

## НОВЫЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ СЕЛЕКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К АНАЛИЗУ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ

© Д. Ш. Сабиров<sup>1\*</sup>, Р. Р. Гарипова<sup>1</sup>, И. С. Шепелевич<sup>2,3</sup>, Р. Г. Булгаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

<sup>2</sup>Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

<sup>3</sup>Башкирский государственный медицинский университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450008 г. Уфа, ул. Ленина, 3.

Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.

\*Email: diozno@mail.ru

*В работе предложен подход к оценке общей селективности химических реакций, основанный на вычислении индекса селективности  $\rho$ , связанного с тепловыми эффектами альтернативных каналов реакции. Информативность подхода продемонстрирована на примере радикальных реакций фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .*

**Ключевые слова:** селективность, химическая реакция, тепловой эффект реакции, реакционные центры, реакции радикального присоединения, фуллерены.

Оценка и управление селективностью химических реакций является одной из фундаментальных задач химии [1]. В связи с этим разрабатываются методы количественного описания селективности и сопутствующего ей понятия реакционной способности химических соединений [2]. Для оценки вероятности протекания реакций используются теоретические подходы, связанные с количественными параметрами химического процесса (константами скорости, энергиями активации, тепловыми эффектами и др.) или со строением и физико-химическими свойствами реагентов (длинами связей, жесткостью, индексами электрофильности, поляризуемости и кризисны, зарядами на атомах и др.) [2, 3].

При решении специфических задач реакционной способности часто возникает вопрос о том, как *в общем* меняется селективность одной и той же химической реакции (или ряда схожих) в разных условиях, например, в присутствии/отсутствии катализатора, в разных растворителях, в случае электронного возбуждения одного из реагентов и т.д. Перечисленные выше теоретические методы позволяют лишь качественно оценить «общую» селективность химической реакции, например, сравнив тепловые эффекты ее альтернативных каналов в разных условиях. Если число таких каналов (т.е. число реакционных центров в молекуле) велико, качественное сравнение становится неинформативным или даже невозможным. Типичным примером химических систем, обладающих большим числом реакционных центров, являются фуллерены и их производные. К примеру, если в молекуле высокосимметричного фуллерена  $C_{60}$  ( $I_h$ ) все 60 атомов эквивалентны, то менее симметричная молекула  $C_{70}$  ( $D_{5h}$ ) построена из атомов пяти разных типов [4].

При качественном сравнении альтернативных каналов химической реакции часто оперируют их тепловыми эффектами и разницей между ними.

Чтобы формализовать этот подход и сделать его применимым для систем с большим числом реакционных центров, мы предлагаем оценивать общую селективность химической реакции  $\rho$  по отношению средней разницы между тепловыми эффектами ее альтернативных каналов  $\langle \Delta \Delta H_r^\circ \rangle$  к среднему тепловому эффекту  $\langle \Delta H_r^\circ \rangle$ :

$$\rho = \frac{|\langle \Delta \Delta H_r^\circ \rangle|}{|\langle \Delta H_r^\circ \rangle|}, \quad (1)$$

где  $\langle \Delta \Delta H_r^\circ \rangle$  и  $\langle \Delta H_r^\circ \rangle$  могут быть вычислены как средние арифметические из  $\Delta H_{r_{ij}}^\circ$  и  $\Delta H_{r_i}^\circ$  соответственно. К примеру, когда в молекуле всего два реакционных центра, по которым может протекать химическая реакция, формула (1) принимает вид:

$$\rho = \frac{|\Delta H_{r_1}^\circ - \Delta H_{r_2}^\circ|}{\frac{1}{2}|\Delta H_{r_1}^\circ + \Delta H_{r_2}^\circ|}. \quad (2)$$

Ситуация осложняется, если в молекуле присутствуют несколько одинаковых реакционных центров. Пусть в молекуле можно выделить  $z_1$  центров 1-го типа,  $z_2$  центров 2-го типа, ... и  $z_n$  центров  $n$ -го типа (их общее количество  $N = \sum z_i$ ), взаимодействие с которыми характеризуется тепловыми эффектами  $\Delta H_{r_1}^\circ$ ,  $\Delta H_{r_2}^\circ$ , ... и  $\Delta H_{r_n}^\circ$ , тогда средний тепловой эффект определяется формулой:

$$\langle \Delta H_r^\circ \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n z_i \Delta H_{r_i}^\circ, \quad (3)$$

а средняя разность между тепловыми эффектами альтернативных каналов рассматриваемой реакции равна:

$$\langle \Delta \Delta H_r^\circ \rangle = \frac{1}{N(N-1)/2} \times \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n z_i z_j |\Delta H_{r_i}^\circ - \Delta H_{r_j}^\circ|, \quad (4)$$

где  $N(N-1)/2$  – число всех возможных разностей между каналами (равное числу сочетаний из  $N$  по два [5]). С учетом (3) и (4) выражение (1) для расчета  $\rho$  будет

$$\rho = \frac{\frac{1}{N(N-1)/2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n z_i z_j |\Delta H_{r_i}^\circ - \Delta H_{r_j}^\circ|}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n z_i \Delta H_{r_i}^\circ} \quad (5)$$

или в приведенном виде:

$$q = \frac{2}{N-1} \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n z_i z_j |\Delta H_{r_i}^\circ - \Delta H_{r_j}^\circ|}{|\sum_{i=1}^n z_i \Delta H_{r_i}^\circ|} \quad (5')$$

Рассмотрим применение формулы (5) на двух примерах.

Известно, что фуллеренильные радикалы  $\text{XC}_{60}^\circ$  медленно взаимодействуют с кислородом [6, 7], и для ускорения этой реакции предполагается использование синглетного кислорода вместо триплетного [8]. Неспаренный электрон в  $\text{XC}_{60}^\circ$  делокализован, причем практически вся спиновая плотность сосредоточена на реакционных центрах двух типов ( $n=2$ ) – в положении 2 относительно адденда X (один реакционный центр,  $z_1=1$ ) и в двух положениях 4 относительно X ( $z_2=2$  и  $N=z_1+z_2=3$ ). С учетом этих соображений выражение для оценки селективности примет вид:

$$q = \frac{2/3 |\Delta H_{r_1}^\circ - \Delta H_{r_2}^\circ|}{1/3 \Delta H_{r_1}^\circ + 2 \Delta H_{r_2}^\circ} \quad (6)$$

Рассчитанные по формуле (6) значения  $q$  и использованные для этого данные нашей предыдущей работы [8] приведены в табл. 1 и 2 для триплетного и синглетного кислорода соответственно. Реакции фуллеренильных радикалов с синглетным кислородом экзотермичны, тогда как их взаимодействие с триплетным  $\text{O}_2$  характеризуется эндотермическим тепловым эффектом. Рассчитанные значения общей

селективности рассматриваемых реакций указывают на снижение селективности реакции при использовании одного из реагентов (кислорода) в возбужденном состоянии. Индекс  $q$  в этом случае отражает известную тенденцию к снижению селективности при увеличении экзотермичности реакции.

Другой типичный пример – радикальные реакции фуллерена  $\text{C}_{70}$  ( $D_{5h}$ ), строение которого характеризуется наличием неэквивалентных атомов, обозначаемых обычно  $a-e$  [4]. Тепловые эффекты реакций присоединения радикалов и атомов по этим атомам были рассчитаны ранее [9]. Результаты оценки селективности по формуле (5) (табл. 3) указывают на увеличение общей селективности  $q$  при замене метильного радикала ( $q=0.23$ ) на трет-бутильный ( $q=0.30$ ), в котором неспаренный электрон, локализованный на третичном атоме углерода, экранирован метильными группами. Величина  $q$  также адекватно отражает меньшую селективность начальной стадии реакции фторирования фуллерена  $\text{C}_{70}$  ( $q=0.05$ ) по сравнению с его гидрированием ( $q=0.09$ ).

В дальнейшем мы планируем показать применимость и информативность описанного выше теоретического подхода к другим химическим реакциям. В заключение отметим, что общая селективность  $q$  ис-

Таблица 1

Общая селективность ( $q$ ) реакций  $\text{XC}_{60}^\circ + {}^3\text{O}_2 \rightarrow \text{XC}_{60}\text{OO}^\circ$  и тепловые эффекты реакций  $\Delta H_{r_1}^\circ$  и  $\Delta H_{r_2}^\circ$  с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения соответственно (рассчитаны методом теории функционала плотности РВЕ/3 $\zeta$  [8]). Здесь и далее Cum – кумил, Bu – трет-бутил

Реакция	Тепловые эффекты, кДж/моль		$ \Delta H_{r_1}^\circ - \Delta H_{r_2}^\circ $ , кДж/моль	$ \langle \Delta H_r^\circ \rangle $ , кДж/моль	$\langle \Delta H_r^\circ \rangle$ , кДж/моль	$q$
	$\Delta H_{r_1}^\circ$	$\Delta H_{r_2}^\circ$				
Bu $\text{C}_{60}^\circ + {}^3\text{O}_2$	29.6	10.0	19.6	13.1	49.5	0.79
BuOOC $\text{C}_{60}^\circ + {}^3\text{O}_2$	0.4	11.7	11.2	7.5	23.7	0.95
Cum $\text{C}_{60}^\circ + {}^3\text{O}_2$	30.3	8.4	21.9	14.6	47.1	0.93
CumOOC $\text{C}_{60}^\circ + {}^3\text{O}_2$	2.6	10.4	7.8	5.2	23.5	0.66

Таблица 2

Общая селективность ( $q$ ) реакций  $\text{XC}_{60}^\circ + {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{XC}_{60}\text{OO}^\circ$  и тепловые эффекты реакций  $\Delta H_{r_1}^\circ$  и  $\Delta H_{r_2}^\circ$  с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения соответственно (рассчитаны ранее методом теории функционала плотности РВЕ/3 $\zeta$  [8])

Реакция	Тепловые эффекты, кДж/моль		$ \Delta H_{r_1}^\circ - \Delta H_{r_2}^\circ $ , кДж/моль	$ \langle \Delta H_r^\circ \rangle $ , кДж/моль	$\langle \Delta H_r^\circ \rangle$ , кДж/моль	$q$
	$-\Delta H_{r_1}^\circ$	$-\Delta H_{r_2}^\circ$				
Bu $\text{C}_{60}^\circ + {}^1\text{O}_2$	128.1	147.7	19.6	13.1	-423.4	0.09
BuOOC $\text{C}_{60}^\circ + {}^1\text{O}_2$	157.2	146.0	11.2	7.5	-449.2	0.05
Cum $\text{C}_{60}^\circ + {}^1\text{O}_2$	127.3	149.3	21.9	14.6	-425.8	0.10
CumOOC $\text{C}_{60}^\circ + {}^1\text{O}_2$	155.0	147.2	7,81	5.2	-449.4	0.03

Таблица 3

Общая селективность ( $q$ ) реакций присоединения атомов и радикалов к фуллерену  $\text{C}_{70}$  по уравнению  $\text{C}_{70} + \text{X}^\circ \rightarrow \text{XC}_{70}^\circ$  и тепловые эффекты альтернативных каналов присоединения  $\Delta H_{r_i}^\circ$  (рассчитаны ранее методом РВЕ/3 $\zeta$  [9])

Реакция	Тепловые эффекты реакции по атомам $a-e$ , кДж/моль					$\langle \Delta H_r^\circ \rangle$ , кДж/моль	$ \langle \Delta H_r^\circ \rangle $ , кДж/моль	$q$
	$-\Delta H_{r_a}^\circ$ ( $z_a=10$ )	$-\Delta H_{r_b}^\circ$ ( $z_b=10$ )	$-\Delta H_{r_c}^\circ$ ( $z_c=20$ )	$-\Delta H_{r_d}^\circ$ ( $z_d=20$ )	$-\Delta H_{r_e}^\circ$ ( $z_e=10$ )			
$\text{C}_{70} + \text{CH}_3^\circ$	99.9	99.7	99.2	60.9	60.9	-83.0	19.3	0.23
$\text{C}_{70} + \text{Bu}^\circ$	61.1	59.6	54.7	52.2	8.1	-49.0	14.6	0.30
$\text{C}_{70} + \text{H}^\circ$	144.2	143.4	139.0	142.3	98.6	-135.5	12.3	0.09
$\text{C}_{70} + \text{F}^\circ$	237.4	237.2	234.6	238.0	197.3	-231.0	10.9	0.05

пользуется не для сравнения реакционной способности отдельных реакционных центров молекулы (хотя и определяется ею), но для сравнения *общей* реакционной способности молекулы в одной и той же реакции (или ряда схожих) при варьировании условий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа №24) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-97050 p\_поволжье\_a).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В. И. Диалектика развития химии. От истории к теории развития химии. М.: Наука, 1973. 327 с.
2. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
3. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G., Khursan S. L. Indices of the fullerenes reactivity // *Arkivoc*. 2011. No. 8. P. 200–224.
4. Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // *Успехи химии*. 1993. Т. 62. С. 455–473.
5. Скатецкий В. Г., Свиридов Д. В., Яшин В. И. Математические методы в химии. Минск: ТетраСистемс, 2006. 386 с.
6. Zhang Y.-K., Janzen E. G., Kotake Y. Stabilities and reactivities of buckminsterfullerene radicals,  $(\text{Bu}^{\text{O}})_n\text{C}_{60}^{\cdot}$ , towards dioxygen, nitric oxide and spin trapping agents // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1996. P. 1191–1196.
7. Пономарева Ю. Г. Радиально-молекулярные реакции фуллеренов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  с участием алюминийалкилов, кислорода и озона: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2009. 24 с.
8. Sabirov D. Sh., Garipova R. R., Bulgakov R. G. Density functional theory study on the decay of fullereryl radicals  $\text{RC}_{60}^{\cdot}$ ,  $\text{ROC}_{60}^{\cdot}$ , and  $\text{ROOC}_{60}^{\cdot}$  ( $\text{R} = \text{tert-butyl}$  and  $\text{cumyl}$ ) and polarizability of the formed fullerene dimers // *J. Phys. Chem. A*. 2013. V. 117. P. 13176–13183.
9. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. Reactivity of fullerenes family towards radicals in terms of local curvature // *Comput. Theor. Chem*. 2011. V. 963. P. 185–190.

*Поступила в редакцию 01.08.2014 г.*

## NEW APPROACH FOR ESTIMATION OF SELECTIVITY OF CHEMICAL REACTIONS AND ITS APPLICATION TO RADICAL REACTIONS OF FULLERENES

© D. Sh. Sabirov<sup>1\*</sup>, R. R. Garipova<sup>1</sup>, I. S. Shepelevich<sup>2,3</sup>, R. G. Bulgakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS  
141 Oktyabrya Ave., 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

<sup>2</sup> Bashkir State University  
32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

<sup>3</sup> Bashkir State Medical University  
3 Lenina st., 450008 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 284 27 50.

\*Email: diozno@mail.ru

A new approach to the estimation of the general selectivity of chemical reactions has been postulated in the work. It is based on the calculation of selectivity index  $Q$  using heat effects of the alternative reaction paths. Informative potential of the approach has been demonstrated on radical reactions of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes.

**Keywords:** *selectivity, chemical reaction, heat effect, reaction site, radical reaction, fullerenes.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin\_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

### REFERENCES

1. Kuznetsov V. I. *Dialektika razvitiya khimii. Ot istorii k teorii razvitiya khimii* [Dialectics of Chemistry. From the History to the Theory of Chemistry Development]. Moscow: Nauka, 1973.
2. Pal'm V. A. *Osnovy kolichestvennoi teorii organicheskikh reaktsii* [Basics of Quantitative Theory of Organic Reactions]. Leningrad: Khimiya, 1977.
3. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G., Khursan S. L. *Arkivoc.* 2011. No. 8. Pp. 200–224.
4. Sokolov V. I., Stankevich I. V. *Uspekhi khimii.* 1993. Vol. 62. Pp. 455–473.
5. Skatetskii V. G., Sviridov D. V., Yashin V. I. *Matematicheskie metody v khimii* [Mathematical Methods in Chemistry]. Minsk: Tetra-Sistems, 2006.
6. Zhang Y.-K., Janzen E. G., Kotake Y. J. *Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1996. Pp. 1191–1196.
7. Ponomareva Yu. G. *Radikal'no-molekulyarnye reaktsii fullerenov Pp. 0 i Pp. 0 s uchastiem alyuminiialkilov, kislороda i ozona: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk.* Ufa, 2009.
8. Sabirov D. Sh., Garipova R. R., Bulgakov R. G. *J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 117. Pp. 13176–13183.
9. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. *Comput. Theor. Chem.* 2011. Vol. 963. Pp. 185–190.

*Received 01.08.2014.*