

УДК 544.332.2.031+544.332.3 : 546.26+546.141

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БРОМИДА ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}Br_{24}$

Т.С. Папина, В.А. Лукьянова, С.И. Троянов, А.В. Бурцев, М.Г. Серов, В.А. Иоутси,
А.Г. Буяновская*, О.А. Левинская*

(кафедра физической химии; e-mail: tpapina@mail.ru)

В калориметре с вращающейся бомбой измерена энтальпия сгорания кристаллосольвата бромида фуллерена, $\Delta_c H^0(C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2, \text{кр}) = (-25986 \pm 166)$ кДж/мол, из которой рассчитана стандартная энтальпия образования, $\Delta_f H^0(C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2, \text{кр}) = (2375 \pm 166)$ кДж/мол. Оценены энтальпия образования $C_{60}Br_{24}(\text{кр})$ и средняя энтальпия разрыва связи C–Br. Проведено сопоставление значений энтальпии связи C–X (X = H, F, Cl, Br) в молекулах производных фуллерена C_{60} и органических соединений.

Ключевые слова: энтальпия сгорания, энтальпия образования, бромид фуллерена.

Количество новых соединений на базе фуллеренов огромно, однако экспериментальные данные по энтальпии образования крайне малочисленны. Данная работа является продолжением ряда выполненных в лаборатории термохимии им. В.Ф. Лугинина калориметрических определений величин энтальпии образования фуллерена C_{60} [1] и его галогенпроизводных: $C_{60}F_{18}$ [2], $C_{60}F_{36}$ [3], $C_{60}F_{48}$ [4], $C_{60}Cl_{30}$ [5]. В настоящей работе соединение $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$ получено в препаративных количествах, что позволило впервые экспериментально определить его энтальпию сгорания. На основании полученных результатов измерений рассчитаны энтальпия образования $C_{60}Br_{24}$ и энтальпия разрыва связи C–Br. Последняя величина сопоставлена со значениями энтальпии разрыва связей C–H, C–F, C–Cl, C–Br в галогенпроизводных предельных углеводородов и фуллерена C_{60} .

Экспериментальная часть

Синтез и характеристика вещества

Вещество, использованное для исследования, синтезировали путем прямого бромирования фуллерена по методике, близкой к описанной в [6]. В стеклянную колбу помещали мелкокристаллический фуллерен C_{60} (TERM USA; 99,95%) и жидкий бром в большом избытке. Содержимое колбы перемешивали магнитной мешалкой в течение нескольких суток. Затем избыток брома отгоняли, поместив колбу на водяную баню. Для окончательного удаления остатков брома сухой остаток выдерживали в течение 20 мин под вакуумом

или высушивали в токе воздуха. В результате получили порошок светло-коричневого цвета. Подобный синтез был проведен дважды.

Из литературы известно, что бромид фуллерена может образовывать сольваты с одной или двумя молекулами брома [7]. Для установления состава полученных образцов они были подвергнуты химическому анализу в ИНЭОС РАН. Содержание углерода определяли на автоматическом CHN(S,O)-анализаторе («Карло Эрба», модель 1106) по методике, разработанной для автоматического CHN-анализа элементо-органических соединений сложного состава [8]. Содержание брома определяли по методу Шенигера с визуальным меркуриметрическим титрованием бромид-ионов в поглотительном растворе (вода с добавлением пероксида водорода) в водно-спиртовой среде в присутствии двух индикаторов – бромфенолового синего и дифенилкарбазона [9]. Первые попытки определения брома по стандартной методике приводили к стабильно заниженным (на 1,0–1,5%) результатам, в то время как определение углерода проходило без осложнений. Как показали наши опыты, при определении брома в высокобромированных образцах, в данном случае бромфуллеренах (>70% Br), поправку к титру 0,01 М раствора нитрата ртути необходимо устанавливать по точным навескам бромида натрия, а не хлорида, как это принято в стандартной методике определения хлора и брома по Шенигеру в органических соединениях. Результаты химического анализа обоих образцов приведены в табл. 1, в кото-

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, д.28.

рой указано также теоретическое содержание углерода и брома в молекулах $C_{60}Br_{24}$ и сольватов с одной и двумя молекулами брома. Сопоставление этих данных свидетельствует о том, что состав обоих образцов соответствует формуле $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$. Эти данные согласуются с результатами расчета содержания углерода, основанными на определении количества CO_2 после калориметрических опытов по сжиганию бромидов фуллерена: 24,5 и 24,8% для образцов 1 и 2 соответственно.

Молекулярная масса $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$, рассчитанная по атомным массам 2005 г. [10], равна 2957,954. Плотность, рассчитанная на основании данных рентгеноструктурного анализа, составляет 3,0 г/см³.

Аппаратура и методика измерений

Для измерения энергии сгорания бромида фуллерена был использован описанный ранее [11] калориметр с бомбой, вращающейся вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. Стальной корпус бомбы внутри футерован платиной, крышка изготовлена из тантала и снабжена платиновыми капиллярами для впуска и выпуска газов, а также держателем тигля. Прокладки и запирающие наконечники клапанов выполнены из тефлона. Подъем температуры измеряли медным термометром сопротивления ($R_{298} = 49,99$ Ом) с помощью мостовой схемы, в которой в качестве нуля-прибора использовали микровольт-микроамперметр «Ф-116/1». Чувствительность измерения подъема температуры составляла около $5 \cdot 10^{-5}$ К. Поджигание образцов осуществляли путем пропускания разряда от конденсатора через платиновую проволочку диаметром 0,1 мм, которая находилась в соприкосновении с образцом.

Тепловое значение калориметра было определено в серии калибровочных опытов путем сжигания стандартной бензойной кислоты, полученной из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Теплота сгорания образца составляла $26432,5 \pm 1,9$ Дж/г в сертифицированных

условиях; поправку на небольшое отклонение от этих условий рассчитывали по формуле Джессупа [12]. Тепловое значение калориметра (W) составило 95343 ± 25 Дж/Ом. Погрешность, как и в опытах с бромидом фуллерена, выражена 95%-м доверительным интервалом.

Поскольку бромид фуллерена с трудом поддается сжиганию, в работе было уделено большое внимание подбору условий проведения опыта. Это касалось выбора вспомогательных веществ, их расположения в бомбе и оптимального давления кислорода. Образец приходилось сжигать совместно с веществами, имеющими высокую теплоту сгорания. В качестве таких вспомогательных веществ использовали бензойную кислоту или антрацен, причем брали их в таком количестве, что на теплоту от сгорания самого бромида фуллерена приходилось лишь около 5% от всего количества теплоты в опыте.

Перед калориметрическим опытом бромид фуллерена на гидравлическом прессе формовали в таблетку, которую помещали в предварительно взвешенный мешочек из полиэфирной пленки. Затем мешочек запаивали, взвешивали и размещали в платиновом тигле между тремя таблетками вспомогательного вещества: одна из них располагалась горизонтально на дне тигля, а две другие – вертикально у стенок тигля. В бомбу наливали 10 см³ титрованного раствора As_2O_3 и затем наполняли очищенным от горючих примесей кислородом до 4,0 МПа. При этих условиях удалось добиться сгорания образца без образования существенных количеств сажи или какого-либо остатка. В нескольких опытах проверяли отсутствие СО в продуктах сгорания с помощью индикаторных трубок с чувствительностью 0,0002%; ни в одном опыте монооксид углерода обнаружен не был.

Для расчета энергии сгорания исследуемого вещества необходимо знать величины энергии сгорания вспомогательных веществ. Стандартная удельная энергия сгорания пленки определена нами ранее

Таблица 1

Результаты анализа использованных образцов бромида фуллерена (мас.%)

Элемент	Образец 1 (анализ)	Образец 2 (анализ)	$C_{60}Br_{24}$ (теоретический расчет)	$C_{60}Br_{24} \cdot Br_2$ (теоретический расчет)	$C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$ (теоретический расчет)
C	24,39	24,29	27,314	25,754	24,363
Br	75,96	75,76	72,686	74,246	75,637
(C+Br)	100,35	100,05	–	–	–
Br/C	3,11	3,12	2,66	2,88	3,11

[13] и составляет $-22928,0 \pm 6,0$ Дж/г. Стандартная удельная энергия сгорания бензойной кислоты ($-26412,2 \pm 1,9$ Дж/г) рассчитана из сертификатной величины, указанной выше, путем введения поправки на приведение к стандартному состоянию. Для определения энергии сгорания образца антрацена, использованного в опытах по сжиганию $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$, в данной работе провели пять калориметрических опытов, в результате получили величину $\Delta_c u^0(C_{14}H_{10})$, равную $-39604,0 \pm 14,0$ Дж/г. Антрацен был предварительно очищен путем перекристаллизации продажного реактива из горячего бензола с последующей сушкой при пониженном давлении.

При сжигании в кислороде броморганических соединений некоторая часть брома переходит в HBr, а большая часть (90–97%) выделяется в виде свободного брома [14]. Чтобы довести продукты сгорания до однозначного состояния, перед опытом в бомбу помещают восстановитель, который переводит весь бром в HBr (раствор). В качестве восстановителя рекомендуется использовать титрованный раствор мышьяковистого ангидрида [14, 15], а для полного и быстрого завершения реакции восстановления проводят сжигание во вращающейся бомбе, что обеспечивает хорошее перемешивание содержимого. После калориметрического опыта раствор из бомбы переносят в мерную колбу, туда же добавляют промывные воды, тщательно выполаскивая бомбу горячей водой. Титрование полученного раствора 0,1 н раствором $KMnO_4$ дает возможность определить количество As_2O_3 , израсходованного на восстановление брома, и ввести соответствующую тепловую поправку. Эта методика сжигания броморганических соединений хорошо отработана и многократно использована в ряде термохимических работ [14, 15], а также в нашей лаборатории.

Однако при сжигании $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$ с бензойной кислотой возникло неожиданное осложнение: невозможно было определить конечную точку титрования бомбового раствора. Наше предположение о частичном окислении брома при сжигании до $HBrO_3$ подтвердили опыты с модельным раствором, близким по составу к бомбовому и содержащим небольшое количество $KBrO_3$. С этим раствором конечная точка титрования также не поддавалась определению. Более успешной оказалась попытка использовать в качестве вспомогательного вещества не бензойную кислоту, а антрацен. После опытов по сжиганию бромида фуллерена с антраценом на основании результатов титрования было рассчитано количество брома, выделяющегося при сгорании в свободном виде: от 94,3

до 97,4% от всего брома во взятой навеске $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$, в среднем 95%. Последняя величина и была взята за основу для расчета поправок на окисление As_2O_3 в опытах по сжиганию $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$ с бензойной кислотой. Ввести поправку на образование бромноватой кислоты в этих опытах не представляется возможным, так как неизвестно ее количество. Но близость результатов, полученных в опытах по сжиганию $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$ с бензойной кислотой и с антраценом, позволяет допустить, что количества $HBrO_3$ малы и не влияют на результат определения энергии сгорания бромида фуллерена в пределах ошибки эксперимента.

Количество HNO_3 , образующейся из азота (примесь в кислороде), воды и кислорода при сжигании в бомбе, определяли в калибровочных опытах титрованием бомбового раствора 0,1 н раствором NaOH; в опытах с $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$ количество HNO_3 принимали равным среднему из результатов анализа в калибровочных опытах. Это вполне допустимо ввиду малого количества HNO_3 и, следовательно, низкой величины связанной с этим поправки.

Результаты опытов по сжиганию хлорида фуллерена приведены в табл. 2, где приняты следующие обозначения: m – масса образца (определена путем взвешивания на весах фирмы «Меттлер» с чувствительностью $2 \cdot 10^{-6}$ г); Q – суммарное количество теплоты, выделившейся в опыте; q – энергия сгорания вспомогательных материалов (пленки и бензойной кислоты или антрацена); $q(As)$ – поправка на окисление мышьяковистого ангидрида (молярная энергия окисления As_2O_3 , равная -323842 кДж/мол [15], умножена на количество молей окислившегося As_2O_3); $q(c)$ – поправка на сгорание сажи (удельная энергия сгорания сажи, равная -32762 Дж/г, рассчитана из стандартной энтальпии образования CO_2 , массу сажи находят путем взвешивания платинового тигля до и после его прокалывания в пламени горелки); $q(ct)$ – поправка на приведение к стандартному состоянию (ход расчета поправки и необходимые для ее расчета величины взяты из [15], за исключением энергий растворения кислорода в воде, испарения воды, разбавления растворов HBr и окисления HBr до Br_2 , рассчитанных по данным [16]); $\Delta_c u^0$ – удельная энергия сгорания бромида фуллерена.

Удельную энергию сгорания рассчитывали по формуле:

$$-\Delta_c u^0 = (Q - q - q(As) - q(зак) + q(c) - q(ct) - q(HNO_3))/m,$$

где $q(зак)$ – энергия, вводимая от заряженного конденсатора для зажигания образцов (1,8 Дж во всех

Т а б л и ц а 2

Результаты опытов по определению энергии сгорания бромида фуллерена

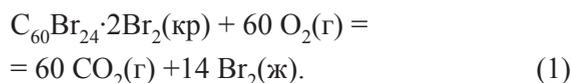
Номер опыта	<i>m</i> , г	<i>Q</i> , Дж	<i>q</i> , Дж	<i>q</i> (As), Дж	<i>q</i> (с), Дж	<i>q</i> (ст), Дж	$-\Delta_c u^0$, Дж/г
1	0,060197	13020,2	12417,0	43,8	0	23,2	8844,3
2	0,059115	12734,8	12148,1	43,0	0	22,5	8752,4
3	0,069868	13000,5	12290,6	50,9	0	45,6	8725,0
4	0,066971	12866,2	12176,0	48,8	0	45,5	8841,1
5	0,058231	12260,2	11686,0	42,4	2,1	17,2	8808,0
6	0,057114	12226,3	11665,6	41,5	0,6	17,0	8736,9

опытах); $q(\text{HNO}_3)$, – поправка на энергию образования азотной кислоты принята равной средней величине, найденной в калибровочных опытах (2,0 Дж).

В опытах 1–4 и 5–6 вспомогательным веществом служили бензойная кислота и антрацен соответственно. Среднее значение стандартной удельной энергии сгорания по результатам шести опытов найдено равным -8785 ± 56 Дж/г, что соответствует мольной энергии сгорания

$$\Delta_c U^0(\text{C}_{60}\text{Br}_{24} \cdot 2\text{Br}_2(\text{кр})) = -25986 \pm 166 \text{ кДж/мол}$$

и такой же по величине энтальпии сгорания, так как реакция протекает без изменения числа молей газов:



Из величины

$$\Delta_c H^0(\text{C}_{60}\text{Br}_{24} \cdot 2\text{Br}_2(\text{кр})) = -25986 \pm 166 \text{ кДж/мол}$$

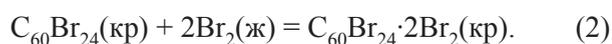
была рассчитана стандартная энтальпия образования

$$\Delta_f H^0(\text{C}_{60}\text{Br}_{24} \cdot 2\text{Br}_2(\text{кр})) = 2375 \pm 166 \text{ кДж/мол.}$$

В расчете использована также величина

$$\Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{г})) = -393,51 \pm 0,13 \text{ кДж/мол [17].}$$

Для перехода от полученной величины $\Delta_f H^0$ кристаллосольвата $\text{C}_{60}\text{Br}_{24} \cdot 2\text{Br}_2$ к энтальпии образования несольватированного бромида фуллерена следует учесть величину энтальпии сольватации, т.е. энтальпию реакции:



В литературе сведений по энтальпии сольватации галогенидов фуллерена найти не удалось. Принимая эту величину равной энтальпии плавления брома (взятой с обратным знаком)

$$\Delta_{\text{пл.}} H^0 = 10,573 \pm 0,021 \text{ кДж/мол [16],}$$

получаем для $\Delta_f H^0(\text{C}_{60}\text{Br}_{24}(\text{кр}))$ значение 2396 кДж/мол. Вносимую при этом погрешность можно ориентировочно оценить на основании данных [18] по энтальпии сольватации ($\Delta_{\text{сольв.}} H^0$) фуллерена C_{60} разными растворителями и их энтальпии плавления ($\Delta_{\text{пл.}} H^0$). Величины $\Delta_{\text{сольв.}} H^0$ не превышают 25 кДж на 1 моль растворителя, а их отличие от $\Delta_{\text{пл.}} H^0$ колеблется в пределах от -11 до $+15$ кДж/мол, в некоторых случаях приближаясь к нулю (например, для $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ и CCl_4 эти величины составляют соответственно 1,4; 0 и 1,7 кДж/мол). На основании этих данных можно заключить, что наш расчет, в котором учтена только энтальпия плавления брома, не приводит к заметному изменению $\Delta_f H^0(\text{C}_{60}\text{Br}_{24}(\text{кр}))$, причем суммарная погрешность не увеличивается ввиду довольно большой экспериментальной погрешности определения $\Delta_f H^0(\text{C}_{60}\text{Br}_{24} \cdot 2\text{Br}_2, \text{кр})$.

Из величины

$$\Delta_f H^0(\text{C}_{60}\text{Br}_{24}(\text{кр})) = 2396 \pm 166 \text{ кДж/мол}$$

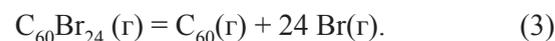
следуют значения энтальпии и энергии сгорания

$$\begin{aligned} \Delta_c H^0(\text{C}_{60}\text{Br}_{24}(\text{кр})) = \Delta_c U^0(\text{C}_{60}\text{Br}_{24}(\text{кр})) = \\ = -26007 \pm 166 \text{ кДж/мол,} \end{aligned}$$

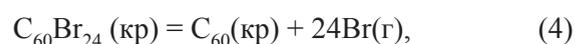
что соответствует удельной энергии сгорания

$$\Delta_c u^0(\text{C}_{60}\text{Br}_{24}(\text{кр})) = -9857 \pm 63 \text{ Дж/г.}$$

Среднюю энтальпию связи С–Вг можно представить как 1/24 энтальпии реакции отрыва атомов брома от фуллеренового каркаса в газовой фазе:



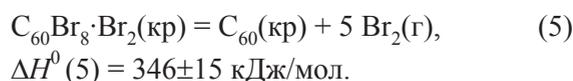
Однако фуллерен $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$ в газообразном состоянии не существует, при нагревании он разлагается на C_{60} и $\text{Br}_2(\text{г})$. Поэтому энтальпию связи С–Вг рассчитали как 1/24 энтальпии реакции



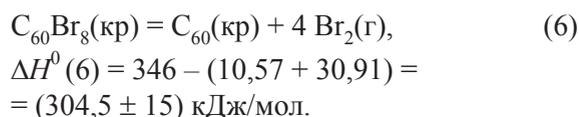
используя найденную в работе [1] величину $\Delta_f H^0(C_{60}(\text{кр}))$, равную 2355 ± 15 кДж/мол, и приведенную в справочнике [17] величину $\Delta_f H^0(\text{Br}(\text{г}))$, равную $111,87 \pm 0,12$ кДж/мол. В результате энтальпия связи C–Br составила 110 ± 7 кДж/мол. Такая оценка вполне допустима, поскольку из данных для фторидов фуллерена [2–4] следует, что величины энтальпии связи C–F, рассчитанные на основании величин энтальпии образования $C_{60}F_n$ и C_{60} в кристаллическом состоянии, не отличаются (в пределах экспериментальной погрешности) от рассчитанных для газовой реакции.

Обсуждение результатов

В литературе имеются данные для расчета энтальпии связи C–Br в другом бромиде фуллерена – $C_{60}Br_8$ [19]. В этой работе на дифференциальном сканирующем калориметре был измерен тепловой эффект разложения сольвата бромида фуллерена, имеющего состав $C_{60}Br_8 \cdot Br_2$. При 113°C происходило одновременно удаление сольватного брома и брома, связанного с фуллереновым каркасом:



Указанный тепловой эффект представляет собой сумму величин энтальпии двух реакций. Энтальпию удаления сольватного брома можно считать приблизительно равной энтальпии сублимации брома, т.е. сумме величин его энтальпии плавления, приведенной выше, и энтальпии испарения ($30,91 \pm 0,11$ кДж/мол) [17]; остальная часть измеренного теплового эффекта относится к реакции разложения $C_{60}Br_8$:



Отсюда можно рассчитать

$$\Delta_f H^0(C_{60}Br_8(\text{кр})) = 2174 \text{ кДж/мол}$$

и среднюю величину энтальпии связи C–Br, равную $134,5$ кДж/мол. Эта величина существенно отличается от полученной выше для $C_{60}Br_{24}$. Очевидно, при увеличении числа заместителей прочность связи уменьшается вследствие стерических затруднений, связанных с большим объемом атомов брома.

К настоящему времени известны средние величины энтальпии связи C–H в гидриде фуллерена $C_{60}H_{36}$ ($255,4 \pm 0,8$ кДж/моль [20]) и связи C–Cl в хлориде

фуллерена $C_{60}Cl_{30}$ (195 ± 5 кДж/мол [5]), а также средние величины энтальпии связи C–F во фторфуллеренах $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$, лежащие в диапазоне от 287 до 295 кДж/моль [2–4].

Интересно сопоставить эти величины с аналогичными величинами, характерными для обычных органических соединений. Необходимые данные были взяты из справочника [21].

В работе [20] показано, что величина энтальпии связи C–H в гидриде фуллерена близка к величине энтальпии гидрирования ароматических соединений до циклогексана или полициклических соединений, но ниже на 15–25 кДж/мол, чем значение энтальпии гидрирования двойной связи в алкенах и циклоалкенах.

Труднее выявить ароматический характер фуллерена при сравнении величин энтальпии связи C–F в органических соединениях и во фторированных фуллеренах. Дело в том, что значения энтальпии фторирования разных ароматических перфторированных соединений до перфторциклоалканов сильно различаются между собой. Так, например, при фторировании гексафторбензола средняя величина энтальпии фторирования равна 315 кДж/мол, тогда как для перфтортолуола она составляет 350 кДж/мол. Существенные различия наблюдаются в случае фторирования незамещенных алкенов и частично фторированных алкенов: (350–360) и (380–400) кДж/мол соответственно. По сравнению с энтальпией фторирования незамещенных алкенов энтальпия связи C–F при переходе к фторфуллеренам уменьшается на 60–70 кДж/мол.

В ряду хлорорганических соединений закономерности другие, чем в ряду фторорганических соединений. Средняя энтальпия хлорирования незамещенных алкенов составляет 210–220 кДж/мол, а в перхлорированных снижается до 188 кДж/мол. Таким образом, средняя энтальпия связи в хлорфуллерене $C_{60}Cl_{30}$ ниже энтальпии хлорирования незамещенных алкенов на 15–25 кДж/мол.

Энтальпия бромирования двойной связи в алкенах составляет около 160 кДж/мол. При переходе к бромидам фуллерена энтальпия связи C–Br становится ниже на 25–50 кДж/мол (в зависимости от числа атомов брома). У фторидов фуллерена зависимость энтальпии связи C–F от числа заместителей значительно слабее.

Таким образом, при переходе от галогенпроизводных углеводородов к галогенпроизводным фуллерена C_{60} наблюдается уменьшение величин энергии связи в случае любого заместителя X (H, F, Cl, Br).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolesov V.P., Pimenova S.M., Pavlovich V.K. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 1996. **28**. P. 1121.
2. Папина Т.С., Лукьянова В.А., Горюнков А.А. et al. // ЖФХ. 2007. **81**. № 10. С. 1753.
3. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. **104**. P. 5403.
4. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1999. **31**. P. 1321.
5. Папина Т.С., Лукьянова В.А., Троянов С.И. et al // ЖФХ. 2007. **81**. № 2. С. 211.
6. Troshin P.A., Kolesnikov D., Burtsev A.V. et al. // Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct. 2003. **11**. № 1. P.47
7. Troyanov S.I., Troshin P.A., Boltalina O.V., Kemnitz E. // Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct. 2003. **11**. N 1. P.61
8. Масленникова Н.Д., Кипаренко Л.М., Буяновская А.Г., Терентьева Е.А. // Журн. аналит. химии. 1993. **48**. № 3. С. 547.
9. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М. и др. Методы количественного органического элементного микроанализа. М., 1987.
10. Atomic Weights of the Elements 2005 (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2006. **78**. P. 2051.
11. Колесов В.П., Славуцкая Г.М., Алехин С.П., Скуратов С.М. // ЖФХ. 1972. **46**. № 8. С. 2138.
12. Mosselman C., Churney K.L. // Combustion Calorimetry / Eds. S. Sunner, M. Mansson. Oxford, 1979. Ch. 3. P. 3–14.
13. Папина Т.С., Пименова С.М., Лукьянова В.А., Колесов В.П. // ЖФХ. 1995. **69**. С.2148.
14. Smith L. Hubbard W.N. // Experimental Thermochemistry. Vol. 1. / Ed. F.D. Rossini N.Y.;L., 1956. Ch 8.
15. Bjellerup L. // In: Experimental Thermochemistry. Vol. 2. /Ed. By H.A. Skinner. N.Y.;L., 1962. Ch 3.
16. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко Вып. 1. М., 1968.
17. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics / Ed. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. N.Y.; L., 1989.
18. Korobov M.V., Stukalin E.B., Mirakyan A.L. et al. // Carbon. 2003. **41**. P. 2751.
19. Denisenko N.I., Troshin P.A., Boltalina O.V. // Electrochem. Soc. Proceedings. 2001. **11**. P. 277.
20. Pimenova S.M., Melkhanova S.V., Kolesov V. P. // J. Phys. Chem. B. 2002. **106**. P. 2127
21. Pedley J.B. // Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. Texas: TRC Data Series. 1994. Vol. 1.

Поступила в редакцию 19.04.12

THE STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF FULLERENE BROMIDE

 $C_{60}Br_{24}$

T.S. Papina, V.A. Lukyanova, S.I. Troyanov, A.V. Burtsev, M.G. Serov, V.A. Ioutsy, A.G. Buyanovskaya, O.A. Levinskaya

(Division of Physical Chemistry)

The enthalpy of combustion of crystal solvate $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$ was measured in a rotating-bomb calorimeter: $\Delta_c H^0(C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2, cr) = (-25986 \pm 166)$ kJ/mol. The result was used to calculate the standard enthalpy of formation, $\Delta_f H^0(C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2, cr) = (2375 \pm 166)$ kJ/mol. The enthalpy of formation of $C_{60}Br_{24}(cr)$ and dissociation enthalpy of C–Br bond were estimated. The last value was compared with the C–X (X=H, F, Cl, Br) bond enthalpies in derivatives of fullerene C_{60} and in organic compounds.

Key words: enthalpy of combustion, enthalpy of formation, fullerene bromide.

Сведения об авторах: Папина Татьяна Семеновна – ст. науч. сотр. лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (trpapina@mail.ru); Лукьянова Вера Александровна – ст. науч. сотр. лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (lukyanova@phys.chem.msu.ru); Троянов Сергей Игоревич – вед. научн. сотр. лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, профессор (stroyano@thermo.chem.msu.ru); Буцев Александр Владимирович – студент химического факультета МГУ; Серов Михаил Георгиевич – аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ; Иоутси Виталий Алексеевич – мл. науч. сотр. лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ; Буяновская Анастасия Георгиевна – зав. лабораторией микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, канд. хим. наук; Левинская Ольга Александровна – инженер лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.