

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБЕНЗОАТА
ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$

© 2020 г. Д. В. Лякаев^а, А. В. Маркин^{а,*}, Н. Н. Смирнова^а, А. В. Князев^а,
В. В. Шарутин^б, О. К. Шарутина^б

^а Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

^б Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
*e-mail: markin@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 09.12.2019 г.

После доработки 09.12.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

В калориметре сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания кристаллического дибензоата трифенилсурьмы при $T = 298.15$ К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартная энтальпия сгорания указанного вещества в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К. Проведен расчет стандартных функций 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, дибензоат трифенилсурьмы

DOI: 10.31857/S0044453720090162

Органические производные сурьмы имеют перспективу применения при лечении онкологических заболеваний [1–6]; в борьбе с болезнетворными организмами, в качестве биоцидов, фунгицидов [7–9]; в тонком органическом синтезе в качестве реагентов и компонентов катализаторов [10–12] и для получения металлодержащих полимеров [13–15]. Органические комплексы сурьмы используются для разработки новых фотокаталитических и термо-радиорезистентных материалов [16–19]. Кроме того, различные сурьмаорганические соединения проявляют способность поглощения углекислого газа [20, 21].

В связи с широкой областью применения органических производных пентавалентной сурьмы изучение физико-химических свойств новых представителей данного класса соединений остается ключевой задачей многих исследований [22–25]. В частности, информация о термодинамических и термохимических свойствах перспективных соединений сурьмы необходима для расчета и оптимизации технологических процессов с их участием. В работах [26–30] методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии были определены термодинамические свойства Ph_5Sb и $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ и нескольких других производных пентавалентной сурьмы типа Ph_3SbX_2 , где X – органические заместители. Термохимические характеристики

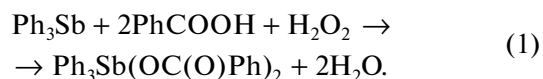
($\Delta_c U^\circ$, $\Delta_c H^\circ$, $\Delta_f H^\circ$) $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ в литературе отсутствуют.

В настоящей работе продолжено калориметрическое исследование термодинамических свойств указанных представителей ряда органических производных сурьмы(V), определена энтальпия сгорания $\Delta_c H^\circ$, рассчитаны стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$, стандартная функция Гиббса образования $\Delta_f G^\circ$ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К дибензоата трифенилсурьмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученного образца

Исследованное соединение было синтезировано и идентифицировано по методике, описанной в работе [31]. Образец дибензоата трифенилсурьмы был получен авторами работы [31] по реакции окислительного присоединения с участием трифенилсурьмы, пероксида водорода и бензойной кислоты (мольное соотношение 1:1:2) в эфире:



Время протекания реакции составило 12 ч при $T = 293$ К. Соединение представляет собой светло-серые кристаллы, устойчивые на воздухе при

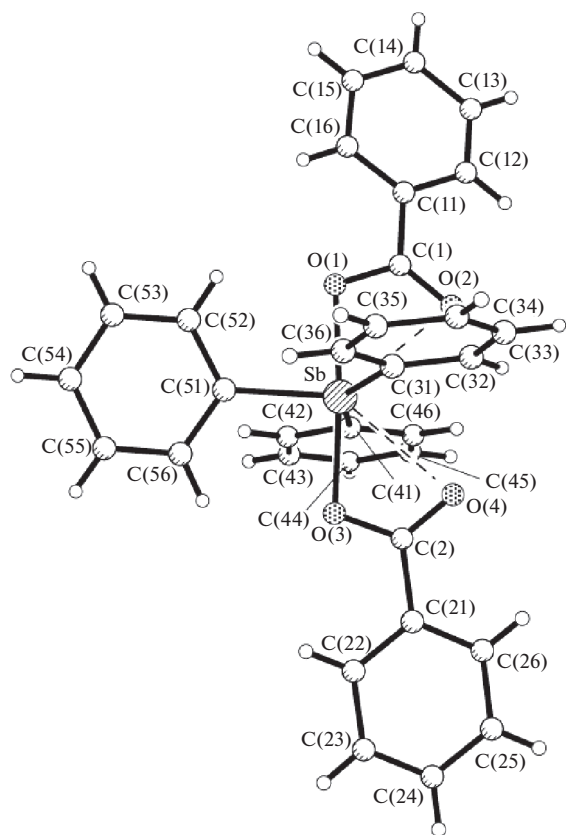


Рис. 1. Структура дибензоата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$.

обычных условиях. Соединение было идентифицировано методом элементного анализа (найденно, %: С 64.63; Н 4.34 для формулы $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$; рассчитано, %: С 64.56; Н 4.23). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1610, 1565 (C=O). Погрешность определения углерода составляла 0.1%, водорода – 2%.

Структуру соединения устанавливали методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 1 представлено молекулярное строение соединения. Исследование показало, что кристаллы моноклинные $a = 19.862(2)$, $b = 15.848(2)$, $c = 16.854(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ $V = 5305(1)$ Å³, пр. гр. P_{21} , $Z = 8$, $\rho(\text{расч.}) = 1.491$ г/см³.

По результатам исследований [31], содержание основного вещества в образце $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ 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 калориметриче-

ской бомбой [32]. Отметим, что калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\Delta_c U = -(26454.4 \pm \pm 2.2)$ Дж/г) при взвешивании на воздухе). Энергетический эквивалент системы $W = 14805 \pm \pm 3$ 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) СО не был обнаружен. Визуальный осмотр поверхности бомбы не обнаружил никаких следов неполного сгорания вещества. После опыта был проведен 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); $\Delta_c U/a$ – 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 $\Delta_f H^\circ$ соединения в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергию сгорания кристаллического дибензоата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ определяли в шести опытах. Масса навески исследуемого вещества составляла ~0.2 г. Данные эксперимента представлены в табл. 1. После опыта проводили анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты сгорания дибензоата трифенилсурьмы содержали

Таблица 1. Результаты опытов 1–6 по определению энергии сгорания дибензоата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$

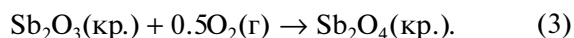
Величина	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
m , г	0.15068	0.13572	0.20269	0.18579	0.11086	0.35823
$m(\text{пар})$, г	0.70670	0.72230	0.70518	0.70988	0.71058	0.71337
$m(\text{х.н.})$, г	0.00202	0.00245	0.00185	0.00192	0.00196	0.00256
W , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805
ΔT , К	2.51096	2.53252	2.60151	2.58479	2.44995	2.91304
$-\Delta_c U$, Дж	37174.8	37494.0	38515.4	38267.8	36271.5	43127.6
$-\Delta_c U(\text{пар})$, Дж	33033.7	33762.9	32962.7	33182.4	33215.1	33345.5
$-\Delta_c U(\text{х.н.})$, Дж	33.8	41.0	31.0	32.1	32.8	42.8
$\Delta_c U(\text{сажа})$, Дж	5.18	4.67	6.97	6.39	3.81	12.3
$-\Delta_f U(\text{HNO}_3)$, Дж	5.86	2.93	5.86	2.93	5.44	9.37
$\Delta_c U(\text{Sb}_2\text{O}_3)$, Дж	3.98	3.59	5.36	4.91	2.93	9.47
$-\Delta_c U_{\text{сгор}}$, Дж	1.94	1.75	2.61	2.39	1.43	4.61
$-\Delta_c U^\circ$, Дж/г	27267.2	27215.1	27260.9	27231.3	27273.0	27208.9
$-\Delta_c U^\circ$, кДж/моль	16232.1	16201.1	16228.3	16210.7	16235.5	16197.4

$$(-\Delta U_c = 16217.5 \pm 13.7 \text{ кДж/моль})$$

Обозначения: m – масса сжигаемого вещества, ΔT – подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен; $\Delta_c U(\text{пар})$, $\Delta_c U(\text{х.н.})$, $\Delta_c U(\text{сажа})$, $\Delta_f U(\text{HNO}_3)$, $\Delta_c U(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ – поправки на энергию сгорания парафина, хлопчатобумажной нити, неполного сгорания углерода, энергии образования водного раствора HNO_3 и кристаллического Sb_2O_3 соответственно; $\Delta_c U^\circ$ – энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям. В скобках приведены средние значения.

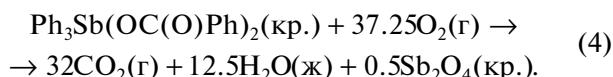
тетраоксид сурьмы Sb_2O_4 (85 мас. %), триоксид сурьмы Sb_2O_3 (15 мас. %). В продуктах сгорания сурьмы в свободном виде не обнаружено.

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:



Принимая во внимание мольное содержание оксидов и значение энтальпии реакции (3), рассчитанной по энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{кр.})) = -715.46 \pm 3.422$ [36], $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{кр.})) = -907.509 \pm 4.602$ [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 ΔU_c вносили обычные термохимические 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 образование раствора HNO_3 ($\Delta_f H^\circ = -59.7$ кДж/моль для 0.1 моль/л $\text{HNO}_3(\text{р})$ 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 дибензоата трифенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.04723\%$) 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 $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ при $T = 298.15$ К:

$$\Delta_c H^\circ(298.15 \text{ Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2, \text{кр.}) = -16230.5 \pm 13.7 \text{ кДж/моль.}$$

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], $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{кр.})) = -907.509 \pm 4.602$ [36], рассчитали стандартную энтальпию образования исследуемого соединения в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К:

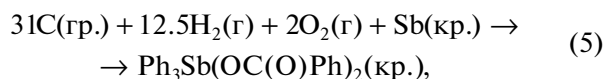
$$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2, \text{кр.}) = -388.6 \pm 14.5 \text{ кДж/моль.}$$

По рассчитанному значению $\Delta_f H^\circ$ исследованного соединения и значению стандартной энтропии образования $\Delta_f S^\circ(298.15, \text{ Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2(\text{кр.})) =$

= -1597 ± 7 Дж/(К моль), полученному в работе [27], была определена стандартная функция Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ$, кДж/моль) по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta_f G^\circ(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2(\text{кр.})) = \\ = 87.55 \pm 14.5 \text{ кДж/моль.}$$

Полученные значения стандартных термодинамических функций образования соответствуют уравнению:



где гр. – графит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90070).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharma P., Perez D., Cabrera A. et al. // Acta Pharmaceutologica Sinica. 2008. V. 29. P. 881.
2. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 153. P. 293.
3. Tiekink E.R.T. // Hematology. 2002. V. 42. P. 217.
4. Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al. // European J. Med. Chem. 2016. V. 109. P. 254.
5. Lin Yu, Yong-Qiang Ma, Guo-Cang et al. // Heteroatom Chemistry. 2004. V. 15. P. 32.
6. Gielen M., Tiekink E.R.T. // Metallotherapeutic Drug and Metal-based Diagnostic Agents, Wiley, 2005.
7. Guo-Cang Wang, Yong-Na Lu, Jian Xiao // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 151.
8. Kensuke Naka, Akiko Nakahashi, Yoshiki Chujo // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 1372.
9. Kensuke Naka, Akiko Nakahashi, Yoshiki Chujo // Ibid. 2006. V. 39. P. 8257.
10. Moiseev D.V., Gushchin A.V., Shavirin A.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 667. P. 176.
11. Moiseev D.V., Morugova V.A., Gushchin A.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 731.
12. Gushchin A.V., Moiseev D.V., Dodonov V.A. // Russ. Chem. Bull. International Edition. 2001. V. 50. P. 1291.
13. Naka K. // Polymer J. 2008. V. 40. P. 1031.
14. Chujo Y. / Conjugated Polymer Synthesis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010.
15. Carraher C.E., Roner M.R., Thibodeau R. et al. // Inorg. Chimica Acta. 2014. V. 423. P. 123.
16. Xiao-Yin Zhang, Lian-sheng Cui, Xia Zhang et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742.
17. Котон М.М. Металлоорганические соединения и радикалы. М.: Наука, 1985. 13 с.
18. US Patent No. 3287210 // Chem. Abstr. 1967. V. 66. P. 85070.
19. Карраер Ч., Шутс Д., Пумтмен Ч. Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981. 352 с.
20. Lermontov S.A., Shkavror S.V., Lermontov A.S. et al. // Russ. Chem. Bull. 1998. V. 47. P. 1607.
21. Dostal L., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Organometallics 2009. V. 28. P. 2633.
22. Gupta A., Sharma R.K., Bohra R. et al. // Polyhedron. 2002. V. 21. P. 2387.
23. Honglin Geng, Min Hong, Yuanguang Yang et al. // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. P. 2938.
24. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1450.
25. Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S. et al. // Struct. Chem. 2016. V. 27. P. 357.
26. Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 46.
27. Markin A.V., Smirnova N.N., Lyakaev D.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. P. 1913.
28. Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 131. P. 322.
29. Lyakaev D.V., Markin A.V., Khabarova E.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 1659.
30. Markin A.V., Lyakaev D.V., Smirnova N.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. P. 4.
31. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. P. 780.
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. N.Y.: Interscience, 1956 (Chapter 3; Chapter 4, Chapter 5).
38. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11 (Suppl. 2).