



005045109

На правах рукописи

ЛЕТЯНИНА ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ТЕРМОДИНАМИКА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(V)**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

3 1 МАЯ 2012

Нижний Новгород – 2012

Работа выполнена на кафедре физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Маркин Алексей Владимирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Мирошниченко Евгений Александрович
(Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН)

доктор химических наук
Кутьин Александр Михайлович
(Институт химии высококичистых веществ
им. Г.Г. Девярых РАН)

Ведущая организация: Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится "21" июня 2012 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан "18" мая 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

 Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Интерес к химии координационных соединений связан с пересечением в этой области задач химии, биохимии и физики. Органические соединения сурьмы находят широкое применение в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, компонентов катализаторов полимеризации, антиоксидантов, добавок к маслам. Весьма эффективны сурьмаорганические соединения в качестве реагентов и катализаторов тонкого органического синтеза. Эти обстоятельства в значительной степени и определяют интерес к получению новых комплексов сурьмы и исследованию их свойств.

Поскольку органические производные как трехвалентной, так и пятивалентной сурьмы находят широкое применение, активно ведутся работы по синтезу и исследованию свойств новых сурьмаорганических соединений как в России, так и за рубежом. Установлено, что структуры органических производных сурьмы удивительно разнообразны. Наряду с соединениями, в которых атом сурьмы имеет координацию тригональной бипирамиды, типичную, согласно теории отталкивания электронных пар валентных орбиталей, для производных, где центральный атом имеет на валентной оболочке пять электронных пар, встречаются соединения с тетраэдрической, квадратно-пирамидальной, октаэдрической, пентагонально-бипирамидальной координацией атома сурьмы.

Работы по исследованию физико-химических свойств органических производных сурьмы крайне немногочисленны. Изучение термодинамических свойств, а также получение закономерностей их изменений от состава и структуры соединений представляют собой важную и актуальную задачу. Стандартные термодинамические свойства перспективных сурьмаорганических соединений необходимы как данные фундаментального характера, а также для расчета теплофизических и технологических характеристик процессов с их участием.

Настоящая диссертационная работа выполнялась при частичной поддержке гранта РФФИ (№ 11-03-09436-моб_з) и программы развития ННГУ как национального исследовательского университета: «Информационно-телекоммуникационные системы: физические и химические основы, перспективные материалы и технологии, математическое обеспечение и применение».

Цель работы. Целью настоящей работы являлось комплексное исследование стандартных термодинамических свойств ряда органических производных пятивалентной сурьмы в широком диапазоне температур; их физико-химическая интерпретация с учетом состава и параметров структуры соединений и выявление для них качественных и количественных закономерностей.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- экспериментальное определение температурной зависимости теплоемкости ряда соединений с общей формулой $\text{Ph}_3\text{SbX}_1\text{X}_2$ (где $\text{X}_1 = \text{X}_2 = -\text{Ph}$, $-\text{ONCPhMe}$, $-\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$, $-\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2$, $-\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15}$; $\text{X}_1 = -\text{Ph}$, $\text{X}_2 = -\text{ONCPh}_2$, $-\text{ONCPhMe}$) в широкой области температур и расчет на основе полученных данных значений энтальпии нагревания, абсолютной энтропии и функции Гиббса изученных органических производных Sb(V) , а также определение термодинамических параметров фазовых и физических превращений;
- мультифрактальная обработка низкотемпературной ($T < 50 \text{ K}$) теплоемкости и установление типа топологии структуры веществ;
- определение энергий сгораний четырех соединений указанного ряда при $T = 298.15 \text{ K}$;
- расчет стандартных термодинамических функций образования ряда сурьмаорганических производных в кристаллическом состоянии при $T = 298.15 \text{ K}$;
- определение качественных и количественных зависимостей термодинамических свойств изученных соединений от их состава и структуры.

Научная новизна работы. Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии выполнены исследования температурных зависимостей теплоемкости семи образцов органических производных Sb(V) , в частности, образца Ph_5Sb , двух образцов с общей формулой Ph_4SbR , четырех образцов с общей формулой Ph_3SbR_2 в области от $T \rightarrow 0$ до температуры термического разложения каждого соединения. В указанной области определены термодинамические характеристики фазовых и физических переходов и рассчитаны стандартные термодинамические функции: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ указанных соединений во всем интервале температур.

В результате мультифрактальной обработки экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости изученных соединений получены значения фрактальной размерности D , что позволило сделать некоторые заключения о типе топологии их структуры, а также оценена жесткость их молекулярных каркасов по рассчитанным значениям характеристических температур Дебая.

Методом калориметрии сжигания (в стационарной калориметрической бомбе) определены стандартные энергии сгорания некоторых органических производных сурьмы (V) при $T = 298.15 \text{ K}$.

Рассчитаны стандартные энтропии образования всех изученных соединений в кристаллическом состоянии при $T = 298.15 \text{ K}$, а также стандартные энтальпии и функции Гиббса образования пентафенилсурьмы, бензофеноноксимата и ацетофеноноксимата тетрафенилсурьмы и бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы в кристаллическом состоянии при $T = 298.15 \text{ K}$.

Сопоставлены термодинамические свойства органических производных сурьмы(V) изученного ряда и получены их зависимости от состава и структуры. Установлено, что в ряду пентафенилсурьма – ацетофеноноксимат тетрафе-

нилсурьмы – бис(ацетофеноноксимат) трифенилсурьмы изотермы ($T = 298.15 \text{ K}$) зависимостей теплоемкости и производных функций, а также термодинамических параметров образования от молярной массы соединений носят линейный характер, что позволит определить и прогнозировать впоследствии свойства моно- и дизамещенных производных пентафенилсурьмы с другими заместителями.

Практическая значимость работы. Все полученные в работе сведения о термодинамических характеристиках изученных сурьмаорганических производных, их физических и фазовых переходах определены впервые и представляют собой справочные величины, которые впоследствии могут быть использованы для разного рода теплофизических и технологических расчетов, при планировании и проведении научных разработок синтеза и исследовании свойств перспективных материалов, обладающих потенциальными возможностями их практического применения.

Полученные в работе экспериментальные данные и сформулированные обобщения могут быть включены в качестве иллюстраций в соответствующие разделы курса физической химии.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, проведены необходимые расчеты, обработка результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации.

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы были представлены и доложены на Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2008" и "Ломоносов-2009" (Москва, 2008 и 2009), XVII и XVIII Международных конференциях по химической термодинамике в России (Казань, 2009 и Самара, 2011), 19-ой Европейской конференции по термофизическим свойствам (Греция, Салоники, 2011), 1-ой Центрально- и Восточно-Европейской конференции по термическому анализу и калориметрии (Румыния, Крайова, 2011), XIII, XIV, XV и XVI Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2008, 2009, 2010 и 2011).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы шесть статей в ведущих рецензируемых журналах: три – в российской печати, три – в зарубежной; шесть тезисов докладов международных конференций; три статьи приняты к опубликованию:

1. Markin A.V., Letyanina I.A., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Senchurin V.S. Thermodynamic properties of triphenylantimony bis(1-adamantanecarboxylate) // J. Chem. Thermodyn. 2012 (to be published).

2. Markin A.V., Letyanina I.A., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Molokova O.V. Standard thermochemical characteristics of formation of triphenylantimony bis(acetophenoneoxymate) // J. Therm. Anal. Calorim. 2012 (to be published).

3. Летянина И.А., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Гушин А.В. Калориметрическое изучение диакрилата и диметакрилата трифенилсурьмы // Вестник ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2012. № 3 (принята к печати).

Диссертационная работа изложена на 169 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка используемой литературы (119 наименований), приложения. Материал диссертации содержит 33 рисунка и 33 таблицы в основном тексте, а также 7 таблиц в приложении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ СУРЬМЫ (*обзор литературы*)

Первая глава (обзор литературных данных) состоит из двух частей. В первой части рассматриваются некоторые аспекты применения сурьмаорганических производных. Так, отмечается, что органические производные сурьмы могут быть использованы в качестве лекарственных препаратов, т.к. обладают антимикробными свойствами и, прежде всего, противоопухолевой активностью. Кроме того, соединения сурьмы используются в полимеризационных процессах, для синтеза органических полимеров с атомом сурьмы в качестве заместителя. Такие полимеры обладают повышенной термической стабильностью и проявляют фунгицидную и биоцидную активность. Также соединения высококоординированной сурьмы нашли применение в качестве катализаторов и реагентов в тонком органическом синтезе. Одной из наиболее перспективных на данный момент катализирующих систем является система оксид трифенилстибина / декасульфид тетрафосфора $\text{Ph}_3\text{SbO}/\text{P}_4\text{S}_{10}$, которая используется при амидировании карбоксикислот аминами, при конверсии карбоксильных кислот в серосодержащие карбоновые кислоты, при синтезе дипептидов, при эфиробразовании, при карбонилировании аминов и т.д.

Во второй части представлены имеющиеся в настоящее время литературные данные по физико-химическим свойствам некоторых органических производных Sb. Особо отмечено, что для указанного класса соединений сведения о термодинамических свойствах весьма ограничены. Так, энтальпии образования определены для следующих соединений: Me_3Sb , Et_3Sb , Ph_3Sb , Ph_3SbO . Термодинамические свойства первых трех соединений изучены методом сгорания в стационарной калориметрической бомбе, последнего – с помощью реакционного калориметра. Температурная зависимость теплоемкости, согласно термодинамическим базам данных, исследована лишь для одного соединения – Et_3Sb . Таким образом, следует, что термодинамические свойства органических производных пентавалентной сурьмы практически не изучены, в том время как указанные соединения являются перспективными объектами, и изучение их термодинамических свойств является актуальной задачей.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметрическая аппаратура, методы экспериментальных измерений и обработки результатов

В данном разделе диссертации описаны принципиальные конструкции, результаты калибровок и поверок применяющейся калориметрической аппаратуры, а также методики измерений и методы обработки экспериментальных данных.

Для изучения температурной зависимости теплоемкости веществ в области 6–(320–370) К, температур и энтальпий превращений применяли теплофизическую полностью автоматизированную установку БКТ–3, сконструированную и изготовленную в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской обл.). В области 300–530 К использовали автоматизированный дифференциальный сканирующий калориметр марки АДКТТМ и дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 *FI Phoenix* производства фирмы Netzsch Geratebau, Германия.

Термогравиметрический анализ соединений в области 300–540 К проводили с помощью микротермовесов TG 209 *FI*, Netzsch Geratebau, Германия.

Энергии сгорания соединений измеряли в калориметре сгорания В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой.

Калориметрическая установка БКТ–3 представляла собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным вводом энергии. Установка состояла из миникриостата погружного типа, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы (КИС) "Аksamит АК-6". Быстродействие КИС – 10 измерений в секунду. Высокий вакуум внутри криостата поддерживали угольным адсорбером. Температуру ампулы с веществом измеряли железо-родиевым термометром сопротивления ТСЖРН-3. Абсолютная погрешность измерений температуры составляла $5 \cdot 10^{-3}$ К в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и первым адиабатическим экраном контролировали четырехспайной медь-железо-хромелевой дифференциальной термопарой.

Калориметрическая ампула – тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5 см^3 и массой 1.6 г. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p эталонного образца особо чистой меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-3. В результате проведенной нами поверки установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p веществ с погрешностью не более $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–370 К; измерять температуры релаксационных и фазовых переходов с погрешностью около ± 0.01 К, энтальпии переходов – $\pm 0.2\%$. При определении термодинамических характеристик переходов веществ соответствующие измерения воспроизводились два–три раза.

Калориметрическая установка АДКТТМ представляла собой автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста – дифференциальный сканирующий калориметр. Он состоял из четырех взаимодействующих систем: измерительного блока, устройства для откачки и заполнения вакуумной камеры инертным газом (аргоном), автоматизированной системы управления, регистрации и обработки экспериментальных данных, базирующейся на ПК, аналогового преобразователя на основе цифрового вольтметра марки "В2–36", программного обеспечения.

Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате установили, что аппаратура позволяет проводить измерения C_p° веществ с погрешностью $\pm 1.5\%$, температур физических превращений с погрешностью не более ± 0.3 К, энтальпий – $\pm 0.8\%$. Однако поскольку в экспериментах теплоемкость исследуемого вещества в интервале 330–350 К измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре, то условия измерения в АДКТТМ подбирали специально. Так отметим, что сканирование выполняли при малых скоростях нагрева и охлаждения, заполнение калориметрической ампулы навеской вещества было близким к 100%-ному. Это позволило достичь совпадение результатов, полученных разными методами, с приемлемой ошибкой, и полагали, что при $T \geq 350$ К C_p° измеряется с погрешностью $\pm(0.5-1.5)\%$. Для всех исследуемых объектов данные о теплоемкости в области температур 300–450 К получали при средней скорости нагрева калориметра с веществом 0.8 К/мин.

Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix позволяет проводить классические ДСК-измерения, а также измерения удельной теплоемкости веществ в конденсированном состоянии в интервале температур от 90 до 1000 К с погрешностью в среднем $\pm 3\%$. Проверку 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 ± 0.5 К, энтальпий переходов – $\pm 1\%$. Теплоемкость определяли методом отношений. В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_p° по данным ДСК-измерений подробно описана в Netzsch Software Proteus. Измерения теплотехнических характеристик проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона.

Калориметр сгорания В-08. Энергии сгорания определяли с помощью калориметрической установки В-08 со стационарной бомбой. Поджигание навесок производили путем разряда батареи конденсаторов на платиновую проволоку, соединенную с навеской хлопчатобумажной нитью. Емкость батареи составляла 8000 мкФ, а ее начальное напряжение во всех опытах 30 В.

Подъем температуры в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления ($R = 50 \text{ Ом}$), включенным в мостовую схему. Энергетический эквивалент калориметра устанавливали по эталонной бензойной кислоте. Кристаллические образцы массой $\sim 0.5 \text{ г}$ сжигали в парафине в тонкостенном кварцевом тигле. Масса парафина, использовавшегося в качестве вспомогательного вещества, подбиралась таким образом, чтобы обеспечить необходимый подъем температуры в опыте и полноту сгорания образца. Для сжигания применяли специально очищенный кислород. В каждом опыте газообразные продукты сгорания анализировали на содержание диоксида углерода, по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Полноту сгорания определяли по отсутствию оксида углерода(II) в продуктах сгорания, путем пропускания исследуемого газа через специальные индикаторные трубки. В пределах точности анализа ($6 \cdot 10^{-6} \text{ г}$) указанный оксид не был обнаружен. Для определения состава твердых продуктов сгорания использовали метод количественного рентгенофазового анализа. Установили, что при сгорании изученных производных Sb(V) образуется в основном оксид Sb_2O_4 с примесью Sb_2O_3 (орторомбическая и кубическая модификации) и Sb в свободном виде.

Характеристики изученных образцов. Диакрилат и диметакрилат трифенилсурьмы были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения состава и строения в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского в научной группе профессора А.В. Гущина, остальные – в Благовещенском государственном педагогическом университете в научной группе профессора В.В. Шарутина.

Все образцы были идентифицированы и охарактеризованы с помощью элементного анализа, термогравиметрического анализа, РСА, ИК-спектрокопии. Было установлено, что атом сурьмы в пентафенилсурьме имеет квадратно-пирамидальную координацию, в остальных соединениях исследуемого ряда – тригонально-бипирамидальную координацию.

В пределах погрешности использованных методов анализа все образцы представляли собой индивидуальные вещества. Содержание основного компонента в образцах было не менее 99.5 мол. %.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартные термодинамические свойства изученных веществ

Пентафенилсурьма Ph_5Sb , бензофеноноксимат тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2$, ацетофеноноксимат тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}$

Температурные зависимости теплоемкости Ph_5Sb , $\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2$ и $\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}$ изучены в интервале 6–(415–450) К. На рис. 1 представлена зависимость $C_p^\circ = f(T)$ пентафенилсурьмы во всей изученной области температур.

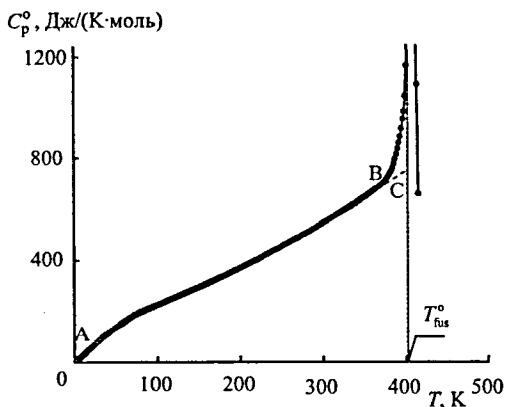


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости пентафенилсурьмы Ph_5Sb

Видно, что теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей вплоть до $T = 370$ К (рис. 1, точка В), затем C_p° резко возрастает с увеличением температуры, что обусловлено началом плавления кристаллов Ph_5Sb . Плавление сопровождается разложением вещества, что не позволяет получить значения теплоемкости его в жидком состоянии. Этот вывод также подтверждается и данными термогравиметрического анализа. Нами было установлено, что термическая деструкция Ph_5Sb начинается с температуры 405 К. Таким образом, вещество в условиях калориметрического эксперимента существовало в кристаллическом состоянии (рис. 1, участок АВС) и затем разрушалось.

Температурные зависимости теплоемкости бензофеноноксимата и ацетофеноноксимата тетрафенилсурьмы аналогичны, т.е. указанные соединения также плавятся с разложением.

Бис(ацетофеноноксимат) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$

Одним из соединений в исследованном ряду, которое плавилось без разрушения, был бис(ацетофеноноксимат) трифенилсурьмы (рис. 2). В изученной области температур бис(ацетофеноноксимат) трифенилсурьмы существовал в кристаллическом (рис. 2, участок АВ) и жидком (рис. 2, участок DE) состояниях. Следует отметить, что разрушение данного вещества начинается лишь спустя 20 градусов после плавления.

Кроме плавления, на кривой температурной зависимости теплоемкости бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы наблюдается воспроизводимая аномалия в области 85–110 К (рис. 3).

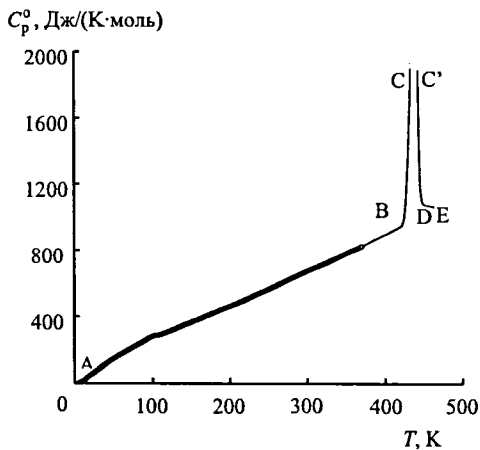


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$

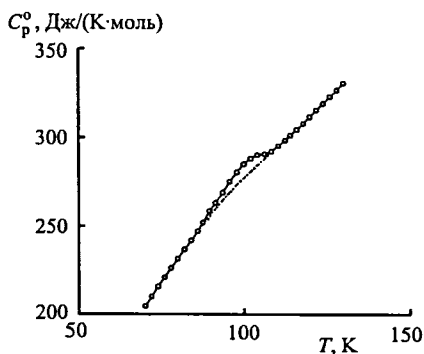


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$ в области аномалии

Диакрилат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ и диметакрилат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$

На рис. 4 приведены температурные зависимости теплоемкостей диакрилата и диметакрилата трифенилсурьмы. Видно, что указанные соединения плавятся с разложением. На зависимости $C_p^0 = f(T)$ диметакрилата также проявляется воспроизводимая аномалия в области 150–167 К (рис. 5).

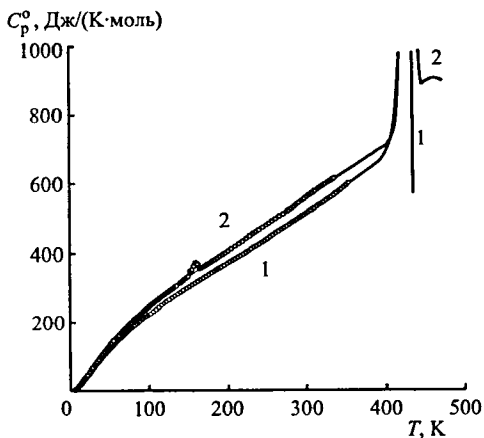


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкостей диакрилата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ (1) и диметакрилата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$ (2)

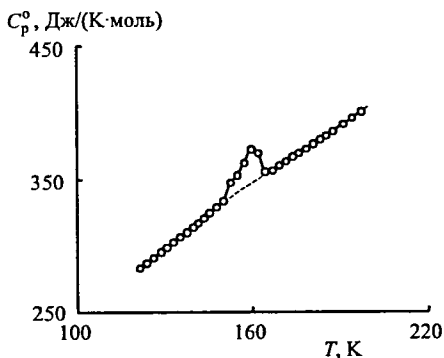


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости диметакрилата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$ в области аномалии

Стандартные термодинамические характеристики аномалий представлены в табл. 1. Такие переходы по классификации Мак-Каллафа можно отнести к λ -переходам в твердом состоянии. По-видимому, обе аномалии имеют одну и ту же природу и обусловлены структурными изменениями в соединениях.

Отметим отдельно, что подобная низкотемпературная аномалия проявлялась и для диметакрилата трифенилвисмута, для которого был специально выращен монокристалл и проведен РСА при двух температурах: до и после аномалии. Результаты последнего указали на то, что в нем изменялись параметры элементарной ячейки. Следует логически предположить, что для изученных нами соединений аномалия имеет ту же природу.

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики аномалий

Соединение	Температурный интервал, К	T_g° , К	$\Delta_{tr}H^{\circ}$, Дж/моль	$\Delta_{tr}S^{\circ}$, Дж/(К·моль)
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$	85–110	99.5 ± 0.5	86.8 ± 0.2	0.883 ± 0.002
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$	150–167	159.5 ± 0.5	216.5 ± 0.4	1.370 ± 0.003

Бис(1-адамantanкарбоксилат) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$

На рис. 6 приведена температурная зависимость теплоемкости бис(1-адамantanкарбоксилата) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$. Для него удалось определить теплоемкость в изученной области для кристаллического, стеклообразного, жидкого и переохлажденного жидкого состояний.

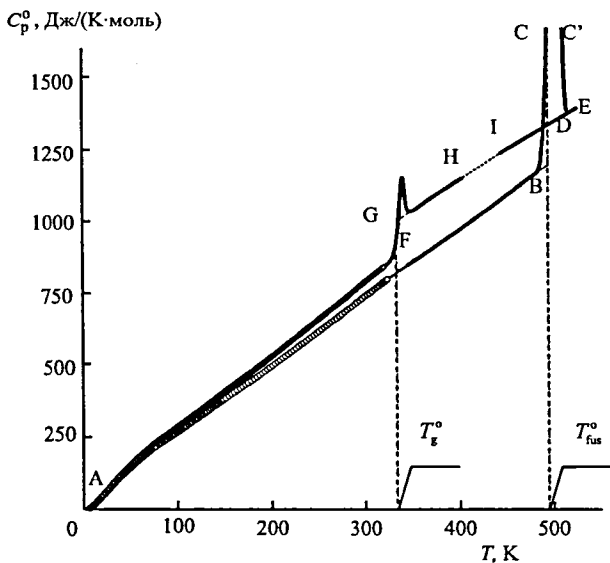


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости бис(1-адамantanкарбоксилата) трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$

Исходный образец был изучен в адиабатическом вакуумном калориметре в области 6–320 К, затем этот же образец от 300 до 526 К был изучен в дифференциальном сканирующем калориметре. При этом он плавился без разложения (участок BCC'D), и нам удалось получить его теплоемкость в жидком состоянии (участок DE). При последующем охлаждении от $T = 526$ К (точка E) до комнатной температуры со скоростью 5 К/мин вещество переходило в стеклообразное состояние. Теплоемкость вещества в интервале расстеклования и переохлажденном жидком состоянии представлена на рисунке (участок FGH).

В интервале температур 403–444 К (участок III) наблюдалось выделение энергии, связанное с кристаллизацией образца. Участок IDE соответствует теплоемкости вещества, полученного охлаждением от 526 К (точка E) до 444 К (точка I) и последующим нагреванием до $T = 526$ К. Экспериментальные результаты позволили оценить термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния вещества: температуру расстеклования $T_g^o = 334 \pm 1$ К, увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^o(T_g^o) = 122 \pm 2$ Дж/(К·моль), нулевую энтропию $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$ $S_g^o(0) = 27 \pm 1$ Дж/(К·моль).

Стандартные термодинамические характеристики плавления

Термодинамические характеристики плавления приведены в табл. 2, из которой видно, что все исследуемые соединения плавятся в сравнительно близких по значениям температурных интервалах. Исключением является производное адамантана. Последнее кажется вполне закономерным и обусловлено, по-видимому, влиянием объемного заместителя.

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики плавления

Соединение	Температурный интервал, К	$T_{\text{fus}}^o \pm 0.5$, К	$\Delta_{\text{fus}}H^o$, кДж/моль	$\Delta_{\text{fus}}S^o$, Дж/(К·моль)
Ph_3Sb	370–420	403.3	–	–
$\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2$	400–450	443.4	–	–
$\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}$	390–430	409.6	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$	423–453	434.5	42.0±0.6	96.7±1.4
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$	390–430	428.4	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$	400–440	418.7	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$	485–515	495.1	47.2±0.6	95.4±1.2

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Для всех изученных в настоящей работе органических соединений сурьмы(V) представлялось интересным оценить и обсудить численные значения фрактальной размерности D и рассчитать характеристические температуры θ_{max} по данным низкотемпературной ($20 \leq T/\text{K} \leq 50$) теплоемкости.

Во фрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости показатель степени при T в функции теплоемкости обозначается как D и называется фрактальной размерностью. Значения D позволяют судить о типе топологии структуры твердых тел. Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова, для тел цепной структуры зависимость C_p^o от T в области пониженных температур пропорциональна T^1 , твердых тел слоистой структуры – T^2 , пространственной – T^3 , т.е. для них значения D соответственно равны 1, 2, 3.

Рассчитанные для интервала 20–50 К значения D (табл. 3) указывают на цепочно-слоистую топологию структуры соединений исследуемого ряда. Следует отметить, для пентафенилсурьмы значение фрактальной размерности наименьшее, что, вероятно, обусловлено квадратно-пирамидальной структурой соединения, отличной от остальных изученных нами производных. Сделанные нами выводы подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа. В качестве примера на рис. 7 приведен фрагмент упаковки комплексы бензофеноноксимата тетрафенилсурьмы в кристалле. Кристаллическая упаковка $\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2$ определяется множественными контактами типа $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$ и дисперсионными взаимодействиями между параллельными бензойными кольцами¹.

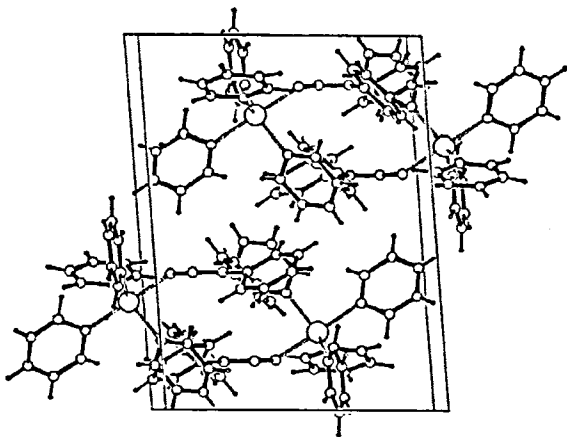


Рис. 7. Упаковка комплекса бензофеноноксимата тетрафенилсурьмы $\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2$ в кристалле¹

Отметим, что для всех соединений в данной таблице D и θ_{\max} определялись для одного и того же числа степеней свободы и температурного интервала. Это позволило оценить относительную жесткость структур сравниваемых соединений и представить ее изменение в виде ряда (1), из которого видно, что самое жесткое соединение среди изученных – это диакрилат трифенилсурьмы, наименее жесткое – *бис*(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы.

¹ Шарутин В.В., Шарутина О.К., Молокова О.В. и др. // Журн. общей химии. 2001. Т. 71. № 8. С. 1317–1321.

$$\theta_{\max}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2) \approx \theta_{\max}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2) \approx \theta_{\max}(\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2) < \\ < \theta_{\max}(\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}) < \theta_{\max}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2) < \theta_{\max}(\text{Ph}_5\text{Sb}) < \\ < \theta_{\max}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2) \quad (1)$$

Таблица 3. Фрактальные размерности D и характеристические температуры θ_{\max}

Соединение	D	θ_{\max} , К	δ , %
Ph_5Sb	1.3	246.7	1.0
$\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2$	1.5	202.8	0.5
$\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}$	1.5	218.7	1.0
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$	1.6	194.8	0.9
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$	1.4	251.1	0.6
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$	1.5	227.6	0.6
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$	1.6	201.6	0.8
Температурный интервал: 20–50 К			
Число степеней свободы: $n = 28$			

Стандартные термодинамические функции

Для всех исследованных соединений были рассчитаны стандартные термодинамические функции: $C_p(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в интервале от $T \rightarrow 0$ до температур их термического разложения. В качестве примера в табл. 4 приведены стандартные термодинамические функции для соединений исследуемого ряда при $T = 298.15$ К. Значения абсолютных энтропий при указанной температуре можно представить в виде ряда:

$$S^\circ(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2) > S^\circ(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2) > S^\circ(\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2) > \\ > S^\circ(\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}) > S^\circ(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2) > S^\circ(\text{Ph}_5\text{Sb}) > \\ > S^\circ(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2) \quad (2)$$

Полученный ряд аналогичен ряду (1), т.е. самому жесткому (диакрилату трифенилсурьмы) соответствует минимальное значение энтропии, наименее жесткому (*бис*(1-адамтанкарбоксилату) трифенилсурьмы) – максимальное значение энтропии.

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции при $T = 298.15$ К

Соединение	$C_p^\circ(T)$,	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$,	$S^\circ(T)$,	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$,
	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
Ph_3Sb (кр)	531.0	83.96	584.8	90.38
$\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2$ (кр)	646.4	101.0	690.1	104.8
$\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}$ (кр)	595.6	94.73	649.2	98.83
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$ (кр)	672.5	106.6	725.5	109.7
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ (кр)	510.5	84.66	582.4	88.97
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$ (кр)	555.9	92.71	636.3	97.00
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$ (кр)	734.7	111.8	741.2	109.1
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$ (ст)	784.4	119.4	818.2	124.5

Анализ экспериментальных значений термодинамических функций пентафенилсурьмы, ацетофеноноксимата тетрафенилсурьмы и бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы показал, что при переходе от монозамещенного к соответствующему дизамещенному производному пентафенилсурьмы теплоемкость $C_p^\circ(T)$, абсолютная энтропия $S^\circ(T)$, энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и функция Гиббса $(-[G^\circ(T) - H^\circ(0)])$ нагреваются изменяются линейно с ростом молярной массы соединений (рис. 8, 9).

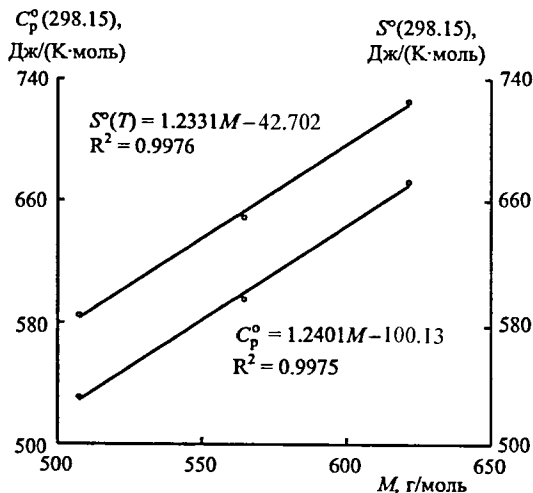


Рис. 8. Изотермы ($T = 298.15$ К) зависимости теплоемкости и абсолютной энтропии от молярной массы в ряду $\text{Ph}_3\text{Sb} - \text{Ph}_4\text{SbONCPhMe} - \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$

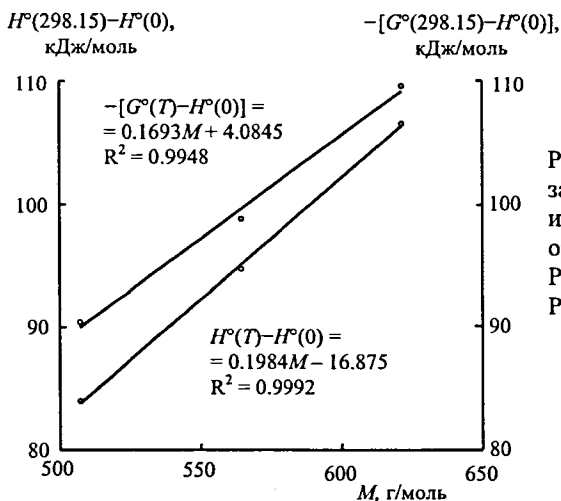


Рис. 9. Изотермы ($T = 298.15$ К) зависимости энтальпии и функции Гиббса нагревания от молярной массы в ряду $\text{Ph}_3\text{Sb} - \text{Ph}_4\text{SbONCPhMe} - \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$

Стандартные термодинамические характеристики образования при $T = 298.15$ К

Для четырех соединений из исследуемого ряда (Ph_3Sb , $\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2$, $\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}$ и $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$) были экспериментально определены энергии сгорания, по которым были рассчитаны стандартные энтальпии сгорания (табл. 5). Анализ твердых продуктов сгорания показал, что во всех опытах образуется в основном Sb_2O_4 с примесью Sb_2O_3 (орторомбич.), Sb_2O_3 (куб.) и Sb в свободном виде. При расчете энтальпий сгорания изученных веществ учитывали соответствующие поправки на неполноту окисления исследуемого вещества, поправку Уошберна и поправку на изменение числа молей газа.

По значениям стандартных энтальпий сгорания и данным о стандартных энтальпиях образования продуктов сгорания вычисляли стандартные энтальпии образования исследуемых соединений.

Используя значения абсолютных энтропий изученных веществ при $T = 298.15$ К и соответствующих простых веществ, рассчитали значения стандартных энтропий образования соединений.

По значениям стандартных энтальпий и энтропий образования по уравнению Гиббса-Гельмгольца рассчитали значения стандартной функции Гиббса образования исследуемых соединений при $T = 298.15$ К.

Таблица 5. Стандартные энтальпии сгорания и стандартные термодинамические характеристики образования при $T = 298.15 \text{ K}$

Соединение	$-\Delta_c H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(К·моль)	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
Ph_5Sb (кр)	16637.0 ± 19.0	805.0 ± 25.7	1266.6 ± 6.2	1182.7 ± 25.7
$\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2$ (кр)	20137.6 ± 20.0	836.5 ± 27.7	1726.5 ± 7.4	1351.3 ± 27.7
$\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}$ (кр)	17794.2 ± 22.2	746.5 ± 29.2	1608.1 ± 6.6	1226.0 ± 29.7
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$ (кр)	18967.1 ± 32.7	703.6 ± 40.1	1937.7 ± 7.1	1281.3 ± 40.1
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ (кр)	—	—	1383.5 ± 5.4	—
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$ (кр)	—	—	1602.5 ± 5.8	—
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$ (кр)	—	—	2884.7 ± 7.9	—

Из таблицы видно, что за исключением производного адамантана энтропии образования исследуемых соединений имеют сопоставимые значения. Сильно отличающееся значение энтропии образования *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы обусловлено пространственно объемными группами.

Из анализа полученных результатов следует, что в изученном ряду пентафенилсурьма – ацетофеноноксимат тетрафенилсурьмы – *бис*(ацетофеноноксимат) трифенилсурьмы при переходе от монозамещенного к соответствующему дизамещенному производному пентафенилсурьмы стандартные энтальпия, энтропия и функция Гиббса образования изменяются линейно с ростом молярной массы соединений (рис. 10).

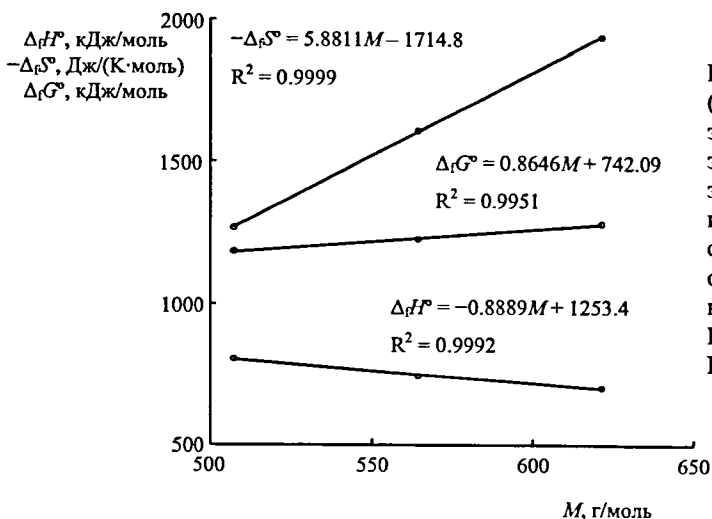


Рис. 10. Изотермы ($T = 298.15 \text{ K}$) зависимостей энтальпии, энтропии и функции Гиббса образования от молярной массы в ряду Ph_5Sb – $\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}$ – $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{ONCPhMe})_2$

Таким образом, можно прогнозировать, что для моно- и дизамещенных производных пентафенилсурьмы с другими заместителями также будет наблюдаться линейная зависимость термодинамических свойств от молярной массы соединения.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методами прецизионной калориметрии определены температурные зависимости теплоемкости семи органических производных пентавалентной сурьмы в широком интервале температур.
2. В изученной области температур выявлены фазовые превращения, определены и проанализированы их стандартные термодинамические характеристики.
3. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной ($T < 50$ К) теплоемкости и установлено, что все изученные соединения имеют цепочно-слоистую топологию структуры, а также сопоставлены значения характеристических температур и построен ряд относительной жесткости соединений.
4. Получен массив стандартных термодинамических функций: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до (400–526) К для всех изученных веществ.
5. Определены энергии сгорания четырех производных в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.
6. Рассчитаны стандартные термодинамические параметры образования: $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ исследованных соединений в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.
7. Сопоставлены термодинамические свойства изученных соединений и получены практически важные качественные и количественные зависимости "состав – термодинамическое свойство".

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N., Markin A.V., Sharutin V.V., Senchurin V.S. Thermodynamic properties of pentaphenylantimony Ph_5Sb over the range from $T \rightarrow 0$ to 400 K // *J. Chem. Thermodynamics*. 2009. V. 41. № 1. P. 46–50.
2. Смирнова Н.Н., Летянина И.А., Маркин А.В., Ларина В.Н., Шарутин В.В., Молокова О.В. Термодинамические свойства бензофеноноксимата тетрафенилсурьмы в области 0–450 К // *Журн. общей химии*. 2009. Т. 79. № 4. С. 553–559.
3. Letyanina I.A., Smirnova N.N., Markin A.V., Ruchenin V.A., Larina V.N., Sharutin V.V., Molokova O.V. Thermodynamics of tetraphenylantimony aceto-phenoneoximate // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. V. 103. P. 355–363.

4. Маркин А.В., Летянина И.А., Смирнова Н.Н., Шарутин В.В., Молокова О.В. Термодинамические характеристики бис(ацетофеноноксимата) трифенилсурьмы // Журн. физической химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1427–1434.
5. Markin A.V., Letyanina I.A., Ruchenin V.A., Smirnova N.N., Gushchin A.V., Shashkin D.V. Heat capacity and thermodynamic functions of triphenylantimony dimethacrylate over the temperature range from (0 to 400) K // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 3657–3662.
6. Летянина И.А., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Гушин А.В., Шашкин Д.В. Термодинамические характеристики диакрилата трифенилсурьмы // Журн. физической химии. 2012. Т. 86. № 8. С. 1329–1335.
7. Летянина И.А. Термодинамика пентафенилсурьмы Ph₅Sb // Тез. докл. XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008». Москва. 2008. С. 635.
8. Летянина И.А. Термодинамика представителей ряда органических соединений сурьмы(V) // Тез. докл. XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2009». Москва. 2009. С. 30.
9. Letyanina I.A., Smirnova N.N. Thermodynamics of Ph₃Sb(ONCPhMe)₂ // Abstr. XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT2009. Kazan. 2009. V. II. P. 52.
10. Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Gushchin A.V., Shashkin D.V. Thermodynamic properties of antimony(V) organic derivatives with a general formula Ph₃SbR₂, where R ≡ -Ph, -O₂CCH=CH₂, -O₂CCMe=CH₂ // Abstr. XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT2011. Samara. 2011. V. I. P. 194.
11. Letyanina I.A., Markin A.V., Gushchin A.V., Shashkin D.V. Thermodynamics of triphenylantimony dimethylacrylate // Abst. 19th European Conference on Thermophysical properties. Greece. Thessaloniki. 2011. P. 371.
12. Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Zakharova Yu.A., Gushchin A.V. Thermodynamics of triphenylantimony diacrylate // Abstr. 1st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry. Romania. Craiova. 2011. P. 126.

Подписано в печать 15.05.2012. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ № 317.

Отпечатано в РИУ Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского.
603950, Н. Новгород, пр. Гагарина, 23.