

**ПРОДОЛЖЕНИЕ РОСТА ЦЕПИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
НА ФУЛЛЕРЕНИЛЬНЫХ РАДИКАЛАХ – ТРИСАДДУКТАХ**

© Д. Р. Диниахметова*, С. В. Колесов

*Уфимский Институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.*

Тел.: +7 (347) 231 27 50.

*Email: diniakhmetova@rambler.ru

Квантовохимическими методами изучено присоединение молекул метилметакрилата и стирола к фуллеренильным радикалам – трисаддуктам с полимерными и цианизопропильными аддендами. По энергетическим характеристикам данных реакций показано, что трисаддукты фуллерена C_{60} с полистирольными аддендами менее реакционноспособны в реакциях роста цепи, нежели с полиметилметакрилатными радикалами. В реакциях продолжения роста полистирольной цепи с большой степенью вероятности могут участвовать трисаддукты с цианизопропильными радикалами и моноаддукты с полистирольными и цианизопропильными радикалами. Продолжение роста полиметилметакрилатной цепи возможно на трисаддуктах с полиметилметакрилатными аддендами при глубоких степенях конверсии, т.к. образование таких трисаддуктов в начальной стадии радикальной полимеризации маловероятно.

Ключевые слова: трисаддукты фуллерена C_{60} , реакция роста цепи, стирол, метилметакрилат, методы теории функционала плотности.

Введение

Взаимодействие фуллерена C_{60} с радикалами и компонентами полимеризационной смеси является важным вопросом в изучении механизма радикальной полимеризации (РП) в присутствии фуллерена C_{60} . Известно, что фуллерен C_{60} вступает в реакции многократного присоединения как небольших, так и объемных радикалов с образованием различных аддуктов, в т.ч. и стабильных радикалов (доказано ЭПР спектроскопически) [1]. Наиболее интересным нерешенным вопросом остается возможность участия фуллеренильных радикалов (ФР) в реакциях роста цепи, которые ведут к образованию фуллереносодержащих полимеров с фуллереновым ядром внутри цепи. Так, до сих пор ведутся споры, возможно ли участие фуллерена C_{60} в реакциях продолжения цепи винильных мономеров в условиях РП.

Одни авторы считают, что ФР, образованные присоединением радикалов инициатора или радикалов роста к фуллерену C_{60} , не способны взаимодействовать с молекулами мономера, а фуллерен C_{60} является лишь ингибитором свободно-радикальной полимеризации [2–3]. Другие же считают, что ФР способны присоединять молекулы стирола (Ст) и метилметакрилата (ММА) [4–7]. Данная реакция приводит к образованию макрорадикала с фуллереновым ядром в основной цепи, а спиновая плотность практически распределена, как и в радикале роста, и сосредоточена на концевом мономерном звене. Возможность протекания таких реакций и электронное строение продукта присоединения одной молекулы мономера к ФР трудно изучить экспериментальными методами. Соответственно для решения данного вопроса целесообразнее использовать квантовохимические методы исследо-

вания, успешно зарекомендовавшие себя в изучении радикальных реакций фуллерена C_{60} [8–9].

Ранее нами было показано, что при радикальной полимеризации в присутствии фуллерена C_{60} радикалы роста присоединяются к C_{60} [10–12]. Причем наиболее вероятно присоединение до 3-х радикалов роста ММА [11] и 4-х радикалов роста Ст [12], что показано на примере присоединения модельных радикалов и математическим анализом УФ-спектров продуктов полимеризации ММА и Ст в присутствии фуллерена C_{60} [13–14]. Однако в литературе отсутствуют теоретические работы, посвященные изучению взаимодействия ФР со Ст и ММА. Показано, что реакции роста цепи на ФР моноаддуктах возможны в условиях РП, особенно в случае Ст, хотя энтальпия активации таких реакций больше, чем обычного роста цепи в 1.4–2.3 раза [15].

По ЭПР спектрам продуктов РП в присутствии фуллерена C_{60} видно, что ФР сохраняются в полимеризационной смеси в течение долгого времени, что доказывает большие времена жизни трисаддуктов фуллерена (моноаддукты, вероятнее всего, расходятся уже в начальных стадиях РП в реакциях рекомбинации и, в меньшей степени, в реакциях роста цепи). Хотя реакция рекомбинации с участием ФР и радикала роста более вероятна с энергетической точки зрения, чем реакция роста цепи на ФР, при глубоких степенях конверсии, когда становится менее вероятна рекомбинация с участием макрорадикалов, ФР-трисаддукты, по-видимому, присоединяют молекулы мономера и продолжают рост цепи. Ранее предполагалось, что наиболее вероятны реакции присоединения молекул мономера к ФР-моноаддуктам. Реакционная способность мономеров по отношению к ФР-трисаддуктам и моноаддуктам может отличаться из-за отличия в строении, а именно – большего экранирования атомов с

максимальным значением спиновой плотности аддендами в трисаддуктах. Поэтому целью данной работы явилась оценка возможности протекания реакций роста цепи на ФР-трисаддуктах. Для достижения цели работы определяли тепловые эффекты реакций и энтальпии активации взаимодействия Ст и ММА с трисаддуктами C_{60} ($PC_3C_{60}^{\cdot}$, $PMMA_3C_{60}^{\cdot}$ и $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\cdot}$) с использованием квантово-химических методов.

Метод расчета

Расчеты выполнены в программе Prigoda 09 [16] методом PBE/3z [17], который является оптимальным как для расчета энергетических, так и геометрических характеристик фуллерена и его производных, что было показано в работах [8; 11–12; 18]. 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 (ΔH^{\ddagger}) оценивали в виде разности абсолютных стандартных энтальпий (H°) продуктов реакции, переходных состояний и исходных частиц при температуре 298K.

Результаты и их обсуждение

Следует отметить, что при РП ММА и Ст в присутствии C_{60} образуются разные по строению трисаддукты C_{60} с радикалами роста Ст и ММА, и оба типа с цианизопротильными радикалами (рис. 1) [11–12; 19]. Для выяснения возможности участия ФР-трисаддуктов в реакциях продолжения винильной цепи необходимо провести квантово-химическое моделирование присоединения молекул мономера к трисаддуктам $R_3C_{60}^{\cdot}$ по атомам с максимальным значением спиновой плотности (рис. 1).

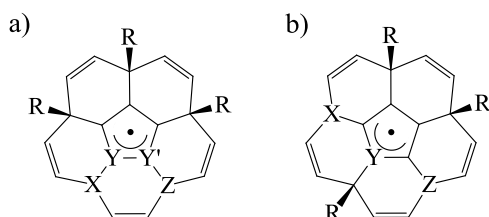


Рис. 1. Схематическое изображение строения трисаддуктов фуллерена C_{60} (показана лишь радиленовая часть фуллерена C_{60}) с радикалами роста и цианизопротильным радикалом: а) $PC_3C_{60}^{\cdot}$ и $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\cdot}$; б) $PMMA_3C_{60}^{\cdot}$ и $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\cdot}$.

При глубоких степенях конверсии локальная концентрация мономеров вокруг трисаддуктов больше, чем концентрация радикалов. Следовательно, возможно протекание реакции роста на трисаддуктах, вероятность которой по сравнению с другими возможными реакциями целесообразно

определить квантовохимическим моделированием и расчетом энергетических характеристик взаимодействия трисаддуктов фуллерена C_{60}^{\cdot} с радикалами роста и цианизопротильными радикалами наиболее оптимального строения ($PC_3C_{60}^{\cdot}$ – тип **a** на рис. 1, $PMMA_3C_{60}^{\cdot}$ – тип **b** на рис. 1, в случае $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\cdot}$ образуются трисаддукты обоих типов) с молекулами Ст и ММА.

Спиновая плотность в таких трисаддуктах локализована и имеет максимальные значения на атомах X, Y, Y', Z в трисаддуктах типа **a** и на атомах X, Y, Z в трисаддуктах типа **b**. Причем максимальное значение спиновой плотности имеют атомы Y и Y', однако они экранированы аддендами сильнее, чем X и Z, к тому же известно, что присоединение молекул к трисаддуктам протекает по вершинам радилена [20] с образованием циклопентадиенильной структуры. В трисаддуктах типа **b** спиновая плотность распределена аналогично моноаддуктам, моделирование реакции роста цепи на ФР-моноаддуктах показало, что присоединение молекул мономера по положению 2 (в трисаддуктах положению 2 соответствует атом Y) крайне маловероятно вследствие большого энергетического барьера реакции, обусловленного экранированием данного положения аддендом. Поэтому моделирование роста цепи Ст и ММА цепи на трисаддуктах $PC_3C_{60}^{\cdot}$, $PMMA_3C_{60}^{\cdot}$ и $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\cdot}$ было проведено по атомам с большим значением спиновой плотности и меньшей степенью экранирования (атомы X и Z, согласно рис. 1). Тепловые эффекты и энтальпии активации реакций роста Ст и ММА цепи на трисаддуктах по 2 атомам представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Тепловые эффекты ΔH° и энтальпии активации ΔH^{\ddagger} (в кДж×моль⁻¹) реакции $R_3C_{60}^{\cdot} + Ст \rightarrow R_3C_{60}Ст^{\cdot}$ по 2 атомам С фуллереновой части аддукта $R_3C_{60}^{\cdot}$

Трисаддукт $R_3C_{60}^{\cdot}$	X		Z	
	ΔH°	ΔH^{\ddagger}	ΔH°	ΔH^{\ddagger}
$PC_3C_{60}^{\cdot}$	19.6	46.8	21.7	45.8
$(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\cdot}$ (a)	-5.3	16.3	-5.0	16.3
$(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\cdot}$ (b)	-4.8	23.9	2.7	36.3

Таблица 2

Тепловые эффекты ΔH° и энтальпии активации ΔH^{\ddagger} (в кДж×моль⁻¹) реакции $R_3C_{60}^{\cdot} + ММА \rightarrow R_3C_{60}ММА^{\cdot}$ по 2 атомам С фуллереновой части аддукта $R_3C_{60}^{\cdot}$

Трисаддукт $R_3C_{60}^{\cdot}$	X		Z	
	ΔH°	ΔH^{\ddagger}	ΔH°	ΔH^{\ddagger}
$PMMA_3C_{60}^{\cdot}$	8.0	38.1	12.0	40.6
$(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\cdot}$ (a)	17.0	42.0	17.0	41.9
$(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\cdot}$ (b)	8.8	39.7	14.1	48.4

По данным табл. 1 и 2 видно, что рост ПММА цепи на трисаддуктах характеризуется достаточно большими значениями энергетических барьеров независимо от типа трисаддукта, рост же ПС цепи на трисаддуктах, наоборот, характеризуется боль-

шими различиями энергетических барьеров в зависимости от типа трисаддукта и положения, по которому идет присоединение мономера. Так, разница минимальной и максимальной значений энтальпий активации продолжения роста ПММА цепи на трисаддуктах составляет $9.7 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ (ПММА₃C₆₀[•] и (Me₂C(CN))₃C₆₀[•] (**b**)), что составляет около 25% от значения минимального барьера. Разница же для роста ПС цепи составляет $30.5 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ (ПС₃C₆₀[•] и (Me₂C(CN))₃C₆₀[•] (**a**)), что составляет около 187% от значения минимального барьера. Энтальпии активации реакции присоединения молекул мономера как стирола, так и ММА, к (Me₂C(CN))₃C₆₀[•] (**b**) по атомам X и Z отличаются практически на $10 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$, что обусловлено строением самих трисаддуктов и, следовательно, строением переходных состояний.

В переходных состояниях (рис. 2) с наименьшим энергетическим барьером (присоединение по атому X) присутствуют слабые водородные связи N---H и O---H, которых нет в переходных состояниях с большим энергетическим барьером (присоединение по атому Z). Кроме того, все рассмотренные реакции присоединения ММА к трисаддуктам эндотермичны, а среди реакций присоединения Ст присутствуют как эндо-, так и экзотермичные реакции.

По табл. 1 видно, что рост Ст цепи на трисаддуктах наиболее вероятен на трисаддуктах (Me₂C(CN))₃C₆₀[•], типа **a** и **b**, чем на трисаддуктах с ПС₃C₆₀[•]. Причем разница ΔH^\ddagger составляет почти $30 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$. Можно было бы предположить, что такая разница энергетических барьеров обусловлена различием в строении аддендов трисаддукта. ПС адденды объемнее цианизопротильных, следовательно, энергетический барьер присоединения Ст к ПС₃C₆₀[•] должен быть больше, чем к (Me₂C(CN))₃C₆₀[•]. Однако по табл. 2 видно, что такое предположение неверно, т.к. энтальпии активации присоединения ММА к ПММА₃C₆₀[•] и (Me₂C(CN))₃C₆₀[•], в особенности типа **a**, практически не отличаются. Хотя известно, что ПС радикалы присоединяются к фуллерену C₆₀ уже в начальной стадии РП, когда размеры макрорадикалы малы (от 2 мономерных звеньев), а ПММА радикалы присоединяются в более поздних стадиях, а короткие радикалы роста ММА преимущественно участвуют

в реакциях роста цепи [15]. Таким образом, ПММА адденды в трисаддуктах объемнее, чем ПС адденды, однако энергетический барьер роста цепи на ПММА₃C₆₀[•] меньше, чем на ПС₃C₆₀[•] на $7.7 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$. При этом ПММА адденды намного объемнее цианизопротильных аддендов, однако энтальпия активации присоединения ММА к (Me₂C(CN))₃C₆₀[•] типа **b** (аналогичное расположение аддендов в ПММА₃C₆₀[•]) больше, чем к ПММА₃C₆₀[•]. Таким образом, большие отличия значений ΔH^\ddagger не зависят от размеров аддендов.

Такие отличия можно было бы объяснить разным значением спиновой плотности на атомах X, Y, Y' и Z на трисаддуктах разных типов (значения приведены в табл. 3).

Таблица 3

Значения спиновой плотности (в а.е.) на атомах X, Y, Y' и Z трисаддуктов				
Трисаддукт R ₃ C ₆₀ [•]	X	Y	Y'	Z
ПС ₃ C ₆₀ [•]	0.08	0.22	0.22	0.08
ПММА ₃ C ₆₀ [•]	0.13	0.18	-	0.13
(Me ₂ C(CN)) ₃ C ₆₀ [•] (a)	0.09	0.22	0.22	0.09
(Me ₂ C(CN)) ₃ C ₆₀ [•] (b)	0.13	0.17	-	0.14

Анализ спиновой плотности из [11–12; 19].

Влияние спиновой плотности на значения ΔH^\ddagger адекватно оценить можно для присоединения молекул мономера к трисаддуктам (Me₂C(CN))₃C₆₀[•], типа **a** и **b**, т.к. меньше всего проявляется влияние размера адденда. По табл. 3 видно, что значения спиновой плотности аналогичных атомов, по которым ведутся реакции присоединения мономеров, в трисаддуктах (Me₂C(CN))₃C₆₀[•] отличаются на 0.04 и 0.05 а.е., атомы X и Z соответственно. Однако присоединение молекул ММА по этим атомам характеризуется небольшими отличиями в барьерах (разница ΔH^\ddagger равна 2.3 и 6.5 $\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$ для X и Z), разница ΔH^\ddagger присоединения же Ст составляет 7.6 и 20.0 $\text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$ для X и Z соответственно. Таким образом, реакционная способность молекул ММА и Ст по отношению к трисаддуктам не зависит от спиновой плотности на атомах X и Z.

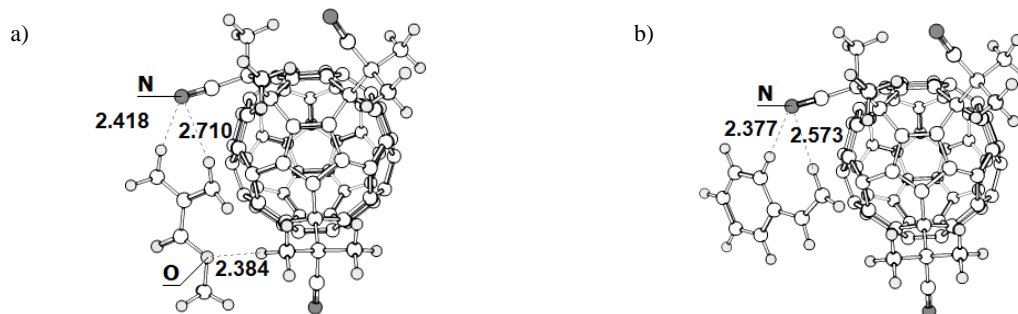


Рис. 2. Строение переходных состояний реакции присоединения молекул ММА (а) и Ст (б) к трисаддукту (Me₂C(CN))₃C₆₀[•] (**b**).

Таблица 4

Значения спиновой плотности (в а.е.) на атомах -СН-группы стирола
и третичном атоме С MMA части аддуктов $R_3C_{60}M^{\bullet}$

М	Аддукт $R_3C_{60}M^{\bullet}$			
	$PC_3C_{60}M^{\bullet}$	$PMMA_3C_{60}M^{\bullet}$	$(Me_2C(CN))_3C_{60}M^{\bullet}$ (a)	$(Me_2C(CN))_3C_{60}M^{\bullet}$ (b)
Ст	0.42	-	0.39	0.38
MMA	-	0.50	0.50	0.49

Делать выводы о возможности протекания реакций роста цепи на фуллеренильных трисаддуктах невозможно без сравнения энергетических характеристик роста цепи и роста цепи на ФР-моноаддуктах, полученных ранее в работах [10; 15].

Реакции роста MMA цепи на $PMMA_3C_{60}^{\bullet}$ и $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\bullet}$ более вероятны, чем на соответствующих моноаддуктах, т.к. ΔH^{\ddagger} роста на трисаддукте меньше на ~ 10 кДж \times моль $^{-1}$, а тепловой эффект меньше на ~ 11 кДж \times моль $^{-1}$ (рост на $PMMA_3C_{60}^{\bullet}$ имеет следующие характеристики: $\Delta H^{\circ} = 19.4$ кДж \times моль $^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger} = 48.0$ кДж \times моль $^{-1}$; рост на $Me_2C(CN)C_{60}^{\bullet}$: $\Delta H^{\circ} = 20.5$ кДж \times моль $^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger} = 49.5$ кДж \times моль $^{-1}$ [15]). Обычный рост ПММА цепи ($\Delta H^{\circ} = -49.5$ кДж \times моль $^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger} = 18.1$ кДж \times моль $^{-1}$ [15]) с энергетической точки зрения более вероятен, однако в реальной полимеризационной системе имеет место быть концентрационный фактор, т.е. концентрация мономера больше концентрации любых радикалов, особенно высока локальная концентрация MMA вокруг трисаддуктов, по сравнению с концентрацией радикалов роста, поэтому вероятность роста ПММА цепи на трисаддуктах $PMMA_3C_{60}^{\bullet}$, особенно в условиях глубоких степеней конверсии, высока.

Реакция роста ПС цепи на $PC_3C_{60}^{\bullet}$ менее вероятна, чем на $PC-C_{60}^{\bullet}$, т.к. ΔH^{\ddagger} роста на трисаддукте больше на 8.8 кДж \times моль $^{-1}$, а ΔH° больше на 12.0 кДж \times моль $^{-1}$ (рост на $PC-C_{60}^{\bullet}$ имеет следующие характеристики: $\Delta H^{\circ} = 7.6$ кДж \times моль $^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger} = 38.0$ кДж \times моль $^{-1}$ [15]). Реакции роста ПС цепи на $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\bullet}$ (кроме присоединения по атому Z к $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\bullet}$ (b)) более вероятны, чем на соответствующем моноаддукте, т.к. рост цепи на трисаддуктах экзотермичен, а ΔH^{\ddagger} меньше на 20.8 кДж \times моль $^{-1}$ (рост на $Me_2C(CN)C_{60}^{\bullet}$: $\Delta H^{\circ} = 8.0$ кДж \times моль $^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger} = 37.1$ кДж \times моль $^{-1}$ [15]). Кроме того, рост на $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\bullet}$ сопоставим с обычным ростом ПС цепи по энергетическому барьеру, однако ΔH° обычного роста цепи меньше в 12 раз ($\Delta H^{\circ} = -63.8$ кДж \times моль $^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger} = 18.8$ кДж \times моль $^{-1}$ [15]).

Продукты присоединения молекул мономеров к ФР-трисаддуктам являются радикалами роста и могут участвовать в дальнейшем росте цепи. Спиновая плотность в таких радикалах имеет максимальное значение на соответствующих атомах мономерной части структуры, значения приведены в табл. 4.

Наблюдается небольшое изменение спиновой плотности по сравнению с продуктами присоединения молекул мономера к моноаддуктам: для присоединения Ст на $0.2-0.3$ а.е. к $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\bullet}$, на 0.1 а.е. к $PC_3C_{60}^{\bullet}$ и для присоединения MMA на $0.1-0.2$ а.е. к $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\bullet}$, на 0.1 а.е. к $PMMA_3C_{60}^{\bullet}$. Однако такие малые отличия в значениях спиновой плотности сильно не влияют на реакционную способность аддуктов $R_3C_{60}M^{\bullet}$ по отношению к мономерам, следовательно, дальнейший рост цепи на $R_3C_{60}M^{\bullet}$ возможен.

Выводы

По результатам квантово-химического моделирования видно, что реакции продолжения ПС и ПММА цепи на ФР-трисаддуктах имеют достаточно большие барьеры. Наименьший энергетический барьер характерен для роста Ст цепи на $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\bullet}$ (a), кроме того, реакция экзотермична и даже сопоставима с обычным ростом цепи. Однако эта реакция возможна при начальных стадиях РП, т.к. присутствие $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\bullet}$ в полимеризационной смеси при глубоких стадиях РП маловероятно. При глубоких же степенях конверсии наиболее вероятен рост цепи на трисаддуктах MMA, а не Ст, т.к. концентрация трисаддуктов $PMMA_3C_{60}^{\bullet}$ больше, чем $PC_3C_{60}^{\bullet}$ (последние расходуются в реакциях рекомбинации, т.к. атомы с большим значением спиновой плотности несильно экранированы), а энергетический барьер меньше. Таким образом, на основании данной работы и ранее опубликованных работ можно сделать вывод, что рост цепи на ФР радикалах имеет следующие закономерности: рост Ст наиболее вероятен на моноаддуктах и трисаддуктах $(Me_2C(CN))_3C_{60}^{\bullet}$ уже на начальной стадии РП, а рост MMA при больших степенях конверсии – на трисаддуктах $PMMA_3C_{60}^{\bullet}$.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Diniakhmetova D. R., Frizen 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_{60} // Polymer Science. Series B. 2018. V. 60. No. 3. P. 414–420.
2. Bunker C. E., Lawson G. E., Sun Y. -P. Fullerene-Styrene Random Copolymers. Novel Optical Properties // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3744–3746.
3. Stewart D., Imrie C. T. Role of C_{60} in the free radical polymerisation of styrene // Chem. Commun. 1996. P. 1383–1384.

4. Ford W. T., Mourey T. H., Graham T. D. Incorporation of C₆₀ into Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene by Radical Chain Polymerization Produces Branched Structure // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 6422–6429.
5. Ford W. T., Nishioka T., McCleskey Sh. C., Mourey T. H., Kahol P. Structure and Radical Mechanism of Formation of Copolymers of C₆₀ with Styrene and with Methyl Methacrylate // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 2413–2423.
6. Cao T., Webber S. E. Free-Radical Copolymerization of Fullerenes with Styrene // *Macromolecules*. 1995. V. 28. No. 10. P. 3741–3743.
7. Cao T., Webber S. E. Free Radical Copolymerization of Styrene and C₆₀ // *Macromolecules*. 1996. V. 29. No. 11. P. 3826–3830.
8. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. Reactivity of fullerenes family towards radicals in terms of local curvature // *Comput. Theor. Chem.* 2011. V. 963. No. 1. P. 185–190.
9. Stankevich I. V., Chistyakov A. L. On Some Complexes of Allyl Derivatives of C₆₀ Fullerene: Simulation of Molecular and Electron Structure by DFT // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*. 2005. V. 12. No. 1–2. P. 431–435.
10. Yumagulova R. K., Kuznetsov S. I., Diniakhmetova D. R., Frizen A. K., Kraikin V. A., Kolesov S. V. On The Initial Stage Of The Free-Radical Polymerizations Of Styrene And Methyl Methacrylate In The Presence Of Fullerene C₆₀ // *Kinet. Catal.* 2016. V. 57. No. 3. P. 380–387.
11. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. Reactions of fullerene C₆₀ with methyl methacrylate radicals: A density functional theory study // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2020. V. 120. No. 18. e26335.
12. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. Quantum Chemical Modeling of the Addition Reactions of 1-n-Phenylpropyl Radicals to C₆₀ Fullerene // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2016. V. 116. No. 7. P. 489–496.
13. Кузнецов С. И., Юнусова Д. С., Юмагулова Р. Х., Мифтахов М. С., Колесов С. В., Спивак С. И., Кантор О. Г. Количественный УФ спектрофотометрический анализ смесей замещенных фуллеренов C₆₀ // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2015. Т. 82. №4. С. 608–615.
14. Юнусова Д. С. Оценка значимости измерений при определении концентрации фуллерена в фуллеренсодержащих продуктах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: БашГУ, 2016.
15. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. Quantum Chemical Analysis Of The Mechanism Of The Participation Of C₆₀ Fullerene In The Radical Polymerization Of Styrene And MMA Initiated By Benzoyl Peroxide Or Azobisisobutyronitrile // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. V. 11. No. 3. С. 492–498.
16. 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. No. 3. P. 820–826.
17. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. Iss. 18. P. 3865–3868.
18. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. Polarizability of oxygen-containing fullerene derivatives C₆₀O_n and C₇₀O with epoxide/oxidoannulene moieties // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 506. No. 1–3. P. 52–56.
19. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. Multiple Addition of 2-Cyano-Iso-Propyl Radicals to Fullerene C₆₀ // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2020. V. 14. No. 6. P. 922–928.
20. Krusic P. J., Wasserman E., Keizer P. N., Morton J. R., Preston K. F. Radical reactions of C₆₀ // *Science*. 1991. V. 254. P. 1183–1185.

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.13

INTERACTION OF STYRENE AND METHYL METACRYLATE WITH C₆₀ FULLERENYL RADICALS – TRISADDUCTS

© D. R. Diniakhmetova*, S. V. Kolesov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa federal Research Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 231 27 50.***Email: diniakhmetova@rambler.ru*

The addition of methyl methacrylate and styrene molecules to fullereryl radicals trisadducts with polymeric and cyanisopropyl addends was studied by quantum chemical methods, in particular by the DFT method. In this paper, the thermal effects and enthalpies of activation of the growth of styrene and methyl methacrylate chain on fullerene C₆₀ trisadducts are calculated and compared with the respective values of monoadducts (calculated earlier). According to the energy characteristics of these reactions, it is shown that fullerene C₆₀ trisadducts with polystyrene addends are less reactive in chain growth reactions than with polymethyl methacrylate addends. Trisadducts with cyanisopropyl addends and monoadducts with polystyrene and cyanisopropyl addends are more likely to participate in the reactions of the growth of the polystyrene chain. Apparently, such reactions are possible at the initial stage of radical polymerization, because the formation of trisadducts with cyanisopropyl radicals at deep stages of polymerization is unlikely. The growth of the polymethylmethacrylate chain is possible on trisadducts with polymethylmethacrylate addends in deep degrees of monomer conversion, since the formation of such trisadducts in the initial stage of radical polymerization is unlikely. The products of the addition of monomer molecules to fullereryl trisadducts are growth radicals and can participate in further chain growth.

Keywords: C₆₀, fullereryl radical, trisadducts, chain growth, styrene, methyl methacrylate, 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. Diniakhmetova D. R., Frizen A. K., Yumagulova R. K., Kolesov S. V. *Polymer Science. Series B.* 2018. Vol. 60. No. 3. Pp. 414–420.
2. Bunker C. E., Lawson G. E., Sun Y. -P. *Macromolecules.* 1995. Vol. 28. Pp. 3744–3746.
3. Stewart D., Imrie C. T. *Chem. Commun.* 1996. Pp. 1383–1384.
4. Ford W. T., Mourey T. H., Graham T. D. *Macromolecules.* 1997. Vol. 30. Pp. 6422–6429.
5. Ford W. T., Nishioka T., McCleskey Sh. C., Mourey T. H., Kahol P. *Macromolecules.* 2000. Vol. 33. Pp. 2413–2423.
6. Cao T., Webber S. E. *Macromolecules.* 1995. Vol. 28. No. 10. Pp. 3741–3743.
7. Cao T., Webber S. E. *Macromolecules.* 1996. Vol. 29. No. 11. Pp. 3826–3830.
8. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. *Comput. Theor. Chem.* 2011. Vol. 963. No. 1. Pp. 185–190.
9. Stankevich I. V., Chistyakov A. L. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures.* 2005. Vol. 12. No. 1–2. Pp. 431–435.
10. Yumagulova R. K., Kuznetsov S. I., Diniakhmetova D. R., Frizen A. K., Kraikin V. A., Kolesov S. V. *Kinet. Catal.* 2016. Vol. 57. No. 3. Pp. 380–387.
11. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. *International Journal of Quantum Chemistry.* 2020. Vol. 120. No. 18. e26335.
12. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. *International Journal of Quantum Chemistry.* 2016. Vol. 116. No. 7. Pp. 489–496.
13. Kuznetsov S. I., Yunusova D. S., Yumagulova R. Kh., Miftakhov M. S., Kolesov S. V., Spivak S. I., Kantor O. G. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii.* 2015. Vol. 82. No. 4. Pp. 608–615.
14. Yunusova D. S. *Otsenka znachimosti izmerenii pri opredelenii kontsentratsii fullerenov v fullerensoderzhashchikh produktakh: dis. ...* kand. fiz.-mat. nauk. Ufa: BashGU, 2016.
15. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2017. Vol. 11. No. 3. Pp. 492–498.
16. Laikov D. N., Ustynuk Yu. A. *Russ. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54. No. 3. Pp. 820–826.
17. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. Iss. 18. Pp. 3865–3868.
18. Sabirov D. Sh., Bulgakov R. G. *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 506. No. 1–3. Pp. 52–56.
19. Diniakhmetova D. R., Friesen A. K., Kolesov S. V. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2020. Vol. 14. No. 6. Pp. 922–928.
20. Krusic P. J., Wasserman E., Keizer P. N., Morton J. R., Preston K. F. *Science.* 1991. Vol. 254. Pp. 1183–1185.

Received 11.05.2021.