

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Крушева Мария Анатольевна**

**«Термодинамические характеристики растворения фуллерена C<sub>60</sub>  
в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде  
при различных температурах»**

1.4.4. Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Соловьев Сергей Николаевич

Москва – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Физико-химические свойства $C_{60}$ и его растворов.....	8
1.1. Основные физико - химические характеристики $C_{60}$ .....	8
1.2. Литературные данные о растворимости $C_{60}$ в различных растворителях.....	26
1.3. Термохимия растворов $C_{60}$ в исследуемых растворителях.....	41
Выводы по литературному обзору.....	49
Глава 2. Экспериментальная часть.....	50
2.1. Методы экспериментального определения термохимических величин....	50
2.2. Характеристика использованных реактивов и растворителей.....	53
2.3. Калориметрическая установка, методика термохимических измерений проверка надежности работы установки.....	54
2.4. Результаты измерения теплового значения калориметра.....	62
2.5. Результаты измерения энтальпий растворения $C_{60}$ в бензоле, толуоле о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, сероуглероде при 298,15 К....	66
2.6. Результаты измерения энтальпий растворения $C_{60}$ в толуоле, о-ксилоле о-дихлорбензоле при 288,15 К и 308,15 К.....	79
Глава 3. Обработка и обсуждение полученных данных.....	90
3.1. Стандартные величины энтальпий растворения $C_{60}$ в исследованных растворителях.....	90
3.2. Термодинамика растворения $C_{60}$ в исследованных растворителях.....	92
3.3. Вопросы особенностей сольватации $C_{60}$ в исследованных жидких системах.....	95
Заключение.....	102
Список литературы.....	104

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Фуллерены, как молекулярная форма углерода, были открыты в середине 80-х гг. XX века. Исследованиям этих веществ мировым сообществом ученых (Ruoff R.S., Kolker A.M, Malhotra R., Smith A.L., Lorents D.C., Tse D.S., Smalley R.E., Haufler R.E., Korobov M.V., Безмельницын В.Н., Islamova N.I., Yin J., Wang B.H., Sun J. P., Herbst M.H., Volpe P.L.O., Herbst M.H., Сидоров Л.Н., Чарыков Н.А., Троянов С.И., Семенов К.Н., Авраменко Н.В., Елецкий А.В., Смирнов Б.М., Гинзбург Б.М. и др.) посвящено большое количество литературы.

В настоящее время одним из наиболее важных и развивающихся направлений современной химии является изучение растворов фуллеренов и их производных. Соединения фуллерена, как единственной растворимой формы углерода, необычные физико-химические свойства растворов фуллеренов, связанные с экзотической структурой их молекул, возможностью образовывать кластеры, делают их уникальными объектами исследования с точки зрения электронного строения, оптических, термодинамических и других свойств.

В 1993 – 1995 гг. в научной литературе появились первые сообщения о необычной температурной зависимости растворимости фуллерена  $C_{60}$  в различных растворителях. Важность исследования растворов фуллеренов в органических растворителях была определена при разработке технологии синтеза этих соединений в макроскопических количествах. Для полной реализации всех возможных методов получения фуллеренов, их экстракции и очистке необходимо глубокое понимание особенностей их поведения в растворах, точные и надежные термодинамические характеристики растворения этих соединений в большом классе растворителей при различных температурах.

Анализ литературы в настоящее время выявил многочисленные работы, направленные на установление закономерностей процессов растворения и сольватации фуллеренов, влияния на них температуры. При этом данных по аномальной температурной зависимости растворимости фуллерена  $C_{60}$  в органических растворителях недостаточно, энтальпии растворения этого

вещества в органических растворителях немногочисленны, получены с большой погрешностью или совсем отсутствуют. Для ученых подобные исследования представляют, в первую очередь, практический интерес. Очевидно, что установление механизма сольватации фуллеренов позволит создать оптимальные и современные методы селективного проведения реакций с их участием, а также решить проблемы, связанные с управлением процесса кластерообразования.

**Целью работы** является определение термодинамических характеристик растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, толуоле, о-ксилоле, хлорбензоле, о-дихлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при различных температурах.

**Задачи исследования:**

- 1) Измерить энтальпии растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, толуоле, о-ксилоле, хлорбензоле, бромбензоле, о-дихлорбензоле, сероуглероде при 298,15 К;
- 2) Измерить энтальпии растворения  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К;
- 3) Определить стандартные энтальпии растворения для всех исследованных систем;
- 4) Получить полную термодинамическую характеристику растворения (стандартные энтальпии, энергии Гиббса и энтропии) в названных растворителях при 298,15К, для трех систем – при 288,15 и 308,15К;
- 5) Установить факт смены знака энтальпии растворения фуллерена  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле с минуса на плюс в интервале температур 298,15 – 308,15 К;
- 6) Установить корреляции между термодинамическими характеристиками растворения  $C_{60}$  и дипольными моментами молекул растворителей.

**Научная новизна работы:**

- 1) Впервые измерены энтальпии растворения  $C_{60}$  в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при 298,15 К, измерены энтальпии растворения  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле и

о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К, установлен факт смены знака энтальпии растворения в интервале температур 288,15 – 308,15 К;

2) Впервые получена полная термодинамическая характеристика растворения: стандартные величины энтальпий растворения  $C_{60(k)}$  в семи растворителях при 298,15 К, стандартные термодинамические функции (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) растворения  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15, 298,15 и 308,15 К, термодинамические функции растворения  $C_{60}$  в бензоле, хлорбензоле и бромбензоле при 298,15 К;

3) Установлены корреляции между термодинамическими характеристиками растворения  $C_{60}$  и дипольными моментами молекул растворителей.

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в получении высокоточных и надежных термодинамических характеристик растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах, которые могут быть использованы в научных и практических целях в качестве справочного материала.

**Методология и методы исследования.** Исследования по определению термодинамических характеристик растворения фуллерена  $C_{60}$  проводились с использованием термодинамического метода измерений и расчетов, традиционных методик термодинамического эксперимента.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1) Результаты измерения энтальпий растворения  $C_{60}$  в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, бромбензоле, сероуглероде при 298,15 К;

2) Результаты измерения энтальпий растворения  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле при 288,15 К и 308,15 К;

3) Стандартные величины энтальпий растворения  $C_{60}$  в исследованных растворителях;

4) Термодинамические характеристики растворения  $C_{60}$  в исследованных растворителях.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоит в поиске литературы по теме исследования, проведении экспериментов по изучению физико-химических свойств растворов, выполнении термодинамических измерений, вычислении энергии Гиббса и энтропии растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах. Совместно с научным руководителем проведено обсуждение результатов и написание научных публикаций.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность результатов обеспечивается использованием прецизионной калориметрической установки, высокой точностью измерений и корректностью современных термодинамических расчетов.

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в четырех статьях, три из которых индексируемы в системах SCOPUS и WOS, а также в девяти тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Апробация работы.** Отдельные результаты работы докладывались на: Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ – 2009" (г. Москва, 2009), XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT – 2015) (г. Нижний Новгород, 2015), XI Всероссийской школе - конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения), (г. Иваново, 2017), Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ – 2018" (г. Москва, 2018), Кластере конференций 2021: XIV Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (г. Иваново, 2021), IX школе-конференции «Современные аспекты химии» (г. Пермь, 2022), Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ – 2022" (г. Москва, 2022), а также регулярно заслушивались на заседаниях кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 126 страницах печатного текста, иллюстрирована 10 рисунками, включает 34 таблицы и список литературы, состоящий из 214 наименований.

Работа состоит из введения, трёх глав, основных результатов и выводов, списка литературы. В первой главе приведен обзор литературы; во второй изложены методы проведения эксперимента и результаты измерения энтальпий растворения  $C_{60}$  в различных растворителях при различной температуре; в третьей главе обсуждаются результаты проведенных исследований.

## ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $C_{60}$ И ЕГО РАСТВОРОВ

### 1.1. Основные физико - химические характеристики $C_{60}$

Открытие фуллеренов признано одним из удивительных и важнейших открытий в науке XX столетия. До открытия фуллеренов основными кристаллическими структурами углерода считались:

- алмаз – один из самых твердых веществ на земле, имеющий пространственную структуру, в которой атомы углерода тетраэдрически ориентированы относительно друг друга в пространстве;
- графит – очень мягкий материал, имеющий слоистую структуру, в которой каждый атом образует сильные химические связи с другими атомами;
- карбины ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) – открыты в середине 1960-х гг. XX века в СССР, представляют собой линейные сшитые двойными или чередующимися одинарными и тройными связями цепочки из атомов углерода. [1]

Впервые возможность существования сферических высокосимметричных молекул углерода была предсказана в 1970 г. японским ученым физико-химиком Осава (E. Osawa) [2]. В 1973 г. советские ученые Бочвар и Гальперн [3] подтвердили стабильность этих молекул теоретическими квантово-химическими расчетами. В 1983 г. группа ученых под руководством Д.Р. Хаффмана (D.R. Huffman) получила экспериментальные свидетельства наличия фуллеренов в продуктах электродуговой возгонки графита. В 1983 г. Е.А. Ролфинг с сотрудниками обнаружил в масс-спектрах массы  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . [4] Однако упомянутые исследования не были подтверждены экспериментально.

Авторами открытия новой аллотропной модификации углерода – фуллерена – являются англичанин Г. Крото (H.W. Kroto) и группа американцев под руководством Р.Е. Смолли (R.E. Smalley), которые, спустя 12 лет (в 1985 г.), исследовали продукты лазерной возгонки графита при 10000 °С в струе гелия. В масс-спектре фиксировались интенсивные, четкие пики с максимальной амплитудой для массы 720 а.е.м. и небольшой пик для массы 840 а.е.м., которые, исходя из гипотезы, выдвинутой учеными, соответствовали



кластерам  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и имели сферическую форму усеченного икосаэдра (группа симметрии  $I_h$ ). [5]

Название «бакминстерфуллерен» (сокращенное название – «бакиболл») молекулы получили в честь американского архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий полусферические архитектурные конструкции из пяти- и шестиугольники. [4]

Более детальное изучение фуллеренов началось с 1991 г., после открытия В. Кретчмером (W. Kretschmer), Д.Р. Хаффманом (D.R. Huffman) и их соавторами сравнительно производительного способа получения фуллеренов – возгонкой графита в электрической дуге (электродуговой метод получения фуллерена в граммовых количествах). Такой простой и недорогой метод получения уникального вещества послужил отправной точкой для масштабных исследований свойств нового материала, его применения в науке. Использование методики Кретчмера сделало возможным получение фуллеренов в количествах, необходимых для проведения дальнейших исследований, в частности, калориметрических. [6]

В 1992 г. в природном углеродном минерале шунгите были обнаружены природные фуллерены. В 1996 г. за открытие и дальнейшее исследование фуллеренов Г. Крото (H.W. Kroto), Р. Ф Керл (R.F. Curl) и Р. Е. Смолли (R.E. Smalley) были удостоены Нобелевской премии по химии. [7 – 13]

Фуллерены – это класс молекул, состоящих из атомов углерода и образующих оболочки с 12 пятиугольными кольцами и двумя или более шестиугольными кольцами, и представляющих собой выпуклые замкнутые многогранники. Молекулы фуллеренов принадлежат к классу аллотропных форм углерода и могут содержать от 20 до 540 углеродных атомов, расположенных на сферической поверхности. Результаты квантово-механических расчетов больших кластеров подтверждают стабильность фуллерена  $C_{540}$  [4, 14,15]

В отличие от алмаза, графита и карбина, фуллерен является молекулярной формой углерода. Его молекулы состоят из  $sp^2$  – гибридизованных атомов углерода, связанных между собой в трехмерные каркасы. В них можно выделить

двенадцати пятичленных циклов, изолированных друг от друга двадцатью шестичленными циклами. Уникальность строения фуллерена  $C_{60}$  состоит в том, что он проявляет свойства алкена с 30 двойными углерод-углеродными связями, обуславливающими его высокую реакционную способность. [16, 17]

С точки зрения стабильности фуллерены могут быть разделены на 2 типа. Граница между ними определяется правилом изолированных пентагонов (Isolated Pentagon Rule, IPR) [18], согласно которому наиболее стабильными являются те фуллерены, у которых нет смежных ребер; то есть пентагоны не соприкасаются друг с другом, находясь в окружении гексагонов. При соблюдении правила IPR минимизируется количество оборванных связей, исключается пространственная деформация фуллеренов, а молекула становится симметричной и стабильной. [19]

Фуллерен, содержащий менее 60 атомов углерода, неустойчив. Сделать устойчивой структуру нестабильных при обычных условиях фуллеренов возможно при переносе заряда с инкапсулированных атомов к углеродному каркасу. Наиболее стабильны фуллерены, в которых все пятиугольники окружены пятью шестиугольниками.

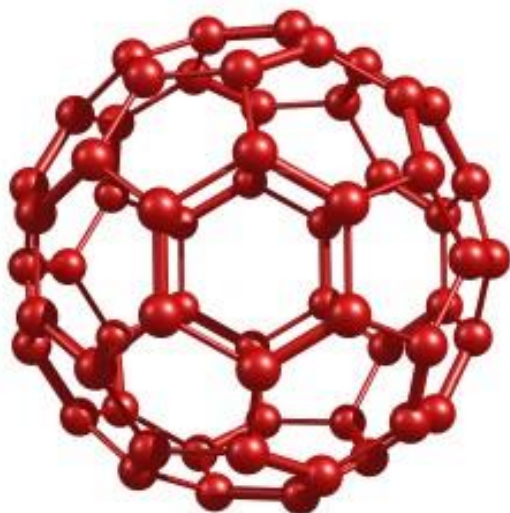


Рисунок 1.1 – Молекула фуллерена  $C_{60}$  сферически симметричный фуллерен  $C_{60}$  имеет симметрию  $I_h$  и является усеченный икосаэдром с двадцатью шести- и двенадцатью пятиугольными гранями. Молекула фуллерена  $C_{60}$  представлена на рисунке 1.1. В ней имеется два типа связей: между шестичленными циклами и общие связи для пяти-шестичленных граней с длинами, равными 1,39 Å и 1,45 Å соответственно. [20, 21]

В индивидуальном состоянии выделены соединения  $C_n$  с  $n = 60, 70, 78, 80, 82, 84, 88, 92$ . [4]

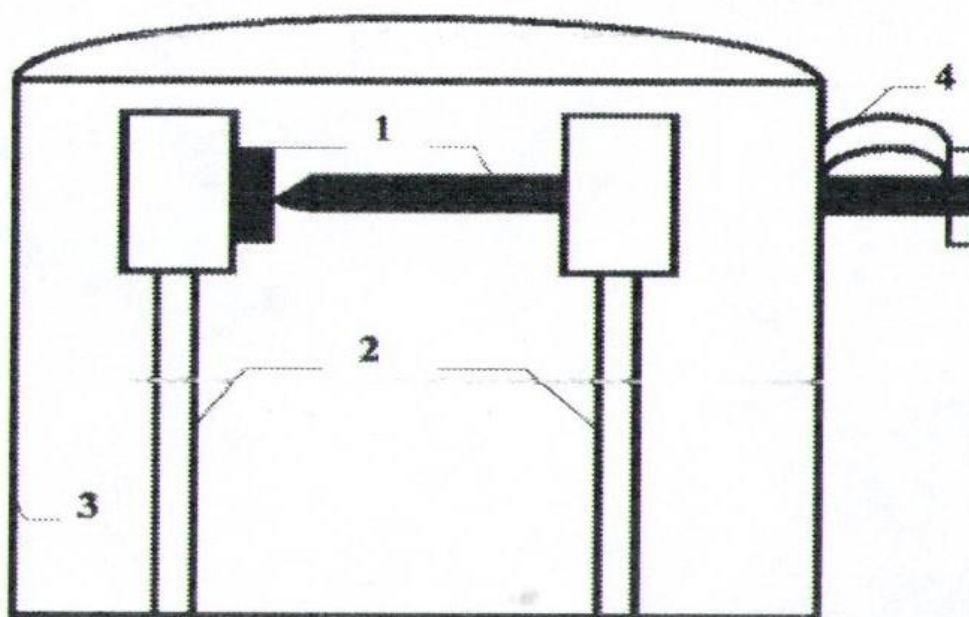
В [22] перечислены кристаллические структуры индивидуальных фуллеренов и их производных, экспериментально определенные по данным рентгеноструктурного анализа. Сформулирована модель "резиновой полости", позволяющая качественно предсказать типичные взаимные расположения ориентаций разупорядоченной молекулы.

Получение фуллеренов достаточно трудный, кропотливый и дорогой процесс. Исследование синтезированных электродуговым методом фуллеренов показало, что наиболее удобным и широко используемым в промышленности способом является метод их экстракции из фуллеренсодержащей сажи органическим растворителем (толуолом). К методам получения фуллеренов относят также возгонку графита с последующей десублимацией и пиролиз углеводородов.

При возгонке графита, требующей температур выше 2000 К, используют различные способы нагрева:

- 1) с помощью электрической дуги, или дуговой метод, предложенный В. Кретчмером (рисунок 1.2). Это один из первых и наиболее эффективных способов получения фуллеренов, основанный на термическом разложении графита. Используется как электролитический нагрев графитового электрода, так и лазерное облучение поверхности графита. Распыление графита осуществляется при пропускании через электроды тока с частотой 60 Гц, величина тока составляет 100 – 200 А, напряжение 10 – 20 В. При регулировке натяжения пружины, можно добиться, чтобы основная часть подводимой мощности выделялась в дуге, а не в графитовом стержне. Камера заполняется гелием, давление составляет 100 Тор (при более высоких давлениях агрегация фрагментов углерода затруднена). Скорость испарения графита при этом в установке может достигать 10 г/В. Поверхность медного кожуха, охлаждаемого водой, покрывается графитовой сажей. При выдерживании получаемого порошка в течение нескольких часов в кипящем толуоле получается темно-бурая жидкость. При ее выпаривании во вращающемся испарителе получается мелкодисперсный порошок, весом не более 10% от веса исходной графитовой сажи, в котором

содержится до 10% фуллеренов  $C_{60}$  (90%) и  $C_{70}$  (10%). Стоит отметить, что гелий при этом играет роль буферного газа. Атомы гелия наиболее эффективно по сравнению с другими атомами «тушат» колебательные движения возбужденных углеродных фрагментов, препятствующих их объединению в стабильные структуры, а также уносят энергию, выделяющуюся при объединении углеродных фрагментов;



- 1 – графитовые электроды;  
 2 – охлаждаемая медная шина;  
 3 – медный кожух;  
 4 – пружины.

Рисунок 1.2 – Установка для получения фуллеренов В. Кретчера [6]

2) лучевой (с помощью лазерного излучения, солнечных концентраторов или электронного пучка).

В 1985 г. при исследовании паров графита, полученных испарением лазерным лучом при длительности лазерного импульса 5 нс с поверхности вращающегося графитового диска, было обнаружено наличие кластеров (или многоатомных молекул) углерода, представленных на рисунке 1.3. Суть метода заключается в том, что гелий подается импульсами на определенное время. Лазер

включается в середине времени истока гелия, а испаряющийся материал захватывается потоком гелия, смешивается, охлаждается и затем конденсируется в кластеры. Степень кластеризации может варьироваться изменением давления газа, моментом включения лазерного импульса, а также длиной и геометрией канала. Иногда в конце канала устанавливается интегрирующая чаша, увеличивающая время кластеризации перед началом сверхзвукового расширения. После этого часть потока отбирается в масс-спектрометр;

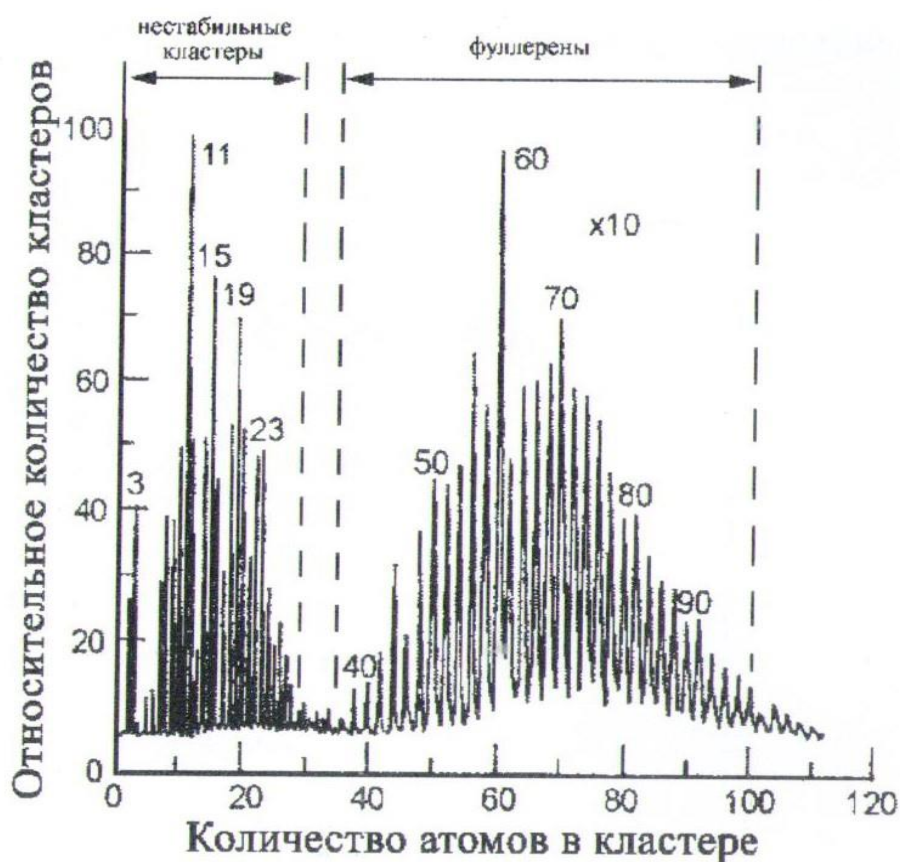


Рисунок 1.3 – Масс-спектр углеродных кластеров, получаемых при лазерном испарении графита [7]

3) плазменный (заключается, например, в использовании углеродсодержащих соединений типа  $CS_2$ . Они нагреваются в горячей плазме для разложения перед термостойкой пластиной-экраном, охлаждаемой для сбора твердых продуктов и выделения фуллеренов) [23, 24];

4) омическое электрическое нагревание, заключающееся в нагреве углерода или графита в прозрачной камере при заданном давлении инертного пара омическим электрическим нагреванием и концентрированным солнечным излучением до поверхностных температур порядка 3000 – 4000 °С с последующим сбором фуллеренов со стенок камеры или их извлечение из инертного газа [25];

5) индукционное (токами высокой частоты).

Индуктивное испарение графита (индукционное испарение образца углерода, находящегося на подложке из нитрида бора. Синтез проводится в атмосфере гелия при температуре около 2700 °С) [4, 6, 13, 14, 26 – 34];

б) с помощью коронного разряда, заключающийся во введении газовой смеси, содержащей 30 – 60 % CO, в реакционный сосуд и установлении коронного разряда. Аппарат содержит один или более графитовых электродов, которые могут быть нагреты добела) [35];

7) крекинг углеродов (сжигание веществ, содержащих углерод, в пламени и сбора конденсатов, содержащих фуллерены) [36];

Стоит отметить, что изначально все попытки найти более дешевые и производительные способы получения фуллеренов в количестве нескольких граммов (сжигание углеводородов в пламени, химический синтез и др.) не привели к успеху, дуговой метод долгое время оставался наиболее продуктивным. (его производительность составляла около 1 г/час). Позже фирма «Mitsubishi» наладила промышленное производство фуллеренов методом сжигания углеводородов. Однако, такие фуллерены содержат кислород, вследствие чего электродуговой метод получения чистых фуллеренов, предложенный П. Кретчмером и Д. Хаффманом в 1990 г., в настоящее время является наиболее эффективным в сравнении с альтернативными способами синтеза фуллеренов.

Фуллерены, находящиеся в конденсированном состоянии, принято называть «фуллеритами». Это пластические кристаллы, молекулы которого с легкостью способны менять пространственную ориентацию. Что обусловлено высокой симметрией молекулы и низкими энергетическими барьерами

(0,2 – 0,3 эВ). В таблице 1.1 приведены некоторые физические константы фуллерита  $C_{60}$ . Температура плавления фуллерита  $C_{60}$  оценивается в 1180 °С, плотность при н.у. равна 1,69 г/см<sup>3</sup>. Фуллерит обладает свойствами фотопроводника. Показатель преломления составляет 2,2 (длина волны 600 нм). Удельная поверхность 10 – 20 м<sup>2</sup>/г. [4]

Таблица 1.1 – Некоторые физические константы фуллерита  $C_{60}$  [18]

Величина	Значение
Постоянная решетки (ГЦК)	14,17 Å
Расстояние $C_{60} - C_{60}$	10,02 Å
Энергия связи $C_{60} - C_{60}$	1,6 эВ
Плотность	1,72 г/см <sup>3</sup>
Молекулярная плотность	$1,44 \cdot 10^{21}$ см <sup>-3</sup>
Изотермическая сжимаемость (300 К)	$6,9 \cdot 10^{-11}$ м <sup>2</sup> /Н
Температура фазового перехода	261 К
Температура Дебая	185 К
Теплопроводность (300К)	0,4 Вт/ мК
Электропроводность (300К)	$1,7 \cdot 10^{-7}$ см <sup>-1</sup>
Температура плавления	1180 °С
Диэлектрическая постоянная	4,0 – 4,5

Фуллерены термодинамически нестабильны по отношению к другим формам углерода – графиту (при нормальных условиях) и алмазу (при высоких давлениях). Существенное отличие кристаллов фуллеренов от молекулярных кристаллов многих других органических веществ в том, что у них не удастся наблюдать жидкую фазу. Это объясняется тем, что температура перехода в жидкое состояние для фуллерена при 1200 К превышает значение, при котором наступает деструкция углеродной сетки самой молекулы фуллерена. При 1200 К происходит переход  $C_{60}$  (фуллерит) →  $C_{60}$  (графит) в термодинамически более

стабильную фазу. В этом процессе сферические структуры фуллерита преобразуются в фрагменты плоских листов графита, а роль затравки играют микроскопические примеси (кислород, молекулы растворителя, продукты разложения фуллерена), инициирующие процесс разрушения благодаря химическим реакциям, ведущим к первоначальному распаду углеродного каркаса. Из-за этого фуллерены являются сырьем при синтезе искусственных алмазов. Превращение кристаллического фуллерена в алмаз происходит при комнатной температуре и давлении 20 ГПа, при этом аналогичное превращение фуллерена в графит происходит при давлении 30 – 50 ГПа и температуре 900 К. [37]

В [38] представлены результаты исследований структурных изменений в фуллеритах в процессе термических (до 1050 °С) воздействий. Определен температурный интервал разрушения фуллеритов  $C_{60}$  975 °С. Показано, что термическое разрушение  $C_{60}$  имеет необратимый характер и обусловлено деструкцией молекул фуллеренов.

Один из наиболее исследованных фуллеренов,  $C_{60}$ , внешне представляет собой мелкокристаллический порошок черного цвета, нерастворимый в воде, без запаха, молекула которого устойчива в инертной среде до температур  $\sim 1200$  К. При нормальных условиях (н.у.) фуллерены находятся в конденсированном состоянии и обычно имеют кристаллическую структуру. Некоторые характеристики фуллерена  $C_{60}$  представлены в таблице 1.2. [39]

В [40] на основе анализа литературных данных и собственных вычислений рекомендованы наиболее достоверные значения основных термодинамических функций фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ : энтальпий образования в твердом и в газообразном состоянии, давления насыщенного пара, энтальпий сублимации, энтальпий фазовых переходов, теплоемкости, энтропии в конденсированном состоянии, а также теплоемкости и энтропии в состоянии идеального газа. Обсуждены факторы, влияющие на результаты термодинамических исследований фуллеренов. Рассмотрены вопросы определения кристаллической структуры, частот нормальных колебаний фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с целью интерпретации,



взаимного согласования и экстраполяции термодинамических данных на широкий интервал температур.

Таблица 1.2 – Некоторые характеристики фуллерена  $C_{60}$  [39]

Величина	Значение
Диаметр углеродной сетки	7,1 А
Длина связи C=C	1,391 А
Длина связи C-C	1,455 А
Теплоемкость $C_{60}$	525,6 Дж/(моль·К)
Энергия ионизации	7,58 эВ
Растворимость в воде	< 10 – 11 г/л
Сродство к электрону	2,6 – 2,8 эВ
Точка кипения	сублимируется около 800 К
Стандартная энтальпия образования при 298,15	2346 ± 5 кДж/моль (для кристалла) 2530 ± 13 кДж/моль для газа
Стандартная энтальпия сгорания при 298,15 К	-25937 ± 17 кДж/моль
Энтропия при 298,15 К	427,1 Дж/(моль·К)
Стандартная энергия Гиббса образования при 298,15	2202 ± 17 кДж/моль

На рисунке 1.4 представлена температурная зависимость теплоемкости фуллерена  $C_{60}$ . Он показывает, что фуллерен  $C_{60}$  может существовать в трех физических состояниях: стеклоподобной кристаллической модификации (К III), кристаллической (К II) и в виде пластических кристаллов (К I). Кривая на рисунке 1.4 отражает взаимопревращения из К III в КII (86 К), и из К II в К I (при 260,7 К). Получается, что в интервале температур 0 – 340 К есть два перехода: переход второго рода типа «порядок – беспорядок» (разупорядочение

молекул в кристаллической решетке) и фазовый переход первого рода (из простой кубической в гранецентрированную кубическую решетку).

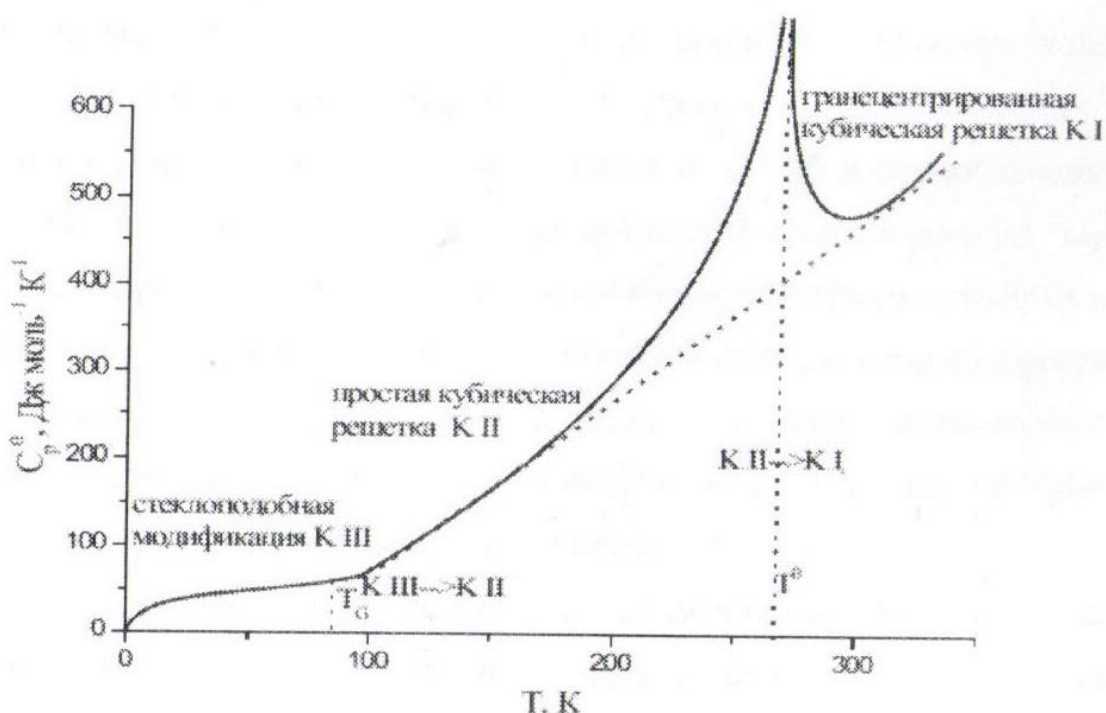


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость теплоемкости фуллера  $C_{60}$  [39]

На основании данных работы [39] были рассчитаны термодинамические функции  $C_{60}$ , представленные в работах [40, 44].

Термодинамические функции аллотропных модификаций углерода при  $T=298,15$  К,  $P=101,325$  кПа представлены в таблице 1.3.

Фуллерены относят одновременно как к неорганическим материалам (как четвертая аллотропная модификация углерода, по форме напоминающая молекулу ДНК, белки, вирусы), так и к органическим соединениям (в химических превращениях в отличие от других структур, является единственной растворимой формой углерода, проявляет многие свойства непредельных углеводородов, достаточно хорошо растворяясь в органических растворителях и легко образуя соединения с разными элементами). [16]

Таблица 1.3 – Термодинамические функции аллотропных модификаций углерода (T = 298,15 К; P = 101,325 кПа) [45]

Вещество	$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f S^\circ$ , Дж/К · моль	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	$C_p^\circ$ , Дж/К · моль
Алмаз (кр.)	1,828 ± 0,084	- 3,25 ± 0,02	2,796	5,993
Графит (кр.)	0	0	0	8,239
Фуллерен C <sub>60</sub> (кр.)	39,25 ± 0,25*	1,54 ± 0,02*	38,79 ± 0,025*	8,747 *
Карбин (α)	- 37,03	4,59 ± 0,02	- 38,40	11,46

где кр. – кристаллическое состояние, α – аморфное состояние, (\*) – значения представленные на 1/60 молекулы C<sub>60</sub>.

В бензоле, толуоле, ксилоле, сероуглероде, N, N - диэтилаmine фуллерен C<sub>60</sub> растворяется с образованием яркого красно-фиолетового раствора и выделением теплоты. Насыщенный раствор C<sub>60</sub> в диоксане желто-коричневого цвета при добавлении к нему капли стирола приобретает яркую красно-фиолетовую окраску. Фуллерены нерастворимы в воде, однако при контакте органических растворов с водой при УЗ-воздействии способны образовывать устойчивые в воде агрегаты (взвеси) с концентрацией до 100 мг/л. Водный раствор фуллерена является сильнейшим антиоксидантом. [16, 46]

По своей структуре фуллерены могут рассматриваться как трехмерные аналоги ароматических соединений. Для фуллеренов можно выделить два основных типа реакций: с переносом электрона и реакции присоединения. Реакции присоединения обусловлены разрывом двойных связей и присоединением двух функциональных групп. Для реакций гидрирования и галогенирования характерно образование соединений типа C<sub>60</sub>X<sub>2n</sub> с четным количеством присоединенных атомов. Фуллерены легко принимают электроны, но достаточно сложно отдают. Они не способны к реакциям замещения, являются слабыми окислителями. Тем не менее, химические реакции фуллерена C<sub>60</sub> достаточно разнообразны: восстановление, нуклеофильное присоединение, циклоприсоединение, галогенирование, модифицирование фуллеренов

кластерами, гидрирование, присоединение радикалов, образование комплексов d-элементов, окисление, раскрытие колец, реакции с диазосоединениями, полимеризация. Возможности химических реакций с участием фуллерена  $C_{60}$  представлены на рисунке 1.5. [4]

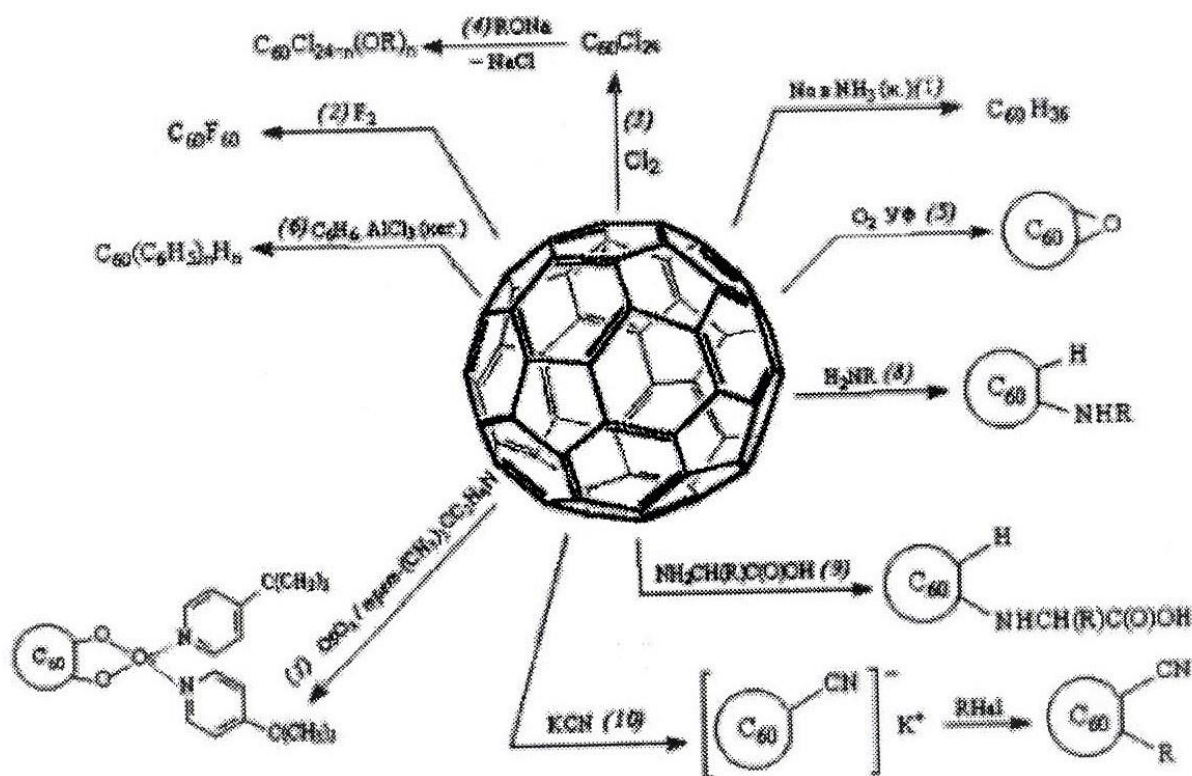


Рисунок 1.5 – Возможности химических реакций фуллерена  $C_{60}$  [4]

Активное изучение хлорирования фуллеренов в различных условиях началось в 1991 г. Изначально хлориды  $C_{60}$  пытались получить при взаимодействии хлора и фуллерена в различных растворителях. Сегодня хлориды фуллеренов получают взаимодействием с газообразным хлором. К настоящему времени селективно получены хлориды фуллеренов состава  $C_{60}Cl_6$  и  $C_{70}Cl_{10}$ . Охарактеризованы  $C_{60}Cl_6$ ,  $C_{60}Cl_8$ ,  $C_{60}Cl_{12}$ ,  $C_{60}Cl_{14}$ ,  $C_{60}Cl_{26}$  и  $C_{70}Cl_{10}$ , возможно существование  $C_{60}Cl_{24}$ ,  $C_{60}Cl_{60}$ . Реакции  $C_{60}$  с хлором в значительной степени обратимы. Продукты хлорирования, получаемые пропусканием хлора через раствор  $C_{60}$  в дихлорбензоле:  $C_{60} + Cl_2$  (15 мин.)  $\rightarrow$   $C_{60}Cl_{10} + Cl_2$  (1 – 50 ч)  $\rightarrow$   $C_{60}Cl_{14-24} + Cl_2$  (7 дней)  $\rightarrow$   $C_{60}Cl_{26}$ .

Реакции циклоприсоединения наиболее характерны для фуллеренов (реакция Дильса – Альдера). Универсальность данной реакции позволила вводить в ядро  $C_{60}$  практически любые функциональные группы. Реакции гидроксирования (присоединение гидроксильных групп к фуллеренам) позволяют получать фуллеренолы. Фуллерены способны выступать в качестве эффективных сенсбилизаторов органических систем, являются основой полимерной цепи или соединительным элементом. [17, 32, 37, 47 – 49]

В работе [50] проведены реакции органических производных фуллерена с различными окислителями и восстановителем (металлическим калием). Работа показывает, что реакции окисления с участием  $R_nC_{60}$  протекают в более мягких условиях по сравнению с чистым фуллереном  $C_{60}$ .

Фуллерены в небольших количествах обнаружены в природных минералах (шунгитовые породы), метеоритах и межзвездных газах. В земных условиях под действием атмосферного озона и УФ - излучения фуллерены деградируют, но могут сохраняться очень длительное время при защите какой - либо породой [46].

К методам выделения и разделения фуллеренов относятся:

1) разделение, связанное с различной политермической растворимостью фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в органических растворителях в зависимости от температуры (например, в толуоле, о-дихлорбензоле). Рассматриваемый метод используется для предхроматографического разделения смеси фуллеренов [51];

2) разделение фуллеренов методом сублимации (фуллерены можно выделить из их смеси путем сублимации в вакууме) [52 – 54];

3) экстракция фуллеренов из сажи в виде раствора в органическом растворителе. Это наиболее распространенный способ извлечения фуллеренов из углеродного конденсата [55];

4) хроматографический метод разделения фуллеренов (элюирование смеси фуллеренов органическим растворителем в хроматографической колонке). [52, 56]

Разрушение фуллерен / фуллеритов происходит в узком температурном интервале и зависит от типа фуллеренов. В работе [57] доказано, что наиболее

эффективным способом очистки фуллеренов от примесей является кристаллизация из газовой фазы (возгонка).

Спектральный анализ необходим для установления полной информации о структуре и свойствах фуллеренов. Он позволяет качественно идентифицировать фуллерены и их производные в исследуемых образцах, определять их количество, структуру и свойства. Основными видами спектроскопических исследований фуллеренов являются:

1) масс-спектропия (наиболее распространенный метод идентификации фуллеренов, позволяющий исследовать устойчивость и энергетику многозарядных ионов фуллеренов). Однако, масс-спектрометрия не дает надежных количественных данных. Определение абсолютного количества фуллеренов в саже масс-спектрометрическим методом достаточно трудоемко, а отношение  $C_{60} / C_{70}$  определяется исключительно качественно, так как зависит от температуры в испарителе анализируемой пробы;

2) инфракрасная спектроскопия. С помощью спектра ИК-поглощения молекул  $C_{60}$  доказана высокая симметрия этой молекулы. Стоит отметить, что присоединение заместителей существенно понижает симметрию исходного фуллерена и запрещенные симметрией колебания становятся активными. В связи с этим явлением ИК-спектроскопия особенно актуальна при анализе структуры заместителей.

С момента открытия и по настоящее время изучение фуллеренов охватывает разные области науки и имеют широкую область применения: астрономия, органическая химия, физика твердого тела, медицинская биология, неорганическая химия, геология, энергетика (источники тока, сверхпроводники, добавки в топливо), материаловедение [58] (оптические, магнитные, фотоэлектрические, изоляционные материалы, тонеры, композиты, мембраны), сенсорика, биология, медицина [59] и др. Например, их применение в энергетике. Прогресс в использовании водорода как экологически чистого источника энергии зависит от решения проблемы доступного и дешевого способа его хранения. Многие исследователи утверждают, что эффективной средой для хранения

водорода могут стать фуллерены, которые после гидрирования всех двойных связей могли бы содержать до 7,7 масс. % водорода ( $0,92 \text{ м}^3 \text{ H}_2$  на 1 кг  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ ). В настоящее время получить такой состав пока не удалось (максимальный состав у  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$  содержит до 6 масс. % водорода). Однако есть и достаточно успешные проекты. Например, в Японии промышленная компания «Mitsubishi» применила фуллерены в качестве основы для производства аккумуляторных батарей, работающих по принципу присоединения водорода. Новые аккумуляторы на основе фуллеренов способны запастись примерно в пять раз большее количество водорода, чем промышленные металлгидридные никелевые аккумуляторы.

В оптике наибольшую опасность лазерное излучение представляет для сетчатки глаза из-за фокусирующих свойств глазной линзы. С широким развитием лазерной техники встал вопрос о разработке оптических затворов. Для подобных целей используют материалы с нелинейными оптическими характеристиками, которыми как раз обладают растворы фуллерена  $\text{C}_{60}$  в некоторых растворителях.

В нанoeлектронике металлофуллерены применяются в качестве новых носителей информации с высокой плотностью записи. Внутри нанотрубки помещается цепочка из фуллеренов с уже внедренными в них атомами гадолиния.

Фуллерены и их производные обладают эффективными бактериостатическими и антиоксидантными свойствами [60]. Соединения фуллеренов: способны ингибировать ВИЧ [61].

Органические производные фуллеренов применяются для лечения болезней Альцгеймера и Паркинсона, как лекарственные препараты для борьбы с раковыми заболеваниями [62, 63]. Например, производные фуллеренов используют при фотодинамической терапии злокачественных опухолей [64], для ингибирования ангиогенеза [65], как лекарство с антиамилоидным действием [66], используется при адресной доставке лекарств [67 – 69]. Кроме того, фуллерены применяют для стимуляции роста волос [70], используют при изготовлении шаров для боулинга, головок клюшек для гольфа.

Самоассоциация немодифицированного фуллерена  $C_{60}$ , процесс его комплексообразования с химиотерапевтическими препаратами в водном растворе рассматриваются как возможная ключевая стадия механизма биологической синергии *in vivo* и *in vitro*, наблюдаемой при совместном применении препаратов с фуллереном  $C_{60}$ . В работе [71] выдвинуты гипотезы о природе межмолекулярных сил, стабилизирующих конгломераты фуллерена. Оценка размеров кластеров фуллерена позволила разработать математическая модель для расчета термодинамических параметров агрегации фуллерена. Это позволило лучше понять природу сил, стабилизирующих комплексы фуллерена  $C_{60}$  с доксорубицином и другими лекарственными препаратами.

Водорастворимая форма фуллерена  $C_{60}$  (ВРФ) является перспективным средством для противоаллергической терапии. [72] Так, на моделях атопического дерматита (АД), при реакции гиперчувствительности замедленного типа ВРФ оказывает подтвержденное высокоэффективное противоаллергическое действие. [73, 74]

Композитные материалы на основе производных  $C_{60}$  служат материалами для пластиковых органических солнечных батарей, а его фуллереносодержащие донорно-акцепторные комплексы обладают ферромагнитными свойствами. [17]

Фуллерен и его производные можно использовать для защиты организма от радиации и ультрафиолетового излучения [75, 76], для защиты от вирусов и бактерий [77, 78].

Фуллериты используют в качестве аккумуляторов водорода. Интересной особенностью  $C_{60}$  является его переход в алмаз при комнатной температуре и давлении 15 – 25 Гпа. Степень превращения составляет 100 %, алмаз же получается в виде порошка с размером частиц от 2 до 100 нм. Фуллерены являются сокатализаторами синтеза алмаза при высоких температурах и давлениях. [4, 18]

Изучение физико-химических свойств фуллеренов и их производных, растворов на их основе позволяет прогнозировать их поведение в том числе в пищевой промышленности. Например, разработка новых доступных методов



функционализации углеродных наноструктур и исследование возможностей их практического применения. В статье [79] изучена возможность применения фуллерена в технологии хранения и сушки яблок. Результаты исследования отражают его влияние на процесс сушки яблок, на технологию хранения, что на сегодняшний день пока не испытано в промышленных способах и масштабах и представляет огромный интерес для пищевой и аграрной промышленности.

В России в области химии фуллеренов наиболее успешно развиваются синтетические исследования комплексов фуллеренов с металлами, идет активная разработка методик выделения эндодральных металлофуллеренов. Стоит отметить, что прикладное значение подобных исследований связано в первую очередь с динамичным развитием огромного и современного направления в химической науке – нанохимии. [80]

Создание эффективной технологии синтеза, выделения и очистки фуллеренов привело к открытию многих необычных свойств фуллеренов, так как электрические, оптические и механические свойства фуллеренов определяют большое разнообразие физических явлений, происходящих при участии фуллеренов, и определяют значительные перспективы использования этих материалов в электронике, оптоэлектронике и других областях техники, при этом множество уникальных свойств на сегодняшний день не могут, к сожалению, пока найти достойного массового применения.

Тем не менее, открытие фуллеренов признано одним из наиболее удивительных и значимых научных открытий XX века. Безусловно, все вышеперечисленные области применения говорят о том, что изучение фуллеренов и их соединений является одним из перспективных направлений для создания новых высокотехнологичных материалов и их практическом применении. На сегодняшний день многочисленные аспекты исследований этого класса соединений связаны прежде всего с их состоянием в растворах.

## 1.2. Литературные данные о растворимости $C_{60}$ в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, галогенбензолах, сероуглероде

Изучение поведения фуллеренов в растворах представляет значительный интерес при разработке методов кристаллизационной и экстракционной очистки фуллереновой сажи, для выделения чистых фуллеренов, при выборе растворителя для хроматографического разделения фуллереновой смеси, а также изучения химических свойств фуллеренов и механизмов протекания химических реакций с участием фуллеренов.

Фуллерены являются однородной поверхностной структурой, взаимодействующей со своим окружением независимо от ориентации. Они хорошо растворимы в широком классе органических и неорганических веществ. В первую очередь, это связано именно с их структурой, обусловленной сильным сродством ко многим органическим растворителям, а также межмолекулярной связью в фуллеритах. Анализ литературных данных [81] показывает, что фуллерены слабо растворимы в неполярных растворителях, образуя соединения донорно-акцепторного типа, которые используются для выделения, разделения и очистки фуллеренов. Процесс растворения обусловлен эндотермическим разрушением кристаллической решетки фуллерита и экзотермическим процессом сольватации.

Величины растворимости фуллеренов  $C_{60}$  получены для широкого класса органических растворителей [37]. Анализ результатов большого количества работ [82 – 93] показал, что величины растворимости при температурах 293 – 298 К не превышают 50 мг/мл, т. е. насыщенные растворы фуллерена  $C_{60}$  являются достаточно разбавленными.

Фуллерен  $C_{60}$  практически не растворим в полярных и ассоциированных за счет водородных связей растворителях (спирты, тетрагидрофуран и т.д.), слабо растворим в алканах нормального строения. В ряду пентан, гексан, декан растворимость слегка увеличивается с ростом углеводородной цепи. Растворимость фуллерена  $C_{60}$  в галогеналканах выше, чем в алканах. Фуллерены хорошо растворимы в ароматических углеводородах [90], с увеличением

величины растворимости при переходе к галогенпроизводным. Растворимость также увеличивается при переходе к электрофильным моно- и дизамещенным производным. [93]

На примере метил- и галогенпроизводных можно увидеть, что растворимость фуллерена зависит от природы заместителей, их количества и положения в ароматическом кольце. Максимальная растворимость  $C_{60}$  наблюдается в производных нафталина. Среди неорганических веществ наиболее высокая растворимость  $C_{60}$  при максимуме температуры около 280 К отмечена в  $CS_2$ . Растворители с высокой растворяющей способностью имеют высокие значения показателя преломления, мольного объема и диэлектрической проницаемости.

В отличие от графита и алмаза, фуллерены растворимы в неполярных и ароматических растворителях. Это позволяет проводить масштабное изучение их химического состава. Внешняя поверхность фуллеренового каркаса может быть модифицирована с использованием широкого спектра реакционных условий. Кроме того, вставку электроположительных металлов или молекул в пространство между кристаллическими слоями фуллерена приводит к образованию заряженных солей или слабых комплексов с переносом заряда, за счет чего образуются эндоэдрические фуллерены. [94]

Причиной подобного поведения авторы работ [95] видят в кластерной природе растворимости фуллеренов. При увеличении температуры происходит термический распад молекул кластера, за счет чего происходит уменьшение растворимости и выпадение осадка некоторого количества фуллеренов в растворе. Растворимость фуллеренов падает с ростом молекулярной массы изомера и убывает в ряду:  $CS_2 > C_6H_5CH_3 > C_6H_6 > CCl_4 > C_{10}H_{22} > C_6H_{14} > C_5H_{12}$

В работе [96] проведен анализ данных по растворимости фуллерена  $C_{60}$  в различных классах органических растворителей и получено корреляционное уравнение, связывающее термодинамические характеристики растворения указанного фуллерена с мольным объемом, высокой диэлектрической проницаемостью растворителя и показателем преломления.

В настоящее время получены термодинамические характеристики растворения и сольватации фуллерена  $C_{60}$  в смешанных органических растворителях в интервале температур 298,15 – 308,15. [97]

Данные по растворимости фуллерена  $C_{60}$  в некоторых растворителях при комнатной температуре представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Растворимость фуллерена  $C_{60}$  в некоторых растворителях при 298,15 К [82, 84, 98]

Растворитель	Растворимость, мг/мл	Растворитель	Растворимость, мг/мл
<i>Ароматические углеводороды и производные бензола:</i>			
бензол	1,7 [82] 1,44 [98]	1,2 - диметилбензол	8,7 [84]
толуол	2,8 [82] 2,15 [98]	1,3 - диметилбензол	1,4 [84]
1,2,3 - триметилбензол	4,7 [84]	1,4 - диметилбензол	3,14 [82] 5,9 [84]
1,2,3,4 - тетраметилбензол	8,5 [84]	1,2,4 - триметилбензол	17,90 [82]
1,2,3,5 - тетраметилбензол	20,80 [84]	этилбензол	2,60 [82] 2,16 [84]
н - пропилбензол	1,5 [82]	изопропилбензол	1,2 [82]
тетрагидронафталин	16,0 [82]	н - бутилбензол	1,9 [84]
<i>Галогенпроизводные</i>			
фторбензол	0,59 [82]	хлорбензол	7,0 [82]
бромбензол	3,3 [82]	йодбензол	2,1 [84]
1,3 - дихлорбензол	2,40 [82]	1,2 - дибромбензол	13,8 [84]
1,2 - дихлорбензол	27 [82]	1,2,4 - трихлорбензол	8,5 [82]

Продолжение таблицы 1.4			
<i>Другие производные:</i>			
о - крезол	0,014 [82]	ксилол	5,2 [82]
нитробензол	0,80 [82]	анизол	5,6 [82]
бензонитрил	0,41 [82]	нитробензол	0,80 [82]
<i>Неароматические углеводороды: нециклические и циклические</i>			
н-пентан	0,005 [84]	додекан	0,091 [82]
н-гексан	0,043 [82]	циклопентан	0,002 [82]
н-декан	0,071 [84]	циклогексан	0,036 [84]
тетрадекан	0,126 [98]	изооктан	0,026 [84]
<i>Галогенсодержащие алканы:</i>			
дихлордифторэтан	0,020 [82]	дихлорметан	0,26 [82] 0,25 [98]
дихлорэтан	0,36 [84]	йодметан	0,13 [84]
хлороформ	0,16 [82]	тетрахлорэтилен	1,2 [82]
бромформ	5,64 [82]	четырёххлористый углерод	0,32 [82]
бромэтан	0,07 [82]	йодэтан	0,28 [82]
1,1,2 - трихлортрифторэтан	0,014 [82]	трихлорэтилен	1,4 [82]
тетрахлорметан	0,32 [82]; 0,45 [98]	1,2 - дибромэтан	0,50 [82]
1,2 - дихлорметан	0,50 [82]	1,2 - дихлорэтан	0,08 [82]
<i>Полярные растворители:</i>			
нитрометан	0,000 [82]	ацетон	0,001 [82]
нитроэтан	0,002 [82]	ацетонитрил	0,000 [82]
метанол	0,000 [82]	этанол	0,001 [82]
1 - пропанол	0,0041 [84]	1 - бутанол	0,094 [84]
1 - пентанол	0,030 [84]	1 - гексанол	0,042 [84]

Продолжение таблицы 1.4			
1 - октанол	0,047 [82]	акрилонитрил	0,0040 [82]
<i>Производные нафталина</i>			
1-метилнафталин	33 [82]	1-фенилнафталин	50 [82]
диметилнафталин	36 [82]	1-хлорнафталин	51,00 [84]
<i>Разные:</i>			
пиридин	0,89 [82]	тетралин	16 [82]
тетрагидрофуран	0,00 [82]	тиофен	[82]
N - метил - 2 - пирролидон	0,89 [82]	тетрагидротиофен	[82]
хлорид кремния (IV)	0,09 [84]	хлорид германия (IV)	0,50 [84]
CS <sub>2</sub>	7,9 [82] 5,16 [98]	вода	1,3×10 <sup>-11</sup> [84]

Растворимость фуллерена C<sub>60</sub> при различных температурах приведена в таблице 1.5.

При сопоставлении экспериментальных данных по растворимости фуллерена C<sub>60</sub> можно отметить, что в некоторых случаях наблюдается разброс значений растворимости, полученных различными авторами для одного и того же растворителя, обусловленное различиями в методических особенностях проведения эксперимента: свойства твердого образца (метод очистки, способы хранения), способ перемешивания, времени, необходимое для получения насыщенных растворов, применение различных методик по определению концентрации насыщенных растворов фуллеренов [82], спектрофотометрический анализ, а также взвешивание растворов до и после испарения растворителя. [99]

В частности, в работе [100] показано, что при активном перемешивании растворов в течение различных периодов времени установлено, что состояние равновесия достигается не менее, чем за 24 часа. В литературе величины

растворимости фуллерена  $C_{60}$  при различных температурах встречаются реже, чем при комнатных.

Таблица 1.5 – Растворимость фуллерена  $C_{60}$  при различных температурах [84]

Растворитель			
толуол		1,2-диметилбензол	
Температура, К	Растворимость, мг/мл	Температура, К	Растворимость, мг/мл
248	1,3	253	1,6
253	1,5	263	2,5
258	1,9	273	3,5
263	2,5	283	5,0
268	3,2	288	6,2
273	4,0	293	7,7
278	3,9	298	9,3
283	3,7	300,5	10,2
293	3,3	303	10,3
298	2,9	305,5	9,3
303	2,7	308	8,4
313	2,3	313	7,4
323	2,2	323	6,1
333	1,9	333	5,3
343	1,8	343	4,9
353	1,5	353	4,4

Поведение фуллерена  $C_{60}$  в различных ароматических растворителях было исследована в работе [101] с помощью моделирования молекулярной динамики всех атомов для четырех ароматических растворителей: 1-хлорнафталин

(рассматривался из-за высокой растворимости в 51 г/л, содержащегося в нем фуллерена), 1 - метилнафталин, 1,2,4 - триметилбензол и хлорбензол. У последних трех растворителей растворимость убывает. Результат показывает, если концентрация фуллерена одинакова в разных растворителях, то его гидродинамический радиус подчиняется линейной зависимости от растворимости (увеличивается с уменьшением растворимости).

Резюмируя, можно сделать вывод, что фуллерен  $C_{60}$  лучше растворяется в таких растворителях, для которых значение удельной энтальпии растворения, отнесенное к удельному объему молекулы растворителя, близко к соответствующему значению для молекулы  $C_{60}$ . Растворимость фуллерена  $C_{60}$  в ряду органических и неорганических растворителей можно отразить правилом «Подобное растворяется в подобном». Поэтому для того, чтобы достоверно оценивать величины растворимости фуллеренов, необходимо учитывать все возможные условия при проведении экспериментов по растворимости (температура, освещение, свойства используемых образцов).

Экзотическая структура фуллерена  $C_{60}$  приводит к его необычному поведению в растворах. Одной из таких особенностей является его аномальная температурная зависимость растворимости. Впервые она была обнаружена Руоффом и коллегами [85], измерявших растворимость  $C_{60}$  в гексане, толуоле и сероуглероде в интервале температур 200 – 400 К. Такую же серию исследований проводили авторы, при определении зависимостей в бензоле [85], 1,2-диметилбензоле [99], 1,2-дихлорбензоле и тетралине [102]. На рисунке 1.6 представлены результаты этих измерений.

Причина такого поведения фуллеренов в растворе заключается в изменении типа кристаллической решетки с простой кубической на гранецентрированную при температуре около 260 К, что хорошо известно для кристаллического  $C_{60}$ . По мнению Руоффа, максимум растворимости для н-гексана, толуола и сероуглерода лежит близко к этой температуре, а наблюдаемые различия в температурах объяснял погрешностями эксперимента. Он предполагал, что окружение твердого фуллерена растворителем (сольватация) способна изменить характеристики



фазового перехода. Расхождение в положениях максимумов (273 – 303 К) достаточно большое, хотя малая величина теплового эффекта ориентационного фазового перехода (порядка 7 кДж/моль) не объясняет резкого хода температурной зависимости.

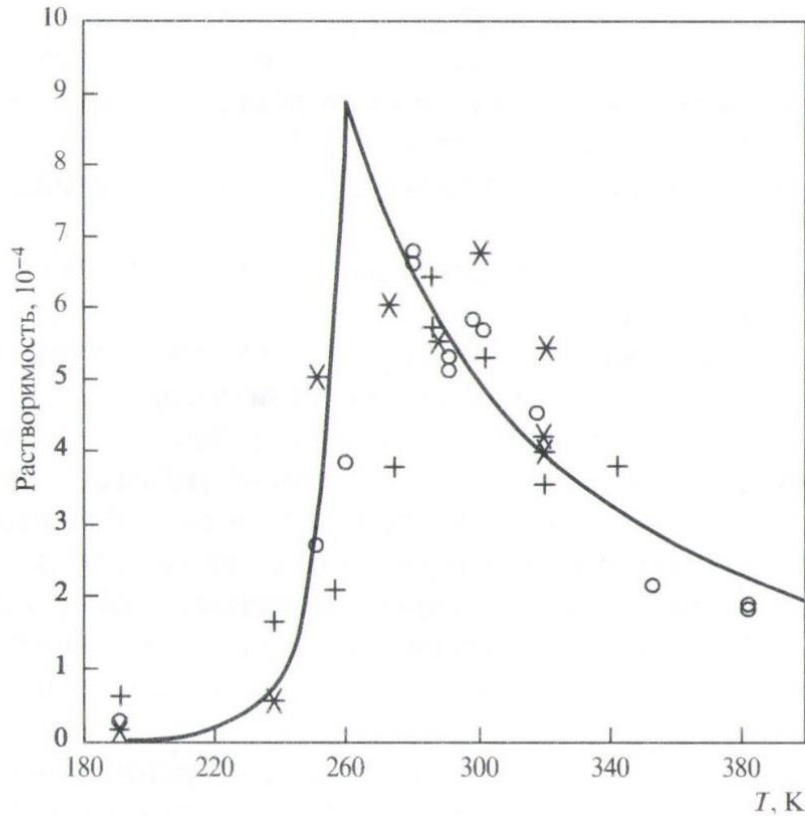


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость растворимости  $C_{60}$  в толуоле (o умножено на 1,4), гексане (+ умножено на 55), сероуглероде (\*) [88] сплошная линия – расчет [91] с учетом агрегации фуллеренов в растворе

Кривая температурной зависимости растворимости фуллерена  $C_{60}$  фактически не зависит от типа растворителя во всем диапазоне изменения температуры. При этом наблюдается явный немонотонный характер температурной зависимости растворимости в толуоле, о-ксилоле, сероуглероде [7] с пиком максимума растворимости при 280 К. При дальнейшем повышении температуры происходит спад величины растворимости.

В ранних работах [84, 85, 103, 104] объясняющих немонотонную температурную зависимость растворимости, авторы объясняли как следствие фазового перехода I рода в кристаллическом  $C_{60}$  при температуре около 260 К,

приводящее к образованию агрегатов. Агрегация фуллерена  $C_{60}$  в растворе меняет его термодинамические параметры (свободную энергию, химический потенциал), что и смещает фазовое равновесие, изменяя растворимость. Дальнейшее снижение растворимости с ростом температуры является результатом термического распада агрегатов. Позднее, была предпринята попытка [105] удовлетворительно объяснить необычную температурную растворимость  $C_{60}$  на примерах систем  $C_{60}$  – толуол,  $C_{60}$  – 1,2 - дихлорбензол.

В работах [95, 100] при помощи различных методов (масс-спектрометрии, малоуглового рассеяния нейтронов, динамического рассеяния) провели ряд исследований, предполагающих образование кластеров фуллерена  $C_{60}$  в растворах. Авторы объяснили данное явление неравновесными условиями растворения, приводящими к пересыщенному состоянию. Соответственно, зарождение и рост кластеров в растворах фуллерена  $C_{60}$  возможно описать с помощью теории нуклеации, которая показывает, что наблюдаемая временная эволюция функции распределения кластеров по размерам определяется термодинамическими параметрами раствора и пересыщением раствора.

Экспериментальные данные по термическим свойствам растворов фуллерена  $C_{60}$  – о-ксилола в диапазоне концентрации фуллерена 0 – 0,55 масс. % и температуре 273 К – 353 К [106] показывают, что добавки фуллерена  $C_{60}$  снижают плотность о-ксилола в диапазоне концентраций от 0 до  $(0,05 \pm 0,01)$  масс. %. Это означает, что температурные зависимости плотности проявляются в виде практически равноудаленных линий. Зоны совпадают в диапазоне концентраций фуллерена с зоной экстремального снижения плотности. Таким образом, авторы объясняют причину немонотонного поведения растворов фуллерена  $C_{60}$  – о-ксилола влиянием фуллерена на флуктуации плотности базовой жидкости, а также квазикристаллической структуре жидкой фазы.

Авторы работы [107] продолжили работу по выявлению причин аномальной температурной зависимости в бинарных системах. С помощью термометра Бекмана они исследовали концентрационную зависимость температур кристаллизации воды для бинарных систем  $C_{60}(\text{OH})_{22-24}$  –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $C_{70}(\text{OH})_{12}$  –  $\text{H}_2\text{O}$ ,

$C_{70}[C(COOH)_2]_3 - H_2O$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 - H_2O$  с целью получения данных парциальных и среднемольных термодинамических функций бинарных растворов, а также для выявления условий устойчивости к разделению фаз.

Предложенная авторами работы [108] кластерная модель растворения фуллеренов  $C_{60}$  в неполярном растворителе, позволяет объяснить экспериментально наблюдаемый максимум в зависимости концентрации раствора от времени при растворении. Модель базируется на кинетических уравнениях теории нуклеации и учитывает баланс между потоком молекул фуллерена из твердой фазы и седиментацией больших кластеров из раствора.

Еще в середине 90-х годов XX века с целью объяснения причины немонотонной температурной зависимости авторы работы [109] пытались исследовать механизм термодиффузии фуллерена  $C_{60}$  в растворах и предположили, что термодиффузия фуллеренов в растворах обусловлена температурной зависимостью функции распределения кластеров, состоящих из некоторого количества фуллеренов, по размерам.

Чуть позднее, в [110] автор рассматривает различные варианты исследования кривой температурной зависимости на основе модельных представлений. Подобный подход позволяет определить термодинамические характеристики раствора и растворенного вещества и, соответственно, попробовать сделать вывод о характере межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах.

Тем не менее, еще в работе [111] подтверждался факт, что кривые растворимости фуллерена  $C_{60}$  хорошо линеаризуются в координатах логарифм мольной доли в насыщенном растворе – обратная температура в 1,2-дихлорбензоле, что косвенно свидетельствует о независимости коэффициента активности фуллерена в растворе от концентрации.

Особенно интересно поведение водорастворимых форм фуллерена  $C_{60}$ . Работа [112] посвящена растворам фуллерена  $C_{60}$ , и в частности, способам получения и свойствам водорастворимых форм фуллеренов (наноразмерных

дисперсий немодифицированного фуллерена  $C_{60}$ ). Отмечена и проанализирована природа отрицательного заряда частиц и причины подобной агрегации дисперсий.

Серия работ [113 – 117] по исследованию немонотонной концентрационной зависимости растворимости фуллерена  $C_{60}$  в ароматических растворителях в области малых концентраций показала, что плотность растворов фуллерена также носит немонотонный характер. Авторы предполагают, что при малых концентрациях фуллерена ( $\leq 0,01\%$ ) происходит образование оболочек пониженной плотности вокруг молекулы фуллерена, с последующим процессом упорядочения растворителя.

В работе [118] были определены концентрационные зависимости плотности, температур кипения и плавления, а также скорости испарения растворов фуллерена  $C_{60}$  в о-ксилоле и хлорбензоле. Отмечено, что во всех случаях концентрационные изменения теплофизических свойств фуллеренсодержащих растворов оказались единообразными. Концентрационные зависимости температур кипения разделяются на две области: область резкого возрастания температуры кипения при самых малых концентрациях фуллерена (1) и область более медленного ее возрастания (2). Область 1 обусловлена структурированием растворителей. Результаты зависимостей в области 2 по закону Рауля позволяют оценить параметры общего взаимодействия молекул фуллерена и растворителей.

В работе [119] методами электрофизики исследованы структура и электрические свойства растворов фуллерена  $C_{60}$  в ароматических растворителях. Из сравнительного анализа теплофизических и электрофизических свойств растворов фуллерена  $C_{60}$  с помощью процессов влияния структурных перестроек и поляризационных эффектов объяснены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости, диэлектрические потери и электропроводность растворов. Теми же авторами в [120] доказано, что растворы фуллерена  $C_{60}$  в бромбензоле ведут себя так же, как и другие растворы фуллеренов в растворителях со слабой симметрией молекул.

Некоторые авторы пытались описать растворимость фуллеренов с помощью различных моделей. Так, в [121] предложена многопараметрическую модель растворимости фуллерена  $C_{60}$ . Подобный подход позволяет более детально понять процесс взаимодействия между фуллереном и различными растворителями. Это, в свою очередь, дает возможность рационального выбора растворителя, что в конечном счете позволяет представить механизм поведения раствора. Автор работы считает, что  $C_{60}$  имеет дисперсию и полярные компоненты, сравнимые с ароматическими, и небольшую кислотность. В целом, возможность описания поведения растворимости фуллерена  $C_{60}$  при помощи данной модели позволяет подтвердить некоторые экспериментально полученные результаты (например, по алканам и спиртам).

Изучение растворимости фуллерена  $C_{60}$  в бинарных системах также представляет огромный интерес. Так, в системах тетралин – четыреххлористый углерод и тетралин – 1,2-дихлорбензол во всех составах смешанного растворителя в диапазоне температур 298,15 – 338,15 К в работе [122] установлено, что в указанных смесях растворимость  $C_{60}$  значительно выше, чем в его чистых компонентах. В [123] растворимость фуллерена  $C_{60}$  в системе тетрахлорметан – толуол измерена на всем диапазоне составов смешанного растворителя при температурах от 298,15 К до 338,15 К. В полученной системе  $C_{60}$  – тетрахлорметан – толуол также образуются два типа твердых сольватов фуллерена с растворителем. Эти факты также подтверждает идею о том, что  $C_{60}$  образует кристаллосольваты с компонентами смешанных растворителей.

В работе [124] рассматривается зависимость растворимости легких фуллеренов в н-гептане от давления и температуры. Полученные данные в диапазонах давления от 0,1 до 110 МПа и температуры 298,3 – 358,3 К показали, что диаграммы растворимости бинарных систем  $C_{60}$  – н-гептан состоят из одной кривой, соответствующей кристаллизации моносольватированных фуллеренов состава  $C_{60} \times C_7H_{16}$ . На основе полученных данных также определены изменения изотермической сжимаемости, молярного объема, изобарной теплоемкости и

молярной энтропии в процессе растворения легких фуллеренов с образованием бесконечно разбавленного раствора.

При анализе той же зависимости растворимости легких фуллеренов в н-нонанае от давления при тех же условиях [125] показано, что растворимость легких фуллеренов в н-нонанае монотонно возрастает с увеличением давления. Однако, при атмосферном давлении обнаружено, что температурная зависимость растворимости  $C_{60}$  в н-нонанае немонотонна. Она состоит из двух ветвей, соответствующих кристаллизации различных твердых фаз, и одной инвариантной точки, соответствующей одновременному насыщению обеих фаз.

При анализе зависимости растворимости легких фуллеренов в 1-гексаноле от давления при температуре 298,15 – 363,15 К [126] получено, что при всех исследованных температурах растворимость также монотонно возрастает с увеличением давления. При атмосферном давлении температурная зависимость растворимости в бинарной системе  $C_{60}$  – 1-гексанол немонотонна и диаграмма растворимости также состоит из двух ветвей, соответствующих кристаллизации различных твердых фаз, и одной инвариантной точки, соответствующей одновременному насыщению обеих фаз.

При изучении коллективом авторов растворимости фуллеренов  $C_{60}$  в различных растворителях при различном интервале температур в работах [86 – 90, 127 – 137] проводились исследования по определению термодинамических функций процесса десольватации кристаллосольватов  $C_{60}$ . Во всех случаях найденная корреляция между растворимостью фуллеренов и параметром растворимости указывала на образование кристаллосольватов.

Работа [138] посвящена изучению политермической растворимости фуллереновой смеси (65%  $C_{60}$ , 34%  $C_{70}$ , 1%  $C_{76-90}$ ) в интервале температур 20 – 80 °С в некоторых эфирных и растительных маслах, например, можжевельном (листья), можжевельном (древесина), гвоздичном, пальмовом. И в этом случае охарактеризованные политермы растворимости указывали, что фуллерены и твердые растворы на их основе образуют кристаллосольваты с растворителем. Работа [139] посвящена изучению политермической

растворимости фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также фуллереновой смеси (34 %  $C_{70}$ , 65 %  $C_{60}$ , 1%  $C_{76-90}$ ) в жирах (маслах) животного происхождения (свином, бараньем, курином жирах, сливочном маргарине и топленом сливочном масле) в интервале температур 50 – 80 °С, которая показала идентичные с работой [138] результаты.

В работе [140] обобщены результаты политермической растворимости индивидуальных легких фуллеренов и промышленной фуллереновой смеси в гомологических рядах *n*-алкановых карбоновых кислот и *n*-алкановых спиртов, промышленной смеси высших изомерных карбоновых кислот, растительных маслах, природных жирах, эфирных маслах. Во всех указанных растворителях процесс растворения сопровождается образованием твердых кристаллосольватов на основе индивидуальных легких фуллеренов.

Политермическая растворимость производных фуллерена в интервале температур 20 – 80 °С проводилась с целью подтверждения указанных выше гипотез. Авторами [141] проведена обширная работа по изучению бромпроизводных фуллерена  $C_{60}Br_n$  ( $n = 6, 8, 24$ ) в *o*-ксилоле, *o*-дихлорбензоле, *n*-деканол-1, энантовой кислоте. Приведенные политермы растворимости также указывали на образование твердых кристаллосольватов производных фуллеренов.

Немаловажную роль в изучении фуллеренов в растворах играют дипольные моменты молекул [142]. Основная цель подобных исследований состоит в изучении статической диэлектрической поляризации растворов фуллерена  $C_{60}$  в условиях бесконечного разбавления и тенденции к ассоциации фуллерена в различных растворителях. Если фуллерен увеличивает наведенный дипольный момент среды за счет своей высокой поляризуемости, формирование структур приведет к уменьшению индукционного дипольного момента. Наличие структур и большого свободного объема приводит к уменьшению значения концентрации фуллерена, при котором происходит инверсия концентрационного хода диэлектрической проницаемости. Этот факт подтверждается в работах [143, 144].

Помимо полимерм растворимости в литературе есть работы, посвященные спектроскопическим исследованиям кластеров фуллеренов  $C_{60}$ . [145] Так, в [146] фуллерен  $C_{60}$  растворяют в *N*-метил-2-пирролидоне с целью исследования

особенностей взаимодействия  $C_{60}$  с растворителем при помощи оптического поглощения и флуоресценции. Возбуждения флуоресценции указывают на резкое снижение оптической плотности поглощения в области электронных переходов и значительное снижение квантового выхода флуоресценции N-метил-2-пирролидона при добавлении  $C_{60}$ . Эти данные указывают на агрегацию комплексов  $C_{60}$  с NMP в зависимости от времени хранения раствора.

Авторы работы [147] изучили спектры поглощения фуллерена  $C_{60}$  в 10 различных органических растворителях в области 300 – 620 нм. Они обнаружили, что во всех растворителях в изучаемой области фуллерен  $C_{60}$  имеет четыре максимума поглощения. При потенциале ионизации ароматического растворителя 8,1 эВ и ниже на спектре поглощения фуллерена  $C_{60}$  появляется новая дополнительная полоса поглощения, обусловленная образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ) растворителя и фуллерена  $C_{60}$ .

В работах [148 – 150] были синтезированы и количественно определены производные фуллерена  $C_{60}$  с пиперидином и пирролидином при помощи методов электронной и инфракрасной спектроскопии, изучена растворимость названных производных в бензоле в интервале температур от 20 °С до 80 °С. Построенные спектры указывали на возрастающую роль нанокластеров при старении раствора.

Авторы работы [151] изучали растворимость фуллерена  $C_{60}$  и его монозамещенных производных – метанофуллеренов в 98% серной кислоте на основе спектроскопического исследования растворения. Полученные данные позволили сделать вывод о значительно лучшей растворимости в серной кислоте, нежели исходном  $C_{60}$ .

В настоящее время публикуются работы, направленные на обобщение имеющихся данных по всем видам фазовых равновесий (растворимости, экстракции и сорбции) в системах, содержащих легкие фуллерены. В основном они направлены на оценку влияния различных растворителей органического ряда на растворимость фуллерена  $C_{60}$ . Цель подобных исследований заключается в разработке методов разделения фуллеренов (хроматографического и экстракционного разделения, разделения, основанного на равновесиях



растворимости), разработке методов получения чистых фуллеренов из фуллереновой сажи [152], для изучения гомогенных химических реакций с участием фуллеренов, для производства лекарств [155], новых материалов [156] и т.д. [157 – 167]

Авторы работы [168] рассматривают вязкость фуллерена  $C_{60}$  в растворах о-ксилола капиллярным методом в диапазоне концентрации фуллерена 0 – 0,55 масс. % при температуре 273 К – 353 К. Оказалось, что фуллерен  $C_{60}$  увеличивает вязкость о-ксилола. Проанализированные температурные и концентрационные зависимости вязкости показали, что растворы  $C_{60}$  – о-ксилол проявляют поведение, термодинамически аналогичное поведению чистого о-ксилола.

Стоит отметить, что вариация растворимости фуллеренов в органических средах определяется спецификой строения фуллереновых молекул. Слабо взаимодействуя в кристаллической решетке, они легко переходят в раствор, молекулы которого родственны по структуре пяти- шестичленным циклам углеродного каркаса.

Процесс растворения фуллеренов состоит из несколько стадий, которые сопровождаются энергетическими эффектами: эндотермическое разрушение кристаллической решетки фуллерита. Разрыв связей растворитель-растворитель, экзотермический процесс сольватации. На основе анализа рассмотренных работ, можно предположить, что растворимость фуллерена  $C_{60}$  падает с ростом полярности растворителя.

### **1.3. Термохимия растворов $C_{60}$ в исследуемых растворителях**

В предыдущей части литературного обзора отмечалось, что для фуллеренов характерна немонотонная температурная зависимость растворимости. Разные авторы при интерпретации немонотонной температурной зависимости растворимости фуллеренов придерживаются идеи ассоциации молекул фуллеренов в растворах [169] или образования сольватированных кристаллов [170]. При этом температура разложения кристаллосольвата  $C_{60}$  с о - дихлорбензолом близка к температуре максимума растворимости [93].

Авторы работы [171], изучавшие температурную зависимость растворимости фуллерена  $C_{60}$  при температуре от 280 К в гексане, толуоле и ксилоле констатировали экзотермический эффект растворения, связав монотонное уменьшение растворимости  $C_{60}$  с ростом температуры для всех растворителей.

В публикациях [83, 104] аномальное поведение фуллеренов в растворах (экстремальная температурная зависимость растворимости, зависимость энтальпии растворения фуллеренов от концентрации), объяснялась с позиций образования кластеров в растворах, которые и влияют на свойства растворов фуллеренов. Агрегация изменяет термодинамические параметры фуллеренов в растворе, смещая фазовое равновесие, изменяя растворимость. Теория кластерной природы растворимости фуллеренов позволяет количественно описать аномальное поведение фуллеренов в растворах. Уменьшение растворимости с температурой наблюдается в области, где термодинамически выгодно существование в растворе кластеров, состоящих из большого количества молекул фуллеренов. Термическое разрушение более крупных кластеров связано с ростом температуры.

Авторы работы [93] отмечают, что наблюдение максимума на температурной зависимости растворимости может быть связано с образованием агрегатов или изменением структуры твердой фазы. При низкой температуре (до максимума растворимости,  $T < T_{\max}$ ) растворение фуллеренов является эндотермическим процессом, а при высоких температурах ( $T > T_{\max}$ ) соответственно экзотермическим. При экзотермическом растворении взаимодействие между молекулами фуллерена и растворителем выше, чем при взаимодействии между молекулами фуллеренов в твердой фазе. Отрицательное значение энтропии растворения ( $\Delta S$ ) указывает на упорядоченность раствора, в отличие от твердой фазы. Общая энтропия растворения при этом имеет следующий вид:

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{см}} + \Delta S_{\text{ассоц}} + \Delta S_{\text{тв-ж}}, \quad (1.1),$$

где  $\Delta S_{\text{см}}$  – изменение энтропии при смешении двух растворителей;

$\Delta S_{\text{ассоц}}$  – изменение энтропии, вследствие агрегации молекул в растворе;

$\Delta S_{\text{ТВ-ж}}$  – изменение энтропии процесса плавления  $C_{60}$ .

На основе предположения работ [170, 173] в исследованиях [103, 170] было экспериментально подтверждено, что при разных температурах в равновесии с насыщенным раствором фуллерена находятся различные твердые фазы: при более низких – кристаллосольват, при более высоких «чистый» несольватированный  $C_{60}$ . При температуре, соответствующей максимуму на кривой растворимости происходит разложение (инконгруэнтное плавление) сольвата с образованием чистого фуллерена и насыщенного раствора  $C_{60}$ . По этой модели максимум растворимости связан с образованием твердого сольвата (А), который инконгруэнтно плавится с выделением другого сольвата (В) и образованием насыщенного раствора  $C_{60}$  в данном растворителе. При этом точка инконгруэнтного плавления должна совпадать с температурой максимума растворимости. При температуре ниже инконгруэнтного плавления раствор находится в равновесии с сольватом (А), а выше этой точки – в равновесии с сольватом (В), являющийся практически всегда чистым  $C_{60}$ .

Если принять, что кристаллосольват в системе «фуллерен – смешанный растворитель» образуется согласно уравнению (1.2):



где  $S$  – растворитель, то низкотемпературная ветвь кривой растворимости, описывающая растворимость кристаллосольвата, запишется в следующем виде:

$$\frac{d \ln x(C_{60} \cdot nS)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sol}} H^0 - \Delta_r H}{RT^2} \quad (1.3)$$

где  $\Delta_{\text{sol}} H^0$  – стандартное изменение энтальпии процесса растворения фуллерена в растворителе, а  $\Delta_r H$  – изменение энтальпии процесса образования кристаллосольвата фуллерен – растворитель (уравнение 1.2).

Высокотемпературная ветвь кривой растворимости (после экстремума растворимости), описывающая растворение несольватированного фуллерена, имеет типичный вид:

$$\frac{d \ln x(C_{60})}{dT} = \frac{\Delta_{sol} H^0}{RT^2} \quad (1.4)$$

где  $\Delta_{sol} H^0$  – стандартное изменение энтальпии процесса растворения фуллерена в растворителе.

Уравнения (1.3 – 1.4) являются термодинамическими, не требуют допущений по строению насыщенного раствора и показывают, что экстремальный ход температурной зависимости растворимости обусловлен определенным отношением между величинами  $\Delta_{sol} H^0$  и  $\Delta_f H$ . Величина изменения энтальпии растворения фуллерена для реализации максимума растворимости ( $\Delta_{sol} H^0$ ) должна быть отрицательной, изменение энтальпии образования кристаллосольвата ( $\Delta_f H$  – величина отрицательная) должна превышать энтальпию растворения фуллерена по абсолютной величине [103].

Модель работ [103, 170, 173, 174] предполагает, что максимум растворимости определяется величиной энтальпии растворения фуллерена и термической устойчивостью образующихся кристаллосольватов. Тем не менее, экспериментальное измерение энтальпий растворения фуллеренов имеет ряд сложностей. Вследствие весьма низкой кинетики растворения фуллеренов эксперимент проводится достаточно продолжительное время, имеется склонность молекул фуллеренов к образованию кристаллосольватов с молекулами растворителя, что может привести к заниженным величинам энтальпии растворения при измеряемой температуре.

В работе [175] измерена энтальпия растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, толуоле, бромбензоле, о-дихлорбензоле и нитробензоле в прецизионном калориметре раствора при 298 К с использованием метода разрушения ампул. Было замечено, что растворение фуллерена  $C_{60}$  в этих ароматических органических растворителях экзотермично, за исключением бензола и нитробензола. Исходя из экспериментальных значений и данных о растворимости  $C_{60}$  из литературы, была предпринята попытка соотнести величину энтальпии растворения  $C_{60}$  в этих растворителях с растворимостью, параметром растворимости Гильдебранда и параметром поляризуемости. Авторы работы

предположили, что термодинамические данные процесса растворения  $C_{60}$  в исследуемых ароматических растворителях, возможно, энтропийно контролируется.

Авторы работ [176, 177] в калориметре с вращающейся бомбой измерили энтальпию сгорания кристаллосольвата бромида фуллерена и кристаллического хлорида фуллерена. Результаты проведенных исследований показывают, что при переходе от галогенпроизводных углеводородов галогенпроизводным фуллерена  $C_{60}$  наблюдается уменьшение величин энергии связи в случае любого заместителя X (H, F, Cl, Br).

Описывая термодинамические свойства растворов фуллерена  $C_{60}$  в индивидуальных и смешанных органических растворителях в широком диапазоне составов растворителей в интервале температур 298,15 – 338,15 К авторы [122, 123, 178] указывают, что на основании уравнения, описывающего растворимость  $C_{60}$  в зависимости от температуры и состава растворителя, можно рассчитать термодинамические функции раствора  $C_{60}$  в различных системах, например,  $C_{60}$  – тетрахлорметан – толуол и  $C_{60}$  – тетрахлорметан – 1,2-дихлорбензол. Температуры и энтальпии неконгруэнтного плавления наблюдаемых твердых сольватов определялись с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Авторы отмечают, что температурная зависимость свободной энергии Гиббса сольватации  $C_{60}$  в отдельных растворителях определяется энтропийным фактором и играет решающую роль в температурной зависимости энергии Гиббса сольватации фуллерена.

Работа [172] показывает, что метильные заместители в молекуле ароматического растворителя усиливают его взаимодействие с фуллереном, увеличивая экзотермический эффект растворения фуллерена  $C_{60}$  при переходе от толуола к 1,2-диметилбензолу. При этом замещение метильных групп в бензольном кольце на атомы галогена существенных различий по величине энтальпии не имеет.

По вышеперечисленным причинам в литературных данных по некоторым растворителям наблюдается расхождение в экспериментально полученных величинах, представленное в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Энтальпии растворения фуллерена  $C_{60}$  в органических растворителях (298,15 К)

Фуллерен - растворитель	$\Delta_{sol} H^\circ$ , кДж/моль	ссылка
$C_{60}$ – толуол	- 7,54 ± 0,02	[200]
	- 8,5 ± 0,3	[201]
	- 8,6 ± 0,7	[170]
$C_{60}$ – бромбензол	- 11,5 ± 2,0	[172]
	- 14,2 ± 0,2	[201]
$C_{60}$ – 1,2 - диметилбензол	- 10,8 ± 0,1	[200]
	- 14,53 ± 0,30	[172]
$C_{60}$ – 1,2,4 - триметилбензол	- 17,72 ± 0,40	[172]
$C_{60}$ – 1,2 - дихлорбензол	- 13,72 ± 0,15	[172]
	- 14,22 ± 0,20	[172]
	- 14,4 ± 0,2	[201]
$C_{60}$ – 1,3 - дихлорбензол	- 12,49 ± 0,18	[172]
$C_{60}$ – бензол	- 0,5 ± 0,5	[201]
$C_{60}$ – нитробензол	- 1,5 ± 0,5	[201]
$C_{60}$ – $CS_2$	- 1,45 ± 0,03	[172]
	- 20 ± 1	[170]

В работе [179] на основании данных по растворимости фуллерена  $C_{60}$  в смесях о-дихлорбензол – тетрахлорметан в широком диапазоне температур и рассчитаны термодинамические функции раствора  $C_{60}$ . На основании полученных данных авторами предложено уравнение для описания растворимости  $C_{60}$  в зависимости от температуры и состава смешанного растворителя для расчета

термодинамических характеристик раствора фуллерена. По полученным термодинамическим характеристикам растворения и сольватации  $C_{60}$  в тетрахлорметане и толуоле выдвинуто предположение о том, что энтропийный фактор играет важную роль в температурной зависимости энергии Гиббса сольватации фуллерена.

В работе [180] был использован метод моделирования молекулярной динамики всех атомов с целью получения представления о динамической структуре сольватационной оболочки в девяти ароматических растворителях. Взаимосвязь между структурой сольватационной оболочки и растворимостью дает подробное представление о сольватообразовании  $C_{60}$  и сольватации в зависимости от молекулярной структуры и свойств растворителя. Это позволит контролировать фазовый переход раствора фуллерена во время изменения молекулярной структуры растворителя, уменьшая потребность в дорогостоящих и вредных для окружающей среды галогенированных растворителях.

Говоря о взаимодействии энтальпийных/энтропийных факторов при агрегации в растворе у фуллерена  $C_{60}$  можно проанализировать взаимодействие энтальпийных (ван-дер-ваальсовых и электростатических) и энтропийных (сольвофобных) факторов в процессе агрегации фуллерена  $C_{60}$  в растворе. Авторы работы [181, 182] предполагают, что для поддержания стабильности кластеров фуллеренов их внутренняя структура должна быть нерегулярной (плотная упаковка молекул фуллерена внутри (ядро) и рыхлая упаковка на внешней оболочке). Подобная неравномерность может объяснить факт происхождения внутренней фрактальности больших кластеров фуллеренов, существование барьера полярности растворителя, необходимого для поддержания стабильности кластеров.

Оценивая энергию Гиббса раствора фуллерена  $C_{60}$  в органических растворителях, на основе метода аддитивных групп в работе [183] рассматривали вклады функциональных групп ( $-CH_3$ ,  $-CH_2-$ ,  $>CH-$ ,  $>C<$ ,  $-OH$  и др.) молекул растворителя и обсуждали их влияние на процесс растворения фуллерена  $C_{60}$ .

В обзоре [184] автор работы попробовал обобщить данные о растворимости фуллерена  $C_{60}$  в различных растворителях. Обсуждая гидрофобную природу фуллеренов, была поставлена под сомнение возможность существования термодинамического равновесия в системе фуллерен + неполярный растворитель. Молекулы  $C_{60}$  рассматриваются как коллоидные частицы, склонные к агрегации. Автор делает вывод о том, что сольвофобный эффект в сочетании с ван-дер-ваальсовым притяжением, скорее всего, является движущей силой постоянного и очень медленного агрегатообразования, аналогичного коагуляции наноразмерных частиц обычных сольвофобных коллоидных систем.



## ВЫВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

На основании проведенного анализа работ, связанных с термохимическим изучением растворов фуллеренов  $C_{60}$  в органических растворителях необходимо отметить, что одной из наиболее интересных, но не до конца изученных особенностей поведения фуллерена  $C_{60}$  в растворах, является его необычная температурная зависимость растворимости, проходящая через максимум при температуре порядка 300 К.

По данным литературного обзора авторы работ придерживаются различных мнений относительно объяснения причин аномальной температурной зависимости растворимости  $C_{60}$  в ряде органических растворителей и сероуглероде. Одна из версий состоит в том, что кластерообразование молекул фуллеренов происходит лишь в крайних случаях (при понижении температуры или при изменении состава раствора). Другая состоит в том, что в большинстве растворителей фуллерены образуют истинные растворы, образование кластеров или коллоидных частиц происходит, как правило, в растворах, близких к насыщению.

В настоящее время термохимические измерения с успехом применяются при изучении и попытках объяснения природы взаимодействия фуллеренов в растворах. Однако, данные по энтальпиям растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле и его производных при различных температурах в литературе достаточно ограничены, получены с большой погрешностью или вовсе отсутствуют.

Несомненно, развитие представлений в области химии фуллеренов, в частности термодинамики их растворов, требует, в первую очередь, наличия надежных данных по энтальпиям растворения этих веществ в различных растворителях при различных температурах. Именно этими выводами мы руководствовались при планировании работы. Полученные высокоточные термодинамические характеристики растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах могут быть использованы в научных и практических целях в качестве справочного материала.

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Методы экспериментального определения термохимических величин

Наиболее распространенным методом экспериментального определения термохимических величин являются методики калориметрии. Измерения проводят в калориметре – приборе, предназначенном для измерения количества теплоты. Калориметры различаются по конструктивным особенностям в зависимости от решаемых задач. Это весьма чувствительные приборы, позволяющие проводить очень точные измерения, с термометрической чувствительностью в пределах  $10^{-6}$  –  $10^{-5}$  К.

В зависимости от характера процесса (длительности, величины, теплового эффекта, температуры, давления, необходимой точности измерений) выбирается определенная методика и калориметр. На методику измерений влияет длительность процессов (от долей секунды до десятков часов) и агрегатное состояние реагентов. Энтальпия растворения является как положительной, так и отрицательной величиной, измеряется в единицах энергии (Джоуль или Калория) и относится к фиксированной массе или количеству вещества. Теоретический расчет данной характеристики для химического соединения с удовлетворительной точностью сложен, поэтому говорят о достаточно грубых оценочных величинах. [185 – 187]

Более достоверные результаты получают на основании энтальпии растворения для родственных соединений с использованием методов сравнительного расчета [188 – 189]. Эти методы имеют оценочный характер и применимы к ограниченному числу веществ.

Величины, полученные в калориметрическом опыте, обычно отличаются от стандартных, так как температура и давление в калориметре могут не соответствовать общепринятым. При этом для перехода к стандартным величинам должна вводиться соответствующая поправка.

Количество экспериментальных работ по измерению энтальпии растворения, разбавления или смешения многочисленны. Величины измерения

энтальпии растворения необходимы для вычисления энтальпий химических реакций на основе закона Гесса [190]

Например, если известна энтальпия образования какого-либо вещества в твердом состоянии, а требуется знать энтальпию образования этого же вещества в состоянии раствора или наоборот, то необходимо определить энтальпию его растворения. Если известна энтальпия растворения данного вещества в растворе одной концентрации, а требуется знать эту величину для другой концентрации, то нужны данные по энтальпии разбавления соответствующих растворов.

Расчет энтальпий образования соединений можно проводить на основании данных по энтальпиям их растворения в неводных растворителях. Это используется при определении стандартных величин энтальпий образования ионов в водных растворах.

Калориметрические измерения предусматривают серию опытов, средний результат которых учитывает все выявленные погрешности.

Иногда для определения энтальпии растворения удобнее использовать не прямое калориметрическое измерение, а косвенный путь. В этом случае энтальпию растворения рассчитывают на основании измерения ЭДС или значений констант равновесия (реакция обратима, протекает в равновесных условиях, что далеко не всегда выполнимо на практике [191]). Для измерения ЭДС реакции используют гальванический элемент – устройство, состоящее из двух полуэлементов, соединенных солевым мостиком. Энергия химической реакции в гальваническом элементе непосредственно преобразуется в электрическую, которая может быть непосредственно измерена специальными приборами. Так же ЭДС можно вычислить на основании электродных потенциалов участников реакции, которые определяются в отдельных опытах. Связь между ЭДС и изменением энергии Гиббса в протекающей химической реакции при постоянной температуре и давлении выражается соотношением:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E, \quad (1.5)$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в полуреакции окисления -

восстановления;  $F$  – число Фарадея;  $E$  – ЭДС, В.

При известном изменении энергии Гиббса можно вычислить константу равновесия протекающей в элементе реакции по следующему соотношению:

$$\Delta G^\circ = - 19,15 T \lg K \quad (1.6)$$

При температуре 298,15 К:

$$\lg K = \frac{nE^0}{0.0592} \quad (1.7)$$

Измерение ЭДС при различных температурах позволяет вычислить энтропию, а энтальпию электрохимической реакции можно вычислить по соотношению:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.8)$$

Величины тепловых эффектов, полученных по температурному коэффициенту констант равновесия, нередко сильно отличаются от величин тепловых эффектов, найденных путем калориметрических измерений. Это вызвано, по-видимому, тем, что в расчетах часто не учитывается зависимость  $\Delta H = f(T)$ , поскольку интервал температур, в котором тепловой эффект считается постоянным, узок. Чем меньше разность температур, тем менее различаются между собой тепловые эффекты при этих температурах. С уменьшением температурного интервала возрастают требования к точности определения констант равновесия. Например, погрешность определения  $\lg K$ , равная  $\pm 0,01$  вызывает в десятиградусном интервале погрешность  $\Delta H = \pm 3,5$  кДж, а в пятиградусном интервале та же погрешность в  $\lg K$  приводит к погрешности в  $\Delta H = \pm 6,7$  кДж [192].

Для получения надежных данных по тепловым эффектам экспериментальные измерения констант равновесия (ЭДС) рекомендуется проводить не менее, чем при четырех различных температурах с интервалом  $10 - 15^\circ\text{C}$  при точности определения  $\lg K$  не ниже  $\pm 0,015$ .

Определение энтальпии растворения можно проводить графическим или аналитическим методами. В графическом методе строят график в координатах

$\lg K = f(1/T)$  и определяют наклон касательной при заданной температуре. При аналитическом способе расчета зависимость  $\lg K = f(T)$  выражают эмпирическим уравнением, дифференцирование которого по  $T$  дает энтальпию растворения в соответствии с уравнением изобары химической реакции

Таким образом, обычно более целесообразно проводить измерение энтальпий растворения веществ путем калориметрических опытов и на основании найденных величин рассчитывать константы равновесия.

## **2.2. Характеристика использованных реактивов и растворителей**

В настоящей работе использовались следующие исходные вещества:

1) кристаллы фуллерена  $C_{60}$ .

Фуллерен  $C_{60}$  был выделен в РНЦ «Курчатовский институт» из продуктов испарения графита. Перекристаллизованный из толуола препарат содержал не менее 99,9 масс. % основного вещества.

Кристаллы фуллерена были измельчены в ступке в порошок для лучшего растворения в названных растворителях, которые предварительно перегнали для очистки от примесей.

Навески исследуемого вещества определялись следующим образом: навески фуллерена  $C_{60}$  помещали в предварительно взвешенные пустые ампулы, затем взвешивались ампулы с веществом;

2) бензол, хлорбензол, бромбензол, о-дихлорбензол, о-ксилол, толуол, сероуглерод для синтезов.

Бензол, хлорбензол, бромбензол, толуол, о-ксилол и о-дихлорбензол марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки. Поскольку в работе использовались чрезвычайно разбавленные растворы (десятитысячные доли молярности и ниже), теплоемкости которых в пределах погрешности совпадают с теплоемкостями растворителей, указанные величины теплового значения калориметра использовали при расчетах количества теплоты в опытах по определению энтальпий растворения фуллерена  $C_{60}$  в неводных растворителях.

3) кристаллический KCl марки «х.ч.».

Для предотвращения увлажнения препарата  $KCl_{(к)}$  его хранили в сухой камере, откуда брали навески для калориметрических опытов. Навески исследуемого вещества помещали в ампулы, которые взвешивали сначала пустыми, а затем с веществом. Так определялись навески исследуемого вещества. Время контакта  $KCl_{(кр)}$  с воздухом было сведено до минимума и увлажнения вещества не происходило;

4) дистиллированная вода, проводимость которой не превышала 0,5 мСм/м;

### **2.3. Калориметрическая установка, методика термохимических измерений, проверка надежности работы установки**

Измерение температуры является важнейшим элементом при измерении тепловых эффектов и часто определяет точность калориметрического эксперимента. В калориметрии приходится иметь дело с разными термометрическими задачами, наиболее типичными из которых являются:

1) Измерение действительного значения температуры в общепринятой температурной шкале (актуальна при необходимости отнести измеренный тепловой эффект к определенной температуре).

2) Измерение разности температур  $t_2 - t_1$  в общепринятой температурной шкале (при измерении истинной теплоемкости).

3) Измерение разности температур в условных единицах, пропорциональных температуре. Такими единицами могут быть единицы сопротивления (или напряжения) при использовании термометров сопротивления (или термопар) или же “условный градус” для некоторых типов ртутных термометров. Это наиболее частый метод, встречающийся при измерении тепловых эффектов в калориметрах переменной температуры, когда сравниваются в аналогичных условиях неизвестное и известное количество энергии (сравнительный метод). [193 – 194]

Измерения энтальпий растворения были выполнены в герметичном калориметре с изотермической оболочкой [195 – 196], схема конструкции которого приведена на рисунке 2.1.

Калориметрический сосуд (1) емкостью около 140 мл представляет собой тонкостенный (0,2 мм), выполненный из нержавеющей стали цилиндр, закрывающийся навинчивающейся крышкой с пластмассовым сифоном. Сосуд плотно вставляется внутрь пришлифованного к нему массивного стакана (2), жестко закрепленного в гнезде калориметра (3). На боковой поверхности стакана укреплены два последовательно соединенных термистора (5), выполняющие роль термометра калориметра, и нагреватель калориметра (4), изготовленный из манганиновой проволоки и навитый бифилярно. Гнездо калориметра закрывается крышкой (6 – 7), на которой укреплен сифон (10), передающий при нажатии усилие сифону (8), находящемуся на крышке калориметрического сосуда (1), движение которого разбивает калориметрическую ампулу. Перемешивание жидкости в калориметре осуществляется магнитной мешалкой (17), укрепленной на специальной подставке. Гнездо калориметра окружено масляной оболочкой (11), перемешивание жидкости в которой осуществляется вертикальной мешалкой (13). Ниже оболочки укреплен на оси мотора постоянный магнит, приводящий во вращение магнитную мешалку.

Термометр калориметра включен в мостовую измерительную схему (рис. 2.2), плечами которой являются две образцовые катушки сопротивления по 10 кОм каждая (класс точности 0,01) и магазин сопротивления МСР-63 (класс точности 0,05). Питание мостовой измерительной схемы осуществлялось от стабилизатора напряжения постоянного тока У-1199, подключенного в соответствующую диагональ моста.

В другую диагональ мостовой схемы включен микровольтмикроамперметр Ф-116/2 с чувствительностью  $1,5 \cdot 10^{-9}$  А/деление, сигнал с которого подается на потенциометр КСП-4 (класс точности 0,25), регистрирующий на диаграммной ленте изменение разности потенциалов в диагонали моста. Скорость движения ленты составляла 1800 мм/час.

Термометр сопротивления был откалиброван по образцовому ртутному термометру и было найдено, что температуре 298,15 К соответствует сопротивление 20080 Ом, а изменению температуры на 1 К соответствует изменение сопротивления термометра на 840 Ом.

Рабочая чувствительность мостовой измерительной схемы при определении энтальпии растворения раствора фуллерена  $C_{60}$  во всех растворителях составляла 0,003 Ом/мм, а при определении теплового значения калориметра и энтальпии растворения навески соли составляла 0,013 Ом/мм.

Термометрическая чувствительность установки при определении энтальпии растворения фуллерена  $C_{60}$  во всех растворителях составляла  $0,003 \text{ Ом/мм} : 840 \text{ Ом/К} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ К/мм}$ , при определении теплового значения калориметра составляла  $0,013 \text{ Ом/мм} : 840 \text{ Ом/К} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ К/мм}$ ; температурный коэффициент сопротивления 840 Ом/К; точность поддержания постоянной температуры оболочки  $\pm 0,002 \text{ К}$ .

Измерение температуры оболочки осуществлялось при помощи аналогичной мостовой схемы, где датчиком температуры также служил термистор. К выходу усилителя мостовой схемы подключался потенциометр типа ЭПП или КСП, а регулирование температуры было основано на принципе обратной связи. В результате температура масляной оболочки поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,005 \text{ К}$ .

Тепловое значение калориметра определяли путем ввода в калориметр известного количества энергии и измерения подъема температуры калориметрической системы. Количество электрической энергии определялось на основе измерения напряжения постоянного тока на катушке сопротивления и нагревателе. Источником постоянного тока служил стабилизатор напряжения У-1199. Время пропускания тока измерялось частотомером – хронометром Ф-5041 с точностью  $\pm 0,002 \text{ с}$ .

Во время пропускания тока периодически проводилось измерение напряжения на нагревателе и на образцовой катушке сопротивления (класс точности 0,01) при помощи вольтметра (класс точности 0,05).



Количество электрической энергии, введенной в калориметр, определялось по формуле Джоуля – Ленца:

$$Q = I_H \cdot U_H \cdot \tau = \frac{U_{обр}}{R_{обр}} \cdot U_H \cdot \tau \quad (1.9)$$

где  $U_{обр}$  – среднее значение напряжения на образцовой катушке, В;  
 $R_{обр}$  – сопротивление образцовой катушки, 10,000 Ом;  
 $U_H$  – среднее значение измеренного напряжения на нагревателе, В.

Погрешность при определении количества введенной в нагреватель электрической энергии, рассчитанная в соответствии с классом точности приборов, не превышала 0,1 %.

Тепловое значение калориметра для каждого конечного раствора определялось как среднее значение из нескольких опытов, величину его в каждом опыте рассчитывали по формуле:

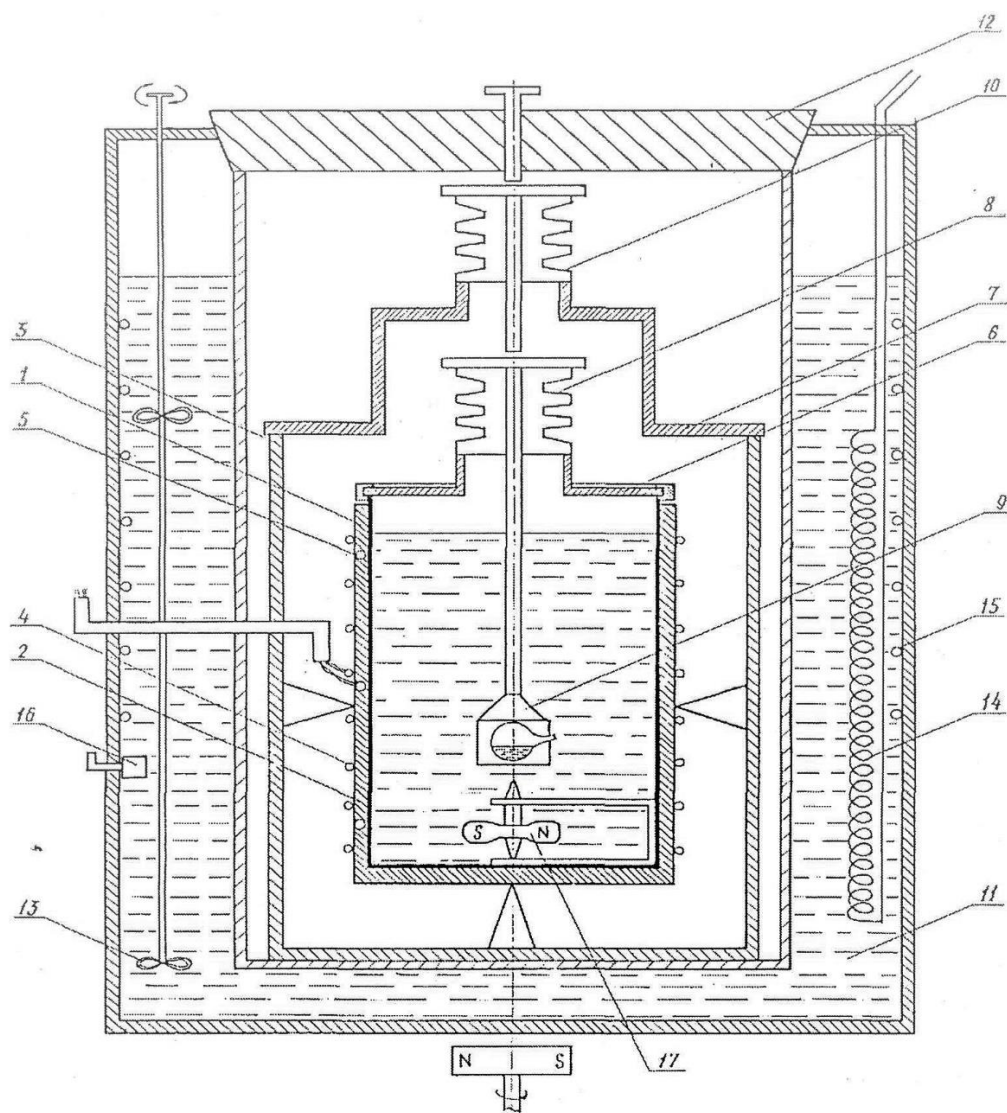
$$W = \frac{Q}{\Delta R} \quad (1.10)$$

где  $Q$  – количество введенной теплоты, Дж;  $\Delta R$  – подъем температуры калориметрической системы, Ом.

В стеклянные ампулы помещали исследуемое вещество (точность взвешивания до  $5 \times 10^{-5}$  г), на специальной газовой горелке переплаивали их горлышки. Точность взвешивания навески воды и растворителя не превышала 0,1 г.

После этого калориметрический сосуд помещали в гнездо калориметра, включали мешалку и нагревали калориметрическую систему до необходимой температуры.

После установления постоянной температуры в оболочке калориметр выдерживали 15 – 20 минут до наступления постоянного теплообмена между калориметрическим сосудом и оболочкой. После установления теплового равновесия проводили калориметрический опыт. [197]



- 1-КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ СОСУД  
 2-МАССИВНЫЙ СТАКАН  
 3-ГНЕЗДО КАЛОРИМЕТРА  
 4-НАГРЕВАТЕЛЬ ИЗ МАНГАНИНОВОЙ ПРОВОЛОКИ  
 5-ТЕРМИСТОРЫ  
 6-7-КРЫШКИ С ПРОКЛАДКАМИ И НАКИДНЫМИ НАВИНЧИВАЮЩИМИСЯ КОЛЬЦАМИ  
 8-СИЛЬФОН СО ШТОКОМ НА КРЫШКЕ СОСУДА  
 9-АМПУЛОДЕРЖАТЕЛЬ  
 10-СИЛЬФОН СО ШТОКОМ НА КРЫШКЕ ГНЕЗДА  
 11-МАСЛЯНАЯ ОБЕЛОЧКА  
 12-МАССИВНАЯ МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ КРЫШКА  
 13-МНОГОЛОПОСТНАЯ ПРПЕЛЛЕРНАЯ МЕШАЛКА  
 14-НАГРЕВАТЕЛЬ ОБЕЛОЧКИ  
 15-ЗМЕЕВИК ОХЛАЖДЕНИЯ  
 16-ДАТЧИК ТЕМПЕРАТУРЫ  
 17-МАГНИТНАЯ МЕШАЛКА КАЛОРИМЕТРА

Рисунок 2.1 – Схема калориметра

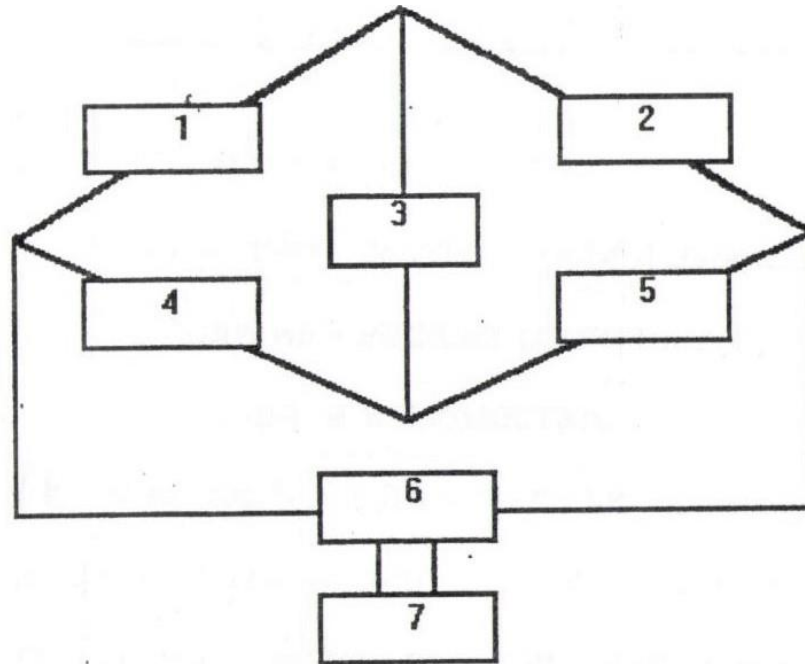


Рисунок 2.2 – Электроизмерительная схема калориметра:

1 – термометр сопротивления; 2,5 – сопротивления 10000 Ом; 3 – стабилизатор напряжения  $U - 1199$ ; 4 – магазин сопротивлений МСР - 63; 6 – усилитель  $\Phi - 116/2$ ; 7 – КСП - 4.

Калориметрический опыт состоял из начального, главного и конечного периодов. В начальном и конечном периодах опыта продолжительностью около 10 минут, регистрировали постоянство хода температур, как критерий установления теплового равновесия. Главный период начинался в момент пропускания электрического тока через нагреватель или в момент разбивания ампулы с веществом. Изменение температуры в опыте, которое соответствует изменению сопротивления системы термисторов, определяли по формуле:

$$\Delta R = R_K - R_H + \delta \quad (1.11)$$

где  $R_K$  – сопротивление, соответствующее конечной температуре главного периода опыта;  $R_H$  – сопротивление, соответствующее начальной температуре главного периода опыта;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом.

Расчет последней величины проводили по формуле Реньо – Пфундлера – Усова:

$$\delta = \frac{V_n - V_0}{\theta_n - \theta_0} \left[ \frac{R_0 + R_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} R_i - n\theta_0 \right] + nV_0 \quad (1.12)$$

где  $V_n$  и  $V_0$  – ходы температур в начальном и конечном периодах опыта; 1/отсчет (за отсчет принимали интервал времени, равный 40 с);  $\Theta_n$  и  $\Theta_0$  – сопротивления системы термисторов, соответствующие средним температурам начального и конечного периодов опыта, Ом;  $\sum R_i$  – сумма значений сопротивления в главном периоде опыта, Ом;  $n$  – число отсчетов в главном периоде опыта.

Значение энтальпии исследуемого процесса вычисляли по формуле:

$$\Delta H = \frac{Q}{M} \quad (1.13)$$

где  $Q$  – количество выделившейся (поглотившейся) теплоты в опыте, Дж;  $M$  – навеска вещества, моль.

В определяемый тепловой эффект вносили следующие поправки:

1) на теплоту разбивания стеклянных ампул. Эта величина была определена в серии из 12 опытов по разбиванию пустых ампул в воде, она равна  $0,00 \pm 0,02$  Дж;

2) на теплоту испарения растворителя в свободный объем ампулы и на теплоту конденсации растворителя из свободного объема сосуда в раствор. Расчеты показали, что эти величины имеют противоположные знаки и порядок тысячных долей Джоуля, лежат в пределах погрешности измерений.

Погрешность измерений в работе выражалась в соответствии с рекомендацией комиссии по химической термодинамике ИЮПАК как среднее квадратичное отклонение среднего результата:

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta_i^2}{n(n-1)}} \quad (1.14)$$

где  $\Delta_i$  – отклонение результата каждого опыта от среднего;  $n$  – количество опытов.

Расчет суммарной погрешности экспериментального определения величины энтальпии процесса проводится по формуле:

$$\sigma = \pm \sqrt{\sum \sigma_i^2} \quad (1.15)$$

где  $\sigma_i$  – погрешность отдельной стадии эксперимента.

В таблице 2.1 приведены результаты измерения теплового значения калориметра, заполненного 120,00 г воды, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $Q$  – количество теплоты;  $W$  – тепловое значение калориметра, Дж/Ом, а также представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 2.1 – Тепловое значение калориметра, заполненного 120,00 г воды

$t_0$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{\text{испр}}$ , Ом	$Q$ , Дж	$W$ , Дж/Ом
20115,63	3,17	- 65,07	56,14	0,8627
20144,27	8,33	- 87,20	75,29	0,8634
20087,86	- 3,48	- 94,33	81,32	0,8621
20081,68	- 6,49	- 79,05	68,28	0,8638
20165,25	9,61	- 85,14	73,47	0,8629
$W_{\text{ср.}} = 0,8630 \pm 0,0003$ Дж/Ом, $\delta = 0,002$ кДж/Ом				

Надежность работы калориметрической установки проверялась путем измерения энтальпии растворения  $\text{KCl}_{(\text{к})}$  в воде при 298,15 К при концентрации конечного раствора 0,020 м. Теплота разбивания стеклянной ампулы, измеренная в специальных опытах, найдена равной  $0000 \pm 0,002$  Дж.

Результаты измерений представлены в таблице 2.2, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $m$  – навеска

соли, мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H$  – энтальпия растворения, кДж/моль, а также представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 2.2 – Результаты измерения энтальпии растворения  $KCl_{(к)}$  в воде при 298,15 К

$t_0$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{испр}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж	$\Delta H$ , кДж/моль
20015,74	7,46	121,48	445,16	104,84	17,56
20003,18	5,28	146,29	540,38	126,25	17,42
19991,89	3,16	131,17	483,94	113,20	17,40
19954,63	- 4,81	122,20	448,57	105,46	17,58
19976,29	- 6,58	148,04	542,79	127,76	17,55
$\Delta H_{ср.} = 17,50 \pm 0,04$ кДж/моль					

Полученная величина энтальпии растворения  $KCl_{(к)}$  в воде при 298,15 К и молярности раствора в пределах погрешности коррелирует с наиболее надежными литературными данными [198]:  $17,49 \pm 0,02$  кДж/моль.

#### 2.4. Результаты измерения теплового значения калориметра

В настоящей работе определены тепловые значения калориметра, заполненного различными органическими растворителями.

Тепловое значение калориметра, заполненного 110,00 г бензола, было измерено электрическим способом с систематической погрешностью не более 0,07 % в сериях из семи опытов. Результаты этих измерений приведены в таблице 2.3, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{испр}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $Q$  – количество теплоты, Дж;  $W$  – тепловое значение калориметра, Дж/Ом.

Таблица 2.3 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 110,00 г бензола

$t_0$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{\text{испр}}$ , Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
20032,23	- 16,48	- 100,46	50,79	0,5056
20122,05	- 4,99	- 95,30	47,32	0,5014
20125,72	- 5,48	- 89,87	45,89	0,5106
20081,45	- 8,34	- 89,00	44,10	0,4985
20147,86	6,81	- 101,80	51,37	0,5046
20152,39	8,73	- 104,69	52,71	0,5035
20117,54	- 3,67	- 97,12	48,96	0,5041
$W_{\text{ср}} = 0,504 \pm 0,005$ Дж/Ом, $\delta = 0,002$ кДж/Ом				

Тепловое значение калориметра, заполненного 110,00 г толуола, было измерено электрическим способом с систематической погрешностью не более 0,07 % в сериях из семи опытов. Результаты этих измерений приведены в таблице 2.4, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленный подъем температуры, Ом; Q – количество теплоты, Дж; W – тепловое значение калориметра, Дж/Ом.

Таблица 2.4 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 110,00 г толуола

$t_0$ , Ом*	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{\text{испр}}$ , Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
1	2	3	4	5
20268,45	18,55	- 104,41	53,12	0,5088
20100,22	- 0,55	- 105,91	53,12	0,5016

Продолжение таблицы 2.4				
1	2	3	4	5
19949,52	- 13,49	- 129,35	63,72	0,4926
20108,14	1,57	- 105,47	52,66	0,4993
20145,63	4,29	- 115,20	57,84	0,5021
20172,51	7,53	- 118,54	59,26	0,4999
20137,64	3,86	- 125,21	62,73	0,5010
$W_{cp} = 0,501 \pm 0,005$ Дж/Ом, $\delta = 0,002$ Дж/Ом				

Тепловое значение калориметра, заполненного 110,00 г о-ксилола, было измерено электрическим способом с систематической погрешностью не более 0,07 % в сериях из семи опытов. Результаты этих измерений приведены в таблице 2.5, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{испр}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $Q$  – количество теплоты, Дж;  $W$  – тепловое значение калориметра, Дж/Ом.

Таблица 2.5 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 110,00 г о-ксилола

$t_0$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{испр}$ , Ом	$Q$ , Дж	$W$ , Дж/Ом
20160,95	7,92	- 99,23	53,59	0,5401
20140,32	6,87	- 44,22	23,84	0,5391
20240,16	19,35	- 75,62	40,38	0,5940
20111,57	1,85	- 88,16	47,59	0,5398
20156,28	8,21	- 93,27	50,18	0,5380
20149,17	6,55	- 88,40	47,62	0,5387
20091,33	- 0,72	- 84,38	45,39	0,5379
$W_{cp} = 0,538 \pm 0,003$ Дж/Ом, $\delta = 0,001$ Дж/Ом				



Тепловые значения калориметра, заполненного 160,00 г о-дихлорбензола, были измерены электрическим способом с систематической погрешностью не более 0,07 % в сериях из семи опытов. Результаты этих измерений приведены в таблице 2.6, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $Q$  – количество теплоты, Дж;  $W$  – тепловое значение калориметра, Дж/Ом.

Таблица 2.6 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 160,00 г о-дихлорбензола

$t_0$ , Ом*	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{\text{испр}}$ , Ом	$Q$ , Дж	$W$ , Дж/Ом
20175,24	13,16	- 71,09	35,27	0,4961
20151,96	12,49	- 87,97	43,81	0,4960
20112,34	- 0,96	- 92,08	45,59	0,4951
20210,87	16,34	- 108,97	53,96	0,4952
20183,66	15,27	- 83,41	41,34	0,4956
20083,14	- 6,29	- 96,06	47,83	0,4979
20134,29	3,48	- 112,67	55,67	0,4941
$W_{\text{cp}} = 0,496 \pm 0,002$ Дж/Ом, $\delta = 0,0015$ Дж/Ом				

Тепловые значения калориметра, заполненного 220,00 г сероуглерода, были измерены электрическим способом с систематической погрешностью не более 0,07 % в сериях из семи опытов. Результаты этих измерений приведены в таблице 2.7, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $Q$  – количество теплоты, Дж;  $W$  – тепловое значение калориметра, Дж/Ом.

Таблица 2.7 – Результаты определения теплового значения калориметра, заполненного 220,00 г сероуглерода

$t_0$ , Ом*	$\delta$ , Ом	$-\Delta R_{\text{испр}}$ , Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
70,18	2,27	51,32	66,15	1,289
60,21	2,38	53,05	67,21	1,267
74,39	2,30	53,71	68,48	1,275
71,13	2,32	47,26	60,45	1,279
72,92	2,28	54,12	69,27	1,280
70,05	2,25	56,84	72,59	1,277
$W_{\text{ср}} = 1,278 \pm 0,007$ Дж/Ом; $\delta = 0,003$ Дж/Ом				

\*  $t_0 - 10000$

### 2.5. Результаты измерения энтальпий растворения $C_{60}$ в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, бромбензоле, сероуглероде при 298,15 К

Предварительные опыты показали, что скорость растворения  $C_{60(k)}$  в предполагаемых растворителях невелика, необходимо интенсивное перемешивание. Оно достигается использованием пропеллерной мешалки в калориметрическом сосуде и большой скоростью вращения (600 оборотов в минуту).

Кристаллы  $C_{60}$  были растерты до состояния мелкой пыли. Это позволило, как показали предварительные эксперименты, добиться растворения навесок  $C_{60}$  порядка сотых долей грамма за время, не превышающее получаса.

Измерения проводились в очень трудных условиях – количество измеряемой теплоты исчислялось долями Джоуля! Это потребовало тщательной подготовки к началу измерения, в частности, выведения калориметра на нулевой или близкий к нему температурный ход, что необходимо для уменьшения поправки на теплообмен.

Были выполнены пробные калориметрические опыты по определению времени растворения и знака энтальпии растворения 0,01 – 0,03 г  $C_{60}$  в бензоле, толуоле при 298,15 К. Судя по записи на ленте самописца, полное растворение указанных навесок происходит за 10 – 20 минут.

После окончания калориметрических опытов в сосуде не обнаруживается нерастворенный фуллерен. Для всех названных растворителей установлено, что растворение идет с выделением теплоты. Из литературного обзора можно сделать вывод о том, что измерения термохимических характеристик фуллерена  $C_{60}$  в органических растворителях из-за различия методик проведения экспериментов, а также по различным другим причинам часто не совпадают или не воспроизводятся.

По результатам работы были с приемлемой погрешностью определены воспроизводимые значения энтальпий растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле и его производных и сероуглероде.

Результаты калориметрических измерений энтальпии растворения  $C_{60(к)}$  в бензоле при 298,15 К представлены в работе [199] и выведены в таблице 2.8, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{испр}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $m$  – навеска фуллерена, мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{раств}$  – энтальпия растворения, кДж/моль;  $C_m$  – молярная концентрация раствора, моль/кг, а также представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 2.8 – Энтальпии растворения  $C_{60(к)}$  в бензоле при 298,15 К

$t_0$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{испр}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж	$\Delta H_{раств}$ , кДж/моль
<b>Бензол</b>					
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
20037,101	- 0,761	- 0,441	24,60	0,222	- 6,53

Продолжение таблицы 2.8					
1	2	3	4	5	6
20034,076	- 0,651	- 0,473	25,50	0,248	- 6,70
20095,160	0,124	- 0,516	28,35	0,260	- 6,61
20086,734	0,096	- 0,454	25,05	0,229	- 6,59
20100,841	0,367	- 0,442	23,95	0,223	- 6,72
$\Delta H_{\text{cp}} = - 6,63 \text{ кДж/моль}; \delta = 0,04 \text{ кДж/моль};$ $\delta \times t_{0,05} = 0,10 \text{ кДж/моль}; C_m = 0,00032 \text{ моль/кг}$					
20094,377	0,184	- 0,602	33,40	0,304	- 6,55
20091,685	0,146	- 0,666	37,25	0,335	- 6,49
20095,742	0,117	- 0,608	33,95	0,306	- 6,50
20098,849	0,126	- 0,712	39,65	0,359	- 6,52
$\Delta H_{\text{cp}} = - 6,52 \text{ кДж/моль}; \delta = 0,02 \text{ кДж/моль};$ $\delta \times t_{0,05} = 0,06 \text{ кДж/моль}; C_m = 0,00045 \text{ моль/кг}$					
20088,734	0,094	- 0,733	41,15	0,369	- 6,47
20098,821	0,108	- 0,875	44,90	0,406	- 6,51
20052,346	- 0,042	- 0,769	43,25	0,388	- 6,46
20058,972	- 0,073	- 0,818	45,70	0,412	- 6,50
$\Delta H_{\text{cp}} = - 6,49 \text{ кДж/моль}; \delta = 0,02 \text{ кДж/моль};$ $\delta \times t_{0,05} = 0,06 \text{ кДж/моль}; C_m = 0,00056 \text{ моль/кг}$					

Результаты калориметрических измерений энтальпии растворения  $C_{60(\text{к})}$  в толуоле и о-ксилоле при 298,15 К представлены в работе [199] и выведены в таблицах 2.9 – 2.10, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $m$  – навеска фуллерена, мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{\text{раств}}$  – энтальпия растворения, кДж/моль;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/кг, а также

представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 2.9 – Энтальпии растворения  $C_{60(k)}$  в толуоле при 298,15 К

$t_0$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{испр}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж	$\Delta H_{раств}$ , кДж/моль
<b>Толуол</b>					
20104,831	0,238	- 1,411	54,20	0,707	- 9,70
20109,427	0,209	- 1,544	60,40	0,774	- 9,23
20111,576	0,217	- 1,521	59,10	0,762	- 9,29
20096,482	0,156	- 1,491	57,45	0,747	- 9,37
20075,749	0,096	- 1,466	56,80	0,735	- 9,32
$\Delta H_{cp} = - 9,32$ кДж/моль; $\delta = 0,03$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,08$ кДж/моль; $C_m = 0,00073$ моль/кг					
20065,791	- 0,201	- 1,132	47,35	0,567	- 8,63
20081,438	- 0,105	- 1,152	47,20	0,577	- 8,81
2075,913	- 0,172	- 1,173	48,60	0,588	- 8,72
2019,547	0,217	- 1,208	50,15	0,605	- 8,70
20132,457	0,459	- 1,122	46,30	0,562	- 8,75
$\Delta H_{cp} = - 8,72$ кДж/моль; $\delta = 0,03$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,08$ кДж/моль; $C_m = 0,00060$ моль/кг					
20109,682	0,203	- 0,451	18,80	0,226	- 8,66
20114,521	0,214	- 0,487	20,05	0,224	- 8,77
20084,739	0,106	- 0,535	22,40	0,268	- 8,61
20079,674	0,097	- 0,451	18,65	0,226	- 8,73
20098,386	0,197	- 0,477	19,85	0,239	- 8,67
$\Delta H_{cp} = - 8,69$ кДж/моль; $\delta = 0,03$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,08$ кДж/моль; $C_m = 0,00025$ моль/кг					

Таблица 2.10 – Энтальпии растворения  $C_{60(K)}$  в о-ксилоле при 298,15 К

$t_0$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{испр}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж	$\Delta H_{раств}$ , кДж/моль
<b>О-ксилол</b>					
20074,592	0,161	- 0,872	36,40	0,469	- 9,29
20091,617	0,168	- 0,766	32,15	0,412	- 9,24
20097,482	0,179	- 0,737	30,90	0,397	- 9,25
20113,943	0,305	- 0,805	33,50	0,433	- 9,32
$\Delta H_{cp} = - 9,28$ кДж/моль; $\delta = 0,02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,00042$ моль/кг					
20119,649	0,291	-0,974	42,70	0,522	- 8,81
20085,493	0,064	-1,004	44,00	0,540	- 8,85
20090,717	0,158	-0,994	43,25	0,535	- 8,91
20101,328	0,174	-1,041	45,70	0,560	- 8,83
$\Delta H_{cp} = - 8,82$ кДж/моль; $\delta = 0,04$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,00056$ моль/кг					
20055,914	- 0,204	- 1,093	48,25	0,588	- 8,78
20087,123	0,111	- 1,053	46,40	0,567	- 8,80
20100,844	0,249	- 1,148	50,80	0,618	- 8,76
20068,758	- 0,163	- 1,112	49,35	0,599	- 8,74
$\Delta H_{cp} = - 8,77$ кДж/моль; $\delta = 0,01$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,04$ кДж/моль; $C_m = 0,00061$ моль/кг					

Результаты калориметрических измерений энтальпии растворения  $C_{60(K)}$  в о-дихлорбензоле при 298,15 К представлены в работе [199] и выведены в таблице 2.11, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{испр}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $m$  – навеска фуллерена, мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{раств}$  – энтальпия

растворения, кДж/моль;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/кг, а также представлена краткая информация об условиях проведения calorиметрических опытов.

Таблица 2.11 – Энтальпии растворения  $C_{60(K)}$  в о-дихлорбензоле при 298,15 К

$t_0$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{испр}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж	$\Delta H_{раств}$ , кДж/моль
<b>О-дихлорбензол</b>					
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
20083,752	0,0580	- 0,4305	12,35	0,2135	- 12,46
20091,237	0,1216	- 0,3692	10,50	0,1831	- 12,57
20077,491	- 0,0431	- 0,4171	11,90	0,2069	- 12,53
20058,186	- 0,1192	- 0,4054	11,50	0,2011	- 12,60
20089,379	0,0978	- 0,4262	12,15	0,2114	- 12,54
$\Delta H_{cp} = - 12,54$ кДж/моль; $\delta = 0,02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,00010$ моль/кг					
20061,324	- 0,2136	- 0,7139	21,15	0,3538	- 12,05
20075,695	- 0,3482	- 0,8380	24,60	0,4153	- 12,18
20064,783	- 0,0576	- 0,7974	23,19	0,3952	- 12,28
20066,478	- 0,1243	- 0,7696	22,50	0,3814	- 12,14
20098,539	0,1759	- 0,7960	23,35	0,3950	- 12,18
$\Delta H_{cp} = - 12,17$ кДж/моль; $\delta = 0,04$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,11$ кДж/моль; $C_m = 0,00020$ моль/кг					
20068,384	- 0,0846	- 1,0870	32,60	0,5390	- 11,92
20095,631	0,1839	- 1,0737	32,15	0,5321	- 11,92
20098,244	0,2445	- 1,1197	33,60	0,5550	- 11,95
20074,915	0,3247	- 1,0250	30,80	0,5080	- 11,89
20081,477	0,2218	- 1,0487	31,45	0,5198	- 11,91
$\Delta H_{cp} = - 11,92$ кДж/моль; $\delta = 0,01$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,03$ кДж/моль; $C_m = 0,00028$ моль/кг					

Продолжение таблицы 2.11					
1	2	3	4	5	6
19939,702	- 0,4880	- 1,390	42,50	0,6888	- 11,68
19844,064	- 0,5280	- 1,349	41,00	0,6691	- 11,76
20050,147	0,1215	- 1,277	39,00	0,6332	- 11,70
20086,481	0,2619	- 1,197	36,75	0,5936	- 11,64
20094,956	0,2574	- 1,341	40,90	0,6652	- 11,72
$\Delta H_{\text{cp}} = - 11,72 \text{ кДж/моль}; \delta = 0,02 \text{ кДж/моль};$ $\delta \times t_{0,05} = 0,06 \text{ кДж/моль}; C_m = 0,00035 \text{ моль/кг}$					

Дальнейшие измерения энтальпий растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле (другие концентрации по сравнению с работой [199], хлорбензоле и бромбензоле при различных концентрациях растворенного вещества также были выполнены в герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой [198, 199] при тех же характеристиках.

Тепловое значение калориметра, заполненного 110,0 г бензола, измеряли электрическим способом с систематической погрешностью, не превышающей 0,1%, в сериях из 5 – 6 опытов. Оно было найдено равным:  $0,504 \pm 0,005 \text{ Дж/Ом}$ .

Результаты калориметрических измерений представлены в таблице 2.12, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $-\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $m$  – навеска фуллерена, мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{\text{раств}}$  – энтальпия растворения, кДж/моль;  $C_m$  – молярная концентрация раствора, моль/кг, а также представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.



Таблица 2.12 – Энтальпии растворения  $C_{60(K)}$  в бензоле при 298,15 К

$t_0$ ; Ом	$\delta$ ; Ом	$-\Delta R_{испр}$ ; Ом	$m$ ; мг	$Q$ ; Дж	$-\Delta H_{раств}$ ; кДж/моль
<b>Бензол</b>					
90,187	0,084	0,309	16,70	0,156	6,73
61,396	0,056	0,343	18,45	0,173	6,75
42,714	- 0,034	0,317	17,25	0,160	6,67
44,672	- 0,037	0,294	15,95	0,148	6,70
81,523	0,069	0,298	16,30	0,150	6,65
$\Delta H_{cp} = - 6,70$ кДж/моль; $\delta = 0,02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,10$ кДж/моль; $C_m = 0,00021$ моль/кг					
65,371	0,054	0,899	50,15	0,453	6,51
48,429	0,003	0,924	52,30	0,466	6,42
42,637	- 0,021	1,035	58,75	0,522	6,40
59,274	0,047	1,050	59,50	0,529	6,41
77,926	0,057	0,976	55,45	0,492	6,39
$\Delta H_{cp} = - 6,43$ кДж/моль; $\delta = 0,02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,10$ кДж/моль; $C_m = 0,00070$ моль/кг					

\*  $t_0 - 10000$ 

Тепловое значение калориметра, заполненного 130,0 г хлорбензола, измеряли электрическим способом с систематической погрешностью, не превышающей 0,1%, в сериях из 5 – 6 опытов. Оно было найдено равным:  $0,505 \pm 0,003$  Дж/Ом.

Результаты калориметрических измерений представлены в таблице 2.13, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $-\Delta R_{испр}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $m$  – навеска фуллерена, мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{раств}$  – энтальпия растворения, кДж/моль;  $C_m$  – моляльная

концентрация раствора, моль/кг, а также представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 2.13 – Энтальпии растворения  $C_{60(K)}$  в хлорбензоле при 298,15 К

$t_0$ ; Ом	$\delta$ ; Ом	$-\Delta R_{испр}$ ; Ом	$m$ ; мг	$Q$ ; Дж	$-\Delta H_{раств}$ ; кДж/моль
<b>Хлорбензол</b>					
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
85,974	0,075	0,490	15,65	0,269	12,4
43,861	- 0,028	0,457	13,20	0,231	12,6
57,293	0,019	0,589	17,15	0,297	12,5
66,457	0,026	0,564	16,70	0,285	12,3
49,116	- 0,008	0,498	14,85	0,251	12,2
$\Delta H_{cp} = - 12,4$ кДж/моль; $\delta = 0,1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,3$ кДж/моль; $C_m = 0,00017$ моль/кг					
60,721	0,043	0,898	26,35	0,453	12,4
42,369	- 0,032	0,938	28,20	0,473	12,1
49,427	- 0,018	1,079	32,20	0,545	12,2
88,946	0,079	0,927	27,65	0,468	12,2
$\Delta H_{cp} = - 12,3$ кДж/моль; $\delta = 0,1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,3$ кДж/моль; $C_m = 0,00030$ моль/кг					
88,129	0,081	1,120	33,40	0,565	12,2
70,374	0,032	1,261	38,55	0,637	11,9
93,853	0,094	1,324	40,15	0,669	12,0
67,468	0,063	1,214	36,20	0,613	12,2
78,526	0,069	1,154	34,70	0,583	12,1
$\Delta H_{cp} = - 12,1$ кДж/моль; $\delta = 0,1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,3$ кДж/моль; $C_m = 0,00039$ моль/кг					
47,317	- 0,009	1,514	45,15	0,764	12,2

Продолжение таблицы 2.13					
1	2	3	4	5	6
58,424	0,010	1,632	48,30	0,824	12,3
67,525	0,042	1,678	51,75	0,847	11,8
60,729	0,037	1,646	50,35	0,831	11,9
47,765	- 0,006	1,776	53,85	0,897	12,0
92,638	0,089	1,649	49,60	0,833	12,1
$\Delta H_{\text{cp}} = -12,1 \text{ кДж/моль}; \delta = 0,1 \text{ кДж/моль};$ $\delta \times t_{0,05} = 0,3 \text{ кДж/моль}; C_m = 0,00029 \text{ моль/кг}$					

\*  $t_0 - 10000$

Тепловое значение калориметра, заполненного 185,0 г бромбензола, измеряли электрическим способом с систематической погрешностью, не превышающей 0,1%, в сериях из 5 – 6 опытов. Оно было найдено равным:  $0,504 \pm 0,003 \text{ Дж/Ом}$ .

Тепловое значение калориметра, заполненного 220,00 г сероуглерода, было измерено электрическим способом в сериях из 5 – 6 опытов и найдено равным  $1,278 \pm 0,007 \text{ Дж/Ом}$ .

Результаты калориметрических измерений представлены в таблицах 2.14 – 2.15, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $-\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленный подъем температуры, Ом;  $m$  – навеска фуллерена, мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{\text{раств}}$  – энтальпия растворения, кДж/моль;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/кг, а также представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 2.14 – Энтальпии растворения  $C_{60(K)}$  в бромбензоле при 298,15 К

$t_0$ ; Ом	$\delta$ ; Ом	$-\Delta R_{испр}$ ; Ом	$m$ ; мг	$Q$ ; Дж	$-\Delta H_{раств}$ ; кДж/моль
<b>Бромбензол</b>					
76,428	0,070	0,380	10,15	0,192	13,6
94,317	0,086	0,454	12,30	0,229	13,4
86,655	0,078	0,544	14,45	0,275	13,7
42,179	- 0,013	0,446	11,75	0,225	13,8
90,564	0,081	0,502	13,50	0,253	13,5
$\Delta H_{cp} = - 13,6$ кДж/моль; $\delta = 0,1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,3$ кДж/моль; $C_m = 0,000095$ моль/кг					
58,843	0,042	0,853	22,95	0,430	13,5
67,951	0,031	0,896	24,20	0,452	13,4
96,175	0,086	1,041	27,40	0,525	13,8
48,217	0,002	1,085	28,35	0,547	13,9
72,346	0,070	1,226	32,50	0,618	13,7
81,632	0,069	1,131	30,65	0,570	13,4
$\Delta H_{cp} = - 13,6$ кДж/моль; $\delta = 0,1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,3$ кДж/моль; $C_m = 0,00021$ моль/кг					
80,186	0,072	1,402	36,90	0,707	13,8
92,247	0,085	1,479	39,20	0,745	13,7
52,471	0,012	1,567	42,15	0,790	13,5
75,329	0,064	1,544	40,35	0,778	13,9
50,816	0,010	1,742	45,85	0,878	13,8
81,463	0,076	1,596	41,40	0,804	14,0
$\Delta H_{cp} = - 13,8$ кДж/моль; $\delta = 0,1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,3$ кДж/моль; $C_m = 0,00031$ моль/кг					

\*  $t_0 - 10000$

Таблица 2.15 – Энтальпия растворения  $C_{60(k)}$  в сероуглероде при 298,15 К

$t_0$ , Ом*	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{испр}$ , Ом	$m$ , мг	$\Delta Q$ , Дж	$\Delta H_{раств}$ , кДж/моль
24,362	- 0,065	0,312	15,15	0,3984	- 18,95
21,925	- 0,150	0,382	18,35	0,4889	- 19,20
20,183	- 0,140	0,434	21,00	0,5548	- 19,04
19,768	- 0,205	0,404	19,55	0,5165	- 19,00
31,92	0,046	0,430	20,90	0,5493	- 18,94
$\Delta H_{cp} = - 19,03$ кДж/моль; $\delta = 0,005$ кДж/моль $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,0001$ моль/кг					
31,212	0,186	0,773	37,20	0,9885	- 19,15
29,927	0,154	0,691	33,45	0,8833	- 19,03
28,753	0,137	0,664	31,90	0,8466	- 19,17
25,909	0,178	0,678	32,75	0,8662	- 19,06
23,572	0,264	0,620	29,75	0,7926	- 19,20
$\Delta H_{cp} = - 19,12$ кДж/моль; $\delta = 0,003$ кДж/моль $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,0002$ моль/кг					
31,751	0,177	0,857	41,05	1,095	- 19,22
35,217	0,122	0,845	40,80	1,080	- 19,08
30,783	0,076	0,917	44,15	1,172	- 19,13
35,932	0,081	0,984	47,25	1,257	- 19,17
$\Delta H_{cp} = - 19,15$ кДж/моль; $\delta = 0,003$ кДж/моль $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,0003$ моль/кг					

\*  $t_0 - 10000$ 

График зависимости энтальпии растворения  $C_{60(k)}$  от концентрации раствора в названных растворителях при 298,15 К по данным таблиц 2.8 – 2.15 представлен на рисунке 2.3.

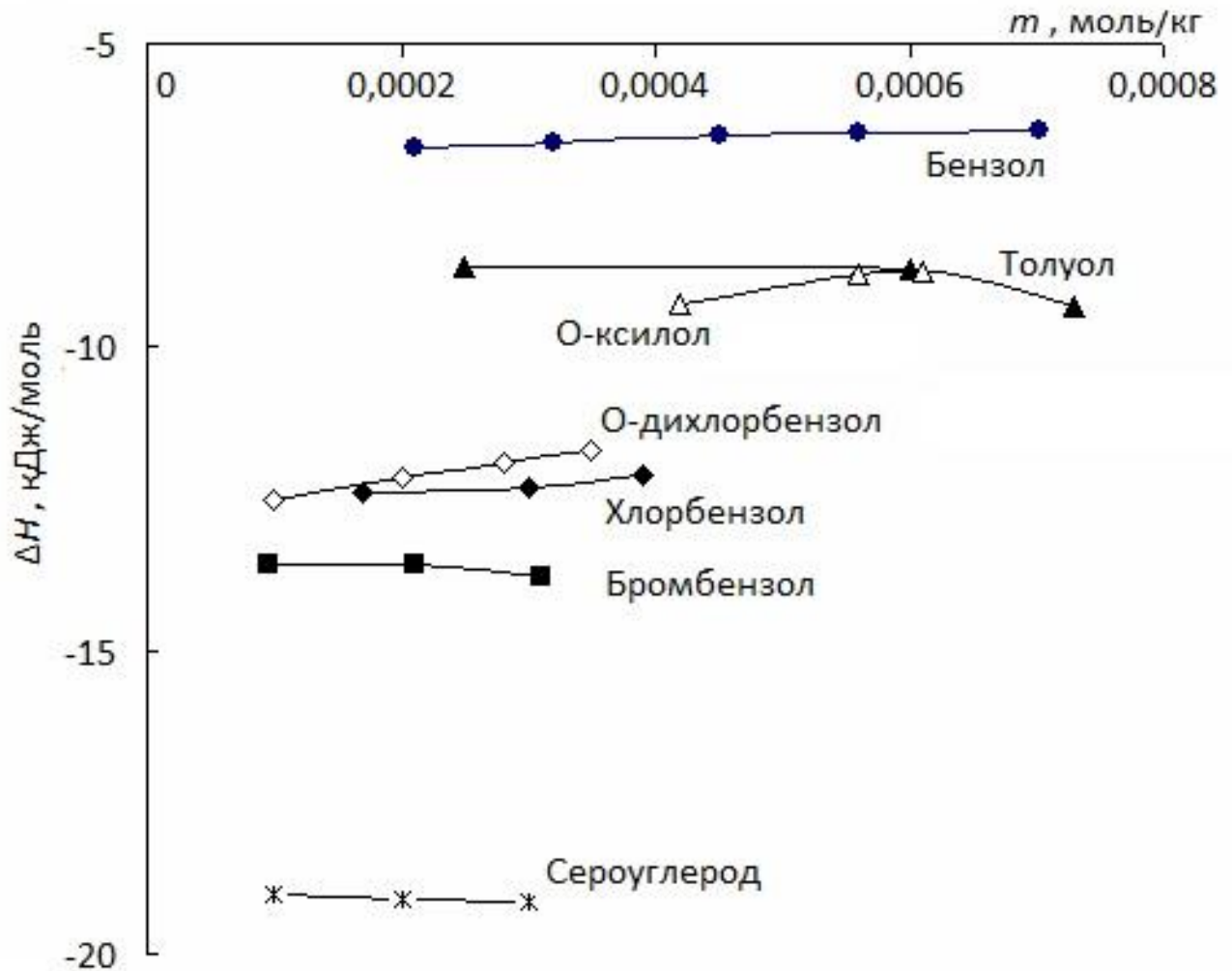


Рисунок 2.3 – Энтальпии растворения  $C_{60(k)}$  в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при 298,15 К

По результатам проведенных точных измерений можно сделать вывод о том, что концентрационная зависимость энтальпий растворения  $C_{60}$  в изученных растворителях невелика или совсем отсутствует. Поэтому при нахождении стандартных энтальпий растворения, помимо результатов линейной экстраполяции названной зависимости на нулевую концентрацию, брали во внимание энтальпию растворения при минимальной концентрации. В случае бензольных растворов учитывали также данные работы [199].

Только в случае толуола полученная величина энтальпии растворения совпадает в пределах погрешности с двумя из трех имеющихся в литературе значений [170, 202, 203]. Для других систем полученные величины не совпадают

в пределах погрешности с литературными данными, причем, именно для этих систем в литературе отмечается значительный разброс величин.

## **2.6. Результаты измерения энтальпий растворения $C_{60}$ в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле при 288,15 К и 308,15 К**

В герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой при 288,15 К и 308,15 К измерены энтальпии растворения фуллерена  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при различных концентрациях растворенного вещества.

Тепловое значение калориметра, заполненного 160,0 г толуола, 170,0 г о-ксилола, 210,0 г о-дихлорбензола измеряли электрическим способом с систематической погрешностью не более 0,1 % в сериях из пяти опытов. Результаты измерений представлены в таблице 2.16.

Таблица 2.16 – Тепловое значение калориметра, заполненного толуолом, о-дихлорбензолом и о-ксилолом при 288,15 К и 308,15 К

Температура, К	Растворитель	Тепловое значение калориметра, Дж/Ом
288,15	толуол	$0,926 \pm 0,003$
	о-дихлорбензол	$0,880 \pm 0,002$
	о-ксилол	$0,940 \pm 0,003$
308,15	толуол	$2,638 \pm 0,003$
	о-дихлорбензол	$2,357 \pm 0,010$
	о-ксилол	$2,674 \pm 0,010$

Измерения энтальпий растворения выполняли в герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой. Полупроводниковый термометр сопротивления был откалиброван по образцовому термометру и найдено: сопротивление термометра при 288,15 К равно 15680 Ом, температурный коэффициент сопротивления 660 Ом/К;

сопротивление термометра при 308,15 К равно 6460 Ом; температурный коэффициент сопротивления 190 Ом/К [203].

Концентрации растворов фуллерена составляли десятитысячные доли моляльности, теплоемкости таких растворов в пределах погрешности совпадают с теплоемкостями растворителей. Поэтому приведенные выше величины теплового значения калориметра, заполненного растворителем, использовали при расчетах количества теплоты в опытах по измерению энтальпий растворения  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле.

Результаты измерений энтальпии растворения  $C_{60}$  в толуоле при 288,15 К представлены в таблице 2.17, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленное изменение температуры (сопротивление) термометра, Ом;  $m$  – навеска фуллерена  $C_{60}$ , мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{\text{раств}}$  – энтальпия растворения, кДж/моль;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/кг, а также представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 2.17 – Энтальпии растворения  $C_{60}$  в толуоле при 288,15 К

$t_0^*$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{\text{испр}}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж.	$\Delta H_{\text{раств}}$ , кДж/моль
<b>Толуол, 288,15 К</b>					
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
684,521	0,045	- 0,697	47,25	0,646	- 9,85
679,678	- 0,037	- 0,728	50,10	0,674	- 9,7
678,322	- 0,052	- 0,656	45,40	0,607	- 9,64
685,479	0,073	- 0,709	47,95	0,657	- 9,87
690,278	0,126	- 0,795	55,20	0,736	- 9,61
$\Delta H_{\text{cp}} = - 9,73$ кДж/моль; $\delta = 0,05$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,14$ кДж/моль; $C_m = 0,00032$ моль/кг					



Продолжение таблицы 2.17					
1	2	3	4	5	6
677,128	- 0,092	- 0,453	31,15	0,419	- 9,70
678,943	- 0,085	- 0,484	33,70	0,448	- 9,58
684,834	0,071	- 0,489	34,25	0,452	- 9,52
686,084	0,087	- 0,441	30,50	0,408	- 9,64
692,837	0,133	- 0,475	32,85	0,440	- 9,66
$\Delta H_{cp} = - 9,62$ кДж/моль; $\delta = 0,03$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,08$ кДж/моль; $C_m = 0,00028$ моль/кг					
680,341	0,006	- 0,318	22,15	0,294	- 9,58
677,916	- 0,054	- 0,345	24,05	0,319	- 9,56
676,833	- 0,067	- 0,288	20,20	0,267	- 9,52
689,443	0,099	- 0,338	23,75	0,313	- 9,49
685,256	0,055	- 0,326	22,90	0,302	- 9,51
$\Delta H_{cp} = - 9,53$ кДж/моль; $\delta = 0,02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,00020$ моль/кг					

\*Для 288,15 К приведено значение  $t_0 - 15000$

Результаты измерений энтальпии растворения  $C_{60}$  в о-ксилоле, о-дихлорбензоле при 288,15 К представлены в таблицах 2.18 – 2.19, где где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{испр}$  – исправленное изменение температуры (сопротивление) термометра, Ом;  $m$  – навеска фуллерена  $C_{60}$ , мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{раств}$  – энтальпия растворения, кДж/моль;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/кг, а также представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 2.18 – Энтальпии растворения  $C_{60}$  в о-ксилоле при 288,15 К

$t_0^*$ ; Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{испр}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж.	$\Delta H_{раств}$ , кДж/моль
<b>О-ксилол, 288,15 К</b>					
676,428	- 0,092	- 0,737	50,15	0,692	- 9,95
687,131	0,073	- 0,697	47,70	0,655	- 9,90
688,318	0,082	- 0,723	53,20	0,679	- 9,80
687,292	0,077	- 0,739	49,95	0,695	- 10,2
680,417	- 0,015	- 0,763	51,65	0,717	- 10,1
$\Delta H_{ср} = - 10,00$ кДж/моль; $\delta = 0,07$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,20$ кДж/моль; $C_m = 0,00041$ моль/кг					
685,022	0,072	- 0,529	35,15	0,498	- 10,2
684,327	0,068	- 0,482	31,40	0,453	- 10,4
691,418	0,116	- 0,553	36,65	0,519	- 10,5
677,219	- 0,077	- 0,495	33,20	0,465	- 10,1
678,014	- 0,081	- 0,530	34,85	0,498	- 10,3
$\Delta H_{ср} = - 10,30$ кДж/моль; $\delta = 0,07$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,20$ кДж/моль; $C_m = 0,00028$ моль/кг					
681,735	0,032	- 0,287	18,35	0,270	- 10,6
682,024	0,044	- 0,261	16,40	0,246	- 10,8
678,328	- 0,034	- 0,314	20,25	0,295	- 10,5
679,002	- 0,025	- 0,346	21,30	0,325	- 11,0
680,134	- 0,014	- 0,320	19,90	0,301	- 10,9
$\Delta H_{ср} = - 10,80$ кДж/моль; $\delta = 0,1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,3$ кДж/моль; $C_m = 0,00016$ моль/кг					

\*Для 288,15 К приведено значение  $t_0 - 15000$

Таблица 2.19 – Энтальпии растворения  $C_{60}$  в о-дихлорбензоле при 288,15 К

$t_0^*$ ; Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{испр}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж.	$\Delta H_{раств}$ , кДж/моль
<b>О-дихлорбензол, 288,15 К</b>					
692,017	0,117	- 1,085	55,15	0,956	- 12,5
693,415	0,129	- 1,208	60,30	1,063	- 12,7
678,426	- 0,081	- 1,167	57,80	1,0247	- 12,8
678,839	- 0,069	- 1,159	59,75	1,020	- 12,3
681,279	0,036	- 1,313	56,35	1,016	- 13,0
$\Delta H_{cp} = - 12,70$ кДж/моль; $\delta = 0,1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,30$ кДж/моль; $C_m = 0,00058$ моль/кг					
685,718	0,066	- 0,711	34,15	0,626	- 13,2
685,029	0,051	- 0,612	30,10	0,538	- 12,9
676,739	- 0,049	- 0,663	32,80	0,583	- 12,8
676,427	- 0,034	- 0,605	29,95	0,532	- 13,3
675,635	- 0,071	- 0,640	31,20	0,563	- 13,0
$\Delta H_{cp} = - 13,0$ кДж/моль; $\delta = 0,1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,30$ кДж/моль; $C_m = 0,00021$ моль/кг					
682,173	0,035	- 0,362	17,25	0,318	- 13,3
678,299	0,031	- 0,334	15,80	0,294	- 13,4
681,836	0,029	- 0,403	18,80	0,355	- 13,6
684,175	0,062	- 0,406	19,95	0,357	- 12,9
678,923	- 0,043	- 0,304	14,30	0,268	- 13,5
$\Delta H_{cp} = - 13,3$ кДж/моль; $\delta = 0,1$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,30$ кДж/моль; $C_m = 0,00011$ моль/кг					

\*Для 288,15 К приведено значение  $t_0 - 15000$ .

Результаты измерений энтальпии растворения  $C_{60}$  в толуоле при 308,15 К представлены в таблице 2.20, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленное изменение температуры (сопротивление) термометра, Ом;  $m$  – навеска фуллерена  $C_{60}$ , мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{\text{раств}}$  – энтальпия растворения, кДж/моль;  $C_m$  – молярная концентрация раствора, моль/кг, а также представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 2.20 – Энтальпии растворения  $C_{60}$  в толуоле при 308,15 К

$t_0^*$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{\text{испр}}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж.	$\Delta H_{\text{раств}}$ , кДж/моль
<b>Толуол, 308,15 К</b>					
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
460,392	0,021	0,220	61,20	0,579	6,82
460,159	0,015	0,209	57,80	0,551	6,87
459,876	- 0,038	0,211	58,15	0,558	6,91
459,837	- 0,042	0,227	63,75	0,599	6,77
460,199	0,039	0,217	60,35	0,572	6,83
$\Delta H_{\text{ср}} = 6,82$ кДж/моль; $\delta = 0,03$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,08$ кДж/моль; $C_m = 0,00052$ моль/кг					
459,237	- 0,018	0,156	43,15	0,412	6,88
460,001	- 0,012	0,149	40,80	0,393	6,95
459,318	- 0,036	0,154	42,20	0,405	6,92
461,008	0,041	0,168	46,40	0,444	6,89
460,575	0,022	0,157	42,75	0,413	6,96
$\Delta H_{\text{ср}} = 6,92$ кДж/моль; $\delta = 0,02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,00037$ моль/кг					
460,273	- 0,009	0,0664	18,25	0,175	6,92

Продолжение таблицы 2.20					
1	2	3	4	5	6
460,329	0,008	0,0734	19,80	0,194	7,05
460,817	0,012	0,0664	18,00	0,175	7,01
460,672	0,014	0,0744	20,35	0,196	6,95
460,421	0,026	0,0614	16,65	0,162	6,99
$\Delta H_{\text{cp}} = 6,98 \text{ кДж/моль}; \delta = 0,02 \text{ кДж/моль};$ $\delta \times t_{0,05} = 0,06 \text{ кДж/моль}; C_m = 0,00016 \text{ моль/кг}$					

\* Для 308,15 К приведено значение  $t_0 - 6000$ .

Результаты измерений энтальпии растворения  $C_{60}$  в о-ксилоле при 308,15 К представлены в таблице 2.21, где  $t_0$  – начальная температура главного периода calorиметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{\text{испр}}$  – исправленное изменение температуры (сопротивление) термометра, Ом;  $m$  – навеска фуллерена  $C_{60}$ , мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{\text{раств}}$  – энтальпия растворения, кДж/моль;  $C_m$  – молярная концентрация раствора, моль/кг, а также представлена краткая информация об условиях проведения calorиметрических опытов.

Таблица 2.21 – Энтальпии растворения  $C_{60}$  в о-ксилоле при 308,15 К

$t_0^*$ , Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{\text{испр}}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж.	$\Delta H_{\text{раств}}$ , кДж/моль
<b>О-ксилол, 308,15 К</b>					
1	2	3	4	5	6
460,579	0,017	0,166	46,25	0,443	6,90
460,256	0,016	0,174	48,30	0,464	6,93
458,737	- 0,028	0,152	42,75	0,407	6,86
459,918	- 0,009	0,179	49,95	0,480	6,92
460,172	0,000	0,168	51,05	0,454	7,07

Продолжение таблицы 2.21					
1	2	3	4	5	6
$\Delta H_{cp} = 6,94$ кДж/моль; $\delta = 0,04$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,11$ кДж/моль; $C_m = 0,00039$ моль/кг					
460,174	0,005	0,107	30,15	0,287	6,85
460,203	0,003	0,101	28,70	0,271	6,81
459,319	- 0,017	0,111	31,45	0,296	6,79
459,700	- 0,021	0,119	33,55	0,318	6,83
460,138	0,019	0,104	29,70	0,279	6,77
$\Delta H_{cp} = 6,81$ кДж/моль; $\delta = 0,02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,00025$ моль/кг					
460,075	0,025	0,0569	16,20	0,152	6,77
460,239	0,037	0,0640	18,35	0,171	6,72
460,001	- 0,007	0,0604	17,40	0,162	6,69
459,827	- 0,029	0,0553	15,90	0,148	6,70
459,789	- 0,020	0,0511	14,75	0,137	6,67
$\Delta H_{cp} = 6,71$ кДж/моль; $\delta = 0,02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,00013$ моль/кг					

\* Для 308,15 К приведено значение  $t_0$  – 6000.

Результаты измерений энтальпии растворения  $C_{60}$  в о-дихлорбензоле при 308,15 К представлены в таблице 2.22, где  $t_0$  – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом;  $\delta$  – поправка на теплообмен, Ом;  $\Delta R_{испр}$  – исправленное изменение температуры (сопротивление) термометра, Ом;  $m$  – навеска фуллерена  $C_{60}$ , мг;  $Q$  – количество теплоты в опыте за счет растворения, Дж;  $\Delta H_{раств}$  – энтальпия растворения, кДж/моль;  $C_m$  – молярная концентрация раствора, моль/кг, а также представлена краткая информация об условиях проведения калориметрических опытов.

Таблица 2.22 – Энтальпии растворения  $C_{60}$  в о-дихлорбензоле при 308,15 К

$t_0^*$ ; Ом	$\delta$ , Ом	$\Delta R_{испр}$ , Ом	$m$ , мг	$Q$ , Дж.	$\Delta H_{раств}$ , кДж/моль
<b>О-дихлорбензол, 308,15К</b>					
460,381	0,039	0,205	60,85	0,483	5,72
460,428	0,046	0,191	57,25	0,451	5,68
459,004	- 0,036	0,186	55,20	0,439	5,73
459,027	- 0,042	0,197	58,70	0,463	5,69
460,836	0,061	0,185	54,65	0,436	5,75
$\Delta H_{cp} = 5,71$ кДж/моль; $\delta = 0,01$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,03$ кДж/моль; $C_m = 0,00038$ моль/кг					
459,927	- 0,041	0,128	41,15	0,301	5,28
460,002	- 0,025	0,120	38,45	0,283	5,31
460,017	- 0,014	0,123	39,95	0,290	5,24
460,829	0,039	0,111	36,30	0,262	5,20
460,791	0,022	0,117	37,85	0,276	5,26
$\Delta H_{cp} = 5,26$ кДж/моль; $\delta = 0,02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,00026$ моль/кг					
460,537	0,077	0,0618	19,80	0,146	5,30
460,640	0,063	0,0547	17,65	0,129	5,26
460,952	0,054	0,0490	15,95	0,116	5,22
458,851	- 0,089	0,0498	16,15	0,117	5,24
459,734	- 0,026	0,0468	15,30	0,110	5,20
$\Delta H_{cp} = 5,24$ кДж/моль; $\delta = 0,02$ кДж/моль; $\delta \times t_{0,05} = 0,06$ кДж/моль; $C_m = 0,00011$ моль/кг					

\* Для 308,15 К приведено значение  $t_0$  – 6000.

График зависимости энтальпии растворения  $C_{60(k)}$  в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 К и 308,15 К по данным таблиц 2.17 – 2.22 представлен на рисунке 2.4.

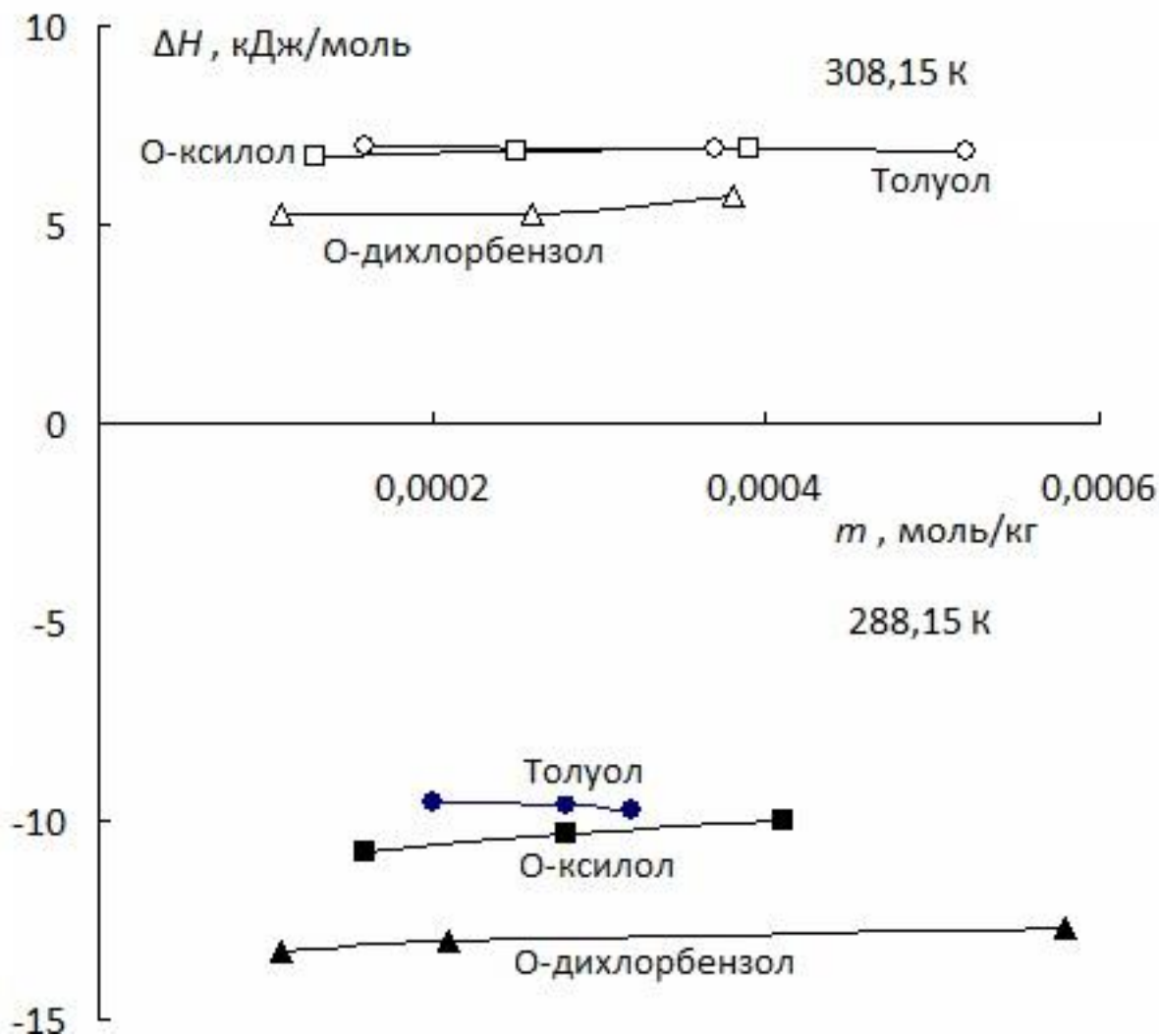


Рисунок 2.4 – Энтальпии растворения  $C_{60(k)}$  в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 К и 308,15 К

Концентрации растворов фуллерена при 308,15 К, как и при температуре в 298,15 К, составляли десятитысячные доли моляльности. Теплоемкости таких растворов в пределах погрешности совпадают с теплоемкостями растворителей. Как видно из результатов измерений, концентрационная зависимость энтальпий растворения  $C_{60}$  в изученных растворителях невелика или практически отсутствует. При нахождении стандартных энтальпий растворения, помимо



результата линейной экстраполяции названной зависимости на нулевую концентрацию, учитывали также энтальпию растворения при минимальной концентрации.

На представленном выше графике 2.4 отражено, что для всех трех изученных систем наблюдается смена знака энтальпии растворения в диапазоне температур 288,15 К – 308,15 К.

### Глава 3. Обработка и обсуждение полученных данных

#### 3.1. Стандартные величины энтальпий растворения $C_{60}$ в исследованных растворителях

В предыдущей главе были представлены результаты измерений энтальпии растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, толуоле, о-ксилоле, бромбензоле, хлорбензоле, о-дихлорбензоле и сероуглероде при различных концентрациях растворенного вещества при 298,15 К, 288,15 К и 308,15 К. На основе полученных данных рассчитаны стандартные энтальпии растворения  $C_{60}$  в названных растворителях, приведенные в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Стандартные величины энтальпий растворения  $C_{60(к)}$  при 298,15 К

Растворитель	$-\Delta H_{sol}^{\circ}$ ; кДж/моль
бензол	$6,80 \pm 0,12$
хлорбензол	$12,5 \pm 0,4$
бромбензол	$13,5 \pm 0,4$
толуол	$- 8,65 \pm 0,10$
о-ксилол	$- 10,00 \pm 0,10$
о-дихлорбензол	$- 12,90 \pm 0,12$
сероуглерод	$- 18,9 \pm 0,10$

Как уже отмечалось, в случае толуола полученная величина энтальпии растворения совпала в пределах погрешности с двумя из трех литературных данных [170, 202, 203]. Именно для этих систем в литературе отмечается значительный разброс величин.

Температурная зависимость растворимости  $C_{60}$  в ряде растворителей, включая толуол, о-ксилол и о-дихлорбензол, проходит через максимум, что указывает на смену знака энтальпии растворения по крайней мере в области растворов, близких к насыщению. На основании проведенных исследований работы [199] измерены энтальпии растворения  $C_{60}$  в названных растворителях

при 3 – 4 концентрациях и найдены стандартные величины. Обращает на себя внимание тот факт, что все они экзотермичны.

В соответствии с полученными результатами, дальнейшим этапом работы являлось измерение энтальпии растворения  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К. В таблице 3.2 приведены значения стандартной энтальпии растворения (кДж/моль) толуола, о-ксилола и о-дихлорбензола при 288,15 и 308,15 К.

Таблица 3.2 – Стандартные энтальпии растворения  $C_{60 (к)}$  (кДж/моль) в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К

Температура	Растворитель	$\Delta H_{sol}^{\circ} C_{60 (к)}$ , кДж/моль
288,15 К	толуол	- 9,4 ± 0,15
	о-ксилол	- 11,3 ± 0,3
	о-дихлорбензол	- 13,5 ± 0,4
308,15 К	толуол	7,05 ± 0,2
	о-ксилол	6,60 ± 0,12
	о-дихлорбензол	5,05 ± 0,10

Действительно, по данным таблицы 3.2 можно увидеть, что наблюдается смена знака энтальпии растворения при 30 °С, то есть растворение становится эндотермичным.

Как видно, полученные величины отличаются от данных работы [172]. Причину подобного расхождения можно объяснить тем, что в работе [172] не указана концентрация раствора фуллерена  $C_{60}$ , а также отмечен странный факт зависимости энтальпии растворения от образца фуллерена  $C_{60}$ . Также стоит подчеркнуть, что в работе [172] не дана развернутая характеристика калориметра. Все эти факты говорят о неоднозначности полученных данных в отличие от нашей работы.

### 3.2. Термодинамика растворения C<sub>60</sub> в исследованных растворителях

Обсуждая результаты проведенных исследований по определению термодинамических характеристик растворения фуллерена C<sub>60</sub> в ряду органических растворителей при различных температурах, представленных в таблице 3.3, стоит отметить, что во всех трех растворителях (толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле) наблюдается смена знака энтальпии растворения при переходе от 288,15 К к температуре 308,15 К. В качестве стандартного состояния принят гипотетический одномолярный раствор со свойствами бесконечно разбавленного раствора.

Таблица 3.3 – Стандартные термодинамические функции растворения C<sub>60</sub> в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 (1); 298,15 (2) и 308,15 К (3)

Стандартные термодинамические функции растворения	толуол	о-ксилол	о-дихлорбензол
$\Delta H^{\circ}_{\text{sol}}$ , кДж/моль	- 9,40 ± 0,15 (1)	- 11,3 ± 0,3 (1)	- 13,5 ± 0,4 (1)
	- 8,65 ± 0,10 (2)	- 10,00 ± 0,10 (2)	- 12,90 ± 0,12 (2)
	7,05 ± 0,10 (3)	6,60 ± 0,12 (3)	5,05 ± 0,10 (3)
$\Delta S^{\circ}_{\text{sol}}$ , Дж/моль·К	- 78 ± 1 (1)	- 82 ± 1 (1)	- (1)
	- 72 ± 1 (2)	- 73 ± 1 (2)	- 84 ± 1 (2)
	- 24 ± 1 (3)	- 19 ± 1 (3)	- 23 ± 1 (3)
$\Delta G^{\circ}_{\text{sol}}$ , кДж/моль	13,1 ± 0,3 (1)	12,3 ± 0,3 (1)	- (1)
	13,4 ± 0,3 (2)	11,7 ± 0,3 (2)	12,1 ± 0,3 (2)
	14,4 ± 0,3 (3)	12,4 ± 0,3 (3)	12,0 ± 0,3 (3)

Обсуждая результаты полученных в работе данных, первое, что следует отметить при анализе данных таблицы 3.3, это отрицательная энтропия растворения для всех исследованных систем, что указывает на наличие постоянного взаимодействия в жидких системах, компенсирующего обычный

рост энтропии при растворении. Правда необходимо помнить о солидном размере молекулы  $C_{60}$  – в пересчете на 1 атом (1 моль атомов) углерода падение энтропии невелико.

Второе, что привлекает внимание при рассмотрении численных величин таблицы 3.3 – это резкое уменьшение абсолютного значения энтропии растворения при переходе к температуре 308,15 К, обусловленное сменой знака энтальпии растворения. Создается впечатление, что при температуре около 300 К исчезает или резко уменьшается причина структурированности, например, какое-то взаимодействие, жидких систем.

Важно отметить, что в работе экспериментально установлен факт смены знака энтальпии растворения  $C_{60}$  в толуоле, о-дихлорбензоле и о-ксилоле при переходе от температур 288,15 К, 298,15 К к температуре 308,15 К. Причем при температурах 288,15 К и 298,15 К (область увеличения растворимости с ростом температуры) наблюдается экзотермическое растворение, а при температуре 308,15 К – эндотермическое. Уравнение Гиббса-Гельмгольца, связывающее растворимость с энтальпией растворения требует противоположных знаков энтальпий растворения. Эти факты однозначно указывают на то, что температурная зависимость растворимости обусловлена помимо растворения еще и другим процессом (процессами).

Также стоит обратить внимание на отрицательное значение энтропии растворения  $C_{60}$  во всех исследованных нами растворителях [172, 204], уменьшающееся с ростом температуры. Отрицательное значение энтропии растворения при этом резко уменьшается по абсолютной величине, указывая на ослабление взаимодействия в жидких системах. Большая отрицательная энтропия растворения несколько уменьшается по абсолютной величине при переходе к 30 °С, оставаясь в целом отрицательной, что указывает на относительно сильное сольватационное взаимодействие. Для соединений, которые при растворении не вступают в химическое взаимодействие с растворителем, следует ожидать положительных величин энтропий растворения. Полученный результат указывает на то, что фуллерен взаимодействует с растворителем и структурирует его,

снижая энтропию системы, например, за счет образования относительно прочных сольватов фуллерена.

Найденные величины стандартных энтальпий растворения  $C_{60}$  в бензоле, хлорбензоле и бромбензоле представлены в таблице 3.4. Значения стандартных энергий Гиббса растворения вычислены на основе результатов измерения растворимости  $C_{60}$  в этих растворителях.

Обращают на себя внимание и неожиданно большие отрицательные энтропии растворения. Для веществ, которые при растворении не вступают в химическое взаимодействие с растворителем, ожидаемы положительные значения энтропий растворения. В нашем случае эксперимент показывает, что рассчитанные величины энтропий растворения лежат в области довольно больших по модулю отрицательных значений.

Таблица 3.4 – Стандартные термодинамические функции растворения  $C_{60}$  при 298,15 К

Стандартные термодинамические функции растворения	Растворитель		
	бензол	хлорбензол	бромбензол
$-\Delta H_{sol}^{\circ}$ ; кДж/моль	$6,80 \pm 0,15$	$12,5 \pm 0,4$	$13,5 \pm 0,4$
$\Delta G_{sol}^{\circ}$ ; кДж/моль	$21,0 \pm 1,0$	$17,1 \pm 1,0$	$18,9 \pm 1,0$
$-\Delta S_{sol}^{\circ}$ ; Дж/моль · К	$93 \pm 3$	$99 \pm 4$	$109 \pm 4$

Стандартные величины энергий Гиббса растворения  $C_{60(к)}$  в исследованных растворителях положительны (крайне малая растворимость), следовательно, стандартные величины энтропий растворения для всех систем отрицательны и достаточно велики по модулю.

### 3.3. Вопросы особенностей сольватации $C_{60}$ в исследованных жидких системах

Как уже упоминалось выше, измерение энтальпий растворения фуллеренов имеет ряд экспериментальных трудностей:

1) в силу низкой скорости растворения фуллеренов эксперимент продолжителен по времени;

2) на величины энтальпий растворения оказывает влияние склонность молекул фуллеренов к образованию кристаллосольватов с молекулами растворителей, что вносит определенные погрешности при проведении эксперимента. В этом случае образование подобных соединений может приводить к занижению величин энтальпий растворения при данной температуре. В данной работе этот факт объясняет расхождение в полученных величинах, существенно превышающее погрешность измерений, достигая порядка в случае бензола и сероуглерода.

Смена знака энтальпии растворения при 308,15 К указывает на то, что растворение эндотермично. Большая отрицательная энтропия растворения несколько уменьшается по абсолютной величине при переходе к 30 °С, оставаясь в целом отрицательной, что указывает на относительно сильное сольватационное взаимодействие, возможную ассоциацию молекул, которая ведет к падению энтропии.

Обсуждая особенности сольватации в исследованных жидких системах стоит отметить, что еще Руофф [85] считал причиной немонотонной температурной зависимости растворимости фуллеренов ориентационный фазовый переход, связанный с изменением типа кристаллической решетки с простой кубической на гранецентрированную, происходящий при температуре около 260 К.

Авторы работы [93], измерявшие растворимость  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в тетралине, 1,3-дифенилацетоне, 1,2-дихлорбензоле, отметили максимум на температурной зависимости растворимости, предположив, что причиной этого явления, возможно, являлось как образование агрегатов  $C_{60}$  или  $C_{70}$ , так и изменение структуры твердой фазы. Они выдвинули гипотезу о том, что при температурах

до максимума растворимости процесс растворения типичен. Растворение происходит либо из индивидуального кристаллического, либо сольватированного кристаллического вещества в раствор, в котором молекулы  $C_{60}$  (или  $C_{70}$ ) ассоциированы. Наоборот, при температурах выше максимума растворимости растворение протекает из твердого раствора, сильно сольватированного и разупорядоченного, в раствор, в котором молекулы фуллеренов также ассоциированы. Этот взгляд в принципе позволяет объяснить смену знака энтальпии растворения фуллерена. Однако авторы [93] неоправданно полагали, что растворение при температурах до максимума растворимости эндотермично, а при температурах выше максимума растворимости – экзотермично. Результаты нашей работы это не подтверждают.

Большинство современных ученых считает, что немонотонная температурная зависимость растворимости связана с возможностью образовывать в растворах кластеры, содержащие несколько молекул. Безусловно, подобные образования должны существенно влиять на свойства растворов фуллеренов. Ведь явление агрегации в растворе изменяет их термодинамические характеристики, что в свою очередь ведет к смещению фазового равновесия и изменению растворимости.

Отмечаемое снижение растворимости фуллеренов с повышением температуры в нашей работе можно трактовать как следствие термического распада кластеров, ведущего к увеличению энергии взаимодействия молекул фуллеренов с молекулами растворителя и, соответственно, смещению фазового равновесия в направлении твердой фазы. Нельзя не согласиться с идеологией кластерной природы растворимости фуллеренов, которая дает принципиальную возможность количественного описания немонотонной температурной зависимости растворимости. Действительно, снижение растворимости с ростом температуры наблюдается в области температур, где термодинамически выгодно существование в растворе кластеров, состоящих из большого числа молекул фуллеренов. Наблюдаемый спад растворимости связан с термическим разрушением наиболее крупных кластеров с ростом температуры. При низких



температурах ( $T < 260$  K) (возрастающий участок температурной зависимости растворимости) роль кластеров незначительна, что связано с другой кристаллической структурой фуллерена в кристаллической фазе, характеризуемой более высоким значением энергии взаимодействия молекул фуллеренов с растворителем. Как раз подобный факт можно наблюдать и среди данных, полученных в настоящей работе. Интересен факт, что авторы работ [205 – 208] изучили данное явление с точки зрения процессов кинетики в растворах фуллеренов, при помощи рентгеновского малоуглового рассеяния при  $25^{\circ}\text{C}$  и представили результаты моделирования кинетики образования и роста кластеров в растворах  $\text{C}_{60}$  различной полярности.

В целом разные авторы при объяснении немонотонной зависимости растворимости фуллеренов опираются либо на явление ассоциации молекул фуллеренов в растворах [84, 169, 209], либо на образование кристаллосольватов [110, 170]. Любопытным является тот факт, что температура разложения кристаллосольвата  $\text{C}_{60}$  с 1,2-дихлорбензолом близка к температуре максимума растворимости, установленной авторами работы [93].

В более поздних работах [103, 170, 210] экспериментально подтвердилась модель, объясняющая наблюдаемый ход температурной зависимости: при различных температурах в равновесии с насыщенным раствором фуллерена находятся различные кристаллические фазы: при более низких – кристаллосольват, при более высоких – индивидуальный несольватированный  $\text{C}_{60}$  или кристаллосольват другого состава.

Попробуем объяснить особенность сольватации  $\text{C}_{60}$  в исследованных жидких системах. Экстремальный ход температурной зависимости растворимости должен быть обусловлен определенным соотношением между величинами  $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$  и  $\Delta_f H$ . Для реализации максимума растворимости энтальпия растворения должна быть отрицательной, а величина энтальпии образования кристаллосольвата ( $\Delta_f H$ ), будучи также отрицательной величиной, должна превышать энтальпию растворения фуллерена по абсолютной величине. Сходным образом можно описать ситуацию, когда кристаллосольват представляет собой фазу переменного

состава, т.е. твердый раствор. В этом случае максимум растворимости может наблюдаться в перитектической точке. Адекватность вышеупомянутой модели была подтверждена на системах фуллерен  $C_{60}$  – растворитель, для которых были получены данные по растворимости при различных температурах. [170, 173, 174, 211]

Немонотонная температурная зависимость, максимум растворимости обуславливаются величинами энтальпий растворения фуллерена и термической устойчивостью образующихся кристаллосольватов. Открытым остается вопрос, насколько хорошо данные по энтальпиям растворения соответствуют термодинамической излагаемой модели. Информация по энтальпиям растворения фуллеренов вообще и  $C_{60}$  в частности в индивидуальных растворителях весьма ограничена [95, 118, 170, 173, 174, 201, 212] и относится исключительно к 298,15 К.

Весьма низкая растворимость требует измерения при определении энтальпий растворения очень маленьких количеств теплоты (опыты по определению энтальпий растворения  $C_{60}$  в  $CS_2$  измерялись 0,5 – 1 Дж теплоты!) и не все указанные выше работы удовлетворяют требованиям надежности и точности.

Фуллерены помимо малой растворимости являются в большинстве случаев медленно растворимыми, что ведет к продолжительному по времени термохимическому эксперименту, а значит – особенно в случае калориметров с изотермической оболочкой – к увеличению погрешности получаемых величин и снижению их надежности.

Определенные погрешности в величины энтальпий растворения вносит склонность молекул фуллеренов к образованию кристаллосольватов с молекулами растворителей, что может приводить к занижению величин энтальпий растворения при данной температуре. Это причины, по которым наблюдаются расхождения в полученных значениях величин растворимости фуллеренов. Например, в случае бензола это расхождение достигает 20 раз [202, 213], а в случае сероуглерода 15 раз. [170, 201, 214]

Наиболее популярная модель сольватационных процессов, происходящих при растворении фуллеренов, в частности  $C_{60}$ , предполагает экзотермическое растворение самого  $C_{60}$  и не предполагает смены знака энтальпии растворения в интервале 285 – 310 К.

В работе для трех растворителей [204] для 308,15 К получены положительные энтальпии растворения. Иными словами, знаки энтальпий растворения противоположны тем, которые дает уравнение Гиббса-Гельмгольца для температурной зависимости растворимости с ее максимумом. Это, несомненно, указывает на образование кристаллосольватов, меняющих традиционную термодинамику растворения.

Из-за малой растворимости фуллерен в калориметрических опытах после разбивания ампулы падает на дно сосуда, где и происходит образование кристаллосольватов, которые потом растворяются. Энтальпия первого процесса отрицательна и больше по модулю положительной энтальпии второго процесса. При более высокой температуре (308,15 К) возможно образование лишь непрочных кристаллосольватов, чья энтальпия образования по модулю оказывается меньше их энтальпии растворения. Закон Гесса позволяет представить переход  $C_{60} \rightarrow$  раствор кристаллосольватов иным образом:  $C_{60(k)} \rightarrow$  раствор  $C_{60} \rightarrow$  раствор кристаллосольватов. Здесь просматривается возможность проверки правильности этой модели. Для этого необходимо произвести измерения энтальпии растворения  $C_{60}$  при более высоких температурах, когда образование кристаллосольватов маловероятно. Тогда возможно измерить действительную энтальпию растворения  $C_{60}$ .

Относительно несоответствия знаков величин энтальпий растворения  $C_{60}$  уравнению Гиббса-Гельмгольца для растворимости с температурным максимумом, несомненно, оно справедливо в отношении какого-то (каких-то) кристаллосольвата (кристаллосольватов). Термодинамические расчеты с измеренными энтальпиями растворения не совсем корректны, поскольку эти самые энтальпии растворения являются суммой не менее двух величин.

В таблице 3.5 сопоставлены величины измеренных в данной работе энтальпий растворения  $C_{60}$  в семи растворителях при 298,15 К с величинами дипольных моментов молекул растворителей, взятые из [215].

Таблица 3.5 – Энтальпии растворения  $C_{60(k)}$  в растворителях при 298,15 К и их дипольные моменты

Растворитель	$\Delta H_{\infty}^{\circ}$ , кДж/моль	$\mu$ , Дебай
бензол	$- 6,80 \pm 0,15$	0
толуол	$- 8,65 \pm 0,10$	0,37
о-ксилол	$- 10,00 \pm 0,10$	0,62
хлорбензол	$- 12,5 \pm 0,4$	1,69
бромбензол	$- 13,5 \pm 0,4$	1,77
о-дихлорбензол	$- 12,9 \pm 0,12$	2,16
сероуглерод	$- 18,9 \pm 0,10$	0

В таблице 3.6 сопоставлены величины энтальпии переноса  $C_{60}$  из бензола в растворитель с величинами дипольных моментов молекул растворителей, взятые из [215].

Таблица 3.6 – Энтальпии переноса  $C_{60}$  из бензола в растворитель при 298,15 К и их дипольные моменты

Растворитель	$\Delta_{sol}H_{p-ритель}^{\circ} - \Delta_{sol}H^{\circ}$	$\mu$ , Дебай
толуол	$- 1,85 \pm 0,19$	0,37
о-ксилол	$- 3,20 \pm 0,19$	0,62
хлорбензол	$- 5,7 \pm 0,4$	1,69
бромбензол	$- 6,7 \pm 0,4$	1,77
о-дихлорбензол	$- 6,1 \pm 0,19$	2,16
сероуглерод	$- 12,1 \pm 0,2$	0

Как видно, для производных бензола отмечается четкая корреляция между энтальпиями растворения, энтальпиями переноса и дипольными моментами молекул. И те, и другие величины растут (по абсолютной величине) с ростом дипольного момента молекул растворителя, то есть с усилением индукционного взаимодействия.

Растворение  $C_{60}$  в бензоле и сероуглероде связано со способностью фуллеренов образовывать комплексы с переносом заряда с внутримолекулярными донорами, обусловленную тем, что фуллерены имеют энергию сродства к электрону порядка 7 эВ, что в несколько раз превышает значение сродства к электрону внутримолекулярных акцепторов органических молекул.

Полученные закономерности поведения фуллеренов в растворах (нелинейная концентрационная зависимость, зависимость окраски раствора фуллерена от состава растворителя, зависимость теплоты растворения фуллеренов в органических растворителях от концентрации) можно использовать для теории разбавленных растворов неэлектролитов. Понимание процесса растворимости, сольватируемости фуллеренов, их состояния в растворе позволит в дальнейшем разработать и описать модель взаимодействия фуллерена с различными растворителями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного исследования сформулированы следующие **ВЫВОДЫ:**

1. Измерены энтальпии растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, толуоле, о-ксилоле, хлорбензоле, бромбензоле, о-дихлорбензоле, сероуглероде при 298,15 К и концентрациях растворенного вещества порядка десятитысячных долей моляльности. Большая часть измерений выполнена впервые.

2. Впервые измерены энтальпии растворения  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К при концентрациях растворенного вещества порядка десятитысячных долей моляльности.

3. Для всех исследованных систем определены стандартные энтальпии растворения. Все они экзотермичны.

4. По результатам собственных измерений и литературных данных по растворимости фуллерена  $C_{60}$  получена полная термодинамическая характеристика растворения: стандартные величины энтальпий растворения  $C_{60(k)}$  в семи растворителях при 298,15 К, стандартные термодинамические функции (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) растворения  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15, 298,15 и 308,15 К, термодинамические функции растворения  $C_{60}$  в бензоле, хлорбензоле и бромбензоле при 298,15 К.

5. Установлен факт смены знака энтальпии растворения фуллерена  $C_{60}$  в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле в интервале температур 298,15 - 308,15 К. Возможной причиной аномалии в смене знака энтальпии растворения является активное кластерообразование в растворах, ослабевающее с ростом температуры.

6. Сопоставлены величины энтальпий растворения и энтальпий переноса  $C_{60}$  из бензола в его производные с дипольными моментами молекул. Установленная корреляция указывает на определяющий вклад индукционного и дисперсионного взаимодействия в энергетику сольватации  $C_{60}$ .

Изучение поведения растворов фуллеренов в органических растворителях является одним из приоритетных направлений современной химии. Полученные термодинамические характеристики могут быть рекомендованы к использованию в научно-практической деятельности химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (г. Иваново), Ивановского государственного химико-технологического университета и МИРЭА – Российского технологического университета.

В перспективе планируется продолжить работу по определению термодинамических характеристик растворения фуллерена  $C_{60}$  в широком спектре органических соединений при различных температурах, которые будут использоваться как точные и надежные справочные данные. Полученные величины позволят объяснить закономерности процессов растворения и сольватации фуллеренов  $C_{60}$ , влияния на них температуры. Это станет отправной точкой при описании процессов кластерообразования в растворах фуллеренов и объяснении явления аномальной температурной зависимости растворимости фуллерена  $C_{60}$  в ряду органических растворителей при различных температурах.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П., Сладков А.М. Карбиновая аллотропная форма углерода // Вестник Академии Наук СССР. – 1978. – №1. – С.70–78.
2. Osava E. Superaromaticity // Kagaku (Kyoto). (Chemistry). – 1970. – V. 25. – P. 854–863 (In Japanese).
3. Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s - икосаэдре и карбо - s - икосаэдре // Доклады Академии Наук СССР. – 1973. – V. 209. – №3. – С. 610–612.
4. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебное пособие. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
5. Kroto H.W., Heath J.R., O' Brien S.C. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene // Nature. – 1985. – V. 318. – P. 162–163.
6. Kraetschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al. Solid C<sub>60</sub>: a New Form of Carbon // Nature. – 1990. – V. 94. – P. 354–358.
7. Керл Р.Ф., Смолли Р.Э. Фуллерены // В мире науки. – 1991. – №12. С. 14–24. перев. Science. – 1989. – V. 242. – P. 1139.
8. Curl R.F. Pre – 1990 Evidence for the Fullerene Proposal // Carbon. 1992. – V. 30. – №8. – P. 1149–1155.
9. Smalley R.E., Haufler R.E. Pat. 5227038 US. Int. Cl. CO1 B31/00 Electric Arc Process for Making Fullerenes // Rice William Marsh University. Publ. 13.07.93.
10. Смолли Р.Э. Открывая фуллерены // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – №3. – С. 323–330.
11. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // Успехи физических наук. – Т. 168. – №3. – С. 331–342.
12. Крото Г. Симметрия, космос, звезды и C<sub>60</sub> // Успехи физических наук. 1998. – Т. 168. – №3. – С. 343–344.
13. Curl R.F. Collapse and Growth // Nature. – 1993. – V. 363. – P. 14–15.



14. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур: фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 40. – С. 717–737.
15. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Elemental carbon cages // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – V. 110 (4). – P. 1113–1127.
16. Лебедев Б.В. Термодинамические свойства фуллеренов и их производных // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – №5. – С. 775–793.
17. Трошин П.А., Любовская Р.Н. Органическая химия фуллеренов: основные реакции, типы соединений фуллеренов и перспективы их практического использования // Успехи химии. – 2008. – №77 (4). – С. 323–367.
18. Сидоров Л.Н. Фуллерены: учеб. пособие для вузов / Сидоров Л.Н., Юровская М.А. – Москва: Экзамен, 2005. – 688 с.
19. Fowler, P.W. An Atlas of Fullerenes / P. W. Fowler, D. E. Manopoulos. – Oxford: Charendon Press. – 1995. – 416 p.
20. Yannoni C.S., Bernier P.P., Bethune D.S. et al. NMR determination of the bond lengths in  $C_{60}$  // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – V. 113. – №8. – P. 3190–3192.
21. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D.S. et al. Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene,  $C_{60}$ , from gas-phase electron diffraction // Science. – 1991. – V. 254. – №5035. – P. 410–412.
22. Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. Кристаллохимия фуллеренов // Успехи химии. – 2004 – Т. 73. – № 5. – С. 492–525.
23. Sumino S. Method for producing  $C_{60}$  // Патент Японии JP 5.004.810. C01B31/02 (14.01.93).
24. Irie T., Murata K., Matsumoto M., Natsuta M. Production of fullerenes // Патент Японии JP 6.032.606. C01B31/02 (08.02.94).
25. Keesmann T., Grosse-Wilde H. Process and apparatus for manufacturing fullerenes, especially pentagonal and/or hexagonal rings // Европейский патент EP 646, 644. C01B31/02 (05.04.95).

26. Wang C.Z., Xu C.H., Chan C.T., Ho K.M. Disintegration and Formation of  $C_{60}$  // *Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – V. 96. – P. 3563–3565.
27. Томилин Ф.Н., Аврамов П.В., Варганов С.А., Кузубов А.А., Овчинников С.Г. Возможная схема синтеза – сборки фуллеренов // *Физика твердого тела*. – 2001. – Т. 43. – Вып. 5. – С. 936–944.
28. Крестинин А.В., Моравский А.П. Кинетика процесса образования фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в реакторе с электродуговым распылением графитовых стержней // *Журнал химической физики*. – 1999. – Т.18. – № 3. – С. 58–66.
29. Крестинин А.В., Моравский А.П. Кинетическая модель образования фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при конденсации углеродного пара // *Химическая физика*. – 1998. – Т. 18. – №9. – С. 70–84.
30. Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Кругликов А.А. Влияние газовых потоков на процесс образования фуллеренов // *Журнал технической физики*. – 2001. – Т. 71. – Вып. 7. – С. 137–139.
31. Churilov G.N., Dyuzhev G.A. Fullerene formation in an Arc Discharge // *Carbon*. – 2003. – V. 43. – P. 1343–1348.
32. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // *Успехи физических наук*. – 1993. – Т.163. – №2. – С.33–60.
33. Грушко Ю.С., Седов В.П., Шилин В.А. Технология производства чистых фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и концентрата высших фуллеренов // *Журнал прикладной химии*. – 2007. – Т. 80. – №3. С. 450– 57.
34. Трошин П.А. и др. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине // Иваново: Издательство «Ивановский государственный университет». – 2008. – 309 с.
35. Howard J.B., McKinnon J.T., Thomas J. Combustion method for producing fullerenes // Патент США US 5.273.729. C01B31/00 (28.12.93)
36. Rinzler A.G. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization // *Appl. Phys. A*. – 1998. – V. 67. N 1. – P. 29–37.

37. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165. – №9. – С. 977–1009.
38. Никонова Р.М., Мерзлякова М.А., Мухгалин В.В., Аксенов В.В., Ладьянов В.И. Термическая стабильность фуллеритов  $C_{60}$  // Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – Вып. 5. – С. 57–60.
39. Лебедев В.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А., Каверин Б.С., Карнацевич В.Л., Лопатин М.А. Термодинамика фуллерена  $C_{60}$  в области 0 – 340 К // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 1996. – Т. 9. – С. 2229–2233.
40. Дикий В.В., Кабо Г.Я. Термодинамические свойства фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. Вып. 2. – С. 107–117.
41. De Bruijn J., Dworkin A., Szwarc H., Godard J., Ceolin R., Fabre C., Rassat A. Thermodynamic properties of a single crystal of fullerene  $C_{60}$ : a DSC study // Europhys. Letters. 1993. – V. 24 (7). – P. 551–556.
42. Atake T., Tanaka T., Kavaji H., Kikuchi K., Saito K., Suzuki S., Ikemoto I., Achiba Y. Heat capacity measurements and thermodynamic studies of the new compound fullerene  $C_{60}$  // Physica C: Superconductivity and its Applications. – 1991. – V. 185/189(1). – P. 427–428.
43. Jin Y., Cheng J., Varma-Nair M., Liang G., Fu Y., Wunderlich B., Xiang X. D., Mostovoy R., Zettl A. K., Cohen M. L. Thermodynamic characterization of  $C_{60}$  by differential scanning calorimetry // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – V. 96(12). – P. 5151–5156.
44. Matsuo T., Suga H., David W. I. F., Ibberson I. M., Bernier P., Zahab A., Fabre C., Rassat A. The heat capacity of the solid  $C_{60}$  // Solid State Commun. – 1992. – V. 83 (9). – P. 711–715.
45. Lebedev V.V., Tsvetkova L. Ya., Zhogova K.B. Thermodynamics of Allotropic Modifications of Carbon: Synthetic Diamond, Graphite, Fullerene  $C_{60}$  and Carbyne // Thermochimica Acta. – 1997. – V. 299. – P. 127–131.

46. Биглова Ю.Н., Сигаева Н.Н., Талипов Р.Ф., Монаков Ю.Б. Химия фуллеренов. Общая характеристика, получение и физические свойства // Вестник Башкирского университета. – 2004. – №1. – С. 24–27.
47. Соколов В.И. Химия фуллеренов – новых аллотропных модификаций углерода // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 1999. – №7. – С. 1211–1218.
48. Сидоров Л.Н., Макеев Ю.А. Химия фуллеренов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – №5. – С. 21–25.
49. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Кластер  $C_{60}$  – новая форма углерода // Успехи физических наук. – 1991. – Т.161. – №7. С.173–192.
50. Рычагова Е.А., Калакутская Л.В., Поддельский А.И., Кетков С.Ю., Домрачев Г.А. Окислительно-восстановительные реакции органических производных фуллерена  $C_{60}$  // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2014. – № 7. – С.1590.
51. Кескинов В.А., Чарыков Н.А., Блохин А.А. Мурашкин Ю.В., Кескинова М.В. Способ разделения фуллеренов // Патент РФ № 2550891. (20.05.2015)
52. Smalley R.E., Haufler R.E. Electric arc process for making fullerenes // Патент США US № 5227038 (1993).
53. Москалев П.Н., Грушко Ю.С., Седов В.П. Способ извлечения фуллеренов // Патент РФ № 2124473 (1999).
54. Lorents D.C., Malhotra R. Process and apparatus for producing and separating fullerenes // Патент США US 5.304.366. C01B31/02 (19.04.94).
55. Лаухина Е.Э., Бубнов В.П. Экстракция фуллерена  $C_{60}$  из фуллеренсодержащих углеродных саж // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 1995. – № 7. – С.1223–1225.
56. Scrivens W.A., Rawlett A.M., Tour J.M. Preparative Benchtop Enrichment of  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , and the Higher Fullerene Allotropes Using a Brominated Polystyrene Stationary Phase // The Journal of Organic Chemistry. – 1997. – V. 62, № 8. – P. 2310–2311.

57. Никонова Р.М., Мерзлякова М.А., Ладьянов В.И., Аксенов В.В. Термическая стабильность фуллерен – фуллеритов // *Материаловедение*. – 2011. – №10. – С. 2–6.
58. Пенькова А.В., Asquah S.F., Пиотровский Л.Б., Маркелов Д.А., Семисалова А.С., Kroto H.W. Производные фуллерена как нанодобавки для полимерных композитов // *Успехи химии*. – 2017. – Т. 86. – №6. – С. 530–566.
59. Пиотровский Л. Б. Фуллерены в биологии: [монография] / Л. Б. Пиотровский, О. И. Киселев. – Санкт-Петербург: Росток, 2006. – СПб.: Типография "Наука"). – 334 с.
60. Gharbi N., Pressac M., Hadchouel M., Szwarc H., Wilson S.R, Moussa F. Fullerene is a Powerful Antioxidant in Vivo with No Acute or Subacute Toxicity // *Nano Letters*. – 2005. – №5. – P. 2578–2585.
61. Xu Y., Zhu J., Xiang K., Li Y., Sun R. et al. Synthesis and immunomodulatory activity of [60] fullerene–tuftsin conjugates // *Biomaterials*. – 2011. – №32. – P. 9940–9949.
62. Chen Z., Ma L., Liu Y., Chen C. Applications of Functionalized Fullerenes in Tumor Theranostics // *Theranostics*. – 2012. – №2. – P. 238–250.
63. Jiao F., Ying Liu Y., Ying Qu Y., Wei Li W., Guoqiang Zhou G. et al. Studies on anti-tumor and antimetastatic activities of fullerenol in a mouse breast cancer model // *Carbon*. – 2010. – № 48. – P. 2231–2243.
64. Belika A.Y., Rybkina A.Yu., Goryacheva N.S., Sadkova A.P., Filatova N.V., Buyanovskaya A.G., Talanova V.N., Klemenkova Z.S., Romanova V.S., Koifmand M.O., Terentieva A.A., Kotelnikova A.I. Nanoparticles of water-soluble dyads based on amino acid fullerene C<sub>60</sub> derivatives and pyropheophorbide: Synthesis, photophysical properties, and photodynamic activity // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2021. – V. 260. – P. 119885.
65. Meng H., Xing G., Sun B., Zhao F., Lei H. et al. Potent Angiogenesis Inhibition by the Particulate Form of Fullerene Derivatives // *ACS*. – 2010. – Nano. 4. – P. 2773–2783.

66. Zhou Z., Lenk R., Dellinger A., Farland D.M., Kumar K. et al. Fullerene nanomaterials potentiate hair growth. // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2009. – № 5. – P. 202–207.
67. Bobylev G., Kornev A.B., Bobyleva L.G., Shpagina M.D., Fadeeva I.S. et al. Fullerenolates: metallated polyhydroxylated fullerenes with potent anti-amyloid activity // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2011. – Chem. – №9. – P. 5714.
68. Montellano A., Da Ros T., Bianco A., Prato. M. Fullerene C<sub>60</sub> as a multifunctional system for drug and gene delivery // *Nanoscale*. – 2011. – №3. – P. 4035–4041.
69. Кузнецова С.А., Орецкая Т.С. Нанотранспортные системы адресной доставки нуклеиновых кислот в клетки // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – № 5. – С. 9–10.
70. Кузнецова С.А., Орецкая Т.С. Нанотранспортные системы адресной доставки нуклеиновых кислот в клетки // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – № 5. – С. 40–52.
71. Мосунов А.А., Сало В.А., Воронин Д.П., Евстигнеев М.П. Самоассоциация фуллерена и его комплексообразование с химиотерапевтическими препаратами – перспективное противоопухолевое средство // *Актуальные вопросы биологической физики и химии*. – 2019. – Т. 4. – № 4. – С.480–489.
72. Шершакова Н.Н., Андреев С. М., Барабошкина Е.Н., Шабанова Д.Д., Макарова Э.А., Хаитов М.Р. Противоаллергические свойства водорастворимой формы фуллерена C<sub>60</sub> // *Иммунология*. – 2016. – Т. 37. – № 6. – С.329–331.
73. Андреев С.М., Шершакова Н.Н., Барабошкина Е.Н, Хаитов М.Р. Водорастворимый фуллерен C<sub>60</sub>: Получение и иммунобиологические свойства // IX международный конгресс «Биотехнология: состояние и перспективы развития». – Москва. 2017. С. 251–253.
74. Theriot C.A., Casey R.C., Moore V.C., Mitchell L., Reynolds J.O. et al. Dendro[C<sub>60</sub>]fullerene DF-1 provides radioprotection to radiosensitive mammalian cells // *Radiat Environ Biophys*. – 2010. – № 49. – P. 437–445.

75. Andrievsky G.V., Bruskov V.I., Tykhomyrov A.A., Gudkov S.V. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C<sub>60</sub> fullerene nanostructures in vitro and in vivo // *Free Radical Biology and Medicine*. – 2009. – № 47. – P. 786–793.
76. Mashino T., Shimotohno K., Ikegami N., Nishikawa D., Okuda K. et al. Human immunodeficiency virus-reverse transcriptase inhibition and hepatitis C virus RNA-dependent RNA polymerase inhibition activities of fullerene derivatives // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2005. – V. 1. – P. 1107–1109.
77. Lu Z., Dai T., Huang L., Kurup D., Tegos G. et al. Photodynamic therapy with a cationic functionalized fullerene rescues mice from fatal wound infections // *Nanomedicine*. – 2010. – V. 5. – P. 1525–1533.
78. Ryan J.J., Bateman H.R., Stover A., Gomez G., Norton S.K. et al. Fullerene Nanomaterials Inhibit the Allergic Response // *Journal of Immunology*. – 2007. – V. 179. – P. 665–672.
79. Шевченко Т.В., Устинова Ю.В., Юстратов В.П., Безруков М.С., Василенко Д.Е. Использование фуллерена при хранении и сушке яблок // *Хранение и переработка сельхозсырья*. – 2020. – № 2. – С. 85–93.
80. Станкевич И.В., Соколов В.И. Достижения химии фуллеренов // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. – 2004. – №9. – С. 1749–1766.
81. Marcus Y., Smith A.L., Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V., Stukalin E.B. Solubility of C<sub>60</sub> fullerene // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105. – № 13. – P. 2499–2506.
82. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. Solubility of C<sub>60</sub> in a variety of Solvents // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – V. 97. – №13. – P. 3379–3383.
83. Korobov M.V., Smith A.L. // *Fullerenes: chemistry, physics and technology* / Eds. Kadish K.M., Ruoff R.S. A John Wiley and Sons, Inc., 2000. P. 53.
84. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах. // *Успехи Физических Наук*. – 1998. – Т. 168. – №11. – С. 1195–1220.

85. Ruoff R.S., Malhotra R., Huestis D.L. Anomalous Solubility Behavior of  $C_{60}$  // *Nature*. – 1993. – V. 362. – P. 140–141.
86. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Трофимова М.А. Растворимость легких фуллеренов в ряду в стироле в интервале температур 20 – 80 С° // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 82. – №11. – С. 2193–2196.
87. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Пяртман А.К., Кескинов В. А. и др. Политермическая растворимость фуллеренов в пеларгоновой и каприловой кислотах // *Журнал прикладной химии*. – 2007. – Т. 80. – Вып. 4. – С. 570–574.
88. Семенов К.Н., Арапов О.В., Пяртман А.К., Кескинов В.А. и др. Политермическая растворимость фуллеренов в высших изомерных карбоновых кислотах // *Журнал прикладной химии*. – 2007. – Т. 80. – Вып. 1. С. 39–42.
89. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В. Растворимость фуллеренов в ряду n-алкановых спиртов // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 82. – №8. – С. 1483–1492.
90. Семенов К.Н., Арапов О.В., Пяртман А.К., Кескинов В.А. и др. Изотермическая растворимость фуллеренов в ряду n - алкановых карбоновых кислот // *Журнал прикладной химии*. – 2007. – Т. 80. – Вып. 3. – С. 458–462.
91. Beck M. T., Mandi G. Solubility of  $C_{60}$  // *Fullerene Sciencet and Technology*. – 1997. – V. 5. – №2. – P. 291–310.
92. Arapov O.V., Akseklrod B.M., Pronkin A. et al. Solubility of fullerenes in n-alkanoic acids  $C_2$ – $C_9$  // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2007. – V.80. – №1. – P. 456 – 460.
93. Doome R.J., Dermant S., Fonseca A., Hammida M., Nagy J.B. New Evidences for Anomalous Temperature-dependent Solubility of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  Fullerenes in Various Solvent // *Fullerene Science and technology*. – 1997. – V.5. – №7. – P. 1593–1606.
94. Birkett P.R. Fullerene Chemistry. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* / Ed.-in-chief K. H. Jürgen Buschow [et al.]. Amsterdam [etc.] : Elsevier, 2001. P. 3367–3371.



95. Тропин Т.В., Авдеев М.В., Аксенов В.Л. Кластеры  $C_{60}$  в слабополярных растворах фуллеренов. Данные малоуглового рассеяния нейтронов // Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – №3. – С. 505–508.
96. Кинчин А.Н., Колкер А.М., Исламова Н.И. Корреляции термодинамических параметров растворения фуллерена  $C_{60}$  со свойствами неводных растворителей // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – №10. – С. 1772–1775.
97. Колкер А.М., Исламова Н.И., Авраменко Н.В., Козлов А.В. Термодинамические свойства растворов фуллерена в смеси четыреххлористого углерода с толуолом // Журнал физической химии. – 2006. Т. 80. – №10. – С. 1825–1829.
98. Sivaraman N. Kadish K.M, Ruoff R.S. Proc. Symp. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials // 185-th Meeting of The Electrochemical Society Am. San Francisco. 1994. – V. 94–24. – P. 443
99. Zhou X., Liu J., Jin Z., Gu Z., Wu Y., Sun Y. Solubility of Fullerene  $C_{60}$  and  $C_{70}$  in Toluene, o-xylene and Carbon Disulfide at Various Temperatures // Fullerene Science and Technology. – 1997. – V. 5. – №1. – P. 285–290.
100. Авдеев М.В., Аксенов В.Л., Тропин Т.В. Модели кластерообразования фуллеренов в растворах // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – №8. – С. 1405 – 1416.
101. Satnam Singh. Dynamics of the mixtures of fullerene  $C_{60}$  and aromatic solvents: A molecular dynamics approach // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2020. V. 33. – № 11.
102. Domanska U., Letcher T.M. Reply to Comments Concerning the Solubility of Buckminsterfullerene in Tetrahydrofuran, Thiofene, Tetrahydrothiophene, 1,2 – dichlorobenzene, 1,2,4 – trichlorobenzene and n-butylamine // S.-Afr. Tydskr. Chem. – 2000. – V. 53. – №2. – P. 98 – 99.
103. Коробов М.В., Миракьян А.Л., Авраменко Н.В., Руофф Р. Аномальная температурная зависимость растворимости  $C_{60}$  // Докл. АН. – 1996. – Т. 349. – №3. – С. 346–349.

104. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Степанов Е.В. О природе аномальной температурной растворимости фуллеренов в органических растворителях // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69. – №4. – С. 735–738.

105. Миракьян А. Л. Кристаллосольваты фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с ароматическими растворителями. Термическая стабильность, кристаллическая структура и влияние на растворимость: автореферат дис. ... кандидата химических наук: 02.00.04. – Москва, 2000. – 24 с.

106. Zhelezny V.P., Khanchych K.Yu., Motovoy I.V., Nikulina A.S. On the nonmonotonous behavior of the thermal properties of fullerene  $C_{60}$  / o-xylene solutions // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 338. – P. 116629.

107. Charykov N.A., Semenov K.N., Lópezc E.R., Fernández J., Serebryakov E.B., Keskinov V.A., Murinb I.V. Excess thermodynamic functions in aqueous systems containing soluble fullerene derivatives // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 256. – P. 305–311.

108. Тропин Т.В., Авдеев М.В., Приезжев В.Б., Аксенов В.Л. Немонотонное поведение концентрации в кинетике растворения фуллеренов // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83. – Вып. 9. – С. 467–472.

109. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В., Степанов Е.В. Термодиффузия фуллеренов в растворах // Журнал технической физики. – 1996. – Т. 66. – №10. – С. 26–30.

110. Мекалова Н.В. Фуллерены в растворах / Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т. – Уфа: [Изд-во УГНТУ], 2001. 107 с.

111. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. Изменения плотности растворов в некоторых ароматических растворителях в зависимости от концентрации фуллерена // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33. – Вып. 15. – С. 22–25.

112. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. Структурирование толуола под действием фуллерена  $C_{60}$  // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – №6. – С. 1047–1049.

113. Ginzburg B.M., Tuichiev Sh. On the supermolecular structure of fullerene C<sub>60</sub> solutions // *Journal of Macromolecular Science. Part B. Physics.* – 2005. – V. 44. – №4. – P. 517–530.
114. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х., Шепелевский А.А. Структурирование растворителя при взаимодействии с фуллереном C<sub>60</sub> // *Кристаллография.* – 2005. – Т.50. – № 5. – С. 797–800.
115. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Якиманский А.В. Надмолекулярная структура бензола и ее изменения под действием растворенных фуллеренов // *Кристаллография.* – 2011. Т. 56. – №2. – С.263–266.
116. Rubtsov I.V., Khudakov D.V., Nadtochenko V.A., Lobach A.S., Moravskii A.P. Rotational Reorientatoin Dynamics of C<sub>60</sub> in Various Solvents – Picosecond Transient Grating Eperiments // *Chemical Physics Letters.* – 1994. – V. 229. – №4. – P. 517 – 523.
117. Мчедлов – Петросян Н.О. Растворы фуллерена C<sub>60</sub>: коллоидный аспект // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2010. – Т.1. – № 1. – С. 19–37.
118. Содиков Ф., Табаров С.Х., Туйчиев Ш., Акназарова Ш., Туйчиев Л. Исследование влияния фуллерена C<sub>60</sub> на теплофизические свойства орто-ксилола и хлорбензола // *Доклады Академии Наук республики Таджикистан.* – 2016. – Т. 59. – №5 – 6. – С.218–222.
119. Туйчиев Ш., Табаров С.Х., Шухиев С., Акназарова Ш., Гинзбург Б.М., Саломов Дж.А. Исследование электрофизических свойств растворов фуллерена C<sub>60</sub> в ароматических растворителях // *Доклады Академии Наук республики Таджикистан.* – 2010. – Т. 53. – №7. – С. 548–552.
120. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С., Акназарова Ш., Аловиддинов А. Свойства растворов фуллерена C<sub>60</sub> в бромбензоле // *Доклады Академии Наук республики Таджикистан.* – 2009. – Т. 52. – №3. – С. 216–216.
121. Huang J-C. Multiparameter solubility model of fullerene C<sub>60</sub> // *Fluid Phase Equilibria.* – 2005. – V. 237. – Issues 1–2. – P. 186–192.

122. Kolker A.M., Kozlov A.V. Thermodynamic properties of solutions of fullerene C<sub>60</sub> in mixtures of tetraline with carbon tetrachloride and 1,2-dichlorobenzene // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – V. 86. – №5. – P. 715–719.

123. Kolker A.M., Islamova N.I., Avramenko N.V., Kozlov A.V. Thermodynamic properties of fullerene C<sub>60</sub> solutions in a mixture of tetrachloromethane and toluene // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2006. – V. 80. – P. 1622–1625.

124. Semenov K.N., Charykov N.A., Enriqueta R.L., Fernández J. Pressure and temperature dependence of light fullerenes solubility in n-heptane // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 268. № 15. – P. 569–577.

125. Semenov K.N., Charykov N.A., Enriqueta R.L., Fernández J. Pressure dependence of the solubility of light fullerenes in n-nonane // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2017. – V. 112. – P. 259–266.

126. Semenov K.N., Regueira T., Fernández J., Charykov N.A., Murina I.V. Pressure dependence of the solubility of light fullerenes in 1-hexanol from 298,15 K to 363,15 K // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – V. 209. – P. 71–76.

127. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Кескинов В.А., Пяртман А.К, Гутенев М.С, Проскурина О.В., Матузенко М.Ю., Клепиков В.В. Политермическая растворимость легких фуллеренов в валерьяновой и капроновой кислотах в интервале температур 20 – 80 °С // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 1. – С. 23–25.

128. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Кескинов В.А., Пяртман А.К. Стандартные термодинамические функции образования твердых кристаллосольватов легких фуллеренов и n-алкановых карбоновых кислот и одноатомных спиртов нормального строения // Вестник СПбГУ. – 2008. – Сер. 4. – № 1. – С. 70–80.

129. Семенов К.И., Чарыков Н.А., Пяртман А.К, Кескинов В.А., Арапов О.В., Алексеев Н.И., Лищук В.В. Растворимость фуллеренов в масляной и энантовой кислотах в интервале температур 20 – 80 °С // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 80. – № 5. – С. 843–847.

130. Семенов К.Н., Арапов О.В., Чарыков Н.А., Кескинов В.А., Пяртман А.К, Гутенев М.С., Проскурина О.В., Матузенко М.Ю., Клепиков В.В. Растворимость фуллерена  $C_{60}$  в ряду одноосновных карбоновых кислот  $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$  ( $N=1-9$ ) в интервале температур 20 – 80 °С // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 6. – С. 1183–1186.

131. Semenov K.N., Charykov N.A., Arapov O.V. Solubility of light fullerenes in styrene // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2009. – V. 54. – № 1. – P. 756–761.

132. Semenov K.N., Charykov N.A., Arapov O.V. Temperature dependence of solubility of light fullerenes in natural oils and animal fats // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2009. – V. 17. – № 3. – P. 230–248.

133. Semenov K.N, Charykov N.A., Keskinov V.A., Piarlman A.K., Blokhin A.A., Kopyrin A.A. Solubility of Light Fullerenes in Organic Solvents // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2010. – V. 55. – P. 13– 36.

134. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В. Растворимость легких фуллеренов в н-гептане в интервале температур 0 – 80 °С // Вестник СПбТУ. – 2009. – Сер.4. – Вып.1. – С. 140–144.

135. Семенов К.Н., Чарыков И.А., Арапов О.В., Строганова Е.Н., Сафьянников Н.М. Растворимость легких фуллеренов в масле гвоздики // Вестник СПбГУ. – 2009. – Сер.4. – №.1. – С. 145–148.

136. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Намазбаев В.И., Арапов О.В., Павловец В.В., Кескинов В.А., Пяртман А.К, Строгонова Е.П., Сафьянников Н.М. Растворимость легких фуллеренов в жирах (маслах) животного происхождения // Вестник СПбТУ. – 2009. – Сер.4. – №.2. – С. 80–87.

137. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Намазбаев В.И., Арапов О.В., Павловец В.В., Кескинов В.А., Пяртман А.К. Растворимость легких фуллеренов в маслах // Журнал органической химии. – 2009. – Т.79. – № 8. – С. 1323-1330.

138. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Проскурина О.В., Тарасов А.О., Строгонова Е.Н., Сафьянников Н.М. Растворимость легких

фуллеренов в некоторых эфирных и растительных маслах // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С. 147–152.

139. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Намазбаев В. И., Арапов О.В., Павловец В.В., Кескинов В.А, Пяртман А.К., Строгонова Е.Н., Сафьянников Н.М. Растворимость легких фуллеренов в жирах (маслах) животного происхождения // Вестник СПбГУ. – 2009. – Сер. 4. – № 3. – С. 80–87.

140. Семенов К.Н. Растворимость легких фуллеренов в органических растворителях: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Семенов Константин Николаевич. – СПб., 2010. – 17 с.

141. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Кескинов В.А, Пяртман А.К., Яковлев В.В., Арапов О.В. Растворимость  $C_{60}Vr_N$  ( $N = 6, 8, 24$ ) в органических растворителях // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 11. – С. 2124–2129.

142. Хайруллин А.Р., Степанова Т.П., Рожкова Н.Н., Гладченко С.В. Дипольные моменты фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, толуоле и о-ксилоле // Научно-технические ведомости СПб ГПУ. Физико-математические науки. – 2012. – №3. – С. 92–95.

143. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш. Изменения структуры ароматических растворителей под действием микродобавок растворенного в них фуллерена  $C_{60}$  // Кристаллография. – 2007. – Т. 52 – №1. – С. 109–112.

144. Гинзбург Б.М, Туйчиев Ш., Шухиев С. Влияние малых концентраций фуллерена  $C_{60}$  на диэлектрическую проницаемость его растворов в н-ксилоле. Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – Вып. 11. – С. 18–24.

145. Богданова Ю.Г., Тепанов А.А., Иоутси В.А., Романова В.С., Богданов Г.Н., Котельникова Р.А., Мищенко Д.В., Рыбкин А.Ю., Котельников А.И. Влияние липофильности производных фуллерена  $C_{60}$  на их способность ингибировать пероксидное окисление липидов в водной среде // Вестник МГУ. – Сер. 2: Химия. – 2012. – Т.53. – № 4. – С. 241– 245.

146. Naumenko A., Biliy M., Gubanov V., Navozenko A. Spectroscopic studies of fullerene clusters in N-methyl-2-pyrrolidone // *Journal of Molecular Liquids*. –2017. V. 235. – P. 115–118.

147. Гунькин И.Ф., Логинова Н.Ю. Влияние природы органического растворителя на характер спектра поглощения фуллерена C<sub>60</sub> // *Журнал общей химии*. – 2006. Т. 76. – № 12. – С. 2000–2002.

148. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Кескинов В.А. Синтез, идентификация и растворимость в бензоле производных фуллерена C<sub>60</sub> с пиперидином, пирролидином и морфолином // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87. – № 1. – С. 62.

149. Нагорная Т.В., Кизима Е.А., Булавин Л.А., Худоба Д., Гарамус В.М., Авдеев М.В., Аксенов В.Л. Особенности кластеризации фуллеренов C<sub>60</sub> в смеси толуол / N-метил-2-пирролидон // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2018. – №9. – С. 43–48.

150. Кисляков И.М., Белоусова И.М., Киселев В.М., Багров И.В., Стародубцев А.М., Tianju Z., Jun W. Спектральное исследование фотодинамических процессов в системе C<sub>60</sub> – (н-метилпирролидон) – кислород // *Оптика и спектроскопия*. – 2021. – Т. 129 – №12. – С. 1493–1501.

151. Биглова Ю.Н., Колесов С.В., Биглова Р.З., Крайкин В.А. Ряд растворимости метанофуллеренов в концентрированной серной кислоте // *Журнал физической химии*. – 2015. – Т. 89. №12. – С. 1893–1898.

152. Цветкова Л.В., Кескинов В.А., Чарыков Н.А., Алексеев Н.И., Грузинская Е.Г., Семенов К.Н., Постнов В.Н., Крохина О.А. Экстракция фуллереновой смеси из фуллереновой сажи органическими растворителями // *Журнал общей химии*. – 2011. – Т. 81. – №5. – С. 832–839.

153. Литасова Е.В., Пиотровский Л.Б. Фуллеренкарбоновые кислоты и перспективы их использования в химии лекарственных веществ // *Медицинский академический журнал*. – 2018. – Т. 18. – №2. – С. 19–28.

154. Думпис М.А., Николаев Д.Н., Литасова Е.В., Ильин В.В., Брусина М.А., Пиотровский Л.Б. Биологическая активность фуллеренов – реалии и

перспективы // *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии.* – 2018. – Т. 16. – №1. – С. 4–20.

155. Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Muldakhmetov Z.M., Gazaliev A.M., Arinova A.E., Ibraev M.K., Vlasova L.M., Fazylov A.S. Biologically active derivatives of fullerene C<sub>60</sub>. Current state and development prospects // *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series.* – 2020. – №3 (99). – С. 11–20.

156. Исламова А.Ф., Сахаутдинов И.М. Синтез новых циклопентенофуллеренов и метанофуллеренов с сукцинимидным фрагментом // *Журнал органической химии.* – 2022. – Т. 58. – №9. – С. 951–964.

157. Gabdullin M.T., Schur D.V., Kerimbekov D.S., Ayaganov Z.E., Batryshev D.G., Ciuparu D., Ismailov D.V. Statistical theory of fullerite solubility // *Recent contributions to physics.* – 2019. – №3 (70). – С. 48–54.

158. Тен Г.Н., Щербакова Н.Е. Влияние аминокислот на растворимость фуллерена-C<sub>60</sub> // *Конференция «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами».* – Саратов. 2019. С. 287–290.

159. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Летенко Д.Г., Никитин В.А. Растворимость фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> в галоген-нафталинах // *Петербургский журнал электроники.* – 2009. – №3 – 4 (60 – 61). – С. 51–65.

160. Подольский Н.Е., Семенов К.Н., Чарыков Н.А. Политермополибарическая растворимость в бинарных системах легкие фуллерены – н-гептан // *Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы».* – Санкт-Петербург. 2018. С. 289.

161. Glushnev G.A., Kanbar A., Fedchenko M.G., Keskinov V.A., Charykov N.A., Semenov K.N., Shaimardanov Z.K., Shaimardanova B.K., Kulenova N.A., Letenko D.G., Zakirov B.S. Solubility phase equilibrium in ternary systems with octo- adduct of light fullerene with arginine and lutetium salt: LuCl<sub>3</sub>-C<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(H)<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O at 25 °C // *Известия Санкт-Петербургского*



государственного технологического института (Технического университета). – 2020. – №53 (79). – С. 3–8.

162. Семенов К.Н., Куриленко А.В., Чарыков Н.А., Кескинов В.А., Воробьев А.Л., Шаймарданов Ж.К., Куленова Н.А., Оналбаева Ж.С., Летенко Д.Г. Растворимость, термический анализ и ассоциация бис-аддуктов легкого фуллерена  $C_{60}$  и аминокислот: лизина, треонина и оксипролина в водных растворах // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – №7. – С. 1015–1022.

163. Семенов К.Н., Куриленко В.В., Чарыков Н.А., Кескинов В.А., Шаймарданов Ж.К., Воробьев А.Л., Куленова Н.А., Оналбаева Ж.С. Синтез, идентификация и растворимость в воде бис-аддуктов легкого фуллерена  $C_{60}$  и незаменимых аминокислот: лизина, треонина и оксипролина -  $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$ ,  $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$ ,  $C_{60}(C_5H_9NO_2)_2$  // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). 2018. – №46 (72). – С. 61–67.

164. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Воротынцев И.В. Температурная зависимость растворимости в бензоле, толуоле и о-ксилоле производных фуллерена  $C_{60}$  с пиперидином, пиролидином и морфолином и фуллерена  $C_{70}$  с пирролидином при 20 – 80°C // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – №7. – С. 1111–1115.

165. Семенов К.Н., Чарыков И.А., Постнов В.Н., Шаройко В.В., Мурин И.В. Фазовые равновесия в системах, содержащих фуллерены, как основа технологии получения и применения наноуглеродных материалов // Успехи Химии. – 2016. – Т. 85. – №1. – С. 38–59.

166. Колкер А.М., Козлов А.В. Термодинамические свойства растворов фуллерена  $C_{60}$  в смеси тетралина с четыреххлористым углеродом и 1,2-дихлорбензолом // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – №5. – С. 805.

167. Тропин Т.В., Аксенов В.Л. Теоретическое исследование эффекта уменьшения размера кластеров при разбавлении раствора водой // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2019. – Т. 155. – №2. – С. 313–320.

168. Zhelezny V.P., Khanchych K.Y., Motovoy I.V., Nikulina A.S. Viscous behaviour of o-xylene / fullerene C<sub>60</sub> // *Journal of molecular liquids*. – 2021. – V. 328. – P. 115416.
169. Sun J. P., Bunker C. E. Anomalous solubility behaviour of C<sub>60</sub> // *Nature*. – 1993. – V. 365. – P. 398.
170. Smith A.L., Walter E., Korobov M.V., Gurvich O.L. Some enthalpies of solutions of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. Thermodynamics of the Temperature Dependence of Fullerene Solubility // *Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – V. 100. – P. 6775–6780.
171. Chen W., Xu Z. Temperature Dependence of C<sub>60</sub> Solubility in Different Solvents // *Fullerene Science and technology*. – 1998. – V. 6. – №4. – P. 695–705.
172. Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V., Oloffsson G., Smith A.L., Ruoff R.S. Calorimetric Studies of Solvates of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> with Aromatic Solvents // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103. – P. 1339–1346.
173. Avramenko N.V., Myrakyan A.L., Korobov M.V., Neretin I.S. Fullerene – Solvated Crystals: Stability and Role in Solubility Phenomena // *High Temperatures – High Pressures*. – 1998. – V. 30. – P. 71–75.
174. Avramenko N.V., Korobov M.V., Parfenova A.M., Dorozhko P.A. et al. Thermochemistry of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Fullerene Solvates // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2006. – V. 84. – №1. – P. 259–262.
175. Herbsta M.H., Dias G.H.M., Magalhães J.G., Tôrres R.B., Volpe P.L.O. Enthalpy of solution of fullerene[60] in aromatic solvents // *Journal of Molecular Liquids*. – 2005. – V. 118. – Issues 1–3. – P. 9–13.
176. Папина Т.С., Лукьянова В.А., Троянов С.И., Бурцев А.В., Серов М.Г., Иоутси В.А., Буяновская А.Г., Левинская О.А. Стандартная энтальпия образования бромида фуллерена C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> // *Вестник Московского университета*. – 2013. – Сер. 2: Химия. – Т. 54. – №1. – С. 16–21.
177. Папина Т.С., Лукьянова В.А., Троянов С.И., Человская Н.В., Буяновская А.Г., Сидоров Л.Н. Стандартная энтальпия образования хлорида фуллерена C<sub>60</sub>Cl<sub>30</sub> // *Журнал физической химии*. – 2007. – Т. 81. – №2. – С. 211–215.

178. Kolker A.M., Islamova N.I., Avramenko N.V., Kozlova A.V. Thermodynamic properties of C<sub>60</sub> fullerene solutions in individual and mixed organic solvents // *Journal of Molecular Liquids*. – 2007. – V. 131–132. – P. 95–100.
179. Islamova N.I., Kinchin A.N., Kozlov A.V., Kolker A.M. Solubility of C<sub>60</sub> fullerene in o-dichlorobenzene–tetrachloromethane mixtures // *Mendeleev Communications*. – 2005. – V. 15. – Issue 2. – P. 86–87.
180. Peerless J.S., Bowers G.H., Kwansa A.L., Yingling Y.G. Fullerenes in Aromatic Solvents: Correlation between Solvation-Shell Structure, Solvate Formation, and Solubility // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. – V. 119. – №49. – P. 15344–15352.
181. Peidys D.A., Hernandez A.A., Evstigneev M.P. The interplay of enthalpic/entropic factors in nanoparticles' aggregation in solution: The case of fullerene C<sub>60</sub> // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – V. 318. – P. 114043.
182. Peidys D.A., Mosunov A.A., Mykhina Y.V. et al. Fractal C<sub>60</sub> fullerene aggregation: equilibrium thermodynamics approach // *Chemical physics letters*. – 2020. – V. 742. – P. 137161.
183. Kolker A.M., Islamova N.I. Estimation of the Gibbs energy of C<sub>60</sub> fullerene solution in organic solvents based on the additive group method // *Journal of Structural Chemistry*. – 2008. – V. 49. – P. 152–155.
184. Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerenes in molecular liquids. Solutions in “good” solvents: Another view // *Journal of Molecular Liquids*. – 2011. – V. 161. – Issue 1. – P. 1–12.
185. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч.1. Общие сведения о термометрии и калориметрии – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 302 с.
186. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. Учеб. пособие для вузов – М.: «Высшая школа», 1974. – 341 с.
187. Краснов К.С. Физическая химия. Т.1. 3-е изд., испр. – М.: «Высшая школа», 2001. – 512 с.
188. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета тепловых эффектов I // *Журнал физической химии*. – 1956. – № 30. – С. 593.

189. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета тепловых эффектов II // Журнал физической химии. – 1956. – № 30. – С. 1104.
190. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика – М.: «Госхимиздат», 1953. – 612 с.
191. Воробьев А.Ф. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. Т.1. Теоретические основы химии – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 371 с.
192. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов – М.: «Высшая школа», 1982. – 320 с.
193. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. Т.1,2. – М.: «Мир», 2002. – 540 с.
194. Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н. Химия – М.: «МГТУ им. Н.Э. Баумана», 2004. – 777 с.
195. Соловьев С.Н., Шаталов К.И. Стандартная энтальпия образования  $K_2[NiF_6]_{(кр.)}$  // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – №6. – С. 1193–1195.
196. Соловьев С.Н., Корунов А.А, Зубков К.Г., Фирер А.А. Стандартная энтальпия образования  $NiF_3_{(кр.)}$  // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – №3. – С. 590–592.
197. Денисова Н.Ю. Термодинамические характеристики ассоциации и ион-молекулярного взаимодействия в водных растворах электролитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Денисова Наталья Юрьевна. – М., 2005. – 15 с.
198. Глушко В.П. Термические константы веществ: Справочник: 10 вып. / АН СССР, ВИНТИ; Под ред. акад. В. П. Глушко (отв. ред.) и др. – Москва: [б. и.], 1965–1981.
199. Ахапкина Т.Е., Крушева М.А., Соловьев С.Н., Фирер А.А. Термохимия растворов фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 298,15 К // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – №2. – С. 304–307.
200. Крушева М.А., Соловьев С.Н., Гуров А.А. Термодинамика растворения фуллерена  $C_{60}$  в бензоле и его моногалогенпроизводных // Физико-химические характеристики растворов и неорганических веществ.

Сборник научных трудов. Вып. 189. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – С. 65–69.

201. Yin J., Wang B.H., Li Z.F., Zhang Y.M. Measuring and modeling the solubility of carbon dioxide in protic ionic liquids // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1996. – V. 28. – №10. – P. 1145–1151.

202. Volpe P.L.O., Dias G.H.M., Herbst M.H., Torres R.B., Gobi J.M. Enthalpy of solution of fullerene C<sub>60</sub> in aromatic solvents // *Abstracts 28th International conference on Solution Chemistry*. – 2003. – P. 175.

203. Соловьев С.Н., Шаталов К.И., Дупал А.Я. Стандартная энтальпия образования кристаллического Ca[NiF<sub>6</sub>] // *Журнал физической химии*. – 2014. – Т. 88. – №5. – С. 902–904.

204. Gurov A.A., Krusheva M.A., Solov'ev S.N. Thermochemistry of fullerene C<sub>60</sub> solutions in toluene, o-xylene and o-dichlorobenzene // *Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences*. – 2019. – №3. – P. 89–95.

205. Голубков В.В., Шахматкин Б.А., Чарыков Н.А., Аксельрод Б.М. Исследование растворов фуллерена C<sub>60</sub> в о-ксилоле методом рентгеновского малоуглового рассеяния // *Журнал физической химии*. – 2002. – Т.76. – № 3. – С. 562–564.

206. Тропин Т.В., Аксенов В.Л., Шмельцер Ю.В. Кинетические процессы в растворах фуллеренов // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. – 2021. – Т. 52. – №2. – С. 615–644.

207. Тропин Т. В. Образование и кинетика роста кластеров в растворах фуллерена: автореферат дис. ... кандидата физико-математических наук: 01.04.07. – Дубна, 2007. – 21 с.

208. Авдеев М.В., Тропин Т.В., Аксенов В.Л., Рошта Л, Холмуродов М.Т. К вопросу об образовании кластеров фуллерена C<sub>60</sub> в сероуглероде: данные малоуглового рассеяния нейтронов и молекулярной динамики // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2008. – №12. – С. 3–10.

209. Еуранов А.Н., Кременская И.Н. Взаимодействие фуллерена  $C_{60}$  с йодом в органических растворителях // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 1995. – №3. – С. 481–482.
210. Avramenko N.V., Mirakyan A.L., Korobov M.V. Thermal Behavior of Formed in the Buckminsterfullerene – toluene, o-xylene and Brombenzene // *Thermochimica Acta*. – 1997. – V. 299. – P. 141–144.
211. Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V. et al.  $C_{60}$  – Bromobenzene Solvate: Crystallographic and Thermochemical Studies and their Relationship to Solubility in Bromobenzene // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – V.102. – P. 3712–3717.
212. Ginzburg B.M., Tuichiev Sh., Tabarov C.X. Formation of the Zero Density Regions During the Dissolving of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  // *Journal of Macromolecular Science Part B Physics*– 2013. – V. 52. – № 6. – P. 773–787.
213. Smith A. L., Strawhecker K., Shirazi H., Oloffson G., Wadso I., Qvarnstrom E. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, Kadish K. M., Ruoff R.S. Eds. 1997. PV. 97 – 14. – P. 599.
214. Zhou X., Liu J., Jin Z., Giu Z., Gu Z., Yun J., Wang B., Li Z., Zhang Y. Recent Advances in the chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Kadish K.M., Rouff R.S. Eds. 1995. PV. 95 – 10. – P. 1544.
215. Chemist's Handbook. V. 3. Ed B. P. Nikol'skii. 1964.