

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 547.024 : 54.022 : 541.12 : 544.32

МНОГОКРАТНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЦИАНИЗОПРОПИЛЬНЫХ
РАДИКАЛОВ К ФУЛЛЕРЕНУ C₆₀

© 2020 г. Д. Р. Диниахметова^{1*}, А. К. Фризен¹, С. В. Колесов¹

¹Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

*E-mail: diniakhmetova@rambler.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019;

после доработки 06.11.2019;

принята в печать 20.11.2019

Проведено квантовохимическое моделирование шестикратного присоединения цианизопротильного радикала к фуллерену C₆₀ с образованием ряда изомерных аддуктов. Определены термодинамические характеристики элементарных актов и характер делокализации спиновой плотности в аддуктах фуллерена C₆₀ с нечетным числом аддендов. Показано, что присоединение до четырех цианизопротильных радикалов к фуллерену C₆₀ протекает по вершинам радилена фуллеренильной части аддуктов. Присоединение пятого цианизопротильного радикала протекает по атомам, более отдаленным от ранее присоединенных аддендов в тетракисаддукте.

Ключевые слова: квантовохимическое моделирование, фуллерен C₆₀, радикальное присоединение, цианизопротильный радикал, динитрил азоизомаляной кислоты, аддукты фуллерена C₆₀, термодинамические характеристики.

DOI: 10.31857/S0207401X20110035

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно изучается механизм влияния фуллерена C₆₀ на радикальную полимеризацию виниловых и алиловых мономеров, которая является наиболее простым способом получения фуллеренсодержащих продуктов, совмещающих свойства фуллерена C₆₀ и самих полимеров. Однако экспериментальными методами практически невозможно определить все элементарные акты радикальной полимеризации в присутствии фуллерена C₆₀. В частности, трудно определить, в какие реакции вступает фуллерен C₆₀ на стадии иницирования цепи. Анализ имеющихся в литературе данных показывает, что фуллерен C₆₀ оказывает либо замедляющее, либо ингибирующее действие на радикальную полимеризацию. Однако вопрос о причинах такого действия C₆₀ остается открытым. Так, некоторые авторы [1, 2] предполагают, что наличие индукционного периода и замедление полимеризации обусловлено взаимодействием фуллерена C₆₀ с радикалами инициатора в начальный период полимеризации. Другие же считают [3], что в начальный период радикальной полимеризации протекают реакции присоединения к C₆₀ как радикалов инициатора, так и радикалов роста.

Изучение взаимодействия фуллерена C₆₀ с радикалами инициатора динитрила азоизомаля-

ной кислоты (ДАК) ведется с 1994 г. [4] и по настоящее время [5]. Однако до сих пор нет единого мнения о кратности присоединения радикалов инициатора к фуллерену C₆₀ даже для такого широко используемого инициатора, как ДАК (ни в условиях радикальной полимеризации, ни в модельных экспериментах). Результаты модельных экспериментов по взаимодействию фуллерена C₆₀ с ДАК в растворе показывают, что кратность присоединения цианизопротильных радикалов (I[•]) к фуллерену C₆₀ колеблется в пределах от 2 до 9 [6] или 14 [5] в зависимости от условий проведения эксперимента и концентраций C₆₀ и ДАК в растворе.

При эквимольном соотношении фуллерен C₆₀ : ДАК за 5 ч образуются бисаддукты и остается непрореагировавший фуллерен C₆₀ [6]. При использовании избытка ДАК свободного фуллерена C₆₀ не остается. По данным элементного анализа авторы сделали вывод о том, что на одну молекулу фуллерена приходится девять цианизопротильных радикалов. В ходе процесса образуется смесь аддуктов многократного присоединения I[•] к фуллерену C₆₀ или смесь аддуктов четного присоединения C₆₀I_{2n}. При увеличении времени реакции до 5 дней и превышении концентрации ДАК в 7–13 раз над концентрацией фуллерена C₆₀ образуются аддукты с большей кратностью присоединения [5].

Хроматографическими методами обнаружено, что: 1) при превышении концентрации ДАК в 7 раз образуется смесь аддуктов разной кратности присоединения I^{\bullet} к фуллерену C_{60} ; 2) на пике хроматограммы идентифицируется аддукт состава I_7C_{60} ; 3) при превышении концентрации ДАК в 13 и более раз образуются индивидуальные соединения состава $C_{60}I_{14}$ [5].

Есть данные о том, что при радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии фуллерена C_{60} к нему присоединяются два радикала ДАК [7]. Очевидно, что аддукты являются 1,2-, 1,4- и 1,16-бисаддуктами, поскольку такое строение было определено в модельном эксперименте ДАК с фуллереном C_{60} в растворе при условиях, аналогичных условиям радикальной полимеризации [8, 9]. Кроме того, авторы утверждают, что при увеличении времени эксперимента увеличивается и число присоединяемых к фуллерену C_{60} радикалов инициатора [8, 9].

Однозначно определено лишь строение 1,2-, 1,4- и 1,16-бисаддуктов фуллерена C_{60} с цианизопротильными радикалами. Определить структуру продуктов присоединения более трех радикалов инициатора экспериментальными методами практически невозможно из-за невозможности разделения смеси продуктов реакции [9]. Следовательно, изучение кратности присоединения I^{\bullet} к фуллерену C_{60} целесообразно проводить методами квантовохимического моделирования. Ранее с использованием квантовохимического моделирования было изучено [8] строение бисаддуктов фуллерена C_{60} с I^{\bullet} полуэмпирическим методом РМЗ. Однако авторы цитируемой работы изучили лишь строение некоторых возможных аддуктов, энергетические характеристики таких реакций при этом определены не были [8].

Таким образом, анализ известных литературных данных свидетельствует о том, что кратность присоединения цианизопротильных радикалов к C_{60} в зависимости от условий эксперимента лежит в достаточно широком интервале (от 2 до 14). Однако если говорить об условиях, близких или соответствующих условиям радикальной полимеризации, то с учетом ряда факторов (таких, как расходование цианизопротильных радикалов на реакции с молекулами мономера, а также длительность процесса полимеризации) мы полагаем, что в настоящей работе при квантовохимическом моделировании вполне достаточно ограничиться шестью радикалами. Поэтому целями данной работы были определение энергетических характеристик реакций многократного (до 6 включительно) последовательного присоединения цианизопротильных радикалов к фуллерену C_{60} , составление схемы данного процесса и определение наиболее вероятного строения продуктов

присоединения радикалов инициатора ДАК к фуллерену C_{60} .

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчеты выполнены в программе Priroda 09 [10] методом РВЕ/3z [11]. Данный метод хорошо описывает как энергетические, так и геометрические характеристики фуллерена C_{60} и его производных, что было показано ранее в работах [12–14]. Оптимизацию строения исследуемых структур проводили без ограничения на симметрию. Тепловые эффекты (ΔH°) и энтальпии активации (ΔH^{\ddagger}) реакций оценивали в виде разности абсолютных стандартных энтальпий H° продуктов реакции и исходных частиц. Все энергетические параметры рассчитывали для температуры 298 К. В данной работе в качестве энергетических характеристик выбраны именно тепловые эффекты и энтальпии активации реакций, так как данные энергетические параметры достаточно точно рассчитываются методом РВЕ/3z. Отметим, что при расчете изменения энергии Гиббса и энтропии появляется большая ошибка, обусловленная использованием модели гармонического осциллятора при вычислении поправок к энергии колебательного движения, в котором вклады движений большой амплитуды (низкочастотные колебания, внутреннее вращение, инверсия, псевдовращение) учитываются с большой погрешностью [15]. Расчет же энтальпии свободен от данной погрешности, поэтому по величинам ΔH° и ΔH^{\ddagger} можно успешно сравнивать вероятности протекания реакций относительно друг друга, а также в целом примерно оценивать термодинамическую вероятность протекания отдельных реакций с точки зрения их энергетике. Тип стационарных точек на поверхности потенциальной энергии исследуемой системы (минимум, седловая точка) устанавливали на основании расчета матрицы Гессе. Спиновая плотность рассчитана по Хиршфильду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моноаддукты фуллерена C_{60} с цианизопротильными радикалами

Так как в молекуле фуллерена C_{60} все 60 атомов углерода идентичны, было рассмотрено присоединение радикала по атому 1 (нумерация – согласно ИЮПАК [16], рис. 1). Сканирование поверхности потенциальной энергии реакции присоединения I^{\bullet} к C_{60} показало, что такая реакция возможна. Она имеет следующие энергетические характеристики: $\Delta H^{\circ} = -32.2$ кДж/моль, $\Delta H^{\ddagger} = 23.6$ кДж/моль.

**Бисаддукты фуллерена C_{60}
с цианозпропильными радикалами**

Спиновая плотность в моноаддукте IC_{60}^{\cdot} имеет наибольшие значения на атомах 2, 4 и 11 (рис. 1, табл. 1). Ненулевая спиновая плотность также имеется на атомах 16, 29 и 35. Таким образом, распределение спиновой плотности в моноаддукте IC_{60}^{\cdot} указывает на возможность присоединения второго радикала роста по положениям 1,2-, 1,4-, 1,4'- и 1,16- относительно первого присоединенного радикала (табл. 1). Атомы 4 и 11, а также 16 и 29 являются симметричными, так как они равноудалены от адденда и экранируются его одинаковыми CH_3 -группами. Поэтому тепловые эффекты присоединения второго радикала по симметричным положениям моноаддукта IC_{60}^{\cdot} практически не различаются (табл. 1). Кроме присоединения по данным положениям также были смоделированы реакции присоединения цианозпропильного радикала и по другим положениям — по атомам, достаточно сильно отдаленным от ранее присоединенного радикала с меньшей спиновой плотностью (номера атомов: 30, 35, 40 и 60). В табл. 1 представлены тепловые эффекты данных реакций.

Известно, что реакции рекомбинации радикалов протекают, как правило, безбарьерно. Интересно отметить, что реакции образования 1,60- и 1,30-изомеров, которые, по сути, являются рекомбинационными, имеют энергетические барьеры, хотя атомы 30 и 60 значительно отдалены от первого присоединенного радикала. По-видимому, это обусловлено малыми значениями спиновой плотности на этих атомах. Из данных табл. 1 видно, что с энергетической точки зрения наиболее вероятно образование 1,4-, 1,11-, 1,16- и 1,29-изомеров, как ранее было показано в работах [8, 9]. Присоединение второго цианозпропильного радикала по атому с максимальным значением спиновой плотности (в 1,2-положение) затруднено из-за экранирования атома 2 ранее присоединенным радикалом, которым обусловлено наличие большого энергетического барьера. Судя по рассчитанным энергетическим характеристикам, приведенным в табл. 1, наиболее вероятно образование 1,11-бисаддукта, который в дальнейших расчетах мы использовали в качестве исходной частицы для моделирования присоединения последующих радикалов.

**Трисаддукты фуллерена C_{60}
с цианозпропильными радикалами**

Известно, что небольшие радикалы присоединяются к C_{60} по вершинам радилена фуллеренильной части аддуктов [18]. Поэтому целесообразно было провести моделирование присоединения третьего радикала I^{\cdot} к 1,11- $C_{60}I_2$ по атомам 4 и 30

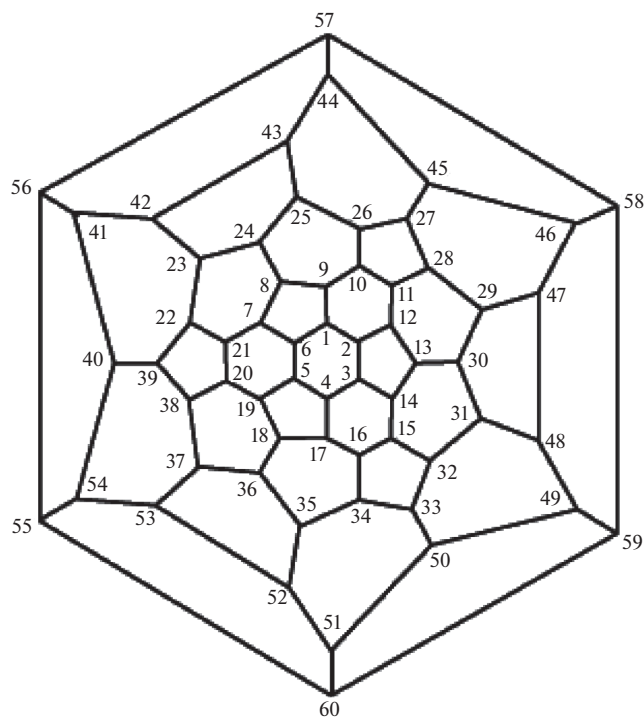


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля. Нумерация атомов в фуллерене C_{60} и его производных [17].

(положения 4 относительно ранее присоединенных радикалов), а также 15. Термодинамические характеристики данных реакций приведены на *Схеме 1*. Вследствие экранирования атомов 4, 30 и 15 было целесообразно рассмотреть и присоединение третьего радикала по атомам 39 и 60 — эти атомы достаточно отдалены от аддендов и не имеют окружения, создающего стерические препятствия. Однако результаты расчетов указывают на

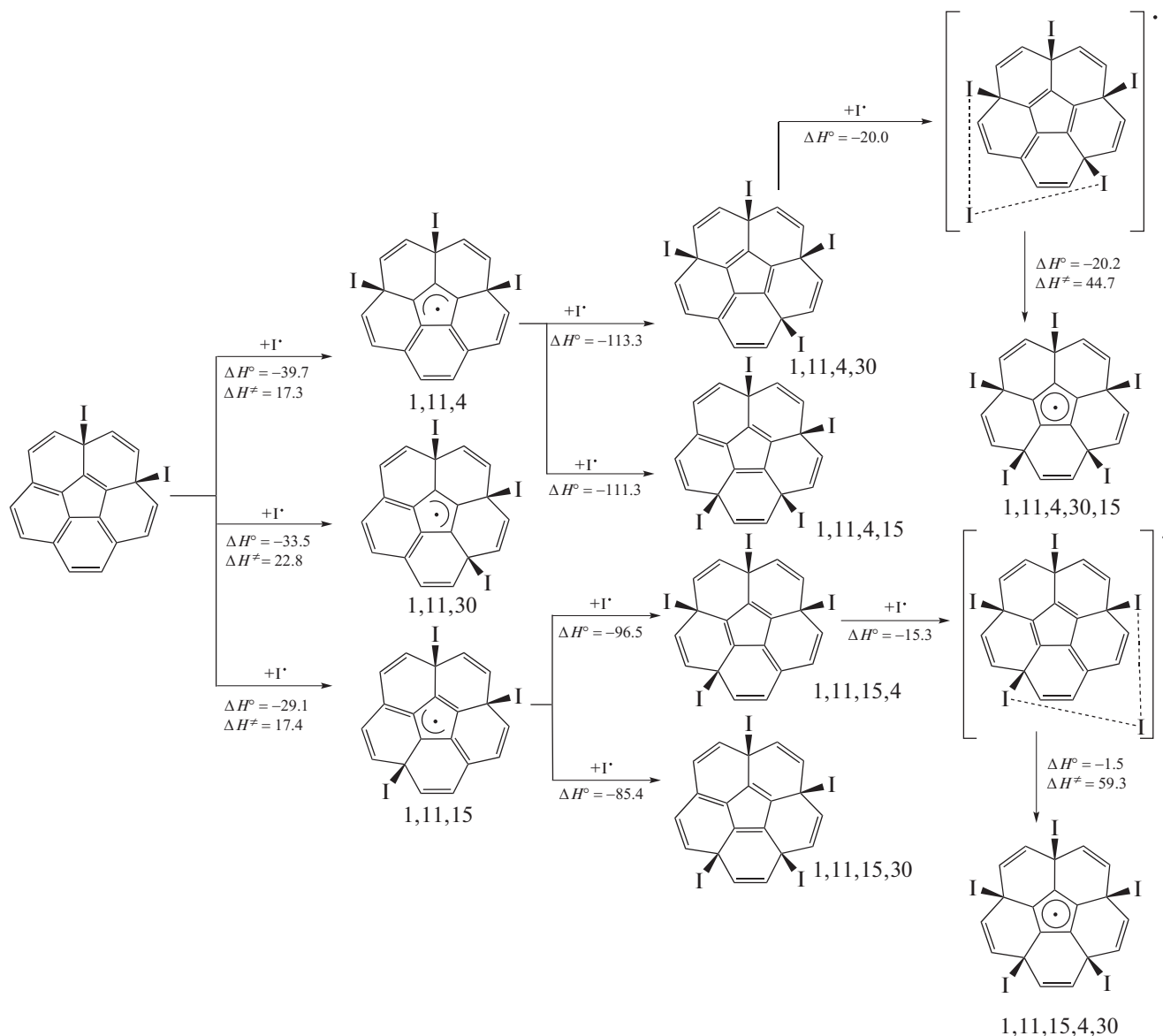
Таблица 1. Тепловые эффекты и энthalпии активации (в кДж/моль) присоединения радикала I^{\cdot} к IC_{60}^{\cdot} по девяти различным атомам фуллеренильной части аддукта IC_{60}^{\cdot}

Номер атома в моноаддукте	Значение спиновой плотности, а.е.	ΔH°	ΔH^{\ddagger}
2	0.22	13.9	59.9
4	0.12	-97.2	0
11	0.12	-97.3	0
16	0.05	-88.9	0
29	0.05	-88.8	0
30	0.00	-35.8	26.3
35	0.04	-74.6	0
40	0.00	-29.2	0
60	0.00	5.5	52.4

меньшую вероятность таких реакций: присоединение третьего радикала по атому 39 бисаддукта

происходит с $\Delta H^\circ = -31.8$ и $\Delta H^\ddagger = 24.2$ кДж/моль, а по атому 60 – с $\Delta H^\circ = -18.5$ и $\Delta H^\ddagger = 28.7$ кДж/моль.

Схема 1. Последовательное присоединение третьего, четвертого и пятого радикала I[•] по вершинам радилена в 1,11-C₆₀I₂ и термодинамические характеристики соответствующих реакций (в кДж/моль)



Из *Схемы 1* видно, что наиболее вероятно образование 1,11,4- и 1,11,15-трисаддуктов, так как присоединение радикала по этим атомам характеризуется минимальным значением активационного барьера среди всех рассмотренных реакций, хотя разница энтальпий активации такой реакции по другим положениям невелика. Тепловой эффект присоединения третьего цианизопропильного радикала имеет наибольшее значение при присоединении радикала по атому 4 и наименьшее – при присоединении по атому 60, который является

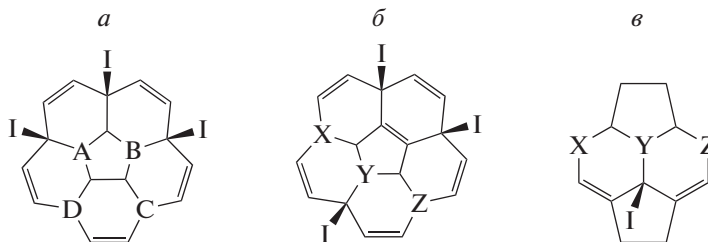
наиболее отдаленным от ранее присоединенных аддендов.

Согласно результатам расчетов спиновая плотность в трисаддуктах делокализована по множеству атомов. Согласно распределению спиновой плотности (*Схема 2a* и табл. 2) трисаддукты 1,11,4- и 1,11,30-I₃C₆₀[•] являются фуллеренильными радикалами аллильного типа. В 1,11,15-, 1,11,39- и 1,11,60-трисаддуктах спиновая плотность распределена по трем атомам углерода фуллеренильной

части трисаддукта, как и в моноаддуктах, которые являются 1,2-, 1,4- и 1,4'-положениями относи-

тельно третьего присоединенного радикала (схема 2б и в, табл. 3).

Схема 2. Схематичное расположение атомов с максимальной спиновой плотностью в 1,11,4- и 1,11,30- $I_3C_{60}^{\cdot}$ (а) и 1,11,15- $I_3C_{60}^{\cdot}$ (б); 1,11,39- и 1,11,60- $I_3C_{60}^{\cdot}$ (в)



Тетракисаддукты фуллерена C_{60} с цианизопропильными радикалами

Для моделирования присоединения четвертого радикала к трисаддуктам были выбраны 1,11,4- и 1,11,15-изомеры вследствие минимальных энергетических барьеров реакций их образования (Схема 1). Присоединение I^{\cdot} к трисаддуктам моделировали по атомам с максимальным значением спиновой плотности, т.е. по положениям 4 относительно ранее присоединенных радикалов — атомам 4 и 30 для 1,11,15- $I_3C_{60}^{\cdot}$ и атомам 15 и 30 для 1,11,4- $I_3C_{60}^{\cdot}$. Кроме того, рассмотрено присоединение I^{\cdot} и по отдаленным от аддендов атомам фуллеренильной части 1,11,4- $I_3C_{60}^{\cdot}$ (атомы 23 и 55) и 1,11,15- $I_3C_{60}^{\cdot}$ (атомы 45 и 55), которые не имеют большой спиновой плотности (лишь на атоме 45 спиновая плотность составляет 0.05 а.е.) и стерических препятствий, создаваемых ранее присоединенными аддендами. Тепловые эффекты и энтальпии активации реакции присоединения четвертого радикала I^{\cdot} к трисаддуктам представлены в табл. 4.

Из Схемы 1 видно, что присоединение четвертого цианизопропильного радикала к трисаддуктам 1,11,4- и 1,11,15- $I_3C_{60}^{\cdot}$ протекает безбарьерно, что характерно для реакций рекомбинации. Значения тепловых эффектов присоединения I^{\cdot} к 1,11,4- $I_3C_{60}^{\cdot}$ по атомам 30 и 15 различаются незначительно (на 2.0 кДж/моль). Однако значения тепловых эффектов реакции присоединения I^{\cdot} к 1,11,15- $I_3C_{60}^{\cdot}$ по атомам 30 и 4 различаются более значительно (на 10.9 кДж/моль), что обусловлено экранированием данных атомов разными группами ранее присоединенных аддендов.

Реакция присоединения цианизопропильного радикала к трисаддуктам по атомам, отдаленным от ранее присоединенных аддендов, имеет небольшой энергетический барьер (до 35.8 кДж/моль в случае образования тетракисаддукта 1,11,15,55- $C_{60}I_4$), кро-

ме реакции присоединения I^{\cdot} к 1,11,15- $I_3C_{60}^{\cdot}$ по атому 45, что, по-видимому, обусловлено наличием большой спиновой плотности на данном атоме. Поэтому можно заключить, что присоединение четвертого цианизопропильного радикала протекает по атомам с наибольшим значением спиновой плотности, а не по атомам, отдаленным от ранее присоединенных аддендов.

В ходе сканирования поверхности потенциальной энергии реакции присоединения I^{\cdot} к 1,11,4-трисаддукту по атому 15 было выявлено, что четвертый радикал безбарьерно присоединяется по атому 32 ($\Delta H^{\circ} = -95.7$ кДж/моль), а при приближении к атому 30 по атому 15 присоединяется атомом азота цианизопропильного радикала ($\Delta H^{\circ} = -59.4$ кДж/моль).

Таблица 2. Максимальные значения спиновой плотности (в а.е.) для атомов углерода в 1,11,4- и 1,11,30-трисаддуктах $I_3C_{60}^{\cdot}$ (атомы обозначены в соответствии со Схемой 2)

Трисаддукт	Атомы			
	A	B	C	D
1,11,4-	0.22	0.22	0.09	0.09
1,11,30-	0.21	0.21	0.09	0.09

Таблица 3. Максимальные значения спиновой плотности (в а.е.) для атомов углерода в 1,11,30; 1,11,39- и 1,11,60-трисаддуктах $I_3C_{60}^{\cdot}$ (атомы обозначены в соответствии со схемой 2)

Трисаддукт	Атомы		
	X	Y	Z
1,11,15-	0.13	0.17	0.14
1,11,39-	0.08	0.21	0.11
1,11,60-	0.11	0.23	0.11

Таблица 4. Тепловые эффекты и энтальпии активации (в кДж/моль) присоединения четвертого радикала I[•] к трисаддуктам 1,11,4- и 1,11,15-I₃C₆₀ по двум различным атомам

Тетракисаддукт	ΔH°	ΔH^\ddagger
1,11,4,23	-41.6	23.5
1,11,4,55	-24.8	33.2
1,11,15,45	-91.8	0
1,11,15,55	-31.6	35.8

Таблица 5. Тепловые эффекты и энтальпии активации (в кДж/моль) присоединения пятого радикала I[•] к тетракисаддукту 1,11,4,30-C₆₀I₄ по трем различным атомам

Пентакисаддукт	ΔH°	ΔH^\ddagger
1,11,4,30,34-	-38.8	10.5
1,11,4,30,41-	-35.4	18.1
1,11,4,30,50-	-35.8	15.6

Пентакисаддукты фуллерена C₆₀ с цианизопропильными радикалами

Образование циклопентадиенильного радикала путем присоединения I[•] по пятой вершине радилена тетракисаддукта было рассмотрено для 1,11,15,4- и 1,11,4,30-тетракисаддуктов (Схема 1). Стоит отметить, что на значения энергетических характеристик реакции присоединения радикала I[•] к тетракисаддуктам оказывают влияние стерические факторы. Кроме того, на графике сканирования поверхности потенциальной энергии присоединения пятого радикала по вершине радилена тетракисаддукта присутствует предреакционный минимум. Следовательно, присоединению радикала инициатора ДАК по тетракисаддукту препятствует процесс координации I[•] по тетракисаддукту с образованием водородных связей между атомами водорода и азота, который протекает с выделением энергии. Вероятно, именно этим можно объяснить тот факт, что реакции присоединения пятого радикала к двум тетракисаддуктам, различающимся лишь взаимным расположением различных групп в аддендах, характеризуются наличием энергетических барьеров, различающихся на 14.6 кДж/моль, а значения тепловых эффектов различаются на 18.7 кДж/моль.

Спиновая плотность в пентакисаддуктах делокализована по четырем вершинам центрального пентагона в радилене, а суммарное ее значение составляет 0.72 а.е. Из Схемы 1 видно, что значение энтальпии активации данных реакций возрастает до 59.3 кДж/моль в случае образования 1,11,15,4,30-аддукта, что может быть обусловлено экранированием данного положения.

Вследствие экранирования пятой вершины радилена тетракисаддуктов аддендами возможно присоединение радикала I[•] атомом азота по этой вершине. Однако данный процесс протекает через образование комплекса с водородными связями как в случае 1,11,4,15-C₆₀I₄ ($\Delta H^\circ = -15.9$ кДж/моль), так и в случае 1,11,15,30-C₆₀I₄ ($\Delta H^\circ = -19.9$ кДж/моль). Дальнейшее присоединение радикала I[•] атомом азота к тетракисаддуктам эндотермично и имеет энергетические барьеры (термодинамические характеристики: для 1,11,4,15-C₆₀I₄ $\Delta H^\circ = 16.8$ кДж/моль и $\Delta H^\ddagger = 38.5$ кДж/моль, для 1,11,15,30-C₆₀I₄ $\Delta H^\circ = 17.7$ кДж/моль и $\Delta H^\ddagger = 36.4$ кДж/моль). Очевидно, что присоединению пятого цианизопропильного радикала атомом азота к тетракисаддуктам C₆₀I₄ препятствует стерический фактор, поэтому целесообразно было рассмотреть и присоединение I[•] по другим атомам тетракисаддуктов, в качестве которых были выбраны атомы 41, 34 и 50 аддукта 1,11,4,30-C₆₀I₄ (табл. 5).

Как видно из табл. 4 и Схемы 1, энергетические барьеры реакций присоединения пятого радикала по отдаленным атомам несколько ниже барьеров реакции образования пентакисаддукта в виде циклопентадиенильного радикала. Спиновая плотность в 1,11,4,30,34- 1,11,4,30,41- и 1,11,4,30,50-пентакисаддуктах делокализована, как и в моноаддуктах, по 1,2-, 1,4- и 1,4'-положениям и имеет значения 0.20, 0.10 и 0.10 а.е. для 1,11,4,30,34-I₅C₆₀[•]; 0.20, 0.13 и 0.13 а.е. для 1,11,4,30,41-I₅C₆₀[•] и 0.22, 0.10 и 0.19 а.е. для 1,11,4,30,50-I₅C₆₀[•] соответственно. Таким образом, из Схемы 1 и табл. 4 видно, что наиболее вероятно присоединение цианизопропильного радикала к 1,11,4,30-C₆₀I₄ по атому, несколько отдаленному от аддендов (т.е. образование пентакисаддукта 1,11,4,30,34-I₅C₆₀[•]), так как для данной реакции характерен наименьший энергетический барьер.

Гексакисаддукты фуллерена C₆₀ с цианизопропильными радикалами

Присоединение четного радикала к аддуктам фуллерена C₆₀ целесообразнее проводить по атомам с наибольшим значением спиновой плотности. Однако в циклопентадиенильном фуллеренильном радикале 1,11,4,30,15-I₅C₆₀[•] атомы с наибольшим значением спиновой плотности расположены по 1,2-положению относительно аддендов, которые создают стерические препятствия для присоединения шестого радикала. Поэтому присоединение шестого цианизопропильного радикала наиболее вероятно лишь к пентакисаддуктам фуллерена C₆₀ с цианизопропильными радикалами, в которых пятый радикал присоединен по отдален-

ному от остальных четырех аддендов атому. В данной работе проводили моделирование присоединения шестого радикала к пентакисаддукту $1,11,4,30,34-I_5C_{60}^{\cdot}$, так как в данном аддукте не наблюдается сильного экранирования атомов с максимальным значением спиновой плотности. По результатам присоединения второго цианизопротильного радикала к моноаддукту видно, что присоединение по 1,2-положению имеет стерические препятствия, поэтому целесообразнее провести присоединение шестого цианизопротильного радикала по 1,4-положению относительного пятого адденда, т.е. по атому 51 в $1,11,4,30,34-I_5C_{60}^{\cdot}$. Расчеты показали, что реакция присоединения цианизопротильного радикала к $1,11,4,30,34-I_5C_{60}^{\cdot}$ с образованием $1,11,4,30,34,51$ -гексакисаддукта не имеет энергетического барьера, а ее тепловой эффект составляет -90.6 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты квантовохимических расчетов свидетельствуют о том, что возможно протекание многократного присоединения цианизопротильных радикалов к фуллерену C_{60} . При этом энергетические барьеры присоединения каждого нечетного радикала по наиболее вероятному пути реакции несколько уменьшаются. Так, присоединение первого радикала требует преодоления энергетического барьера, равного 23.6 кДж/моль, третьего радикала — 17.3 кДж/моль, а пятого радикала — 10.5 кДж/моль. Присоединение цианизопротильных радикалов идет по вершинам радилена в фуллеренильной части аддуктов до образования тетракисаддуктов. Присоединение пятого радикала к тетракисаддуктам не идет по вершине радилена тетракисаддукта с образованием циклопентадиенильного радикала, так как данная реакция протекает через относительно большой энергетический барьер, обусловленный экранированием данного положения ранее присоединенными радикалами. Присоединение пятого и шестого цианизопротильных радикалов идет по атомам тетракисаддукта, отдаленным от ранее присоединенных аддендов.

Предложенная схема важна для рассмотрения радикальной полимеризации в присутствии фул-

лерена C_{60} , так как определено строение наиболее вероятных аддуктов фуллерена C_{60} с радикалами инициатора ДАК и тепловые характеристики присоединения цианизопротильных радикалов к фуллерену C_{60} .

Работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий на 2019–2021 гг. (госзадание № АААА-А20-120012090024-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cao T., Webber S.E.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. Issue 11. P. 3826.
2. *Cao T., Webber S.E.* // *Ibid.* 1995. V. 28. Issue 10. P. 3741.
3. *Chen Y., Lin K-Ch.* // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 1999. V. 37. № 15. P. 2969.
4. *Li Y., Xu Y., Mo Y. et al.* // *Solid State Commun.* 1994. V. 92. Issue 3. P. 185.
5. *Atovmyan E.G., Grishchuk A.A., Fedotova T.N. et al.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. № 1. P. 159.
6. *Ohno M., Shibata S., Eguchi S.* // *Fullerene Sci. Technol.* 1995. V. 3. Issue 1. P. 29.
7. *Ford W.T., Graham T., Mourey T.H.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. Issue 21. P. 6422.
8. *Ford W.T., Nishioka T., Qiu F. et al.* // *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. Issue 17. P. 6257.
9. *Ford W.T., Nishioka T., Qiu F.* // *Ibid.* 2000. V. 65. Issue 18. P. 5780.
10. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 3. С. 804.
11. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
12. *Diniakhmetova D.R., Friesen A.K., Kolesov S.V.* // *Intern. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. № 7. P. 489.
13. *Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G.* // *Comput. Theor. Chem.* 2011. V. 963. № 1. P. 185.
14. *Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G.* // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 506. № 1–3. P. 52.
15. *Ochterski J.W.* *Thermochemistry in Gaussian*. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2000.
16. *Godly E.W., Taylor R.* // *Pure Appl. Chem.* 1997. V. 69. Issue 7. P. 1412.
17. *Taylor R.J.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1993. V. 2. P. 813.
18. *Krusic P.J., Wasserman E., Keizer P.N. et al.* // *Science*. 1991. V. 254. P. 1183.