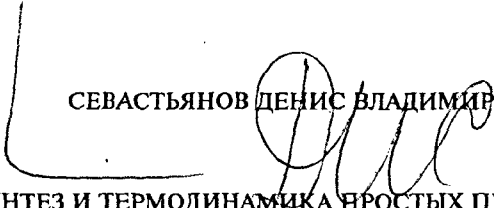


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

  
СЕВАСТЬЯНОВ ДЕНИС ВЛАДИМИРОВИЧ

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОСТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
(ФТОРИДОВ, ХЛОРИДОВ, МОНООКСИДА) ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

(02.00.04 - физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва - 1997

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

Научные руководители:

кандидат химических наук

А.С. Алиханян

доктор химических наук

Н.А. Чумаевский

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор

С.П. Ионов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

П.Н. Дьячков

доктор химических наук, профессор

Л.Н. Сидоров

Ведущая организация:

Институт металлоорганической химии РАН, г. Нижний Новгород

Защита диссертации состоится «30» октября 1997 г. в 10 час  
на заседании Специализированного Совета К 002.37.02 в Институте общей  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу:  
117907, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Автореферат разослан «22» сентября 1997 г.

Учёный секретарь

Специализированного Совета,

кандидат химических наук



Э.Г. Жу

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. С открытием во второй половине 1980-х годов третьей (после графита и алмаза) аллотропной формы углерода - фуллеренов - началась новая страница в химии этого элемента. Фуллерены представляют собой замкнутые поверхностные структуры углерода (карбополиэдры) в  $sp^2$ -гибридизированном состоянии, состоящие из шести- и пятичленных циклов. Разработка в 1990 году эффективной технологии синтеза и разделения фуллеренов дала мощный толчок к развитию химии этих соединений. Как оказалось, фуллерены обладают уникальным набором физико-химических свойств, которые позволяют относиться к ним не только как к новому объекту фундаментальной науки, но и как к основе для широкого круга прикладных разработок. Особый интерес вызывают электрические, оптические и механические свойства фуллеренов. Так, при допировании  $C_{60}$  атомами щелочных металлов образуются фуллериды, которые при определённом составе ( $X_3C_{60}$  или  $XY_2C_{60}$ , где X, Y - атомы щелочных металлов) проявляют сверхпроводящие свойства при температурах 19-33 К в зависимости от типа щелочного металла. Значение критической температуры  $T_c$  рассматриваемых фуллеридов является рекордным для молекулярных сверхпроводников.

К настоящему времени учёными получен большой набор данных о методах синтеза, строении и реакционной способности фуллеренов. Следует отметить, что наибольшее количество собранной информации относится к фуллерену  $C_{60}$  и его производным, меньшая часть - к  $C_{70}$ , и совсем немного - к высшим фуллеренам ( $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  и т.д.). Это объясняется трудностью синтеза и разделения высших фуллеренов, которые доступны пока в минимальном количестве. Однако, некоторые физико-химические свойства до сих пор не изучены даже в случае простейших производных фуллерена  $C_{60}$  (галогенидов, гидридов, оксидов). В частности, к моменту постановки данной работы для упомянутых соединений в литературе можно было найти только теоретические оценки таких термодинамических свойств, как энтальпия образования, сублимации, средняя энтальпия связи C-Э ( $\Delta = \text{Hal, H, O}$ ).

Поэтому целью работы являлся синтез и исследование термодинамических характеристик некоторых простых производных фуллерена  $C_{60}$  (галогенидов, оксидов).

Научная новизна. Впервые экспериментально определены стандартные энтальпии образования и средние энтальпии связи С-Э ( $\text{Э} = \text{F}, \text{Cl}, \text{O}$ ) для фторидов  $C_{60}F_n(\text{г.})$  ( $n = 2-10, 15, 17, 18, 20, 32, 36$ ), хлорида  $C_{60}Cl_2(\text{г.})$  и монооксида  $C_{60}O(\text{тв., г.})$  фуллерена  $C_{60}$ . Показано, что величина средней энтальпии связи С-Ф практически не меняется при переходе от  $C_{60}F_2(\text{г.})$  (365.7 кДж/моль) к  $C_{60}F_{36}(\text{г.})$  (367.5 кДж/моль). Доказано существование “нечётных” фторидов фуллерена  $C_{60}$  в газовой фазе. Установлено, что, в отличие от бромидов, по крайней мере низшие хлориды фуллерена  $C_{60}$  могут находиться в газовой фазе в равновесии с хлором при относительно низком парциальном давлении последнего, что позволяет исследовать их термодинамические характеристики. Найдено, что процесс парообразования  $C_{60}O$  является конгруэнтным и протекает по следующей схеме:  $C_{60}O(\text{тв.}) = C_{60}(\text{г.}) + 1/2O_2(\text{г.})$ .

Практическая значимость. Полученные в данной работе значения термодинамических величин для фторидов фуллерена  $C_{60}$  могут существенно облегчить задачу селективного синтеза этих соединений. Знание механизма парообразования монооксида фуллерена  $C_{60}O$  позволит оптимизировать технологические процессы с участием фуллерена  $C_{60}$ , проводящиеся в окислительной атмосфере. Определённые в настоящей работе термодинамические свойства фторидов, дихлорида и монооксида фуллерена  $C_{60}$  могут быть включены в фундаментальные справочники по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ и переданы в банк данных “ИВТАНТЕРМО”.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XXXI-й научной конференции факультета физико-математических и естественных наук РУДН, посвящённой 35-летию Российского Университета Дружбы Народов (Москва, 1995 г.), Международном аэрозольном симпозиуме IAS-3 (Москва, 1996 г.), Гордоновской конференции по высокотемпературной химии (Tilton, США, 1996 г.), третьей Международной конференции “Фуллерены и атомные кластеры” - IWFAC'97 (Санкт-Петербург, 1997 г.), а также на двух ежегодных

конкурсах научно-исследовательских работ ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (1994 г., I премия; 1996 г., II премия).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка цитированной литературы.

Обзор литературы (первая глава) включает три раздела и заключение. В первом разделе дана общая характеристика фуллеренов как нового класса соединений углерода (история открытия, строение, синтез и разделение, основные принципы химии). Во втором разделе представлены литературные данные по кристаллической структуре, колебательным спектрам и термодинамическим свойствам фуллерена  $C_{60}$ . Третий раздел посвящён простым экзодздральным производным (гидридам, галогенидам, оксидам) бакминстерфуллерена. В заключении приведены выводы, сделанные на основе критического анализа собранного материала.

Во второй главе рассмотрены три разновидности использованного в работе эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы: стандартная процедура, методика напуска и метод внутреннего агента.

В третьей главе описана аппаратура, методики исследований, представлены экспериментальные данные.

Четвёртая глава содержит обсуждение полученных результатов.

Работа изложена на 200 страницах машинописного текста, включая список литературы (298 наименований), 22 рисунка и 22 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Аппаратура и методы эксперимента. В работе использовали эффузионный метод Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения и статическую тензиметрию.

В первом случае экспериментальный материал получен на высокотемпературном масс-спектрометре МС 1301, предназначенном для проведения физико-химических исследований процессов испарения труднолетучих веществ.

Масс-спектры сняты при энергии ионизирующих электронов 60-70 эВ, токе эмиссии 1.5 мА. Для регистрации кривых эффективности ионизации (КЭИ) применяли ионный источник с энергией квазимонохроматического пучка электронов 4-25 эВ. Для калибровки нелинейной шкалы энергии ионизирующих электронов использовали КЭИ аргона и ртути.

Испарение образцов проводили из одиночных (стандартных) никелевых, молибденовых и кварцевых ячеек Кнудсена с диаметром эффузионного отверстия 0.5 мм и двойной никелевой ячейки с диаметром эффузионных отверстий 0.4 мм. При этом величина отношения площади испарения к площади эффузии составляла от 100 до 350.

Измерение температуры ячейки производили платина-платинородиевой (Rh 10%) термопарой. Постоянство температуры обеспечивали терморегулятором с точностью  $\pm 1^\circ$ . Градуировку термопар выполняли по точке плавления серебра.

В масс-спектральных исследованиях применяли три подхода: стандартную процедуру, методику напуска и метод внутреннего хлорирующего агента.

В случае методики напуска схема проведения эксперимента состояла в следующем. Регулируемый поток паров напускаемого газа ( $\text{ClF}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{O}_3$  использовались для синтеза фторидов, хлоридов и оксидов фуллерена  $\text{C}_{60}$ , соответственно) из внешнего баллона, находящегося при комнатной температуре, поступал в нагретую до температуры опыта эффузионную ячейку, содержащую образец фуллерена  $\text{C}_{60}$  или систему  $\text{C}_{60}$ -М (М = Мо (напуск  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ), W (напуск  $\text{ClF}_3$ )). В результате взаимодействия образовывались газообразные продукты, которые далее подвергались масс-спектральному анализу. При напуске  $\text{ClF}_3$  измерения проводили при двух значениях диаметра входной диафрагмы: 0.1 мм и 3 мм; при напуске  $\text{Cl}_2$  и смеси  $\text{O}_2/\text{O}_3$  диаметр входной диафрагмы составлял 0.1 мм. Для последнего значения диаметра отношение суммарной площади эффузионного отверстия и входной диафрагмы к площади внутренней поверхности ячейки составляло  $\approx 2 \times 10^{-4}$ .

Проведение эксперимента в рамках метода внутреннего хлорирующего агента состояло в том, что фуллерен  $\text{C}_{60}$  и дихлорид меди в соотношении 1:100 помещали одновременно в эффузионную ячейку. Затем систему нагревали до температуры опыта и фиксировали масс-спектр.

Тензиметрические исследования осуществляли с помощью кварцевого нуль-манометра ложечного типа.

Температуру измеряли двумя платина-платинородиевыми термопарами с точностью  $\pm 0.5$  К, одну из которых размещали в кармане рабочей камеры вблизи дна, а другую - в компенсационном объёме вблизи верхнего края ложки.

Для нагрева образцов до требуемой температуры использовали печь с рабочим диаметром 80 мм и длиной 500 мм. Необходимое значение температуры в рабочей зоне поддерживали с помощью ВРТ-3. При этом задатчиком служила платина-платинородиевая термопара.

Массы образцов определяли с помощью весов SARTORIUS R, проверенных на равноплечность и калиброванных по эталонным массам, что позволило обеспечить точность взвешивания не хуже  $1 \times 10^{-5}$  г.

Определение стандартной энтальпии сублимации  $C_{60}$ . Исследование процесса сублимации фуллерена  $C_{60}$  проводили при помощи стандартной эффузионной методики в никелевой ячейке Кнудсена в интервале температур 660-760 К. Масс-спектр насыщенного пара  $C_{60}$  состоит в основном из молекулярных ионов  $C_{60}^+$ ,  $C_{60}^{2+}$ ,  $C_{60}^{3+}$  ( $U_{\text{иониз}} = 60$  В). Остальные ионы ( $C_n^+$ ,  $C_n^{2+}$ ,  $n = 44-58$ ) являются осколочными и вместе с многозарядными молекулярными ионами исчезают из масс-спектра при снижении энергии ионизирующих электронов до 20 эВ.

Для определения стандартной энтальпии сублимации бакминстерфуллерена по второму закону термодинамики была исследована температурная зависимость интенсивности ионного тока  $I(C_{60}^+)$ . Расчёт энтальпии сублимации проводили по уравнению Вант-Гоффа методом наименьших квадратов. Полученное значение ( $160.7 \pm 5.0$  кДж/моль;  $T = 710$  К) представляет собой среднее арифметическое из 9 опытов (приведён доверительный интервал с вероятностью 95%).

Пересчёт стандартной энтальпии сублимации  $C_{60}$  к  $T = 298.15$  К даёт величину  $\Delta_s H^\circ(C_{60}, 298.15 \text{ К}) = 173.7 \pm 5.0$  кДж/моль. Это значение, лежащее примерно в середине интервала, образуемого разбросом литературных данных, использовалось нами в последующих термодинамических расчётах. В частности, на основании данной величины и принятого нами в результате тщательного анализа литературы значения  $\Delta_f H^\circ(C_{60}, \text{тв.}, 298.15 \text{ К}) = 2277.9 \pm 12.7$  кДж/моль

была вычислена стандартная энтальпия образования  $C_{60}(г.)$  при  $T = 298.15 \text{ К}$  ( $2451.6 \pm 17.7 \text{ кДж/моль}$ ).

Синтез и масс-спектральное термодинамическое исследование фторидов фуллерена  $C_{60}$ . Экспериментальные данные получены с помощью методики напуска. Исследования выполняли в интервале температур 580-750 К в никелевой ячейке Кнудсена при давлении напуска  $ClF_3$   $5 \times 10^{-4}$ -5.0 Па.

В табл. 1 приведён качественный масс-спектр газовой фазы системы  $C_{60}-ClF_3$ . Как видно из табл. 1, в газовой фазе присутствуют фториды фуллерена  $C_{60}$  (как “чётные”, так и “нечётные”) с содержанием атомов фтора от 1 до 44. Масс-спектры характеризуются также большим числом осколочных ионов  $C_{56}F_x^+$  и  $C_{58}F_y^+$ . Снижение энергии ионизирующих электронов до 18 эВ практически полностью устраняет процессы диссоциативной ионизации. Ионы с числом атомов углерода меньше 60 исчезают из масс-спектра, а интенсивности ионов с нечётным числом атомов фтора существенно уменьшаются.

Таблица 1.

Масс-спектр газовой фазы системы  $C_{60}-ClF_3$ .

| $U_{\text{иониз}} = 60 \text{ В}$                               | $U_{\text{иониз}} = 18 \text{ В}$                        |
|---|--|
| $C_{52}^+, C_{54}^+, C_{56}^+, C_{58}^+, C_{60}^+, C_{60}^{2+}$ | $C_{60}^+$   |
| $C_{56}F_x^+ (x = 1-35)$  | —  |
| $C_{58}F_y^+ (y = 1-39)$  | —  |
| $C_{60}F_z^+ (z = 1-44)$  | $C_{60}F_{2n}^+ (n = 1-22), C_{60}F_{2k-1}^+ (k = 1-14)$ |

При уменьшении давления трифторида хлора в эффузионной ячейке заметно снижается и степень фторирования бакминстерфуллерена. На рис. 1 приведена диаграмма, иллюстрирующая качественную зависимость концентрации (с) фторидов фуллерена  $C_{60}$  в газовой фазе от степени фторирования (х)  $C_{60}$  при различном давлении  $ClF_3$  в ячейке Кнудсена. Можно заметить, что “нечётные” фториды фуллерена  $C_{60}$  присутствуют в газовой фазе в меньших количествах, чем соседние “чётные” соединения. Прекращение напуска  $ClF_3$  приводит к практически мгновенному падению величин ионных токов (парциальных давлений)  $C_{60}F_n^+$  до уровня фона. Следовательно, фториды фуллерена  $C_{60}F_n$



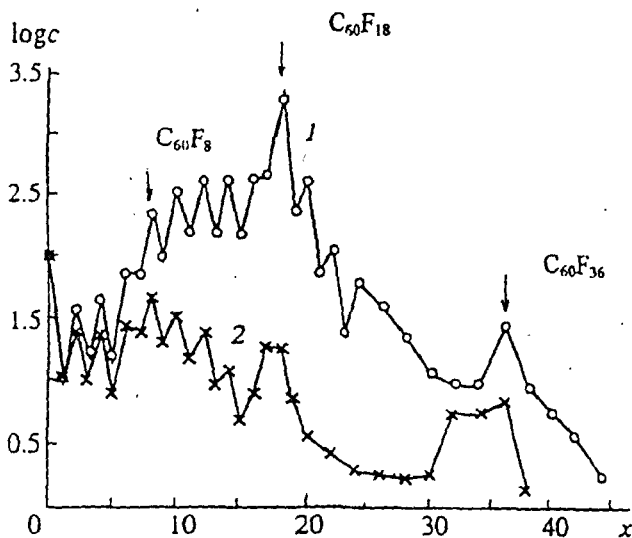
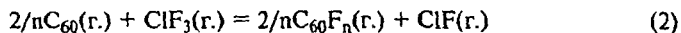
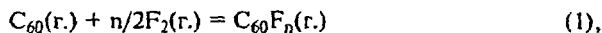


Рис. 1. Зависимость концентрации ( $c$ ) фторидов фуллерена  $C_{60}$  в газовой фазе от степени фторирования ( $x$ ):  $p(\text{ClF}_3) \approx 6.7 \times 10^{-2}$  Па (1);  $\approx 1.3 \times 10^{-3}$  Па (2).

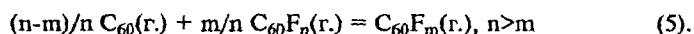
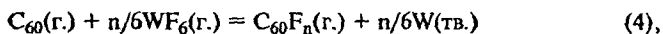
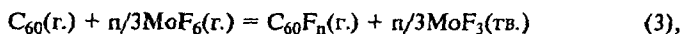
обладают большей летучестью по сравнению с чистым  $C_{60}$ . При температурах 580–750 К они не накапливаются в конденсированной фазе и не влияют на давление насыщенного пара  $C_{60}$ .

Попытка определить энтальпии образования фторидов фуллерена  $C_{60}$  исследованием газовых равновесий

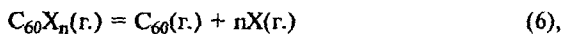


не удалась из-за неопределённости в величине равновесного (не абсолютного!) давления напускаемого газа. Проверка по закону действия масс показала, что равновесие между фуллереном  $C_{60}$ , продуктами его фторирования и напускаемым газом ( $\text{ClF}_3$ ) не устанавливается. Поэтому в дальнейшем мы исследовали равновесия без участия трифторида хлора.

Эксперимент заключался в следующем. В эффузионную ячейку совместно с  $C_{60}$  помещали последовательно молибден, вольфрам в виде мелкой металлической стружки. При напуске  $ClF_3$  в масс-спектрах газовой фазы систем  $C_{60}$ -M- $ClF_3$  (M = Mo, W) регистрировали ионы, предшественниками которых являются молекулы  $C_{60}$ ,  $C_{60}F_n$ ,  $MoF_6$ ,  $WF_6$ . После завершения реакций фторирования масс-спектральный и химический анализы показали, что в эффузионной ячейке с молибденом присутствовал трифторид молибдена  $MoF_3$ , а в эффузионной ячейке с вольфрамом - только вольфрам. Установленный состав газовой и конденсированной фаз позволил записать следующие гетерогенные и газофазные равновесия:



В работе доказано, что при такой постановке эксперимента активности  $MoF_3(тв.)$  и  $W(тв.)$  остаются постоянными и равными единице. Исследованием температурных зависимостей констант равновесия реакций (3-5) рассчитали энтальпии этих реакций по уравнению Вант-Гоффа методом наименьших квадратов. Наличие равновесия между компонентами реакций (3-5) проверяли по закону действия масс, варьируя величину общего давления в ячейке Кнудсена. Так, при увеличении  $p_{общ}$  ( $T = const$ ) в два раза значения констант практически не менялись. В табл. 2 приведены полученные нами величины стандартных энтальпий реакций типа (3-5). По данным этой таблицы вычислили стандартные энтальпии образования газообразных фторидов фуллерена  $C_{60}$  и среднюю энтальпию связи C-F в этих соединениях (табл. 3). При этом предполагалось, что  $\Delta_f H^\circ(T) \approx \Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ . В расчётах термодинамических характеристик фторидов бакминстерфуллерена использовали среднеарифметические значения стандартных энтальпий образования  $C_{60}F_6(г.)$  и  $C_{60}F_8(г.)$ , найденных по реакциям (3), (4). Следует отметить, что здесь и далее под средней энтальпией связи C-X (X = NaI, O) в  $C_{60}X_n(г.)$  подразумевается величина стандартной энтальпии реакции



делённая на n. Как видно из табл. 3, средняя энтальпия связи C-F практически не меняется при переходе от  $C_{60}F_2(г.)$  к  $C_{60}F_{36}(г.)$ , что согласуется с трудностью

## Энтальпии гетерогенных и газовых реакций.

| Реакция   | Интервал температур, К | $-\Delta_r H^\circ(T)^a$ , кДж/моль |
|---|------------------------|-------------------------------------|
| $C_{60}(г.) + 1/3WF_6(г.) = C_{60}F_2(г.) + 1/3W(тв.)$      | 580-720                | $-1.2 \pm 12.0^b$                   |
| $C_{60}(г.) + 2/3WF_6(г.) = C_{60}F_4(г.) + 2/3W(тв.)$      | 580-720                | $46.7 \pm 4.0$                      |
| $C_{60}(г.) + 2MoF_6(г.) = C_{60}F_6(г.) + 2MoF_3(тв.)$     | 580-720                | $440.4 \pm 29.3$                    |
| $C_{60}(г.) + WF_6(г.) = C_{60}F_6(г.) + W(тв.)$            | 580-720                | $57.4 \pm 21.0$                     |
| $C_{60}(г.) + 7/3MoF_6(г.) = C_{60}F_7(г.) + 7/3MoF_3(тв.)$ | 580-720                | $435.1 \pm 66.0$                    |
| $C_{60}(г.) + 8/3MoF_6(г.) = C_{60}F_8(г.) + 8/3MoF_3(тв.)$ | 580-720                | $548.1 \pm 48.0$                    |
| $C_{60}(г.) + 7/6WF_6(г.) = C_{60}F_7(г.) + 7/6W(тв.)$      | 580-720                | $40.2 \pm 15.0$                     |
| $C_{60}(г.) + 4/3WF_6(г.) = C_{60}F_8(г.) + 4/3W(тв.)$      | 580-720                | $22.2 \pm 22.0$                     |
| $C_{60}(г.) + 3/2WF_6(г.) = C_{60}F_9(г.) + 3/2W(тв.)$      | 580-720                | $87.9 \pm 26.0$                     |
| $C_{60}(г.) + 5/3WF_6(г.) = C_{60}F_{10}(г.) + 5/3W(тв.)$   | 580-720                | $62.8 \pm 20.0$                     |
| $1/2C_{60}(г.) + 1/2C_{60}F_6(г.) = C_{60}F_3(г.)$          | 580-720                | $19.2 \pm 4.5^c$                    |
| $1/6C_{60}(г.) + 5/6C_{60}F_6(г.) = C_{60}F_3(г.)$          | 580-720                | $7.6 \pm 2.4^c$                     |
| $7/15C_{60}(г.) + 8/15C_{60}F_{15}(г.) = C_{60}F_8(г.)$     | 650-710                | $14.2 \pm 4.6^c$                    |
| $9/17C_{60}(г.) + 8/17C_{60}F_{17}(г.) = C_{60}F_8(г.)$     | 650-710                | $36.2 \pm 20.1$                     |
| $5/9C_{60}(г.) + 4/9C_{60}F_{18}(г.) = C_{60}F_8(г.)$       | 650-710                | $37.0 \pm 7.1$                      |
| $3/5C_{60}(г.) + 2/5C_{60}F_{20}(г.) = C_{60}F_8(г.)$       | 650-710                | $9.9 \pm 15.6$                      |
| $3/4C_{60}(г.) + 1/4C_{60}F_{32}(г.) = C_{60}F_8(г.)$       | 650-710                | $-17.4 \pm 12.0^c$                  |
| $7/9C_{60}(г.) + 2/9C_{60}F_{36}(г.) = C_{60}F_8(г.)$       | 650-710                | $-8.7 \pm 12.0$                     |

<sup>a</sup> Величина  $\Delta_r H^\circ(T)$  относится к середине соответствующего температурного интервала.

<sup>b</sup> Здесь и далее (если это не указано особо) приведён доверительный интервал с вероятностью 95%.

<sup>c</sup> Единичное измерение; указана стандартная ошибка метода наименьших квадратов.

Стандартные энтальпии образования газообразных фторидов фуллерена  $C_{60}$  и средняя энтальпия связи C-F в  $C_{60}F_n$ (г.) (кДж/моль).

| Соединение     | $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ | $\Delta_f H^\circ(\text{C-F}, 298.15 \text{ K})$ |
|----------------|--------------------------------------|--|
| $C_{60}F_2$    | 1879.0±21.4                          | 365.7±6.0  |
| $C_{60}F_3$    | 1553.9±22.4                          | 378.6±7.5  |
| $C_{60}F_4$    | 1257.2±18.2                          | 378.0±1.0  |
| $C_{60}F_5$    | 979.9±33.6                           | 373.7±7.3  |
| $C_{60}F_6$    | 716.6±52.7 <sup>a</sup>              | 372.2±5.9  |
|                | 672.7±27.5 <sup>b</sup>              |  |
| $C_{60}F_7$    | 506.1±82.8 <sup>a</sup>              | 364.7±6.9  |
|                | 403.0±23.2 <sup>b</sup>              |  |
| $C_{60}F_8$    | 177.4±73.9 <sup>a</sup>              | 366.4±5.9  |
|                | 134.1±28.3 <sup>b</sup>              |  |
| $C_{60}F_9$    | -218.6±31.5                          | 376.1±2.9  |
| $C_{60}F_{10}$ | -480.4±26.7                          | 372.6±2.0  |
| $C_{60}F_{15}$ | -1826.6±97.4                         | 364.6±6.8  |
| $C_{60}F_{17}$ | -2350.3±118.4                        | 361.8±7.2  |
| $C_{60}F_{18}$ | -2630.9±118.2                        | 361.7±6.8  |
| $C_{60}F_{20}$ | -3263.4±136.2                        | 365.1±7.0  |
| $C_{60}F_{32}$ | -6801.6±216.6                        | 368.5±6.9  |
| $C_{60}F_{36}$ | -7919.1±244.2                        | 367.5±6.9  |

<sup>a</sup> Рассчитано по реакции (3).

<sup>b</sup> Рассчитано по реакции (4).

синтеза индивидуальных фторидов путём прямого фторирования  $C_{60}$ .

Фториды фуллерена  $C_{60}$  с нечётным числом атомов фтора. Как показали наши исследования, при взаимодействии фуллерена  $C_{60}$  с трифторидом хлора происходит образование фторидов бакминстерфуллерена как с чётным, так и с нечётным числом атомов фтора. Эти результаты отличаются от известных из литературы данных, которые описывают соединения только с чётным числом атомов фтора. Однако, по нашему мнению, здесь нет противоречий, так как в таких работах идёт речь о синтезе и исследовании твёрдых соединений. В этом агрегатном состоянии устойчивыми могут быть только “чётные” фториды. В нашем эксперименте синтезируются газообразные фториды фуллерена  $C_{60}$ , которые при  $T = 580-750$  К находятся в равновесии с чистым  $C_{60}$ . В подобных условиях существование “нечётных” фторидов весьма реально. Данный результат напоминает ситуацию с составом газовой фазы над системами галогенид металла-металл, где наряду с молекулами исходных компонентов присутствуют валентно-ненасыщенные молекулы, устойчивые только в газовой фазе:  $AlF(g)$ ,  $AlF_2(g)$  в системе  $AlF_3-Al$ ,  $CtF(g)$  в системе  $CtF_2-Ct$  и т.д.

Исходя из анализа имеющейся литературы и основываясь на наших экспериментальных результатах уместно предположить, что фториды фуллерена  $C_{60}$  с нечётным числом атомов фтора термодинамически менее стабильны своих “чётных” аналогов. В то же время, полученные нами средние энтальпии связи C-F в “нечётных” фторидах при  $T = 298.15$  К в пределах ошибки эксперимента совпадают с  $\Delta\bar{H}^\circ(C-F, 298.15 \text{ К})$  для “чётных” фторидов (табл. 3). Для выяснения этого вопроса нами была сделана оценка средней энтальпии связи C-F в низших фторидах фуллерена  $C_{60}F-C_{60}F_4$  с помощью метода, учитывающего как электронный (метод Хюккеля), так и геометрический (метод молекулярной механики) факторы [1,2]. Данный подход позволил нам оценить относительную устойчивость наиболее стабильных изомеров низших фторидов фуллерена  $C_{60}$  ( $C_{60}F$ , 1,2- $C_{60}F_2$ , 1,2,9- $C_{60}F_3$ , 1,2,8,9- $C_{60}F_4$ ). Полученные результаты приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, средняя энтальпия связи C-F возрастает в ряду  $C_{60}F-C_{60}F_3-C_{60}F_2-C_{60}F_4$ , причём  $\Delta\bar{H}^\circ(C-F, C_{60}F_2, г., 0) \approx \Delta\bar{H}^\circ(C-F, C_{60}F_4, г., 0)$ . Следовательно, подтверждается гипотеза о том, что средняя энтальпия связи C-F в “нечётных” фторидах фуллерена  $C_{60}$  меньше аналогичной величины в “чётных”

Таблица 4.

Относительная стабильность фторидов фуллерена  $C_{60}F_n$  ( $n = 1-4$ ).

| x | y | $\Delta\bar{H}^{\circ}(C-F, C_{60}F_y(г.), 0) - \Delta\bar{H}^{\circ}(C-F, C_{60}F_x(г.), 0)$ , кДж/моль |
|---|---|--|
| 1 | 2 | 39.0   |
| 1 | 3 | 26.4   |
| 1 | 4 | 39.4   |
| 2 | 3 | -12.6  |
| 2 | 4 | 0.4  |
| 3 | 4 | 13.0   |

фторидах. Интересно отметить, что молекула  $C_{60}F$  гораздо менее стабильна по отношению к распаду на  $C_{60}(г.)$  и  $F(г.)$ , чем последующие члены ряда. С другой стороны, средняя энтальпия связи C-F ( $T = 0$  К) в  $C_{60}F_3(г.)$  лишь на  $\approx 13$  кДж/моль меньше, чем средняя энтальпия связи C-F в  $C_{60}F_2(г.)$  и  $C_{60}F_4(г.)$ , что сопоставимо с экспериментальной ошибкой определения  $\Delta\bar{H}^{\circ}(C-F, C_{60}F_n, г., 298.15$  К). С учётом того, что в случае  $C_{60}F(г.)$  средняя энтальпия связи C-F совпадает с истинной, такой результат кажется достаточно закономерным.

#### Активность конденсированной фазы при исследовании гетерогенных равновесий.

Изучение гетерогенных равновесий типа (3), (4) для определения термодинамических характеристик требует знания величин абсолютной активности взаимодействующих компонентов, если в расчётах используется третий закон термодинамики, или температурной зависимости активности в случае расчёта по второму закону термодинамики. Мы подробно исследовали равновесия (3), (4), в которых, как отмечено выше, активность  $MoF_3(тв.)$  и  $W(тв.)$  формально должна была оставаться постоянной и равной единице на протяжении эксперимента. Однако, в реальных условиях не исключена вероятность адсорбции  $ClF_3$ ,  $F_2$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{60}F_n$  на поверхности вольфрама или трифторида молибдена, что может привести к существенному понижению активности и, следовательно, к определённым ошибкам в расчётах термодинамических характеристик фторидов фуллерена  $C_{60}$ .

Проанализируем, как отразится изменение активности компонентов конденсированной фазы на величинах стандартных энтальпий реакций (3) и (4),

рассчитанных по второму закону термодинамики. С ростом температуры вероятность адсорбции газообразных продуктов реакций уменьшается и, следовательно, активности  $\text{MoF}_3(\text{тв.})$ ,  $W(\text{тв.})$  должны возрасти, что, в свою очередь, приведёт к увеличению величин энтальпий реакций (3), (4) и понижению значений  $\Delta\bar{H}^\circ(\text{C-F}, \text{C}_{60}\text{F}_n, \text{г.}, 298.15 \text{ К})$  по сравнению с вышеуказанными данными (см. табл. 3). Таким образом, строго говоря, мы получили верхние пределы величин средних энтальпий связи C-F. Отметим, что истинные значения  $\Delta\bar{H}^\circ(\text{C-F}, \text{C}_{60}\text{F}_n, \text{г.}, 298.15 \text{ К})$  могут отличаться от приводимых нами величин в меньшую сторону не более чем на 10-15 кДж/моль. Данный вывод следует из результатов анализа поверхности вольфрама, выполненного нами методом масс-спектрометрии вторичных ионов на приборе МС 7201 М, который не показал наличия на ней заметных количеств примесей каких-либо фторидов и углерода. Следовательно, по крайней мере активность вольфрама не должна существенно отличаться от единицы.

Синтез и масс-спектральное изучение термодинамических характеристик хлоридов бакминстерфуллерепа. При исследовании хлоридов фуллерепа  $\text{C}_{60}$  использовали два метода: статическую тензиметрию с кварцевым нуль-манометром и эффузионный метод Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы.

Взаимодействие элементарного хлора с фуллереном изучали с помощью кварцевого нуль-манометра в интервале температур 298-1000 К. Постановка эксперимента заключалась в следующем. В вакуумированную, калиброванную ампулу манометра помещали определённую навеску фуллерепа  $\text{C}_{60}$  и напускали фиксированное количество хлора. Далее дискретно повышали температуру и для каждого её значения регистрировали показание манометра. Такая постановка работы позволила найти оптимальные условия (температуру, давление  $\text{Cl}_2$ ) синтеза и рассчитать состав образовавшейся смеси хлоридов фуллерепа  $\text{C}_{60}$ . Результаты вычислений представлены в табл. 5. Как видно из этой таблицы, заметное взаимодействие хлора с бакминстерфуллереном начинается при температуре 527 К, а при  $T = 573 \text{ К}$  и  $p(\text{Cl}_2) = 332 \text{ мм рт.ст.}$  удаётся синтезировать соединения с максимальным содержанием хлора, соответствующие "средней" формуле  $\text{C}_{60}\text{Cl}_{22.7}$ . На рис. 2 приведена температурная зависимость

Таблица 5.

Условия и результаты синтеза хлоридов фуллерена  $C_{60}$ .

| Т, К | Равновесное давление хлора, мм рт.ст. | “Состав” хлоридов фуллерена $C_{60}$ |
|------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 527  | 555                                   | $C_{60}Cl_{7.8}$                     |
| 573  | 332                                   | $C_{60}Cl_{22.7}$                    |
| 584  | 451                                   | $C_{60}Cl_{14.8}$                    |
| 631  | 570                                   | $C_{60}Cl_{9.6}$                     |
| 670  | 660                                   | $C_{60}Cl_{6.2}$                     |

общего давления газовой фазы над смесью хлоридов фуллерена начального состава  $C_{60}Cl_{22.7}$ , полученной с помощью кварцевого нуль-манометра. Первоначальный участок кривой в интервале температур 548-653 К отвечает общему давлению насыщенного пара над смесью хлоридов фуллерена  $C_{60}$ . При температуре 730 К (точка А) показание манометра соответствует давлению, которое установилось бы в случае перехода в газовую фазу всего хлора, содержащегося в навеске  $C_{60}Cl_{22.7}$ , т.е. точка А отвечает полной термической диссоциации хлоридов фуллерена на  $C_{60}(тв.)$  и  $Cl_2(г.)$ . Прямолинейный отрезок кривой описывает зависимость давления молекулярного и атомарного хлора, которая подчиняется закону идеального газа, от температуры. Таким образом, можно сделать вывод, что процесс парообразования хлоридов фуллерена  $C_{60}$  сопровождается, главным образом, их разложением на исходные компоненты. В подтверждение этому, в масс-спектре газовой фазы над образцом “среднего” состава  $C_{60}Cl_{22.7}$  не зафиксировано ни одного иона, соответствующего хлориду фуллерена  $C_{60}$ .

В масс-спектральных исследованиях применяли методики напуска и внутреннего хлорирующего агента. Однако, получить термодинамические характеристики хлоридов фуллерена  $C_{60}$  удалось только с помощью последнего метода.

Эксперименты проводили в никелевой эффузионной ячейке в интервале температур 580-640 К. При  $T = 626$  К в масс-спектре газовой фазы системы  $C_{60}-CuCl_2$  были зарегистрированы ионы  $C_{60}^+$  (1.0),  $C_{60}Cl^+$  ( $1 \times 10^{-2}$ ),  $C_{60}Cl_2^+$



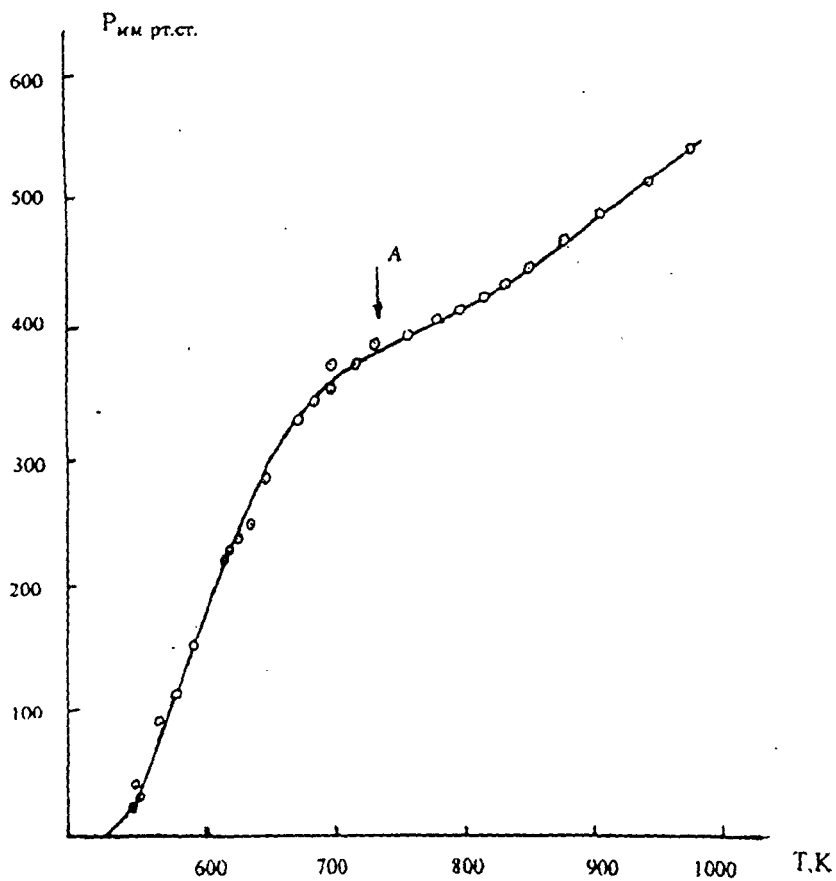
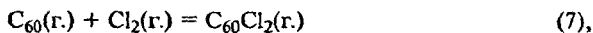


Рис. 2. Зависимость общего давления газовой фазы над смесью хлоридов фуллерена "среднего" состава  $C_{60}Cl_{22.7}$ .

$(3 \times 10^{-2})$ ,  $\text{Cl}_2^+$  (520),  $\text{Cl}^+$ , предшественниками которых являются молекулы  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{60}\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . Подобный состав газовой фазы позволил исследовать реакцию



энтальпия которой была определена по третьему закону термодинамики. В расчётах использовали абсолютные значения парциальных давлений компонентов газовой фазы (мм рт.ст.)  $p(\text{C}_{60}) = 2.3 \times 10^{-6}$ ,  $p(\text{C}_{60}\text{Cl}_2) = 7.6 \times 10^{-8}$ ,  $p(\text{Cl}_2) = 9.9 \times 10^{-3}$  при  $T = 626$  К, найденные нами по результатам предварительной калибровки эффузионной ячейки по известным термодинамическим характеристикам  $\text{C}_{60}$  и  $\text{KCl}$ . Величину изменения энтропии реакции (7) приняли равной  $-146.4 \pm 16.7$  Дж/(моль $\times$ К), что характерно для всех газовых реакций, протекающих с изменением числа молей  $\Delta n = 1$ . Полученная по третьему закону величина энтальпии составила  $\Delta_r H^\circ(7, 626 \text{ К}) = -132.5 \pm 15.0$  кДж/моль. Используя данное значение и известные термодинамические характеристики фуллерена  $\text{C}_{60}$  и хлора рассчитали  $\Delta_r H^\circ(\text{C}_{60}\text{Cl}_2, \text{г.}, 298.15 \text{ К}) = 2319.1 \pm 23.2$  кДж/моль и среднюю энтальпию связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в  $\text{C}_{60}\text{Cl}_2(\text{r.})$  при  $T = 298.15 \text{ К}$  ( $187.6 \pm 7.5$  кДж/моль). При этом предполагалось, что  $\Delta_r H^\circ(7, 626 \text{ К}) \approx \Delta_r H^\circ(7, 298.15 \text{ К})$ .

Термодинамическая устойчивость йодидов фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Методом термодинамического подобия нами была оценена средняя энтальпия связи  $\text{C}-\text{I}$  в йодидах фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Для этого мы использовали полученные значения средних энтальпий связей  $\text{C}-\text{F}$  (369.2 кДж/моль,  $T = 298.15 \text{ К}$ ; среднее арифметическое из данных табл. 3),  $\text{C}-\text{Cl}$  (187.6 кДж/моль,  $T = 298.15 \text{ К}$ ),  $\text{C}-\text{Br}$  (106.9 кДж/моль,  $T = 0 \text{ К}$ ; оценка) в галогенидах фуллерена  $\text{C}_{60}$  и известные величины  $\Delta_r \bar{H}^\circ(\text{C}-\text{NaI}, \text{CNaI}_4, \text{г.}, 298.15 \text{ К})$ . Определённое таким образом значение  $\Delta_r \bar{H}^\circ(\text{C}-\text{I}, \text{C}_{60}\text{I}_n, \text{г.}, 298.15 \text{ К})$  составляет  $43.1 \pm 17.2$  кДж/моль (рис. 3). Этот результат согласуется с известным фактом, что йод не образует ковалентных связей с атомами углерода молекулы фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Для оценки средней энтальпии связи  $\text{C}-\text{Br}$  в бромиды фуллерена  $\text{C}_{60}$  применяли предложенную в работах [3,4] структурно-термохимическую модель.

Синтез и термодинамика монооксида фуллерена  $1,2-\text{C}_{60}\text{O}$ . Попытки получить оксиды фуллерена  $\text{C}_{60}$  в газовой фазе непосредственно в ячейке Кнудсена при помощи методики напуска (напускаемые газы -  $\text{O}_2$ , смесь  $\text{O}_2/\text{O}_3$ ;  $T = 298-800 \text{ К}$ )

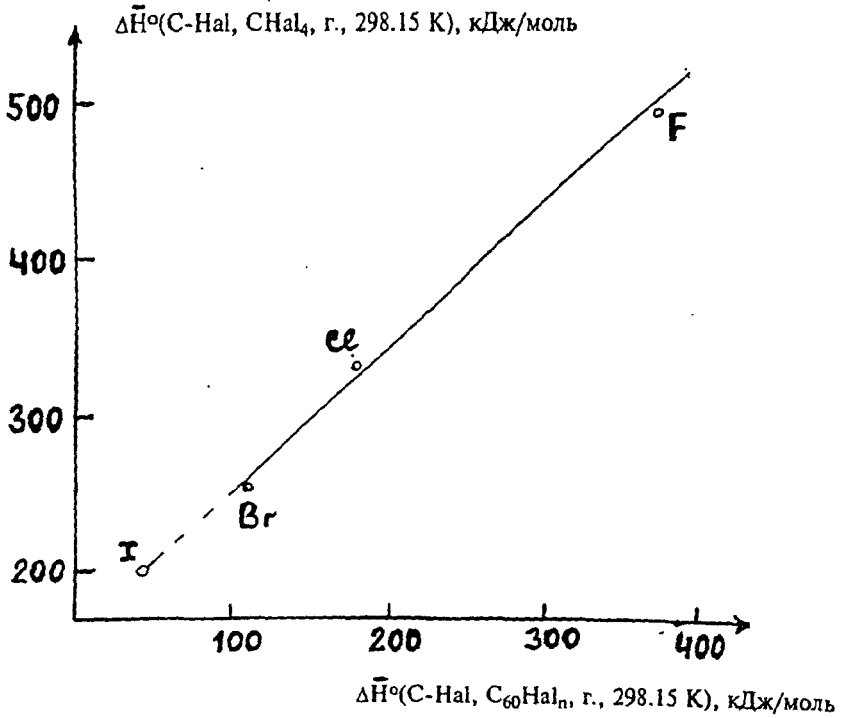


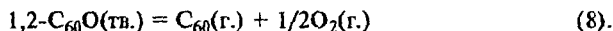
Рис. 3. Соотношение между средними энтальпиями связи C-Hal (Hal = F, Cl, Br, I) в галогенидах фуллерена C<sub>60</sub>Hal<sub>n</sub>(г.) и метана CH<sub>4</sub>(г.).

не увенчались успехом. Поэтому мы решили исследовать процесс парообразования монооксида фуллерена 1,2-C<sub>60</sub>O, синтез которого достаточно подробно описан в литературе.

Оксид фуллерена 1,2-C<sub>60</sub>O был синтезирован озонированием раствора C<sub>60</sub> в толуоле (1.0 г/л) в течение получаса при комнатной температуре. Скорость пропускания смеси кислород-озон составляла 6-7 л/час при концентрации озона

в смеси 5%. Идентификацию полученного образца проводили методом ИК спектроскопии.

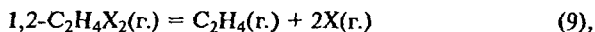
Экспериментальные данные получены с помощью стандартной эффузионной методики в интервале температур 660-760 К. В качестве источника молекулярного пучка использовали никелевую ячейку Кнудсена. При  $T = 700$  К в масс-спектре газовой фазы над оксидом фуллерена ( $U_{\text{иониз}} = 65$  В) зарегистрированы ионы  $C_{60}^+$  и  $C_{60}O^+$  в соотношении 1:10<sup>-3</sup>. Проведение одновременного испарения образцов чистого фуллерена  $C_{60}$  и оксида 1,2- $C_{60}O$  из двояной никелевой эффузионной ячейки позволило установить, что ион  $C_{60}^+$ , наблюдаемый в масс-спектре газовой фазы над 1,2- $C_{60}O$ , является молекулярным (потенциалы появления иона  $C_{60}^+$  из обеих ячеек совпадают). Однако, в исследуемом температурном интервале интенсивность иона  $C_{60}^+$  из ячейки с оксидом меньше интенсивности иона  $C_{60}^+$  из ячейки с чистым  $C_{60}$  в  $\approx 8-12$  раз (с ростом температуры эта разница уменьшается). Исходя из состава конденсированной фазы, естественно предположить, что вторым компонентом газовой фазы над эпоксидом является кислород. Эксперимент по полной изотермической сублимации навески 1,2- $C_{60}O$  показал, что процесс парообразования 1,2- $C_{60}O$  является конгруэнтным и протекает по следующей схеме:



По второму закону термодинамики определили стандартную энтальпию реакции (8) (280.2±8.6 кДж/моль,  $T = 710$  К). Далее по энтальпии реакции (8) нашли стандартную энтальпию образования монооксида фуллерена  $C_{60}$  в твердой фазе (2171.4±19.7 кДж/моль,  $T = 298.15$  К; предполагалось, что  $\Delta_f H^\circ(8, 710 \text{ К}) \approx \Delta_f H^\circ(8, 298.15 \text{ К})$ ). Исходя из наших экспериментальных данных и из гипотезы, согласно которой энтропия сублимации 1,2- $C_{60}O$  примерно равна энтропии сублимации  $C_{60}$ , была сделана оценка энтальпии сублимации 1,2- $C_{60}O$  (228.1±6.2 кДж/моль,  $T = 298.15$  К). На основании данной оценки и величины стандартной энтальпии образования 1,2- $C_{60}O(\text{тв.})$  рассчитали стандартную энтальпию образования эпоксида 1,2- $C_{60}O$  в газовой фазе при  $T = 298.15$  К (2399.5±25.9 кДж/моль). Наконец, знание этой величины дало нам возможность вычислить среднюю энтальпию эпоксидной связи углерод-кислород в 1,2- $C_{60}O$  (301.2±10.6 кДж/моль,  $T = 298.15$  К).

Средняя энтальпия связи С-Х в  $C_{60}X_n(g)$  и  $1,2-C_2H_4X_2(g)$  ( $X = F, Cl$ ). Мы полагаем, что среднюю энтальпию связи С-Х в  $C_{60}X_n(g)$  следует сравнивать со средней энтальпией связи С-Х в  $1,2-C_2H_4X_2(g)$ . Такой выбор оправдан тем, что процесс дегалоидирования данных соединений проходит по одному и тому же механизму, включающему в себя изменение степени гибридизации атомов углерода от  $sp^3$  к  $sp^2$  с образованием  $\pi$ -связи углерод-углерод.

Средняя энтальпия связи С-Х в  $1,2-C_2H_4X_2(g)$  есть стандартная энтальпия реакции



делённая на два. Полученные величины  $\Delta\bar{H}^\circ(C-F, 1,2-C_2H_4F_2, g., 298.15 K)$  и  $\Delta\bar{H}^\circ(C-Cl, 1,2-C_2H_4Cl_2, g., 298.15 K)$  составляют 356.0 и 212.6 кДж/моль, соответственно.

Можно заметить, что  $\Delta\bar{H}^\circ(C-F, 1,2-C_2H_4F_2, g., 298.15 K)$  приблизительно равна средней энтальпии связи С-F в фторидах фуллерена  $C_{60}$  (см. табл. 3). В то же время, при  $T = 298.15 K$  средняя энтальпия связи С-Cl в  $C_{60}Cl_2(g.)$  (187.6 кДж/моль) на 25 кДж/моль меньше, чем средняя энтальпия связи С-Cl в  $1,2-C_2H_4Cl_2(g.)$ . По нашему мнению, данное различие объясняется следующим образом. Расчёты по методу MNDO/AM1, проведённые Диксоном и др. [5], показывают, что угол  $YCC$  ( $Y = F, Cl, Br, I$ ) в  $1,2-C_2H_4Y_2(g.)$  всегда больше аналогичного угла в  $1,2-C_{60}Y_2(g.)$ . Всё дело в том, что структура углеродного каркаса  $C_{60}$  препятствует увеличению угла  $YCC$ , приводя к тому, что подобная деформация становится энергетически менее выгодной по сравнению с уменьшением межъядерных расстояний углерод-углерод. В результате стерическое напряжение между двумя атомами галогена в  $1,2-C_{60}Y_2(g.)$  возрастает, причём тем сильнее, чем больше радиус атома галогена (особенно заметно это проявляется для  $Y = Br, I$ ). Так как атом фтора имеет самый маленький радиус среди галогенов, дополнительная (по сравнению с  $1,2-C_2H_4F_2(g.)$ ) дестабилизация структуры фрагментов  $C_2F_2$  молекул  $C_{60}F_n$  мала и практически не влияет на величину энергии связи С-F.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы впервые изучено взаимодействие фуллерена  $C_{60}$  с  $ClF_3(g)$ ,  $Cl_2(g)$ , а также исследован процесс парообразования монооксида  $1,2-C_{60}O$ .

2. Установлено, что в газовой фазе системы  $C_{60}-ClF_3$  присутствуют фториды фуллерена  $C_{60}F_n$  ( $n = 1-44$ ). Доказано существование в газовой фазе фторидов фуллерена  $C_{60}$  с нечётным числом присоединённых атомов фтора. Исследованием газовых и гетерогенных равновесий в системах  $C_{60}-Mo-ClF_3$ ,  $C_{60}-W-ClF_3$  впервые найдены стандартные энтальпии образования фторидов фуллерена  $C_{60}F_x(g)$  ( $x = 2-10, 15, 17, 18, 20, 32, 36$ ) и рассчитана средняя энтальпия связи C-F в  $C_{60}F_x(g)$ . Показано, что величина средней энтальпии связи C-F практически не меняется при переходе от  $C_{60}F_2(g)$  (365.7 кДж/моль) к  $C_{60}F_{36}(g)$  (367.5 кДж/моль).

3. Методом статической тензиметрии с кварцевым нуль-манометром изучено взаимодействие элементарного хлора с фуллереном  $C_{60}$ . Синтезирована смесь хлоридов фуллерена  $C_{60}$  в твёрдой фазе, наивысший "средний" состав которой соответствует формуле  $C_{60}Cl_{22.7}$ .

4. Найдено, что по крайней мере низшие хлориды фуллерена  $C_{60}$  можно перевести в газовую фазу при условии, что равновесное давление хлора на несколько порядков превышает давление  $C_{60}Cl_n$ . Впервые определена стандартная энтальпия образования  $C_{60}Cl_2(g)$  и вычислена средняя энтальпия связи C-Cl в хлориде фуллерена  $C_{60}$ .

5. Методом термодинамического подобия оценена средняя энтальпия связи C-I в йонидах фуллерена  $C_{60}$ . Полученное значение ( $43.1 \pm 17.2$  кДж/моль) согласуется с известными из литературы экспериментальными данными, согласно которым йод не образует ковалентных связей с атомами углерода молекулы  $C_{60}$ .

6. Показано, что процесс парообразования  $1,2-C_{60}O$  является конгруэнтным и протекает по следующей схеме:  $1,2-C_{60}O(тв.) = C_{60}(г.) + 1/2O_2(г.)$ . Впервые получена стандартная энтальпия образования монооксида фуллерена  $C_{60}$  в твёрдой и газовой фазах и рассчитана средняя энтальпия эпоксидной связи углерод-кислород в  $1,2-C_{60}O(г.)$ .

Цитируемая литература

1. П.Н. Дьячков, Н.Н. Бреславская, Е.Г. Ипполитов //ДАН, 1993, Т.331, №3, С.315.
2. П.Н. Дьячков, Н.Н. Бреславская, Е.Г. Ипполитов //ДАН, 1994, Т.334, №4, С.455.
3. С.П. Ионов, В.П. Орловский, Р.А. Русакова //ДАН, 1992, Т.325, №3, С.522.
4. С.П. Ионов, Г.А. Домрачев //ДАН, 1992, Т.326, №1, С.131.
5. D.A. Dixon, N. Matsuzawa, T. Fukunaga, F.N. Tebbe //J. Phys. Chem., 1992, V.96, №15, P.6107.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. И.П. Малкерова, Д.В. Севастьянов, А.С. Алиханян, С.П. Ионов, Н.Г. Спицына. "Энтальпия связи углерод-галоген в галогенидах фуллерена  $C_{60}X_n$  ( $X=F, Cl, Br$ )". //ДАН, 1995, Т.342, №5, С.630-634.
2. Д.В. Севастьянов, А.С. Алиханян, И.П. Малкерова, С.П. Ионов. "Синтез и термодинамические характеристики газообразных фторидов фуллерена  $C_{60}$ ". //Тезисы докладов XXXI научной конференции факультета физико-математических и естественных наук РУДН, посвященной 35-летию Российского Университета Дружбы Народов, часть III, химическая секция, Москва, 15-23 мая 1995 года, С.34.
3. А.С. Алиханян, И.П. Малкерова, Д.В. Севастьянов, С.П. Ионов, В.Ф. Суховерхов, Н.Г. Спицына. "Синтез и термодинамические характеристики газообразных фторидов фуллерена  $C_{60}$ ". //Журн. неорганической химии, 1995, Т.40, №9, С.1502-1509.
4. А.С. Алиханян, Д.В. Севастьянов, И.П. Малкерова, В.Н. Гуськов, С.П. Ионов, Н.А. Чумаевский. "Синтез и термодинамика газообразных галогенидов фуллерена  $C_{60}$ ". //Координационная химия, 1996, Т.22, №5, С.395-397.

5. Д.В. Севастьянов, А.С. Алиханян, С.П. Ионов, Н.А. Чумаевский. "Синтез и термодинамика оксида фуллерена  $C_{60}O$ ". //Тезисы докладов Международного аэрозольного симпозиума IAS-3, секция "Фуллерены - синтез и экстракция", Москва, 2-5 декабря 1996 года, С.8-9.
6. Д.В. Севастьянов, А.С. Алиханян, И.П. Малкерова, Н.А. Чумаевский, С.П. Ионов, В.Н. Гуськов. "Термодинамика низших хлоридов фуллерена  $C_{60}$ ". //Тезисы докладов Международного аэрозольного симпозиума IAS-3, секция "Свойства фуллеренов и их применение", Москва, 2-5 декабря 1996 года, С.9-10.
7. D.V. Sevast'yanov, A.S. Alikhanyan, I.P. Malkerova, N.A. Chumaevskii. "Synthesis and thermodynamics of simple gaseous fullerene derivatives  $C_{60}F_n$ ,  $C_{60}Cl_n$ ,  $C_{60}O$ ". //Abstracts of invited lectures and contributed papers, The 3<sup>rd</sup> International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC'97)", June 30 - July 4, 1997, St. Petersburg, Russia, P.54.
8. Д.В. Севастьянов, А.С. Алиханян, С.П. Ионов, Н.А. Чумаевский. "Синтез и термодинамика оксида фуллерена  $C_{60}O$ ". //Журн. неорганической химии, 1997, Т.42, №7, С.1067-1068.
9. Д.В. Севастьянов, А.С. Алиханян, И.П. Малкерова, В.Н. Гуськов, Н.А. Чумаевский, С.П. Ионов. "Синтез и термодинамические свойства низших хлоридов фуллерена  $C_{60}$ ". //Журн. неорганической химии, в печати.

*Д. Севастьянов*