Новые подходы к оценке реакционной способности фуллеренов в реакциях радикального и
1,3-диполярного присоединения

Д. Ш. Сабиров1,2\*, Р. Г. Булгаков2

1 Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450076, ул. Заки Валиди, 32.

2 Институт нефтехимии и катализа РАН
Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450075, Проспект Октября, 141.

\*Email: diozno@mail.ru

Для оценки вероятности протекания реакций радикального и 1,3-диполярного присоединения к фуллеренам предложены индексы реакционной способности – локальная кривизна углеродной поверхности и индекс поляризуемости.

**Ключевые слова:** фуллерены, реакции присоединения, локальная кривизна поверхности, поляризуемость, методы теории функционала плотности.

В отличие от классических представителей семейства фуллеренов (С60 и С70) реакционная способность открытых сравнительно недавно практически не изучена. В связи с этим разрабатываются различные теоретические методы прогнозирования химических свойств этого класса соединений. Для предсказания реакционной способности ранее были использованы такие индексы реакционной способности, как порядки связей [1], спиновые плотности на атомах [2], а также локализация граничных орбиталей [3], имеющие ряд недостатков. В литературе отсутствуют работы, посвященные изучению влияния кривизны углеродной поверхности и поляризуемости на реакционную способность фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного и радикального присоединения. Однако известно, что химические свойства фуллеренов и нанотрубок во многом определяются напряженностью углеродного каркаса, обусловленной неплоским расположением *sp*2-гибридизованных атомов углерода [4], что может быть оценено по величине кривизны углеродной поверхности. К тому же, как было показано ранее [5], 1,3-диполярное присоединение озона к фуллерену С60 протекает через стадию образования предреакционного комплекса, стабилизированного, главным образом, за счет дисперсионного взаимодействия между реагентами [6], которое, в свою очередь, определяется их поляризуемостью.

В настоящей работе методом теории функционала плотности Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) исследована зависимость тепловых эффектов реакций присоединения озона и H• к фуллеренам от локальной кривизны углеродной поверхности, а также от поляризуемости этих молекул.

Для оптимизации структур исходных фуллеренов и продуктов присоединения озона – фуллерено-1,2,3-триоксаланов CnO3 (n = 30, 36, 60, 70) и фуллеренильных радикалов •CnH (n = 60, 70) был выбран метод PBE/3z (Priroda 2.02+) [7, 8], корректно воспроизводящий энергетические характеристики и строение фуллеренов и озона [5, 9, 10], а также строение фуллеренильных радикалов [11].

Тепловые эффекты реакций присоединения к фуллеренам рассчитывали как разницу полных энергий *Etot* продуктов и исходных веществ с учетом энергий нулевых колебаний *εZPV* и термических поправок *Hcorr*:

$$∆\_{r}H°(298K)=\sum\_{\begin{array}{c}products\\\end{array}}^{}\left(E\_{tot}+ε\_{ZPV}+H\_{corr}\right)-\sum\_{\begin{array}{c}reactants\\\end{array}}^{}\left(E\_{tot}+ε\_{ZPV}+H\_{corr}\right)$$

В качестве объектов исследования были выбраны фуллерены С30 (*C*2*v*-3), С36 (*D*6*h*) и C70 (*D*5*h*), молекулы которых содержат группы неэквивалентных связей (рис. 1), а также фуллерен С60. Тепловые эффекты реакций присоединения приведены в таблице 1.

Тепловые эффекты реакций присоединения О3 (и H•) к неэквивалентным связям (атомам) фуллеренам находятся в линейной зависимости от индексов кривизны углеродной поверхности в окрестности углерод-углеродных связей *κ* (в случае О3) и углеродных атомов *k* (в случае H•)(рис. 2). С ростом кривизны поверхности углеродного кластера увеличиваются тепловые эффекты взаимодействия фуллерена с О3 (и H•). Полученные корреляции дают возможность предсказывать реакционную способность фуллеренов (и родственных структур) в реакциях присоединения озона и атомарного водорода, не проводя ресурсоемких квантовохимических расчетов.....

Рис. 1. Условные обозначения неэквивалентных связей в структурах фуллеренов С30 (*C*2*v*-3), С36 (*D*6*h*) и C70 (*D*5*h*).

Таблица 1. Рассчитанные тепловые эффекты реакций Сn + H• → •CnH и индексы *k* и *ξ* атомов, по которым протекает присоединение

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| •CnH | *k*, Å–1 | *ξ*, Å3 | ΔH°r, кДж·моль–1 |
| •С60H | 0.2824 | 82.7 | –146.1 |
| ***a***-HC70•  | 0.3028 | 109.4 | –144.4 |
| ***b***-HC70• | 0.2972 | 102.5 | –143.4 |
| ***c***-HC70• | 0.2852 | 103.0 | –139.6 |
| ***d***-HC70• | 0.2522 | 99.9 | –142.6 |
| ***e***-HC70• | 0.2116 | 98.8 | –99.9 |

Установлено, что тепловые эффекты реакций присоединения O3 к фуллеренам С30, С36 и С70 и H• к С60 и С70 находятся в линейной зависимости от величин локальной кривизны реакционных центров. Абсолютная величина теплового эффекта реакции присоединения O3 к фуллерену тем больше, чем больше индекс поляризуемости связи *Ξ*. Это позволяет использовать величины кривизны и поляризуемости в качестве новых индексов реакционной способности для оценки вероятности протекания реакций радикального и 1,3-диполярного присоединения по неэквивалентным атомам и связям молекул фуллеренов.


Рис. 2. Корреляция между тепловым эффектом присоединения H• (***1***) и O3 (***2***) к фуллеренам и индексами кривизны углеродной поверхности в области реакционных центров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (Программа №1) и АВЦП Минобрнауки РФ (код проекта РНП 3.3.1.1.6332).*

Литература

1. Hirsch A. In Fullerenes and Related Structures // Topics in Current Chemistry. 1999. Vol. 199. Pp. 1–65.
2. Шека Е. Ф., В. А. Заец. Радикальная природа фуллерена и его химическая активность // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. С. 2250–2256.
3. Lu X., Chen Zh. Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (<C60) and Single-Walled Carbon Nanotubes // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3643–3696.
4. Соколов В. И. Химия фуллеренов – новых аллотропных модификаций углерода // Изв. АН, Сер. хим. 1999. №6. С. 1211.
5. Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Bulgakov R. G. // J. Mol. Graph. Mol. Model. 2008. (принята к опубликованию). DOI: 10.1016/j.jmgm.2008.03.006.
6. Сабиров Д. Ш., Хурсан С. Л., Булгаков Р. Г. Оценка энергии межмолекулярного притяжения в системе C6O + C6OO3 + O3 // Вестник Башкирского университета. 2007. №2. С. 18–19.
7. Лайков Д. Н., Устынюк Ю. А. Система квантово-химических программ «ПРИРО-ДА-04». Новые возможности исследования молекеулярных систем с применением параллельных вычислений // Изв. АН. Сер. хим. 2005. №3. С. 804–810.
8. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
9. Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Bulgakov R. G. Addition of ozone to C60 fullerene: a DFT study // 8th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. St. Petersburg, July 2–6, 2007. P. 134.
10. Sabirov D. Sh., Khursan S. L., Bulgakov R. G. Quantum Chemical Modeling of Ozone Addition to C60 Fullerene // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. Vol. 16. (принята к опубликованию).
11. Сабиров Д. Ш., Булгаков Р. Г., Пономарева Ю. Г. Квантовохимическое моделирование фуллеренильных радикалов // Материалы XIV Международной конференции по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008», 14–18 апреля 2008 года, Москва. Химия. С. 672.

Статья рекомендована к печати кафедрой физической химии БашГУ (докт. хим. наук, проф. И.В.Иванов)

New approaches to estimation of fullerenes reactivity in the radical and 1,3-dipolar addition

D. Sh. Sabirov1,2\*, R. G. Bulgakov2

1 Bashkir State University
32 Zaki Validi st., 450074 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

2 Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

\*Email: diozno@mail.ru.

New indices for estimation of fullerenes reactivity in the radical and 1,3-dipolar addition have been worked out – local curvature of carbon surface and polarizability index.

**Keywords:** fullerenes, reaction of addition, local surface curvature, polarizability, density functional theory.