

аліфатичний оксим містив лише ізонітрозогрупу і в проведених дослідженнях проявив себе слабким антиоксидантом.

Література

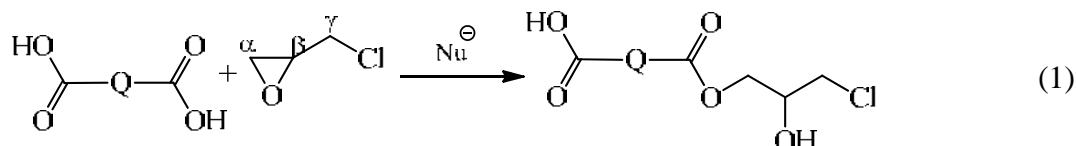
1. *Tevfik Özen, Murat Taş* Screening and evaluation of antioxidant activity of some amido-carbonyl oxime derivatives and their radical scavenging activities// *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. – 2009. – Vol. 24(5). – P. 1141–1147

УДК 547-311+544.18

НУКЛЕОФІЛЬНИЙ КАТАЛІТИЧНИЙ АЦИДОЛІЗ ЕПІХЛОРГІДРИНУ ДВОХОСНОВНИМИ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ І ЇХ ЕСТЕРАМИ

О. М. Калінський, К. С. Ютілова, Ю. М. Беспалько, О. М. Швед

Епіхлоргідрин (хлорметилоксиран, ЕХГ) виявляє високу реакційну здатність у реакціях з протонвмісними нуклеофільними реагентами. Його реакція з карбонowymi кислотами, крім широкого практичного застосування, є модельною для вивчення механізму нуклеофільного розкриття оксиранового циклу. Перспективним напрямком дослідження є отримання продуктів ацидолізу ЕХГ полікарбонowymi кислотами, що є розгалуженими мономерами для синтезу полімерних матеріалів з флексибілізуючими властивостями:



Як каталізатори реакції (1) виступають органічні та неорганічні солі, носієм нуклеофільного центру в яких є аніон. Каталітична активність солей в реакції ацидолізу оксиранів традиційно пояснюється з позицій їх дисоціації, зі зростанням ступеня якої збільшується нуклеофільність каталізатору. Однак ряд експериментальних досліджень показує, що дисоціація галогенідів лужних металів і четвертинного амонію в органічних розчинниках, близьких за полярністю до ЕХГ, є незначною і для них є характерним утворення іонних пар. Отже, механізм реакції (1) потребує обґрунтування нових гіпотез, які б враховували електрофільне сприяння катіона у складі іонної пари.

Метою роботи є моделювання поведінки двоосновної карбонОВОЇ кислоти і каталітичної активності бромідів і ацетатів лужних металів у реакції (1). Об'єкти дослідження: оксиран – ЕХГ; протонвмісні нуклеофільні реагенти – пропандіова (малонова) кислота та її метиловий естер; каталізатори – броміди і ацетати Li, Na, K. Методами квантової хімії знайдено рівноважні конфігурації перехідних станів (ПС) на шляху реакції (1). Оптимізацію ПС і розрахунок частот коливального спектру проведено методом DFT у наближенні B3LYP/6-31+G** для вакууму. Розрахунки здійснено у програмному комплексі PC FIREFLY 7.1.G. Належність локалізованих ПС відповідній реакції доведена спусками за процедурою IRC у долини реактантів і продуктів.

Розглянуто тилову атаку відносно α -Карбону, оскільки попередні розрахунки вказують на пріоритетність цього напрямку. Локалізовані рівноважні конфігурації ПС аніонів пропандіОВОЇ кислоти та її метилового естеру з ЕХГ (рис. 1), а також перехідні стани для тилової атаки бромід- та ацетат-аніону на α -атом Карбону.

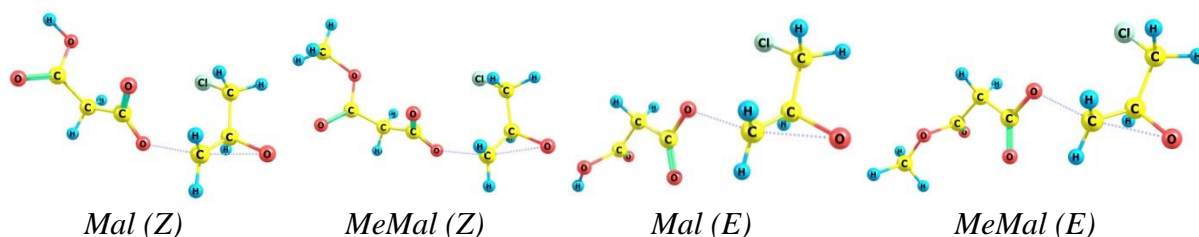


Рис. 1. Перехідні стани аніону пропандіової кислоти (*Mal*) і метилпропандіового естеру (*MeMal*) у конфігураціях *Z* і *E* в реакції (1)

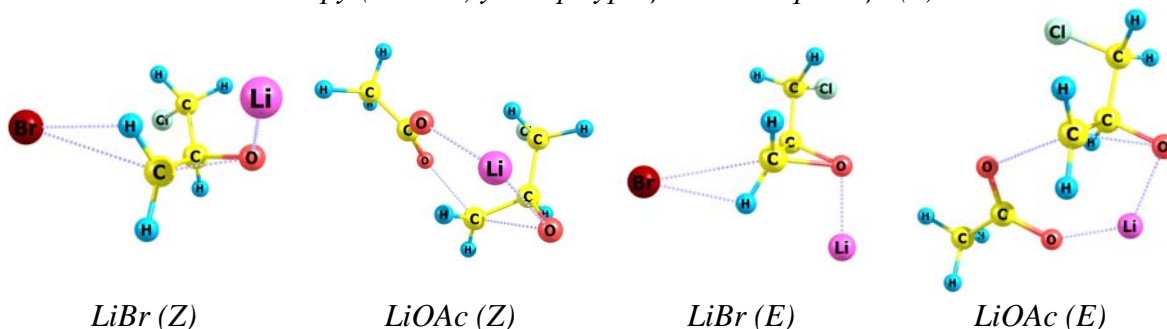


Рис. 2. Перехідні стани броміду і ацетату літію у конфігураціях *Z* і *E* в реакції (1)

Розраховано геометричні та активаційні параметри ПС у реакції (1). Встановлено, що енергія активації для аніону метилового естеру пропандіової кислоти менша, ніж для аніону пропандіової кислоти. Встановлено, що величини енергетичних бар'єрів для конфігурацій *Z* і *E* в межах одного катіону є дуже близькими. При збільшенні об'єму катіону енергія активації монотонно знижується. Перехідні стани з бромідами лужних металів у *E*-конфігурації є більш ранніми у порівнянні з *Z*-конфігурацією (рис. 3), ПС з ацетатами лужних металів за характером структури є приблизно однаковими.

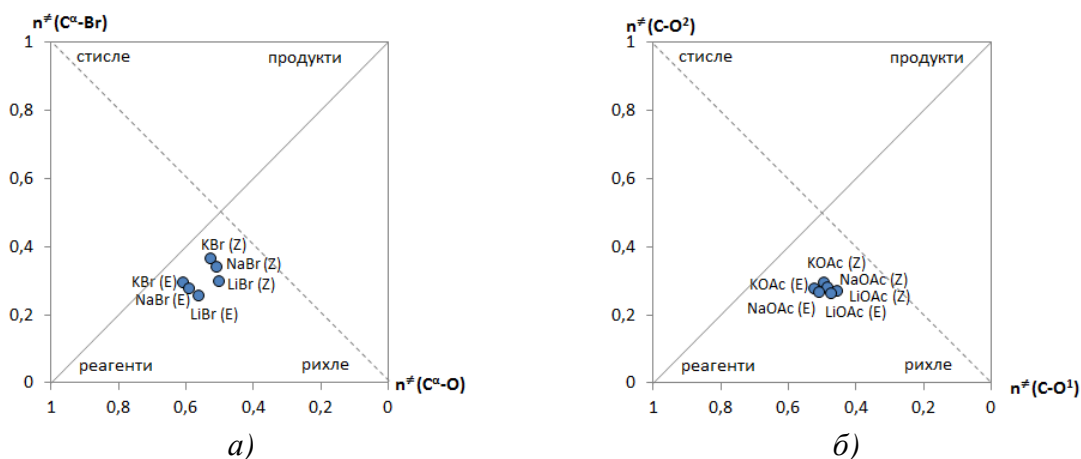


Рис. 3. Діаграми Мор О'Феррелла – Дженкса для перехідних станів бромідів (а) та ацетатів (б) лужних металів з ЕХГ

Таким чином, стадія естерифікації другої карбоксильної групи відбувається швидше, ніж першої карбоксильної групи. Доведено вплив катіона на швидкість розкриття оксиранового циклу при моделюванні реакційної здатності солей. Передбачувана ефективність розкриття епоксидного циклу найбільша для *KBr*. Отримані розрахункові дані є базовими для прогнозування кінетичних закономірностей ацидолізу ЕХГ двохосновними карбоновими кислотами та їх естерами в присутності бромідів і ацетатів лужних металів.