

SECTION 5. CHEMISTRYDOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-477-1-13>**THE QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION
FOR THE INTERACTION MECHANISM OF TERTIARY
ALIPHATIC AMINES WITH EPICHLOROHYDRIN****КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ
ВЗАЄМОДІЇ ТРЕТИННИХ АЛІФАТИЧНИХ АМІНІВ
З ЕПІХЛОРГІДРИНОМ****Токар А. В.**

*Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor
at the Department of Chemistry
Dnipro State Agrarian
and Economic University
Dnipro, Ukraine*

Токар А. В.

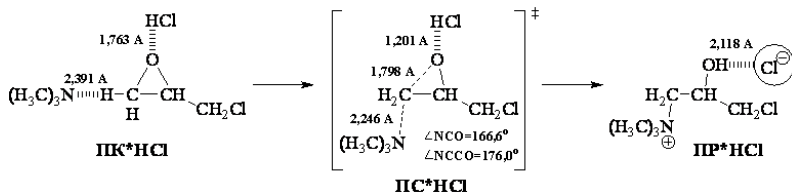
*кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії
Дніпровський державний аграрно-
економічний університет
м. Дніпро, Україна*

Епіхлоргідрин (ЕХГ) відноситься до розряду комерційно доступних епоксидних сполук, які знаходять широке практичне застосування у виробництві найрізноманітніших синтетичних продуктів, серед яких особливо варто відмітити гліцерол та епоксидні смоли, а також гуми та еластомери. Поряд із прикладним аспектом, значну зацікавленість представляє вивчення найбільш вірогідних механізмів та шляхів перебігу реакцій, які здійснюються за участю як самих епоксидних сполук, так і їхніх 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 в якості реакційних партнерів 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*-гліцидилування [1, с. 28].

Як показують результати кінетичного аналізу численних реакцій амінолізу епоксидних сполук, що перебігають за умов присутності мінеральних кислот, первинними процесами взаємодії такого типу є стадія попереднього утворення міжмолекулярних комплексів із протонованим 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-гідроксипропіл)триметиламоній хлорид з майже теоретичним виходом. 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. 1):



$$\Delta E_{\text{АКТ}} = 66,8 \text{ кДж/моль [B3LYP/6-311+G(d,p)]}$$

$$\Delta E_{\text{АКТ}} = 67,5 \text{ кДж/моль [MP2/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)]}$$

Рис. 1. Схема повного реакційного шляху розкриття епоксидного циклу молекули ЕХГ триметиламіном (ТМА) за умов електрофільної активації молекулою HCl, а також величини відповідних активаційних бар'єрів (кДж/моль)

Порівняння отриманих результатів з даними, одержаними раніше [2, с. 16], свідчить про суттєве зниження 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 не менше 41,0 кДж/моль та вказує на значний стабілізуючий вплив молекули гідроген хлориду на структуру перехідного стану (**ПС*HCl**), переважно за рахунок перенесення протона на атом Оксигену епоксидного циклу.

Наступним 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 з використанням методу поляризуючого континууму у наближенні *PCM-B3LYP/6-311+G(d,p)*. Результати розрахунків наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Геометричні параметри перехідних станів реакції розкриття епоксидного циклу ЕХГ третинними аліфатичними амінами (ТАА) за умов електрофільної активації молекулою НСІ, а також величини відповідних активаційних бар'єрів (κ Дж/моль), розраховані відносно ізольованих реагентів [ЕХГ–НСІ] + ТАА

ТАА	Довжини зв'язків, Å		Кути, град		$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
	С–О	С–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 (просторовий) фактор, адже зі збільшенням розмірів аліфатичних фрагментів, що знаходяться 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, переважно за рахунок проявів неспецифічної сольватації [3, с. 244].

Методика проведення квантово-хімічних розрахунків

Розрахунки з використанням методу функціоналу густини у наближенні *B3LYP/6-311+G(d,p)* та *MP2/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)* проводилися за допомогою програмного пакету Gaussian 03, Revision E.01. Для всіх стаціонарних точок розраховувалися набори коливальних частот, згідно з якими перехідні стани характеризувалися однією уявною частотою, а всі частоти структур, що відповідали мінімумам на

поверхні потенційної енергії, були позитивними. Енергетичні характеристики реакцій розраховувалися відносно суми енергій ізольованих реагентів та відповідних передреакційних комплексів у газовій фазі та розчині ацетонітрилу (сольватаційна модель *PCM*) з урахуванням спеціальних поправок на енергію нульових коливань.

Література:

1. 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>
2. 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>
3. Токар А. В. Квантово-хімічне дослідження реакційної здатності епіхлоргідрину та олігомерних продуктів на його основі при промотуванні полімеризаційних процесів. *New factors for the development of natural sciences in Ukraine and EU countries : scientific monograph.* Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2023. P. 235–259. <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-288-3-12>