

ХИМИЯ

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ $[\text{R}_n\text{C}_{60}]_2$, ГДЕ $\text{R} - \text{Me}_3\text{Si}$, $n = 3, 7$, И $\text{R}_{12}\text{C}_{60}$, ГДЕ $\text{R} - \text{Me}_3\text{Si}$ И $(t\text{-Bu})$

© 2013 г. *А.В. Маркин,¹ М.Н. Климова,¹ А.В. Тюрин,² Н.Н. Смирнова¹*¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

markin@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 09.01.2013

Проведено сравнение температурных зависимостей теплоемкости $C_p^{\circ} = f(T)$ фуллереновых производных $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_{60}]_2$ (I) и $[(\text{Me}_3\text{Si})_7\text{C}_{60}]_2$ (II), а также $(\text{Me}_3\text{Si})_{12}\text{C}_{60}$ (III) и $(t\text{-Bu})_{12}\text{C}_{60}$ (IV) в интервале 6–635 К. Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в области 6–350 К и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии в области 320–635 К изучены температурные зависимости теплоемкости. В интервалах 400–466 и 448–570 К для (I) и (II) соответственно имел место необратимый эндотермический эффект, обусловленный разрывом димерной связи между фуллереновыми фрагментами и разрушением исследуемых фуллереновых производных при их нагревании; проанализированы термодинамические характеристики указанного превращения. Проведена обработка низкотемпературной ($T \leq 50$ К) теплоемкости на основе мультифрактальной модели. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции $C_p^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$ и $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 448 К, а также оценены значения стандартной энтропии образования изученных фуллереновых производных из простых веществ при $T = 298.15$ К. Проведено сравнение стандартных термодинамических свойств изученных фуллереновых производных, димера $(\text{C}_{60})_2$ и исходного фуллерита C_{60} .

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, фуллереновые производные.

Введение

Открытие фуллерена C_{60} и получение его в макроколичествах [1, 2] обусловили появление отдельного научного направления – химии и физики фуллеренов и их функциональных производных. Структура фуллерита C_{60} , его физико-химические свойства и реакционная способность, а также методы выделения отдельных соединений и оптимизации получения исходного фуллерита являются актуальными и находятся в фокусе внимания исследователей. Установлено [3–5], что на основе фуллерена C_{60} возможно создавать новые материалы с потенциально ценными свойствами для их практического использования.

Электронодефицитный полиен – фуллерен C_{60} – проявляет склонность к реакциям радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения [6]. Фуллерены рассматривают как π-акцепторы нового типа, имеющие ряд существ-

венных особенностей в строении молекулы: большие размеры, сферическую форму, уникальную электронную структуру и высокую симметрию [4–7]. Фуллерен C_{60} имеет 30 двойных [6–6] связей (1.39 Å) и 60 одинарных [6–5] связей (1.45 Å). Этот факт, а также непланарность молекулы определяют, в основном, реакционную способность фуллерена, за счет этого может быть получено большое число соединений, в которых фуллерен C_{60} существует как в нейтральном, так и в ионном основном состоянии.

Фуллереновые производные I – IV были получены относительно недавно [8–13] и представляют интерес как новые производные фуллерена C_{60} , а также могут использоваться как реагенты в синтезе перспективных фуллереновых материалов. Термодинамические функции необходимы для теплофизических расчетов и оптимизации условий протекания процессов с участием этих производных.

Настоящая работа посвящена определению и сравнительному анализу стандартных термодинамических свойств некоторых фуллереновых производных, в которых фуллерен существует в нейтральном состоянии.

Экспериментальная часть

Характеристики изученных образцов

Для синтеза использовали мелкокристаллический фуллерит C_{60} , приготовленный в Институте металлоорганической химии РАН (Нижний Новгород). По данным *HPLC*-анализа (метод высокоэффективной жидкостной хроматографии) содержание примесей в нем не превышало 0.2 масс.%. Исследуемые образцы синтезированы по методике, описанной, например, в работах [8, 9]. Отметим, что при получении образцов **I** – **II** осуществлялось взаимодействие $Na_nC_{60}(ТГФ)_x$ с избытком Me_3SiCl (схема 1), $n = 4, 8$, при этом образовывались растворимые в толуоле димерные **I** и **II**.

Образовавшиеся производные C_{60} идентифицировали методами ИК- и ЯМР-, а также масс-спектрометрии [8]. ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201, ЯМР-спектры – на спектрометре *Bruker DPX-200*, масс-спектры снимали на приборе *Finnigan MAT 8200*. Масс-спектрометрические исследования состава соединения осуществлялись методами прямой химической ионизации (*DCI – direct chemical ionization*) в отрицательном режиме и методом отрицательной электроспрей ионизации (*ESI – electrospray ionization*). Наличие димерной связи у фуллереновых производных **I** и **II** доказано на основании литературных данных [14], полученных масс-спектров, а также на основании присутствия в ИК-спектрах исследуемых соединений полосы поглощения 782 см^{-1} , характерной только для димерных соединений, образованных по механизму [2+2]-циклоприсоединения.

При термораспаде **I** и **II**, проведенном при 573 К в течение 8 часов, произошло полное расщепление димерной и Si– C_{60} связей с образованием C_{60} , что доказано с помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, а продуктами превращения Me_3Si -групп, в соответствии с ПМР и литературными данными [14, 15], были Me_6Si_2 , Me_3SiH и $Me_3SiCH_2Si(Me)_2H$.

Реакция синтеза $(Me_3Si)_{12}C_{60}$ приведена на схеме 2.

Образование мономерного продукта $(Me_3Si)_{12}C_{60}$ объяснялось [8] таким образом, что $(Me_3Si)_{11}C_{60}^-$ в силу стерических факторов не может димеризоваться и происходит полное замещение ионов натрия до $(Me_3Si)_{12}C_{60}$. Строение $(Me_3Si)_{12}C_{60}$ было также доказано ИК- и масс-спектрометрически, хорошая растворимость в разных растворителях также свидетельствует о мономерном строении данного соединения. Для ИК-спектра $(Me_3Si)_{12}C_{60}$ характерны высокая интенсивность полос, соответствующих Me_3Si -группам, отсутствие полосы поглощения 782 см^{-1} , соответствующей димерной связи, и практически полное исчезновение полос, отвечающих C_{60} .

Для **IV** по данным элементного анализа найдено (%): С, 92.49; Н, 6.78 (для $C_{108}H_{108}$ вычислено: С, 92.31; Н, 7.69). С помощью ИК-спектроскопии показано, что данное соединение при экспозиции на воздухе не гидролизует, т.к. отсутствуют полосы поглощения, соответствующие гидроксильной группе (3440 см^{-1}), а подвергается окислению до $t-Bu_{12}C_{60}O_4$. ИК- и ЯМР-спектры для $t-Bu_{12}C_{60}$ приведены в работе [13]. Термическое поведение образца **IV** исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе «*Pyris-6 TGA*» в атмосфере азота, в интервале 313–920 К. Заметная потеря массы начинается с $T = 420\text{ К}$, максимальная потеря массы (27%) наблюдается при $T = 545\text{ К}$. Конечный твердый продукт реакции был идентифицирован методами ИК-спектро-

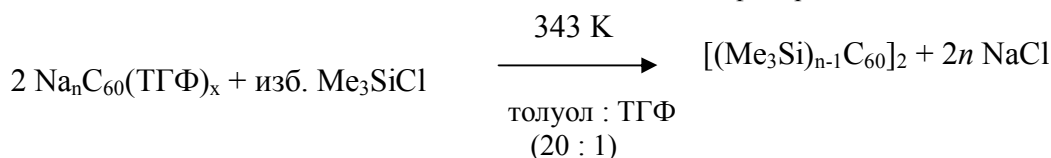


Схема 1

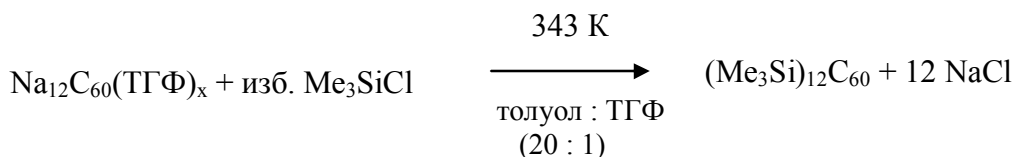


Схема 2

скопии и рентгенофазового анализа как немодифицированный фуллерен C_{60} .

Фуллереновые производные **I** – **IV** представляли собой твердые вещества черного цвета, хорошо растворимые в ароматических растворителях и умеренно – в алифатических, что указывает на их не ионное строение.

Изученные образцы неустойчивы на воздухе, поэтому все операции по их подготовке к калориметрическим исследованиям проводили в специальном боксе в токе аргона особой чистоты.

Калориметрические методы исследования

Для изучения температурной зависимости теплоемкости образцов в области 6–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ «Термис» (пос. Менделеево Московской области). Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [16, 17]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p° эталонных образцов меди особой чистоты, корунда и бензойной кислоты марки К-3, а также температуры и энтальпии плавления *n*-гептана. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p° веществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–350 К; измерять температуры физических превращений с погрешностью ± 0.01 К в соответствии с МТШ-90.

Для измерения теплоемкости образцов в области 320–635 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (ДСК) производства фирмы *Netzsch Gerätebau*, Германия. Конструкция калориметра DSC 204 F1 и методика работы описаны, например, в работах [18, 19]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.5 К, энтальпий переходов – $\pm 1\%$. Измерения проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона. Теплоемкость определяли методом отношений (*ratio method*). В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_p° по данным ДСК-измерений подробно описана в работе [18] и *Netzsch Software Proteus*. Отметим,

что погрешность определения C_p° указанным методом была не хуже $\pm 2\%$.

Молярные массы исследуемых веществ рассчитывали из таблицы атомных весов ИЮПАК [20].

Результаты и их обсуждение

Теплоемкость

Теплоемкость фуллереновых производных **I**, **II**, **III** и **IV** изучена в температурной области 6.7–635 К. Подробные описания проведенных экспериментов приводятся в работах [10–13]. Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили в виде степенных и полулוגарифмических полиномов, соответствующие коэффициенты рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью специальных программ.

Экспериментальные точки C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ образцов **I** – **IV** представлены на рис. 1 и 2.

Теплоемкость C_p° образцов **I** и **II** (рис. 1) плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей вплоть до 400 К для **I** и до 448 К для **II**. В областях 400–466 К (**I**) и 448–570 К (**II**) имеет место эндотермическое превращение, обусловленное разрывом димерной связи между фуллереновыми фрагментами и разрушением исследуемых фуллереновых производных [8] при их нагревании. Этому процессу соответствует кажущаяся теплоемкость, описываемая кривыми БВГ (**I**) и БВГ' (**II**) (рис. 1). При повторных циклах измерения температурные зависимости теплоемкости образцов не воспроизводились – эндотермический эффект полностью отсутствовал, значения C_p° лежали значительно ниже. В продуктах распада были идентифицированы фуллерен C_{60} и продукты превращения триметилсилильных групп с возможным образованием Me_6Si_2 , Me_3SiH , $Me_3SiCH_2SiMe_2H$. Характеристики перехода приведены в табл. 1.

Экспериментальные точки C_p° и сглаженные кривые $C_p^\circ = f(T)$ фуллереновых производных **III** и **IV** представлены на рис. 2. Теплоемкость **III** и **IV** плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо видимых аномалий во всей изученной области.

Из рис. 1 и 2 также видно, что на кривых $C_p^\circ = f(T)$ изученных производных отсутствуют ориентационное фазовое превращение и стеклоподобный переход *G*-типа, проявляющиеся у

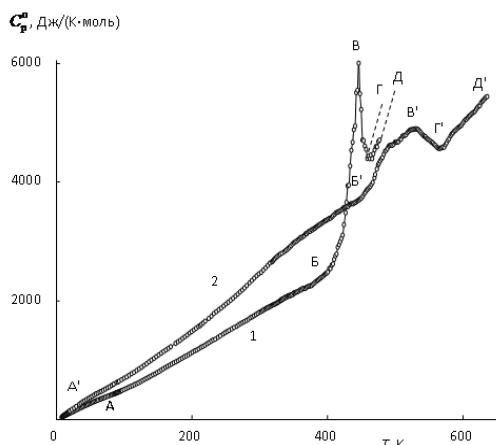


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости **I** (кривая 1) и **II** (кривая 2): АБ, А'Б' и ГД, Г'Д' – до и после процесса разрыва димерной связи между фуллереновыми фрагментами и разрушения **I** и **II** соответственно; БВГ и Б'В'Г' – кажущиеся теплоемкости в интервалах превращений

исходного фуллерита C_{60} в интервалах 185–275 и 81.0–88.5 К соответственно [21]. Природа этих переходов достаточно подробно описана в работах [21–23]. Указанные превращения не проявляются у исследованных нами образцов ввиду полной связанности фуллерена в составе **I** – **IV**. Подобное утверждение вполне обосновано, учитывая высокую экспериментальную точность определения C_p^o и термодинамические характеристики указанных превращений.

Теплоемкость в области низких температур (в интервале от 20 до 45–50 К) кристаллических фуллереновых производных **I** – **IV** была обработана на основе мультифрактальной модели [24, 25]. В этой модели [24] показатель степени при T в функции теплоемкости обозначается как D и называется фрактальной размерностью. Значения D позволяют судить о типе топологии структуры твердых тел. Согласно [26, 27], для тел цепной структуры зависимость C_p^o от T в области пониженных температур пропорциональна T^1 , твердых тел слоистой структуры – T^2 , пространственной – T^3 , т.е. для них значения D , соответственно, равны 1, 2, 3. Значения D представляется возможным оценить по экспериментальным данным низкотемпературной зависимости теплоемкости, по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_p^o$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения

$$C_V = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D, \quad (1)$$

где N – число частиц, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – Гамма-функция, $\xi(D+1)$ – функция Римана, θ_{\max} – характеристическая температура и D – фрактальная размерность, которая может, в прин-

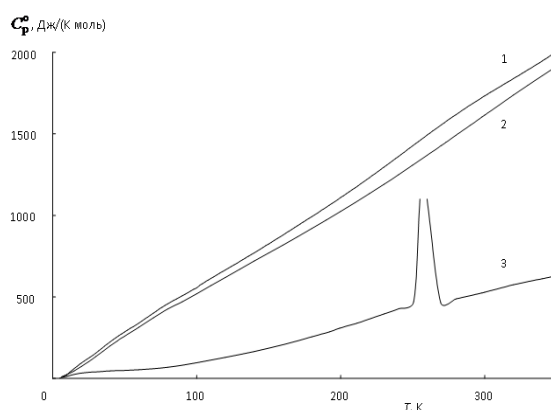


Рис. 2. Сглаженные кривые $C_p^o = f(T)$ фуллереновых производных $(Me_3Si)_{12}C_{60}$ (1), $(t-Bu)_{12}C_{60}$ (2) и фуллерита C_{60} (3) [21]

ципе, принимать значения от 1 до 4 [24]. Обозначив в уравнении (1) $3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)$ как A , запишем его в форме

$$C_V = A(T/\theta_{\max})^D. \quad (2)$$

Без существенной погрешности можно принять, что при $T \leq 50$ К $C_p^o = C_V$, тогда по зависимости $\ln C_p^o$ от $\ln T$ в интервале $20 \leq T/K \leq 50$ определяется значение фрактальной размерности D (табл. 2). Таким образом установлено, что изученные фуллереновые производные **I** – **IV** имеют цепочно-слоистую топологию структуры, в отличие от гцк структуры фуллерита C_{60} [21], для которого $D = 3$. Значение характеристической температуры θ_{\max} , рассчитанное для одного и того же интервала температур и на одно и то же число степеней свободы, позволяет делать заключение о жесткости структуры соединений. Видно, что фуллереновые производные имеют схожую жесткость структуры. Характеристическая температура Дебая для фуллерита C_{60} несколько меньше, чем для сравниваемых производных, что, по-видимому, указывает на относительно меньшую жесткость его молекулярного каркаса.

При понижении температуры ($T \leq 12$ К) теплоемкость фуллереновых производных **I** – **IV**, так же как и у фуллерита C_{60} [21], хорошо описывается функцией теплоемкости твердых тел Дебая, что, в принципе, характерно для кристаллических бездефектных структур. При этом численные значения D увеличиваются, по-видимому, из-за роста межмолекулярного взаимодействия, так же как и для других тел любой структуры: так, при $T \leq 12$ К для сравниваемых объектов $D = 3$.

Таблица 1

Стандартные термодинамические характеристики превращений в фуллереновых производных I и II и димере (C₆₀)₂

Вещество	Температурный интервал, К	ΔH_{tr}° , кДж/моль
I [10]	400–466	32.8±0.3
II [11]	448–570	45.0±0.6
Димер (C ₆₀) ₂ [29]	385–490	8.65±0.17

Таблица 2

Фрактальные размерности D и характеристические температуры θ_{max} фуллереновых производных

Вещество	Интервал, К	D	θ_{max} , К	δ , %
I [10]	6–12	3	30.2	1.5
	20–50	1.1	242	0.6
II [11]	6–12	3	48.8	1.5
	20–45	1.1	264	0.5
III [12]	6–12	3	91.9	0.8
	20–50	1.3	262	0.5
IV [13]	6–12	3	53.3	0.8
	20–50	1.3	264	0.5
C ₆₀ [21]	6–12	3	58.8	1.0
	20–50	3	232	0.9
Димер (C ₆₀) ₂ [29]	7–14	3	59.3	0.8
	20–45	1.0	120	0.8

Стандартные термодинамические характеристики превращения

По данным спектральных исследований было установлено, что производные I и II имеет не одинарную ковалентную связь между фуллереновыми фрагментами, а аналогичную [2+2]-циклоприсоединению, реализуемому в нейтральном димере (C₆₀)₂. Отметим также, что с помощью теоретических расчетов оптимальной геометрии и полной энергии для нейтрального и заряженного димеров фуллерена было показано [28], что в первом случае устойчивой является связь [2+2]-циклоприсоединения, а для заряженного димера – одинарная ковалентная связь между фуллереновыми фрагментами. Проведенные нами калориметрические исследования и полученные термодинамические характеристики процесса диссоциации димерной связи между фуллереновыми фрагментами в этих соединениях хорошо согласуются с результатами работы [28].

Для определения степени влияния элементоорганических групп на разрыв связи между фуллереновыми фрагментами C₆₀=C₆₀ нами были проанализированы термодинамические характеристики диссоциации димерной связи ме-

жду фуллереновыми фрагментами в изученных соединениях I и II (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что для нейтрального димера (C₆₀)₂ [29] процесс его необратимого распада до мономера при нагревании в условиях калориметра протекает в области 385–490 К с энтальпией превращения $\Delta H_{tr}^{\circ} = (8.65 \pm 0.17)$ кДж/моль. С учетом приведенных данных, димер (C₆₀)₂ и изученные фуллереновые производные I и II проявляют относительно близкую между собой термическую устойчивость. Однако поскольку диссоциация димерной связи C₆₀=C₆₀ и разрушение I наступают примерно на 50 К раньше, чем для II, а также для I процесс протекает в значительно более узком интервале температур, то, следовательно, I является термически менее устойчивым, чем II. Последнее обстоятельство, по-видимому, обусловлено влиянием количества заместителей у фуллереновых фрагментов в составе производных.

Было установлено, что при увеличении числа триметилсилильных групп в составе соединений до двенадцати процесс димеризации фуллереновых фрагментов становится пространственно затрудненным, и образующиеся соединения являются мономерными. Для фул-

Таблица 3

Стандартные термодинамические функции фуллереновых производных при $T = 298.15$ К				
$C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(К моль)
I				
1794	249.9	1620	233.0	2794±5
II				
2452	334.6	2156	308.3	7270±14
III				
1722	249.7	1602	228.0	6231±11
IV				
1603	230.4	1472	208.4	6204±9

лленовых производных **III** и **IV** на кривых зависимостей C_p° от T отсутствуют какие-либо превращения, теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры. Причем теплоемкость этих производных имеет один и тот же характер и мало отличается по численным значениям, а также заметно выше теплоемкости исходного фуллерита C_{60} (рис. 2). Последнее обстоятельство вполне закономерно и обусловлено вкладом двенадцати групп заместителей в общую теплоемкость системы. Схожий характер изменения C_p° с ростом T для **III** и **IV** (рис. 2) объясняется, по-видимому, одинаковой топологией структуры и составом сравниваемых объектов.

Стандартные термодинамические функции

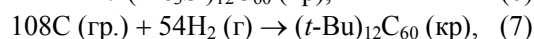
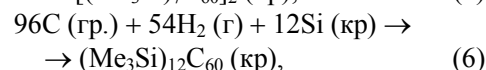
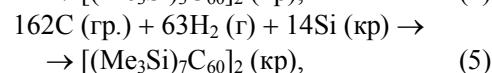
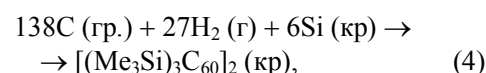
Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 3) температурную зависимость теплоемкости фуллереновых производных **I** – **IV** экстраполировали от 6 до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (3)$$

здесь D – функция теплоемкости Дебая, а n и θ_D – число степеней свободы и характеристическая температура Дебая соответственно. Уравнение (3) с указанными параметрами воспроизводит значения C_p° в интервале 6–12 К с погрешностью $\pm 1\%$. Полагали, что с этой же погрешностью уравнение (3) описывает значения теплоемкости в области от $T \rightarrow 0$ до 6 К.

Методика расчета функций опубликована, например, в работе [30].

В табл. 3 также приведены значения стандартной энтропии образования изученных фуллереновых производных при $T = 298.15$ К, которые были рассчитаны согласно уравнениям (4)–(7) с использованием значений абсолютных энтропий для них [10–13] и простых веществ – углерода [31], водорода и кремния [32].



где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: гр. – графит, г – газ, кр – кристаллическое.

Большие отрицательные значения $\Delta_f S^\circ$ связаны с тем, что в результате реакции связываются значительные количества молей газообразного водорода и, как следствие, при этом уменьшается число степеней свободы рассматриваемой системы.

Заключение

В данной работе проведен сравнительный анализ термодинамических свойств изученных нами ранее методами прецизионной вакуумной и сканирующей калориметрии фуллереновых производных $[R_nC_{60}]_2$, где R – Me_3Si , $n = 3, 7$ и $R_{12}C_{60}$, где R – Me_3Si и $(t-Bu)$. Интерпретированы, обоснованы с привлечением других методов анализа и сравнены происходящие в димерных соединениях превращения. Полученные результаты сопоставлены с аналогичными данными для димера $(C_{60})_2$ и исходного фуллерита C_{60} . Показано, что термодинамические свойства зависят от структуры и состава фуллереновых производных.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК_2228.2011.3) и ФЦП «Кадры», мероприятие 1.4. (соглашения 14.В37.21.0254 и 14.В37.21.2039).

Список литературы

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. V. 318. № 6042. P. 162–163.

2. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // *Nature*. 1990. V. 347. P. 354–358.
3. Murayama H., Tomonoh S., Alford J.M., Karpuk M.E. // *Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures*. 2004. V. 12. № 1. P. 1–9.
4. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. // *Фуллерены*. М.: Экзамен, 2004. 688 с.
5. Hirsch A., Brettreich M. *Fullerenes: Chemistry and Reactions*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2005. 383 p.
6. Birkett P.R. // *Ann. Rep. Org. Chem. Book A*. 1997. V. 29. P. 611–615.
7. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. // *Усп. химии*. 1999. Т. 68. С. 979–982.
8. Титова С.Н., Домрачев Г.А., Горина Е.А., Калакутская Л.В., Обьедков А.М., Каверин Б.С., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Жогова К.Б. // *ФТТ*. 2006. Т. 48. № 5. С. 748–754.
9. Gorina E.A., Titova S.N., Kalakutskaya L.V., Domrachev G.A., Ob'edkov A.M., Ketkov S.Yu., Lopatina T.A., Lopatin M.A., Kuznetsova O.V., Shavyrin A.S. // *Abstr. Int. Conf. IWFAC 07, Russia, St. Petersburg*, 2007. P. 101.
10. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Рученин В.А., Титова С.Н., Горина Е.А., Калакутская Л.В., Домрачев Г.А., Обьедков А.М., Кетков С.Ю. // *Журн. физ. химии*, 2007. Т. 81. № 6. С. 985–992.
11. Markin A.V., Smirnova N.N., Ruchenin V.A., Vukova T.A., Titova S.N., Gorina E.A., Kalakutskaya L.V., Ob'edkov A.M., Ketkov S.Yu., Domrachev G.A. // *J. Chem. Thermodyn.* 2007. V. 39. № 5. P. 798–803.
12. Markin A.V., Ruchenin V.A., Smirnova N.N., Gorina E.A., Titova S.N., Ob'edkov A.M., Domrachev G.A. // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. № 2. P. 871–875.
13. Маркин А.В., Рученин В.А., Смирнова Н.Н., Горина Е.А., Титова С.Н., Калакутская Л.В., Домрачев Г.А. // *Журн. физ. химии*. 2009. Т. 83. № 12. С. 2231–2237.
14. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Senyavin V.M., Seolin R., Szwarc H., Allouchi H., Agafonov V. // *Phys. Rev.* 2000. V. 61. № 18. P. 11936–11945.
15. Helm D.F., Hack E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59. P. 60–63.
16. Мальшев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // *Приборы и техника эксперимента*. 1985. Т. 6. С. 195–197.
17. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorokin E.L. // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623–637.
18. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. *Differential scanning calorimetry*. Berlin, Heidelberg.: Springer, 2003. 298 p.
19. Drebuschak V.A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005. V. 79. P. 213–218.
20. *Atomic Weights of the Elements 1993, IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundance's* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1995. V. 24. P. 1561.
21. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А., Каверин Б.С., Карнацевич В.Л., Лопатин М.А. // *Изв. Акад. наук. Сер. химич.* 1996. № 9. С. 2229–2233.
22. Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R., Romanow W.J., Denenstein A.M., McCauley Jr.J.P., Smith A.B. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2911–2914.
23. Dworkin A., Szwarc H., Leach S., Hare J.P., Dennis T.J., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. // *C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. II*. 1991. V. 312. P. 979–982.
24. Якубов Т.С. // *Докл. АН СССР*. 1990. Т. 310. № 1. С. 145–149.
25. Изотов А.Д., Шебершнёва О.В., Гавричев К.С. // *Тр. Всесоюзн. конф. по термическому анализу и калориметрии*. Казань, 1996. С. 200–202.
26. Тарасов В.В. // *Журн. физ. химии*. 1950. Т. 24. № 1. С. 111–128.
27. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // *Журн. физ. химии*. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077–2080.
28. Scuseria G.E. // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 257. P. 583–586.
29. Lebedev B.V., Markin A.V., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. // *Thermochim. Acta*. 2003. V. 399. № 3. P. 99–108.
30. McCullough J.P., Scott D.W. *Calorimetry of non-reacting systems*. London: Butterworth, 1968. 626 p.
31. *Codata key values for thermodynamics* / Eds. J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. New York, 1984.
32. Chase M.W.Jr. // *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph*. 1998. V. 9. P. 1951.

**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF FULLERENE DERIVATIVES $[R_nC_{60}]_2$, $R-Me_3Si$, $n = 3, 7$,
AND $R_{12}C_{60}$, $R-Me_3Si$ AND $(t-Bu)$**

A.V. Markin, M.N. Klimova, A.V. Tyurin, N.N. Smirnova

The temperature dependences of heat capacity $C_p^\circ = f(T)$ of fullerene derivatives $[(Me_3Si)_3C_{60}]_2$ (I), $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ (II), $(Me_3Si)_{12}C_{60}$ (III) and $(t-Bu)_{12}C_{60}$ (IV) are compared in the temperature range of 6–635 K. The temperature dependences of heat capacity have been studied by precision adiabatic vacuum calorimetry and differential scanning calorimetry in the ranges of 6.7–350 K and 320–635 K, respectively. In the intervals of 400–466 K and 448–570 K for (I) and (II), respectively, there has been an irreversible endothermic effect caused due to the dimer bond rupture between fullerene fragments and the destruction of the tested fullerene derivatives with heating. The thermodynamic characteristics of this transformation are analyzed. The low-temperature ($T \leq 50$ K) heat capacity is treated on the basis of the multifractal model. The experimental results for the fullerene derivatives have been used to calculate their standard thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ and $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ in the range from $T \rightarrow 0$ to 448 K and their standard entropies at $T = 298.15$ K. A comparison of the standard thermodynamic properties of the fullerene derivatives, dimer $(C_{60})_2$ and fullerite C_{60} is carried out.

Keywords: heat capacity, thermodynamic functions, fullerene derivatives.