

THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF THE HYDROFULLERENES AS MEASURED EXPERIMENTALLY AND CALCULATED AT DFT LEVEL

Popov A.A.*¹, Mel'khanova S.V.

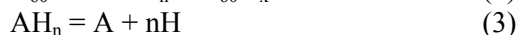
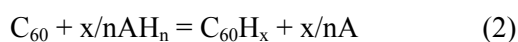
Department of Chemistry, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia

Thermochemical data on the hydrofullerenes is nearly absent till now, the only exclusion being C₆₀H₃₆ which enthalpy of formation was measured recently [1]. Comparison of this value to the results of theoretical calculations [2-5] reveals inadequacy of the approaches used (mostly semiempirical) in the estimations of the formation enthalpy and averaged C-H bond enthalpy of the hydrofullerenes. In this work we present computations of some thermochemical data on hydrofullerenes at DFT level of theory.

Experimental measurements of the combustion enthalpy of C₆₀H₃₆ were reported earlier [1]. Values of the formation and averaged C-H bond enthalpies (table 2) are corrected taking into account recent results on C₆₀ sublimation enthalpy [6]. Reaction enthalpy of the fullerene hydrogenation:



were evaluated within the following schema:



where AH_n and A are various hydrocarbons (table. 1). Enthalpies of the isodesmic reactions (2) were obtained within DFT framework employing calculated geometry parameters and vibrational frequencies of C₆₀, C₆₀H_x and hydrocarbons. Enthalpies of reaction (3) were evaluated using experimental data [7,8].

Table 1. Hydrocarbons AH_n и A (see text for details)

AH _n	cyclohexane C ₆ H ₁₂ , indane C ₉ H ₁₀ , trans-decalin C ₁₀ H ₁₈ , octhracene C ₁₄ H ₁₈
A	cyclohexene C ₆ H ₁₀ , 1,3-cyclohexadiene C ₆ H ₈ , benzene C ₆ H ₆ , indene C ₉ H ₈ , naphthalene C ₁₀ H ₈ , 9,10-dihydro-anthracene C ₁₄ H ₁₂ , anthracene C ₁₄ H ₁₀

Computed formation and averaged C-H bond enthalpies of C₆₀H₃₆ C₁ and C₃ symmetry isomers are compared to the experimental values in table 2. One can conclude that approach used in

this work provides satisfactory agreement with the measured values, though standard deviation is rather high. It enables us to estimate analogues values for C₆₀H₁₈ and C₆₀H₂ hydrofullerenes (table 2), whereas experimental data on these compounds are not available. Noteworthy, averaged C-H bond enthalpy in hydrofullerenes is close to the normalized hydrogen addition enthalpy to aromatic hydrocarbons (-250-255 kJ/mol, [1]) and differs substantially from that for alkenes (-270-280 kJ/mol, [1]).

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant N 1275.2003.3).

Table 2. Formation and averaged C-H bond enthalpies in the hydrofullerenes C₆₀H₃₆, C₆₀H₁₈ and C₆₀H₂; kJ/mole, T=298.15 K

	$\Delta_f H^\circ(g)$	$\Delta_r H^\circ(g)^1$
C ₆₀ H ₃₆ , exp.	1179±26	-255.2±0.9
C ₆₀ H ₃₆ , C ₁	1164±90	-255.9±2.5
C ₆₀ H ₃₆ , C ₃	1164±90	-255.9±2.5
C ₆₀ H ₁₈	1785±43	-259.9±2.5
C ₆₀ H ₂	2452±5	-253.0±2.5

¹ averaged C-H bond enthalpy (normalized enthalpy of reaction (1))

References

1. Pimenova S.M. et al. *J. Phys. Chem. B* 2002; 106: 2127.
2. Bakowies D. et al. *Chem. Phys. Lett.* 1992; 193: 236.
3. Okotrub A.V. et al. *J. Phys. Chem. A* 1999; 103: 716.
4. Buhl M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1995; 117: 4623.
5. Okamoto Y. *J. Phys. Chem. A* 2001; 105: 7634.
6. Markov V. Yu et al. *Zh. Fiz. Khim.* 2001; 75: 5
7. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.R. *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd ed.. London: Chapman and Hall, 1986.
8. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. *CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics*. New York: Hemisphere, 1989.

¹ E-mail: popov@phys.chem.msu.ru

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОФУЛЛЕРЕНОВ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ И КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТОВ

Попов А.А.*², Мельханова С.В.

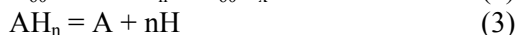
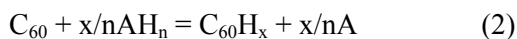
Химический факультет МГУ, 119992 Москва, Российская федерация

В настоящее время в литературе имеются экспериментальные данные об энтальпии образования только одного гидрофуллерепа - $C_{60}H_{36}$ [1]. Сопоставление этого значения с результатами теоретических расчетов, проведенных в основном на полуэмпирическом уровне [2-5], показывает неприменимость этих подходов для адекватных оценок энтальпий образования и энергии связи С-Н гидрофуллеренов. В данной работе представлены результаты расчетов энтальпий образования гидрофуллеренов $C_{60}H_{36}$ и $C_{60}H_{18}$, а также средней энтальпии связей С-Н в этих соединениях в рамках теории функционала плотности.

Детали экспериментальных измерений энтальпии сгорания $C_{60}H_{36}$ описаны ранее [1]. Экспериментальные значения энтальпии образования $C_{60}H_{36}$ и средней энтальпии связей С-Н, приведенные в настоящей работе, скорректированы с учетом последних данных о величине энтальпии сублимации C_{60} [6]. Энтальпии реакции гидрирования C_{60} (1):



были рассчитаны с использованием схемы:



где в качестве AH_n и A были рассмотрены различные углеводороды (табл. 1). Энтальпии изодесмических реакций (2) были получены с использованием рассчитанных в рамках ТФП геометрических параметров, абсолютных энергий и частот колебаний молекул C_{60} , $C_{60}H_x$ и углеводородов. Энтальпии реакций (3) вычислены по экспериментальным данным [7,8].

Таблица 1. Углеводороды AH_n и A (см. текст)

AH_n	циклогексан C_6H_{12} , индан C_9H_{10} , транс-декалин $C_{10}H_{18}$, октрацен $C_{14}H_{18}$
A	циклогексен C_6H_{10} , 1,3-циклогексадиен C_6H_8 , бензол C_6H_6 , инден C_9H_8 , нафталин $C_{10}H_8$, 9,10-дигидроантрацен $C_{14}H_{12}$, антрацен $C_{14}H_{10}$

В таблице 2 рассчитанные в настоящей работе энтальпии образования изомеров $C_{60}H_{36}$ симметрии C_3 и C_1 , а также средние энтальпии связей С-Н в молекулах этих изомеров сопостав-

лены с результатами экспериментальных измерений. Как видно из этих данных, хотя среднеквадратичные отклонения в энтальпии образования все же достаточно велики, использованный нами подход удовлетворительно воспроизводит экспериментальные величины. Это позволяет оценить некоторые термодинамические величины для гидридов $C_{60}H_2$ и $C_{60}H_{18}$ (табл. 2), экспериментальные измерения которых не проводились. Отметим, что средние энтальпии связей С-Н в молекулах гидрофуллеренов близки к приведенным энтальпиям присоединения атомов водорода к ароматическим углеводородам (-250-255 кДж/моль, [1]), тогда как для алкенов соответствующие величины составляют -270-280 кДж/моль [1].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант НШ N 1275.2003.3).

Таблица 2. Энтальпии образования и средние энтальпии связи С-Н в гидрофуллеренах $C_{60}H_{36}$, $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_2$; кДж/моль, $T=298.15$ К

	$\Delta_f H^\circ(g)$	$\Delta_f H^\circ(g)^1$
$C_{60}H_{36}$, exp.	1179±26	-255.2±0.9
$C_{60}H_{36}$, C_1	1164±90	-255.9±2.5
$C_{60}H_{36}$, C_3	1164±90	-255.9±2.5
$C_{60}H_{18}$	1785±43	-259.9±2.5
$C_{60}H_2$	2452±5	-253.0±2.5

¹ средняя энтальпия связи С-Н (приведенная по x энтальпия реакции (1))

Цитированная литература

1. Pimenova S.M. et al. *J. Phys. Chem. B* 2002; 106: 2127.
2. Wakowies D. et al. *Chem. Phys. Lett.* 1992; 193: 236.
3. Okotrub A.V. et al. *J. Phys. Chem. A* 1999; 103: 716.
4. Buhl M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1995; 127: 4623.
5. Okamoto Y. *J. Phys. Chem. A* 2001; 105: 7634.
6. Марков В.Ю., Болталлина О.В., Сидоров Л.Н. *Ж. Физ. Хим.* 2001; 75: 5.
7. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.R. *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd ed.. London: Chapman and Hall, 1986.
8. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. *CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics*. New York: Hemisphere, 1989.

² E-mail: popov@phys.chem.msu.ru