

УДК 541.1

## КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА БУДОВИ МОЛЕКУЛ ДІАЦИЛЬНИХ ДИПЕРОКСИДІВ

В. Дутка<sup>1</sup>, В. Щодрий<sup>1</sup>, Я. Ковальський<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: vdutka@ukr.net;

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

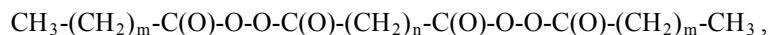
Напівемпіричним методом RM1 обчислено теплоти утворення ( $\Delta_f H^\circ$ ), енергії вищої зайнятої  $E_{\text{ВЗМО}}$ , нижчої вакантної  $E_{\text{НВМО}}$  молекулярних орбіталей та оптимальну геометричну будову молекул діацильних дипероксидів. Числові значення  $\Delta_f H^\circ$ , обчислені квантово-хімічним методом, добре збігаються з відповідними значеннями знайденими термохімічними методами. Реакційна здатність залежить від структури дипероксидів. Ефективні константи швидкості термолізу добре корелюють з параметрами реакційної здатності. Виконано конформаційний аналіз діацильних дипероксидів та визначено їхню оптимальну структуру.

*Ключові слова:* діацильні дипероксиди, будова молекул, електронні властивості, реакційна здатність, конформаційний аналіз.

Дослідженням електронних властивостей та будови органічних пероксидних сполук приділяють значну увагу [1–4], оскільки такі результати дають змогу прогнозувати реакційну здатність та механізми реакцій за участю пероксидів. Особливу увагу дослідників привертають сполуки, які містять дві або декілька O–O-груп в одній молекулі. Такі пероксиди можна з успіхом використовувати для синтезу полімерів з високими молекулярними масами та блок-кополімерів [5, 6]. Ди- та поліпероксидні сполуки мають особливості термічного розкладу, які не простежуються під час термолізу монопероксидів [7, 8]. Цікаві дані отримано в ході дослідження пероксидів на межі поділу фаз [9]. Оскільки пероксидні сполуки часто використовують для модифікації поверхонь, то результати їхнього квантово-хімічного дослідження можуть бути корисними для оптимального проведення таких процесів. Крім того, розрахунки електронної структури та будови пероксидів можна застосувати для прогнозування реакційної здатності цих сполук.

У літературі нема даних з квантово-хімічних досліджень діацильних дипероксидів, тому ми наведемо результати з молекулярного моделювання таких сполук. Для розрахунків у більшості випадків використовували напівемпіричний метод RM1. Усі квантово-хімічні обчислення проводили, застосовуючи програму МОПАК 2012 [10] та графічний інтерфейс Winmostar [11].

Результати квантово-хімічних розрахунків діацильних пероксидів загальної формули



де  $n = 2, m=8$  (I);  $n = 3, m = 8$  (II);  $n = 4, m = 0$  (III);  $n = 4, m = 3$  (IV);  $n = 4, m = 8$  (V);  $n = 8, m = 0$  (VI);  $n = 8; m = 1$  (VII);  $n = 8, m = 8$  (VIII);  $\text{C}_6\text{H}_5, n = 4$  (IX);  $m = 8, n-\text{C}_6\text{H}_4$  (X) наведені в табл 1.

У ході розрахунків отримали теплоти утворення  $\Delta_f H^\circ$ , потенціал іонізації  $I_x$ , енергії вищої зайнятої  $E_{\text{ВЗМО}}$  та нижчої вакантної  $E_{\text{НВМО}}$  молекулярних орбіталей, дипольних моментів  $D$ , площ  $S$  та об'єму  $V$  молекул діацильних дипероксидів. За енергією ВЗМО та НВМО розраховували електронний хімічний потенціал  $\mu$  молекул та жорсткість молекули  $\eta$  за формулами  $\mu = (E_{\text{ВЗМО}} + E_{\text{НВМО}})/2$  та  $\eta = (E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})$  [12, 13]. Як відомо, метод граничних орбіталей, запропонований Фукуї, визначає відносну реакційну активність сполук за енергією молекулярних орбіталей ВЗМО та НВМО. Причому енергія  $E_{\text{ВЗМО}}$  зумовлює взаємодію молекули з електроноакцепторами, а  $E_{\text{НВМО}}$  – електронодонорами. Позитивна енергія НВМО зумовлює нуклеофільні властивості молекул, а негативна – електрофільні.

Таблиця 1

Результати розрахунку фізико-хімічних параметрів досліджуваних дипероксидів напівемпіричним методом RM1

Дипероксид	$-\Delta_f H^\circ$ кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ, *$ кДж/моль	$I_x$ , еВ	$E_{\text{ВЗМО}}$ , еВ	$E_{\text{НВМО}}$ , еВ	$\eta$ , еВ	$\mu$ , еВ	$S$ , Å <sup>2</sup>	$V$ , Å <sup>3</sup>
I	1214,7	1365,0	10,833	-10,833	0,250	11,083	-5,417	542,3	590,7
II	1246,1	1347,6	10,915	-10,915	0,194	11,109	-5,555	544,4	632,1
III	977,9	1080,1	11,151	-11,151	0,441	11,592	-5,796	287,1	294,9
IV	1079,1	1206,9	11,018	-11,018	0,454	11,472	-5,736	393,8	426,8
V	1240,41	1406,9	10,663	-10,663	0,387	11,050	-5,525	554,2	635,5
VI	1046,29	1161,3	11,212	-11,212	0,508	11,720	-5,860	356,0	381,7
VII	1063,03	1206,1	10,975	-10,975	0,540	11,515	-5,758	358,9	429,3
VIII	1364,7	1488,1	11,061	-11,061	0,499	11,560	-5,780	673,1	748,2
IX	693,2	-	9,913	-9,913	-0,633	9,280	-4,640	395,1	435,4
X	1076,7	-	10,340	-10,340	-0,936	9,404	-4,702	536,5	662,9

\*Термохімічні дані [14].

Розраховані числові значення теплот утворення діацильних дипероксидів задовільно збігаються зі значеннями  $\Delta_f H^\circ$ , знайденими термохімічними методами [14], що може свідчити про коректність квантово-хімічних розрахунків. Жорсткість молекул  $\eta$  досліджуваних пероксидних сполук є в межах 11,720–9,280 еВ, електронний хімічний потенціал  $\mu$  становить від -4,640 до -5,850 еВ, що означає високу реакційну здатність дипероксидів. Зазначимо, що числові значення  $\mu$  та  $\eta$  для дипероксидів IX і X, які містять ароматичний радикал на кінцях молекули та між пероксидними групами, відповідно, відрізняються від зазначених параметрів для пероксидів I–VIII, до складу яких входять аліфатичні радикали, що свідчить про відмінність у їхній реакційній здатності. Як і треба було очікувати, площа молекул діацильних дипероксидів збільшується зі зростанням як бічних вуглеводневих радикалів, так і замісників між пероксидними групами (див. табл. 1). Площа молекул є в межах 287,1–673,1 Å<sup>2</sup>. Об'єм молекул дипероксидів також залежить від будови дипероксиду і є в межах 294,9–748,2 Å<sup>3</sup>. Оптимальна будова для всіх досліджуваних діацильних пероксидів близька. На рис. 1 показано будову дипероксиду III.

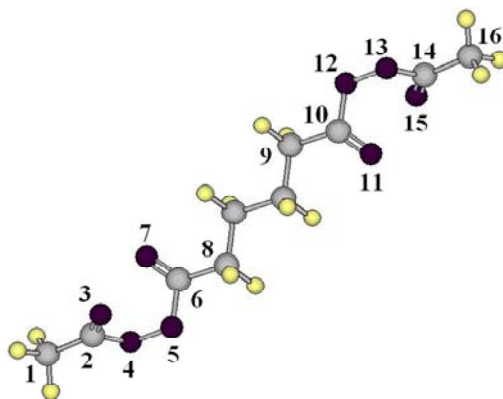


Рис. 1. Опимальна геометрична будова дипероксиду III

Будова всіх дипероксидів – паличкоподібна, хоча як бокові радикали, так і вуглеводнева група між пероксидними групами можуть набувати різних конформацій, причому для такої зміни достатньо невеликої енергії. Зміна конформаційного стану молекули призводитиме до зміни дипольного моменту. Дипольні моменти дипероксидів I–X в основному стані невисокі і є в межах 2,6–2,9 дебай. Довжина обох пероксидних зв'язків у молекулах досліджуваних сполук практично однакова і становить 1,387 Å.

Довжина груп C=O також практично не змінюється зі зміною будови дипероксиду і дорівнює 1,211 Å. Згідно з даними рентгеноструктурних досліджень, довжина пероксидного зв'язку в молекулі пероксиду бензоїлу дорівнює 1,46 Å, а віддаль між атомами карбону та кисню карбонільної групи – 1,18 Å [15]. Карбонільні групи в молекулі пероксиду бензоїлу розміщені так, щоб забезпечити максимальну віддаль між ними. Значний інтерес становить структура пероксидної групи та розміщення карбонільних груп біля O–O-зв'язку в молекулах досліджуваних дипероксидів. Обертання кінцевого радикала навколо осі O–O призводить до зміни енергії молекули (рис. 2). У випадку розміщення карбонільних груп близько одна до одної енергія молекули найвища. Під час обертання радикала енергія молекули зменшується і досягає мінімуму в разі зміни кута обертання до  $\pm 80^\circ$ . Зі зростанням кута до  $180^\circ$  простежується невеличке зростання енергії. Різниця в енергіях молекули у випадку різного розміщення карбонільних груп значна і становить  $\sim 21$  ккал/моль.

Висновок, одержаний у ході розрахунків підтверджений авторами під час вивчення ІЧ-спектрів діацильних пероксидів [16]. Розраховані надлишкові заряди на атомах дипероксидів наведені в табл. 2.

Як відомо [17], за значенням надлишкових зарядів на атомах можна робити висновки про реакційну здатність досліджуваних сполук. Номери атомів у табл. 2 відповідають номерам на рис. 1. Оскільки на реакційну здатність пероксидної групи можуть впливати атоми, які безпосередньо близько є біля O–O-групи, то визначали надлишкові заряди на них. Зазначимо, що надлишкові заряди на всіх інших важких атомах для всіх пероксидів практично однакові.

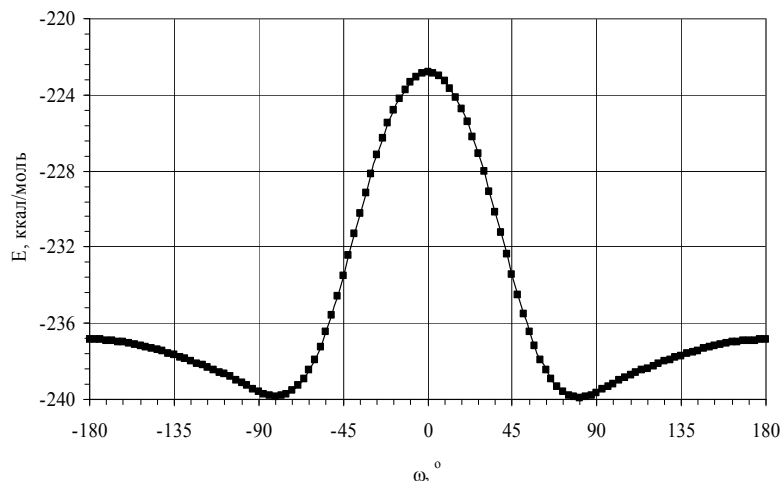


Рис. 2. Залежність потенціальної енергії молекули дипероксиду III від обертання кінцевого радикала навколо осі O–O

Таблиця 2

Заряди на атомах досліджуваних дипероксидів, за Маллікеном

Атом*	Дипероксид				
	III	VI	VIII	IX	X
C(1)	-0,227	-0,253	-0,175	-0,163	-0,153
C(2)	0,334	0,342	0,327	0,367	0,330
O(3)	-0,313	-0,288	-0,291	-0,318	-0,313
O(4)	-0,154	-0,117	-0,116	-0,152	-0,157
O(5)	-0,118	-0,155	-0,156	-0,115	-0,111
C(6)	0,330	0,324	0,322	0,337	0,361
O(7)	-0,285	-0,313	-0,310	-0,295	-0,275
C(8)	-0,183	-0,158	-0,159	-0,163	-0,114
C(9)	-0,155	-0,154	-0,176	-0,153	-0,097
C(10)	0,334	0,331	0,328	0,334	0,361
O(11)	-0,320	-0,320	-0,288	-0,315	-0,274
O(12)	-0,138	-0,135	-0,117	-0,137	-0,130
O(13)	-0,137	-0,138	-0,152	-0,129	-0,135
C(14)	0,345	0,346	0,321	0,377	0,337
O(15)	-0,317	-0,321	-0,309	-0,335	-0,321
C(16)	-0,224	-0,224	-0,154	-0,153	-0,151

\*Номери атома відповідають номерам біля атомів рис. 1.

Реакційну здатність пероксидів можна схарактеризувати за значеннями ефективних констант швидкості термічного розкладу та енергії активації дипероксидів (табл. 3). Наголосимо, що фенільний радикал у сполуці IX та метильні радикали в пероксидах III та VI стабілізують пероксидний зв'язок, про що свідчать ефективні константи швидкості термічного розкладу та надлишкові заряди на атомах C(1) та C(8).

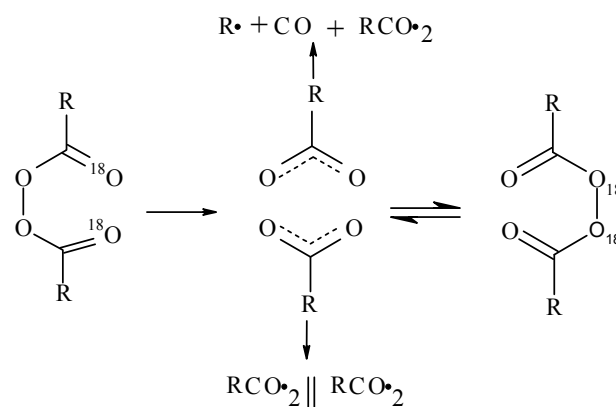
Ефективні енергії активації процесу термічного розкладу для дипероксидів **I–VIII** близькі й становлять 120,3–126,5 кДж/моль. Для дипероксидних сполук з ароматичними радикалами в молекулі числові значення  $E_{ак}$  дещо нижчі й дорівнюють 116,0–117,0 кДж/моль. Процес термічного розкладу пероксидного зв'язку супроводжується ланцюговим індукованим розкладом, частка якого в сумарний процес  $\sigma$  становить 0,332–0,088.

Таблиця 3

Ефективні константи швидкості термічного розкладу та енергії активації процесу термічного розкладу досліджуваних дипероксидів в етилацетаті (T = 353 K; C<sub>0</sub> = 0,025 моль/л)

Пероксид	m	n	$k \cdot 10^5, \text{ c}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{ c}^{-1}$	$E_{ак}, \text{ кДж/моль}$	$\sigma$	Заряд на атомах	
							C(1)	C(8)
<b>III</b>	0	4	14,9	13,4	120,3	0,101	-0,227	-0,184
<b>V</b>	8	4	24,7	21,8	124,2	0,117	-0,158	-0,158
<b>VI</b>	0	8	16,9	15,3	126,5	0,095	-0,253	-0,158
<b>VII</b>	8	8	25,1	22,6	123,3	0,088	-0,159	-0,158
<b>IX</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4	18,6	12,6	117,0	0,323	-0,163	-0,163
<b>X</b>	8	n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	23,6	20,6	116,0	0,127	-0,153	-0,114

Первинний гомолітичний розклад O–O-групи може привести до рекомбінації утворених радикалів з відтворенням пероксидної групи. Такий процес можна описати схемою



У цьому разі атоми кисню карбонільної групи можуть сформувати в ході процесу пероксидну групу. Можливість такого процесу обговорена в праці [1]. Для перевірки цього твердження ми провели відповідні розрахунки. Результати квантово-хімічного розрахунку такого процесу показані на рис. 3.

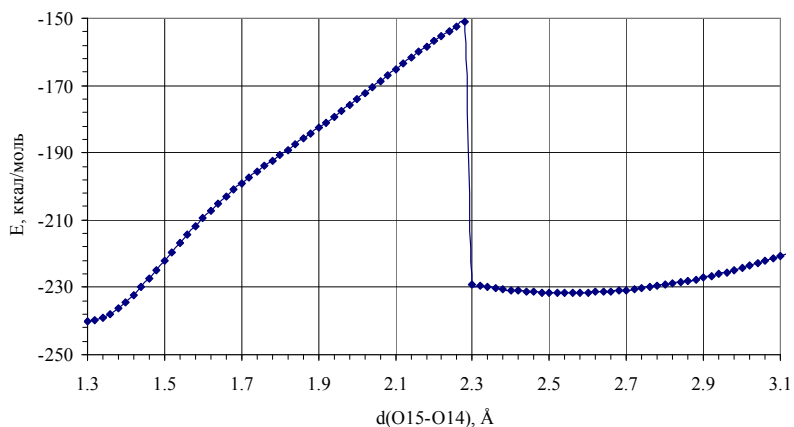


Рис. 3. Зміна енергії молекули пероксиду в разі збільшення довжини О–О зв'язку

Збільшення довжини пероксидного зв'язку з 1,3 до 2,3 Å призводить до значного зростання енергії системи, причому в утворенні пероксидного зв'язку можуть брати участь атоми кисню карбонільних груп. Значні енергетичні затрати для реалізації такого перетворення свідчать про невисоку ймовірність такого процесу. Тому після первинного гомолітичного розриву О–О-зв'язку відбувається декарбосиловання одного з утворених радикалів, унаслідок чого рекомбінація радикалів не приводить до відтворення пероксидного зв'язку.

Отже, квантово-хімічні розрахунки дають змогу розрахувати основні характеристики діацильних дипероксидів та прогнозувати їхню реакційну здатність. Зазначимо, що розраховані теоретично деякі фізико-хімічні параметри добре збігаються зі значеннями, знайденими експериментально.

1. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ "Академкнига", 2003.
2. Khursan S.L., Antonovsky V.L. Molecular structure, conformational mobility, vibrational spectra, and thermochemistry of peroxyacetic acid: an ab initio and density functional study // Russian Chemical bulletin, International Edition. 2003. Vol. 52. N. 9. P. 1908–1919.
3. Дутка В., Щодрий В., Грицеляк Т. та ін. Будова та електронні властивості діацильних дипероксидів // Праці НТШ. Хімія та біохімія. 2013. Т. 33. С. 89–95.
4. Okovytyy S., Gorb L., Lesczynsky J. Reinvestigation of mechanism of epoxidation of alkenes by peroxy acids. A CASSCF and UQCISD study // Tetrahedron. 2002. Vol. 43. P. 4215–4219.
5. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. С. 208.
6. Дутка В.С., Цветков Н.С., Марковская Р.Ф. Влияние реакционной среды на скорость термолитиза диацильных дипероксидов // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1071–1074.
7. Дутка В.С., Панкевич Р.В., Ковальський Я.П. Реакции индуцированного распада диацильных пероксидов // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 4. С. 429–433.

8. *Воронов С.А., Варваренко С.М.* Пероксидовмісні макромолекули на межі розділу фаз. Львів: Вид. Львівської політехніки, 2011. С. 312.
9. *Oraynich I.E., Dutka V.S., Kovalskiy Ya.P.* Surface pressure of monomolecular layers and reactivity of diacylperoxides // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. С. 212–216.
10. *Stewart J. J. P.* Program Package MOPAC2009 (<http://www.openmopac.net>).
11. *Senda N.* Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).
12. *Jasinski R., Baranski A.* Reactivity of (E) -2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes in carbo and hetero Diels – Alder reactions with cyclopentadiene: A DFT study // J. of Molecular Structure: THEOCHEM. 2010. Vol. 949. P. 8–13.
13. *Parr R.G., Yang W.* Density Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University, 1989.
14. *Van-Chin-Syan Yu.Ya, Pavlovskii Yu.P., Gerasimchuk S.I.* et al. The Standard Enthalpies of Formation and Thermal Stability of Diacyldiperoxides // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2012. Vol. 86. N 4. P. 527–532.
15. *Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К.* Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929–1970. М.: Наука, 1980. С. 324.
16. *Зяцьков И.П., Сагайдак Д.И., Зубарева М.М.* Колебательные спектры диацильных пероксидов и перэфиров. Минск: Университетское, 1984. С. 256.
17. *Слета Л.О., Иванов В.В.* Квантова хімія. Х.: Гімназія, 2008.

## QUANTUM-CHEMICAL RESEARCH OF ELECTRONIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF DIACYLDYPEROXIDE

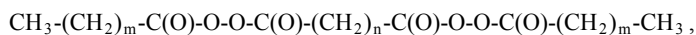
**V. Dutka<sup>1</sup>, V. Shchodryi<sup>1</sup>, Ya. Kovalskiy<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,  
e-mail: vdutka@ukr.net;*

<sup>2</sup> *Lviv Polytechnic National University,  
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

We have done quantum-chemical calculations by the semiempirical method RM1 for heat of formation ( $\Delta_f H^\circ$ ), energy of higher occupied ( $E_{\text{HOMO}}$ ) and the lower vacant ( $E_{\text{LUMO}}$ ) molecular orbitals and optimal structure of diacyldyperoxide.

We made quantum – chemical research for diacyldyperoxide with general formula



де  $n = 2, m = 8$  (I);  $n = 3, m = 8$  (II);  $n = 4, m = 0$  (III);  $n = 4, m = 3$  (IV);  $n = 4, m = 8$  (V);  $n = 8, m = 0$  (VI);  $n = 8; m = 1$  (VII);  $n = 8, m = 8$  (VIII);  $\text{C}_6\text{H}_5, n = 4$  (IX);  $m = 8, n = \text{C}_6\text{H}_4$  (X).

Numeric values which were calculated matches  $\Delta_f H^\circ$ , well with the corresponding values determined thermochemical. Reactivity depends from structure of dyperoxide. Effective rate constants of thermolysis correlate well with parameters of reactivity. We have performed conformation analysis of diacyldyperoxide and determined their optimal structure.

In main state molecules have a rod structure. Near O–O group we have lateral chains which may take another position with relative energy.

On the ends of molecule we have phenyl and methyl radicals that can to stabilize the peroxide bond.

*Keywords:* dyperoxids, structure of molecules, electronic properties, reactivity, conformational analyse.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ДИАЦИЛЬНЫХ ДИПЕРОКСИДОВ

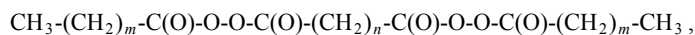
В. Дутка<sup>1</sup>, В. Щодрий<sup>1</sup>, Я. Ковальський<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла і Мефодия, 6, 79005 Львов, Україна,  
e-mail: vdutka@ukr.net;

<sup>2</sup>Национальный университет “Львовская политехника”,  
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина

Полуэмпирическим методом RM1 рассчитано теплоты образования ( $\Delta_f H^\circ$ ), энергии высшей занятой ( $E_{\text{ВЗМО}}$ ) и низшей вакантной ( $E_{\text{НВМО}}$ ) молекулярных орбиталей и оптимальное геометрическое строение молекул диацильных дипероксидов.

Сделано квантово-химические расчеты для диацильных пероксидов общей формулы



де  $n = 2, m = 8$  (I);  $n = 3, m = 8$  (II);  $n = 4, m = 0$  (III);  $n = 4, m = 3$  (IV);  $n = 4, m = 8$  (V);  $n = 8, m = 0$  (VI);  $n = 8, m = 1$  (VII);  $n = 8, m = 8$  (VIII);  $\text{C}_6\text{H}_5, n = 4$  (IX);  $m = 8, n = \text{C}_6\text{H}_4$  (X).

Числовые значения  $\Delta_f H^\circ$ , рассчитанные квантово-химическим методом, хорошо совпадают с соответствующими величинами, найденными термодимическими методами. Реакционная способность зависит от структуры дипероксидов. Эффективные константы скоростей термолитза хорошо коррелируют с параметрами реакционной способности. Проведено конформационный анализ диацильных дипероксидов и определено их оптимальное строение.

В основном состоянии молекулы имеют палочкоподобное строение, хотя боковые цепи у O–O-групп могут занимать и другие положения, энергия которых не сильно отличается. Фенильные и метильные радикалы на концах молекулы дипероксидов стабилизируют пероксидную связь.

*Ключевые слова:* диацильные дипероксиды, строение молекул, электронные свойства, реакционная способность, конформационный анализ.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013