

На правах рукописи

ИСЛАМОВА Надежда Игоревна

Исламова

**ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ ($CCl_4 - C_6H_5CH_3$ и $CCl_4 - 1,2-$
 $C_6H_4Cl_2$) ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново - 2005

Работа выполнена в Институте химии растворов Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Колкер Аркадий Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Клюев Михаил Васильевич

доктор химических наук, профессор

Королев Валерий Павлович

Ведущая организация:

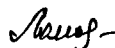
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «**27**» октября 2005 г. в **15** часов на заседании диссертационного совета Д 002.106.01 при Институте химии растворов РАН по адресу: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии растворов РАН.

Автореферат разослан «**26**» сентября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ломова Т.Н.

2006-4
16271

218 3437

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной химии связано с исследованием фуллеренов и их производных. Своеобразие молекулярной структуры фуллеренов обуславливает необычное их поведение в растворах. Фуллерены – единственная растворимая форма углерода. Они обладают заметной растворимостью в широком классе органических растворителей.

Всестороннее изучение неводных растворов фуллеренов имеет большое значение для решения ряда прикладных и фундаментальных задач. Существующие методы получения и разделения их смесей основаны на использовании растворителей. Из-за малых структурных различий молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} оказываются близкими такие свойства как растворимость и адсорбируемость. В то же время эффективное разделение фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи основано на различиях в этих свойствах при относительно высокой растворимости их в некоторых органических растворителях.

Ранее были обнаружены некоторые особенности растворов фуллеренов в неводных растворителях. Так, было найдено, что в некоторых растворителях наблюдается немонотонная температурная зависимость растворимости фуллерена C_{60} ; наличие концентрационной зависимости теплоты растворения C_{60} в органических растворителях и т.д. Кроме того, фуллерены C_{60} и C_{70} склонны к образованию кристаллосольватов – молекулярных комплексов с растворителем в твердой фазе.

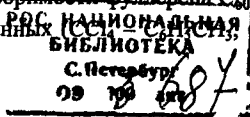
К настоящему времени в литературе имеются многочисленные данные по растворимости фуллеренов в индивидуальных растворителях. В то же время отсутствуют систематические работы, направленные на установление закономерностей процесса растворения и сольватации фуллеренов в различных растворителях и при разных температурах. Незначительное количество работ посвящено изучению растворимости индивидуальных фуллеренов в смеси органических растворителей. Между тем такие исследования представляют явный практический интерес. Это связано с тем, что установление механизма сольватации фуллеренов позволит селективно проводить реакции с их участием, разработать критерии подбора наиболее эффективных растворителей для разделения смесей C_{60}/C_{70} .

Диссертационная работа выполнена в соответствии с научным направлением Института химии растворов РАН «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных смесей» (номер госрегистрации 01.2.00 1 02458) и поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 02-03-32285 и № 00-03-40131и.

Цель работы.

– анализ литературных данных по растворимости C_{60} в органических растворителях различных классов и установление взаимосвязи между растворимостью фуллерена и физико-химическими параметрами растворителей;

– политермическое исследование растворимости фуллерена C_{60} в индивидуальных (CCl₄, C₆H₅CH₃, 1,2-C₆H₄Cl₂), а также смешанных (CCl₄ – 1,2-C₆H₄Cl₂)



растворителях во всей области составов растворителя; выявление основных закономерностей в изменении сольватации фуллерена C_{60} в зависимости от температуры и состава смешанного растворителя;

- поиск адекватных моделей для описания наблюдаемых закономерностей изменения растворимости C_{60} от состава смешанного растворителя и температуры;
- исследование возможности образования кристаллосольватов фуллерена C_{60} из бинарных смесей органических растворителей: $CCl_4 - C_6H_5CH_3$ и $CCl_4 - 1,2-C_6H_4Cl_2$ и изучение их термодинамических свойств.

Научная новизна. Проведен анализ данных по растворимости фуллерена C_{60} в органических растворителях различных классов. Получено корреляционное уравнение, связывающее термодинамические характеристики растворения C_{60} с мольным объемом, показателем преломления и диэлектрической проницаемостью растворителя. На основе аддитивно-группового метода получены величины изменения энергии Гиббса при растворении C_{60} в большом количестве органических растворителей.

Впервые получены данные по растворимости C_{60} в смешанных растворителях ($CCl_4 - C_6H_5CH_3$ и $CCl_4 - 1,2-C_6H_4Cl_2$) во всей области составов в интервале температур 298,15 – 338,15 К.

Предложено уравнение, описывающее растворимость C_{60} от температуры и состава смешанного растворителя. Рассчитаны термодинамические характеристики процесса растворения C_{60} в данных смесях.

Показан определяющий вклад энтропийного фактора в температурное изменение энергии Гиббса сольватации фуллерена в изученных индивидуальных растворителях.

Установлено образование кристаллосольватов в системах C_{60} – смешанный растворитель ($CCl_4 - C_6H_5CH_3$ и $CCl_4 - 1,2-C_6H_4Cl_2$). Показано, что из смесей с большим содержанием ароматического компонента образуются сольваты с обоими компонентами смешанного растворителя.

Практическая значимость. Экспериментальные данные по растворимости C_{60} и термодинамические характеристики образования и разложения его кристаллосольватов могут быть использованы при расчетах процессов с участием фуллеренов (разделение фуллеренов, их экстракция, химическая модификация и функционализация в жидких средах). Полученные в работе корреляционные зависимости могут быть использованы для прогнозирования термодинамических свойств растворов C_{60} и параметров его сольватации в еще неизученных растворителях.

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы были представлены и доложены на 17-й конференции ИЮПАК по химической термодинамике, Росток, Германия, 2002 г.; 9-м Всероссийском семинаре «Крестовские чтения» + 1-я конференция молодых ученых ИХР РАН, Иваново, 2002 г.; Международной студенческой конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века», Иваново, 2002 г.; Международной конференции «Физико-химический анализ жидкофазных систем», Саратов, 2003 г.; XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Казань, 2003 г.; 2-й и 3-й конференциях молодых ученых ИХР РАН в

рамках Всероссийского семинара «Крестовские чтения», Иваново, 2003г, 2004г.; 9-й Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Плес, 2004 г.; III Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, 2004 г.; 15-й Международной конференции по химической термодинамике в России, Москва, 2005.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 2 статьи и 10 тезисов докладов в сборниках международных и отечественных научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 120 страницах машинописного текста (в том числе 21 таблиц и 30 рисунков) и состоит из введения, трех глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводов и списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана оценка актуальности проблемы, определены цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава (Обзор литературы) состоит из пяти разделов.

В первом разделе рассмотрены основные подходы к описанию термодинамических характеристик растворов неэлектролитов.

Во второй части представлены данные по структурным характеристикам молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} , кратко изложены литературные данные по химическим реакциям с участием фуллеренов и перспективам применения их производных.

В третьем разделе дана характеристика используемых в работе растворителей: четыреххлористого углерода, толуола и 1,2-дихлорбензола. Приведены некоторые физико-химические параметры растворителей.

В четвертом разделе главы I представлены имеющиеся данные по растворимости C_{60} и C_{70} в большом числе растворителей, анализ численных корреляций между величинами растворимости C_{60} и физико-химическими параметрами растворителей, данные по температурной зависимости растворимости и энтальпиям растворения фуллеренов. Проанализированы различные подходы, связанные с объяснением причин, определяющих поведение фуллеренов в растворах, а именно немонотонный характер зависимости растворимости фуллеренов от температуры. Подробно рассмотрены исследования молекулярного состояния C_{60} и C_{70} в растворах, в том числе и смешанных растворителях.

В пятом разделе представлен анализ литературных данных по обнаруженным кристаллосольватам C_{60} и C_{70} с органическими растворителями, методам их получения, определения состава и термодинамическим характеристикам.

Анализ литературных данных подтверждает обоснованность и актуальность настоящего исследования.

Во второй главе (Экспериментальная часть) приведены основные экспериментальные результаты работы, методика проведения эксперимента по

растворимости и калориметрическим исследованиям, схема установки по определению растворимости.

Характеристика и подготовка используемых реактивов

В работе использовали образцы фуллерена C_{60} чистоты 99,9 % (продукт фирмы «Фуллереновые технологии», г. Санкт-Петербург). Четырёххлористый углерод и толуол марки «х.ч.» очищали согласно стандартным методикам, 1,2-дихлорбензол («Metk», чистота 99,0%) дополнительной очистке не подвергался.

Эксперимент и аппаратура

Растворимость C_{60} изучалась на сконструированной нами установке. Насыщение проводили в стеклянных ампулах объемом 1 мл, которые закреплялись в металлической рамке и помещались в термостат. В каждую ампулу помещали избыточное количество C_{60} по отношению к растворителю для обеспечения насыщения раствора. Температура в термостате поддерживалась с точностью $\pm 0,05$ К. Перемешивание осуществлялось путем вращения рамки с ампулами вокруг своей оси. Время, необходимое и достаточное для насыщения составляло не более 48 часов.

Концентрация растворенного C_{60} определялась на хроматографе Liqueschrom 2010. Калибровку хроматографа проводили по серии растворов C_{60} – толуол/н-гексан известного состава с последующим получением аналитической зависимости площади пика от концентрации C_{60} . Температура колонки при элюировании растворов фуллеренов поддерживалась равной 298 К. В качестве подвижной фазы использовался н-гексан. Хроматограммы обрабатывались программой «Мультихром 1.5». Погрешность полученных результатов составила 5%.

Исследование кристаллосольватов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии в лаборатории химической термодинамики Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова на установке «Mettler DSC 30». Регистрация кривых ДСК проводилась со скоростью 10 К/мин. Перед проведением измерений все приготовленные образцы, содержащие фуллерен и растворитель, выдерживались при низких (260 ± 2 К) температурах.

Эта часть работы проводилась под руководством к.х.н., с.н.с. вышеуказанной лаборатории Авраменко Н.В., которой выражаю благодарность за помощь при проведении эксперимента, обсуждение результатов и плодотворную дискуссию.

В третьей главе обсуждаются полученные результаты.

Оценка энергии Гиббса растворения фуллерена C_{60} в органических растворителях на основе аддитивно-группового метода

Аддитивно-групповой метод расчета термодинамических характеристик веществ, основанный на анализе состава и структуры молекулы, привлекателен ввиду его простоты. Мы оценили энергию Гиббса растворения фуллерена C_{60} в большом количестве растворителей, представив их молекулы в виде линейной комбинации групповых составляющих. Полученное корреляционное уравнение имеет следующий вид:

$$-RT \ln x = (38,2 \pm 1,2) + \sum_{i=1}^k A_i N_i \quad (1),$$

где N_i - число групп вида i , входящих в молекулу растворителя; A_i - вклад в энергию Гиббса растворения от групповой составляющей; x - мольная доля фуллерена.

Для расчета использовались имеющиеся в литературе экспериментальные данные по растворимости C_{60} в 74 органических растворителях.

Коэффициент корреляции (R^2) 0,960, среднеквадратичное отклонение 2,02 кДж·моль⁻¹.

Величины групповых составляющих для расчета энергии Гиббса растворения фуллерена C_{60} представлены в табл.1. Из таблицы видно, что при переходе от $-CH_3$ к $>C<$ группе значение групповой составляющей становится более положительным.

Можно предположить, что это связано с образованием более жестких пространственных структур в этом ряду. В ряду галоген-заместителей от $-F$ к $-I$ увеличение по абсолютной величине значения составляющих свидетельствует об усилении полярности растворителя, что способствует возрастанию растворимости фуллерена.

Таблица 1. Групповые составляющие молекул растворителей для расчета энергии Гиббса растворения C_{60} (кДж·моль⁻¹)














Группа	A_i	Группа	A_i
$-CH_3$	-2,17±0,35		-22,69±1,73
$-CH_2-$	-0,86±0,15		-10,19±1,26
$>CH-$	1,09±0,62	$-F$	0,35
$>C<$	4,05±0,99	$-Cl$	-4,98±0,49
	-15,03±0,91	$-Br$	-6,27±0,67
$-OH$	0,73±0,70	$-I$	-6,11±0,98

Таблица 2. Групповые составляющие молекул производных бензола для расчета энергии Гиббса растворения C_{60} (кДж·моль⁻¹)

Группа	A_i	Группа	A_i	Группа	A_i
$-CH_3$	-1,55±0,23		-4,50±0,34		-5,01±0,46
$>CH_2$	-0,003		-2,87±0,34		-0,91±0,64
$>CH-$	2,85±0,34		-3,59±0,34		-4,11±0,64
$>C<$	4,89±0,59		-1,68±0,48		-9,77±0,25
	-2,81±0,34		1,06±0,46	$-OH$	13,1±0,2

Корреляция значений растворимости C_{60} в 18 производных бензола (алкил-замещенные и о-крезол) с учетом изомерии молекул растворителей значительно улучшается ($R^2 = 0,999$) и уравнение при этом имеет вид:

$$-RT \ln x = (23,8 \pm 0,46) + \sum_{i=1}^k A_i N_i \quad (2),$$

Величины групповых составляющих в этом случае приведены в табл.2.

Метод групповых составляющих не имеет однозначной физической интерпретации, но, тем не менее, пригоден для оценки растворимости фуллерена в еще не изученных растворителях.

Взаимосвязь термодинамических параметров растворения фуллерена C_{60} со свойствами неводных растворителей. Вывод корреляционного уравнения

Очевидно, что молекулярная структура и физико-химические свойства растворителей влияют на растворимость. Обширный объем информации, имеющийся в литературе по растворимости C_{60} , позволяет проводить численные корреляции растворимости фуллерена с различными физико-химическими параметрами растворителей. Из множества рассмотренных нами корреляций было предложено уравнение, связывающее термодинамические характеристики растворения C_{60} с мольным объемом, показателем преломления и диэлектрической проницаемостью растворителя. Данное уравнение было получено на основе следующих предпосылок.

Между незаряженными частицами в растворе имеют место, главным образом, универсальные взаимодействия. Дисперсионное взаимодействие растворенной частицы с молекулами растворителя приближенно можно считать пропорциональным величине $\alpha_1/V_1^0 \cdot \sigma_{12}^3$, где $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$; σ_1, σ_2 – диаметры молекул растворителя и фуллерена; V_1^0 и α_1 – мольный объем и коэффициент поляризуемости чистого растворителя. Для очень большой частоты взаимодействия только вклад от смещения электронных оболочек дает вклад в поляризацию и, таким образом, коэффициент поляризуемости может быть оценен из уравнения Лоренц-Лоренца: $[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \cdot V_1^0 = 4/3 \cdot \pi N_A \alpha_1$, где n – показатель преломления.

Диаметр твердой сферы молекулы растворителя находится по выражению: [Kim J.A. // Zeitschrift für Physik. Chem. Neue Folge. 1978. Bd 113. S.129 – 150]:

$$\sigma_1 = (0,09275 \pm 0,00126) \cdot (6V_1^0 / \pi N_A)^{1/3} - (0,08465 \pm 0,00084) \quad (3)$$

Поскольку мы рассматриваем изменение энергии при переходе частиц из кристалла в раствор, то изменение энергии дисперсионного взаимодействия можно аппроксимировать суммой двух членов: одного, зависящего лишь от свойств растворенного вещества и другого, содержащего показатель преломления $((n^2 - 1)/(n^2 + 2)\sigma_{12}^3)$.

Изменение энергии Гиббса от индукционного и ориентационного взаимодействия зависит от дипольного момента растворителя (μ_1) и растворенного вещества (μ_2). Дипольный момент фуллерена C_{60} (μ_2), ввиду его высокой симметрии, равен нулю. Вклад от ориентационного взаимодействия исключается. Исходя из вышеприведенных соотношений, величина изменения энергии Гиббса при растворении должна определяться вкладами, содержащими $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)\sigma_{12}^3$ и $\mu_1^2/(V_1^0 \sigma_{12}^3)$. Полученное корреляционное уравнение имеет вид:

$$-RT \ln x = 25,4 - 25,3 \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\sigma_{12}^3} + 14,2 \cdot RT \cdot \frac{\mu_1^2}{V_1^0 \sigma_{12}^3} + 2460 \cdot \frac{RT}{V_1^0 \epsilon} \quad (4),$$

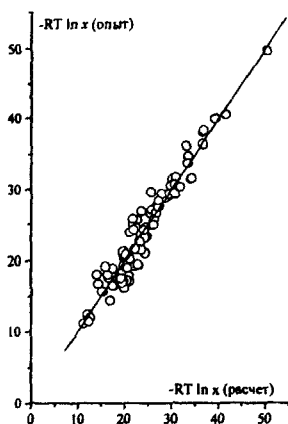


Рис.1. Соотношение между экспериментально определенной энергией Гиббса растворения C_{60} (лит. данные) и рассчитанной по уравнению (4), $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

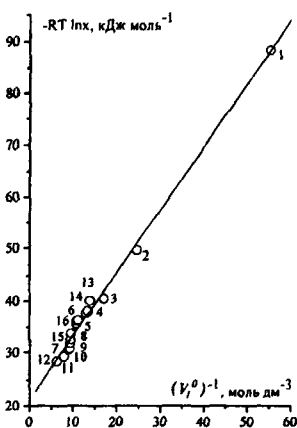


Рис.2. Зависимость энергии Гиббса растворения C_{60} в растворителях, содержащих гидроксильные группы, от обратного мольного объема растворителя.

Погрешность в определении коэффициентов в уравнении (4) составила 4–5%. Коэффициент корреляции 0,965, среднеквадратичное отклонение $1,94 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Соотношение между экспериментально определенной величиной изменения энергии Гиббса растворения фуллерена C_{60} и рассчитанной по уравнению (4) приведено на рис.1. В корреляцию (4) вошли 107 растворителей.

Для растворителей, содержащих гидроксильную группу, наблюдается хорошая корреляция растворимости C_{60} от мольного объема (уравнение 5).

$$-RT \ln x = 24,2 + 1,21 \cdot (1000/V_1^0) \quad (5)$$

Для экспериментальных значений по растворимости C_{60} в 16 гидроксилсодержащих растворителях коэффициент корреляции составил 0,993, а среднеквадратичное отклонение $1,70 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Погрешность в определении коэффициентов составила 3–4%. Зависимость энергии Гиббса растворения от обратного мольного объема приведена на рис.2. Цифрами обозначены: 1 – вода; 2 – метанол; 3 – этанол; 4 – пропанол-1; 5 – пропанол-2; 6 – бутанол-1; 7 – бутанол-2; 8 – этанол-1; 9 – пентанол-2; 10 – пентанол-3; 11 – гексанол-1; 12 – октанол-1; 13 – 1,3-пропандиол; 14 – 1,4-бутандиол; 15 – 1,5-пентандиол; 16 – о-крезол.

Дифференцирование выражения (4) по температуре, при допущении независимости от температуры эмпирических коэффициентов, дает возможность получить значения изменения энтальпии при растворении. Ввиду отсутствия в литературе большого числа данных по температурной зависимости растворимости C_{60} , правомерность данного допущения удалось проверить только на узком круге растворителей. В табл.3 приведены результаты расчета изменения энтальпии при растворении. Как видно из табл.3, основной вклад в величину энтальпии растворения C_{60}

вносят первые два члена уравнения (4), которые определяются дисперсионным взаимодействием между частицами в растворе.

Таблица 3. Сравнение рассчитанных и экспериментально полученных величин энтальпии и энергии Гиббса растворения C_{60} (кДж·моль⁻¹)

растворитель	хар-ка	вклад от слагаемых в уравнении (4)			расчет	опыт*
		I	II	III		
толуол	$\Delta_{sol}H^0$	-36,5	1,4	0,4	-9,4	-8,6
	$\Delta_{sol}G^0$	-28,3	1,1	24,0	22,2	19,3
цис-декалин	$\Delta_{sol}H^0$	-28,2	0,0	2,1	-0,8	<-5
	$\Delta_{sol}G^0$	-22,8	0,1	17,9	20,6	19,0
сероуглерод	$\Delta_{sol}H^0$	-62,1	-3,0	7,5	-32,2	-20
	$\Delta_{sol}G^0$	-47,8	0,0	38,3	15,9	18,4
о-ксилол	$\Delta_{sol}H^0$	-33,2	1,7	0,4	-5,8	-10,8
	$\Delta_{sol}G^0$	-26,6	2,0	19,6	20,4	16,6
о- $C_6H_4Cl_2$	$\Delta_{sol}H^0$	-36,8	-2,5	1,3	-12,6	-13,7
	$\Delta_{sol}G^0$	-30,1	18,9	5,4	19,5	15,7
м- $C_6H_4Cl_2$	$\Delta_{sol}H^0$	-36,2	-1,4	1,9	-10,3	-12,5
	$\Delta_{sol}G^0$	-29,7	11,3	10,6	17,5	13,5
бромбензол	$\Delta_{sol}H^0$	-37,3	7,3	-5,3	-10,0	-11,5
	$\Delta_{sol}G^0$	-30,7	12,0	10,7	17,4	18,9

* – A.L. Smith, E. Walter, M.V. Korobov and O.L. Gurvich // J. Phys.Chem. 1996.V.100. P. 6775 – 6780.

Зависимость растворимости фуллерена C_{60} от температуры и состава смешанного растворителя

В работе измерена растворимость C_{60} в $CCl_4 - C_6H_5CH_3$ и $CCl_4 - 1,2-C_6H_4Cl_2$. Результаты представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4. Растворимость C_{60} в системе $CCl_4 - C_6H_5CH_3$, $x \times 10^4$

м.д. ($C_6H_5CH_3$)	температура, К				
	298,15	308,15	318,15	328,15	338,15
0	0,376	0,423	0,401	0,407	0,413
0,103	0,503	0,510	0,517	0,525	0,532
0,302	0,680	0,831	0,828	0,839	0,793
0,502	1,18	1,25	1,22	1,33	1,33
0,706	1,82	1,77	1,83	1,97	1,75
0,890	2,83	3,07	2,56	2,44	2,32
I	3,61	3,31	3,12	3,00	2,80

Анализ полученных нами данных по растворимости C_{60} в зависимости от состава смешанного растворителя при каждой конкретной температуре осуществлен на основе следующего уравнения:

$$\ln(x/x_{cl_4}) = KX_s \quad (6)$$

где x_{CCl_4} – мольная доля C_{60} в чистом CCl_4 для каждой температуры; x – мольная доля C_{60} в смеси растворителей определенного состава; X_S – мольная доля $C_6H_5CH_3$ или $1,2-C_6H_4Cl_2$ в смешанном растворителе; K – эмпирическая константа.

Таблица 5 Растворимость C_{60} в системе $CCl_4 - 1,2-C_6H_4Cl_2$, $x \times 10^4$

м.д. (1,2- $C_6H_4Cl_2$)	температура, К				
	298,15	308,15	318,15	328,15	338,15
0	0,376	0,423	0,401	0,406	0,413
0,103	0,63	0,693	0,632	0,655	0,692
0,306	1,7	1,8	1,7	1,91	2,15
0,500	4,52	4,72	4,77	5,13	5,34
0,691	9,94	11,7	12,0	12,1	11,1
0,900	29,3	31,1	18,8	16,0	17,8
1	42,2	36,3	23,4	19,1	21,9

Описание экспериментальных данных по уравнению (6) показало, что величина K практически линейна от обратной температуры ($1/T$). Линейность соблюдается до значений растворимости, отмеченных в табл. 4 и 5 жирным шрифтом. Это позволило нам применить уравнение (7) при допущении, что в достаточно узком интервале температур изменением теплоемкости при растворении можно пренебречь.

$$\ln x_{CCl_4} = -\frac{\Delta_{sol}H_{CCl_4}^0}{RT} + \frac{\Delta_{sol}S_{CCl_4}^0}{R} \quad (7)$$

Подстановка (7) в (6), при условии (8), дает итоговое выражение для описания растворимости в системе от состава и температуры (9).

$$K = K^{298,15} - T^2 \frac{\partial K}{\partial T} (1/T - 1/298,15) \quad (8)$$

$$\ln x = -\frac{\Delta_{sol}H_{CCl_4}^0}{RT} + \frac{\Delta_{sol}S_{CCl_4}^0}{R} + K^{298,15} X_S - T^2 \frac{\partial K}{\partial T} (1/T - 1/298,15) X_S \quad (9)$$

Экспериментальные данные были обработаны по уравнению (9) с помощью статистического пакета программ S-PLUS 2000 по методу наименьших квадратов множественной линейной регрессией. Итоговые значения параметров уравнения (9) для обеих изучаемых систем приведены ниже:

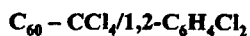


$$\Delta_{sol}H_{CCl_4}^0 = 0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

$$\Delta_{sol}S_{CCl_4}^0 = -84,1 \pm 0,13 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$$

$$K^{298,15} = 2,15 \pm 0,03$$

$$T^2 \frac{\partial K}{\partial T} = 415,7 \pm 165,6 \text{ К}$$



$$\Delta_{sol}H_{CCl_4}^0 = 0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

$$\Delta_{sol}S_{CCl_4}^0 = -83,8 \pm 0,2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$$

$$K^{298,15} = 4,71 \pm 0,06$$

$$T^2 \frac{\partial K}{\partial T} = 997,8 \pm 165,4 \text{ К}$$

Дифференцирование уравнения (9) по температуре дает возможность получить значения изменения энтальпии при растворении фуллерена: $\Delta_{sol}H = T^2 \frac{\partial K}{\partial T} R \cdot X_S$ (10)

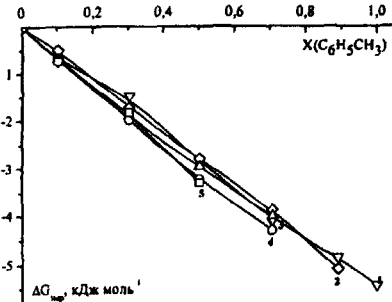


Рис.3 Энергия Гиббса переноса C_{60} из CCl_4 в смешанный растворитель $CCl_4 - C_6H_5CH_3$

1 – 298,15; 2 – 308,15; 3 – 318,15; 4 – 328,15; 5 – 338,15 К.

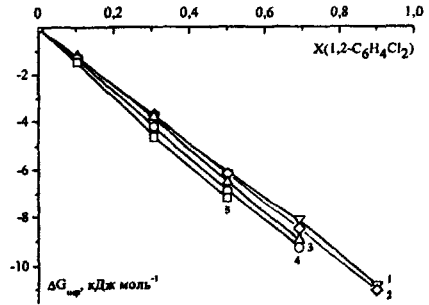


Рис.4 Энергия Гиббса переноса C_{60} из CCl_4 в смешанный растворитель $CCl_4 - 1,2-C_6H_4Cl_2$

Из уравнения (10) видно, что $\Delta_{sol}H^0$ при всех рассмотренных составах смешанных растворителей не зависит от температуры и линейно возрастает с увеличением мольной доли ароматического компонента.

На рис. 3 и 4 приведены концентрационные зависимости энергии Гиббса переноса C_{60} из CCl_4 (в пересчете на растворимость чистого фуллера) в смеси с $C_6H_5CH_3$ и $1,2-C_6H_4Cl_2$. Как видно из представленных данных, эти величины отрицательны. Таким образом, увеличение содержания ароматического компонента в смеси благоприятствует процессу растворения. Влияние температуры на этот процесс незначительно.

Изменения энтальпии при растворении C_{60} в индивидуальных $C_6H_5CH_3$ и $1,2-C_6H_4Cl_2$ были рассчитаны по температурной зависимости растворимости и составили: для $C_6H_5CH_3$ $\Delta_{sol}H^0 = -5,1$ кДж·моль⁻¹, для $1,2-C_6H_4Cl_2$ $\Delta_{sol}H^0 = -16,6$ кДж·моль⁻¹.

Кристаллизация фуллера C_{60} из смесей органических растворителей

Образование кристаллосольватов существенным образом влияет на растворимость фуллеренов. В некоторых растворителях температурная зависимость растворимости C_{60} проходит через максимум. Это обусловлено образованием кристаллосольватов фуллера в этих растворителях. Причем, температура максимума растворимости должна быть близка к температуре разложения соответствующего кристаллосольвата.

Согласно проведенным исследованиям, установлено образование кристаллосольватов в системах C_{60} – смешанный растворитель ($CCl_4 - C_6H_5CH_3$ и $CCl_4 - 1,2-C_6H_4Cl_2$). В системе $C_{60}/CCl_4 - C_6H_5CH_3$ нами было обнаружено наличие двух кристаллосольватов: низкотемпературного (I), который разлагается (инконгруэнтно плавится) в области от 277,3 до 283К ($\Delta_rH=10,3\pm 0,1$ кДж·моль⁻¹), и второго (II) с температурой (T_{imp}) и энтальпией инконгруэнтного плавления (Δ_rH) равными $334,0\pm 1,3$ К и $11,0\pm 1,9$ кДж·моль⁻¹, соответственно (рис.5). В случае системы $C_{60}/CCl_4 - 1,2-C_6H_4Cl_2$ мы также наблюдали образование двух твердых сольватов: III – $T_{imp}=271,3$ К и $\Delta_rH=11,1\pm 0,1$ кДж·моль⁻¹; IV – $T_{imp}=335,5\pm 0,4$ К и $\Delta_rH=14,0\pm 1,6$ кДж·моль⁻¹ (рис.6).

В системах, где обнаруживаются высокотемпературные сольваты (либо II, либо IV), при повторных сканированиях наблюдается наличие кристаллосольватов с температурами разложения в первом случае при $312,8 \pm 1,4$ К (V), во втором при $312,2 - 318,7$ К (VI) (рис. 5 и 6). Такая ситуация имеет место при повторных нагреваниях образцов сразу после охлаждения. По-видимому, в этих случаях для образования устойчивых форм II и IV не достаточно времени выдерживания при низких температурах (около 2-х часов) и происходит либо образование метастабильных форм, либо кристаллосольватов другого состава.

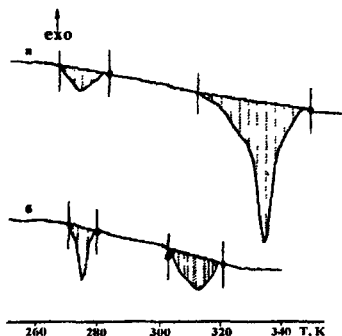


Рис.5 Кривые нагревания ДСК системы $C_{60} - C_6H_5CH_3/CCl_4$ (9:1); (а) первое нагревание; (б) повторное нагревание сразу после охлаждения до 123 К

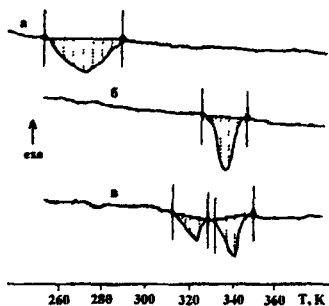


Рис.6 Кривые нагревания ДСК системы $C_{60} - 1,2-C_6H_4Cl_2/CCl_4$ (1:9) (а) и (9:1): после 30 суток при 260К (б); повторное нагревание через 10 дней (в)

Термодинамические свойства твердых сольватов C_{60} в исследованных системах приведены в таблице 6. Энтальпии инконгруэнтного плавления невелики и составляют 10 – 14 кДж на 1 моль фуллерена C_{60} . Изменение энтропии данного процесса рассчитано как для фазового перехода: $\Delta_r S = \Delta_r H / T_{imp}$.

Характерно, что высокотемпературные сольваты II и IV в обеих изученных системах преимущественно образуются в смесях с большим содержанием ароматического компонента в смешанном растворителе, а низкотемпературные I и III – в смесях с большим содержанием CCl_4 . Мы полагаем, что в системах $C_{60} - CCl_4/C_6H_5CH_3$ и $C_{60} - CCl_4/1,2-C_6H_4Cl_2$ при большом содержании ароматического растворителя образуются твердые сольваты с обоими компонентами смеси. Измеренные для них температуры и энтальпии инконгруэнтного плавления отличаются от литературных данных для сольватов C_{60} с индивидуальными растворителями $C_{60}:2C_6H_5CH_3$ и $C_{60}:2(1,2-C_6H_4Cl_2)$.

В случае кристаллизации из смеси с м.д. $1,2-C_6H_4Cl_2$ равной 0,9 и 0,7 определен брутто-состав образующихся кристаллосольватов по пику плавления избыточного растворителя в образце по методике, описанной в работе [Стукалин Е.Б. Дисс...канд. хим. наук, Москва 2003]. Его состав соответствует C_{60} на (2,1 – 3,3) молекулы ($1,2-C_6H_4Cl_2 - CCl_4$).

Таблица 6. Термодинамические свойства твердых сольватов C_{60} со смешанными растворителями ($CCl_4 - C_6H_5CH_3$ и $CCl_4 - 1,2-C_6H_4Cl_2$)

состав смешанного растворителя	сольват	T_{imp} , К	$\Delta_r H$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_r S$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
система $C_{60} - CCl_4 / C_6H_5CH_3$				
$x(C_6H_5CH_3) = 1$		$281,6 \pm 0,2$	$19,0 \pm 1$	67 ± 2
		$320,5 \pm 2,3^*$	$10,1 \pm 2^*$	$35 \pm 2^*$
$x(C_6H_5CH_3) = 0,9$	I	$277,0 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,1$	37 ± 1
	II	$334,0 \pm 1,3$	$11,0 \pm 1,9$	33 ± 6
$x(C_6H_5CH_3) = 0,1$	I	$277,3 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,1$	37 ± 1
		$283,0 \pm 0,3$		
система $C_{60} - CCl_4 / 1,2-C_6H_4Cl_2$				
$x(1,2-C_6H_4Cl_2) = 0,9$	IV	$335,5 \pm 0,4$	$14,0 \pm 1,6$	42 ± 5
$x(1,2-C_6H_4Cl_2) = 0,7$	IV	$334,2 \pm 0,1$	$13,4 \pm 0,6$	40 ± 2
$x(1,2-C_6H_4Cl_2) = 0,1$	III	$271,3 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,1$	41 ± 2

* – метастабильная форма

Термодинамика растворения и сольватации фуллерена C_{60}

Данные по температурной зависимости растворимости фуллеренов позволяют вычислять термодинамические функции процессов их растворения и сольватации. Согласно литературным данным, в системе $C_{60} - CCl_4$ образуется высокотемпературный сольват $C_{60} \cdot 2CCl_4$ ($T_{imp} = 402K$, $\Delta_r H = 9,2$ кДж/моль) Поэтому в работе были рассчитаны термодинамические характеристики растворения и сольватации C_{60} в CCl_4 из экспериментальных (x^{exp}) и пересчитанных величин растворимости (x^{hyp}) Величину x^{hyp} следует рассматривать как гипотетическую растворимость фуллерена, когда в твердой фазе находится не кристаллосольват, а чистый фуллерен. Расчет x^{hyp} проводился по формуле (11). В случае чистых $C_6H_5CH_3$ и $1,2-C_6H_4Cl_2$ $x^{hyp} = x^{exp}$, так как в изученном нами температурном интервале кристаллосольватов не обнаружено.

$$x^{hyp} = x^{exp} \cdot \exp\left[-\Delta_r G^0 / RT\right], \quad (11)$$

где $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0(1 - T/T_{imp})$ – изменение энергии Гиббса для реакции образования кристаллосольвата по уравнению: $C_{60(s)} + nS_{(lq)} = C_{60}S_n$. Изменение энтропии данного процесса при T_{imp} вычисляется по формуле: $\Delta_r S^0 = \Delta_r H^0/T_{imp}$, и в расчетах предполагается независимость $\Delta_r S^0$ и $\Delta_r H^0$ от температуры. Для расчёта сольватационных характеристик фуллерена необходимо знание его термодинамических параметров в состоянии идеального газа и в кристалле. Эти данные были взяты из работы [В.В. Дикий, Г.Я. Кабо // Успехи химии. 2000. Т.69, №2. С.107 – 117]. Результаты расчетов представлены в табл.7.

Большие положительные значения изменения энергии Гиббса растворения $\Delta_{sol}G^0$ определяются большим энтропийным вкладом. Так как в изученном нами температурном интервале величины энтальпии сублимации фуллеренов практически не изменяются, то энтальпия сольватации не зависит от температуры. Величина $\Delta_{sol}G^0$ отрицательна и ее значение определяет энтальпийная составляющая. В то же время

изменения энергии Гиббса сольватации фуллерена с температурой в основном определяются энтропийным фактором. Как видно из представленных в таблице данных, с повышением температуры он становится более значимым. Это приводит к тому, что сольватация фуллерена при более низких температурах более выгодна, чем при высоких. Также необходимо отметить, что фуллерен лучше сольватирован в ароматических растворителях ($1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), чем в CCl_4 , что и обуславливает более высокую растворимость C_{60} в $1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ по сравнению с CCl_4 .

Таблица 7. Термодинамические функции растворения и сольватации, а также энтропии образования полости C_{60} в CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и $1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

$\text{C}_{60} - \text{CCl}_4$					
T, K	298,15	308,15	318,15	328,15	338,15
$\ln x^{hyp}$	-9,2	-9,2	-9,4	-9,5	-9,6
$\Delta_{sol}H^0$	-9,7	-9,7	-9,7	-9,7	-9,7
$\Delta_{sol}G^0$	22,9	23,7	24,9	25,9	26,9
$\Delta_{sol}S^0$	-109	-108	-109	-108	-108
$\Delta_{sol}H^0$	-193,4	-193,4	-193,4	-193,4	-193,4
$\Delta_{sol}S^0$	-236	-234	-234	-233	-232
$\Delta_{sol}G^0$	-123	-121	-119	-117	-115
$\Delta_{cav}S^0$	-196	-193	-193	-191	-190
$\text{C}_{60} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$					
$\ln x^{exp}$	-7,9	-8	-8,1	-8,1	-8,2
$\Delta_{sol}H^0$	-5,1	-5,1	-5,1	-5,1	-5,1
$\Delta_{sol}G^0$	19,6	20,5	21,4	22,1	23
$\Delta_{sol}S^0$	-83	-83	-83	-83	-83
$\Delta_{sol}H^0$	-188,8	-188,8	-188,8	-188,8	-188,8
$\Delta_{sol}S^0$	-210	-209	-208	-207	-207
$\Delta_{sol}G^0$	-126	-124	-122	-121	-119
$\Delta_{cav}S^0$	-170	-169	-168	-167	-166
$\text{C}_{60} - 1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$					
$\ln x^{exp}$	-5,5	-5,6	-6,1	-6,3	-6,1
$\Delta_{sol}H^0$	-16,61	-16,61	-16,61	-16,61	-16,61
$\Delta_{sol}G^0$	13,6	14,4	16,0	17,1	17,2
$\Delta_{sol}S^0$	-101	-101	-103	-103	-100
$\Delta_{sol}H^0$	-200,3	-200,3	-200,3	-200,3	-200,3
$\Delta_{sol}S^0$	-228	-227	-228	-227	-224
$\Delta_{sol}G^0$	-132	-130	-128	-126	-125
$\Delta_{cav}S^0$	-222	-220	-222	-221	-218

величины ΔH и ΔG – в кДж·моль⁻¹, ΔS и $\Delta_{cav}S$ – в Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

Для описания термодинамики сольватации в рамках континуальной модели в работе был применен подход, когда величина $\Delta_{sol}G$ представляется в виде суммы двух составляющих: $\Delta_{sol}G = \Delta G_{cav} + \Delta G_{int}$ (12)

В данном феноменологическом разложении ΔG_{cav} – энергия Гиббса образования полости в жидком растворителе соответствующего размера и формы, способной

вместить молекулу растворённого вещества; ΔG_{int} – энергия Гиббса взаимодействия молекулы растворённого вещества, находящегося в полости, с молекулами растворителя. Вклад в $\Delta_{solv}G$ составляющей ΔG_{int} соответствует изменению энергии Гиббса системы за счёт межмолекулярных взаимодействий сольватируемой частицы с растворителем.

Величина ΔG_{int} (включает электростатические, отталкивательные и дисперсионные взаимодействия) в основном определяется дисперсионным взаимодействием, которое мало меняется с температурой и природой растворителя. Поэтому основное изменение величины $\Delta_{solv}G$ с температурой определяется вкладом от образования полости. С позиций статистической термодинамики положительная величина ΔG_{cav} объясняется эффектом исключённого объёма: уменьшением числа возможных конфигураций молекул жидкости в системе “растворитель+полость в фиксированной точке” по сравнению с таковым числом конфигураций для чистого растворителя. В связи с этим представляет интерес величина изменения энтропии при образовании полости, необходимой для помещения в неё фуллерена. Для изученных нами растворителей эти значения также приведены в табл.7. Как видно, основной вклад в величину энтропии сольватации фуллерена вносит именно эффект от образования полости. В свою очередь, необходимо отметить, что большие отрицательные значения энтропии сольватации фуллеренов не являются “аномально” отрицательными, а связаны с большим размером сольватируемой молекулы (эффект исключённого объёма).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Впервые измерена растворимость C_{60} в системах $CCl_4 - C_6H_5CH_3$ и $CCl_4 - 1,2-C_6H_4Cl_2$ во всей области составов смешанных растворителей в интервале температур 298,15 – 338,15 К.
2. Показано, что в смесях четыреххлористого углерода с большим содержанием ароматического компонента ($x \geq 0,7$), а также в чистых $C_6H_5CH_3$ и $1,2-C_6H_4Cl_2$, наблюдается отрицательный температурный коэффициент растворимости C_{60} . В чистом CCl_4 и смесях с его содержанием (до $x = 0,7$) растворимость C_{60} практически не зависит от температуры.
3. Предложено уравнение, описывающее растворимость фуллерена C_{60} от температуры и состава смешанного растворителя, которое позволило рассчитать термодинамические характеристики процесса растворения фуллерена.
4. Показано, что на основе аддитивно-группового метода можно оценивать изменения энергии Гиббса растворения фуллерена C_{60} в органических растворителях.
5. На основе анализа большого числа литературных данных по растворимости фуллерена C_{60} в различных классах органических растворителей получено корреляционное уравнение, связывающее термодинамические характеристики растворения C_{60} с физико-химическими параметрами растворителей. Показано, что уравнение хорошо описывает растворение C_{60} в растворителях как с высокой, так и с низкой растворяющей способностью по отношению к C_{60} .

Дифференцирование полученного корреляционного уравнения по температуре дает возможность получать значения изменения энтальпии при растворении. Отмечено, что основной вклад в величину энтальпии растворения фуллерена C_{60} вносит дисперсионное взаимодействие.

6. Найдено, что в системах $C_{60} - CCl_4/C_6H_5CH_3$ и $C_{60} - CCl_4/1,2-C_6H_4Cl_2$ происходит образование двух типов твердых сольватов фуллерена с растворителем, которые представляют собой ван-дер-ваальсовы комплексы. Их разложение происходит как инконгруэнтное плавление. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены энтальпии и температуры инконгруэнтного плавления обнаруженных кристаллосольватов. Сделано предположение, что обнаруженные твердые сольваты содержат оба компонента смешанного растворителя.
7. Получены термодинамические характеристики растворения и сольватации C_{60} в CCl_4 , $C_6H_5CH_3$ и $1,2-C_6H_4Cl_2$. Показана определяющая роль энтропийного фактора в изменении энергии Гиббса сольватации фуллерена с температурой.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Кинчин А.Н., Колкер А.М., Исламова Н.И. Корреляции термодинамических параметров растворения фуллерена C_{60} со свойствами неводных растворителей // Журнал физической химии. 2002. Т.76. №10. С.1772 – 1775.
2. Kolker A.M., Kinchin A.N., Islamova N.I., Kozlov A.V. Correlations of Solubility of Fullerene C_{60} with Properties of the Nonaqueous Solvents // 17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. Book of Abstract, Rostock, Germany. 2002. S3P-17.
3. Исламова Н.И. Групповые вклады в энергию Гиббса растворения фуллерена C_{60} // Международная студенческая конференция «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Тезисы докладов, г. Иваново. 2002. С.18.
4. Исламова Н.И., Кинчин А.Н., Колкер А.М., Кузьмин С.М., Козлов А.В. Растворимость фуллеренов C_{60} , C_{70} в смесях толуола с четыреххлористым углеродом // Международная конференция «Физико-химический анализ жидкофазных систем». Тезисы докладов, г. Саратов. 2003. С.158.
5. Колкер А.М., Исламова Н.И., Кинчин А.Н., Козлов А.В. Термодинамические характеристики сольватации фуллеренов C_{60} и C_{70} в неводных и смешанных растворителях // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов, г. Казань. 2003. С.422.
6. Islamova N.I., Avramenko N.V., Kinchin A.N., Kolker A.M. Crystallosolvates of fullerene C_{60} with toluene and tetrachloromethane // IX International Conference «The problems of solvation and complex formation in solutions». Abstracts, Plyos, Russia. 2004. P.323.
7. Kozlov A.V., Islamova N.I., Kinchin A.N., Kolker A.M. Solubility of C_{60} fullerene in o-dichlorobenzene – tetrachloromethane mixtures // IX International Conference «The problems of solvation and complex formation in solutions», Book of Abstracts, Plyos, Russia. 2004. P.335.

8. Колкер А.М., Кинчин А.Н., Исламова Н.И. Кристаллизация фуллерена C_{60} из смесей *o*-дихлорбензола с четыреххлористым углеродом // III Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации». Тезисы докладов, Иваново. 2004. С.215.
9. Исламова Н.И. Термодинамические аспекты сольватации фуллерена C_{60} в индивидуальных и смешанных органических растворителей // III Конференция молодых ученых ИХР РАН. Тезисы докладов, г. Иваново. 2004. С 13
10. Islamova N.I., Kinchin A.N., Kozlov A.V., Arkadii M. Kolker Solubility of C_{60} fullerene in *o*-dichlorobenzene – tetrachloromethane mixtures // Mendeleev Commun. 2005. V.15. Issue 2. P.86 – 87
11. Колкер А.М., Исламова Н.И., Кинчин А.Н., Авраменко Н.В., Козлов А.В. Растворимость и термодинамические свойства растворов фуллерена C_{60} в индивидуальных и смешанных органических растворителях // XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Тезисы докладов, Москва. 2005. С.17.
12. Исламова Н.И., Кинчин А.Н., Козлов А.В., Колкер А.М. Растворимость фуллерена C_{60} в смешанных органических растворителях // XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Тезисы докладов, Москва. 2005. С.85.

Печать офсетная. Усл. Печ. л.1,0. Тираж 80 экз. Заказ № 57

Изготовлено по технологии и на оборудовании фирмы
XEROX The Document Company
ООО «Ренкид-Центр»

г. Иваново, ул. Степанова, 17, тел.: 41-00-33 /многоканальный/
Лицензия серия ПД № 5-0053 от 1 июля 2000 г.

№ 17155

РНБ Русский фонд

2006-4

16271