

**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 C₆₀
в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде
при различных температурах»**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева
Соловьев Сергей Николаевич

Официальные оппоненты:

кандидат химических наук, доцент
Тифлова Людмила Александровна

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доцент кафедры физической химии Химического факультета

доктор химических наук, профессор
Новоселов Николай Петрович

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», директор института прикладной химии и экологии, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, профессор

доктор химических наук, доцент
Новиков Александр Николаевич

Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», заведующий кафедрой общей и неорганической химии

Защита состоится «14» июня 2023 г в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета РХТУ 1.4.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета



доктор химических наук, доцент
Мурашова Наталья Михайловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 термохимическими 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 традиционного термохимического метода измерений и современных методов термодинамических расчетов.

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 термохимических 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. В ней приведены общие сведения о физико-химических свойствах фуллеренов и их растворов. Отмечено, что экзотическая структура фуллерена C_{60} приводит к его необычному поведению в растворах. Одной из наиболее интересных особенностей является аномальная температурная зависимость растворимости фуллерена C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, галогенбензолах и сероуглероде при различных температурах.

Во второй главе изложены описание использованных в работе веществ, методы проведения эксперимента и результаты измерения энтальпий растворения C_{60} в исследованных растворителях при различной температуре.

В данной работе использовались следующие вещества:

1) кристаллы фуллерена C_{60} (синтезированы в РНЦ «Курчатовский институт»). Препарат содержал не менее 99,9 масс. % основного вещества;

2) растворители марки «х.ч.»: 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;

3) кристаллический KCl марки «х.ч.». Для предотвращения увлажнения препарата $KCl_{(к)}$ его хранили в сухой камере. 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;

Измерения энтальпий растворения были выполнены в герметичном калориметре с изотермической оболочкой. Тепловое значение калориметра определялось электрическим способом с систематической погрешностью не более 0,07 %. Измерения энтальпий растворения имели следующие характеристики: термометрическая чувствительность измерительной мостовой 8×10^{-6} К; калориметрическая чувствительность 6×10^{-3} Дж; сопротивление полупроводникового термометра 20090 Ом; температурный коэффициент сопротивления 840 Ом/К; точность поддержания постоянной температуры оболочки $\pm 0,002$ К.

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 $3,6 \times 10^{-6}$ К/мм, а при определении теплового значения калориметра составляла $1,6 \times 10^{-5}$ К/мм.

Для проверки надежности работы установки была измерена энтальпия растворения $KCl_{(к)}$ в воде при 298,15 К. При концентрации конечного раствора 0,020 м полученная величина $\Delta H_{ср.} = 17,50 \pm 0,04$ кДж/моль в пределах погрешности коррелирует с величиной справочника ТКВ под редакцией В.П. Глушко ($17,49 \pm 0,02$ кДж/моль).

График зависимости энтальпии растворения $C_{60(к)}$ от концентрации раствора в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при 298,15 К по полученным в работе данным представлен на рисунке 1.

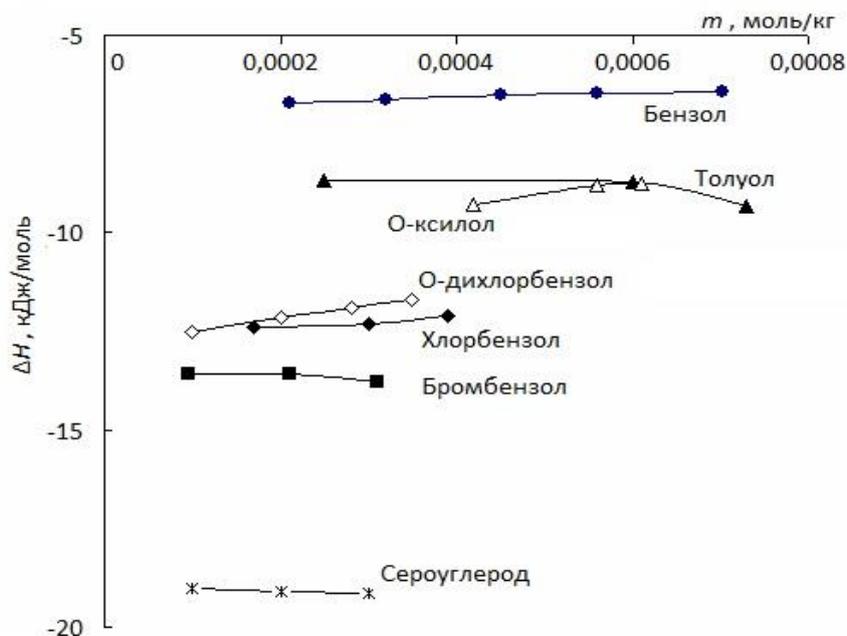


Рисунок 1 – Энтальпии растворения $C_{60(к)}$ в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при 298,15 К

В таблице 1 в качестве примера, иллюстрирующего условия проведения опытов, представлены результаты измерения энтальпий растворения фуллерена C_{60} в бромбензоле при 298,15 К, где t_0 – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом; δ – 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.

Таблица 1 – Энтальпии растворения C_{60} в бромбензоле при 298,15 К

| t_0 ; Ом | δ ; Ом | $-\Delta R$; Ом | m ; мг | Q ; Дж | $-\Delta H_{раств.}$; кДж/моль |
|--|------------------|---------------------|-------------|-------------|------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 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 | | | | | |

По результатам проведенных точных измерений можно сделать вывод о том, что концентрационная зависимость энтальпий растворения C_{60} в изученных растворителях невелика или совсем отсутствует.

В таблице 2 представлены результаты термодимических измерений энтальпий растворения C_{60} в исследуемых растворителях при 288,15 К, 298,15 К и 308,15 К, где t_0 – начальная температура главного периода калориметрического опыта, Ом; δ – 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.

Таблица 2 – Энтальпии растворения C_{60} в бензоле, толуоле, о-дихлорбензоле, о-ксилоле, хлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при различных температурах

| Растворитель и температура | C_m , моль/кг | $\Delta H_{раств}$, кДж/моль | Растворитель и температура | C_m , моль/кг | $\Delta H_{раств}$, кДж/моль |
|----------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------------------|
| бензол (298,15 К) | 0,00032 | - 6,63 | сероуглерод (298,15 К) | 0,00012 | -19,03 |
| | 0,00045 | - 6,52 | | 0,00021 | -19,12 |
| | 0,00056 | - 6,49 | | 0,00027 | -19,15 |
| | 0,00021 | - 6,70 | толуол (288,15 К) | 0,00028 | - 9,73 |
| | 0,00070 | - 6,43 | | 0,00028 | - 9,62 |
| толуол (298,15 К) | 0,00073 | - 9,32 | 0,00020 | - 9,53 | |
| | 0,00060 | - 8,72 | о-ксилол (288,15 К) | 0,00041 | - 10,00 |
| | 0,00025 | - 8,69 | | 0,00028 | - 10,30 |
| о-ксилол (298,15 К) | 0,00042 | - 9,28 | о-дихлорбензол (288,15 К) | 0,00016 | - 10,80 |
| | 0,00056 | - 8,82 | | 0,00058 | - 12,70 |
| | 0,00061 | - 8,77 | 0,00021 | - 13,0 | |
| о-дихлорбензол (298,15 К) | 0,00010 | - 12,54 | толуол (308,15 К) | 0,00011 | - 13,3 |
| | 0,00020 | - 12,17 | | 0,00052 | 6,82 |
| | 0,00028 | - 11,92 | | 0,00037 | 6,92 |
| | 0,00035 | - 11,72 | | 0,00016 | 6,98 |
| хлорбензол (298,15 К) | 0,00017 | - 12,4 | о-ксилол (308,15 К) | 0,00039 | 6,94 |
| | 0,00030 | - 12,3 | | 0,00025 | 6,81 |
| | 0,00039 | - 12,1 | | 0,00013 | 6,71 |
| бромбензол (298,15 К) | 0,000095 | - 13,6 | о-дихлорбензол (308,15 К) | 0,00038 | 5,71 |
| | 0,00021 | - 13,6 | | 0,00026 | 5,26 |
| | 0,00031 | - 13,8 | | 0,00011 | 5,24 |

График зависимости энтальпии растворения $C_{60(k)}$ в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 К и 308,15 К по данным работы представлен

на рисунке 2. Во всех случаях концентрационная зависимость энтальпий растворения в изученных растворителях также была невелика или вообще отсутствовала.

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

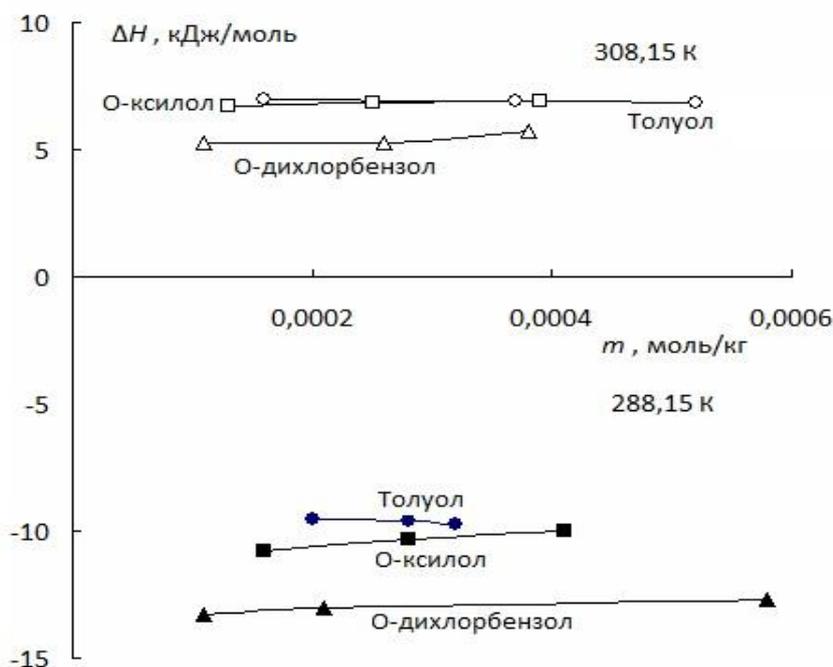


Рисунок 2 – Энтальпии растворения $C_{60(k)}$ в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 К и 308,15 К

При нахождении стандартных энтальпий растворения, помимо результатов линейной экстраполяции названной зависимости на нулевую концентрацию принимали во внимание энтальпию растворения при минимальной концентрации. По результатам работы были с приемлемой погрешностью определены воспроизводимые значения энтальпий растворения фуллерена C_{60} в бензоле и его производных, а также сероуглероде.

Третья глава посвящена обработке и обсуждению полученных данных. На основе результатов исследований по значениям энтальпий растворения фуллерена C_{60} в исследуемых растворителях при трёх температурах рассчитаны стандартные энтальпии растворения C_{60} , представленные в таблицах 3 – 4.

Только в случае толуола полученная величина энтальпии растворения совпадает в пределах погрешности с двумя из трех имеющихся в литературе значений. Для других систем полученные величины не совпадают в пределах погрешности с литературными данными. Как уже отмечалось, именно для этих систем в литературе отмечается значительный разброс величин.

Таблица 3 – Стандартные величины энтальпий растворения C_{60} в исследованных растворителях 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 | $- 18,9 \pm 0,10$ |

Таблица 4 – Стандартные энтальпии растворения C_{60} (κ) (кДж/моль) в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К

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

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. Кроме того, 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.

По литературным данным о растворимости C_{60} были вычислены стандартные энергии Гиббса и стандартные энтропии растворения. Результаты проведенных исследований приведены в таблице 5. В качестве стандартного состояния принят гипотетический одномолярный раствор со свойствами бесконечно разбавленного

раствора. Во всех трех растворителях (толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле) наблюдается смена знака энтальпии растворения при переходе 288,15 К – 308,15 К.

Как видно из таблицы 5, энтропии растворения во всех случаях отрицательны и уменьшаются по абсолютной величине с ростом температуры, что указывает на активное взаимодействие в растворах, ослабевающее с ростом температуры. Получается, что при температуре около 300 К исчезает или резко уменьшается причина структурированности, обусловленная каким-то кластерообразованием, которое можно рассматривать как слабое химическое взаимодействие.

Таблица 5 – Стандартные термодинамические функции растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 (1); 298,15 (2) и 308,15 К (3)

| Стандартная термодинамическая функция | толуол | о-ксилол | о-дихлорбензол |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| ΔH°_{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) |
| ΔS°_{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) |
| ΔG°_{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) |

Значения термодинамических функций растворения C_{60} при 298,15 К вычислены на основе результатов измерения растворимости C_{60} в бензоле, хлорбензоле и бромбензоле и представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Стандартные термодинамические функции растворения C_{60} при 298,15 К

| Растворитель | ΔH°_{sol} кДж/моль | ΔG°_{sol} кДж/моль | ΔS°_{sol} Дж/(моль·К) |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| бензол | - 6,80 ± 0,15 | 21,0 ± 1,0 | - 93 ± 3 |
| хлорбензол | - 12,5 ± 0,4 | 17,1 ± 1,0 | - 99 ± 4 |
| бромбензол | - 13,5 ± 0,4 | 18,9 ± 1,0 | - 109 ± 4 |

Вопреки ожиданиям как для веществ, которые при растворении не вступают в химическое взаимодействие, рассчитанные величины энтропий растворения лежат в области довольно больших по модулю отрицательных значений.

Стандартные величины энергий Гиббса растворения $C_{60(k)}$ в исследованных растворителях положительны (крайне малая растворимость), следовательно, стандартные величины энтропий растворения для всех систем отрицательны и достаточно велики по модулю. Для веществ, которые при растворении не вступают в химическое взаимодействие с растворителем, ожидаемы положительные значения энтропий растворения. Полученный результат указывает на то, что фуллерен взаимодействует с растворителем и определенным образом структурирует его.

В таблице 7 сопоставлены величины измеренных в данной работе энтальпий растворения C_{60} в семи растворителях при 298,15 К с величинами дипольных моментов молекул растворителей. Как видно из данных таблице 7 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.

Таблица 7 – Энтальпии растворения $C_{60(k)}$ в растворителях и их дипольные моменты при 298,15 К

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

Таблице 8 демонстрирует сопоставление энтальпий переноса из бензола в растворитель с величинами дипольных моментов молекул растворителя для производных бензола.

Таблица 8 – Энтальпии переноса C_{60} из бензола в растворитель при 298,15 К

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

Данные сопоставления указывает на определяющий вклад индукционного и дисперсионного взаимодействий в энергетику сольватации C_{60} . 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований 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 молярности. 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 молярности.

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 $C_{60(к)}$ 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Крушева М.А., Соловьев С.Н., Гуров А.А. Термодинамика растворения фуллерена C_{60} в бензоле и его моногалогенпроизводных / М.А. Крушева, С.Н. Соловьев, А.А. Гуров // Физико-химические характеристики растворов и неорганических веществ: сб. науч. тр. вып. 189. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – С. 65–69.

2. Akharkina T.E. Thermochemistry of C_{60} fullerene solutions in benzene, toluene, o-xylene, and o-dichlorobenzene at 298,15 K / T.E. Akharkina, M.A. Krusheva, S.N. Solov'ev, A.A. Firer // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – V. 91. – № 2. – P. 301–304.

3. Gurov A.A. Thermochemistry of Fullerene C_{60} Solutions in Toluene, o-Xylene and o-Dichlorobenzene / A.A. Gurov, M.A. Krusheva, S.N. Solovev, O.A. Oreshkina //

Herald of the Bauman Moscow state technical university. Series Natural sciences. – 2019. – V. 84. – №3. – P. 89–95.

4. Solovyev S.N. Thermodynamic Characteristics of the Dissolution of Fullerene C₆₀ in Benzene, Toluene, o-Xylene, o-Dichlorobenzene, and Carbon Disulfide at Different Temperatures / S.N. Solovyev, M.A. Krusheva, A.A. Gurov, V. Aiguzhin // Herald of the Bauman Moscow state technical university. Series Natural sciences. – 2020. – V. 90. – №3. – P. 107–118.

Тезисы докладов на международных и российских конференциях:

5. Крушева М.А. Термохимическое изучение растворов фуллерена C₆₀ в о-дихлорбензоле / М.А. Крушева, С.Н. Соловьев // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXIII, № 3 (96). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – С. 72–77.

6. Ахапкина Т.Е. Standard enthalpies of dissolution of fullerene C₆₀ in benzene, toluene, o-xylene, o-dichlorobenzene at 298,15 K / Т.Е. Ахапкина, М.А. Крушева, С.Н. Соловьев, А.А. Фиреп // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015) (June 22-26, 2015): Abstracts. – Nizhni Novgorod: Nizhni Novgorod University Press, 2015. – P. 178.

7. Крушева М.А. Температурная зависимость энтальпий растворения C₆₀ в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле / М.А. Крушева, С.Н. Соловьев // XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения). 2017. г. Иваново. – С. 64–65.

8. Крушева М.А. Термохимия растворов фуллерена C₆₀ в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 К / М.А. Крушева, С.Н. Соловьев // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXXII, № 7 (203). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. – С. 30–32.

9. Крушева М.А. Термохимия растворов фуллерена C₆₀ в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 308,15 К / М.А. Крушева, С.Н. Соловьев // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXXII, № 7 (203). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. – С. 47–49.

10. Крушева М.А. Энтальпии растворения фуллерена C₆₀ в бензоле, его производных и сероуглероде при 298,15 К / М.А. Крушева, С.Н. Соловьев // Кластер

конференций 2021: XIV Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». 2021. г. Иваново. – С. 117.

11. Крушева М.А. Термохимия растворов фуллерена C_{60} в сероуглероде при 298,15 К / М.А. Крушева, С.Н. Соловьев // IX школа-конференция «Современные аспекты химии». (02 – 04 июня 2022 г). Сборник материалов. – г. Пермь. – С. 54–55.

12. Крушева М.А. Термохимия растворов фуллерена C_{60} в сероуглероде при 298,15 К / М.А. Крушева, С.Н. Соловьев // IX школа-конференция «Современные аспекты химии» (02 – 04 июня 2022 г). Сборник материалов. – г. Пермь, 2022. – С. 56–58.

13. Крушева М.А. Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле и сероуглероде при различных температурах / М.А. Крушева, С.Н. Соловьев // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXXVI, № 8 (257). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 44–48.