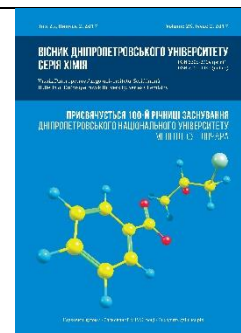




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.437.3

THE MODELING OF TETRAALKYLAMMONIUM BENZOATE BEHAVIOR IN 2-(CHLOROMETHYL)OXIRANE RING-OPENING BY ORGANIC ACIDS

Evgeniia A. Bakhalova, Yulia M. Bepalko, Elena M. Shved
Vasyl' Stus Donetsk National University, 21, 600-richya str., Vinnytsia, 21021, Ukraine
Received 29 June 2017; revised 26 June 2017; accepted 19 November 2017

Abstract

Reaction regioselectivity of the oxirane ring opening by the benzoate-anion of «2-(chloromethyl)oxirane – benzoic acid – tetraalkylammonium benzoate» system was studied by quantum-chemical methods. Transition state Z- and E-equilibrium configurations on the reaction path were evaluated for the backside and frontside attack by nucleophile on primary and secondary carbon atoms of 2-(chloromethyl)oxirane. Geometric and activation parameters of possible transition states were established for possible ring-opening ways. Via the values of the fraction of bond formation / cleavage it was shown that transitional states belong to dissociative. Possible paths of reaction proceeding through the mechanisms of nucleophilic substitution (S_N2 , S_N1 , "boundary" S_N2) were analyzed via the two-dimensional version of the More O'Ferrall-Jenks diagram. Conclusions about the stereo- and regioselectivity and the mechanism of oxirane ring-opening were done. It has been established that using of the benzoate anion as a nucleophile provides the S_N2 mechanism contribution increase and the "boundary" S_N2 mechanism contribution decrease, which leads to the reaction stereoselectivity and regioselectivity increase. The most favorable is the backside attack by the benzoate-anion (S_N2 mechanism), which promotes higher stereoselectivity of the reaction with chlorohydrin ether formation with a reverse configuration, further facilitated by the E configuration of the nucleophile and chloromethyl group in the transition state.

Keywords: 2-(chloromethyl)oxirane; benzoate-anion; benzoic acid; transition state; quantum-chemical modeling

МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕДІНКИ БЕНЗОАТІВ ТЕТРААЛКЛАМОНІУ В РЕАКЦІЇ РОЗКРИТТЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛУ 2-(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСИРАНУ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Євгенія А. Бахалова, Юлія М. Беспалько, Олена М. Швед
Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул 600-річчя, 21, Вінниця 21021, Україна

Анотація

Досліджено методами квантової хімії регіоселективність реакції розкриття оксиранового циклу бензоат-аніоном в системі «2-(хлорметил)оксиран – бензойна кислота – бензоат тетраалкіламонію». Знайдено рівноважні конфігурації можливих перехідних станів на шляху реакції у випадку тилової та фронтальної атаки нуклеофілом на первинний та вторинний атоми Карбону 2-(хлорметил)оксирану у Z- та E-конфігураціях. Оцінено геометричні та активаційні параметри можливих перехідних станів на шляху реакції. За величинами ступеню розриву / утворення зв'язку показано, що знайдені перехідні стани відносяться до дисоціативних. За допомогою двохвимірної версії діаграми Мор О'Ферелла-Дженкса проаналізовані можливі шляхи здійснення реакції за механізмами нуклеофільного заміщення (S_N2 , S_N1 , «граничний» S_N2). Зроблено висновки щодо механізму реакції розкриття оксиранового циклу та стерео- і регіоселективності реакції. Встановлено, що використання бензоат-аніона як нуклеофіла сприяє збільшенню внеска S_N2 механізму та зменшенню внеска «граничного» S_N2 механізму, що приводить до підвищення стерео- та регіоселективності реакції. Найбільш сприятливою є тилова атака бензоат-аніоном (S_N2 механізм), яка сприяє більш високій стереоселективності реакції з утворенням хлоргідринного ефіру з оберненою конфігурацією, чому додатково сприяє E-конфігурація нуклеофіла та хлорметильної групи в перехідному стані.

Ключові слова: 2-(хлорметил)оксиран; бензоат-аніон; бензойна кислота; перехідний стан; квантово-хімічне моделювання

*Corresponding author: Tel.: +380933350704; e-mail address: bahalova.j01@gmail.com

© 2017 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081710

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ БЕНЗОАТОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ В РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Евгения А. Бахалова, Юлия Н. Беспалько, Елена Н. Швед

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, ул. 600-летия 21, Винница 21021, Украина

Аннотация

Изучена методами квантовой химии региоселективность реакции раскрытия оксиранового цикла бензоат-анионом в системе «2-(хлорметил)оксиран – бензойная кислота – бензоат тетраалкиламмония». Найдены равновесные конфигурации возможных переходных состояний на пути реакции в случае тыловой и фронтальной атаки нуклеофилом на первичный и вторичный атомы углерода 2-(хлорметил)оксирана в Z- и E-конфигурациях. Оценены геометрические и активационные параметры возможных переходных состояний на пути реакции. По величинам степени разрыва / образования связи показано, что найденные переходные состояния относятся к диссоциативным. С помощью двухмерного варианта диаграммы Мор О'Ферелла-Дженкса проанализированы возможные пути осуществления реакции по механизмам нуклеофильного замещения (S_N2 , S_N1 , «пограничный» S_N2). Сделаны выводы о механизме реакции раскрытия оксиранового цикла, стерео- и региоселективности реакции. Установлено, что участие бензоат-аниона как нуклеофила способствует увеличению вклада S_N2 механизма и уменьшению вклада «граничного» S_N2 механизма, что приводит к повышению стерео и региоселективности реакции. Наиболее благоприятной является тыловая атака бензоат-анионом (S_N2 механизм), которая способствует более высокой стереоселективности реакции с образованием хлоргидринового эфира с обращенной конфигурацией, чему дополнительно способствует E-конфигурация нуклеофила и хлорметильной группы в переходном состоянии.

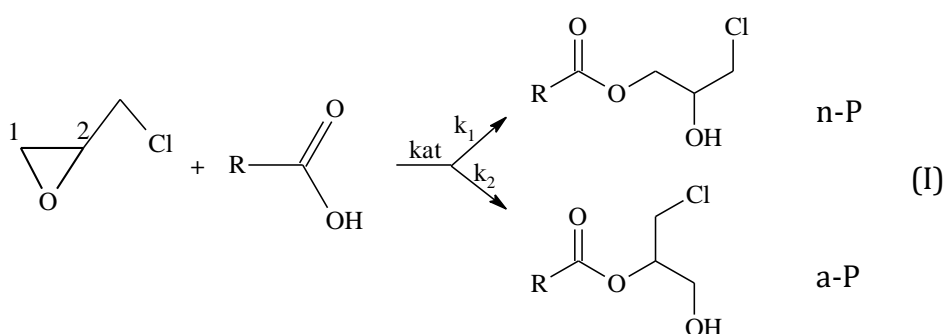
Ключевые слова: 2-(хлорметил)оксиран; бензоат-анион; бензойная кислота; переходное состояние; квантово-химическое моделирование

Вступ

Реакція оксиранів з гідроксилвмісними нуклеофільними реагентами в присутності основ є важливою не лише для розвитку теоретичних уявлень щодо реакційної здатності органічних сполук та механізмів реакцій, але й має широке практичне значення, зокрема, у хімії полімерів для добування епоксидних смол, модифікованих компонентів покриттів та клеїв, пластифікаторів; у синтезі речовин медичного призначення [1; 2; 3]. Дана реакція є

модельною при вивченні процесу детоксикації оксиранових сполук у біологічних системах під дією ферментів епоксигідролаз [4]. Важливим фактором для дослідження процесів у біологічних системах, у тонкому органічному синтезі є контроль стерео- та региоселективності реакції.

Розкриття циклу несиметричних оксиранів під дією карбонових кислот в присутності основ може здійснюватись за двома паралельними напрямками з утворенням ізомерних продуктів: «нормального» (**n-P**) і «аномального» (**a-P**) [5; 6]:



Scheme 1. Reaction of 2-(chloromethyl)oxirane with carboxylic acids in the presence of basic catalysts

Схема 1. Реакція 2-(хлорметил)оксирану з карбоновими кислотами в присутності основних каталізаторів

На співвідношення кількості ізомерів **n-P** і **a-P** впливає, в першу чергу, природа кислотного реагента та каталізатора [5; 7]. Ефективними каталізаторами реакції (1) є органічні основи – третинні аміни та галогеніди тетраалкіламонію [6; 7; 8]. Для пояснення їх каталітичної дії було запропоновано загальноосновний [6; 9], нуклеофільний механізм [9] та механізм

переносу аніона нуклеофільного реагента іонною парою [10]. Спільним у вказаних механізмах є утворення в ході реакції вихідними основами інтермедіатів – карбоксилатів триалкіламонію (R'_3HN^+OOCR у випадку третинних амінів) чи тетраалкіламонію (R'_4N^+OOCR у випадку галогенідів тетраалкіламонію).

Метою даної роботи є дослідження методами квантової хімії регіоселективності реакції розкриття оксиранового циклу в системі «2-(хлорметил)оксиран – бензойна кислота – бензоат тетраалкіламонію».

Об'єктами дослідження обрано 2-(хлорметил)оксиран (**I**) та бензоат-аніон (**II**).

Пояснення поведінки реагентів у реакції (1) з утворенням двох продуктів **n-P** і **a-P** можна надати з урахуванням можливих механізмів розкриття оксиранового циклу. В нейтральних та основних середовищах реалізуються механізми S_N2 або «граничний» S_N2 з можливістю атаки як на первинний (C^1), так і на вторинний (C^2) атоми Карбону з урахуванням стеричного фактора, чутливість до якого вища у випадку S_N2 механізму [5]. Таким чином, утворення виключно продукту «нормального» приєднання з атакою на первинний (C^1) атом Карбону є наслідком

здійснення реакції за S_N2 механізмом, у той час як утворення суміші «нормального» та «аномального» продуктів відбувається при реалізації «граничного» S_N2 механізму з можливістю атаки як на первинний (C^1), так і на вторинний (C^2) атоми Карбону. Аналіз експериментальних даних [7] (табл. 1) показує, що при ацидолізі 2-(хлорметил)оксирану бензойними кислотами в присутності як третинних амінів, так і галогенідів тетраалкіламонію утворюється переважно продукт «нормального» розкриття оксиранового циклу (**n-P**) з домішками «аномального» продукту (**a-P**). Тобто реакція (1) може здійснюватись за механізмами S_N2 та «граничного» S_N2 з нуклеофільною атакою карбоксилат-аніоном (Nu) на первинний (C^1) та вторинний (C^2) атоми Карбону.

Table 1

The yield of the «abnormal» product a-P in the reaction 2-(chloromethyl)oxirane with carboxylic acids (a, mol/L) in the presence of basic catalysts [7]

Кількість (%) продукту «аномального» приєднання в реакції (1) 2-(хлорметил)оксирану з бензойними кислотами (a, моль/л) в присутності основних каталізаторів [7]

Таблиця 1

R in $RC_6H_4(3)COOH$	pK_a	T, °C	a, mol/L	Catalyst	Product (a-P) yield, %
4- CH_3O	4.49	80	0.401	$(CH_3)_4NCl$	17.8
		80	1.250	$(CH_3)_4NCl$	20.0
H	4.18	60	0.300	$(C_2H_5)_4NBr$	24.8
		60	0.295	$PhN(CH_3)_2$	2.0
3- NO_2	3.49	60	0.297	$(C_2H_5)_4NBr$	26.2
		60	0.297	$PhN(CH_3)_2$	19.4
4- NO_2	3.44	80	0.247	$(CH_3)_4NCl$	25.3
3,5- NO_2	2.85	80	0.393	$(CH_3)_4NCl$	21.4
2- NO_2	2.17	60	0.300	$(C_2H_5)_4NBr$	24.4
		60	0.300	$PhN(CH_3)_2$	18.0

Результати та їх обговорення

Для моделювання найбільш оптимального напрямку атаки бензоат-аніоном оксиранового циклу на шляху реакції (1) методами квантової хімії [11; 12] знайдено рівноважні конфігурації можливих перехідних станів (ПС), які відповідають різним варіантам атаки бензоат-аніоном на атоми C^1 та C^2 2-(хлорметил)оксирану (рис. 1): тилова та фронтальна атака, взаємне розташування бензоат-аніона та хлорметильної групи в **I** (Z- та E-конфігурація).

Основні геометричні параметри перехідних станів 1 – 6 наведено у табл. 2, з якої видно, що атомні орбіталі атома Карбону **I** не спрямовані уздовж осі, що зв'язує атоми CO^1 . Це

призводить до відхилення кута O^1C^1Nu між зв'язками, які розриваються і утворюються, від характерного для процесів, що протікають за S_N2 механізмом, значення у 180° . Більш показовими є близькі до 180° величини кута O^1CC^1Nu , що відповідає антиперипланарній (ap) конформації перехідних станів з тиловою нуклеофільною атакою (ПС1, ПС2, ПС5, ПС6) та є енергетично більш вигідною. Аналіз величин ступеню розриву / утворення зв'язку показує, що розрив зв'язку $C-O^1$ переважає над утворенням $C-Nu$, отже, ПС1–ПС6 відносяться до дисоціативних.

Спуски за процедурою IRC в долини реагентів і продуктів підтверджують належність знайдених перехідних станів відповідним реакціям (рис. 2).

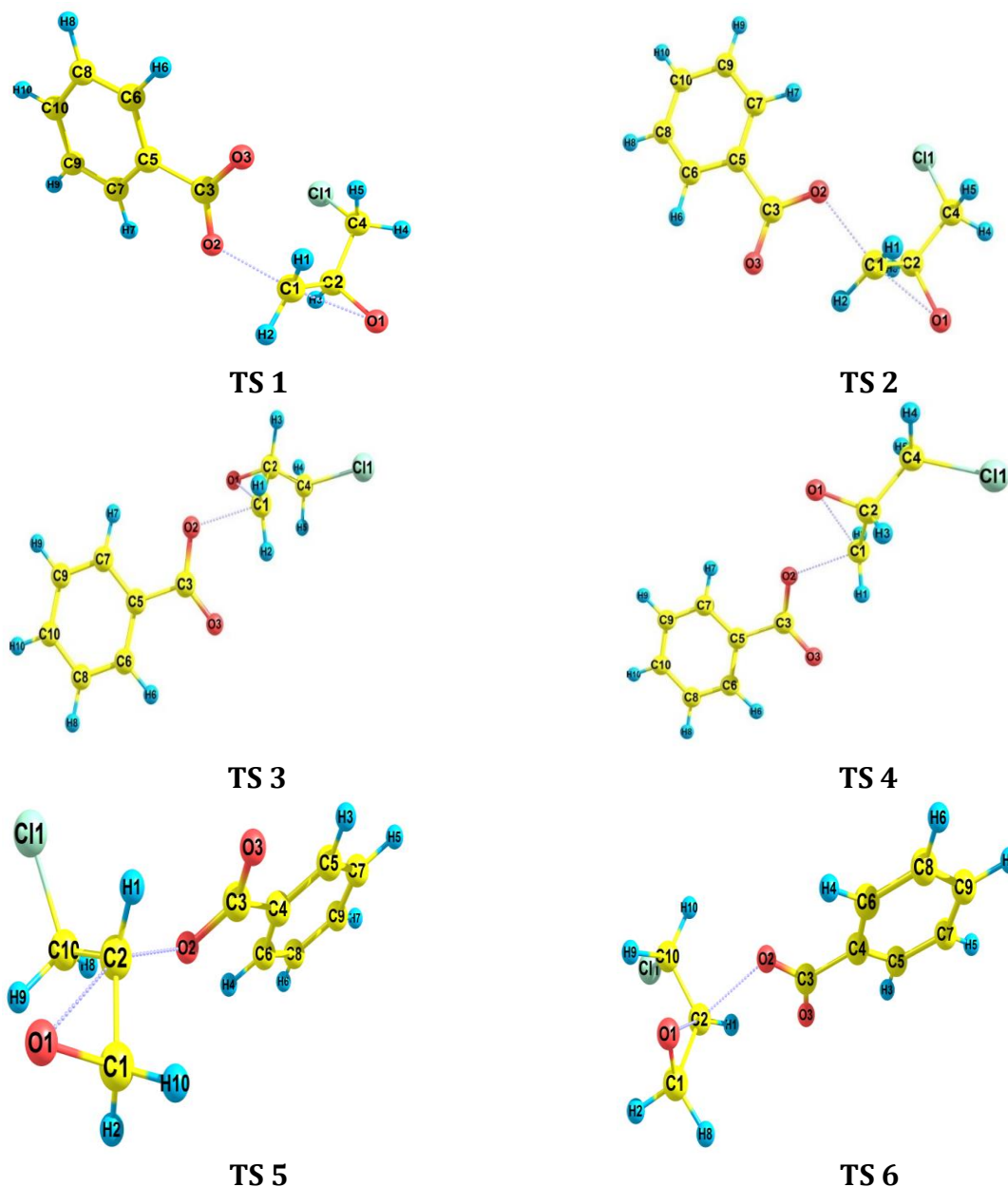


Fig. 1. The structure of transition states: TS1 and TS2 – backside attack on C¹ respectively Z- and E-configurations, TS3 and TS4 – frontside attack on C¹ respectively Z- and E-configurations, TS5 and TS6 – backside attack on C² respectively Z- and E-configurations (calculated in approximation B3LYP/6-31 + G** for the gas phase)

Рис. 1. Структура перехідних станів: ПС1 та ПС2 – тилова атака на С¹ відповідно Z- та E-конфігурації, ПС3 та ПС4 – фронтальна атака на С¹ відповідно Z- та E-конфігурації, ПС5 та ПС6 – тилова атака на С² відповідно Z- та E-конфігурації (розрахунок в наближенні B3LYP/6-31 + G** для газової фази)

Table 2

Geometrical parameters TS1 – TS6 (bond length l , angle \angle , bond order n^{\neq}), imaginary frequency value (ν) in the vibrational spectrum of transition states (B3LYP/6-31+G** (gas phase)) (Nu – benzoate anion)

Таблиця 2

Геометричні параметри ПС1 – ПС6 (довжина зв'язку l , кут \angle , порядок зв'язку n^{\neq}) і значення уявної частоти (ν) в коливальному спектрі перехідних станів (B3LYP/6-31+G** (газова фаза)) (Nu – бензоат-аніон)

TS	ν , cm ⁻¹	l , Å				\angle , °			n^{\neq}		
		NuC	C ² O ¹	C ¹ O ¹	C ¹ C ²	O ¹ CC	CCNu	O ¹ CNu	O ¹ CCNu	CO ¹	CNu
1	429	1.967	1.912	1.374	1.470	84.42	114.9	160.50	-179.4	0.466	0.323
2	424	1.987	1.899	1.377	1.467	83.72	114.2	160.10	177.2	0.471	0.314
3	403	2.128	2.066	1.369	1.468	93.45	119.8	81.56	-25.18	0.414	0.344
4	412	2.104	2.053	1.369	1.467	92.66	121.1	82.09	-23.79	0.416	0.346
5	410	1.935	1.366	1.993	1.483	88.70	110.9	154.00	177.2	0.405	0.327
6	411	1.924	1.367	2.004	1.486	89.13	113.1	153.90	166.9	0.413	0.328

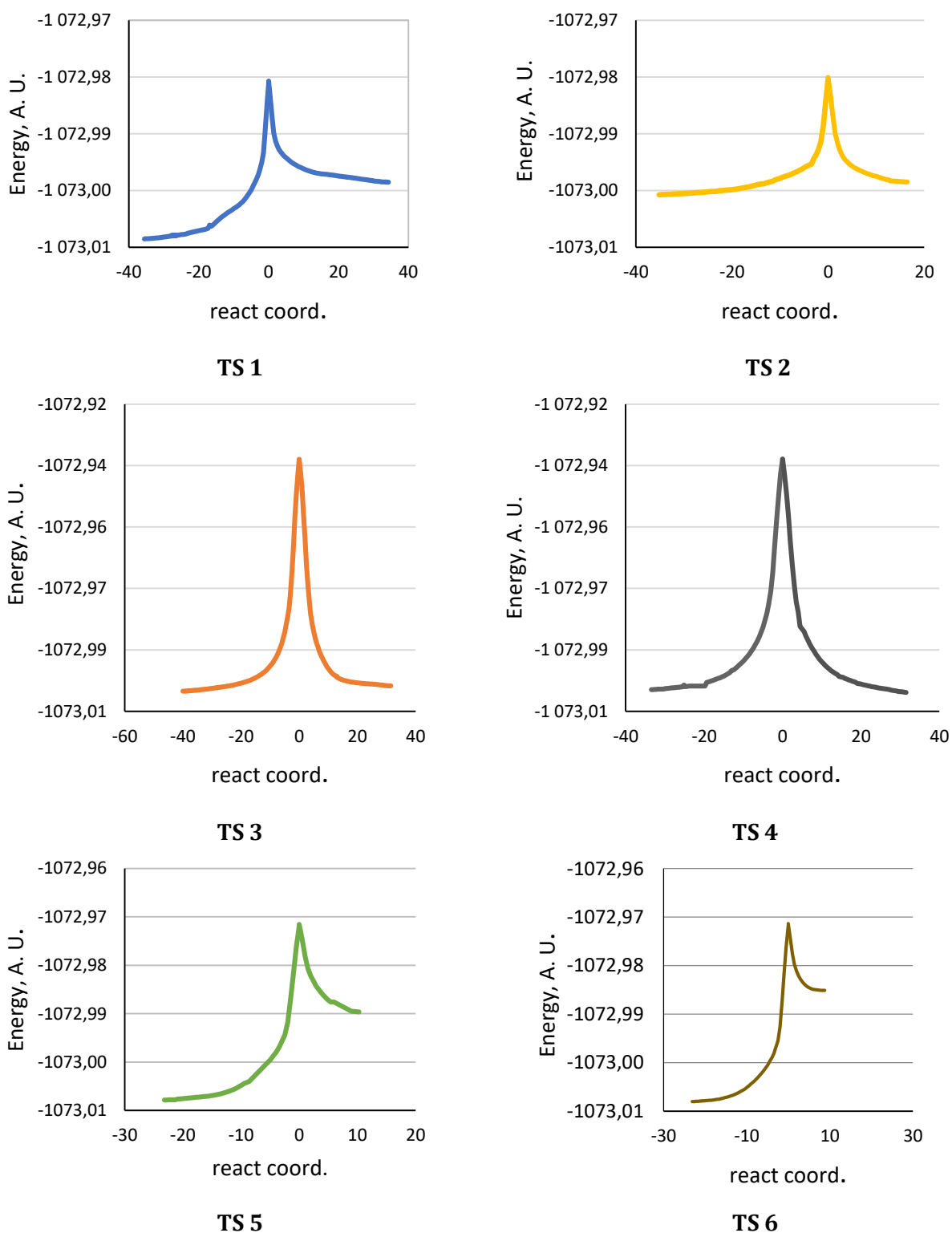


Fig. 2. Energy diagrams of the oxirane ring-opening by benzoate anion passed through TS1-TS6 for the gas phase

Рис. 2. Енергетичні діаграми реакції розкриття оксиранового циклу бензоат-аніоном через ПС1 – ПС6 для газової фази

Розраховані значення активаційних параметрів реакції розкриття оксиранового циклу через ПС1 – ПС6 представлені у [табл. 3](#)

Standard activation thermodynamic parameters (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger), activation energy (E_a) and rate constant (k) of reaction (1) evaluated in approximation B3LYP/6-31+G** for the gas phase

Таблиця 3

Стандартні активаційні термодинамічні параметри (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger), енергія активації (E_a) і константи швидкості (k) реакції (1), розраховані у наближенні B3LYP/6-31+G** для газової фази

TS	ΔH^\ddagger , kJ / mol	ΔS^\ddagger , kJ / mol·K	ΔG^\ddagger , kJ / mol	E_a , kJ / mol	k	k_c^a
1	74.9	-15.6	79.6	78.8	$7.18 \cdot 10^{-2}$	68.9
2	56.3	-32.5	66.0	60.4	17.1	$1.95 \cdot 10^4$
3	166.2	-22.8	173.0	172.8	$2.98 \cdot 10^{-18}$	$1.06 \cdot 10^{-15}$
4	166.2	-25.4	173.8	173.1	$2.23 \cdot 10^{-18}$	$7.43 \cdot 10^{-16}$
5	101.2	-22.5	94.5	100.8	$1.70 \cdot 10^{-4}$	0.188
6	95.7	-58.4	113.1	102.2	$9.64 \cdot 10^{-8}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$

^a k_c – concentrational rate constant calculated from k

Аналіз даних табл. 3 показує, що швидкість розкриття оксиранового циклу I в реакції (1) зростає в ряду: ПС4 \approx ПС3 < ПС6 < ПС5 < ПС1 < < ПС2 для газової фази з урахуванням порядку зменшення активаційних параметрів (E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger) та констант швидкості. Тобто, найбільш енергетично вигідним є ПС2 з тиловою нуклеофільною атакою на первинний атом C¹ у Е-конфігурації.

Пояснення закономірностей, які спостерігаються при реалізації реакції (1) в

системі «2-(хлорметил)оксиран – бензойна кислота – бензоат тетраалкіламонію» слід шукати в природі субстрату, атакуючого нуклеофілу та механізмі їх взаємодії.

Для аналізу можливих шляхів здійснення реакції за механізмами нуклеофільного заміщення (S_N2, S_N1, «граничний» S_N2) зручною є діаграма Мор О'Ферелла-Дженкса, двохвимірний варіант якої представлено на рис. 3.

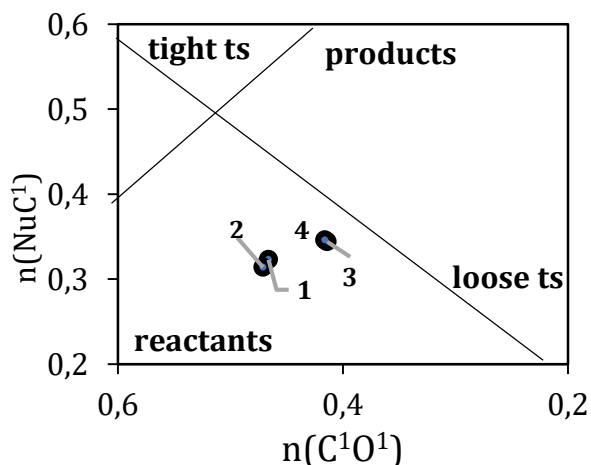


Fig. 3. The More O'Ferrell - Jenks diagram for TS1 -- TS4 on the path of reaction (1) for the gas phase.

Рис. 3. Діаграма Мор О'Ферелла - Дженкса для ПС1 -- ПС4 на шляху реакції (1) в газовій фазі.

Перехідні стани реакції при тильовій атаці нуклеофіла на-атом C¹ (ПС1 – ПС2) є більш дестабілізованими, реагентоподібними та стислими порівняно з перехідними станами при фронтальній атаці на C¹ (ПС3 – ПС4) та тильовій атаці на-атом C² (ПС5 – ПС6). Ступінь реагентоподібності та стислості ПС підвищується в ряду: ПС5 < ПС6 < ПС4 \approx ПС3 < ПС1 < ПС2. Найменша енергія активації реакції (~60 кДж / моль) спостерігається у випадку тильової атаки нуклеофілом на первинний атом C¹, найбільша – фронтальної атаки на C¹ (~170 кДж / моль). Тильова атака нуклеофілом на вторинний атом C² енергетично менш

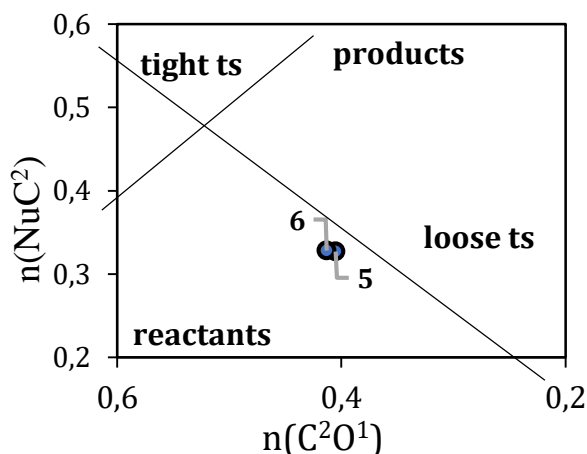


Fig. 4. The More O'Ferrell - Jenks diagram for TS5 -- TS6 on the path of reaction (1) for the gas phase.

Рис. 4. Діаграма Мор О'Ферелла-Дженкса для ПС5 -- ПС6 на шляху реакції (1) в газовій фазі.

сприятлива ніж на первинний C¹ (~100 кДж / моль).

Співставлення результатів квантово-хімічних розрахунків із закономірностями, що характерні механізмам нуклеофільного заміщення [5; 7; 8], дозволяє зробити висновки щодо стерео- та регіоселективності реакції (1) в системі «2-(хлорметил)оксиран – бензойна кислота – бензоат тетраалкіламонію». Використання бензоат-аніона як нуклеофіла зменшує внесок атаки на стерично більш затруднений вторинний атом C², що призводить до зменшення внеску «граничного» S_N2 механізму та підвищує регіоселективність реакції (1). Значно більш

сприятливою для атаки на C¹ є тилова атака бензоат-аніоном (S_N2 механізм), яка приводить до більш високої стереоселективності реакції з утворенням хлоргідринного ефіру з оберненою конфігурацією, чому додатково сприяє E-конфігурація Nu та CH₂Cl в перехідному стані.

Експериментальна частина

Квантово-хімічні розрахунки проведено з використанням програмного комплексу PC FIREFLY 7.1.G [13]. Побудова і візуалізація структур модельних об'єктів реалізована за допомогою програми ChemCraft [14].

Модельними об'єктами для квантово-хімічних розрахунків обрано оксиран – 2-(хлорметил)оксиран, нуклеофільний реагент – бензоат-аніон.

Визначення топологічних структур можливих перехідних станів на шляху реакції здійснювалось в наближенні B3LYP/6-31+G** для вакууму. При успішному завершенні пошуку сідлової точки на потенційній поверхні об'єднаної системи виконувався розрахунок обертальних постійних і частот нормальних коливань, а також суми за станами і термодинамічних функцій. Для стаціонарних точок проводився розрахунок нормальних коливань. Належність знайдених перехідних станів відповідних реакцій доведено спусками за процедурою IRC в долини реагентів і продуктів.

Оцінку величини константи швидкості процесу k_p через зміну термодинамічних функцій стану проведено за рівнянням [11]:

$$k_p = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}}, \quad (1)$$

де k_B та h – постійні Больцмана і Планка, відповідно.

На практиці зручніше працювати з константами $k_C \{(\text{час})^{-1}(\text{моль/л})^{\Delta\nu}\}$ [11]:

$$k_C = k_p (RT)^{n-1}, \quad (2)$$

ΔS^\ddagger – ентропія активації модельної реакції, розрахована за формулою [11]:

$$\Delta S^\ddagger = \sum_i S^\ddagger - \sum_i S_{\text{реаг}}, \quad (3)$$

де S^\ddagger – ентропія перехідного стану.

ΔH^\ddagger – ентальпія активації модельної реакції, розрахована за формулою [11]:

$$\Delta H^\ddagger = \sum_i (H + E_{\text{tot}} + ZPE)^\ddagger - \sum_i (H + E_{\text{tot}} + ZPE)_{\text{реаг}} \quad (4)$$

де E_{tot}^\ddagger – повна енергія перехідного стану без урахування енергії нульових коливань,

ZPE – енергія нульових коливань перехідного стану,

H^\ddagger – сума поступальної, обертальної та коливальної енергії перехідного стану.

ΔG^\ddagger – розрахункове значення ізобарно-ізотермічного потенціалу активації, яке описується рівнянням [11]:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (5)$$

Енергію активації реакції розраховано за рівнянням:

$$E_a = \sum_i (E_{\text{tot}} + ZPE)^\ddagger - \sum_i (E_{\text{tot}} + ZPE)_{\text{реаг}} \quad (6)$$

Поріг за градієнтом енергії у всіх розрахунках становив 10^{-4} (a.u./bohr), масштабуючий множник – 0.96 [15; 16].

Висновки

Дослідження стерео- та регіоселективності реакції в системі «2-(хлорметил)оксиран – бензойна кислота – бензоат тетраалкіламонію» методами квантової хімії дало змогу встановити, що енергетично більш сприятливим є розкриття оксиранового циклу за стерично менш затрудненим первинним атомом C¹ з тиловою атакою нуклеофілом. Показано, що використання бензоат-аніона як нуклеофіла сприяє збільшенню внеска S_N2 механізму та зменшенню внеска «граничного» S_N2 механізму, що призводить до підвищення стерео- та регіоселективності реакції (1).

Бібліографічні посилання

- [1] Bukowski A. Hydroxy functionalized porous polymer particles derived from mixtures of hydrophilic and hydrophobic monomers / A. Bukowski, W. Bukowski, S. Kleczynska [et al.] // Polimery. – 2016. – Vol. 61, N 9. – P. 616–624.
- [2] Бобылев В. А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков / В. А. Бобылев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – N 5. – С. 8–11.
- [3] Epihalohydrins in Organic Synthesis / G. S. Singh, K. Mollet, M. D'hooghe, N. De Kimpe // Chem. Rev. – 2013. – Vol. 113, N 3. – P. 1441–1498.
- [4] Lau E. Y. A theoretical of acid-catalyzed and nuncatalyzed ring-opening reaction of an oxirane by nucleophilic addition of acetate. Implications to epoxide hydrolase / E. Y. Lau, Z. E. Newby, Th. C. Bruice // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123, N 14. – P. 3350–3375.
- [5] Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность / Л. И. Касьян, А. О. Касьян, С. И. Оковитый, И. Н. Тарабара. – Днепропетровск: Изд-во Днепрпетр. ун-та, 2003. – 516 с.

- [6] Сорокин М. Ф. Изучение реакции α -окисей с протонодонорными соединениями в присутствии третичных аминов. I. Взаимодействие фенилглицидилового эфира с фенолом в присутствии третичных аминов / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде // Журнал органічної хімії. – 1966. – Т. 2, N 8. – С. 1463–1468.
- [7] Sinel'nikova M. A. Regioselectivity of the Acidolysis of 2-(Chloromethyl) oxirane with Aromatic Acids in the Presence of Organic Bases / M. A. Sinel'nikova, E. N. Shved // Russ. J. Org. Chem., 2014. – Vol. 50, N 3. – P. 332–336.
- [8] Шве́ц В. Ф. Кинетика и стереохимия реакции α -окисей с уксусной кислотой при катализе третичными аминами / В. Ф. Шве́ц, О. А. Тюкова // Журнал органічної хімії – 1971. – Т. 2, N 9. – С. 1847–1850.
- [9] Kinetics and mechanism of esterification of monoepoxies / N. Pal, A. Srivastava, S. Agrawal, J. S. P. Rai // Materials and Manufacturing Processes. – 2005. – Vol. 20, N 2. – P. 317–327.
- [10] Bakhtin S. Nucleophile-electrophile interactions in the reaction of oxiranes with carboxylic acids in the presence of tertiary amines / S. Bakhtin, E. Shved, Y. Bepal'ko // J. Phys. Org. Chem. – 2017. – Vol. 30, N 6. – P. 3717–3725.
- [11] Новаковская Ю. В. Определение термодинамических характеристик и кинетических характеристик элементарных реакций на основании квантовохимических расчетов / Ю. В. Новаковская. – М., 2010. – 59 с.
- [12] Gorb L. Quantum-Chemical Investigation of Epoxidic Compounds Transformation. Application for In Vitro and In Vivo Processes Modeling (Chapter 10). Book chapter in Application of Computational Techniques in Pharmacy and Medicine, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics Eds / L. Gorb, V. Kuz'min, E. Muratov // Springer Science. – 2014. – Vol. 17. – P. 295–323.
- [13] Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G. Retrieved from <http://www.classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm>
- [14] Grigoriy A. Zhurko, ChemCraftLite. Retrieved from <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
- [15] Scott A. P. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of hartree-fock, møller-plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors / A. P. Scott, L. Radom // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, N 41. – P. 16502–16513.
- [16] Transferable specific scaling factors for interpretation of infrared spectra of biomolecules from density functional theory / Y. Bouteiller, J.-C. Gillet, G. Gre'goire, J. P Schermann // J. Phys. Chem. A. – 2008. – Vol. 17, N 112. – P. 11656–11660.
- [4] Lau, E. Y., Newby, Z. E., Bruice, Th. C. (2001) A theoretical of acid-catalyzed and noncatalyzed ring-opening reaction of an oxirane by nucleophilic addition of acetate. Implications to epoxide hydrolase. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(14), 3350–3375. <http://dx.doi.org/10.1021/cr3003455>
- [5] Kas'yan, L. I., Kas'yan, A. O., Okovityy, S. I., Tarabara, I. N. (2003). [*Alicyclic epoxy compounds.Reactivity*]. Dnipropetr.: Dnepropetr. Univ. (in Russian)
- [6] Sorokin, M. F., Shode, L. G. (1966) [Study of the α -oxide reaction with proton-donating compounds over tertiary amines. I. Interaction of phenylglycidyl ether with phenol over tertiary amines]. *ZHOrH - Russ. J. Org. Chem.*, 2(8), 1463–1468. (in Russian)
- [7] Sinel'nikova, M. A., Shved, E. N. (2014) Regioselectivity of the Acidolysis of 2-(Chloromethyl) oxirane with Aromatic Acids in the Presence of Organic Bases. *Russ. J. Org. Chem.*, 50(3), 332–336 <http://dx.doi.org/10.1134/S107042801403004X>
- [8] Shvets, V. F., Tyukova, O. A. (1971). [Kinetics and stereochemistry of α -oxide reaction with acetic acid via the catalysis by tertiary amines]. *Russ. J. Org. Chem.*, 7(9), 1847–1850. (in Russian)
- [9] Pal, N., Srivastava, A., Agrawal, S., Rai, J. S. P. (2005). Kinetics and mechanism of esterification of monoepoxies. *Materials and Manufacturing Processes.*, 20(2), 317–327. <https://doi.org/10.1081/AMP-200042132>
- [10] Bakhtin, S., Shved, E., Bepal'ko, Y. (2017). Nucleophile-electrophile interactions in the reaction of oxiranes with carboxylic acids in the presence of tertiary amines. *J. Phys. Org. Chem.*, 30(6), 3717–3725. <http://dx.doi.org/10.1002/poc.3717>
- [11] Novakovskaya, Yu. V. (2010). [*Determination of thermodynamic characteristics and kinetic characteristics of elementary reactions based on quantum chemical calculations*]. Moscow, Russian Federation. (in Russian)
- [12] Gorb, L., Kuz'min, V., Muratov, E. (2014). Quantum-Chemical Investigation of Epoxidic Compounds Transformation. Application for In Vitro and In Vivo Processes Modeling (Chapter 10). Book chapter in Application of Computational Techniques in Pharmacy and Medicine, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics Eds. *Springer Science*, 17, 295–323. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-9257-8_10
- [13] Granovsky, A. A., Firefly version 7.1.G. Retrieved from <http://www.classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm>
- [14] Zhurko, G. A., ChemCraftLite. Retrieved from <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
- [15] Scott, A. P., Radom, L. (1996). Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of hartree-fock, moller-plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *J. Phys. Chem.*, 100(41), 16502–6513. [http://dx.doi.org/S0022-3654\(96\)00976-8](http://dx.doi.org/S0022-3654(96)00976-8)
- [16] Bouteiller, Y., Gillet, J.-C., Gre'goire, G., Schermann, J. P. (2008). Transferable specific scaling factors for interpretation of infrared spectra of biomolecules from density functional theory. *J. Phys. Chem. A.*, 112, 11656–11660. <http://dx.doi.org/10.1021/jp805854q>

References

- [1] Bukowski. A., Bukowski. W., Kleczynska. S., Dychtoń. K., Drajewicz. M. (2016). Hydroxy functionalized porous polymer particles derived from mixtures of hydrophilic and hydrophobic monomers. *Polimery*, 61(9), 616–624. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.616>
- [2] Bobylev. V. A. (2005). [Special epoxy resins for adhesives and sealants]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii - Polymer Science. Series D.*, 5, 8–11. (in Russian).
- [3] Singh, G. S., Mollet, K., D'hooghe, M., De Kimpe, N. (2013). Epihalohydrins in Organic Synthesis. *Chem.*