

СЕКЦІЯ «ХІМІЯ»

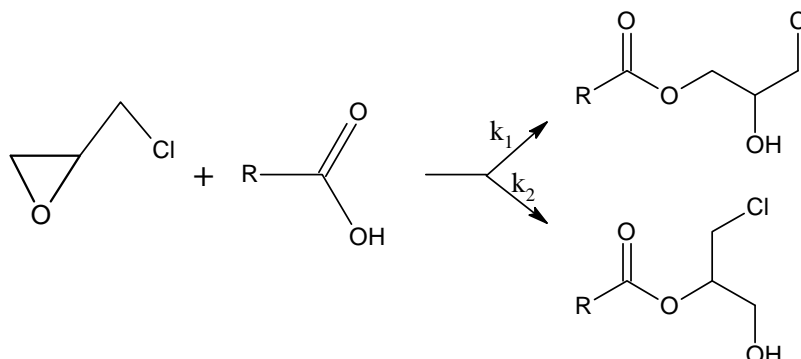
УДК 544.437.3

РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ РЕАКЦІЇ РОЗКРИТТЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛУ ЕПІХЛОРИДРИНУ БЕНЗОАТ-АНІОНОМ

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

Реакції між карбоновими кислотами і оксиранами є важливими не лише для розвитку теоретичних уявлень органічної хімії, але й важливими з точки зору практичного застосування. Гідроксіестери карбонових кислот використовуються як фармацевтичні препарати, твердники піщаних сумішей в металургії, компоненти охолоджуючих агентів, антикорозійних покриттів і цементних модифікаторів. Важливу роль відіграє регіоселективність реакції розкриття оксиранового циклу нуклеофільними реагентами, оскільки є два варіанти атаки на α - та β -атоми карбону епіхлорідрину (хлорметилоксиран). α -розрив протікає згідно правила Красуського. «Нормальний» естер утворюється в якості основного продукту в нейтральному або лужному середовищі, в той час як кисле середовище сприяє утворенню «аномального» естеру.

Метою даної роботи є вивчення перетворень в системі «Епіхлорідрин – бензойна кислота – бензоат-аніон», де нуклеофіл – бензоат-аніон здійснює тилову атаку на α - та β -атоми карбону оксирану, 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 реактантів і продуктів. Поріг по градієнту енергії у всіх розрахунках складає 10⁻⁴ (a.u./bohr.). Масштабуючий множник - 0,96. Локалізовано ПС, в яких атакуючий нуклеофіл знаходиться в площині оксиранового циклу.

Знайдено рівноважні конфігурації перехідних станів, які відповідають різним варіантам тилової атаки бензоат-аніоном на α - та β -атоми вуглецю хлорметилоксирану, їх геометричні характеристики і активаційні параметри відповідних реакцій розкриття оксиранового циклу. Показано, що розкриття оксиранового циклу є більш регіоселективним, у разі атаки нуклеофіла на α -атом вуглецю, яке призводить до утворення «нормального» продукту реакції. Встановлено, що в системі «Епіхлорідрин – бензойна кислота – бензоат-аніон» наявність нуклеофіла як каталізатора реакції є сприятливим фактором для створення умов високої регіоселективності розкриття оксиранового циклу карбоновими кислотами.