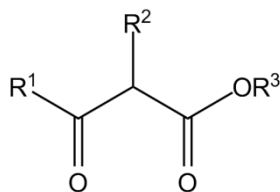


ХІМІЧНІ НАУКИ**Міщенко А.М.***інженер-технолог I категорії;***Трунова О.К.***доктор хімічних наук, завідувач відділу,**Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського**Національної академії наук України***НАПІВЕМПІРИЧНИЙ РОЗРАХУНОК БУДОВИ ТА ВІДНОСНОЇ СТІЙКОСТІ КЕТОННИХ КОНФОРМЕРІВ β -КЕТОЕСТЕРІВ**

β -Кетоестери належать до класу 1,3-дикарбонільних сполук, в молекулах яких одна з карбонільних груп сполучена з атомом кисню замісника OR^3 :



Висока електронегативність кисню та вплив неподілених електронних пар атома О замісника OR^3 зумовлюють перерозподіл електронної густини в молекулах цих сполук, що робить їх цікавими об'єктами для дослідження методами розрахункової квантової хімії [1]. Аналіз літератури [1–4] засвідчує, що будову та властивості β -кетоестерів зазвичай моделюють за допомогою неемпіричних (*ab initio*) методів, які часто потребують відчутних затрат комп'ютерних ресурсів. Натомість використання напівемпіричних методів дозволяє суттєво скоротити час проведення розрахунків, в окремих випадках – без значного погіршення їх точності.

Тому метою даної роботи є проведення напівемпіричного розрахунку будови та енергетики кетонних конформерів чотирьох найпростіших аліфатичних ацетоацетатів ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$): метилацетоацетату (meacas, $R^3 = CH_3$), етилацетоацетату (etacas, $R^3 = C_2H_5$), пропілацетоацетату (pracas, $R^3 = C_3H_7$) та алілацетоацетату (alacas, $R^3 = C_3H_5$), а також порівняння отриманих результатів з результатами неемпіричних розрахунків, наявних у літературі.

Первинний конформаційний аналіз β -кетоестерів проводився за допомогою процедури Conformational Search (метод ММ+), вбудованої у програмний пакет HyperChem. Будова окремих конформерів уточнювалась напівемпіричним методом PM7 з врахуванням ефектів електронної кореляції за методом CISDT у програмі MOPAC2012. У результаті для meacas, etacas і pracas одержано три основні стійкі конформери, а для alacas – чотири (табл. 1).

Таблиця 1

**Теплота утворення ΔH , відносна енергія E ,
величини двогранних кутів θ_1 і θ_2 та сила відштовхування F
між атомами О стійких кетонних конформерів
та U -форми β -кетоестерів**

Конформер	ΔH , кДж/моль	E , кДж/моль	θ_1 , град.	θ_2 , град.	F , у.о.
meасас					
(<i>s,a</i>)	-570,07	0	41,8	112,0	0,027
(<i>s,-a</i>)	-569,95	0,12	26,6	-145,2	0,025
(<i>a,-a</i>)	-567,42	2,65	167,8	-102,0	0,030
U -форма	-551,49	18,58	0	0	0,036
etасас					
(<i>s,a</i>)	-605,60	0	44,8	111,1	0,028
(<i>s,-a</i>)	-605,43	0,17	27,6	-145,2	0,025
(<i>a,-a</i>)	-603,88	1,72	145,8	-91,7	0,032
U -форма	-583,65	21,95	0	0	0,037
prасас					
(<i>s,-a</i>)	-627,04	0	33,2	-148,1	0,025
(<i>s,a</i>)	-626,86	0,18	37,4	113,1	0,028
(<i>-a,-a</i>)	-625,18	1,86	-129,3	-148,7	0,026
U -форма	-605,23	21,81	0	0	0,037
alасас					
(<i>s,-a</i>)	-504,50	0	33,9	-148,7	0,025
(<i>s,a</i>)	-504,18	0,32	40,5	112,8	0,027
(<i>a,a</i>)	-503,48	1,02	127,3	150,4	0,025
(<i>a,-a</i>)	-502,46	2,04	145,6	-90,9	0,032
U -форма	-484,47	20,03	0	0	0,036

Кетонні конформери β -кетоестерів можуть існувати у 3 основних формах (S , W і U , рис. 1), які відрізняються взаємною просторовою орієнтацією двох карбонільних груп, що характеризується величинами двогранних кутів θ_1 ($O1C2C3C4$) і θ_2 ($O5C4C3C2$) (рис. 2).

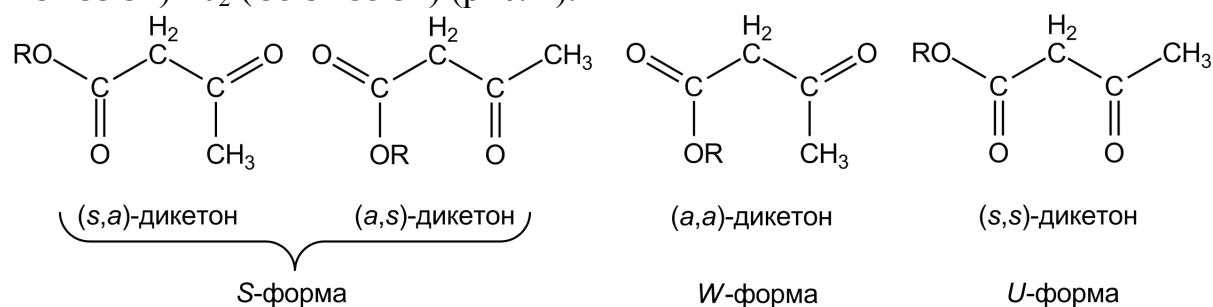


Рис. 1. Кетонні форми ацетоацетатів

З результатів розрахунків видно, що *S*-конформації мають меншу енергію порівняно з *W*-конформаціями. Для *теасас* і *етасас* найбільш енергетично вигідним є (*s,a*)-конформер (рис. 2, *a*, *б*), що узгоджується з результатами розрахунків *ab initio* [2–4]. З іншого боку, неемпіричні розрахунки вказують на наявність другого стійкого (*a,s*)-конформеру *S*-форми *теасас* [2,3]. Проведені напівемпіричні обчислення показали, що для *теасас* (*a,s*)-конформація ($\theta_1 = 94,3^\circ$, $\theta_2 = 2,2^\circ$) відповідає сідловій точці першого порядку й енергія цієї конформації на 6,66 кДж/моль вища за енергію (*s,a*)-конформеру. Натомість для всіх β -кетоестерів стійкою є (*s,-a*)-конформація. При подовженні вуглеводневого ланцюга замісника OR^3 від 2 до 3 атомів вуглецю (*s,-a*)-конформер (рис. 2, *в*, *г*) стає більш енергетично вигідним, ніж (*s,a*). Для *грасас* результатом оптимізації геометрії *W*-форми є (*-a,-a*)-конформер (при спробі оптимізувати геометрію (*a,-a*)-конформеру, молекула переходить у найвигіднішу *S*-конформацію). Ненасичений *аласас* відрізняється від насичених β -кетоестерів наявністю додаткового стійкого (*a,a*)-конформеру.

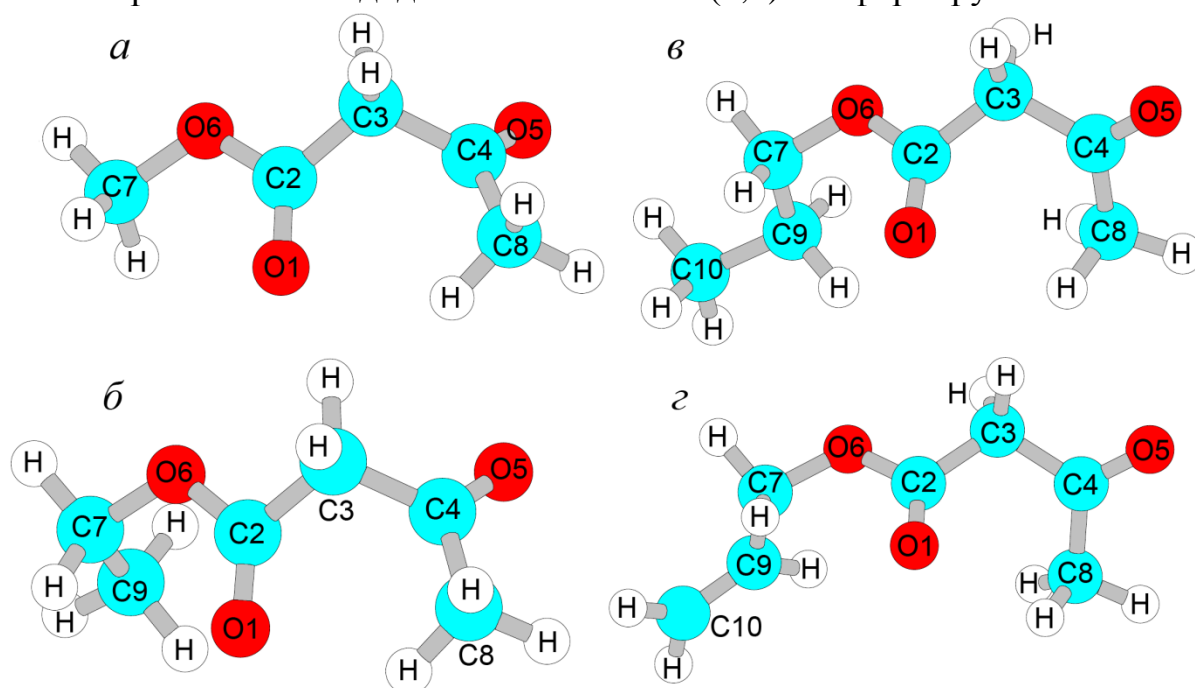


Рис. 2. Будова найстійкіших кетонних конформерів β -кетоестерів: *теасас* (*a*), *етасас* (*б*), *грасас* (*в*), *аласас* (*г*)

Відносна стійкість кетонних конформерів β -дикарбонільних сполук переважно зумовлена електростатичним відштовхуванням між атомами кисню карбонільних груп [4]. У випадку β -кетоестерів необхідно також враховувати негативний заряд на другому атомі кисню естерної групи. На підставі закону Кулона для сили відштовхування F між атомом кисню кетонної CO -групи й атомами кисню естерної $C(O)O$ -групи можна записати:

$$F = q(O5) \left[\frac{q(O1)}{R_{5,1}^2} + \frac{q(O6)}{R_{5,6}^2} \right],$$

де q – маллікеновські заряди на атомах, R – відстань між відповідними атомами.

Розраховані значення F для кожного конформеру наведено у табл. 1, в якій для порівняння також представлено дані для U -форми (точкова група симетрії C_s). Для всіх β -кетоестерів U -форма характеризується найбільшим електростатичним відштовхуванням і, відповідно, найвищою енергією (ця конформація відповідає максимуму на поверхні потенціальної енергії взаємного розміщення CO -груп). З результатів розрахунків видно, що для конформерів S -форми відштовхування загалом менше, порівняно з конформерами W -форми, що корелює з їх відносною енергією. Для α,α -стійкість (α,α) -конформеру можна пояснити низькою величиною F . Для всіх β -кетоестерів $(s,-\alpha)$ -конформація характеризується меншим відштовхуванням, ніж (s,α) . Це узгоджується з розрахованими значеннями відносних енергій E для pr і al , проте суперечить результатам розрахунків для me і et . Для pr величини F для S - і W -форм дуже близькі. Таким чином, модель, що враховує електростатичне відштовхування між негативними зарядами на атомах кисню, здатна пояснити лише зменшення стійкості кетонних форм β -кетоестерів у ряду $S > W > U$. Очевидно, що складніші варіації енергії для окремих конформерів зумовлені більш складними взаємодіями в молекулах, які не враховує запропонована проста модель. З іншого боку, відхилення також можуть бути викликані неточностями напівемпіричного розрахунку маллікеновських зарядів.

Список використаних джерел:

1. Belova N. V., Sliznev V. V., Oberhammer H., Girichev G. V. // J. Mol. Struct. – 2010. – Vol. 978. – P. 282–293.
2. Schiavoni M. M., Di Loreto H. E., Hermann A., Mack H.-G., Ulic S. E., Della Védova C. O. // J. Raman Spectrosc. – 2001. – Vol. 32. – P. 319–329.
3. Belova N. V., Oberhammer H., Girichev G. V. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – Vol. 108. – P. 3593–3597.
4. Charif I. E., Mekelleche S. M., Villemin D. // J. Theor. Comput. Chem. – 2010. – Vol. 9. – P. 1021–1032.