

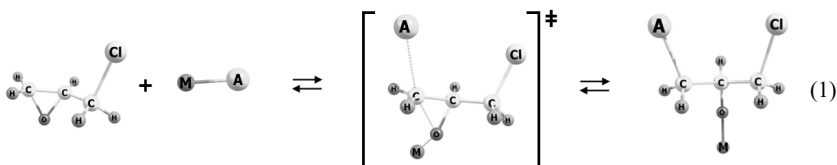
## DFT-ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗКРИТТЯ ЦИКЛУ 2-(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСИРАНУ БРОМДАМИ Й АЦЕТАТАМИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ У РОЗЧИННИКУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МОДЕЛІ ПОЛЯРИЗУЮЧОГО КОНТИНУУМУ

*Гнатюк Г. В., Марценюк Н. С., Югілова К. С., Швед О. М.*

Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна  
hnatyuk.h@donnu.edu.ua

Реакції розкриття оксиранового циклу нуклеофільними реагентами широко використовуються в органічному синтезі. 2-(Хлорметил)оксиран (епіхлоргідрин, ЕХГ) – перспективний синтон у синтезі епоксидних смол для виробництва хемостійких композицій, лакофарбових матеріалів, клеїв, композитних матеріалів для застосування у будівництві, електроніці, медицині тощо. Реакція ЕХГ з протонвмісними нуклеофілами, такими як спирти, феноли, карбонові кислоти, відбувається в присутності каталізаторів. Ефективними каталізаторами процесу є іонні сполуки – тетраалкіламонієві і тетраалкілфосфонієві солі, галогеніди лужних металів.

Механізм розкриття циклу ЕХГ в присутності іонних каталізаторів має складний характер. Його ключовою стадією є нуклеофільна атака аніону на цикл, в результаті якої відбувається розрив зв'язку С–О (1). Як показали попередні дослідження, катіон солі може активувати цикл шляхом електрофільної співдії.



Метою даної роботи є квантовохімічне вивчення закономірностей нуклеофільного розкриття циклу 2-(хлорметил)оксирану під дією іонних каталізаторів у розчинниках тетрагідрофуран і нітрметан.

Модельно обрано реакційну серію солей складу  $MA$  (1), де  $M$  – лужний метал (Li, Na, K),  $A$  – бромід- або ацетат-аніон. Квантовохімічне моделювання було проведено за допомогою програмного комплексу PC GAMESS/Firefly 8.2.0. Побудову вихідних структур та візуалізацію оптимізованої геометрії здійснено у програмі ChemCraft.

Геометрія перехідних станів (ПС), реагентів і продуктів оптимізована методом теорії функціонала густини (DFT) у наближенні B3LYP/6-31+G\*\*. Для урахування впливу розчинників застосовано модель поляризованого континууму (polarizable continuum model, PCM). Температура модельної реакції становила 298,15 К. Для підтвердження належності знайдених перехідних станів до відповідних реакцій здійснено спуски за процедурою координати реакції у долини реагентів і продуктів (intrinsic reaction coordinate, IRC). Для стаціонарних точок проведено розрахунок обертальних постійних і частот нормальних коливань.

У результаті моделювання шляху реакції (1) методами квантової хімії отримано рівноважні конфігурації можливих ПС, передреакційних і постреакційних комплексів. Одержано енергетичні профілі процесу в присутності бромідів й ацетатів лужних металів. Показано вплив електрофільної співдії на енергетичні бар'єри реакції нуклеофільного розкриття оксиранового циклу. Побудовано діаграми Мор О'Феррелла–Дженкса для дослідженої реакційної серії, встановлено дисоціативний характер локалізованих перехідних станів. Одержані результати квантовохімічного моделювання добре узгоджуються з експериментальними даними щодо ацидолізу ЕХГ в присутності іонних каталізаторів  $MA$  і можуть бути використані як прогностична модель у керованому органічному синтезі.