

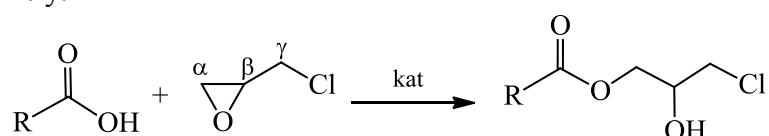
КВАНТОВОХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕДІНКИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ В РЕАКЦІЇ АЦИДОЛІЗУ ЕПІХЛОРИДРИНУ

Марценюк Н. С., Кравчук А. В., Гембарук В. В., Ютілова К. С., Швед О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

martseniuk.n@donnu.edu.ua

Епіхлоргідрин (1-хлор-2,3-епоксіпропан, ЕХГ) використовується для виробництва синтетичного гліцерину, епоксидних смол, стабілізаторів для хлорорганічних сполук, іонообмінних смол в хімічній промисловості, в гумотехнічній та інших галузях промисловості. Висока активність епіхлоргідрину обумовлена конформаційно напруженою епоксидною групою та значною полярністю молекули. Вивчення закономірностей механізму та напрямку розкриття оксиранового циклу нуклеофільними реагентами є актуальною задачею хімії як складова частина досліджень реакцій нуклеофільного заміщення. Реакція хлорметилоксирану з карбоновими кислотами є модельною для дослідження механізму нуклеофільного розкриття оксиранового циклу:



Метою роботи є вивчення реакційної здатності карбонових кислот у реакції ацидолізу ЕХГ методами квантової хімії. Об'єктом дослідження є серія карбонових кислот: *цис*-бутендіова, гексанова і циклогексанкарбонова кислоти. Всі квантовохімічні розрахунки в даній роботі було проведено з використанням програмного комплексу Firefly 8.2.0. Побудова та візуалізація структур модельних об'єктів реалізована за допомогою програми ChemCraft 1.8. З використанням методу функціонала густини в наближенні B3LYP/6-31+G** було визначено структури перехідних станів (ПС). Належність локалізованих перехідних станів відповідній реакції доведена спусками за процедурою IRC у долини реактантів і продуктів. Знайдено рівноважні конфігурації ПС реакції аніонів карбонових кислот з ЕХГ у випадку тилової атаки на α -атом Карбону.

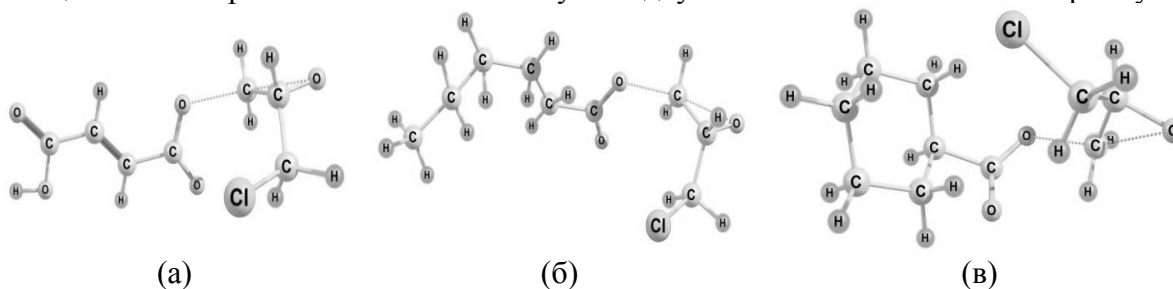


Рис. ПС реакції аніону *цис*-бутендіової (а), гексанової (б) і циклогексанкарбонової (в) кислоти з ЕХГ

Побудовано енергетичні профілі реакції аніонів карбонових кислот з ЕХГ. Показано вплив стеричних параметрів реактантів на швидкість розкриття оксиранового циклу. Здійснено розрахунок енергетичних параметрів реакції, з яких встановлено, що на енергію активації впливає об'єм замісника при карбоксильній групі. Визначено, що швидкості взаємодії ЕХГ з одноосновними кислотами і з двоосновною кислотою за однією карбоксильною групою є співставними. Отримані значення ентальпії, ентропії та енергії Гіббса показують, що реакція перебігає із виділенням енергії. Одержані результати є важливими для прогнозування кінетичних особливостей розкриття оксиранового циклу ЕХГ карбоновими кислотами.