

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

**ДВНЗ “УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”**



**МАТЕРІАЛИ
І ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ НАУКОВОЇ
КОНФЕРЕНЦІЇ**

**“Теоретичні та експериментальні аспекти
сучасної хімії та матеріалів”**

10 квітня 2017

**Дніпро
“ Середняк Т.К. ”
2017**

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ ФЕНОЛИЗА

ЭПИХЛОРИДРИНА БИСФЕНОЛОМ А:

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Токарь А.В., Лупко К.О., Чигвинцева О.П.

Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет

ул. Сергея Ефремова, 25, 49600, г. Днепр

atokar_2004@ukr.net

С использованием не эмпирически обобщенного градиентного приближения PBE1PBE/6-311++G(d,p) изучены особенности раскрытия эпоксидного цикла молекулы эпихлоргидрина (ЭХГ) анионной формой дифенилолпропана (бисфенола А), образующейся за счет депротонирования по одной из двух гидроксильных групп фенольного типа. Такого рода процессы представляют значительный интерес с точки зрения синтеза диановых эпоксидных смол, находящих широкое применение в качестве связующих в производстве высокопрочных композиционных материалов [1]. Теоретическая модель, наряду со структурой реагентов, включала также молекулу фенола в качестве электрофильного активатора эпоксидного цикла ЭХГ. Полученные результаты расчетов представлены на рис. 1.

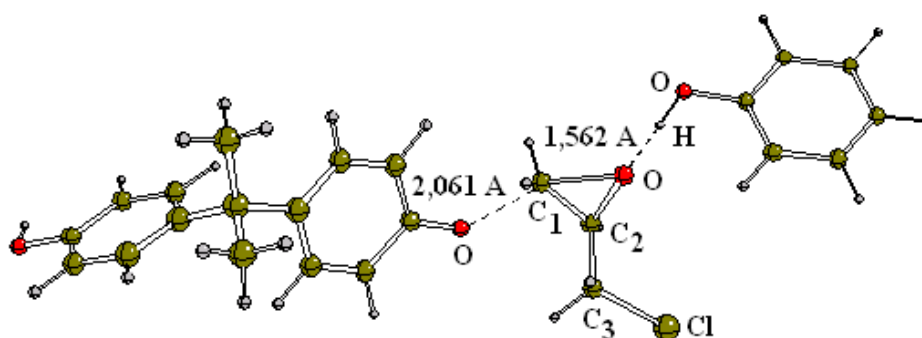


Рис. 1. Структура переходного состояния каталитической реакции фенолиза ЭХГ бисфенолом А в газовой фазе

Для сравнения нами был изучен аналогичный процесс в условиях отсутствия стабилизирующего влияния фенола (рис. 2). Расчет активационных параметров обеих реакций при стандартных условиях (табл. 1) позволил оценить каталитические эффекты этого взаимодействия.

Таблица 1. Активационные параметры газофазного фенолиза ЭХГ бисфенолом А при стандартных условиях (25°С, 1 атм.)

Характер процесса	$\Delta H_{\text{АКТ}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{АКТ}}$, Дж/моль·К	$\Delta G_{\text{АКТ}}$, кДж/моль	$E_{\text{АКТ}}$, кДж/моль
Некаталитический	74,6	-42,2	87,2	76,9
Каталитический	34,2	-55,4	50,7	37,1

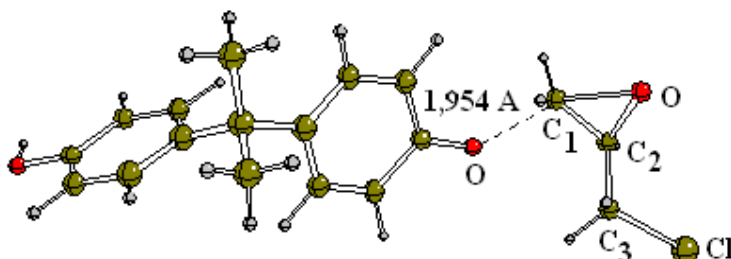


Рис. 2. Структура переходного состояния некаталитической реакции фенолиза ЭХГ бисфенолом А в газовой фазе

В случае расчетного приближения MP2/6-311++G(d,p)//PBE1PBE/6-311++G(d,p) соответствующее значение энергии активации для каталитического процесса оказывается весьма близким полученному ранее и составляет 38,2 кДж/моль, указывая на хорошую сходимость результатов. Таким образом, общий каталитический эффект составляет ~ 40,0 кДж/моль и способствует заметному ускорению реакции, которое уже при 500°С отвечает ~ 500 кратному увеличению ее скорости.

Сходные каталитические эффекты наблюдаются также для реакций газофазного аминолита ЭХГ гидрохлоридами третичных аминов. Первичными процессами взаимодействия такого типа является стадия образования межмолекулярных комплексов с протонированным атомом кислорода эпоксидного цикла. В случае взаимодействия ЭХГ с гидрохлоридом триметиламина расчетное приближение MP2/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p) постулирует уменьшение соответствующих активационных барьеров со 108,5 кДж/моль для некаталитического процесса до 67,5 кДж/моль с учетом электрофильной активации молекулой хлороводорода.

Литература

[1] Токар А.В. Довідниковий словник з полімерної хімії / А.В. Токар. – Дніпро: ДДАЕУ–ДНУ, 2016. – 152 с.