

*На правах рукописи*

**ЛЯКАЕВ ДЕНИС ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ТЕРМОДИНАМИКА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ПЯТИВАЛЕНТНОЙ СУРЬМЫ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета  
Федерального государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Маркин Алексей Владимирович**  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физической химии  
химического факультета Федерального  
государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Национальный  
исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Коробов Михаил Валерьевич**  
доктор химических наук, профессор, профессор  
кафедры физической химии химического  
факультета Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего  
образования «Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва)

**Варфоломеев Михаил Алексеевич**  
кандидат химических наук, доцент, заведующий  
кафедрой разработки и эксплуатации  
месторождений трудноизвлекаемых углеводородов  
Института геологии и нефтегазовых технологий  
Казанского федерального университета (г. Казань)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук (г. Москва)

Защита диссертации состоится «02» марта 2021 г. в **13:00** на заседании  
диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам  
при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу:  
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/1080>  
и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный  
исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В настоящее время элементоорганические соединения широко исследуются в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях науки, техники и биомедицины. Как правило, металлоорганические соединения имеют ряд преимуществ перед органическими соединениями. Например, органические соединения сурьмы находят применение в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе, а также фотокатализаторов в деградации полимерных материалов поглотителей углекислого газа и фотоэлементов солнечных батарей, что главным образом мотивируется спросом на решение проблемы загрязнения окружающей среды. Наибольшее значение имеет тот факт, что элементоорганические соединения обладают значительной лекарственной активностью. В частности, сурьмаорганические соединения обладают противоокислительными, противоопухолевыми, противомаларийными и антибактериальными свойствами. Противомикробные свойства проявляют как соединения трехвалентной, так и пятивалентной сурьмы. Особо стоит отметить, что соединения пятивалентной сурьмы проявляют активность против лейшманиоза и гепатита С. Также сурьмаорганические производные широко применяются в процессах полимеризации в качестве мономеров для синтеза металлосодержащих высокомолекулярных соединений, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность. Наличие в указанных соединениях кислотных остатков непредельных карбоновых кислот позволяет легко встраивать молекулы в структуру полимеров. Органические комплексы сурьмы можно использовать как добавки к пластмассам для увеличения теплостойкости и радиорезистентности и улучшения абсорбции рентгеновского излучения. В последнее время особое внимание уделяется полиядерным органическим комплексам сурьмы, которые тоже обладают значительной цитотоксичностью.

В связи с вышеизложенным, синтез новых комплексов этого металла и дополнительная функционализация уже известных, а также изучение их физико-химических свойств являются важной и актуальной задачей. Работы по исследованию металлоорганических соединений сурьмы (V) с целью поиска новых соединений с высокой каталитической, реакционной и лекарственной активностью ведутся как в России, так и за рубежом.

Информация о физико-химических свойствах перспективных комплексов сурьмы, о зависимостях их изменения от состава и структуры, физических состояний соединений, от температуры и давления и других факторов необходима для создания и оптимизации технологических процессов с их участием. Стандартные термодинамические данные открывают возможности для прогнозирования оптимальных путей получения материалов с заданными эксплуатационными свойствами.

Ранее методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии и калориметрии сгорания были определены термохимические свойства ряда производных пятивалентной сурьмы типа

$\text{Ph}_3\text{SbX}^1\text{X}^2$ , где  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  – органические заместители, в частности, изучены температурные зависимости теплоемкостей, выявлены фазовые и физические переходы, определены стандартные энергии и энтальпии сгорания, а также рассчитаны термодинамические характеристики образования веществ.

Диссертационная работа выполнялась при финансовой поддержке грантов РФФИ (№№ 19-33-90070, 18-03-01090); Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ.

### **Цель работы**

Данное исследование направлено на решение фундаментальной проблемы комплексного исследования стандартных термодинамических свойств органических производных пятивалентной сурьмы  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  ( $\text{X}$  – карбоксилатный заместитель) в диапазоне температур 6–480 К. Конкретными целями работы являются:

- экспериментальное определение температурных зависимостей теплоемкостей веществ класса  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  (где  $\text{X}$  –  $-\text{OC}(\text{O})\text{Ph}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{CCPh}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ ,  $-\text{Ph}$ ) в области температур 6–480 К;
- выявление возможных фазовых и физических переходов и определение их термодинамических характеристик;
- определение комплекса стандартных термодинамических функций: теплоемкости  $C_p^0$ , энтальпии  $H^0(T) - H^0(0)$ , абсолютной энтропии  $S^0(T)$  и функции Гиббса  $G^0(T) - H^0(0)$  изученных производных сурьмы (V) в области  $T \rightarrow 0$  до температуры начала разложения;
- установление типа топологии структуры соединений по данным мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости ( $T < 50$  К);
- экспериментальное определение энергий сгорания указанных органических комплексов пятивалентной сурьмы в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К;
- определение стандартных термохимических характеристик образования ( $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$ ) соединений в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К;
- физико-химическая интерпретация впервые определенных ключевых, фундаментальных термодинамических характеристик веществ и установление качественных и количественных их зависимостей от состава и структуры соединений.

### **Научная новизна**

В настоящей работе впервые были определены температурные зависимости теплоемкостей шести образцов органических производных пятивалентной сурьмы с общей формулой  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  (где  $\text{X}$  –  $-\text{OC}(\text{O})\text{Ph}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{CCPh}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ ,  $-\text{Ph}$ ) методами прецизионной адиабатической вакуумной и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии в области  $T \rightarrow 0$  до температуры начала разложения соединений. Методом термогравиметрии определена термическая устойчивость исследуемых комплексов сурьмы (V). По полученным экспериментальным данным были определены стандартные термодинамические характеристики

выявленных фазовых и физических переходов изученных соединений, а также рассчитан комплекс стандартных термодинамических функций: теплоемкость, энтальпия, абсолютная энтропия и функция Гиббса указанных соединений в изученном температурном интервале.

Проведена мультифрактальная обработка экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости ( $T < 50$  К) исследованных соединений и рассчитаны значения фрактальной размерности  $D$ , как результат установлена топологическая структура исследованных органических комплексов сурьмы (V). По полученным значениям характеристических температур Дебая оценена относительная жесткость структур.

В данной работе методом калориметрии сгорания впервые определены стандартные энергии сгорания семи органических производных пятивалентной сурьмы и рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования, а также энтропии образования и функции Гиббса образования соединений в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К.

Полученные и рассчитанные значения термодинамических величин были использованы для выявления закономерностей изменений термодинамических свойств от состава и структуры соединений.

Проведены анализ и обобщение уже имеющихся в литературе сведений об исследованных соединениях, и большая часть выводов и заключений о влиянии состава и структуры сурьмаорганического комплекса на термодинамические свойства сделаны впервые.

С помощью данных зависимостей возможно прогнозирование термодинамических характеристик новых органических производных пятивалентной сурьмы.

### **Практическая ценность**

Впервые определенные в настоящей работе термодинамические характеристики семи образцов органических производных пятивалентной сурьмы представляют собой справочные величины, которые 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.

Комплекс полученных в работе количественных экспериментальных и расчетных данных представляет собой отдельные главы научных сведений о новейших органических и элементоорганических соединений и могут быть использованы в качестве примеров и иллюстраций при подготовке монографий и лекционных курсов по физической химии как фундаментального, так и прикладного характера.

## **На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах**

### **Личный вклад автора**

Диссертантом выполнены поиск и анализ литературных данных, поставлены основные цели и задачи исследования, выполнены все экспериментальные исследования, обработаны полученные результаты, проведены расчеты и сделаны обобщения, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

### **Апробация работы**

Результаты настоящей работы были представлены и доложены на XX, XXI и XXII Международных конференциях по химической термодинамике в России (Нижний Новгород 2015, Новосибирск 2017, Санкт-Петербург 2019), XV и XVI Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург 2016, Москва 2020), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва 2019), XIX, XX и XXI Всероссийских конференциях молодых ученых-химиков с международным участием (Нижний Новгород 2015, 2017, 2018), XXI, XXII Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород 2016, 2017), а также VII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Москва 2017).

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликованы **9** статей в ведущих рецензируемых журналах, цитируемых базами Web of Science и Scopus: **пять** – в российской печати, **четыре** – в зарубежной; **девять** тезисов докладов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа представлена на 185 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка используемых литературных источников (144 наименования) и приложения. В состав работы входит 44 рисунка, 36 таблиц в основном тексте и 6 таблиц в приложении.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Выполненное исследование соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки) и критериям 9–14 Положения о присуждении ученых степеней.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ СУРЬМЫ (обзор литературных данных)

Первая глава диссертации состоит из двух частей.

Первая часть посвящена литературному обзору физико-химических свойств и возможных областей применения сурьмаорганических соединений. В результате анализа рассмотренных литературных источников сделан вывод о том, что органические производные сурьмы (III) и (V) имеют огромную перспективу применения в самых различных областях науки и техники, в особенности в качестве противоопухолевых и антибактериальных препаратов.

Во второй части рассмотрены имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах органических комплексов сурьмы, представлены температурные зависимости теплоемкостей органических производных сурьмы (III) и (V), изученные прецизионными калориметрическими методами. В частности, для металлоорганических комплексов типа  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$ , где X – органический заместитель, рассмотрены зависимости  $C_p^0 = f(T)$ , полученные по данным прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии (АВК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термодинамические характеристики выявленных фазовых и физических превращений, комплекс рассчитанных стандартных термодинамических функций для широкого температурного интервала, а также значения энтальпий сгорания и стандартных характеристик образования соединений при  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Кроме того, в данной главе рассматриваются результаты исследований триметилсурьмы, триэтилсурьмы и трифенилсурьмы методами калориметрии сгорания, рассчитанные значения энтальпий сгорания и образования, а также зависимости давления насыщенного пара от температуры, вычисленные значения энтальпий фазовых переходов для триметилсурьмы, *трет*-бутилдиметилсурьмы, триэтилсурьмы и трифенилсурьмы.

Однако имеющиеся сведения о физико-химических свойствах сурьмаорганических соединений весьма ограничены и, чаще всего, носят оценочный характер, и могут служить лишь для определения температуры плавления или кипения и начала деструкции изученных субстанций. Комплексное исследование сурьмаорганических соединений и выявление зависимостей термодинамических свойств от состава и структуры позволит использовать полученные данные для разного рода теплофизических и технологических расчетов, при планировании и проведении научных разработок синтеза и исследовании свойств перспективных материалов с заданными свойствами.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вторая глава состоит из описания используемой в настоящем исследовании калориметрической аппаратуры, методов обработки полученных экспериментальных данных и краткой характеристики исследуемых образцов.

**Автоматизированная теплофизическая установка БКТ-3**, сконструированная и изготовленная в АОЗТ «Термис» (пос. Менделеево, Московская область, Россия), была использована для изучения теплоёмкости, температур и энтальпий физических превращений веществ в области 6–360 К. Она представляет собой адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Установка состоит из миникриостата погружного типа с калориметрическим устройством, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы (КИС) «Аксамит АК-6». С помощью КИС измеряются мощность нагревателя калориметра, время протекания тока через нагреватель и температура калориметрической ампулы (погрешность измерений электрической энергии, введённой в нагреватель, – 0.03%, быстродействие – 10 измерений в секунду).

Калориметрическая ампула представляет собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объёмом  $1.5 \text{ см}^3$  и массой 1.8 г. Температура ампулы с веществом измеряется железо-родиевым термометром сопротивления типа ТСЖРН-3. Чувствительность термометрической схемы –  $1 \cdot 10^{-3} \text{ К}$ , абсолютная погрешность измерений температуры составляет  $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ К}$  в соответствии с МТШ-90. Разность температур между калориметрической ампулой и адиабатическим экраном контролируется четырёхспайной железо-медной термопарой.

Калибровку установки БКТ-3 выполняли путём измерения теплоёмкости калориметрической системы с пустой ампулой. Поверку надёжности работы калориметра проводили посредством измерения  $C_p^0$  эталонных образцов особо чистой меди и бензойной кислоты. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определить  $C_p^0$  веществ с погрешностью приблизительно  $\pm(2-1.8) \%$  в интервале 6–15 К,  $\pm 0.5 \%$  в области 15–40 К и  $\pm 0.25 \%$  в области 40–360 К, температуры фазовых и релаксационных превращений  $T_{tr}^0$  – с погрешностью  $\pm 0.01 \text{ К}$ , энтальпии переходов  $\Delta_{tr}H^0$  – с погрешностью  $\pm 0.2\%$ .

**Дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока DSC 204 F1 Phoenix** (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) позволяет проводить классические ДСК-измерения, а также измерения теплоёмкости веществ в конденсированном состоянии в температурном интервале 90–1000 К с погрешностью в среднем  $\pm 2\%$ . Особенно важно отметить, что для ДСК-эксперимента достаточно использовать несколько миллиграммов вещества. Это обстоятельство позволяет исследовать физико-химические свойства соединений, синтез которых в граммовых количествах весьма проблематичен.

Поверку надёжности работы ДСК осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по определению термодинамических

характеристик плавления индия, олова, висмута, цинка, ртути, калия, хлорида цезия и бифенила. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определить температуры фазовых превращений  $T_{tr}^0$  с погрешностью  $\pm 0.5$  К, энтальпии переходов  $\Delta_{tr}H^0$  – с погрешностью  $\pm 1\%$ .

**Калориметр В-08 для измерения энергии сгорания** представляет собой прецизионную калориметрическую установку, которая позволяет определять энтальпии сгорания с точностью  $\pm 0.02\%$ . Калориметр В-08 состоит из калориметра и регистратора. Принцип действия устройства заключается в измерении изменения температуры калориметрической системы с заранее известным значением калориметрического эквивалента при сжигании строго определенного количества вещества. Регистратор состоит из серийно выпускаемых приборов и существенно повышает точность измерения температуры калориметрической системы.

Калибровку калориметрической системы – определение её энергетического эквивалента ( $W$ ) проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-1, изготовленной во ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева.

При расчете энтальпии сгорания ( $\Delta_c H^0$ ) вводили обычные термодинамические поправки на сгорание вспомогательных веществ, хлопчатобумажной нити, используемой для поджига навески вещества, и образование раствора  $HNO_3$ . Полученные значения энтальпии сгорания приводили к стандартному давлению, используя поправку Уошберна. В результате для янтарной кислоты получено  $\Delta_c H^0 = -1492.1 \pm 0.3$  кДж/моль, что с погрешностью  $\pm 0.017\%$  согласуется с паспортными значениями  $\Delta_c H^0 = -1492.4 \pm 0.2$  кДж/моль и данными прецизионных измерений.

**Термомикровесы TG 209 FI Iris** (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) были использованы для изучения термической стабильности веществ. Термогравиметрический анализ проводили в интервале температур от (300 до 600) К в атмосфере аргона (расход газа 50 мл/мин). Термомикровесы TG 209 FI Iris позволяют фиксировать изменение массы  $\pm 0.1$  мг. Средняя скорость нагрева при определении термической стабильности веществ составляла 5 К/мин. Методика определения термической стабильности подробно описана в NETZSCH Proteus Software.

**Методы обработки экспериментальных результатов.** Сглаживание экспериментальных значений теплоёмкости проводили с использованием степенных и полулогарифмических полиномиальных уравнений таким образом, чтобы относительное отклонение экспериментальных значений  $C_p^0$  от усреднённой кривой  $C_p^0 = f(T)$  не превышало  $\pm 2.0\%$  в интервале 5–20 К,  $\pm 0.5\%$  – в интервале 20–50 К,  $\pm 0.2\%$  – в интервале 50–350 К в области АВК и  $\pm 2.0\%$  – в области ДСК в температурных интервалах, где отсутствуют какие-либо превращения изучаемых соединений.

При измерении теплоёмкостей изученных соединений были обнаружены физические превращения: плавление, расстеклование. Стандартные термодинамические характеристики указанных превращений были определены по известным методикам.

Для расчёта стандартных термодинамических функций соединений значения  $C_p^0$  экстраполировали от температуры начала измерений ( $T \sim 6$  К) к  $T \rightarrow 0$  К по функции теплоёмкости Дебая. Расчёт энтальпии [ $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ] и энтропии [ $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ ] проводили численным интегрированием зависимостей  $C_p^0 = f(T)$  и  $C_p^0 = f(\ln T)$ , соответственно; функцию Гиббса [ $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ ] вычисляли по уравнению Гиббса-Гельмгольца.

**Характеристики изученных образцов.** Исследуемые образцы были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения их фазового состава и структуры на кафедре химии Национального исследовательского Южно-Уральского университета (г. Челябинск) в научной группе доктора химических наук, профессора В.В. Шарутина. Содержание основного вещества в образцах составляло 99.5 мол.%

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Третья глава представляет собой результаты термодинамического изучения сурьмаорганических комплексов: температурные зависимости теплоемкостей, термодинамические характеристики выявленных фазовых и физических переходов, мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости, стандартные термодинамические функции, термохимические характеристики образования веществ в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К. В этой же части проведено обсуждение и анализ полученных данных – определены зависимости стандартных термодинамических характеристик выявленных фазовых и физических переходов, фрактальных размерностей и характеристических температур изученных соединений от структуры изученных сурьмаорганических комплексов; стандартных термодинамических функций: теплоемкости, энтальпии, абсолютной энтропии и функции Гиббса, а также стандартных энтальпии, энтропии и функции Гиббса образования кристаллических соединений при  $T = 298.15$  К от молярной массы изученных сурьмаорганических комплексов.

**Дипропионат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,**

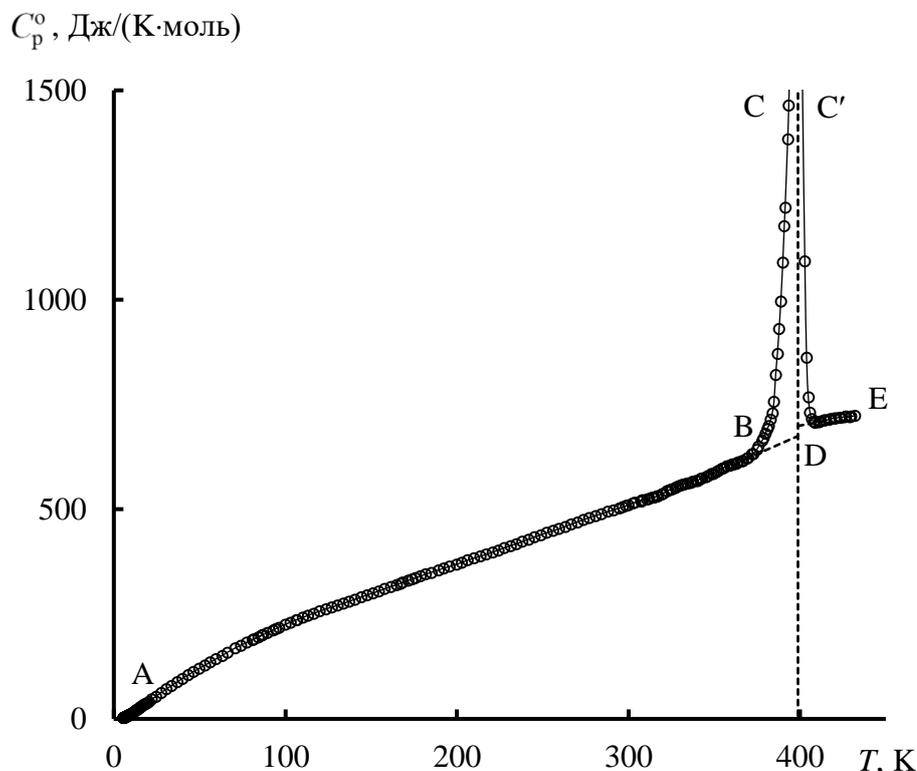
**бензоат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}$ ,**

**адамantanкарбоксилат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}$**

Температурные зависимости теплоемкостей  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}$  и  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15}$  изучены в интервале 6 – (430-480) К. Изученные соединения имеют схожий характер изменения термодинамических свойств.

В качестве примера, на рис. 1 представлена зависимость  $C_p^0 = f(T)$  дипропионата трифенилсурьмы во всей изученной области температур. Теплоемкость соединения плавно увеличивается от 5 до 375 К. В области 375-408 К вещество плавится. Плавление вещества воспроизводилось каждый раз при охлаждении и последующем нагревании. За температуру плавления  $T_{\text{fus}}^0 = 398.8 \pm 0.5$  К принимали значение, соответствующее максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале плавления. Энтальпия плавления  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 19.4 \pm 0.2$  кДж/моль рассчитывалась как площадь по кривой

ВСС'D и определялась по трем независимым ДСК-измерениям; энтропия плавления  $\Delta_{\text{fus}}S^{\circ} = 48.8 \pm 0.5$  Дж/К·моль – по второму началу термодинамики; увеличение теплоемкости при плавлении  $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{fus}}^{\circ}) = 24.3$  Дж/(К·моль) находили графически экстраполяцией нормального хода зависимости  $C_p^{\circ}$  от  $T$  к температуре фазового перехода  $T_{\text{fus}}^{\circ}$ .



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости дипропионата трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : АВ – кристаллического, DE – жидкого; ВСС'D – участок кажущейся теплоемкости в интервале плавления

### Дибензоат трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$

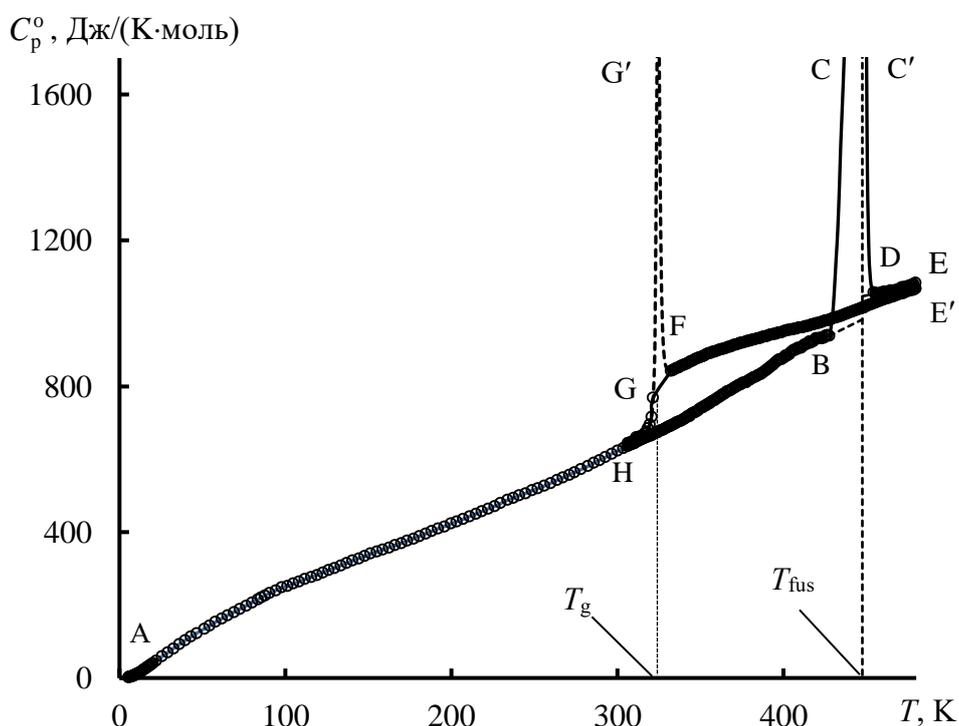
Температурная зависимость теплоёмкости дибензоата трифенилсурьмы изучена в области 6–480 К (рис. 2). Соединение существовало в кристаллическом (участок АВ), стеклообразном (участок GH), жидком (участок DE) и переохлажденном жидком (участок E'F) состояниях.

В области от 6 до 423 К изученное соединение не претерпевает никаких фазовых превращений: теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры. Затем, в интервале 423–458 К наблюдается плавление вещества без разложения. При последующем охлаждении от 480 К со скоростью 5 К/мин до комнатной температуры, вещество не переходило в кристаллическое состояние (участок HВ). При повторном нагревании от комнатной температуры до 480 К вещество расстекловывается и его теплоемкость описывалась кривой HGF.

Таким образом, в условиях калориметрического эксперимента были получены стеклообразное и переохлажденное жидкое состояния дибензоата трифенилсурьмы.

Температура стеклования  $T_g^0 = 321 \pm 1$  К и увеличение теплоемкости при расстекловании  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$   $\Delta C_p^0(T_g^0) = 138 \pm 2$  Дж/(К моль) были определены графически.

Температурный интервал плавления 423–458 К и увеличение теплоемкости при плавлении  $\Delta C_p^0(T_{\text{fus}}^0) = 67 \pm 1$  Дж/(К моль) исследуемого вещества определены графически по ДСК-кривым. За температуру плавления  $T_{\text{fus}}^0 = 447.5 \pm 0.5$  К принимали температуру, соответствующую максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале превращения. Энтальпия плавления  $\Delta_{\text{fus}}H^0 = 34.5 \pm 0.3$  кДж/моль определена как площадь, ограниченная кривой ВСС'D; энтропия плавления  $\Delta_{\text{fus}}S^0 = 77.2 \pm 1.2$  Дж/(К моль) – по второму началу термодинамики.

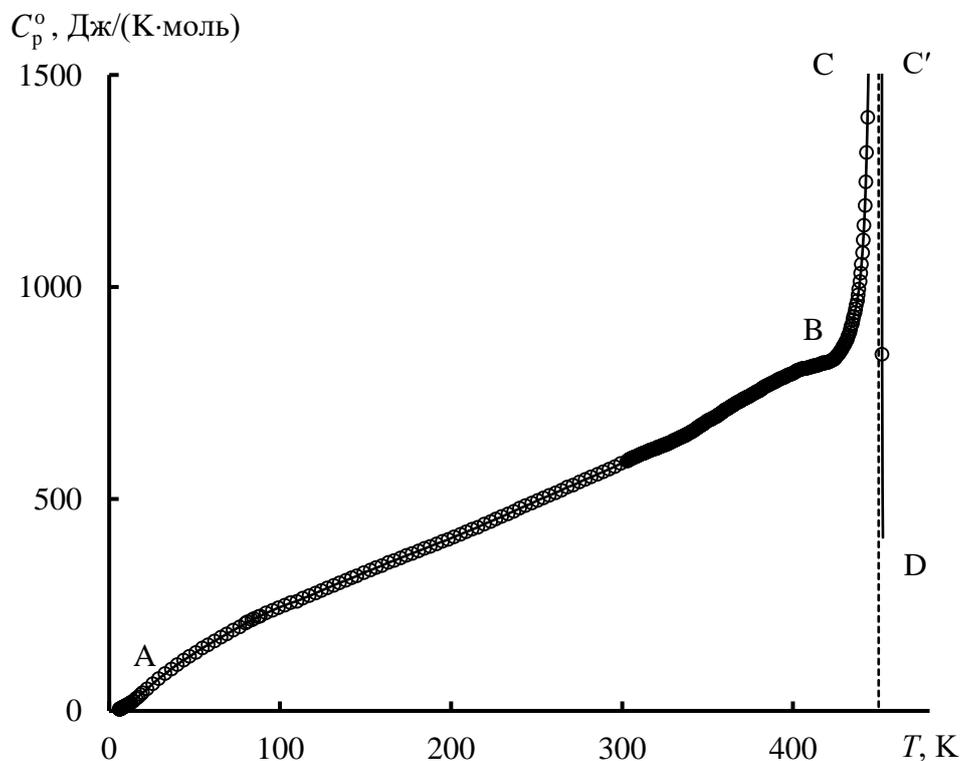


**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости дибензоата трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$

**Фенилпропионат тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$ ,  
бис-фенилпропионат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$**

Температурные зависимости теплоемкостей  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$  изучены в интервале 6 – 453 К. Исследуемые соединения имеют схожий характер изменения термодинамических свойств. В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость  $C_p^0 = f(T)$  фенилпропионата тетрафенилсурьмы во всей изученной области температур. Теплоемкость веществ плавно увеличивается с ростом температур (участок АВ), затем наблюдается плавление веществ с разложением (участок ВСС'D). В связи с этим, получить значения теплоемкостей изученных соединений в жидком состоянии и оценить термодинамические характеристики плавления не представлялось возможным.

Деструкция образцов фенилпропиолата тетрафенилсурьмы и *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы была подтверждена данными независимого ТГ-анализа. За температуру плавления  $T_{\text{fus}}^0$  равную  $450.2 \pm 0.5$  К и  $442.2 \pm 0.5$  К для  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ , соответственно, принимали температуру, соответствующую максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале превращения.



**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости фенилпропиолата тетрафенилсурьмы  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$

### Стандартные термодинамические характеристики плавления

Стандартные термодинамические характеристики плавления изученных в настоящей работе и ранее сурьмаорганических комплексов приведены в табл. 1. Все представленные сурьмаорганические комплексы плавятся в сравнительно близких температурных интервалах, исключением является *бис*(1-адамantanкарбоксилат) трифенилсурьмы, который плавится в значительно более высоком интервале температур, что, по-видимому, обусловлено влиянием двух объемных адамantanкарбоксилатных заместителей. Также стоит отметить, что все изученные производные сурьмы (V), содержащие в своем составе кислотные остатки непредельных карбоновых кислот, плавятся с частичным разложением вещества, поэтому получить значения их теплоемкости в жидком состоянии и определить термодинамические характеристики плавления не представлялось возможным. Вероятно, что  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия двойных связей карбоксилатных заместителей при атоме сурьмы стабилизируют соединения в кристаллическом состоянии. Но, переходя в жидкую фазу, данные производные сурьмы (V) могут претерпевать разложение или полимеризацию из-за высоких реакционных возможностей кратных связей.

**Таблица 1.** Стандартные термодинамические характеристики плавления изученных производных пятивалентной сурьмы

Соединение	Температурный интервал, К	$T_{\text{fus}}^{\circ} \pm 0.5$ , К	$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{fus}}S^{\circ}$ , Дж/(К моль)
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$	375–408	398.8	$19.4 \pm 0.2$	$48.8 \pm 0.5$
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}$	407–445	437.5	$26.4 \pm 0.2$	$60.3 \pm 2.1$
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$	423–458	447.5	$34.5 \pm 0.3$	$77.2 \pm 1.2$
$\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})$	414–446	439.9	$19.0 \pm 0.2$	$43.0 \pm 0.5$
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$	426–453	450.2	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$	425–453	442.2	–	–
$\text{Ph}_5\text{Sb}$ <sup>1</sup>	370–420	403.3	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ <sup>2</sup>	390–430	428.4	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$ <sup>3</sup>	400–440	418.7	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ <sup>4</sup>	400–435	420.3	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$ <sup>5</sup>	485–515	495.1	$47.4 \pm 0.5$	$95.1 \pm 0.9$

### Мультифрактальная обработка

По данным о низкотемпературной теплоемкости ( $T < 50$  К) была проведена мультифрактальная обработка и установлена цепочно-слоистая топология структуры изученных веществ. В табл. 2 приведено сравнение значений фрактальных размерностей изученных производных пятивалентной сурьмы.

Отметим, что для всех соединений  $D$  и  $\theta_{\text{max}}$  (табл. 2) определялись для одного и того же температурного интервала. Это позволило оценить относительную жесткость структур сравниваемых соединений и представить ее изменение в виде ряда (1):

$$\begin{aligned} & \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2) \approx \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2) < \\ & < \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}) < \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2) < \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2) \approx \\ & \approx \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})) < \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}) < \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2) \approx \\ & \approx \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_5\text{Sb}) < \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2) \approx \theta_{\text{max}}(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2), \quad (1) \end{aligned}$$

из которого видно, что самые жесткие соединения среди изученных – это дикротонат трифенилсурьмы и диакрилат трифенилсурьмы, наименее жесткие – бис(1-адамантакарбоксилат) трифенилсурьмы, и бис-фенилпропионат трифенилсурьмы.

<sup>1</sup> Thermodynamic properties of pentaphenylantimony  $\text{Ph}_5\text{Sb}$  over the range from  $T \rightarrow 0$  K to 400 K / Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N., Markin A.V., Sharutin V.V., Senchurin V.S. // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2009. – Vol. 41. – P. 46–50.

<sup>2</sup> Thermodynamic characteristics of triphenylantimony diacrylate / Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Gushchin A.V., Shashkin D.V. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 86. – No. 8. – P. 1189–1195.

<sup>3</sup> Heat Capacity and Standard Thermodynamic Functions of Triphenylantimony Dimethacrylate over the Temperature Range from (0 to 400) K / Markin A.V., Letyanina I.A., Ruchenin V.A., Smirnova N.N., Gushchin A.V., Shashkin D.V. // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2011. – Vol. 56. – P. 3657–3662.

<sup>4</sup> Calorimetric study of organic compounds of antimony and bismuth  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  and  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$  / I.A. Letyanina, A.V. Markin, N.N. Smirnova, M.N. Klimova, O.V. Kalistratova, A. V. Gushchin Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2016. – Vol. 125. – No.1. – P. 339–349.

<sup>5</sup> Heat capacity and standard thermodynamic functions of triphenylantimony bis(1-adamantanecarboxylate) over the range from (0 to 520) K / Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N., Sologubov S.S., Sharutin V.V. // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2013. – Vol. 58. – P. 3087–3095.

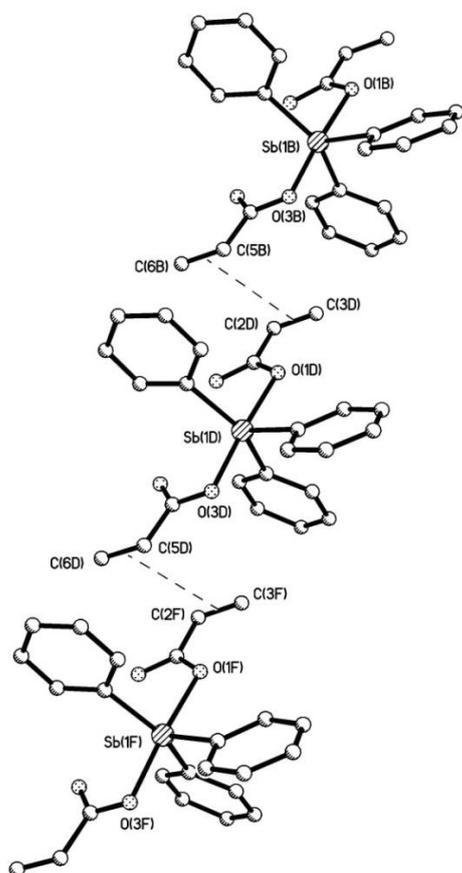
**Таблица 2.** Фрактальные размерности  $D$  и характеристические температуры  $\theta_{\max}$  изученных производных пятивалентной сурьмы

Соединение	$D$	$\theta_{\max}$ , К	$\delta$ , %*
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1.4	218.1	0.5
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}$	1.2	230.0	0.2
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$	1.2	245.7	0.6
$\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})$	1.5	228.0	0.5
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$	1.5	211.0	0.5
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$	1.5	202.3	0.5
$\text{Ph}_5\text{Sb}^1$	1.3	246.7	1.0
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2^2$	1.4	251.1	0.6
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2^3$	1.5	227.6	0.6
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2^4$	1.3	262.4	1.2
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2^5$	1.6	201.6	0.8

Температурный интервал: 20–50 К

\* - ошибка, с которой определялись параметры  $D$  и  $\theta_{\max}$

Вероятнее всего, плотная упаковка дикротоната и диакрилата трифенилсурьмы обусловлена  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями двойных связей карбоксилатных заместителей при атоме сурьмы (рис. 4). На рыхлую упаковку *бис*(1-адамантакарбоксилата) и *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы влияют объемные заместители. Такая же зависимость должна наблюдаться при более высоких температурах.



**Рис. 4.** Фрагмент цепочки молекул комплекса диакрилата трифенилсурьмы в кристалле <sup>2</sup>

## Термодинамические функции

Экспериментальные значения  $C_p^0$  были использованы для расчета стандартных термодинамических функций производных пятивалентной сурьмы в кристаллическом и жидком состояниях:  $C_p^0(T)$ ,  $H^0(T)-H^0(0)$ ,  $S^0(T)$  и  $G^0(T)-H^0(0)$  в интервале  $T \rightarrow 0$  до температуры начала разложения веществ. В табл. 3 приведено сравнение стандартных термодинамических функций при  $T = 298.15$  К изученных в настоящей работе и ранее кристаллических сурьмаорганических соединений.

При сравнении значений абсолютных энтропий при указанной температуре получается ряд (2):

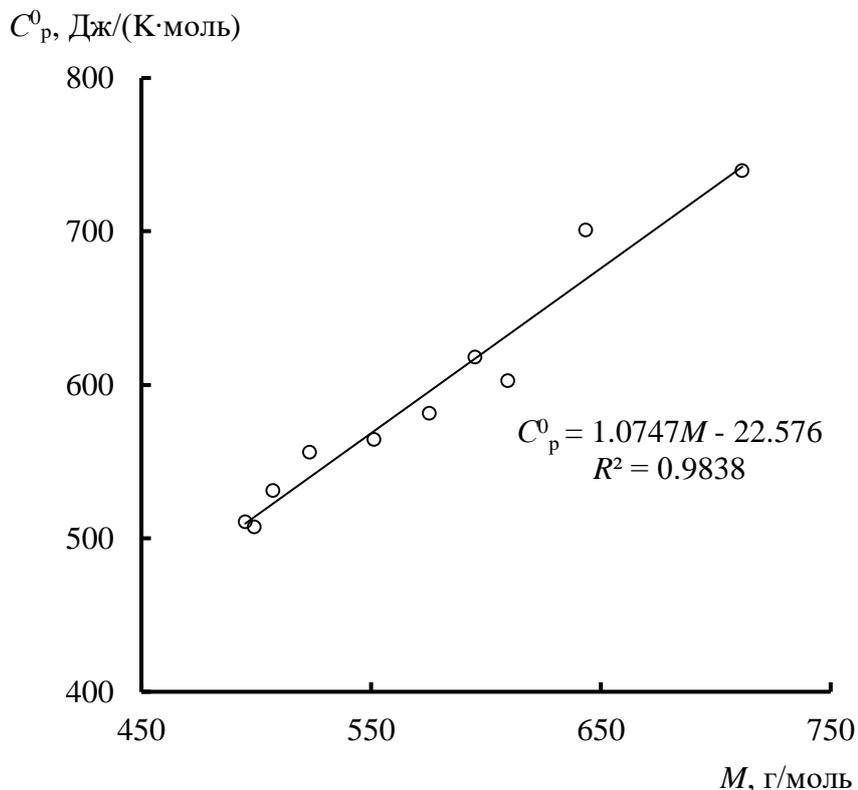
$$\begin{aligned}
 S^0(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2) &\approx S^0(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2) > S^0(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2) > \\
 > S^0(\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}) \approx S^0(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2) > S^0(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2) > \\
 > S^0(\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}) \approx S^0(\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})) > S^0(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2) \approx \\
 &\approx S^0(\text{Ph}_5\text{Sb}) > S^0(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2). \quad (2)
 \end{aligned}$$

В полученной последовательности прослеживается зависимость, аналогичная ряду (1): жесткому (диакрилату трифенилсурьмы) соответствует минимальное значение энтропии, наименее жестким (*бис*(1-адамантанкарбоксилату) и *бис*-фенилпропиолату трифенилсурьмы) – максимальное значение энтропии. Дикротонат трифенилсурьмы выбивается из данной зависимости из-за наличия метильной группы, которая обуславливает большое значение возможных конформаций, и, как следствие, большее значение энтропии.

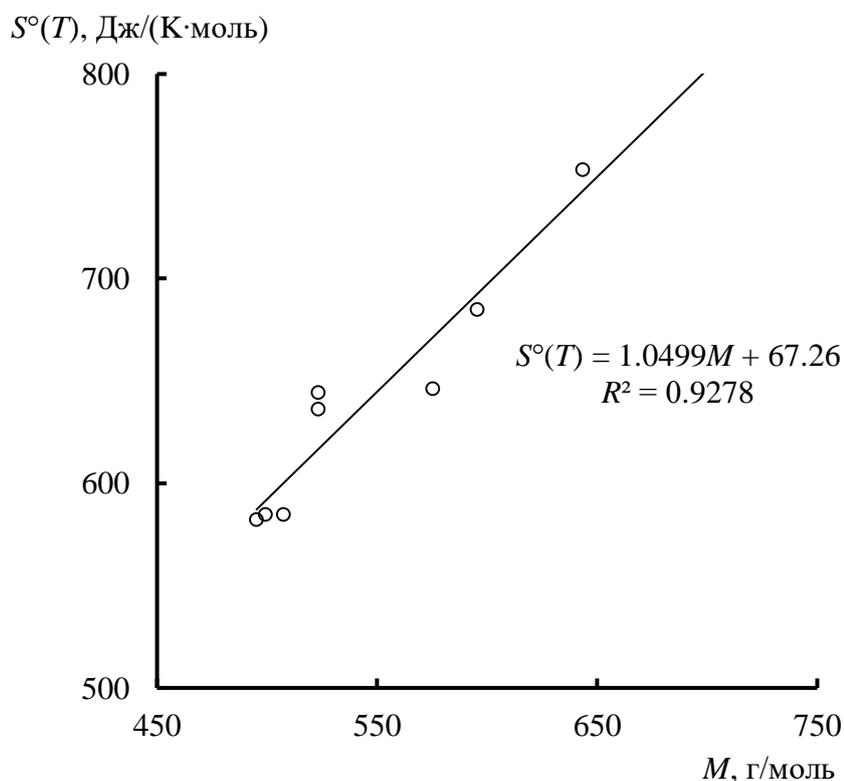
**Таблица 3.** Стандартные термодинамические функции при  $T = 298.15$  К изученных производных пятивалентной сурьмы в кристаллическом состоянии

Соединение	$C_p^0(T)$ , Дж/(К·моль)	$H^0(T)-H^0(0)$ , кДж/моль	$S^0(T)$ , Дж/(К·моль)	$-[G^0(T)-H^0(0)]$ , кДж/моль
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$	507.3	84.54	585.0	89.87
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}$	564.4	89.33	611.8	93.07
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$	618.1	98.36	685.0	105.8
$\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})$	595.8	92.84	626.1	93.83
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$	581.5	93.87	646.3	98.83
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$	707.7	110.5	753.5	114.2
$\text{Ph}_5\text{Sb}$ <sup>1</sup>	531.0	83.96	584.8	90.38
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ <sup>2</sup>	510.5	84.66	582.4	88.97
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$ <sup>3</sup>	555.9	92.71	636.3	97.00
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ <sup>4</sup>	584.4	94.99	644.5	97.17
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$ <sup>5</sup>	734.7	111.8	741.2	109.1

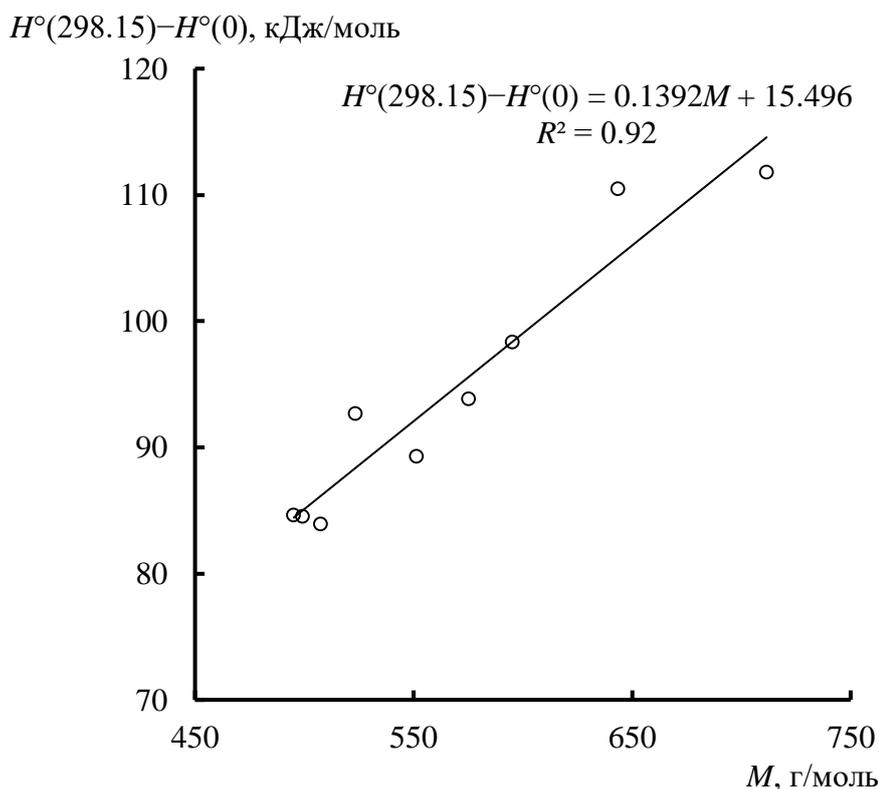
Кроме этого, из табл. 3 видно, что стандартные термодинамические функции увеличиваются линейно с ростом молярной массы соединения ряда  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  (рис. 5-7).



**Рис. 5.** Изотерма ( $T = 298.15$  К) зависимости теплоемкости соединений ряда  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  от их молярной массы



**Рис. 6.** Изотерма ( $T = 298.15$  К) зависимости абсолютной энтропии соединений ряда  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  от их молярной массы



**Рис. 7.** Изотерма ( $T = 298.15$  К) зависимости энтальпии соединений ряда  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  от их молярной массы

### Термохимические характеристики

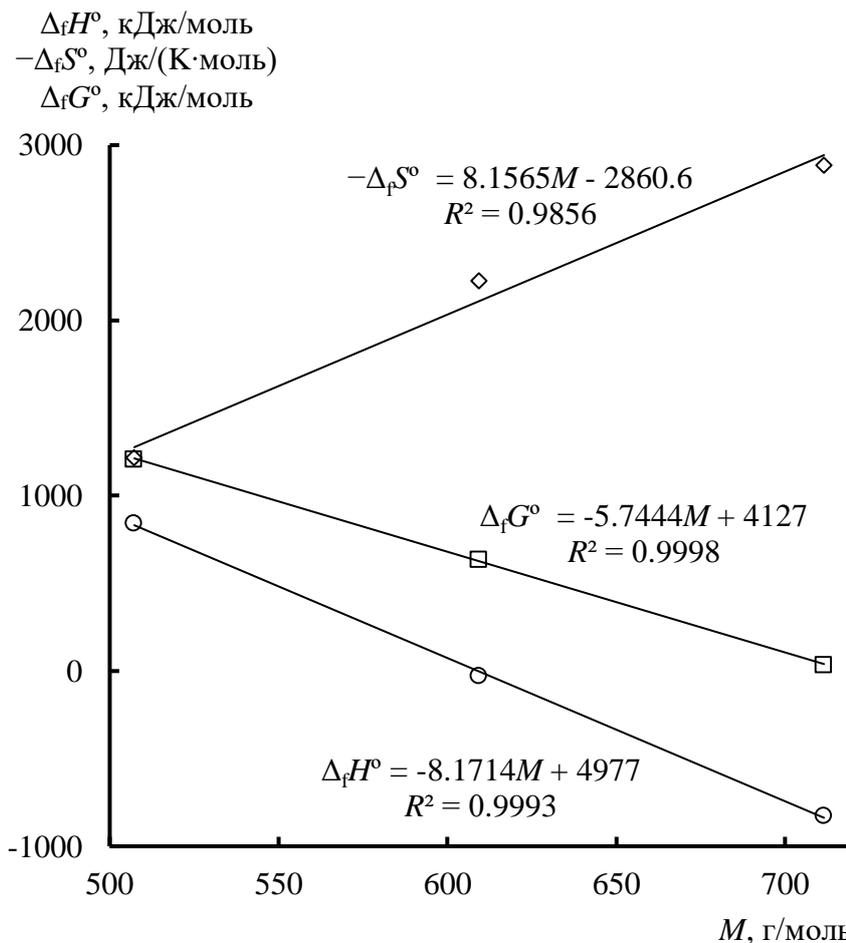
Методом калориметрии сгорания впервые определены стандартные энергии сгорания семи органических производных пентавалентной сурьмы и рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования, а также энтропии образования и функции Гиббса образования соединений в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К. В табл. 4 приведено сравнение стандартных термодинамических характеристик образования органических соединений сурьмы (V) исследованных в настоящей работе и ранее.

**Таблица 4.** Стандартные термодинамические характеристики образования при  $T = 298.15$  К производных пентавалентной сурьмы в кристаллическом состоянии

соединение	$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$ , Дж/(К·моль)	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-657.8 \pm 7.4$	$1642 \pm 7$	$-192.2 \pm 7.4$
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}$	$-10.89 \pm 0.03$	$1435 \pm 6$	$416.9 \pm 2.7$
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$	$-388.6 \pm 14.5$	$1597 \pm 7$	$87.55 \pm 14.5$
$\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})$	$-27.10 \pm 15.7$	$2226 \pm 6$	$636.3 \pm 15.7$
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$	$-825.0 \pm 18.9$	$2885 \pm 8$	$34.73 \pm 18.96$
$\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}$	$165.14 \pm 0.45$	$1426 \pm 6$	$590.30 \pm 12.4$
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$	$146.2 \pm 8.0$	$1536 \pm 5$	$604.1 \pm 8.0$
$\text{Ph}_5\text{Sb}^1$	$844.1 \pm 19.5$	$1218.9 \pm 1.9$	$1208.07 \pm 19.5$

Из анализа значений величин  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$  видно, что термодимические параметры образования линейно уменьшаются при увеличении молярной массы при переходе от пентафенилсурьмы к монокарбосилату тетрафенилсурьмы и дикарбосилату трифенилсурьмы.

На рис. 8 приведены изотермы ( $T = 298.15$  К) зависимостей энтальпии, энтропии и функции Гиббса образования от молярной массы в ряду  $\text{Ph}_5\text{Sb} - \text{Ph}_4\text{SbX} - \text{Ph}_3\text{SbX}_2$  соединений, изученных в настоящей работе.



**Рис. 8.** Изотермы ( $T = 298.15$  К) зависимостей энтальпии, энтропии и функции Гиббса образования от молярной массы в ряду  $\text{Ph}_5\text{Sb} - \text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15}) - \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$

Приведенные на рис. 8 зависимости позволяют прогнозировать стандартные термодимические характеристики образования соединений ряда пентавалентной сурьмы.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые методами классической термодинамики и прецизионной экспериментальной калориметрии определены температурные зависимости теплоемкостей для различных физических состояний в диапазоне температур 6–480 К шести органических производных пятивалентной сурьмы ряда  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$ , где X – карбоксилатный заместитель.
2. В изученном температурном интервале выявлены фазовые и физические превращения исследуемых соединений, определены термодинамические характеристики выявленных фазовых и физических переходов указанных соединений.
3. Получен комплекс стандартных термодинамических функций: теплоемкости  $C_p^0$ , энтальпии  $H^0(T)-H^0(0)$ , абсолютной энтропии  $S^0(T)$  и функции Гиббса  $G^0(T)-H^0(0)$  изученных производных сурьмы (V) в области  $T \rightarrow 0$  до температуры начала разложения.
4. Установлена цепочечно-слоистая топология структуры; построен ряд относительной «жесткости» каркасов соединений по данным мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости.
5. Определены энергии сгорания изученных органических комплексов пятивалентной сурьмы в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К методами калориметрии сгорания.
6. Определены стандартные термохимические характеристики образования соединений  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$  в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К.
7. Установлен линейный характер зависимостей термодинамических функций органических производных сурьмы (V) от их состава.
8. Проведена физико-химическая интерпретация полученных результатов и выявлены качественные и количественные зависимости термодинамических свойств от состава и структуры соединений, позволяющие прогнозировать свойства экспериментально неизученных соединений данного ряда.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК:*

1. **Лякаев Д.В.**, Маркин А.В., Горюнова П.Е., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Термохимические свойства бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CPh})_2$  // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 2. – С. 192–196.
2. Markin A.V., **Lyakaev D.V.**, Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermodynamics of triphenylantimony *bis*-phenylpropiolate // *Thermochimica Acta*. – 2020. – V. 690. – P. 1–10.
3. **Лякаев Д.В.**, Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Термохимические свойства дибензоата трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$  // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 9. – С. 1333–1336.
4. Маркин А.В., **Лякаев Д.В.**, Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Термодинамические свойства  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})$  // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 1. – С. 6–15.
5. **Lyakaev D.V.**, Markin A.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermodynamics of tetraphenylantimony benzoate  $\text{Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}$  // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2019. – V. 131. – P. 322–329.
6. **Лякаев Д.В.**, Маркин А.В., Хабарова Е.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Термохимические свойства  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15})$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2$  // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – № 9. – С. 1384–1389.
7. **Lyakaev D.V.**, Markin A.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermodynamic properties of tetraphenylantimony-1-adamantanecarboxylate // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 133. – P. 1143–1148.
8. Markin A.V., **Lyakaev D.V.**, Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermodynamic properties of triphenylantimony dipropionate  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5)_2$  over the range from  $T \rightarrow 0$  to 430 K // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2017. – V. 106. – P. 303–308.
9. Маркин А.В., Смирнова Н.Н., **Лякаев Д.В.**, Климова М.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Термодинамические свойства дибензоата трифенилсурьмы // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 10. – С. 1439–1446.

*Тезисы докладов научных конференций:*

1. **Lyakaev D.V.**, Markin A.V., Goryunova P.E., Smirnova N.N. Calorimetric study of triphenylantimony *bis*-phenylpropiolate // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020). – Moscow, Russia, 2020. – P. 128–129.
2. **Лякаев Д.В.** Термодинамическое исследование органических производных пятивалентной сурьмы // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019». – Москва, Россия, 2019. – С. 105.

3. **Lyakaev D.V.**, Markin A.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.V. Thermodynamic properties of  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)CCPh}$  // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017). – Akademgorodok, Novosibirsk, Russia, 2017. – P. 144.
4. **Lyakaev D.V.**, Markin A.V., Tikhonova E.L., Smirnova N.N. Calorimetric study of tetraphenylantimony 1-adamantanecarboxylate // XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016). – Saint Petersburg, Russia, 2016. – P. 600–603.
5. **Лякаев Д.В.**, Афанасьев М.А., Смирнова Н.Н., Шарутин В.В., Маркин А.В. Термодинамическое исследование  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)CCPh}$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb(OC(O)CCPh)}_2$  // XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, Россия, 2018. – С. 411.
6. **Лякаев Д.В.**, Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Ларина В.Н., Шарутин В.В. Калориметрическое исследование органических производных пентавалентной сурьмы ряда  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  // XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, Россия, 2017. – С. 439–440.
7. **Лякаев Д.В.** Термодинамика органических производных пентавалентной сурьмы // VII Научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». – Москва, Россия, 2017. – С. 186.
8. **Лякаев Д.В.**, Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Ларина В.Н., Шарутин В.В. Зависимость термодинамических свойств  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  от состава заместителя X // XXII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки. – Княгинино, Нижегородская область, Россия, 2017. – С. 43–44.
9. **Лякаев Д.В.**, Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Гушин А.В., Шарутин В.В. Термодинамическое исследование  $\text{Ph}_3\text{Sb(OC(O)Ph)}_2$  и  $\text{Ph}_3\text{Bi(OC(O)Ph)}_2$  // XXI Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки. – Княгинино, Нижегородская область, Россия, 2016. – С. 47–48.