ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 2, с. 192–196

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *БИС*-ФЕНИЛПРОПИОЛАТА ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ $Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2$

© 2021 г. Д. В. Лякаев[a], А. В. Маркин[a,*], П. Е. Горюнова[a], Н. Н. Смирнова[a], А. В. Князев[a], В. В. Шарутин[b], О. К. Шарутина[b]

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

[b] Национальный исследовательский Южно-уральский государственный университет, Челябинск, Россия

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

Поступила в редакцию 10.05.2020 г.
После доработки 10.05.2020 г.
Принята к публикации 24.05.2020 г.

В калориметре сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания кристаллического *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы при $T = 298.15$ K. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартная энтальпия сгорания указанного вещества в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ K и проведен расчет стандартных функций образования изученного соединения $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ K.

Ключевые слова: калориметрия, энтальпия сгорания, энтальпия образования, *бис*-фенилпропиолат трифенилсурьмы

DOI: 10.31857/S0044453721020187

Металлорганические соединения широко исследуются в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях науки, техники и биомедицины [1, 2]. В частности, сурьмаорганические производные используются в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе [3–8], фотокатализаторов при разложении полимерных материалов [9], поглотителей углекислого газа [10] элементов солнечных батарей [11]. Кроме того, органические комплексы сурьмы проявляют высокую противоокислительную, противоопухолевую, противомалярийную и антибактериальную активность [12–18] и находят применение против лейшманиоза и гепатита С [19, 20]. Также производные сурьмы широко используются для синтеза металлсодержащих полимеров, обладающих фунгицидными и биоцидными свойствами [21–23], термостойкостью и радиорезистентностью [24, 25].

Термодинамические характеристики соединений сурьмы необходимы для расчета и оптимизации технологических процессов с их участием.

В работах [26–30] методами прецизионной калориметрии были определены термодинамические свойства производных пятивалентной сурьмы Ph_3SbX_2, где X – органические заместители. Термохимические характеристики ($\Delta_c U^\circ$, $\Delta_c H^\circ$, $\Delta_f H^\circ$) $Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2$ в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена калориметрическому определению энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$, расчету стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$, стандартной функции Гиббса образования $\Delta_f G^\circ$ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ K *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученного образца

Исследованное соединение было синтезировано и идентифицировано по методике, описанной в работе [31].

Образец *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы был получен по реакции, протекающей в эфире (10 мл) с участием трифенилсурьмы и фенилпропиоловой кислоты (0.333 г, 1.700 ммоль) в присутствии 70%-го раствора *трет*-бутилгидропероксида. Смесь выдерживалась на водяной бане в течение 12 часов. В результате были получены бесцветные кристаллы; целевой выход реакции достигал 99%:

$$Ph_3Sb + 2HOC(O)C{\equiv}CPh + \textit{tert}\text{-}BuOOH \rightarrow \rightarrow Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2 + \textit{tert}\text{-}BuOH + H_2O. \quad (1)$$

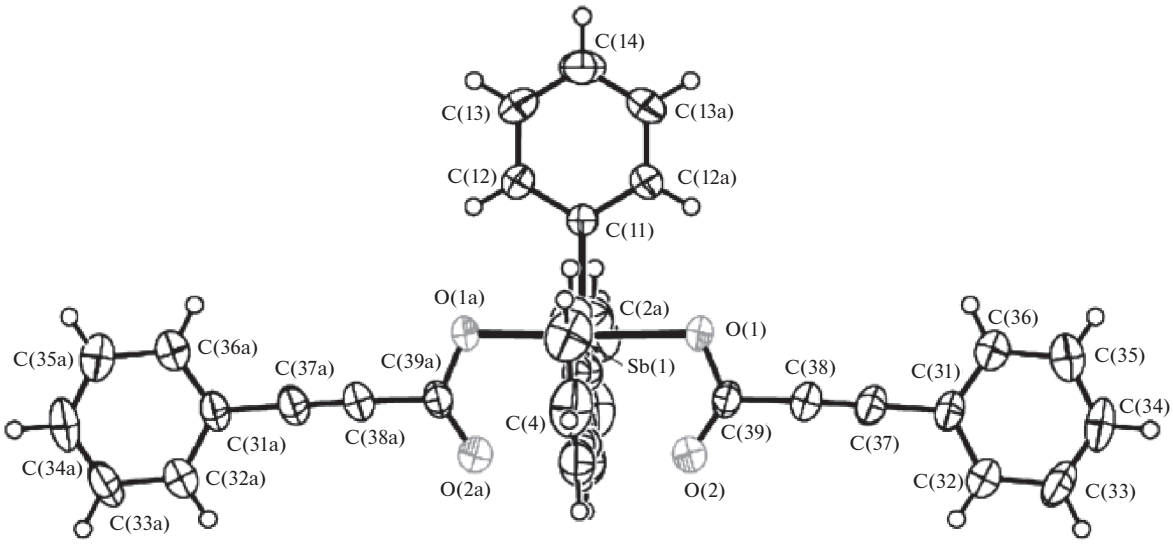

Рис. 1. Структура *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2$.

Полученное соединение было идентифицированно методом элементного анализа: найдено (%) Sb 18.89, C 67.18, H 3.88, для формулы $C_{36}H_{25}O_4Sb$ рассчитано (%): Sb 18.92, C 67.21, H 3.92. Элементный анализ был проведен на анализаторах “Carlo Erba CHNS-O EA 1108” для углерода и водорода и на “Shimadzu EDX-720” для сурьмы.

Структура соединения *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы была охарактеризована методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (рис. 1). ИК-спектр (ν, см$^{-1}$) был записан на спектрометре Bruker Tensor 27 в области 4000–400 см$^{-1}$: 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 был проведен на четырехкружном диффрактометре Bruker D8 QUEST (графитовый монохроматор, MoK_α-излучение, θ/2θ-сканирование). Исследование показало, что кристаллы моноклинные a = = 13.6536(11), b = 20.7096(17), c = 12.2683(15) Å, β = 122.820(2)°, V = 2915.3(5) Å^3, пр. гр. $P2_1/n$, Z = 4, ρ (рассчит.) = 1.466 г/см^3. Атом сурьмы в $Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2$ имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с фенилпропиолатными лигандами в аксиальных положениях.

Содержание основного вещества в образце $Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2$ составляло 99.0 мол. %. Примеси не были идентифицированы, но, учитывая их количество, можно заключить, что они не влияли на значения термодинамических величин в пределах погрешностей их определения.

Аппаратура и методика измерений. Энтальпию сгорания исследуемого соединения определяли в усовершенствованном калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой [32]. Отметим, что калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\Delta_c U$ = −(26454.4 ± 2.2) Дж/г) при взвешивании на воздухе). Энергетический эквивалент системы W = 14805 ± 3 Дж/К с удвоенным квадратичным отклонением от среднего результата 0.02%.

Образец 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 [33]. 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) CO не был обнаружен. Визуальный осмотр поверхности бомбы не обнаружил никаких следов неполного сгорания вещества. После опыта был проведен рентгенофазовый анализ твердых продуктов сгорания.

Таблица 1. Результаты опытов по определению энергии сгорания *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2$ (M = 643.35 г/моль)

Значения	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	Опыт № 5	Опыт № 6	Опыт № 7
m, г	0.14736	0.17185	0.18390	0.17382	0.18404	0.21308	0.16118
m(пар), г	0.71959	0.72130	0.72326	0.72565	0.73092	0.73158	0.73140
m(х.н.), г	0.00234	0.0022	0.00200	0.00195	0.00203	0.00173	0.00172
W, Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805
ΔT, K	2.55773	2.60983	2.63888	2.62794	2.66422	2.72144	2.62152
q, Дж	37867.2	38638.5	39068.6	38906.7	39443.8	40290.9	38811.6
q(пар), Дж	33636.3	33716.2	33807.8	33919.5	34165.9	34196.7	34188.3
q(х.н.), Дж	39.2	36.8	33.5	32.6	34.0	29.0	28.8
q(сажа), Дж	5.48	6.39	6.84	6.46	6.84	7.92	5.99
$q(HNO_3)$, Дж	4.10	4.69	4.69	6.44	5.27	5.86	4.69
$q(Sb_2O_3)$, Дж	3.61	4.20	4.50	4.25	4.50	5.21	3.94
$-\Delta_c u^\circ$, Дж/г	28465.5	28449.8	28447.4	28514.9	28512.5	28485.0	28524.3
$-\Delta_c U^\circ$, Дж/моль	18313.3	18303.2	18301.6	18345.0	18343.5	18325.8	18351.1

Обозначения: m – масса сжигаемого вещества, ΔT – подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен; q(пар), q(х.н.), q(сажа), $q(HNO_3)$, $q(Sb_2O_3)$ – поправки на энергию сгорания парафина, хлопчатобумажной нити, неполноту сгорания углерода, энергии образования водного раствора HNO_3 и кристаллического Sb_2O_3 соответственно; $\Delta_c u^\circ$ – удельная энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям; $\Delta_c U^\circ$ – мольная энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям. $\Delta_c U^\circ = -(18326.2 \pm 7.8)$ кДж/моль – среднее значение.

Для приведения измеренной величины $\Delta_c U$ к стандартным условиям ($\Delta_c U^\circ$) использовали приближенную формулу Уошберна [34, 35]:

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

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 полученным значениям $\Delta_c H^\circ$ рассчитывали энтальпию образования $\Delta_f H^\circ$ соединению в кристаллическом состоянии при T = 298.15 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергию сгорания *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2$ определяли в семи опытах. Масса навески составляла ~0.2 г. Данные экспериментов представлены в табл. 1.

После опыта проводили анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты сгорания дибензоата трифенилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы Sb_2O_4 (85 мас. %), триоксид сурьмы Sb_2O_3 (15 мас. %). В продуктах сгорания сурьмы в свободном виде не обнаружено.

Погрешность рентгенофазового анализа не превышает 3%, что существенно не искажает экспериментального значения энтальпий сгорания. Поскольку продукты сгорания наряду с тетраоксидом сурьмы содержали триоксид сурьмы, то нами вводились соответствующие поправки на неполное окисление металла.

$$Sb_2O_3(кр.) + 0.5O_2(г) \rightarrow Sb_2O_4(кр.). \qquad (3)$$

Принимая во внимание мольное содержание оксидов и значение энтальпии реакции (3), рассчитанной по энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ(Sb_2O_3(кр.)) = -715.46 \pm 3.422$ кДж/моль [36], $\Delta_f H^\circ(Sb_2O_4(кр.)) = -907.509 \pm 4.602$ кДж/моль [36], установлено, что величина поправки на неполное окисление металла (3–6 Дж) не существенно влияет на конечное значение $\Delta_c U$(≈30000 Дж).

Кроме того, при вычислении ΔU_c вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити используемой для поджигания навески вещества ($CH_{1.686}O_{0.843}$ [37], $\Delta_c U_{(х.н)} = -(16736.0 \pm 11.1)$ Дж/г), сгорание приме-

нявшегося парафина (*н*-гексадекан, массовая доля > 99.9%, $\Delta_c U_{(пар)} = -(46744 \pm 8)$ Дж/г) и образование раствора HNO_3 ($\Delta_r H^\circ = -59.7$ кДж/моль для 0.1 моль/л HNO_3(р) из простых веществ N_2(г), O_2(г) иH_2O(ж) [38]).

Процесс, протекающий в бомбе, может быть описан уравнением:

$$Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2(кр) + 41.25O_2(г) \rightarrow \rightarrow 36CO_2(г) + 12.5H_2O(ж) + 0.5Sb_2O_4(к). \quad (4)$$

При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллического *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.04782\%$) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -5.25$ моль) в соответствии с [34, 35]. В результате стандартная энтальпия сгорания кристаллического $Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2$ при $T = 298.15$ K:

$$\Delta_c H^\circ(298.15\ Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2, кр.) = -(18\,339.2 \pm 7.8)\ кДж/моль.$$

По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартной энтальпии образования продуктов сгорания $\Delta_f H^\circ(CO_2(г)) = -393.513 \pm 0.046$ кДж/моль [36], $\Delta_f H^\circ(H_2O(ж)) = -285.829 \pm 0.040$ кДж/моль [36], $\Delta_f H^\circ(Sb_2O_4(кр.)) = -907.509 \pm 4.602$ кДж/моль [36], рассчитали стандартную энтальпию образования исследуемого соединения в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ K:

$$\Delta_f H^\circ(298.15\ Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2, кр.) = 146.2 \pm 8.0\ кДж/моль.$$

По рассчитанному значению $\Delta_f H^\circ$ исследованного соединения и значению стандартной энтропии образования $\Delta_f S^\circ(298.15,\ Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2$ кр.) = $-(1536 \pm 5)$ Дж/(K моль) [27], была определена стандартная функция Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ$, кДж/моль):

$$\Delta_f G^\circ(298.15, Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2\ кр.) = 604.1 \pm 8.0\ кДж/моль.$$

Полученные значения стандартных термохимических функций образования соответствуют уравнению:

$$Sb(кр.) + 36C(гр.) + 12.5H_2(г) + 2O_2(г) \rightarrow \rightarrow Ph_3Sb(OC(O)C{\equiv}CPh)_2(кр.), \quad (5)$$

где гр. – графит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90070) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание Проект № 0729-2020-0039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tiekink E.R.T.* // Critical Reviews in Oncology, Hematology. 2002. V. 42. P. 225.
2. *Sharma P., Perez D., Cabrera A. et al.* // Acta Pharmacol. Sin. 2008. V. 29. P. 881.
3. *Kakusawa N., Tobiyasu Y., Yasuike S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 2953.
4. *Nianyuan Tan, Tong Nie, Chak-Tong Au et al.* // Tetrahedron Letters. 2017. V. 58. P. 2592.
5. *Додонов В.А., Гущин А.В., Горькаев Д.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 6. С. 965.
6. *Moiseev D.V., Gushchin A.V., Shavirin A.S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2003. V. 667. P. 176.
7. *Гущин А.В., Моисеев А.В., Додонов В.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 50. С. 1291.
8. *Гущин А.В., Короткова М.В., Малышева Ю.В. и др.* // Там же. 2006. № 55. С. 679.
9. *Xiao-Yin Zhang, Lian-sheng Cui, Xia Zhang et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742.
10. *Dostal L., Jambor R., Ruzicka A. et al.* // Organometallics. 2009. V. 28. P. 2633.
11. *Karunakara M.B., Priyadharsini K., Anupriya S. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 20843.
12. *Keppler B.K.* // Metal complexes in cancer chemotherapy, VCH, Weinheim. 1993.
13. *Kopf-Maier P.* // European J. Clinical Pharm. 1994. V. 47. P. 1.
14. *Alama A., Tasso B., Novelli F. et al.* // Drug Discov. Today. 2009. V. 14. P. 500.
15. *Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 153. P. 293.
16. *Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N. et al.* // Mater. Sc. Eng. C. 2016.V. 58. P. 396.
17. *Rodrigues B.L., Marzano I.M., Perreira-Maia E.C. et al.* // European J. Medic. Chem. 2016.V. 109. P. 254.
18. *Wang G.-C., Xiao J., Yu L. et al.* // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 1631.
19. *Berman J.* // Curr. Opin. Infect. Dis. 2003. V. 16. P. 397.
20. *Gielen M., Tiekink E.R.T.* // John Wiley & Sons, Chichester 2005. P. 441.
21. *Naka K., Nakahashi A., Chujo Y.* // Macromolecules. 2006. V. 398. P. 257.
22. *Naka K.* // Polymer J. 2008. V. 40. P. 1031.
23. *Chujo Y.* // Conjugated Polymer Synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010.
24. *Carraher C.E., Sheats J.E., Jr., Pittman C.U., Jr. et al.* // Organometallic Polymers, Jr., Eds., New York: Academic, 1978. P. 107.
25. *Carraher C.E., Roner M.R., Thibodeau R. et al.* // Inorg. Chimica Acta. 2014. V. 423. P. 123.

26. *Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 46.
27. *Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // Thermochimica Acta. 2020. in press.
28. *Лякаев Д.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1.
29. *Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. P. 1143.
30. *Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 6.
31. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. Р. 525.
32. *Кирьянов К.В., Тельной В.И.* Тр. по химии и хим. технологии: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1975. С. 109.
33. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 214 с.
34. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* // Термохимия. В 2 т. Т. 2. М.: изд-во МГУ, 1966. 436 с.
35. *Washburh E.W.* Standard states for bomb calorimeter // J. Res. Natl. Bur. Standards. 1933. V. 10. P. 525.
36. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ. 1965–1981. Вып. I–X.
37. *Rossini F.D.* Experimental Thermochemistry, Interscience, New York, 1956 (Chapter 3; Chapter 4, Chapter 5).
38. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties // J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (Suppl. no. 2) 1982.