

УДК 541.1.

**Володимир ДУТКА<sup>1</sup>, Володимир ЩОДРИЙ<sup>1</sup>, Тимофій ГРИЦЕЛЯК<sup>1</sup>,  
Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ<sup>2</sup>**

## **БУДОВА ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ДІАЦИЛЬНИХ ДИПЕРОКСИДІВ**

<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

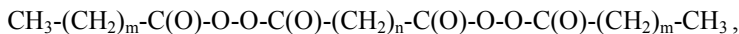
*Квантово-хімічними напівемпіричними методами розраховано оптимальну геометричну будову, електронні властивості та теплоти утворення ( $\Delta_f H^\circ$ ) діацильних дипероксидних сполук. Теоретично розраховані величини  $\Delta_f H^\circ$  добре співпадають з знайденими термодіахімічними методами експериментальними результатами.*

*Ключові слова:* діацильні дипероксиди, геометрична будова, електронна структура, теплоти утворення, реакційна здатність

Діацильні дипероксиди (ДП) – ефективні ініціатори радикальних процесів. Наявність в молекулі ДП двох пероксидних груп дозволяє отримати полімери з високими молекулярними масами та використовувати ці сполуки для одержання блок-кополімерів [1, 2]. Процеси термічного розпаду ДП також мають ряд особливостей в порівнянні з монопероксидними сполуками [3, 4]. Так, для цих сполук характерні реакції внутрішньомолекулярного розкладу, причому суттєвий вплив на реакції термолізу має реакційне середовище, в якому проводять процес. В молекулах ДП є гідрофобні вуглеводневі радикали та гідрофільні пероксидні групи, завдяки чому вони можуть формувати на межі розділу фаз плівки, властивості яких залежать від будови молекули дипероксиду [5, 6]. Поліфункціональні пероксидні сполуки використовують для модифікації поверхонь твердих тіл [7, 8], тому дослідження методами квантової хімії будови молекул ДП можна застосувати для ефективного та цілеспрямованого синтезу мінерал-органічних композитів.

В даній роботі наведено результати квантово-хімічного розрахунку оптимальної геометричної структури, теплот утворення, енергій вищої зайнятої (ВЗМО) та нижчої вакантної молекулярних орбіталей (НВМО), часткових зарядів на атомах. Квантово-хімічні розрахунки проводили напівемпіричними методами з використанням програми MOPAC2009 [9] та графічного інтерфейсу Winmostar [10].

Квантово-хімічні розрахунки проводили для діацильних дипероксидів 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**).

Для вибору напівемпіричного методу квантово-хімічного розрахунку нами проведені обчислення з використанням способів AM1, PM3, PM5, PM6, MNDO, RM1 для молекули дипероксиду **IV**. Розраховані напівемпіричними методами числові значення теплот утворення діацильного дипероксиду **IV** ( $\Delta_f H^\circ$ ) близькі до відповідних величин, отримано на основі термохімічних дослідів [11]. Причому розраховані методом PM3 та RM1 числові значення  $\Delta_f H^\circ$  найкраще співпадають з експериментальними даними (табл. 1). В роботі застосовували напівемпіричний метод RM1, який має більші можливості, в порівнянні з іншими. Згідно з отриманими розрахунками дипероксидна сполука **IV** – полярна, а дипольні моменти ( $\mu$ ) для неї розраховані різними методами лежать в межах 1,993–6,073 D. Слід відзначити, що числові значення потенціалу іонізації ( $I_x$ ) дипероксиду **IV** та зв'язаної з цим параметром енергії ВЗМО – близькі і лежать в інтервалі від -11,089 до -10,717 eВ. Числові значення енергії НВМО змінюється в ширшому інтервалі від -1,133 до 0,453 eВ. Як і слід було очікувати числові значення площ молекул ( $S$ ) та об'єму молекул ( $V$ ) близькі і також залежить від методу розрахунку.

Таблиця 1

**Результати розрахунків фізико-хімічних параметрів для дипероксиду **IV** напівемпіричними квантово-хімічними методами**

метод	$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$\mu$ , D	ВЗМО, eВ	НВМО, eВ	$\eta$ , eВ	$S$ , Å <sup>2</sup>	$V$ , Å <sup>3</sup>
AM1	-1038,06	5,089	-11,089	0,348	5,719	395,2	426,64
PM3	-1106,93	3,914	-11,440	-0,760	5,600	398,26	440,37
PM5	-1044,71	1,992	-10,717	-1,133	4,792	393,32	432,86
PM6	-1044,71	1,993	-10,717	-1,133	4,792	393,32	432,87
MNDO	-986,90	3,419	-11,041	0,358	5,699	413,54	446,11
RM1	-1079,10	6,073	-11,018	0,453	5,736	393,79	426,75

Експериментальне значення  $\Delta_f H^\circ$  визначене термохімічно [11] рівне -1206,9 кДж/моль.

Числові значення теплот утворення, енергії вищої занятої та нижчої вакантної молекулярних орбіталей, площ та об'ємів для досліджуваних дипероксидів наведені в таблиці 2. Крім того була розрахована абсолютна жорсткість молекул дипероксидів за формулою  $\eta = (E_{\text{нвмо}} - E_{\text{взмо}})/2$ , числові значення якої наведені в таблицях 1 і 2. Отримані результати вказують, що розраховані значення  $\Delta_f H^\circ$  добре узгоджуються з величинами визначеними термохімічним методом. Величини  $\Delta_f H^\circ$  дещо вищі ніж відповідні параметри, розраховані напівемпіричним методом RM1, однак різниця між значеннями не перевищує 11,8%. Дипероксиди **IV** та **VII** мають однаковий склад і відрізняються лише величиною вуглеводневих радикалів, тому теплоти утворення цих сполук практично однакові (табл. 2).

Таблиця 2

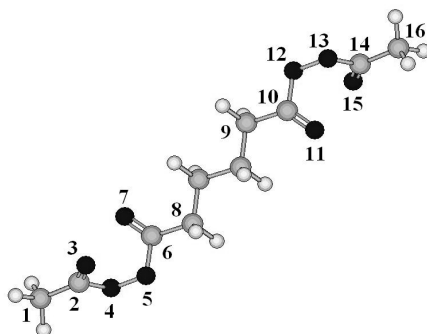
**Результати розрахунку фізико-хімічних параметрів досліджуваних дипероксидів  
напівемпіричним методом RM1**

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

\*Термохімічні дані [11].

Як відомо [12] реакційну здатність молекул можна оцінити за величинами енергії НВМО та ВЗМО. Енергія ВЗМО відповідає потенціалу іонізації ( $I_x$ ) взятому з протилежним знаком, а енергія НВМО рівна спорідненості до електрону. Тому ВЗМО зумовлює взаємодію молекули з електроноакцепторами, а НВМО – з електронодонорами. Позитивне значення енергії НВМО зумовлює нуклеофільні властивості молекул, від'ємне – електрофільні. Для дипероксидів, у складі молекули яких є аліфатичні радикали, числові значення НВМО лежать в межах 0,194–0,540 еВ, а для сполук **IX** та **X**, які містять ароматичні радикали в своєму складі, відповідні параметри від'ємні і складають -0,633 та -0,936 еВ. Дипероксиди, до складу яких входять аліфатичні радикали, можна віднести до слабких нуклеофілів, тоді як сполуки **IX** та **X** можуть проявляти і електрофільні властивості.

Будова досліджуваних дипероксидів в основному стані молекули – паличкоподібна (рис. 1). Слід відзначити, що всі ДП в залежності від умов можуть мати безліч конформацій за рахунок гнучкості вуглеводневих радикалів, які знаходяться як на кінцях молекул, так і тих, що містяться між пероксидними групами. Різні конформаційні стани молекул ДП характеризуються практично, однаковою енергією і можуть суттєво міняти дипольний момент.



**Рис. 1.** Опимальна геометрична будова дипероксиду **III**.

Оскільки реакційна здатність молекул дипероксидів пов'язана з наявністю в їх складі пероксидних груп, то нами були розраховані фізико-хімічні параметри для атомів, які входять до складу О—О груп та знаходяться поблизу них. Номери важких атомів (С та О) наведені на рис. 1. Слід відзначити, що параметри атомів вуглецю, які знаходяться в положеннях віддалених від пероксидних груп, практично однакові. Для дипероксидів (**III**, **VI**, **IX**) на кінцях молекули яких знаходяться  $\text{CH}_3$ -група, або фенільна група  $\text{C}_6\text{H}_5$ , константа швидкості термічного розкладу нижча, ніж для всіх інших сполук, де кінцевий радикал є більшим. Вказане припущення підтверджується даними з кінетики термічного розкладу досліджуваних дипероксидів [4]. Вуглеводневий радикал, який знаходиться між пероксидними групами, слабо впливає на термостабільність О—О зв'язку [4]. Розрахунок зарядів на важких атомах (С та О) в молекулах дипероксидів вказує на те, що кінцева  $\text{CH}_3$ -група та фенільний радикал стабілізує пероксидний зв'язок. Так, для ДП на кінцях молекули знаходиться  $\text{CH}_3$ -група (**III**, **VI**) числове значення заряду на атомах 1 і 16 складає  $-0,224 - -0,253$ , тоді для всіх інших сполук на кінцях молекули яких містяться довші вуглеводневі радикали, значення дещо нижче і лежить в межах  $-0,153 - -0,183$  (табл. 3). У випадку сполуки **IX** стабілізуючий вплив фенільного радикала пояснити ефектом спряження електронів пероксидної групи та замісника. Довжина пероксидних зв'язків в молекулах досліджуваних ДП близькі та лежать в межах  $1,3640-1,4139 \text{ \AA}$ . Згідно з літературними даними [13] довжина О—О зв'язку в кристалічному бензоїл пероксиді рівна  $1,46 \text{ \AA}$ . Довжина зв'язку С—О в карбонільній групі ДП, які містять аліфатичні радикали практично однакова і рівна  $1,2093 - 1,2205 \text{ \AA}$ .

Таблиця 3

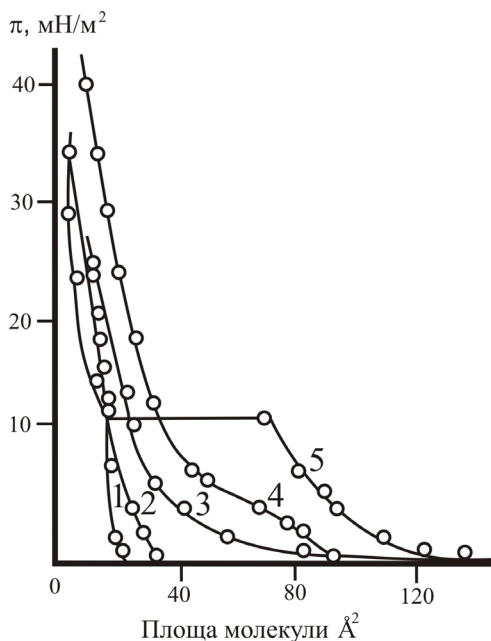
Заряди на атомах за Маллікеном для досліджуваних дипероксидів

Атом	Дипероксид						
	I	II	III	VI	VIII	IX	X
C(1)	-0,183	-0,179	-0,227	-0,253	-0,175	-0,163	0,153
C(2)	0,330	0,328	0,334	0,342	0,327	0,367	0,330
O(3)	-0,280	-0,288	-0,313	-0,288	-0,291	-0,318	-0,313
O(4)	-0,119	-0,122	-0,154	-0,117	-0,116	-0,152	-0,157
O(5)	-0,150	-0,152	-0,118	-0,155	-0,156	-0,115	-0,111
C(6)	0,316	0,325	0,330	0,324	0,322	0,337	0,361
O(7)	-0,297	-0,310	-0,285	-0,313	-0,310	-0,295	-0,275
C(8)	-0,152	-0,162	-0,183	-0,158	-0,159	-0,163	-0,114
C(9)	-0,144	-0,103	-0,155	-0,154	-0,176	-0,153	-0,097
C(10)	0,324	0,324	0,334	0,331	0,328	0,334	0,361
O(11)	-0,289	-0,310	-0,320	-0,320	-0,288	-0,315	-0,274
O(12)	-0,158	-0,151	-0,138	-0,135	-0,117	-0,137	-0,130
O(13)	-0,115	-0,120	-0,137	-0,138	-0,152	-0,129	-0,135
C(14)	0,324	0,334	0,345	0,346	0,321	0,377	0,337
O(15)	-0,280	-0,287	-0,317	-0,321	-0,309	-0,335	-0,321
C(16)	-0,183	-0,174	-0,224	-0,224	-0,154	-0,153	-0,151

Всі чотири карбонільні групи в сполуці **IX** мають найбільшу довжину, яка складає 1,2550 Å. Для ДП, який містить фенільне ядро між пероксидними групами (**X**), довжина між атомами карбону та кисню в карбонільних групах рівна 1,2255 Å.

Отримані результати вказують, що обидві пероксидні групи в молекулі ДП мають однакову реакційну здатність. Жорсткість ( $\eta$ ) досліджуваних ДП – невисока (табл. 1, 2), що свідчить на можливість реакцій цих сполук як з електрофільними, так і нуклеофільними реагентами.

Числові значення площ молекул ДП лежать в межах 287,1 – 673,1 Å<sup>2</sup> (табл. 2) і вищі за величини, які визначені в ході вивчення мономолекулярних плівок досліджуваних сполук. На рис. 2 наведені ізотерми поверхневого тиску досліджуваних ДП на межі фаз вода–повітря.



**Рис. 2.** Залежність поверхневого тиску мономолекулярних плівок ДП від площі молекули. Дипероксид: 1 – **III**; 2 – **IV**; 3 – **V**; 4 – **IX**; 5 – **X**.

Згідно з отриманими даними площі молекул ДП на межі фаз менші, ніж величини отримані в ході квантово-хімічних розрахунків. Слід відзначити, що в залежності від будови молекул пероксиду на поверхні води можуть формуватися “розтягнуті рідкі плівки” та “тверді плівки” [14]. Невідповідність між розрахованими значеннями площ молекул ДП та знайденими величинами пояснюється зміною конформаційного стану пероксиду на межі фаз. Причому вуглеводневі радикали, розташовані на кінцях молекули, будуть витіснюватися з межі фаз в сторону газової фази, тоді як гідрофільні пероксидні групи можуть розташовуватися на поверхні водної фази. Отримані результати вказують також на можливість деформації аліфатичного вуглеводневого радикалу, який розміщений між пероксидними групами.

Таким чином, вивчаючи квантово-хімічними методами будову та електронні властивості діацильних дипероксидів можна прогнозувати їх реакційну здатність та фізико-хімічні властивості.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – С. 208.
2. Реакции в полимерных системах / под. Ред. Иванчева С.С. – Л. Химия, 1987. – С. 308.
3. *Дутка В.С., Цветков Н.С., Марковская Р.Ф.* Влияние реакционной среды на скорость термолита диацильных дипероксидов // Кинет. и катализ. – 1982. – Т. 23, № 5. – С. 1071–1074.
4. *Дутка В.С., Панкевич Р.В., Ковальский Я.П.* Реакции индуцированного распада диацильных пероксидов // Укр. хим. журн. – 1988, – Т. 54, № 4. – С. 429–433.
5. *Дутка В.С., Опайнич І.Є.* Поверхневий тиск моношарів діацильних пероксидів // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2006. – Вип. 47. – С. 312–316.
6. *Oraynich I.E., Dutka V.S., Kovalskiy Ya.P.* Surface pressure of monomolecular layers and reactivity of diacylperoxides // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2008. – Вип. 49. – С. 212–216.
7. *Воронов С.А., Варваренко С.М.* Пероксидовмісні макромолекули на межі розділу фаз. – Львів.: Вид. Львівської політехніки, 2011. – С. 312.
8. *Волков С.А., Ковальчук С.П., Огенько В.М., Решетняк О.В.* Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. – К.: Наук. думка, 2008. – 424 с.
9. *Stewart J.J.P* Program Package MOPAC2009 (<http://www.openmopac.net>).
10. *Senda N.* Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).
11. *Van-Chin-Syan Yu.Ya., Pavlovskii Yu.P., Gerasimchuk S.I., Dutka V.S.* The standart enthalpies of formation and thermal stability of diacyldiperoxides // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2012. – V.86, N 4. – P. 527–532.
12. *Слета Л.О., Іванов В.В.* Квантова хімія. – Харків.: Академія, 2008. – 443 с.
13. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. – М.:Химия, 1972. – 448 с.
14. *Адамсон А.А.* Физическая химия поверхностей. – М.:Мир, 1979. – 508 с.

## SUMMARY

**Volodymir DUTKA<sup>1</sup>, Volodymir SHTSHODRYI<sup>1</sup>, Timophyi GRYTSELYAK<sup>1</sup>, Yaroslav KOVALSKYI<sup>2</sup>**

### STRUCTURE END ELECTRONIC PROPETRTIES OF DIACYLDIPEROXIDES

<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,  
12 S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine*

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

Keyword: diacyldiperoxides, structure, electronic properties, standart enthalpies of formation, reactivity.

## РЕЗЮМЕ

Владимир ДУТКА<sup>1</sup>, Владимир ЩОДРЫЙ<sup>1</sup>, Тимофей ГРИЦЕЛЯК<sup>1</sup>, Ярослав КОВАЛЬСКИЙ<sup>2</sup>

## СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ДИАЦИЛЬНЫХ ДИПЕРОКСИДОВ

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

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

Квантово-химическими полуэмпирическими методами рассчитано оптимальную геометрическую структуру, электронные свойства и теплоты образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) диацильных дипероксидных соединений. Теоретически рассчитанные величины  $\Delta_f H^\circ$  хорошо совпадают с найденными термохимическими методами экспериментальными результатами.

Ключевые слова: диацильные дипероксиды, геометрическое строение, электронная структура, теплоты образования, реакционная способность.

Надійшла 20.08.2012.  
Після доопрацювання 20.11.2012.  
Прийнята до друку 20.02.2013.