Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

Лякаев Денис Владимирович

Термодинамика органических производных пятивалентной сурьмы

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель доктор химических наук, профессор **Маркин Алексей Владимирович**

Нижний Новгород

2021

СОДЕРЖАНИЕ

			Стр.				
	Список условных обозначений						
	Введе	Введение					
Глава 1.	Физико-химические свойства и перспективы применения органических производных сурьмы						
	(обзор литературных данных).						
	1.1.	Области применения сурьмаорганических соединений	13				
	1.2.	Термодинамические свойства органических производных					
		сурьмы (III) и (V)	22				
	1.2.1.	Триметилсурьма Me ₃ Sb и <i>трет</i> -бутилдиметилсурьма					
		<i>t</i> -BuMe ₂ Sb	23				
	1.2.2.	Триэтилсурьма Et ₃ Sb	26				
	1.2.3.	Трифенилсурьма Ph ₃ Sb	28				
	1.2.4.	Пентафенилсурьма Ph ₅ Sb	30				
	1.2.5.	Диакрилат трифенилсурьмы Ph ₃ Sb(O ₂ CCH=CH ₂) ₂ и					
		диметакрилат трифенилсурьмы Ph ₃ Sb(O ₂ CCMe=CH ₂) ₂	34				
	1.2.6.	Дикротонат трифенилсурьмы Ph ₃ Sb(O ₂ CCH=CHCH ₃) ₂	39				
	1.2.7.	Бис(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы					
		$Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2$	41				
	1.3.	Заключение	45				
Глава 2.	Экспер	риментальная часть	47				
	2.1.	Калориметрическая аппаратура, методики экспериментальных измерений	47				
	2.1.1.	Полностью автоматизированная теплофизическая					
		установка для изучения теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений веществ в области 5-360 К (БКТ-3)	47				
	2.1.2.	Универсальный высокочувствительный дифференциальный					
		сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix	57				
	2.1.3.	Калориметр В-08 для измерения энергии сгорания	60				
	2.1.4.	Термомикровесы TG 209 F1 Iris	70				

	2.2.	Методы обработки экспериментальных результатов	71					
	2.2.1.	Теплоемкость	71					
	2.2.2.	Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости	71					
	2.2.3.	Расчет стандартных термодинамических функций	72					
	2.2.4.	Обработка результатов эксперимента по определению стандартной энтальпии сгорания и расчет стандартной энтальпии образования	73					
	2.2.5.	Расчет стандартных термодинамических функций образования веществ	75					
	2.3.	Характеристики образцов	76					
	2.3.1	Дипропионат трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$	76					
	2.3.2.	Бензоат тетрафенилсурьмы Ph ₄ SbOC(O)Ph						
	2.3.3.	Дибензоат трифенилсурьмы Ph ₃ Sb(OC(O)Ph) ₂	80					
	2.3.4.	Адамантанкарбоксилат тетрафенилсурьмы Ph ₄ SbOC(O)C ₁₀ H ₁₅ и <i>бис</i> (1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы Ph ₃ Sb(O ₂ CC ₁₀ H ₁₅) ₂ .	82					
	2.3.5.	Фенилпропиолат тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)C≡CPh	85					
	2.3.6.	<i>Бис</i> -фенилпропиолата трифенилсурьмы Ph ₃ Sb(OC(O)C=CPh) ₂	87					
Глава 3.	Резуль	таты и их обсуждение	89					
	3.1.	Дипропионат трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$	89					
	3.2.	Бензоат тетрафенилсурьмы Ph ₄ SbOC(O)Ph	99					
	3.3.	Дибензоат трифенилсурьмы Ph ₃ Sb(OC(O)Ph) ₂	107					
	3.4.	Адамантанкарбоксилат тетрафенилсурьмы Ph ₄ SbOC(O)C ₁₀ H ₁₅ и <i>бис</i> (1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы Ph ₃ Sb(O ₂ CC ₁₀ H ₁₅) ₂	115					
	3.5.	Фенилпропиолат тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)C≡CPh	125					
	3.6.	<i>Бис</i> -фенилпропиолата трифенилсурьмы Ph ₃ Sb(OC(O)C=CPh) ₂	133					
	3.7.	Зависимость «состав – свойство» в ряду изученных	141					
Выволы		органических производных пятивалентной сурьмы	151					
Список ш	ITENATVN	ы	157					
Приложен	ние		169					
- <u>r</u>								

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Т – температура, К

р – давление, кПа

 $C_{\rm p}^{\rm o}$ – изобарная теплоемкость: здесь и далее верхний индекс "^o" указывает на то,

что величина относится к стандартному давлению

- $C_{\rm v}$ изохорная теплоемкость
- $T_{\rm tr}^{\,\rm o}$ температура превращения
- *T*[°]_g температура G-перехода ("стеклоподобного")
- $\Delta C_{\rm p}^{\rm o}(T_{\rm g}^{\rm o})$ увеличение теплоемкости при температуре G-перехода
- $T_{\rm fus}^{\,\rm o}$ температура плавления
- $T_{\rm v}^{\rm o}$ температура испарения
- *T*_{cr}^o температура кристаллизации
- $[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]$ энтальпия нагревания вещества от 0 К до T
- $S^{\circ}(T)$ абсолютная энтропия вещества при температуре T
- S°(0) нулевая (остаточная) энтропия при 0 К
- $[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)] функция Гиббса нагревания вещества от 0 К до T$
- $\Delta_{\rm tr} H^{\circ}$ энтальпия превращения
- $\Delta_{\rm fus} H^{\rm o} {\rm c}$ тандартная энтальпия плавления
- $\Delta_{\rm V} H^{\circ}$ стандартная энтальпия испарения
- $\Delta_{tr}S^{\circ}$ стандартная энтропия превращения
- $\Delta_{\rm fus}S^{\circ}$ стандартная энтропия плавления
- *W* энергетический эквивалент калориметра
- $\Delta_{\rm c}U$ энергия сгорания
- ∆_с*H*° стандартная энтальпия сгорания
- $\Delta_{\rm f} H^{\circ}$ стандартная энтальпия образования
- $\Delta_{\rm f} S^{\circ}$ стандартная энтропия образования
- $\Delta_{\rm f}G^{\circ}$ стандартная функция Гиббса образования

- θ_{max} характеристическая температура мультифрактальной модели обработки

 низкотемпературной теплоемкости
- $\boldsymbol{\theta}_{\mathsf{D}}$ характеристическая температура Дебая
- *D* фрактальная размерность

введение

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, металлорганические соединения имеют ряд преимуществ перед чисто органическими соединениями [1-3]. Например, органические соединения сурьмы находят применение в качестве [4-13],катализаторов органическом синтезе И реагентов В а также фотокатализаторов в деградации полимерных материалов [14] поглотителей углекислого газа [15-18] и фотоэлементов солнечных батарей [19], что главным образом мотивируется спросом на решение проблемы загрязнения окружающей среды. Наибольшее значение имеет тот факт, что элементоорганические соединения обладают значительной лекарственной активностью [20-23]. В частности, сурьмаорганические соединения обладают противоокислительными, противоопухолевыми, противомалярийными и антибактериальными свойствами [24-32]. Противомикробные свойства проявляют как соединения трехвалентной, Особо так пятивалентной сурьмы. стоит отметить, соединения И что пятивалентной сурьмы проявляют активность против лейшманиоза и гепатита С [33, 34]. Также сурьмаорганические производные широко применяются в процессах полимеризации в качестве мономеров для синтеза металлосодержащих высокомолекулярных соединений, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность [35-40]. 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 [41-43]. В последнее время особое внимание уделяется полиядерным органическим комплексам сурьмы [44-47], которые тоже обладают значительной цитотоксичностью.

В связи с выше изложенным, 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 по всему миру: как в России [48-69], так и за рубежом [70-75].

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 [76-84] методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии и калориметрии сгорания были определены термохимические свойства ряда производных пятивалентной сурьмы типа $Ph_3SbX^1X^2$, где X^1 , 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.

Настоящее исследование посвящено комплексному калориметрическому изучению термодинамических и теплофизических свойств органических комплексов сурьмы (V).

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

7

Цель работы

Данное исследование направлено на решение фундаментальной проблемы комплексного исследования стандартных термодинамических свойств органических производных пятивалентной сурьмы Ph₃SbX₂ (X – карбоксилатный заместитель) в диапазоне температур 6–480 К. В результате конкретными целями работы являются:

- экспериментальное определение температурных зависимостей теплоемкостей веществ класса Ph₃SbX₂ (где X –OC(O)Ph, –OC(O)C₂H₅, –OC(O)CCPh –OC(O)C₁₀H₁₅, –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^o_p, энтальпии H⁰(T)−H⁰(0), абсолютной энтропии S⁰(T) и функции Гиббса G⁰(T) −H⁰(0) изученных производных сурьмы (V) в области T→0 до температуры начала разложения;
- установление типа топологии структуры соединений по данным мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости (*T* < 50 K);
- экспериментальное определение энергий сгорания указанных органических комплексов пятивалентной сурьмы в кристаллическом состоянии при *T* = 298.15 K;
- определение стандартных термохимических характеристик образования $(\Delta_{\rm f} H^{\circ}, \Delta_{\rm f} S^{\circ}, \Delta_{\rm f} G^{\circ})$ соединений в кристаллическом состоянии при T = 298.15 K;
- 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 Ph₃SbX₂ (где X -OC(O)Ph, -OC(O)C₂H₅, -OC(O)CCPh -OC(O)C₁₀H₁₅, -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 физических И 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 K) 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 K.

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 настоящей работе В термодинамические характеристики семи образцов органических производных пятивалентной сурьмы представляют собой справочные величины, которые могут быть использованы теплофизических для разного рода 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.

Методология и методы исследования

Изученные в настоящей работе соединения пятивалентной сурьмы были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения их состава и структуры в лаборатории химии элементоорганических соединений ЮУрГУ в группе д.х.н., профессора Шарутина В.В.

В качестве методов исследования термодинамических свойств комплексов пятивалентной сурьмы применялись прецизионная адиабатическая вакуумная калориметрия (теплофизическая установка БКТ-3, Россия) и высокоточная дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC 204 *F1 Phoenix*, Netzsch

Geratebau, Германия), калориметрия сгорания (усовершенствованный калориметр сгорания В-08, Россия). Для обработки результатов использовались стандартные математические и статистические методы, в том числе реализованные в коммерческом и свободно распространяемом программном обеспечении.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах

Личный вклад автора

Диссертантом выполнены анализ литературных поиск И данных, поставлены исследования, основные цели И задачи выполнены все экспериментальные исследования, обработаны полученные результаты, обобщения, сформулированы проведены расчеты и сделаны 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 термическом анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург 2016, Москва 2020), 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), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва 2019), 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 наименований) и приложения. В состав работы входит 44 рисунков, 36 таблиц в основном тексте и 6 таблиц в приложении.

Во введении представлена общая информация об объектах исследования - сурьмаорганических соединений; обоснованы актуальность, научная новизна и практическая ценность работы, сформулированы цели исследования.

Первая глава диссертации состоит из двух частей: первая посвящена литературному обзору физико-химических свойств и возможных областей применения сурьмаорганических соединений; во второй части рассмотрены имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах органических комплексов пятивалентной сурьмы.

Вторая глава (экспериментальная часть) состоит из описания используемой в настоящем исследовании калориметрической аппаратуры, методов обработки полученных экспериментальных данных и характеристик исследуемых образцов.

В третьей части (результаты и обсуждение) представлены результаты термодинамического изучения сурьмаорганических комплексов: температурные зависимости теплоемкостей, стандартные термодинамические функции, термохимические характеристики образования веществ. В этой же части проведено обсуждение и анализ полученных данных - определены зависимости термодинамических свойств от состава и структуры изученных соединений, выявлено влияние природы заместителя при атоме сурьмы на физико-химические свойства комплексов.

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

1.1. Области применения сурьмаорганических соединений

Высокий интерес к химии органических производных сурьмы вызван большим разнообразием и структурными различиями соединений данного класса. Сурьмаорганические соединения обладают отличительными химическими и фармакологическими свойствами, проявляют высокую реакционную И биологическую активность и могут иметь большие преимущества перед органическими препаратами в лекарственной терапии, как противоопухолевые, антимикробные препараты, а качестве биоцидов, также в фунгицидов, антиоксидантов и добавок к маслам [1-3]. Производные Sb (III) и (V) находят применение в органическом синтезе в качестве реагентов и катализаторов [4–13], в реакциях фотодеструкции [14], связывания углекислого газа СО₂ [15-18], в фотоэлементах в солнечных батарей [19], а также в процессах полимеризации [35-41]. Кроме того, сурьмаорганические комплексы могут быть использованы в различных композитных материалах как добавки для увеличения теплостойкости, радиорезистентности и улучшения абсорбции рентгеновского излучения [42-44]. Рассмотрим возможности применения данного класса соединений более детально.

Широкие перспективы органические производные сурьмы имеют в области органического синтеза. Например, авторы работы [4] сообщают об использовании сурьмаорганических соединений с внутримолекулярной связью N-Sb в качестве эффективных агентов для реакций кросс-сочетания (crosscoupling), присоединения и арилирования. Авторами работы [5] были проведены работы по синтезу и исследованию физико-химических свойств органического комплекса сурьмы [PhN(CH₂C₆H₄)₂SbOSO₂CF₃] и было выявлено, что соединение обладает высокой каталитической активностью, стабильностью и возможностью повторного использования В реакциях аллилирования ароматических И алифатических альдегидов тетрааллилоловом в метаноле при комнатной температуре.

В научной группе профессора Додонова В.А. и профессора Гущина А.В. [6-13] синтезированы соединения с общей формулой Ph_3SbX_2 , где X – органические заместители, и изучены возможности использовать полученные органические комплексы в различных синтезах и процессах полимеризации в качестве мономеров и компонентов катализаторов. Особо стоит отметить, что в работах [9-13] была изучена способность дикарбоксилатов триарилсурьмы и карбоксилатов тетрафенилссурьмы участвовать реакциях С-арилирования (реакция Хека) ненасыщенных соединений в присутствии различных пероксидов, катализируемых $Pd/PdCl_2$, в качестве наиболее эффективного агента.

Авторами работы [14] было подтверждено, что сурьмаорганические комплексы способны катализировать реакции фотодеструкции на примере двух синтезированных изомерных комплексах 2-(трифторметил)бензоата) И 3-(трифторметил)бензоата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OOCC_6H_5F_3)_2$. Методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, порошковой рентгенографии И рентгеноструктурного анализа было исследовано строение комплексов. Также авторами работы [14] была исследована фотокаталитическая активность соединений в реакциях деградации красителей под действием УФ-излучения: метиленового синего, родамина В и метилового фиолетового. Активность двух комплексов в реакциях фотокаталитической деструкции аналогична. Также стоит порошковой рентгенографии что. методом подтверждено, отметить что комплексы сохраняют свою структуру после реакции фотокаталитического цикла, могут быть следовательно, использованы многократно В И, реакциях фотодеструкции.

В настоящее время особо остро стоят вопросы, касающиеся экологии, изменения мирового климата, загрязнения океанов и, в частности, увеличения содержания в атмосфере углекислого газа CO₂. По этой причине растет интерес к применению органических производных сурьмы (V) как реагентов для связывания CO₂. Об эффективном синтезе циклических карбонатов из CO₂ и

эпоксидов на сурьмаорганическом катализаторе было впервые сообщено в 1979 году [15]. После этого было обнаружено, что несколько органических комплексов сурьмы (V) активны в реакциях фиксации CO₂ [16, 17]. Авторы работы [16] сообщают, что катализаторы на основе сурьмы (V) с атомами галогенов в качестве лигандов и фенильными заместителями более активны, чем без атома галогена и с метильными заместителями. Например, используя галогениды тетрафенилсурьмы (Ph₄SbCl и Ph₄SbBr) в качестве катализаторов гидратации окиси этилена в присутствии CO₂ или карбоната этилена, при добавлении небольшого избытка воды в систему, преимущественно получается этиленгликоль. В 2009 году было выявлено, что комплексы сурьмы (III) могут применяться как эффективные вещества-поглотители CO₂ [18].

Солнечная энергия является наиболее перспективной и доступной формой возобновляемой энергии для удовлетворения текущих и будущих потребностей энергетики в условиях сохранения окружающей среды. Недавнее развитие органо-неорганических галоидных перовскитных систем, имеющих структуру ABX₃ [A = CH₃NH₃, CH(NH₂)₂, Cs; B = Pb, Sn; X = I, Cl, Br, SCN], привело к обширным исследованиям эффективности их применения в солнечных батареях. Авторы работы [19] впервые синтезировали гибридный материал на основе сурьмы (Sb), имеющего состав A₃Sb₂I₉ где A=CH₃NH₃, Cs и исследовали его потенциальные фотоэлектрические свойства. Перовскито-подобные материалы на основе сурьмы обладают перспективными свойствами поглощения. Гибридные сурьмы демонстрируют солнечные элементы на основе незначительное отставание и воспроизводимую выходную мощность в рабочих условиях. КПД 2.04 % преобразования мощности была достигнута С использованием перовскитного соединения (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ — максимальная мощность солнечных батарей на сегодняшний день для перовскита на основе Sb. В целом, результаты работы [19] свидетельствуют о большом потенциале применения галогенидных перовскитных соединений на основе Sb в производстве фотоэлектрических, оптоэлектронных устройствах, не содержащих свинец.

биологическая Важное практическое имеет значение активность сурьмаорганических соединений. В настоящее время стоит актуальная задача по исследованию химических и фармакологических свойств новых соединений с целью разработки новых противоопухолевых препаратов [2]. Металлорганические большие преимущества комплексы могут иметь перед органическими препаратами в лекарственной терапии. Например, координационные соединения металла могут изменить нормальный метаболический путь и привести к замедленному высвобождению органического вещества, то есть комплекс может функционировать как пролекарственное средство, увеличивающее срок действия препаратов.

С точки зрения противоопухолевой активности исследован широкий спектр, как переходных металлов, так и соединений основных групп элементов [20-22]. Особо широкое применение в химиотерапии находят соединения платины цисплатин, что обусловлено значительной клинической эффективностью побочными эффектами препарата, ограничено но И возникновением лекарственной устойчивости [23]. Один очевидный недостаток такой терапии связан с токсичностью металла.

Растет интерес к получению новых комплексов сурьмы и изучению их лекарственного применения: противобактериальных, противоопухолевых свойств [24-32], а также противокислительной и антитромбоцитарной активности [28]. Противомикробные свойства проявляют как соединения трехвалентной [24–28], так и пятивалентной [28-32] сурьмы. Основное клиническое применение соединения сурьмы находят в качестве препаратов для лечения лейшманиоза [33], а также против гепатита С и СПИДа [34].

Однако стоит отметить, что большинство исследований биологической активности проводились в условиях *in vitro*. Например, авторы работ [24–28] сообщают, что синтезированные ими комплексы сурьмы (III) типа A_2SbX (где A - органический заместитель, X = Cl, Br, I) проявляют значительную антипролиферативную активность *in vitro*, которая в некоторых случаях выше соответствующей активности цисплатина, доксорубицина или тамоксифена,

16

которые широко применяются клинически для химиотерапии рака. Изученные соединения более активны, чем цисплатин против клеток *MCF-7* (аденокарцинома молочной железы человека). Увеличение чувствительности также наблюдается в отношении клеток *HeLa* (аденокарцинома шейки матки человека). Также в работе [24] сделан вывод о влиянии типа лиганда на цитотоксичность:

- соединения, содержащие бромид, были менее активны против клеток мышиного лейкоза L1210, клеток карциномы молочной железы мышей FM3A, T-лимфоцитов человека линии Molt4/C8 и клеток рака шейки матки человека HeLa, чем соответствующие хлориды и йодиды;
- комплексы сурьмы(III) проявляют сильную антипролиферативную активность в отношении раковых клеток человека (*HeLa и Molt4/C8*), а не мышиных клеток;
- комплексы с конъюгированными гетероциклическими или алифатическими заместителями более активные по сравнению с соединениями содержащими ароматические лиганды.

Органические комплексы сурьмы (V) также широко исследуются на предмет их применимости в качестве антимикробных и противораковых препаратов [28-32]. Авторами работы [28] было выявлено, что производные сурьмы (III) и (V) проявляют высокую фармакологическую активность против четырёх штаммов бактерий: Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa и Escherichia coli; и грибов: Aspergillus niger, Penicillium funiculosum, *Fusarium охуѕрогит.* В исследовании Trichoderma reesei И [29] были синтезированы и охарактеризованы два новых органических производных сурьмы (V), содержащих остатки 4-ацетилбензойной кислоты Ph₃Sb-(C₉H₇O₃)₂, 5ацетилсалициловой кислоты Ph₃Sb(C₉H₇O₄)₂. По данным рентгеноструктурного анализа новых соединений [29] было выявлено, что центральный атом сурьмы имеет координацию искаженной тригональной бипирамиды. По результатам исследования [29] цитотоксической активности in vitro на клетках хронического миелолейкоза человека (К562) и высокой метастатической меланомы мышей (B16F10) было обнаружено, что данные комплексы Sb(V), являются более

активными в качестве противоопухолевых агентов при низкой концентрации в раковых клеточных линиях по сравнению со свободными 4-ацетилбензойной и 5-ацетилсалициловой кислотами. К сожалению, было также выявлено, что исследованные соединения также проявляют токсическое действие по отношению и к здоровым клеткам. Авторы работы [30] синтезировали серию арильных производные пятивалентной сурьмы на основе деметилкантаридинимина (рис.1) и изучили их противоопухолевую активность. Результаты биологических тестов показали, что производные тетраарилсурьмы имеют относительно более высокую противоопухолевую активность, чем производные триарилсурьмы и даже широко применяемый в химиотерапии цисплатин. Исследования проводились против шести линий раковых клеток человека, в том числе клеточные линии незрелого гранулоцитарный лейкоза (HL-60),карциномы предстательной железы (PC-3MIE8), карциномы желудка (BGC-823), карциномы молочной железы (MDAMB-435), гепатоцеллюлярной карциномы (Bel-7402). Стоит отметить, что авторами [30] выявлена зависимость противоопухолевой активности от природы арильного заместителя при атоме Sb, например, при $Ar = 4-ClC_6H_4$ соединения обладают более высокой противоопухолевой свойствами.



Рис. 1. Структурная формула арильных производные пятивалентной сурьмы на основе деметилкантаридинимина [30], где n = 3, $Ar=C_6H_5$, $4-CH_3C_6H_4$, $3-CH_3C_6H_4$, $2-CH_3C_6H_4$, $4-ClC_6H_4$; n=4, $Ar=C_6H_5$, $4-ClC_6H_4$

В работах [31, 32] с целью поиска новых препаратов с высокой терапевтической эффективностью были синтезированы дикарбоксилаты сурьмы (V), с остатками коричной кислоты с общей формулой SbR₃(O₂CR')₂, где $R = \phi$ енил и *p*-толил (рис. 2, 3).

Кроме того, в работе [32] была исследована биологическая активность карбоксилатов: антилейшманиозная (в отношении *Leishmania tropica KWH23* паразита), противоопухолевая (против клеточной линии *HepG2*) и антибактериальная (в отношении *Staphylococcus aureus, E. coli, P. Aeruginosa, K. pneumoniae*). Результаты исследования [32] позволяют сделать предположение, что эти комплексы имеют перспективу применения в качестве терапевтических средств *in vivo*. Комплексы с *p*-толильной группой являются более активными по сравнению с фенильными производными.



Рис. 2. Молекулярная структура

бис(5-метилфуран-2ил)акрилата три(*р*-толил)фенилсурьмы [32]



Рис. 3. Молекулярная структура бис(4-хлорфенилакрилата) трифенилсурьмы [32]

Сурьмаорганические комплексы также находят широкое применение в качестве участников полимеризационных процессов. Включение различных металлорганических групп в боковые цепи позволяет значительно изменять физико-химические свойства полимеров: заметно увеличивается температура деструкции полимера, изменяется гидрофобность и гидрофильность, значительно уменьшается удельное объемное сопротивление большинства полимеров, появляется биологическая и фармацевтическая активность [35-41]. В результате проведенных исследований [35] разработан метод получения блочного металлсодержащего органического стекла с максимальным содержанием сурьмы (7%) ПО реакции сополимеризации метилметакрилата с диакрилатом $Ph_3Sb(O_2CCH=CH_2)_2$. Полученные трифенилсурьмы сшитые полимеры характеризуются высокой термоокислительной стабильностью.

В работе [36-39] успешно синтезированы новые сурьмаорганические реакции радикальной чередующейся сополимеризации полимеры ПО С разрушением кольца (*Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization* RCRAC) из цикло-олигосурьмы и электроноакцепторным ацетиленовыми производными. Настоящие результаты демонстрируют, что RCRAC обеспечивает общую методологию включения гетероатома в полимерную молекулу. В результате [36-38] удалось получить полимер, который состоит из чередующихся блоков «винилен-мышьяк» и «винилен-сурьма». Это первый пример синтеза полимера типа А-В-А-С с чередующимися боковыми группами по реакции простой радикальной полимеризации.

Авторами работы [40] были синтезированы полиаминоэфиры по реакции полимеризация на границе фаз из соли норфлоксацина и дигалогенида трифенилсурьмы (V) (рис. 4). Результатами ИК-анализа было подтверждено формирование новых связей Sb-O и Sb-N, связанное с образованием полимеров. Кроме того, данные ИК-спектра свидетельствуют о наличии симметричных связей, таких как N-Sb-N и O-Sb-O. Также в работе [40] была исследована способность синтезированных полимеров ингибировать рост нескольких видов раковых клеток, в том числе клетки рака простаты (*PC-3*), толстой кишки (*HT-29*),

20

груди (две клеточные линии: *MDA-MB-231*, *MCF-7*) и панкреатические раковые клетки (две клеточные линии: *AsPC-1*, *PANC-1*). В особенности исследованный полимер на основе сурьмы (V) проявил высокую противоопухолевую активность в отношении *PC-3*, *HT-29*, *MCF-7*.



Рис. 4. Структурная формула синтезированного полиаминоэфира [40]

1.2. Термодинамические свойства органических производных сурьмы (III) и (V)

В литературе имеются работы по изучению теплофизических свойств сурьмаорганических соединений. Но, зачастую, результаты этих исследований, полученные методами СТА (синхронный термический анализ) или ТГ (термогравиметрия), носят оценочный характер [25-27,85-93] и могут служить лишь для определения температуры плавления или кипения и начала деструкции изученных субстанций. В приведенных работах не рассматриваются зависимости термодинамических свойств, температур фазовых переходов и их характеристик от состава и структуры органического производного сурьмы.

Температурные зависимости теплоемкости органических производных сурьмы (III) и (V), изученные прецизионными калориметрическими методами, известны лишь для небольшого количества соединений. В частности, для металлорганических комплексов типа Ph_3SbX_2 , где X – органический заместитель, в работах [76-84] изучены зависимости $C_p^o = f(T)$, выявлены возможные фазовые и физические превращения, рассчитаны стандартные термодинамические функции для широкого температурного интервала, а также определены значения энтальпий сгорания и стандартные характеристики образования соединений при T = 298.15 K. В работе [84] получены зависимости «термодинамическое свойство – состав».

Кроме того, В литературе имеются результаты исследований триметилсурьмы, триэтилсурьмы и трифенилсурьмы методами калориметрии сгорания, рассчитание значения энтальпий сгорания и образования а также данные зависимости давления насыщенного пара от температуры, вычисленные энтальпий фазовых переходов триметилсурьмы, значения для третбутилдиметилсурьмы, триэтилсурьмы и трифенилсурьмы [94-103].

Рассмотрим подробнее имеющиеся термодинамические данные некоторых сурьмаорганических производных.

1.2.1. Триметилсурьма Me₃Sb и *трет*-бутилдиметилсурьма *t*-BuMe₂Sb

В работе [94] проведено экспериментальное определение теплоты сгорания в калориметре сжигания со статической бомбой, расчет энтальпии образования триметилсурьмы, определение давления а также пара при T = 273.15 K и T = 290.15 K. При исследовании продуктов сгорания триметилсурьмы было обнаружено, что соединение сгорает не полностью, основным твердым продуктом при сгорании Me₃Sb был тетраоксид сурьмы Sb_2O_4 , в качестве примесей были обнаружены также триоксид сурьмы Sb₂O₃, свободная сурьма и углерод. Поэтому авторами работы [94] были введены поправки на образование Sb₂O₃ (650.19 Дж/г), Sb (3656.4 Дж/г) и C (33945 Дж/г), а также дополнительно была сделана поправка на гидратацию триоксида сурьмы (12.134) Дж/моль). Результаты сгорания, полученные авторами, приведены в табл. 1 [94]. Из восьми результатов два (второй и седьмой) плохо согласуются с остальными, поэтому авторы [94] не учитывали эти значения при расчете. Остальные шесть хорошо соотносятся друг с другом. Среднее значение теплоты сгорания по шести опытам составило 174567 кДж/г. По полученному значению, авторы [94] рассчитали энергию сгорания при постоянном объеме (2914.4±13.0 кДж/моль), и (2922.4±13.0 при постоянном давлении кДж/моль). Результаты были энтальпии триметилсурьмы образования использованы при расчёте ИЗ соответствующих простых веществ $\Delta_{f}H^{\circ}(Me_{3}Sb)$, = -5.86 кДж/моль. ж) Полученное значение соответствует уравнению (1):

Sb (
$$\kappa p$$
) + 3 C (Γp) + 4.5 H₂ (Γ) \rightarrow Me₃Sb (κ). (1)

Авторами работы [95] было измерено давление пара триметилсурьмы в широком интервале температур, определены температуры плавления и кипения, энтальпия испарения и константа Трутона. Давление пара Me₃Sb хорошо описывается уравнением (2):

$$\lg p = -1627 / T + 9.621. \tag{2}$$

По тангенсу угла наклона приведенной зависимости lg $p = f(T^1)$ авторы [95] вычислили мольную энтальпию испарения $\Delta_V H^\circ = 31.15$ кДж/моль.

Величина	Номеропыта							
	1	«2»	3	4	5	6	«7»	8
т, Г	1.70056	1.70741	1.69657	1.70231	1.70108	1.70044	1.69564	1.71578
<i>Q</i> , Дж	29236	29154	28629	28786	28521	29221	29291	29549
<i>т</i> (Sb ₂ O ₃), г	0.1617	0.2202	0.4139	0.5696	0.3241	0.4962	0.232	0.3
<i>q</i> (Sb ₂ O ₃), Дж	105.14	143.17	269.12	370.35	210.73	322.63	150.84	195.06
<i>т</i> (Sb), г	0.0521	0.1071	0.1695	0.0259	0.0288	0.0257	0.0908	0.0228
<i>q</i> (Sb), Дж	190.50	391.60	619.76	94.70	105.30	93.97	332.00	83.37
<i>т</i> (С), г	0.00984	0.02038	0.00587	0.01157	0.01605	0.0036	0.00951	0.005
<i>q</i> (С), Дж	334.02	691.79	199.26	392.74	544.81	122.20	322.81	169.72
<i>q</i> _{hyd} (Sb ₂ O ₃), Дж	1.9620	2.6718	5.0221	6.9113	3.9325	6.0207	2.8150	3.6401
$-\Delta_{\!\!\mathrm{c}} U$, Дж	29863	30378	29712	29637	29378	29754	30094	29994
$-\Delta_{\rm c} U$, Дж/г	17561	17792	17513	17410	17270	17498	17748	17481

Таблица 1. Результаты опытов по определению теплоты сгорания

триметилсурьмы

Также из указанной зависимости были найдены температуры кристаллизации $T_{cr}^{\circ} = 211$ К и кипения $T_{boil}^{\circ} = 352.5$ К триметилсурьмы. Основываясь на этих величинах, авторы [95] рассчитали константу Трутона триметилсурьмы $K_{Trouton} = 88.4$ Дж/(К·моль).

Позднее, в работе [96] были получены значения давления пара для триметилсурьмы в жидком состоянии, а также *трет*-бутилдиметилсурьмы в кристаллическом и жидком состояниях в температурном интервале (248-308) К и проведено сопоставление с данными, полученными ранее в работах [94, 95]. Экспериментальные значения [96] описываются уравнением (3):

$$\ln p = \mathbf{A} - \mathbf{B}/(T + \mathbf{C}). \tag{3}$$

Параметры уравнения (3) для изученных веществ представлены в табл. 2. В результате сравнения [96] сделан вывод: значения давления пара триметилсурьмы при температурах T = 273.15 К и T = 290.15 К, полученные в работе [94] ниже на 1.5 и 1.2 % соответственно; значения, полученные в работе [95] в интервале (263 - 333) К систематически выше на 4.8-16.8 %, чем в работе [96].

Таблица 2. Значения параметров уравнения (3), описывающего давление пара триметилсурьмы Me₃Sb и *трет*-бутилдиметилсурьмы *t*-BuMe₂Sb

Соединение	T_{\min} - T_{\max} , K	А	В	С
Me ₃ Sb (ж)	249-296	21.0431	3000.32	-37.366
t -BuMe ₂ Sb (κ p)	248-283	21.2515	3547.46	-46.869
t-BuMe ₂ Sb (ж)	288-308	23.7131	4946.64	0

Такое различие можно объяснить разной степенью чистоты изучаемых образцов, а также разной методикой проведения эксперимента.

В работе [96] по температурной зависимости давления пара были вычислены энтальпии испарения триметилсурьмы $\Delta_V H^\circ$ (Me₃Sb) = 32.51 кДж/моль и *трет*-бутилдиметилсурьмы $\Delta_V H^\circ$ (*t*-BuMe₂Sb) = 41.13 кДж/моль. Полученные значения также хорошо согласуются с данными работы [95].

Кроме того, в работе [96] были рассчитаны координаты тройной точки для *трет*-бутилдиметилсурьмы $T_{tp} = (286.8 \pm 0.5)$ K, $p_{tp} = (643 \pm 20)$ Па, которые хорошо согласуются с температурой плавления $T_{fus} = (286.7 \pm 0.5)$ K, определенной капиллярным методом; а также энтальпия плавления $\Delta_{fus}H^{\circ}(t$ -BuMe₂Sb) = 0.9 ± 0.1 кДж/моль [96].

Авторами работы [97] рассчитано значение энтальпии образования Me₃Sb в газовой фазе $\Delta_{\rm f} H^{\circ}$ (Me₃Sb, Γ) = 32.2 кДж/моль.

С помощью данных об энтальпии образования триметилсурьмы в жидком состоянии, энтальпии ее испарения, энтальпии атомизации сурьмы и энтальпии образования метильной группы была рассчитана средняя энергия разрыва связи Sb-Me, $\overline{D} = 208$ и 222 кДж/моль соответственно в работах [94, 98]. Такое различие в получившихся значениях может быть обусловлено погрешностью расчета.

1.2.2. Триэтилсурьма Et₃Sb

В работе [99] методом адиабатической вакуумной калориметрии была изучена температурная зависимость теплоемкости триэтилсурьмы, выявлено плавление вещества и определены температурные характеристики фазовых переходов в области 60–300 К.

По результатам калориметрического исследования была определена чистота изученного образца: содержание примесей составило 2.8 мол. %.

Экспериментальные значения теплоемкости триэтилсурьмы и усредняющая кривая зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$ представлены на рис. 5. В работе [99] установлено, что в изученной области от 60 до 150 К вещество существовало в кристаллическом состоянии (участок AC) и жидком состояниях (участок DE). По экспериментальным данным были определены температура $T_{fus}^{\circ} = 153.9\pm0.1$ К и энтальпия его плавления $\Delta_{fus}H^{\circ} = 9352\pm12$ Дж/моль по трём независимым измерениям. Кроме того, было установлено [99], что при охлаждении со скоростью 0.3–3 К/мин триэтилсурьма стекловалась. Температура расстеклования равна 98 К. В работе [98] авторами были рассчитаны термодинамические функции триэтилсурьмы в кристаллическом и жидком состояниях (табл. 3). В качестве вещества-аналога при экстраполяции кривой $C_p^{\circ} = f(T) \kappa 0$ К был выбран триэтилсырька.

В исследованиии [100] методом бомбовой калориметрии сгорания была определена энтальпия сгорания триэтилсурьмы и рассчитана энтальпия ее образования в жидком состоянии. После эксперимента были изучены продукты сгорания: основным продуктом сгорания триэтилсурьмы являлся тетраоксидсурьмы Sb₂O₄, а также были обнаружены незначительные количества триоксида Sb₂O₃ и пентаоксида Sb₂O₅ сурьмы. При расчете энтальпии сгорания триэтилсурьмы $\Delta_c H^{\circ}(Et_3Sb, \pi) = 4864 \pm 11$ кДж/моль авторами [100] были введены соответствующие поправки на неполное окисление металла; энтальпия образования указанного соединения в жидком состоянии составила $\Delta_r H^{\circ}(Et_3Sb, \pi) = -9.62$ кДж/моль.



Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости триэтилсурьмы Et₃Sb

В работе [95] изучена температурная зависимость давления насыщенного пара триэтилсурьмы в интервале 285–377 К. Экспериментально полученные значения описываются уравнением (4):

$$\lg p = -2183 / T + 10.029. \tag{4}$$

Полученные результаты были обработаны так же, как в случае триметилсурьмы. Авторами [95] определена стандартная энтальпия испарения триэтилсурьмы $\Delta_V H^\circ = 41.79$ кДж/моль, температура кипения $T_{\text{boil}}^\circ = 434.6$ К и температура кристаллизации $T_{\text{cr}}^\circ = 175$ К, а также константа Трутона $K_{\text{Trouton}} = 96.2$ Дж/(К·моль).

Энтальпия образования Et_3Sb в газовой фазе рассчитана авторами [97] $\Delta_f H^{\circ}(Et_3Sb, r) = 43.5 \text{ кДж/моль.}$

Т, К	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T),$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	
	Дж/(К•моль)	Дж/моль	Дж/(К•моль)	Дж/моль	
Кристаллическое состояние					
60	76.15	2075	55.25	1240	
100	111.0	5825	102.5	4415	
153.9	152.0	12930	158.5	11480	
Жидкое состояние					
153.9	215.5	22380	220.0	11480	
200	219.5	32380	277.0	22970	
250	229.0	43550	327.0	38120	
298.15	242.5	54810	368.0	54850	

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции триэтилсурьмы Et_3Sb ,

M = 208.935 г/моль

Используя методику пиролиза при сверхнизком давлении, авторами [101] оценена энергия разрыва связи Sb-Et при T = 298 K $\overline{D} = 238\pm8$ кДж/моль. Данный метод является надежным, измерения были проведены для хорошо охарактеризованного образца. Результаты работы [101] приводятся в справочных изданиях и монографиях.

1.2.3. Трифенилсурьма Ph₃Sb

В работе [102] методом калориметрии сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания трифенилсурьмы Ph_3Sb . Эксперимент проводился в запаянных полиэтиленовых ампулах. Продукты сгорания проанализированы по методике, предложенной в работе [95]. Результаты опытов по определению теплоты сгорания трифенилсурьмы приведены в табл. 4. Результаты количественного и качественного анализа продуктов сгорания трифенилсурьмы не приведены в работе [102]. В расчетах представлена лишь конечная поправка на неполноту окисления исследуемого образца q(C+Sb).

Величина	Номер опыта							
Desiri mila	1	2	3	4	5	6	7	
т, г	0.0912	0.1030	0.1013	0.0935	0.0949	0.0873	0.1023	
<i>W</i> , Дж/К	13565	13565	13565	13565	13565	13565	13565	
ΔT , K	0.652	0.644	0.671	0.622	0.675	0.658	0.677	
<i>Q</i> , Дж	8844	8736	9102	8437	9156	8926	9184	
<i>q</i> (п.э.), г	6381	6134	6422	6335	6481	6464	6301	
$q_{ m i}$, Дж	25	13	25	17	29	17	25	
<i>q</i> (C+Sb), Дж	146	310	218	561	46	33	42	
$-\Delta_{ m c} U$, Дж	2585	2899	2872	2647	2692	2478	2899	
$-\Delta_{\rm c} U$, Дж/г	28346	28147	28353	28308	28368	28387	28340	

Таблица 4. Результаты опытов по определению теплоты сгорания трифенилсурьмы

Кроме того, авторами [102] введена поправка на сжигание вспомогательного материала (полиэтилена), q(п.э.), и поправка на энергию, необходимую для зажигания вещества, q_i . Энтальпия сгорания трифенилсурьмы составила $\Delta_c H^\circ = 10004.8 \pm 10.5$ кДж/моль. Полученные значения соответствуют уравнению сгорания Ph₃Sb (5):

Ph₃Sb (κp) + 91/4 O₂ (Γ) → 0.5 Sb₂O₄ (κp) + 18 CO₂ (Γ) + 7.5 H₂O (𝔅). (5)

Используя рассчитанное значение и литературные данные была оценена стандартная энтальпия образования трифенилсурьмы в кристаллическом состоянии $\Delta_{\rm f} H^{\circ}(298.15, {\rm Ph}_{3}{\rm Sb}, {\rm kp}) = 285.8 {\rm kДж/моль}.$

В работе [103], посвященной изучению физических свойств ряда соединений Ph₃Met, где Met – элемент VB группы, установлена температурная зависимость давления насыщенного пара трифенилсурьмы изотенископическим методом. В исследовании изучались специально синтезированные, хорошо очищенные и охарактеризованные образцы. Экспериментальные значения описываются уравнением (6):

$$\lg p = -4350 / T + 9.578.$$
 (6)

Используя полученную зависимость, авторами [103] была рассчитана энтальпия испарения указанного соединения $\Delta_V H^\circ = 83.18$ кДж/моль, его температура кипения $T_{\text{boil}}^\circ = 650$ K, а также оценена температура плавления чистой трифенилсурьмы, $T_{\text{fus}}^\circ = 328$ K.

Кроме того, авторами [103] была изучена температурная зависимость плотности трифенилсурьмы. Экспериментальные значения описываются уравнением (7):

$$D = 1.7152 - 0.0009426 \cdot T. \tag{7}$$

[98] было Авторами монографии рассчитано значение энтальпии образования трифенилсурьмы в газовой фазе $\Delta_f H^{\circ}(Ph_3Sb, \Gamma) = 435.6 \text{ кДж/моль и}$ энергия разрыва Ph–Sb: при T = 298 Κ оценена средняя связи $\overline{D} = 268 \ \kappa \ Дж/моль.$

1.2.4. Пентафенилсурьма Ph₅Sb

В работе [76] впервые изучена температурная зависимость теплоемкости $C_{p}^{\circ} = f(T)$ пентафенилсурьмы в области 6-415 К: от 6 до 350 К методом вакуумной калориметрии; от 327 до 415 адиабатической Κ методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 6 представлены экспериментальные значения теплоемкости пентафенилсурьмы Ph₅Sb И усредняющая кривая зависимости $C_{p}^{\circ} = f(T)$. В изученном интервале температур соединение подвергалось плавлению с дальнейшим частичным разложением вещества. В связи с этим определить значения теплоемкости в жидком состоянии и рассчитать характеристики плавления не представлялось возможным. За температуру плавления $T_{\text{fus}}^{\circ} = 403.3 \pm 0.5$ К принимали величину, соответствующую максимальному значению кажущейся теплоемкости $C_{p,max}^{o} = 1459 \ \text{Дж/(K-моль)}.$



Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости пентафенилсурьмы Ph₅Sb

Стоит отметить, что в работе [84] проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости ($20 \le T/K \le 50$), и было обнаружено, что в этом интервале D = 1.3, $\theta_{max}(n = 28) = 246.7$ К. Таким образом, авторы работы сделали вывод о цепочечно–слоистой топологии структуры пентафенилсурьмы.

В работе [76] полученные экспериментальные данные о теплоемкости соединения были использованы для расчета стандартных ($p^{\circ} = 0.1$ МПа) термодинамических функций Ph₅Sb: молярные теплоемкость $C_{p,m}^{\circ}/R$, энтальпия $\Delta_0^T H_m^{\circ}/RT$, энтропия $\Delta_0^T S_m^{\circ}/R$ и $\Phi_m^{\circ} = \Delta_0^T S_m^{\circ} - \Delta_0^T H_m^{\circ}/T$ (где R – газовая постоянная) кристаллической Ph₅Sb в интервале от $T \rightarrow 0$ до 400 K (табл. 5). Экстраполяцию теплоемкости к 0 K выполнили по функции теплоемкости твердых тел Дебая с n = 6 и $\theta_D = 60.6$ K.

<i>Т</i> , К	$C_{ m p,m}^{ m o}$ / R	$\Delta_0^T H_{ m m}^{ m o}/RT$	$\Delta_0^T S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}} / R$	$arPsi_{ m m}^{ m o}/R$
5	0.261	0.0649	0.0873	0.0223
20	5.344	1.942	2.845	0.9027
30	9.053	3.687	5.703	2.016
40	12.37	5.460	8.782	3.322
50	15.21	7.129	11.85	4.722
60	17.88	8.704	14.87	6.162
70	20.38	10.19	17.81	7.617
80	22.49	11.60	20.67	9.071
90	24.27	12.91	23.43	10.51
100	25.95	14.13	26.07	11.94
120	29.39	16.39	31.10	14.72
140	32.75	18.49	35.89	17.40
160	36.14	20.48	40.48	20.00
180	39.69	22.42	44.94	22.53
200	43.39	24.33	49.31	24.99
220	47.23	26.23	53.63	27.39
240	51.37	28.15	57.91	29.76
260	55.50	30.10	62.19	32.09
280	59.71	32.06	66.45	34.39
298.15	63.86	33.87	70.33	36.46
320	69.14	36.10	75.03	38.93
340	73.96	38.18	79.37	41.18
360	79.3	40.3	83.7	43.4
380	84.3	42.5	88.2	45.7
400	89.4	44.7	92.6	47.9
403.3	90.2	45.1	93.4	48.3
1			i de la companya de l	

Таблица 5. Стандартные термодинамические функции пентафенилсурьмы Ph₅Sb,

М = 507.279 г/моль

Авторами работы [76] экспериментально определена энергия сгорания изученного соединения с помощью калориметра сжигания с изотермической оболочкой и статической бомбой. Результаты эксперимента представлены в табл. 6. Принимали, что процесс, протекающий в калориметрической бомбе, описывается уравнением (8):

Ph₅Sb (кр) + 37.25 O₂ (г) → 30 CO₂ (г) + 12.5 H₂O (ж) + 0.5 Sb₂O₄ (кр), (8) где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: кр – кристаллическое, г – газообразное, ж – жидкое состояния. При вычислениях стандартной энергии сгорания пентафенилсурьмы учитывались такие поправки, как на сгорание хлопчатобумажной нити, необходимой для поджига образца, сгорание используемого парафина, образование раствора HNO₃, а также на неполное окисление металла, так как по результатам рентгенофазового анализа в продуктах сгорания присутствовали тетраоксид сурьмы Sb₂O₄, триоксид сурьмы Sb₂O₃ и свободная сурьма

Таблица 6. Результаты опытов по определению энергии сгорания пентафенилсурьмы Ph_5Sb , M = 507.279 г/моль

Величина	Номер опыта						
	1	2	3	4	5	6	
т, Г	0.19627	0.19871	0.20117	0.20017	0.19930	0.20080	
<i>Q</i> , Дж	39336.4	38808.7	39325.3	39228.5	39634.5	39357.1	
<i>q</i> (пар.), Дж	32967.7	32351.0	32824.3	32735.7	33235.8	32881.9	
<i>q</i> (х.н.), Дж	40.3	34.6	34.8	38.2	27.8	30.8	
<i>q</i> (HNO ₃), Дж	17.6	11.7	10.0	11.1	8.8	10.0	
$q(\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_3),$ Дж	8.0	8.1	8.2	8.2	8.1	8.2	
<i>q</i> (C+Sb), Дж	131.0	122.0	134.9	127.9	165.9	154.0	
$-\Delta_{ m c} U$, Дж/г	32862.0	32919.7	32804.7	32870.1	32795.0	32851.9	
$-\Delta_{ m c} U$, кДж/моль	16670.7	16700.0	16641.6	16674.8	16636.7	16665.6	

 $-\Delta_{\rm c}\overline{U} = 16664.9 \pm 19.0$ кДж/моль

Для расчета стандартной энтальпии сгорания Ph₅Sb в кристаллическом состоянии учитывалась поправка Уошберна ($\pi = -0.0568$ %) и поправка на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -7.25$ моль) [104, 105]. Таким образом, авторами работы [76] была вычислена стандартная энтальпия сгорания Ph₅Sb при T = 298.15 К $\Delta_c H^{\circ}(298.15, Ph_5Sb, kp) = -16676.2 \pm 18.8$ кДж/моль.

Используя полученное значение стандартной энтальпии сгорания кристаллической пентафенилсурьмы Ph₅Sb и данным о стандартных энтальпиях образования газообразного CO₂ [106], жидкой воды [106] и кристаллического Sb₂O₄ [107] вычислили стандартную энтальпию ее образования $\Delta_f H^{\circ}$ (298.15, Ph₅Sb, кр) = 844.1 ±19.5 кДж/моль при *T* = 298.15 К. Авторами [76] была рассчитана стандартная энтропия образования $\Delta_f S^{\circ}$ (298.15, Ph₅Sb, кр) = -1218.9 ± 1.9 Дж/(К·моль) с помощью значения стандартной энтропии пентафенилсурьмы при *T* = 298.15 К и литературных данных [106, 108], а также стандартная функция Гиббса образования $\Delta_f G^{\circ}$ (298.15, Ph₅Sb, кр) = 1208.07±19.5 кДж/моль кристаллической пентафенилсурьмы при *T* = 298.15 К по уравнению Гиббса-Гельмгольца.

Полученные значения стандартных термодинамических характеристик образования соответствуют уравнению (9):

$$30 \text{ C} (\Gamma p) + 12.5 \text{ H}_2 (\Gamma) + \text{Sb} (\kappa p) \rightarrow \text{Ph}_5\text{Sb} (\kappa p), \qquad (9)$$

где гр – графит.

1.2.5. Диакрилат трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CCH=CH₂)₂ и диметакрилат трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CCMe=CH₂)₂

В работах [77, 78] впервые изучены температурные зависимости теплоемкостей $C_p^{\circ} = f(T)$ диакрилата трифенилсурьмы и диметакрилата трифенилсурьмы в области 6–470 К. Экспериментальные точки C_p° и сглаженные кривые $C_p^{\circ} = f(T)$ для указанных соединений представлены на рис. 7, 8.



Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости диакрилата трифенилсурьмы



Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости диметакрилата трифенилсурьмы

Теплоемкости соединений плавно увеличиваются с ростом температуры (участки AB). Затем для обоих соединений начиная с T ~ 400 К C_p^o резко возрастает с увеличением температуры, что обусловлено началом плавления $Ph_3Sb(O_2CCH=CH_2)_2$ $Ph_3Sb(O_2CCMe=CH_2)_2$, кристаллических И которое сопровождается частичным разложением субстанций (участки BCC'D). трифенилсурьмы при Деструкция диакрилата И диметакрилата данных температурах была также подтверждена независимым ТГ-анализом. При последующем охлаждении до T = 300 K и повторном нагреве ход кривых теплоемкостей не воспроизводился. В связи с этим, не представлялось возможным изучить теплоемкость веществ в жидком состоянии. Температуры плавления соединений были оценены согласно стандартной методике Netzsch Software Proteus по температуре начала переходов и равны соответственно 428.4±0.5 К и 418.7±0.5 К для соединений Ph₃Sb(O₂CCH=CH₂)₂ и Ph₃Sb(O₂CCMe=CH₂)₂.

Как видно из рис. 8, на кривой зависимости теплоемкости от температуры диметакрилата трифенилсурьмы наблюдается аномалия в области 150-167 К, воспроизводимая при повторных измерениях (участок EFG). Максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале превращения соответствует $T = 159.5 \pm 0.5$ К. Такой переход по классификации Мак-Каллафа [109, 110] был отнесен авторами [77, 78] к λ-переходу в твердом состоянии. Ими же были термодинамические определены характеристики перехода: энтальпия $\Delta_{tr}H^{\circ} = 216.5 \pm 0.4$ Дж/моль и энтропия $\Delta_{tr}S^{\circ} = 1.370 \pm 0.008$ Дж/(К моль); и сделано предположение, что данная аномалия связана с сильно заторможенным при более низких температурах внутренним вращением вокруг связи сурьма-метакрилатная группа, что приводит к переходу в указанной области температур от состояния с одной молекулярной конформацией к состоянию с двумя и более конформациями.

По значениям C_p° диакрилата и диметакрилата трифенилсурьмы в области сверхнизких температур на основе мультифрактальной модели были определены значения фрактальной размерности *D* и θ_{max} [77, 78].
= 1.4 Значения D 1.5 характеристических И И температур = 251.1 и 227.6 К для Ph₃Sb(O₂CCH=CH₂)₂ и Ph₃Sb(O₂CCMe=CH₂)₂ θ_{max} соответственно, свидетельствуют о цепочечно-слоистой топологии структуры диакрилата трифенилсурьмы и метакрилата трифенилсурьмы. На основе значений θ_{max} авторами работ [77, 78] сделано заключение об относительной жесткости структур изученных соединений. Так, $\theta_{max}(Ph_3Sb(O_2CCMe=CH_2)_2) < \theta_{max}(Ph_5Sb) < \theta_{max}(Ph_5Sb)$ $\theta_{\text{max}}(\text{Ph}_3\text{Sb}(O_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2),$ И, вероятно, жесткость структур сравниваемых соединений изменяется в таком же ряду.

На основе экспериментальных температурных зависимостей теплоемкостей диакрилата и диметакрилата трифенилсурьмы были рассчитаны стандартные термодинамические функции для изученных веществ в области до (410–420) К (табл. 7). Для рассчета функций при $T \rightarrow 0$ проводили экстраполяцию теплоемкости от температуры начала измерений к 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая с n = 6, $\theta_D = 66.04$ и 62.26 К соответственно для Ph₃Sb(O₂CCH=CH₂)₂ и Ph₃Sb(O₂CCM=CH₂)₂.

Авторами [77, 78] была рассчитана стандартная энтропия образования изученных соединений с помощью значений стандартной энтропии при *T* = 298.15 К и литературных данных [106, 111, 112]:

 $\Delta_{\rm f}S^{\circ}(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(O_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2, \text{ кp}) = -1383.5\pm 5.4 \ \text{Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль});$

 $\Delta_{\rm f}$ S°(298.15, Ph₃Sb(O₂CCMe=CH₂)₂, кр) = -1599±16 Дж/(К·моль).

Полученные значения соответствуют уравнениям (10, 11):

24 C (
$$\Gamma p$$
) + 10.5 H₂ (Γ) + 2 O₂ (Γ) + Sb (κp) \rightarrow Ph₃Sb(O₂CCH=CH₂)₂ (κp). (10)

$$26 \text{ C} (\text{rp}) + 12.5 \text{ H}_2 (\text{r}) + 2 \text{ O}_2 (\text{r}) + \text{Sb} (\text{\kappa p}) \rightarrow \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2 (\text{\kappa p}).$$
(11)

Таблица 7. Стандартные термодинамические функции кристаллических диакрилата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(O_2CCH=CH_2)_2$ (M = 495.178 г/моль) и диметакрилата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(O_2CCMe=CH_2)_2$ (M = 523.232 г/моль)

	$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>1</i> , K	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
		Ph ₃ Sb(O ₂ CCH	$=CH_2)_2$	
5	1.68	0.00210	0.562	0.000703
10	10.7	0.0303	4.10	0.0107
15	24.2	0.116	10.9	0.0471
20	38.48	0.2727	19.78	0.1230
50	122.1	2.731	88.99	1.719
100	221.2	11.48	206.4	9.158
150	302.4	24.68	312.3	22.17
200	371.0	41.52	408.7	40.23
250	440.3	61.77	498.8	62.93
300	513.3	85.61	585.5	90.05
350	593	113	670	121
400	673	145	755	157
428.4	719	165	803	179
		Ph ₃ Sb(O ₂ CCMe	$=CH_2)_2$	
5	2.01	0.00250	0.671	0.000840
10	12.3	0.0352	4.78	0.0126
15	25.4	0.128	12.1	0.0541
20	40.48	0.2928	21.52	0.1375
50	131.7	2.915	95.25	1.848
100	245.1	12.51	223.7	9.861
150	333.6	26.96	339.7	24.00
200	404.7	45.61	446.6	43.72
250	481.2	67.79	545.3	68.54
298.15	555.9	92.71	636.3	97.00
300	559.1	93.74	639.7	98.18
350	635	124	732	132
400	709	157	821	171
418.7	735	171	854	187

1.2.6. Дикротонат трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH₃)₂

В работе [79] впервые изучена температурная зависимость теплоемкости $C_p^{\circ} = f(T)$ дикротоната трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH₃)₂ в области от 6.5 до 310 К методом адиабатической вакуумной калориметрии; от 290 К до 490 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 9 представлены экспериментальные значения теплоемкости Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH₃)₂ и усредняющая кривая зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$. В изученном интервале температур соединение подвергалось плавлению (участок BCC'D) с дальнейшим частичным разложением вещества. В связи с этим характеристики плавления определить не представлялось возможным. Температуру плавления определяли по началу превращения $T_{fus}^{\circ} = 420.3\pm0.5$ К согласно методике Netzsch Software Proteus. Расчеты по определению фрактальной размерности *D* и характеристической температуры θ_{max} дикротоната трифенилсурьмы в работе [79] не представлены.

Полученные экспериментальные данные о теплоемкости соединения были использованы для расчета стандартных ($p^\circ = 0.1$ МПа) термодинамических функций Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH₃)₂ (табл. 8) [79]: молярные теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтальпия $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T)$ и функция Гиббса [$G^\circ(T)-H^\circ(0)$] кристаллического дикротоната трифенилсурьмы в интервале от $T \to 0$ до 420 К. Экстраполяцию теплоемкости к 0 К выполнили по функции теплоемкости твердых тел Дебая с n = 6 и $\theta_D = 77.99$ К. Авторами [79] была рассчитана стандартная энтропия образования изученного соединения с помощью значений стандартной энтропии при T = 298.15 К и литературных данных [106, 111, 112]:

 Δ_{f} S°(298.15, Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH₃)₂, кр) = -1594.2±5.9 Дж/(К·моль).

Полученное значение соответствует уравнению (12):

26 C (rp) + 12.5 H₂ (r) + 2 O₂ (r) + Sb (κp) \rightarrow Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH₃)₂ (κp). (12)

<i>Т</i> , К	С ^о _р (<i>T</i>), Дж/(К∙моль)	<i>Н</i> °(<i>T</i>)− <i>Н</i> °(0), кДж/моль	<i>S</i> °(<i>T</i>), Дж/(К∙моль)	-[G°(T)−H°(0)], кДж/моль
5	1.71	0.00210	0.569	0.000711
15	27.7	0.133	12.3	0.0517
20	41.60	0.3064	22.20	0.1377
30	70.75	0.8681	44.58	0.4692
40	101.1	1.728	69.12	1.036
50	127.9	2.877	94.64	1.855
60	153.1	4.282	120.2	2.929
80	204.1	7.860	171.3	5.844
100	244.8	12.37	221.5	9.775
120	282.8	17.65	269.5	14.69
140	319.2	23.67	315.8	20.54
160	353.6	30.41	360.8	27.31
180	387.5	37.82	404.4	34.97
200	420.5	45.90	446.9	43.48
220	453.5	54.64	488.5	52.84
240	486.1	64.04	529.4	63.02
260	516.0	74.06	569.5	74.01
280	549.7	84.71	608.9	85.79
298.15	584.4	94.99	644.5	97.17
320	622	108	687	112
340	664	121	726	126
360	703	135	765	141
380	745	149	804	156
400	793	165	844	173
420	841	181	884	190

Таблица 8. Стандартные термодинамические функции кристаллического дикротоната трифенилсурьмы $Ph_3Sb(O_2CCH=CHCH_3)_2$ (*M* = 523.20 г/моль)



Рис. 9. Температурная зависимость теплоемкости дикротоната трифенилсурьмы

1.2.7. Бис(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂

В работе [80] впервые изучена температурная зависимость теплоемкости $C_p^{\circ} = f(T) \delta uc$ (1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы в области от 6.5 до 320 К методом адиабатической вакуумной калориметрии; от 300 до 526 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 10 представлены экспериментальные значения теплоемкости Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂ и усредняющая кривая зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$.

В бис(1-адамантанкарбоксилат) изученном диапазоне температур трифенилсурьмы претерпевает несколько превращений: фазовых и физических; В области выявлены плавление, расстеклование. а также OT 6.5 до 483 К вещество не претерпевает никаких превращений (участок АВ), в интервале 480-515 К наблюдается эндотермический эффект, соответствующий

(участок BCC'D). субстанции Зa плавлению температуру плавления $T_{\rm fus}^{\rm o} = 495.1 \pm 0.5$ К принимали температуру, соответствующую началу перехода согласно методике Netzsch Software Proteus. Авторами работы [80] определены термодинамические стандартные характеристики плавления: энтальпия $\Delta_{\rm fus} H^{\rm o} = 47.4 \pm 0.5$ кДж/моль, энтропия $\Delta_{\rm fus} S^{\rm o} = 95.1 \pm 0.9$ Дж/(К моль) и $\Delta C_{p}^{\circ}(T_{fus}^{\circ}) = 138$ Дж/(К·моль). При последующем охлаждении от T = 526 К до 250 К со скоростью 20 К/мин вещество переходило в стеклообразное состояние (участок HGF). При повторном нагревании от 250 до 530 К со скоростью 5 К/мин на ДСК-кривой наблюдается расстеклование T = (320 - 330) K, $T_g = (324 \pm 1)$ K, в области температур 403-444 К - выделение энергии, соответствующее частичной кристаллизации вещества (участок HI), а затем – повторное плавление образца в интервале T = (465 до 500) K.

Используя значения теплоемкости *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы в области низких ($20 \le T/K \le 50$) температур на основе мультифрактальной модели, в работе [80] были определены значения фрактальной размерности D = 1.6 и характеристической температуры $\theta_{max} = 201.6$ K, что соответствует цепочечно–слоистой топологии структуры изученного соединения.

По полученным экспериментальным данным о теплоемкости соединения авторами работы [80] были рассчитаны стандартные термодинамические *бис*(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы. В табл. 9 представлены молярные теплоемкость $C_p^o(T)$, энтальпия $H^o(T)-H^o(0)$, энтропия $S^o(T)$ и функция Гиббса $[G^o(T)-H^o(0)]$ вещества в кристаллическом состоянии.

В работе [80] также рассчитана стандартная энтропия образования *бис*(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы в кристаллическом состоянии при T = 298.15 K с помощью значений стандартной энтропии вещества и литературных данных [106, 112] $\Delta_f S^{\circ}(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2, \text{ кp}) =$ $= -2885 \pm 8 \text{Дж/(K·моль)}$. Полученное значение соответствует уравнению:

40 C (rp) + 22.5 H₂ (r) + 2 O₂ (r) + Sb (
$$\kappa p$$
) \rightarrow Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂ (κp). (13)

	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}\left(T ight),$	$H^{\circ}(T)$ – $H^{\circ}(0)$,	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>1</i> , K	Дж/(К∙моль)	кДж/моль	Дж/(К•моль)	кДж/моль
5	2.04	0.00260	0.683	0.000855
10	12.5	0.0356	4.85	0.0129
15	28.35	0.1361	12.77	0.05549
20	45.29	0.3199	23.24	0.1449
40	114.6	1.927	76.14	1.118
50	144.9	3.226	105.0	2.024
60	173.4	4.820	134.0	3.219
80	223.8	8.808	191.0	6.472
100	266.9	13.71	245.5	10.84
120	311.3	19.49	298.1	16.28
140	356.0	26.16	349.4	22.76
160	401.7	33.74	399.9	30.25
180	447.4	42.23	449.9	38.75
200	493.6	51.64	499.4	48.24
220	542.3	61.99	548.7	58.72
240	591.6	73.34	598.0	70.19
260	639.5	85.65	647.3	82.64
280	689.1	98.93	696.5	96.08
298.15	734.7	111.8	741.2	109.1
320	787.8	128.5	795.0	125.9
340	835.4	144.7	844.2	142.3
360	882	162	893	160
380	926	180	942	178
400	972	199	991	197
420	1020	219	1039	218
440	1067	240	1088	239
460	1118	262	1136	261
480	1201	285	1186	284
498	1289	307	1231	306

Таблица 9. Стандартные термодинамические функции кристаллического *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы $Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2$ (*M* = 711.54 г/моль)



Рис. 10. Температурная зависимость теплоемкости *бис*(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы

1.3. Заключение

В результате анализа рассмотренных литературных источников можно сделать 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. Однако имеющиеся сведения о физико-химических свойствах сурьмаорганических соединений весьма ограничены:

- имеются данные о термодинамических свойствах триметилсурьмы и трифенилсурьмы для хорошо охарактеризованных образцов – определены энергии и энтальпии сгорания, рассчитаны энтальпии образования, определены температурные зависимости давления насыщенного пара соединений, а также энтальпии испарения;
- 2) имеются данные о термодинамических свойствах триэтилсурьмы для хорошо охарактеризованного образца – определена температурная зависимость теплоемкости, выявлено плавление образца, рассчитаны стандартные термодинамические функции вещества в кристаллическом состоянии, определена энтальпия сгорания и рассчитана энтальпия образования, а также определена температурная зависимость давления насыщенного пара соединений и энтальпия испарения;
- 3) изучены свойства пентафенилсурьмы термохимические для высокочистого, охарактеризованного образца – определена температурная зависимость теплоемкости, выявлено плавление соединения, проведена мультифрактиальная обработка низкотемпературной теплоемкости, стандартные термодинамические функции рассчитаны вещества кристаллическом состоянии, определена энтальпия сгорания и рассчитаны стандартные характеристики образования;
- изучены термохимические свойства карбоксилатных производных пентафенилсурьмы для высокочистых, охарактеризованных образцов диакрилата, диметакрилата, дикротоната и *бис*(1-адамантанкарбоксилата)

трифенилсурьмы – определены температурные зависимости теплоемкостей, выявлены и охарактеризованы фазовые и физические переходы, проведена мультифрактиальная обработка низкотемпературной теплоемкости, рассчитаны стандартные термодинамические функции, определены энергии и энтальпии сгорания, рассчитаны энтальпии образования;

- 5) проведен сравнительный анализ термодинамических свойств органических производных пятивалентной сурьмы для небольшого количества соединений;
- необходимо комплексное исследование сурьмаорганических соединений и выявление зависимостей термодинамических свойств от состава и структуры.

В связи с вышеизложенным, сформулированы основные цели настоящего исследования, выбраны путь и методика решения поставленных задач.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Калориметрическая аппаратура,

методики экспериментальных измерений

2.1.1. Полностью автоматизированная теплофизическая установка для изучения теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений веществ в области 5–360 К (БКТ-3)

Для измерения температурных зависимостей теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений веществ в конденсированном состоянии в области 5–360 К использована полностью автоматизированная теплофизическая установка (БКТ-3), спроектированная и изготовленная в АОЗТ «Термис» (п. Менделеево Московской области). Установка представляет собой адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Описание конструкции установки и методики измерений опубликовано в работах [113, 114].

Установка (CR) состоит ИЗ миникриостата погружного типа С калориметрическим устройством (CA), блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы (КИС) «Аксамит АК-6». Схемы криостата и калориметрического устройства изображены на рис. 11. Калориметрическое устройство погружается В сосуд с жидким гелием для изучения термодинамических свойств веществ от температуры T = 6 K, либо в сосуд с жидким азотом для изучения свойств от температур ~ 80 К. Верхняя часть криостата – металлическая коробка, в которой располагаются вентиль (14), системы предварительного вакуумирования криостата (15) и герметичный разъем – колодка соединительных проводов (16). Нижняя и верхняя части криостата соединены между собой герметичной тонкостенной трубкой (17) из нержавеющей стали. Для закрепления криостата в горловине сосуда Дьюара с хладагентом на трубку (17) надета гайка (18) и текстолитовый патрубок с резиновыми уплотняющими прокладками.

Адиабатический экран (3) и калориметрическая ампула (1) с крышкой (4) подвешены внутри адиабатического экрана (7) на текстолитовой трубке (10). Нижний конец трубки (10) приклеен к экрану (3), а верхний закреплен на втулке



Рис. 11. Калориметрическое устройство (СА) и криостат (СR) БКТ-3:

1 – титановая калориметрическая ампула, 2 – медный экран, 3 – медный адиабатический экран,
4 – бронзовая крышка, 5 – железо-родиевый термометр сопротивления, 6 – железо-медная термопара, 7 – экран, покрытый лавсановой пленкой и полированным алюминием,
8 – нейлоновая нить, 9 – стальная пружина, 10 – текстолитовая трубка, 11 – втулка,
12 – вакуумный стакан, 13 – канавки на втулке, 14 – вентиль, 15 – патрубок для соединения с системой предварительного вакуумирования, 16 - разъем - колодка соединительных проводов,
17 – стальная трубка, 18 – гайка, 19 – угольный адсорбер, 20 – алюминиевые диски

(11). Вакуумное уплотнение стакана (12) с втулкой (11) осуществляется специальной пастой марки «КПТ-8», которой заполняются кольцевые канавки на втулке (13). Форвакуум в криостате создается форвакуумным насосом, высокий

48

вакуум создается и поддерживается угольным адсорбером марки «БАУ» (19). Степень разрежения во время измерений контролируется по величине тока в экрана (3). Bce провода токовых и нагревателе потенциометрических электрических цепей приклеены к стенкам втулки (11) еще до мест подпайки их к контактным кольцам с целью сохранения температуры хладагента. Провода и втулка образуют тепловой шунт с заданным сопротивлением, обеспечивающий охлаждение калориметра. При измерениях теплообмен излучением между калориметрической ампулой (1), адиабатическим экраном (3) и дисками (20) сводится к минимуму. В качестве датчика разности температур между калориметрической ампулой (1) и адиабатическим экраном (3) используется четырехспайная железо-медная термопара (6).

Температура измеряется железо-родиевым термометром сопротивления типа ТСЖРН-3 (R₀≈100 Ом) (5). Он размещен на внутренней поверхности адиабатического экрана (3). Это сделано для уменьшения теплоемкости пустой калориметрической ампулы.

 $1 \cdot 10^{-3}$ K. термометрической Чувствительность схемы абсолютная погрешность измерений температуры ±5·10⁻³ К в соответствии с МТШ-90.Блок аналогового регулирования предназначен для прецизионного поддержания между адиабатическим экраном (3) и заданной разности температур калориметрической ампулой (1). «Аксамит АК-6» представляет собой комплекс аппаратных и программных средств, разработанных на базе персонального (АЦП) аналого-цифрового И цифро-аналогового (ЦАП) компьютера, преобразователей, коммутаторов напряжений и используется для управления измерения аналоговых сигналов, поступающих процессом с первичных преобразователей физических величин, а также для математической обработки результатов измерений. С помощью КИС измеряются мощность нагревателя время протекания тока через нагреватель И калориметра, температура калориметрической ампулы. Чувствительность АЦП – 0.1 мкВ, погрешность измерений электрической энергии, введенной в нагреватель, – 0.03 %.

быстродействие – 10 измерений в секунду. Программные средства являются составной частью КИС, они обрабатывают информацию и представляют ее в виде, пригодном для дальнейшего использования в рабочих управляющих программах. Ввод информации осуществляется с клавиатуры дисплея или с накопителя на гибких магнитных дисках. Вывод информации осуществляется на дисплей или накопитель на гибких магнитных дисках.

Калориметрическая ампула представляет собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана (объем 1.5 см³, масса ~1.8 г), завинчивающийся бронзовой крышкой с индиевым уплотнением для герметизации. Ампула с веществом плотно вставляется в медную гильзу, на боковую поверхность которой намотан нагреватель.

Калибровка калориметра проводится путем измерения теплоемкости калориметрической системы с пустой ампулой (C_{κ}). Зависимость теплоемкости калориметрической системы от температуры представлена на рис. 12. Видно, что C_{κ} плавно увеличивается от 0.0022 Дж/К до 1.347 Дж/К при изменении температуры от 6 до 360 К. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_{κ} от усредняющей кривой составляет ±0.10 % для области 6–360 К.

Для проверки надежности работы калориметрической установки измеряется теплоемкость эталонного образца меди марки «ОСЧ 11–4». Как следует из данных табл. 10, отклонения полученных значений C_p° меди от паспортных данных составляет ±(2–2.5) % в интервале 6–15 К, не превышает ±0.5 % в интервале 15–40 К и составляет ±0.25 % в области 40–360 К. Кроме того, калибровка установки проводится путем измерения C_p° эталонной бензойной кислоты марки «К-3» в области 6–360 К (табл. 11). Отклонения значений C_p° от паспортных значений не превышают ±1.8 % в интервале 6–15 К, ±0.5 % в области 15–40 К и ±0.25 % в области 40–360 К. Таким образом, использованная нами калориметрическая установка и методика измерений позволяют получить C_p° веществ с погрешностью приблизительно ±(2–1.8) % в интервале 6–15 К, ±0.5 % в области 15–40 К и ±0.25 % в области 40–360 К.



Рис. 12. Температурная зависимость теплоемкости пустой калориметрической ампулы

	$C_{p}^{o},$ Дж/(К·моль)				С ^о р, Дж/		
<i>Т</i> , К	данные	пасп.	Δ, %	<i>Т</i> , К	данные	пасп.	Δ, %
	автора	данные			автора	данные	
6.56	0.0236	0.0232	-1.72	37.57	3.162	3.173	+0.35
7.16	0.0252	0.0255	+1.18	39.01	3.508	3.497	-0.31
7.85	0.0331	0.0323	-2.48	40.74	3.906	3.898	-0.21
8.64	0.0398	0.0400	+0.50	44.10	4.707	4.708	+0.02
9.55	0.0522	0.0534	+2.25	45.89	5.136	5.146	+0.19
10.51	0.0655	0.0663	+1.21	47.52	5.570	5.549	-0.38
11.42	0.0854	0.0839	-1.79	49.38	6.034	6.025	-0.15
12.43	0.1130	0.112	-0.89	52.99	6.924	6.933	+0.13
13.56	0.1350	0.137	+1.46	54.47	7.268	7.281	+0.18
14.81	0.1921	0.193	+0.47	56.65	7.845	7.837	-0.10
16.17	0.2322	0.2314	-0.35	56.87	7.887	7.882	-0.06
17.69	0.3051	0.3040	-0.36	59.76	8.569	8.582	+0.15
19.34	0.4098	0.4106	+0.19	62.64	9.256	9.272	+0.17
20.19	0.4705	0.4727	+0.47	66.47	10.12	10.14	+0.20
21.13	0.5532	0.5555	+0.41	71.22	11.14	11.15	+0.09
21.94	0.6265	0.6242	-0.37	75.97	12.12	12.13	+0.08
23.08	0.7412	0.7448	+0.48	80.79	13.06	13.04	-0.15
23.76	0.8145	0.8181	+0.44	85.65	13.90	13.89	-0.07
25.79	1.056	1.058	+0.19	90.55	14.68	14.68	+0.00
28.01	1.372	1.370	-0.15	95.49	15.38	15.41	+0.19
30.46	1.756	1.761	+0.28	100.46	16.06	16.08	+0.12
33.17	2.264	2.259	-0.22	105.45	16.74	16.71	-0.18
36.05	2.844	2.853	+0.32	110.46	17.26	17.28	+0.12

Таблица 10. Теплоемкость меди «ОСЧ 11-4»

	$C_{ m p}^{ m o}$, Дж/(К·моль)				С _р , Дж/		
Т, К	данные	пасп.	Δ, %	Т, К	данные	пасп.	Δ , %
	автора	данные			автора	данные	
115.49	17.78	17.81	+0.17	213.96	22.94	22.93	-0.04
120.54	18.28	18.30	+0.11	219.13	23.02	23.06	+0.17
125.61	18.76	18.75	-0.05	224.29	23.2	23.19	-0.04
130.68	19.15	19.16	+0.05	229.45	23.33	23.31	-0.09
134.74	19.47	19.47	+0.00	232.56	23.39	23.38	-0.04
135.77	19.58	19.54	-0.20	234.62	23.41	23.41	0.00
139.84	19.78	19.82	+0.20	237.73	23.49	23.49	0.00
140.87	19.9	19.89	-0.05	239.79	23.56	23.53	-0.13
144.94	20.14	20.16	+0.10	242.89	23.58	23.59	+0.04
150.05	20.43	20.47	+0.20	248.06	23.67	23.68	+0.04
155.17	20.77	20.75	-0.10	253.24	23.77	23.77	0.00
160.30	21.03	21.02	-0.05	258.41	23.86	23.86	0.00
165.43	21.23	21.27	+0.19	263.59	23.93	23.95	+0.08
170.57	21.49	21.50	+0.05	268.77	24.03	24.02	-0.04
175.70	21.73	21.72	-0.05	273.95	24.05	24.09	+0.17
180.85	21.91	21.92	+0.05	284.31	24.22	24.23	+0.04
186.00	22.11	22.11	0.00	289.49	24.31	24.31	0.00
191.15	22.29	22.28	-0.04	294.67	24.38	24.38	0.00
193.33	22.36	22.35	-0.04	297.38	24.37	24.41	+0.16
196.30	22.43	22.45	+0.09	299.85	24.45	24.44	-0.04
198.48	22.56	22.51	-0.22	302.55	24.52	24.49	-0.12
201.46	22.63	22.60	-0.13	307.73	24.56	24.55	-0.04
203.64	22.66	22.66	0.00	312.92	24.62	24.61	-0.04
206.62	22.75	22.74	-0.04	318.10	24.66	24.67	+0.04
208.80	22.79	22.79	0.00	323.28	24.74	24.73	-0.04

C_{p}° , Дж/(К·моль)				С [°] _р , Дж/		
данные	пасп.	Δ, %	Т, К	данные	пасп.	Δ, %
автора	данные			автора	данные	
24.71	24.75	+0.16	346.62	24.99	24.95	-0.16
24.75	24.78	+0.12	351.80	25.04	24.99	-0.20
24.83	24.80	-0.12	356.99	25.06	25.03	-0.12
24.84	24.85	+0.04	363.06	25.09	25.07	-0.08
24.91	24.91	0.00		1	1	1
	С [°] _р , Дж/ данные автора 24.71 24.75 24.83 24.84 24.91	C°, Дж/(К·моль) данные пасп. автора данные 24.71 24.75 24.75 24.78 24.83 24.80 24.84 24.85 24.91 24.91	C°, Дж/(К·моль) Данные пасп. Д, % автора данные Данные Данные 24.71 24.75 +0.16 24.75 24.78 +0.12 24.83 24.80 -0.12 24.84 24.85 +0.04 24.91 24.91 0.00	$C_p^{\circ}, Дж/(К·моль)$ $\Delta, \%$ T, K данныепасп. $\Delta, \%$ T, K автораданные-0.16346.6224.7524.75+0.16351.8024.8324.80-0.12356.9924.8424.85+0.04363.0624.9124.910.00	$C_p^{\circ}, \ \mbox{Дж/(К·моль)}$ $\Delta, \%$ $T, \ \mbox{K}$ $C_p^{\circ}, \ \mbox{Дж/}$ данныепасп. $\Delta, \%$ $T, \ \mbox{K}$ данныеавтораданныеавтора24.7124.75+0.16346.6224.9924.7524.78+0.12351.8025.0424.8324.80-0.12356.9925.0624.8424.85+0.04363.0625.0924.910.00 -0.12 -0.12 -0.12	$C_p^{\circ}, Дж/(К·моль)$ $\Delta, \%$ T, K $C_p^{\circ}, Дж/(К·моль)$ данныепасп. $\Delta, \%$ T, K данныепасп.автораданные -0.16 346.62 24.99 24.95 24.71 24.75 $+0.16$ 346.62 24.99 24.95 24.75 24.78 $+0.12$ 351.80 25.04 24.99 24.83 24.80 -0.12 356.99 25.06 25.03 24.84 24.85 $+0.04$ 363.06 25.09 25.07 24.91 0.00 -0.12 -0.12 -0.12 -0.12

Таблица 10. Окончание

	С [°] _р , Дж/(К·моль)				С [°] , Дж/		
<i>Т</i> , К	данные	пасп.	Δ, %	<i>Т</i> , К	данные	пасп.	Δ, %
	автора	данные			автора	данные	
6.09	0.511	0.510	-0.20	47.80	37.9	37.92	+0.05
7.35	0.806	0.808	+0.25	50.14	39.67	39.60	-0.18
8.28	1.09	1.11	+1.80	52.51	41.26	41.22	-0.10
9.90	1.89	1.87	-1.07	54.91	42.86	42.78	-0.19
10.66	2.3	2.32	+0.86	57.35	44.33	44.29	-0.09
11.37	2.79	2.80	+0.36	59.81	45.82	45.74	-0.17
12.07	3.35	3.31	-1.21	62.30	47.25	47.16	-0.19
13.35	4.34	4.36	+0.46	64.81	48.54	48.52	-0.04
14.78	5.67	5.65	-0.35	67.35	49.96	49.86	-0.20
16.15	7.008	6.976	-0.46	69.93	51.22	51.16	-0.12
17.53	8.389	8.371	-0.22	74.27	53.22	53.26	+0.08
18.93	9.798	9.847	+0.50	76.86	54.51	54.47	-0.07
19.63	10.55	10.60	+0.47	79.47	55.6	55.65	+0.09
22.81	14.16	14.09	-0.50	83.42	57.32	57.38	+0.10
24.49	15.83	15.95	+0.75	86.05	58.56	58.49	-0.12
26.21	17.87	17.86	-0.06	88.69	59.51	59.59	+0.13
29.85	21.77	21.80	+0.14	91.36	60.75	60.67	-0.13
31.75	23.75	23.79	+0.17	94.08	61.64	61.73	+0.15
33.71	25.8	25.77	-0.12	96.84	62.62	62.77	+0.24
35.71	27.76	27.73	-0.11	100.82	64.3	64.29	-0.02
37.79	29.64	29.68	+0.13	104.94	65.93	65.84	-0.14
39.92	31.56	31.59	+0.09	109.06	67.45	67.39	-0.09
42.11	33.5	33.47	-0.09	113.18	68.99	68.94	-0.07
43.23	34.42	34.38	-0.12	115.25	69.65	69.71	+0.09

Таблица 11. Теплоемкость эталонной бензойной кислоты марки «К-3»

	С ^о _р , Дж/(К·моль)				$C_{ m p}^{ m o}$, Дж/(К·моль)		
<i>Т</i> , К	данные	пасп.	Δ, %	<i>Т</i> , К	данные	пасп.	Δ, %
	автора	данные			автора	данные	
123.49	72.63	72.80	+0.23	270.12	133.65	133.88	+0.17
127.60	74.43	74.34	-0.12	275.16	135.95	136.19	+0.18
131.70	76.05	75.89	-0.21	280.08	138.53	138.46	-0.05
135.80	77.32	77.45	+0.17	284.94	140.82	140.71	-0.08
139.90	78.86	79.01	+0.19	289.71	142.99	142.91	-0.06
143.98	80.5	80.57	+0.09	296.08	146.05	145.85	-0.14
148.05	82.06	82.14	+0.10	301.97	148.76	148.58	-0.12
152.63	84.06	83.91	-0.18	310.41	152.59	152.48	-0.07
158.71	86.15	86.27	+0.14	315.73	155.07	154.94	-0.08
164.78	88.46	88.65	+0.21	320.82	157.25	157.30	+0.03
170.81	91.15	91.03	-0.13	321.22	157.69	157.48	-0.13
173.81	92.17	92.22	+0.05	325.57	159.65	159.50	-0.09
179.80	94.76	94.62	-0.15	329.84	161.59	161.48	-0.07
185.75	97.18	97.02	-0.16	333.53	163.46	163.19	-0.17
191.62	99.32	99.42	+0.10	337.60	164.89	165.08	+0.12
197.48	101.96	101.84	-0.12	341.64	166.68	166.96	+0.17
204.98	105.02	104.98	-0.04	345.59	168.63	168.81	+0.11
210.66	107.2	107.38	+0.17	349.39	170.45	170.58	+0.08
216.38	109.92	109.83	-0.08	353.14	172.5	172.35	-0.09
224.57	113.23	113.38	+0.13	356.80	174.29	174.07	-0.13
230.17	116.04	115.84	-0.17	360.36	175.57	175.75	+0.10
238.48	119.45	119.52	+0.06		1	1	
252.03	125.55	125.62	+0.06				
259.96	129.36	129.22	-0.11				

Методика измерений. Подробно методика измерений C_{p}° опубликована в работах [113, 114]. Калориметрические опыты по измерению теплоемкости выполняли в автоматическом режиме по программе, заложенной в ПК, с помощью которой реализуется методика адиабатического вакуумного калориметра с дискретным вводом энергии для нагревания калориметра с веществом. Установление адиабатического режима осуществляли аналоговым регулятором температуры. Продолжительность нагрева калориметра в опытах от 2 до 8 минут, подъем температуры в опыте составлял 0.3–1.0 К в интервалах температур от 5 до 50 К и 1.5–3.0 К при T > 50 К. Время установления теплового равновесия составляло обычно 6-15 минут, в области физических превращений -15-30 минут. Молярную теплоемкость исследуемого вещества рассчитывали по уравнению (14):

$$C_{\rm p}^{\rm o} = \left\{ \left[\int_{0}^{t} \text{UIdt} / (T_2 - T_1) \right] - C_{\rm K} \right\} \cdot M / m, \qquad (14)$$

где C_{κ} – теплоемкость пустого калориметра, \int_{0}^{t} UIdt – количество введенной энергии, U – падение напряжения в нагревателе, I – сила тока, t – время пропускания тока через нагреватель, T_1 и T_2 – температуры калориметра до и после его нагрева, соответственно, *m* и *M* – масса образца исследуемого вещества и его молекулярная масса соответственно.

2.1.2. Универсальный высокочувствительный дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 *Phoenix*

Принципиальная схема измерительной ячейки дифференциального сканирующего калориметра типа DSC 204 *F1 Phoenix* (Netzsch Geratebau, Германия) представлена на рис. 13. Прибор 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 ± 2 %. Измерение проводится в полностью автоматическом режиме и, что особенно хочется отметить,



Рис. 13. Разрез измерительной ячейки калориметра DSC 204 F1:

выходное отверстие для газа; 2 – воздушное охлаждение; 3 – защитный газ; 4 – стандарт;
 образец; 6 – сенсор постоянного теплового потока; 7 – печной блок; 8 – продувочный газ;
 циркулирующее охлаждение; 10 – LN₂-/GN₂ – охлаждение

для калориметрического эксперимента достаточно несколько мг вещества. Точность измерения C_p° решающим образом зависит от воспроизводимости измерения базовой линии (*DSC*). Сравнение результатов измерения C_p° корунда с соответствующими литературными данными позволило сделать заключение об ошибке измерения, не превышающей ±2 %.

Методика измерений. Описание калориметра DSC 204 *F1 Phoenix* и методика работы аналогичны описанным в работе [115, 116]. Расчет удельной теплоёмкости образца производится по величинам из трёх разных измерений: базовая линия, стандарт, образец. Калориметр DSC 204 *F1 Phoenix* может работать с различными системами охлаждения: охлаждение азотом (газообразным

или жидким); воздушное охлаждение: воздушным компрессором или через электроклапан (воздух под давлением); механическое или компрессорное охлаждение (внутреннее охлаждение).

Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления н-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 – ±1 %. Теплоемкость определяли методом отношений («Ratio method»). В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_{p}° по данным ДСК-измерений подробно описана в [115] и $C_{\rm p, SD}^{\rm o}$ Netzsch Software Proteus. Индивидуальные значения при разных температурах определялись согласно уравнению (15):

$$C_{p}^{\circ},_{s} = \frac{m_{std}}{m_{s}} \cdot \frac{DSC_{s}(T) - DSC_{bl}(T)}{DSC_{std}(T) - DSC_{bl}(T)} \cdot C_{p,std}^{\circ},$$
(15)

где $C_{p,s}^{\circ}$ – удельная теплоёмкость образца при температуре *T*, $C_{p,std}^{\circ}$ – удельная теплоёмкость стандарта (корунда) при температуре *T*, m_{std} – масса стандарта, m_s – масса исследованного образца, DSC_s – величина ДСК-сигнала при температуре *T* из кривой образца (мкВ), DSC_{std} – величина ДСК-сигнала при температуре *T* из кривой стандарта (мкВ), DSC_{bl} – величина ДСК-сигнала при температуре *T* из базовой линии (мкВ).

Расчет теплоемкости проводился по трём различным измерениям: базовой линии, стандарта (корунда) и исследуемого образца. В этих измерениях сохранялись идентичными следующие параметры: поток аргона, скорость потока аргона, начальная температура, скорость нагрева и скорость сканирования, масса тигля и крышки, положение тигля на сенсоре. Перед началом измерений теплоемкости образцы выдерживали при постоянной температуре (293 K) в течение 30 минут в токе аргона; после чего проводилось нагревание с постоянной скоростью (5 K/мин) до 480 K; затем система охлаждалась до комнатной

температуры. Измерения базовой линии и стандарта аналогичным образом в том же режиме.

Следует отметить, что погрешность определения C_p° указанным методом была не хуже ±2 %. Измерения теплофизических свойств образцов проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере высокочистого аргона.

2.1.3. Калориметр В-08 для измерения энергии сгорания

Калориметр В-08 представляет собой прецизионную калориметрическую установку, которая позволяет определять энтальпии сгорания с точностью ±0.02 %. Калориметр В-08 состоит из собственно 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. Особенности конструкции калориметра, методика измерений и калибровки изложены в работах [117, 104].

Калориметр – водяной с изотермической оболочкой (рис. 14). Основными его частями являются: калориметрический сосуд (1), калориметрическая бомба (2), внутренняя оболочка (3), термометр сопротивления (4) и внешняя оболочка – термостат (5). Калориметрический сосуд – латунный, никелированный, толщина стенок 1 мм, емкость ~ 3 л, установлен на теплоизоляционных эбонитовых подставках; между калориметрическим сосудом и стенками внутренней оболочки (отполированными и никелированными) имеется воздушный зазор в 10 мм.

Перемешивание воды в сосуде производится пропеллерной мешалкой (6) с постоянной скоростью 550 оборотов в минуту (от синхронного мотора). Внутренняя оболочка (3) полностью погружена в воду; в крышке ее (7) (герметизированной резиновой прокладкой) имеется четыре трубки: для термометра сопротивления (4), для ввода нагревателя (8), служащего для подогрева воды перед началом опыта, для выводов проводов от бомбы (9) и для оси мешалки. Трубки плотно закрываются при сборке калориметра.



Рис. 14. Калориметрическая установка:

1 – калориметрический сосуд; 2 – калориметрическая бомба; 3 – внутренняя оболочка;
 4 – термометр сопротивления; 5 – внешняя оболочка – термостат; 6 – пропеллерная мешалка;
 7 – крышка внутренней оболочкой, герметизированная резиновой прокладкой; 8 – нагреватель;
 9 – провода от бомбы; 10 – мешалки термостата; 11 – электрический нагреватель термостата;
 12 – высокочувствительный ртутный контактный термометр

Внешняя оболочка – термостат содержит ≈ 50 л воды, которая перемешивается двумя мешалками (10), вращающимися со скоростью 1500 оборотов в минуту. Температура воды в оболочке поддерживается постоянной в пределах 0.003 °C автоматически посредством электрического нагревателя (11) (R ≈ 60 Oм), управляемого высокочувствительным ртутным контактным термометром (12) и электронным реле.

Стакан и крышка бомбы (рис. 15) выполнены из коррозионно-устойчивого сплава. Уплотнение бомбы достигается массивной накидной гайкой. Бомба имеет два вентиля для впуска и выпуска газа.

61



Рис.15. Схема калориметрической бомбы:

1 – стакан; 2 – нижняя часть бомбы; 3 – накладное кольцо; второе кольцо; прокладка;
 4 – клапаны для наполнения бомбы и выпуска из нее газа; 5 – чашечка для помещения образца

Впускной вентиль соединен с трубкой, доходящей почти до дна бомбы, что сделано для облегчения промывания бомбы током кислорода. Трубка одновременно служит и для крепления на ней кольца, на который устанавливается платиновый тигель с образцом сжигаемого вещества. Начальное давление в бомбе, как правило, равно 30 атм. Однако в момент быстрого сгорания вещества давление газов в бомбе в течение короткого времени значительно увеличивается, поэтому бомба обычно перед использованием изготавливается большим прочности С запасом И испытывается на механическую прочность при давлении 100 – 150 атм. С другой стороны, бомба не должна быть и излишне массивной – лишняя масса металла неоправданно увеличивает тепловую инертность бомбы, а, следовательно, и всего калориметра в целом.

В блок управления калориметра включены электродвигатель, датчик времени, нагреватели сосуда и оболочки, элементы звуковой и световой сигнализации. Электродвигатель необходим для вращения мешалки оболочки и калориметрического сосуда. Электронный датчик времени производит управление звуковой и световой сигнализацией. Температура оболочки поддерживается постоянной с точностью ± 0.005 K.

Регистратор состоит из измерительного блока, цифрового вольтметра и стабилизатора напряжения. Первичными преобразователями регистратора являются (R = 50 платиновых термометра сопротивления Ом). два включенных последовательно в мостовую схему (они образуют одно из плеч моста постоянного тока; другие плечи моста образованы набором сопротивлений). С целью исключения ошибки, вызываемой изменением сопротивления плеч моста при изменении температуры, они погружаются в воду в оболочке калориметра. Это обеспечивает измерение подъема температуры в опыте с точностью ±0.01 %. Поджигание образца осуществляется накаливанием электрическим током платиновой проволочки, соединенной с навеской хлопчатобумажной нитью. Дозировку электроэнергии при сжигании осуществляется посредством разряда батареи конденсаторов (емкость 8000 мк Φ , V = 30 В). В целом установка В-08 позволяет получить воспроизводимость результатов с точностью ±0.02 %, что вполне отвечает требованиям современной экспериментальной термохимии.

Методика измерений.

Подготовка опыта. Твердые соединения, устойчивые в атмосфере кислорода, сжигаются в тонкостенном кварцевом тигле в смеси с расплавленным парафином, энергию сгорания которого определяли в предварительных опытах $\Delta_c U = -46744\pm 8$ Дж/г. Парафин применялся как вспомогательное вещество. Это обеспечивало необходимый подъем температуры в опытах, а с другой стороны – создавало условия для полного окисления исходных веществ.

Тигель бомбе. В с исследуемым веществом устанавливается В 30 калориметрическую бомбу кислород вводится ДО давления атм. Калориметрический сосуд с дистиллированной водой (суммарный вес стандартный для всех опытов, масса воды отвешивается с точностью до 0.1 г, температура воды ≈ 25 °C) устанавливается во внутренней оболочке калориметра в строго фиксированном положении. Бомба с присоединенными к ней проводами для поджигания образца ставится в калориметрический сосуд на подставку, которая жестко фиксирована на дне калориметрического сосуда. Устанавливаются

термометры сопротивления (R = 50 Oм). Температура термостата во время подготовки и в течение всего опыта (300.150±0.001 K) выше температуры воды в калориметрическом сосуде, что исключает возможность конденсации паров воды из калориметрического сосуда на поверхность внутренней оболочки. После завершения сборки калориметра включают цепь автоматического термостатирования внешней – водяной оболочки (термостата); подогрев воды до температуры близкой к начальной (298.15 K) в калориметрическом сосуде происходит с помощью электрического нагревателя. После установления температурного равновесия в калориметрической системе (20–25 мин.) начинается калориметрический опыт. Перед началом опыта проверяется «нуль» прибора Φ -116/1 в мостовой схеме и контролируется по миллиамперметру силу тока в этой схеме.

Температурные измерения. Калориметрический опыт состоит из трех периодов:

• начальный (11 отсчетов показаний вольтметра, по ним вычисляется начальный температурный ход калориметрической системы);

• главный (39 отсчетов с момента поджига навески вещества. Первые 5–7 измерений производятся при пониженной в 20 раз чувствительности нулевого прибора Ф-116/1 мостовой схемы, что совершенно не сказывается на величине погрешности поправки на теплообмен при расчете истинного подъема температуры калориметрической системы, дальнейшие измерения производятся при максимальной чувствительности прибора Ф-116/1. К концу главного периода опыта устанавливается равномерный ход температуры калориметрической системы. Подъем температуры в главном периоде опыта составляет 1.0–1.5 К в различных сериях опытов);

• конечный (20 отсчетов (равномерный ход температуры), по ним находится конечный температурный ход калориметрической системы).

После окончания калориметрического опыта калориметр разбирается, калориметрическая бомба извлекается и присоединяется к системе поглотительных трубок для определения CO_2 и, в ряде опытов, для контроля отсутствия оксида углерода (II). Кроме того, в используемом для наполнения бомбы O_2 содержится

64

некоторое количество N_2 , часть которого окисляется в зоне горения. Поэтому необходимо учитывать поправку на энергию образования азотной кислоты. После проведения газового анализа калориметрическую бомбу вскрывали, внутренние стенки и детали бомбы тщательно промывают дистиллированной водой. Промывные воды переносят в колбу и кипятят (для удаления растворенного CO_2) и после охлаждения титруют 0.1 Н раствором NaOH для количественного определения HNO₃, образующейся в бомбе при сжигании вещества. После этого бомба тщательно высушивается и приготовляется для следующего опыта.

Определение количества сгоревшего вещества, анализ продуктов сгорания. О массе сгоревшего вещества судят по взятой для сжигания массе образца вещества. Однако предпочтительнее определять массу сгоревшего вещества по результатам анализа его продуктов сгорания на содержание в них диоксида углерода. Анализ газообразных продуктов сгорания позволяет контролировать по углероду состав вещества и полноту его сгорания, учитывать наличие в веществе некоторого количества влаги и негорючих примесей.

Методика проведения анализа газообразных продуктов сгорания приведена в работе [118]. Принцип ее состоит в поглощении CO₂ аскаритом и определении количества диоксида углерода по привесу адсорбента.

Адсорбционная система состоит из четырех специальных поглотительных трубок, которые последовательно соединены, изготовленных из молибденового стекла и имеющих хорошо пришлифованные пробки. Шлифы трубок и пробки покрываются тонким слоем вакуумной смазки. Первая трубка на три четверти наполняется ангидроном (безводный перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$), затем слоем стеклянной ваты с оксидом фосфора(V). Вторая трубка наполняется аскаритом, который адсорбирует CO_2 , и небольшим количеством ангидрона для поглощения воды, образующейся при взаимодействии CO_2 и NaOH. Две другие трубки также заполнены аскаритом и ангидроном. Они служат для контроля полноты поглощения CO_2 и предотвращения диффузии диоксида углерода в систему из воздуха соответственно. Предварительно перед проведением анализа в течение 1.5-2 ч через трубки пропускают кислород со скоростью 150 мл/мин. Затем трубки взвешиваются

на аналитических весах с погрешностью $2 \cdot 10^{-5}$ г с помощью противовеса (трубка, близкая по своим параметрам к трубкам с аскаритом), чтобы исключить поправку на вес воздуха, вытесненного поглотительной трубкой. После этого калориметрическая бомба с анализируемым газом присоединяется к системе трубок и из нее выпускается газ со скоростью 100–120 мл/мин. Для полного удаления из бомбы остатков CO₂ через бомбу и систему трубок пропускают кислород (скорость 150 мл/мин) в течение 1.5 часа. Трубки, содержащие аскарит с поглощенным CO₂ снова взвешивают. Массу CO₂ рассчитывают по уравнению (16):

$$m(CO_2) = \Delta m \cdot (1 + 0.45\alpha),$$
 (16)

где Δm – увеличение массы абсорбционных трубок, α – плотность кислорода, 0.45 α – масса O₂, вытесненного в результате поглощения 1 г CO₂. Точность определения CO₂, установленная по результатам анализа сгорания эталонной бензойной кислоты, 5·10⁻⁴ г. Полноту сгорания определяли по отсутствию оксида углерода(II) в газообразных продуктах сгорания, путем пропускания их через специальные индикаторные трубки. В пределах точности анализа (6·10⁻⁶ г) указанный оксид не обнаружен.

Твердые продукты сгорания подвергались рентгенофазовому анализу с целью установления энергетических поправок, обусловленных неполным окислением вещества в калориметрической бомбе. Погрешность рентгенофазового анализа составляет не более, чем 3 %, и существенно не искажает экспериментального значения энтальпий сгорания. Действительно, поправки, обусловленные разной степенью окисления металла, как правило, составляют 3–20 Дж. Рентгенофазовый анализ, выполненный с погрешностью 3 %, дает возможность определять их с точностью 0.09–0.6 Дж. Это вносит ошибку в значения энтальпии сгорания, не превышающую несколько сотых процента, поскольку количество энергии, приходящееся на сгорание исследуемых соединений, в большинстве опытов составляю 40000 кДж.

Количественный рентгенофазовый анализ состава твердых продуктов сгорания изученных соединений показал, что во всех опытах образуется в основном тетраоксид сурьмы Sb_2O_4 с примесью триоксида сурьмы Sb_2O_3 (куб.) ($\approx 2-15$ мас.%),

 Sb_2O_3 (орторомб.) (≈ 12–15 мас.%) и пентаоксида сурьмы Sb_2O_5 (15 мас.%); свободной сурьмы обнаружено не было.

Также было определено следовое количество сажи и произведена поправка на неполное сгорание вещества. Величина энергии сгорания $\Delta_c U(C) = (-32781 \pm 11)$ Дж/г [46], была использован для расчета q(сажа) – поправки на энергии образования аморфного углерода. Количество сажи определяли по разнице между массой тигля после эксперимента за вычетом масс тетроксида Sb₂O₄, триоксида Sb₂O₃, или пентаоксида сурьмы Sb₂O₅ определенных с помощью рентгеноструктурного анализа, и массой чистого тигля.

Калибровка калориметра. Калибровку калориметрической системы – определение её энергетического эквивалента (W) проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-1, изготовленной во ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. Энтальпия сгорания бензойной кислоты К-1 в настоящее время определена с точностью не хуже ±0.01 %. В результате серии опытов устанавливают соотношение между количеством сообщенной калориметру энергии в форме теплоты (Q) и вызванным ей подъемом температуры калориметрической системы (Δt):

$$W = Q/\Delta t. \tag{17}$$

Величина подъема температуры калориметрической системы в опыте берется с учетом поправки на теплообмен $\Delta(\Delta t)$:

$$\Delta t = \Delta t' + \Delta(\Delta t), \tag{18}$$

где $\Delta t'$ – подъем температуры без поправки на теплообмен. Величина поправки на теплообмен в различных сериях составляла около 2 % от подъема температуры калориметрической системы в опыте.

Величина *Q* при условии полного сгорания взятой навески бензойной кислоты равна:

$$Q = m(\mathbf{5}.\mathbf{K}.) \cdot \Delta_{\mathbf{c}} U(\mathbf{5}.\mathbf{K}.) + m(\mathbf{BCHOM}.) \cdot \Delta_{\mathbf{c}} U(\mathbf{BCHOM}.) + q(\mathbf{HNO}_3) + q_{\mathbf{i}},$$
(19)

где m(б.к.) – масса бензойной кислоты, г; $\Delta_c U(б.к.)$ – энергия сгорания бензойной кислоты в условиях процесса, протекающего в бомбе при T = 298.15 K, Дж/г; m(вспом.) – массы вспомогательных веществ (хлопчатобумажная нить,

используемая для зажигания брикета; парафин), г; $\Delta_c U(\text{вспом.})$ – энергия сгорания вспомогательных веществ, Дж/г (табл. 12); $q(\text{HNO}_3)$ – энергия, потраченная на образование азотнойкислоты, Дж, q_i – энергия, сообщенная калориметру для зажигания вещества. Стоит отметить, что массы бензойной кислоты и вспомогательных веществ были определены на высокоточных аналитических весах Shimadzu AUW 220D с погрешностью ± 5·10⁻⁵ г и приведены к условиям вакуума с учетом их плотностей [119] с поправками на плавучесть [120]. Энергия зажигания q_{ing} была одинаковой во всех опытах и не учитывалась в термохимических расчетах.

Таблица 12. Энергии сгорания и плотности стандартизованной бензойной кислоты и вспомогательных веществ

Вещество	Состав	р, г/см ³	$-\Delta_{ m c} U^{ m o}$, Дж/г
Бензойная кислота	$C_7H_6O_2$	1.32	26454.4 ± 2.2
Хлопчатобумажная нить	$CH_{1.686}O_{0.843}$	1.50	16736.0 ± 11.1
Парафин	$C_{16}H_{34}$	0.773	46744 ± 8

Энергию образования азотной кислоты принимали равной $\Delta_f U^{\circ}(\text{HNO}_3) = -57.7392 \text{ кДж/моль. } q(\text{HNO}_3) = \Delta_f U^{\circ}(\text{HNO}_3) \cdot \text{V(NaOH)} \cdot (0.1/1000), где V(\text{NaOH}) - объем 0.1 H раствора NaOH, израсходованный на титрование смывов бомбы, мл. Образование азотной кислоты протекало по уравнению реакции:$

$$1/2 N_2(\Gamma) + 5/4 O_2(\Gamma) + 1/2 H_2 O(\pi) + aq \rightarrow HNO_3(aq)$$
 (20)

Соответствующим подбором емкости конденсатора и сопротивления накальной проволоки (обычно платиновой) количество энергии, выделяемой током зажигания, может быть очень малым и практически постоянным.

В табл. 13 приведены результаты опытов по определению энергетического значения калориметрической системы сжиганием эталонной бензойной кислоты. Поджиг образца осуществляется накаливанием электрическим током платиновой проволочки, соединенной с навеской хлопчатобумажной нитью. Дозировку электроэнергии при сжигании осуществляют посредством разряда батареи конденсаторов (емкость 8000 мкФ, V = 30 В). Подъем температуры измеряется платиновым термометром сопротивления, включенным в мостовую схему.

Таблица 13. Экспериментальные данные по определению энергетического эквивалента калориметра В-08 по эталонной бензойной кислоте марки К-1

Величина	Номер опыта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>т</i> (б.к.), г	1.46429	1.22283	1.37932	1.34932	1.29704	1.35347	1.35903	1.22036	1.23733
<i>т</i> (х.н.), г	0.00193	0.00196	0.00212	0.00175	0.00172	0.00183	0.00215	0.00176	0.00203
$\Delta t + \Delta(\Delta t), \mathbf{K}$	2.61413	2.18422	2.46418	2.41024	2.315325	2.41518	2.42353	2.17903	2.20788
<i>q</i> (х.н.), Дж	32.3	32.8	35.5	29.3	28.8	30.6	36.0	29.5	34.0
<i>q</i> (HNO ₃), Дж	8.21	6.78	7.51	5.72	4.69	5.27	5.97	6.47	4.13
<i>Q</i> , Дж	38744.6	32355.6	36496.2	35702.5	34319.2	35812.3	35959.4	32290.3	32739.3
<i>W</i> , Дж/К	14806	14795	14793	14798	14808	14813	14820	14802	14811

 $\overline{W} = 14805 \pm 4$ Дж/К

В таблице принято: m(б.к.) – масса бензойной кислоты, m(x.н.) – масса хлопчатобумажной нити, q(x.н.), $q(HNO_3)$, q(C) – поправки на энергию сгорания нити и на энергии образования раствора азотной кислоты и сажи, $\Delta t + \Delta(\Delta t)$ – подъем температуры в опыте с учетом поправки на теплообмен, $\Delta(\Delta t)$ – поправка на теплообмен, Q – суммарное количество выделившейся энергии, W – энергетический эквивалент калориметра.

При расчете энтальпии сгорания ($\Delta_c H^\circ$) вводили обычные термохимические поправки [104] на сгорание вспомогательных веществ, хлопчатобумажной нити, используемой для поджига навески вещества, и образование раствора HNO₃. Полученные значения энтальпии сгорания приводили к стандартному давлению, используя поправку Уошберна [104, 105]. В результате для янтарной кислоты получено $\Delta_c H^\circ = -1492.1\pm0.3$ кДж/моль, что с погрешностью ± 0.017 % согласуется с паспортными значениями $\Delta_c H^\circ = -1492.4\pm0.2$ кДж/моль и данными прецизионных измерений, опубликованных в работе [121].

2.1.4. Термомикровесы TG 209 F1 Iris

Термическую стабильность веществ изучали с помощью термомикровесов TG 209 F1 Iris, Netzsch Gerätebau, Германия (рис. 16). ТГ-анализ проводили в интервале температур от (300 до 600) К в атмосфере аргона (расход газа 50 мл/мин). Термомикровесы TG 209 F1 Iris позволяют фиксировать изменение массы ±0.1 мг. Средняя скорость нагрева при определении термической 5 К/мин. ТГ-анализ стабильности веществ составляла проводился С программного обеспечения Netzsch Proteus использованием по методике аналогичной, описанной в работах [115, 116].



Рис. 16. Внешний вид термомикровесов TG 209 F1 Iris Netzsch Geratebau

2.2. Методы обработки экспериментальных результатов

2.2.1. Теплоемкость

Сглаживание экспериментальных точек C_p^o проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов вида:

$$C_{\rm p}^{\rm o} = \sum a_{\rm i} \left(\frac{T}{30} \right)^{\rm n} , \qquad (21)$$

$$C_{\rm p}^{\rm o} = \sum a_{\rm i} \left(\ln \left(\frac{T}{30} \right) \right)^{\rm n}, \qquad (22)$$

$$\ln C_{\rm p}^{\rm o} = \sum a_{\rm i} \left(\ln \left(\frac{T}{30} \right) \right)^{\rm n} , \qquad (23)$$

где n = 0, 1, 2, ..., k – целые числа.

Коэффициенты в полиномах подбирали таким образом, чтобы относительное отклонение экспериментальных значений C_p^o от усредненной кривой $C_p^o = f(T)$ не превышало ±2.0 % в интервале 5–20 К, ±0.5 % – в интервале 20–50 К, ±0.2 % – в интервале 50–350 К в области АВК и ±2.0 % – в области ДСК в температурных интервалах, где отсутствуют какие-либо превращения изучаемых соединений.

Молярные массы исследуемых объектов рассчитывали из таблицы атомных весов ИЮПАК [122].

2.2.2. Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

В мультифрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости [123–125] показатель степени при *T* в функции теплоемкости обозначается как *D* и называется фрактальной размерностью. Значение *D* для твердых тел позволяют делать выводы о характере гетеродинамичности (типе топологии) их структуры. Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова [126, 127] для тел цепной структуры зависимость C_p^o от *T* в области низких температур пропорциональна T^1 , твердых тел слоистой структуры – T^2 , пространственной – T^3 , т.е. для них значения *D* соответственно равны 1, 2, 3.

Значения фрактальной размерности *D* могут быть дробными, и это свидетельствует о смешанной структуре тела: цепочечно–слоистой, слоисто– пространственной и других. Используя численные значения *D*, возможно оценить из экспериментальных данных низкотемпературной зависимости теплоемкости по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_V$ от $\ln T$, приняв, что при T < 50 K $C_p^o = C_V$. Это следует, в частности из уравнения (24):

$$C_{\rm V} = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\rm max})^D,$$
(24)

где N – число частиц в молекуле, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D + 1)$ – Гамма– функция, $\xi(D + 1) - \xi$ -функция Римана, θ_{max} – характеристическая температура и D, как уже упоминалось, фрактальная размерность, которая в зависимости от структуры твердых тел, в принципе, может принимать значения от 1 до 4 [124]. Обозначив в уравнении (24) $3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)$ как A, его можно записать в форме (25):

$$C_{\rm p}^{\rm o} = {\rm A} \left[\frac{T}{\theta_{\rm max}} \right]^{\rm D}.$$
 (25)

2.2.3. Расчет стандартных термодинамических функций

Методика расчета стандартных термодинамических функций детально рассмотрена в работах [128, 129]. Стандартные энтальпии, энтропии и функции Гиббса нагревания веществ рассчитывали по соответствующим уравнениям (26)–(28):

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = \int_{0}^{T_{\rm tr}} C_{\rm p}^{\rm o}(T, {\rm I}) dT + \Delta_{\rm tr} H^{\circ} + \int_{T_{\rm tr}}^{T} C_{\rm p}^{\rm o}(T, {\rm II}) dT, \qquad (26)$$

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}(0) + \int_{0}^{T} C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T, \mathrm{I}) \mathrm{d} \mathrm{ln}T + \Delta_{\mathrm{tr}} H^{\circ} / T_{\mathrm{tr}}^{\mathrm{o}} + \int_{T_{\mathrm{r}}}^{T} C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T, \mathrm{II}) \mathrm{d} \mathrm{ln}T, \qquad (27)$$

$$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] - T S^{\circ}(T),$$
(28)

где $C_p^o(T, I)$ и $C_p^o(T, II)$ – температурная зависимость теплоемкости вещества в модификации I и II соответственно при температуре *T*.
При расчете абсолютной энтропии веществ В кристаллическом нулевую (остаточную) состоянии энтропию принимали равной нулю, поскольку, например, в работе [130] показано, что для любых кристаллических твердых тел S°(0) малы и значения их находятся в пределах погрешностей измерений C_p^{o} и расчетов $S^{o}(T)$.

Экстраполяцию от температуры начала измерений (6–7) К до 0 К проводили по функции теплоемкости Дебая:

$$C_{\rm p}^{\rm o} = n {\rm D}(\theta_{\rm D}/T), \qquad (29)$$

где D – функция теплоемкости Дебая, а *n* и $\theta_{\rm D}$ – специально подобранные параметры. Подбор параметров производился таким образом, чтобы уравнение (29) описывало экспериментальные значения теплоемкости веществ в интервале от (6–7) К до 15 К с погрешностью в пределах ~2 %. При расчете функций принимали, что при *T* < (6–7) К уравнение (25) воспроизводит $C_{\rm p}^{\rm o}$ веществ с той же погрешностью.

Погрешность вычисленных значений функций составляет около ± 2 % при *T* < 20 K, ± 0.5 % в интервале 20–40 K, ± 0.2 % в интервале 40–350 K и $\pm (0.5-1.5)$ % в области 350–480 K.

2.2.4. Обработка результатов эксперимента по определению стандартной энтальпии сгорания и расчет стандартной энтальпии образования

При измерении энергии сгорания вещества обычно проводили серию из 5–8 опытов, в каждом из которых вычислялся подъем температуры Δt , исправленный необходимыми поправками. Количество энергии, выделяющееся в форме теплоты, определялось как произведение энергетического эквивалента калориметра *W* на Δt . Энергия сгорания вещества в условиях опыта $\Delta_c u$ равна:

 $\Delta_{c}u = W \cdot \Delta t - m(\text{вспом.}) \cdot \Delta_{c}U(\text{вспом.}) - q(\text{HNO}_{3}) + q(\text{неполн.сгор.}),$ (30) где W – энергетический эквивалент калориметра, Δt – подъем температуры калориметрической системы, m(вспом.) – масса вспомогательного вещества (хлопчатобумажная нить, используемая для зажигания; парафин), г; $\Delta_{c}U(\text{вспом.})$ – энергия сгорания вспомогательных веществ, Дж/г; *q*(HNO₃) – поправка на энергию образования раствора азотной кислоты, Дж; *q*(неполн.сгор.) – суммарная поправка на энергию образования Sb₂O₃ или Sb₂O₅ и Sb, Дж.

Для приведения измеренной величины $\Delta_c u$ к стандартным условиям ($\Delta_c u^\circ$) можно пользуется приближенная формула Уошберна [104, 105]:

$$\pi = \frac{0.30 \cdot P}{-\Delta_c U/a} \cdot \left[-1 + 1.1 \left(\frac{b - 2c}{4a} \right) - \frac{2}{p} \right],\tag{31}$$

где p – начальное давление кислорода в бомбе, атм (обычно 30 атм); $\Delta_c U/a$ – энергия сгорания углерода, содержащегося в сжигаемом веществе, ккал/моль; a, b, c – индексы в химической формуле сжигаемого вещества. Вычисленную по данной формуле в процентах от $\Delta_c u$ величину поправки Δu_{corr} надо прибавить к величине $-\Delta_c u$, чтобы получить величину стандартной энергии сгорания вещества $-\Delta_c u^{\circ}$. Энергия сгорания вещества, отнесенная к молю вещества $-\Delta_c U^{\circ}$ выражается по формуле:

$$-\Delta_c U^\circ = -\Delta_c u^\circ \cdot M / m, \qquad (32)$$

где *т*-масса сжигаемого вещества, г; *М* – его молярная масса, г/моль.

Погрешности окончательных результатов выражаются доверительным интервалом с вероятностью 95 %, вычисленным по формуле

$$\sigma = \mathbf{t} \cdot \sqrt{\frac{\sum\limits_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2}{n \cdot (n-1)}},$$
(33)

где x_i – результат i-того измерения, \bar{x} – среднее значение измеренной величины, n – число измерений, t – критерий Стьюдента.

Обычно считают, что все участвующие в реакции газы при давлении 1 атм достаточно точно подчиняются уравнению состояния идеального газа, поэтому

$$\Delta_{\rm c} H^{\circ}(T) = \Delta_{\rm c} U^{\circ}(T) + (n_2 - n_1) RT, \qquad (34)$$

где *n*₁ и *n*₂ – количество молей газа соответственно в левой и правой частях уравнения, выражающего процесс сгорания одного моля вещества.

Уравнение реакции сгорания сурьмаорганического вещества можно представить в виде:

 $C_aH_bO_cSb_d(\kappa p) + (2a + b/2 + 2d - c)/2 O_2(\Gamma) → a CO_2(\Gamma) + b/2 H_2O(ж) + d/2 Sb_2O_4(\kappa p),$ (35) где кр, ж, г – кристаллическое, жидкое и газообразное состояние соответственно.

2.2.5. Расчет стандартных термодинамических функций образования веществ

По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартным энтальпиям образования продуктов сгорания (CO₂(г) [106], H₂O(ж) [106], Sb₂O₄(кр) [107]), которые известны с большой точностью, рассчитывали стандартные энтальпии образования исследуемых соединений:

$$\Delta_{f}H^{\circ}(T, C_{a}H_{b}O_{c}N_{d}Sb_{e}, \kappa p) = a \cdot \Delta_{f}H^{\circ}(T, CO_{2}, \Gamma) + b/2 \cdot \Delta_{f}H^{\circ}(T, H_{2}O, \kappa) + e/2 \cdot \Delta_{f}H^{\circ}(T, Sb_{2}O_{4}, \kappa p) - \Delta_{c}H^{\circ}(T)$$
(36)

Величину $\Delta_c H^\circ$ относят к температуре 298.15 К.

Энтропии образования рассчитывали по абсолютным значениям энтропии веществ, $S^{\circ}(298.15)$, и литературным данным для углерода в форме графита C(гр) [106], газообразных водорода H₂(г) [106], кислорода O₂(г) [106] и кристаллической сурьмы Sb(кр) [112] при *T* = 298.15 К по уравнению (37):

 $\Delta_{\rm f} S^{\circ}(298.15, C_{\rm a} H_{\rm b} O_{\rm c} Sb_{\rm d}, \kappa p) = S^{\circ}(298.15) - a \cdot \Delta_{\rm f} S^{\circ}(298.15, C, \Gamma p) - b \cdot \Delta_{\rm f} S^{\circ}(298.15, C, \Gamma p)$

$$-b/2 \cdot \Delta_f S^{\circ}(298.15, H_2, \Gamma) - c/2 \cdot \Delta_f S^{\circ}(298.15, O_2, \Gamma) - d \cdot \Delta_f S^{\circ}(298.15, Sb, \kappa p).$$
 (37)

Стандартную функцию Гиббса образования ($\Delta_{\rm f}G^{\circ}$) веществ при T = 298.15 К вычисляли по значениям $\Delta_{\rm f}H^{\circ}$ и $\Delta_{\rm f}S^{\circ}$ по уравнению Гиббса–Гельмгольца (38):

$$\Delta_{\rm f}G^{\circ} = \Delta_{\rm f}H^{\circ} - 298.15 \cdot \Delta_{\rm f}S^{\circ}. \tag{38}$$

2.3. Характеристики образцов

Изучаемые образцы были кафедре синтезированы на химии Национального Южно-Уральского университета исследовательского (г. Челябинск) в научной группе доктора химических наук, профессора В.В. Шарутина.

2.3.1. Дипропионат трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂

Образец дипропионата трифенилсурьмы был получен по реакции, протекающей в толуоле с участием дибромида трифенилсурьмы и пропионата натрия [131]. Смесь выдерживалась при температуре 90°С в течение 6 часов. В результате были получены бесцветные кристаллы, которые затем были отфильтрованы и высушены.

$$Ph_{3}SbBr_{2} + 2NaOC(O)C_{2}H_{5} \rightarrow Ph_{3}Sb(OC(O)C_{2}H_{5})_{2} + 2NaBr.$$
(39)

Целевой выход реакции составил 85 %. Полученное соединение было идентифицированно методом элементного анализа: найдено (%) Sb 24.32, C 57.65, H 5.07, для формулы $C_{24}H_{25}O_4Sb$ рассчитано (%): Sb 24.39,C, 57.71, H 5.01. Элементный анализ был проведен на анализаторах «Carlo Erba CHNS-O EA 1108» для углерода и водорода и на «Shimadzu EDX-720» для сурьмы.

Структура соединения дипропионата трифенилсурьмы была охарактеризованна методами ИК-спектроскопиии и рентгеноструктурного анализа (рис. 17). ИК-спектр (v, см⁻¹) был записан на спектрометре ShimadzuIRAffinity-1S в области 4000-400 см⁻¹: 3053, 2985, 1643 (C=O), 1576, 1479, 1435, 1368, 1236, 1184, 1072, 1022, 997, 885, 814, 740, 685, 669, 561, 455.

По данным элементного и ИК-спектроскопического анализов, содержание основного вещества в изученных образцах составляло не менее 99.5 мол.%.

Рентгеноструктурный анализ был проведен на четырех-кружном диффрактометре Siemens P3/CP (графитовый монохроматор, МоКа-излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Исследование показало, что кристаллы моноклинные a = 9.293(4), b = 20.374(10), c = 12.273(4) Å, $\beta = 106.25(3)^{\circ}, V = 2231(2)$ Å³, пр.гр. $P2_1/n, Z = 4, \rho(\text{рассчит.}) = 1.486 \text{ г/см}^3.$



Рис. 17. Структура дипропионата трифенилсурьмы

Стоит отметить, что атом сурьмы Sb имеет искаженную тригональнобипирамидальную координацию с атомами кислорода O пропионатных лигандов в аксиальных положениях. Пропионатные группы лежат практически в одной плоскости. Относительно экваториального фрагмента (Ph)₃Sb пропионатные лиганды имеют *цис*-ориентацию. Расстояния Sb···O(2) и Sb···O(4) (2.867(6)Å и 2.906(6) Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и O (3.60 Å). Углы между экваториальными фенильными лигандами неравноценны, а также величина угла C(7)Sb(1)C(13) со стороны внутримолекулярных контактов Sb(1)···O(2) и Sb(1)···O(4) существенно превышает идеальное значение 120°. Отсюда следует, что в молекуле существует внутримолекулярный контакт между атомом Sb и атомами O(2) и O(4). Таким образом, координационное число атома сурьмы Sb равно 7 (5+2).

Согласно данным термогравиметрического анализа, проведенного нами с помощью микротермовесов TG 209 *F1*, Netzsch Geratebau, Германия, образец дипропионата трифенилсурьмы термически устойчив вплоть до $T \sim 455$ K (рис. 18).



Рис. 18. ТГ-кривая образца дипропионата трифенилсурьмы

2.3.2. Бензоат тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)Ph

Образец бензоата тетрафенилсурьмы был получен по реакции окислительного присоединения, протекающей в толуоле с участием пентафенилсурьмы и дибензоата трифенилсурьмы [132].

$$Ph_5Sb + Ph_3Sb(OC(O)Ph)_2 \rightarrow 2Ph_4SbOC(O)Ph$$
 (40)

Целевой выход реакции составил 90 %. Чистота соединения составляет не менее 99.5 мол.%, что было идентифицировано методом элементного анализа: найдено (%) Sb 22.01, C 67.48, H 4.51, для формулы C₃₁H₂₅O₂Sb рассчитано (%): Sb 22.08, C 67.53, H 4.57. Элементный анализ был проведен на анализаторах «Carlo Erba CHNS-O EA 1108» для углерода и водорода и на «Shimadzu EDX-720» для сурьмы.

Структура соединения бензоата тетрафенилсурьмы была охарактеризованна методом рентгеноструктурного анализа (рис. 19). Рентгеноструктурный анализ был проведен на автоматическом дифрактометре SMART-1000 ССD фирмы

Bruker (Мо $K\alpha$ -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование).



Рис. 19. Структура бензоата тетрафенилсурьмы

Исследование показало, что кристаллы моноклинные a = 10.395(1), b = 14.643(2), 17.199(2) Å, $\beta = 103.508(2)^{\circ}, V = 2545.6(6)$ Å³, пр.гр. $P2_1/n, Z = 4, \rho(\text{рассчит.}) = 1.438 \text{ г/см}^3.$

Атом Sb имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомом O карбоксилатного лиганда в аксиальном положении Расстояние Sb…O(2), равное 3.234(1) Å, значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb и O (3.6 Å). Величина углов со стороны внутримолекулярных контактов Sb…O(2) превышает идеальное значение 120° . Таким образом, возможно сделать вывод, что в соединении присутствует внутримолекулярное воздействие между атомом Sb и O(2), тогда координационное число атома Sb в бензоате тетрафенилсурьмы равно 6 (5+1).

Образец бензоата тетрафенилсурьмы термически устойчив вплоть до $T \sim 495$ K, что было доказано термогравиметрическим анализом, проведенного нами с помощью микротермовесов TG 209 *F1*, Netzsch Geratebau (Германия) (рис. 20).



Рис. 20. ТГ-кривая бензоата тетрафенилсурьмы

2.3.3. Дибензоат трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂

Образец дибензоата трифенилсурьмы синтезировали по методике, описанной, в работе [133] по реакции (41) окислительного присоединения с участием трифенилсурьмы, пероксида водорода и бензойной кислоты (мольное соотношение 1:1:2) в эфире. Смесь выдерживали в течение 12 ч при T = 293 K:

$$Ph_{3}Sb + 2 PhCOOH + H_{2}O_{2} \rightarrow Ph_{3}Sb(OC(O)Ph)_{2} + 2 H_{2}O.$$
(41)

Соединение представляет собой светло-серые кристаллы, устойчивые на воздухе при обычных условиях. Соединение было идентифицировано методом элементного анализа найдено (%): С 64.63; Н 4.34 для формулы $C_{32}H_{25}O_4Sb$, рассчитано (%): С 64.56; Н 4.23. ИК-спектр (v, см⁻¹): 1610, 1565 (С=О). Согласно данным анализов, содержание основного вещества в изучаемом образце составляет не менее 99.5 мол.%.

Структуру соединения устанавливали методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 21 представлено молекулярное строение соединения.



Рис. 21. Структура дибензоата трифенилсурьмы

Исследование показало, что кристаллы моноклинные a = 19.862(2), b = 15.848(2), c = 16.854(2) Å, $\alpha = 90^{\circ}, \beta = 90^{\circ}, \gamma = 90^{\circ} V = 5305(1)$ Å³, пр.гр. *Pccn*, Z = 8, $\rho(\text{рассчит.}) = 1.491$ г/см³.

Установлено, что атом сурьмы имеет искаженную тригональнобипирамидальную координацию с карбоксильными лигандами в аксиальных Плоскость фенильных колец при атоме сурьмы повернута положениях. относительно связи сурьма-углерод таким образом, что внутримолекулярные между ними минимальные. Плоскости взаимодействия фенильных колец карбоксильных лигандов практически копланарны плоскости, которой В располагаются карбоксильные группы. Также установлено, что существует внутримолекулярное взаимодействие Sb····O= (2.797(2) Å). Наличие данного взаимодействия подтверждается тем, что длины связей С-О и С=О практически одинаковы в карбоксильной группе (разница менее, чем 0.093 Å).

Термическую устойчивость образца $Ph_3Sb(OC(O)Ph)_2$ исследовали с помощью термомикровесов TG209F1 фирмы Netzsch Geratebau, Германия. Было установлено, что в области температур 6 – 480 К вещество термически устойчиво. Потеря массы 2 % начинает достигается к T = 505 К (рис. 22).



Рис. 22. ТГ-кривая дибензоата трифенилсурьмы

2.3.4. Адамантанкарбоксилат тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)C₁₀H₁₅ и *бис*(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂.

Образец адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы был синтезирован по реакции с участием пентафенилсурьмы и *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы [134]. Реакцию проводили в растворе бензола при комнатной температуре, короткое время нагревания реакционной смеси на кипящей водяной бане является необходимым для завершения реакции (42):

$$Ph_{5}Sb + Ph_{3}Sb[OC(O)C_{10}H_{15}]_{2} \rightarrow 2Ph_{4}SbOC(O)C_{10}H_{15}.$$
(42)

Смесь 0.51 г пентафенилсурьмы, 0.71 г *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы и 10 мл бензола нагревали в течение 15 мин на кипящей водяной бане и концентрировали до ~2 мл. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и сушили с получением 1.22 г соединения. Выход целевого продукта составил 88%.

Образец *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂ был синтезирован по реакции окислительного присоединения с участием

трифенилсурьмы, пероксида водорода и 1-адамантанкарбоновой кислоты (мольное соотношение 1:1:2) в эфире, протекающей при комнатной температуре [134]:

 $Ph_3Sb + 2 HO_2CC_{10}H_{15} + H_2O_2 \rightarrow Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2 + 2 H_2O.$

Из реакционной смеси в течение нескольких часов выделяли бесцветные крупные кристаллы $Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2$, хорошо растворимые в органических растворителях. Выход целевого продукта достигал 92 %.

Соединения были идентифицированы методом элементного анализа: для адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы найдено, % С 70.71, Н 6.09, для формулы $C_{41}H_{41}O_2Sb$, рассчитано, %: С 71.62, Н 5.97; для *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы найдено, %: С 67.32, Н 6.30. $C_{40}H_{45}O_4Sb$. рассчитано, %: С 67.51, Н 6.33. Элементный анализ проводили на анализаторе «Carlo Erba CHNS-O EA 1108».

Структуры соединений были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (рис. 23). На ИК-Фурье спектрометре в области 4000-400 см⁻¹ были получены следующие спектры: для адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы – 3048, 2913, 1634, 1575, 1479, 1433, 1317, 1188, 1065, 1000, 910, 813, 736, 690, 464; для *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы – 3048, 2930, 2849, 1597, 1571, 1495. 1452, 1429, 1284, 1251, 1186, 1103, 1084, 1063, 1019, 997, 913, 810, 732, 695, 529, 460.

Рентгеноструктурный анализ проводился на четырёх-кружном диффрактометре Bruker-Nonius X8Apex (двухкоординационный CCD детектор, $\lambda = 0.71073$ Å, Мо*К*а излучениие, графитовый монохроматор). Исследование показало, что кристаллы Ph₄SbOC(O)C₁₀H₁₅ триклинные a = 10.1644(2), b = 11.4880(2), c = 14.6546(3) Å, $\alpha = 93.2200(10)$, $\beta = 98.2280(10)^\circ$, $\gamma = 107.5380(10)$, V = 1605.90(5) Å³, пр.гр. *P*1, Z = 2, ρ (рассчит.) = 1.422г/см³; кристаллы Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂ моноклинные, a = 19.8775(6), b = 13.0253(4), c = 12.7896(3) Å, $\beta = 98.8460(10)^\circ$, V = 3271.97(16) Å³, пр.гр. *C2/c* Z = 4, ρ (рассчит.) = 1.444г/см³.

По данным термогравиметрического анализа образец адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы термически устойчив вплоть до *T* ~ 502 K, (рис. 24).

Согласно данным термогравиметрического анализа [80], проведенного с помощью микротермовесов TG209F1 фирмы Netzsch Geratebau, образец *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы термически устойчив до *T* ~ 550 K.



Рис. 23. Структура адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы Ph₄Sb(OC(O)C₁₀H₁₅) (a) и *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂ (б)



Рис. 24. ТГ-кривая адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы

2.3.5. Фенилпропиолат тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)C≡CPh

Образец фенилпропиолата тетрафенилсурьмы был получен по реакции, протекающей в толуоле в стеклянной ампуле с участием пентафенилсурьмы и фенилпроиловой кислоты [135]. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 1 часа. В результате были получены бесцветные кристаллы, которые затем были отфильтрованы и высушены.

$$Ph_5Sb + HOC(O)C \equiv CPh \rightarrow Ph_4SbOC(O)C \equiv CPh + PhH.$$
 (43)

Целевой выход реакции составил 95 %. Полученное соединение было идентифицированно методом элементного анализа: найдено (%) С 68.77, Н 4.48, для формулы $C_{33}H_{25}O_2Sb$ рассчитано (%): С, 68.87, Н 4.35. Элементный анализ был проведен на анализаторах «Carlo Erba CHNS-O EA 1108» для углерода и водорода.

Структура соединения фенилпропиолата тетрафенилсурьмы была охарактеризованна методами ИК-спектроскопиии и рентгеноструктурного анализа (рис. 25). ИК-спектр (v, см⁻¹) был записан на спектрометре Bruker Tensor 27 в области 4000-400 см⁻¹: 3057, 2201, 1621, 1574, 1544, 1488, 1479, 1433, 1313, 1239, 1224, 1190, 1188, 1158, 1066, 1020, 996, 926, 773, 765, 746, 734, 690, 609, 469, 454, 447.

Рентгеноструктурный анализ был проведен четырех-кружном на диффрактометре Bruker D8 QUEST (графитовый монохроматор, МоКα-излучение, 0/20-сканирование). Исследование показало, ЧТО кристаллы моноклинные $a = 10.2587(4), b = 15.0809(7), c = 17.2307(8) \text{ Å}, \beta = 92.133(2)^{\circ}, V = 2663.9(2) \text{ Å}^{3}, \delta = 92.133$ пр.гр. $P2_1/n$, Z = 4, ρ (рассчит.) = 1.434 г/см³. По данным рентгеноструктурного анализа атом сурьмы в данном соединении имеет искаженную тригональнобипирамидальную координацию с фенилпропиолатным лигандом в аксиальном положении: угол CSbO 178.63(2)°, экваториальные углы от 113.44(9)° до 128.12(9)°, углы О_{ах}SbC_{eq} от 82.36(7)° до 85.78(7)°. Также стоит отметить, что расстояние взаимодействия Sb····O=(C) составляет 3.357(3) Å, что говорит о проявлении анизобидентантных свойствах фенилпропиолатного лиганда.



Рис. 25. Структура фенилпропиолата тетрафенилсурьмы

Согласно данным термогравиметрического анализа, проведенного нами с помощью микротермовесов, образец фенилпропиолата тетрафенилсурьмы термически устойчив вплоть до *T* ~ 442 K (рис. 26).



Рис. 26. ТГ-кривая образца фенилпропиолата тетрафенилсурьмы

2.3.6. Бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)C=CPh)₂

Образец *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы был получен по реакции, протекающей в эфире с участием трифенилсурьмы и фенилпроиловой кислоты в присутствии раствора *трет*-бутилгидропероксида [135]. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 12 часов. В результате были получены бесцветные кристаллы, которые затем были отфильтрованы и высушены.

 $Ph_{3}Sb + 2HOC(O)C \equiv CPh + tert-BuOOH \rightarrow Ph_{3}Sb(OC(O)C \equiv CPh)_{2} + tert-BuOH + H_{2}O.$ (44)

Целевой выход реакции (44) составил 99 %. Полученное соединение было идентифицированно методом элементного анализа: найдено (%)Sb 18.89, C 67.18, Н 3.88, для формулы $C_{36}H_{25}O_4Sb$ рассчитано (%): Sb 18.92, C 67.21, Н 3.92.Элементный анализ был проведен на анализаторах «Carlo Erba CHNS-O ЕА 1108» для углерода и водорода и на «Shimadzu EDX-720» для сурьмы. Структура соединения *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы была охарактеризована методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (рис. 27). ИК-спектр (v, см⁻¹) был записан на спектрометре Bruker Tensor 27 в области 4000-400 см⁻¹: 3057, 2201, 1621, 1574, 1544, 1488, 1479, 1433, 1313, 1239, 1224, 1190, 1188, 1158, 1066, 1020, 996, 926, 773, 765, 746, 734, 690, 609, 469, 454, 447.

Рентгеноструктурный был анализ проведен четырех-кружном на диффрактометре Bruker D8 QUEST (графитовый монохроматор, ΜοΚαизлучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Исследование показало, что кристаллы моноклинные a = 13.6536(11), b = 20.7096(17), c = 12.2683(15) Å, $\beta = 122.820(2)^{\circ}$, V = 2915.3(5) Å³, пр.гр. $P2_1/n$, Z = 4, ρ (рассчит.) = 1.466 г/см³.

Атом сурьмы в данном соединении имеет искаженную тригональнобипирамидальную координацию с фенилпропиолатными лигандами в аксиальных положениях. Молекула *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы имеет *C2* симметрию с осью второго порядка, проходящей через атомы Sb(1),C(11), и C(14). Углы OSbC (88.8(1)°–90.9(1)°) практически не имеют отклонения от теоретического значения 90°.



Рис. 27. Структура бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы

Также стоит отметить, что данного соединения расстояние взаимодействия Å, $Sb \cdots O = (C)$ составляет 2.919(5) что, для фенилпропиолата как И анизобидентантных тетрафенилсурьмы, говорит о проявлении свойствах фенилпропиолатных лигандов.

Согласно данным термогравиметрического анализа, проведенного нами с помощью микротермовесов, образец *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы проявляет термическую устойчивость вплоть до *T* ~ 418 K (рис. 28).



Рис. 28. ТГ-кривая образца бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы

ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Дипропионат трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂

В литературе отсутствуют данные о термодинамических свойствах дипропионата трифенилсурьмы. В связи с этим, в работе [136] впервые была экспериментально исследована температурная зависимость теплоемкости $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$ в области от 5 до 431 К. В изученном интервале вещество находилось в кристаллическом состоянии, затем плавилось и переходило в состояние. Ha основе экспериментальных жидкое данных определены стандартные термодинамические характеристики изученного плавления. По данным о низкотемпературной теплоемкости (T < 50 K) была проведена мультифрактальная обработка и установлена цепочечно-слоистая топология структуры дипропионата трифенилсурьмы. Экспериментальные значения C_p^o были использованы для расчета стандартных термодинамических функций Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂ в кристаллическом и жидком состояниях: $C_{p}^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$ и $G^{\circ}(T)$ – $H^{\circ}(0)$ в интервале $T \to 0$ до 430 К. А также методом калориметрии сгорания определена энергия сгорания, рассчитаны энтальпия сгорания и стандартные характеристики образования при T = 298.15 K.

Теплоемкость

Теплоемкость дипропионата трифенилсурьмы изучена в области от 5.52 до 359.09 Κ адиабатической методом вакуумной калориметрии; от 307.31 до 431.81 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Теплоемкость вещества составляла 20-50 % от суммарной теплоемкости ампулы с веществом во всем интервале температур. Усреднение экспериментальных значений C_{p}^{o} в области, где отсутствовали какие-либо превращения, проводили в полулогарифмических степенных зависимостей (21)-(23).виде И вида Коэффициенты соответствующих уравнений приведены в табл. 14.

Таблица 14. Коэффициенты в полиномах ($C_{\rm p}^{\rm o}$	=f(T)
--	---------------------	-------

<i>T</i> , K	13-20	17-100	97-375	408-430
уравнение	22	21	23	23
	2.18860	-18.0353	5.41932	-631.076
	3.23093	70.7100	0.752631	1956.61
Коэффициенты а _і , Дж/(К·моль)	47.023	57.0191	-0.399491	-2238.91
	-135.943	-65.3341	0.850484	1132.86
	214.223	32.2153	-0.539372	-213.955
	-141.596	-7.64538	-0.0338122	_
	33.7313	0.702102	0.103865	_

для дипропионата трифенилсурьмы

Экспериментальные точки C_p^o и усредняющие кривые $C_p^o = f(T)$ во всем изученном диапазоне температур для дипропионта трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂ приведены на рис. 29.

Теплоемкость соединения плавно увеличивается от 5 до 375 К. В области 375-408 К вещество плавится без разложения. Участок АВ на рис. 29 соответствует кристаллическому состоянию, DE - жидкому. Плавление вещества воспроизводилось каждый раз при охлаждении и последующем нагревании. За температуру плавления $T_{fus}^{o} = 398.8 \pm 0.5$ К принимали значение, соответствующее максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале плавления $C_{p}^{o} = 5070$ Дж/К·моль. Энтальпия плавления $\Delta_{fus}H^{o} = 19.4\pm0.2$ кДж/моль рассчитывалась как площадь по кривой ВСС'D и определялась по трем независимым ДСК-измерениям; энтропия плавления $\Delta_{fus}S^{o} = 48.8\pm0.5$ Дж/К·моль – по второму началу термодинамики; увеличение теплоемкости при плавлении $\Delta C_{p}^{o}(T_{fus}^{o}) = 24.3$ Дж/К·моль находили графически экстраполяцией нормального хода зависимости C_{p}^{o} от *T* к температуре фазового перехода T_{fus}^{o} .



Рис. 29. Температурная зависимость теплоемкости дипропионата трифенилсурьмы

По данным о низкотемпературной теплоемкости дипропионата трифенилсурьмы (20 < T < 50 K) была проведена мультифрактальная обработка [123-125]. В данном интервале температур D = 1.4, $\theta_{max} = 218.1$ K были определены по уравнению (25). С данными значениями основное уравнение теории теплоемкости твердых тел Тарасова описывает значения C_p^o в указанном интервале температур с погрешностью 0.5%. Методика определения величин описана в разделе 2.2 настоящей диссертации. Полученные параметры соответствует цепочечно–слоистой топологии структуры Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂.

Стоит отметить, что полученные значения молярной теплоемкости C_p^o были использованы для расчета изохорной теплоемкости C_v и её составляющих решеточной $C_{v,lat}$ и атомной $C_{v,at}$ (рис. 30).



Рис. 30. Температурная зависимость изохорной теплоемкости (C_v) для дипропионата трифенилсурьмы и её решеточной ($C_{v,lat}$) и атомной ($C_{v,at}$)составляющих

Изохорная теплоемкость была определена по уравнению Нернста-Линдеманна (45):

$$C_{\rm p}^{\rm o} - C_{\rm v} = A_0 (C_{\rm v})^2 T / T_{\rm fus},$$
(45)

где $A_0 = 0.0052$ моль К/Дж универсальная константа, T_{fus} - температура плавления. Составляющие решеточная $C_{\text{v,lat}}$ и атомная $C_{\text{v,at}}$ рассчитывались по уравнению Алберга и Андрюса:

$$C_{\rm v} = C_{\nu,lat} + C_{\nu,at} = 6RD(\Theta_{\rm D}/\rm{T}) + R\sum E(\Theta_{\rm E,i}), \tag{46}$$

где *D* и *E* соответствуют функциям теплоемкости Дебая и Эйнштейна, Θ_D и $\Theta_{E,i}$ - характеристические температуры Дебая и Эйнштейна, соответственно, *R* - универсальная газовая постоянная, і относится к атомным колебаниям в молекуле. Теплоемкость Дебая описывает решеточную составляющую $C_{v,lat}$, теплоемкость Эйнштейна описывает атомную составляющую $C_{v,at}$. Если учесть, что теплоемкость молекулярного кристалла при *T* < 40 К складывается только из

решеточных колебаний, а атомные колебания еще остаются замороженными, из экспериментальных значений C_p^o и функции Дебая (n = 6) следует, что параметр $\Theta_D = 110.1$ К. Полученные значения п и Θ_D были использованы при расчете решеточной составляющей изохорной теплоемкости $C_{v,lat}$ в температурном интервале от 0 К до T_{fus} с помощью уравнения (47):

$$C_{\rm v} = 6D(110.1/T) \tag{47}$$

Атомную составляющую $C_{v,at}$ рассчитывали как $C_{v,at} = C_v - C_{v,lat}$. Как видно из рис. 30, кривая температурной зависимости решеточной составляющей изохорной теплоемкости выходит на насыщение: $C_{v,lat}$ достигает постоянного значения при T = 135 K; при температуре 260 K $C_{v,at} = C_{v,lat}$.

Стандартные термодинамические функции

работе [136] По полученным в экспериментальным данным 0 зависимости теплоемкости $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$ температурной рассчитаны стандартные термодинамические функции вещества в интервале $T \rightarrow 0$ до 430 К (табл. 15). Экстраполяцию значений теплоемкости от начала измерений 5.52 К до 0 К проводили по функции теплоемкости твердых тел Дебая, что, характерно для кристаллических бездефектных структур. При этом параметры уравнения (29), равные $\theta_D = 61.23$ K n = 6, описывали экспериментальные значения C_p° в интервале 6 – 13 К с погрешностью ±0.5%. При расчете функций учитывали, что в интервале 0-6 К оно описывает теплоемкость с той же погрешностью. Методика расчета функций приведена в разделе 2.2 настоящей диссертации.

TV	$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$	$H^{\circ}(T)$ – $H^{\circ}(0)$,	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
1, К	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль
	K	Сристаллическое сост	ояние	
5	2.10	0.00260	0.705	0.000882
6	3.72	0.00540	1.21	0.00182
7	5.60	0.0105	1.93	0.00305
8	7.55	0.0167	2.80	0.00573
9	9.75	0.0254	3.81	0.00888
10	12.3	0.0363	4.96	0.0134
15	26.90	0.1340	12.69	0.05630
20	40.50	0.3034	22.30	0.1435
25	55.37	0.5432	32.98	0.2813
30	69.63	0.8560	44.35	0.4745
35	83.25	1.238	56.11	0.7256
40	96.29	1.687	68.09	1.036
45	108.8	2.200	80.16	1.406
50	121.0	2.775	92.26	1.837
60	144.5	4.104	116.4	2.881
70	166.8	5.662	140.3	4.165
80	187.6	7.436	164.0	5.688
90	206.6	9.408	187.2	7.445
100	225.5	11.56	210.0	9.432
110	241.8	13.91	232.3	11.64
120	256.7	16.41	253.9	14.07
130	270.9	19.03	275.1	16.72
140	285.1	21.81	295.6	19.57
150	299.2	24.74	315.8	22.63
160	313.3	27.80	335.5	25.89
170	327.4	31.00	355.0	29.34
180	341.7	34.35	374.1	32.99
190	355.9	37.84	392.9	36.82
200	370.1	41.47	411.6	40.85

Таблица 15. Стандартные термодинамические функции дипропионата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$ (M = 499.18 г/моль)

Таблица 15. Окончание

	$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$	$H^{\circ}(T)$ – $H^{\circ}(0)$,	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	
<i>I</i> , K	Дж/(К∙моль)	кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль	
210	384.3	45.24	430.0	45.05	
220	398.4	49.15	448.2	49.45	
230	412.4	53.21	466.2	54.02	
240	426.3	57.40	484.0	58.77	
250	440.2	61.73	501.7	63.70	
260	454.0	66.20	519.2	68.80	
270	467.8	70.81	536.7	74.08	
273.15	472.2	72.29	542.1	75.78	
280	481.7	75.56	553.9	79.54	
290	495.8	80.45	571.1	85.16	
298.15	507.3	84.54	585.0	89.87	
300	510.0	85.48	588.1	90.96	
310	524.5	90.65	605.1	96.93	
320	539.4	95.97	622.0	103.0	
330	554.8	101.4	638.8	109.3	
340	570.8	107.0	655.6	115.8	
350	587	112	672	122	
360	605	118	689	129	
370	623	124	706	136	
380	641	131	722	143	
390	659	137	739	150	
398.8	674	143	754	157	
		Жидкое состояни	ie		
398.8	699	163	803	157	
400	700	163	805	158	
410	707	171	822	166	
420	717	178	840	174	
430	721	185	857	183	

Энергия и энтальпия сгорания

Энергию сгорания кристаллического Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂ определяли в семи опытах. Масса навески исследуемого вещества составляла ~0.2 г. Данные эксперимента представлены в табл. 16.

Расчет массы взятого для опыта образца и вспомогательных веществ, приведенных к условиям вакуума, а также определение полноты сгорания проводили согласно методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации.

После опыта был проведен анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты сгорания дипропионата трифенилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы Sb₂O₄ (85 мас.%), пентаоксид сурьмы Sb₂O₅ (15 мас.%). В связи с этим были введены соответствующие поправки на неполное окисление металла (табл. 16). Кроме того, при вычислении $\Delta_{\rm c} U$ вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества, сгорание применявшегося парафина, образование раствора HNO₃.

При расчетах принимали, что процесс протекает в калориметрической бомбе в соответствии с уравнением:

Рh₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂(кр) + 29.25O₂(Γ) → 24CO₂(Γ) + 12.5H₂O(ж) + 0.5Sb₂O₄(кр), (48) где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: кр – кристаллическое, Γ – газообразное, ж – жидкое состояния.

При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллического дипропионата трифенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.04258\%$) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -5.25$ моль) в соответствии с [104, 105]. Тогда, стандартная энтальпия сгорания кристаллического Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂ при *T* = 298.15 K

 $\Delta_{\rm c} H^{\circ}(298.15, {\rm Ph}_3{\rm Sb}({\rm OC}({\rm O}){\rm C}_2{\rm H}_5)_2, {\rm \kappa p}) = -12813.11 \pm 7.2 {\rm \kappa} {\rm Д}{\rm ж}/{\rm моль}.$

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт№3	Опыт№4	Опыт№5	Опыт№6	Опыт№7
т, п	0.19591	0.19322	0.20088	0.20423	0.19983	0.19873	0.20059
<i>т</i> (пар), г	0.70424	0.70243	0.70738	0.70630	0.70855	0.56099	0.70293
<i>т</i> (х.н.), г	0.00213	0.00231	0.00245	0.00222	0.00252	0.002	0.002125
<i>W</i> , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), \mathrm{K}$	2.56442	2.55499	2.58527	2.58604	2.58652	2.11718	2.56923
$\Delta_{ m c} U$, Дж	37966.5	37826.9	38275.1	38286.5	38293.6	31345.0	38037.7
<i>q</i> (пар), Дж	32918.7	32834.1	33065.3	33015.0	33120.3	26223.0	32857.7
<i>q</i> (х.н.), Дж	35.6	38.7	41.0	37.2	42.2	33.5	35.6
<i>q</i> (сажа), Дж	9.67	9.54	9.92	10.08	9.87	9.81	9.90
<i>q</i> (HNO ₃), Дж	4.69	8.2	14.6	2.34	1.76	2.34	2.93
<i>q</i> (Sb ₂ O ₅), Дж	2.80	2.76	2.87	2.92	2.85	2.84	2.86
- $\Delta_{ m c} U^{ m o}$, кДж/моль	12776.6	12795.1	12825.5	12805.5	12830.7	12793.2	12812.3

Таблица 16. Результаты опытов по определению энергии сгорания дипропионата трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂

 $-\Delta_{\rm c} U^{\circ} = 12805.6 \pm 14.4$ кДж/моль

Стандартные термодинамические функции образования

По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартным энтальпиям образования продуктов сгорания (CO₂(г) [106], H₂O(ж) [106], Sb₂O₄(кр) [107]), была рассчитана стандартная энтальпия образования дипропионата трифенилсурьмы:

 $\Delta_{\rm f} H^{\circ}$ (298.15, Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂, кр) = -657.8 ± 7.4 кДж/моль.

Стандартную энтропию образования и стандартную функцию Гиббса образования кристаллического дипропионата трифенилсурьмы при *T* = 298.15 К рассчитали по методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации:

 $\Delta_{\rm f}$ S° (298.15, Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂. кр) = -1642 ± 7 Дж/(К·моль),

 $\Delta_{\rm f}G^{\circ}$ (298.15, Ph₃Sb(OC(O)C₂H₅)₂, кр) = -192.2 ± 7.4 кДж/моль.

Полученные значения соответствуют уравнениям (49):

 $Sb(\kappa p) + 24 C(\Gamma p) + 12.5H_2(\Gamma) + 2 O_2(\Gamma) \rightarrow Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2(\kappa p),$ (49) где гр – графит.

3.2. Бензоат тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)Ph

литературе отсутствуют данные о термодинамических свойствах В бензоата тетрафенилсурьмы. В связи с этим, в работе [137] впервые была экспериментально исследована температурная зависимость теплоемкости Ph₄SbOC(O)Ph в области от 5 до 480 К. В интервале от 407 до 445 К вещество плавилось без разложения. На основе полученных экспериментальных данных определены стандартные термодинамические характеристики изученного перехода. Полученные значения C_p^o были использованы для расчета стандартных термодинамических функций Ph₄SbOC(O)Ph в кристаллическом и жидком состояниях: $C_{p}^{\circ}(T), H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), S^{\circ}(T)$ и $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ в интервале $T \to 0$ до 480 К. Методом сгорания определена энергия калориметрии сгорания бензоата тетрафенилсурьмы, рассчитаны энтальпия сгорания и стандартные характеристики образования $Ph_4SbOC(O)Ph$ при *T* = 298.15 К в кристаллическом состоянии.

Теплоемкость

Теплоемкость бензоата тетрафенилсурьмы изучена методом адиабатической вакуумной калориметрии в области 5–337 К и методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 321–480 К Теплоемкость вещества составляла 33-50% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом в интервале 5–337 К и 25-40% в интервале 320–480 К.

Усреднение экспериментальных значений C_p^o в области, где отсутствовали какие—либо превращения, проводили в виде степенных и полулогарифмических зависимостей (21)–(23). Коэффициенты соответствующих уравнений приведены в табл. 17.

Экспериментальные точки C_p^{o} и усредняющие кривые $C_p^{o} = f(T)$ во всем изученном диапазоне температур для бензоата тетрафенилсурьмы приведены на рис. 31.

<i>T</i> , K	12-20	18-100	97-250	248-407	445-480
уравнение	23	21	22	21	21
	3.70288	-0.296415	7289.19	52684.4	5619250
Коэффициенты	-3.42600	-4.24201	-25431.1	-42221.5	-1442390
	-14.9143	170.281	37252.1	13208.0	138762
	-23.0923	-132.615	-28646.9	-2103.16	-5928.43
	-19.6864	48.3638	12273.0	182.232	94.9023
	-8.36178	-8.33817	-2777.38	-8.20618	—
	-1.36739	0.527735	260.499	0.150764	—

Таблица 17. Коэффициенты в полиномах $C_p^o = f(T)$ для бензота тетрафенилсурьмы



Рис. 31. Температурная зависимость теплоемкости бензоата тетрафенилсурьмы

Теплоемкость соединения плавно увеличивается от 6 до 407 К. В области 407-445 К вещество плавится. По данным ТГ-анализа было выявлено, что потеря массы, соответствующая деструкции образца, начинается при T = 495 K. Поэтому был сделан вывод, что Ph₄SbOC(O)Ph плавится без разложения. На рис. 31 участок АВ соответствует кристаллическому состоянию, DE - жидкому. Плавление вещества воспроизводилось каждый раз при охлаждении И последующем нагревании. За температуру плавления $T_{\text{fus}}^{\circ} = 437.5 \pm 0.5$ К принимали значение, соответствующее максимальному значению кажущейся теплоемкости C_p^o = 4371 Дж/К·моль в интервале плавления. Энтальпия плавления $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ} = 26.4 \pm 0.2$ кДж/моль рассчитывалась как площадь по кривой ВСС'D и определялась по трем независимым ДСК-измерениям; энтропия плавления $\Delta_{\text{fus}}S^{\circ} = 60.3 \pm 2.1$ Дж/К·моль - по второму началу термодинамики; увеличение теплоемкости при плавлении $\Delta C_{p}^{\circ}(T_{fus}^{\circ}) = 99.8 \pm 1.8$ Дж/К·моль находили графически экстраполяцией нормального хода зависимости C_p^o от T к температуре фазового перехода $T_{\text{fus}}^{\text{o}}$.

По низкотемпературной бензотата ланным 0 теплоемкости тетрафенилсурьмы (20 < T < 50 K) была проведена мультифрактальная обработка [123-125]. В данном интервале температур D = 1.2, $\theta_{max} = 230.0$ К удовлетворяют уравнению (25). С данными значениями основное уравнение теории теплоемкости твердых тел Тарасова описывает значения C_p^o в указанном интервале температур с погрешностью 0.2%. Методика определения величин описана в разделе 2.2 настоящей диссертации. Полученное значение фрактальной размерности соответствует цепочечно-слоистой топологии структуры Ph₄SbOC(O)Ph.

Стандартные термодинамические функции

По полученным в работе [137] экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости бензоата тетрафенилсурьмы рассчитаны стандартные термодинамические функции вещества в интервале $T \rightarrow 0$ до 480 К (табл. 18).

Таблица 18. Стандартные термодинамические функции

	$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	
<i>I</i> , K	Дж/(К•моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль	
		Кристаллическое сост	ояние		
5	1.72	0.00210	0.567	0.000710	
6	2.75	0.00460	0.984	0.00127	
7	4.39	0.00780	1.50	0.00269	
8	6.39	0.0133	2.21	0.00437	
9	8.45	0.0206	3.09	0.00717	
10	10.9	0.0304	4.10	0.0106	
15	25.65	0.1204	11.21	0.04773	
20	41.81	0.2891	20.80	0.1269	
25	57.77	0.5379	31.83	0.2579	
30	73.71	0.8667	43.79	0.4469	
35	88.80	1.273	56.29	0.6969	
40	102.8	1.753	69.08	1.010	
45	115.9	2.300	81.95	1.388	
50	128.1	2.910	94.80	1.830	
60	151.4	4.309	120.2	2.905	
70	174.2	5.937	145.3	4.233	
80	195.9	7.790	169.9	5.810	
90	214.8	9.846	194.2	7.632	
100	229.8	12.07	217.6	9.691	
110	245.4	14.45	240.3	11.98	
120	261.9	16.98	262.3	14.49	
130	278.0	19.68	283.9	17.23	
140	293.6	22.54	305.1	20.17	
150	308.9	25.56	325.9	23.33	
160	324.3	28.72	346.3	26.69	
170	339.7	32.04	366.4	30.25	
180	355.4	35.52	386.3	34.02	
190	371.4	39.15	405.9	37.98	
200	387.7	42.95	425.4	42.14	
210	404.2	46.90	444.7	46.49	
220	420.9	51.03	463.9	51.03	
230	437.9	55.32	483.0	55.76	

Таблица	18.	Окончание
---------	-----	-----------

	$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
Ι, Κ	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
240	455.2	59.79	502.0	60.69
250	471.5	64.43	520.9	65.80
260	491.5	69.25	539.8	71.11
270	508.9	74.25	558.7	76.60
273.15	514.5	75.86	564.6	78.37
280	527.1	79.43	577.5	82.28
290	547.0	84.80	596.4	88.15
298.15	564.4	89.33	611.8	93.07
300	568.4	90.37	615.3	94.21
310	590.2	96.17	634.3	100.5
320	611.4	102.2	653.3	106.9
330	631.4	108.4	672.5	113.5
340	651	115	692	120
350	669	121	711	127
360	689	128	730	135
370	711	135	749	142
380	736	142	768	150
390	763	150	788	157
400	788	158	807	165
410^{*}	810	166	827	173
420^{*}	835	174	847	182
430*	859	182	867	190
437.5*	875	189	882	197
		Жидкое состояни	e	
437.5 [*]	974	215	942	197
440^{*}	974	218	948	199
450	975	227	970	209
460	975	237	991	219
470	972	247	1012	229
480	972	257	1032	239

* - экстраполяционные значения

Экстраполяцию значений теплоемкости Ph₄SbOC(O)Ph от начала измерений 5.54 K до 0 K проводили по функции теплоемкости твердых тел Дебая. При этом параметры уравнения (29), равные $\theta_D = 59.02$ K n = 6, описывали экспериментальные значения C_p^o в интервале 6 – 13 K с погрешностью ±0.5%. При расчете функций учитывали, что в интервале 0–6 K уравнение (29) описывает теплоемкость с той же погрешностью. Методика расчета функций приведена в разделе 2.2 настоящей диссертации.

Энергия и энтальпия сгорания

Энергию сгорания кристаллического Ph₄SbOC(O)Ph определяли в семи опытах. Масса навески исследуемого вещества составляла ~ 0.2 г. Данные эксперимента представлены в табл. 19.

Расчет массы взятого для опыта образца и вспомогательных веществ, приведенных к условиям вакуума, а также определение полноты сгорания проводили согласно методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации.

После опыта был проведен анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты сгорания бензоата тетрафенилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы Sb₂O₄ (85 мас.%), пентаоксид сурьмы Sb₂O₅ (15 мас.%). В связи с этим были введены соответствующие поправки на неполное окисление металла (табл. 19). Кроме того, при вычислении $\Delta_{\rm c} U$ вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества, сгорание применявшегося парафина, образование раствора HNO₃.

При расчетах принимали, что процесс протекает в калориметрической бомбе в соответствии с уравнением:

Рh₄SbOC(O)Ph(кр) + 37.25O₂(Γ) → 31CO₂(Γ) + 12.5H₂O(ж) + 0.5Sb₂O₄(кр), (50) где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: кр – кристаллическое, Γ – газообразное, ж – жидкое состояния.

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт№3	Опыт№4	Опыт№5	Опыт№6	Опыт№7
т, г	0.19334	0.18585	0.1989	0.2076	0.19415	0.20567	0.19353
<i>т</i> (пар), г	0.70323	0.69787	0.70778	0.70738	0.70433	0.71321	0.70835
<i>т</i> (х.н.), г	0.00245	0.0022	0.00192	0.00205	0.0023	0.00202	0.0021
<i>W</i> , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), \mathbf{K}$	2.6065	2.57388	2.63054	2.64817	2.61162	2.66323	2.62267
$\Delta_{ m c} U$, Дж	38589.5	38106.4	38945.4	39206.3	38665.3	39429.3	38828.8
<i>q</i> (пар), Дж	32871.5	32621.1	33084.0	33065.5	32923.0	33337.8	33111.1
<i>q</i> (х.н.), Дж	41.0	36.8	32.1	34.3	38.5	33.8	35.1
<i>q</i> (сажа), Дж	11.3	10.9	11.6	12.2	11.4	12.0	11.3
<i>q</i> (HNO ₃), Дж	4.10	2.93	3.51	5.27	2.93	10.5	3.51
<i>q</i> (Sb ₂ O ₅), Дж	1.67	1.61	1.72	1.8	1.68	1.78	1.68
- $\Delta_{ m c} U^{ m o}$, кДж/моль	16202.0	16179.7	16173.5	16228.5	16214.1	16235.5	16203.7

Таблица 19. Результаты опытов по определению энергии сгорания бензоата тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)Ph

 $-\Delta_{\rm c} U^{\circ} = 16205.29 \pm 27.54$ кДж/моль

При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллического бензоата тетрафенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.04388\%$) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -6.25$ моль) в соответствии с [104, 105]. Тогда, стандартная энтальпия сгорания кристаллического Ph₄SbOC(O)Ph при *T* = 298.15 K:

 $\Delta_{\rm c} H^{\circ}(298.15 \text{ Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}, \kappa p) = -16214.66 \pm 29.54 \,\kappa \text{Дж/моль}.$

Стандартные термодинамические функции образования

По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартным энтальпиям образования продуктов сгорания (CO₂(г) [106], H₂O(ж) [106], Sb₂O₄(кр) [107]) была рассчитана стандартная энтальпия образования бензоата тетрафенилсурьмы:

 $\Delta_{\rm f} H^{\circ}(298.15 \text{ Ph}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{Ph}, \text{кp}) = -10.89 \pm 0.03 \text{ кДж/моль.}$

Стандартную энтропию образования и стандартную функцию Гиббса образования кристаллического бензоата тетрафенилсурьмы при T = 298.15 К рассчитали по методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации:

 $\Delta_{\rm f}$ S°(298.15, Ph₄SbOC(O)Ph. кр) = - 1435±6 Дж/(К·моль),

 $\Delta_{\rm f}G$ °(298.15, Ph₄SbOC(O)Ph, кр) = 416.9 ± 2.7 кДж/моль.

Полученные значения соответствуют уравнению (51):

 $Sb(\kappa p) + 31 C(\Gamma p) + 12.5H_2(\Gamma) + 2 O_2(\Gamma) \rightarrow Ph_4SbOC(O)Ph(\kappa p),$ (51) где гр – графит.

3.3. Дибензоат трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂

литературе отсутствуют данные о термодинамических свойствах В дибензоата трифенилсурьмы. В связи с этим, в работе [138] впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоёмкости дибензоата трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂ в области 6-480 К. В изученной области температур выявлено плавление соединения, определены и проанализированы его стандартные термодинамические характеристики. В условиях калориметра удалось получить Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂ в метастабильном аморфном состоянии. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂ в кристаллическом и жидком состояниях: $C_{p}^{\circ}(T), H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), S^{\circ}(T)$ и $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ для области от $T \to 0$ до 480 К. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной (T < 50 K) теплоёмкости изученного соединения и сделано заключение о цепочечноплоскостном типе топологии его структуры. Методом калориметрии сгорания определена стандартная энергия сгорания дибензоата трифенилсурьмы [139], рассчитаны стандартная энтальпия сгорания и характеристики образования соединения в кристаллическом состоянии при T = 298.15 K.

Теплоемкость

дибензоата трифенилсурьмы Теплоемкость изучена методом адиабатической вакуумной калориметрии в области 5-307 К и методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 304–480 K. Теплоемкость образца во всей температурной области составляла от 45 до 65 % суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Сглаживание $C_{\rm n}^{\rm o}$ экспериментальных точек проводили В виде степенных И полулогарифмических полиномов (21)-(23), соответствующие коэффициенты приведены в табл. 20.

<i>T</i> , K	13-20	18-110	97-250	248-375	470-423	458-480
уравнение	23	21	22	21	22	22
	3.72668	-63.0614	-6799.57	-368153	39778700	205041
	-3.50755	241.606	30554.1	224584	-47912295	-124938
Koodhuuuoumu	-17.0343	-220.312	-54236.3	-56729	16145394	-10869.9
а. Лу/(К.мод.)	-29.6146	181.958	50154.3	7601.49	770030	16348.4
	-28.7333	-85.3981	-25463.2	-569.723	-1017381	-1737.96
	-14.1323	20.4567	6752.86	22.6461	_	_
	-2.73049	-1.94018	-731.479	-0.372981	27868.9	-43.4441

Таблица 20. Коэффициенты в полиномах $C_p^o = f(T)$ для дибензота трифенилсурьмы

На рис. 32 приведены экспериментальные точки C_p^o и усредняющая кривая $C_p^o = f(T)$ дибензоата трифенилсурьмы во всем изученном диапазоне температур. Соединение существовало в кристаллическом (участок AB), стеклообразном (участок GH), жидком (участок DE) и переохлажденном жидком (участок E'F) состояниях. Таким образом, оно плавится без разложения.

Остановимся более детально на методике калориметрического исследования. Образец охлаждался от комнатной температуры до 6 К. При последующем измерении теплоемкости установлено, что от 6 до 350 К изученное соединение не претерпевает никаких фазовых превращений: теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры. Затем образец соединения был изучен в области ДСК: он нагревался от 300 К до 480 К со скоростью 5 К/мин. В интервале 423-458 К наблюдалось 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 НВ). При повторном нагревании от комнатной температуры до 480 К вещество расстекловывалось и его теплоемкость описывалась кривой HGF.


Рис. 32. Температурная зависимость теплоемкости дибензоата трифенилсурьмы

Как видно из рис. 32, теплоемкость в интервале стеклования достигает максимального значения (т. G'), затем она уменьшается с ростом *T* и система переходит в "переохлажденное жидкое" состояние (участок FE'). По-видимому, такое поведение связано с кинетическими причинами, а теплоемкость в интервале GG'F является кажущейся. Возможно, при скоростях нагревания калориметра с веществом $V \rightarrow 0$ наблюдалась бы картина классического стеклования (*S*-образная кривая). Таким образом, были получены стеклообразное и переохлажденное жидкое состояния дибензоата трифенилсурьмы. Температура стеклования $T_g^\circ = 321 \pm 1$ К и увеличение теплоемкости при расстекловании Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂ $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ) = 138 \pm 2$ Дж/(К моль) были определены графически.

Температурный интервал плавления 423–458 К и увеличение теплоемкости при плавлении $\Delta C_p^{\circ}(T_{fus}^{\circ}) = 67 \pm 1 \ \text{Дж/(Кмоль)}$ исследуемого вещества определены графически по ДСК-кривым. За температуру плавления $T_{fus}^{\circ} = 447.5 \pm 0.5 \text{ K}$ принимали температуру, соответствующую максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале превращения. Энтальпия плавления $\Delta_{fus}H^{\circ} = 34.5\pm0.3$ кДж/моль определена как площадь, ограниченная кривой ВСС'D. Энтропия плавления была определена по второму началу термодинамики $\Delta_{fus}S^{\circ} = 77.2\pm1.2 \ \text{Дж/(K моль)}.$

По низкотемпературной теплоемкости либензоата ланным 0 трифенилсурьмы (20 < T < 50 K) была проведена мультифрактальная обработка [123-125]. В указанном интервале температур $D = 1.2, \theta_{max} = 245.7$ К с этими значениями уравнение (25) описывает значения C_p^o в указанном интервале температур с погрешностью ±0.6%. Методика определения величин описана в разделе 2.2 настоящей диссертации. Полученное значение фрактальной размерности соответствует цепочечно-слоистой топологии структуры $Ph_3Sb(OC(O)Ph)_2$.

Стандартные термодинамические функции

По полученным экспериментальным данным нами были рассчитаны стандартные термодинамические функции дибензоата трифенилсурьмы (табл. 21). Теплоёмкость от 6 К до 0 К определяли по предельному закону кубов Дебая. С параметрами n = 6, $\theta_D = 63.7$ К уравнение (29) описывает экспериментальные значения теплоемкости C_p^o в области от 6 до 12 К с ошибкой ±1.4%. При расчете функций принимали, что уравнение (29) воспроизводит значения C_p^o при T < 6 К с той же погрешностью. Методика расчета функций приведена в разделе 2.2 настоящей диссертации.

	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T),$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$		
<i>1</i> , K	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К•моль)	кДж/моль		
Кристаллическое состояние						
5	1.09	0.0229	8.41	0.0191		
6	2.93	0.0343	10.4	0.0285		
7	4.31	0.0388	11.2	0.0398		
8	5.71	0.0429	11.6	0.0506		
9	7.41	0.0496	12.4	0.0620		
10	9.47	0.0578	13.3	0.0756		
15	23.61	0.1388	19.70	0.1568		
20	53.60	0.3154	29.66	0.2778		
30	85.90	1.015	57.58	0.7125		
40	115.8	2.025	86.45	1.432		
50	143.2	3.323	115.2	2.441		
60	168.5	4.883	143.6	3.737		
70	192.8	6.691	171.4	5.313		
80	217.2	8.741	198.8	7.165		
90	239.3	11.02	225.7	9.288		
100	250.9	13.48	251.6	11.67		
120	288.4	18.89	300.8	17.20		
140	323.9	25.02	348.0	23.69		
160	357.5	31.84	393.5	31.11		
180	391.1	39.32	437.5	39.42		
200	426.6	47.50	480.5	48.61		
220	464.1	56.40	522.9	58.64		
240	502.0	66.07	565.0	69.52		
260	534.5	76.42	606.4	81.24		
270	554.7	81.86	626.9	87.41		
280	576.7	87.52	647.5	93.78		
290	599.6	93.40	668.1	100.3		
298,15	618.1	98.36	685.0	105.8		
300	622.1	99.51	688.8	107.1		

Таблица 21. Стандартные термодинамические функции $Ph_3Sb(OC(O)Ph)_2 (M = 595.26 \, \text{г/моль})$

$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$		$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>1</i> , K	Дж/(К∙моль)	кДж/моль	Дж/(К•моль)	кДж/моль
320	665	112	730	121
340	710	126	772	136
360	766	140	814	152
380	814	156	857	168
400	885	173	900	186
420	933	191	945	204
440^{*}	965	210	989	224
447.5 [*]	983	218	1005	231
		Жидкое состояние		
447.5^{*}	1048	252	1082	231
450^{*}	1050	255	1088	234
460	1057	265	1111	245
470	1066	276.	1134	256
480	1083	287	1157	268

Таблица 21. Окончание

- экстраполяционные значения

Энергия и энтальпия сгорания

Энергию сгорания кристаллического Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂ определяли в шести опытах [139]. Масса навески исследуемого вещества составляла ~0.15-0.2 г. Данные эксперимента представлены в табл. 22.

Расчет массы взятого для опыта образца и вспомогательных веществ, приведенных к условиям вакуума, а также определение полноты сгорания проводили согласно методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации.

После опыта был проведен анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты сгорания дибензоата трифенилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы Sb_2O_4 (85 мас.%), триоксид сурьмы Sb_2O_3 (15 мас.%). В связи с этим были введены соответствующие поправки на неполное окисление металла (табл. 22). Кроме того, при вычислении $\Delta_c U$ вносили обычные термохимические поправки:

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт№3	Опыт№4	Опыт№5	Опыт№6
т, Г	0.15068	0.13572	0.20269	0.18579	0.11086	0.35823
<i>т</i> (пар), г	0.70670	0.72230	0.70518	0.70988	0.71058	0.71337
<i>т</i> (х.н.), г	0.00202	0.00245	0.00185	0.00192	0.00196	0.00256
<i>W</i> , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), \mathbf{K}$	2.51096	2.53252	2.60151	2.58479	2.44995	2.91304
$\Delta_{ m c} U$, Дж	37174.8	37494.0	38515.4	38267.8	36271.5	43127.6
<i>q</i> (пар), Дж	33033.7	33762.9	32962.7	33182.4	33215.1	33345.5
<i>q</i> (х.н.), Дж	33.8	41.0	31.0	32.1	32.8	42.8
<i>q</i> (сажа), Дж	5.18	4.67	6.97	6.39	3.81	12.3
<i>q</i> (HNO ₃), Дж	5.86	2.93	5.86	2.93	5.44	9.37
<i>q</i> (Sb ₂ O ₃), Дж	3.98	3.59	5.36	4.91	2.93	9.47
- $\Delta_{ m c} U^{ m o}$, кДж/моль	16232.1	16201.1	16228.3	16210.7	16235.5	16197.4

Таблица 22. Результаты опытов по определению энергии сгорания дибензоата трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂

 $-\Delta U_{\rm c} = 16217.5 \pm 13.7$ кДж/моль

на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества, сгорание применявшегося парафина, образование раствора HNO₃.

При расчетах принимали, что процесс протекает в калориметрической бомбе в соответствии с уравнением:

Рh₃Sb(OC(O)Ph)₂(кр) + + 37.25O₂(Γ) → 32CO₂(Γ) + 12.5H₂O(ж) + 0.5 Sb₂O₄(к), (52) где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: кр – кристаллическое, Γ – газообразное, ж – жидкое состояния.

При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллического дибензоата трифенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.04723\%$) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -5.25$ моль) в соответствии с [104, 105]. Тогда, стандартная энтальпия сгорания кристаллического Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂ при *T* = 298.15 K:

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

Стандартные термодинамические функции образования

По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартным энтальпиям образования продуктов сгорания (CO₂(г) [106], H₂O(ж) [106], Sb₂O₄(кр) [107]), была рассчитана стандартная энтальпия образования дибензоата трифенилсурьмы:

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

Стандартную энтропию образования и стандартную функцию Гиббса образования кристаллического дибензоата трифенилсурьмы при T = 298.15 К рассчитали по методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации:

 $\Delta_{\rm f}$ S°(298.15, Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂. кр) = -1597 ± 7 Дж/(К·моль),

 $\Delta_{\rm f}G$ °(298.15, Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂, кр) = 87.55 ± 14.5 кДж/моль.

Полученные значения соответствуют уравнению (53):

31 C(гр) + 12.5 H₂(г) + 2O₂ (г) + Sb(кр) \rightarrow Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂(кр), (53) где гр – графит.

3.4. Адамантанкарбоксилат тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)C₁₀H₁₅ и *бис*(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂

литературе отсутствуют данные о термодинамических В свойствах адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы. В связи с этим, в работе [140] впервые прецизионной адиабатической вакуумной И дифференциальной методами сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоёмкости адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы в области 5.6 – 456 К; выявлено плавление без разложения изученного соединения в интервале 414 – 446 К; определены термодинамические характеристики плавления. По полученным экспериментальным проведена мультифрактальная обработка данным низкотемпературной теплоемкости и выявлена цепочечно-плоскостная топология адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы, а также структуры рассчитаны стандартные термодинамические функции $Ph_4SbOC(O)C_{10}H_{15}$ в кристаллическом и жидком состояниях: $C_{p}^{\circ}(T), H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), S^{\circ}(T)$ и $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ для области от $T \to 0$ до 456 К. Методом калориметрии сгорания определены стандартные энергии сгорания адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы И бис(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы [141], рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и характеристики образования соединений в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К.

Теплоемкость

Теплоемкость адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы изучена методом адиабатической вакуумной калориметрии (АВК) в области 5.6–335 К и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале 304–456 К. Теплоемкость образца составляла 35–70 % суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в области АВК и 25–45 % в области ДСК. Сглаживание экспериментальных точек C_p^{o} проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов вида (21), соответствующие коэффициенты приведены в табл. 23.

<i>Т</i> , К	13-20	18-50	48-100	98-300	300-414	446-456
	-207.461	-45.1973	-29.3133	-2.44925	32592.9	10430500
	3802.77	197.006	24.2190	-1.85044	-31739.8	-2072260
Koopphilippin	-28504.6	-196.813	151.942	64.3094	9980.20	137241
с Пии/(И мот.)	112286	199.710	-113.544	-21.0920	-1494.73	-3029.63
а _i , Дж/(К ·моль)	-242271	-101.726	37.2167	3.12897	118.278	_
	272559	19.2201	-5.74270	-0.219704	-4.79319	_
	-125162	0.219861	0.338832	0.00596323	0.0786565	_

Таблица 23. Коэффициенты в полиноме $C_p^o = f(T)$ для адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы

Экспериментальные точки $C_{\rm p}^{\rm o}$ и усредняющая кривая $C_{\rm p}^{\rm o} = f(T)$ адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы BO всем изученном диапазоне температур приведены на рис. 33. Теплоемкость Ph₄SbOC(O)C₁₀H₁₅ плавно увеличивается с ростом температуры от 5.6 до 414 К. В интервале 414 – 446 К вещество плавится без разложения, переходя из кристаллического состояния (участок AB) в жидкое (участок DE). За температуру плавления $T_{\text{fus}}^{\circ} = 439.9 \pm 0.5 \text{ K}$ принимали значение, соответствующее максимальному значению кажущейся теплоемкости $C_p^{\circ} = 5350 \, \text{Дж/K} \cdot \text{моль}$ в интервале плавления (участок BCC'D). Энтальпия плавления $\Delta_{\text{fus}}H^{\text{o}} = 19.0 \pm 0.2$ кДж/моль рассчитывалась, как площадь по кривой BCC'D, и определялась по трем независимым ДСК-измерениям; энтропия плавления $\Delta_{\text{fus}}S^{\circ} = 43.0 \pm 0.5$ Дж/К·моль – по второму началу термодинамики; плавлении $\Delta C_{p}^{\circ}(T_{fus}^{\circ}) = 24.0 \pm 0.5 \ Дж/K \cdot моль$ увеличение теплоемкости при находили графически экстраполяцией нормального хода зависимости C_{p}^{o} от T к температуре фазового перехода $T_{\text{fus}}^{\text{o}}$.



Рис. 33. Температурная зависимость теплоемкости адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы

По данным о низкотемпературной теплоемкости адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы (20 < T < 50 K) была проведена мультифрактальная обработка [123-125]. В указанном интервале температур D = 1.5, $\theta_{\text{max}} = 228.0$ К. С этими параметрами уравнение (25) описывает значения C_p^o в указанном интервале температур с погрешностью ±0.5%. Методика определения величин описана в 2.2 разделе настоящей диссертации. Полученное значение фрактальной цепочечно-слоистой размерности соответствует топологии структуры $Ph_4Sb(OC(O)C_{10}H_{15}).$

По полученным в работе [140] экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости Ph₄Sb(OC(O)C₁₀H₁₅) рассчитаны стандартные термодинамические функции вещества в интервале $T \rightarrow 0$ до 456 K (табл. 24). Экстраполяцию значений теплоемкости от начала измерений 5.60 K до 0 K проводили по функции теплоемкости твердых тел Дебая, что, характерно для кристаллических бездефектных структур. При этом параметры уравнения (29), равные $\theta_D = 65.75$ K, n = 6, описывали экспериментальные значения C_p^o в интервале 6 – 13 K с погрешностью ±1.84%. При расчете функций учитывали, что в интервале 0–6 K оно описывает теплоемкость с той же погрешностью. Методика расчета функций приведена в разделе 2.2 настоящей диссертации.

	$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$	$H^{\circ}(T)$ – $H^{\circ}(0)$,	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>1</i> , K	Дж/(К·моль)	моль) кДж/моль Дж		кДж/моль
		Кристаллическое сост	ояние	
5	1.76	0.00210	0.570	0.000712
6	2.99	0.00480	1.01	0.00128
7	4.50	0.00820	1.57	0.00275
8	6.35	0.0138	2.29	0.00452
9	8.43	0.0210	3.15	0.00737
10	10.7	0.0306	4.15	0.0108
15	23.59	0.1148	10.81	0.04741
20	40.30	0.2741	19.84	0.1226
25	56.61	0.5166	30.61	0.2485
30	72.42	0.8395	42.35	0.4310
35	87.53	1.240	54.66	0.6733
40	101.7	1.713	67.28	0.9781
45	115.0	2.255	80.03	1.346
50	128.0	2.863	92.82	1.779
60	151.9	4.265	118.3	2.835

Таблица 24. Стандартные термодинамические функции $Ph_4Sb(OC(O)C_{10}H_{15})$ (*M* = 609.37 г/моль)

Таблица 24.	Продолжение
-------------	-------------

	$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>1</i> , K	Дж/(К•моль)	кДж/моль	Дж/(К•моль)	кДж/моль
70	172.7	5.890	143.3	4.144
80	192.0	7.715	167.7	5.699
90	211.2	9.731	191.4	7.495
100	230.5	11.94	214.6	9.526
110	250.1	14.34	237.5	11.79
120	269.7	16.94	260.1	14.27
130	287.9	19.73	282.4	16.99
140	305.2	22.69	304.4	19.92
150	321.7	25.83	326.0	23.07
160	338.0	29.13	347.3	26.44
170	354.2	32.59	368.3	30.02
180	370.6	36.21	389.0	33.80
190	387.5	40.00	409.5	37.80
200	404.8	43.96	429.8	41.99
210	422.8	48.10	450.0	46.39
220	441.2	52.42	470.0	50.99
230	460.2	56.92	490.1	55.79
240	479.5	61.62	510.1	60.79
250	499.0	66.51	530.0	65.99
260	518.7	71.60	550.0	71.39
270	538.5	76.89	569.9	76.99
273.15	544.7	78.59	576.2	78.80
280	558.4	82.37	589.9	82.79
290	578.7	88.06	609.8	88.79
298.15	595.8	92.84	626.1	93.83
300	599.8	93.95	629.8	94.99
310	624	100	650	101
320	648	106	670	108
330	671	113	690	115
340	694	120	711	122
350	717	127	731	129
360	741	134	752	136
370	766	142	772	144
380	790	149	793	152

	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T),$	$H^{\circ}(T)$ – $H^{\circ}(0)$,	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>1</i> , K	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К•моль)	кДж/моль
390	815	158	814	160
400	842	166	835	168
410	876	174	856	177
420^{*}	903	183	878	185
430*	932	192	899	194
439.9 [*]	960	202	921	203
		Жидкое состояни	le	
439.9 [*]	984	221	964	203
440^{*}	984	221	964	203
450	1005	231	986	213
456	1013	237	1000	219

Таблица 24. Окончание

*- экстраполяционные значения

Энергия и энтальпия сгорания

Энергию сгорания кристаллических Ph₄Sb(OC(O)C₁₀H₁₅) и Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂ определяли в восьми и семи опытах, соответственно [141]. Масса навесок исследуемых веществ составляли ~0.19 г. Данные экспериментов представлены в табл. 25 и 26.

Расчет масс взятых для опыта образцов и вспомогательных веществ, приведенных к условиям вакуума, а также определение полноты сгорания проводили согласно методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации.

После опыта был проведен анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты сгорания адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы и бис(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы Sb_2O_4 (85 мас.%), триоксид сурьмы Sb_2O_3 (15 мас.%), свободной сурьмы обнаружено не было. В связи с этим были введены соответствующие поправки неполное окисление металла на 25, $\Delta_{\rm c} U$ (табл. 26). Кроме того, при вычислении вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой

для поджигания навески вещества, сгорание применявшегося парафина, неполноту сгорания углерода, образование раствора HNO₃.

При расчетах принимали, что процесс протекал в калориметрической бомбе в соответствии с уравнениями:

$$Ph_{3}Sb(O_{2}CC_{10}H_{15})_{2}(\kappa p) + 50,25O_{2}(\Gamma) \rightarrow 40CO_{2}(\Gamma) + 22.5H_{2}O(\kappa) + 0.5Sb_{2}O_{4}(\kappa).$$
(55)

При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллических адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы и *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.03922$ % и -0.03771 % соответственно) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -8.75$ моль и -10.25 моль соответственно) согласно [104, 105]. Тогда, стандартные энтальпии сгорания кристаллических Ph₄Sb(OC(O)C₁₀H₁₅) и Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂ при *T* = 298.15 K:

 $\Delta_{c}H^{\circ}(298.15, Ph_{4}Sb(OC(O)C_{10}H_{15}), \kappa p) = -19201.7 \pm 15.1 кДж/моль,$ $\Delta_{c}H^{\circ}(298.15, Ph_{3}Sb(O_{2}CC_{10}H_{15})_{2}), \kappa p) = -21800.5 \pm 18.4 кДж/моль.$ **Таблица 25.** Результаты опытов по определению энергии сгорания адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы Ph₄Sb(OC(O)C₁₀H₁₅)

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт№3	Опыт№4	Опыт№5	Опыт№6	Опыт№7	Опыт№8
т, г	0.20147	0.18150	0.19422	0.19819	0.18950	0.19172	0.19615	0.19933
<i>т</i> (пар), г	0.69042	0.68977	0.69199	0.70420	0.70476	0.70225	0.70468	0.70721
<i>т</i> (х.н.), г	0.00178	0.00185	0.00180	0.00213	0.00210	0.00218	0.00190	0.00205
<i>W</i> , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), \mathrm{K}$	2.60985	2.56634	2.59893	2.64744	2.62965	2.62653	2.64391	2.65794
$\Delta_{ m c} U$, Дж	38638.9	37994.6	38477.2	39195.3	38932	38885.8	39143.1	39350.8
<i>q</i> (пар), Дж	32272.7	32242.4	32346.1	32916.9	32943.1	32825.7	32939.3	33057.6
<i>q</i> (х.н.), Дж	29.8	31	30.1	35.6	35.1	36.5	31.8	34.3
<i>q</i> (сажа), Дж	6.80	6.13	6.56	6.69	6.40	6.48	6.62	6.73
<i>q</i> (HNO ₃), Дж	2.34	8.2	1.76	7.03	4.1	2.93	4.1	4.1
<i>q</i> (Sb ₂ O ₃), Дж	5.20	4.69	5.02	5.12	4.89	4.95	5.07	5.15
- $\Delta_{ m c} U^{ m o}$, кДж/моль	19194.4	19217.4	19172.7	19209.4	19168.4	19172.6	19197.8	19157.8

 $-\Delta_{\rm c} U^{\circ} = 19186.3 \pm 15.1$ кДж/моль

Таблица 26. Результаты опытов по определению энергии сгорания δuc (1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂ (M = 711.54 г/моль)

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт№3	Опыт№4	Опыт№5	Опыт№6	Опыт№7
т, г	0,16014	0,20207	0,18646	0,15146	0,22101	0,2174	0,18817
<i>т</i> (пар), г	0.70086	0.69841	0.69987	0.70697	0.69979	0.70282	0.69997
<i>т</i> (х.н.), г	0.00230	0.00248	0.00220	0.00204	0.00187	0.00214	0.00220
<i>W</i> , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), \mathbf{K}$	2,54683	2,62508	2,59678	2,54692	2,66813	2,67126	2,60134
$\Delta_{ m c} U$, Дж	38638.9	37994.6	38477.2	39195.3	38932	38885.8	39143.1
<i>q</i> (пар), Дж	32761,2	32646,7	32714,9	33046,8	32711,2	32852,8	32719,6
<i>q</i> (х.н.), Дж	38,5	41,5	36,8	34,1	31,3	35,8	36,8
<i>q</i> (сажа), Дж	5,54	6,99	6,45	5,24	7,65	7,52	6,51
<i>q</i> (HNO ₃), Дж	6,44	6,44	3,51	3,51	3,35	7,03	5,86
<i>q</i> (Sb ₂ O ₃), Дж	3,54	4,47	4,12	3,35	4,89	4,81	4,16
- $\Delta_{ m c} U^{ m o}$, кДж/моль	21804.5	21757.1	21746.8	21749.2	21784.5	21806.0	21778.2

 $-\Delta_{c}U^{\circ} = 21775.2 \pm 18.4$ кДж/моль

Стандартные термодинамические функции образования

По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартным энтальпиям образования продуктов сгорания (CO₂(г) [106], H₂O(ж) [106], Sb₂O₄(кр) [107]), были рассчитаны стандартные энтальпии образования адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы и *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы:

 $\Delta_{\rm f} H^{\circ}(298.15, {\rm Ph}_4{\rm Sb}({\rm OC}({\rm O}){\rm C}_{10}{\rm H}_{15}), {\rm \kappa p}) = -27.1 \pm 15.7 {\rm \kappa} {\rm Д}{\rm ж}/{\rm моль},$

 $\Delta_{\rm f} H^{\circ}(298.15, {\rm Ph}_3{\rm Sb}({\rm O}_2{\rm CC}_{10}{\rm H}_{15})_2), \, {\rm Kp}) = -825.0 \pm 18.9 \, {\rm K} {\rm Д}{\rm ж}/{\rm MOJE}.$

Стандартную энтропию образования кристаллического адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы при T = 298.15 К рассчитали по методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации:

 $\Delta_{\rm f}$ S°(298.15, Ph₄Sb(OC(O)C₁₀H₁₅), кр) = -(2226\pm6) Дж/(К·моль).

Стандартная энтропия образования *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы при T = 298.15 К $\Delta_{\rm f}S^{\circ}(298.15, {\rm Ph}_3{\rm Sb}({\rm O}_2{\rm CC}_{10}{\rm H}_{15})_2)$, кр = –(2885±8) Дж/(К·моль) определена в работе [80].

Стандартную функцию Гиббса образования кристаллических адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы и *бис*(1-адамантанкарбоксилата) трифенилсурьмы при T = 298.15 К рассчитали по методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации:

 $\Delta_{\rm f}G$ °(298.15, Ph₄Sb(OC(O)C₁₀H₁₅), кр) = 636.3±15.7 кДж/моль;

 $\Delta_{\rm f}G$ °(298.15, Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂, кр) = 34.73±18.96 кДж/моль.

Полученные значения соответствуют уравнениям (56) – (57):

$$Sb(\kappa p) + 35C(\Gamma p) + 17.5H_2(\Gamma) + O_2(\Gamma) \rightarrow Ph_4Sb(O_2CC_{10}H_{15}) (\kappa p),$$
 (56)

$$Sb(\kappa p) + 40C(\Gamma p) + 22.5H_2(\Gamma) + 2O_2(\Gamma) \rightarrow Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2 (\kappa p),$$
(57)

где гр – графит.

3.5. Фенилпропиолат тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)C≡CPh

литературе отсутствуют данные о термодинамических свойствах B фенилпропиолата тетрафенилсурьмы. В связи с этим, в работе [142] впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоёмкости фенилпропиолата тетрафенилсурьмы в области 5 – 452 К; выявлено плавление изученного соединения в интервале 426 – 452 К, сопровождающееся деструкцией полученным образца. По экспериментальным данным проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости и выявлена цепочечно-плоскостная топология структуры фенилпропиолата тетрафенилсурьмы, а также рассчитаны стандартные термодинамические функции Ph₄Sb(OC(O)CCPh) в кристаллическом состоянии: $C_{p}^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$ и $G^{\circ}(T)$ - $H^{\circ}(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 450 К. Методом калориметрии сгорания определена стандартная энергия фенилпропиолата сгорания тетрафенилсурьмы, рассчитаны стандартная энтальпия сгорания И характеристики образования соединения В кристаллическом состоянии при *T* = 298.15 К.

Теплоемкость

Теплоемкость Ph₄SbOC(O)C≡CPh изучена в температурном интервале 5–347 K методами адиабатической вакуумной калориметрии и в интервале 303-452 Κ дифференциальной калориметрии. методами сканирующей Теплоемкость образца составляла 30-60 % суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в области АВК и 25-45 % в области ДСК. Сглаживание экспериментальных точек C_p^o проводили в виде степенных полиномов (21), соответствующие коэффициенты приведены в табл. 27 и рассчитывались методом наименьших квадратов с помощью специальных программ.

<i>Т</i> , К	6-20	15-50	48-100	97-150	146-300	295-426
	4.10023	-13.9234	-1276.15	-190874	2183.05	-228661
	-106.620	44.9179	3056.21	275606	-2120.123	101845
Koohhuuuauttu	792.909	105.710	-2819.62	-164891	893.497	-18384.7
о Пис/(К монт)	-1604.78	-73.7130	1395.77	52376.2	-189.144	1712.47
а _i , Дж/(к ·моль)	1252.28	15.9453	-381.630	-9315.16	21.7975	-85.7710
	-428577	_	54.6461	879.615	-1.3013	2.14505
	214950	_	-3.21176	-34.4576	0.0315550	-0.0200100

Таблица 27. Коэффициенты в полиноме $C_p^o = f(T)$ для фенилпропиолата тетрафенилсурьмы

Экспериментальные точки C_p^o и усредняющая кривая $C_p^o = f(T)$ фенилпропиолата тетрафенилсурьмы во всем изученном диапазоне температур приведены на рис. 34. Теплоемкость соединения плавно увеличивается с ростом температуры в интервале, где отсутствуют какие-либо фазовые превращения (участок AB); начиная с T ~ 426 К C_p° резко возрастает с увеличением температуры (участок ВС), что обусловлено началом плавления кристаллов Ph₄Sb(OC(O)C≡CPh). Из рис. 34 видно, что фенилпропиолат тетрафенилсурьмы плавится с разложением (участок C'D), поэтому получить значения его теплоемкости в жидком состоянии и оценить термодинамические характеристики образца представлялось возможным. Деструкция была плавления не подтверждена данными независимого ТГ-анализа. За температуру плавления $T_{\rm fus}^{\rm o} = 450.2 \pm 0.5$ К принимали температуру, соответствующую максимальному значению кажущейся теплоемкости $C_p^{\circ} = 5279 \text{ Дж/K} \cdot \text{моль}$ в интервале превращения.

По экспериментальным данным о низкотемпературной теплоемкости фенилпропиолата тетрафенилсурьмы (20 < *T* < 50 K) была проведена мультифрактальная обработка [123-125] и определена фрактальная размерность *D*.



Рис. 33. Температурная зависимость теплоемкости фенилпропиолата тетрафенилсурьмы Оказалось, что для фенилпропиолата тетрафенилсурьмы Ph₄Sb(OC(O)C≡CPh) фрактальная размерность равна D = 1.5, характеристическая температура θ_{max} = 211.0 К. С данными параметрами основное уравнение мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости описывает значения C^o_p в указанном интервале температур с погрешностью ±0.5%. Методика определения величин описана в разделе 2.2 настоящей диссертации. Полученное значение фрактальной размерности соответствует цепочечно–слоистой топологии структуры Ph₄Sb(OC(O)C≡CPh).

Стандартные термодинамические функции

По полученным экспериментальным данным нами [140] рассчитаны стандартные термодинамические функции изученного соединения от $T \rightarrow 0$ до 450 К (табл. 28).

Таблица 28. Стандартные термодинамические функции

 $Ph_4Sb(OC(O)CCPh)$ в кристаллическом состоянии (M = 575.27 г/моль)

	$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>1</i> , K	Дж/(К•моль)	кДж/моль	Дж/(К•моль)	кДж/моль
5	2.15	0.00270	0.720	0.000901
6	3.66	0.00560	1.24	0.00187
7	5.72	0.0107	1.97	0.00311
8	7.95	0.0171	2.86	0.00584
9	10.3	0.0262	3.92	0.00905
10	12.7	0.0377	5.14	0.0137
15	26.69	0.1339	12.75	0.05733
20	44.31	0.3112	22.83	0.1455
25	61.95	0.5769	34.61	0.2883
30	78.94	0.9294	47.42	0.4931
35	94.85	1.364	60.80	0.7637
40	109.6	1.876	74.45	1.102
45	123.2	2.458	88.15	1.508
50	136.4	3.108	101.8	1.983
60	161.0	4.598	128.9	3.137
70	184.1	6.323	155.5	4.560
80	206.7	8.279	181.5	6.245
90	227.2	10.45	207.1	8.189
100	243.5	12.81	232.0	10.39
110	259.7	15.34	256.0	12.83
120	276.3	18.01	279.3	15.50
130	294.1	20.87	302.1	18.41
140	310.3	23.89	324.5	21.54
150	326.7	27.07	346.5	24.90
160	343.8	30.43	368.1	28.47
170	360.0	33.95	389.4	32.26
180	375.8	37.63	410.5	36.26
190	391.5	41.46	431.2	40.47
200	407.5	45.46	451.7	44.88

Таблица 28. Окончание

	$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$	$H^{\circ}(T)$ – $H^{\circ}(0)$,	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>1</i> , K	Дж/(К•моль)	кДж/моль	Дж/(К•моль)	кДж/моль
210	424.0	49.62	472.0	49.50
220	441.2	53.94	492.1	54.32
230	458.9	58.44	512.1	59.34
240	476.9	63.12	532.0	64.56
250	495.0	67.98	551.8	69.98
260	512.9	73.02	571.6	75.60
270	530.5	78.24	591.3	81.41
273.15	535.9	79.92	597.5	83.28
280	547.8	83.63	610.9	87.42
290	565.7	89.19	630.4	93.63
298.15	581.5	93.87	646.3	98.83
300	585.8	94.95	649.9	100.0
310	602.9	100.9	669.4	106.6
320	619.1	107.0	688.8	113.4
330	637.2	113.3	708.2	120.4
340	658.1	119.8	727.5	127.6
350	682	126	747	135
360	707	133	766	143
370	732	141	786	150
380	757	148	806	158
390	778	156	826	166
400	796	164	846	175
410	811	172	866	183
420	823	180	885	192
430	841	188	905	201
440	855	197	925	210
450	870	205	944	220
450.2	870	205	944	220

Экстраполяцию значений теплоемкости от начала измерений 5.88 К до 0 К проводили по функции теплоемкости твердых тел Дебая, что, характерно для кристаллических бездефектных структур. При этом параметры уравнения (29), равные $\theta_D = 60.77$ К и n = 6, описывали экспериментальные значения C_p^o в интервале 6 – 12 К с погрешностью ±1.5%. При расчете функций учитывали, что в интервале 0–6 К (29) описывает теплоемкость с той же погрешностью. Методика расчета функций приведена в разделе 2.2 настоящей диссертации.

Энергия и энтальпия сгорания

Энергию фенилпропиолата тетрафенилсурьмы сгорания определяли в 7 опытах. Масса навески составляла ~ 0.2 г. Данные эксперимента представлены в табл. 29. После опыта был проведен анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа твердые продукты сгорания фенилпропиолата тетрафенилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы Sb₂O₄ (85 мас.%), триоксид сурьмы Sb₂O₃ (15 мас.%). В продуктах сгорания сурьмы в свободном виде не обнаружено. Поскольку в продуктах сгорания обнаружено незначительное количество триоксида сурьмы, была введена соответствующая поправка на неполное окисление металла (табл. 29). Кроме того, при вычислении $\Delta_c U$ вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества, сгорание применявшегося парафина, неполноту сгорания углерода, образование раствора HNO₃. При расчетах принимали, что процесс протекает в калориметрической бомбе в соответствии с уравнением:

Ph₄Sb(OC(O)C≡CPh)(κp) + 39.25O₂(Γ) → 33CO₂(Γ) + 12.5H₂O(𝔅) + 0.5Sb₂O₄(κp). (58)

При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллического фенилпропиолата тетрафенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.04463\%$) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -6.25$ моль) [104, 105]:

 $\Delta_{\rm c}H^{\circ}(298.15, {\rm Ph}_4{\rm Sb}({\rm OC}({\rm O}){\rm C}\equiv{\rm CPh}), {\rm \kappa p}) = -17177.7\pm30.9 {\rm \kappa}{\rm Д}{\rm ж}/{\rm моль}.$

Таблица 29. Результаты опытов по определению энергии сгорания фенилпропиолата тетрафенилсурьмы Ph₄Sb(OC(O)C≡CPh)

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт№3	Опыт№4	Опыт№5	Опыт№6	Опыт№7
т, п	0.24582	0.12618	0.21183	0.12802	0.24237	0.27509	0.38265
<i>т</i> (пар), г	0.71776	0.71569	0.71651	0.71922	0.72167	0.71648	0.71680
<i>т</i> (х.н.), г	0.00203	0.00222	0.00195	0.00193	0.00192	0.00234	0.00183
<i>W</i> , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), \mathrm{K}$	2.76381	2.51611	2.69097	2.53118	2.76818	2.81820	3.03603
$\Delta_{ m c} U$, Дж	40918.4	37251.1	39840.0	37474.3	40983.1	41723.6	44948.6
<i>q</i> (пар), Дж	33550.7	33454.0	33492.3	33619.0	33733.5	33490.9	33505.8
<i>q</i> (х.н.), Дж	34.0	37.2	32.6	32.3	32.1	39.2	30.6
<i>q</i> (сажа), Дж	10.48	5.37	9.04	5.47	10.35	11.73	16.35
<i>q</i> (HNO ₃), Дж	5.27	3.81	8.20	5.86	2.34	1.76	2.93
<i>q</i> (Sb ₂ O ₃), Дж	6.73	3.45	5.80	3.50	6.63	7.53	10.5
- $\Delta_{ m c} U^{\circ}$, кДж/моль	17181.73	17156.19	17159.41	17183.97	17156.99	17162.46	17184.43

 $-\Delta_{\rm c} U^{\circ} = 17169.31 \pm 30.9$ кДж/моль

Стандартные термодинамические функции образования

По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартным энтальпиям образования продуктов сгорания (CO₂(г) [106], H₂O(ж) [106], Sb₂O₄(кр) [107]), рассчитали стандартную энтальпию образования фенилпропиолата тетрафенилсурьмы:

∆_f*H* °(298.15, Ph₄Sb(OC(O)C≡CPh), кр) = 165.14±0.45 кДж/моль.

Стандартную энтропию образования и стандартную функцию Гиббса образования кристаллического $Ph_4Sb(OC(O)C=CPh)$ при T = 298.15 К рассчитали по методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации:

 $\Delta_{\rm f}$ S°(298.15, Ph₄Sb(OC(O)C=CPh), кр) = -1426 ± 6 Дж/(К·моль).

 $\Delta_{\rm f}G$ °(298.15, Ph₄Sb(OC(O)C=CPh), кр) = 590.30 ± 12.14 кДж/моль.

Полученные значения стандартных термохимических характеристик образования фенилпропиолата тетрафенилсурьмы соответствуют уравнению (59):

 $Sb(\kappa p) + 33 C(\Gamma p) + 12.5H_2(\Gamma) + O_2(\Gamma) \rightarrow Ph_4Sb(OC(O)C\equiv CPh)(\kappa p),$ (59) где гр – графит.

3.6. Бис-фенилпропиолат трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)C=CPh)₂

литературе отсутствуют данные о термодинамических свойствах B бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы. В связи с этим, в работе [143] впервые прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной методами сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоёмкости бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы в области 5-453 К; выявлено плавление изученного соединения в интервале 425 – 453 К, сопровождающееся деструкцией полученным образца. По экспериментальным данным проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости и установлена бис-фенилпропиолата цепочечно-плоскостная топология структуры трифенилсурьмы, а также рассчитаны стандартные термодинамические функции Ph₃Sb(OC(O)C≡CPh)₂ в кристаллическом состоянии: $C_{p}^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T)$ - $H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$ и $G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 442 К. Методом калориметрии сгорания определена стандартная энергия сгорания бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы [144], рассчитаны стандартная энтальпия сгорания и характеристики образования соединения в кристаллическом состоянии при T = 298.15 K.

Теплоемкость

Теплоемкость Ph₃Sb(OC(O)C≡CPh)₂ изучена в температурном интервале 5-364 Κ адиабатической вакуумной методами калориметрии И в интервале 306 – 452 К методами дифференциальной сканирующей калориметрии. Теплоемкость 30 - 60образца составляла % суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в области АВК и 25-45 % в области ДСК. Сглаживание экспериментальных точек $C_{\rm p}^{\rm o}$ проводили в виде степенных (21).коэффициенты, полиномов соответствующие приведённые В табл. 30, рассчитывались методом наименьших квадратов С помощью специальных программ.

<i>Т</i> , К	6-18	15-50	48-150	148-250	245-360	350-426
	18.3559	89.4718	-56.9303	-205850	434439	-251503
	-342.617	112.7432	255.258	557495	-259960	108200
Koohhuuueuru	2381.99	39.4909	-167.265	-602665	64458.8	-18534.1
с Лии//К мат	-7011.05	-8.24311	86.6960	325505	-8472.41	1582.76
а _i , Дж/(К·моль)	11097.0	-29.5876	-24.4695	-87820.1	622.910	-67.3203
	-8563.4	12.0927	3.45220	9472.29	-24.2950	1.14057
	2430.00	54.1697	-0.191173	—	0.392809	—

Таблица 30. Коэффициенты в полиномах $C_p^o = f(T)$ для *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы

Экспериментальные точки $C_{\rm p}^{\rm o}$ и усредняющая кривая $C_{\rm p}^{\rm o} = f(T)$ бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы во всем изученном диапазоне температур приведены на рис. 35. Теплоемкость соединения плавно увеличивается с ростом температуры в интервале, где отсутствуют какие-либо фазовые превращения (участок AB); начиная с T ~ 425 К C_p^o резко возрастает с увеличением температуры (участок ВС), что обусловлено началом плавления кристаллов $Ph_3Sb(OC(O)C\equiv CPh)_2$. Из 35 бис-фенилпропиолат рис. видно. что трифенилсурьмы плавится с разложением (участок C'D), поэтому получить значения его теплоемкости в жидком состоянии и оценить термодинамические характеристики плавления не представлялось возможным. Деструкция образца была подтверждена данными независимого ТГ-анализа. За температуру плавления $T_{\rm fus}^{\rm o}$ = 442.2 ± 0.5 К принимали температуру, соответствующую максимальному значению кажущейся теплоемкости $C_p^{\circ} = 4789 \, \text{Дж/(K \cdot моль)}$ в интервале превращения.

По экспериментальным данным о низкотемпературной теплоемкости *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы (20 < *T* < 50 K) была проведена мультифрактальная обработка [123-125] и определена фрактальная размерность *D*.



Рис. 35. Температурная зависимость теплоемкости бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы

Оказалось, что для *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OC(O)C\equiv CPh)_2$ фрактальная размерность равна D = 1.5, характеристическая температура $\theta_{max} = 202.3$ К. С данными параметрами уравнение (25) описывает значения C_p^o в указанном интервале температур с погрешностью ±0.5%. Методика определения величин описана в разделе 2.2 настоящей диссертации. Полученное значение фрактальной размерности соответствует цепочечно–слоистой топологии структуры $Ph_3Sb(OC(O)C\equiv CPh)_2$.

Стандартные термодинамические функции

По полученным экспериментальным данным нами были рассчитаны стандартные термодинамические функции изученного соединения от $T \rightarrow 0$ до 442 К (табл. 31). Экстраполяцию значений теплоемкости от начала измерений 5.66 К до 0 К проводили по функции теплоемкости твердых тел Дебая, что, характерно для кристаллических бездефектных структур.

Таблица 31. Стандартные термодинамические функции

Ph₃Sb(OC(O)C≡CPh)₂ в кристаллическом состоянии (M = 643.35 г/моль)

ΤV	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T),$	$H^{\circ}(T)$ – $H^{\circ}(0)$,	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
I, \mathbf{K}	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль
5	2.51	0.00320	0.842	0.00105
6	4.19	0.00650	1.44	0.00218
7	6.39	0.0123	2.27	0.00364
8	8.87	0.0194	3.26	0.00675
9	11.5	0.0296	4.45	0.0104
10	14.2	0.0424	5.81	0.0157
15	30.09	0.1515	14.44	0.06504
20	50.11	0.3508	25.77	0.1646
25	70.25	0.6520	39.12	0.3260
30	89.47	1.052	53.64	0.5576
35	107.7	1.545	68.82	0.8637
40	124.83	2.127	84.35	1.247
45	140.7	2.791	99.97	1.707
50	156.7	3.534	115.6	2.246
60	184.8	5.243	146.7	3.558
70	211.9	7.227	177.2	5.178
80	237.7	9.477	207.2	7.101
90	261.7	11.98	236.6	9.321
100	283.8	14.71	265.4	11.83
110	304.5	17.65	293.4	14.63
120	324.2	20.79	320.8	17.69
130	343.7	24.13	347.5	21.04
140	363.4	27.67	373.6	24.65
150	381.2	31.39	399.4	28.51
160	402.5	35.32	424.7	32.63
170	420.6	39.44	449.6	37.00
180	438.6	43.73	474.2	41.62
190	457.1	48.21	498.4	46.49
200	476.1	52.87	522.3	51.59

Таблица 31. Окончание

	$C_{\rm p}^{\rm o}(T),$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T),$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>1</i> , K	Дж/(К∙моль)	кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль
210	495.4	57.73	546.0	56.93
220	514.9	62.78	569.5	62.51
230	535.5	68.04	592.9	68.32
240	557.9	73.50	616.1	74.37
250	583.0	79.20	639.4	80.64
260	612.9	85.18	662.8	87.15
270	641.2	91.46	686.5	93.90
273.15	649.5	93.49	693.9	96.07
280	666.5	97.99	710.3	100.9
290	689.5	104.8	734.1	108.1
298.15	707.7	110.5	753.5	114.2
300	711.9	111.8	757.8	115.5
310	735.1	119.0	781.6	123.2
320	759.7	126.5	805.3	131.2
330	785.6	134.2	829.1	139.4
340	812.1	142.2	852.9	147.8
350	838.0	150.5	876.8	156.4
360	863	159	900	165
370	882	168	925	174
380	901	176	948	184
390	917	186	972	193
400	930	195	995	203
410	945	204	1018	213
420	966	214	1041	223
430	975	224	1064	234
440	986	233	1087	245
442	989	235	1092	247

При этом параметры уравнения (29), равные $\theta_D = 57.67$ К и n = 6, описывали экспериментальные значения C_p^o в интервале 6 – 12 К с погрешностью ±0.7 %. При расчете функций учитывали, что в интервале 0 – 6 К оно описывает теплоемкость с той же погрешностью. Методика расчета функций приведена в разделе 2.2 настоящей диссертации.

Энергия и энтальпия сгорания

Энергию сгорания бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы определяли в 7 опытах. Масса навески составляла ~ 0.2 г. Данные эксперимента представлены в табл. 32. После опыта был проведен анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа твердые продукты сгорания бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы Sb_2O_4 (85 мас.%), триоксид сурьмы Sb_2O_3 (15 мас.%). В продуктах сгорания сурьмы в свободном виде не обнаружено. Поскольку в продуктах сгорания обнаружено незначительное количество триоксида сурьмы, была введена соответствующая поправка на неполное окисление металла (табл. 32). Кроме того, при вычислении $\Delta_c U$ вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества, сгорание применявшегося парафина, неполноту сгорания углерода, образование раствора HNO₃. При расчетах принимали, что процесс протекает в калориметрической бомбе в соответствии с уравнением:

Ph₃Sb(OC(O)C≡CPh)₂(κ p) + + 41.25O₂(Γ) → 36CO₂(Γ) + 12.5H₂O(κ) + 0.5Sb₂O₄(κ). (60)

При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллического *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.04782\%$) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -5.25$ моль) [104, 105]. Тогда, стандартная энтальпия сгорания исследованного образца при T = 298.15 К:

 $\Delta_{c}H^{\circ}(298.15, Ph_{3}Sb(OC(O)C\equiv CPh)_{2}, \kappa p) = -18339.2 \pm 7.8 \ \kappa Дж/моль.$

Таблица 32. Результаты опытов по определению энергии сгорания *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)C≡CPh)₂

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт№3	Опыт№4	Опыт№5	Опыт№6	Опыт№7
т, г	0.14736	0.17185	0.18390	0.17382	0.18404	0.21308	0.16118
<i>т</i> (пар), г	0.71959	0.72130	0.72326	0.72565	0.73092	0.73158	0.73140
<i>т</i> (х.н.), г	0.00234	0.0022	0.00200	0.00195	0.00203	0.00173	0.00172
<i>W</i> , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), \mathrm{K}$	2.55773	2.60983	2.63888	2.62794	2.66422	2.72144	2.62152
$\Delta_{ m c} U$, Дж	37867.2	38638.5	39068.6	38906.7	39443.8	40290.9	38811.6
<i>q</i> (пар), Дж	33636.3	33716.2	33807.8	33919.5	34165.9	34196.7	34188.3
<i>q</i> (х.н.), Дж	39.2	36.8	33.5	32.6	34.0	29.0	28.8
<i>q</i> (сажа), Дж	5.48	6.39	6.84	6.46	6.84	7.92	5.99
<i>q</i> (HNO ₃), Дж	4.10	4.69	4.69	6.44	5.27	5.86	4.69
<i>q</i> (Sb ₂ O ₃), Дж	3.61	4.20	4.50	4.25	4.50	5.21	3.94
- $\Delta_{ m c} U^{ m o}$, кДж/моль	18320.54	18310.44	18308.832	18352.318	18350.775	18333.084	18360.81

 $-\Delta_{\rm c} U^{\circ} = 18326.2 \pm 7.8$ кДж/моль

Стандартные термодинамические функции образования.

По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартным энтальпиям образования продуктов сгорания (CO₂(г) [106], H₂O(ж) [106], Sb₂O₄(кр) [107]), рассчитали стандартную энтальпию образования *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы:

 $\Delta_{\rm f} H^{\circ}(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2, \kappa p) = 146.2 \pm 8.0 \,\kappa \text{Дж/моль}.$

Стандартную энтропию образования и стандартную функцию Гиббса образования кристаллического $Ph_3Sb(OC(O)C=CPh)_2$ при T = 298.15 К рассчитали по методике, описанной в разделе 2.2 настоящей диссертации:

 $\Delta_{\rm f}$ S°(298.15, Ph₃Sb(OC(O)C=CPh)₂, кр) = -1536 ± 5 Дж/(К·моль).

 $\Delta_{\rm f}G$ °(298.15, Ph₃Sb(OC(O)C=CPh)₂, кр) = 604.1 ± 8.0 кДж/моль.

Полученные значения стандартных характеристик образования *бис*-фенилпропиолата тетрафенилсурьмы соответствуют уравнению (61):

 $Sb(\kappa p) + 36 C(\Gamma p) + 12.5H_2(\Gamma) + 2 O_2(\Gamma) \rightarrow Ph_3Sb(OC(O)C \equiv CPh)_2 (\kappa p),$ (61) где гр – графит.

3.7. Зависимость «состав – свойство» в ряду изученных органических производных пятивалентной сурьмы

В настоящей работе впервые были 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.

Остановимся более детально на выявленных зависимостях.

Плавление

В изученном температурном интервале обнаружены фазовые и физические превращения производных пятивалентной Для изученных сурьмы. всех рассмотренных веществ в изученном температурном интервале выявлено плавление. Стандартные термодинамические характеристики плавления приведены в табл. 33. Все представленные сурьмаорганические комплексы плавятся в сравнительно близких температурных интервалах, исключением является бис(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы, который плавится в значительно более высоком интервале температур, что, по-видимому, обусловлено влиянием двух объемных адамантанкарбоксилатных 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 *п*-*п*-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.

Соединение	Температурный интервал К	$T_{\rm fus}^{\rm o} \pm 0.5,$	$\Delta_{\rm fus} H^{\rm o},$ к Лж/моль	$\Delta_{\text{fus}}S^{\text{o}},$ $\exists \mathbf{w}/(\mathbf{K} \text{ моль})$
	иптервал, п	Л	кдик/ шолв	
$Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$	375-408	398.8	19.4 ± 0.2	48.8 ± 0.5
Ph ₄ SbOC(O)Ph	407-445	437.5	26.4 ± 0.2	60.3 ± 2.1
$Ph_3Sb(OC(O)Ph)_2$	423–458	447.5	34.5 ± 0.3	77.2 ± 1.2
$Ph_4Sb(O_2CC_{10}H_{15})$	414-446	439.9	19.0 ± 0.2	43.0 ± 0.5
Ph₄SbOC(O)C≡CPh	426-453	450.2	—	-
$Ph_3Sb(OC(O)C\equiv CPh)_2$	425–453	442.2	—	-
Ph ₅ Sb [76]	370–420	403.3	—	-
Ph ₃ Sb(O ₂ CCH=CH ₂) ₂ [77]	390-430	428.4	—	-
$Ph_3Sb(O_2CCMe=CH_2)_2$ [78]	400–440	418.7	—	_
$Ph_3Sb(O_2CCH=CHCH_3)_2[79]$	400–435	420.3	—	_
$Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2$ [80]	485–515	495.1	47.4±0.5	95.1±0.9

Таблица 33. Стандартные термодинамические характеристики плавления изученных производных пятивалентной сурьмы

Мультифрактальная обработка

По данным о низкотемпературной теплоемкости (T < 50 K) была проведена мультифрактальная обработка и установлена цепочечно-слоистая топология структуры изученных веществ. В табл. 34 приведено сравнение значений фрактальных размерностей изученных производных пятивалентной сурьмы. Отметим, что для всех соединений D и θ_{max} (табл. 34) определялись для одного и того же температурного интервала. Это позволило оценить относительную жесткость структур сравниваемых соединений и представить ее изменение в виде ряда (62):

 $\theta_{\max} (Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2) \approx \theta_{\max} (Ph_3Sb(OC(O)C\equiv CPh)_2) < \theta_{\max} (Ph_4SbOC(O)C\equiv CPh) < \theta_{\max} (Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2) < \theta_{\max} (Ph_3Sb(O_2CCMe=CH_2)_2) \approx \theta_{\max} (Ph_4Sb(O_2CC_{10}H_{15})) < \theta_{\max} (Ph_4Sb(O_2CC_{10}H_{15}))$

$$(\Theta_{\max}(Pn_4SOUC(O)Pn) < \Theta_{\max}(Pn_3SO(OU(O)Pn)_2) \approx \Theta_{\max}(Pn_5SO) < \Theta_{\max}(Pn_$$

 $<\theta_{\max}(Ph_3Sb(O_2CCH=CH_2)_2) \approx \theta_{\max}Ph_3Sb(O_2CCH=CHCH_3)_2),$ (62)

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

Соединение	D	θ _{max} , K	δ, % [*]		
Ph ₃ Sb(OC(O)C ₂ H ₅) ₂	1.4	218.1	0.5		
Ph ₄ SbOC(O)Ph	1.2	230.0	0.2		
$Ph_3Sb(OC(O)Ph)_2$	1.2	245.7	0.6		
$Ph_4Sb(O_2CC_{10}H_{15})$	1.5	228.0	0.5		
Ph₄SbOC(O)C≡CPh	1.5	211.0	0.5		
$Ph_3Sb(OC(O)C\equiv CPh)_2$	1.5	202.3	0.5		
Ph ₅ Sb [76]	1.3	246.7	1.0		
Ph ₃ Sb(O ₂ CCH=CH ₂) ₂ [77]	1.4	251.1	0.6		
Ph ₃ Sb(O ₂ CCMe=CH ₂) ₂ [78]	1.5	227.6	0.6		
Ph ₃ Sb(O ₂ CCH=CHCH ₃) ₂ [79]	1.3	262.4	1.2		
$Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2$ [80]	1.6	201.6	0.8		
Температурный интервал: 20–50 К					

Таблица 34. Фрактальные размерности *D* и характеристические температуры θ_{max} изученных производных пятивалентной сурьмы

^{*} - ошибка, с которой определялись параметры D и θ_{max}

Вероятнее дикротоната диакрилата всего, плотная упаковка И трифенилсурьмы обусловлена π-π-взаимодействиями двойных связей карбоксилатных заместителей при атоме сурьмы (рис. 36). А на рыхлую упаковку бис(1-адамантакарбоксилата) и бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы влияют объемные заместители. Такая же зависимость должна наблюдаться при более высоких температурах.



Рис. 36. Фрагмент цепочки молекул комплекса диакрилата трифенилсурьмы в кристалле [77]

Термодинамические функции

Экспериментальные значения C_p° были использованы для расчета стандартных термодинамических функций производных пятивалентной сурьмы в кристаллическом и жидком состояниях: $C_p^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$ и $G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ в интервале $T \rightarrow 0$ до температуры начала разложения веществ. В табл. 35 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 (63):

 $S^{\circ} (Ph_{3}Sb(OC(O)C\equiv CPh)_{2}) \approx S^{\circ} (Ph_{3}Sb(O_{2}CC_{10}H_{15})_{2}) > S^{\circ} (Ph_{3}Sb(OC(O)Ph)_{2})$ $S^{\circ} (Ph_{4}SbOC(O)C\equiv CPh) \approx S^{\circ}(Ph_{3}Sb(O_{2}CCH=CHCH_{3})_{2}) > S^{\circ} (Ph_{3}Sb(O_{2}CCM=CH_{2})_{2}) >$ $> S^{\circ} (Ph_{4}SbOC(O)Ph) \approx S^{\circ} (Ph_{4}Sb(O_{2}CC_{10}H_{15})) > S^{\circ} (Ph_{3}Sb(OC(O)C_{2}H_{5})_{2}) \approx$ $\approx S^{\circ} (Ph_{5}Sb) > S^{\circ} (Ph_{3}Sb(O_{2}CCH=CH_{2})_{2}).$ (63)

144
Соотнионно	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T),$	H°(T)-H°(0),	$S^{\circ}(T),$	-[G°(T)-H°(0)],
Соединение	Дж/(К•моль)	кДж/моль	Дж/(К•моль)	кДж/моль
$Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$	507.3	84.54	585.0	89.87
Ph ₄ SbOC(O)Ph	564.4	89.33	611.8	93.07
$Ph_3Sb(OC(O)Ph)_2$	618.1	98.36	685.0	105.8
$Ph_4Sb(O_2CC_{10}H_{15})$	595.8	92.84	626.1	93.83
Ph₄SbOC(O)C≡CPh	581.5	93.87	646.3	98.83
$Ph_3Sb(OC(O)C\equiv CPh)_2$	707.7	110.5	753.5	114.2
Ph ₅ Sb [76]	531.0	83.96	584.8	90.38
Ph ₃ Sb(O ₂ CCH=CH ₂) ₂ [77]	510.5	84.66	582.4	88.97
$Ph_3Sb(O_2CCMe=CH_2)_2$ [78]	555.9	92.71	636.3	97.00
Ph ₃ Sb(O ₂ CCH=CHCH ₃) ₂ [79]	584.4	94.99	644.5	97.17
$Ph_3Sb(O_2CC_{10}H_{15})_2$ [80]	734.7	111.8	741.2	109.1

Таблица 35. Стандартные термодинамические функции при *T* = 298.15 К изученных производных пятивалентной сурьмы в кристаллическом состоянии

В полученной последовательности прослеживается зависимость, аналогичная ряду (62): жесткому (диакрилату трифенилсурьмы) соответствует (бис(1минимальное значение энтропии, наименее жестким адамантанкарбоксилату) бис-фенилпропиолату трифенилсурьмы) И максимальное значение энтропии. Дикротонат трифенилсурьмы выбивается из данной зависимости из-за наличия метильной группы, которая обуславливает большое значение возможных конформаций, и, как следствие, большое значение энтропии. Кроме этого, из табл. 35 видно, что стандартные термодинамические функции увеличиваются линейно с ростом молярной массы соединения ряда Ph₃SbX₂ (рис. 37-40).



Рис. 37. Изотерма (T = 298.15 K) зависимости теплоемкости соединений ряда Ph_3SbX_2 от их молярной массы



Рис. 38. Изотерма (T = 298.15 K) зависимости абсолютной энтропии соединений ряда Ph_3SbX_2 от их молярной массы



Рис. 39. Изотерма (*T* = 298.15 K) зависимости энтальпии соединений ряда Ph₃SbX₂ от их молярной массы



Рис. 40. Изотерма (*T* = 298.15 K) зависимости функции Гиббса нагревания соединений ряда Ph₃SbX₂ от их молярной массы

Термохимические характеристики

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. В табл. 36 приведено сравнение стандартных термодинамических характеристик образования органических соединений сурьмы (V) исследованных в настоящей работе и ранее. Из анализа значений величин $\Delta_f H^{\circ}$, $\Delta_f S^{\circ}$, $\Delta_f G^{\circ}$ видно, что термохимические параметры образования линейно уменьшаются при увеличении молярной массы при переходе от пентафенилсурьмы к монокарбоксилату тетрафенилсурьмы и дикарбоксилату трифенилсурьмы. На рис. 41-43 приведены изотермы (T = 298.15 К) зависимостей энтальпии, энтропии и функции Гиббса образования от молярной массы в рядах $Ph_5Sb - Ph_4SbX - Ph_3SbX_2$ соединений, изученных в настоящей работе. Ранее в работе [84] была установлена аналогичная зависимость в ряду пентафенилсурьма – ацетофеноноксимат тетрафенилсурьмы – *бис*(ацетофеноноксимат) трифенилсурьмы (рис. 44).

Таблица 36. Стандартные термодинамические характеристики образования при *T* = 298.15 К производных пятивалентной сурьмы в кристаллическом состоянии

соединение	$\Delta_{ m f} H^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_{\mathrm{f}}S^{\circ},$ Дж/(К·моль)	$\Delta_{ m f}G^{\circ}$, кДж/моль
$Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$	-657.8±7.4	1642±7	-192.2±7.4
Ph ₄ SbOC(O)Ph	-10.89 ± 0.03	1435±6	416.9 ± 2.7
$Ph_3Sb(OC(O)Ph)_2$	-388.6±14.5	1597 ± 7	87.55 ± 14.5
$Ph_4Sb(O_2CC_{10}H_{15})$	-27.10±15.7	2226±6	636.3±15.7
$Ph_{3}Sb(O_{2}CC_{10}H_{15})_{2}$	-825.0±18.9	2885±8	34.73±18.96
Ph₄SbOC(O)C≡CPh	165.14±0.45	1426±6	590.30±12.4
$Ph_3Sb(OC(O)C\equiv CPh)_2$	146.2±8.0	1536±5	604.1±8.0
Ph ₅ Sb	844.1±19.5	1218.9±1.9	1208.07±19.5



Рис. 41. Изотермы (*T* = 298.15 К) зависимостей энтальпии. энтропии и функции Гиббса образования от молярной массы в ряду Ph₅Sb - Ph₄SbOC(O)Ph - Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂



Рис. 42. Изотермы (T = 298.15 K) зависимостей энтальпии. энтропии и функции Гиббса образования от молярной массы в ряду Ph₅Sb - Ph₄Sb(O₂CC₁₀H₁₅)- Ph₃Sb(O₂CC₁₀H₁₅)₂



Рис. 43. Изотермы (T = 298.15 K) зависимостей энтальпии. энтропии и функции Гиббса образования от молярной массы в ряду Ph₅Sb - Ph₄SbOC(O)C=CPh - Ph₃Sb(OC(O)C=CPh)₂



Рис. 44. Изотермы (T = 298.15 K) зависимостей энтальпии. энтропии и функции Гиббса образования от молярной массы в ряду Ph₅Sb – Ph₄SbONCPhMe – Ph₃Sb(ONCPhMe)₂

выводы

- 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 Ph₃SbX₂, 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 $T \to 0$ до температуры начала разложения.
- 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 $\Delta_{\rm f} H^{\circ}$, $\Delta_{\rm f} S^{\circ}$, $\Delta_{\rm f} G^{\circ}$ в кристаллическом состоянии при T = 298.15 K.
- 7. Установлен линейный характер зависимостей термодинамических функций органических производных сурьмы (V) от их состава.
- 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 ЛИТЕРАТУРЫ

- Зефиров Н.С. Химическая энциклопедия / Зефиров Н.С. // Москва: Большая Российская энциклопедия. В 5 т. – 1995. – Т. 4. – 639 с.
- Tiekink E.R.T. Gold derivatives for the treatment of cancer / Tiekink E.R.T. // Critical Reviews in Oncology / Hematology. – 2002. – Vol. 42. – No 3. – P. 217–224.
- Sharma P. Perspectives of antimony compounds in oncology / Sharma P., Perez D., Cabrera A., Rosas N., Arias J.L. // Acta Pharmacologica Sinica. – 2008. – Vol. 29. – P. 881–890.
- Kakusawa N. Hypervalent organoantimony compounds 12-ethynyltetrahydrodibenz[c,f][1,5]azastibocines: Highly efficient new transmetallating agent for organic halides / Kakusawa N., Tobiyasu Y., Yasuike S., Yamaguchi K., Seki H., Kurita J. / Journal of Organometallic Chemistry. – 2006. – Vol. 691. – No. 13. – P. 2953–2968.
- 5. Nianyuan Tan. An organoantimony complex with intramolecular N→Sb coordination as effective and recyclable catalyst for the allylation of aldehydes with tetraallyltin / Nianyuan Tan, Tong Nie, Chak-Tong Au, Donghui Lan, Shuisheng Wu, Bing Yi // Tetrahedron Letters. 2017. Vol. 58. P. 2592–2595.
- Dodonov V.A. A one-step oxidative synthesis of trimethylantimony(V) diacylates
 / Dodonov V.A., Gushchin A.V, Vorob'ev O.G., Zinov'eva T.L. // Russian
 Chemical Bulletin. 1994. Vol. 4. No. 3. P. 497.
- Dodonov V.A. Syntheses of antimony(V) derivatives from trimethyl and triphenylantimony(III), dihydric phenols, and tert-butyl hydroperoxide / Dodonov V.A., Fedorov A. Yu., Usyatinsky R.L., Zaburdyaeva S.N., Gushchin A.V. // Russian Chemical Bulletin. – 1995. – Vol. 44. – No. 4. – P.730–733.
- Dodonov V.A.. Synthesis and structures of triphenylantimony oximates / Dodonov V.A., Gushchin A. V., Gorrkaev D.A., Fukin G.K., Starostina T.I., Zakharov L.N., Kurskii Yu.A., Shavyrin A.S. // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2002. – Vol. 51. – No. 6. – P. 1051–1057.
- 9. Moiseev D.V. Pd-catalyzed C-arylation of unsaturated compounds with pentavalent triarylantimony dicarboxylates / Moiseev D.V., Gushchin A.V.,

Shavirin A.S., Kursky Y.A., Dodonov V.A. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2003. – Vol. 667. – P. 176–184.

- Moiseev D.V. Tetraphenylantimony carboxylates in the cascade Pd-catalyzed C-phenylation reaction of methyl acrylate in the presence of peroxide / Moiseev D.V., Morugova V.A., Gushchin A.V., Shavirin A.S., Kursky Y.A., Dodonov V.A. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2004. – Vol. 689. – P. 731–737.
- Gushchin A.V. Catalytic C-phenylation of methyl acrylate with triphenylantimony(V) dicarboxylates / Gushchin A.V., Moiseev D.V., Dodonov V.A. // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2001. – Vol. 50. – No. 7. – P. 1291–1294.
- Gushchin A. V. Phenyl Derivatives of Antimony(III, V) and Bismuth(III, V) in the Presence of Palladium Salts, as C-Phenylating Agents for Methyl Acrylate / Gushchin A.V., Moiseev D.V., Dodonov V.A. // Russian Journal of General Chemistry. – 2002. – Vol. 72. – No. 10. – P. 1571–1575.
- Gushchin A.V. Dephenylation of triphenylbismuth(V) and antimony(V) derivatives in a methyl acrylate-methanol system in the presence of copper and palladium salts. Gushchin A.V., Korotkova M.V., Malysheva Yu.B., Morugova V.A., Moiseev D.V. Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2006. Vol. 55. No. 4. P. 679–682.
- 14. Xiao-Yin Zhang. Two organoantimony (V) coordination complexes modulated by isomers of trifluoromethylbenzoate ligands: Syntheses, crystal structure, photodegradation properties // Xiao-Yin Zhang, Lian-sheng Cui, Xia Zhang, Fan Jin, Yu-Hua Fan // Journal of Molecular Structure. – 2017. – Vol. 1134. – P. 742–750.
- Matsuda H. Reaction of carbon dioxide with epoxides in the presence of pentavalent organoantimony compounds / Matsuda H., Ninagawa A., Nomura R., Chemistry Letters. – 1979. – P. 1261–1262.
- 16. Nomura R. Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides in the presence of organoantimony compounds as novel catalysis / Nomura R.,

Ninagawa A., Matsuda H. // Journal of Organic Chemistry. – 1980. – Vol. 45. – P. 3735–3738.

- Lermontov S.A. Fluorides of group V and VI elements as new catalysts for the reaction of CO2 with oriranes / Lermontov S.A., Shkavror S.V., Lermontov A.S., Zavorin S.L., Russian Chemical Bulletin. – 1998. – Vol. 47. – P. 1607–1609.
- Dostal L. Efficient and Reversible Fixation of Carbon Dioxide by NCN-Chelated-Organoantimony(III) Oxide / Dostal L., Jambor R., Ruzicka A., Erben M., Jirasko R., Cernoskova E., Holecek J.// Organometallics. – 2009. – Vol. 28. – P. 2633–2636.
- 19. Karunakara Moorthy Boopathi. Solution-processable antimony-based lightabsorbing materials beyond lead halide perovskites / Karunakara Moorthy Boopathi, Priyadharsini Karuppuswamy, Anupriya Singh, Chintam Hanmandlu, Lin Lin, Syed Ali Abbas, Chien Cheng Chang, Pen Cheng Wang, Gang Li, Chih Wei Chu // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – Vol. 5. – P. 20843–20850.
- 20. Gielen, M. Metal-based anti-tumour drugs / Gielen, M. // Freund Publishing House Ltd, London. – 1988.
- Keppler B.K. Metal complexes in cancer chemotherapy / Keppler B.K. // VCH, Weinheim. – 1993.
- Kopf-Maier P. Complexes of metals other than platinum as antitumour agents.
 European Journal of Clinical Pharmacology. 1994. Vol. 47. P. 1–16.
- Alama A. Organometallic compounds inoncology: implications of novel organotins as antitumor agents / Alama A., Tasso B., Novelli F., Sparatore F. // Drug Discovery Today. 2009. Vol. 14. P. 500–508.
- Hadjikakou S.K. Recent advances on antimony(III/V) compounds with potential activity against tumor cells / Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Hadjiliadis N. // Journal of Inorganic Biochemistry. –2015. Vol. 153. P. 293–305.
- 25. Urgut O.S. New antimony(III) halide complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation: The effect of the molecule's close contacts on in vitro cytotoxic activity / Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N.,

Manoli M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. // Materials Science and Engineering C. – 2016. – Vol. 58. – P. 396–408.

- 26. Urgut O.S. Addition of tetraethylthiuram disulfide to antimony(III) iodide; synthesis, characterization and biological activity / Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manoli M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. // Inorganica Chimica Acta. – 2016. – Vol. 443. – P. 141–150.
- 27. Han A. Antimony(III) halide compounds of thioureas: Structures and biological activity / Han A., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manoli M., Tasiopoulos A.J., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. // Polyhedron. 2014. Vol. 79. P. 151–160.
- 28. Gupta R. Synthesis and pharmacological activity of diorganoantimony(III) and triorganoantimony(V) derivatives of Schiff bases derived from amino acids / Gupta R., Mathur M., Kumar A.S., Sharma J., Singh Y. // Journal of Saudi Chemical Society. 2017. Vol. 21. P. 67–75.
- Islam A. Cytotoxicity and apoptotic activity of novel organobismuth(V) and organoantimony(V) complexes in different cancer cell lines / Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M., Perreira-Maia E.C, Dittz D., Paz Lopes M.T., Ishfaq M., Frezard F., Demicheli C. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2016. Vol. 109. P. 254–267.
- Wang G.-C. Synthesis, crystal structures and in vitro antitumor activities of some arylantimony derivatives of analogues of demethylcantharimide / Wang G.-C., Xiao J., Yu L., Li J.-S., Cui J.-R., Wang R.-Q., Ran F.-X. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2004. – Vol. 689 – No. 9. – P. 1631–1638.
- 31. Sarwar S. Synthesis of heteroleptic pentavalent antimonials bearing heterocyclic cinnamate moieties and their biological studies / Sarwar S., Iftikhar T., Rauf M.K., Badshah A., Waseem D., Tahir M.N., Khan K.M., Khan G.M. // Inorganica Chimica Acta. 2018 Vol. 476. P. 12–19.
- 32. Iftikhar T. Structural elucidation and bioassays of newly synthesized pentavalent antimony complexes / Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S., Badshah A., Waseem

D., Tahir M.N., Khan A., Khan K.M., Khan G.M. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2017. – Vol. 851. – P. 89–96.

- 33. Berman J. Current treatment approaches to leishmaniasis / Berman J. // Curr.
 Opin. Infect. Dis. 2003. Vol.16 P. 397-401.
- 34. Gielen M. Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine / Gielen M., Tiekink E.R.T. // John Wiley & Sons, Chichester. – 2005. – P. 441.
- 35. Додонов В.А. Диакрилаты трифенилвисмута и трифенилсурьмы в синтезе металлосодержащего полиметилметакрилата / Додонов В.А., Гущин А.В., Кузнецова Ю.Л., Моругова В.А. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Химия. 2004. No. 1 С.86–94.
- Naka K. Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Phenyl-Substituted Cyclooligostibine and Acetylenic Compounds / Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. // Macromolecules. – 2006. – Vol. 39. – No. 24. – P. 8257–8262.
- Naka K. Periodic Terpolymerization of Cyclooligoarsine, Cyclooligostibine, and Acetylenic Compound / Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. // Macromolecules. – 2007. – Vol. 40. – No. 5. – P. 1372–1376.
- Naka K. Synthesis of Polymers Containing Group 15 Elements via Bismetallation of Acetylenic Compounds / Naka K. // Polymer Journal. – 2008. – Vol. 40. – No. 11. – P. 1031–1041.
- Chujo Y. Conjugated Polymer Synthesis / Chujo Y. // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2010.
- 40. Carraher C.E. Synthesis, structural characterization, and preliminary cancer cell study results for poly(amine-esters) derived from triphenyl-group VA organometallics and norfloxacin / Carraher C.E., Roner M.R., Thibodeau R., Johnson A.M. // Inorganica Chimica Acta. 2014. Vol. 423. P. 123–131.
- Котон М.М. Металлоорганические соединения и радикалы / Котон М.М. Москва: Наука. 1985. –13с.
- 42. US Patent No. 3287210, 1966; Chem. Abstr. -1967. Vol. 66. No. 19. P. 85070.

- 43. Карраер Ч. Металлоорганические полимеры / Карраер Ч., Шитс Д., Питтмен Ч. Москва: Мир. 1981. 352с.
- 44. Jin Jiang. Novel tetranuclear triarylantimony(V) complexes with (±)-mandelic acid ligands: synthesis, characterization, in vitro cytotoxicity and DNA binding properties / Jin Jiang, Handong Yin, Fangli Wang, Zhong Han, Fei Wang, Shuang Cheng, Min Hong // Dalton Transactions. 2013. Vol. 42. P. 8563–8566.
- 45. Шарутин В.В. Синтез и строение Sb-содержащих производных биядерных фенолов / Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К., Субачева О.В., Буквецкий Б.В., Попов Д.Ю., Герасименко А.В. // Координационная химия. 2002. Т. 28. No. 11. С. 812–817.
- 46. Шарутин В.В. Синтез и строение сурьмаорганических пероксидов / Шарутин В.В., Пакусина А.П., Смирнова С.А., Шарутина О.К., Платонова Т.П., Пушилин М.А., Герасименко А.В. // Координационная химия. 2004. Т. 30. No. 5. С. 336–343.
- 47. Sharutin V.V. Mono-, Bi-, and Trinuclear Triarylantimony Organylsulfonate Derivatives: Synthesis and Structure / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Kartseva M.K., Andreev P. V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 63. – No. 7. – P. 867–873.
- 48. Gushchin A.V. Synthesis of triphenylantimony (hydroxo)diketonates by oxidative methods / Gushchin A.V., Dodonov V.A., Usyatinsky R.L., Koreshkova E.R., Tipanov B.B. // Russian Chemical Bulletin 1994. Vol. 43. No. 7. P. 1239–1241.
- 49. Gushchin A. V. One-step synthesis of the chelate oxides of bis(trialkylantimony) by an oxidative method / Gushchin A.V., Usyatinsky R.L., Dodonov V.A // Russian Chemical Bulletin. 1995. Vol. 44. No. 1. P.149–150.
- 50. Ladilina E.Yu. One-step synthesis of pentavalent triphenylantimony derivatives Ph₃Sb(OSiR₃)₂, Ph₃Sb(OCH₂CH₂)₂NH and Ph₃Sb(OCH₂CH₂NMe₂)₂: X-ray molecular structure of Ph₃Sb(OSiMe₃)₂ / Ladilina E.Yu., Semenov V.V., Fukin G.K., Gushchin A.V., Dodonov V.A., Zhdanovich I.V., Finet J. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2007. – Vol. 692. – P. 5701–5708.

- 51. Гущин А.В. Синтез и строение диметакрилата трифенилсурьмы / Гущин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К., Сомов Н.В., Баранов Е.В., Шавырин А.С., Рыкалин В.И. // Журнал Общей Химии. – 2011. – Т. 81. – No. 3. – С.397–400.
- 52. Andreev P. V. Bis[(E)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoato]triphenylantimony(V) benzene monosolvate / Andreev P. V., Somov N. V., Kalistratova O.S., Gushchin A. V., Chuprunov E. V. // Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. 2013. Vol. 69. No. 3. P. m167–m167.
- 53. Fukin G.K. Experimental study of electron density distribution in crystals of antimony(V) dicarboxylate complexes / Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S., Gushchin A.V. // Structural Chemistry. – 2016. – Vol. 27. – P. 357–365.
- Gushchin A.V. Synthesis and Structure of Trimethylantimony Dimethacrylate / Gushchin A.V., Lakhanina E.A., Andreev P.V. // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – Vol. 87. – No. 11. – P. 2596–2599.
- 55. Kalistratova O.S. Synthesis and structure of bis[(2E)-3-(2-furyl)prop-2enoato]triphenylantimony Ph₃Sb[O₂CCH=CH(C₄H₃O)]₂ / Kalistratova O.S., Andreev P. V., Gushchin A. V., Somov N.V., Chuprunov E.V. // Crystallography Reports. – 2016. – Vol. 61 – No 3 – P. 391–394.
- 56. Moiseev D.V. Catalytic system based on triphenylantimony and tert-butyl hydroperoxide for the Heck reaction / Moiseev D.V., Gushchin A.V., Morugova V.A., Dodonov V.A. // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2003. Vol. 52. No. 9. P. 2081–2082.
- Artem'eva E.V. Synthesis of Binuclear Antimony Complexes with Tetraketonate Ligands / Artem'eva E.V., Sharutina O.K., Sharutin V.V. // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – Vol. 87. – No. 12. – P. 2904–2905.
- Sharutin V.V. Interaction of pentaphenylantimony with carboranedicarboxylic acid / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2015. – Vol. 798. – P. 41–45.

- Ryabukhin D.S.. Reactions of N-phenylamide and phenyl(thio)esters of 3-phenylpropiolic acid with benzene under superelectrophilic activation / Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V., Vyazmin S.Yu. // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2012. – Vol. 61. – No. 4. – P. 843–846.
- 60. Sharutin V.V. Synthesis and structure of triphenylantimony diphthalate / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 59. No. 9. P. 947–950.
- 61. Sharutin V.V. Tris(3-Fluorophenyl)antimony derivatives (3-FC₆H₄)₃Sb(OC₆H₃Br₂-2,4)₂, (3-FC₆H₄)₃Sb(OC₆Cl₅-2,3,4,5,6)₂, and (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)C₆H₄(NO₂-2)]₂: synthesis and structure / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 63. No. 2. P. 174–179.
- Sharutina V.V. Tetra- and Triarylantimony pentafluoroand pentachlorophenoxides: synthesis and structure / Sharutina V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V.
 // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 62. – No. 10. – P. 1320–1326.
- Sharutin V.V. New preparation method of chlorotriphenylantimony aryloxides Ph₃SbCl(OAr) / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2016. – Vol. 42. – No. 1. – P. 32–36.
- 64. Sharutin V.V. Synthesis and structure of tri(o-tolyl) antimony dioximates / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artem'eva E.V., Makerova M.S. // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – Vol. 86. – No. 12. – P. 2671–2676.
- 65. Sharutin V.V. Tris(3-fluorophenyl)antimony dicarboxylates (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂ (R = CH₂Cl, Ph, CH₂C₆H₄NO₂-4, C₁₀H₁₅): Synthesis and structure / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Reshetnikova R.V., Lobanova E.V., Efremov A.N. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 62. – No. 11. – P. 1450–1457.
- 66. Sharutin V.V. Reactions of tricymantrenylantimony with halogens. Synthesis and structure of tricymantrenylantimony dihydroxide / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Andreev P.V. // Russian Journal of General Chemistry. 2018. Vol. 88. No. 5. P. 1049–1052.
- 67. Sharutin V.V. Synthesis and structures of tris(3-Fluorophenyl)antimony dicarboxylates: $(3-FC_6H_4)_3Sb[OC(O)R]_2$ (R = C₆H₃[(NO₂)₂-3,5)], CH₂Br, CH₂Cl,

and CH=CHPh) / Sharutin V.V.,O.K. Sharutina, A.N. Efremov, P.V. Andreev // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2018. Vol. 44. – No. 10. – P. 635–641.

- Sharutin V.V. Bis(tetraphenylantimony) succinate, malate, and tartrate: syntheses and structures / Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2018. – Vol. 40. – No. 9.– P. 643–647.
- 69. Sharutin V.V. Synthesis and Structure of Tris(4-fluorophenyl)antimony Dicarboxylates / Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – Vol. 86. – No. 8. – P. 1902–1906.
- Yi Chen. Synthesis, characterization and anti-proliferative activity of heterocyclic hypervalent organoantimony compounds / Yi Chen, Kun Yu, Nian-Yuan Tan, Ren-Hua Qiu, Wei Liu, Ning-Lin Luo, Le Tong, Chak-Tong Au, Zi-Qiang Luo, Shuang-Feng Yin // European Journal of Medicinal Chemistry. 2014. Vol. 79. P. 391–398.
- 71. Obata T. Synthesis, structural characterization and antitumor activity of 2-(di p-tolylstibano)- and 2-(di-p-tolylbismuthano)-N-p-tolylbenzamide / Obata T., Matsumura M., Kawahata M., Hoshino S., Yamada M., Murata Y., Kakusawa N., Yamaguchi K., Tanaka M., Yasuike S. // Journal of Organometallic Chemistry. 2016. Vol. 807. P. 17–21.
- Gupta A. Synthetic, spectroscopic and structural aspects of triphenylantimony(V) complexes with internally functionalized oximes: crystal and molecular structure of [Ph₃Sb(ON=C(Me)C₅H₄N-2)₂] / Gupta A., Sharma R. K., Bohra R., Jain V. K., Drake J. E., Hursthouse M. B, Light M.E. // Polyhedron. 2002. Vol. 21. P. 2387–2392.
- 73. Honglin Geng. Four triarylantimony(V) carboxylates: syntheses, structural characterization and *in vitro* cytotoxicities / Honglin Geng, Min Hong, Yuanguang Yang, Dacheng Li, Xuetong Li, Fulin Liu, Meiju Niu // Journal of Coordination Chemistry. 2015. Vol. 68. No.16. P. 2938–2952.
- 74. Li Quan. Synthesis, characterization and crystal structures of tri- and tetraphenylantimony(V) compounds containing arylcarbonyloxy moiety /

Li Quan, Han-dong Yin, Ji-chun Cui, Min Hong, Daqi Wang // Journal of Organometallic Chemistry. – 2009. – Vol. 694. – P. 3708–3717.

- 75. Li Quan. Synthesis and crystal structure of dinuclear tetraphenylantimony carboxylate derivatives based on different coordination modes / Li Quan, Handong Yin, Jichun Cui, Min Hong, Liansheng Cui, Minglei Yang, Daqi Wang // Journal of Organometallic Chemistry. 2009. Vol. 694. P. 3683–3687.
- 76. Smirnova N.N. Thermodynamic properties of pentaphenylantimony Ph₅Sb over the rangefrom T → 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.
- 77. Letyanina I.A. 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.
- 78. Markin A.V. 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.
- 79. Letyanina I.A. Calorimetric study of organic compounds of antimony and bismuth Ph₃Sb(O₂CCH=CHCH₃)₂ and Ph₃Bi(O₂CCH=CHCH₃)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.
- 80. Letyanina I.A. 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.
- 81. Smirnova N.N. Thermodynamic properties of tetraphenylantimony benzophenoxymate in the region of 0–450 K / Smirnova N.N., Letyanina I.A.,

Markin A.V., Larina V.N., Sharutin V.V., Molokova O.V. // Russian Journal of General Chemistry. – 2009. – Vol. 79. – No. 4. – P. 717–723.

- Letyanina I.A. Thermodynamics of tetraphenylantimony acetophenoneoxymate / Letyanina I.A., Smirnova N.N., Markin A.V., Ruchenin V.A., Larina V.N., Sharutin V.V., Molokova O.V. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2011. – Vol. 103. – P. 355–363.
- 83. Markin A.V. Standard thermochemical characteristics of formation of triphenylantimony bis(acetophenoneoximate) / Markin A.V., Letyanina I.A., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Molokova O.V. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – V.111. – P. 1499–1502.
- 84. Летянина И.А. Термодинамика органических соединений сурьмы(V) / Летянина И.А. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Нижний Новгород. – 2012.
- 85. Ningbo Li. Strong Lewis acids of air-stable binuclear triphenylantimony(V) complexes and their catalytic application in CeC bond-forming reactions / Ningbo Li, Renhua Qiu, Xiaohong Zhang, Yun Chen, Shuang-Feng Yin, Xinhua Xu // Tetrahedron. 2015. Vol. 71. P. 4275-4281.
- 86. Ozturk I.I. Synthesis, structural characterization and cytotoxicity of the antimony(III) chloride complex with N,N-dicyclohexyldithiooxamide / Ozturk I.I., Urgut O.S., Banti C.N., Kourkoumelis N., Owczarzak A.M., Kubicki M., Charalabopoulos K., Hadjikakou S.K. // Polyhedron 2013. Vol. 52. P.1403–1410.
- 87. Ozturk I.I. Synthesis, structural characterization and cytostatic properties of N,N-dicyclohexyldithiooxamide complexes of antimony(III) halides (SbX₃, X: Br or I)
 / Ozturk I.I., Urgut O.S., Banti C.N., Kourkoumelis N., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. // Polyhedron. 2014. Vol. 70. P. 172–179.
- 88. Ozturk I.I. Synthesis, characterization and biological activity of antimony(III) or bismuth(III) chloride complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation / Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manos M.J.,

Tasiopoulos A.J., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. // Polyhedron. – 2014. – Vol. 67. – P. 89–103.

- Ozturk I.I. Synthesis, characterization and biological studies of new antimony(III) halide complexes with ω-thiocaprolactam / Ozturk I.I., Banti C.N., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Kourkoumelis N., Charalabopoulos K., Hadjikakou S.K. // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2012. – Vol. 109. – P. 57–65.
- 90. Ozturk I.I. Interaction of antimony(III) chloride with thiourea, 2-mercapto-5- methylbenzimidazole, 3-methyl-2- mercaptobenzothiazole, 2- mercaptopyrimidine, and 2mercaptopyridine / Ozturk I.I., Kourkoumelis N., Hadjikakou S.K., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Butler I.S., Balzarini J., Hadjiliadis N. // Journal of Coordination Chemistry. – 2011. – Vol. 64. – No. 22. – P. 3859–3871.
- 91. Ozturk I. Structural motifs and biological studies of new antimony(III) iodide complexes with thiones / Ozturk I., Filimonova S., Hadjikakou S.K., Kourkoumelis N., Dokorou V., Manos M. J., Tasiopoulos A.J., Barsan M.M., Butler I.S., Milaeva E.R., J. Balzarini, Hadjiliadis N. // Inorganic Chemistry. 2010. Vol. 49. No. 2. P. 488–501.
- 92. Ozturk I.I. New antimony(III) bromide complexes with thioamides: synthesis, characterization, and cytostatic properties / Ozturk I.I., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N., Kourkoumelis N., Kubicki M., Tasiopoulos A.J., Scleiman H., Barsan M.M., Butler I.S., Balzarini J. // Inorganic Chemistry. 2009. Vol. 48. No. 5. P. 2233–2245.
- 93. Ozturk I.I. Synthesis, structural characterization, and biological studies of new antimony(III) complexes with thiones. The influence of the solvent on the geometry of the complexes / Ozturk I.I., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N., Kourkoumelis N., Kubicki M., Baril M., Butler I.S., Balzarini J. // Inorganic Chemistry. 2007. Vol. 46. No. 21. P. 8652–8661.
- 94. Long L.H. The heat of formation of antimony trimethyl / Long L.H., Sackman J.F.
 // Transactions of the Faraday Society. 1955. Vol. 51. -P. 1062-1064.
- 95. Bamford C.H. Physical and chemical properties of organo-metallic compounds. part I. The vapour pressures and freezing points of simple metal alkyls of groups

II,III, and V / Bamford C.H., Levi D.L. Newitt D.M. // Journal of Chemical Society. – 1946. – P. 468–471.

- 96. Fulem M. Vapor Pressure of Trimethylantimony and *tert*-Butyldimethylantimony / Fulem M., Moravek P., Pangra J., Hulicius E., Simecek T., Ruzicka K., Ruzicka V., Kozyrkin B., Shatunov V. // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2010. Vol. 55. – P. 362–365.
- 97. Benson S.W. / Benson S.W., Francis J.T., Tsotsis T.T. // Journal of Physical Chemistry. 1988. Vol. 92. P. 4515–4519.
- 98. Рабинович И.Б. Термодинамика металлоорганических соединений.
 Монография / Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Н.Новгород: изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 1996. 297 с.
- 99. Маслова В.А., Новоселова Н.В., Мосеева Е.М., Бережная Н.Д., Рабинович И.Б. // Тр. по химии и хим. технологии. – 1973. – No 2. – C. 51–52.
- 100. Lautsch W.F. Energet'ische Daten metallorganischer Verbindungen / Lautsch W.F., Trober A., Zimmer W., Mehner L., Linck W., Lehmann H.-M., Brandenburger H., Korner H., Metzschker H.-J., Wagner K., Kaden R. // Z. Chem. 1963. No. 3. P. 415–421.
- 101. Smith G.P., Patrick R. // Int. J. Chem. Kinetics. 1983. Vol. 15. No. 2.
 P. 167-185.
- 102. Birr K.-H. // Z. anorg. und allgem. Chem. 1960. V. 306. No. 1-2. P. 21-24.
- 103. Forward M.V., Bowden S.T., Jones W.D. // J Chem. Soc. 1949. P. 121-126.
- 104. Скуратов С.М. Термохимия / Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. В
 2 т. Т. 2. Москва: изд-во МГУ. –1966. 436 с.
- 105. Washburh E.W. Standard states for bomb calorimeter / Washburh E.W. // Journal of Research of. National. Burear of Standards. – 1933. – Vol. 10. – P. 525–558.
- 106. Cox J.D. Codata key values for thermodynamics / Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. // New York. – 1984.
- 107. Mah A.D. // Report of Investigation. Bureau of Mines. U. S. Department of the Interior. – 1962.

- 108. K.G. Ramanathan, T.M. Srinivasan, Proc. Indian Acad. Sci. A49 1959. P. 55.
- 109. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений / Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. // Москва: Мир – 1971. – 944 с.
- 110. Фокса Д. Физика и химия твердого состояния органических соединений. / Фокса Д., Лейбма М., Вайсбергера А. // Москва: Мир – 1968. – 738 с.
- Chase MW Jr. NIST-JANAF themochemical tables, 4th ed. J PhysChem Ref Data Monogr. – 1998.
- 112. DeSorbo W. The low temperature specific heat of antimony / DeSorbo W. // Acta
 Metall. 1953. Vol.1. P. 503-507.
- 113. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // Journal of Chemical. Thermodynamic. – 1997. –Vol. 29. – No. 1. – P. 623–637.
- 114. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.// Приборы и техника эксперимента. −1985. – Т. 6. – С. 195–197.
- 115. Hohne G.W.H. Differential scanning calorimetry / Hohne G.W.H., Hemminger
 W.F., Flammersheim H.F. // Springer–Verlag Berlin Heidelberg 2003. 299 p.
- 116. Drebushchak V.A.. // J. Therm. Anal. Cal. 2005. V. 79. P. 213–218.
- 117. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и хим. технологии. 1975. –
 No. 4. С. 109–110.
- 118. Лебедев Ю.А. Термохимия парообразования органических веществ / Лебедев Ю.А., Мирошнеченко Е.А. // Москва: Наука. – 1981. – 214 с.
- 119. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry / Rossini F.D. // New York: Interscience. – 1956. – Chapter 4; Chapter 3, Chapter 5.
- 120. Battino R. Single-Pan Balances, Buoyancy, and Gravity or "A Mass of Confusion" / Battino R., Williamson A.G. // Journal of Chemical Education. 1984. Vol. 61. No. 1.
- 121. Олейник Б.И. Новое абсолютное определение энтальпии сгорания янтарной кислоты / Олейник Б.И., Микина В.Д., Александров Ю.И. // Тр. по химии и хим. Технологии. – 1975. – No. 4. – С. 22–26.
- 122. Meija J. Atomic weights of the elements 2013 / Meija J., Coplen T.B., Berglund M., Brand W.A., De Bievre P., Groning M., Holden N.E., Irrgeher J., Loss R.D., Walczyk

T., Prohaska T. // Pure and Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 88. – No. 3. – P.265–291.

- 123. Якубов Т.С. // Доклады академии наук СССР. 1990. Т. 310. No. 1. С. 145–149.
- 124. Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всеросс. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань. 1996. С. 200–202.
- Lazarev V.B., Izotov A.D., K.S. Gavrichev, Shebersheneva O.V. // Thermochim. Acta. - 1995. - Vol. 269. -P. 109-116.
- 126. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. No 1. С. 111–128.
- 127. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Журнал физической химии. 1965. Т. 39. No 8. С. 2077–2080.
- 128. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. Vol. 297. P. 143-149.
- McCullough J.P. Calorimetry of Non-reacting Systems / McCullough J.P., Scott D.W. // London: Butterworth. – 1968.
- 130. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б // ДАН СССР. 1977. Т. 237. No. 3. С. 641–644.
- 131. Шарутин В.В. Синтез и строение дипропионата трифенилсурьмы. / Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П., Платонова Т.П., Фукин Г.К., Захаров Л.Н. // Координационная химия. 2001. Т. 27. No. 5. С. 396–398.
- 132. Sharutin V.V. Synthesis and structure of tetraphenylantimony 2-furoinate and benzoate / Sharutin V.V., Pakusina A.P., Platonova T.P., Egorova I.V., Sharutina O.K., Gerasimenko A.V., Sergienko A.S., Gerasimenko E.A. // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2002. – T. 28. – No. 11. – C. 753–757.
- 133. Sharutin V.V. Structural Features of Triorganylantimony Dicarboxylates R₃Sb[OC(O)R')]₂ / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Platonova T.P., Smirnova S.V., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2003. – Vol. 29. – No.11.– P. 780.
- 134. Sharutin V.V. Synthesis and structure of tetraphenylantimony 1adamantanecarboxylate and triphenylantimony bis(1-adamantanecarboxylate) /

Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Pakusina A.P., Smirnova S.A. // Russian Journal Inorganic Chemistry. – 2009. – Vol. 54. – P.389–395.

- 135. Sharutin V.V. Synthesis and structure of tetra- and triphenylantimony phenylpropiolates / Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kotlyarov A.R. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 60. – No. 4, pp. 465–468.
- 136. Markin A.V. Thermodynamic properties of triphenylantimony dipropionate $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$ over the range from $T \rightarrow 0$ to 430 K / Markin A.V., Lyakaev D.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Journal of Chemical Thermodynamics. 2017. Vol. 106. P. 303–308.
- 137. Lyakaev D.V. Thermodynamics of tetraphenylantimony benzoate Ph₄SbOC(O)Ph
 / Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. //
 Journal of Chemical Thermodynamics 2019. Vol. 131. P.322–329.
- 138. Маркин А.В. Термодинамика дибензоата трифенилсурьмы / Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лякаев Д.В., Климова М.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – No 10. – С. 1439–1446.
- 139. Лякаев Д.В. Термохимические свойства дибензоата трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)Ph)₂ / Лякаев Д.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – No. 9. – С. 1333–1336.
- 140. Lyakaev D.V. Thermodynamic properties of tetraphenylantimony 1adamantanecarboxylate / Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – Vol. 133. – P. 1143–1148.
- 141. Лякаев Д.В. Термохимические свойства Ph₄Sb(OC(O)C₁₀H₁₅) и Ph₃Sb(OC(O)C₁₀H₁₅)₂ / Лякаев Д.В., Маркин А.В., Хабарова Е.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – No. 9. – С. 1384–1389.
- 142. Маркин А.В. Термодинамические свойства Ph₄Sb(OC(O)C≡CPh) / Маркин
 А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Фомин В.М., Шарутин В.В.,

Шарутина О.К. // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – No. 1. – С. 6-15.

- Markin A.V. Thermodynamics of triphenylantimony *bis*-phenylpropiolate / Markin A.V., Lyakaev D.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Thermochimica Acta. – 2020. – V. 690. – P. 1-10.
- 144. Лякаев Д.В. Термохимические свойства бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы Ph₃Sb(OC(O)C≡CPh)₂ / Лякаев Д.В., Маркин А.В., Горюнова П.Е., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – No. 2. – С. 192–196.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ИЗУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ļ	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{\rm p}^{ m o}$	Т, К	$C_{\rm p}^{ m o}$
	CEP	ИЯ 1	14.97	26.8	94.19	214.8
	5.52	2.86	15.65	28.73	96.05	218.5
	5.66	3.09	16.34	30.79	100.00	225.5
	5.74	3.25	17.04	32.76	102.84	230.6
	5.86	3.47	17.74	34.51	106.25	235.7
	5.96	3.71	18.46	36.32	106.56	236.1
	6.23	4.20	19.30	38.30	109.97	242.1
	6.39	4.48	20.40	41.80	113.08	246.6
	6.54	4.72	24.50	53.70	116.50	252.1
	6.69	4.97	27.53	62.72	119.93	256.8
	6.85	5.25	30.56	71.17	123.62	262.5
	7.01	5.52	33.65	79.43	127.07	266.3
	7.33	6.17	36.78	87.83	130.51	271.4
	7.50	6.53	39.94	96.37	133.68	275.4
	7.67	6.89	43.13	104.4	137.15	280.4
	7.84	7.23	46.35	112.3	140.60	285.4
	8.19	8.09	49.60	120.1	144.05	290.3
	8.38	8.38	52.87	127.6	147.71	295.8
	8.56	8.77	56.17	135.1	150.96	300.1
	8.74	9.25	59.48	142.9	154.42	305.2
	8.97	9.80	63.18	151.4	157.88	310.2
	9.12	10.1	66.14	158.6	161.34	315.2
	9.32	10.5	70.56	168.7	164.81	320.6
	9.51	10.9	73.92	175.5	166.97	323.5
	9.71	11.3	77.27	182.3	168.28	325.6
	10.11	12.3	80.64	188.7	171.75	330.6
	10.50	13.5	84.01	194.6	173.81	333.0
	11.10	15.4	86.77	200.8	175.90	337.0
	11.72	17.1	CEP	ИЯ 2	178.70	340.6
	12.34	19.2	81.73	190.8	181.61	345.1
	12.99	21.2	85.92	199.4	185.08	349.6
	13.64	23.0	89.29	204.9	189.14	355.0
	14.30	24.8	92.66	211.4	192.20	359.6

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К·моль) дипропионата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$ (M = 499.18 г/моль)

Таблица 1. Окончание

<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{\rm p}^{\rm o}$	<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}^{\rm o}$
195.69	363.6	303.69	516.0	336.3	564
199.60	369.1	307.36	520.0	339.3	567
202.65	372.9	307.30	520.0	341.9	573
206.14	378.7	312.02	525.8	345.3	577
209.99	383.7	312.99	526.3	348.3	585
213.53	388.2	316.65	530.9	351.3	590
217.04	392.5	318.10	534.8	354.3	597
220.55	397.7	321.24	540.0	357.3	603
224.07	402.8	322.28	542.3	360.3	607
227.58	408.1	325.90	548.7	362.8	610
231.10	413.3	326.91	549.8	365.8	615
234.63	417.5	330.57	557.3	368.8	621
238.15	423.2	331.54	558.7	371.8	632
241.68	428.3	335.21	563.3	374.8	643
245.21	433.8	336.16	563.3	377.8	664
248.81	439.2	339.84	569.3	380.8	692
252.35	444.3	341.10	573.0	383.8	730
255.89	448.9	344.48	577.9	386.8	871
259.44	453.3	345.35	580.0	389.9	1089
262.98	459.0	349.92	587.0	392.8	1383
266.53	464.2	354.50	598.0	395.8	1952
270.09	469.9	359.09	605.0	398.8	5070
273.64	474.9	CEPI	AR 3 [*]	401.4	1520
277.19	480.4	307.3	521	404.8	768
280.75	485.1	310.8	524	407.8	709
284.30	489.4	313.8	528	410.8	709
287.86	494.6	316.3	531	413.8	713
291.42	498.9	319.3	536	416.8	714
294.70	503.2	322.4	544	419.8	717
296.70	505.7	324.3	547	422.8	719
298.51	508.3	327.3	551	425.8	721
300.00	510.5	330.3	558	428.8	721
302.70	515.2	333.0	560	431.8	723

* - приведено каждое третье значение

	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$
	CEP	ИЯ 1	22.51	49.65	109.78	244.9
	5.54	2.34	25.94	60.95	113.32	250.2
	5.81	2.55	29.45	71.99	116.00	255.0
	6.27	3.24	31.45	78.35	119.80	261.9
	6.56	3.56	33.00	82.86	123.36	267.2
	6.92	4.25	33.62	84.60	126.75	273.3
	7.71	5.93	35.87	91.20	128.00	275.2
	7.98	6.39	36.50	93.16	132.80	282.4
	8.34	7.11	40.06	103.7	136.00	287.0
	8.69	7.77	43.00	111.0	139.71	293.2
	9.05	8.57	46.68	120.9	144.47	301.3
	9.58	9.70	49.76	127.9	146.16	303.2
	10.05	10.9	53.38	137.0	151.28	310.8
	10.43	12.0	57.02	145.6	155.00	315.0
	10.82	13.1	60.66	154.2	158.48	321.8
	11.21	14.2	64.31	162.1	161.00	326.0
	11.44	14.8	67.97	169.5	164.87	332.4
	11.66	15.5	71.63	177.1	168.10	336.4
	12.08	16.7	75.29	185.6	169.28	338.2
	12.66	18.4	78.00	192.0	172.52	344.3
	13.36	20.6	82.52	200.4	175.00	350.0
	14.03	22.5	85.67	207.1	179.52	354.2
	14.57	24.4	90.22	215.5	182.77	359.3
	15.26	26.4	CEP	ИЯ 2	187.00	368.0
	15.94	28.6	83.53	202.5	190.00	372.0
	16.62	30.88	85.67	207.0	193.46	377.4
	17.29	33.05	88.37	212.3	196.73	382.7
	17.96	35.26	92.48	218.9	200.00	387.0
	18.62	37.36	93.76	221.0	203.22	393.1
	18.80	38.09	95.63	223.7	206.89	398.7
	19.31	39.63	99.16	228.6	210.00	402.0
	19.97	41.69	102.70	234.0	212.74	408.9
	20.60	43.60	106.23	239.9	216.41	416.0

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К·моль) бензоата тетрафенилсурьмы Ph₄SbOC(O)Ph (*M* = 551.25 г/моль)

Таблица 2. Окончание

Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{\rm p}^{ m o}$	Т, К	$C_{\rm p}^{\rm o}$
218.00	417.0	323.03	617.6	421.6	1104
221.70	424.2	326.38	625.6	424.2	1230
226.59	431.8	329.73	632.0	426.5	1436
230.26	438.0	333.07	638.8	429.5	1795
233.93	444.7	337.11	646.4	432.5	2452
237.60	451.8	CEPI	48 3*	437.5	4371
241.26	457.6	321.5	615	438.5	3307
244.92	464.3	324.5	621	441.5	1175
248.56	469.4	327.5	627	445.5	990
252.20	476.9	330.5	634	447.5	977
255.84	483.2	333.5	639	450.5	975
259.46	489.4	336.5	645	453.5	975
260.21	492.1	339.5	649	456.5	975
263.38	496.3	342.5	656	459.5	974
266.99	503.4	345.5	660	462.5	973
270.59	511.1	348.5	666	465.5	973
274.19	516.9	351.5	671	468.5	973
277.77	523.2	354.5	677	471.5	973
281.34	529.8	357.5	682	474.5	973
284.91	536.8	360.5	689	477.5	973
288.45	544.4	368.5	709	480.5	973
291.98	551.8	377.2	731		
295.51	558.6	387.3	755		
299.02	565.4	397.5	780		
302.51	572.4	402.5	793		
305.98	579.5	405.5	800		
309.10	585.3	408.5	806		
312.86	594.4	411.5	830		
316.25	601.1	415.8	909		
319.65	610.9	419.2	1015		

* - приведено каждое третье значение

<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$
СЕРИЯ 1		25.53	58.85	122.57	289.4
5.44	2.00	28.98	69.64	126.15	296.2
5.82	2.60	32.47	81.02	129.74	302.0
6.15	3.20	35.99	92.40	133.33	308.8
6.53	3.69	39.54	103.1	136.93	315.3
6.94	4.24	43.11	113.4	140.60	322.1
7.34	4.75	46.69	123.3	144.21	328.0
7.69	5.30	51.19	135.1	147.83	333.9
8.05	5.76	54.40	143.9	151.46	340.7
8.45	6.32	58.03	153.9	155.10	346.2
8.84	7.12	61.66	163.0	158.75	352.0
9.23	7.88	65.31	172.1	162.40	358.0
9.63	8.72	68.96	180.6	166.06	363.8
10.03	9.64	72.62	189.6	169.73	369.7
10.44	10.4	76.28	198.0	173.42	376.5
10.88	11.4	79.78	207.2	177.11	382.3
11.31	12.7	83.25	215.2	180.81	389.2
11.75	13.9	85.30	220.1	184.52	395.7
12.35	15.6	87.43	224.7	188.23	402.3
13.09	17.7	89.50	231.2	191.96	409.4
13.82	19.9	CEP	ИЯ 2	195.70	415.6
14.53	22.1	87.71	225.9	199.64	422.8
15.23	24.4	90.58	232.8	203.41	429.3
15.99	26.90	94.13	239.6	207.18	435.6
16.69	29.02	97.67	247.9	210.94	443.1
17.38	31.36	101.21	252.6	214.70	449.9
18.06	33.60	104.75	258.4	218.45	457.1
18.73	35.65	108.30	264.2	222.21	464.1
19.51	38.29	111.86	270.6	225.97	471.1
20.07	40.03	115.43	276.8	229.72	478.9
22.14	47.11	119.00	282.4	233.70	487.6

Таблица 3. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К·моль)) дибензоата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OC(O)Ph)_2$ (M = 595.26 г/моль)

<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}^{\rm o}$	<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}^{ m o}$
237.25	493.5	327.5	682	419.5	931
241.00	500.6	329.5	686	422.5	934
244.75	506.5	331.9	691	425.5	938
248.50	513.9	334.5	697	428.5	958
252.24	519.9	337.5	704	431.7	1151
255.97	526.7	340.5	711	434.5	1467
259.88	534.6	343.5	719	437.5	1915
263.61	542.4	346.5	728	440.5	2492
267.32	549.8	349.5	736	443.5	3400
271.02	557.5	352.5	746	446.5	5500
274.10	563.5	355.5	754	449.5	2184
278.16	572.0	359.5	766	452.5	1087
282.43	581.1	362.5	773	455.5	1055
285.70	589.6	365.5	783	458.5	1055
289.32	597.7	368.5	790	461.5	1059
292.91	605.2	371.5	798	464.5	1061
296.47	614.7	374.5	805	467.5	1061
300.01	622.4	377.5	811	470.5	1067
303.52	630.0	380.5	819	473.5	1071
305.90	634.9	383.5	825	476.5	1077
306.93	637.4	386.5	833	480.5	1085
CEP	48 3*	389.5	844	CEPI	1Я 4*
304.5	634	392.5	855	303.5	632
309.5	643	395.5	865	307.5	644
311.5	648	398.5	873	310.5	652
314.5	655	401.5	884	313.5	661
317.4	661	404.5	893	316.5	670
319.5	664	407.5	900	319.5	694
321.5	669	410.5	905	322.5	913
324.3	674	413.5	914	325.5	1458
326.5	679	416.5	920	328.5	866

Таблица 3. Продолжение

Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{\rm p}^{\rm o}$
331.5	842	385.5	932	439.5	1001
334.5	847	388.5	936	442.5	1006
337.5	853	391.5	939	445.5	1011
340.5	860	394.5	943	448.5	1016
343.5	867	397.3	946	451.5	1021
346.5	873	400.3	950	454.5	1027
349.5	879	403.5	954	457.5	1032
352.5	884	406.7	957	460.5	1038
355.5	890	409.5	960	463.5	1042
358.5	895	412.5	963	466.5	1047
361.5	899	415.5	966	469.5	1048
364.5	903	418.5	970	472.5	1048
367.5	907	421.5	974	475.5	1049
370.7	913	424.5	978	478.5	1048
373.5	917	427.5	982	480.5	1049
376.5	920	430.5	986		
379.5	924	433.5	991		
382.5	928	436.5	996		

Таблица 3. Окончание

* - приведено каждое третье значение

<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}^{\rm o}$	<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}^{\rm o}$	Т, К	$C_{\rm p}^{\rm o}$
СЕРИЯ 1		18.64	35.73	115.62	261.0
5.60	1.84	19.37	38.30	118.47	266.4
6.02	2.81	19.97	40.40	122.03	273.1
6.37	3.45	22.04	47.03	125.58	279.8
6.75	4.11	25.76	58.96	129.16	286.2
7.12	4.73	29.14	69.67	132.74	293.0
7.48	5.41	32.45	80.00	136.32	299.1
8.20	6.68	36.00	90.55	139.91	305.2
8.59	7.43	39.57	100.4	142.54	309.7
8.96	8.33	43.22	110.4	143.97	312.3
9.34	9.31	46.70	119.4	145.55	314.9
9.72	10.1	50.38	129.0	147.15	317.5
10.11	11.0	54.00	138.1	149.14	320.9
10.51	11.9	57.52	146.3	150.69	323.1
10.75	12.5	61.18	154.6	155.90	331.4
10.83	12.5	64.89	162.3	158.96	336.6
10.98	12.9	68.60	169.6	162.58	341.7
11.23	13.7	72.42	177.6	166.21	347.9
11.83	15.1	76.05	184.6	169.84	353.7
12.43	16.4	79.67	191.3	170.71	355.7
12.46	16.7	84.28	200.2	173.46	359.6
13.16	18.5	87.35	206.1	173.97	360.0
13.38	19.0	89.57	209.1	177.61	366.0
13.90	20.4	CEP	ИЯ 2	181.26	372.2
14.12	21.0	91.05	213.3	184.91	378.5
14.55	22.1	94.41	219.7	188.57	384.4
14.89	23.3	98.03	226.8	192.23	390.9
15.25	24.20	101.38	232.3	195.92	397.5
15.43	24.80	105.00	240.1	199.60	404.7
15.94	26.70	108.54	247.0	203.29	410.4
16.77	29.40	111.46	252.8	207.36	418.8
17.36	31.30	112.04	253.9	210.69	424.1
17.96	33.36	114.92	259.5	214.39	430.5

Таблица 4. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/($K \cdot MOJE$) адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы $Ph_4Sb(OC(O)C_{10}H_{15})$ (M = 609.37 г/моль)

Таблица 4. Продолжение

Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{\rm p}^{\rm o}$
221.76	445.1	328.66	663.8	359.4	739
225.45	451.8	332.00	670.7	360.9	743
229.44	459.2	335.32	677.3	364.9	752
232.78	465.6	CEPI	4R 3 [*]	366.4	756
236.45	472.4	303.9	608	367.9	760
240.11	480.3	305.9	613	369.4	764
243.76	487.4	307.9	619	371.4	769
247.41	493.6	310.3	626	372.9	771
251.06	501.2	312.9	632	374.4	776
254.72	507.9	314.9	637	375.9	778
258.35	515.0	317.9	643	377.4	784
261.99	523.0	319.9	648	379.5	791
265.52	529.1	322.9	653	381.4	795
268.20	534.3	324.4	656	382.9	798
271.37	540.4	327.4	664	384.4	802
274.99	547.8	328.7	668	385.9	806
278.59	555.0	329.9	670	387.4	809
282.17	562.9	331.4	674	388.9	812
285.74	570.4	332.4	677	390.4	815
289.56	578.5	333.9	681	391.9	817
292.85	585.4	335.3	683	393.4	824
296.61	593.3	336.4	686	394.9	827
299.89	600.2	337.9	690	396.4	832
302.50	604.5	339.4	694	397.9	837
304.67	608.8	340.9	698	399.4	843
296.61	593.3	342.4	701	400.9	846
299.89	600.2	343.9	704	402.4	851
302.50	604.5	345.4	707	403.9	855
304.67	608.8	347.9	713	405.4	860
306.86	615.1	349.4	717	406.9	864
310.32	622.7	350.9	719	408.4	868
313.76	630.4	352.4	722	410.9	875
319.03	642.4	353.9	727	412.4	885
321.77	648.7	355.4	730	414.1	892
325.30	656.3	357.9	735	416.4	911

Т, К	C_{p}^{o}	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$
417.9	925	430.4	1351	443.4	1561
419.4	938	431.9	1537	444.9	1063
420.9	957	433.4	1819	447.9	1000
422.4	981	434.9	2258	449.4	1000
423.9	1014	436.4	2957	451.2	1004
425.4	1055	436.9	3281	452.8	1007
425.4	1055	438.4	4366	454.4	1012
427.4	1136	439.9	5350	454.9	1012
428.9	1223	441.4	4397	456.5	1012

Таблица 4. Окончание

* - приведено каждое третье значение

фенилпропиол	лата тетрафен	илсурьмы Ph	$_4$ Sb(OC(O)C=	CPh) $(M = 57)$	5.27 г/моль)
<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{\rm p}^{ m o}$
СЕРИЯ 1		25.55	64.16	138.43	307.8
5.88	3.51	29.08	76.20	141.70	313.1
6.06	3.77	32.66	87.21	145.00	318.4
6.26	4.09	36.25	98.26	149.08	326.5
6.35	4.35	39.85	109.5	152.61	331.4
6.49	4.62	43.46	119.4	156.16	337.3
6.62	4.93	47.07	128.4	159.71	342.9
6.75	5.24	50.70	138.3	163.24	349.7
6.87	5.51	54.33	147.6	166.78	354.7
7.00	5.64	57.96	156.1	170.31	360.6
7.12	5.95	61.61	164.7	173.83	366.2
7.25	6.20	65.27	173.2	177.34	371.6
7.54	6.79	68.89	181.7	180.85	377.0
7.78	7.46	72.54	190.0	184.37	382.6
8.07	8.13	76.22	198.2	187.88	388.2
8.37	8.97	79.90	206.2	191.38	394.1
8.65	9.46	83.57	214.2	194.86	399.0
9.03	10.3	87.24	221.7	198.35	404.3
9.32	11.1	СЕРИЯ 2		201.83	410.8
9.54	11.6	80.94	209.3	205.31	416.0
9.84	12.3	84.72	216.9	208.79	422.0
10.15	13.2	88.31	224.1	212.27	427.7
10.47	13.8	91.90	230.7	215.75	433.5
10.79	14.6	95.49	237.1	219.24	440.6
11.12	15.3	99.08	243.4	223.10	446.7
11.45	16.2	102.67	249.0	226.19	452.3
11.97	17.6	106.25	254.7	229.68	457.9
12.54	19.1	109.83	258.8	233.17	464.6
12.71	19.6	113.42	265.4	236.65	471.0
14.14	23.8	116.99	271.0	240.14	477.3
15.56	28.80	120.58	277.2	243.62	483.7
16.76	32.80	124.15	284.0	247.11	489.4
18.17	37.80	127.72	289.7	250.59	496.6
19.51	42.51	131.30	296.4	254.09	502.4
22.06	51.41	134.87	302.2	257.58	508.0

Таблица 5. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль))
<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$
261.07	514.5	313.7	610	364.7	720
264.55	520.6	315.2	612	366.0	724
268.04	527.7	316.7	614	367.7	727
271.54	532.5	318.2	617	369.2	731
275.04	539.3	319.7	619	370.8	735
278.52	546.0	321.2	622	372.2	738
282.01	551.3	322.7	624	373.7	741
285.49	557.9	324.2	627	375.2	744
288.98	563.8	325.7	628	376.7	748
292.45	570.0	327.2	631	378.2	751
295.92	576.3	328.7	634	379.7	754
299.39	583.8	330.2	637	381.2	758
302.84	590.0	331.7	639	382.5	762
306.27	596.6	333.2	642	384.2	766
309.74	602.8	334.7	646	385.7	769
313.21	609.1	336.2	649	387.0	772
316.68	614.3	337.7	652	388.7	774
320.15	620.0	339.2	655	390.2	777
323.61	625.5	340.7	658	391.7	781
327.10	630.8	342.2	662	393.2	784
330.57	637.5	343.7	666	394.7	786
333.80	643.5	345.2	671	396.2	789
337.10	650.4	346.7	675	397.7	793
340.93	658.8	348.2	678	399.2	795
344.40	668.1	349.7	683	400.7	797
347.86	677.4	351.2	686	402.2	801
CEPI	и я 3 [*]	352.7	689	403.7	803
303.3	590	354.2	693	405.2	806
304.7	594	355.7	696	406.7	808
306.2	597	357.2	700	408.2	808
307.7	599	358.7	705	409.7	811
309.2	602	360.2	710	410.2	810
310.7	605	361.8	712	411.7	812
312.2	607	363.2	716	413.2	814

Таблица 5. Продолжение

Т, К	$C_{\rm p}^{\rm o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$
414.7	816	428.2	850	441.7	1146
416.2	818	429.7	861	443.2	1317
417.7	821	431.2	872	444.7	1634
419.2	821	432.7	887	446.2	2221
420.7	823	434.2	907	447.7	3248
422.2	826	435.7	930	449.2	4493
423.7	829	437.2	957	450.2	5279
425.2	834	438.7	995	452.2	841
426.7	841	440.2	1054		

Таблица 5. Окончание

* - приведено каждое третье значение

<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$		
СЕРИЯ 1		65.03	199.1	153.13	388.4		
5.66	3.54	68.14	206.4	156.64	396.3		
6.04	4.27	70.56	213.1	160.15	402.5		
6.53	5.31	73.02	219.5	163.67	409.5		
7.05	6.51	75.41	225.6	167.20	415.7		
7.81	8.38	77.41	231.0	170.72	422.0		
8.4	9.90	80.35	238.6	174.22	428.9		
8.75	10.8	83.45	246.4	177.72	434.2		
9.85	13.8	86.33	253.4	181.22	439.8		
10.2	14.8	СЕРИЯ 2		184.72	446.3		
10.78	16.5	80.50	239.2	188.21	453.6		
11.15	17.5	83.50	246.3	191.69	461.1		
11.98	20.0	86.68	254.4	195.18	467.9		
12.82	22.6	89.07	259.7	198.67	474.1		
14.21	27.3	91.46	265.1	202.16	480.9		
15.60	32.31	93.84	270.8	205.66	486.4		
16.81	36.98	96.22	275.6	209.15	493.2		
18.35	43.22	98.59	280.6	212.66	500.0		
19.43	47.72	100.97	286.1	216.16	507.7		
22.09	58.76	103.93	292.2	219.66	514.3		
25.33	71.44	107.47	299.2	223.16	521.7		
28.55	83.70	110.99	306.3	226.66	527.6		
30.12	90.39	114.52	313.3	230.16	535.6		
32.43	98.49	118.06	319.7	233.66	543.6		
35.00	107.6	121.60	327.3	236.60	550.0		
37.25	115.4	125.14	334.6	240.67	560.0		
40.56	127.1	128.66	342.0	244.18	568.5		
43.55	135.9	132.19	348.3	247.69	577.8		
47.40	148.0	135.73	354.7	251.20	586.4		
51.50	160.8	139.27	361.9	254.72	597.5		
53.86	167.7	142.79	368.7	258.24	608.0		
55.83	173.1	146.31	375.0	261.80	617.3		
58.30	180.4	149.83	383.0	265.32	629.0		
62.03	190.9	149.25	380.3	268.84	638.0		

Таблица 6. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К·моль)) *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы $Ph_3Sb(OC(O)C\equiv CPh)_2$ (M = 643.35 г/моль)

Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$
272.36	648.0	314.2	745	367.2	877
275.89	655.8	315.4	748	368.7	881
279.42	664.6	317.2	753	370.4	885
282.95	674.5	318.7	757	371.7	888
286.48	681.3	320.2	761	373.2	891
290.02	689.2	321.7	764	374.7	894
293.55	697.0	323.2	768	376.2	896
297.08	706.0	324.7	771	377.7	898
300.60	713.6	326.2	774	379.2	901
304.12	720.7	327.3	777	380.7	903
307.60	728.4	329.2	782	382.2	904
311.07	737.4	330.7	786	383.7	907
313.66	743.7	332.2	790	385.2	909
317.94	755.1	333.7	793	386.7	911
321.36	763.6	335.2	797	388.2	913
324.75	772.4	336.7	801	389.7	915
328.13	779.2	338.2	805	391.2	916
331.48	788.0	339.7	809	392.7	918
334.82	796.5	341.2	812	394.2	921
338.13	805.1	342.7	816	395.7	924
341.42	813.1	344.2	819	397.2	926
344.69	821.2	345.7	824	398.7	928
347.94	829.5	347.2	827	400.2	930
351.15	837.2	349.2	832	402.7	933
354.36	845.5	350.7	836	404.2	936
357.56	852.9	352.2	840	405.7	938
360.74	861.9	353.7	843	407.2	941
362.31	865.2	355.2	848	408.7	944
363.90	869.6	356.7	850	410.2	948
СЕРИЯ 3*		358.2	855	411.7	950
306.7	726	359.7	859	413.2	952
308.2	730	361.2	862	414.7	955
309.7	734	362.7	866	416.2	956
311.2	737	364.2	869	417.7	959
312.7	741	365.7	874	419.2	962

Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$	Т, К	$C_{ m p}^{ m o}$
420.7	966	432.7	1546	444.7	4083
422.2	970	434.2	1731	446.2	3566
423.7	976	435.7	1978	447.7	1615
425.2	990	437.2	2324	449.2	-247
426.7	1045	438.7	2886	450.7	-1279
428.2	1148.	440.2	3404	452.2	-2391
429.7	1264	441.7	4303		
431.2	1394	443.2	4538		

Таблица 6. Окончание

* - приведено каждое третье значение