

УДК 544.332.2.031

Оригинальная статья

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

А.Р. Эль Занин¹, С.В. Борознин¹, И.В. Запороцкова¹, Н.П. Борознина¹, Л.В. Кожитов²,
А.В. Попкова³

¹*ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»*

400062, Россия, Волгоград, Университетский пр., 100

²*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет
МИСиС»*

119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4

³*НИИ НПО «Луч»*

142103, Россия, Московская область, Подольск, ул. Железнодорожная, 24

nmtb-201_341523@volsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.317

Аннотация: В связи с высокой практической ценностью и, как следствие, активным изучением углеродных наноматериалов, актуальным является вопрос о методах исследования их физико-химических, в частности, термодинамических свойств. В настоящей работе рассматривается возможность применения нескольких подходов для оценки стандартной энтальпии образования фуллеренов в газовой фазе. Были рассчитаны стандартные энтальпии образования в газовой фазе фуллеренов C₆₀ и C₇₀ методами Лайдлера, Франклина, Соудерса – Мэтьюза – Харда, Джобака – Рида. Был получен ряд аналитических зависимостей стандартной энтальпии образования в газовой фазе от числа атомов углерода в молекулах фуллеренов. Проведено сравнение полученных значений с экспериментальными данными, определена относительная погрешность расчета. Сделан вывод об ограниченной применимости предлагаемых методов для определения стандартной энтальпии образования фуллеренов в газовой фазе. Полученные значения стандартной энтальпии образования наиболее удовлетворительным методом из рассмотренных для фуллеренов C₆₀ и C₇₀ составляют 2448,90 и 2857,05 кДж/моль, а относительные погрешности составляют 4,44% и 5,95% соответственно. Таковым является метод Соудерса – Мэтьюза – Харда. Представленные аналитические зависимости позволяют проводить экспрессную оценку стандартной энтальпии образования фуллеренов в газовой фазе при малом количестве входных данных.

Ключевые слова: аддитивные расчетные схемы, углеродные наноматериалы, термодинамические свойства.

1. Введение

Фуллерены – соединения, по своему геометрическому строению представляющие выпуклые многогранники, в вершинах которых расположены атомы углерода; наряду с графитом и алмазом являются аллотропными модификациями углерода. С момента получения первого представителя данного класса в 1985 году [1] и до настоящего времени исследовательский интерес к ним не угасает. Это обуславливается в том числе значительным потенциалом их практического применения, проистекающего из уникальности свойств фуллеренов и их производных.

Так, адсорбционная активность, являющаяся следствием наличия у фуллеренов полости, позволяет говорить об использовании их в сфере водородной энергетики для хранения водорода [2-4], в медицине для адресной доставки лекарственных средств [5-8]. Пленки на основе фуллеритовой фазы, содержащей титан, могут быть использованы в качестве защитных и антифрикционных покрытий [9], а подобные пленки, содержащие олово, могут найти применение при производстве литий – ионных аккумуляторов [10]. У эндодральных фуллеренов с внедренными атомами щелочных и щелочноземельных металлов было обнаружено свойство сверхпроводимости [11-14], что может быть полезно в приложениях электроники. Наиболее изученными представителями рассматриваемого класса являются фуллерены C_{60} и C_{70} . Все вышесказанное обосновывает практическую ценность фуллеренов, их значимость для научно-технического прогресса и инноваций в обширном спектре сфер человеческой деятельности.

Несмотря на имеющиеся успехи в рассматриваемой области, экспериментальные исследования свойств фуллеренов часто являются затруднительными. Это связано со сложностями в получении достаточного для этого количества фуллеренов, нестабильностью большого числа представителей данного класса соединений. Поэтому широкое распространение получили теоретические методы. При этом исследователи продолжают создавать новые модели и адаптировать уже существующие под конкретные задачи [15, 16]; данная тенденция характерна для широкого спектра соединений, а не только для фуллеренов [17-20]. Существует большое число программных пакетов, позволяющих проводить компьютерное моделирование наносистем методами квантовой химии [21]. Таким способом могут быть определены значения термодинамических величин, к которым относится и стандартная энтальпия образования [22-24].

Стандартная энтальпия образования представляет собой количество теплоты, необходимое для образования соединения из простых веществ при стандартных условиях. Для фуллеренов C_{60} и C_{70} значения этой величины определены экспериментально [25-30]. Для получения информации о стандартной энтальпии образования других фуллеренов исследователи применяют теоретические методы, о чем говорилось ранее. Несмотря на высокую точность квантово-химических методов их применение требует наличия значительных вычислительных мощностей, а время проведения моделирования в зависимости от ряда факторов может оказаться довольно большим.

В настоящей работе мы предлагаем рассмотреть возможность применения для описанных выше задач разработанных в рамках

химической термодинамики органических соединений эмпирических расчетных методов определения стандартной энтальпии образования. Предполагаемыми преимуществами такого подхода являются экспрессность, малое количество входных данных и возможность проведения расчетов без применения вычислительной техники.

2. Описание метода

Опишем условия, для которых далее будут рассчитываться энтальпии образования. Как говорилось выше, рассматриваться будут энтальпии образования в стандартных условиях, т. е. при температуре, равной 298,15 К и давлении в одну атмосферу. Также принимаем, что образование вещества происходит в газовой фазе. Обозначим стандартную энтальпию образования вещества в газовой фазе как $\Delta_f H_{298}$ (газ.).

Молекулы фуллеренов рассматривались в двух приближениях:

(I). атомы углерода в фуллеренах связаны только одинарными и двойными связями;

(II). атомы углерода в фуллеренах связаны одинарными, двойными и делокализованными π -связями.

Все связи одного типа принимаются эквивалентными. Оба подхода не отражают реальное строение молекул фуллеренов. Так, хотя в молекуле C_{60} действительно выделяются два типа связей, называемых одинарными и двойными, их характеристики в некоторой степени отличаются от одинарных и двойных связей в молекулах других органических соединений [31]. Молекула C_{70} имеет еще более сложное строение и в ней выделяют еще большее количество типов связей по признаку длины [32]. Тем не менее, использование оговоренных нами выше допущений мы считаем достаточно обоснованным. Такого рода упрощения требуются для рассмотрения фуллеренов в рамках выбранных аддитивных расчетных схем. В противном случае это было бы невозможно.

Значения величин в рамках аддитивных расчетных схем складываются из вкладов отдельных связей, атомов или групп атомов, обозначенных далее как H (см. Таблицу 1). Мы выбрали 4 таких метода [33-36]: метод Лайдлера, метод Франклина, метод Соудерса – Мэтьюза – Харда, метод Джобака – Рида.

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим сущности каждого метода применительно к решаемой задаче. При этом учтем, что для приближения (I) число одинарных связей n и число двойных связей m в молекулах фуллеренов может быть определено исходя из числа атомов x , составляющих молекулу. Таким

образом,

$$n = x, m = \frac{x}{2}. \quad (1)$$

Как было отмечено выше, в C_{60} присутствуют только одинарные и двойные связи, поэтому в обоих приближениях строение молекулы будет одинаковым. В молекуле C_{70} в экваториальном поясе пять шестичленных циклов с делокализованными π -связями[37]; эта особенность учитывается в рамках приближения(II).

Таблица 1. Вклады связей, групповые вклады и поправки для выбранных аддитивных схем.

Для расчетов по методу Лайдлера	
Связь	H , кДж/моль
$C-C$	-1,88
$C=C$	125,89
Для расчетов по методу Франклина	
Группа	H , кДж/моль
$>C=C<$	102,42
$\approx C-$	5,57
Для расчетов по методу Соудерса – Мэтьюза – Харда	
Группа	H , кДж/моль
$>C=$	45,19
$\approx C-$	5,48
Поправка на каждую группу $= C - C =$ $ \quad $	-8,75
Для расчетов по методу Джобака – Рида	
Группа	H , кДж/моль
$>C_{ring}$	46,43

Метод Лайдлера учитывает вклады в стандартную энтальпию образования одинарных и двойных связей углерод – углерод. Поправок на наличие делокализованных π -связей в данной схеме не имеется. Следовательно, возможно рассмотрение решения по данному методу только в рамках приближения(I). В общем виде выражение для расчета может быть записано как

$$\Delta_f H_{298}(\text{газ.}) = xH(C-C) + \frac{x}{2}H(C=C) = (H(C-C) + \frac{1}{2}H(C=C))x. \quad (2)$$

В методах Франклина, Соудерса – Мэтьюза – Харда и Джобака – Рида в расчетах учитываются вклады групп атомов. Приведем далее выражения для расчета стандартной энтальпии образования фуллеренов по вышеупомянутым схемам.

По Франклину в приближении(I):

$$\Delta_f H_{298}(\text{газ.}) = \frac{1}{2} H(> C = C <)x. \quad (3)$$

По Франклину во приближении(II) (символом \approx обозначим две делокализованные π -связи):

$$\Delta_f H_{298}(\text{газ.}) = aH(> C = C <) + a'H(\approx C-), \quad (4)$$

где b и b' – число групп $> C = C <$ и $\approx C-$ соответственно.

По Соудерсу – Мэтьюзу – Харду в приближении(I):

$$\Delta_f H_{298}(\text{газ.}) = (H(> C =) + \frac{1}{2} H(\begin{array}{c} = C - C = \\ | \quad | \end{array}))x. \quad (5)$$

По Соудерсу – Мэтьюзу – Харду в приближении(II):

$$\Delta_f H_{298}(\text{газ.}) = bH(> C =) + b'H(\approx C-) + cH(\begin{array}{c} = C - C = \\ | \quad | \end{array}), \quad (6)$$

где b и b' – число групп $> C =$ и $\approx C-$ соответственно, c – число групп $\begin{array}{c} = C - C = \\ | \quad | \end{array}$.

По Джобаку – Риду в приближении(II):

$$\Delta_f H_{298}(\text{газ.}) = 68,29 + xH(> C =_{ring}) \quad (7)$$

В рамках метода Джобака – Рида использование приближения(II) невозможно, поскольку в рамках него делокализованные π -связи отдельно не рассматриваются.

Как уже упоминалось ранее, наиболее изученными представителями класса фуллеренов являются соединения C_{60} и C_{70} и по ним имеются достоверные экспериментальные данные, поэтому именно для этих двух случаев будем проводить расчет в дальнейшем. Эталонные значения были подобраны в соответствии с информацией, содержащейся в базе данных NIST [38]. Среднее значение стандартной энтальпии образования фуллерена C_{60} в газовой фазе составляет $\Delta_f H_{298}(\text{газ.}) = 2560,00$ кДж/моль. Для случая фуллерена C_{70} потребовалось произвести дополнительные расчеты: значение стандартной энтальпии образования в газовой фазе в базе данных отсутствовало, однако имелась информация о стандартной энтальпии образования в твердом состоянии $\Delta_f H_{298}(\text{тв.})$ и стандартной энтальпии сублимации $\Delta_{sub} H_{298}$. Стандартная энтальпия образования в газовой фазе может быть рассчитана как $\Delta_f H_{298}(\text{газ.}) = \Delta_f H_{298}(\text{тв.}) + \Delta_{sub} H_{298}$.

Посчитанное значение стандартной энтальпии образования в газовой фазе фуллерена C_{70} составило 2696,50 кДж/моль.

Очевидно, что в приближении(I) зависимость $\Delta_f H_{298}(\text{газ.})(x)$ во всех случаях имеет линейный характер; аналитически они могут быть записаны в виде (8), (9), (10), (11) для схем Лайдлера, Франклина, Соудерса –

Мэтьюза – Харда и Джобака – Рида соответственно:

$$\Delta_f H_{298} (\text{газ.}) = 61,065x, \quad (8)$$

$$\Delta_f H_{298} (\text{газ.}) = 51,210x, \quad (9)$$

$$\Delta_f H_{298} (\text{газ.}) = 40,815x, \quad (10)$$

$$\Delta_f H_{298} (\text{газ.}) = 68,290 + 46,430x. \quad (11)$$

Сравнение полученных значений стандартной энтальпии образования с экспериментальными значениями приведено в Таблице 2, где $\delta (\Delta_f H_{298} (\text{газ.}))$ – относительная погрешность.

Таблица 2. Расчетные, эталонные значения стандартной энтальпии образования фуллеренов C_{60} и C_{70} (в двух приближениях) и относительные погрешности их расчета.

Значения	C_{60}	C_{70}	
		(I)	(II)
$\Delta_f H_{298} (\text{газ.})$ по Лайдлеру, кДж/моль	3663,90	4274,55	-
$\delta (\Delta_f H_{298} (\text{газ.}))$ по Лайдлеру, %	43,12	58,52	-
$\Delta_f H_{298} (\text{газ.})$ по Франклину, кДж/моль	3072,60	3584,70	2745,02
$\delta (\Delta_f H_{298} (\text{газ.}))$ по Франклину, %	20,02	32,94	1,80
$\Delta_f H_{298} (\text{газ.})$ по Соудерсу – Мэтьюзу – Харду, кДж/моль	2448,90	2857,05	1797
$\delta (\Delta_f H_{298} (\text{газ.}))$ по Соудерсу – Мэтьюзу – Харду, %	4,44	5,95	33,36
$\Delta_f H_{298} (\text{газ.})$ по Джобаку – Риду, кДж/моль	2854,09	3318,39	-
$\delta (\Delta_f H_{298} (\text{газ.}))$ по Джобаку – Риду, %	11,49	23,06	-
Эталонное значение $\Delta_f H_{298} (\text{газ.})$, кДж/моль	2560,00	2696,50	

Наиболее удовлетворительные результаты в случае учета одинарных и двойных связей показал метод Соудерса – Мэтьюза – Харда, в случае учета также делокализованных π -связей – метод Франклина.

4. Заключение

В ходе работы мы, приняв ряд допущений, рассчитали стандартные энтальпии образования в газовой фазе фуллеренов C_{60} и C_{70} с использованием эмпирических методов (аддитивных схем) Лайдлера, Франклина, Соудерса – Мэтьюза – Харда, Джобака – Рида. Для каждого случая были определены погрешности расчета. В рамках приближения (I) для каждого метода удалось установить вид аналитических зависимостей стандартной энтальпии образования в газовой фазе фуллеренов от числа атомов углерода, входящих в состав молекулы.

Анализируя все вышесказанное, мы можем сделать вывод, что

разработанные в рамках химической термодинамики органических соединений методы в большинстве своем не могут дать достаточно точных значений рассматриваемой величины для фуллеренов. Тем не менее, ограниченное применение метода Соудерса – Мэтьюза – Харда, мы считаем вполне возможным, однако необходимо установить, в каком интервале значений зависимость стандартной энтальпии образования в газовой фазе от числа атомов углерода в молекуле фуллерена можно считать линейной. Однако, очевидна необходимость усовершенствования существующих или разработки новых подходов для расчетного определения стандартной энтальпии образования фуллеренов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема «FZUU-2023-0001»).

Библиографический список:

1. **Kroto, H.W.** C₆₀: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien et al. // Nature. – 1985. – V. 318. – P. 162-163. DOI: 10.1038/318162a0.
2. **Neuman, M.U.** Nanomaterials for hydrogen storage applications: a review / M.U. Neuman, S.S. Srinivasan, A.R. Phani et al. // Journal of Nanomaterials. – 2008. – V. 2008. – Art. ID. 950967. – 9 p. DOI: 10.1155/2008/950967.
3. **Oku, T.** Hydrogen storage in boron nitride and carbon nanomaterials / T. Oku // Energies. – 2014. – V. 8. – I. 1. – P. 319-337. DOI: 10.3390/en8010319.
4. **Wang, Q.** Theoretical study of hydrogen storage in Ca-coated fullerenes / Q. Wang, Q. Sun, P. Jena et al. // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2009. – V. 5. – I. 2. – P. 374-379. DOI: 10.1021/ct800373g.
5. **Anilkumar, P.** Fullerenes for applications in biology and medicine // Current Medicinal Chemistry / P. Anilkumar, F. Lu, L. Cao et al. // Current Medicinal Chemistry. – 2011. – V. 18. – I. 14. – P. 2045-2059. DOI: 10.2174/092986711795656225.
6. **Kumar, M.** C₆₀-fullerenes as drug delivery carriers for anticancer agents: promises and hurdles / M. Kumar, K. Raza // Pharmaceutical Nanotechnology. – 2017. – V. 5. – I. 3. – P. 169-179. DOI: 10.2174/2211738505666170301142232.
7. **Kazemzadeh, H.** Fullerene-based delivery systems / H. Kazemzadeh, M. Mozafari // Drug Discovery Today. – 2019. – V. 24. – I. 3. – P. 898-905. DOI: 10.1016/j.drudis.2019.01.013.
8. **Kian, M.** Adsorption behavior of aromasin onto C₂₀ and C₂₄ nano-cages: density functional theory study / M. Kian, E. Tazikeh-Lemeski // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 65. – I. 12. – P. 1848-1853. DOI: 10.1134/S0036023620120074.
9. **Baran, L.V.** Annealing effect on the structure, phase composition, and nanohardness of titanium/fullerite films / L.V. Baran // Inorganic Materials. – 2010. – V. 46. – I. 8. – P. 824-832. DOI: 10.1134/S0020168510080042.
10. **Baran, L.V.** Effect of metal content on the structure and phase composition of Fullerite-Sn films / L.V. Baran // Inorganic Materials. – 2013. – V. 49. – I. 3. – P. 257-265. DOI: 10.1134/S0020168513020015.
11. **Baenitz, M.** Superconductivity of Rb₂CsC₆₀: ac response and upper critical field / M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders et al. // Solid State Communications. – 1994. – V. 91. – I. 5. – P. 337-340. DOI: 10.1016/0038-1098(94)90629-7.
12. **Wang, P.** Superconductivity in Langmuir-Blodgett multilayers of fullerene (C₆₀) doped with potassium / Wang P., Metzger R.M., Bandow S. et al. // Journal of Physical Chemistry. – 1993. – V. 97. – I. 12. – P. 2926-2927. DOI: 10.1021/j100114a016.
13. **Rosseinsky, M.J.** Superconductivity at 28 K in Rb_xC₆₀ / M.J. Rosseinsky, A.P. Ramirez, S.H. Glarum et al. // Physical Review Letters. – 1991. – V. 66. – I. 21. – P. 2830. DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.2830.
14. **Sidorov, N.S.** Intercalation of C₆₀ fullerene crystals with calcium and barium via self-propagating high-temperature synthesis / N.S. Sidorov, A.V. Palnichenko, O.G. Rybchenko et al. // Inorganic Materials. – 2010. – V. 46. – I. 5. – P. 476-479. DOI: 10.1134/S0020168510050079.
15. **Kalinkin, A.N.** Calculation of the free energy of fullerenes in the Gross-Neveu model / A.N. Kalinkin,

- V.M. Skorikov // *Inorganic Materials*. – 2002. – V. 38. – I. 3. – P. 212-215. DOI: 10.1023/A:1014706429759.
16. **Yudina, N.V.** Calculation of fullerene parameters by the implemented one-dimensional method for determination of eigenvalues and eigenfunctions in one-dimensional clusters of planar, cylindrical, and spherical geometry / N.V. Yudina, N.R. Sadykov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2019. – V. 64. – I. 1. – P. 98-107. DOI: 10.1134/S0036023619010212.
17. **Stolyarova, V.L.** The potential of the Wilson method in the calculation of the thermodynamic properties of oxide systems at high temperatures / V.L. Stolyarova, V.A. Vorozhtcov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – V. 66. – I. 9. – P. 1396-1404. DOI: 10.1134/S0036023621090163.
18. **Первошиков, А.В.** Уравнение состояния периклаза на основе функций Планка–Эйнштейна / А.В. Первошиков, А.И. Максимов, И.И. Бабаян и др. // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68. – № 2. – С. 191-202. DOI: 10.31857/S0044457X22601407.
19. **Volokhov, V.M.** Predictive modeling of molecules of high-energy heterocyclic compounds / V.M. Volokhov, T.S. Zyubina, A.V. Volokhov et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – V. 66. – I. 1. – P. 78-88. DOI: 10.1134/S0036023621010113
20. **Тупицын, А.А.** Оценка стандартной энтальпии образования кристаллических боратов щелочных металлов / А.А. Тупицын, В.А. Бычинский, М.В. Штенберг и др. // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68. – № 3. – С. 325-332. DOI: 10.31857/S0044457X22601808.
21. **Malyschkina, M.V.** Modern software for computer modeling in quantum chemistry and molecular dynamics / M.V. Malyschkina, A.S. Novikov // *Compounds*. – 2021. – V. 1. – I. 3. – P. 134-144. DOI: 10.3390/compounds1030012.
22. **Chan, B.** From C₆₀ to infinity: large-scale quantum chemistry calculations of the heats of formation of higher fullerenes / B. Chan, Y. Kawashima, M. Katouda et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – V. 138. – I. 4. – P. 1420-1429. DOI: 10.1021/jacs.5b12518.
23. **Chan, B.** Fullerene thermochemical stability: accurate heats of formation for small fullerenes, the importance of structural deformation on reactivity, and the special stability of C₆₀ / B. Chan // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – V. 124. – I. 33. – P. 6688-6698. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c04732.
24. **Cioslowski, J.** Standard enthalpies of formation of fullerenes and their dependence on structural motifs / J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – V. 122. – I. 34. – P. 8265-8270. DOI: 10.1021/ja001109+.
25. **Kolesov, V.P.** Enthalpies of combustion and formation of fullerene C₆₀ / V.P. Kolesov, S.M. Pimenova, V.K. Pavlovich et al. // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1996. – V. 28. – I. 10. – P. 1121-1125. DOI: 10.1006/jcht.1996.0098
26. **Diogo, H.P.** Enthalpies of formation of buckminsterfullerene (C₆₀) and of the parent ions C₆₀⁺, C₆₀²⁺, C₆₀³⁺ and C₆₀⁻ / H.P. Diogo, M.E.M. da Piedade, T.J.S. Dennis et al. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1993. – V. 89. – I. 19. – P. 3541-3544. DOI: 10.1039/FT9938903541.
27. **Beckhaus, H.D.** The stability of buckminsterfullerene (C₆₀): experimental determination of the heat of formation / H.D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao et al. // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 1992. – V. 31. – I. 1. – P. 63-64. DOI: 10.1002/anie.199200631.
28. **Beckhaus, H.D.** C₇₀ is more stable than C₆₀: experimental determination of the heat of formation of C₇₀ / H.D. Beckhaus, S. Verevkin, C. Rüchardt et al. // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 1994. – V. 33. – I. 9. – P. 996-998. DOI: 10.1002/anie.199409961.
29. **Kiyobayashi, T.** Combustion calorimetric studies on C₆₀ and C₇₀ / T. Kiyobayashi, M. Sakiyama // *Fullerene Science and Technology*. – 1993. – V. 1. – I. 3. – P. 269-273. DOI: 10.1080/15363839308011895.
30. **Steele, W.V.** Standard enthalpy of formation of buckminsterfullerene / W.V. Steele, R.D. Chirico, N.K. Smith et al. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – V. 96. – I. 12. – P. 4731-4733. DOI: 10.1021/j100191a003.
31. **Taylor, R.** Rationalisation of the most stable isomer of a fullerene C_n / R. Taylor // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1992. – I. 1. – P. 3-4. DOI: 10.1039/P2992000003.
32. **Bühl, M.** Spherical aromaticity of fullerenes / M. Bühl, A. Hirsch // *Chemical Reviews*. – 2001. – V. 101. – I. 5. – P. 1153-1184. DOI: 10.1021/cr990332q.
33. **Amend, J.P.** Group additivity equations of state for calculating the standard molal thermodynamic properties of aqueous organic species at elevated temperatures and pressures / J.P. Amend, H.C. Helgeson // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – V. 61. – I. 1. – P. 11-46. DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00306-7.
34. **Ивашкина, Е.Н.** Термодинамический анализ реакций получения низших олефинов в технологии FCC на основе учета функциональных групп в молекулах углеводов и квантовой химии / Е.Н. Ивашкина, С.К. Фуртан // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 11. – С. 101-114. DOI: 10.18799/24131830/2022/11/3774.
35. **Павлинов, Л.И.** Расчеты термодинамических свойств полимеров / Л.И. Павлинов, Г.Н. Марченко,

- Ю.А. Лебедев // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – № 7. – С. 1172-1196. DOI: 10.1070/RC1984v053n07ABEH003089.
36. **Joback, K.G.** Estimation of pure-component properties from group-contributions / K.G. Joback, R.C. Reid // *Chemical Engineering Communications*. – 1987. – V. 57. – I. 1-6. P. 233-243. DOI: 10.1080/00986448708960487.
37. **Kovalenko, V.I.** Regularities in the molecular structures of stable fullerenes / V.I. Kovalenko, A.R. Khamatgalimov // *Russian Chemical Reviews*. – 2006. – V. 75. – I. 11. – P. 981-988. DOI: 10.1070/RC2006v075n11ABEH003620
38. NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69 / ed. by P.J. Linstrom, W.G. Mallard. – Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology, 2023. – Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry>. – 23.01.2023.

References

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, 1985, vol. 318, pp. 162-163. DOI: 10.1038/318162a0
2. Neuman M.U., Srinivasan S.S., Phani A.R. et al. Nanomaterials for hydrogen storage applications: a review, *Journal of Nanomaterials*, 2008, vol. 2008, art. id. 950967, 9 p. DOI: 10.1155/2008/950967.
3. Oku T. Hydrogen storage in boron nitride and carbon nanomaterials, *Energies*, 2014, vol. 8, issue 1, pp. 319-337. DOI: 10.3390/en8010319
4. Wang Q., Sun Q., Jena P. et al. Theoretical study of hydrogen storage in Ca-coated fullerenes, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009, vol. 5, issue 2, pp. 374-379. DOI: 10.1021/ct800373g
5. Anilkumar P., Lu F., Cao L. et al. Fullerenes for applications in biology and medicine, *Current Medicinal Chemistry*, 2011, vol. 18, issue 14, pp. 2045-2059. DOI: 10.2174/092986711795656225
6. Kumar M., Raza K. C₆₀-fullerenes as drug delivery carriers for anticancer agents: promises and hurdles, *Pharmaceutical Nanotechnology*, 2017, vol. 5, issue 3, pp. 169-179. DOI: 10.2174/2211738505666170301142232.
7. Kazemzadeh H., Mozafari M. Fullerene-based delivery systems, *Drug Discovery Today*, 2019, vol. 24, issue 3, pp. 898-905. DOI: 10.1016/j.drudis.2019.01.013
8. Kian M., Tazikeh-Lemeski E. Adsorption behavior of aromasin onto C₂₀ and C₂₄ nano-cages: density functional theory study, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, vol. 65, issue 12, pp. 1848-1853. DOI: 10.1134/S0036023620120074.
9. Baran L.V. Annealing effect on the structure, phase composition, and nanohardness of titanium/fullerite films, *Inorganic Materials*, 2010, vol. 46, issue 8, pp. 824-832. DOI: 10.1134/S0020168510080042.
10. Baran L.V. Effect of metal content on the structure and phase composition of Fullerite-Sn films, *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, issue 3, pp. 257-265. DOI: 10.1134/S0020168513020015.
11. Baenitz M., Heinze M., Lüders K. et al. Superconductivity of Rb₂CsC₆₀: ac response and upper critical field, *Solid State Communications*, 1994, vol. 91, issue 5, pp. 337-340. DOI: 10.1016/0038-1098(94)90629-7.
12. Wang P., Metzger R.M., Bandow S. et al. Superconductivity in Langmuir-Blodgett multilayers of fullerene (C₆₀) doped with potassium, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 97, issue 12, pp. 2926-2927. DOI: 10.1021/j100114a016.
13. Rosseinsky M.J., Ramirez A.P., Glarum S.H. et al. Superconductivity at 28 K in Rb_xC₆₀, *Physical Review Letters*, 1991, vol. 66, issue 21, p. 2830. DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.2830.
14. Sidorov N.S., Palnichenko A.V., Rybchenko O.G. et al. Intercalation of C₆₀ fullerene crystals with calcium and barium via self-propagating high-temperature synthesis, *Inorganic Materials*, 2010, vol. 46, issue 5, pp. 476-479. DOI: 10.1134/S0020168510050079.
15. Kalinkin A.N., Skorikov V.M. Calculation of the free energy of fullerenes in the Gross-Neveu model, *Inorganic Materials*, 2002, vol. 38, issue 3, pp. 212-215. DOI: 10.1023/A:1014706429759.
16. Yudina N.V., Sadykov N.R. Calculation of fullerene parameters by the implemented one-dimensional method for determination of eigenvalues and eigenfunctions in one-dimensional clusters of planar, cylindrical, and spherical geometry, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, vol. 64, issue 1, pp. 98-107. DOI: 10.1134/S0036023619010212.
17. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. The potential of the Wilson method in the calculation of the thermodynamic properties of oxide systems at high temperatures, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, issue 9, pp. 1396-1404. DOI: 10.1134/S0036023621090163.
18. Perevoshchikov A.V., Maksimov A.I., Babayan I.I. et al. Uravnenie sostoyaniya periklaza na osnove funktsii Planka–Ehinshteina [Equation of state of periclase based on Planck-Einstein functions], *Zhurnal neorganicheskoi khimii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 2023, vol. 68, no. 2, pp. 191-202. DOI:

- 10.31857/S0044457X22601407. (In Russian).
19. Volokhov V.M., Zyubina T.S., Volokhov A.V. et al. Predictive modeling of molecules of high-energy heterocyclic compounds, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, issue 1, pp. 78-88. DOI: 10.1134/S0036023621010113.
20. Tupitsyn A.A., Bychinskii V.A., Shtenberg M.V. et al. Otsenka standartnoi ehntal'pii obrazovaniya kristallicheskih boratov shchelochnykh metallov [Estimation of standard enthalpy of formation of crystalline borates of alkali metals], *Zhurnal neorganicheskoi khimii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]*, 2023, vol. 68, issue 3, pp. 325-332. DOI: 10.31857/S0044457X22601808. (In Russian).
21. Malyshkina M.V., Novikov A.S. Modern software for computer modeling in quantum chemistry and molecular dynamics, *Compounds*, 2021, vol. 1, issue 3, pp. 134-144. DOI: 10.3390/compounds1030012.
22. Chan B., Kawashima Y., Katouda M. et al. From C₆₀ to infinity: large-scale quantum chemistry calculations of the heats of formation of higher fullerenes, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, issue 4, pp. 1420-1429. DOI: 10.1021/jacs.5b12518.
23. Chan B. Fullerene thermochemical stability: accurate heats of formation for small fullerenes, the importance of structural deformation on reactivity, and the special stability of C₆₀, *Journal of Physical Chemistry A*, 2020, vol. 124, issue 33, pp. 6688-6698. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c04732.
24. Cioslowski J., Rao N., Moncrieff D. Standard enthalpies of formation of fullerenes and their dependence on structural motifs, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, vol. 122, issue 34, pp. 8265-8270. DOI: 10.1021/ja001109+.
25. Kolesov V.P., Pimenova S.M., Pavlovich V.K. et al. Enthalpies of combustion and formation of fullerene C₆₀, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1996, vol. 28, issue 10, pp. 1121-1125. DOI: 10.1006/jcht.1996.0098.
26. Diogo H.P., da Piedade M.E.M., Dennis T.J.S. et al. Enthalpies of formation of buckminsterfullerene (C₆₀) and of the parent ions C₆₀⁺, C₆₀²⁺, C₆₀³⁺ and C₆₀⁻, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1993, vol. 89, issue 19, pp. 3541-3544. DOI: 10.1039/FT9938903541.
27. Beckhaus H.D., Rüchardt C., Kao M. et al. The stability of buckminsterfullerene (C₆₀): experimental determination of the heat of formation, *Angewandte Chemie, International Edition*, 1992, vol. 31, issue 1. pp. 63-64. DOI: 10.1002/anie.199200631.
28. Beckhaus H.D., Verevkin S., Rüchardt C. et al. C₇₀ is more stable than C₆₀: experimental determination of the heat of formation of C₇₀, *Angewandte Chemie, International Edition*, 1994, vol. 33, issue 9, pp. 996-998. <https://doi.org/10.1002/anie.199409961>.
29. Kiyobayashi T., Sakiyama M. Combustion calorimetric studies on C₆₀ and C₇₀, *Fullerene Science and Technology*, 1993, vol. 1, issue 3, pp. 269-273. DOI: 10.1080/15363839308011895.
30. Steele W.V., Chirico R.D., Smith N.K. et al. Standard enthalpy of formation of buckminsterfullerene, *Journal of Physical Chemistry*, 1992, vol. 96, issue 12, pp. 4731-4733. DOI: 10.1021/j100191a003.
31. Taylor R. Rationalisation of the most stable isomer of a fullerene C_n, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1992, issue 1, pp. 3-4. DOI: 10.1039/P29920000003.
32. Bühl M., Hirsch A. Spherical aromaticity of fullerenes, *Chemical Reviews*, 2001, vol. 101, issue 5, pp. 1153-1184. DOI: 10.1021/cr990332q.
33. Amend J.P., Helgeson H.C. Group additivity equations of state for calculating the standard molal thermodynamic properties of aqueous organic species at elevated temperatures and pressures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, vol. 61, issue 1, pp. 11-46. DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00306-7.
34. Ivashkina E.N., Kazvini F.S. Termodinamicheskii analiz reaktsii polucheniya nizshikh olefinov v tekhnologii FCC na osnove ucheta funktsional'nykh grupp v molekulakh uglevodorodov i kvantovoi khimii [Thermodynamic analysis of fcc reactions based on functional groups in hydrocarbon molecules and quantum chemistry for production of light olefins], *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering]*, 2022, vol. 333, issue 11, pp. 101-114. DOI: 10.18799/24131830/2022/11/3774. (In Russian)
35. Pavlinov L.I., Marchenko G.N., Lebedev Y.A. Calculations of the thermodynamic properties of polymers, *Russian Chemical Reviews*, 1984, vol. 53, issue 7, pp. 683-696. DOI: 10.1070/RC1984v053n07ABEH003089.
36. Joback K.G., Reid R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions, *Chemical Engineering Communications*, 1987, vol. 57, issue 1-6, pp. 233-243. DOI: 10.1080/00986448708960487.
37. Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R. Regularities in the molecular structures of stable fullerenes, *Russian Chemical Reviews*, 2006, vol. 75, issue 11, pp. 981-988. DOI: 10.1070/RC2006v075n11ABEH003620.
38. NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69, ed. by P.J. Linstrom, W.G. Mallard, Gaithersburg MD, National Institute of Standards and Technology, 2023. Available at: <https://webbook.nist.gov/chemistry> (accessed 23.01.2023).

**ABOUT THE POSSIBILITY OF APPLYING EMPIRICAL METHODS OF ESTIMATION OF
STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION OF ORGANIC COMPOUND FOR
FULLERENES**

A.R. El Zanin¹, S.V. Boroznin¹, I.V. Zaporotskova¹, N.P. Boroznina¹, L.V. Kozhitov², A.V. Popkova³

¹*Volgograd State University, Volgograd, Russia*

²*National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia*

³*Research Institute of Scientific and Production Association «Luch», Podolsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.317

Abstract: Due to the high practical significance and, as a consequence, active study of carbon nanomaterials, the question of methods for investigating their physicochemical, in particular, thermodynamic properties is relevant. In the present work, several approaches are considered to estimate the standard enthalpy of formation of fullerenes in the gas phase. The standard enthalpies of formation of C₆₀ and C₇₀ fullerenes in the gas phase have been calculated using the Laidler, Franklin, Souders-Matthews-Hurd and Joback-Reid methods. A number of analytical dependences of the standard enthalpy of formation in the gas phase on the number of carbon atoms in fullerenes molecules were obtained. The obtained values were compared with experimental data and the relative error of calculation was determined. It is concluded that the proposed methods are limitedly applicable for determination of standard enthalpy of formation of fullerenes in the gas phase. The obtained values of the standard enthalpy of formation by the most satisfactory method from the considered ones for fullerenes C₆₀ and C₇₀ are 2448,90 and 2857,05 kJ/mol, and the relative errors are 4,44% and 5,95%, respectively. This is the Souders-Matthews-Hurd method. The presented analytical dependences allow for an express estimation of the standard enthalpy of formation of fullerenes in the gas phase with a small amount of input data.

Keywords: additive calculation schemes, carbon nanomaterials, thermodynamic properties.

Эль Занин Антон Раджабович – студент 4 курса, лаборант кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»

Борознин Сергей Владимирович – д.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»

Запороцкова Ирина Владимировна – д.ф.-м.н., профессор, директор института приоритетных технологий ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»

Борознина Наталья Павловна – д.ф.-м.н., профессор кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»

Кожитов Лев Васильевич – д.т.н., профессор кафедры технологии материалов электроники ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет МИСиС»

Попкова Алена Васильевна – сотрудник НИИ Научно-производственное объединение «Луч»

Anton R. El Zanin – 4th year student, Laboratory Technician, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science, Volgograd State University

Sergey V. Boroznin – Dr.Sc., Docent, Head of the Department of Forensic Examination and Physical Materials Science, Volgograd State University

Irina V. Zaporotskova – Dr.Sc., Professor, Director of the Priority Technologies Institute, Volgograd State University

Natalya P. Boroznina – Dr.Sc., Professor, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science, Volgograd State University

Lev V. Kozhitov – Dr.Sc., Professor of the Department of Materials Technology of Electronics, National University of Science and Technology «MISIS»

Alena V. Popkova – Employee, Research Institute of Scientific and Production Association «Luch»

Поступила в редакцию/received: 01.09.2023; после рецензирования/revised: 11.10.2023; принята/accepted: 14.10.2023.