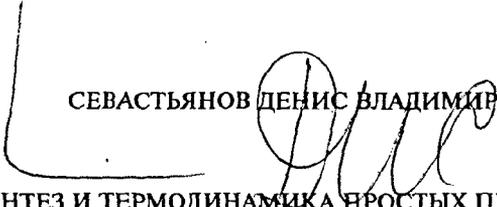


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

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

На правах рукописи


СЕВАСТЬЯНОВ ДЕНИС ВЛАДИМИРОВИЧ

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОСТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
(ФТОРИДОВ, ХЛОРИДОВ, МОНООКСИДА) ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

(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 -гибридизованном 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 (ClF_3 , Cl_2 , O_2/O_3 использовались для синтеза фторидов, хлоридов и оксидов фуллера C_{60} , соответственно) из внешнего баллона, находящегося при комнатной температуре, поступал в нагретую до температуры опыта эффузионную ячейку, содержащую образец фуллера C_{60} или систему C_{60} -М (М = Мо (напуск ClF_3 , Cl_2), W (напуск ClF_3)). В результате взаимодействия образовывались газообразные продукты, которые далее подвергались масс-спектральному анализу. При напуске ClF_3 измерения проводили при двух значениях диаметра входной диафрагмы: 0.1 мм и 3 мм; при напуске Cl_2 и смеси O_2/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 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 ± 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 1×10^{-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 ± 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 $T = 298.15 \text{ K}$ ($2451.6 \pm 17.7 \text{ кДж/моль}$).

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 5×10^{-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 $C_{60}F_n$

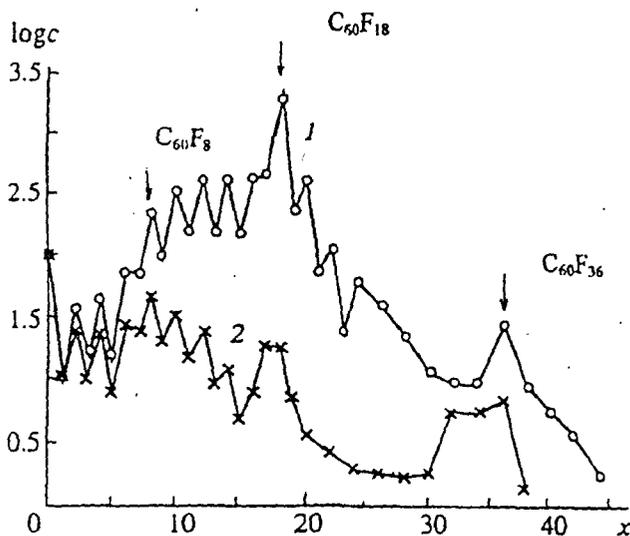
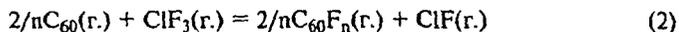
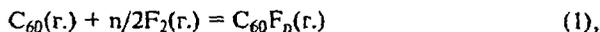


Рис. 1. Зависимость концентрации (c) фторидов фуллерена C_{60} в газовой фазе от степени фторирования (x): $p(\text{ClF}_3) \approx 6.7 \times 10^{-2}$ Па (1); $\approx 1.3 \times 10^{-3}$ Па (2).

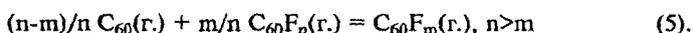
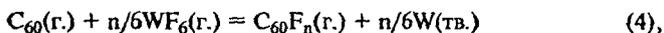
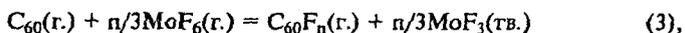
обладают большей летучестью по сравнению с чистым C_{60} . При температурах 580–750 К они не накапливаются в конденсированной фазе и не влияют на давление насыщенного пара C_{60} .

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

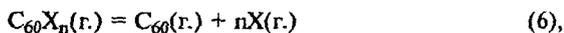


не удалась из-за неопределённости в величине равновесного (не абсолютного!) давления напускаемого газа. Проверка по закону действия масс показала, что равновесие между фуллереном C_{60} , продуктами его фторирования и напускаемым газом (ClF_3) не устанавливается. Поэтому в дальнейшем мы исследовали равновесия 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

Таблица 2.

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

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

^b Здесь и далее (если это не указано особо) приведён доверительный интервал с вероятностью 95%.

^c 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 ^a	372.2±5.9
	672.7±27.5 ^b	
$C_{60}F_7$	506.1±82.8 ^a	364.7±6.9
	403.0±23.2 ^b	
$C_{60}F_8$	177.4±73.9 ^a	366.4±5.9
	134.1±28.3 ^b	
$C_{60}F_9$	-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

^a Рассчитано по реакции (3).

^b 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 , $CrF(g)$ в системе CrF_2-Cr 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 ≈ 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 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 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 Cl_2) синтеза и рассчитать состав образовавшейся смеси хлоридов фуллерепа 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), $C_{60}Cl^+$ (1×10^{-2}), $C_{60}Cl_2^+$

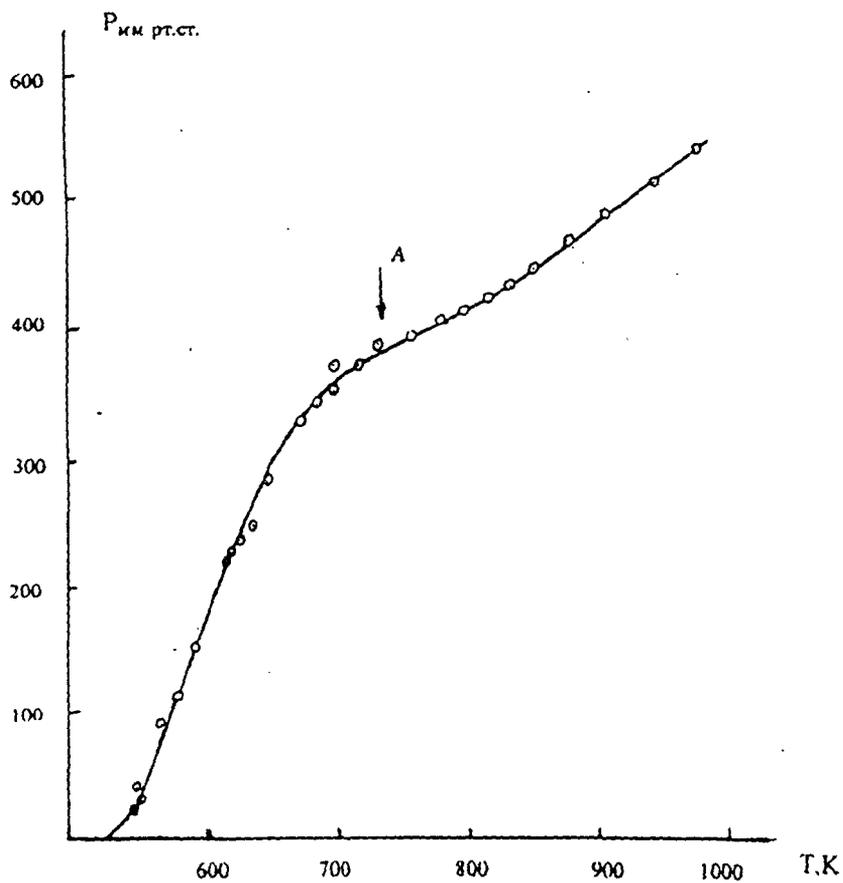
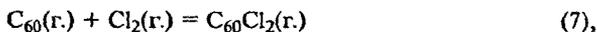


Рис. 2. Зависимость общего давления газовой фазы над смесью хлоридов фуллерена "среднего" состава $C_{60}Cl_{22.7}$.

(3×10^{-2}) , Cl_2^+ (520), Cl^+ , предшественниками которых являются молекулы C_{60} , C_{60}Cl_2 и 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 C_{60} и KCl . Величину изменения энтропии реакции (7) приняли равной -146.4 ± 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 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 C-Cl в $\text{C}_{60}\text{Cl}_2(\text{r.})$ при $T = 298.15 \text{ К}$ (187.6 ± 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 C_{60} . Методом термодинамического подобия нами была оценена средняя энтальпия связи C-I в йодидах фуллерена C_{60} . Для этого мы использовали полученные значения средних энтальпий связей C-F (369.2 кДж/моль, $T = 298.15 \text{ К}$; среднее арифметическое из данных табл. 3), C-Cl (187.6 кДж/моль, $T = 298.15 \text{ К}$), C-Br (106.9 кДж/моль, $T = 0 \text{ К}$; оценка) в галогенидах фуллерена C_{60} и известные величины $\Delta_r H^\circ(\text{C-Nal}, \text{ CNa}_4, \text{ г.}, 298.15 \text{ К})$. Определённое таким образом значение $\Delta_r H^\circ(\text{C-I}, \text{ C}_{60}\text{I}_n, \text{ г.}, 298.15 \text{ К})$ составляет 43.1 ± 17.2 кДж/моль (рис. 3). Этот результат согласуется с известным фактом, что йод не образует ковалентных связей с атомами углерода молекулы фуллерена C_{60} . Для оценки средней энтальпии связи C-Br в бромиде фуллерена 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 C_{60} в газовой фазе непосредственно в ячейке Кнудсена при помощи методики напуска (напускаемые газы - O_2 , смесь O_2/O_3 ; $T = 298\text{-}800 \text{ К}$)

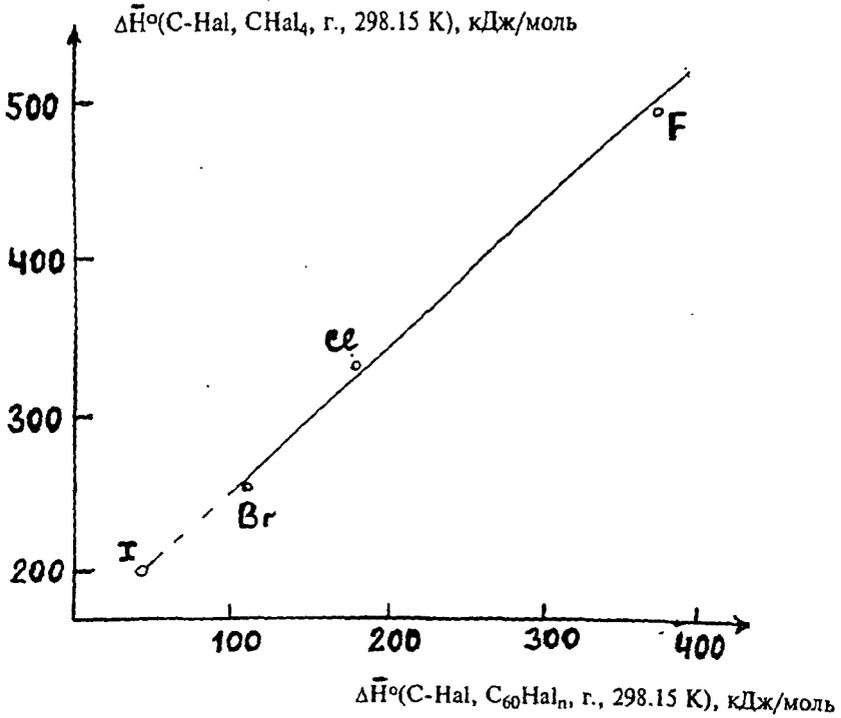


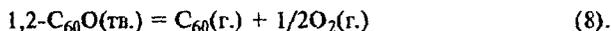
Рис. 3. Соотношение между средними энтальпиями связи C-Hal (Hal = F, Cl, Br, I) в галогенидах фуллерена C₆₀Hal_n(г.) и метана CH₄(г.).

не увенчались успехом. Поэтому мы решили исследовать процесс парообразования монооксида фуллерена 1,2-C₆₀O, синтез которого достаточно подробно описан в литературе.

Оксид фуллерена 1,2-C₆₀O был синтезирован озонированием раствора C₆₀ 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.

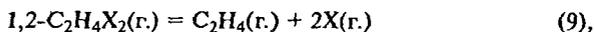
Экспериментальные данные получены с помощью стандартной эффузионной методики в интервале температур 660-760 К. В качестве источника молекулярного пучка использовали никелевую ячейку Кнудсена. При $T = 700$ К в масс-спектре газовой фазы над оксидом фуллерена ($U_{\text{иониз}} = 65$ В) зарегистрированы ионы C_{60}^+ и $C_{60}O^+$ в соотношении 1:10⁻³. 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 \pm 8.6 кДж/моль, $T = 710$ К). Далее по энтальпии реакции (8) нашли стандартную энтальпию образования монооксида фуллерена C_{60} в твёрдой фазе (2171.4 \pm 19.7 кДж/моль, $T = 298.15$ К; предполагалось, что $\Delta_r H^\circ(8, 710 \text{ К}) \approx \Delta_r H^\circ(8, 298.15 \text{ К})$). 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 \pm 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 \pm 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 \pm 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 π -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 $\Delta\bar{H}^\circ(C-F, 1,2-C_2H_4F_2, g., 298.15 \text{ K})$ и $\Delta\bar{H}^\circ(C-Cl, 1,2-C_2H_4Cl_2, g., 298.15 \text{ K})$ составляют 356.0 и 212.6 кДж/моль, соответственно.

Можно заметить, что $\Delta\bar{H}^\circ(C-F, 1,2-C_2H_4F_2, g., 298.15 \text{ K})$ приблизительно равна средней энтальпии связи С-F в фторидах фуллерена C_{60} (см. табл. 3). В то же время, при $T = 298.15 \text{ K}$ 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 ± 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. неорган. 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 3rd 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. неорган. 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. неорган. химии, в печати.

Д. Севастьянов