

УДК 541:544-971:544.18:544.332:54.024

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-77-80

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> С РАДИКАЛАМИ РОСТА СТИРОЛА И ЦИАНИЗОПРОПИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

© Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен, С.В. Колесов

Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия фуллерена C<sub>60</sub> с радикалами роста стирола и радикалами инициатора – динитрила азоизомаэляной кислоты. Проанализирована реакционная способность радикалов роста стирола и цианизопропильных радикалов по отношению к моноаддуктам фуллерена C<sub>60</sub> с полистирольными радикалами и радикалами инициатора. Рассмотрены реакции присоединения радикалов роста стирола и радикалов инициатора к моноаддуктам C<sub>60</sub>, содержащих адденды как одного вида, так и обоих видов, по атомам с наибольшим значением спиновой плотности (2, 4 и 16). Показано, что данные реакции протекают безбарьерно, поэтому о реакционной способности исследуемых радикалов по отношению к фуллеренильным радикалам в реакции рекомбинации можно судить лишь по значениям тепловых эффектов. В реакциях рекомбинации значения тепловых эффектов реакций в большей степени зависят от строения радикала, присоединяемого к моноаддукту C<sub>60</sub>, чем от строения адденда в фуллеренильном радикале. Различное строение аддендов в производных C<sub>60</sub> приводит к различному экранированию их активных центров, однако наличие стерических препятствий в случае образования бисаддуктов не было выявлено. Наиболее точно о реакционной способности радикалов по отношению к производным фуллерена C<sub>60</sub> можно судить по реакциям с участием бисаддуктов C<sub>60</sub>, содержащим различные адденды, так как присутствуют и стерические факторы, и энергетические. Рассмотрены реакции присоединения радикалов инициатора и радикалов роста стирола к бисаддуктам C<sub>60</sub> с радикалами инициатора и радикалами роста стирола с образованием двух изомерных трисаддуктов как смешанного строения, так и содержащих адденды одного вида. Присоединение третьего радикала к бисаддуктам C<sub>60</sub> характеризуется наличием энергетического барьера, по значениям которых видно, что полимерные адденды могут создавать затруднения для присоединения небольшого радикала по ближайшим к ним положениям. При присоединении по более отдаленным положениям реакционная способность радикалов по отношению к производным C<sub>60</sub> мало зависит от строения их аддендов.

Ключевые слова: фуллерен C<sub>60</sub>, фуллеренильные радикалы, радикальное присоединение, радикалы инициатора, радикалы роста.

**Введение.** Механизм участия фуллерена C<sub>60</sub> в элементарных актах радикальной полимеризации и строение фуллеренсодержащих полимеров, полученных при радикальной полимеризации в присутствии C<sub>60</sub>, в литературе трактуются достаточно противоречиво. Известно, что к C<sub>60</sub> в начальный период радикальной полимеризации присоединяются радикалы инициатора (Г) и макрорадикалы, которые различаются по своей реакционной способности. В работе [1] показано, что при радикальной полимеризации стирола присоединяется 1-2 Г и около 5-6 радикалов роста стирола (PS').

Однако относительная реакционная способность Г' и PS' по отношению к моноаддуктам C<sub>60</sub>, содержащим разные адденды, не определена. Ранее мы показали, что при радикальной полимеризации стирола более вероятно присоединение PS' к C<sub>60</sub>, а не Г' [2], однако образование аддуктов C<sub>60</sub> с PS' и Г' смешанного состава не рассматривалось. Таким образом, остается нерешенным вопрос – зависит ли реакционная способность производных C<sub>60</sub> по отношению к радикалам от строения аддендов или от реакционной способности присоединяемых радикалов. Для решения данного вопроса целесообразно

ДИНИАХМЕТОВА Диана Радиковна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,  
e-mail: diniakhmetova@rambler.ru

ФРИЗЕН Анна Константиновна – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,  
e-mail: frizenak@rambler.ru

КОЛЕСОВ Сергей Викторович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,  
e-mail: kolesov@anrb.ru; kolesovservic@rambler.ru

Термодинамические параметры реакций ( $\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль) реакций присоединения радикала роста стирола и  $I^\cdot$  к моноаддуктам  $RC_{60}^\cdot$ , где  $R - PS$  и  $I$

Реакция	Атомы в $RC_{60}^\cdot$		
	2	4	16
$IC_{60}^\cdot + I^\cdot \rightarrow C_{60}I_2$	13.9/59.9	-97.3/0(11*)	-88.9/0
$IC_{60}^\cdot + PS^\cdot \rightarrow IC_{60}PS$	-22.5/10.2	-133.7/0	-103.0/0
$PS-C_{60}^\cdot + I^\cdot \rightarrow PS-C_{60}I$	0.2/58.9	-102.3/0	-88.5/0
$PS-C_{60}^\cdot + PS^\cdot \rightarrow C_{60}PS_2$	-23.2/28.3	-136.3/0	-101.4/0

Примечание. \*В случае присоединения второго цианизопротильного радикала наиболее вероятно присоединение по атому 11.

Термодинамические параметры реакций ( $\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль) присоединения  $PS^\cdot$  и  $I^\cdot$  к бисаддуктам  $C_{60}R_2$ , где  $R - PS^\cdot$  и  $I^\cdot$ , с образованием 1,4,11- и 1,4,30-трисаддуктов

Реакция	Трисаддукт $R_3C_{60}^\cdot$	
	1,4,11-	1,4,30-
$C_{60}I_2 + I^\cdot \rightarrow I_3C_{60}^\cdot$	-39.7/17.3(1,11,4-*)	-29.1/17.4(1,11,15-*)
$C_{60}I_2 + PS^\cdot \rightarrow I_2C_{60}^\cdot PS$	-49.8/11.0	-53.2/6.3
$C_{60}PS_2 + I^\cdot \rightarrow PS_2C_{60}^\cdot I$	-12.5/42.3	-36.2/24.0
$C_{60}PS_2 + PS^\cdot \rightarrow PS_3C_{60}^\cdot$	-57.5/8.0	-46.6/12.1

Примечание. \*Образование 1,11- $C_{60}I_2$  наиболее вероятно, строение трисаддуктов 1,11,4- и 1,4,11-, 1,4,30- и 1,11,15 – аналогично.

разно применение методов квантово-химического моделирования, которые применяются в исследованиях радикальных реакций  $C_{60}$ , однако ранее не рассматривались радикалы, способные адекватно моделировать макрорадикалы. Цель данной работы: квантово-химическое моделирование взаимодействия моно- и бисаддуктов  $C_{60}$ , содержащих адденды  $I$  и  $PS$ , с радикалами  $I^\cdot$  и  $PS^\cdot$  с образованием аддуктов смешанного состава.

**Результаты и их обсуждение.** Расчеты выполнены в программе Priroda 09 [3] методом PBE/3z [4], хорошо описывающим параметры производных  $C_{60}$  [5]. Тепловые эффекты реакций ( $\Delta H^\circ$ ) и энтальпии активации реакций ( $\Delta H^\ddagger$ ) рассчитаны для температуры 298 К.  $PS^\cdot$  моделировали частицей  $CH_3-CH_2C^\cdot H-Ph$ , где конец растущей цепи представлен  $CH_3$ -группой. Нумерация производных  $C_{60}$  дана по ИЮПАК [6], первый адденд присоединен по атому 1.

Для выяснения наличия зависимости реакционной способности производных  $C_{60}$  по отношению к радикалам от строения присоеди-

няемого радикала и аддендов проведено моделирование присоединения  $I^\cdot$  и  $PS^\cdot$  к моноаддуктам  $C_{60}$  с  $PS$ - и  $I$ -аддендами, с образованием бисаддуктов смешанного состава и содержащих адденды одного вида (табл. 1).

По данным табл. 1 видно, что в реакциях рекомбинации значения  $\Delta H^\circ$  в большей степени зависят от строения радикала, присоединяемого к моноаддукту  $RC_{60}^\cdot$ . Так, для присоединения  $PS^\cdot$  к  $PS-C_{60}^\cdot$  и к  $IC_{60}^\cdot$  по 4 и 16 атомам значения  $\Delta H^\circ$  отличаются лишь на 3.0 и 1.5 кДж/моль, соответственно. Значения  $\Delta H^\circ$  присоединения  $I^\cdot$  к  $PS-C_{60}^\cdot$  и к  $IC_{60}^\cdot$  по 4 (11 для  $IC_{60}^\cdot$ ) и 16 атомам отличаются лишь на 5.0 и 0.3 кДж/моль, соответственно. Сравнение энергетических характеристик присоединения  $PS^\cdot$  и  $I^\cdot$  к моноаддукту по положению 2 позволяет судить и о влиянии стерических факторов, создаваемых аддендом, на реакционную способность фуллеренильных радикалов, т.к. образование 1,2-бисаддуктов характеризуется наличием энергетических барьеров. Значения  $\Delta H^\ddagger$  присоединения  $PS^\cdot$  к моноаддукту  $PS-C_{60}^\cdot$  меньше, чем к  $IC_{60}^\cdot$  на 18.1 кДж/моль. Данный факт может быть обу-

словлен большим экранированием положения 2 цианизопропильным аддендом.

Однако значения  $\Delta H^\ddagger$  присоединения  $\Gamma$  к PS-C<sub>60</sub><sup>•</sup> и к IC<sub>60</sub><sup>•</sup> различаются лишь на 1.0 кДж/моль, следовательно, различие в  $\Delta H^\ddagger$  присоединения PS-радикала к фуллеренильным радикалам не обусловлена стерическими факторами. Так как значения энтальпий активации реакций присоединения PS<sup>•</sup> и  $\Gamma$  отличаются практически в два раза, то можно предположить, что реакционная способность фуллеренильных радикалов по отношению к радикалам зависит от типа присоединяемого радикала, а не от строения их аддендов.

Реакции образования трисаддуктов смешанного состава характеризуются наличием энергетического барьера. Рассмотрено присоединение к PS<sup>•</sup> и  $\Gamma$  к 1,4-C<sub>60</sub>R<sub>2</sub> ( $\Gamma$  к 1,11-C<sub>60</sub>I<sub>2</sub>).

Из табл. 2 видно, что образование трисаддуктов C<sub>60</sub> с разными радикалами, в которых последовательное присоединение радикалов происходит по вершинам радилена по 1,4-положениям относительно аддендов, в некоторой степени зависит от строения бисаддукта. Так, барьер присоединения  $\Gamma$  к 1,4-C<sub>60</sub>PS<sub>2</sub> в 1.9 раза выше, чем барьер присоединения к 1,4-C<sub>60</sub>I<sub>2</sub>. Однако значения  $\Delta H^\ddagger$  присоединения PS<sup>•</sup> к 1,4-C<sub>60</sub>PS<sub>2</sub> и 1,4-C<sub>60</sub>I<sub>2</sub> отличаются лишь на 3.0 кДж/моль. Следовательно, ранее присоединенные цепи могут создавать затруднения для присоединения небольшого радикала по ближайшим к ним положениям. Присоединение  $\Gamma$  по вершине радилена, равноудаленной от аддендов – атому 30, к 1,4-C<sub>60</sub>PS<sub>2</sub> имеет барьер в 1.4 раза выше, чем барьер присоединения к 1,4-C<sub>60</sub>I<sub>2</sub>. Присоединение радикала PS<sup>•</sup> по атому 30 к 1,4-C<sub>60</sub>PS<sub>2</sub> имеет значение  $\Delta H^\ddagger$  в 1.9 раза выше, чем присоединение к 1,4-C<sub>60</sub>I<sub>2</sub>, однако разница между значениями  $\Delta H^\ddagger$  составляет лишь 5.8 кДж/моль. К тому же, присоединение PS<sup>•</sup> к C<sub>60</sub>R<sub>2</sub> характеризуется меньшими энергетическими барьерами, чем присоединение  $\Gamma$ .

**Заключение.** В работе мы пришли к заключению, что в реакциях радикального присоединения реакционная способность производных C<sub>60</sub> в большей степени зависит от типа присоединяемого радикала, чем от вида ранее присоединенных аддендов. Однако в случае присоединения радикалов инициатора к бисаддукту C<sub>60</sub> с радикалами роста стирола энергетический барьер повышается практически в 2 раза по сравнению с реакцией присоединения к

бисаддукту C<sub>60</sub> с радикалами инициатора, что обусловлено стерическими препятствиями, создаваемыми полимерными цепями.

*Работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий на 2013–2020 гг. (гос. задание № АААА-А17-117011910026-3). Расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере и оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.*

## Литература

1. Ford W.T., Graham T., Mourey T.H. Incorporation of C<sub>60</sub> into poly(methyl methacrylate) and polystyrene by radical chain polymerization produces branched structures // *Macromolecules*. 1997. V. 30. Iss. 21. P. 6422–6429.
2. Диниахметова Д.Р., Фризен А.К., Юмагулова Р.Х., Колесов С.В. Моделирование потенциально возможных реакций на начальных стадиях свободнорадикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2018. Т. 60, № 3. С. 259–266.
3. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ "Природа-04". Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // *Известия академии наук. Серия химическая*. 2005. № 3. С. 804–810.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77, № 18. P. 3865–3868.
5. Diniakhmetova D.R., Friesen A.K., Kolesov S.V. Quantum chemical modeling of the addition reactions of 1-n-phenylpropyl radicals to C<sub>60</sub> fullerene // *International J. of Quantum Chemistry*. 2016. V. 116. Iss. 7. P. 489–496.
6. Godly E.W., Taylor R. Nomenclature and terminology of fullerenes: A preliminary study // *Pure and Applied Chemistry*. 1997. V. 69. Iss. 7. P. 1412–1434.

## References

1. Ford W.T., Graham T., Mourey T.H. Incorporation of C<sub>60</sub> into poly(methyl methacrylate) and polystyrene by radical chain polymerization produces branched structures. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, iss. 21, pp. 6422–6429.
2. Diniakhmetova D.R., Friesen A.K., Yumagulova R.K., Kolesov S.V. Simulation of potentially possible reactions at the initial stages of free-radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of fullerene C<sub>60</sub>. *Polymer Science. Ser. B*, 2018, vol. 60, iss. 3, pp. 414–420.
3. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in

the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russian Chemical Bulletin*, 2005, vol. 54, no. 3, pp. 820–826.

4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation. *Physical Review Letters*, 1996, vol 77, no. 18, pp. 3865–3868.

5. Diniakhmetova D.R., Friesen A.K., Kolesov S.V. Quantum chemical modeling of the addi-

tion reactions of 1-n-phenylpropyl radicals to  $C_{60}$  fullerene. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2016, vol. 116, iss. 7, pp. 489–496.

6. Godly E.W., Taylor R. Nomenclature and terminology of fullerenes: a preliminary study. *Pure and Applied Chemistry*, 1997, vol. 69, iss. 7, pp. 1412–1434.



## INTERACTION OF FULLERENE $C_{60}$ WITH STYRENE GROWTH RADICALS AND 2-CYANO-2-PROPYL RADICALS

© D.R. Diniakhmetova, A.K. Friesen, S.V. Kolesov

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Quantum-chemical modeling of the interaction of fullerene  $C_{60}$  with styrene growth radicals and initiator radicals (Azobisisobutyronitrile) was carried out. The reactivity of the growth radicals of styrene and cyanisopropyl radicals towards to fullerenes  $C_{60}$  monoducts with polystyrene radicals and initiator radicals is analyzed. The reactions of addition of styrene growth radicals and initiator radicals to monoadducts of  $C_{60}$  containing addends of one species of radicals and both species of radicals by atoms with the highest spin density (2, 4, and 16) are considered. It was shown that these reactions proceed barrier-free; therefore, the reactivity of the studied radicals toward to fullereryl radicals in recombination reactions can be indicated only by the values of thermal effects. In recombination reactions, the values of the thermal effects of reactions depend on the structure of the radical attached to the monoadduct of  $C_{60}$  more and less on the structure of the addend in the fullereryl radical. The different structure of addends in  $C_{60}$  derivatives leads to different shielding of their active centers, however, the presence of steric hindrances in the case of the formation of bisadducts was not detected. Most accurately, the reactivity of radicals toward to  $C_{60}$  fullerene derivatives can be indicated by reactions involving bisadducts of  $C_{60}$  containing various addends, because both steric and energy factors are present. The reactions of addition of initiator radicals and styrene growth radicals to bisadducts of  $C_{60}$  with initiator radicals and styrene growth radicals with the formation of two isomeric trisadducts of mixed structure and containing addends of the same species are considered. The addition of the third radical to  $C_{60}$  bisadducts have an energy barrier, the values of which show that polymer addends can create difficulties for the addition of a small radical at the closest to them atoms of fullerene core at bisadducts of  $C_{60}$ . When addition to more distant atoms of fullerene core at bisadducts of  $C_{60}$  the reactivity of radicals toward to  $C_{60}$  derivatives is dependent on the structure of their addends less.

Key words: fullerene  $C_{60}$ , fullereryl radicals, radical addition, initiator radicals, styrene growth radical.