

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНІСТЬ РЕАКЦІЇ РОЗКРИТТЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛУ ЕПІХЛОРИДРИНУ БЕНЗОАТ-АНІОНОМ ЗА ПРАВИЛОМ КРАСУСЬКОГО

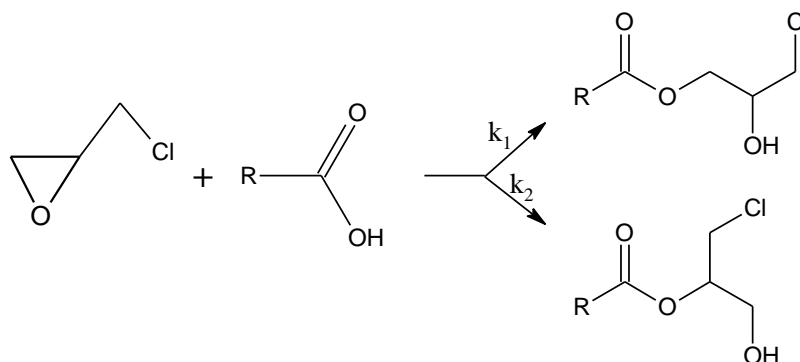
Бахалова Є. А., Беспалько Ю. М., Ситник Н. С.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

bahalova.j@yandex.ua

Реакції між карбоновими кислотами і оксиранами, крім значного теоретичного інтересу має широке практичне застосування отриманих продуктів. Гідроксиалкілефіри карбонових кислот використовуються як компоненти фарб і покриттів, фарб для принтерів, лікарських препаратів, твердників піщаних сумішей в металургії, компоненти охолоджуючих агентів для низькотемпературних процесів, розчинники для фарбування композицій, компоненти антикорозійного покриття і цементних модифікаторів. Важливу роль відіграє стереоселективність реакції розкриття оксиранового циклу нуклеофільними реагентами, оскільки є два варіанти атаки на α -атом карбону епіхлорідрину: тилова атака та фронтальна. α -розрив протікає згідно правила Красуського.

Метою даної роботи є вивчення перетворень в системі, де бензоат-аніон здійснює атаку на α -атом карбону епіхлорідрину методами квантової хімії:



Квантово-хімічні розрахунки проведено з використанням програмного комплексу PC FIREFLY 7.1.G. Визначення топологічних структур можливих перехідних станів (ПС) на шляху реакції здійснено в наближенні B3LYP/6-31+G** для вакууму. Належність знайдених ПС відповідній реакції доведено спусками за процедурою IRC в долини реагентів і продуктів. Поріг по градієнту енергії у всіх розрахунках складає 10^{-4} (a.u./bohr.). Масштабуючий множник – 0,96. Локалізовано ПС, в яких атакуючий нуклеофіль знаходиться в площині оксиранового циклу. Знайдені рівноважні конфігурації перехідних станів, які відповідають різним варіантам атаки бензоат-аніоном на α -атом вуглецю 2-(хлорметил)оксирану, їх геометричні характеристики і активаційні параметри відповідних реакцій розкриття оксиранового циклу. Встановлено, що стереоселективність реакції розкриття оксиранового циклу більш сприятлива при тильовій атаці.