

УДК 541.6:547.638+539.25

Синтез и сравнительная характеристика фосфорсодержащих дендримеров с фенокси- или дейтерофенокси-терминальными группами

К. Падье, С.-О. Туррен, А.-М. Каминад, Ж.-П. Мажораль, В. Л. Фурер,
И. И. Вандюкова, В. И. Коваленко

КЛЕМАН ПАДЬЕ (С. PADIE) — доктор философии по химии (PhD), исследователь лаборатории координационной химии Национального центра научных исследований Франции (CNRS, Тулуза, Франция). Область научных интересов: синтез, структура и применение фосфорорганических дендримеров.

СЕДРИК-ОЛИВЬЕ ТУРРЕН (С.-О. TURRIN) — доктор философии по химии (PhD), доцент, исследователь лаборатории координационной химии Национального центра научных исследований Франции. Область научных интересов: дендримеры, наноматериалы, фосфор.

АНН-МАРИ КАМИНАД (А.-М. CAMINADE) — доктор философии по химии (PhD), профессор, руководитель группы лаборатории координационной химии Национального центра научных исследований Франции. Область научных интересов: дендримеры, наноматериалы, фосфор. E-mail caminade@lcc-toulouse.fr

ЖАН-ПЬЕР МАЖОРАЛЬ (Ж.-П. MAJORAL) — почетный профессор, руководитель исследований лаборатории координационной химии Национального центра научных исследований Франции. Область научных интересов: дендримеры, наноматериалы, фосфор.

ВИКТОР ЛЬВОВИЧ ФУРЕР — доктор химических наук, профессор кафедры физики Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Область научных интересов: колебательная спектроскопия сложных органических молекул и полимеров.

ИРИНА ИВАНОВНА ВАНДЮКОВА — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории оптической спектроскопии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Область научных интересов: колебательная спектроскопия сложных органических молекул, супрамолекулярных систем и полимеров.

ВАЛЕРИЙ ИГНАТЬЕВИЧ КОВАЛЕНКО — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией оптической спектроскопии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Область научных интересов: строение и свойства супрамолекулярных систем и полимеров.

420088 Казань, ул. Арбузова, д. 8, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, тел. (+) 7 843 2732283, факс (+) 7 843 2732253, E-mail koval@iopc.knc.ru

Введение

Дендримеры — это наномолекулы, синтезированные из мономеров, которые, объединяясь, образуют древоподобную структуру [1]. Процесс роста начинается с ядра — полифункционального центра. Название этих соединений целиком отражает особенность их структуры; оно было введено Д.А. Томалиа [2] и происходит от двух греческих корней: «дендрон» (дерево) и «мерос» (часть). Древоподобная структура образуется в процессе повторения одной и той же последовательности реакций, что позволяет получить в конце каждого цикла превращений одну новую генерацию и идентично растущее число ветвей. После нескольких генераций дендример обладает высокой разветвленностью и многофункциональностью и обычно принимает сферическую

форму. Благодаря большому количеству периферийных концевых групп многие разветвления образуют между собой внутренние полости, ведущие к ядру.

Дендример состоит из трех различных частей:

1) ядро, которым может быть либо один атом, либо группа, имеющая не менее двух одинаковых реакционноспособных центров;

2) ветви из повторяющихся звеньев, идущие от ядра с как минимум одной точкой разветвления; наращивание звеньев происходит в геометрической прогрессии, при этом формируются концентрические слои, называемые генерациями;

3) различные терминальные функциональные группы, в основном локализованные на внешней стороне дендримера (на его поверхности), которые играют важную роль в свойствах этих наномолекул.

Дендримеры — это также изомолекулярные полифункциональные полимеры с особенными свойствами растворимости, вязкости и термической стабильности. Область их применения каждый год расширяется, это молекулярная и супрамолекулярная химия, катализ, фундаментальные исследования, нанотехнологии, сенсоры, материалы для фотоники, биологии, диагностики, медицины и т.д. Возможность такого широкого применения обусловлена тем, что дендримеры обладают свойствами полимеров: их функциональные группы легко доступны на поверхности и способны к направленной модификации, для этих наномолекул характерны пористость, гибкость внутренних ветвей, доступность ядра и т.д. Большинство промышленных отраслей используют этот новый класс специальных полимеров [3].

Исследования в области дендримеров вносят новый вклад в понимание поведения таких наномолекул не только с точки зрения их реакционной способности, но также и с физико-химической. Что касается особенностей структуры, то изучение физико-химических свойств дендримеров не является тривиальным, поскольку необходимо знать не только их химический состав и однородность, но также морфологию и форму молекул. Наука о дендримерах находится на стыке молекулярной химии и химии полимеров. Дендримеры получают направленным многостадийным синтезом, контролируемым шаг за шагом, но они также являются представителями полимеров по причине их повторяющейся структуры, образованной из мономеров. Априорно для их исследования могут быть использованы аналитические методы, применяемые в органическом синтезе и химии полимеров.

С 1994 года в Национальном центре научных исследований Франции ведутся работы по синтезу, исследованию свойств и возможности практического применения дендримеров, содержащих один атом фосфора в каждой точке дивергенции структуры и группировки — СНО или —P—(S)Cl₂ как концевые группы [4]. Исходя из реакционных свойств этих двух заместителей, к поверхности дендримера для изменения свойств наномолекул можно пришить некоторые функциональные группы [5]. Их характеризуют в основном с помощью многоядерного ЯМР (в особенности ЯМР ³¹P), тогда как методики масс-спектропии (MALDI-TOF) здесь оказались не применимы, поскольку под действием лазерного излучения лишь провоцировалась частичная деструкция молекул дендримера [6]. ИК Фурье-спектроскопия и Фурье-спектроскопия комбинационного рассеяния являются особенно интересными и подходящими аналитическими методами, что легло в основу долгого и

продуктивного сотрудничества между группами Тулузы и Казани [7]. В частности, мы ранее экспериментально и теоретически методом теории функционала плотности (ТФП) [8] изучали влияние генерации [9] и природы ядра дендримера (P(S), винил [10], N₃P₃ [11]) на его структуру.

Совсем недавно начались исследования функциональных групп на поверхности дендримеров [12]. С этой целью были синтезированы два новых фосфорорганических семейства дендримеров, имеющих на поверхности фенокси- и их полностью дейтерированные аналоги. Эти фенокси-группы были выбраны из-за потенциальной легкости присоединения к концевым P(S)Cl₂ группам наших дендримеров и по причине коммерческой доступности полностью дейтерированного эквивалента, что позволяет сопоставить структурно похожие заместители с различными спектральными признаками. Кроме того, эту группу можно воспринимать как «нейтральную» по отношению к структуре дендримера, мало влияющую на их свойства. Эта статья посвящена синтезу двух новых семейств, каждое из которых синтезировано до шестой генерации.

Экспериментальная часть

Синтез и все последующие операции проводили в вакуумных установках с сухим аргоном. Все растворители были предварительно высушены и перегнаны (ТГФ и эфир — на Na/бензофеноне, пентан и дихлорметан — на оксиде фосфора (V)).

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, и ³¹P регистрировали на спектрометрах Bruker ARX250, AV300, AV400, AV500. Стандарты для определения химических сдвигов — 85%-й водный раствор H₃PO₄ для ³¹P, и SiMe₄ для ¹H и ¹³C. ЯМР спектры ¹H и ¹³C были зарегистрированы по методике *J_{mod}*, двумерного ЯМР НМВС и НМҚС (когда это было необходимо); широкополосная развязка или режим CW использовали при регистрации спектров ЯМР ³¹P. Дендримеры **1-G_n** были синтезированы по опубликованной ранее методике [13]. Отнесение сигналов ЯМР спектров было выполнено согласно нумерации, представленной на рис. 1.

Синтез соединений 2-G₀ и 2-G_{0D}

1,0 г обычного, либо дейтерированного фенола и 4 г карбоната цезия добавляли к раствору 0,5 г гексахлорциклотрифосфазена в 50 мл ТГФ. Полученную смесь перемешивали в течение ночи при температуре окружающей среды, далее 30 мин центрифугировали при 10000 об/мин. Супернатант собирали, отфильтровывали на целите и высушивали при пониженном давлении.

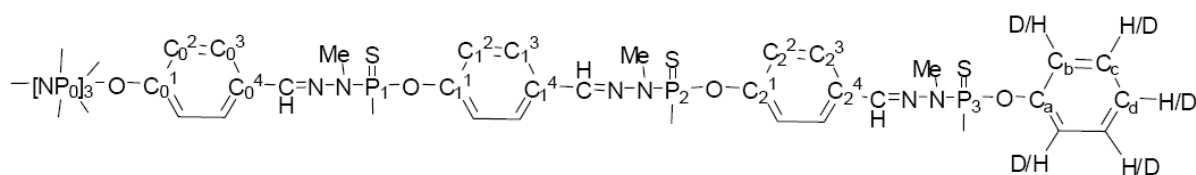


Рис. 1. Принцип нумерации при описании сигналов ЯМР спектров для дендримера третьей генерации

Излишки фенола упаривали при низком давлении, полученный маслянистый остаток очищали с помощью жидкостной хроматографии на силикагеле (элюент — гексан/этилацетат 3:1). Чистые фракции собирали и высушивали, в результате были получены прозрачные кристаллы. Характеристики полученных соединений приведены ниже.

Соединение 2-G₀ [16]. Выход 70%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,26—7,13 (m, 18H, C_c-H, C_d-H), 7,00 (d, ³J_{HH} = 8,3 Гц, 12H, C_b); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 11,5 (P₀); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 150,7 (d, ²J_{CP} = 8,3 Гц, C_a), 129,5 (C_c), 124,9 (C_d), 121,1 (C_b).

Соединение 2-G_{0D}. Выход 73%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,28—7,03 (остаток недеитерированного фенола); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 11,5; ¹³C{¹H} (CDCl₃): 150,6 (C_a), 128,9 (t_D, ¹J_{CD} = 24,4 Гц, C_c), 124,3 (t_D, ¹J_{CD} = 23,9 Hz, C_d), 120,7 (t_D, ¹J_{CD} = 24,4 Гц, C_b).

Синтез дендримеров 2-G_n и 2-G_{nD} с фенольными терминальными группами

0,5 г дендримера с дихлортиофосфиновыми концевыми группами растворяли в 30 мл перегнанного ТГФ с 1,2 эквивалентами по хлору фенола и 2,4 эквивалентами карбоната цезия. Смесь перемешивалась в течение ночи при температуре окружающей среды. После центрифугирования супернатант отфильтровывали на целите, упаривали до объема 3 мл, осаждали в 150 мл пентана. Белый осадок отфильтровали и 3 раза промыли 150 мл пентана.

Соединение 2-G₁. Выход 81%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,59 (d, ³J_{HH} = 8,6 Гц, 12H, C₀³H), 7,53 (d, ³J_{HP} = 1,4 Гц, 6H, CH=N), 7,21 (m, 60H, C₆H₅), 6,97 (d, ³J_{HH} = 8,6 Гц, 12H, C₀²H), 3,21 (d, ³J_{HP} = 10,3 Гц, 18H, CH₃NP); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 66,0 (P₁), 11,9 (P₀); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 151,1 (C₀¹), 150,6 (C_a), 138,4 (d, ³J_{CP} = 14,0 Гц, CH=N), 132,2 (C₀⁴), 129,5 (C_c), 128,2 (C₀³), 125,4 (C_d), 121,4 (C₀²), 121,3 (C_b), 33,0 (d, ²J_{CP} = 12,3 Гц, CH₃NP).

Соединение 2-G_{1D}. Выход 85%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,60 (m, 18H, C₀³H, CH=N), сигнал от не полностью деитерированного фенола, 6,90 (d, ³J_{HH} = 8,4 Гц, 12H, C₀²H), 3,20 (s, ³J_{HP} = 10,3 Гц, 18H, CH₃NP); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 66,1 (P₁), 11,8 (P₀); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 151,6 (m, C_a), 150,9 (d, ²J_{CP} = 5,0 Гц, C₀¹), 138,8 (d, ³J_{CP} = 14,1 Гц, CH=N), 132,6 (C₀⁴), 129,5 (t_D, ¹J_{CD} = 24,7 Гц, C_c), 128,7 (C₀³), 125,3 (t_D, ¹J_{CD} = 22,1 Гц, C_d), 121,8 (C₀²), 121,4 (t_D, ¹J_{CD} = 24,2 Гц, C_b), 33,4 (d, ²J_{CP} = 12,4 Гц, CH₃NP).

Соединение 2-G₂. Выход 78%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,56 (m, 54H, CH_{Ar}, CH=N), 7,19 (m, 120H, C₆H₅), 6,78 (m, 36H, CH_{Ar}), 3,24 (d, ³J_{HP} = 10,3 Гц, 36H, CH₃NP₂), 3,16 (d, ³J_{HP} = 6,8 Гц, 18H, CH₃NP₁); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 66,1 (P₂), 65,9 (P₁), 12,0 (P₀); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 151,1 (d, ²J_{CP} = 6,4 Гц, C_a, C₀¹), 150,5 (d, ²J_{CP} = 7,1 Гц, C₁¹), 138,4 (d, ³J_{CP} = 14,0 Гц, CH=N), 132,3 (C₁⁴, C₀⁴), 129,5 (C_c), 128,2 (C₁³, C₀³), 125,4 (C_d), 121,6 (C₁², C₀²), 121,3 (C_b), 33,0 (d, ²J_{CP} = 12,7 Гц, CH₃NP).

Соединение 2-G_{2D}. Выход 88%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,60 (m, 54H, CH_{Ar}, CH=N), 7,22 (m, 36H, CH_{Ar}), 3,25 (d, ³J_{HP} = 10,2 Гц, 36H, CH₃-N-P₂), 3,20 (d, ³J_{HP} =

10,1 Гц, 18H, CH₃-N-P₁); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 66,1 (P₂), 65,9 (P₁), 11,9 (P₀); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 151,6 (C_a), 150,8 (C₁¹, C₀¹), 139,3 (d, ³J_{CP} = 15,1 Гц, CH=NNP₁), 138,8 (d, ³J_{CP} = 14,1 Гц, CH=NNP₂), 132,8 (C₁⁴), 132,5 (C₀⁴), 129,5 (t_D, ¹J_{CD} = 23,6 Гц, C_c), 128,7 (C₁³, C₀³), 125,3 (t_D, ¹J_{CD} = 23,3 Гц, C_d), 122,2 (C₁²), 121,9 (C₀²), 121,4 (t_D, ¹J_{CD} = 24,7 Гц, C_b), 33,5 (d, ²J_{CP} = 12,4 Гц, CH₃NP).

Соединение 2-G₃. Выход 78%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,85—6,80 (m, 450H, C₆H₅, CH_{Ar}, CH=N), 3,20 (m, 126H, CH₃NP); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 66,0 (P₃), 65,8 (P₁, P₂), 11,8 (P₀); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 151,2 (C_a, C₁¹, C₀¹), 150,7 (d, ²J_{CP} = 5,1 Гц, C₂¹), 138,6 (d, ³J_{CP} = 13,4 Гц, CH=N), 132,3 (C₂⁴, C₁⁴, C₀⁴), 129,5 (C_c), 128,2 (C₂³, C₁³, C₀³), 125,4 (C_d), 121,7 (C₂², C₁², C₀²), 121,4 (C_b), 33,2 (d, ²J_{CP} = 12,8 Гц, CH₃NP).

Соединение 2-G_{3D}. Выход 56%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,92—6,82 (m, 210H, CH_{Ar}, CH=N), 3,30—3,00 (m, 126H, CH₃NP); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 66,1 (P₁), 66,0 (P₃), 65,9 (P₂), 11,8 (P₀); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 151,5 (d, ²J_{CP} = 6,0 Гц, C_a), 150,9 (d, ²J_{CP} = 7,0 Гц, C₂¹, C₁¹, C₀¹), 139,5 (m, CH=N), 138,9 (d, ³J_{CP} = 13,0 Гц, CH=NNP₃), 132,7 (C₂⁴, C₁⁴, C₀⁴), 129,5 (t_D, ¹J_{CD} = 25,1 Гц, C_c), 128,7 (C₂³, C₁³, C₀³), 125,3 (t_D, ¹J_{CD} = 23,9 Гц, C_d), 122,2 (C₂², C₁², C₀²), 121,4 (t_D, ¹J_{CD} = 24,1 Гц, C_b), 33,4 (d, ²J_{CP} = 13,1 Гц, CH₃NP).

Соединение 2-G₄. Выход 76%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,92—6,81 (m, 930H, C₆H₅, CH_{Ar}, CH=N), 3,19 (m, 270H, CH₃NP); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 66,1 (P₁, P₂, P₃, P₄), 11,8 (P₀); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 151,2 (d, ²J_{CP} = 7,1 Гц, C_a, C₀²), 150,5 (d, ²J_{CP} = 7,0 Гц, C₃¹), 138,7 (m, CH=N), 132,3 (C₀³), 129,5 (C_c), 128,2 (C₀³), 125,4 (C_d), 121,8 (C₀³), 121,4 (d, ³J_{CP} = 4,1 Гц, C_b), 33,1 (d, ²J_{CP} = 12,7 Гц, CH₃NP).

Соединение 2-G_{4D}. Выход 75%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,85—7,00 (m, 450H, CH_{Ar}, CH=N), 3,40—3,00 (m, 270H, CH₃NP); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 65,8 (P₁, P₂, P₃, P₄), 11,8 (P₀); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 151,6 (d, ²J_{CP} = 6,0 Гц, C_a), 150,8 (d, ²J_{CP} = 7,0 Гц, C₀³), 139,5 (d, ³J_{CP} = 12,1 Гц, CH=NNP), 139,9 (d, ³J_{CP} = 14,1 Гц, CH=NNP₄), 132,7 (C₀⁴), 129,5 (t_D, ¹J_{CD} = 23,6 Гц, C_c), 128,7 (C₀³), 125,4 (t_D, ¹J_{CD} = 24,1 Гц, C_d), 122,2 (C₀³), 121,4 (t_D, ¹J_{CD} = 22,5 Гц, C_b), 33,4 (d, ²J_{CP} = 12,5 Гц, CH₃NP).

Соединение 2-G₅. Выход 79%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,90—7,10 (m, 1890H, C₆H₅, CH_{Ar}, CH=N), 3,19 (sl, 558H, CH₃NP); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 65,9 (P₅), 65,7 (P₁, P₂, P₃, P₄); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 150,8 (m, C_a, C₀⁴), 138,8 (CH=N), 132,2 (C₀⁴), 129,5 (C_c), 128,2 (C₀⁴), 125,4 (C_d), 122,1 (C₀⁴), 121,3 (C_b), 33,0 (m, CH₃NP).

Соединение 2-G_{5D}. Выход 84%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,95—6,8 (m, 930H, CH_{Ar}, CH=N), 3,35—3,00 (m, 558H, CH₃NP); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 65,9 (P₅), 65,7 (P₄, P₃, P₂, P₁); ¹³C{¹H} (CDCl₃): 151,7 (m, C_a), 150,8 (m, C₀⁴), 139,6 (m, CH=N), 138,9 (d, ³J_{CP} = 12,0 Гц, CH=NNP₅), 132,7 (C₀⁴), 129,5 (t_D, ¹J_{CD} = 24,1 Гц, C_c), 128,7 (C₀³), 125,3 (m, C_d), 122,2 (C₀⁴), 121,5 (t_D, ¹J_{CD} = 22,2 Hz, C_b), 33,5 (d, ²J_{CP} = 13,1 Гц, CH₃NP).

Соединение 2-G₆. Выход 87%. Спектры ЯМР ¹H (CDCl₃): 7,90—6,85 (sl, 3810H, C₆H₅, CH_{Ar}, CH=N), 3,19 (sl, 1134H, CH₃NP); ³¹P{¹H} (CDCl₃): 65,7 (P₁, P₂, P₃, P₄,

P₅); ¹³C{¹H} (CDC1₃): 150,8 (m, C_a, C_{0.5}¹), 138,8 (m, CH=N), 132,2 (C_{0.5}⁴), 129,5 (C_c), 128,2 (C_{0.5}³), 125,4 (C_d), 122,1 (C_{0.5}²), 121,3 (C_b), 33,2 (m, CH₃NP).

Соединение 2-G_{0D}. Выход 85%. Спектры ЯМР ¹H (CDC1₃): 7,90—6,85 (sl, 1890H, CH_{Ar}, CH=N), 3,19 (sl, 1134H, CH₃NP); ³¹P{¹H} (CDC1₃): 65,8 (P₁, P₂, P₃, P₄, P₅); ¹³C{¹H} (CDC1₃): 151,6 (m, C_a), 150,9 (m, C_{0.5}¹), 139,6 (m, CH=N), 139,0 (CH=NNP₆), 132,7 (C_{0.5}⁴), 129,5 (t_D, ¹J_{CD} = 24,1 Hz, C_c), 128,7 (C_{0.5}³), 125,4 (m, C_d), 122,2 (C_{0.5}²), 121,4 (t_D, ¹J_{CD} = 22,6 Гц, C_b), 33,5 (m, CH₃NP).

Результаты и обсуждение

ЯМР контроль в ходе синтеза дендримеров

Синтез осуществлялся из N₃P₃Cl₆, который составил ядро молекулы дендримера, путем повторения двух простых и количественных реакций: нуклеофильного замещения через 4-гидроксibenзальдегид в основной среде и последующей реакции конденсации между альдегидами и фосфоргидразидом (H₂NNMeP(S)Cl₂). Полученные дендримеры с альдегидными, либо P(S)Cl₂ концевыми группами ранее были синтезированы до восьмой генерации [13].

Реакция замещения сначала была проведена непосредственно на ядре N₃P₃Cl₆ (**1-G₀**) нулевой генерации дендримера с использованием 6 эквивалентов фенола (обычного или дейтерированного) в присутствии карбоната цезия как неорганического основания (схема 1). Ход реакции контролировался с помощью ЯМР ³¹P; в спектре сначала регистрировалось множество сигналов, связанных с различными системами типа AA'В, вызванных последовательными реакциями замещения атомов Cl на фенольные остатки. Когда все реакции замещения закончились, спектры ЯМР ³¹P показали только один синглет в 11,5 мд в обоих случаях (**2-G₀** и **2-G_{0D}**).

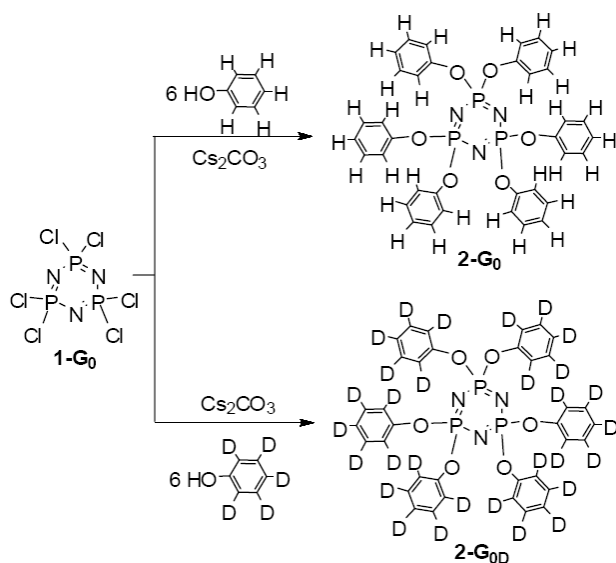


Схема 1. Синтез дендримеров нулевой генерации

Реакции нуклеофильного замещения такого же типа были проведены с генерациями от 1 до 6 серий фосфорсодержащих дендримеров **1-G_n** ($n = 1—6$) в присутствии карбоната цезия с использованием либо обычного, либо дейтерированного фенола (схема 2). Во всех случаях сигнал концевых групп P(S)Cl₂ $\delta^{31}\text{P} = 64$ мд постепенно превращался в сигнал с $\delta^{31}\text{P} = 71$ мд, соответствующий монозамещенному P(S)ClOAr). Конечный сигнал составил $\delta^{31}\text{P} = 66$ мд, что свидетельствовало о завершении реакции и образовании P(S)(OAr)₂. Спектроскопия ЯМР ³¹P позволяет непосредственно следить за полнотой протекания реакции замещения на всех терминальных группах дендримера с точностью до 0,5%. Кроме того, все сигналы, соответствующие различным генерациям, легко различаются до третьей генерации, как указано на рис. 2.

Характеризация структуры дендримеров

Все полученные дендримеры были одинаковым образом охарактеризованы с помощью ЯМР ¹H и ¹³C. ЯМР ¹H здесь мало информативен, поскольку отсутствует возможность корректного разделения между ароматическими и гидразонной группами, с одной стороны, и метильными группами с другой. Напротив, ЯМР ¹³C показывает интересные результаты. Прежде всего, оба семейства дендримеров дают сигналы в одних и тех же областях. Однако дендримеры с атомами дейтерия в терминальных группах дают сигналы другого вида для заместителей C₆D₅, по причине наличия связей C-D с характерными триплетами (¹J_{CD} ≈ 23 Гц) для атомов углерода C_b, C_c и C_d (положение атомов см. на рис. 1). Эта линия в спектре позволяет устранить неоднозначность сигналов, связанную с терминальными группами. Детальное изучение всех трех сигналов показывает, что один из них особенно чувствителен к изменению генерации. На самом деле, сигнал, соответствующий атому C_d (в *para*-положении относительно кислорода), становится шире для четвертой генерации, что не позволяет точно измерить константу связывания. Этот феномен более выражен в пятой и шестой генерациях. Уширение сигналов в спектрах ЯМР в основном связано с потерей подвижности. Этот результат ясно показывает наличие проблемы стерических затруднений в дендримерах, начиная с четвертой генерации. Можно предложить две гипотезы для объяснения этого явления: либо существует реальное стерическое затруднение на поверхности, либо происходит поворот определенных функциональных групп внутри структуры, облегченный за счет того, что гибкость ветвей растет с увеличением генерации, потому что они становятся длиннее.

Чтобы попытаться подтвердить этот феномен стерического затруднения, были проведены исследования методом инфракрасной спектроскопии. Этот метод позволяет получить данные о твердом веществе, в то время как ЯМР ¹³C дает нам информацию о его состоянии в растворе. Отнесение ряда полос в ИК спектре для нулевых генераций **2-G₀** и **2-G_{0D}** было проведено с использованием ТФП [11]. Полученные результаты были также использованы для интерпретации ИК спектров

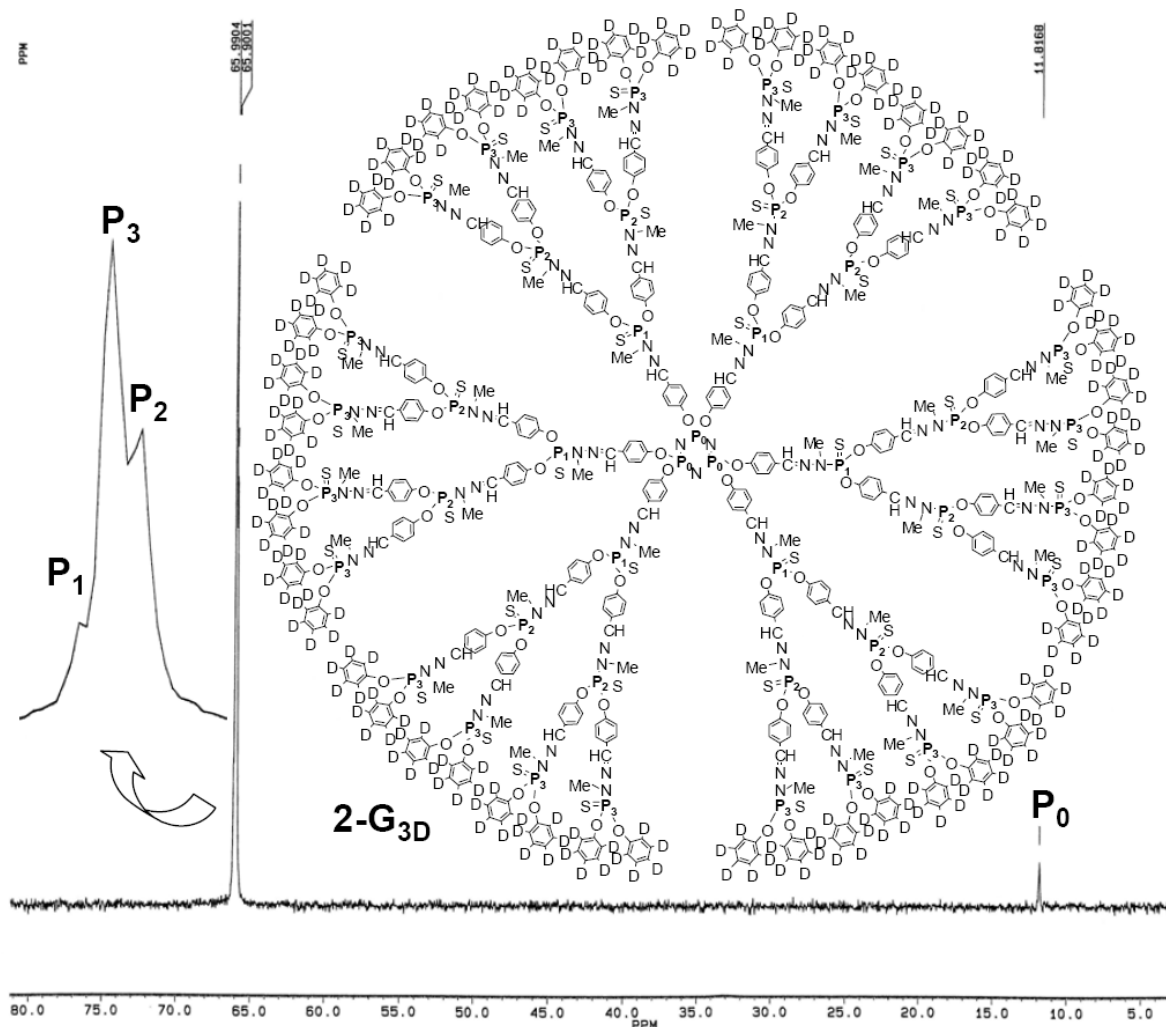


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{31}P дендримера третьей генерации 2-G_{3D}

от номера генерации. Для более высоких генераций, начиная с четвертой, наблюдается эффект нарушения конформации концевых групп из-за стерических затруднений [12].

Выводы

Синтезированы два новых семейства фосфорсодержащих дендримеров от нулевой генерации до шестой с аналогичными функциональными группами на поверхности (фенокси- и дейтерофенокси-группы), что было сделано для лучшего изучения структуры этих наномолекул. Исследования, проведенные с помощью ^{13}C ЯМР спектроскопии (в растворе) и ИК спектроскопии (в твердой фазе), позволили нам прийти к двум конвергентным заключениям: стерические затруднения на уровне функциональных групп поверхности начинают проявляться для четвертой генерации (96 концевых функциональных групп), хорошо выражены для 5-й и 6-й генераций (192 и 384 концевых функциональных групп, соответственно). Этот феномен с давних пор

являлся объектом исследований, причем были получены противоречивые результаты для дендримеров разных типов [14]. Следует отметить, что стерические затруднения в этих генерациях фосфорсодержащих дендримеров все же недостаточны, чтобы дезактивировать функциональные группы на поверхности для дальнейшего синтеза, что показано с помощью ЯМР ^{31}P , блокировать поверхность и препятствовать проникновению молекул растворителя внутрь структуры в растворе. Ранее нами было показано, что подобное явление сопровождается квазитотальным исчезновением спектральных сигналов от внутренней структуры [15], однако в данном случае этого не происходит.

ЛИТЕРАТУРА

1. a) Dendrimers and other dendritic polymers. Eds. J.M.J. Fréchet, D.A. Tomalia. Chichester: John Wiley and Sons, 2001; б) Dendrimers and dendrons. Concepts, syntheses, applications. Eds. G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle. Weinheim: Wiley VCH, 2001; в) *Majoral J.P., Caminade A.M. Chem. Rev.*, 1999, v. 99, p. 845.

2. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. *Polym. J.*, 1985, v. 17, p. 117.
3. a) Feng C.L., Zhong X.H., Steinhart M., Caminade A.M., Majoral J.P., Knoll W. *Adv. Mater.*, 2007, v. 19, p. 1933; б) Ouali A., Laurent R., Caminade A.M., Majoral J.P., Taillefer M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, v. 128, p. 15990; в) Krishna T.R., Parent M., Werts M.H.V., Moreaux L., Gmouh S., Charpak S., Caminade A.M., Majoral J.P., Blanchard-Desce M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, v. 45, p. 4645; г) Griffe L., Poupot M., Marchand P., Maraval A., Turrin C.O., Rolland O., Métivier P., Bacquet G., Fournié J.J., Caminade A.M., Poupot R., Majoral J.P. *Ibid.*, 2007, v. 46, p. 2523.
4. Launay N., Caminade A.M., Lahana R., Majoral J.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, v. 33, p. 1589.
5. a) Caminade A.M., Majoral J.P. *Prog. Polym. Sci.*, 2005, v. 30, p. 491; б) Caminade A.M., Majoral J.P. *J. Mat. Chem.*, 2005, v. 15, p. 3643; в) Caminade A.M., Majoral J.P. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, v. 249, p. 1917; г) Majoral J.P., Caminade A.M., Laurent R. *ACS Symp. Ser. № 928. Metal-containing and metallocupramolecular polymers and materials. Ch. 17, p. 230—243. Eds. U.S. Schubert, G.R. Newkome, I. Manners. 2006*; д) Caminade A.M., Maraval A., Majoral J.P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, p. 887; е) Caminade A.M., Turrin C.O., Laurent R., Rebout C., Majoral J.P. *Polymer Int.*, 2006, v. 55, p. 155; ж) Caminade A.M., Turrin C.O., Laurent R., Maraval A., Majoral J.P. *Current Org. Chem.*, 2006, v. 10, p. 2333.
6. Blais J.C., Turrin C.O., Caminade A.M., Majoral J.P. *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, p. 5097.
7. Vandukov A.E., Shagidullin R.R., Kovalenko V.I., Caminade A.M., Majoral J.P. *Structure and dynamics of molecular systems. MarSTU Publ. Yoshkar-Ola, Kazan, Moscou, 1998*, v. 3, p. 64.
8. a) Furer V.L., Vandyukov A.E., Majoral J.P., Caminade A.M., Kovalenko V.I. *Vib. Spec.*, 2006, v. 40, p. 155; б) Furer V.L., Vandyukov A.E., Majoral J.P., Caminade A.M., Kovalenko V.I. *J. Mol. Struct.*, 2006, v. 785, p. 133; в) Furer V.L., Vandyukov A., Majoral J.P., Caminade A.M., Kovalenko V. *Chem. Phys.*, 2006, v. 326, p. 417.
9. a) Kovalenko V.I., Furer V.L., Vandyukov A.E., Shagidullin R.R., Majoral J.P., Caminade A.M. *J. Mol. Struct.*, 2002, v. 604, p. 45; б) Furer V.L., Kovalenko V.I., Vandyukov A.E., Majoral J.P., Caminade A.M. *Spectrochim. Acta A*, 2002, v. 58, p. 2905; в) Furer V.L., Kovalenko V.I., Vandyukov A.E., Majoral J.P., Caminade A.M. *Vib. Spec.*, 2003, v. 31, p. 71; г) Furer V.L., Vandyukov A.E., Majoral J.P., Caminade A.M., Kovalenko V.I. *Spectrochim. Acta A*, 2004, v. 60, p. 1649; д) Furer V.L., Majoral J.P., Caminade A.M., Kovalenko V.I. *Polymer*, 2004, v. 45, p. 5889; е) Furer V.L., Vandukova I.I., Majoral J.P., Caminade A.M., Kovalenko V.I. *Vib. Spec.*, 2007, v. 43, p. 351.
10. a) Furer V.L., Vandukova I.I., Majoral J.P., Caminade A.M., Kovalenko V.I. *Spectrochim. Acta A*, 2006, v. 65, p. 358; б) Furer V.L., Vandukova I.I., Majoral J.P., Caminade A.M., Kovalenko V.I. *Ibid.*, 2007, v. 66, p. 745.
11. Furer V.L., Vandukova I.I., Padie C., Majoral J.P., Caminade A.M., Kovalenko V.I. *Chem. Phys.*, 2006, v. 330, p. 349.
12. Furer V.L., Vandukova I.I., Padie C., Majoral J.P., Caminade A.M., Kovalenko V.I. *Vib. Spec.*, 2007, v. 44, p. 89.
13. Launay N., Caminade A.M., Majoral J.P. *J. Organomet. Chem.*, 1997, v. 529, p. 51.
14. Gorman C.B., Smith J.C. *Acc. Chem. Res.*, 2001, v. 34, p. 60.
15. Leclaire J., Coppel Y., Caminade A.M., Majoral J.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v. 126, p. 2304.
16. a) Allen G., Oldfield D.J., Paddock N.L., Rallo F., Serregi J., Todd S.M. *Chem. & Ind.*, 1965, p. 1032; б) Marsch W.C., Trotter J. *J. Chem. Soc. A*, 1971, p. 169; в) Reuben J., *Magn. Res. Chem.*, 1987, v. 25, p. 1049; г) Ye C., Zhang Z., Liu W. *Synth. Commun.*, 2002, v. 32, p. 203.