

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА ШЕСТОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ ТРИМЕТИЛСИЛИЛСИЛОКСАНОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2024 г. Н. Н. Смирнова^a, С. С. Сологубов^a, А. В. Маркин^{a, *}, С. А. Миленин^{b, c, d},
Е. А. Татарнинова^b, А. М. Музафаров^{b, e}

^aНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^bИнститут синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

^cТульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, Тула, Россия

^dМосковский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия

^eИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

*e-mail: markin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 24.11.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Впервые методами высокоточной адиабатической вакуумной калориметрии в области температур 6–318 К и дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 300–600 К определена температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсилилсилоксановыми группами. Обнаружены аномальные изменения его теплоемкости в интервале $T = (179–200)$ К, связанное с расстеклованием дендримера, и в интервале 380–450 К, связанное с наноразмерным эффектом, характерным для дендримеров высоких генераций. Методом термогравиметрического анализа исследована термическая стабильность соединения и установлено, что температура начала термической деструкции составляет 600 К. Полученные экспериментальные данные использованы для расчета стандартных термодинамических функций дендримера для области от $T \rightarrow 0$ до $T = 600$ К для различных физических состояний, а также стандартной энтропии его образования в расстеклованном состоянии при $T = 298.15$ К.

Ключевые слова: карбосилановые дендримеры, прецизионная калориметрия, теплоемкость, расстеклование, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453724090044, EDN: OOEUXI

Сверхразветвленные полимеры представляют собой трехмерные молекулы с древовидной структурой и высокой плотностью ветвления [1]. В последние годы особое внимание исследователей уделяется этому классу соединений благодаря их функциональности и уникальности физических и химических свойств [2, 3]. Среди полимеров, обладающих сверхразветвленной архитектурой, наиболее перспективными представителями являются дендримеры — макромолекулярные нанообъекты регулярного строения, характеризующиеся монодисперсностью и функциональностью поверхностного слоя [4–6]. Благодаря структурной упорядоченности и многообразию по химической природе,

дендримеры используются для создания высокотехнологичных наноматериалов, обладающих магнитными, оптическими и другими свойствами [7]. Также в настоящее время дендримеры находят широкое применение в биомедицине в качестве носителей для контролируемой доставки противовирусных и противоопухолевых препаратов, в тканевой инженерии и диагностике [8–10].

Наиболее важными представителями кремнийсодержащих дендримеров являются карбосилановые (Si–C) и силоксановые (Si–O) дендримеры [11–13]. Они характеризуются хорошей растворимостью в органических растворителях, высокой термической стабильностью и низкими

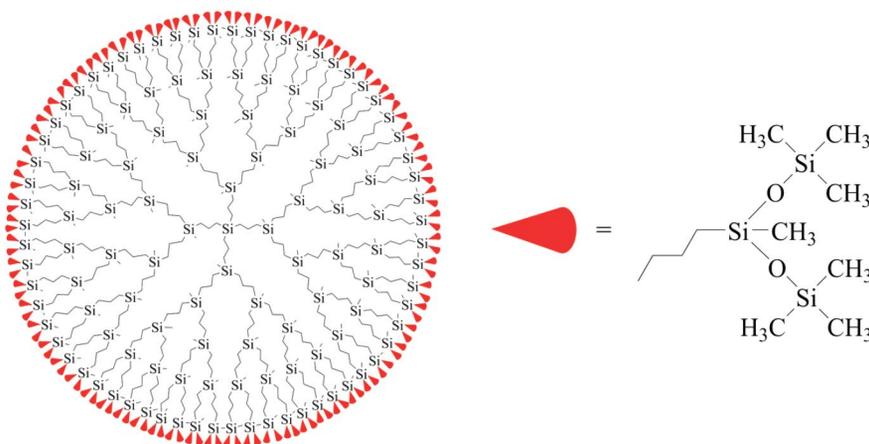


Рис. 1. Молекулярная структура карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсиллилс-
локсановыми группами $G_6[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{256}$.

значениями температуры расстеклования по сравнению с линейными полимерами.

Определение комплекса стандартных термодинамических характеристик дендримеров методами прецизионной калориметрии в широком диапазоне температур позволило установить и проанализировать практически важные зависимости свойств от состава и структуры соединений [14–20].

Данная работа является продолжением исследований и посвящена калориметрическому изучению карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсиллилс-локсановыми группами $G_6[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{256}$ в температурной области 6–600 К, а именно определению теплоемкости в указанном интервале температур; выявлению возможных физических превращений и определению их термодинамических характеристик; расчету стандартных термодинамических функций дендримера для области от $T \rightarrow 0$ до 600 К, а также стандартной энтропии его образования при $T = 298.15$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. На рис. 1 приведена структура исследуемого карбосиланового дендримера $G_6[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{256}$, где G_6 – номер генерации дендримера, $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{256}$ – фрагмент концевых групп дендримера и их количество. Образец был получен и охарактеризован в Институте синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН (г. Москва). Состав и строение дендримера были подтверждены методами элементного анализа, ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии [21].

При расчете молярной массы дендримера ($M(\text{C}_{1776}\text{H}_{4572}\text{Si}_{509}\text{O}_{256}) = 44331.12$ г/моль) была

использована таблица стандартных атомных масс, рекомендованная ИЮПАК [22].

Аппаратура и методики измерений. Температурная зависимость теплоемкости дендримера $G_6[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{256}$ в области температур 6–318 К была определена с использованием полностью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 (АО “Термис”, Московская обл.). Подробное описание конструкции установки и методики измерений опубликовано в работах [23, 24]. Поверку калориметра проводили посредством измерения теплоемкости эталонных образцов синтетического сапфира и бензойной кислоты [25].

Перед измерением теплоемкости калориметрическая ампула с веществом была заполнена сухим гелием особой чистоты для улучшения теплопроводности системы до давления 5 кПа. В качестве хладагентов были использованы жидкие гелий и азот в интервалах температур. Для проведения калориметрического опыта в ампулу было загружено 0.2348 г исследуемого дендримера $G_6[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{256}$. Образец был взвешен на аналитических весах Shimadzu AUX 220 (Япония); точность взвешивания составляла ± 0.0001 г. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 0.2 К/мин. Было установлено, что калориметр позволяет определить теплоемкость соединения с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^o) = 0.02$ в области температур 6–15 К, $u_r(C_p^o) = 0.005$ в интервале температур 15–40 К, $u_r(C_p^o) = 0.002$ в температурной области 40–318 К; стандартная неопределенность $u(T) = 0.01$ К.

Теплоемкость карбосиланового дендримера $G_6[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{256}$ в области $T = (300–600)$ К была измерена с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC204 F1 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau, Германия). Методика

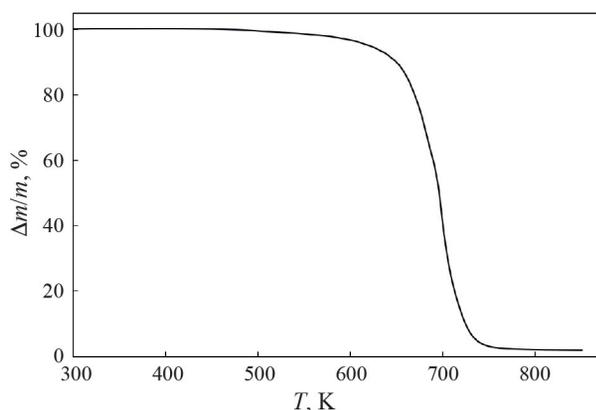


Рис. 2. ТГ-кривая карбосилового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$; $\Delta m/m$ – потеря массы.

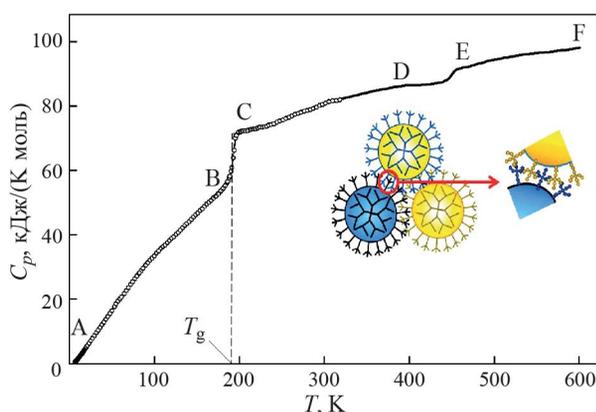


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости карбосилового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$: АВ – аморфное (стеклообразное) состояние; СF – аморфное (расстеклованное) состояние; DE – проявление “наноразмерного эффекта” (вставка на рисунке), T_g – температура расстеклования.

проведения эксперимента и устройство прибора детально изложены в работах [26, 27] и программном обеспечении NETZSCH Proteus Software. Калибровку ДСК осуществляли посредством определения характеристик плавления высокочистых образцов индия, висмута, цинка, олова, ртути, калия, хлорида цезия и бифенила. В результате было установлено, что калориметр позволяет определять температуры фазовых превращений со стандартной неопределенностью $u(T) = 0.5$ К.

Для определения C_p^o дендримера были выполнены три последовательных измерения: базовой линии, стандартного образца (корунда) и исследуемого образца. Эксперимент проводили в атмосфере аргона при скорости потока газа 50 мл/мин; скорость нагревания ампулы с веществом составляла

5 К/мин. Таким образом, калориметр позволяет определить теплоемкость вещества с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^o) = 0.02$ в температурной области 300–600 К.

Термогравиметрический (ТГ) анализ карбосилового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ был проведен с помощью термомикровесов TG 209 FI Iris (NETZSCH, Германия) в температурном интервале 300–850 К в атмосфере аргона. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Результаты анализа показали, что температура начала разложения исследуемого дендримера $T = 600$ К (потеря массы – 2%). Термогравиметрическая кривая для дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ представлена на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Кривая температурной зависимости теплоемкости карбосилового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ представлена на рис. 3. Экспериментальные значения C_p^o дендримера приведены в табл. 1 (серии 1–4 получены с использованием адиабатического вакуумного калориметра; серия 5 – с помощью ДСК).

Исследуемый дендример был охлажден от комнатной температуры до температуры начала измерений ($T = 6.09$ К) со скоростью 0.02 К/с. При последующем нагревании дендримера в интервале $T = (179–200)$ К наблюдается его расстеклование (рис. 3, участок ВС, серия 1 табл. 1). Выявленный переход воспроизводился при охлаждении и повторном нагревании образца в том же температурном интервале (табл. 1, серия 4).

Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. Термодинамическими характеристиками расстеклования и стеклообразного состояния дендримера приведены в табл. 2, к ним относится температурный интервал расстеклования ΔT , температура расстеклования T_g^o , увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^o(T_g^o)$, конфигурационная энтропия S_{conf}^o . Температуру расстеклования T_g^o определяли по перегибу графика температурной зависимости энтропии нагревания [28]. Интервал расстеклования ΔT и увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^o(T_g^o)$ определяли графически. Конфигурационную энтропию S_{conf}^o рассчитывали по уравнению (1), предложенному в работе [29]:

$$S_{\text{conf}}^o = \Delta C_p^o(T_g^o) \ln(T_g^o/T_K), \quad (1)$$

где T_K – температура Кауцманна [30], соотношение $(T_g^o/T_K) = 1.29$ [30, 31]. При вычислении S_{conf}^o полагали, что приведенное соотношение справедливо для исследуемого соединения. В табл. 2 также приведены литературные данные

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости [кДж/(К моль)] карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсиллилсилоксановыми группами $G_6[OSi(CH_3)_3]_{256}$, $M(C_{1776}H_{4572}Si_{509}O_{256}) = 44331.12$ г/моль

T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$
Серия 2		13.87	2.857	54.64	18.53	164.07	50.14	247.63	75.43	198.93	71.88
6.09	0.543	14.28	2.994	57.05	19.43	166.66	50.68	251.19	75.76	201.44	72.03
6.26	0.561	14.69	3.168	59.49	20.17	169.29	51.43	254.75	76.18	204.11	72.26
6.43	0.578	15.11	3.310	61.10	20.70	171.89	51.92	258.31	76.56	206.76	72.29
6.59	0.601	15.52	3.491	64.38	21.71	174.48	52.72	261.88	77.00	209.34	72.39
6.75	0.624	15.93	3.637	66.84	22.66	177.08	53.39	265.46	77.48	Серия 5	
6.92	0.648	16.36	3.817	69.31	23.55	179.68	54.11	269.04	77.77	300.5	80.9
7.09	0.664	16.78	3.971	71.78	24.56	182.28	55.06	272.62	78.10	303.5	81.1
7.25	0.713	17.21	4.171	74.27	25.40	184.89	56.03	276.20	78.46	306.5	81.3
7.42	0.736	17.64	4.309	76.76	26.36	187.49	57.56	279.79	78.66	309.5	81.5
Серия 3		18.07	4.506	79.26	27.20	190.08	59.77	283.38	78.93	312.5	81.7
7.11	0.694	18.51	4.680	81.77	28.01	192.67	63.94	286.96	79.28	315.5	82.0
7.28	0.719	18.95	4.819	84.28	28.79	195.23	70.07	290.53	79.68	318.5	82.2
7.45	0.760	19.39	4.956	86.79	29.72	197.80	71.54	294.16	80.20	321.5	82.3
7.62	0.800	19.84	5.177	Серия 1		200.40	72.03	297.70	80.52	324.5	82.5
7.79	0.838	21.02	5.587	82.17	28.16	327.5	82.7	420.5	86.7	510.5	95.0
8.19	0.954	23.02	6.322	86.35	29.61	330.5	83.0	423.5	86.8	513.5	95.1
8.72	1.13	25.07	7.093	89.69	30.60	333.5	83.1	426.5	86.9	516.5	95.2
9.11	1.25	27.17	7.929	92.21	31.40	336.5	83.3	429.5	87.1	519.5	95.4
9.70	1.45	29.31	8.690	94.73	32.14	339.5	83.5	432.5	87.2	522.5	95.5
10.01	1.51	31.48	9.550	97.26	32.75	342.5	83.7	435.5	87.3	525.5	95.7
10.29	1.63	33.69	10.37	99.79	33.46	345.5	83.9	438.5	87.4	528.5	95.8
10.67	1.76	35.93	11.21	102.32	34.37	348.5	84.1	441.5	87.8	531.5	95.9
11.05	1.91	38.19	12.09	104.86	34.99	351.5	84.3	444.5	88.2	534.5	96.1
11.43	2.03	40.48	12.87	107.40	35.74	354.5	84.5	447.5	89.0	537.5	96.1
11.83	2.15	42.79	13.78	109.95	36.35	357.5	84.7	449.5	89.6	540.5	96.2
12.23	2.29	45.13	14.65	112.50	36.88	360.5	84.9	452.5	90.5	543.5	96.3
12.63	2.47	47.49	15.52	115.06	37.58	363.5	85.0	453.5	91.0	546.5	96.4
13.04	2.60	49.86	16.44	117.61	38.24	366.5	85.1	456.5	91.5	549.5	96.5
13.45	2.73	53.00	17.68	120.17	38.97	369.5	85.3	459.5	91.7	552.5	96.6
122.73	39.39	203.00	72.22	301.23	80.92	372.5	85.4	462.5	91.9	555.5	96.6
125.30	40.15	205.61	72.29	305.32	81.41	375.5	85.6	465.5	92.1	558.5	96.7
127.88	40.76	208.23	72.39	309.89	82.14	378.5	85.7	468.5	92.2	561.5	96.8
130.45	41.44	210.87	72.62	314.42	82.74	381.5	85.9	471.5	92.4	564.5	96.9
133.02	42.23	213.50	72.76	318.25	83.01	384.5	86.1	474.5	92.6	567.5	97.0
135.60	42.97	216.12	72.84	Серия 4		387.5	86.2	477.5	92.9	570.5	97.1
138.18	43.50	218.75	72.98	172.57	52.10	390.5	86.3	480.5	93.1	573.5	97.2
140.76	44.10	221.38	73.23	175.15	52.72	393.5	86.4	483.5	93.3	576.5	97.3
143.35	44.87	224.01	73.44	178.11	53.66	396.5	86.4	486.5	93.5	579.5	97.3
145.93	45.58	226.93	73.46	180.78	54.41	399.5	86.5	489.5	93.8	582.5	97.4
148.52	46.25	229.34	73.60	183.31	55.32	402.5	86.5	492.5	94.0	585.5	97.5
151.11	46.84	231.92	73.72	185.92	56.56	405.5	86.5	495.5	94.2	588.5	97.6
153.69	47.58	234.52	74.12	188.59	58.23	408.5	86.4	498.5	94.4	591.5	97.8
156.29	48.13	237.16	74.26	191.13	60.91	411.5	86.5	501.5	94.5	594.5	97.9
158.88	48.84	240.54	74.48	193.72	66.29	414.5	86.6	504.5	94.6	597.5	98.0
161.47	49.58	244.08	75.05	196.16	70.91	417.5	86.6	507.5	94.8	600.5	98.2

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния изученных дендримеров шестой генерации

Дендример	ΔT , К	$T_g \pm 1$, К	$\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$, Дж/(К моль)	S_{conf° , Дж/(К моль)	Ссылка
G6[OSi(CH ₃) ₃] ₂₅₆	179–200	194	13176	3355	Настоящая работа
G6[CH ₂ CH=CH ₂] ₂₅₆	155–190	180	14250	3630	[32]
G6[CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃] ₂₅₆	175–195	186	17260	4395	[33]
G6[(Si(CH ₃) ₂ O) ₃ Si(CH ₃)O] ₂₅₆	185–230	208	139	36	[34]
G6[CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅] ₂₅₆	178–219	201	129	33	[35]
G6[(OCH ₂ CH ₂) ₃ OCH ₃] ₂₅₆	164–201	182	332	85	[17]
G6[(OCH ₂ CH ₂) ₁ OCH ₃] ₂₅₆	156–190	174	221	56	[17]

Таблица 3. Интервалы высокотемпературного перехода изученных дендримеров шестой генерации

Дендример	ΔT , К	Ссылка
G6[OSi(CH ₃) ₃] ₂₅₆	380–450	Настоящая работа
G6[CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃] ₂₅₆	370–470	[33]
G6[(Si(CH ₃) ₂ O) ₃ Si(CH ₃)O] ₂₅₆	350–450	[34]
G6[CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅] ₂₅₆	410–510	[35]
G6[(OCH ₂ CH ₂) ₃ OCH ₃] ₂₅₆	400–490	[36]
G6[(OCH ₂ CH ₂) ₁ OCH ₃] ₂₅₆	428–496	[36]

о термодинамических характеристиках расстеклования для изученных ранее дендримеров шестой генерации с различными концевыми функциональными группами [32–36]. Анализ полученных данных подтверждает, что изменение химической природы молекулярного скелета и внешнего слоя дендримеров позволяет регулировать их температуру расстеклования, которая определяет эксплуатационные свойства полимерных материалов.

Высокотемпературный релаксационный переход. Для изученного карбосиланового дендримера G6[OSi(CH₃)₃]₂₅₆ методом ДСК в области 380–450 К был обнаружен высокотемпературный релаксационный переход (рис. 3, участок DE). Аналогичный переход наблюдался ранее при систематических исследованиях карбосилановых дендримеров шестой и более высоких генераций с разными концевыми группами [32–35]. Существование этого перехода было также подтверждено при их изучении другими физико-химическими и физико-механическими методами. В частности, были экспериментально исследованы вязкоупругие свойства карбосилановых дендримеров с различными концевыми группами в широком интервале температур, в результате чего было установлено влияние замены концевых групп на возникновение этого перехода [36, 37].

Температурные интервалы выявленного перехода для разных гомологических рядов дендримеров

приведены в табл. 3. Необходимо отметить, что возникновение этого эффекта зависит от молекулярной подвижности концевых групп дендримеров. Так у дендримеров с концевыми фрагментами, включающими силоксановые группы этот интервал проявляется при более низких температурах. Установлено, что высокотемпературный релаксационный переход связан с плотностью молекулярной структуры дендримеров [36, 38, 39]. Исходя из этого, было высказано предположение, что обратимое гелеобразование дендримеров более высоких генераций (как правило, выше G5) объясняется образованием физической сети, аналогичной сети зацеплений в классических системах. В этом случае механизм образования зацеплений отличается от классических полимеров и связан с определенным взаимопроникновением ветвей дендримеров друг в друга. Наблюдаемый процесс (“наноразмерный эффект”) становится более выраженным при переходе от низшей генерации дендримеров к более высокой генерации и сопровождается увеличением плотности поверхностного слоя. Данные табл. 3 показывают, что релаксационный переход смещается в область более высоких температур из-за увеличения размера алкильных заместителей при атомах кремния во внешнем слое. Систематические исследования механизма выявленного процесса для дендримеров высших генераций подробно описаны в [38, 39]. Таким образом, синтез

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсилсилосановыми группами $G_6[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{256} M(\text{C}_{1776}\text{H}_{4572}\text{Si}_{509}\text{O}_{256}) = 44331.12$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа

T, K	$\Delta C_p^\circ(T),$ кДж/ (К·моль)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/ моль	$[S^\circ(T) - S^\circ(0)],$ кДж/ (К·моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/ моль	T, K	$\Delta C_p^\circ(T),$ кДж/ (К·моль)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/ моль	$[S^\circ(T) - S^\circ(0)],$ кДж/ (К·моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/ моль
Стеклообразное состояние					270	77.94	11.57	82.87	10.80
5	0.361	0.000505	0.137	0.000179	280	78.81	12.36	85.73	11.65
10	1.54	0.00474	0.679	0.00205	290	79.55	13.15	88.50	12.52
15	3.27	0.0167	1.63	0.00767	298.15	80.42	13.80	90.72	13.25
20	5.214	0.03801	2.838	0.01876	300	80.68	13.95	91.22	13.42
25	7.080	0.06875	4.202	0.03631	310	82.31	14.76	93.89	14.34
30	8.966	0.1088	5.659	0.06093	320	82.63	15.59	96.52	15.29
35	10.87	0.1584	7.185	0.09302	330	82.89	16.42	99.06	16.27
40	12.74	0.2175	8.759	0.1329	340	83.54	17.25	101.5	17.28
45	14.58	0.2858	10.37	0.1807	350	84.21	18.09	104.0	18.30
50	16.48	0.3634	12.00	0.2366	360	84.8	18.9	106	19.4
60	20.32	0.5488	15.37	0.3733	370	85.4	19.8	109	20.4
70	23.84	0.7690	18.76	0.5439	380	85.8	20.6	111	21.5
80	27.45	1.026	22.18	0.7486	390	86.2	21.5	113	22.6
90	30.69	1.317	25.60	0.9875	400	86.4	22.4	115	23.8
100	33.59	1.638	28.99	1.260	410	86.6	23.2	118	25.0
110	36.36	1.989	32.33	1.567	420	86.8	24.1	120	26.1
120	38.80	2.365	35.59	1.907	430	87.1	25.0	122	27.3
130	41.36	2.765	38.80	2.279	440	87.6	25.8	124	28.6
140	44.01	3.192	41.96	2.683	450	89.8	26.7	126	29.8
150	46.61	3.645	45.09	3.118	460	91.7	27.6	128	31.1
160	49.11	4.124	48.18	3.584	470	92.4	28.6	130	32.4
170	51.56	4.627	51.23	4.081	480	93.1	29.5	132	33.7
180	54.03	5.155	54.24	4.609	490	93.8	30.4	134	35.0
190	56.48	5.708	57.23	5.166	500	94.4	31.4	135	36.4
194	57.46	5.936	58.42	5.397	510	95.0	32.3	137	37.7
Расстеклованное состояние					520	95.4	33.3	139	39.1
194	70.64	5.936	58.42	5.397	530	95.9	34.2	141	40.5
200	71.18	6.363	60.59	5.754	540	96.2	35.2	143	41.9
210	72.45	7.083	64.10	6.378	550	96.5	36.1	145	43.4
220	73.15	7.811	67.49	7.036	560	96.8	37.1	146	44.8
230	73.76	8.546	70.75	7.727	570	97.0	38.1	148	46.3
240	74.49	9.287	73.91	8.451	580	97.3	39.0	150	47.8
250	75.54	10.04	76.97	9.205	590	97.7	40.0	151	49.3
260	76.79	10.80	79.95	9.990	600	98.1	41.0	153	50.8

новых дендримеров высших генераций с различными последовательными изменениями структуры внешнего слоя является ключевым фактором для разработки адекватных моделей, описывающих их межмолекулярные взаимодействия.

Стандартные термодинамические функции. Кривую зависимости $C_p^\circ = f(T)$ сглаживали с помощью логарифмических полиномов, а затем экстраполировали от температуры начала измерений до $T \rightarrow 0$ по функции теплоемкости Дебая [40]:

$$C_p^o = nD(\Theta_D/T), \quad (2)$$

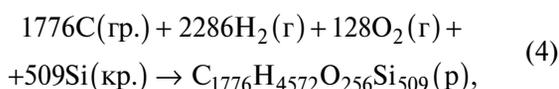
где D – функция Дебая, $n = 205$ и $\Theta_D = 33.41$ К – специально подобранные параметры. Уравнение (2) с указанными параметрами описывает экспериментальные значения C_p^o дендримера в интервале $T = (6-8)$ К с погрешностью $\pm 2.0\%$.

По полученным значениям теплоемкости были рассчитаны стандартные термодинамические функции изученного карбосиланового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ (табл. 4). При расчете функций принимали, что уравнение (2) воспроизводит значения C_p^o при $T \leq 6$ К с погрешностью $\pm 1.3\%$. Расчет энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропии $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ проводили численным интегрированием зависимостей $C_p^o = f(T)$ и $C_p^o = f(\ln T)$, соответственно. Расчет энергии Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ осуществляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$\begin{aligned} [G^\circ(T) - H^\circ(0)] = \\ = [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - [S^\circ(T) - S^\circ(0)]. \end{aligned} \quad (3)$$

Подробная методика расчета стандартных термодинамических функций опубликована в работе [41].

По значениям $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ изученного дендримера при $T = 298.15$ К (табл. 4), его остаточной энтропии $S^\circ(0)$ и абсолютных энтропий простых веществ (C(гр.), Si(кр.), H_2 (г), O_2 (г) [42, 43]) была вычислена стандартная энтропия образования $\Delta_f S^\circ$ дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ в аморфном (расстеклованном) состоянии при той же температуре: $\Delta_f S^\circ(C_{1776}H_{4572}O_{256}Si_{509}, 298.15) = -(250438 \pm 298)$ Дж/(К моль), что соответствует уравнению реакции:



где (гр.) – графит, (г) – газ, (кр.) – кристалл, (р) – расстеклованное состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4). Синтез мономера осуществлен при финансовой поддержке Правительства Тульской области (Постановление № 899 от 30 декабря 2021 г.); синтез дендримера – Российского научно-го фонда (Проект № 22-13-00459).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications / Ed. by D. Yan, C. Gao, H. Frey. John

Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, USA, 2011. 481 p.

- Katarzhnova E. Yu., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A. // INEOS OPEN. 2022. V. 5. P. 113.
- Ardabevskaia S.N., Chamkina E.S., Krasnova I. Yu. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. Article 15461.
- Tomalia D.A. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 294.
- Newkome G.R., Shreiner C.D. // Polymer. 2008. V. 49. P. 1.
- Muzafarov A.M., Rebrov E.A. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 4935.
- Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 1857.
- Mintzer M.A., Grinstaff M.W. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 173.
- Yang J., Zhang Q., Chang H. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 5274.
- Liko F., Hindré F., Fernandez-Megia E. // Biomacromolecules. 2016. V. 17. P. 3103.
- Majoral J.-P., Caminade A.-M. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 845.
- Ребров Е.А., Музафаров А.М., Папков В.С. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 376.
- Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
- Лебедев Б.В., Рябков М.В., Татаринова Е.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 3. С. 523.
- Смирнова Н.Н., Степанова О.В., Быкова Т.А. и др. // Там же. 2007. № 10. С. 1924.
- Markin A.V., Sologubov S.S., Smirnova N.N. et al. // Thermochim. Acta. 2015. V. 617. P. 144.
- Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 14527.
- Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 125. P. 595.
- Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 2. С. 219.
- Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Сологубов С.С. и др. // Там же. 2022. Т. 96. № 8. С. 1118.
- Milenin S.A., Selezneva E.V., Tikhonov P.A. et al. // Polymers. 2021. V. 13. Article 606.
- Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J. et al. // Pure Appl. Chem. 2022. V. 94. P. 573.
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. // Приб. техн. экспер. 1985. № 6. С. 195.
- Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93.
- Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. Differential Scanning Calorimetry. Springer-

- Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Germany, 2003. 310 p.
27. *Drebushchak V.A.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005. V. 79. P. 213.
28. *Alford S., Dole M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. P. 4774.
29. *Adam G., Gibbs J.H.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 139.
30. *Kauzmann W.* // *Chem. Rev.* 1948. V. 43. P. 219.
31. *Bestul A.B., Chang S.S.* // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. P. 3731.
32. *Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Храмова Н.М. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 8. С. 1369.
33. *Smirnova N.N., Stepanova O.V., Bykova T.A. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2006. V. 440. P. 188.
34. *Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Самосудова Я.С. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 4. С. 570.
35. *Sologubov S.S., Sarmini Yu.A., Samosudova Ya.S. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 131. P. 572.
36. *Миронова М.В., Семаков А.В., Терещенко А.С. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 2010. Т. 52. № 11. С. 1960.
37. *Tande B.M., Wagner N.J., Kim Y.H.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 4619.
38. *Терещенко А.С., Тупицына Г.С., Татаринова Е.А. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 2010. Т. 52. № 1. С. 132.
39. *Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татаринова Е.А. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С.* 2011. Т. 53. № 7. С. 1217.
40. *Debye P.* // *Ann. Phys.* 1912. V. 39. P. 789.
41. *Lebedev B.V.* // *Thermochim. Acta.* 1997. V. 297. P. 143.
42. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* *CODATA Key Values for Thermodynamics.* New York: Hemisphere Publishing Corp., 1989. 272 p.
43. *Chase M.W.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. V. 1–2. P. 1951.