

DFT-расчет образования и устойчивости первичных моно- и диозонидов C₆₀

Сабиров Денис Шамилевич

аспирант, инженер-исследователь

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

E-mail: diozno@mail.ru

Озонолиз – одна из первых реакций фуллера, привлечших внимание исследователей возможностью окислительной функционализации углеродного каркаса. В качестве продуктов присоединения были зафиксированы мольозонид и три изомерных первичных диозонида [1, 2], механизм образования которых остается малоизученным, а возможности установления их структуры ограничены ввиду их малой устойчивости.

В настоящей работе методом PBE/3z (программа Priroda 2.02+) рассчитаны три пути присоединения молекулы озона к фуллерену C₆₀– 1,2-Ad (по 6.6 связи), 2,3-Ad (по 5.6 связи) и 1,4-Ad, приводящее к образованию трансаннулярного аддукта; проведен сравнительный анализ устойчивости диозонидов. Реакция 1,4-Ad эндотермична (+27.8 ккал·моль⁻¹). Сканирование ППЭ экзотермических каналов реакции показало, что на начальном этапе взаимодействия C₆₀ и O₃ образуется π-комплекс, который затем превращается в мольозонид:



Сравнение энтальпий активации показывает, что 1,2-Ad энергетически более выгодно и протекает с практически нулевым активационным барьером (1,2-Ad: $\Delta H_1^\circ = -2.3$; $\Delta H_2^\circ = -31.5$; $\Delta H^\ddagger = 0.0$; 2,3-Ad: $\Delta H_1^\circ = -1.7$; $\Delta H_2^\circ = -16.7$; $\Delta H^\ddagger = 2.0$ ккал·моль⁻¹). 1,2-C₆₀O₃ и переходное состояние его образования имеют симметрию C_s, что характерно для алкенов. Преимущественное протекание 1,2-Ad можно объяснить тем, что порядок 6.6 связи (1.44) близок к порядку двойных связей в алкенах (для 5.6 связи 1.23). К тому же, при образовании 1,2-аддукта каркас C₆₀ деформируется в меньшей степени, чем при 2,3-Ad, что подтверждается сравнением углов пирамидальности в исходном C₆₀ и его производных.

Присоединение второй молекулы O₃ к мольозониду может происходить по любой из оставшихся 6.6 связей, что приводит к образованию C₆₀(O₃)₂, имеющего 8 изомерных структур. Рассчитанные тепловые эффекты их образования близки ($-\Delta H_1^\circ = 29.9-33.8$ ккал·моль⁻¹). Однако триоксалановый цикл в молекуле C₆₀O₃ нарушает симметрию электронной системы, и 6.6 связи становятся неравноценными. Это находит отражение в величине порядков связей в гексагоне, связанном с триоксидным фрагментом: порядок 6.6 связи увеличивается до 1.52; 5.6 связи – уменьшается до 1.08. Порядки связей соседних циклов изменяются меньше, и с удалением связи от функционализированного гексагона их величины приближаются к величинам в исходном C₆₀. Снижение сопряжения способствует присоединению озона к 6.6 связи функционализированного гексагона. Это направление реакции имеет несколько больший тепловой эффект (-33.8 ккал·моль⁻¹) по сравнению с другими направлениями присоединения.

Автор выражает благодарность научным руководителям Хурсану С.Л. (БГУ) и Булгакову Р.Г. (ИНК РАН).

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП Минобразования РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта РНП 2.2.1.1.6332 и программой ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

Литература

1. Neymann, D. et al. (2000) *J. Amer. Chem. Soc.*, **122**, p. 11473-11479.
2. Neymann, D. et al. (2005) *Full. Sci. Technol.*, **13**, p. 73-88.