

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.1'128

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛОКСАНОВОГО
ДЕНДРИМЕРА ПЕРВОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ
ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2020 г. А. В. Маркин^{a,*}, Ю. А. Сармини^a, С. С. Сологубов^a, Н. Н. Смирнова^a,
К. Л. Болдырев^{b,c}, Е. А. Татарина^b, И. Б. Мешков^b, А. М. Музафаров^{b,c}

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

^b Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова,
Москва, Россия

^c Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,
Москва, Россия

*e-mail: markin@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 14.06.2019 г.

После доработки 14.06.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Впервые определена температурная зависимость теплоемкости силоксанового дендримера первой генерации с концевыми триметилсилильными группами методами высокоточной адиабатической вакуумной калориметрии в области температур 6–347 К и дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 330–410 К. Обнаружено аномальное изменение теплоемкости в области $T = 42\text{--}76$ К, а также переход в интервале $T = 137\text{--}153$ К, связанный с расстеклованием дендримера. Методом термогравиметрического анализа исследована термическая стабильность соединения. Полученные экспериментальные данные использованы для расчета стандартных термодинамических функций дендримера для области от $T \rightarrow 0$ до $T = 400$ К, а также стандартной энтропии его образования при $T = 298.15$ К.

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

DOI: 10.31857/S0044453720020260

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 перспективны 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 проти-

вовирусных и противоопухолевых препаратов, в тканевой инженерии и диагностике [8–10].

Наиболее важные представители кремнийсодержащих дендримеров – карбосилановые (Si–C) и силоксановые (Si–O) дендримеры [11–13]. Они характеризуются хорошей растворимостью в органических растворителях, высокой термической стабильностью и низкими 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]. Современный прогресс в области синтеза дендримеров позволил впервые получить серию представителей силоксановых дендримеров первой–четвертой генераций.

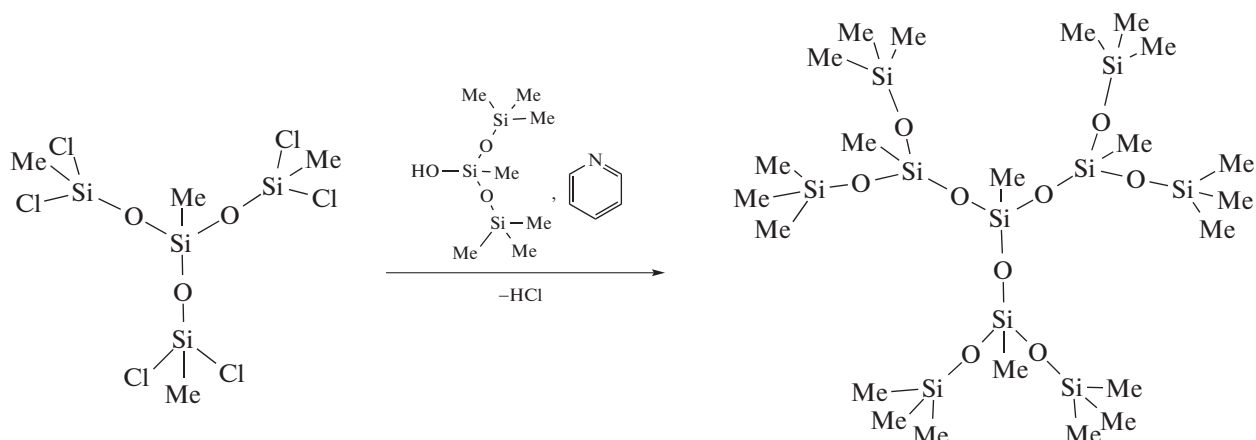


Рис. 1. Схема синтеза и структура силоксанового дендримера G1[OSi(CH₃)₃]₆ [21].

Данная работа посвящена калориметрическому изучению силоксанового дендримера с концевыми триметилсилильными группами G1[OSi(CH₃)₃]₆ в температурной области 6–410 К, которое включает в себя определение теплоемкости дендримера в указанном интервале температур; выявление возможных физических превращений и определение их термодинамических характеристик; расчет стандартных термодинамических функций дендримера для области от $T \rightarrow 0$ до $T = 400$ К, а также стандартной энтропии его образования из простых веществ при $T = 298.15$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. На рис. 1 приведена схема синтеза, а также структура исследуемого силоксанового дендримера G1[OSi(CH₃)₃]₆, где G1 – номер генерации дендримера, [OSi(CH₃)₃] – фрагмент концевых групп дендримера. Образец был получен и охарактеризован в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (Москва). Для подтверждения строения и состава дендримера использованы методы элементного анализа, ¹H, ¹³C и ²⁹Si ЯМР-спектроскопии [21].

Рассчитано (%): С, 34.97; Н, 8.80; О, 19.06; Si, 37.17.

Найдено (%): С, 35.14; Н, 8.87; О, 19.08; Si, 36.91.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0.05 (с, 9H, –(CH₃SiO)(CH₃)₃SiO)–Si–CH₃); 0.09 (с, 3H, –(CH₃SiO)₃–Si–CH₃); 0.10 (с, 54H, –O–Si–(CH₃)₃).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): –2.40 (–(CH₃SiO)₃–Si–CH₃); –2.13 (–(CH₃SiO)₃–Si–CH₃); 1.71 (–O–Si–(CH₃)₃).

²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): –69.10, –66.00 (Si–CH₃); 7.48 (Si–(CH₃)₃).

$$d_4^{25} = 0.9477 \text{ г/см}^3; n_{25}^D = 1.4010.$$

При расчете молярной массы дендримера ($M(\text{C}_{22}\text{H}_{66}\text{O}_9\text{Si}_{10}) = 755.56$ г/моль) использована таблица стандартных атомных масс, рекомендованная ИЮПАК [22].

Аппаратура и методики измерений. Температурную зависимость теплоемкости силоксанового дендримера G1[OSi(CH₃)₃]₆ в области температур 5.64–347.08 К определяли 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 калориметрическую ампулу с веществом заполняли сухим гелием особой чистоты для улучшения теплопроводности системы до давления 5 кПа. В качестве хладагентов использовали жидкие гелий и азот в интервалах температур 5.64–86.32 К и 84.67–347.08 К соответственно. Для проведения калориметрического опыта в ампулу загружали 0.3001 г исследуемого дендримера G1[OSi(CH₃)₃]₆. Образец взвешивали на аналитических весах Shimadzu AUX 220 (Япония); точность взвешивания составляла ±0.0001 г. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 0.2 К/мин. Установлено, что калориметр позволяет определить теплоемкость соединения с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в области температур 6–15 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.005$ в интервале температур 15–40 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.002$ в температурной области 40–350 К; стандартная неопределенность $u(T) = 0.01$ К.

Теплоемкость силоксанового дендримера G1[OSi(CH₃)₃]₆ в области $T = 330.5$ –410.5 К изме-

ряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 FI Phoenix (NETZSCH-Gerätebau, Германия). Методика 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° дендримера выполняли три последовательных измерения: базовой линии, стандартного образца (корунда) и исследуемого образца. Эксперимент проводили в инертной атмосфере аргона со скоростью потока газа 25 мл/мин; скорость нагревания ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Таким образом, калориметр позволяет определить теплоемкость вещества с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в температурной области 350–410 К.

Термогравиметрический (ТГ) анализ силоксанового дендримера $G1[OSi(CH_3)_3]_6$ проводили с помощью термомикровесов TG 209 FI Iris (NETZSCH-Gerätebau, Германия) в температурном интервале 300–850 К в атмосфере аргона со скоростью потока газа 25 мл/мин. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Результаты анализа показали, что температура начала разложения исследуемого дендримера $T = 405$ К (потеря массы – 2%). Полученная ТГ-кривая дендримера $G1[OSi(CH_3)_3]_6$ представлена на рис. 2.

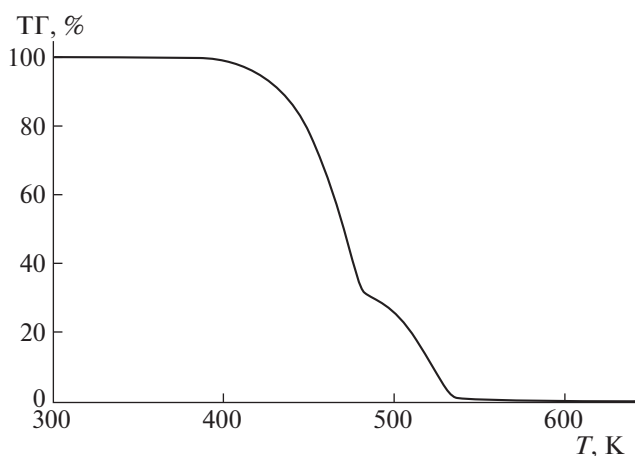


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая силоксанового дендримера $G1[OSi(CH_3)_3]_6$.

ная ТГ-кривая дендримера $G1[OSi(CH_3)_3]_6$ представлена на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Температурная зависимость теплоемкости силоксанового дендримера $G1[OSi(CH_3)_3]_6$ представлена на рис. 3. Экспериментальные значения C_p° дендримера приведены в табл. 1 (серии 1–4 получены с использованием адиабатического вакуумного калориметра; серия 5 – с помощью ДСК).

Исследуемый дендример охлаждали от комнатной температуры до температуры начала измерений ($T = 5.64$ К) со скоростью 0.02 К/с. В результате нагревания образца в интервале $T = 42–76$ К

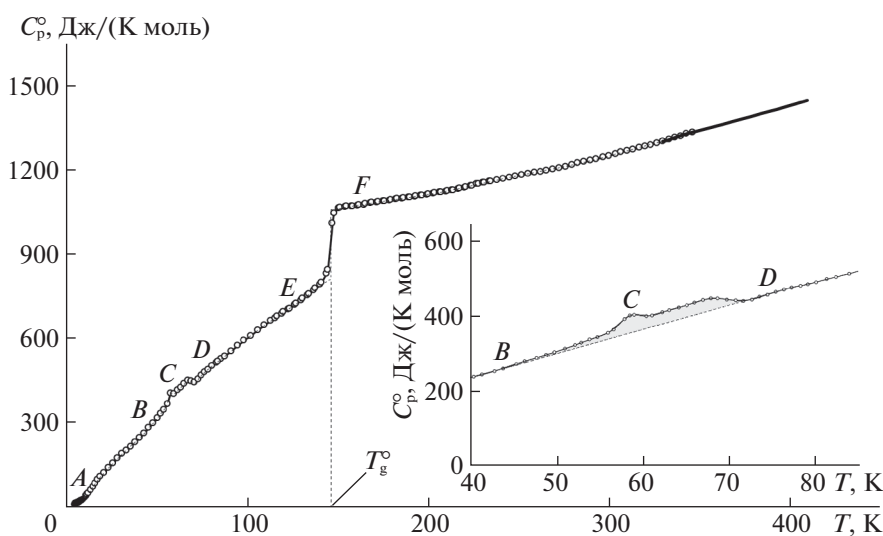


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости силоксанового дендримера $G1[OSi(CH_3)_3]_6$; AE – аморфное (стеклообразное) состояние, FG – аморфное (расстеклованное) состояние, BCD – кажущаяся теплоемкость в интервале аномалии, BD – нормальный (интерполяционный) ход теплоемкости в интервале аномалии, T_g° – температура расстеклования.

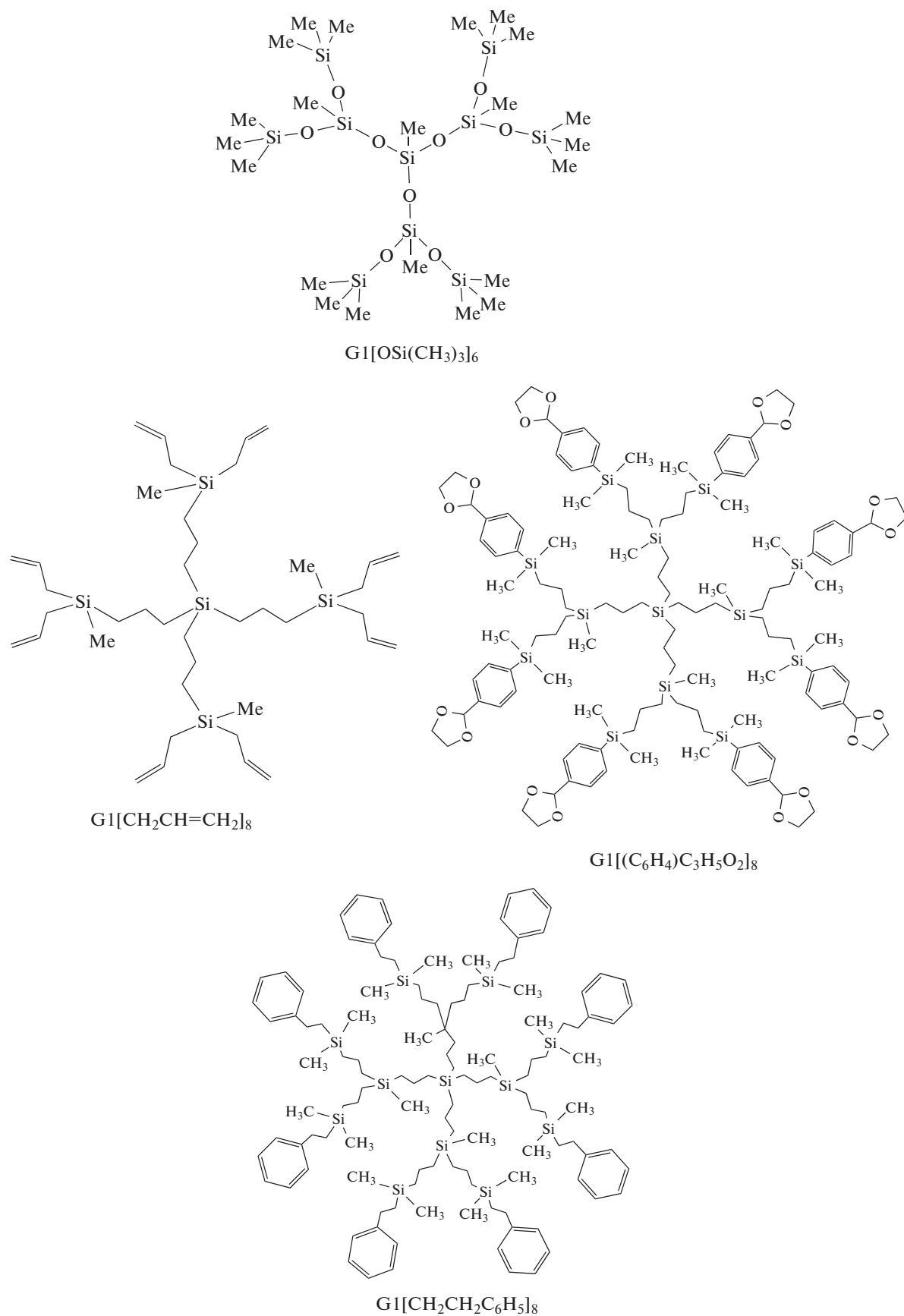


Рис. 4. Структуры кремнийорганических дендримеров первой генерации с различной природой ядра и поверхностного слоя.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) силоксанового дендримера G1[OSi(CH₃)₃]₆, $M(C_{22}H_{66}O_9Si_{10}) = 755.56$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		12.14	46.9	73.63	457.8
5.64	11.6	12.95	51.1	75.50	470.6
5.81	14.6	14.22	62.2	77.36	482.6
5.95	13.3	15.56	74.67	79.23	490.7
6.11	13.7	16.86	86.78	81.39	504.5
6.25	14.2	18.19	98.93	83.86	517.8
6.38	14.8	19.54	110.3	86.32	529.8
6.52	15.0	21.63	124.8	Серия 2	
6.64	16.1	24.11	141.4	28.39	171.2
6.77	16.5	26.58	158.7	30.34	184.1
6.89	17.0	29.06	175.4	33.01	200.0
7.01	18.4	31.54	191.9	35.29	211.0
7.14	18.5	34.04	204.3	37.80	227.1
7.26	18.8	36.53	217.7	40.56	242.6
7.48	17.7	39.01	233.6	42.93	257.6
7.78	19.4	41.49	249.5	45.48	277.8
8.05	20.8	43.97	265.4	47.80	293.8
8.34	22.4	46.45	285.0	49.87	308.3
8.65	23.8	48.93	301.8	52.29	327.7
8.96	24.8	51.11	318.4	53.96	342.7
9.27	26.2	52.98	334.3	56.07	360.8
9.57	28.0	54.85	349.4	58.02	397.6
9.88	29.4	56.72	369.6	59.11	409.5
10.18	31.4	58.62	407.5	61.22	407.4
10.49	33.5	60.49	405.7	63.15	421.9
10.80	36.0	62.38	416.2	65.22	434.9
11.13	38.4	64.25	428.3	67.10	448.8
11.46	40.6	66.12	441.4	68.77	453.0
11.79	43.6	67.98	453.1	70.88	447.9

Таблица 1. Продолжение

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
72.73	450.0	162.74	1078	266.49	1200
74.58	463.4	166.24	1081	269.92	1205
76.46	476.9	169.73	1085	273.36	1209
78.42	487.2	173.22	1089	276.79	1214
80.16	496.6	176.71	1092	280.21	1220
82.49	510.5	180.20	1095	283.64	1226
84.72	521.9	183.68	1099	287.06	1231
	Серия 3	187.15	1102	290.48	1236
84.67	519.7	190.62	1105	293.89	1241
88.46	539.2	194.08	1109	297.69	1247
92.02	557.6	197.53	1112	300.68	1252
95.58	576.5	200.98	1116	304.60	1259
102.93	611.9	204.42	1121	307.44	1265
106.69	631.7	207.87	1123	310.82	1269
110.22	648.3	211.33	1127	314.20	1275
113.75	665.2	214.76	1130	317.58	1281
117.28	680.3	218.21	1135	320.95	1286
120.81	696.3	221.67	1141	323.92	1291
124.34	708.8	225.11	1146	327.52	1298
127.86	726.8	228.55	1152	330.66	1303
131.38	744.7	232.01	1157	334.03	1310
134.91	759.9	235.46	1162	337.23	1317
138.42	781.1	238.91	1166	340.37	1323
141.94	801.7	242.36	1170	343.73	1330
145.43	847.1	245.81	1175	347.08	1335
148.82	1047	249.25	1179		Серия 4
152.22	1068	252.70	1184	116.15	674.0
155.73	1072	256.15	1188	119.94	691.1
159.23	1074	259.60	1192	123.48	706.9

Таблица 1. Окончание

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
127.01	722.1	200.33	1114	357.5	1354
130.54	738.5	203.77	1118	360.5	1359
134.07	755.1	207.22	1122	363.5	1364
137.60	772.9	210.67	1124	366.5	1369
141.13	794.3	214.11	1129	369.5	1375
144.63	831.8	217.55	1133	372.5	1380
148.05	1012	220.99	1139	375.5	1385
151.46	1065	224.42	1145	378.5	1390
154.96	1070	227.81	1151	381.5	1396
158.48	1072	231.24	1156	384.5	1402
162.00	1075	234.68	1160	387.5	1407
165.51	1078	Серия 5		390.5	1412
169.01	1083	330.5	1303	393.5	1417
172.50	1087	333.5	1308	396.5	1423
176.00	1090	336.5	1316	399.5	1429
179.50	1094	339.5	1322	402.5	1434
182.98	1097	342.5	1329	405.5	1440
186.46	1100	345.5	1334	408.5	1445
189.94	1104	348.5	1338	410.5	1449
193.41	1107	351.5	1344		
196.88	1111	354.5	1349		

Примечание. Стандартные неопределенности $u(p) = 10$ кПа, $u(T) = 0.01$ К. Относительная стандартная неопределенность $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в области температур 5.64–14.22 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.005$ в интервале температур 15.56–41.49 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.002$ в области температур 40.56–347.08 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в интервале температур 330.5–410.5 К. В серии 5 приведено каждое третье значение теплоемкости.

выявлено аномальное изменение его теплоемкости (рис. 3, участок *BCD*), выражающееся в положительном отклонении от нормального (интерполяционного) хода кривой. Аналогичные аномалии были обнаружены ранее у карбосилановых дендримеров низких генераций с различными концевыми группами в том же диапазоне температур. Установлено, что проявление подобных аномалий имеет системный характер и определяется номером генерации дендримера, а также

практически не зависит от природы молекулярного скелета и концевых групп (рис. 4). Кроме того, при изучении дендримера третьей генерации с концевыми этиленоксидными группами методом ИК-спектроскопии было установлено, что низкотемпературные аномалии обусловлены тонкими структурными колебаниями (например, метильных фрагментов) [16]. По термодинамической классификации Веструма–МакКаллафа, анома-

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики низкотемпературных аномалий теплоемкостей дендримеров первой генерации, отличающихся молекулярным скелетом и концевыми группами

ΔT , К	$\Delta_{tr}H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{tr}S^\circ$, Дж/(К моль)
<i>Силоксановый дендример</i> G1[OSi(CH ₃) ₃] ₆		
42–76	0.52 ± 0.01	2.03 ± 0.03
<i>Карбосилановые дендримеры</i> G1[CH ₂ CH=CH ₂] ₈ [14]		
62–73	0.41 ± 0.01	6.00 ± 0.05
G1[(C ₆ H ₄)C ₃ H ₅ O ₂] ₈ [19]		
50–80	3.15 ± 0.03	41.9 ± 0.5
G1[CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅] ₈ [20]		
53–75	1.92 ± 0.02	27.6 ± 0.3

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики (Дж/(К моль)) расстеклования и стеклообразного состояния дендримеров первой генерации, отличающихся молекулярным скелетом и концевыми группами

$T_g^\circ \pm 1$ К	$\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$	S_{conf}°
<i>Силоксановый дендример</i> G1[OSi(CH ₃) ₃] ₆		
147	245	63
<i>Карбосилановые дендримеры</i> G1[CH ₂ CH=CH ₂] ₈ [14]		
154	406	103
G1[(C ₆ H ₄)C ₃ H ₅ O ₂] ₈ [19]		
231	1180	301
G1[CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅] ₈ [20]		
198	961	245

лию можно отнести к равновесному релаксационному переходу типа порядок \rightleftharpoons беспорядок.

При последующем нагревании дендримера в интервале $T = 137–153$ К наблюдается его расстеклование (рис. 3, участок EF). Выявленный переход воспроизводился при охлаждении и повторном нагревании образца в том же температурном интервале.

Стандартные термодинамические характеристики низкотемпературной аномалии теплоемкости. В температурной области 42–76 К была выявлена воспроизводимая низкотемпературная аномалия и определены ее термодинамические характеристики: температурный интервал ΔT , энтальпия $\Delta_{tr}H^\circ$ и энтропия $\Delta_{tr}S^\circ$. Рассчитанные значения указанных величин приведены в табл. 2. Интервал ΔT определяли по температурной зависимости теплоемкости. За температуры начала ($T_{нач.}$) и конца ($T_{кон.}$) перехода принимали температуры начала и конца аномальной зависимости теплоемкости. Энтальпию $\Delta_{tr}H^\circ$ рассчитывали как раз-

ность интегралов по кривым кажущейся и нормальной теплоемкостей вещества $C_p^\circ = f(T)$ в интервале аномалии. Энтропию $\Delta_{tr}S^\circ$ вычисляли аналогичным способом по кривой $C_p^\circ = f(\ln T)$.

Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. Термодинамическими характеристиками расстеклования и стеклообразного состояния дендримера являются температурный интервал расстеклования ΔT , температура расстеклования T_g° , изменение (увеличение) теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$, конфигурационная энтропия S_{conf}° и остаточная энтропия $S^\circ(0)$. Полученные данные приведены в табл. 3. Температуру расстеклования T_g° определяли по перегибу графика температурной зависимости энтропии нагревания [28]. Интервал расстеклования ΔT и увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$ определяли графически. Конфигурационную энтропию S_{conf}° рассчитывали по уравнению, предложенному в работе [29]:

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

где T_K – температура Кауцманна [30], отношение $(T_g^\circ/T_K) = 1.29$ [31]. При вычислении S_{conf}° полагали, что приведенное соотношение справедливо для исследуемого соединения. При определении значения абсолютной энтропии дендримера принимали, что $S_{conf}^\circ = S^\circ(0)$.

Из сравнительного анализа данных, полученных в настоящей работе и ранее [14, 19, 20], можно сделать вывод, что температура расстеклования дендримеров зависит в большей степени от химической природы групп внешнего слоя (рис. 4). Наличие гибких силоксановых фрагментов в ядре и на поверхности дендримера G1[OSi(CH₃)₃]₆ приводит к закономерному снижению его температуры стеклования за счет увеличения молекулярной подвижности. Из представленного ряда соединений изученный силоксановый дендример имеет наименьшую температуру расстеклования (табл. 3). Таким образом, изменение химической природы дендримеров является эффективным инструментом регулирования их термодинамических и теплофизических свойств.

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 [32]:

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

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции силоксанового дендримера $G1[OSi(CH_3)_3]_6$, $M(C_{22}H_{66}O_9Si_{10}) = 755.56$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа

T	$C_p^\circ(T)$	$[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$
К	Дж/(К моль)		кДж/моль	
Аморфное (стеклообразное) состояние				
5	8.41	3.06	0.0114	0.00394
10	30.5	15.2	0.105	0.0472
15	69.71	34.49	0.3492	0.1682
20	112.5	60.53	0.8071	0.4035
25	148.2	89.55	1.461	0.7781
30	181.1	119.5	2.285	1.301
35	211.9	149.8	3.269	1.974
40	240.1	180.0	4.399	2.799
45	273.6	210.1	5.680	3.774
50	310.8	240.8	7.140	4.901
60	404.8	305.8	10.72	7.627
70	449.5	372.4	15.05	11.02
80	496.7	434.7	19.72	15.06
90	547.3	496.2	24.94	19.71
100	598.3	556.5	30.67	24.98
110	647.3	615.8	36.90	30.84
120	691.7	674.1	43.60	37.29
130	735.3	731.1	50.73	44.31
140	783.1	787.4	58.33	51.91
147	814.5	826.4	63.92	57.56
Аморфное (расстеклованное) состояние				
147	1060	826.4	63.92	57.56
150	1064	847.8	67.11	60.07
160	1075	916.8	77.80	68.89
170	1084	982.3	88.60	78.39
180	1094	1045	99.49	88.53
190	1104	1104	110.5	99.27
200	1115	1161	121.6	110.6
210	1127	1215	132.8	122.5
220	1139	1268	144.1	134.9
230	1152	1319	155.6	147.8
240	1165	1368	167.1	161.3
250	1179	1416	178.9	175.2
260	1192	1463	190.7	189.6
270	1206	1508	202.7	204.5
280	1221	1552	214.8	219.8
290	1236	1595	227.1	235.5
298.15	1249	1630	237.3	248.6
300	1252	1637	239.6	251.7
310	1268	1679	252.2	268.2
320	1286	1719	264.9	285.2

Таблица 4. Окончание

T	$C_p^\circ(T)$	$[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$
К	Дж/(К моль)		кДж/моль	
330	1303	1759	277.9	302.6
340	1321	1798	291.0	320.4
350	1340	1837	304.3	338.6
360	1358	1875	317.8	357.1
370	1377	1912	331.5	376.1
380	1394	1949	345.3	395.4
390	1411	1986	359.4	415.1
400	1427	2022	373.5	435.1

Примечание. Стандартные неопределенности $u(p) = 10$ кПа, $u(T) = 0.01$ К в температурной области 5–350 К, $u(T) = 0.5$ К в температурном интервале 350–400 К. Расширенные относительные неопределенности $U_r(C_p^\circ(T)) = 0.02, 0.005, 0.002$ и 0.02 ; $U_r[H^\circ(T) - H^\circ(0)] = 0.022, 0.007, 0.005$ и 0.022 ; $U_r[S^\circ(T) - S^\circ(0)] = 0.023, 0.008, 0.006$ и 0.023 ; $U_r[G^\circ(T) - H^\circ(0)] = 0.03, 0.01, 0.009$ и 0.03 в температурных интервалах 5–15 К, 15–40 К, 40–350 К и 350–400 К соответственно (уровень достоверности 0.95, $k \approx 2$).

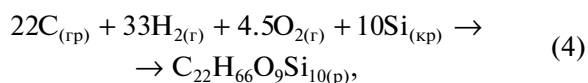
где D – функция Дебая, $n = 3$ и $\Theta_D = 36.9$ К – специально подобранные параметры. Уравнение (2) с указанными параметрами описывает экспериментальные значения C_p° дендримера в интервале $T = 6$ –9 К с погрешностью $\pm 1.8\%$.

По полученным значениям теплоемкости рассчитывали стандартные термодинамические функции изученного силоксанового дендримера $G1[OSi(CH_3)_3]_6$ (табл. 4). При расчете функций принимали, что уравнение (2) воспроизводит значения при $T \leq 6$ К с погрешностью $\pm 1.8\%$. Расчет энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропии $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ проводили численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Расчет энергии Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ осуществляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$[G^\circ(T) - H^\circ(0)] = [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - T[S^\circ(T) - S^\circ(0)]. \quad (3)$$

Подробная методика расчета стандартных термодинамических функций опубликована в работе [33].

По значениям $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ изученного дендримера при $T = 298.15$ К (табл. 4), его остаточной энтропии (табл. 3) и абсолютных энтропий простых веществ ($C_{(гр)}$, $Si_{(кр)}$, $H_{2(г)}$, $O_{2(г)}$) [34] вычисляли стандартную энтропию образования $\Delta_f S^\circ$ силоксанового дендримера в аморфном (расстеклованном) состоянии при той же температуре. Полученное значение $\Delta_f S^\circ(C_{22}H_{66}O_9Si_{10}, 298.15) = -3980 \pm 22$ Дж/(К моль) соответствует уравнению реакции:



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

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00248) и Российского научного фонда (проект № 18-13-00411).

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.
- Muzafarov A.M., Tatarinova E.A., Vasilenko N.V. et al. // in Organosilicon Compounds: Experiment (Physico-Chemical Studies) and Applications (edited by V.Ya. Lee). Cambridge, Massachusetts, USA: Academic Press, 2017. P. 323.
- Voit B.I., Lederer A. // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 11. P. 5924.
- Tomalia D.A. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 3–4. P. 294.
- Newkome G.R., Shreiner C.D. // Polymer. 2008. V. 49. № 1. P. 1.
- Muzafarov A.M., Rebrov E.A. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2008. V. 46. № 15. P. 4935.
- Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 4. 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. № 3. P. 845.
- Ребров Е.А., Музафаров А.М., Панков В.С. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 376.

13. *Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
14. *Лебедев Б.В., Рябков М.В., Татарина Е.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 3. С. 523.
15. *Смирнова Н.Н., Степанова О.В., Быкова Т.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 10. С. 1924.
16. *Markin A.V., Sologubov S.S., Smirnova N.N. et al.* // Thermochim. Acta. 2015. V. 617. P. 144.
17. *Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 45. P. 14527.
18. *Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 125. № 2. P. 595.
19. *Смирнова Н.Н., Сологубов С.С., Сармини Ю.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 12. С. 2030.
20. *Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 2. С. 219.
21. *Boldyrev K., Tatarinova E., Meshkov I. et al.* // Polymer. 2019. V. 174. P. 159.
22. *Meija J., Coplen T.B., Berglund M. et al.* // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. № 3. P. 265.
23. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
24. *Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др.* // Приб. техн. экспер. 1985. № 6. С. 195.
25. *Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. № 2. P. 93.
26. *Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J.* Differential Scanning Calorimetry. Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. 310 p.
27. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. № 1. P. 213.
28. *Alford S., Dole M.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
29. *Adam G., Gibbs J.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
30. *Kauzmann W.* // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 219.
31. *Bestul A.B., Chang S.S.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3731.
32. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
33. Experimental Thermodynamics, Volume I: Calorimetry of Non-reacting Systems / Ed. by *J.P. McCullough, D.W. Scott*. London, England: Butterworth & Co. Ltd., 1968. 626 p.
34. *Chase M.W.Jr.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 9. 1998. V. 1–2. P. 1.