

ТЕРМОДИНАМИКА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 546.03

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕЗОГЕННОГО ДЕНДРИМЕРА
ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНА ТРЕТЬЕЙ ГЕНЕРАЦИИ
И КОМПЛЕКСА Fe(II) НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2020 г. М. С. Груздев^a, *, А. Г. Рамазанова^a, В. В. Королев^a, У. В. Червонова^a,
О. В. Балмасова^a, А. М. Колкер^a

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: gms@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 30.10.2019 г.

После доработки 14.11.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Проведен синтез и исследованы термодинамические свойства двух жидкокристаллических дендримеров третьей генерации — производных полипропиленimina с 3,4-*бис*(децилокси)бензойными фрагментами на периферии. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и оптической поляризационной микроскопии установлено образование колончатой мезофазы. Впервые экспериментально определена удельная теплоемкость и магнитокалорический эффект железосодержащего комплекса $G3-K2.10 \cdot (FeCl_2)_{15}$ в интервале температур 288–350 К при изменении магнитного поля от 0 до 1.0 Тл. Температурная зависимость удельной теплоемкости комплекса в интервале 210–460 К получена на дифференциальном сканирующем калориметре и оригинальном микрокалориметре. Отмечено, что температурные зависимости теплоемкости и магнитокалорического эффекта носят экстремальный характер.

Ключевые слова: дендример, колончатая мезофаза, магнитокалорический эффект, теплоемкость

DOI: 10.31857/S0044457X20050116

ВВЕДЕНИЕ

Дендримеры представляют собой класс регулярно разветвленных соединений, в структуре которых можно выделить ядро (дендритную матрицу), алифатические спейсеры и различные терминальные функциональные группы [1, 2]. Основной особенностью, присущей дендримерам различной химической природы, является наличие определенных форм, размера и управляемой функциональности дендримера. Показано, что модификация структуры функциональных групп и дендритной матрицы лиганда позволяет индуцировать и контролировать магнитное поведение [3] и мезоморфные свойства (тип фазы и устойчивость) дендримерного комплекса [4]. В последнее время широко исследуются металлсодержащие дендримеры. Это можно объяснить тем, что они содержат большое число потенциальных координационных узлов, т.е. ионы металла могут быть интегрированы в различные части дендритной архитектуры. Дендримерные макромолекулы с ионами металлов (Fe(II), Fe(III), Co(II), Mn(III) и Cr(III)) являются наиболее широко изучаемыми системами [5–10]. Особое внимание уделяется исследованию магнитокалорического эффекта (МКЭ) в различных магнитоупорядоченных ве-

ществах [11, 12]. Это связано с возможностью получения информации о магнитных фазовых переходах и состоянии вещества под действием магнитного поля [13]. Важное место среди молекулярных магнетиков занимают комплексы с основаниями Шиффа с электронной конфигурацией атома металла d^5 как наиболее устойчивые системы с переменным спином [14, 15]. Ранее методом поляризационной термомикроскопии и микрокалориметрии [16] изучены фазовые превращения гексакоординационных *бис*-хелатных комплексов железа(III) с основаниями Шиффа. Установлено, что исследуемые вещества проявляют мезоморфные свойства и являются термотропными жидкими кристаллами; наблюдается корреляция магнитного фазового перехода с термотропным мезоморфизмом. В связи с этим представляет интерес синтез органометаллических дендримеров или комплексов дендримеров с металлами с новыми уникальными свойствами.

Настоящая работа представляет собой экспериментальное исследование жидкокристаллических (ЖК) и магнитокалорических свойств полипропилениминового дендримера третьей генерации и железо(II)содержащего металлокомплекса на его основе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Растворители и исходные реагенты, выбранные для синтеза, имели квалификацию “х. ч.” и не подвергались дополнительной очистке. Полипропилениминовый дендример — коммерчески доступный препарат из каталога ALDRICH в виде 20%-ного метанольного раствора.

Спектры ЯМР ^1H (500.17 МГц) получали на приборе Bruker Avance 500, растворитель — CDCl_3 , внутренний стандарт — TMS.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) соединений записывали на монохроматоре Acton Research SpectraPro-500i с He-Ne лазером (635 нм). Мощность излучения 3 мВ. Раман-спектры фиксировали в области 100–3500 см^{-1} .

Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Shimadzu AXIMA Confidence. Матрица — 2,5-дигидроксibenзойная кислота.

Элементный анализ выполняли на анализаторе FlashEA 1112.

ДСК-измерения и исследования теплоемкости образцов проводили в атмосфере аргона с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix с μ -сенсором (Netzsch). Для ДСК-метода применяли алюминиевые тигли, скорость нагрева составляла 10 град/мин. Теплоемкость образца в нулевом магнитном поле измеряли при температурах 210–460 К со скоростью сканирования 10 град/мин в тиглях объемом 50 мкл. Система дифференциального сканирующего калориметра была откалибрована с использованием сапфирового стандарта в атмосфере азота. Каждый эксперимент повторяли пять раз. Погрешность измерения теплоемкости составляла 1.5%. Фазовое состояние образцов исследовали при помощи поляризационного микроскопа Nikon Diaphot 300, оснащенного нагревательным столиком Mettler FP 90.

Магнитокалорический эффект образца изучали с использованием оригинального микрокалориметра [17]. Микрокалориметрическую ячейку с изотермической оболочкой помещали в зазор электромагнита. Чувствительность установки составляла 2×10^{-5} К. Погрешность в измерении МКЭ не превышала 2%. Для проверки надежности используемого метода была проведена калибровка микрокалориметра по металлическому гадoliniю (химическая чистота 98%) [17].

В качестве объектов исследования были выбраны дендример и дендримерный комплекс железа(II) третьей генерации (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-(3,4-ди(децилокси)бензоилокси)сукцинимид синтезировали по методике, приведенной в работе [18].

Синтез полипропилениминового дендримера третьей генерации (G3-K2.10)

Навеску полипропилениминового дендримера с активными аминогруппами в виде раствора в MeOH (0.726 г, 0.43 ммоль) растворяли в свежеперегнанном CHCl_3 (20 мл), добавляли N-(3,4-ди(децилокси)бензоилокси)сукцинимид (4.02 г, 7.56 ммоль) в 10 мл CHCl_3 и 3 мл триэтиламина. Смесь перемешивали в течение 14 сут, затем реакционную массу охлаждали льдом до 275–278 К. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и перекристаллизовывали из смеси гексан/этилацетат/этанол (2 : 1 : 1). Выпавшие кристаллы лиофилизировали из бензола. Продукт — белый порошок. Выход 0.98 г (63.4%). MS (MALDI-ToF-MS, DHB, m/z): найдено 8353.1 [M^+], вычислено 8352.9. ЭА:

	C	H	N	O
Найдено, %:	75.33;	10.76;	4.19;	9.72.
Для $\text{C}_{520}\text{H}_{912}\text{N}_{30}\text{O}_{48}$				
вычислено, %:	74.77;	11.01;	5.03;	9.19.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0.80 (т, 96H, CH_3), 1.17–1.36 (м, 452H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7$, $\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{N}$), 1.47–1.70 (м, 120H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NHCO}$), 2.31 (уш, 84H, $\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{N}$, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$, $\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCO}$), 3.37 (уш, 32H, CH_2-NHCO), 3.77–3.83 (м, 64H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 6.61 (с, 16H, аром.), 7.35–7.41 (м, 32H, аром.), 7.91 (уш, 16H, NHCO).

Синтез железо(II)содержащего комплекса на основе полипропилениминового дендримера третьей генерации (G3-K2.10 · (FeCl₂)₁₅)

Реакцию комплексообразования проводили в растворе ТГФ в атмосфере аргона. Навеску лиганда G3-K2.10 (0.4 г, 0.048 ммоль) растворяли в ТГФ (28 мл) и перемешивали в течение 6 ч в инертной атмосфере. Добавляли свежеприготовленный и отфильтрованный раствор FeCl_2 (0.255 г, 0.0021 ммоль) в ТГФ (20 мл). Реакционную массу перемешивали 26 ч при комнатной температуре, затем отгоняли ТГФ до минимального объема (2 мл) на ротационном испарителе, добавляли 4 мл этанола и выдерживали реакционную смесь в течение 8 ч при 254 К. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали этанолом (2 × 3 мл), лиофилизировали из бензола. Продукт — желтый порошок. Выход 0.47 г (78.2%). MS

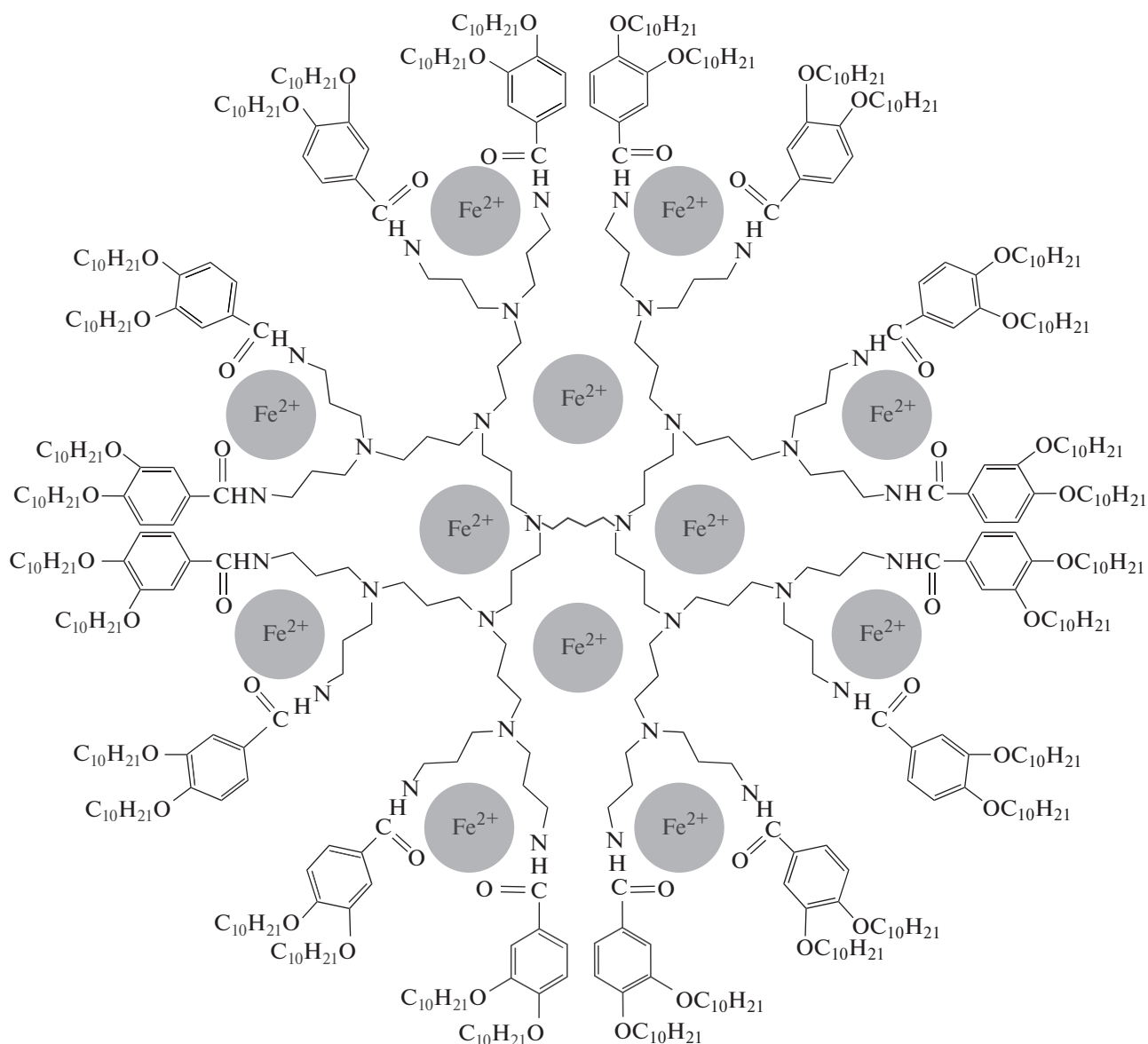


Рис. 1. Дендримерный комплекс железа(II) третьей генерации G3-K2.10 · (FeCl₂)₁₅.

(MALDI-ToF-MS, DHB, m/z): найдено 8433.9
[M⁺Fe], вычислено 8431.9. ЭА:

	C	H	N	O	Fe	Cl
Найдено, %:	60.55;	9.78;	4.07;	8.06;	7.68;	9.86.
Для C ₅₂₀ H ₉₁₂ N ₃₀ O ₄₈ Fe ₁₅ Cl ₃₀						
вычислено, %:	60.85;	9.59;	4.09;	7.48;	7.92;	10.06.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для установления координации железа был зарегистрирован спектр КР синтезированного комплекса (рис. 2).

При сравнении рамановских спектров исходных соединений и продукта отчетливо видно отсутствие полос поглощения у дендримерного лиганда в области 132 и 224 см⁻¹. Это можно объяснить тем, что аминогруппы участвуют в координации ионов железа. Две последние полосы в Раман-спектре при 224.25 и 132.21 см⁻¹ подтверждают природу дендримерного комплекса и присутствие железа.

Мезоморфизм соединений

Фазовые переходы синтезированного лиганда и металлокомплекса, а также структуру образуемых ими мезофаз изучали методами ДСК и поляризационно-оптической микроскопии. Из пред-

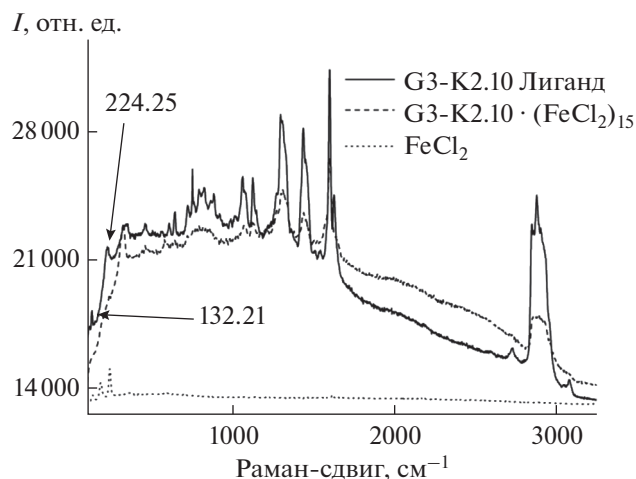


Рис. 2. Спектр КР соединения $G3-K2.10 \cdot (FeCl_2)_{15}$ в сравнении со спектрами дендримерного лиганда и безводного $FeCl_2$.



Рис. 3. Негеометрическая текстура соединения $G3-K2.10$, в цикле нагрева $T = 353$ К, увеличение 100.

ставленных данных видно, что образцы формируют ЖК-фазу и являются энантиотропными жидкими кристаллами (табл. 1).

Поляризационно-оптические исследования лиганда показали, что дендример обладает двулучепреломлением. В интервале температур от 325.1 до точки просветления 375 К образуется текстура, типичная для колончатой фазы жидкокристаллического состояния вещества (рис. 3).

На кривой ДСК лиганда в цикле первого нагрева наблюдается эндотермический пик в температурном интервале 325.2–363.1 К с теплотой перехода 43.3 Дж/г, соответствующей образованию колончатой мезофазы. Последующий переход в изотропную жидкость также характеризуется эндотермическим пиком при температуре 374.8 К ($\Delta H = 1.29$ Дж/г). В цикле первого охлаждения наблюдается один экзотермический пик с теплотой

перехода -0.94 Дж/г (357.3 К), соответствующий переходу изотропа в ЖК-фазу. Наличие на кривой ДСК перегиба при температуре 299–300 К ($\Delta C_p = 0.2$ Дж/(г К)) дает основание говорить о переходе в застеклованное состояние с сохранением текстуры мезофазы. Второй цикл нагрева дендримерного лиганда характеризуется процессом стеклования 299.2 К ($\Delta C_p = 0.52$ Дж/(г К)) с последующим плавлением мезоморфного застеклованного образца в расплав с температурой просветления 367.2 К ($\Delta H = 1$ Дж/г). Второе охлаждение навески лиганда повторяет первый цикл, указывая на термодинамически устойчивое поведение дендримера, а именно переход в застеклованное состояние с сохранением текстуры колончатой фазы. Такое фазовое поведение можно объяснить тем, что третья генерация является переходной от дискообразной формы молекулы к сферической.

Установлено, что дендримерный комплекс также является мезогеном. По данным ДСК, ве-

Таблица 1. Данные ДСК и поляризационной термомикроскопии

Вещество	g	T_g , К	Cr	T_{mes} , К	M	T_{iso} , К	Iso	T_{dec} , К
G3-K2.10								
1-й нагрев			+	325.2	Col	374.8	+	542.2
2-й нагрев	+	299.2		342.5	Col	367.2	+	
G3-K2.10 · (FeCl₂)₁₅								
1-й нагрев	+	287.5		323.7	Col	449*	+	465.4
2-й нагрев	+	282.3		328.3*	Col	448*	+	

Примечание. T_g — температура стеклования, T_{mes} — температура перехода в мезофазу, T_{iso} — температура просветления, M — мезофаза, T_{dec} — температура декомпозиции; * — данные поляризационной термомикроскопии; g — стекло; Cr — кристалл; Col — колончатая мезофаза.



Рис. 4. Негеометрическая текстура соединения $G3-K2.10 \cdot (FeCl_2)_{15}$, в цикле нагрева $T = 368$ К, увеличение 100.

щество после синтеза находится в застеклованном состоянии, которое в первом цикле нагрева переходит в мезофазу при температуре 323.7 К ($\Delta H = 85.9$ Дж/г) с последующим переходом в изотроп около 448 К. Текстура мезофазы приведена на рис. 4.

Последующее охлаждение выявило сохранение ЖК-упорядочения с последующим стеклованием образца с образованием застеклованной мезофазы, устойчивой в течение длительного промежутка времени.

Теплоемкость образцов

Экспериментальные данные по удельной теплоемкости образца в интервале температур 210–460 К представлены на рис. 5.

Уравнение полиномиальной зависимости $C_p = f(T)$ для интервала температур 460–210 К приведено ниже:

$$C_p \text{ (Дж/(г К))} = -0.00000003x^4 + 0.00001763x^3 - 0.00592576x^2 + 0.97011911x - 59.57639341, \quad (1)$$

где x — температура.

Коэффициент корреляции $R^2 = 0.99$. Удельная теплоемкость комплекса $G3-K2.10 \cdot (FeCl_2)_{15}$ была определена впервые. Согласно полученным данным, на зависимости удельной теплоемкости от температуры (рис. 5) присутствуют максимумы при 313 и 348 К, что соответствует фазовому переходу комплекса в мезоморфное состояние. Для уточнения полученных данных была определена удельная теплоемкость образца в процессе охла-

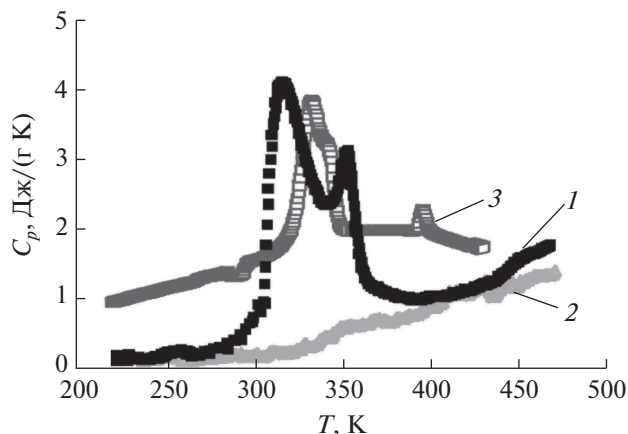


Рис. 5. Температурная зависимость удельной теплоемкости образца $G3-K2.10 \cdot (FeCl_2)_{15}$: 1 — нагрев (210–460 К), 2 — охлаждение (460–210 К), 3 — нагрев лиганда (210–460 К).

ждения при температурах 460–210 К. Данные представлены на рис. 5 (кривая 2). Как известно, охарактеризовать структуру образца можно по температурной зависимости удельной теплоемкости — параметра, чувствительного к структуре объекта. Температурные кривые теплоемкости при нагревании и охлаждении (рис. 5) наглядно свидетельствуют о процессах, происходящих в образце при переходе в застеклованное состояние с сохранением текстуры мезофазы.

Исследование магнитокалорического эффекта $G3-K2.10 \cdot (FeCl_2)_{15}$ проводили калориметрическим методом в магнитных полях от 0 до 1.0 Тл в диапазоне температур 288–338 К (рис. 6, 7) [17]. Погрешность измерения МКЭ составляла 2%.

При включении магнитного поля у комплекса наблюдается положительный магнитокалорический эффект. Полевые зависимости магнитокалорического эффекта для координационного со-

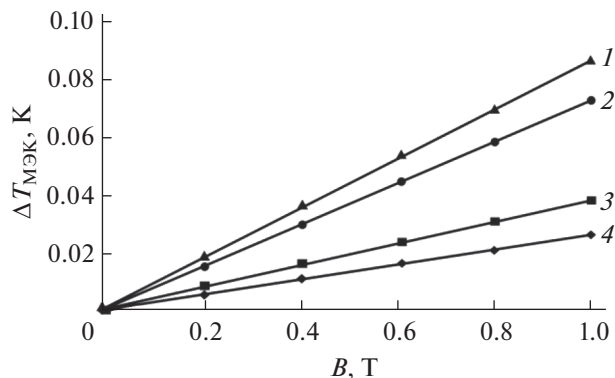


Рис. 6. Полевая зависимость магнитокалорического эффекта образца при температурах: 1 — 288, 2 — 298, 3 — 308, 4 — 318 К.

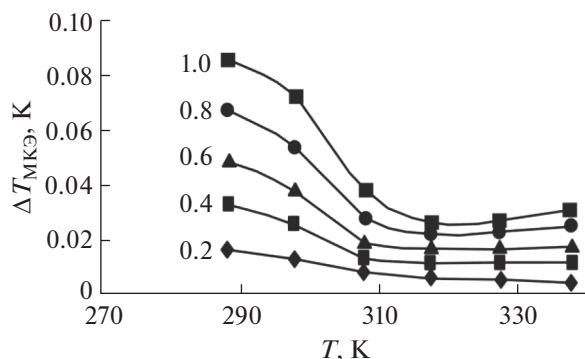


Рис. 7. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта образца. Индукция магнитного поля (от 0.2 до 1.0 Тл) указана на рисунке.

единения $G3-K2.10 \cdot (FeCl_2)_{15}$ имеют классический линейный характер (рис. 6). С ростом индукции магнитного поля МКЭ растет и уменьшается с ростом температуры.

В изученном интервале температур МКЭ имеет небольшую величину (рис. 7). Наличие положительного МКЭ подтверждает парамагнитные свойства образца. На температурной зависимости МКЭ в интервале 300–340 К наблюдается минимум МКЭ, что соответствует максимуму на температурной зависимости теплоемкости (рис. 5). С температуры 318 К наблюдается тенденция роста МКЭ, что свидетельствует о наличии в образце магнитного фазового перехода (рис. 7). Однако из-за того, что изучение МКЭ проводили в узком интервале температур (по техническим причинам), мы не получили полной картины фазового перехода, сопровождающегося максимумом на температурной зависимости МКЭ, которая подтверждает данные ДСК и поляризационной термомикроскопии (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы синтезированы два дендримера третьей генерации — производные полипропиленмина с 3,4-бис(децилокси)бензойными фрагментами на периферии: безметалльный лиганд и металлокомплекс Fe(II). Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и оптической поляризационной микроскопии показано, что оба соединения проявляют термотропный мезоморфизм с переходом в застеклованное состояние из мезофазы с сохранением текстуры. Установлено образование колончатой мезофазы в интервале температур 325.2–363.1 К. Определена удельная теплоемкость железосодержащего комплекса $G3-K2.10 \cdot (FeCl_2)_{15}$. Впервые получен магнитокалорический эффект образца; наличие МКЭ свидетельствует о парамагнитных свойствах комплекса. Установлено, что вид темпера-

турной зависимости МКЭ отражает экстремальную температурную зависимость теплоемкости. Температурные зависимости удельной теплоемкости и МКЭ коррелируют с мезоморфными фазовыми переходами, полученными на основании данных ДСК и оптической поляризационной микроскопии и характеризующими наличие термотропного мезоморфизма синтезированных соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Физико-химический эксперимент выполнен на оборудовании Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-03-00081_а в части синтеза дендримеров и анализа их теплоемкостей и № 18-29-04016_мк в рамках установления фазовых переходов полученных соединений. Магнитные свойства и магнитокалорический эффект были изучены при поддержке гранта РФФИ № 18-43-370022_р_а, а также в рамках государственной Программы Российской академии наук (№ 01201260483).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee C.C., MacKay J.A., Frechet J.M.J., Szoka F.C. // Nat. Biotechnol. 2005. V. 23. P. 1517. <https://doi.org/10.1038/nbt1171>
2. Frechet J.M.J. // Science. 1994. V. 263. P. 1710. <https://doi.org/10.1126/science.8134834>
3. Pramanik Harun A.R., Chanda S., Bhattacharjee C.R. et al. // Liq. Cryst. 2016. V. 43. Iss. 11. P. 1606. <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1190037>
4. Domracheva N.E., Morozov V.I., Gruzdev M.S. et al. // Macromol. Chem. Phys. 2010. V. 211. P. 791. <https://doi.org/10.1002/macp.200900554>
5. Donnio B. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 409. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.07.045>
6. Astruc D., Ruiz J. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2015. V. 25. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s10904-014-0091-3>
7. Gruzdev M., Chervonova U., Frolova T., Kolker A. // Liq. Cryst. 2017. V. 44. P. 322. <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1202340>
8. Gu Cheng, Shentu Baoqing, Weng Zhixue. Metallic ion-polyamide polyamide-amine complex compound catalyst and use for preparing polyphenylene oxide in aqueous medium. CN101497693 (A). 2009.
9. Balzani V., Bergamini G., Ceroni P. // Photochemistry and photophysics of metal complexes with dendritic ligands. V. 63. Inorganic Photochemistry / Eds. van Eldik R., Stochel G. Amsterdam: Elsevier, 2011. P. 105. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385904-4.00008-1>

10. *Murtaza Bohra, Sahoo S.C.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 699. P. 1118.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.013>
11. *Jing Zhong, Wenzhong Liu, Ling Jiang et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2014. V. 85. P. 094905.
<https://doi.org/10.1063/1.4896121>
12. *Pandey S., Quetz A., Aryal A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 444. P. 98.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.009>
13. *Gruzdev M.S., Domracheva N.E., Chervonova U.V. et al.* // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. P. 1812.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2012.682158>
14. *Hoshino N., Ako A.M., Powell A.K. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 3396.
<https://doi.org/10.1021/ic801776w>
15. *Halcrow M.A.* Spin-crossover Materials: Properties and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2013. 564 p.
<https://doi.org/10.1002/anie.201306160>
16. *Gruzdev M.S., Korolev V.V., Ramazanov A.G. et al.* // Liq. Crys. 2018. V. 45. P. 907.
<https://doi.org/10.1080/02678292.2017.1397783>
17. *Korolev V.V., Korolev D.V., Ramazanov A.G.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 136. P. 937.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7704-y>
18. *Gruzdev M.S., Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Chervonova U.V.* // Liq. Cryst. 2019. V. 63. P. 454.
<https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1508766>