

УДК 541.1

ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ТА БУДОВА АРАЛКІЛЬНИХ ПЕРОКСИДІВ ТА ГІДРОПЕРОКСИДІВ

В. Дутка¹, В. Щодрий¹, Т. Грицеляк¹, Я. Ковальський²

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

²Національний університет “Львівська Політехніка”
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

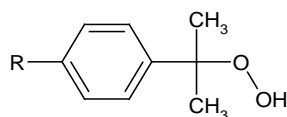
Квантово-хімічними напівемпіричними методами розраховано будову та електронні властивості аралкільних пероксидів та гідропероксидів. На підставі виконаних розрахунків зроблено висновки про реакційну здатність та будову досліджуваних пероксидних сполук.

Ключові слова: аралкільні пероксиди, гідропероксиди, квантово-хімічні розрахунки, теплоти утворення, реакційна здатність.

Органічні пероксидні сполуки широко використовують у багатьох процесах. Пероксиди часто застосовують як джерела вільних радикалів у реакціях полімеризації [1]. Пероксидні сполуки – ефективні в багатьох процесах як окиснювальні агенти [2, 3]. У реакціях епоксидування широко використовують гідропероксиди, тому визначення їхньої реакційної здатності дасть змогу керувати цими процесами. Для ініціювання полімеризації вінілових мономерів застосовують аралкільні пероксиди, швидкість гомолітичного розкладу O–O групи в яких залежить від будови молекули, тому інформація про електронні властивості цих сполук має важливе значення. Прогнозувати реакційну здатність досліджуваних пероксидних сполук у різних реакціях можна, маючи результати їхніх квантово-хімічних розрахунків будови та електронних властивостей. Систематичних досліджень реакційної здатності алкільних пероксидів та гідропероксидів не проводили, тому квантово-хімічні розрахунки таких сполук є актуальним завданням.

Нижче наведено теоретичні розрахунки методами квантової хімії стандартних теплот утворення ($\Delta_f H^{298}$), потенціалу іонізації (I_x), енергії вищої зайнятої (ВЗМО) та нижчої вакантної (НВМО) молекулярних орбіталей, дипольних моментів (D), об'єму (V) та площі (S) молекул деяких аралкільних пероксидів та гідропероксидів. За енергією ВЗМО та НВМО розраховували електронний хімічний потенціал (μ) молекул та жорсткість молекули (η) за формулами: $\mu = (E_{\text{ВЗМО}} + E_{\text{НВМО}})/2$ та $\eta = (E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})$ [4, 5].

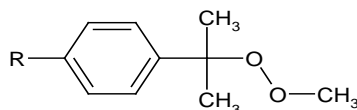
Усі квантово-хімічні розрахунки виконували з використанням програми WINMORAK 2009 [6] та графічного інтерфейсу Winmostar [7]. Ми проводили квантово-хімічні розрахунки методами AM1, PM3, PM6 та RM1 для гідропероксидів загальної формули



де R = CH₂=C(CH₃)– (**I**); BrCH₂–CH(CH₃)– (**II**); CH₃–C(O)– (**III**);
HO–CH₂– (**IV**); H– (**V**); (CH₃)₂CH– (**VI**).

Для порівняння наведено результати розрахунків щодо відомого гідропероксиду третбутилу (CH₃)₃COOH (**VII**).

Крім того, виконано розрахунки для аралкільних пероксидів загальної формули



де R = CH₃–CH₂– (**VIII**), BrCH₂– (**IX**), Br₂CH– (**X**), CH₃–O–CH₂– (**XI**), CH₃–C(O)–OCH₂– (**XII**).

Для вибору ефективного методу розрахунку ми різними напівемпіричними методами виконали обчислення параметрів для гідропероксиду третбутилу – сполуки, яку широко досліджували різними фізико-хімічними методами, і в літературі наведено знайдені експериментально відповідні параметри. Результати такого дослідження наведено в табл. 1.

Як і треба було очікувати, об'єм та площа молекули гідропероксиду третбутилу, розраховані різними методами, практично однакові. Дипольний момент молекули залежно від методу розрахунку змінюється в широких межах – від 0,523 до 2,156 дебай.

Таблиця 1

Теплоти утворення, дипольні моменти, енергії вищої занятої та нижчої вакантної орбіталей, площа та об'єм молекули третбутил гідропероксиду, розраховані різними напівемпіричними методами

Параметр	Напівемпіричний метод розрахунку			
	AM1	PM3	PM6	RM1
$\Delta_f H^{298}$, кДж/моль	-186,00	-215,85	-198,34	-230,32
D , дебай	2,156	0,550	2,073	0,523
I_x , еВ	11,083	11,072	9,739	10,314
$E_{\text{ВЗМО}}$, еВ	-11,083	-11,072	-9,739	-10,314
$E_{\text{НВМО}}$, еВ	2,489	1,199	0,524	2,705
μ , еВ	-4,297	-4,937	-4,608	-3,805
η , еВ	13,572	12,271	10,263	13,019
S , Å ²	131,51	133,53	133,32	132,05
V , Å ³	126,02	126,84	127,21	124,85

Теплота утворення гідропероксиду, розрахована різними методами є в межах від -186,00 до -230,3 кДж/моль. Порівняння отриманих значень з числовим значенням $\Delta_f H^{298}$, знайденим термохімічно [8], засвідчило, що з експериментальними даними найліпше узгоджуються результати розрахунку методом RM1, тому надалі застосовували цей метод. Числове значення теплоти утворення гідропероксиду VII, розраховане на підставі термохімічних дослідів становить -275,3±1,3 кДж/моль. Крім того, ми розраховували значення μ та η , які наведено в табл. 1.

Як відомо, метод граничних орбіталей, запропонований Фукуї, визначає відносну реакційну активність сполук за енергією молекулярних орбіталей ВЗМО та НВМО [4, 5]. 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. Жорсткість молекули η сполуки **VII**, розрахована різними напівемпіричними методами, є в межах 13,572–10,263 еВ. Електронний хімічний потенціал μ також залежить від методу розрахунку і змінюється від -3,805 до -4,937 еВ. Ці факти свідчать про те, що метод розрахунку може по-різному оцінювати зазначені фізико-хімічні параметри.

Таблиця 2

Теплоти утворення, дипольні моменти, енергії вищої зайнятої та нижчої вакантної орбіталей, площа та об'єм молекул досліджуваних гідропероксидів

Пероксид	$\Delta_f H^\circ$ кДж/моль	D , еВ	ВЗМО, еВ	НВМО, еВ	μ , еВ	η , еВ	S , Å ²	V , Å ³
I	-62,60	1,046	-8,982	0,351	-4,667	9,333	236,33	252,59
II	-152,30	1,109	-9,301	0,214	-4,758	9,515	259,03	289,19
III	-259,72	4,119	-9,649	-0,089	-4,780	9,560	227,26	240,92
IV	-287,52	1,286	-9,386	0,357	-4,872	9,743	214,81	226,37
V	-83,30	1,442	-9,383	0,575	-4,979	9,958	186,66	193,96
VI	-166,37	1,393	-9,167	0,598	-4,883	9,765	238,95	258,86
VII	-230,00	1,697	-10,73	2,644	-6,687	13,404	131,77	125,44

Результати квантово-хімічного розрахунку досліджуваних гідропероксидів напівемпіричним методом RM1 наведені в табл. 2. Теплоти утворення досліджуваних гідропероксидів залежать від складу молекули і є в межах від -62,60 до -287,52 кДж/моль (див. табл. 2). Об'єм та площі молекул гідропероксидів також змінюються в широких межах і визначені будовою молекул. Дипольні моменти для досліджуваних гідропероксидів – близькі та є в межах 1,046–1,697 дебай. Числове значення дипольного моменту сполуки **III** більш ніж у двічі вище (див. табл. 2). Як і очікували, енергії ВЗМО для всіх гідропероксидів близькі та є в межах від -8,982 до -9,383 еВ, що свідчить про незначний вплив радикала R на цей параметр. Для сполуки **VII** $E_{\text{ВЗМО}}$ дещо більша й дорівнює -10,73 еВ. Числові значення $E_{\text{НВМО}}$ для гідропероксидів **I–VI** змінюються від -0,089 до 0,598 еВ, тоді як для сполуки **VII** ця величина становить 2,644 еВ.

Значення параметрів μ та η для досліджуваних гідропероксидів відрізняються незначно, а це свідчить, що їхній хімічний електронний потенціал та жорсткість – однакові. Для гідропероксиду **VII**, будова якого інша, ці параметри суттєво відрізняються.

Квантово-хімічне дослідження аралкільних пероксидів, у яких атом гідрогену пероксидної групи замінений метильною групою, також проведено різними методами. Для алкільного пероксиду **XI** виконано квантово-хімічні розрахунки напівемпіричними методами AM1, PM3, PM6 та RM1, результати такого дослідження наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Теплоти утворення, дипольні моменти, енергії вищої зайнятої та нижчої вакантної орбіталей, площа та об'єм молекули алкільного пероксиду (XI)

Параметр	Напівемпіричний метод розрахунку			
	AM1	PM3	PM6	RM1
$\Delta_f H^{298}$, кДж/моль	-205,98	-223,14	-226,01	-232,70
D , дебай	0,748	1,412	2,964	1,004
I_x , eВ	9,813	9,470	9,148	9,087
$E_{ВЗМО}$, eВ	-9,813	-9,470	-9,148	-9,087
$E_{НВМО}$, eВ	0,524	0,248	0,258	0,559
μ , eВ	-4,645	-4,611	-4,445	-4,264
η , eВ	10,337	9,718	9,406	9,646
S , Å ²	254,42	258,50	252,68	255,07
V , Å ³	270,97	272,70	273,49	270,68

Теплоти утворення досліджуваних пероксидів залежать від будови молекули. Теплоти утворення пероксиду XI, отримані з використанням різних методів, є в межах від -205,98 до -232,70 кДж/моль. Числові значення дипольних моментів також залежать від способу розрахунку (див. табл. 3). Потенціал іонізації пероксиду XI, знайдений у ході розрахунків, у межах 9,087–9,813 eВ.

Енергія НВМО змінюється в межах 0,248–0,559 eВ. Об'єм та площа молекули пероксиду, отримані за допомогою різних напівемпіричних методів, – близькі. Методом RM1 розраховано всі перелічені параметри для пероксидів VII–XII, числові дані яких наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Теплоти утворення, дипольні моменти, енергії вищої зайнятої та нижчої вакантної орбіталей, площа та об'єм молекул досліджуваних аралкільних пероксидів

Пероксид	$\Delta_f H^{298}$, кДж/моль	D , eВ	$E_{ВЗМО}$, eВ	$E_{НВМО}$, eВ	S , Å ²	V , Å ³	μ , eВ	η , eВ
VIII	-118,28	1,715	-9,131	0,609	241,86	259,95	-4,870	9,740
IX	-88,58	1,465	-9,380	-0,373	248,48	268,71	-4,504	9,007
X	-62,74	2,798	-9,582	-0,715	268,33	295,98	-4,433	8,867
XI	-231,19	1,368	-9,177	0,559	255,67	269,06	-4,868	9,736
XII	-442,00	2,411	-9,353	0,411	273,60	297,15	-4,882	9,764

Теплота утворення сполуки, яка містить у фенольному ядрі Br_2CH , більша, тоді як для пероксиду XII теплота утворення найменша і становить -442,0 кДж/моль (див. табл. 4). Дипольні моменти пероксидів залежать від будови молекул і є в межах 1,368–2,798 дебай. Енергії ВЗМО для сполук VIII–XII близькі, тоді як числові значення $E_{НВМО}$ змінюються в досить широких межах. Параметри μ та η для пероксидів VIII–XII практично однакові (див. табл. 4). Як очікували, числові значення площ та об'ємів досліджуваних сполук залежать від їхньої будови.

Оптимальна будова молекули гідропероксиду III показана на рис. 1.

Будова молекул гідропероксидів I–VI подібна. Фенільне ядро практично не деформоване і всі зв'язки між атомами карбону в ньому близькі та є в межах 1,388–1,487 Å, а плоскі кути між атомами карбону практично не відрізняються від 120°. Пероксидна група напрямлена від фенільного ядра (див. рис. 1). Кут C(7)–C(4)–O(2) дорівнює до 110°. Обертання атома гідрогену навколо зв'язку O–O

приводить до зміни потенціальної енергії молекули (див. рис. 2). Максимальне значення енергії зафіксоване для значення кута, що дорівнює нулю.

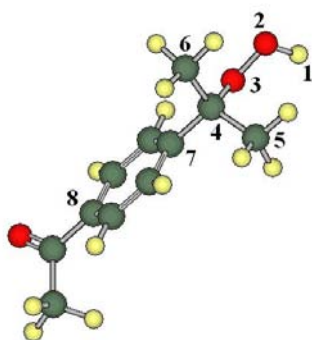


Рис. 1 Оптимальна будова молекули гідропероксиду III.

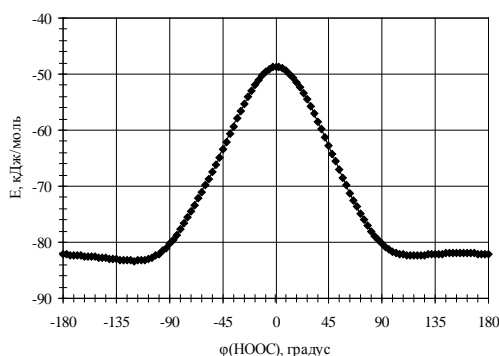


Рис. 2. Зміна енергії молекули гідропероксиду VI в разі обертанні гідрогену навколо зв'язку O–O

Зі зростанням кута до $\pm 90^\circ$ енергія молекули зменшується і надалі практично не змінюється. Зміну енергії молекул пероксикислоти в разі обертання пероксидної групи було зафіксовано в працях [9, 10].

Будова молекул пероксидів (рис. 3) VIII–XII подібна до будови молекул гідропероксидів I–VII. Як і у випадку ароматичних гідропероксидів, фенільне ядро молекули пероксиду не деформоване, а віддалі між атомами карбону є в межах 1,391–1,381 Å, всі ж кути змінюються від 117 до 120°. Заміна атома гідрогену пероксидної групи на метильний радикал призводить до зміни електронної густини на атомах кисню, що, відповідно змінює реакційну здатність молекул. Оптимальна геометрична будова молекули пероксиду XI показана на рис. 3.

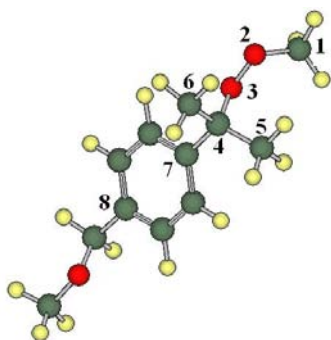


Рис. 3 Оптимальна будова молекули пероксиду XI

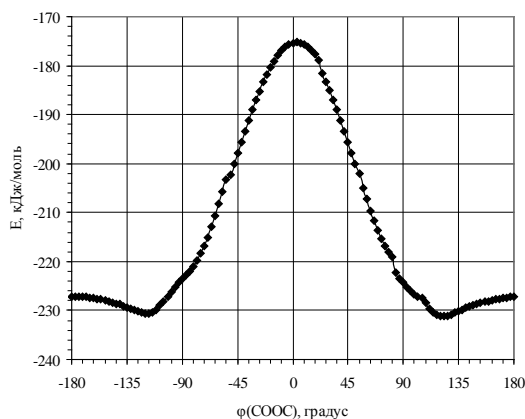


Рис. 4. Зміна енергії молекули пероксиду XI в разі обертання метильної групи навколо зв'язку O–O

На підставі виконаних розрахунків можна зробити висновок, що радикал біля атома карбону С(8) в молекулах як гідропероксидів, так і ароматичних пероксидів практично не змінює реакційної здатності О–О групи. Як і для молекули гідропероксиду, обертання метильної групи навколо зв'язку О–О суттєво змінює енергію молекули (рис. 4).

Як і у випадку гідропероксиду **VI**, енергії конформерів пероксиду **XI** суттєво відрізняються. Цей факт свідчить про те, що в молекулах досліджуваних пероксидів гідроген пероксидної групи чи метильна група біля О–О зв'язку повинні набувати положення щодо фенільного ядра та інших метильних радикалів такого, щоб забезпечувати мінімальну енергію.

Вивчення частинних зарядів на атомах у молекулах досліджуваних пероксидів підтверджує висновок про незначний вплив радикала, який міститься біля атома карбону С(8).

Таблиця 5

Частинні заряди на атомах досліджуваних пероксидів за Малікеном

Пероксид	Атоми та номер атома							
	H(1), *C(1)	O(2)	O(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)
I	0,198	-0,197	-0,172	0,172	-0,212	-0,225	-0,075	-0,014
II	0,195	-0,192	-0,170	0,170	-0,214	-0,225	-0,069	-0,041
III	0,200	-0,191	-0,173	0,164	-0,212	-0,224	-0,031	-0,165
IV	0,199	-0,196	-0,173	0,171	-0,212	-0,226	-0,066	-0,104
V	0,198	-0,197	-0,173	0,174	-0,212	-0,225	-0,073	-0,094
VI	0,198	-0,196	-0,173	0,171	-0,212	-0,225	-0,081	-0,035
VII	0,196	-0,195	-0,174	0,143	-0,193	-0,224	-	-
VIII*	-0,043	-0,149	-0,171	0,174	-0,215	-0,222	-0,078	-0,032
IX*	-0,045	-0,147	-0,171	0,169	-0,216	-0,223	-0,047	-0,080
X*	-0,045	-0,147	-0,170	0,166	-0,217	-0,224	-0,030	-0,112
XI*	-0,041	-0,151	-0,174	0,174	-0,214	-0,223	-0,067	-0,056
XII*	-0,044	-0,148	-0,170	0,169	-0,126	-0,222	-0,050	-0,116

* Номери атомів відповідають номерам рис. 1 та рис. 3

Атом гідрогену Н(1) в молекулах гідропероксидів **I–VI** має дефіцит електронної густини, причому його заряд за Маллікеном для всіх сполук практично однаковий. Цей факт може свідчити про здатність атома гідрогену формувати водневі зв'язки та утворювати асоціати. Для атома оксигену О(2) характерний частинний заряд, який змінюється в межах від -0,191 до -0,197, причому він вищий, ніж для атома О(3). Більша реакційна здатність О(2) підтверджує експериментальні дані з вивчення процесів епоксидування [11], у яких доведено, що атаку на подвійний зв'язок під час електрофільної атаки здійснює О(2). Заміна атома гідрогену на метильну групу біля О(2) значно змінює частинний заряд на цьому атомі (табл. 5). Частинний надлишковий заряд на атомі О(2) для всіх молекул **I–XII** практично однаковий. Для атома С(4) простежено значний дефіцит електронної густини. Як і треба було очікувати, частинні заряди за Маллікеном для атомів С(5), С(6), С(7) та С(8) для всіх досліджуваних пероксидів близькі (див. табл. 5).

Отже, квантово-хімічні розрахунки дають змогу знайти оптимальну геометричну будову та прогнозувати реакційну здатність молекул гідропероксидів і пероксидів.

1. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
2. *Толстикова Г.А.* Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.
3. *Хейнс А.* Методы окисления органических соединений. М.: Мир, 1988.
4. *Parr R.G., Yang W.* Density Functional Theory of Atoms and Molecules. New York, 1989.
5. *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.
6. *Stewart J.J.P.* Program Package MOPAC2009 (<http://www.openmopac.net>).
7. *Senda N.* Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).
8. *Ван-Чин-Сян Ю.Я., Собечко І.Б., Дібрівний В.М.* та ін. Термодинамічні властивості кисневмісних органічних сполук: Довідник. Львів: Вид-во Львів. політехніки. 2012.
9. *Дутка В., Ковальський Я., Самсонова І.* Молекулярне моделювання окиснення азотовмісних ароматичних гетероциклічних сполук перокси-кислотами // Праці НТШ. Хем. Біохем. 2010. Т. 25. С. 198–207.
10. *Khursan S.L., Antonovsky V.L.* Molecular structure, conformation mobility, vibration spectra and thermochemistry of peroxyacetic acid: an *ab initio* and density functional study // Russian Chemical Bull, International Edition. 2003. Vol. 52. N 9. P. 1908–1819.
11. *Прилежаева Е.Н.* Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974.

ELECTRONIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF PEROXIDES AND HYDROPEROXIDES

V. Dutka¹, V. Shtshodryi¹, T. Grytselyak¹, Ya. Kovalskyi²

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

²*Lviv Polytechnic National University,
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

Structure, electronic properties, standart enthalpies of formation of peroxides and hydroperoxides used quantum mechanical semiempirical method investigation was studing. Theoretical calculation parameters and experimental data are good agreement.

Key words: peroxides, hydroperoxides, structure, electronic properties, standart enthalpies of formation, reactivity.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ АРАЛКИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ И ГИДРОПЕРОКСИДОВ

В. Дутка¹, В. Щодрий¹, Т. Грицеляк¹, Я. Ковальський²

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005, Львов, Украина
e.mail: vdutka@ukr.net*

²*Национальный университет “Львовская Политехника”
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна*

Квантово-химическими полуэмпирическими методами проведено расчеты строения и электронных свойств алкильных пероксидов та гидропероксидов. На основе проведенных расчетов сделано выводы о реакционной способности и строению изученных пероксидных соединений.

Ключевые слова: алкильные пероксиды, гидропероксиды, квантово-химические расчеты, теплоты образования, реакционная способность.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012