

УДК 544.31:678

КАЛОРИМЕТРИЯ ПОЛИПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВОГО ДЕНДРИМЕРА ТРЕТЬЕЙ ГЕНЕРАЦИИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАФЕНИЛМЕТАНА, ДЕКОРИРОВАННОГО ПО ПЕРИФЕРИИ ДОДЕЦИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ© 2014 г. Ю.А. Захарова,¹ Н.Н. Смирнова,¹ З.Б. Шифрина,² Е.Ю. Юзик-Климова²¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

smirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 01.02.2013

Методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые изучена теплоемкость полипиридилфениленового дендримера третьей генерации на основе тетрафенилметана, декорированного по периферии додецильными группами, в области от 5 до 475 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции дендримера $C_p^o(T)$, $H^o(T) - H^o(0)$, $S^o(T) - S^o(0)$ и $G^o(T) - H^o(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 475 К и стандартная энтропия его образования при 298.15 К. Температура начала деструкции дендримера ~ 480 К определена методом термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, полипиридилфениленовый дендример третьей генерации, фрактальная размерность, стандартная энтропия образования.

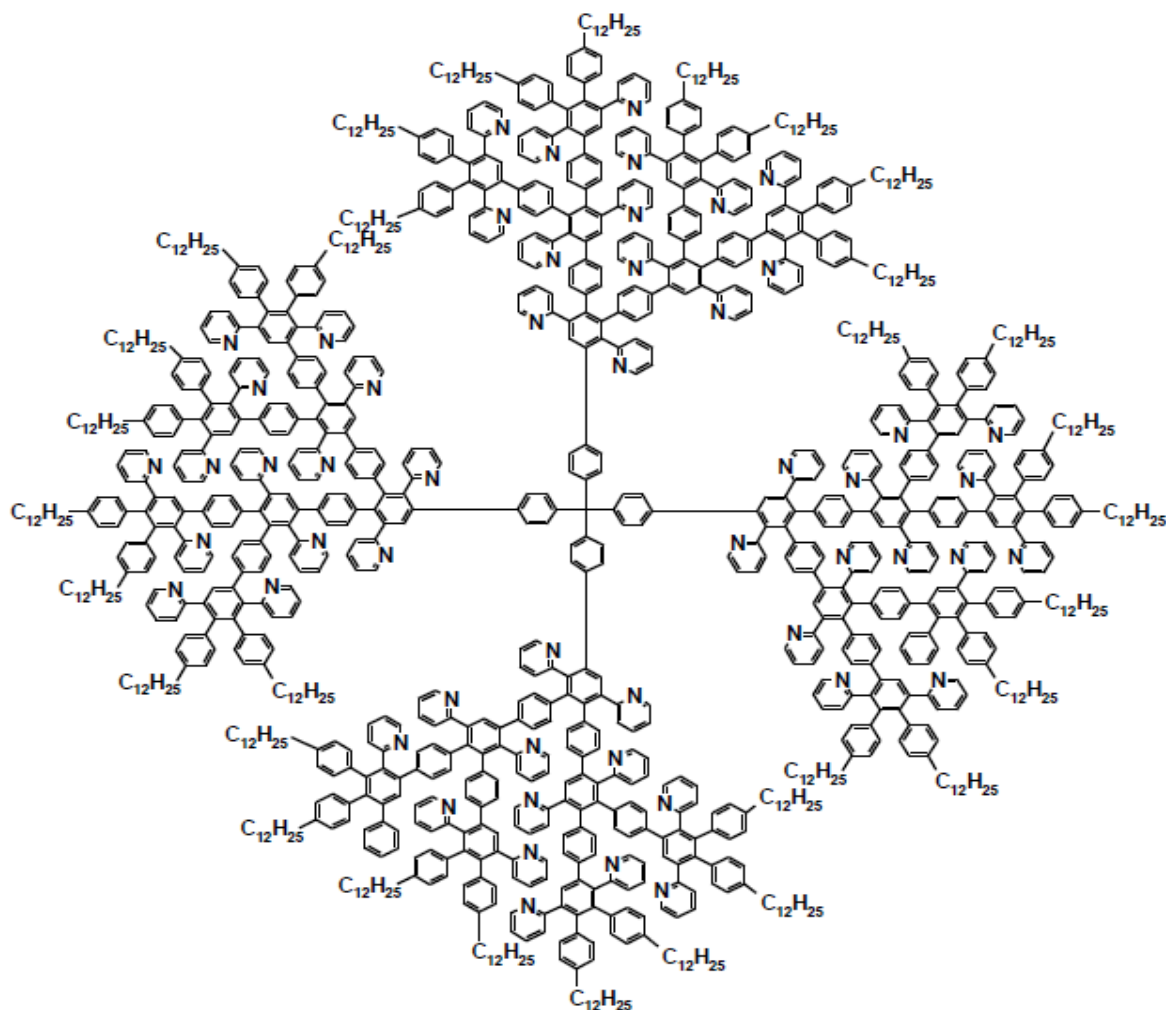
Одно из новых и бурно развивающихся направлений полимерной науки связано с получением, изучением свойств и применением дендримеров, представляющих собой индивидуальные соединения с высокой упорядоченностью структурных элементов в разветвленных молекулах [1–5]. Сочетание структурного совершенства дендримеров и возможности модификации концевых групп, которые могут отличаться от групп, находящихся во внутренней сфере, лежит в основе разработки функциональных наноразмерных материалов с уникальными электронными, оптическими, магнитными и химическими свойствами, необходимыми для развития новых технологий [6–12].

Данная работа посвящена термодинамическому изучению температурной зависимости теплоемкости полипиридилфениленового дендримера третьей генерации на основе тетрафенилметана, декорированного по периферии додецильными группами (G3-(C₁₂H₂₅)), в области от 5 до 475 К, выявлению возможных релаксационных превращений и определению их термодинамических характеристик, расчету стандартных термодинамических функций $C_p^o(T)$, $H^o(T) - H^o(0)$, $S^o(T) - S^o(0)$ и $G^o(T) - H^o(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 475 К и стандартной энтропии образования G3-(C₁₂H₂₅) при $T = 298.15$ К.

Экспериментальная часть*Калориметрические методы исследования.*

Для изучения теплоемкости образца дендримера в области 5–360 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ «Термис» (пос. Менделеево Московской области). Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [13, 14]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p^o эталонных образцов меди особой чистой, корунда и бензойной кислоты марки К-3, а также температуры и энтальпии плавления н-гептана. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p^o веществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–360 К.

Для изучения теплоемкости в области 340–475 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 *Phoenix* (ДСК) производства фирмы *Netzsch Gerätebau*, Германия. Конструкция калориметра DSC 204 F1 и методика работы описаны, например, в работах [15, 16]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по из-

Рис. 1. Структура G3-(C₁₂H₂₅)

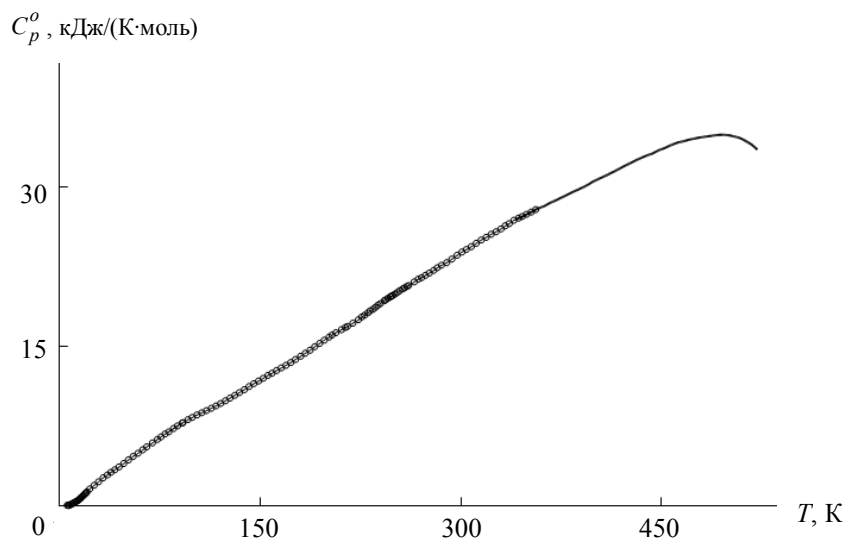
мерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют измерять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.5 К, энтальпии переходов – $\pm 1\%$. Теплоемкость определяли методом отношений («*Ratio method*»). В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_p^o по данным ДСК-измерений подробно описана в работах [15, 16] и *Netzsch Software Proteus*. Погрешность определения C_p^o указанным методом была не хуже $\pm 2\%$. Измерения теплофизических характеристик проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона.

Термогравиметрический (ТГ) анализ G3-(C₁₂H₂₅) проводили с помощью термомикровесов TG 209 F1 фирмы *Netzsch Geratebau*, Германия в области 300–700 К в атмосфере аргона. Термомикровесы TG 209 F1 позволяют фикси-

ровать изменение массы до ± 0.1 мкг. Средняя скорость нагрева ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Методика проведения ТГ-анализа стандартная, согласно *Netzsch Software Proteus*.

Характеристики изученного образца. Образец дендримера G3-(C₁₂H₂₅) (брутто-формула C₁₁₉₃H₁₂₉₂N₅₆, $M = 16415.97$ г/моль) был синтезирован и охарактеризован с точки зрения строения и состава в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН. Строение изученного образца подтверждено данными ЯМР, MALDI-TOF масс-спектрометрии и элементного анализа. По данным рентгеноструктурного анализа рассматриваемый дендример аморфный. Здесь лишь представим схематичное изображение структуры G3-(C₁₂H₂₅) (рис. 1).

По данным термогравиметрического анализа изученный образец дендримера G3-(C₁₂H₂₅) проявляет высокую термическую стабильность, его термодеструкция наблюдается с температуры ~ 480 К (потеря массы $\sim 1\%$).

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости G3-(C₁₂H₂₅)

Результаты и их обсуждение

Теплоемкость. Экспериментальные точки C_p^o (табл. 1) и сглаженная кривая $C_p^o = f(T)$ для дендримера представлены на рис. 2. Исследуемый образец в условиях нашей аппаратуры охлаждался от комнатной температуры до температуры начала измерений ~ 5 К со скоростью 0.02 К/с. При последующем нагревании теплоемкость G3-(C₁₂H₂₅) плавно увеличивалась с ростом температуры и не имела каких-либо аномалий вплоть до температуры начала термической деструкции образца – понижение теплоемкости образца с увеличением температуры после 480 К связано с его термической деструкцией. Закристаллизовать рассматриваемый дендример в условиях калориметрического эксперимента не удалось. По-видимому, ввиду жесткой структуры G3-(C₁₂H₂₅) размораживание подвижности отдельных макромолекул наступает при температуре более высокой, чем температура его термической деструкции.

Теплоемкость исследуемого образца в области низких температур ($20 \leq T \leq 50$ К) была проанализирована на основе мультифрактальной модели [17, 18]. В этой обобщенной модели [17] показатель степени при T в функции теплоемкости обозначается как D и называется фрактальной размерностью, значения которой и позволяют судить о типе топологии структуры твердых тел. Для тел цепной структуры [19, 20] зависимость C_p^o от T в области пониженных температур пропорциональна T^1 , твердых тел слоистой структуры – T^2 , пространственной – T^3 , то есть для них значения D соответственно равны 1, 2, 3. Значения D представляется возможным оценить по экспериментальным дан-

ными о низкотемпературной зависимости теплоемкости, по наклону соответствующего прямолинейного участка графика $\ln C_p$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения

$$C_p = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{\max})^D, \quad (1)$$

где N – число частиц, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – гамма-функция, $\xi(D+1)$ – функция Римана, Θ_{\max} – характеристическая температура и D – фрактальная размерность, которая может, в принципе, принимать значения от 1 до 4 [20]. Обозначив в уравнении (1) $3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)$ как A , запишем его в форме

$$C_p = A(T/\Theta_{\max})^D. \quad (2)$$

Без существенной погрешности можно принять, что при $T < 50$ К $C_p^o = C_p$, тогда по зависимости $\ln C_p^o$ от $\ln T$ находим, что в интервале 20–50 К для дендримера $D = 1.7$. С найденным значением уравнение (2) воспроизводило значения C_p^o в указанном интервале температур с погрешностью $\pm 1.4\%$. Таким образом, образец G3-(C₁₂H₂₅) имеет гетеродинамичную (цепочечно-слоистую) топологию структуры.

При понижении температуры ($T \leq 20$ К) теплоемкость G3-(C₁₂H₂₅) хорошо описывается предельным законом кубов Дебая.

Стандартные термодинамические функции.

Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 2) температурную зависимость теплоемкости экстраполировали от 6 до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая.

Энтальпию и энтропию нагревания определяли численным интегрированием по температуре кривых $C_p^o = f(T)$ и $C_p^o = \ln f(T)$ соответственно. Функцию Гиббса рассчитывали по уравнению Гиббса – Гельмгольца. Методика расчета

Таблица 1
 Экспериментальные значения теплоемкости (кДж/(К моль))
 $G3-C_{12}H_{25}$, $M = 16415.97$ г/моль

T , К	C_p^o	T , К	C_p^o	T , К	C_p^o
<i>Серия 1</i>		145.09	11.49	326.27	25.79
5.63	0.0418	148.65	11.75	329.91	26.07
6.17	0.0644	152.17	12.00	333.10	26.35
6.92	0.0303	155.68	12.28	336.12	26.56
7.73	0.0983	158.61	12.47	339.57	26.87
8.49	0.146	162.10	12.72	343.10	27.08
9.28	0.188	165.61	12.97	345.83	27.23
10.07	0.246	169.17	13.23	349.15	27.43
10.91	0.297	172.74	13.49	352.58	27.65
11.76	0.375	176.30	13.77	355.97	27.88
12.66	0.425	180.07	14.08	<i>Серия 3</i>	
13.58	0.504	183.59	14.36	340.6	27.0
14.38	0.580	187.15	14.65	343.6	27.1
15.16	0.665	190.71	14.97	346.6	27.3
15.92	0.750	194.28	15.28	349.6	27.5
16.67	0.8478	197.85	15.59	352.6	27.7
17.40	0.9303	201.41	15.89	355.6	27.9
18.12	1.039	203.63	16.08	358.6	28.0
18.89	1.148	206.43	16.29	361.6	28.2
19.56	1.203	210.58	16.59	364.6	28.4
20.26	1.301	213.56	16.79	367.6	28.6
22.36	1.570	215.07	16.88	370.6	28.7
25.67	1.933	219.14	17.18	373.6	28.9
29.03	2.260	223.28	17.51	376.6	29.1
32.43	2.627	225.87	17.77	379.6	29.3
35.60	2.900	227.88	17.94	382.6	29.5
38.20	3.150	230.28	18.16	385.6	29.7
41.20	3.382	232.07	18.34	388.6	29.8
44.29	3.661	234.39	18.51	391.6	30.0
47.76	3.975	236.15	18.69	394.6	30.2
51.31	4.317	239.72	19.03	397.6	30.4
54.89	4.646	242.60	19.30	400.6	30.6
58.50	4.948	245.41	19.52	403.6	30.8
62.07	5.272	247.90	19.73	406.6	31.0
65.00	5.543	250.62	19.92	409.6	31.2
69.29	5.926	252.34	20.08	412.6	31.4
73.01	6.254	254.06	20.23	415.6	31.6
75.60	6.484	256.36	20.42	418.6	31.8
78.80	6.763	258.06	20.52	421.6	31.9
88.04	7.519	259.58	20.65	424.6	32.1
91.66	7.794	260.89	20.73	427.6	32.3
<i>Серия 2</i>		264.97	21.08	430.6	32.5
81.60	6.960	268.09	21.33	433.6	32.7
85.08	7.272	270.52	21.48	436.6	32.8
92.09	7.827	273.50	21.70	439.6	33.0
95.90	8.107	276.31	21.90	442.6	33.2
99.11	8.322	279.63	22.16	445.6	33.3
102.65	8.544	282.35	22.40	448.6	33.5
106.19	8.755	285.39	22.64	451.6	33.7
109.73	8.961	289.31	22.89	454.6	33.8
113.26	9.178	293.21	23.23	457.6	33.9
116.80	9.398	297.09	23.58	460.6	34.1
120.33	9.634	300.69	23.89	463.6	34.2
123.85	9.879	303.97	24.11	466.6	34.3
127.35	10.14	307.68	24.39	469.6	34.4
130.90	10.40	311.45	24.71	472.6	34.5
134.44	10.66	315.19	25.02	475.6	34.6
137.99	10.93	318.91	25.26		
141.54	11.22	322.60	25.56		

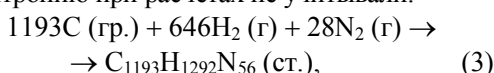
Таблица 2

Стандартные термодинамические функции G3-C₁₂H₂₅, M = 16415.97 г/моль

T, К	C _p ^o (T), кДж/(К моль)	H ^o (T) – H ^o (0), кДж/моль	S ^o (T) – S ^o (0), кДж/(К моль)	– [G ^o (T) – H ^o (0)], кДж/моль
<i>Стеклообразное состояние</i>				
5	0.0350	0.0393	0.0105	0.0131
10	0.244	0.601	0.0800	0.200
15	0.660	2.75	0.249	0.984
20	1.266	7.526	0.5189	2.852
25	1.867	15.38	0.8682	6.324
50	4.196	91.76	2.894	52.94
100	8.379	410.8	7.147	304.0
150	11.85	912.0	11.16	762.7
200	15.78	1598	15.09	1419
250	19.90	2486	19.03	2272
273.15	21.67	2968	20.87	2734
298.15	23.66	3534	22.86	3280
300	23.81	3578	23.00	3323
350	27.48	4864	26.96	4572
400	30.56	6315	30.8	6020
450	33.60	7920	34.6	7650
475	34.59	8770	36.5	8540

подробно описана в работе [21]. Полагали, что погрешность вычисленных значений функций составляла $\pm 2.1\%$ при $T < 15$ К, $\pm 0.6\%$ в интервале 15–40 К, $\pm 0.3\%$ в интервале 40–350 К, $\pm 2.1\%$ в интервале 360–475 К.

Стандартную энтропию образования $\Delta_f S^o = -73772 \pm 155$ Дж/(К моль) изученного дендримера при 298.15 К рассчитали согласно уравнению (3), используя значения абсолютных энтропий для него (табл. 2) и простых веществ – углерода, водорода и азота [22]. Нулевую (остаточную) энтропию при расчетах не учитывали.



где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: гр. – графит, г – газ, ст. – стеклообразное состояние.

Заключение

Методами прецизионной вакуумной и сканирующей калориметрии изучены термодинамические свойства полипиридилфениленового дендримера третьей генерации, декорированного по периферии додецильными группами, в широкой области температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-03-00592-а, 11-03-00064-а, 12-03-31057_а).

Список литературы

- Kim Y., Zimmerman S.C. // *Current Opinion in Chemical Biology*. 1998. V. 2. P. 733–741.
- Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 1665–1679.
- Белецкая И.П., Чучуркин А.В. // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. С. 699–710.

- Twyman L.J., King A.S.H., Martin I.K. // *Chem. Soc. Revs.* 2002. V. 31. P. 69–82.

- Lee C.C., Mackay J.A., Frechet J.M., Szoka F.C. // *Nature Biotech.* 2005. V. 23. P. 1517–1526.

- Mery D., Astruc D. // *Coordination Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 1965–1979.

- Wiesler U.M., Weil T., Mullen K. *Nanosized polyphenylene dendrimers* // In: *Dendrimers III: Design, dimension, function*. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. P. 212–241.

- Miller T.M., Neenan T.X. // *Chem. Mater.* 1990. V. 2. P. 346–349.

- Moore J.S. // *Acc. Chem. Res.* 1997. V. 30. P. 402–413.

- Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard W.A. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990. V. 29. P. 138–175.

- Grayson S.M., Frechet M.J. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 3819–3867.

- Shifrina Z.B., Rajadurai M.S., Firsova N.V., Bronstein L.M., Huang X., Rusanov A.L., Muellen K. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 9920–9953.

- Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // *Приборы и техника эксперимента*. 1985. Т. 6. С. 195–197.

- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorokin E.L. // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623–637.

- Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. *Differential scanning calorimetry*. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. P. 299.

- Drebushchak V.A. // *J. Therm. Anal. Cal.* 2005. V. 79. P. 213–218.

- Якубов Т.С. // *Докл. АН СССР*. 1990. Т. 310. № 1. С. 145–149.

- Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S., Shebersheneva O.V. // *Thermochim. Acta*. 1995. V. 269. P. 109–116.

- Тарасов В.В. // *Журн. физ. химии*. 1953. Т. 27. С. 111–128.

- Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // *Журн. физ. химии*. 1965. Т. 39. С. 2077–2080.

- Lebedev B.V. // *Thermochim. Acta*. 1997. V. 297. P. 143–149.

- Codata key values for thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. New York: Hemisphere Publishing Corp., 1984.

CALORIMETRIC STUDY OF THE THIRD GENERATION POLY(PHENYLENE-PYRIDYL) DENDRIMER ON THE BASIS OF TETRAPHENYLMETHANE DECORATED WITH DODECYL GROUPS AT THE PERIPHERY

Yu.A. Zakharova, N.N. Smirnova, Z.B. Shifrina, E.Yu. Yuzik-Klimova

The heat capacity of the third generation poly(phenylene-pyridyl) dendrimer on the basis of tetraphenylmethane decorated with dodecyl groups at the periphery has first been studied over the range from 5 to 475 K by precision adiabatic vacuum calorimetry and differential scanning calorimetry. The dendrimer thermodynamic functions $C_p^o(T)$, $H^o(T) - H^o(0)$, $S^o(T) - S^o(0)$, and $G^o(T) - H^o(0)$ over the range from $T \rightarrow 0$ to 475 K and its standard entropy of formation at $T = 298.15$ K have been calculated based on the experimental data obtained. As it has been shown by the TG-analysis, the dendrimer begins decomposing at a temperature of ~ 480 K.

Keywords: heat capacity, thermodynamic functions, third generation poly(phenylene-pyridyl) dendrimer, fractal dimension, standard entropy of formation.

References

1. Kim Y., Zimmerman S.C. // *Current Opinion in Chemical Biology*. 1998. V. 2. P. 733–741.
2. Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 1665–1679.
3. Beleckaja I.P., Chuchurkin A.V. // *Uspehi himii*. 2000. T. 69. C. 699–710.
4. Twyman L.J., King A.S.H., Martin I.K. // *Chem. Soc. Revs.* 2002. V. 31. P. 69–82.
5. Lee C.C., Mackay J.A., Frechet J.M., Szoka F.C. // *Nature Biotech.* 2005. V. 23. P. 1517–1526.
6. Mery D., Astruc D. // *Coordination Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 1965–1979.
7. Wiesler U.M., Weil T., Mullen K. Nanosized polyphenylene dendrimers // In: *Dendrimers III: Design, dimension, function*. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. P. 212–241.
8. Miller T.M., Neenan T.X. // *Chem. Mater.* 1990. V. 2. P. 346–349.
9. Moore J.S. // *Acc. Chem. Res.* 1997. V. 30. P. 402–413.
10. Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard W.A. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990. V. 29. P. 138–175.
11. Grayson S.M., Frechet M.J. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 3819–3867.
12. Shifrina Z.B., Rajadurai M.S., Firsova N.V., Bronstein L.M., Huang X., Rusanov A.L., Muellen K. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 9920–9953.
13. Malyshev V.M., Mil'ner G.A., Sorkin E.L., Shibaikin V.F. // *Priboiy i tehnika jekspérimenta*. 1985. T. 6. S. 195–197.
14. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623–637.
15. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. *Differential scanning calorimetry*. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. P. 299.
16. Drebuschak V.A. // *J. Therm. Anal. Cal.* 2005. V. 79. P. 213–218.
17. Jakubov T.S. // *Dokl. AN SSSR*. 1990. T. 310. № 1. S. 145–149.
18. Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S., Shebersheneva O.V. // *Thermochim. Acta*. 1995. V. 269. P. 109–116.
19. Tarasov V.V. // *Zhurn. fiz. himii*. 1953. T. 27. S. 111–128.
20. Tarasov V.V., Junickij G.A. // *Zhurn. fiz. himii*. 1965. T. 39. S. 2077–2080.
21. Lebedev B.V. // *Thermochim. Acta*. 1997. V. 297. P. 143–149.
22. *Codata key values for thermodynamics* / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. New York: Hemisphere Publishing Corp., 1984.