

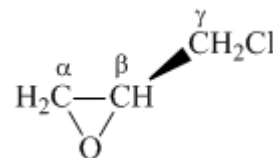
## ВПЛИВ ПРИРОДИ КАТІОНУ НА ВЗАЄМОДІЮ БРОМІДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ З ЕПІХЛОРГІДРИНОМ

Ютілова К. С., Шувакін С. І., Беспалько Ю. М., Швед О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

k.iutilova@donnu.edu.ua

Епіхлоргідрин (1-хлор-2,3-епоксипропан, ЕХГ) – перспективний мономер для синтезу епоксидних смол, що є основою клеїв, новітніх полімерних матеріалів, а також синтон у синтезі речовин лікарського призначення, супрамолекулярних ансамблів. Його висока реакційна здатність обумовлена значною напруженістю трьохчленного циклу, завдяки якій легко розривається зв'язок С–О. Трансформація циклу ЕХГ може відбуватися під дією нуклеофільних реагентів, зокрема, аніонів неорганічних та органічних солей (галогенідів, ацетатів, бензоатів тощо). Реакційна здатність таких сполук традиційно пояснюється з позицій дисоціації солей, зі зростанням ступеня якої збільшується їх нуклеофільність. Однак експериментальні дані свідчать про незначну дисоціацію солей в ЕХГ і їх переважне перебування у формі іонних пар. Отже, виникає необхідність у пошуку нових гіпотез, які б враховували стан нуклеофіла у складі іонної пари і можливе електрофільне сприяння катіона.



Метою роботи є встановлення впливу природи катіону на перебіг реакції бромідів з ЕХГ квантово-хімічними методами. Об'єктами дослідження є серія бромідів лужних металів: LiBr, NaBr, KBr. Розрахунок проведено методом DFT в наближенні B3LYP/6-31+G\*\* (газова фаза). Належність локалізованих перехідних станів відповідній реакції доведена спусками за процедурою IRC у долини реагентів і продуктів. Розглянуто тилову атаку бромід-аніоном відносно  $\alpha$ -Карбону, оскільки цей напрямок є пріоритетним, згідно з попередніми даними. Встановлено, що катіон металу в умовах реакції лежить не в площині циклу ЕХГ, а відхиляється від неї. При цьому можливі два варіанти (рис. 1): катіон і хлорметильна група ЕХГ знаходяться по один бік площини циклу (Z-конфігурація); катіон і хлорметильна група ЕХГ знаходяться по різні боки площини циклу (E-конфігурація).

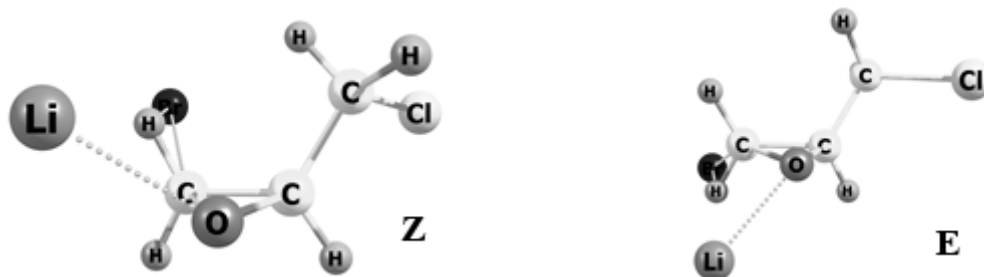


Рис. 1. Положення катіону відносно епоксидного циклу на прикладі Li<sup>+</sup>

Встановлено, що величини енергетичних бар'єрів для конфігурацій Z і E в межах одного катіону є дуже близькими. При збільшенні об'єму катіону енергія активації монотонно знижується, тому передбачувана ефективність розкриття епоксидного циклу найбільша для KBr. Перехідні стани є продуктоподібними, ентальпія реакції зменшується аналогічно енергії активації, тобто від LiBr до KBr. Таким чином, доведено вплив катіона на швидкість розкриття оксиранового циклу при моделюванні реакційної здатності солей. Отримані розрахункові дані є базовими для прогнозування кінетичних закономірностей розкриття оксиранового циклу ЕХГ в присутності бромідів лужних металів.