

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$

© 2020 г. А. В. Маркин^{a,*}, Д. В. Лякаев^a, Н. Н. Смирнова^a, А. В. Князев^a, В. М. Фомин^a,
В. В. Шарутин^b, О. К. Шарутина^b

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

^bНациональный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

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

Поступила в редакцию 13.03.2019 г.

После доработки 13.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Впервые методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости фенилпропиолата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$ в области 6–450 К. Выявлено, что изученное соединение плавится с разложением. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции кристаллического $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(T)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 450 К. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной ($T < 50$ К) теплоемкости изученного соединения и установлена цепочечно-плоскостная топология его структуры. В калориметре сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания кристаллического $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$ при $T = 298.15$ К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные энтальпия сгорания, энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$, энтропия образования $\Delta_f S^\circ$ и энергия Гиббса образования $\Delta_f G^\circ$ вещества в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.

Ключевые слова: теплоемкость, адиабатический вакуумный калориметр, калориметрия сгорания, энтальпия сгорания, стандартная энтальпия образования, фенилпропиолат тетрафенилсурьмы, фрактальная размерность, топологическая структура

DOI: 10.31857/S0044453720010215

В настоящее время элементоорганические соединения широко исследуются в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях науки, техники и медицины. Они перспективны в лекарственной терапии [1–3]. Некоторые органические соединения сурьмы проявляют биологическую активность, в частности обладают противоопухолевыми, противомалярийными и антибактериальными свойствами, а также используются в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе [4] и фотокатализаторов в деградации полимерных материалов [5]. Синтез новых комплексов этого металла и изучение их физико-химических свойств – важная и актуальная задача [6, 7]. Особо следует отметить, что соединения пентавалентной сурьмы проявляют активность против лейшманиоза и гепатита С [8, 9]. В связи с этим активно ведутся работы по получению и исследованию новых перспективных сурьмаорганических соединений [10–18].

К настоящему времени исследованы температурные зависимости теплоемкостей ряда органи-

ческих производных сурьмы (V) Ph_3SbX_2 , где X – органический заместитель, в широком интервале температур [19–27]. В литературе отсутствуют термодинамические данные для фенилпропиолата тетрафенилсурьмы. В связи с этим конкретные цели настоящей работы – изучение температурной зависимости теплоемкости фенилпропиолата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$ в области 6–450 К, выявление в указанной области температур возможных фазовых переходов и определение их стандартных термодинамических характеристик, мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости (определение фрактальной размерности D в функции теплоемкости для установления типа топологии структуры), расчет стандартных термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(T)$ для соединения в области от $T \rightarrow 0$ до 450 К, а также определение энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$ и расчет стандартных характеристик образования вещества $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.

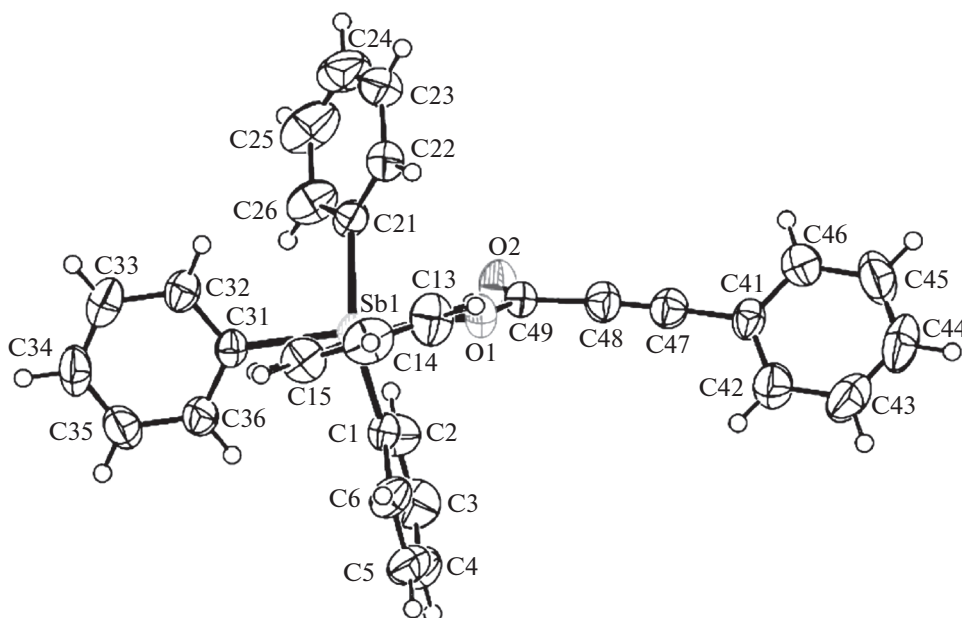
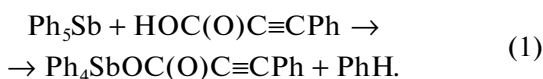


Рис. 1. Структура фенилпропиолата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучаемый образец фенилпропиолата тетрафенилсурьмы синтезировали на кафедре химии Национального исследовательского Южно-Уральского университета (г. Челябинск). Образец фенилпропиолата тетрафенилсурьмы получали по реакции, протекающей в толуоле с участием пентафенилсурьмы и фенилпропиоловой кислоты [28]:



Смесь нагревали на водяной бане в течение 1 ч. В результате получали бесцветные кристаллы, которые затем отфильтровывали и высушивали. Целевой выход реакции составил 94%. Полученное соединение идентифицировали методом элементного анализа: найдено (%) С 68.77, Н 4.48, для формулы $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Sb}$ рассчитано (%): С 68.87, Н 4.35. Элементный анализ проводили на анализаторах “Carlo Erba CHNS-O EA 1108” для углерода и водорода.

Структуру фенилпропиолата тетрафенилсурьмы охарактеризовывали методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (рис. 1). ИК-спектр (ν , cm^{-1}) записывали на спектрометре Bruker Tensor 27 в области $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$: 3057, 2201, 1621, 1574, 1544, 1488, 1479, 1433, 1313, 1239, 1224, 1190, 1188, 1158, 1066, 1020, 996, 926, 773, 765, 746, 734, 690, 609, 469, 454, 447.

Рентгеноструктурный анализ проводили на четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (графитовый монохроматор, MoK_α -излу-

чение, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Исследование показало, что кристаллы моноклинные $a = 10.2587(4)$, $b = 15.0809(7)$, $c = 17.2307(8)\text{ \AA}$, $\beta = 92.133(2)$, $V = 2663.9(2)\text{ \AA}^3$, пр.гр. $P21/n$, $Z = 4$, $\rho(\text{расч.}) = 1.434\text{ г/см}^3$.

Согласно данным термогравиметрического анализа, проведенного нами с помощью термомикровесов TG 209 F1, Netzsch Geratebau, Германия, образец фенилпропиолата тетрафенилсурьмы термически устойчив вплоть до $T \sim 452\text{ K}$ (рис. 2).

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$ в области 6–347 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 (АВК), сконструированный и изготовленный в АОЗТ “Термис” (пос. Менделеево Московской области). В качестве хладагентов применяли жидкие гелий и азот. Ампулу с веществом наполняли до давления 40 кПа при комнатной температуре сухим гелием в качестве теплообменного газа. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [29, 30]. Калориметрическая ампула – тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом $1.5 \times 10^{-6}\text{ м}^3$. Температуру измеряли железородиевым термометром сопротивления ($R \cong 100\text{ Ом}$), прокалываемым в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролировали четырехспайной медь-железо-хромелевой термопарой. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p° эталонного образца

особо чистой меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-3, а также температур и энтальпий плавления *n*-гептана. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p° веществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–347 К; измерять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.01 К в соответствии с МТШ-90.

Для измерения теплоемкости образца $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$ в области 303–452 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC204F1 Phoenix (ДСК) производства фирмы Netzsch Gerätebau, Германия. Конструкция калориметра DSC204F1 и методика работы описаны в работах [31, 32]. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. В результате установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют измерять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.5 К, энтальпий переходов — $\pm 1\%$. Теплоемкость определяли методом отношений (“Ratio method”). В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_p° по данным ДСК-измерений подробно описана в [31]. Индивидуальные значения C_p° при разных температурах определяли согласно уравнению:

$$C_p^\circ = \frac{m_{std}}{m_s} \frac{DSC_s(T) - DSC_{bl}(T)}{DSC_{std}(T) - DSC_{bl}(T)} C_{p, std}^\circ, \quad (2)$$

где C_p° — удельная теплоемкость образца при температуре T , $C_{p, std}^\circ$ — удельная теплоемкость стандарта (корунда) при температуре T , m_{std} — масса стандарта, m_s — масса исследованного образца, DSC_s — величина ДСК-сигнала при температуре T из кривой образца (мкВ), DSC_{std} — величина ДСК-сигнала при температуре T из кривой стандарта (мкВ), DSC_{bl} — величина ДСК-сигнала при температуре T из базовой линии (мкВ).

Для расчета теплоемкости проводили три различных измерения: базовой линии, стандарта (корунда) и исследуемого образца. В этих измерениях сохраняли идентичными следующие параметры: поток аргона, скорость потока аргона, начальная температура, скорость нагрева и скорость сканирования, масса тигля и крышки, положение тигля на сенсоре. При измерении теплоемкости образец выдерживали при постоянной температуре в течение 30 мин в токе аргона; после чего проводили нагревание с постоянной скоростью (5 К/мин) до 452 К; измерения завершали последующим охлаждением системы до комнатной

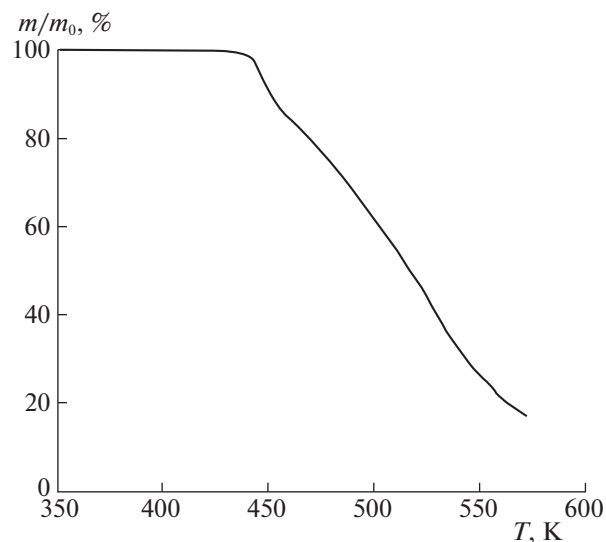


Рис. 2. ТГ-кривая образца фенилпропиолата тетрафенилсурьмы.

температуры. Измерения базовой линии и стандарта проводили в том же режиме.

Отметим, что погрешность определения C_p° указанным методом $\pm 2\%$. Измерения теплофизических характеристик проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона.

Энтальпию сгорания исследуемого соединения определяли в усовершенствованном калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой [33]. Отметим, что калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\Delta_c U = -26460.0$ Дж/г при взвешивании на воздухе). Энергетический эквивалент системы $W = 14805 \pm 3$ Дж/К с удвоенным квадратичным отклонением от среднего результата 0.02%.

Образцы сжигали при давлении кислорода 3×10^6 Па в расплавленном парафине, наличие которого, с одной стороны, обеспечивало стандартный подъем температуры в опытах, с другой — создавало условия для полного окисления исходной навески. Газообразные продукты сгорания анализировали на содержание CO_2 , по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Методика проведения анализа газообразных продуктов сгорания приведена в работе [34]. Точность определения CO_2 , установленная по результатам анализа сгорания эталонной бензойной кислоты, 5×10^{-4} г. Полноту сгорания определяли по отсутствию в продуктах сгорания монооксида углерода путем пропускания исследуемого газа через специальные индикаторные трубки. В пределах погрешности анализа (6×10^{-6} г) СО не обнаружен. Визуальный осмотр

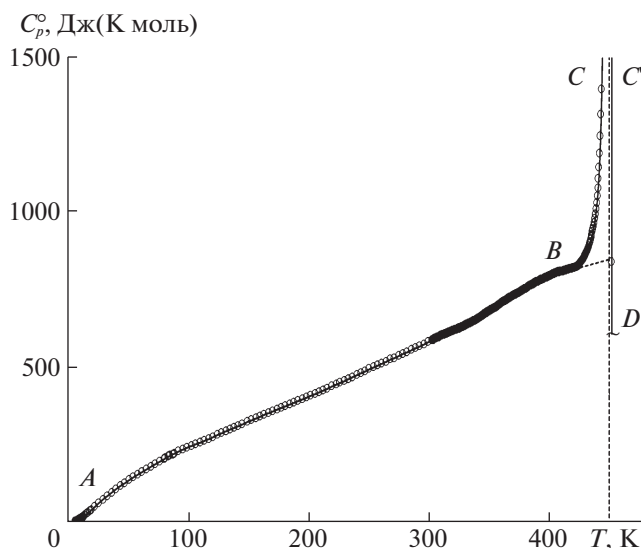


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости фенилпропиолат тетрафенилсурьмы.

поверхности бомбы не обнаружил никаких следов неполного сгорания вещества. После опыта проводили рентгенофазовый анализ твердых продуктов сгорания.

Для приведения измеренной величины $\Delta_c U$ к стандартным условиям ($\Delta_c U^\circ$) использовали приближенную формулу Уошберна [28, 29]:

$$\pi = \frac{0.30P}{-\Delta_c U/a} \left[-1 + 1.1 \left(\frac{b-2c}{4a} \right) - \frac{2}{p} \right], \quad (3)$$

где p – начальное давление кислорода в бомбе, атм (обычно 30 атм); $\Delta_c U/a$ – энергия сгорания углерода, содержащегося в сжигаемом веществе, ккал/моль; a, b, c – индексы в химической формуле сжигаемого вещества.

С учетом поправки Уошберна (π) и поправки, обусловленной изменением числа молей газов (Δn), рассчитывали стандартные величины $\Delta_c U^\circ$ и $\Delta_c H^\circ$ для реакции сгорания исследуемого вещества. По полученному значению $\Delta_c H^\circ$ рассчитывали энтальпию образования $\Delta_f H^\circ$ соединения в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость

Теплоемкость $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$ изучена в температурном интервале 6–347 К (табл. 1) методами АВК и в интервале 303–452 К – методами ДСК. Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов, соответствующие коэффициенты рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью специальных программ.

Относительное отклонение экспериментальных значений C_p° от усредненной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало $\pm 2.0\%$ в интервале 6–20 К, $\pm 0.5\%$ – в интервале 20–50 К, $\pm 0.2\%$ – в области 50–347 К в области АВК и $\pm 2.0\%$ – в интервале от 303 до 452 К в области ДСК в температурных интервалах, где отсутствуют какие-либо превращения изучаемого соединения. Молярную массу исследуемого объекта рассчитывали по таблице атомных весов ИЮПАК [35].

На рис. 3 приведены экспериментальные точки C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ для фенилпропиолат тетрафенилсурьмы во всем изученном диапазоне температур. Видно, что теплоемкость соединения плавно увеличивается с ростом температуры в интервале, где отсутствуют какие-либо фазовые превращения (участок АВ); начиная с $T \sim 426$ К значение C_p° резко возрастает с увеличением температуры (участок ВС), что обусловлено началом плавления кристаллов $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$. Из рис. 3 видно, что фенилпропиолат тетрафенилсурьмы плавится с разложением (участок C'D), поэтому получить значения его теплоемкости в жидком состоянии и оценить термодинамические характеристики плавления не представлялось возможным. Деструкция образца подтверждена данными независимого ТГ-анализа. За температуру плавления $\Delta T_{\text{fus}}^\circ = 450.2 \pm 0.5$ К принимали температуру, соответствующую максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале превращения.

В табл. 2 приведены термодинамические характеристики плавления изученного в настоящей работе и ранее соединений [19–21, 25, 26]. Все представленные органические производные пентавалентной сурьмы плавятся в сравнительно близких температурных интервалах. Также следует отметить, что для всех производных, содержащих в своем составе кратные связи, характерно плавление с разложением.

Представлялось интересным получить для изученного вещества значение фрактальной размерности D [36, 37] по экспериментальным данным о низкотемпературной теплоемкости. Фрактальная размерность D – показатель степени при температуре в основном уравнении фрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости. Значения D позволяют делать некие заключения о типе топологии структуры твердых тел, и их можно получить из графика $\ln C_v$ от $\ln T$. В частности, это следует из уравнения:

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\text{max}})^D, \quad (4)$$

здесь k – постоянная Больцмана, N – число атомов в молекуле, $\gamma(D+1)$ – гамма-функция, $\xi(D+1)$ – ξ -функция Римана, θ_{max} – характеристическая температура. Для конкретного твердого тела

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) фенилпропиолата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CCPh})$ ($M = 575.27$ г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		39.85	109.5	166.78	354.7	302.84	590.0	339.2	655	397.7	793
5.88	3.51	43.46	119.4	170.31	360.6	306.27	596.6	340.7	658	399.2	795
6.06	3.77	47.07	128.4	173.83	366.2	309.74	602.8	342.2	662	400.7	797
6.26	4.09	50.70	138.3	177.34	371.6	313.21	609.1	343.7	666	402.2	801
6.35	4.35	54.33	147.6	180.85	377.0	316.68	614.3	345.2	671	403.7	803
6.49	4.62	57.96	156.1	184.37	382.6	320.15	620.0	346.7	675	405.2	806
6.62	4.93	61.61	164.7	187.88	388.2	323.61	625.5	348.2	678	406.7	808
6.75	5.24	65.27	173.2	191.38	394.1	327.10	630.8	349.7	683	408.2	808
6.87	5.51	68.89	181.7	194.86	399.0	330.57	637.5	351.2	686	409.7	811
7.00	5.64	72.54	190.0	198.35	404.3	333.80	643.5	352.7	689	410.2	810
7.12	5.95	76.22	198.2	201.83	410.8	337.10	650.4	354.2	693	411.7	812
7.25	6.20	79.90	206.2	205.31	416.0	340.93	658.8	355.7	696	413.2	814
7.54	6.79	83.57	214.2	208.79	422.0	344.40	668.1	357.2	700	414.7	816
7.78	7.46	87.24	221.7	212.27	427.7	347.86	677.4	358.7	705	416.2	818
8.07	8.13	Серия 2		215.75	433.5	Серия 3*		360.2	710	417.7	821
8.37	8.97	80.94	209.3	219.24	440.6	303.3	590	361.8	712	419.2	821
8.65	9.46	84.72	216.9	223.10	446.7	304.7	594	363.2	716	420.7	823
9.03	10.3	88.31	224.1	226.19	452.3	306.2	597	364.7	720	422.2	826
9.32	11.1	91.90	230.7	229.68	457.9	307.7	599	366.0	724	423.7	829
9.54	11.6	95.49	237.1	233.17	464.6	309.2	602	367.7	727	425.2	834
9.84	12.3	99.08	243.4	236.65	471.0	310.7	605	369.2	731	426.7	841
10.15	13.2	102.67	249.0	240.14	477.3	312.2	607	370.8	735	428.2	850
10.47	13.8	106.25	254.7	243.62	483.7	313.7	610	372.2	738	429.7	861
10.79	14.6	109.83	258.8	247.11	489.4	315.2	612	373.7	741	431.2	872
11.12	15.3	113.42	265.4	250.59	496.6	316.7	614	375.2	744	432.7	887
11.45	16.2	116.99	271.0	254.09	502.4	318.2	617	376.7	748	434.2	907
11.97	17.6	120.58	277.2	257.58	508.0	319.7	619	378.2	751	435.7	930
12.54	19.1	124.15	284.0	261.07	514.5	321.2	622	379.7	754	437.2	957
12.71	19.6	127.72	289.7	264.55	520.6	322.7	624	381.2	758	438.7	995
14.14	23.8	131.30	296.4	268.04	527.7	324.2	627	382.5	762	440.2	1054
15.56	28.80	134.87	302.2	271.54	532.5	325.7	628	384.2	766	441.7	1146
16.76	32.80	138.43	307.8	275.04	539.3	327.2	631	385.7	769	443.2	1317
18.17	37.80	141.70	313.1	278.52	546.0	328.7	634	387.0	772	444.7	1634
19.51	42.51	145.00	318.4	282.01	551.3	330.2	637	388.7	774	446.2	2221
22.06	51.41	149.08	326.5	285.49	557.9	331.7	639	390.2	777	447.7	3248
25.55	64.16	152.61	331.4	288.98	563.8	333.2	642	391.7	781	449.2	4493
29.08	76.20	156.16	337.3	292.45	570.0	334.7	646	393.2	784	450.7	5279
32.66	87.21	159.71	342.9	295.92	576.3	336.2	649	394.7	786	452.2	841
36.25	98.26	163.24	349.7	299.39	583.8	337.7	652	396.2	789		

* Приведено каждое третье значение

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики плавления

Соединение	ΔT , К	$T_{\text{fus}}^{\circ} \pm 0.5$, К	$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{fus}}S^{\circ}$, Дж/(К моль)
$\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$	426–452	450.2	–	–
Ph_5Sb [19]	370–420	403.3	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ [20]	390–430	428.4	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$ [21]	400–440	418.7	–	–
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}$ [25]	407–445	437.5	26.4 ± 0.5	60.3 ± 2.1
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ [26]	414–446	439.9	19.0 ± 0.2	43.0 ± 0.5

$D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)(1/\theta_{\text{max}})^D = A - \text{постоянная величина}$. Тогда уравнение (4) можно записать в виде:

$$\ln C_v = \ln A + D \ln T. \quad (5)$$

Экспериментальные значения C_p° без заметной погрешности для $T < 50$ К можно принять равными C_v . Тогда, используя соответствующие экспериментальные данные о теплоемкости для интервала 20–50 К и уравнение (5), можно получить значение D . Оказалось, что для фенилпропиолата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$ фрактальная размерность равна 1.5, характеристическая температура $\theta_{\text{max}} = 211.0$ К. Эти значения определены с погрешностью $\pm 1.5\%$. Полученное нами значение D указывает на слоисто-цепочечную топологию структуры $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$ [38, 39]. В табл. 3 приведены соответствующие значения для фенилпропиолат тетрафенилсурьмы и для изученных ранее соединений [19–21, 25, 26]. Значения характеристических температур Дебая θ_{max} , рассчитанные для одних и тех же чисел степеней свободы и температурного интервала, позволяют делать некие заключения об относительной жесткости структур твердых тел. Согласно полученным результатам, $\theta_{\text{max}}(\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})) < \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CMe}=\text{CH}_2)_2) \approx \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}) \approx \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}) <$

Таблица 3. Фрактальные размерности D и характеристические температуры θ_{max} для $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$ и (для сравнения) изученных ранее соединений в интервале 20–50 К

Соединение	D	θ_{max} , К	δ , %
$\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$	1.5	211.0	1.5
Ph_5Sb [19]	1.3	246.7	1.0
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ [20]	1.4	251.1	0.6
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CMe}=\text{CH}_2)_2$ [21]	1.5	227.6	0.6
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}$ [25]	1.2	230.0	0.2
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ [26]	1.5	228.0	0.5

$< \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_5\text{Sb}) \approx \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2)$. Жесткость кристаллических структур сравниваемых соединений увеличивается в том же ряду. Полученная тенденция, по-видимому, должна сохраняться и при более высоких температурах.

Стандартные термодинамические функции

По полученным экспериментальным данным рассчитывали стандартные термодинамические функции изученного соединения (табл. 4). Теплоемкость от 6 до 0 К определяли по предельному закону кубов Дебая:

$$C_p^{\circ} = nD(\theta_D/T), \quad (6)$$

здесь D – функция теплоемкости Дебая, $n = 6$ – число степеней свободы, $\theta_D = 60.77$ К – характеристическая температура Дебая. С этими параметрами уравнение (6) описывает экспериментальные значения теплоемкости C_p° в области от 6 до 12 К с ошибкой $\pm 1.5\%$. При расчете функций принимали, что уравнение (6) воспроизводит значения C_p° при $T < 6$ К с той же погрешностью.

Методика расчета энтальпии $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, энтропии $S^{\circ}(T)$ и функции Гиббса $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, подробно описана, например, в работах [40, 41].

Энергия и энтальпия сгорания

Энергию сгорания фенилпропиолата тетрафенилсурьмы определяли в семи опытах. Масса навески составляла ~ 0.2 г. Данные эксперимента представлены в табл. 5. После опыта проводили анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты сгорания фенилпропиолата тетрафенилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы Sb_2O_4 (85 мас. %), триоксид сурьмы Sb_2O_3 (15 мас. %). В продуктах сгорания сурьмы в свободном виде не обнаружено. Поскольку в продуктах сгорания обнаружено незначительное количество триоксида сурьмы, вводили соответствующую поправку на неполное окисление металла (табл. 5). Погрешность рентгенофазового анализа не превышает 3%, что существенно

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CPh})$ ($M = 575.27$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
5	2.15	0.00270	0.720	0.000901
6	3.66	0.00560	1.24	0.00187
7	5.72	0.0107	1.97	0.00311
8	7.95	0.0171	2.86	0.00584
10	12.7	0.0377	5.14	0.0137
15	26.69	0.1339	12.75	0.05733
20	44.31	0.3112	22.83	0.1455
25	61.95	0.5769	34.61	0.2883
30	78.94	0.9294	47.42	0.4931
35	94.85	1.364	60.80	0.7637
40	109.6	1.876	74.45	1.102
45	123.2	2.458	88.15	1.508
50	136.4	3.108	101.8	1.983
60	161.0	4.598	128.9	3.137
70	184.1	6.323	155.5	4.560
80	206.7	8.279	181.5	6.245
90	227.2	10.45	207.1	8.189
100	243.5	12.81	232.0	10.39
110	259.7	15.34	256.0	12.83
120	276.3	18.01	279.3	15.50
130	294.1	20.87	302.1	18.41
140	310.3	23.89	324.5	21.54
150	326.7	27.07	346.5	24.90
160	343.8	30.43	368.1	28.47
170	360.0	33.95	389.4	32.26
180	375.8	37.63	410.5	36.26
190	391.5	41.46	431.2	40.47
200	407.5	45.46	451.7	44.88
210	424.0	49.62	472.0	49.50
220	441.2	53.94	492.1	54.32
230	458.9	58.44	512.1	59.34
240	476.9	63.12	532.0	64.56
250	495.0	67.98	551.8	69.98
260	512.9	73.02	571.6	75.60
270	530.5	78.24	591.3	81.41
280	547.8	83.63	610.9	87.42
290	565.7	89.19	630.4	93.63
298.15	581.5	93.87	646.3	98.83
300	585.8	94.95	649.9	100.0
310	602.9	100.9	669.4	106.6
320	619.1	107.0	688.8	113.4
330	637.2	113.3	708.2	120.4
340	658.1	119.8	727.5	127.6
350	682	126	747	135
360	707	133	766	143
370	732	141	786	150
380	757	148	806	158
390	778	156	826	166
400	796	164	846	175
410	811	172	866	183
420	823	180	885	192
430*	841	188	905	201
440*	855	197	925	210
450*	870	205	944	220

* Экстраполированные значения.

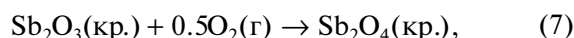
Таблица 5. Результаты опытов по определению энергии сгорания фенилпропиолата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$

m , г	$m(\text{пар})$, г	ΔT , К	$q(\text{пар})$, Дж	$q(\text{н})$, Дж	$q(\text{С})$, Дж	$q(\text{HNO}_3)$, Дж	$q(\text{Sb}_2\text{O}_3)$, Дж	$-\Delta_c U$, Дж/моль
0.24582	0.71776	2.76381	33550.7	34.0	7.00	5.27	6.73	29867.2
0.12618	0.71569	2.51611	33454.0	37.2	3.59	3.81	3.45	29822.8
0.21183	0.71651	2.69097	33492.3	32.6	6.03	8.20	5.80	29828.4
0.12802	0.71922	2.53118	33619.0	32.3	3.64	5.86	3.50	29871.1
0.24237	0.72167	2.76818	33733.5	32.1	6.90	2.34	6.63	29824.2
0.27509	0.71648	2.81820	33490.9	39.2	7.83	1.76	7.53	29833.7
0.38265	0.71680	3.03603	33505.8	30.6	10.9	2.93	10.5	29871.9
(29845.6 ± 50.7)								

Обозначения: m – масса сжигаемого вещества, ΔT – подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен; $q(\text{пар})$, $q(\text{н})$, $q(\text{HNO}_3)$, $q(\text{Sb}_2\text{O}_3)$, $q(\text{С})$ – поправки на энергию сгорания парафина, хлопчатобумажной нити, энергии образования водного раствора HNO_3 и кристаллического Sb_2O_3 неполноту сгорания углерода и соответственно; $\Delta_c U$ – энергия сгорания исследуемого вещества в условиях калориметрической бомбы. В скобках приведены средние значения.

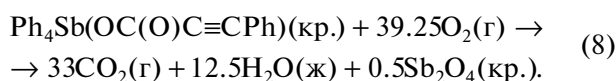
не искажает экспериментального значения энтальпии сгорания.

Принимая во внимание молярное содержание оксидов и значение энтальпии реакции



рассчитанной по энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{кр.})) = -715.46 \pm 3.422$ [42], $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{кр.})) = -907.509 \pm 4.602$ [42], установили, что величина поправки на неполное окисление металла (3–6 Дж) несущественно влияет на конечное значение $\Delta_c U$ (≈ 30000 Дж). При вычислении ΔU_c вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества, сгорание применявшегося парафина, образование раствора HNO_3 .

Принимали, что процесс, протекающий в бомбе, описывается уравнением:



При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллического фенилпропиолата тетрафенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.04463\%$) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -6.25$ моль) [43, 44]. Тогда стандартная энтальпия сгорания исследованного образца при $T = 298.15$ К:

$$\Delta_c H^\circ(298.15, \text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}), \text{кр.}) = -17177.7 \pm 30.9 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартные термодинамические функции образования

По величине стандартной энтальпии сгорания веществ и стандартным энтальпиям образования продуктов сгорания ($\text{CO}_2(\text{г.})$ [45], $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ [45], $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{кр.})$ [46]), рассчитали стандартную энтальпию образования исследуемого соединения:

$$\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}), \text{кр.}) = 165.14 \pm 0.45 \text{ кДж/моль.}$$

По полученным экспериментальным данным (табл. 4) и данным работ [45, 47] рассчитывали стандартную энтропию образования изученного соединения при $T = 298.15$ К в кристаллическом состоянии:

$$\Delta_f S^\circ(298.15, \text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}), \text{кр.}) = -1426 \pm 6 \text{ Дж/(К моль).}$$

Большие отрицательные значения энтропии образования для изученного соединения вызваны, по-видимому, тем, что в результате реакции связывается большое количество газообразного водорода, и, как следствие, при этом уменьшается число степеней свободы рассматриваемой системы.

Также рассчитывали стандартную функцию Гиббса образования по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

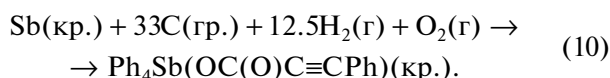
$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - 298.15\Delta_f S^\circ, \quad (9)$$

получили: $\Delta_f G^\circ(298.15, \text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}), \text{кр.}) = 590.30 \pm 12.14 \text{ кДж/моль.}$

Полученные значения стандартных характеристик образования фенилпропиолата тетрафенилсурьмы соответствуют уравнению:

Таблица 6. Стандартные функции образования веществ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль К)	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
$\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$	165.14 ± 0.45	1426 ± 6	590.30 ± 12.14
Ph_5Sb [19]	844.1 ± 19.5	1218.9 ± 1.9	1208.07 ± 19.5
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}$ [25]	-10.89 ± 0.03	1435 ± 6	416.9 ± 2.7
$\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})$ [26]	-27.07 ± 15.75	2226 ± 6	636.34 ± 16.70



Для изученных ранее соединений также определили стандартные характеристики образования (табл. 6). Необходимо отметить, что в отличие от других карбоксилатов тетрафенилсурьмы, изученное соединение $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_{(\text{кр})}$ имеет положительную энтальпию образования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-01090 А) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 4.8337.2017/ВСh).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gielen M., Tiekink E.R.T.* (Eds.), *Metallotherapeutic Drug and Metal-based Diagnostic Agents*, Wiley, 2005.
2. *Pellerito L., Nagy L.* // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 224. P. 111.
3. *Takahashi S., Sato H., Kubota Y. et al.* // *Toxicology*. 2002. V. 180. P. 249.
4. *Artem'eva E.V., Sharutina O.K., Sharutin V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. P. 2904.
5. *Xiao-Yin Zhang, Lian-sheng Cui, Xia Zhang et al.* // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1134. P. 742.
6. *Ozturk I.I., Banti C.N., Manos M.J. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2012. V. 109. P. 57.
7. *Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К.* // *Журн. неорган. химии*. 2011. V. 56. С. 235.
8. *Sarwar S., Iftikhar T., Rauf M.K. et al.* // *Inorganica Chimica Acta*. 2018. V. 476. P. 12.
9. *Han A., Ozturk I.I., Banti C.N. et al.* // *Polyhedron*. 2014. V. 79. P. 151.
10. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. P. 174.
11. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O. et al.* // *J. Organometallic Chem.* 2015. V. 798. P. 41.
12. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 166.
13. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. P. 1896.
14. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // *Ibid.* 2016. V. 86. P. 1902.
15. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khnykina K.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. P. 180.
16. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. P. 201.
17. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. P. 708.
18. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R.* // *Ibid.* 2015. V. 60. P. 465.
19. *Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2009. V. 41. P. 46.
20. *Летянина И.А., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. С. 1329.
21. *Markin A.V., Letyanina I.A., Ruchenin V.A. et al.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. P. 3657.
22. *Летянина И.А., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. и др.* // *Вестн. Нижегородск. ун-та им. Н.И. Лобачевского*. 2012. № 3. С. 105.
23. *Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 125. P. 339.
24. *Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лякаев Д.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. С. 1439.
25. *Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 131. P. 322.
26. *Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 133. P. 1143.
27. *Лякаев Д.В., Маркин А.В., Хабарова Е.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. С. 1384.
28. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 465.
29. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623.
30. *Мальшиев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др.* // *ПТЭ*. 1985. Т. 6. С. 195.
31. *Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F.* *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
32. *Drebushchak V.A.* // *J. Therm. Anal. Cal.* 2005. V. 79. P. 213.
33. *Кирьянов К.В., Тельной В.И.* // *Тр. по химии и хим. технологии: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т*, 1975. С. 109.
34. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* *Термохимия паробразования органических веществ*. М.: Наука, 1981. 214 с.

35. *Meija J., Coplen T.B., Berglund M. et al.* // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. P. 265.
36. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
37. *Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S. et al.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 269–270. P. 109.
38. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
39. *Тарасов В.В., Юницкий Г.А.* // Там же. 1965. Т. 39. С. 2077.
40. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
41. *McCullough J.P., Scott D.W.* // Calorimetry of Non-reacting Systems. London: Butterworth, 1968.
42. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1981, Вып. I–X.
43. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* // Термохимия. В 2 т. Т. 2. М.: Изд-во МГУ, 1966. 436 с.
44. *Washburn E.W.* // J. Res. Natl. Bur. Standards. V. 10 (1933) 4. P. 525–558.
45. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* // Codata Key Values for Thermodynamics. New York, 1984.
46. *Mah A.D.* // Report of Investigation. Bureau of Mines. U. S. Department of the Interior., 1962.
47. *De Sorbo, Tyler W.W.* // Acta Metall. 1953. V. 1. P. 503.