УДК 547.024:54.022:541.12:544.32
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.9

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} С ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© Д. Р. Диниахметова*, Р. Х. Юмагулова, С. В. Колесов

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 235 61 66.

*Email: diniakhmetova@rambler.ru

Экспериментальными и квантовохимическими методами изучено взаимодействие фуллерена C_{60} с пероксидом бензоила. По скорости расходования фуллерена C_{60} в системах « C_{60} – азобисизобутиронитрил» и « C_{60} – пероксид бензоила» и энергетическим характеристикам реакции присоединения радикалов инициатора к фуллерену C_{60} сравнены реакционные способности радикалов по отношению к фуллерену C_{60} . По энергетическим характеристикам четырехкратного последовательного присоединения бензоилокисильных радикалов $(Ph(COO))^{\bullet}$ к фуллерену C_{60} и ЭПР спектрам продуктов взаимодействия C_{60} с пероксидом бензоила показано, что к фуллерену C_{60} присоединяется кратное число $Ph(COO)^{\bullet}$.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , реакции присоединения, инициаторы радикальной полимеризации, пероксид бензоила, методы теории функционала плотности.

Введение

Взаимодействие компонентов полимеризационной смеси, содержащей фуллерен C_{60} , является важным вопросом при изучении механизма радикальной полимеризации. Известно, что C_{60} вступает в реакции многократного присоединения радикалов с образованием различных аддуктов, как молекул, так и стабильных радикалов (доказано ЭПР спектрами) [1]. Наибольшее влияние на начальную стадию радикальной полимеризации оказывает взаимодействие фуллерена C_{60} с радикалами инициатора. Среди исследований реакций фуллерена C_{60} с радикальными инициаторами мало данных даже относительно самых распространенных инициаторов – пероксида бензоила (ПБ) и азобисизобутиронитрила (АИБН). Так, до сих пор ведутся споры, обусловлено ли наличие индукционного периода и замедления радикальной полимеризации в присутствии фуллерена C_{60} его взаимодействием с радикалами инициатора. Одни авторы считают, что в начальный период происходит присоединение радикалов инициатора к фуллерену C_{60} [2–3], а другие, что протекают и реакции присоединения радикалов роста [4]. В работе [4–5] изучено взаимодействие фуллерена C_{60} с ПБ, в ходе которого продукты взаимодействия C_{60} с $Ph(COO)^{\bullet}$ осаждаются в виде темно-коричневого осадка. Авторы работы [5] предполагают, что осадок представляет собой полифуллерен, образованный путем образования C–C связи между фуллереновыми ядрами, содержащими бензоилокисильные адденды. Однако известно, что такая связь C–C слабая и, хотя нередко димеры с объемными радикалами являются нерастворимыми, реакция димеризации фуллеренильных радикалов обратима [6–8]. Таким образом, предположение, что осадок является полифуллереном ошибочно. Тем не менее, по ИК спектрам аналогичного продукта авторы работы [4] заключили, что осадок является аддуктом $C_{60}(O(O)CPh)_n$, однако число аддендов не определено. Хотя, согласно имеющим-

ся в литературе сведениям, ИК- и КР-спектры различных изомеров фуллеренов при достаточной характеристичности, вряд ли способны помочь в установлении структуры молекул без привлечения иных методов [9]. Изучение взаимодействия фуллерена C_{60} и ПБ, в частности бензоилокисильных радикалов, возможно только при сочетании экспериментальных и теоретических методов исследования. Однако в литературе отсутствуют теоретические работы, посвященные изучению взаимодействия фуллерена C_{60} с широко используемым инициатором радикальной полимеризации – пероксидом бензоила и бензоилокисильными радикалами.

В связи с этим, данная работа посвящена исследованию взаимодействия фуллерена C_{60} с бензоилокисильными радикалами квантовохимическими и экспериментальными методами.

Метод расчета

Расчеты выполнены в программе Priroda 09 [10] методом PBE/3z [11], который является оптимальным как для расчета энергетических, так и геометрических характеристик фуллерена и его производных, что было показано в работах [12–14]. Оптимизацию геометрии исследуемых структур проводили без ограничения на симметрию. Тип стационарной точки на поверхности потенциальной энергии исследуемой системы (минимум, седловая точка) устанавливали на основании расчета матрицы силовых постоянных (матрицы Гессе). Тепловые эффекты реакций (ΔH°) и энтальпии активации реакций ($\Delta H^{\ddagger}$) оценивали в виде разности абсолютных стандартных энтальпий H° продуктов реакции, переходных состояний и исходных частиц при температуре 298 К.

Экспериментальная часть

Фуллерен C_{60} коммерческий, приобретен в компании «Фуллереновые технологии». Чистота 99.9%. Инициаторы – ПБ ($T_{пл.} = 108^{\circ}C$), АИБН

($T_{пл.} = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ – с разложением) трехкратно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Хлорбензол подвергали очистке, многократно встряхивая со свежими порциями концентрированной серной кислотой до прекращения окрашивания сернокислотного слоя, промывали водой и разбавленным раствором бикарбоната калия, сушили над CaCl_2 и перегоняли непосредственно перед использованием ($T_{кип.} = 132.1\text{ }^{\circ}\text{C}$). *Орто*-дихлорбензол (ACROS ORGANICS, extra pure) использовали без дополнительной очистки.

Результаты и их обсуждение

Модельный эксперимент по взаимодействию фуллерена C_{60} с инициаторами при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ показал, что в реакциях АИБН и ПБ с $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л фуллерена C_{60} скорость его расхода ($w_{расх. \text{C}_{60}} = k_x[R^*][\text{C}_{60}]_0$) равна соответственно $\sim 1.6 \cdot 10^{-9}$ и $\sim 2.0 \cdot 10^{-10}$ моль/(л с), т.е. отличаются в ~ 8 раз (рис. 1).

Рис. 1. Расходование фуллерена C_{60} в реакциях с ПБ (1) и АИБН (2) при 60°C (в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$). $[\text{C}_{60}] = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[\text{АИБН}] = [\text{ПБ}] = 0.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

В то же время, *о*-дихлорбензолные растворы, состоящие из инициатора (I) и фуллерена ($[\text{I}]/[\text{C}_{60}] = 10$ моль/моль), выдержанные в течение 4 ч при 60°C , представляют собой прозрачные жидкости темно-коричневого цвета в случае АИБН и темно-красноватого – для ПБ. Расчет концентрации активных радикалов согласно известным величинам констант распада инициаторов (табл. 1) показывает, что после 4 ч реакции на 1 моль C_{60} приходится 40 и 10 моль цианизопротильных и бензоилокисильных радикалов (g^*) соответственно.

Таблица 1

Концентрация активных радикалов при распаде $2.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л АИБН и ПБ, рассчитанные из величин констант скорости распада (k_d)

Инициатор	$k_d \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$\tau_{1/2}, \text{ч}$	$g^* \times 10^3, \text{моль/л}$	
			1 ч	4 ч
АИБН	1.2 [15]	23	0.44	1.76
ПБ	0.26 [16]	107	0.10	0.40

Следовательно, в одинаковых условиях концентрации активных радикалов, взаимодействующих с фуллереном, в реакциях с АИБН и ПБ отличаются в 4 раза, а согласно величинам $w_{расх. \text{C}_{60}}$ коэффициент ингибирования реакций C_{60} с цианизопротильными радикалами равен 2, что согласуется с данными работ [17–18].

Соответственно создается впечатление, что цианизопротильные радикалы более активны в реакции присоединения к фуллерену C_{60} , чем бензоилокисильные радикалы. Однако делать такие заключения по указанным данным неправильно. Во-первых, скорость расходования фуллерена определена методом УФ-спектроскопии по коэффициенту экстинкции свободного фуллерена, что некорректно, поскольку при этом не учитывается вклад в оптическую плотность полученных производных фуллерена. Во-вторых, невозможно подобрать условия эксперимента так, чтобы концентрации обоих типов иницирующих радикалов были равны, и можно было бы сопоставить скорость их взаимодействия с фуллереном C_{60} . Поэтому наиболее корректно оценить реакционную способность иницирующих радикалов по отношению к фуллерену C_{60} методами квантовой химии.

Сканирование поверхности потенциальной энергии реакции присоединения $\text{Ph}(\text{COO})^{\bullet}$ к C_{60} показало, что такая реакция легко протекает, т.к. имеет следующие энергетические характеристики: $\Delta H^{\circ} = -74.7$ кДж/моль, $\Delta H^{\ddagger} = 3.9$ кДж/моль. Реакция же присоединения цианизопротильного радикала к фуллерену C_{60} имеет следующие энергетические характеристики: $\Delta H^{\circ} = -32.2$ кДж/моль, $\Delta H^{\ddagger} = 23.6$ кДж/моль [19]. Таким образом, энергетический барьер реакции присоединения бензоилокисильного радикала к фуллерену C_{60} в 6 раз меньше, чем присоединения цианизопротильного. Реакционная способность бензоилокисильных радикалов по отношению к фуллерену C_{60} выше, чем цианизопротильных радикалов.

Дальнейшее присоединение $\text{Ph}(\text{COO})^{\bullet}$ к фуллеренильному моноаддукту вели по атомам с максимальным значением спиновой плотности (атомы 2, 4, 11, 16, нумерация дана по ИЮПАК [20], первый адденд присоединен к атому 1). Атом 29 также имеет достаточно большое значение спиновой плотности, но его не рассматривали из-за симметричной делокализации спиновой плотности в атомах 4 и 11, 16 и 29. К тому же атом 29 отдален от адденда, что уменьшает влияние стерических факторов на значения тепловых эффектов, в отличие от атомов 4 и 11. Кроме присоединения второго радикала по атомам с максимальным значением спиновой плотности рассмотрено присоединение $\text{Ph}(\text{COO})^{\bullet}$ к моноаддукту по атому 60, который наиболее отдален от первого адденда. Тепловые эффекты рассмотренных реакций и значения спиновой плотности на атомах, по которым велось при-

соединение радикала к моноаддукту, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рассчитанные тепловые эффекты ΔH° реакции $\text{PhC(O)O-C}_{60}^\bullet + \text{Ph(COO)}^\bullet \rightarrow \text{C}_{60}(\text{O(O)CPh})_2$ по 5 атомам фуллеренильной части моноаддукта и значения спиновой плотности на данных атомах

Атом в $\text{PhC(O)O-C}_{60}^\bullet$	Спиновая плотность, а.е.	ΔH° , кДж·моль ⁻¹
2	0.22	-92.8
4	0.12	-161.3
11	0.12	-163.9
16	0.05	-126.7
60	0	-64.7

По данным табл. 2 видно, что при уменьшении значения спиновой плотности на атоме уменьшается изменение энтальпии реакции. Также по значениям тепловых эффектов наиболее вероятно присоединение второго радикала по атомам с большим значением спиновой плотности (0.12 а.е.), т.е. по атомам 4 и 11, фуллеренового ядра моноаддукта. Однако присоединение бензоилокисильного радикала по атому с максимальным значением спиновой плотности (0.22 а.е.), т.е. по атому 2, фуллеренильной части моноаддукта имеет меньший тепловой эффект реакции. Для моделирования дальнейшего последовательного присоединения бензоилокисильных радикалов к аддуктам фуллерена C_{60} был выбран бисаддукт $1,11\text{-C}_{60}(\text{O(O)CPh})_2$.

Ранее было показано, что присоединение небольших радикалов и полимерных макрорадикалов к фуллерену C_{60} протекает по вершинам радилена [1; 5; 19]. Присоединение третьего радикала в настоящей работе велось по вершинам радилена фуллеренильной части бисаддукта $1,11\text{-C}_{60}(\text{O(O)CPh})_2$ (атомы 4, 30 и 15, схема 1) и по более отдаленному атому, не имеющему стерических препятствий в виде ранее присоединенных аддендов (атом 51). Поверхность потенциальной энергии приближения третьего $\text{Ph(COO)}^\bullet$ к $1,11\text{-C}_{60}(\text{O(O)CPh})_2$ имеет предреакционный минимум, который обусловлен координацией радикала атомами кислорода по шестичленнику фуллеренильной части бисаддукта. Тепловые эффекты и энтальпии активации реакций присоединения третьего бензоилокисильного радикала к $1,11\text{-бисаддукту}$ приведены в табл. 3.

Схема 1

Нумерация атомов, расположенных на вершинах радилена фуллеренильной части бисаддукта $1,11\text{-C}_{60}(\text{O(O)CPh})_2$

Таблица 3

Рассчитанные тепловые эффекты ΔH° и энтальпии активации $\Delta H^\ddagger$ реакции $\text{C}_{60}(\text{O(O)CPh})_2 + \text{Ph(COO)}^\bullet \rightarrow (\text{PhC(O)O})_3\text{C}_{60}^\bullet$ по 4 атомам фуллеренильной части $1,11\text{-C}_{60}(\text{O(O)CPh})_2$

Атом в $1,11\text{-C}_{60}(\text{O(O)CPh})_2$	$\Delta H^\ddagger$ предреакц. минимума, кДж·моль ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹	ΔH° , кДж·моль ⁻¹
4	-10.2	3.9	-86.1
30	-11.8	1.1	-92.5
15	-11.9	7.4	-64.6
51	-11.4	3.8	-62.6

По табл. 3 видно, что до присоединения радикала $\text{Ph(COO)}^\bullet$ к $1,11\text{-C}_{60}(\text{O(O)CPh})_2$ протекает координация бензоилокисильного радикала по бисаддукту с небольшим изменением энтальпии реакции. При дальнейшем приближении радикала к фуллереновому ядру бисаддукта после преодоления небольшого энергетического барьера происходит присоединение $\text{Ph(COO)}^\bullet$ с образованием различных конформеров трисаддуктов $(\text{PhC(O)O})_3\text{C}_{60}^\bullet$. По значениям энтальпий активации присоединения третьего радикала видно, что такие реакции легко протекают, т.к. энергетические барьеры таких реакций небольшие. Наименьший же барьер реакции характерен для присоединения $\text{Ph(COO)}^\bullet$ по 30 атому бисаддукта $1,11\text{-C}_{60}(\text{O(O)CPh})_2$. Значения тепловых эффектов реакций уменьшаются при присоединении бензоилокисильных радикалов по более отдаленным от первых аддендов атомам фуллеренильной части бисаддукта. Наибольшее изменение энтальпии реакции характерно для присоединения третьего бензоилокисильного радикала по атому 30 бисаддукта. Следовательно, наиболее вероятно образование трисаддукта $1,11,30\text{-(PhC(O)O)}_3\text{C}_{60}^\bullet$, поэтому он использован для дальнейшего моделирования.

Таблица 4

Рассчитанные тепловые эффекты ΔH° и энтальпии активации $\Delta H^\ddagger$ реакции $(\text{PhC(O)O})_3\text{C}_{60}^\bullet + \text{Ph(COO)}^\bullet \rightarrow \text{C}_{60}(\text{O(O)CPh})_4$ по 4 атомам фуллеренильной части $1,11,30\text{-(PhC(O)O)}_3\text{C}_{60}^\bullet$

Атом в $1,11,30\text{-(PhC(O)O)}_3\text{C}_{60}^\bullet$	$\Delta H^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹	ΔH° , кДж·моль ⁻¹
18	0	-94.5
16	0	114.5
36	0	-91.0
54	11.9	-51.6

Присоединение четвертого бензоилокисильного радикала моделировали по вершинам радилена фуллеренильной части трисаддукта $1,11,30\text{-(PhC(O)O)}_3\text{C}_{60}^\bullet$ (атомы 4 и 15), для которых характерно максимальное значение спиновой плотности (по 0.09 а.е.). Однако при приближении бензоилокисильных радикалов по данным атомам они присоединялись по соседним атомам (18 и 16 соответ-

венно) с небольшим значением спиновой плотности (0.02 и 0.03 а.е. соответственно). Кроме того, нами рассмотрено присоединение радикалов к триадам по более отдаленным от аддендов атомам (36 и 54). Тепловые эффекты всех рассмотренных реакций представлены в *табл. 4*.

Расчеты присоединения четвертого бензоилокисильного радикала к триадам показали, что почти все такие реакции протекают без барьеров, что нехарактерно для реакции присоединения четвертых радикалов роста стирола, метилметакрилата и цианизопротильного радикала к соответствующим триадам [19; 21]. Наличие энергетического барьера реакции характерно лишь для присоединения бензоилокисильного радикала по наиболее отдаленному от аддендов атому 54. Таким образом, бензоилокисильный радикал имеет большую реакционную способность по отношению к фуллерену C_{60} и его аддуктам, чем макрорадикалы и иницирующий радикал АИБН. Вследствие небольших энергетических барьеров реакций присоединения $Ph(COO)^{\bullet}$ к фуллеренильным радикалам и их отсутствия для реакций присоединения $Ph(COO)^{\bullet}$ к молекулярным производным фуллерена C_{60} , можно утверждать, что C_{60} присоединяет множество бензоилокисильных радикалов. В ЭПР-спектрах продуктов взаимодействия фуллерена C_{60} с пероксидом бензоила отсутствует сигнал характерный для фуллеренильных радикалов, следовательно, при взаимодействии фуллерена C_{60} с бензоилокисильными радикалами образуются аддукты с четным числом аддендов, т.е. только молекулярные частицы, а не стабильные радикалы. При увеличении времени взаимодействия фуллерена C_{60} с ПБ до 7 ч в растворе выпадает коричневый осадок, нерастворимый в типичных растворителях фуллерена C_{60} , так же, как и в работах [4–5]. Таким образом, в виде осадка выпадают аддукты фуллерена с большим четным числом аддендов. Следует отметить, что при увеличении времени взаимодействия фуллерена C_{60} с АИБН выпадение темного осадка не наблюдалось, т.е. не образуются аддукты с большим числом аддендов. Выпадение осадка в растворе C_{60} –ПБ и его отсутствие в системе C_{60} –АИБН свидетельствует о присоединении к фуллерену C_{60} большего числа бензоилокисильных, чем цианизопротильных радикалов. Стоит отметить, что со временем осадок самопроизвольно не растворялся, следовательно, продукт взаимодействия C_{60} с ПБ является аддуктом $C_{60}(O(O)CPh)_n$, а не полифуллереном и не димером фуллеренильных радикалов, содержащих бензоилокисильные адденды.

Выводы

Бензоилокисильные радикалы имеют большую реакционную способность по отношению к фуллерену C_{60} . Реакции присоединения бензоилокисильных радикалов к фуллерену C_{60} и его молекулярным аддуктам характеризуются наличием неболь-

ших энергетических барьеров. По ЭПР спектрам и термодинамическим характеристикам установлено, что осадок, выпадающий при взаимодействии бензоилокисильных радикалов с фуллереном C_{60} , является молекулярным продуктом.

Работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий на 2019–2021 гг. Гос. задание №AAAA-A20-120012090024-5. Расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере и оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krusic P. J., Wasserman E., Keizer P. N., Morton J. R., Preston K. F. Radical reactions of C_{60} // *Science*. 1991. V. 254. P. 1183–1185.
2. Cao T., Webber S. E. Radical reactions of C_{60} // *Macromolecules*. 1996. V. 29. Iss. 11. P. 3826–3830.
3. Cao T., Webber S. E. Radical Copolymerization of Styrene and C_{60} // *Macromolecules*. 1995. V. 28. Iss. 10. P. 3741–3743.
4. Chen Y., Lin K.-Ch. Radical polymerization of styrene in the presence of C_{60} // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 1999. V. 37. №15. P. 2969–2975.
5. Lawson G. E., Ma B., Rollins H. R., Hajduk A. M., Sun Y.-P. Polymeric fullerene hydrides. Birch reduction of [60] fullerene polymers from solution-based photopolymerization and free radical polymerization reactions // *Res. Chem. Intermed.* 1997. V. 23. Iss. 6. P. 549–560.
6. 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} // *Magn. Reson. Chem.* 1995. V. 33. Iss. 13. P. S20–S27.
7. 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 // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1992. Iss. 9. P. 1425–1429.
8. Segura J. L., Martín N. [60]Fullerene dimers // *Chem. Soc. Rev.* 2000. V. 29. Iss. 1. P. 13–25.
9. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены. М.: изд-во «Экзамен», 2005. С. 688.
10. Laikov D. N., Ustynyuk Yu. A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. Iss. 3. P. 820–826.
11. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. Iss. 18. P. 3865–3868.
12. Diniakmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. Quantum chemical modeling of the addition reactions of 1-n-phenylpropyl radicals to C_{60} fullerene // *Int. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. Iss. 7. P. 489–496.
13. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. Reactivity of fullerenes family towards radicals in terms of local curvature // *Comput. Theor. Chem.* 2011. V. 963. Iss. 1. P. 185–190.
14. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. Polarizability of oxygen-containing fullerene derivatives $C_{60}O_n$ and $C_{70}O$ with epoxide/oxidoannulene moieties // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 506. №1–3. P.52–56.
15. Denisov E. T., Denisova T. G., Pokidova T. S. Handbook of Free Radical Initiators. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2003. P. 879.
16. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. С. 712.
17. Ford W. T., Nishioka T., Qiu F., D'Souza F., Choi J., Kutner W., Noworyta K. J. Structure Determination and Electrochemistry of Products from the Radical Reaction of C_{60} with Azo(bisisobutyronitrile) // *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. Iss. 17. P. 6257–6262.
18. Ford W. T., Nishioka T., Qiu F., D'Souza F., Choi J. Dimethyl Azo(bisisobutyrate) and C_{60} Produce 1,4- and 1,16-Di(2-

- carbomethoxy-2-propyl)-1,x-dihydro[60]fullerenes // J. Org. Chem. 2000. V. 65. Iss. 18. P. 5780–5784.
19. Диниахметова Д. Р. Механизм начальных стадий радикальной полимеризации метилметакрилата, стирола и аллилхлорида в присутствии фуллерена C_{60} : дисс. ... канд. хим. наук. Уфа. 2018. 145 с.
20. Godly E. W., Taylor R. Nomenclature and terminology of fullerenes: A preliminary study // Pure Appl. Chem. 1997. V. 69. Iss. 7. P. 1412–1434.
21. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. Multiple addition of 2-cyano-2-propyl radicals to fullerene C_{60} // Russian Journal of Physical Chemistry B (принята к опубликованию).

Поступила в редакцию 12.02.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.9

INTERACTION OF FULLERENE C₆₀ WITH BENZOYL PEROXIDE AT INITIATION OF RADICAL POLYMERIZATION

© D. R. Diniakhmetova*, R. Kh. Yumagulova, S. V. Kolesov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Prospekt Oktyabrya, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 235 61 66.***Email: diniakhmetova@rambler.ru*

The interaction of fullerene C₆₀ with initiator radicals has great influence on the initial stage of radical polymerization. Despite the fact that an experimental study of the interaction of fullerene C₆₀ with benzoyl peroxide (BPO) was previously conducted, there is no consensus in the literature about the products of their interaction. In this paper, the interaction of fullerene C₆₀ with BPO was studied by experimental and quantum chemical methods. The reactivity of the radicals towards fullerene C₆₀ was compared by the fullerene C₆₀ consumption rates in the C₆₀-AIBN and C₆₀-BPO systems and by the energy characteristics of the reaction of addition of the initiator radicals to fullerene C₆₀. It is shown that benzoyloxy radicals (Ph(COO)•) have greater reactivity towards fullerene C₆₀ than cyanisopropyl radicals. Quantum chemical modeling of the addition of up to 4 Ph(COO)• to fullerene C₆₀ was carried out. It is shown that the addition of the first three benzoyloxy radicals goes at the tops of the radiylene of the fullerene core of the adducts. The addition of Ph(COO)• to fullerene C₆₀ and bisadduct (PhC(O)O)₂C₆₀ has a small energy barrier. There is no signal characteristic of fullerenyl radicals in the EPR spectra of products of interaction C₆₀ with BPO, therefore, an even number of Ph(COO)• is attached to fullerene C₆₀. In the model experiment, the product of interaction of fullerene C₆₀ with PB is the adduct of multiple addition of benzoyloxy radicals to fullerene C₆₀ and it is isolated as a brown precipitate after 7 h of the reaction.

Keywords: fullerene C₆₀, radical addition reactions, initiators of radical polymerization, benzoyl peroxide, DFT methods.

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

REFERENCES

1. Krusic P. J., Wasserman E., Keizer P. N., Morton J. R., Preston K. F. *Science*. 1991. Vol. 254. Pp. 1183–1185.
2. Cao T., Webber S. E. *Macromolecules*. 1996. Vol. 29. Iss. 11. Pp. 3826–3830.
3. Cao T., Webber S. E. *Macromolecules*. 1995. Vol. 28. Iss. 10. Pp. 3741–3743.
4. Chen Y., Lin K.-Ch. J. *Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 1999. Vol. 37. No. 15. Pp. 2969–2975.
5. Lawson G. E., Ma B., Rollins H. R., Hajduk A. M., Sun Y.-P. *Res. Chem. Intermed.* 1997. Vol. 23. Iss. 6. Pp. 549–560.
6. Morton J. R., Negri F., Preston K. F. *Magn. Reson. Chem.* 1995. Vol. 33. Iss. 13. R. Pp. 0–S27.
7. Morton J. R., Preston K. F., Krusic P. J., Wasserman E. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1992. Is. 9. Pp. 1425–1429.
8. Segura J. L., Martín N. *Chem. Soc. Rev.* 2000. Vol. 29. Iss. 1. Pp. 13–25.
9. Sidorov L. N., Yurovskaya M. A., Borshchevskii A. Ya., Trushkov I. V., Ioffe I. N. *Fullereny [Fullerenes]*. Moscow: Ekzamen, 2005. Pp. 688.
10. Laikov D. N., Ustynyuk Yu. A. *Russ. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54. Iss. 3. Pp. 820–826.
11. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. Iss. 18. Pp. 3865–3868.
12. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. *Int. J. Quantum Chem.* 2016. Vol. 116. Iss. 7. Pp. 489–496.
13. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. *Comput. Theor. Chem.* 2011. Vol. 963. Iss. 1. Pp. 185–190.
14. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 506. No. 1–3. P. 52–56.
15. Denisov E. T., Denisova T. G., Pokidova T. S. *Handbook of Free Radical Initiators*. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2003. Pp. 879.
16. Denisov E. T. *Konstanty skorosti gomoliticheskikh zhidkofaznykh reaktsii [Rate constants of homolytic liquid-phase reactions]*. Moscow: Nauka, 1971. Pp. 712.
17. Ford W. T., Nishioka T., Qiu F., D'Souza F., Choi J., Kutner W., Noworyta K. J. *J. Org. Chem.* 1999. Vol. 64. Iss. 17. Pp. 6257–6262.
18. Ford W. T., Nishioka T., Qiu F., D'Souza F., Choi J. *J. Org. Chem.* 2000. Vol. 65. Iss. 18. Pp. 5780–5784.
19. Diniakhmetova D. R. *Mekhanizm nachal'nykh stadii radikal'noi polimerizatsii metilmetakrilata, stirola i allilkhlorida v prisutstvii fullerena* Pp. 0: diss. ... kand. khim. nauk. Ufa. 2018.
20. Godly E. W., Taylor R. *Pure Appl. Chem.* 1997. Vol. 69. Iss. 7. Pp. 1412–1434.
21. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. *Russian Journal of Physical Chemistry B (prinyata k opublikovaniyu)*.

Received 12.02.2020.