

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.1.186

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПРОПИОНАТА
ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$

© 2022 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,
Нижегород, Россия

^b Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

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

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

После доработки 31.08.2021 г.

Принята к публикации 14.09.2021 г.

В калориметре сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания кристаллического дипропионата трифенилсурьмы при $T = 298.15$ К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартная энтальпия сгорания указанного вещества в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К и рассчитаны стандартные функции образования изученного соединения $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.

Ключевые слова: калориметрия, энтальпия сгорания, энтальпия образования, дипропионат трифенилсурьмы

DOI: 10.31857/S0044453722020169

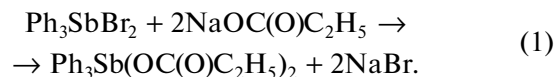
Сурьмаорганические соединения обладают возможностью их потенциального применения в сферах человеческой деятельности, главным образом, в области биологии и медицины [1, 2]. Органические производные сурьмы участвуют в процессах органического синтеза [3–8], деградации полимерных материалов [9], используются как абсорбенты углекислого газа [10] и фотоэлементы солнечных батарей [11]. Особый интерес к изучению органических комплексов сурьмы обусловлен высокими фунгицидными и биоцидными свойствами, а также противоокислительной, противоопухоловой, противомаларийной активностью соединений данного класса [12–20]. Так же производные сурьмы широко используются для синтеза металлсодержащих полимеров, обладающих антибактериальными свойствами [21–23], термостойкостью и радиорезистентностью [24].

Термодинамические характеристики соединений сурьмы необходимы для расчета и оптимизации технологических процессов с их участием. В работах [25–30] методами прецизионной калориметрии были определены термодинамические свойства производных пятивалентной сурьмы Ph_3SbX_2 , X – органические заместители. Термохимические характеристики ($\Delta_c U^\circ$, $\Delta_c H^\circ$, $\Delta_f H^\circ$) $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 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 $T = 298.15$ К дипропионата трифенилсурьмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученного образца. Исследованное соединение синтезировали и идентифицировали по методике, описанной в работе [31]. Образец дипропионата трифенилсурьмы получали по реакции, протекающей в толуоле с участием дибромид трифенилсурьмы и пропионата натрия [31]. Смесь выдерживали при температуре 90°C в течение 6 ч. В результате получали бесцветные кристаллы, которые затем отфильтровывали и высушивали.



Целевой выход реакции составил 85%. Полученное соединение идентифицировали методом элементного анализа; найдено (%): Sb 24.32, C 57.65, H 5.07, для формулы $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$ рассчитано (%): Sb 24.39, C 57.71, H 5.01. Элементный анализ проводили на анализаторах “Carlo Erba CHNS-O EA

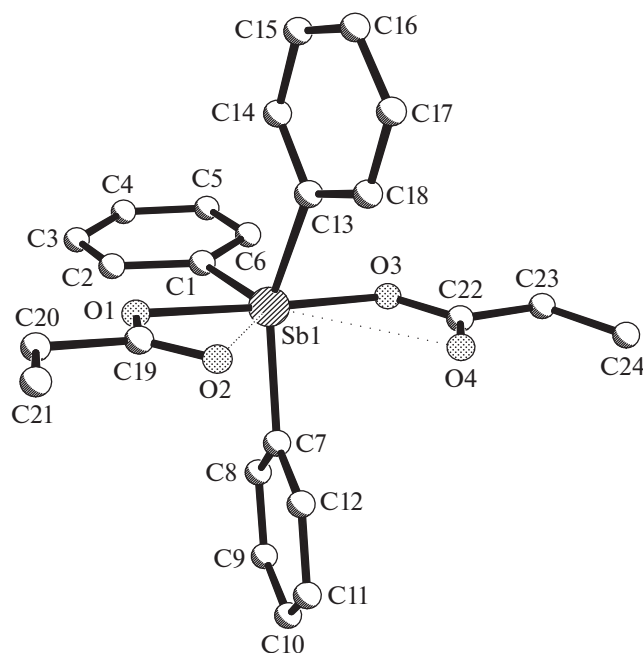


Рис. 1. Структура дипропионата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

1108” для углерода и водорода и на “Shimadzu EDX-720” для сурьмы.

Структуру соединения дипропионата трифенилсурьмы охарактеризовывали методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (рис. 1). ИК-спектр (ν , см^{-1}) записывали на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$: 3053, 2985, 1643 ($\text{C}=\text{O}$), 1576, 1479, 1435, 1368, 1236, 1184, 1072, 1022, 997, 885, 814, 740, 685, 669, 561, 455. По данным элементного и ИК-спектроскопического анализов, содержание основного вещества в изученных образцах составляло не менее 99.5 мол. %.

Рентгеноструктурный анализ проводили на четырехкружном дифрактометре Siemens P3/CP (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Установлено, что кристаллы моноклинные $a = 9.293(4)$, $b = 20.374(10)$, $c = 12.273(4)$ Å, $\beta = 106.25(3)^\circ$, $V = 2231(2)$ Å³, пр.гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho(\text{расч.}) = 1.486\text{ г/см}^3$.

Содержание основного вещества в образце $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 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 си-

стемы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\Delta_c U = -(26454.4 \pm 2.2)$ Дж/г) при взвешивании на воздухе). Энергетический эквивалент системы $W = 14805 \pm 3$ 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 проводили рентгенофазовый анализ твердых продуктов сгорания.

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

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

где p — начальное давление кислорода в бомбе, атм (обычно 30 атм); $\Delta_c U$ — 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 $\Delta_f H^\circ$ соединения в кристаллическом состоянии при $T = 298.15\text{ К}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергию сгорания дипропионата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 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 дипропионата трифенилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы Sb_2O_4 (85 мас. %),

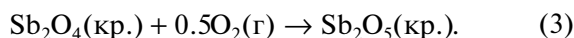
Таблица 1. Результаты опытов №1–7 по определению энергии сгорания дипропионата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ($M = 499.18$ г/моль)

Величина	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
m , г	0.19591	0.19322	0.20088	0.20423	0.19983	0.19873	0.20059
$m(\text{пар})$, г	0.70424	0.70243	0.70738	0.70630	0.70855	0.56099	0.70293
$m(\text{х.н.})$, г	0.00213	0.00231	0.00245	0.00222	0.00252	0.00200	0.00212
W , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805
ΔT , К	2.56442	2.55499	2.58527	2.58604	2.58652	2.11718	2.56923
q , Дж	37966.5	37826.9	38275.1	38286.5	38293.6	31345.0	38037.7
$q(\text{пар})$, Дж	32918.7	32834.1	33065.3	33015.0	33120.3	26223.0	32857.7
$q(\text{х.н.})$, Дж	35.6	38.7	41.0	37.2	42.2	33.5	35.6
$q(\text{сажа})$, Дж	9.67	9.54	9.92	10.08	9.87	9.81	9.90
$q(\text{HNO}_3)$, Дж	4.69	8.2	14.6	2.34	1.76	2.34	2.93
$q(\text{Sb}_2\text{O}_5)$, Дж	2.80	2.76	2.87	2.92	2.85	2.84	2.86
$-\Delta_c U^\circ$, кДж/моль	12776.6	12795.1	12825.5	12805.5	12830.7	12793.2	12812.3

$$(\Delta_c U^\circ = -12805.6 \pm 14.4 \text{ кДж/моль})$$

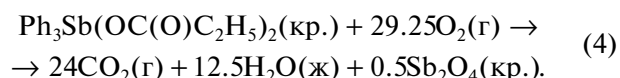
Обозначения: m – масса сжигаемого вещества, ΔT – подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен; $q(\text{пар})$, $q(\text{х.н.})$, $q(\text{сажа})$, $q(\text{HNO}_3)$, $q(\text{Sb}_2\text{O}_5)$ – поправки на энергию сгорания парафина, хлопчатобумажной нити, неполноту сгорания углерода, энергии образования водного раствора HNO_3 и кристаллического Sb_2O_5 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. В скобках приведено среднее значение.

пентаоксид сурьмы Sb_2O_5 (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 мы вводили соответствующие поправки на неполное окисление металла:



Принимая во внимание мольное содержание оксидов и значение энтальпии реакции (3), рассчитанной по энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{кр.})) = -907.509 \pm 4.602$ кДж/моль [36], $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{кр.})) = -1007.507 \pm 4.602$ кДж/моль [36], установили, что величина поправки на неполное окисление металла (3–6 Дж) несущественно влияет на конечное значение $\Delta_c U$ (≈ 30000 Дж). Кроме того, при вычислении $\Delta_c U$ вносили обычные термодимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества ($\text{CH}_{1.686}\text{O}_{0.843}$ [37], $\Delta_c U_{(\text{х.н.})} = -(16736.0 \pm 11.1)$ Дж/г), на сгорание применявшегося парафина (n -гексадекан, массовая доля $>99.9\%$, $\Delta_c U_{(\text{пар})} = -(46744 \pm 8)$ Дж/г) и на образование раствора HNO_3 ($\Delta_f H^\circ = -59.7$ кДж/моль для 0.1 моль/л $\text{HNO}_3(\text{р-р})$ из простых веществ $\text{N}_2(\text{г})$, $\text{O}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ [38]).

Процесс, протекающий в бомбе, может быть описан уравнением:



При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллического дипропионата трифенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.04258\%$) 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 $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{кр.})$ при $T = 298.15$ К:

$$\Delta_c H^\circ(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{кр.}) = -12813.11 \pm 7.2 \text{ кДж/моль.}$$

По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартной энтальпии образования продуктов сгорания $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) = -393.513 \pm 0.046$ кДж/моль [36], $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285.829 \pm 0.040$ кДж/моль [36], $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{кр.})) = -907.509 \pm 4.602$ кДж/моль [36], рассчитали стандартную энтальпию образования исследуемого соединения в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К:

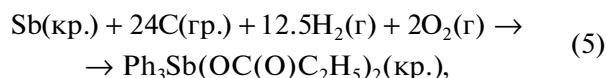
$$\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{кр.}) = -657.8 \pm 7.4 \text{ кДж/моль.}$$

По рассчитанному значению $\Delta_f H^\circ$ исследованного соединения и значению стандартной энтропии образования $\Delta_f S^\circ(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{кр.}) = -1642 \pm 7$ Дж/(К моль) [25], определили стан-

дартную функцию Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ$, кДж/моль):

$$\Delta_f G^\circ(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{кр.}) = -192.2 \pm 7.4 \text{ кДж/моль.}$$

Полученные значения стандартных термодинамических функций образования соответствуют уравнению:



где гр. — графит.

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. Tiekink E.R.T. // 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., Гуцин 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. Гуцин А.В., Мусеев А.В., Додонов В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 50. С. 1291.
8. Гуцин А.В., Короткова М.В., Мальшева 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. Markin A.V., Lyakaev D.V., Smirnova N.N. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 106. P. 303.
26. Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N. et al. // Ibid. 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., Пакусина А.П. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 5. С. 396.
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 паробразования 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. Washburn E.W. // J. Res. Natl. Bur. Standards. 1933. V. 10. P. 525.
36. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1981. Вып. I–X.
37. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry. New York: Interscience, 1956 (Ch. 3; Ch. 4, Ch. 5).
38. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties // J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (Suppl. no. 2) 1982.