  записывались на Фурье-спектрометре IFS-113v фирмы Bruker с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . Спектры КР в области  $3500-10\text{ см}^{-1}$  возбуждались линией  $1064\text{ нм}$  Nd YAG лазера мощностью  $300\text{ мВт}$  и регистрировались Фурье-спектрометром FRA106/S фирмы Bruker с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ .

Как известно, анализ колебаний линейных макромолекул показывает, что взаимодействия повторяющихся звеньев дают достаточно малый вклад в матрицу силовых постоянных и основные черты их ИК спектра могут быть поняты на основе динамики одного звена [3]. Расчет частот и интенсивностей полос в ИК спектре фрагмента (I)



включающего повторяющееся звено ОД и три метильные группы, “присоединенные” к атомам кислорода, неплохо воспроизводит экспериментальные ИК спектры ОД, но в теоретическом спектре содержатся полосы “лишних” метильных групп. Затем мы рассчитали ИК спектр фрагмента (II), моделирующего альдегидную концевую группу фосфорсодержащего ОД.



Для сопоставления нами был выбран ИК спектр пятого поколения  $G_5$  ОД, который содержит 93 повторяющихся звена и 96 альдегидных концевых групп. Поскольку  $G_5$  включает фрагменты I и II примерно в равной пропорции, его экспериментальный ИК спектр может быть смоделирован путем простого суммирования спектров, рассчитанных для этих фрагментов (рис. 1).

ОД третьего поколения  $G_3$  содержит 21 повторяющееся звено и 24 концевые группы  $P-Cl$ , поэтому для воспроизведения его экспериментального ИК спектра рассчитана суммарная кривая поглощения фрагмента I и фрагмента III:

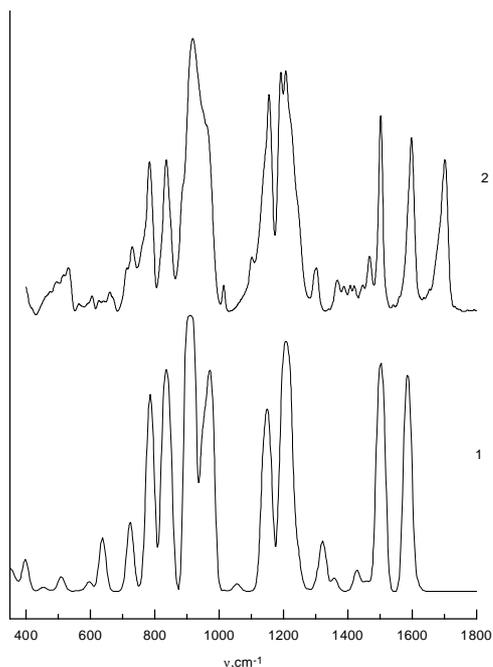


Рис. 1. Сумма теоретических кривых поглощения фрагментов I и II (1) и экспериментальный ИК спектр поколения  $G_5$  (2)



Замена альдегидных концевых групп на P-Cl связи приводит к заметным изменениям в колебательных спектрах. Различия относительных интенсивностей полос  $1502$  и  $1602\text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах ОД с альдегидной и P-Cl концевыми группами характеризуют изменение электронных свойств заместителей ароматического кольца.

Специфика строения ОД такова, что можно легко рассчитать относительное содержание повторяющихся звеньев и концевых групп в ОД разных поколений. Это позволяет моделировать соотношение интенсивностей полос ИК спектров ОД с помощью суммирования спектров фрагментов. Достоинство подобного метода состоит в его сравнительной простоте, а недостатком является присутствие в теоретическом спектре полос “лишних” метильных групп.

Более строгим представляется анализ нормальных колебаний не фрагментов, а молекул первых поколений ОД. В рамках такого подхода мы рассчитали ИК спектр молекулы  $G_0$   $S=\text{P}-(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CHO})_3$ , которая включает ядро и три 4-оксибензальдегидные группы. После этого выполнен анализ нормальных колебаний ОД первого поколения  $G_1$ , содержащего ядро, три повторяющихся звена и шесть концевых групп P-Cl. Геометрические параметры молекулы  $G_1$  определены методом рентгенографии. Теоретическая кривая поглощения

для молекулы  $G_1$  хорошо согласуется с ее экспериментальным ИК спектром, поэтому полученные силовые и электрооптические параметры можно использовать для расчета более сложных ОД.

Очевидно, что традиционная схема анализа нормальных колебаний может быть применима лишь для ОД первых поколений. Точное решение колебательной задачи для ОД старших поколений получить не удастся из-за очень высоких порядков матриц кинематических коэффициентов и силовых постоянных и необходимо использовать приближенные методы.

В настоящей работе предлагается один из возможных приближенных методов решения задачи о частотах и интенсивностях ИК спектров ОД на основе теории Л.А. Грибова. При переходе от ОД к линейной периодической цепи сделано два приближения: рассмотрены колебания лишь одного из трех дендронов, исходящих из ядра, а бифункциональное повторяющееся звено заменено монофункциональным.

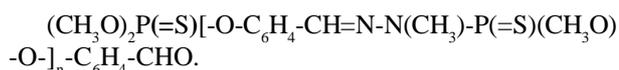
Сначала была изучена модель, которая включает периодическую часть, содержащую  $n$  звеньев:



Для этой модели рассчитаны дисперсионные кривые фосфорсодержащих дендримеров в координатах  $S, n$  (где  $S$  индекс числа нормальных полуволн, которые укладываются в периодической части цепи, и  $n$  частота колебаний).

Дисперсионные кривые для большинства колебаний ОД в области выше  $700\text{ см}^{-1}$  прямые линии параллельные оси ординат. Поэтому взаимодействие повторяющихся звеньев мало и ИК спектр слабо зависит от числа звеньев  $n$  в цепи и номера поколения ОД. Изменение соотношения основных структурных элементов исследуемых ОД существенно затрагивает лишь первые четыре поколения. Следовательно, можно полагать, что основные различия в ИК спектрах будут наблюдаться для первых поколений ОД, где наиболее ощутима разница в соотношениях числа концевых групп, повторяющихся звеньев и ядра; вклад последнего резко убывает с ростом номера поколения. Подобная слабая зависимость частот колебаний от числа звеньев в цепи характерна для линейных полимеров, содержащих большое число атомов в повторяющемся звене, и в отсутствии сопряжения. Основные колебания атомов ОД локализованы в пределах одного повторяющегося звена, а взаимодействия соседних звеньев достаточно малы.

Затем были рассчитаны кривые поглощения для вышеупомянутой цепи с  $n$  повторяющимися звеньями, к которой были добавлены группа  $S=\text{P}(\text{OCH}_3)_2$  (“ядро”) к левой стороне цепи и концевые альдегидная  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$  или  $\text{PCl}_2$  группы к правой стороне цепи





Экспериментальные ИК спектры ОД  $G_1 - G_{11}$  сравниваются с рассчитанными кривыми для цепей с  $n = I-II$  соответственно. Результаты вычислений дают возможность выделить полосы концевой альдегидной группы и ядра. В расчетном и экспериментальном ИК спектре  $G_2$  и  $G_{10}$  эти полосы имеют различную интенсивность. Число повторяющихся звеньев и концевых групп в дендримерах заметно отличается от соответствующих величин в расчетных модельных цепях. Поэтому интенсивность концевых групп в экспериментальном спектре плохо воспроизводится нашим расчетом линейной цепи. Наблюдаются только малые изменения интенсивностей полос, отнесенных к колебаниям периодической части цепи, как в экспериментальных ИК спектрах при переходе от  $G_1$  к  $G_{11}$ , так и в теоретических спектрах при переходе цепи с  $n = I$  к цепи с  $n = II$ . ИК спектр периодической части ОД воспроизводится нашим расчетом достаточно хорошо. Таким образом, использование теории линейных периодических цепей позволяет качественно объяснить характер изменения колебательных спектров для разных поколений ОД. Для воспроизведения интенсивностей полос необходимо модифицировать существующую теорию так, чтобы сделать ее применимой для анализа колебаний ОД.

Рассчитаны теплоемкости для двух серий поколений  $G_i$  и  $G_i$  элементоорганических ОД. Теплоемкость примерно удваивается при переходе к следующему поколению ОД. По аналогии с линейными полимерами, мы посчитали теплоемкость, приходящуюся на одно повторяющееся звено. Как и следовало ожидать, она быстро достигает насыщения и не зависит от номера поколения.

Изучение ИК спектров и спектров КР в сочетании с расчетом нормальных колебаний дает информацию о структуре фосфорсодержащих ОД двенадцати поколений с концевыми альдегидными и  $PCl_2$  группами. Анализ интенсивности полос в колебательном спектре отражает высокую степень однородности макромолекул ОД.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G.R. Newkome, C.N. Moorefield and F. Vogtle, *Dendritic molecules*. VCH: Deerfield Beach, FL, 1996.
2. J.P. Majoral, A.M. Caminade and V. Maraval// *Chem. Commun.*, 2002. P. 2929.
3. Л.А. Грибов, В.А. Дементьев. *Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул*. М.: Наука, Москва, 1981.