

прикладної екології, екологічної геології та раціонального природо-користування : матеріали IV Міжнародної наук.-практ. конф. Кривий Ріг, 2009. С. 43–45.

13. Українець І. Мінерально-сировинні ресурси Вінницької області. *Продуктивний горизонт*. 2006. № 5–6. С. 28–36.

Information about the authors:

Syvyi Myroslav Yakovych,

Doctor of Geographical Sciences,

Professor at the Department of Geography and its Teaching Methods

Ternopil Volodymyr Hnatiuk National Pedagogical University

2, Maksyma Kryvonosa str., Ternopil, 46027, Ukraine

Demyanchuk Petro Mykhailovych,

Candidate of Geographical Sciences,

Associate Professor at the Department of Geography

and its Teaching Methods

Ternopil Volodymyr Hnatiuk National Pedagogical University

2, Maksyma Kryvonosa str., Ternopil, 46027, Ukraine

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-288-3-12>

**КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ
ЗДАТНОСТІ ЕПІХЛОРГІДРИНУ ТА ОЛІГОМЕРНИХ
ПРОДУКТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ ПРИ ПРОМОТУВАННІ
ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ**

Токар А. В.

ВСТУП

Зацікавленість сучасних дослідників у розвитку хімії епоксидних сполук легко пояснюється з точки зору їх різносторонньої реакційної здатності, яка проявляється у взаємодії із численними електрофільними та нуклеофільними реагентами, а також у здійсненні мономолекулярних термічних та фотохімічних перетворень, що сприяють розкриттю епоксидного циклу або процесам фрагментації молекул. Таке розмаїття хімічних властивостей оксиранів дозволяє використовувати ці сполуки, так само, як і їх прями гетероаналоги – азиридины та тіірани, в якості

головних інтермедіатів у синтетичній органічній хімії. З іншого боку, оксирани знаходять широке використання у виробництві таких матеріалів, як епоксидні смоли, вулканізуючі агенти етилен-пропіленових каучуків, деемульгатори нафти, фуміганти, модифікатори полімерів тощо. При цьому все розмаїття галузей використання цих сполук безпосередньо пов'язане з особливостями їх хімічної поведінки. У зв'язку із цим значної актуальності набувають численні спроби теоретичного узагальнення основних закономірностей та механізмів перетворення цих сполук із застосуванням надійних методів і прийомів квантової хімії.

Комп'ютерне моделювання хімічних систем зазвичай надає широкі можливості для вивчення особливостей будови та реакційної здатності хімічних сполук, а також деталізації природи міжмолекулярних взаємодій та дослідження спектральних властивостей індивідуальних речовин. При цьому на початкових етапах дослідження принципового значення набуває питання вибору модельних сполук, які б забезпечували можливість адекватного відтворення особливостей будови та міжмолекулярних взаємодій, що виникають у досліджуваних системах, й одночасно характеризувалися такими важливими рисами, як простота та зручність з точки зору проведення квантово-хімічних розрахунків.

У межах даної роботи комп'ютерний експеримент включав проведення квантово-хімічних розрахунків з використанням пакету програм¹ Gaussian 03, Revision E.01 із подальшою візуалізацією одержаних результатів у GaussView 3.0. Структуру молекул оптимізували із застосуванням *ab initio* методів квантової хімії. Характер стаціонарних точок на поверхнях потенційної енергії підтверджували розрахунком гармонічних коливальних частот. Стандартні енергетичні характеристики процесів оцінювали для газової фази та з урахуванням сольватаційних ефектів реакційного середовища².

1. Особливості амінолізу епіхлоргідрину третинними амінами

Як відомо, епіхлоргідрин (ЕХГ) відноситься до розряду комерційно доступних епоксидних сполук, які знаходять широке практичне застосування у виробництві найрізноманітніших синтетичних продуктів, серед яких особливо слід відмітити гліцерин та епоксидні смоли, а також

¹ Frisch M.J. [et al.]. Gaussian 03, Revision E.01. Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.

² Holtje H.-D., Sippl W., Rognan D., Folkers G. Molecular Modeling. Basic Principles and Applications. Weinheim, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 17.

різного роду гуми та еластомери³. Поряд із прикладним аспектом, значну зацікавленість являє вивчення найбільш вірогідних механізмів та шляхів перебігу реакцій, які здійснюються як за участю самих епоксидних сполук, так і їх численних похідних. Саме з цієї причини епіхлоргідрин протягом тривалого часу залишається предметом цілого ряду експериментальних та теоретичних досліджень, котрі постійно поповнюють та розвивають цю область хімії.

Беручи до уваги високу практичну цінність епоксидів, в рамках даного дослідження в якості об'єктів нами було обрано епіхлоргідрин та ряд третинних аліфатичних амінів (ТАА), що виступають як реакційні партнери у процесі амінолізу, який перебігає за умов присутності електрофільного каталізатору – гідроген хлориду. Метою даної роботи є отримання нових даних про механізм взаємодії у системі «ЕХГ–ТАА», що включає вибір основних напрямків перебігу досліджуваних процесів, а також розробку теоретичної моделі, що описує особливості електрофільної активації епоксидного циклу в умовах реакції *N*-гліцидилювання.

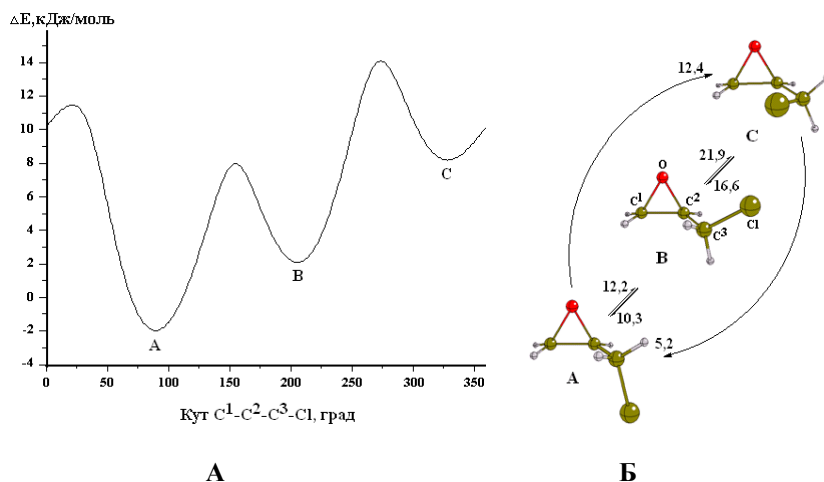


Рис. 1. Конформаційна крива (А, метод ММХ) та структури стійких конформерів (Б) молекули ЕХГ, а також величини активційних бар'єрів їх взаємних перетворень (кДж/моль), розраховані у наближенні В3LYP/6-311+G(d,p)

³ DOW™ Epichlorohydrin Product stewardship manual: Safe handling and storage. USA: The Dow Chemical Company, 2007. P. 5.

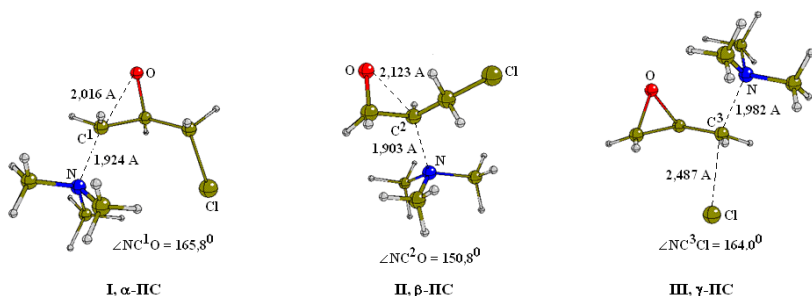


Рис. 2. Структури перехідних станів (ПС) реакції амінолізу ЕХГ триметиламіном у газовій фазі, які відповідають різним напрямкам нуклеофільної атаки (I–III), а також деякі геометричні параметри, розраховані в наближенні B3LYP/6-311+G(d,p)

На початкових етапах дослідження нами було вивчено особливості конформаційних перетворень молекули ЕХГ, що зумовлені обертанням хлор-метильної групи (CH_2Cl) навколо найближчого ($\text{C}-\text{C}$)-зв'язку. За допомогою методу молекулярної механіки ММХ отримано відповідну конформаційну криву. Результати розрахунків наведено на рис. 1.

Аналіз отриманих результатів показав наявність трьох глобальних мінімумів⁴, що відповідають стійким структурам (А–С), та трьох максимумів енергії для перехідних станів їх взаємних перетворень⁵. Порівняння сумарних стеричних енергій цих структур між собою показало, що найбільш вигідним є конформер (А), для якого атоми Оксигену та Хлору максимально віддалені у просторі один від одного. Оптимізація отриманих структур в рамках методу функціоналу густини в наближенні B3LYP/6-311+G(d,p) підтвердила ці результати, оскільки енергії конформаційних переходів ($\text{C}\rightarrow\text{A}$) та ($\text{B}\rightarrow\text{A}$) виявилися найменшими й склали 5,2 та 10,3 кДж/моль відповідно (рис. 1). Результати розрахунків цілком узгоджуються із теоретичними даними, отриманими раніше. Як показують результати численних кінетичних досліджень, вивчення механізму взаємодії ЕХГ з третинними амінами може представляти значну зацікавленість при розгляді каталітичних ефектів реакцій, що пов'язані із введенням гліцидильного (2,3-епокси-

⁴ Tam M.C., Crawford T.D. *Ab Initio* Determination of Optical Rotatory Dispersion in the Conformationally Flexible Molecule (*R*)-Epichlorohydrin. *J. Phys. Chem. A*. 2006. Vol. 110. № 6. P. 2292.

⁵ Merrill G.N. The gas-phase reactivity of epichlorohydrin with hydroxide. *J. Phys. Org. Chem.* 2004. Vol. 17. № 3. P. 244.

пропільного) фрагменту. Тому продовженням нашого дослідження став детальний аналіз головних напрямків нуклеофільної атаки молекули найпростішого третинного аміну – триметиламіну (ТМА) за електрофільними центрами молекули ЕХГ. За допомогою методу функціоналу густини у наближенні B3LYP/6-311+G(d,p) нами було локалізовано структури перехідних станів (**ПС**), що відповідають процесам α - та β -розкриття епоксидного циклу, а також альтернативної γ -атаки, яка описує пряме заміщення атома Хлору в рамках синхронної S_N2 -подібної реакції (рис. 2).

Для всіх стаціонарних точок було розраховано відповідні набори коливальних частот, що містили у кожному випадку лише одне від'ємне значення. За точку відліку розрахункових значень активаційних параметрів було обрано суму енергій відповідних реагентів – молекул ТМА та ЕХГ у найбільш вигідній конформації. При цьому до уваги приймались поправки на енергію нульових коливань, а також спеціальні поправки, необхідні для переходу від простого стандартного стану ($p = 1$ атм) до стандартного стану молярної концентрації (ідеальна суміш при $C_M = 1$ моль/л та $p = 1$ атм). Для реакцій зі стехіометрією типу $A + B = C$ поправки до величин⁶ $\Delta H_{\text{АКТ}}$, $\Delta S_{\text{АКТ}}$ та $\Delta G_{\text{АКТ}}$, як відомо⁷, дорівнюють добуткам RT , $RT \times (1 + \ln RT)$ та $-RT \times \ln R'T$, де R' відповідає величині універсальної газової сталої, вираженої у (л×атм)/(моль×К), що при стандартних умовах складають +2,5 кДж/моль, +34,9 Дж/моль×К та -7,9 кДж/моль відповідно⁸ (табл. 1).

Аналіз розрахованих значень активаційних параметрів показав, що використання DFT-теорії не дозволяє зробити однозначний висновок про переважний напрямок перебігу реакції, оскільки α - та γ -атаки є досить близькими за відповідними величинами ентальпій активації, а також вільних енергій Гіббса. Для з'ясування можливих причин такої поведінки реакційної системи нами було здійснено більш детальне вивчення структур локалізованих перехідних станів (**ПС**). Зокрема, в рамках NBO-теорії було розраховано заряди на атомах та значення індексів Вайберга,

⁶ Rastelli A., Bagatti M., Gandolfi R. *Ab Initio* Study of Concerted Cycloadditions of Allene, Monofluoroallene, and 1,1-Difluoroallene with Diazomethane, Formonitrile Oxide, Cyclopentadiene, and Furan. *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. № 17. P. 4965.

⁷ Jorgensen W.L., Lim D., Blake J.F. *Ab initio* study of Diels-Alder reactions of cyclopentadiene with ethylene, isoprene, cyclopentadiene, acrylonitrile, and methyl vinyl ketone. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. № 7. P. 2938.

⁸ Benson S.W. *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1976. P. 9.

що відображають ступінь утворення чи розриву зв'язків (C^{••}O), (C^{••}N) та (C^{••}Cl) у відповідних перехідних станах (табл. 2).

Таблиця 1

Активаци́йні параметри газофазного амінолізу ЕХГ триметиламіном в стандартних умовах, розраховані для різних напрямків нуклеофільної атаки (I–III)

№ з/п	Перехідні стани	$\Delta H_{\text{АКТ}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{АКТ}}$, Дж/моль×К	$\Delta G_{\text{АКТ}}$, кДж/моль	$E_{\text{АКТ}}$, кДж/моль
I	α -ПС	109,1	-146,6	152,8	107,9
II	β -ПС	152,4	-147,1	196,2	151,4
III	γ -ПС	109,2	-138,3	150,5	107,5

Таблиця 2

Індекси Вайберга для зв'язків, що утворюються та розриваються у відповідних перехідних станах, а також заряди на атомах, розраховані в рамках NBO-теорії

№ з/п	Перехідні стани	Індекси Вайберга			Заряди на атомах			
		C ^{••} O	C ^{••} N	C ^{••} Cl	N	C	O	Cl
I	α -ПС	0,40	0,46	–	-0,436	-0,139	-0,735	-0,152
II	β -ПС	0,32	0,50	–	-0,426	+0,005	-0,784	-0,089
III	γ -ПС	–	0,44	0,40	-0,436	-0,165	-0,587	-0,635

Таблиця 3

Бар'єри активації газофазного амінолізу ЕХГ триметиламіном, розраховані з використанням набору *ab initio* методів для різних напрямків нуклеофільної атаки (I–III)

№ з/п	Перехідні стани	$E_{\text{АКТ}}$, кДж/моль		
		MP2/6-311+G(d,p)//V3LYP/6-311+G(d,p)	MP2/6-311+G(d,p)//VHandHLYP/6-311+G(d,p)	MP2/6-311+G(d,p)//HF/6-311+G(d,p)
I	α -ПС	91,7	87,7	88,2
II	β -ПС	131,7	129,9	131,2
III	γ -ПС	110,6	110,3	118,8

Порівняльний аналіз розрахованих параметрів для напрямків атаки (I) та (III) свідчить про близькість розподілу електронної густини та характеру відповідних перехідних станів. Суттєва різниця спостерігається лише у зарядах на атомах Оксигену та Хлору, що легко пояснюється особливостями перебігу процесів заміщення цих атомів в умовах

досліджуваної реакції. Для встановлення найбільш вигідного реакційного шляху нами було здійснено оцінку активаційних бар'єрів досліджуваних процесів в рамках теорії Меллера-Плессета [MP2/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)]. При цьому було цілком збережено методика проведення розрахунків, що дозволило порівняти отримані результати між собою, а також із аналогічними величинами $E_{\text{акт}}$, встановленими у наближеннях HF/6-311+G(d,p) та BHandHLYP/6-311+G(d,p) (див. табл. 3).

Отримані результати свідчать про суттєву перевагу α -розкриття епоксидного циклу молекули ЕХГ триметиламіном порівняно з класичним S_N2 -заміщенням. Що стосується β -атаки, то для цього напрямку було показано найбільш високі значення активаційних параметрів, що вказує на значні стеричні ускладнення, які виникають при підході нуклеофілу до відповідного реакційного центру (за правилом Красуського). Спираючись на ці результати, нами було досліджено повний реакційний шлях амінолізу, який включав початкове α -розкриття епоксидного циклу в передреакційному комплексі (ПК) з утворенням інтермедіату (ИТ), здатного до подальшого замикання оксиранового циклу через відповідний перехідний стан (ПС') з витісненням хлоридного іону в кінцевих продуктах реакції (ПР). Результати розрахунків наведено на рис. 3.

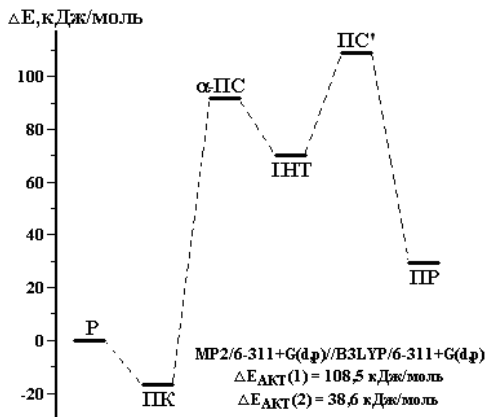
Ці дані цілком узгоджуються з результатами проведених раніше квантово-хімічних досліджень⁹, відповідно до яких лімітуючою стадією перетворень такого типу¹⁰ є розкриття оксиранового фрагменту на протизагу процесам замикання епоксидного циклу на заключному етапі реакції. При цьому друга стадія перетворення характеризується значним ступенем оберненості, на що вказує близькість енергій локалізованих перехідних станів¹¹.

Як показують результати кінетичного аналізу численних реакцій амінолізу епоксидних сполук, що перебігають за умов присутності мінеральних кислот, первинними процесами взаємодії такого типу є

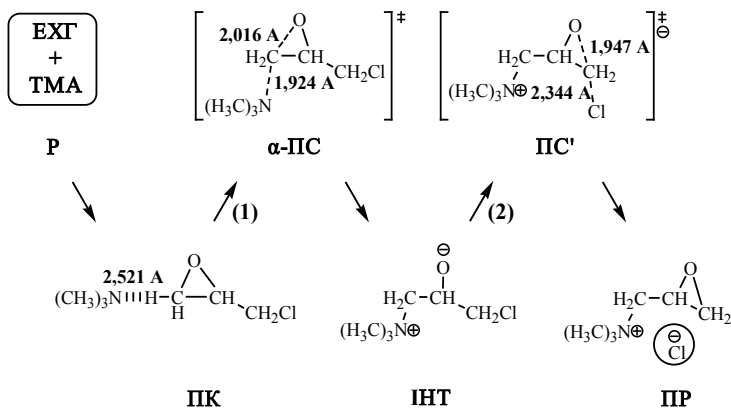
⁹ Merrill G.N. A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under basic conditions in the gas phase and solution. *J. Phys. Org. Chem.* 2007. Vol. 20. № 1. P. 25.

¹⁰ Shields E.S., Merrill G.N. A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under acidic conditions in the gas phase and aqueous solution. *J. Phys. Org. Chem.* 2007. Vol. 20. № 12. P. 1065.

¹¹ Токарь А.В., Ренге В.П., Артемошина А.А., Оковитый С.И. Квантово-хімічне дослідження механізму реакції епіхлоргідрину з триметиламіном в газовій фазі. *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім.* 2012. Т. 20. № 18. С. 80.



А



Б

Рис. 3. Профіль поверхні потенційної енергії (А) та схема повного реакційного шляху (Б), що відображають стадійний механізм взаємодії ЕХГ з триметиламіном (ТМА) у газовій фазі, а також величини відповідних активаційних бар'єрів (кДж/моль)

стадія попереднього утворення міжмолекулярних комплексів з протонуваним атомом Оксигену епоксидного циклу. У випадку взаємодії епіхлоргідрину з гідроген хлоридом триметиламіну $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$

в якості кінцевого продукту реакції утворюється *N*-(3-хлоро-2-гідрокси-пропіл)триметиламоній хлорид з майже теоретичним виходом¹². Спираючись на ці дані, нами було запропоновано теоретичну модель, яка окрім реакційних партнерів досліджуваного процесу (ЕХГ та ТМА) також включала молекулу HCl в якості електрофільного активатора епоксидного циклу (рис. 4).

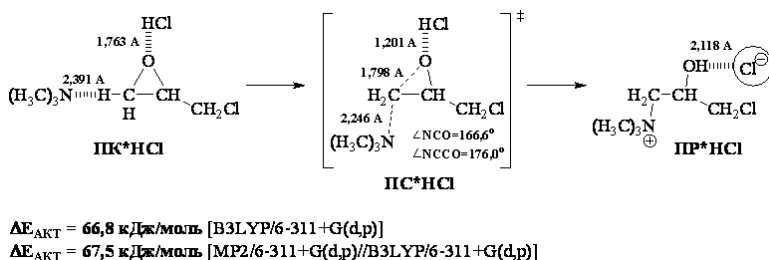


Рис. 4. Схема повного реакційного шляху розкриття епоксидного циклу молекули ЕХГ триметиламіном за умов електрофільної активації молекулою HCl, а також величини відповідних активаційних бар'єрів (кДж/моль)

Порівняння отриманих результатів з даними, одержаними раніше, свідчить про суттєве зменшення активаційних бар'єрів досліджуваних процесів. Дійсно, для розрахункового наближення MP2/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p) різниця відповідних значень $E_{\text{АКТ}}$ складає 41,0 кДж/моль та вказує на значний стабілізуючий вплив молекули гідроген хлориду на структуру перехідного стану (PS*HCl), переважно за рахунок перенесення протона на атом Оксигену епоксидного циклу.

Завершальним етапом нашого дослідження стало вивчення особливостей перебігу амінолізу епіхлоргідрину за участю інших третинних аліфатичних амінів (ТАА), зокрема триетиламіну та триетаноламіну, які виступають в якості структурних аналогів обраної раніше модельної сполуки (ТМА). Для урахування впливу сольватаційних ефектів середовища, представленого розчином ацетонітрилу ($\epsilon = 36,6$), розрахункову модель було доповнено використанням методу поляризуючого континууму у наближенні PCM-B3LYP/6-311+G(d,p). Результати розрахунків наведено у табл. 4.

¹² McKelvey J.B., Benerito R.R., Ward T.L. Quaternizations of Triethylamine and Triethanolamine with Epichlorohydrin. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1967. Vol. 6. № 2. P. 115.

**Геометричні параметри перехідних станів реакції розкриття
епоксидного циклу ЕХГ третинними аліфатичними амінами
за умов електрофільної активації молекулою НСІ,
а також величини активаційних бар'єрів (кДж/моль),
розраховані відносно ізольованих реагентів**

ТАА	Довжини зв'язків, Å		Кути, град		E _{акт} , кДж/моль
	C-O	C-N	NCO	NCCO	
Газова фаза [B3LYP/6-311+G(d,p)]					
(CH ₃) ₃ N	1,798	2,246	166,6	176,0	56,9
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	1,793	2,295	167,3	176,6	66,2
(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	1,793	2,301	166,4	174,7	79,8
Ацетонітрил [PCM-B3LYP/6-311+G(d,p)]					
(CH ₃) ₃ N	1,668	2,493	168,6	179,2	25,1
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	1,694	2,516	169,6	179,1	36,2
(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	1,741	2,457	169,7	179,0	50,3

Порівняння отриманих значень активаційних бар'єрів між собою свідчить про те, що основний внесок у нуклеофільну реакційну здатність третинних амінів у реакції з ЕХГ вносить переважно стеричний фактор, адже зі збільшенням розмірів аліфатичних фрагментів, що перебувають у безпосередній близькості від атакуючого атома Нітрогену, спостерігається закономірне зростання відповідних величин енергії активації. У випадку розчину ацетонітрилу помічені тенденції цілком зберігаються, демонструючи суттєвий стабілізуючий вплив сольватаційних ефектів середовища.

2. Гетероциклізація олігомерних продуктів амінолізу епіхлоргідрину

Епіхлоргідрин (ЕХГ) належить до числа перспективних та широко розповсюджених у полімерній хімії сполук, що мають високу реакційну здатність по відношенню до різноманітних реагентів¹³, серед яких окремо слід відмітити аміни та їх численні похідні. Цікавість сучасних дослідників до реакцій такого типу легко пояснити, перш за все, з точки зору їх практичного застосування у синтезі полімерів на основі

¹³ Bhattacharya A., Rawlins J.W., Ray P. Polymer grafting and crosslinking. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2009. P. 183.

целюлози¹⁴, а також одержання гідрогелів¹⁵ та мембран¹⁶. Зокрема, при обробці натрієвої солі карбоксиметилцелюлози (**1**) розчином ЕХГ в ацетоні з подальшим додаванням етилендіаміну у середовищі абсолютного етанолу авторами¹⁷ було одержано модифікований продукт (**2**), що має високу адсорбційну здатність по відношенню до іонів важких металів промислових стічних вод (рис. 5).

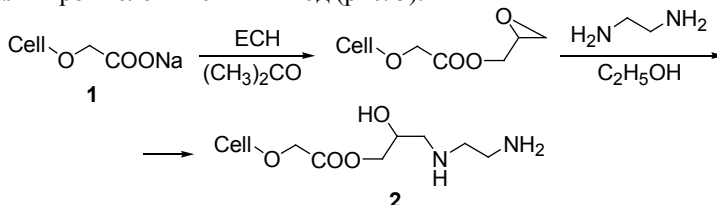


Рис. 5. Хімічна модифікація натрієвої солі карбоксиметилцелюлози у системі «ЕХГ–Етилендіамін»

Дійсно, ключовими інтермедіатами переважної більшості подібних перетворень виступають саме епоксидні сполуки, здатні до подальшого розкриття оксиранового фрагменту¹⁸ чи рециклізації¹⁹ з утворенням нових гетероциклічних систем на їх основі.

Ці факти²⁰ спонукають до вивчення найбільш вірогідних механізмів та шляхів здійснення вказаних процесів. Метою даної роботи є

¹⁴ Ek M., Gellerstedt G., Henriksson G. Pulp and paper chemistry and technology: paper products physics and technology. Berlin: Walter de Gruyter, 2009. P. 192.

¹⁵ Sengel S.B., Sahiner M., Aktas N., Sahiner N. Halloysite-carboxymethyl cellulose cryogel composite from natural sources. *Appl. Clay Sci.* 2017. Vol. 140. P. 66.

¹⁶ Hadidi M., Zydney A.L. Fouling behavior of zwitterionic membranes: Impact of electrostatic and hydrophobic interactions. *J. Membr. Sci.* 2014. Vol. 452. P. 97.

¹⁷ Thanh N.D., Tuyen D.T. Some Derivatives of Cellulose with Diethanolamine and Ethylenediamine. 13th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13), 1–30 November 2009: abstr. f002.

¹⁸ Li Y.-W., Liu Y., Jia Y.-C., Yuan J.-Y. A facile synthesis of the oxazolidinone antibacterial agent linezolid. *Chin. Chem. Lett.* 2013. Vol. 24. № 3. P. 231.

¹⁹ Gupta P., Bhatia S., Dhawan A., Balwani S., Sharma S., Brahma R., Singh R., Ghosh B., Parmar V.S., Prasad A.K. Selective biocatalytic aminolysis of (±)-epichlorohydrin: Synthesis and ICAM-1 inhibitory activity of (S)-(+)-3-arylamino-1-chloropropan-2-ols. *Bioorg. Med. Chem.* 2011. Vol. 19. № 7. P. 2265.

²⁰ Cao W., Dang Zh., Zhou X.-Q., Yi X.-Y., Wu P.-X., Zhu N.-W., Lu G.-N. Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance. *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 85. № 3. P. 573.

детальне теоретичне обґрунтування основних напрямків перебігу внутрішньо-молекулярної циклізації на прикладі олігомерного продукту амінолізу ЕХГ диметиламіном у газовій фазі та з урахуванням впливу сольватаційних ефектів середовища за допомогою *ab initio* методів квантової хімії.

Як свідчать отримані раніше результати квантово-хімічних досліджень механізму амінолізу ЕХГ триметиламіном, головним напрямком обговорюваного реакційного перетворення є класичне *транс*-розкриття епоксидного циклу за термінальним атомом Карбону з утворенням біполярного інтермедіату (3), що містить активні центри із явним розподілом зарядів (рис. 6). Їх додаткова стабілізація досягається переважно за рахунок ефектів неспецифічної сольватації молекулами ацетонітрилу, який часто застосовують як розчинник при здійсненні реакційних перетворень такого типу. При цьому наявність навіть невеликого надлишку ЕХГ створює необхідні умови для повторної нуклеофільної атаки за епоксидним фрагментом та генерування структури (4) із конформаційно рухливим карбоновим ланцюгом.

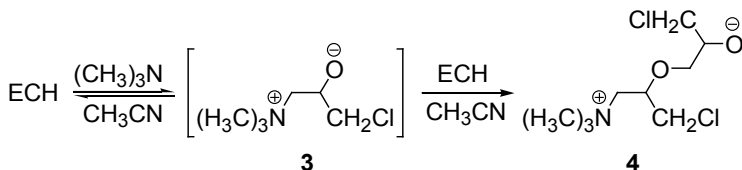


Рис. 6. Механізм амінолізу ЕХГ триметиламіном у розчині ацетонітрилу

У даній роботі ми постулювали ідентичність механізмів перетворень ЕХГ при взаємодії з диметиламіном, розглядаючи у подальшому лише ті реакційні шляхи, які відповідають замиканню епоксидного або *n*-діоксанового циклу при просторовому зближенні алкоксидного фрагменту олігомеру (5) з однією із альтернативних хлорметильних груп, даючи серед можливих продуктів реакції відповідно три- та шестичленні гетероциклічні системи (див. рис. 7).

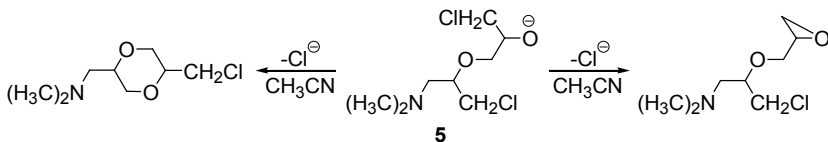


Рис. 7. Альтернативні шляхи внутрішньомолекулярної циклізації олігомеру

На початкових етапах дослідження за допомогою неемпірично узагальненого градієнтного наближення PBE1PBE/6-311++G(d,p), а також із застосуванням гібридного функціоналу B3LYP з ідентичним набором базисних функцій нами були вивчені окремі ділянки поверхонь потенційної енергії, що дозволило локалізувати перехідні стани (**6a,b**) для процесів циклізації у газовій фазі (рис. 8).

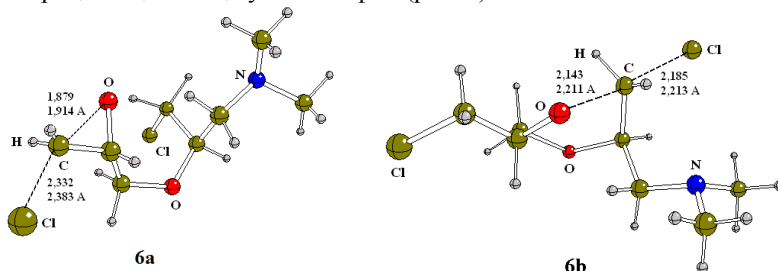


Рис. 8. Структури перехідних станів внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням епоксидного чи *n*-діоксанового фрагменту

При цьому вихідною точкою для розрахунку активаційних параметрів обох реакційних перетворень слугувала базова структура (**5**), що сприяло нівелюванню фактору конформаційного відбору реагентів та дозволило здійснити безпосереднє зіставлення одержаних результатів між собою (табл. 5). Порівняльний аналіз довжин зв'язків, що утворюються $r(\text{C}-\text{O})$ та розриваються $r(\text{C}-\text{Cl})$, свідчить про пізній характер локалізованих перехідних станів, особливо при замиканні тричленного циклу. У цьому випадку нуклеофільна атака здійснюється під кутом $160\text{--}165^\circ$ по відношенню до відщеплюваної групи. У такий спосіб, представлена геометрія в обох випадках цілком узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про синхронний механізм внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення. Що стосується енергетичних параметрів досліджуваних процесів, то тут спостерігається суттєве переважання у бік утворення епоксидного фрагменту із різницею відповідних значень вільних енергій від 13,1 до 15,9 кДж/моль.

Як свідчать результати проведених раніше теоретичних²¹ та експериментальних досліджень²² для споріднених процесів *N*-циклізації продуктів амінолізу ЕХГ на прикладі утворення чотиричленного

²¹ Concellon J.M., Bernad P.L., Perez-Andres J.A. Nucleophilic ring closure and opening of aminoiodohydrins. *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. № 8. P. 1233.

²² Jeziorna A., Helinski J., Krawiecka B. Synthesis of polyfunctional phosphorodithioates and structural analogues mediated by azetidinium ions and epoxides. *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. № 16. P. 3240.

азетидинієвого циклу²³, суттєвим внеском у стабілізацію відповідних перехідних станів є ефекти поляризації субстрату молекулами води²⁴, які виступають у ролі «активних» сольватаційних партнерів реакції²⁵. Дійсно, їх присутність у реакційному середовищі викликає помітне пришвидшення досліджуваних перетворень, створюючи необхідні умови для зв'язування відщеплюваної групи. Тому нами був запропонований ряд теоретичних моделей, що відображають утворення епоксидного та *n*-діоксанового циклів за умов безпосередньої участі однієї та двох молекул води, які деталізують особливості будови першої сольватної оболонки перехідних станів (**7a,b**) та (**8a,b**). Їх структури із деякими геометричними параметрами та енергетичними характеристиками наведені на рис. 9 та у табл. 6.

Таблиця 5

Стандартні активаційні параметри для різних типів циклізації

№ з/п	$\Delta H_{\text{АКТ}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{АКТ}}$, Дж/моль×К	$\Delta G_{\text{АКТ}}$, кДж/моль
B3LYP/6-311++G(d,p)			
6a	18,6	+4,7	17,2
6b	29,0	-13,8	33,1
PBE1PBE/6-311++G(d,p)			
6a	29,6	+3,0	28,7
6b	37,7	-13,6	41,8

Таблиця 6

Стандартні активаційні параметри циклізації за умов промотування молекулами води

№ з/п	$\Delta H_{\text{АКТ}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{АКТ}}$, Дж/моль×К	$\Delta G_{\text{АКТ}}$, кДж/моль
PBE1PBE/6-311++G(d,p)			
7a	29,4	+7,1	27,3
7b	36,0	-17,6	41,2
8a	12,3	-16,3	17,2
8b	34,8	-30,6	43,9

²³ Couty F., Evano G. Azetidines: New Tools for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles. *Synlett*. 2009. Vol. 19. P. 3055.

²⁴ Токар А.В. Теоретическое изучение влияния сольватационных эффектов среды на механизм гетероциклизации N,N-диалкиламинохлоргидринов. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2013. № 2. С. 10.

²⁵ Tokar A.V. The quantum-chemical investigation of N-cyclization reaction mechanism for epichlorohydrin aminolysis products. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. - Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem*. 2014. Vol. 22. № 2. P. 28.

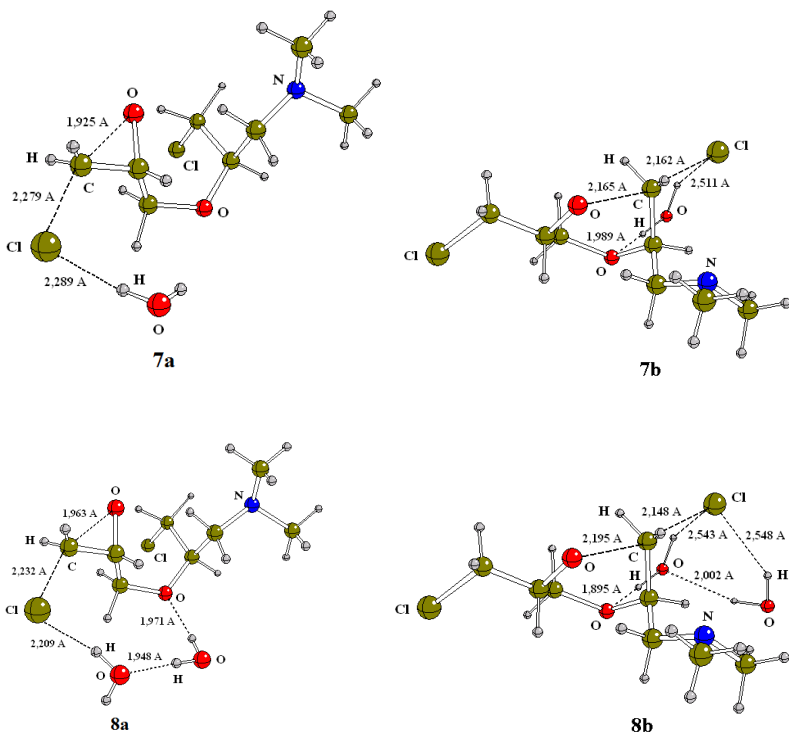


Рис. 9. Структури перехідних станів внутрішньомолекулярної циклізації із урахуванням ефектів специфічної сольватації молекулами води

Слід зауважити, що утворені системи водневих зв'язків вирізняються наявністю сильних взаємодій, які виникають безпосередньо між молекулами води, а також за участю атома Оксигену етерного типу в головному ланцюзі субстрату, тоді як при гідратації утвореного іону СГ переважають лише слабкі взаємодії або сили електростатичної природи, які діють на відстанях понад 2,500 Å. У зв'язку із цим значну зацікавленість становить порівняльний аналіз розрахованих значень вільних енергій Гіббса, різниця яких для моделей із однією та двома молекулами води становить не менше 13,9 та 26,7 кДж/моль відповідно. В останньому випадку ефекти специфічної сольватації сприятимуть помітному зростанню регіоселективності процесу у порівнянні із його перебігом у газовій фазі.

Для підтвердження вирішальної ролі ефектів середовища до запропонованих вище теоретичних моделей був включений вплив поляризуючого континууму у вигляді ацетонітрилу, який завдяки високій полярності ($\epsilon = 36,6$) забезпечує можливість перебігу іонних реакцій, переважно за рахунок підвищеної сольватуючої здатності по відношенню до заряджених реакційних центрів. Для цього у наближенні *СРСМ-РВЕ*1РВЕ/6-311++G(d,p)//РВЕ1РВЕ/6-311++G(d,p) нами було оцінено значення активаційних бар'єрів описаних вище циклізацій. Останні розраховувалися як різниця повних енергій нерелаксованих перехідних станів (рис. 9) у середовищі розчинника, а також відповідних передреакційних комплексів із урахуванням поправок на енергію нульових коливань, запозичених із попередніх розрахунків²⁶.

Аналіз одержаних результатів показав, що при переході від моделі з однією до моделі з двома молекулами води у випадку альтернативних шляхів утворення три- та шестичленного циклів за умов ідентичного характеру реакційних центрів, природи відщеплюваної групи, а також середовища, різниця відповідних значень $E_{\text{АКТ}}$ становила не менше 18,2 та 39,9 кДж/моль на користь замикання епоксидного фрагменту. Близькі енергетичні характеристики було одержано також й у випадку повної заміни ацетонітрилу на воду ($\epsilon = 78,4$), а саме: 18,9 та 41,0 кДж/моль відповідно, що вказує на стійке відтворення значень активаційних бар'єрів у межах обраного розрахункового наближення²⁷. Результати розрахунків добре узгоджуються із загальноприйнятими уявленнями про механізми перебігу цих процесів.

3. Ефекти трифтористого бору у механізмі полімеризації

3,3-біс(хлорметил)оксетану при промотуванні епіхлоргідрином

Трифтористий бор являє собою високотоксичний, безбарвний газ, що широко застосовується як каталізатор у синтетичній органічній хімії. Він активно взаємодіє з водою, даючи гідроген фторид та борну кислоту. І не дивлячись на те, що ця речовина є комерційно доступною у чистому вигляді, більш зручними у її застосуванні є численні форми, приготовані у відповідних органічних розчинниках. При цьому найбільш широке використання у лабораторній практиці знаходить розчин BF_3 у діетиловому етері, добре відомий як діетиленат трифтористого

²⁶ Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. С. 381.

²⁷ Токар А.В., Петрушина Г.О. Квантово-хімічне дослідження механізму гетероциклізації олігомерного продукту амінолізу епіхлоргідрину: епоксид чи діоксан? *Journal of Chemistry and Technologies*. 2018. Vol. 26. № 2. Р. 16.

бору²⁸. За звичайних умов це рідина з температурою кипіння 126°C, що характеризується наявністю достатньо міцних взаємодій між електронодонорними молекулами етеру та акцепторами електронної густини – молекулами BF₃.

Комплекси такого типу з малими циклічними системами знаходять широке практичне застосування у багатьох хімічних перетвореннях, зокрема у реакціях розкриття епоксидного циклу²⁹. При цьому вважають, що взаємодія епоксидів зі спиртами або водою супроводжується атакою кислоти Льюїса за атомом Оксигену епоксидного типу з подальшим зв'язуванням одного з карбонових атомів вхідною нуклеофільною групою. У випадку апротонних розчинників точний механізм такої взаємодії не є цілком встановленим, у зв'язку із чим головною метою даної роботи стало вивчення особливостей ефектів трифтористого бору у альтернативному механізмі полімеризації 3,3-*bis*(хлорметил)оксетану при промотуванні епіхлоргідрином.

На початкових етапах дослідження нами було здійснено топологічний аналіз розподілу електронної густини у модельних сполуках – епіхлоргідрині (ЕХГ) та 3,3-*bis*(хлорметил)оксетані (БХМО) за допомогою *ab initio* розрахункового наближення *DFT-BHandHLYP/6-311++G(d,p)* (рис. 10).

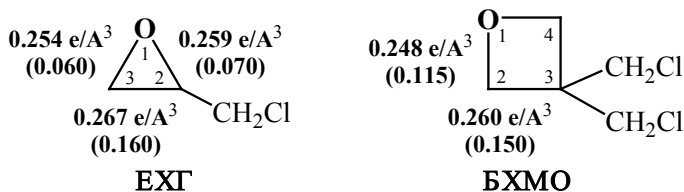


Рис. 10. Результати топологічного аналізу структури молекул ЕХГ та БХМО із розподілом електронної густини за хімічними зв'язками

²⁸ Saenz P., Cachau R.E., Seoane G., Kieninger M., Ventura O.N. A New Perspective in the Lewis Acid Catalyzed Ring Opening of Epoxides. Theoretical Study of Some Complexes of Methanol, Acetic Acid, Dimethyl Ether, Diethyl Ether, and Ethylene Oxide with Boron Trifluoride. *J. Phys. Chem. A*. 2006. Vol. 110. № 41. P. 11734.

²⁹ Harder S., Lenthe J.H., Hommes N.J.R., Schleyer P.R. Nucleophilic Ring Opening of Epoxides by Organolithium Compounds: *Ab Initio* Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. № 6. P. 2510.

Розрахункові параметри, що характеризують особливості стану ковалентних зв'язків у (3,-1) критичних точках, цілком узгоджуються з даними такого типу³⁰, одержаними раніше. Дійсно³¹, з цієї точки зору основні внески у загальну реакційну здатність циклічних етерів, що беруть участь у реакціях полімеризації з розкриттям циклу, є їх основність, енергія напруженості циклу, а також вплив стеричних факторів. Добре відомо, що розрахункове значення напруженості циклу етиленоксиду в середньому складає 114,0 кДж/моль, тоді як для незаміщеного оксетанового фрагменту воно становить близько 107,0 кДж/моль. У той же час, величини рK_a цих двох етерів складають 3,7 (у випадку діетилового етеру – 3,6) та 2,02 відповідно. Таким чином, обидва циклічні етери мають близькі стеричні фактори та просторові напруження, тоді як основні властивості оксетану виражені в значно більшій мірі, ніж у етиленоксиду. Останнє має принципово важливе значення для здійснення процесів катіонної полімеризації, що супроводжується розкриттям циклічного фрагменту досліджуваних молекул³².

Продовженням нашого дослідження стало визначення сумарної енергії стабілізації комплексу (**IV**, рис. 11), що включав структуру БХМО з електрофільно активованим за участю молекули BF₃ циклічним фрагментом. При цьому до уваги приймалася похибка суперпозиції базисних наборів, з урахуванням якої сумарний стабілізаційний ефект склав 71,6 кДж/моль. Слід також зауважити, що кислоти Льюїса є найбільш застосовуваними сполуками з точки зору їх здатності до ініціювання полімеризаційних процесів. І хоча ці сполуки здатні діяти самі по собі, досліджувані реакції перебігають значно активніше у присутності структур, що слугують джерелами іонних часток. Такими структурами може бути вода, спирти або навіть донори карбокатионів – естери або ангідриди. Ситуація, звичайно, буде іншою, якщо нуклеофіл матиме здатність дисоціювати з утворенням спряженої основи, однак це не стосується таких апротонних розчинників, як CH₂Cl₂ або C₂H₄Cl₂, які досить часто застосовуються для здійснення подібних реакцій. Тому наступним етапом нашого дослідження стало вивчення реакційної здатності ізольованого БХМО (модель **A**) та його комплексу з молекулою BF₃ (модель **B**) по відношенню до активного нуклеофільного

³⁰ Vila A., Mosquera R.A. AIM electron density analysis on the structure and bonding in oxiranes. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. 2002. Vol. 586. № 1–3. P. 50.

³¹ Vila A., Mosquera R.A. AIM interpretation of strain energy of oxiranes. *Chem. Phys.* 2003. Vol. 287. № 1–2. P. 130.

³² Sasaki H. Oxetanes: Curing Properties in Photo-Cationic Polymerization. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2000. Vol. 13. № 1. P. 120.

реагенту, утвореного у системі ЕХГ/ОН⁻. Результати розрахунків³³ із деякими геометричними та енергетичними параметрами відповідних структур перехідних станів наведено на рис. 11 та у табл. 7.

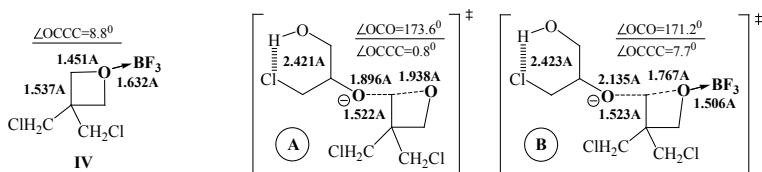


Рис. 11. Структура вихідного комплексу та можливих перехідних станів розкриття оксетанового фрагменту

Таблиця 7

Деякі активаційні параметри реакції ініціювання БХМО ЕХГ/ОН⁻, розраховані у *ab initio* теоретичних наближеннях за стандартних умов

Модель	$\Delta H_{\text{АКТ}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{АКТ}}$, Дж/моль×К	$\Delta G_{\text{АКТ}}$, кДж/моль	$E_{\text{АКТ}}$, кДж/моль	
				в газовій фазі	у розчині ($\epsilon = 10,36$)
A	137,1	-38,2	148,5	139,2 (113,8)*	108,7
B	30,4	-27,4	38,6	32,3 (23,5)*	16,3

* $E_{\text{АКТ}}$ розраховані в $MP2/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/6-311++G(d,p)$

Інтерпретація одержаних результатів полягає у припущенні, що молекула BF_3 активує електрофільний комплекс таким чином, що протон від атакуючої частки переноситься на один з відповідних мономерів, залишаючись доступним для зворотного переносу до атома Оксигену оксетанового фрагменту (рис. 12).

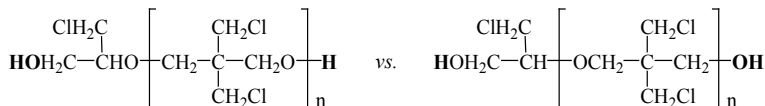


Рис. 12. Альтернативна послідовність приєднання часток в умовах генерування основного полімерного ланцюга

³³ Tokar A.V. The Boron Trifluoride effects in polymerization mechanism of 3,3-bis(chloromethyl)oxetane with promotion by epichlorohydrin. Modern directions in chemistry, biology, pharmacy and biotechnology. Lviv Polytechnic Publishing House, 2015. P. 197.

Однак слід зауважити, що такий механізм не виключає можливості одночасного зв'язування атома Оксигену другою молекулою BF_3 у той момент, коли буде досягнута достатня полярність утвореного в ході реакції алкоксидного аніону з $\text{pK}_a \sim 13$. Зрештою, нами було розглянуто реакційну здатність відкритих форм етиленоксиду та пропіленоксиду³⁴ в умовах теоретичної моделі (**B**) й порівняно одержані результати з попередніми даними про ЕХГ. Повний реакційний шлях цих перетворень із деякими величинами розрахованих активаційних бар'єрів наведено нижче (див. рис. 13, табл. 8).

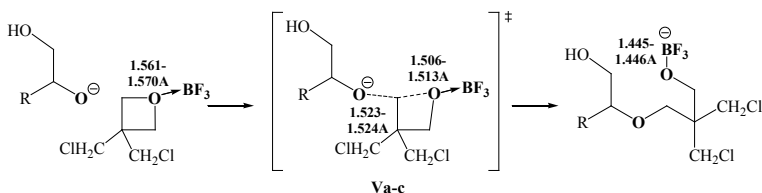


Рис. 13. Механізм синхронного розкриття оксетанового фрагменту у системі БХМО/ BF_3 за допомогою нуклеофільного реагенту ЕХГ/ OH^-

Шляхом порівняльного аналізу розрахованих значень $E_{\text{АКТ}}$ показано вирішальну роль стеричного фактору бічних замісників R, які розташовані у безпосередній близькості від нуклеофільного центру, що цілком узгоджується із загальноприйнятими теоретичними уявленнями про особливості перебігу процесів такого типу.

Таблиця 8

Активаційні бар'єри, а також геометричні параметри перехідних станів (Va-c) ініціювання комплексу БХМО/ BF_3 , розраховані у наближенні VHandNLYP/6-311++G(d,p)

№ з/п	R	Довжини зв'язків, Å		Кути, град		$E_{\text{АКТ}}$, кДж/моль
		O-C (утвор.)	C-O (розрив.)	OSO	OSCC	
Va	H	2,171	1,702	171,5	7,2	13,8
Vb	CH_3	2,168	1,740	170,8	7,0	24,2
Vc	CH_2Cl	2,135	1,767	171,2	7,7	32,3

³⁴ Zhang Z.G., Yin H., Fang X. Quantum chemical study on anionic polymerization mechanism of propylene oxide. *J. Zhejiang Univ. SCIENCE A*. 2006. Vol. 7. № 2. P. 327.

ВИСНОВКИ

Таким чином, наведені у роботі результати квантово-хімічних досліджень свідчать про принципову можливість застосування методів і прийомів квантової хімії для вивчення особливостей внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій на рівні окремих ділянок – структурних фрагментів молекул. При цьому головним напрямком нуклеофільної атаки триметиламіну за електрофільними центрами молекули епіхлоргідрину є α -атака, що супроводжується початковим розкриттям епоксидного циклу з подальшим його замиканням на заключному етапі процесу, даючи 2,3-епоксипропілтриметиламоній хлорид в якості кінцевого продукту реакції. Основним фактором, що визначає нуклеофільну реакційну здатність аліфатичних амінів у реакції з епіхлоргідрином, є просторовий (або стеричний) фактор. Одержані результати квантово-хімічних досліджень утворення три- та шестичленних гетероциклічних систем на основі продуктів амінолізу епіхлоргідрину диметиламіном, незалежно від характеру застосовуваної теоретичної моделі, переконливо свідчать на користь замикання епоксидного циклу. При цьому головним фактором, який визначає різницю відповідних значень активаційних бар'єрів, є вплив ефектів специфічної (за участю молекул води) та неспецифічної сольватації субстратів молекулами ацетонітрилу, що забезпечують належний рівень регіоселективності в утворенні кінцевих продуктів реакції. Урахування впливу електрофільної активації оксетанового фрагменту на фоні промотування полімеризаційних процесів епіхлоргідрином також сприяє суттєвому зниженню активаційних бар'єрів цих перетворень.

АНОТАЦІЯ

За допомогою *ab initio* методів квантової хімії досліджено повний реакційний шлях газозафазного амінолізу епіхлоргідрину триметиламіном. Показано суттєву перевагу стадійного механізму реакції, що включає початкове розкриття епоксидного циклу з подальшим його замиканням на заключному етапі процесу. Окремо розглянуто альтернативні шляхи внутрішньомолекулярної циклізації олігомерних продуктів амінолізу епіхлоргідрину диметиламіном. Геометрія локалізованих перехідних станів свідчить про синхронний механізм нуклеофільного заміщення незалежно від напрямку перебігу процесу. Шляхом порівняльного аналізу активаційних параметрів, одержаних для газової фази та у розчині ацетонітрилу, що містить слідові кількості води у ролі «активного» сольватаційного партнера реакції, показано значне переважання в утворенні епоксидного циклу порівняно з *n*-діоксановим фрагментом. Схожі енергетичні характеристики одержано також й у випадку повної

заміни ацетонітрилу на воду, що вказує на стійке відтворення значень активаційних бар'єрів у межах обраного розрахункового наближення. Підтверджено вирішальну роль епіхлоргідрину в умовах промотування полімеризаційних процесів 3,3-біс(хлорметил)оксетану.

ЛІТЕРАТУРА

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr.J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. 2004. Gaussian 03 (Revision E.01) [Computer software]. Gaussian Inc., Wallingford CT.

2. Holtje H.-D., Sippl W., Rognan D., Folkers G. Molecular Modeling. Basic Principles and Applications. Weinheim, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 300 p.

3. DOWTM Epichlorohydrin Product stewardship manual: Safe handling and storage. USA: The Dow Chemical Company, 2007. 47 p.

4. Tam M.C., Crawford T.D. *Ab Initio* Determination of Optical Rotatory Dispersion in the Conformationally Flexible Molecule (*R*)-Epichlorohydrin. *J. Phys. Chem. A*. 2006. Vol. 110. № 6. P. 2290–2298. <https://doi.org/10.1021/jp056093u>

5. Merrill G.N. The gas-phase reactivity of epichlorohydrin with hydroxide. *J. Phys. Org. Chem.* 2004. Vol. 17. № 3. P. 241–248. <https://doi.org/10.1002/poc.722>

6. Rastelli A., Bagatti M., Gandolfi R. *Ab Initio* Study of Concerted Cycloadditions of Allene, Monofluoroallene, and 1,1-Difluoroallene with Diazomethane, Formonitrile Oxide, Cyclopentadiene, and Furan. *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. № 17. P. 4965–4975. <https://doi.org/10.1021/ja00122a028>

7. Jorgensen W.L., Lim D., Blake J.F. *Ab initio* study of Diels-Alder reactions of cyclopentadiene with ethylene, isoprene, cyclopentadiene,

acrylonitrile, and methyl vinyl ketone. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. № 7. P. 2936–2942. <https://doi.org/10.1021/ja00060a048>

8. Benson S.W. *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1976. 320 p. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810919>

9. Merrill G.N. A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under basic conditions in the gas phase and solution. *J. Phys. Org. Chem.* 2007. Vol. 20. № 1. P. 19–29. <https://doi.org/10.1002/poc.1119>

10. Shields E.S., Merrill G.N. A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under acidic conditions in the gas phase and aqueous solution. *J. Phys. Org. Chem.* 2007. Vol. 20. № 12. P. 1058–1071. <https://doi.org/10.1002/poc.1255>

11. Токарь А.В., Ренге В.П., Артемошина А.А., Оковитый С.И. Квантово-химическое исследование механизма реакции эпихлоргидрина с триметиламином в газовой фазе. *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім.* 2012. Т. 20. № 18. С. 78–82.

12. McKelvey J.B., Benerito R.R., Ward T.L. Quaternizations of Triethylamine and Triethanolamine with Epichlorohydrin. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1967. Vol. 6. № 2. P. 115–120. <https://doi.org/10.1021/i360022a008>

13. Bhattacharya A., Rawlins J.W., Ray P. *Polymer grafting and crosslinking*. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2009. 352 p.

14. Ek M., Gellerstedt G., Henriksson G. *Pulp and paper chemistry and technology: paper products physics and technology*. Berlin: Walter de Gruyter, 2009. 356 p.

15. Sengel S.B., Sahiner M., Aktas N., Sahiner N. Halloysite-carboxymethyl cellulose cryogel composite from natural sources. *Appl. Clay Sci.* 2017. Vol. 140. P. 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.031>

16. Hadidi M., Zydney A.L. Fouling behavior of zwitterionic membranes: Impact of electrostatic and hydrophobic interactions. *J. Membr. Sci.* 2014. Vol. 452. P. 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.062>

17. Thanh N.D., Tuyen D.T. Some Derivatives of Cellulose with Diethanolamine and Ethylenediamine. 13th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC–13), 1–30 November 2009: abstr. f002.

18. Li Y.-W., Liu Y., Jia Y.-C., Yuan J.-Y. A facile synthesis of the oxazolidinone antibacterial agent linezolid. *Chin. Chem. Lett.* 2013. Vol. 24. № 3. P. 230–232. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2013.01.039>

19. Gupta P., Bhatia S., Dhawan A., Balwani S., Sharma S., Brahma R., Singh R., Ghosh B., Parmar V.S., Prasad A.K. Selective biocatalytic

aminolysis of (\pm)-epichlorohydrin: Synthesis and ICAM-1 inhibitory activity of (S)-(+)-3-arylamino-1-chloropropan-2-ols. *Bioorg. Med. Chem.* 2011. Vol. 19. № 7. P. 2263–2268. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.02.029>

20. Cao W., Dang Zh., Zhou X.-Q., Yi X.-Y., Wu P.-X., Zhu N.-W., Lu G.-N. Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance. *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 85. № 3. P. 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.016>

21. Concellon J.M., Bernad P.L., Perez-Andres J.A. Nucleophilic ring closure and opening of aminoiodohydrins. *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. № 8. P. 1231–1234. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)02250-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)02250-9)

22. Jeziorna A., Helinski J., Krawiecka B. Synthesis of polyfunctional phosphorodithioates and structural analogues mediated by azetidinium ions and epoxides. *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. № 16. P. 3239–3243. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(03\)00638-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(03)00638-5)

23. Couty F., Evano G. Azetidines: New Tools for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles. *Synlett.* 2009. № 19. P. 3053–3064. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1218299>

24. Токаръ А.В. Теоретическое изучение влияния сольватационных эффектов среды на механизм гетероциклизации N,N-диалкиламинохлоргидринов. *Вопр. химии и хим. технологии.* 2013. № 2. С. 9–11.

25. Tokar A.V. The quantum-chemical investigation of N-cyclization reaction mechanism for epichlorohydrin aminolysis products. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. - Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.* 2014. Vol. 22. № 2. P. 27–30. <https://doi.org/10.15421/081418>

26. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 496 с.

27. Токар А.В., Петрушина Г.О. Квантово-хімічне дослідження механізму гетероциклізації олігомерного продукту амінолізу епіхлоргідрину: епоксид чи діоксан? *Journal of Chemistry and Technologies.* 2018. Vol. 26. № 2. P. 12–19. <https://doi.org/10.15421/0817260202>

28. Saenz P., Cachau R.E., Seoane G., Kieninger M., Ventura O.N. A New Perspective in the Lewis Acid Catalyzed Ring Opening of Epoxides. Theoretical Study of Some Complexes of Methanol, Acetic Acid, Dimethyl Ether, Diethyl Ether, and Ethylene Oxide with Boron Trifluoride. *J. Phys. Chem. A.* 2006. Vol. 110. № 41. P. 11734–11751. <https://doi.org/10.1021/jp061359y>

29. Harder S., Lenthe J.H., Hommes N.J.R., Schleyer P.R. Nucleophilic Ring Opening of Epoxides by Organolithium Compounds: *Ab Initio* Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. № 6. P. 2508–2514. <https://doi.org/10.1021/ja00085a035>

30. Vila A., Mosquera R.A. AIM electron density analysis on the structure and bonding in oxiranes. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. 2002. Vol. 586. № 1–3. P. 47–56. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00061-1)
31. Vila A., Mosquera R.A. AIM interpretation of strain energy of oxiranes. *Chem. Phys.* 2003. Vol. 287. № 1–2. P. 125–135. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00984-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00984-9)
32. Sasaki H. Oxetanes: Curing Properties in Photo-Cationic Polymerization. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2000. Vol. 13. № 1. P. 119–124. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.13.119>
33. Tokar A.V. The Boron Trifluoride effects in polymerization mechanism of 3,3-bis(chloromethyl)oxetane with promotion by epichlorohydrin. Modern directions in chemistry, biology, pharmacy and biotechnology. Lviv Polytechnic Publishing House, 2015. P. 196–199.
34. Zhang Z.G., Yin H., Fang X. Quantum chemical study on anionic polymerization mechanism of propylene oxide. *J. Zhejiang Univ. SCIENCE A*. 2006. Vol. 7. № 2. P. 325–329. <https://doi.org/10.1631/jzus.2006.AS0325>

Подяки

Автор висловлює щирі подяки Українсько-Американській лабораторії комп'ютерної хімії (ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків) за суттєву допомогу у здійсненні цієї роботи.

Information about the author:

Tokar Andriy Volodymyrovych,

Candidate of Chemical Sciences,

Associate Professor at the Department of Chemistry

Dnipro State Agrarian and Economic University

25, S. Yefremova St., Dnipro, 49009, Ukraine