

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ С МОДЕЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ РОСТА АЛЛИЛХЛОРИДА ВИНИЛЬНОГО ТИПА

© 2024 г. Д. Р. Диниахметова<sup>1\*</sup>, С. В. Колесов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра

Российской академии наук, Уфа, Россия

\*E-mail: diniakhmetova@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023;

после доработки 15.03.2024;

принята в печать 20.03.2024

Рассмотрены реакции последовательного четырехкратного присоединения радикалов роста аллилхлорида винильного типа к фуллерену  $C_{60}$  с образованием практически всех возможных видов аддуктов. Проанализированы структуры продуктов данных реакций и рассчитаны термические характеристики реакций, такие как тепловые эффекты и энтальпии активации. При радикально инициируемом взаимодействии аллилхлорида и фуллерена  $C_{60}$  возможно присоединение до трех радикалов роста аллилхлорида. Трисаддуки при этом представляют собой стабильные радикалы аллильного типа, которые способны к присоединению четвертого аллилхлоридного радикала с образованием молекулярных продуктов.

**Ключевые слова:** фуллерен  $C_{60}$ , радикальное присоединение, радикалы роста аллилхлорида, квантовохимическое моделирование, аддукты фуллерена  $C_{60}$ , термодинамические характеристики.

DOI: 10.31857/S0207401X24120036

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Радикальной полимеризации в присутствии фуллерена  $C_{60}$  посвящено множество работ, начиная с 90-х годов XX в. [1–10] и по настоящее время [11–16]. Существует устойчивое представление, что использование фуллеренсодержащих полимеров контролируемой структуры может привести к прорывным решениям в органической электронике, фотонике, материаловедении и других высокотехнологичных и наукоемких областях. Например, утверждается, что фуллеренсодержащие полимеры предлагают уникальную возможность создания самособирающихся наноразмерных структур для органической электроники [17–19]. В работе [20] полагают, что синтез четко определенных фуллеренсодержащих полимеров, имеющих по две полимерные цепи, присоединенные к фуллерену региоселективным образом, в частности полимерных 1,4-бисаддуктов фуллерена, является фундаментальной задачей как в синтетической органической химии, так и в химии прецизионных полимеров. В то же время имеется много информации, что в ходе радикальной по-

лимеризации в присутствии фуллерена  $C_{60}$  в силу статистического характера процесса образуются фуллеренсодержащие полимеры различного строения, которые, в частности, отличаются числом присоединенных полимерных радикалов и их длиной. Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время нет единого мнения о том, сколько полимерных радикалов роста различных мономеров присоединяется к фуллерену  $C_{60}$  во время радикальной полимеризации. Однозначно известно лишь то, что образуются фуллеренильные радикалы, содержащие полимерные цепи.

Одни авторы утверждают, что возможно присоединение одного либо двух радикалов роста стирола (Ст) к фуллерену  $C_{60}$  [3]. В других работах предполагается присоединение к фуллерену  $C_{60}$  до 5–6 радикалов роста метилметакрилата (ММА) [7–9]. В работе [10] на примере полимеризации винилацетата в присутствии фуллерена  $C_{60}$  полагают, что присоединяется до 15 олигомерных радикалов роста. С другой стороны, на примере полимеризации N-изопропилакриламида в при-

существовании некоторых производных C<sub>60</sub> экспериментально и квантовохимическими расчетами установлено, что способность фуллерена присоединять радикалы резко снижается после разрушения шести двойных связей в молекуле C<sub>60</sub> за счет присоединения шести свободных радикалов. Расчеты показывают, что энергия образования химической связи между седьмым радикалом инициатора и C<sub>60</sub> в 20 раз меньше, чем в случае предыдущих шести и дальнейшее необратимое присоединение радикалов невозможно [21]. Таким образом, вопросы о термодинамике, стехиометрии и топочимии присоединения радикалов к фуллерену C<sub>60</sub> до сегодняшнего дня остаются дискуссионными, несмотря на большое число исследований, выполненных в этой области.

В случае взаимодействия полимерных радикалов с фуллереном C<sub>60</sub> присоединение различного количества радикалов роста может быть связано как с их реакционной способностью, так и со стерическими затруднениями, создаваемыми уже присоединенными в определенные положения фуллеренового ядра радикалами. Вопрос о связи закономерностей функционализации фуллерена с реакционной способностью радикалов роста в литературе обсуждался только в одной работе [22]. В ней высказано предположение, что ряд активности мономеров при взаимодействии с фуллереном может быть антибатен ряду их активности в гомополимеризации. Имея в виду большое число работ [23–28], посвященных присоединению небольших радикалов к фуллерену C<sub>60</sub>, выполненных методами квантовохимического моделирования, аналогичное изучение взаимодействия фуллерена C<sub>60</sub> с полимерными радикалами различных мономеров представляется также обоснованным и целесообразным.

В работах [29–31] успешно проведен квантовохимический анализ многократного взаимодействия модельных радикалов роста Ст и ММА, а также радикалов роста, содержащих от 1 до 4 мономерных звеньев, к фуллерену C<sub>60</sub> с образованием всех возможных аддуктов путем присоединения по множеству положений. В случае присоединения радикалов роста Ст наиболее вероятно протекание реакции присоединения радикалов роста к фуллерену C<sub>60</sub>, начиная с коротких, нежели рост цепи [29]. При этом присоединяется около четырех и более радикалов роста стирола; кроме того, ранее присоединенные полимерные

цепи не создают стерических затруднений для последующего взаимодействия, тем самым присоединение радикалов роста Ст протекает по вершинам радиленовой части аддуктов фуллерена [30]. В случае взаимодействия ММА и фуллерена C<sub>60</sub>, короткие радикалы роста расходуются в реакциях роста цепи, а не присоединения к фуллерену C<sub>60</sub> [29]. К тому же к фуллерену присоединяется около трех полиметилметакрилатных (ПММА) радикалов, так как присутствует стерическое затруднение протекания многократного присоединения радикалов роста [31]. Расширение круга рассматриваемых радикалов роста для выявления связи реакционной способности радикалов роста с топочимией их присоединения к фуллереновому ядру представляется весьма целесообразным.

Цель данной работы — оценка возможности протекания многократного присоединения радикалов роста аллильных мономеров к фуллерену C<sub>60</sub> методами DFT, которые хорошо подходят для моделирования сложных наноразмерных структур [32, 33], мономеров [34] и радикальных реакций [35, 36]. Для достижения цели ставились задачи: моделирование последовательного трехкратного присоединения радикалов роста аллилхлорида (АХ) винильного типа к фуллерену C<sub>60</sub> и расчет термодинамических параметров.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимические расчеты реализованы в программе Priroda 09 [37] с использованием функционала плотности Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [38] и базиса тройного расщепления 3z. Данный метод корректно воспроизводит как энергетические, так и геометрические характеристики фуллерена C<sub>60</sub> и его производных, что было показано ранее в работах [25, 39–43].

Оптимизацию строения 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). Спиновая плотность рассчитана по Хиршфильду. Нумерация атомов в фуллерене C<sub>60</sub> и его производных дана согласно ИЮПАК [44, 45].

В качестве термодинамических характеристик выбраны тепловые эффекты ( $\Delta H^\circ$ ) и энтальпии

активации ( $\Delta H^\ddagger$ ) реакций, рассчитанные как разница между энтальпиями продуктов/переходных состояний и исходных реагентов при температуре 298 К. В качестве модельного радикала роста АХ использована частица  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_2\text{Cl}$  (далее –  $\text{R}^*$ ), которая представляет собой мономерное звено с присоединенной метильной группой, моделирующей всю оставшуюся цепь. Ранее на примерах ПММА [46] и полистирола (ПСт) [30] было показано, что увеличение числа мономерных звеньев в радикале роста не приводит к значительным изменениям энергетических параметров радикальных реакций, а именно роста цепи и присоединении таких радикалов к фуллерену  $\text{C}_{60}$  [30]. Кроме того, в работе [29] нами было показано, что реакционная способность коротких радикалов роста ММА по отношению к фуллерену  $\text{C}_{60}$  мало зависит от длины цепи.

Расчеты проводились для газовой фазы, так как в программе Priroda 09 не реализован учет влияния растворителя. Моделирование с использованием наиболее простого метода учета растворителя, метода поляризованного континуума, в программном комплексе Gaussian 09 [47] приводит к существенным временным и ресурсным затратам, по сравнению с Priroda 09. При этом значительного изменения энергетических параметров реакций, которые проводились с учетом влияния растворителя, не наблюдается. Данный факт был доказан на примере тестовых моделирований реакций присоединения модельных радикалов ПММА и ПСт к фуллерену  $\text{C}_{60}$  с учетом и без учета влияния растворителя в модели поляризованного континуума [29, 30] в программе Gaussian 09 с использованием методов B3LYP/6-31G(d,p) и TPSSPTSS/TZVP. Следовательно, расчет энергетических параметров радикальных реакций фуллерена  $\text{C}_{60}$  с радикалами роста методом РВЕ/3 $\zeta$  в газовой фазе характеризуется незначительными погрешностями, что не влияет на выводы о возможности протекания тех или иных реакций.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Моноаддукты фуллерена $\text{C}_{60}$ с аллилхлоридными радикалами

Присоединение радикала роста АХ винильного типа к фуллерену  $\text{C}_{60}$  возможно по любым атомам углерода  $\text{C}_{60}$  ввиду их идентичности. При этом возможно образование трех конформаций моно-

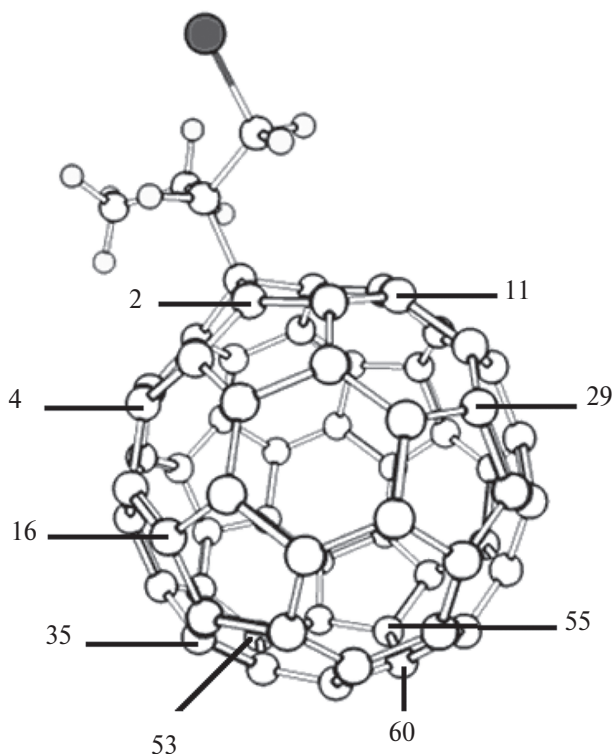


Рис. 1. Схематичное расположение атомов в фуллеренильной части аддукта  $\text{RC}_{60}^\bullet$ , по которым велось присоединение второго радикала роста АХ.

аддукта, отличающихся расположением функциональных групп радикала роста относительно гексагонов и пентагона фуллеренильной части моноаддукта. Среди рассмотренных реакций образования трех конформеров наиболее выгодна с энергетической точки зрения реакция образования конформера, представленного на рис. 1, с  $\Delta H^\circ = -66.6$  кДж/моль, а  $\Delta H^\ddagger = 11.7$  кДж/моль, так как имеет наименьший энергетический барьер среди трех рассмотренных реакций (для двух других конформаций  $\Delta H^\ddagger = 12.3$  и  $13.0$  кДж/моль). По реакционной способности по отношению к молекуле фуллерена  $\text{C}_{60}$  радикал роста АХ винильного типа занимает промежуточное положение между радикалами роста Ст ( $\Delta H^\ddagger = 9.5$  кДж/моль [30]) и ММА ( $\Delta H^\ddagger = 18.3$  кДж/моль [31]), причем наиболее реакционноспособен радикал роста Ст.

#### 3.2. Бисаддукты фуллерена $\text{C}_{60}$ с аллилхлоридными радикалами роста

Распределение спиновой плотности в моноаддукте  $\text{RC}_{60}^\bullet$  (рис. 1, табл. 1) абсолютно идентично распределению спиновой плотности во всех из-



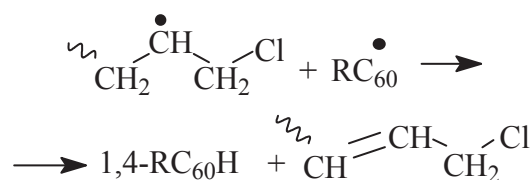
**Таблица 1. Термодинамические характеристики (в кДж/моль) реакции присоединения второго радикала роста AX по девяти атомам углерода моноаддукта RC<sub>60</sub>•, а также их спиновые плотности**

Номер атома в RC <sub>60</sub> •	Значение спиновой плотности на атоме, а.е.	$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger$
2	0.22	-121.9	0
4	0.12	-164.1	0
11	0.12	-156.5	0
16	0.05	-123.8	0
29	0.05	-125.2	0
35	0.04	-111.1	0
53	0.02	-97.2	0
55	0.02	-93.4	0
60	0	-35.9	40.4

вестных моноаддуктах фуллерена C<sub>60</sub>, в том числе с радикалами роста Ст [30], MMA [31] и цианозпропильного радикала [48]. Следовательно, присоединение второго радикала роста AX к RC<sub>60</sub>• наиболее вероятно по 1,2-, 1,4- и 1,16-положениям (по атомам 2, 4 и 11, 16 и 29) относительно первого присоединенного радикала роста AX. Однако присоединение второго радикала по данным атомам RC<sub>60</sub>•, в особенности по атому 2, может быть затруднено стерическими препятствиями, поэтому нами было проведено моделирование присоединения радикалов роста по положениям с меньшей спиновой плотностью, но не имеющих стерических препятствий. В качестве таких атомов были выбраны атомы 35, 53, 55, 60 фуллеренильной части аддукта RC<sub>60</sub>• (рис. 1). Значения спиновых плотностей, характерных для данных атомов моноаддукта, и энергетические характеристики реакций присоединения второго радикала роста по этим атомам приведены в табл. 1.

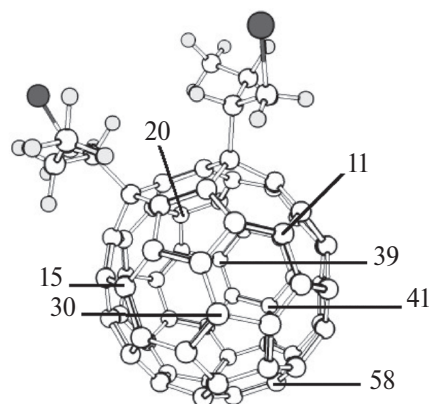
Из данных этой таблицы видно, что максимальное значение теплового эффекта присоединения второго радикала роста AX к моноаддукту RC<sub>60</sub>• характерно для присоединения по положению 4. Присоединение радикала роста AX к моноаддукту RC<sub>60</sub>• протекает безбарьерно, кроме присоединения по атому 60. Данная особенность, вероятнее всего, обусловлена тем, что на атоме 60 спиновая плотность имеет нулевое значение. К тому же при моделировании присоединения радикала роста AX по атому 60 было показано, что возможно безбарьерное присоединение по соседнему атому 59 с  $\Delta H^\circ = -77.1$  кДж/моль.

Стоит отметить, что присоединение радикалов роста Ст и MMA по 1,2-положению к соответствующим моноаддуктам характеризуется наличием энергетического барьера, обусловленным стерическими препятствиями, создаваемыми заместителями радикалов роста [30, 31]. В случае же присоединения радикала роста AX такого стерического эффекта не наблюдается, а присоединение олигомерного радикала роста AX по атому 2 моноаддукта RC<sub>60</sub>• протекает безбарьерно. Однако изменение энтальпии реакции в данном случае меньше, чем для присоединения по атомам 4, 11, 16, 29. При моделировании присоединения радикала роста AX по атому 2 моноаддукта было обнаружено, что, кроме реакции рекомбинации, возможна и безбарьерная реакция диспропорционирования путем отрыва атома водорода от макрорадикала ( $\Delta H^\circ = -117.5$  кДж/моль):



В реакциях рекомбинации радикала роста и моноаддукта наиболее реакционноспособным оказался радикал роста AX винильного типа по сравнению с радикалами роста Ст [30] и MMA [31]. Снижение теплового эффекта при уменьшении значения спиновой плотности на атоме фуллеренильной части моноаддукта RC<sub>60</sub>• характерно для присоединения всех радикалов роста.

Ранее на примере радикалов роста Ст и MMA было показано, что реакция образования бисаддуктов в триплетном состоянии во всех случаях



**Рис. 2.** Строение 1,4-C<sub>60</sub>R<sub>2</sub>, расположение атомов, по которым велось присоединение третьего радикала роста AX к 1,4-C<sub>60</sub>R<sub>2</sub>.

имеет энергетический барьер, а изменение теплового эффекта намного меньше, чем для реакции в синглетном состоянии [30, 31]. Вследствие этого присоединение радикала роста АХ к моноаддукту в триплетном состоянии не моделировалось. Таким образом, присоединение второго радикала роста АХ к моноаддукту  $RC_{60}^{\bullet}$  не затруднено стерическими препятствиями, а исходя из значений величины тепловых эффектов наиболее вероятно образование 1,4-бисаддукта  $C_{60}R_2$ , строение которого показано на рис. 2.

### 3.3. Трисаддукты фуллерена $C_{60}$ с аллилхлоридными радикалами роста

Известно, что небольшие радикалы присоединяются к фуллерену  $C_{60}$  по вершинам радилена фуллеренильной части аддуктов [49]. В данной работе было проведено моделирование и расчет термодинамических характеристик реакции присоединения третьего радикала роста АХ к 1,4-бисаддукту  $C_{60}R_2$  по вершинам радилена, а именно по 1,4-положению относительно первого и второго присоединенных радикалов, т.е. по атомам 11 и 15 (Схема 1). В ходе реакции образуется резонансно стабилизированный радикал аллильного типа. Кроме этих двух положений, рассмотрен атом углерода под номером 30 (Схема 1), который находится так же в этом радилене и равноудален от ранее уже присоединенных радикалов роста, следовательно, менее экранирован олигомерными цепями, что делает его более открытым для последующей атаки радикалом.

Однако схема присоединения небольших радикалов к фуллерену  $C_{60}$  может не соответствовать схеме присоединения объемных радикалов роста из-за стерических препятствий, создаваемых ранее присоединенными цепями. Как было показано на примере радикалов роста Ст и ММА, а также цианизопропильного радикала [30, 31, 48], такие стерические препятствия могут значительно изменить схему многократного присоединения объемных радикалов к фуллерену  $C_{60}$ . Поэтому кроме присоединения третьего радикала по данным трем атомам было рассмотрено присоединение по атомам 20, 39, 41 и 58, которые отдалены от ранее присоединенных цепей (рис. 2 и табл. 2).

Из Схемы 1 и табл. 2 видно, что максимальные значения тепловых эффектов и наименьшие значения энтальпий активации характерны для ре-

Схема 1. Присоединение радикалов роста АХ к 1,4- $C_{60}R_2$  по вершинам радилена и термодинамические характеристики соответствующих реакций ( $\Delta H^\circ$  и  $\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль)

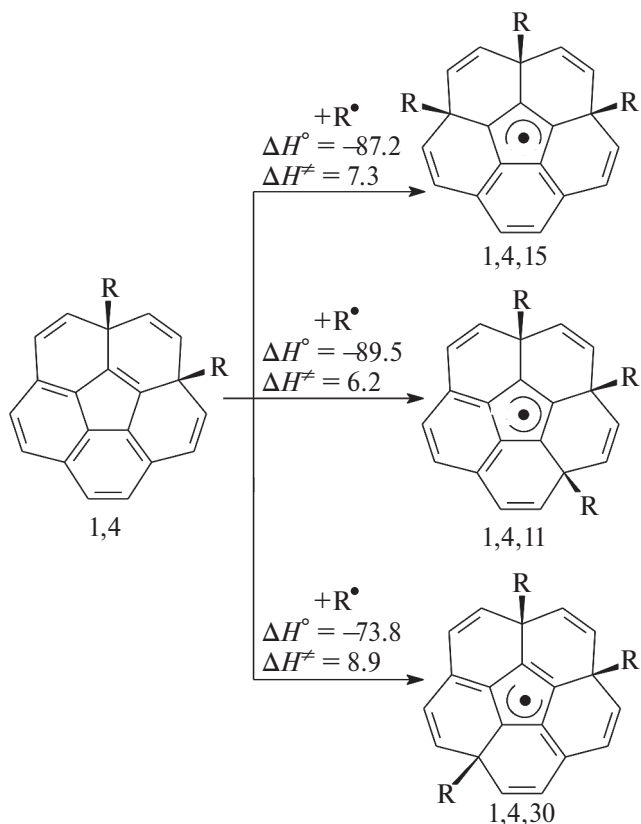
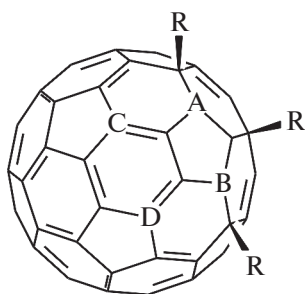


Таблица 2. Термодинамические характеристики (в кДж/моль) реакции присоединения третьего радикала роста АХ по отдаленным от ранее присоединенных цепей атомам углерода 1,4- $C_{60}R_2$

Номер углеродного атома в 1,4- $C_{60}R_2$	$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\ddagger$
20	-60.3	15.0
39	-66.1	12.2
41	-65.8	13.1
58	-66.5	12.0

акции присоединения радикала роста АХ винильного типа по атомам 11 и 15 бисаддукта 1,4- $C_{60}R_2$ . Наименее вероятно присоединение по отдаленным положениям относительно ранее присоединенных аддендов, так как подобные реакции имеют максимальные значения энергетического барьера. Данный факт свидетельствует о том, что радикалы роста АХ в реакциях многократного присоединения к фуллерену  $C_{60}$  ведут себя аналогично стирольным, за исключением величины барьеров и отсутствия барьера при образовании 1,2-бисаддукта [30]. Кроме того, радикалы роста

Схема 2. Расположение атомов с максимальной спиновой плотностью в 1,4,11- и 1,4,15-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>•



АХ винильного типа являются самыми реакционноспособными (в реакциях многократного присоединения, начиная со второго радикала) по отношению к фуллерену C<sub>60</sub> и имеют большие значения тепловых эффектов и меньшие значения энтальпий активации по сравнению с радикалами роста Ст и ММА.

Распределение спиновой плотности в трисаддуктах R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• имеет два возможных варианта: делокализация по четырем атомам в радилене (Схема 2, табл. 3) в 1,4,11- и 1,4,15-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>•, и делокализация по трем атомам в остальных трисаддуктах 1,4,30-, 1,4,39-, 1,4,41-, и 1,4,58-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• (Схема 3 и табл. 4).

Из табл. 3 видно, что в случае структур 1,4,11- и 1,4,15-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• образуются резонансно-стабилизированные радикалы аллильного типа. Причем образование таких трисаддуктов наиболее вероятно, и дальнейшее присоединение радикалов роста АХ будет протекать по вершинам радилена. Например, расчеты в случае радикалов роста Ст показали возможность присоединения фенилизопропильного радикала по вершинам радилена с образованием 1,4,11-, 1,4,15- и 1,4,30-трисаддуктов [30]. Последующее присоединение фенилизопропильного радикала оказалось более вероятным с образованием тетракисаддуктов, где все

Схема 3. Расположение атомов с максимальной спиновой плотностью (X, Y, Z) в 1,4,30- (а) и 1,4,20-, 1,4,39-, 1,4,41-, 1,4,58-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• (б) относительно третьего присоединенного радикала

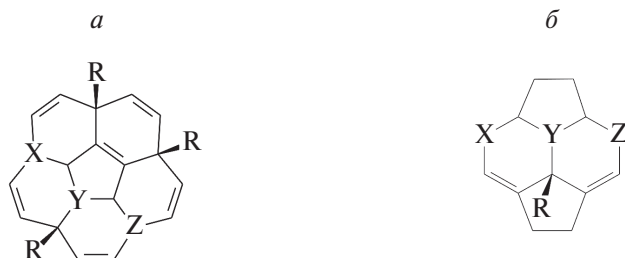


Таблица 3. Максимальные значения спиновой плотности (в а.е.) в 1,4,11- и 1,4,15-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• (атомы обозначены в соответствии со Схемой 2)

Трисаддукт R <sub>3</sub> C <sub>60</sub> •	Атомы			
	A	B	C	D
1,4,11-	0.22	0.21	0.08	0.09
1,4,15-	0.22	0.22	0.08	0.09

Таблица 4. Максимальные значения спиновой плотности (в а.е.) в трисаддуктах 1,4,20-, 1,4,30-, 1,4,39-, 1,4,41-, 1,4,58-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>• (атомы обозначены в соответствии со Схемой 3)

Атом С в R <sub>3</sub> C <sub>60</sub> •	Трисаддукт				
	1,4,30-	1,4,20-	1,4,39-	1,4,41-	1,4,58-
X	0.13	0.18	0.11	0.13	0.12
Y	0.18	0.20	0.22	0.21	0.21
Z	0.13	0.11	0.11	0.11	0.11

радикалы расположены по вершинам радилена. Дальнейшее присоединение радикала роста АХ с образованием тетракисаддукта показано экспериментально. В работе [22] при взаимодействии АХ и фуллерена C<sub>60</sub> в присутствии радикального инициатора — пероксида бензола — при температуре 60 °С выделен темно-коричневый твердый продукт, растворимый в хлороформе, хлористом метиле и частично в CCl<sub>4</sub>. Молекулярная масса продукта, определенная методом измерения тепловых эффектов конденсации, составила 980—1000. Это как раз может соответствовать молекулярной массе фуллереновых производных, сформированных в результате присоединения к ядру C<sub>60</sub> четырех аллильных радикалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантовохимическими методами показано, что в ходе радикальной полимеризации АХ в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> без каких-либо проблем возможно присоединение, по меньшей мере, четырех радикалов роста АХ к фуллерену C<sub>60</sub>. При этом среди всех рассмотренных трисаддуктов C<sub>60</sub> и радикалов роста АХ наиболее вероятно образование трисаддуктов 1,4,11- и 1,4,15-R<sub>3</sub>C<sub>60</sub>•, в которых атомы с наибольшим значением спиновой плотности не экранированы полимерными цепями. По реакционной способности радикалы роста винильного типа расположены в ряду АХ—Ст—ММА. Хотя присоединение первого радикала, т.е. образование моноаддукта наиболее вероятно в случае радикала роста Ст, однако в остальных

реакциях наиболее реакционноспособным оказался радикал роста АХ винильного типа. Таким образом, при радикальной полимеризации рассмотренных нами мономеров в присутствии фуллерена  $C_{60}$  возможно многократное (не менее четырех радикалов) присоединение АХ.

Статья подготовлена в рамках выполнения Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2022–2024 гг. по госзаданию (тема № 1021062311391-0).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao T., Webber S.E. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 10. P. 3741.  
<https://doi.org/10.1021/ma00114a033>
2. Cao T., Webber S.E. // *Ibid.* 1996. V. 29. № 11. P. 3826.  
<https://doi.org/10.1021/ma9517761>
3. Stewart D., Imrie C.T. // *Chem. Commun.* 1996. № 11. P. 1383.  
<https://doi.org/10.1039/CC9960001383>
4. Arsalani N., Geckeler K.E. // *Fullerene Sci. Technol.* 1996. V. 4. № 5. P. 897.  
<https://doi.org/10.1080/10641229608001151>
5. Seno M., Fukunaga H., Sato T. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 16. P. 2905.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19981130\)36:16<2905::AID-POLA9>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19981130)36:16<2905::AID-POLA9>3.0.CO;2-9)
6. Chen Y., Lin K.-C. // *Ibid.* 1999. V. 37. № 15. P. 2969.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990801\)37:15<2969::AID-POLA30>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990801)37:15<2969::AID-POLA30>3.0.CO;2-G)
7. Ford W.T., Graham T.D., Mourey T.H. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 21. P. 6422.  
<https://doi.org/10.1021/ma970238g>
8. Ford W.T., Nishioka T., McCleskey S.C. et al. // *Ibid.* 2000. V. 33. № 7. P. 2413.  
<https://doi.org/10.1021/ma991597+>
9. Schröder C. // *Fullerene Sci. Technol.* 2001. V. 9. № 3. P. 281.  
<https://doi.org/10.1081/FST-100104494>
10. Seno M., Maeda M., Sato T. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000. V. 38. № 14. P. 2572.  
[https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000715\)38:14<2572::AID-POLA80>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000715)38:14<2572::AID-POLA80>3.0.CO;2-3)
11. Курмаз С.В., Пыряев А.Н., Образцова Н.А. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 2011. Т. 53. № 9. С. 1633.
12. Singh R., Srivastava D., Upadhyay S.K. // *J. Macromol. Sci., Part A.* 2011. V. 48. № 8. P. 595.  
<https://doi.org/10.1080/15226514.2011.586267>
13. Singh R., Srivastava D., Upadhyay S.K. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2012. V. 54. № 1–2. P. 88.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090412020066>
14. Singh R., Srivastava D., Upadhyay S.K. // *Des. Monomers Polym.* 2012. V. 15. № 3. P. 311.  
<https://doi.org/10.1163/156855511X615704>
15. Курмаз С.В., Неделько В.В., Перепелицына Е.О. и др. // *ЖОХ.* 2013. Т. 83. № 3. С. 443.
16. Юмагулова Р.Х., Кузнецов С.И., Диниахметова Д.Р. и др. // *Кинетика и катализ.* 2016. Т. 57. № 3. С. 383.  
<https://doi.org/10.7868/S0453881116030151>
17. Cousseau J. et al. // *ECS Meet. Abstr.* 2006. V. MA2005-01. Abstract 865.  
<https://doi.org/10.1149/MA2005-01/21/865>
18. Huang C.-W., Chang Y.-Y., Cheng C.-C. et al. // *Polymers.* 2022. V. 14. № 22. P. 4923.  
<https://doi.org/10.3390/polym14224923>
19. Baskar A.V., Benzigar M.R., Talapaneni S.N. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2022. V. 32. № 6. P. 2106924.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202106924>
20. Sakakibara K., Wakiuchi A., Murata Y. et al. // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. № 27. P. 4417.  
<https://doi.org/10.1039/D0PY00458H>
21. Атовмян Е.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. Т. 66. № 3. С. 567.
22. Юмагулова Р.Х., Колесов С.В. // *Вестн. Башкирского ун-та.* 2020. Т. 25. № 1. С. 47.  
<https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.1.8>
23. Rogers K.M., Fowler P.W. // *Chem. Commun.* 1999. № 23. P. 2357.  
<https://doi.org/10.1039/A905719F>
24. Ioffe I.N., Goryunkov A.A., Boltalina O.V. et al. // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2005. V. 12. № 1–2. P. 169.  
<https://doi.org/10.1081/FST-120027152>
25. Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G. // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 506. № 1–3. P. 52.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.02.040>
26. Евлампиева Н.П., Добродумов А.В., Назарова О.В. и др. // *ЖОХ.* 2005. Т. 75. № 5. С. 795.
27. Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Bulgakov R.G. // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. № 49. P. 13176.  
<https://doi.org/10.1021/jp409845q>
28. Zhao P., Li M., Yang T. // *Handbook of Fullerene Science and Technology* / Eds. Lu X., Akasaka T., Slanina Z. Singapore: Springer, 2021. P. 541.
29. Диниахметова Д.Р., Фризен А.К., Юмагулова Р.Х. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 2018. Т. 60. № 3. С. 259.  
<https://doi.org/10.7868/S2308113918030105>
30. Diniakhmetova D.R., Friesen A.K., Kolesov S.V. // *Intern. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. № 7. P. 489.  
<https://doi.org/10.1002/qua.25071>
31. Diniakhmetova D.R., Friesen A.K., Kolesov S.V. // *Ibid.* 2020. V. 120. № 18. P. e26335.  
<https://doi.org/10.1002/qua.26335>



32. Sarvestani M.R.J., Doroudi Z. // *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2022. V. 16. № 5. P. 820.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050098>
33. Azarakhshi F., Khaleghian M. // *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2021. V. 15. № 1. P. 170.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010152>
34. Akman F. // *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2021. V. 15. № 3. P. 517.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030027>
35. Садыков Р.А., Хурсан С.Л., Суханов А.А. и др. // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 12. С. 3.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120099>
36. Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д. и др. // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 4. С. 20.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040052>
37. Laikov D.N., PRIRODA, Electronic Structure Code. Version 6. 2006.
38. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
39. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 3. С. 804.
40. Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G. // *Comput. Theor. Chem.* 2011. V. 963. № 1. P. 185.  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.10.016>
41. Zverev V.V., Kovalenko V.I., Romanova I.P. et al. // *Intern. J. Quantum Chem.* 2007. V. 107. № 13. P. 2442.  
<https://doi.org/10.1002/qua.21373>
42. Misochko E.Ya., Akimov A.V., Belov V.A. et al. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 127. № 8. P. 084301.  
<https://doi.org/10.1063/1.2768350>
43. Shestakov A.F. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. V. 78. № 4. P. 811.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363208040403>
44. Godly E.W., Taylor R. // *Pure Appl. Chem.* 1997. V. 69. № 7. P. 1411.  
<https://doi.org/10.1351/pac199769071411>
45. Taylor R.J. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1993. V. 2. № 5. P. 813.
46. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K. et al. // *Intern. J. Chem. Kinet.* 2018. V. 50. № 10. P. 742.  
<https://doi.org/10.1002/kin.21209>
47. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmanil G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision C.01*. Wallingford (CT), USA: Gaussian, Inc., 2010.
48. Диниахметова Д.Р., Фризен А.К., Колесов С.В. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 11. С.16.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20110035>
49. Krusic P.J., Wasserman E., Keizer P.N. et al. // *Science*. 1991. V. 254. № 5035. P. 1183.  
<https://doi.org/10.1126/science.254.5035.1183>



# QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF THE C<sub>60</sub> FULLERENES INTERACTION WITH ALLYL CHLORIDE VINYL-TYPE MODEL GROWTH RADICALS

D. R. Diniakhmetova\*, S. V. Kolesov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*

*\*E-mail: diniakhmetova@rambler.ru*

Stepwise fourfold addition reactions of vinyl chloride type of allyl chloride growth radicals to fullerene C<sub>60</sub> leading to formation of adduct's almost all possible types have been considered. The reactions product structures have been analyzed and the thermal characteristics, such as thermal effects and enthalpies of activation, have been calculated. At the radical-initiated interaction of allyl chloride and fullerene C<sub>60</sub>, up to three allyl chloride growth radicals' addition is possible. In this case, the trisadducts are stable allyl type radicals, which can attach a fourth allyl chloride radical to form molecular products.

**Keywords:** fullerenes, radical polymerization, quantum chemistry, allyl chloride growth radicals, thermodynamic characteristics.

## REFERENCES

1. T. Cao, S.E. Webber. *Macromolecules*. **28** (10), 3741 (1995).  
<https://doi.org/10.1021/ma00114a033>
2. T. Cao, S.E. Webber. *Macromolecules*. **29** (11), 3826 (1996).  
<https://doi.org/10.1021/ma9517761>
3. D. Stewart, C.T. Imrie. *Chem. Commun.* (11), 1383 (1996).  
<https://doi.org/10.1039/CC9960001383>
4. N. Arsalani, K.E. Geckeler. *Fullerene Sci. Technol.* **4** (5), 897 (1996).  
<https://doi.org/10.1080/10641229608001151>
5. M. Seno, H. Fukunaga, T. Sato. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **36** (16), 2905 (1998).  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19981130\)36:16<2905::AID-POLA9>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19981130)36:16<2905::AID-POLA9>3.0.CO;2-9)
6. Y. Chen, K.-C. Lin. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **37** (15), 2969 (1999).  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990801\)37:15<2969::AID-POLA30>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990801)37:15<2969::AID-POLA30>3.0.CO;2-G)
7. W.T. Ford, T. Graham, T.H. Mourey. *Macromolecules*. **30** (21), 6422 (1997).  
<https://doi.org/10.1021/ma970238g>
8. W.T. Ford, T. Nishioka, S.C. McCleskey et al. *Macromolecules*. **33** (7), 2413 (2000).  
<https://doi.org/10.1021/ma991597+>
9. C. Schröder. *Fullerene Sci. Technol.* **9** (3), 281 (2001).  
<https://doi.org/10.1081/FST-100104494>
10. M. Seno, M. Maeda, T. Sato. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **38** (14), 2572 (2000).  
[https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000715\)38:14<2572::AID-POLA80>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000715)38:14<2572::AID-POLA80>3.0.CO;2-3)
11. S.V. Kurmaz, A.N. Pyryaev, N.A. Obraztsova. *Polym. Sci. Ser. B.* **53** (9-10), 497 (2011).  
<https://doi.org/10.1134/S156009041109003X>
12. R. Singh, D. Srivastava, S.K. Upadhyay. *J. Macromol. Sci. A.* **48** (8), 595 (2011).  
<https://doi.org/10.1080/15226514.2011.586267>
13. R. Singh, D. Srivastava, S.K. Upadhyay. *Polym. Sci. Ser. B.* **54** (1-2), 88 (2012).  
<https://doi.org/10.1134/S1560090412020066>
14. R. Singh, D. Srivastava, S.K. Upadhyay. *Des. Monomers Polym.* **15** (3), 311 (2012).  
<https://doi.org/10.1163/156855511X615704>
15. S.V. Kurmaz, V.V. Nedel'ko, E.O. Perepelitsina et al. *Russ. J. Gen. Chem.* **83** (3), 496 (2013).  
<https://doi.org/10.1134/S107036321303016X>
16. R.K. Yumagulova, S.I. Kuznetsov, D.R. Diniakhmetova, et al. *Kinet. Catal.* **57** (3), 380 (2016).  
<https://doi.org/10.1134/S0023158416030150>
17. J. Cousseau et al. *ECS Meet. Abstr.* Abstract 865 (2006).  
<https://doi.org/10.1149/MA2005-01/21/865>
18. C.-W. Huang, Y.-Y. Chang, C.-C. Cheng et al. *Polymers*. **14** (22), 4923 (2022).  
<https://doi.org/10.3390/polym14224923>
19. A.V. Baskar, M.R. Benzigar, S.N. Talapaneni et al. *Adv. Funct. Mater.*, **32** (6), 2106924 (2022).  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202106924>
20. K. Sakakibara, A. Wakiuchi, Y. Murata et al. *Polym. Chem.* **11** (27), 4417 (2020).  
<https://doi.org/10.1039/D0PY00458H>
21. E.G. Atovmyan, *Russian Chemical Bulletin*. **66** (3), 567 (2017).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1773-0>
22. R.K. Yumagulova, S.V. Kolesov. *Bulletin of Bashkir university*. **25** (1), 47 (2020).  
<https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.1.8> [In Russian]
23. K.M. Rogers, P.W. Fowler. *Chem. Commun.* **23**, 2357 (1999).  
<https://doi.org/10.1039/A905719F>

24. I.N. Ioffe, A.A. Goryunkov, O.V. Boltalina et al. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. **12** (1–2), 169 (2005).  
<https://doi.org/10.1081/FST-120027152>
25. D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov, Chem. Phys. Lett. **506** (1–3), 52 (2011).  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.02.040>
26. N.P. Evlampieva, A.V. Yakimanskii, A.V. Dobrodumov et al. Russ. J. Gen. Chem. **75** (5), 751 (2005).  
<https://doi.org/10.1007/s11176-005-0313-z>
27. D.Sh. Sabirov, R.R. Garipova, R.G. Bulgakov, J. Phys. Chem. A. **117** (49), 13176 (2013).  
<https://doi.org/10.1021/jp409845q>
28. Handbook of Fullerene Science and Technology / Eds. Lu X., Akasaka T., Slanina Z. Singapore: Springer, 2021. Part II. P. 541.
29. D.R. Diniakhmetova, A.K. Frizen, R.K. Yumagulova et al. Polymer Science. Series B. **60** (3), 414 (2018).  
<https://doi.org/10.1134/S156009041803003X>
30. D.R. Diniakhmetova, A.K. Friesen, S.V. Kolesov. Int. J. Quantum Chem. **116** (7), 489 (2016).  
<https://doi.org/10.1002/qua.25071>
31. D.R. Diniakhmetova, A.K. Friesen, S.V. Kolesov. Int. J. Quantum Chem. **120** (18), e26335 (2020).  
<https://doi.org/10.1002/qua.26335>
32. M.R.J. Sarvestani, Z. Doroudi. Rus. J. Phys. Chem. B. **16** (5), 820 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050098>
33. F. Azarakhshi, M. Khaleghian. Rus. J. Phys. Chem. B. **15** (1), 170 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010152>
34. F. Akman. Rus. J. Phys. Chem. B. **15** (3), 517 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030027>
35. R.A. Sadykov, S.L. Khursan, A.A. Sukhanov et al. Rus. J. Phys. Chem. B. **17** (6), 1251 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060209>
36. A.H. Davtyan, Z.O. Manukyan, S.D. Arsentev et al. Rus. J. Phys. Chem. B. **17** (2), 336 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020239>
37. D.N. Laikov, PRIRODA, Electronic Structure Code, Version 6, 2006.
38. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77** (18), 3865 (1996).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
39. D.N. Laikov, Y.A. Ustynyuk. Russ. Chem. Bull. Int. Ed., **54**, 820 (2005).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
40. D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov. Comput. Theor. Chem. **963** (1), 185 (2011).  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.10.016>
41. V.V. Zverev, V.I. Kovalenko, I.P. Romanova et al. Int. J. Quantum Chem. **107** (13), 2442 (2007).  
<https://doi.org/10.1002/qua.21373>
42. E.Ya. Misochko, A.V. Akimov, V.A. Belov et al. J. Chem. Phys. **127**, 084301 (2007).  
<https://doi.org/10.1063/1.2768350>
43. A.F. Shestakov. Russ. J. Gen. Chem. **78** (4), 811 (2008).  
<https://doi.org/10.1134/S1070363208040403>
44. E.W. Godly, R. Taylor, Pure Appl. Chem. **69** (7), 1411 (1997).  
<https://doi.org/10.1351/pac199769071411>
45. R.J. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**, 813 (1993).
46. N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, A.K. Friesen et al. Int. J. Chem. Kinet. **50** (10), 742 (2018).  
<https://doi.org/10.1002/kin.21209>
47. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmanil, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2010.
48. D.R. Diniakhmetova, A.K. Friesen, S.V. Kolesov. Rus. J. Phys. Chem. B. **14** (6), 922 (2020).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793120060032>
49. P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer et al. Science. **254** (5035), 1183 (1991).  
<https://doi.org/10.1126/science.254.5035.1183>