

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБЕНЗОАТА  
ТРИФЕНИЛВИСМУТА  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ : ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ  
С СУРЬМАСОДЕРЖАЩИМ АНАЛОГОМ

© 2021 г. А. В. Маркин<sup>a,\*</sup>, Д. В. Лякаев<sup>a</sup>, Н. Н. Смирнова<sup>a</sup>, А. В. Гуцин<sup>a</sup>,  
В. В. Шарутин<sup>b</sup>, О. К. Шарутина<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>b</sup> Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

\*e-mail: markin@chem.unn.ru; markin79@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 16.04.2021 г.

Принята к публикации 16.04.2021 г.

Впервые методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости дибензоата трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  в области температур 6–480 К. Выявлено, что изученное соединение плавится с разложением. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции кристаллического  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$   $C_p^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T)$  и  $G^0(T) - H^0(0)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до 417 К. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной ( $T < 50$  К) теплоемкости изученного соединения и установлена цепочечно-плоскостная топология его структуры. По полученным экспериментальным данным рассчитана стандартная энтропия образования  $\Delta_f S^0$  вещества в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К. Проведено сравнение термодинамических свойств дибензоата трифенилвисмута и дибензоата трифенилсурьмы, термодинамических характеристик выявленных плавлений соединений.

*Ключевые слова:* теплоемкость, адиабатический вакуумный калориметр, дибензоат трифенилвисмута, дибензоат трифенилсурьмы, фрактальная размерность, топологическая структура

DOI: 10.31857/S0044453721110145

Металлоорганические соединения находят широкое применение в различных областях практической деятельности и науки. В частности, висмуторганические соединения исследуются в связи с возможностью их потенциального использования в качестве лекарственных, биологически активных препаратов, обладающих меньшей токсичностью в сравнении с комплексами тяжелых металлов [1–3]. Некоторые органические соединения висмута используются в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе [4, 5]. Синтез новых комплексов этого металла и изучение их физико-химических свойств являются важной и актуальной задачей [6, 7].

К настоящему времени исследованы температурные зависимости теплоемкостей ряда органических производных висмута (V)  $\text{Ph}_3\text{BiX}_2$ , где X – органический заместитель, в широком интервале температур [8, 9]. В литературе отсутствуют тер-

модинамические данные для дибензоата трифенилвисмута. В результате, целями данного исследования являются изучение температурной зависимости теплоемкости дибензоата трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  в области 6–480 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 с целью установления типа топологии структуры), расчет стандартных термодинамических функций  $C_p^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T)$  и  $G^0(T) - H^0(0)$  для соединения в области от  $T \rightarrow 0$  до 417 К, а также расчет стандартной энтропии образования вещества  $\Delta_f S^0$  в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К.

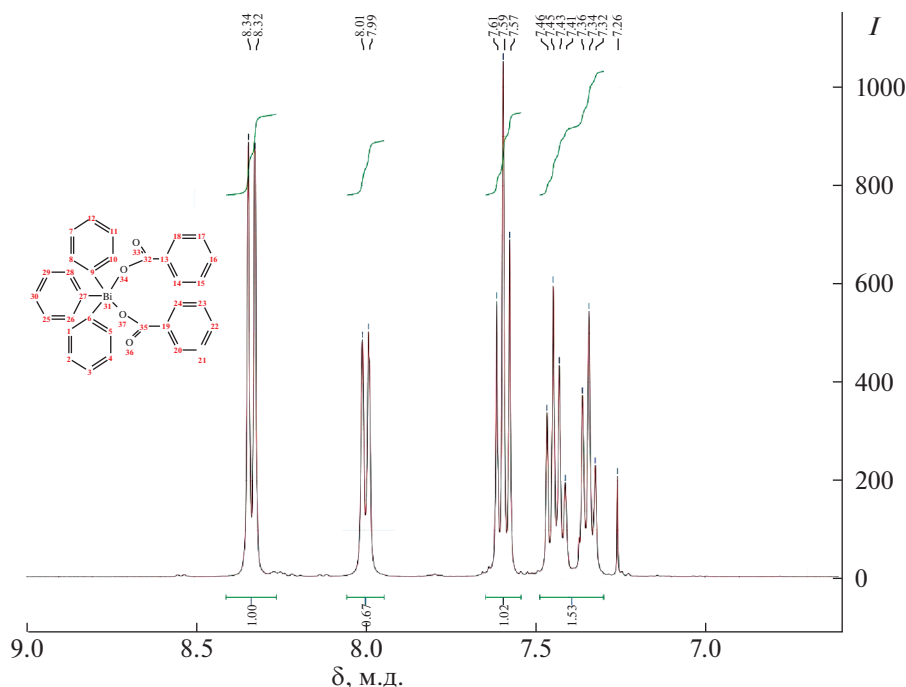


Рис. 1. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР дибензоата трифенилвисмута.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучаемый образец дибензоата трифенилвисмута был синтезирован на кафедре органической химии Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород).

Образец дибензоата трифенилвисмута был получен по реакции, протекающей в диэтиловом эфире с участием трифенилвисмута (1.76 г), бензойной кислоты (1.96 г) и пероксида водорода в темноте при комнатной температуре в течение 24 ч [10]. Выпавшие кристаллы дибензоата трифенилвисмута отделяли фильтрованием, промывали 20 мл гексана. Выход целевого продукта реакции составил 97%.

Структура дибензоата трифенилвисмута была охарактеризована методами ИК и ЯМР ( $^1\text{H}$ ) спектроскопии. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) был записан на приборе "UR-20" в таблетках KBr в диапазоне 4000–400  $\text{см}^{-1}$ : 1610 (C=O), 1565, 1180, 1075, 1030, 1020, 990, 850, 680.

Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР снимали в дейтерохлороформе на ЯМР-спектрометре "AgilentDD2 400" (рис. 1). Для расшифровки и моделирования спектров использовали программу MestReNova 9.0.2 (демонстрационная версия). В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР наблюдались сигналы: 8.33 м.д. (*d*,  $J = 7.4$  Гц, 6H), соответствующий *орто*-атомам водорода  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  фрагмента; 8.00 м.д. (*d*,  $J = 7.4$  Гц, 4H), соответствующий *орто*-атомам водорода  $\text{PhCOO}$  фрагмента; 7.59 м.д. (*t*,  $J = 7.9$  Гц, 6H), соответствующий

*мета*-атомам водорода  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  фрагмента; 7.32–7.46 м.д. (*m*, 9H), соответствующий *пара*-атомам водорода  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  фрагмента и *мета*, *пара*-атомам водорода  $\text{PhCOO}$  фрагмента. Положение пиков фенильных протонов  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  фрагмента близки значениям для *пара*-метоксициннамата трифенилвисмута.

Согласно данным термогравиметрического анализа, проведенного нами с помощью термомикровесов TG 209 F1, Netzsch Geratebau, Германия, образец дибензоата трифенилвисмута термически устойчив вплоть до  $T \sim 417$  К (рис. 2).

**Аппаратура и методика измерений.** Для изучения температурной зависимости теплоемкости  $C_p^0 = f(T)$   $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  в области 6–307 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 [11, 12]. Калориметрическая ампула – тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом  $1.5 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>. Температуру измеряли железородиевым термометром сопротивления ( $R \cong 100$  Ом), прокалиброванным в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и адиабатической

оболочкой контролировали четырехспайной медь-железо-хромелевой термопарой. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения  $C_p^0$  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  $C_p^0$  веществ с погрешностью  $\pm 2\%$  до 15 К,  $\pm 0.5\%$  в интервале 15–40 К и  $\pm 0.2\%$  в области 40–307 К; измерять температуры фазовых превращений с погрешностью  $\pm 0.01$  К в соответствии с МТШ-90.

Для измерения теплоемкости образца  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  в области 304–480 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (ДСК) производства фирмы Netzsch Gerätebau, Германия. Конструкция калориметра DSC 204 F1 и методика работы описаны в работах [13, 14]. 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 было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют измерять температуры фазовых превращений с погрешностью  $\pm 0.5$  К, энтальпий переходов –  $\pm 1\%$ . Теплоемкость определяли методом отношений (“Ratio method”). В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения  $C_p^0$  по данным ДСК-измерений подробно описана в [13] и Netzsch Software Proteus. Индивидуальные значения  $C_p^0$  при разных температурах определялись согласно уравнению:

$$C_p^0 = \frac{m_{std} DSC_s(T) - DSC_{bl}(T)}{m_s DSC_{std}(T) - DSC_{bl}(T)} C_{p, std}^0 / \text{осн. кг} \quad (1)$$

где  $C_p^0$  – удельная теплоемкость образца при температуре  $T$ ,  $C_{p, std}^0$  – 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 были проведены три различных измерения: базовой линии, стандарта (корунда) и исследуемого образца. В этих измерениях сохранялись идентичные следующие параметры: поток аргона, скорость потока аргона, начальная температура, скорость нагрева и скорость сканирования, масса тигля и крышки, положение тигля на сенсоре. При измерении теп-

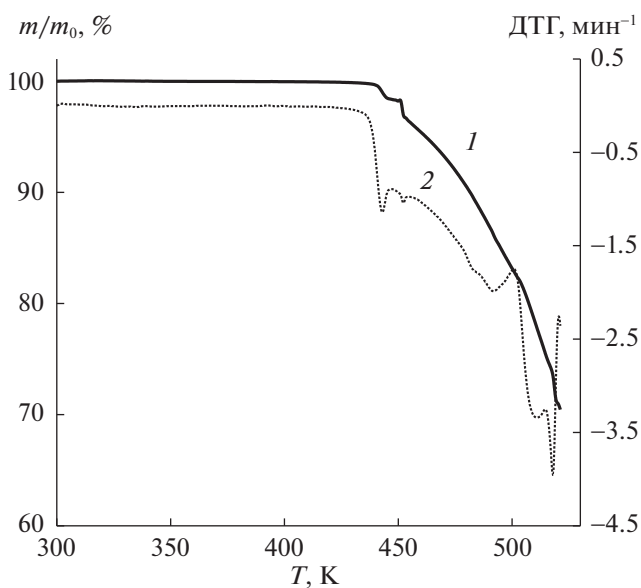


Рис. 2. ТГ-кривая (1) и ДТГ-кривая (2) дибензоата трифенилвисмута.

лоемкости образец выдерживался при постоянной температуре в течение 30 минут в токе аргона; после чего проводилось нагревание с постоянной скоростью (5 К/мин) до 480 К; измерения завершались последующим охлаждением системы до комнатной температуры. Измерения базовой линии и стандарта проводились в том же режиме.

Отметим, что погрешность определения  $C_p^0$  указанным методом была  $\pm 2\%$ . Измерения теплотических характеристик проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Теплоемкость.** Теплоемкость  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  изучена в температурном интервале 6–307 К (табл. 1) методами АВК и в интервале 304–480 К – методами ДСК. Сглаживание экспериментальных точек  $C_p^0$  проводили в виде степенных и полупологарифмических полиномов, соответствующие коэффициенты рассчитывались методом наименьших квадратов с помощью специальных программ.

Относительное отклонение экспериментальных значений  $C_p^0$  от усредненной кривой  $C_p^0 = f(T)$  не превышало  $\pm 2.0\%$  в интервале 6–20 К,  $\pm 0.5\%$  – в интервале 20–50 К,  $\pm 0.2\%$  – в области 50–307 К в области АВК и  $\pm 2.0\%$  – в интервале от 304 до 480 К в области ДСК в температурных интервалах, где отсутствуют какие-либо превращения изучаемого соединения. Молярная масса исследуемого

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(Кмоль)) дибензоата трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  ( $M = 682.48$  г/моль)

$T, \text{K}$	$C_p^0$	$T, \text{K}$	$C_p^0$	$T, \text{K}$	$C_p^0$	$T, \text{K}$	$C_p^0$	$T, \text{K}$	$C_p^0$	$T, \text{K}$	$C_p^0$
Серия 1		36.01	96.65	134.39	317.0	29.07	72.71	127.23	303.7	241.74	497.6
6.54	5.19	39.53	107.4	137.98	323.0	32.52	84.94	130.81	310.2	245.50	505.3
6.87	5.58	43.07	118.3	141.57	328.6	249.27	510.8	325.7	665	403.5	782
7.27	6.05	46.64	128.2	145.23	335.2	253.02	516.3	328.5	672	406.5	785
7.65	6.58	50.23	138.2	148.83	341.1	256.78	524.2	330.5	676	409.5	787
8.03	7.15	53.82	148.0	152.45	345.8	260.55	532.4	332.5	679	412.5	790
8.41	7.78	57.44	158.7	156.06	352.0	264.49	540.1	335.2	684	415.5	791
8.80	8.44	61.14	168.5	159.70	357.5	268.24	546.3	337.5	686	418.5	591
9.20	9.13	64.80	177.7	163.33	363.3	271.97	553.8	339.5	690	421.5	-1149
9.60	9.85	68.33	186.1	166.97	369.2	275.70	562.0	342.5	693	424.5	-27640
10.02	10.7	71.98	194.6	170.61	375.3	279.41	570.0	345.5	696	427.5	-1069
10.43	11.6	75.63	203.3	174.27	381.4	283.12	577.5	348.5	700	430.5	756
10.86	12.7	79.28	211.5	177.93	387.4	286.81	584.2	351.5	704	433.5	829
11.31	13.8	82.94	219.7	181.59	393.5	290.50	592.9	354.5	709	436.5	885
11.76	15.0	85.00	225.0	185.26	400.2	294.17	599.9	357.5	715	439.5	926
12.39	16.7	87.56	229.0	188.94	405.9	297.82	607.7	360.5	718	442.5	961
13.15	18.9	Серия 2		192.64	412.8	301.45	615.9	363.5	724	445.5	1032
13.98	21.6	85.04	226.0	196.34	419.1	305.07	623.0	366.5	728	448.5	1136
14.70	23.9	87.77	230.0	200.05	425.4	307.30	628.7	369.5	734	451.7	1196
15.41	26.40	91.73	238.8	203.99	432.1	Серия 3*		372.5	739	454.3	1133
16.12	28.92	95.27	245.3	207.77	438.8	304.5	621	375.5	743	457.5	1060
16.82	31.24	98.80	252.1	211.54	445.3	307.5	629	378.5	746	460.5	1076
17.51	33.74	102.34	258.8	215.33	452.2	309.5	632	381.5	751	463.5	1091
18.20	35.96	105.88	265.2	219.11	458.7	312.2	636	384.5	755	466.5	1107
18.88	38.32	109.42	271.9	222.89	464.4	314.5	643	388.5	763	469.5	1127
19.56	40.52	112.97	278.4	226.67	471.4	316.5	648	391.5	767	472.5	1144
20.24	42.81	116.53	285.2	230.44	477.1	319.3	653	394.5	771	475.5	1165
22.30	49.76	120.09	291.4	234.21	483.2	321.5	657	397.5	774	478.5	1190
25.65	61.00	123.65	297.3	237.98	489.4	323.5	660	400.5	777	480.5	1206

\* – Приведено каждое третье значение.

объекта была рассчитана по таблице атомных весов ИЮПАК [15].

На рис. 3 приведены экспериментальные точки  $C_p^0$  и усредняющие кривые  $C_p^0 = f(T)$  дибензоата трифенилвисмута во всем изученном диапазоне температур. Видно, что теплоемкость соединения плавно увеличивается с ростом температуры в интервале, где отсутствуют какие-либо фазовые превращения (участок АВ). Затем, начиная с  $T \sim 417$  К, теплоемкость вещества резко уменьшается с увеличением температуры (участок ВС), что обусловлено началом плавления кристаллов  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  и сопровождающимся разложением, что было подтверждено результатами незави-

симого ТГ-анализа. В связи с этим, получить значения теплоемкости дибензоата трифенилвисмута в жидком состоянии и оценить термодинамические характеристики плавления не представлялось возможным. Температура плавления  $T_{\text{fus}}^0 = 417.5 \pm 0.5$  К была оценена по температуре начала перехода согласно стандартной методике Netzsch Software Proteus.

В литературе представлены сведения о термодинамических свойствах некоторых висмута- и сурьмаорганических соединений (табл. 2). В настоящей работе был проведен сравнительный анализ термодинамических характеристик плавления дибензоата трифенилвисмута и дибензоата трифенилсурьмы, изученного ранее [16]. Стоит

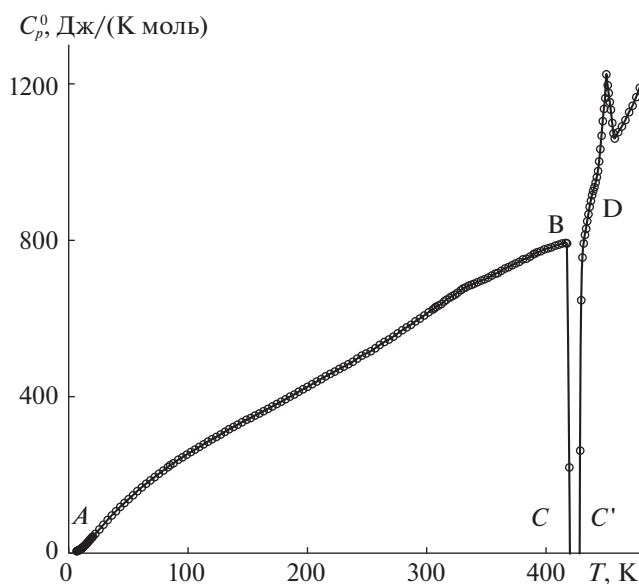


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости дибензоата трифенилвисмута.

отметить, что дибензоат трифенилсурьмы плавится без разложения, стабилизируется в жидком состоянии, и затем при охлаждении переходит в стеклообразное состояние.

При сравнении температурных зависимостей теплоемкости дибензоата трифенилвисмута и дибензоата трифенилсурьмы было выявлено, что  $C_p^0$  изученных веществ равны в пределах экспериментальной ошибки определения величины в интервале от 6 до 335 К (рис. 4). Данная закономерность определяется схожим строением, взаимным расположением лигандов при атоме металла и топологической структурой соединений. Влияние природы центральных атомов металлов не сказывается на температурной зависимости теплоемкости в данном интервале. Затем, наблюдается различие в проявлении плавления, которое, в свою очередь, может быть обусловлено особенностями электронного строения атомов висмута и сурьмы. Аналогичное сходство характера тем-

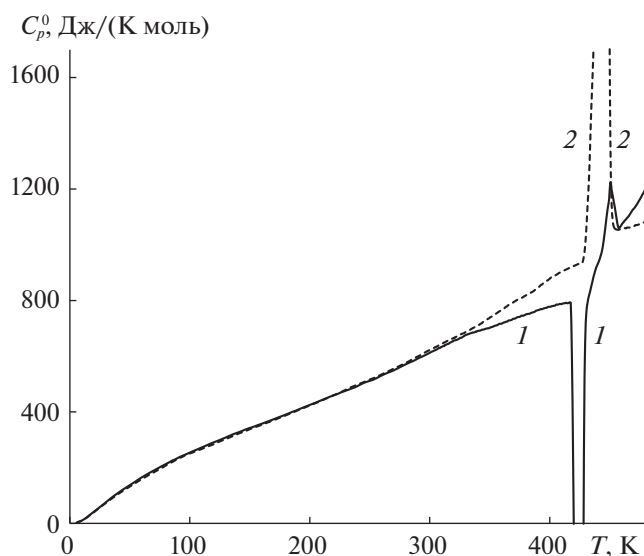


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкостей дибензоата трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  (1) и дибензоата трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  (2).

пературной зависимости теплоемкости было обнаружено ранее на примере диметакрилата трифенилвисмута и диметакрилата трифенилсурьмы, дикротоната трифенилвисмута и дикротоната трифенилсурьмы в работах [8, 9, 17].

По экспериментальным данным о низкотемпературной теплоемкости представлялось интересным получить для изученного вещества значение фрактальной размерности  $D$  [18, 19]. 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:

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D, \quad (2)$$

здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $N$  – число атомов в молекуле,  $\gamma(D+1)$  – гамма-функция,  $\xi(D+1)$  –  $\xi$ -функция Римана,  $\theta_{\max}$  – характери-

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики плавления висмуторганических и сурьмаорганических соединений

Вещество	$T_{\text{fus}}^0 \pm 0.5$ , К	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{fus}}S^\circ$ , Дж/(К моль)
$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$	417.5	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ [16]	447.5	$34.5 \pm 0.6$	$77.2 \pm 1.2$
$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHMe})_2$ [8]	402.2	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHMe})_2$ [8]	420.3	–	–
$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{CMe}=\text{CH}_2)_2$ [9]		протекает полимеризация	
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CMe}=\text{CH}_2)_2$ [17]	418.7	–	–

**Таблица 3.** Стандартные термодинамические функции дибензоата трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  в кристаллическом состоянии ( $M = 682.48$  г/моль)

$T, \text{K}$	$C_p^0(T),$ 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	2.43	0.00310	0.838	0.00110
10	10.7	0.0355	5.00	0.0146
15	25.02	0.1222	11.83	0.0553
20	42.01	0.2899	21.37	0.1376
30	76.23	0.8805	44.84	0.4648
40	108.7	1.808	71.31	1.044
50	138.2	3.045	98.79	1.894
60	165.1	4.563	126.4	3.021
70	190.1	6.340	153.7	4.422
80	213.5	8.360	180.7	6.094
90	235.0	10.60	207.1	8.033
100	256.0	13.06	233.0	10.23
120	291.4	18.52	282.6	15.39
140	325.9	24.70	330.2	21.52
160	358.1	31.54	375.8	28.59
180	391.2	39.03	419.9	36.55
200	425.3	47.20	462.9	45.37
220	459.6	56.04	505.0	55.05
240	494.3	65.58	546.5	65.57
260	531.7	75.80	587.4	76.91
270	551.0	81.22	607.8	82.88
273.15	556.8	82.96	614.2	84.81
280	569.8	86.82	628.2	89.06
290	590.4	92.62	648.5	95.45
298.15	608.2	97.50	665.1	100.8
300	612.3	98.63	668.9	102.0
320	655	111	709	115
340	690	124	750	130
360	718	138	790	145
380	749	153	830	162
400	776	168	869	179
417.5	753	182	902	194

стическая температура. Для конкретного твердого тела  $D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(1/\theta_{\max})^D = A$  – постоянная величина. Тогда уравнение (2) можно записать как:

$$\ln C_v = \ln A + D \ln T. \quad (3)$$

Экспериментальные значения  $C_p^0$  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 (3), можно получить

значение  $D$ . Оказалось, что для дибензоата трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  фрактальная размерность равна 1.5, характеристическая температура  $\theta_{\max} = 231.8$  К. Эти значения определены с погрешностью  $\pm 0.4\%$ . Полученное нами значение  $D$  указывает на слоисто-цепочечную топологию структуры  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  [20, 21].

*Стандартные термодинамические функции.* По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции дибензоата трифенилвисмута (табл. 3).

Теплоемкость от 6 К до 0 К определяли по предельному закону кубов Дебая:

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T),$$

здесь  $D$  – функция теплоемкости Дебая,  $n = 6$  – число степеней свободы,  $\theta_D = 45.6$  К – характеристическая температура Дебая. С этими параметрами уравнение описывает экспериментальные значения теплоемкости  $C_p^0$  в области от 6 до 12 К с ошибкой  $\pm 1.5\%$ . При расчете функций принимали, что уравнение воспроизводит значения  $C_p^0$  при  $T < 6$  К с той же погрешностью.

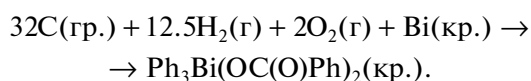
Методика расчета энтальпии  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , энтропии  $S^\circ(T)$  и функции Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ , подробно описана, например, в работах [22, 23].

По полученным экспериментальным данным (табл. 3) и данным работ [24, 25] была рассчитана стандартная энтропия образования дибензоата трифенилвисмута при  $T = 298.15$  К в кристаллическом состоянии:

$$\Delta_f S^\circ(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2, \text{кр.}) = -1614 \pm 8 \text{ Дж}/(\text{К моль}).$$

Большое отрицательное значение энтропии образования для изученного соединения вызвано, по-видимому, тем, что в результате реакции связывается большое количество газообразного водорода, и, как следствие, при этом уменьшается число степеней свободы рассматриваемой системы.

Полученное значение стандартной энтропии образования дибензоата трифенилвисмута соответствует уравнению:



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-03-01090 А) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 0729-2020-0053).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ollevier T.* Bismuth-Mediated Organic Reactions; Springer Verlag: Berlin. 2012.
2. *Gielen M., Tiekink E.R.T.* (Eds.), *Metallotherapeutic Drug and Metal-based Diagnostic Agents*, Wiley, 2005.
3. *Suzuki H., Komatsu N., Ogawa T. et al.* // *Organobismuth Chemistry*; Elsevier Science: Amsterdam. 2001.
4. *Moiseev D.V., Malysheva Yu.B., Shavyrin A.S. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. P. 3652–3663.
5. *Malysheva Yu.B., Gushchin A.V., Mei Y. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 2008. P. 379–383.
6. *Kensuke N., Akiko N., Yoshiki C.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. P. 1372–1376.
7. *Carraher Ch.E., Sheats J.E., Pittman Ch.U.* *Organometallic polymers.* New York: Academic Press. 1978.
8. *Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // *J. Therm Anal Calorim.* 2016. V. 125. P. 339–349.
9. *Letyanina I.A., Markin A.V., Gushchin A.V. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2016. V. 61. P. 2321–2329.
10. *Andreev P.V., Somov N.V., Gushchin A.V. et al.* // *Acta Crystallographica Section E.* 2013. E69, m167. P. 12.
11. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623.
12. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др.* // ПТЭ. 1985. Т. 6. С. 195.
13. *Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F.* *Differential scanning calorimetry.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
14. *Drebushchak V.A.* // *J. Therm. Anal. Cal.* 2005. V. 79. P. 213.
15. *Meija J., Coplen T. B., Berglund M. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2016. V. 88. P. 265.
16. *Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лякаев Д.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1439.
17. *Markin A.V., Letyanina I.A., Ruchenin V.A. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. P. 3657–3662.
18. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
19. *Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S. et al.* // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 269–270. P. 109.
20. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
21. *Тарасов В.В., Юницкий Г.А.* // Там же. 1965. Т. 39. С. 2077.
22. *Lebedev B.V.* // *Thermochim. Acta.* 1997. V. 297. P. 143.
23. *McCullough J.P., Scott D.W.* // *Calorimetry of Non-reacting Systems.* 1968. London: Butterworth.
24. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* // *Codata Key Values for Thermodynamics.* New York, 1984.
25. *De Sorbo, Tyler W.W.* // *Acta Metall.* 1953. V. 1. P. 503.