

UDC 547.233:544.435.4

## THE QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF HETEROCYCLIZATION MECHANISM FOR OLIGOMERIC PRODUCT OF EPICHLOROHYDRIN AMINOLYSIS: EPOXIDE OR THE DIOXANE?

Andrey V. Tokar\*, Halyna O. Petrushyna

Dnipro State University of Agriculture and Economics, 25 S. Yefremov Str., Dnipro, 49600, Ukraine

Received 23 April 2018; revised 01 September 2018; accepted 20 October 2018

### Abstract

The alternative pathways of intramolecular cyclization for oligomeric product of epichlorohydrin aminolysis by dimethylamine have been investigated at *ab initio* level of theory. The localized transition states geometry indicates a concerted mechanism of nucleophilic substitution, regardless of the process direction. By comparative analysis of activation parameters, which obtained in vacuo as well as in acetonitrile solution with the trace quantities of water as an «active» solvation partner of reaction, a great prevalence for the epoxide ring closure has shown relatively to the *p*-dioxane fragment formation. The similar energetic characteristics were also obtained in the case of complete replacement of acetonitrile with water, which indicates a steady reproduction of the values of activation barriers within the chosen theoretical approximation. In this way, the results of calculations confirm a decisive role of the polarizable effects of the medium in ensuring an appropriate level of regioselectivity and are in good agreement with the data for related processes obtained earlier.

**Keywords:** *ab initio* calculation; transition state; activation parameter; hydrogen bonding; solvation effect.

## КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ ОЛІГОМЕРНОГО ПРОДУКТУ АМІНОЛІЗУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ: ЕПОКСИД ЧИ ДІОКСАН?

Андрій В. Токар, Галина О. Петрушина

Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. С. Єфремова, 25, Дніпро, 49600, Україна

### Анотація

Із застосуванням *ab initio* методів квантової хімії досліджено альтернативні шляхи внутрішньомолекулярної циклізації олігомерного продукту 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 *p*-діоксановим фрагментом. Схожі енергетичні характеристики одержано також у випадку повної заміни ацетонітрилу на воду, що вказує на стійке відтворення значень активаційних бар'єрів у межах обраного теоретичного наближення. Таким чином, результати розрахунків підтверджують вирішальну роль поляризуючих ефектів середовища у забезпеченні належного рівня регіоселективності та добре узгоджуються із даними для споріднених процесів, одержаними раніше.

**Ключові слова:** *ab initio* розрахунок; перехідний стан; активаційний параметр; водневе зв'язування; сольватаційний ефект.

\* Corresponding author: tel: +380677243352; e-mail: atokar\_2004@ukr.net

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081809

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРНОГО ПРОДУКТА АМИНОЛИЗА ЭПИХЛОРИДРИНА: ЭПОКСИД ИЛИ ДИОКСАН?

Андрей В. Токарь, Галина А. Петрушина

Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. С. Ефремова, 25, Днепр, 49600, Украина

### Аннотация

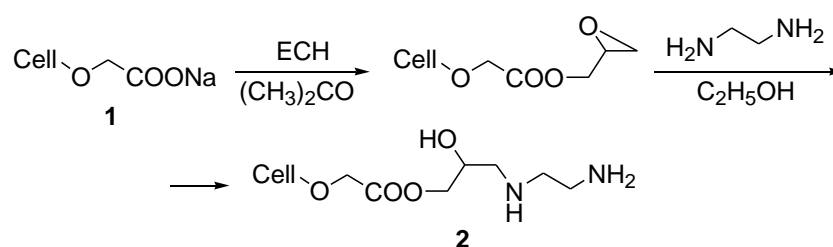
С использованием *ab initio* методов квантовой химии исследованы альтернативные пути внутримолекулярной циклизации олигомерного продукта аминолита эпихлоргидрина диметиламином. Геометрия локализованных переходных состояний свидетельствует о синхронном механизме нуклеофильного замещения независимо от направления протекания процесса. Путем сравнительного анализа активационных параметров, полученных для газовой фазы и в растворе ацетонитрила, содержащего следовые количества воды в роли «активного» сольватационного партнера реакции, показано значительное преобладание в образовании эпоксидного цикла по сравнению с *n*-диооксановым фрагментом. Сходные энергетические характеристики получены также в случае полной замены ацетонитрила на воду, что указывает на устойчивое воспроизведение значений активационных барьеров в рамках выбранного теоретического приближения. Таким образом, результаты расчетов подтверждают решающую роль поляризующих эффектов среды в обеспечении надлежащего уровня региоселективности и хорошо согласуются с данными для родственных процессов, полученными ранее.

**Ключевые слова:** *ab initio* расчет; переходное состояние; активационный параметр; водородное связывание; сольватационный эффект.

### Вступ

Епихлоргідрин (ЕХГ) належить до числа перспективних та широко розповсюджених у полімерній хімії сполук, що мають високу реакційну здатність по відношенню до різноманітних реагентів, серед яких окремо слід відмітити аміни та їх численні похідні [1]. Цікавість сучасних дослідників до реакцій такого типу легко пояснити перш за все з точки зору їх практичного застосування у синтезі полімерів на основі целюлози [2; 3], а

також одержання гідрогелів [4–6] та мембран [7]. Зокрема, при обробці натрієвої солі карбоксиметилцелюлози (1) розчином ЕХГ в ацетоні з подальшим додаванням етилендіаміну у середовищі абсолютного етанолу авторами [8] було одержано модифікований продукт 2, що має високу адсорбційну здатність по відношенню до іонів важких металів промислових стічних вод (схема 1):



Scheme 1. The chemical modification of carboxymethylcellulose sodium salt in ECH/Ethylenediamine system

Схема 1. 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 фрагменту чи рециклізації з утворенням нових гетероциклічних систем на їх основі [9–11]. Ці факти спонукають до вивчення найбільш вірогідних механізмів та шляхів здійснення вказаних процесів. Метою даної роботи є детальне теоретичне обґрунтування основних напрямків перебігу внутрішньо-молекулярної циклізації на прикладі

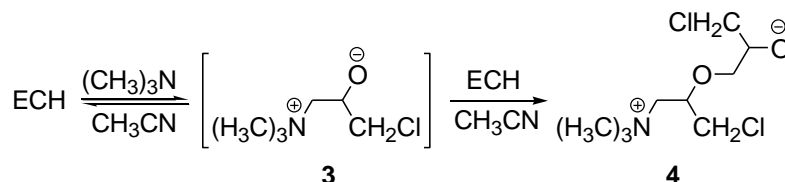
олігомерного продукту амінолізу ЕХГ диметиламином у газовій фазі та із урахуванням впливу сольватационних ефектів середовища за допомогою *ab initio* методів квантової хімії.

### Результати та їх обговорення

Як свідчать отримані раніше результати квантово-хімічних досліджень механізму амінолізу ЕХГ триметиламином [12], 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 (схема 2). 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** (схема 2) із конформаційно рухливим карбоновим ланцюгом:

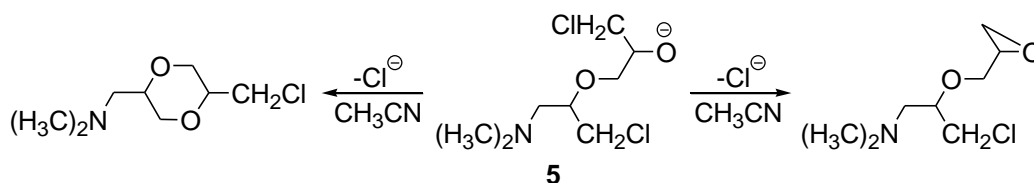


Scheme 2. The mechanism of ECH aminolysis by trimethylamine in acetonitrile solution

Схема 2. 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** (схема 3) з однією із альтернативних хлорметильних груп, даючи серед можливих продуктів реакції відповідно три- та шестичленні гетероциклічні системи:



Scheme 3. The alternative pathways of oligomer intramolecular cyclization

Схема 3. 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. 1).

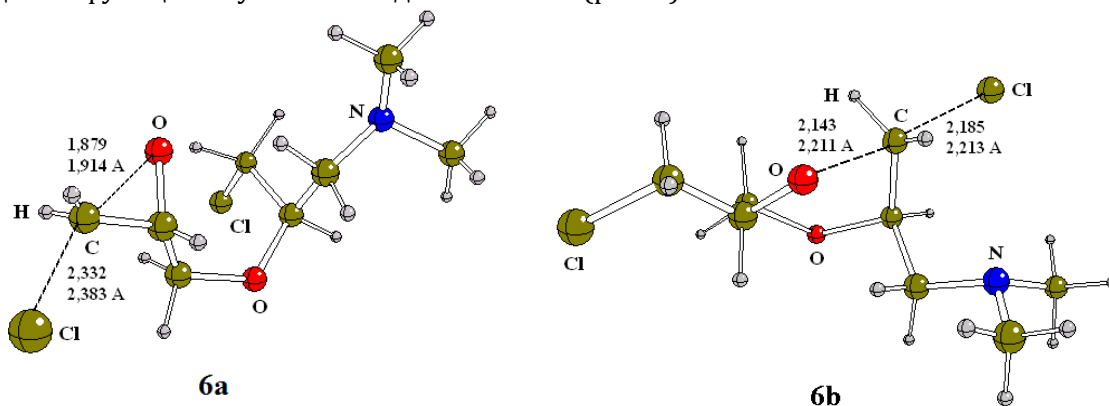


Fig. 1. The transition state structures for intramolecular cyclization with epoxide as well as *p*-dioxane fragment formation

Рис. 1. 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** (схема 3), що сприяло нівелюванню фактору конформаційного відбору реагентів та дозволило здійснити безпосереднє зіставлення одержаних результатів між собою (табл. 1). Порівняльний аналіз довжин зв'язків, що утворюються  $r(C-O)$  та розриваються  $r(C-Cl)$ , свідчить про пізній характер локалізованих перехідних станів, особливо при замиканні тричленного циклу. У цьому випадку

нуклеофільна атака здійснюється під кутом  $160-165^\circ$  по відношенню до відщеплюваної групи. У такий спосіб представлена геометрія в обох випадках цілком узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про синхронний механізм внутрішньо-молекулярного нуклеофільного заміщення [13-15]. 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.

Table 1

The standard activation parameters for different types of cyclization

Таблиця 1

Стандартні активаційні параметри для різних типів циклізації

№	B3LYP/6-311++G(d,p)			PBE1PBE/6-311++G(d,p)		
	$\Delta H^\ddagger$ , kJ/mol	$\Delta S^\ddagger$ , J/mol·K	$\Delta G^\ddagger$ , kJ/mol	$\Delta H^\ddagger$ , kJ/mol	$\Delta S^\ddagger$ , J/mol·K	$\Delta G^\ddagger$ , kJ/mol
<b>6a</b>	18.6	+4.7	17.2	29.6	+3.0	28.7
<b>6b</b>	29.0	-13.8	33.1	37.7	-13.6	41.8

Як свідчать результати проведених раніше теоретичних та експериментальних досліджень для споріднених процесів *N*-циклізації продуктів амінолізу ЕХГ на прикладі утворення чотиричленного азетидинієвого циклу [16-18], суттєвим внеском у стабілізацію відповідних перехідних станів є ефекти поляризації субстрату молекулами води, які виступають у ролі «активних» сольватаційних партнерів реакції [19; 20]. 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, а також енергетичні характеристики наведені на рис. 2 та у табл. 2 відповідно.

Слід зауважити, що утворювані системи водневих зв'язків вирізняються наявністю сильних взаємодій, які виникають безпосередньо між молекулами води, а також за участю атома Оксигену етерного типу в основному ланцюзі субстрату, тоді як при гідратації утворюваного іону  $Cl^-$  переважають лише слабкі взаємодії або сили електростатичної природи, які діють на відстанях понад  $2.500 \text{ \AA}$  [21]. У зв'язку із цим значний інтерес 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.

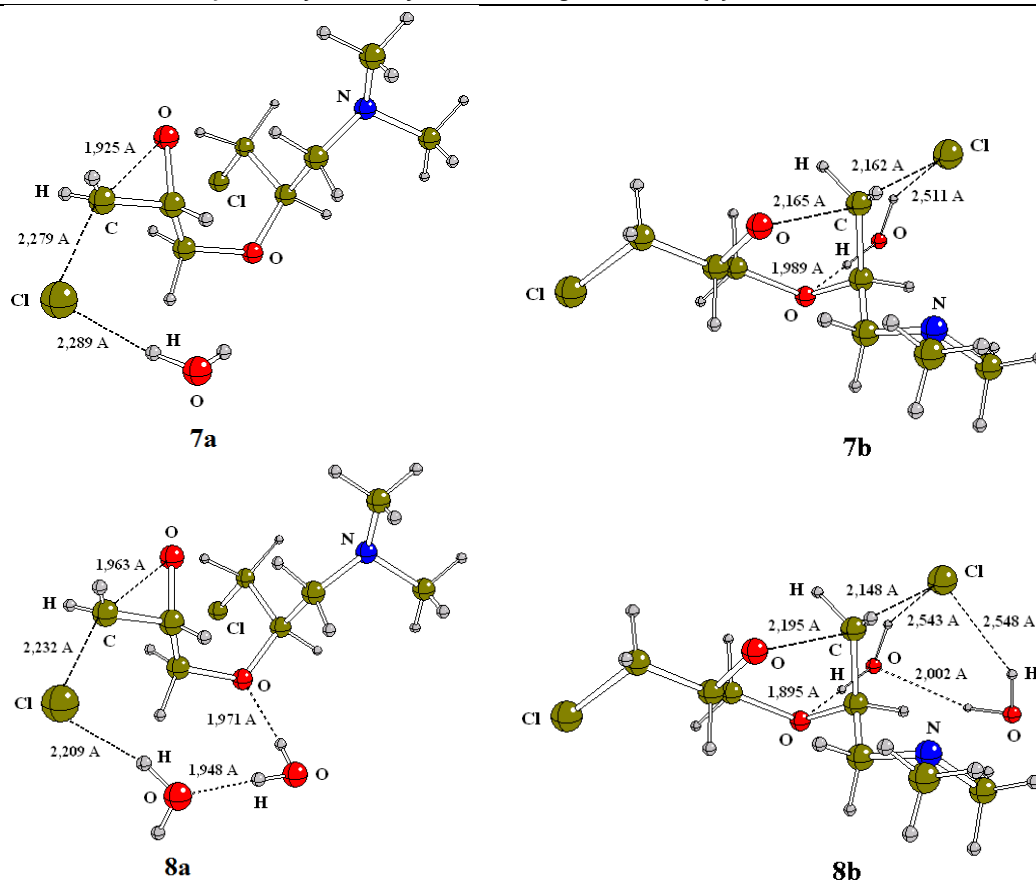


Fig. 2. The transition state structures for intramolecular cyclization with some specific solvation effects of water molecules

Рис. 2. Структури перехідних станів внутрішньомолекулярної циклізації із урахуванням ефектів специфічної сольватації молекулами води

The standard activation parameters of cyclization with promotion by water molecules

Table 2

Таблиця 2

Стандартні активаційні параметри циклізації при промотуванні молекулами води

№	PBE1PBE/6-311++G(d,p)		
	$\Delta H^\ddagger$ , kJ/mol	$\Delta S^\ddagger$ , J/mol·K	$\Delta G^\ddagger$ , kJ/mol
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

PBE1PBE/6-311++G(d,p)//PBE1PBE/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. 2) у середовищі розчинника, а також відповідних передреакційних комплексів із урахуванням поправок на енергію нульових коливань, запозичених із попередніх розрахунків [22]. 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 18.2 та 39.9 кДж/моль на користь замикання епоксидного фрагменту. Близькі енергетичні характеристики було одержано також у випадку повної заміни ацетонітрилу на воду ( $\epsilon=78.4$ ): 18.9 та 41.0 кДж/моль відповідно, що вказує на стійке відтворення значень

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 *CPCM-*

активаційних бар'єрів у межах обраного розрахункового наближення.

### Експериментальна частина

Комп'ютерний експеримент включав проведення квантово-хімічних розрахунків, що були виконані з використанням пакету програм Gaussian 03, Revision E.01 [23] із подальшою візуалізацією одержаних результатів у GaussView 3.0 [24]. Структуру молекул оптимізували у наближенні трипараметричного гібридного функціоналу V3-LYP та неемпірично узагальненого градієнтного наближення PBE1PBE із ідентичним набором базисних функцій 6-311++G(d,p). Характер стаціонарних точок на поверхнях потенційної енергії підтверджували розрахунком гармонійних коливальних частот. При цьому для структур перехідних станів було показано наявність лише однієї уявної частоти, тоді як для передреакційних комплексів всі набори частот виявилися позитивними. Стандартні енергетичні характеристики процесів циклізації оцінювали для газової фази, розчину в ацетонітрилі та у водному середовищі за участю сольватаційної моделі C-PCM [25].

### Висновки

Таким чином, одержані результати квантово-хімічних досліджень процесів утворення три- та шестичленних гетероциклічних систем на основі продуктів амінолізу ЕХГ диметиламіном незалежно від характеру застосованої 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 (молекулами ацетонітрилу) сольватації субстратів, що забезпечують належний рівень регіоселективності в утворенні кінцевих продуктів реакції.

### Подяки

Автори вдячні Українсько-Американській лабораторії комп'ютерної хімії ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків) за суттєву допомогу у проведенні квантово-хімічних розрахунків.

### Бібліографічні посилання

- [1] DOW™ Epichlorohydrin Product stewardship manual: Safe handling and storage. – USA: The Dow Chemical Company, 2007. – 47 p.
- [2] Bhattacharya, A. Polymer grafting and crosslinking / A. Bhattacharya, J. W. Rawlins, P. Ray. – Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2009. – P. 183.
- [3] Guo, B. Preparation of Flexible, Highly Transparent, Cross-Linked Cellulose Thin Film with High Mechanical Strength and Low Coefficient of Thermal Expansion / B. Guo, W. Chen, L. Yan // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2013. – Vol. 1, N 11. – P. 1474–1479. Way of Access: <https://doi.org/10.1021/sc400252e>
- [4] Sengel, S. B. Halloysite-carboxymethyl cellulose cryogel composite from natural sources / S. B. Sengel, M. Sahiner, N. Aktas, N. Sahiner // Appl. Clay Sci. – 2017. – Vol. 140. – P. 66–74. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.031>
- [5] Liu, S. Characterization and behavior of composite hydrogel prepared from bamboo shoot cellulose and  $\beta$ -cyclodextrin / S. Liu, W. Luo, H. Huang // Int. J. Biol. Macromol. – 2016. – Vol. 89. – P. 527–534. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.023>
- [6] Udoetok, I. A. Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution / I. A. Udoetok, R. M. Dimmick, L. D. Wilson, J. V. Headley // Carbohydr. Polym. – 2016. – Vol. 136. – P. 329–340. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.032>
- [7] Hadidi, M. Fouling behavior of zwitterionic membranes: Impact of electrostatic and hydrophobic interactions / M. Hadidi, A. L. Zydney // J. Membr. Sci. – 2014. – Vol. 452. – P. 97–103. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.062>
- [8] Thanh, N. D. Some Derivatives of Cellulose with Diethanolamine and Ethylenediamine / N. D. Thanh, D. T. Tuyen // 13th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13), 1–30 November 2009: abstr. – f002.
- [9] Li, Y.-W. A facile synthesis of the oxazolidinone antibacterial agent linezolid / Y.-W. Li, Y. Liu, Y.-C. Jia, J.-Y. Yuan // Chin. Chem. Lett. – 2013. – Vol. 24, N 3. – P. 230–232. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2013.01.039>
- [10] Synthesis of amine functionalized cellulose nanocrystals: optimization and characterization / S. P. Akhlaghi [et al.] // Carbohydr. Res. – 2015. – Vol. 409. – P. 48–55. Way of Access: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.03.009>
- [11] Arbenz, A. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures / A. Arbenz, L. Avérous // Green Chem. – 2015. – Vol. 17, N 5. – P. 2626–2646. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1039/C5GC00282F>
- [12] Токарь, А. В. Квантово-химическое исследование механизма реакции эпихлоргидрина с триметиламином в газовой фазе / А. В. Токарь, В. П. Ренге, А. А. Артемошина, С. И. Оковитый // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім. – 2012. – Т. 20, N 18. – С. 78–82.
- [13] Merrill, G. N. The gas-phase reactivity of epichlorohydrin with hydroxide / G. N. Merrill // J. Phys. Org. Chem. – 2004. – Vol. 17, N 3. – P. 241–248. Way of Access: <https://doi.org/10.1002/poc.722>
- [14] Merrill, G. N. A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under basic conditions in the gas phase and solution / G. N. Merrill //

- J. Phys. Org. Chem. – 2007. – Vol. 20, N 1. – P. 19–29. Way of Access: <https://doi.org/10.1002/poc.1119>
- [15] Shields, E. S. A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under acidic conditions in the gas phase and aqueous solution / E. S. Shields, G. N. Merrill // J. Phys. Org. Chem. – 2007. – Vol. 20, N 12. – P. 1058–1071. Way of Access: <https://doi.org/10.1002/poc.1255>
- [16] Concellon, J. M. Nucleophilic ring closure and opening of aminoiodohydrins / J. M. Concellon, P. L. Bernad, J. A. Perez-Andres // Tetrahedron Lett. – 2000. – Vol. 41, N 8. – P. 1231–1234. Way of Access: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)02250-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)02250-9)
- [17] Jeziorna, A. Synthesis of polyfunctional phosphorodithioates and structural analogues mediated by azetidinium ions and epoxides / A. Jeziorna, J. Helinski, B. Krawiecka // Tetrahedron Lett. – 2003. – Vol. 44, N 16. – P. 3239–3243. Way of Access : [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(03\)00638-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(03)00638-5)
- [18] Couty, F. Azetidines: New Tools for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles / F. Couty, G. Evano // Synlett. – 2009. – N 19. – P. 3053–3064. Way of Access : <https://doi.org/10.1055/s-0029-1218299>
- [19] Токар, А. В. Теоретическое изучение влияния сольватационных эффектов среды на механизм гетероциклизации N,N-диалкиламинохлоргидринов / А. В. Токар // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – N 2. – С. 9–11.
- [20] Tokar, A. V. The quantum-chemical investigation of N-cyclization reaction mechanism for epichlorohydrin aminolysis products / A. V. Tokar // Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – 2014. – Vol. 22, N 2. – P. 27–30. Way of Access : <https://doi.org/10.15421/081418>
- [21] Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М.: Лаборатория знаний, 2017. – 522 с.
- [22] Merrick, J. P. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors / J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, N 45. – P. 11683–11700. Way of Access: <https://doi.org/10.1021/jp073974n>
- [23] Gaussian 09, Revision A.02 / M. J. Frisch [et al.]. – Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2016.
- [24] Бутырская, Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.
- [25] Хельтге, Х.-Д. Молекулярное моделирование: теория и практика / Х.-Д. Хельтге, В. Зиппль, Д. Роньян, Г. Фолькерс. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 319 с.
- [5] Liu, S., Luo, W., & Huang, H. (2016). Characterization and behavior of composite hydrogel prepared from bamboo shoot cellulose and  $\beta$ -cyclodextrin. *Int. J. Biol. Macromol.*, 89, 527–534. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.05.023
- [6] Udoetok, I. A., Dimmick, R. M., Wilson, L. D., & Headley, J. V. (2016). Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution. *Carbohydr. Polym.*, 136, 329–340. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.09.032
- [7] Hadidi, M., & Zydney, A. L. (2014). Fouling behavior of zwitterionic membranes: Impact of electrostatic and hydrophobic interactions. *J. Membr. Sci.*, 452, 97–103. doi: 10.1016/j.memsci.2013.09.062
- [8] Thanh, N. D., & Tuyen, D. T. (2009). Some Derivatives of Cellulose with Diethanolamine and Ethylenediamine. 13<sup>th</sup> International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13).
- [9] Li, Y.-W., Liu, Y., Jia, Y.-C., & Yuan, J.-Y. (2013). A facile synthesis of the oxazolidinone antibacterial agent linezolid. *Chin. Chem. Lett.*, 24(3), 230–232. doi: 10.1016/j.ccllet.2013.01.039
- [10] Akhlaghi, S. P., Zaman, M., Mohammed, N., Brinatti, C., Batmaz, R., Berry, R., Loh, W., & Tam, R. C. (2015). Synthesis of amine functionalized cellulose nanocrystals: optimization and characterization. *Carbohydr. Res.*, 409, 48–55. doi: 10.1016/j.carres.2015.03.009
- [11] Arbenz, A., & Avérous, L. (2015). Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. *Green Chem.*, 17(5), 2626–2646. doi: 10.1039/C5GC00282F
- [12] Tokar, A. V., Renge, V. P., Artemoshyna, A. A., & Okovytyy, S. I. (2012). [The quantum-chemical investigation of epichlorohydrin-trimethylamine reaction mechanism in vacuo]. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 20(18), 78–82 (in Russian).
- [13] Merrill, G. N. (2004). The gas-phase reactivity of epichlorohydrin with hydroxide. *J. Phys. Org. Chem.*, 17(3), 241–248. doi: 10.1002/poc.722
- [14] Merrill, G. N. (2007). A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under basic conditions in the gas phase and solution. *J. Phys. Org. Chem.*, 20(1), 19–29. doi: 10.1002/poc.1119
- [15] Shields, E. S., & Merrill, G. N. (2007). A computational study into the reactivity of epichlorohydrin and epibromohydrin under acidic conditions in the gas phase and aqueous solution. *J. Phys. Org. Chem.*, 20(12), 1058–1071. doi: 10.1002/poc.1255
- [16] Concellon, J. M., Bernad, P. L., & Perez-Andres, J. A. (2000). Nucleophilic ring closure and opening of aminoiodohydrins. *Tetrahedron Lett.*, 41(8), 1231–1234. doi: 10.1016/S0040-4039(99)02250-9
- [17] Jeziorna, A., Helinski, J., & Krawiecka, B. (2003). Synthesis of polyfunctional phosphorodithioates and structural analogues mediated by azetidinium ions and epoxides. *Tetrahedron Lett.*, 44(16), 3239–3243. doi: 10.1016/S0040-4039(03)00638-5
- [18] Couty, F., & Evano, G. (2009). Azetidines: New Tools for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles. *Synlett.*, (19), 3053–3064. doi: 10.1055/s-0029-1218299
- [19] Tokar, A. V. (2013). [The theoretical investigation of the medium solvation effects in heterocyclization mechanism of N,N-dialkylaminohydroxydrins]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (2), 9–11 (in Russian).
- [20] Tokar, A. V. (2014). The quantum-chemical investigation of N-cyclization reaction mechanism for epichlorohydrin aminolysis products. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 22(2), 27–30.

## References

- [1] The Dow Chemical Company (2007). DOW™ Epichlorohydrin Product Stewardship Manual: Safe Handling and Storage.
- [2] Bhattacharya, A., Rawlins, J. W., & Ray, P. (2009). *Polymer grafting and crosslinking*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons Inc.
- [3] Guo, B., Chen, W., & Yan, L. (2013). Preparation of Flexible, Highly Transparent, Cross-Linked Cellulose Thin Film with High Mechanical Strength and Low Coefficient of Thermal Expansion. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1(11), 1474–1479. doi: 10.1021/sc400252e
- [4] Sengel, S. B., Sahiner, M., Aktas, N., & Sahiner, N. (2017). Halloysite-carboxymethyl cellulose cryogel composite from natural sources. *Appl. Clay Sci.*, 140, 66–74. doi: 10.1016/j.clay.2017.01.031

- [doi: 10.15421/081418](https://doi.org/10.15421/081418)
- [21] Tsirelson, V. G. (2017). [*The quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids*]. Moscow, Russian Federation: Laboratory of Knowledge (in Russian).
- [22] Merrick, J. P., Moran, D., & Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111(45), 11683–11700.  
[doi: 10.1021/jp073974n](https://doi.org/10.1021/jp073974n)
- [23] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A. Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., & Fox, D. J. (2016). *Gaussian 09 (Revision A.02)* [Computer software]. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [24] Butyrskaya, E. V. (2011). [*Computational chemistry: bases of theory and work with the programs of Gaussian and GaussView*]. Moscow, Russian Federation: SOLON-PRESS (in Russian).
- [25] Holtje, H.-D., Sippl, W., Rognan, D., & Folkers, G. (2013). [*Molecular Modeling. Basic Principles and Applications*]. Moscow, Russian Federation: BINOM. Laboratory of Knowledge (in Russian).