

УДК 541:544-971:544.18:544.332:54.024

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-81-84

**ДИМЕРИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫЕ ЦЕПИ**

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

При помощи квантово-химического моделирования исследованы реакции димеризации фуллеренильных радикалов, содержащих в качестве аддендов полистирольные (ПС) и полиметилметакрилатные (ПММА) цепи. Выявлено, что димеризация таких фуллеренильных радикалов протекает путем взаимодействия двух фуллереновых ядер по атомам с максимальным значением спиновой плотности (2, 4 и 16). Показано, что наиболее вероятно образование 1,4-4',1' и 1,16-16',1' димеров, а 1,2-2',1' димера затруднено стерическими факторами, хотя значение спиновой плотности максимальное на атоме 2. Результаты квантово-химического моделирования доказывают, что образование перекрестных димеров путем взаимодействия фуллереновых ядер через атомы, имеющие большое значение спиновой плотности (атомы 4 и 16), с атомами, имеющими практически нулевую спиновую плотность (49, 50 и 60), маловероятно. Взаимодействие фуллеренильных радикалов через атомы, отдаленные от ранее присоединенных полимерных цепей и не имеющие большого значения спиновой плотности, невозможно с энергетической точки зрения, так как реакция характеризуется наличием большого энергетического барьера. Показано, что реакции образования данных димеров C_{60} , содержащих ПС цепи, имеют более низкие значения энергетических барьеров, чем реакции образования димеров C_{60} , содержащих ПММА цепи. Реакция димеризации фуллеренильных радикалов является обратимым процессом. Рассмотрены реакции распада димеров фуллеренильных радикалов, проходящие как через синглетные, так и триплетные переходные состояния. При этом реакция распада фуллеренильных димеров, содержащих ПС и ПММА цепи, преодолевает невысокий энергетический барьер (17.3–26.2 кДж/моль) для синглетных переходных состояний и существенно большей (56.4–151.1 кДж/моль) для триплетных переходных состояний. Димеры C_{60} , содержащие ПС цепи, стабильнее, чем димеры C_{60} , содержащие ПММА цепи, т.к. наибольшие значения энергетических барьеров характерны для распада фуллеренильных димеров с ПС аддендами. В данной работе предположено, что в начальной стадии радикальной полимеризации стирола в присутствии C_{60} протекает обратимая димеризация фуллеренильных радикалов, содержащих короткие ПС цепи.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , фуллеренильные радикалы, димеризация, полимерные цепи, стирол, метилметакрилат.

Известно, что фуллеренильные радикалы способны взаимодействовать между собой с образованием различных димеров. Возможность образования димеров из фуллеренильных радикалов, содержащих полимерные цепи, обсуждалась в экспериментальной работе [1], хотя доказательства протекания данной реакции при радикальной полимеризации виниловых мономеров до сих пор не получены. Известно, что реакция димеризации фуллеренильных радикалов обратима, и нередко димеры с объемными радикалами являются нерастворимыми [2–4].

Следует отметить, что в начальной стадии радикальной полимеризации стирола в присутствии C_{60} образуется осадок, нерастворимый в широко используемых растворителях, из-за чего невозможно изучить состав данного продукта [5]. Однако через 1–2 часа осадок растворяется в этой полимеризационной смеси [5], что можно объяснить обратимой димеризацией мономеров C_{60} , содержащих полимерные цепи. Для детального изучения данного вопроса целесообразно использовать методы квантово-химического моделирования.

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

Расчеты выполнены в программе Priroda 09 [6] методом PBE/3z [7]. Тепловые эффекты реакций (ΔH°) и энтальпии активации реакций (ΔH^\ddagger) рассчитаны для температуры 298 К. Для расчетов использованы модельные радикалы роста стирола (ПС \cdot) – $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{C}\cdot\text{H-Ph}$ и метилметакрилата (ПММА \cdot) – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, где конец растущей цепи представлен CH_3 -группой. Нумерация в фуллереновых производных дана по ИЮПАК [8].

В большинстве известных случаев димеры имеют следующее строение: 1,4-4',1', 1,16-16',1' и 1,2-2',1', а образование перекрестных димеров типа 1,4-2',1', 1,4-16',1' и т.д. считается маловероятным [4, 9]. Однако в моноаддуктах ПС- $\text{C}_{60}\cdot$ и ПММА- $\text{C}_{60}\cdot$ положения с максимальной спиновой плотностью 2, 4 и 4', 16 и 16' (спиновая плотность 0.22, 0.12 и 0.05 а.е. соответственно) могут быть экранированы, поэтому возможно образование димеров путем связывания через другие положения, не имеющие больших стericеских затруднений.

Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования димеров из моноаддуктов ПС- $\text{C}_{60}\cdot$ и ПММА- $\text{C}_{60}\cdot$ следующего строения: 1) симметричные 1,4-4',1', 1,16-16',1', 1,2-2',1' и 1,4-11',1' (табл. 1); 2) перекрестные димеры, образованные присоединением одного моноаддукта через атом с нулевой спиновой плотностью (49, 50, 60) к атомам 4 и 16 другого моноаддукта (табл. 1). Моделирование приближения двух моноаддуктов атомами 2 показало, что образование димеров 1,2-2',1' невозможно в силу стерического фактора. Образование димеров путем взаимодействия двух моноаддуктов посредством атомов, с небольшими значениями спиновой плотности, но отдаленных от аддендов, невозможно.

Распад димеров. Термодинамические характеристики распада 1,4-4',1', 1,16-16',1' димеров моноаддуктов, содержащих ПС и ПММА цепи, представлены на рис. 1 и 2.

По рассчитанным термодинамическим характеристикам реакций (рис. 1) видно, что рас-

пад димера 1,4-4',1' ПС- C_{60} - C_{60} -ПС имеет наибольший барьер по сравнению с энергетическими барьерами распада других рассмотренных нами димеров фуллеренильных радикалов. Распад димеров по триплетному пути менее вероятен, чем по синглетному пути, т.к. значения энергетических барьеров распада по триплетному пути существенно выше. Значения энтальпии активации распада димеров по синглетному пути небольшие, что свидетельствует об обратимости процесса димеризации фуллеренильных радикалов. Распад димеров, как ПММА- C_{60} - C_{60} -ПММА, так и ПС- C_{60} - C_{60} -ПС, является эндотермическим процессом.

Таким образом, на основании расчетов можно предположить, что образуются димеры следующего строения: 1,4-4',1', 1,16-16',1' и 1,4-11',1'. Образование других димеров невозможно вследствие высокого энергетического барьера. Кроме того, реакции образования 1,4-4',1' ПС- C_{60} - C_{60} -ПС имеют более низкие энергетические барьеры, чем реакции образования всех видов димеров ПММА- C_{60} - C_{60} -ПММА. Обратная реакция – распад димера – характеризуется наибольшим активационным барьером для этого же ассоциата, т.е. распад димера затруднителен в случае полимеризации стирола, нежели при полимеризации метилметакрилата. В случае полимеризации стирола в присутствии C_{60} возможно образование 1,4-4',1' и, вероятно, 1,16-16',1' димеров из моноаддуктов. Таким образом, образование осадка в полимеризационной смеси, вероятно, обусловлено димеризацией фуллеренильных радикалов, которые образуются во время индукционного периода при присоединении к фуллерену коротких радикалов роста, и последующей обратной реакцией.

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

Т а б л и ц а 1

Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) реакции $2RC_{60}\cdot \rightarrow RC_{60}\text{-}C_{60}R$ с образованием симметричных и перекрестных димеров, где R – ПС, ПММА

R	Симметричный димер					
	1,4-4',1'	1,4-11',1'	1,16-16',1'			
ПС	-22.0/4.2	-32.5/31.4	-0.6/17.3			
ПММА	-3.3/14.0	-12.4/7.1	-0.9/16.8			
Перекрестный димер						
	1,4-49',1'	1,4-50',1'	1,4-60',1'	1,16-49',1'	1,16-50',1'	1,16-60',1'
ПС	73.8/77.8	72.4/76.4	82.2/84.5	73.5/72.7	74.9/74.0	84.2/81.9
ПММА	77.3/80.5	81.1/82.8	91.5/91.2	75.7/74.5	75.6/74.6	85.3/82.6

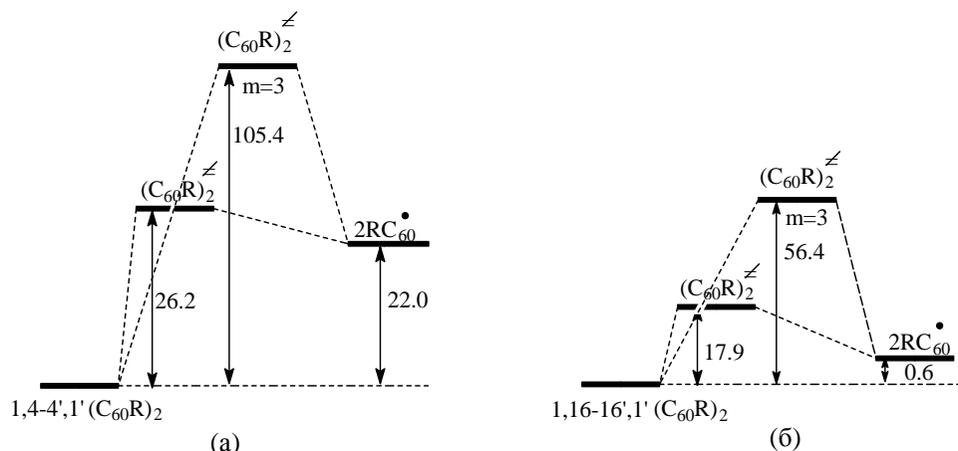


Рис. 1. Термодинамические характеристики (ΔH° и ΔH^\ddagger , кДж/моль) распада 1,4-4',1' (а) и 1,16-16',1'-димеров (б) ПС- C_{60}

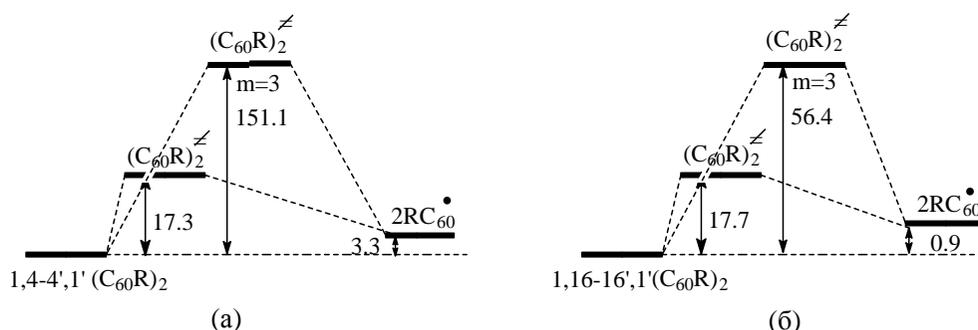


Рис. 2. Термодинамические характеристики (ΔH° и ΔH^\ddagger , кДж/моль) распада 1,4-4',1' (а) и 1,16-16',1'-димеров (б) ПММА- C_{60}

Литература

1. Ford W.T., Nishioka T., McCleskey Sh.C., Mourey T.H., Kahol P. Structure and radical mechanism of formation of copolymers of C_{60} with styrene and with methyl methacrylate // *Macromolecules*. 2000. V. 33. Iss. 7. P. 2413–2423.

2. Morton J.R., Negri F., Preston K.F. Review of recent EPR and theoretical studies on the addition of free radicals to C_{60} and C_{70} // *Magnetic Resonance in Chemistry*. 1995. V. 33. Iss. 13. P. S20–S27.

3. Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J., Wasserman E. Electron paramagnetic resonance Spectra of $R-C_{60}$ radicals. evidence for $RC_{60}C_{60}R$ dimers // *J. of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1992. Iss. 9. P. 1425–1429.

4. Segura J.L., Martín N. [60]Fullerene dimers // *Chemical Society Reviews*. 2000. V. 29. Iss. 1. P. 13–25.

5. Юмагулова Р.Х. Закономерности формирования структуры фуллерен(C_{60})содержащих полимеров в системах радикальной (со)полимеризации: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06. Уфа, 2017 300 с.

6. 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.

7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.

8. 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.

9. Osawa S., Osawa E., Harada M. Internal rotation in the singly bonded dimers of substituted C_{60} . A molecular leaven // *J. of Organic Chemistry*. 1996. V. 61. Iss. 1. P. 257–265.

References

1. Ford W.T., Nishioka T., McCleskey Sh.C., Mourey T.H., Kahol P. Structure and radical mechanism of formation of copolymers of C_{60} with styrene and with methyl Methacrylate. *Macromolecules*, 2000, vol. 33, iss. 7, pp. 2413–2423.

2. Morton J.R., Negri F., Preston K.F. Review of recent EPR and theoretical studies on the addition of free radicals to C_{60} and C_{70} . *Magnetic Resonance in Chemistry*, 1995, vol. 33, iss. 13, pp. S20–S27.

3. Morton J. R., Preston K. F., Krusic P. J., Wasserman E. Electron paramagnetic resonance spectra of

R-C₆₀ radicals. Evidence for RC₆₀C₆₀R dimmers. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1992, iss. 9, pp. 1425–1429.

4. Segura J.L., Martín N. [60]Fullerene dimmers. *Chemical Society Reviews*, 2000, vol. 29, iss. 1, pp. 13–25.

5. Yumagulova, R.Kh. Mechanisms of the formation of the structure of fullerene(C₆₀)containing polymers in radical (co)polymerization systems. Doctoral Thesis in Chemistry. Ufa, 2017 300 p.

6. Laykov 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.

7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 1, pp. 3865–3868.

8. 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.

9. Osawa S., Osawa E., Harada M. Internal rotation in the singly bonded dimers of substituted C₆₀. A molecular leven. *Journal of Organic Chemistry*, 1996, vol. 61, iss. 1, pp. 257–265.



DIMERIZATION OF FULLERENYL RADICALS CONTAINING POLYMER CHAINS

© 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

Dimerization of fullereryl radicals containing polystyrene (PS) and polymethyl methacrylate (PMMA) chains have been investigated by quantum chemical modeling methods. The study revealed that the dimerization of such fullereryl radicals proceeds by the interaction of two fullerene core by the atoms with the maximum spin density (2, 4, 16). It is shown that the formation of 1,4-4',1' and 1,16-16',1' dimers is most likely, and formation of 1,2-2',1' dimers are hindered by steric factors, although the spin density is maximum at atom 2. The results of quantum chemical modeling prove that the formation of cross-dimers by the interaction of C₆₀ core by atoms having a high spin density (atom 4 and 16) and atoms having an almost zero spin density is unlikely (49, 50, 60). The interaction of fullereryl radicals by fullerene cores atoms, which distant from previously attached polymer chains and not having a large spin density, is impossible from the energy point of view, since the reaction have a large energy barrier. It is shown that the reactions of formation of these C₆₀ dimers containing PS chains have lower energy barriers than the reactions of formation of C₆₀ dimers containing PMMA chains. The dimerization reaction of fullereryl radicals is a reversible process. The decomposition reactions of fullereryl dimmers, which undergo through of both singlet and triplet transition states, are considered. The decomposition reaction of fullereryl dimers containing PS and PMMA chains overcomes a low energy barrier (17.3 – 26.2 kJ/mol) for singlet transition states and significantly large (56.4 – 151.1 kJ/mol) for triplet transition states. C₆₀ dimers of containing PS chains are more stable than C₆₀ dimers containing PMMA chains, because the highest values of energy barriers are characteristic for the decomposition of fullereryl dimers with PS addends. It is assumed, that at the initial stage of the radical polymerization of styrene in the presence of C₆₀ the reversible dimerization of fullereryl radicals containing short PS chains proceeds.

Key words: fullerene C₆₀, fullereryl radicals, dimerization, polymer chains, styrene, methyl methacrylate.