

УДК 539.19 : 544.18 : 544.12 : 547.484.34

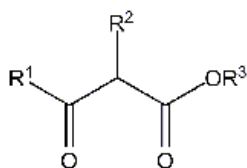
А.М.Міщенко, О.К.Трунова

НАПІВЕМПІРИЧНИЙ РОЗРАХУНОК БУДОВИ
ТАУТОМЕРНИХ ФОРМ АЛІФАТИЧНИХ β -КЕТОЕСТЕРІВ

З використанням напівемпіричного методу РМ7 проведено розрахунок будови ізомерних форм та енергетики конформаційних і таутомерних перетворень найпростіших аліфатичних β -кетоестерів (метил-, етил-, пропіл- і алілацетоацетату). Знайдено, що серед кетонних таутомерів найменшу енергію має конформер з *S*-подібною формою фрагмента [ОСССО], що зумовлено мінімальним електростатичним відштовхуванням між трьома атомами кисню в молекулі β -кетоестеру. Найстійкішим енольним таутомером є *cis*-ізомер, в якому енолізація відбувається при атомі кисню карбонільної, а не естерної СО-групи. Внаслідок делокалізації π -зв'язків енольні таутомери мають плоску будову (точкова група C_s), а їх стійкість додатково зумовлена наявністю в молекулах внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Розраховані константи кето-енольної рівноваги ($K = 0.1\text{—}0.5$) свідчать про незначне зміщення рівноваги у бік утворення кетонного таутомеру.

Ключові слова: β -кетоестери, напівемпіричні розрахунки, РМ7, конформаційний аналіз, внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, кето-енольна рівновага.

ВСТУП. Чільне місце у сучасній координаційній хімії традиційно посідають комплекси металів різної природи з β -дикарбонільними лігандами [1–3]. Це, в свою чергу, зумовлює активне вивчення будови та властивостей β -дикетонів за допомогою як експериментальних фізико-хімічних методів [4–9], так і теоретичних квантово-хімічних розрахунків [9–17]. Менш дослідженими лишаються β -кетоестери — дикарбонільні сполуки, в молекулах яких одна з СО-груп сполучена з атомом кисню замісника OR^3 [18–24]:



Висока електронегативність та вплив неподілених електронних пар атома кисню замісника OR^3 зумовлюють перерозподіл електронної густини в молекулах зазначених β -дикарбонільних сполук, що проявляється у відмінності фізико-хімічних властивостей (константи кислотної дисоціації [19, 25], константи кето-енольної рівноваги [17, 20] тощо) β -кетоестерів та β -дикетонів, а також може бути причиною іншого способу координації β -дикарбонільних лігандів у

комплексах [26]. Таким чином, знання особливостей просторової та електронної конфігурації β -кетоестерів важливе при дослідженні комплексів на їх основі, оскільки будова та властивості координаційних сполук значною мірою визначаються будовою та властивостями лігандів, що входять до їх складу.

В останні десятиріччя для дослідження просторової та електронної структури молекул широко застосовується розрахункова квантова хімія [27, 28]. Використання напів- та неемпіричних методів дозволяє загалом адекватно моделювати просторову будову [9, 11, 13, 22], енергетичні характеристики [11, 13] та коливальні спектри [14, 15, 21, 24] молекул β -дикарбонільних сполук.

Аналіз літературних даних засвідчує, що будову та властивості β -кетоестерів зазвичай моделюють за допомогою неемпіричних (*ab initio*) методів [21–24]. Добре відомо, що високоточні неемпіричні розрахунки потребують відчутних затрат комп'ютерних ресурсів. Натомість напівемпіричні методи дозволяють суттєво скоротити час проведення розрахунків, в окремих випадках — без значного погіршення їх точності [27, 29]. Одним з найсучасніших таких методів є РМ7, що належить до групи методів модифікованого нехтування диференціальним переكري-

© А.М.Міщенко, О.К.Трунова, 2015

ванням [30]. У літературі відсутні відомості про моделювання β -дикарбонільних сполук із застосуванням зазначеного методу, тому видається цікавим виконати напівемпіричний розрахунок будови ізомерних форм та енергетики таутомерних і конформаційних перетворень найпростіших β -кетоестерів, а також порівняти одержані результати з результатами неемпіричних розрахунків та експериментальних фізико-хімічних методів дослідження.

Зважаючи на вищенаведене, об'єктами даної роботи обрано чотири аліфатичних ацетоацетати ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$): метилацетоацетат (meacac, $R^3 = \text{CH}_3$), етилацетоацетат (etacac, $R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$), пропілацетоацетат (pracac, $R^3 = \text{C}_3\text{H}_7$) та алілацетоацетат (alacac, $R^3 = \text{C}_3\text{H}_5$).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Побудова моделей молекул таутомерних форм β -кетоестерів, а також первинна оптимізація їх геометрії та конформаційний аналіз проводили методом молекулярної механіки (силове поле MM+) у середовищі NucleChem [31]. Розрахунок просторової будови молекул, теплоти утворення, малікенівських зарядів на атомах, а також сканування поверхонь потенціальної енергії (ППЕ) внутрішнього обертання виконували напівемпіричним методом PM7 у програмі MORAC 2012 [32] під управлінням графічного інтерфейсу MoCalc [33]. Локалізацію молекулярних орбіталей енольного таутомеру meacac здійснювали за методом, наведеним у роботі [34].

На основі оптимізованих геометрій для найстійкіших кетонних та енольних таутомерів розраховували термодинамічні характеристики (ентальпія та ентропія). Константу кето-енольної рівноваги $K = [\text{енол}]/[\text{кетон}]$ обчислювали за рівнянням:

$$K = \exp \frac{-\Delta G}{RT} = \exp \frac{-(\Delta H - T\Delta S)}{RT} = \exp \frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}, \quad (1)$$

де ΔH , ΔS і ΔG — різниця ентальпії, ентропії і вільної енергії Гіббса найстійкіших енольного та кетонного таутомерів, $R = 8.31$ Дж/(К·моль), $T = 298$ К [23, 25]. Молярну частку енолу в рівноважній суміші знаходили за формулою:

$$w_{\text{енол}} = K/(K+1). \quad (2)$$

Усі розрахунки проводили в наближенні

ізолюваних молекул у газовій фазі. Нумерацію атомів у молекулах кетонних та енольних таутомерів β -кетоестерів зображено на рис. 1.

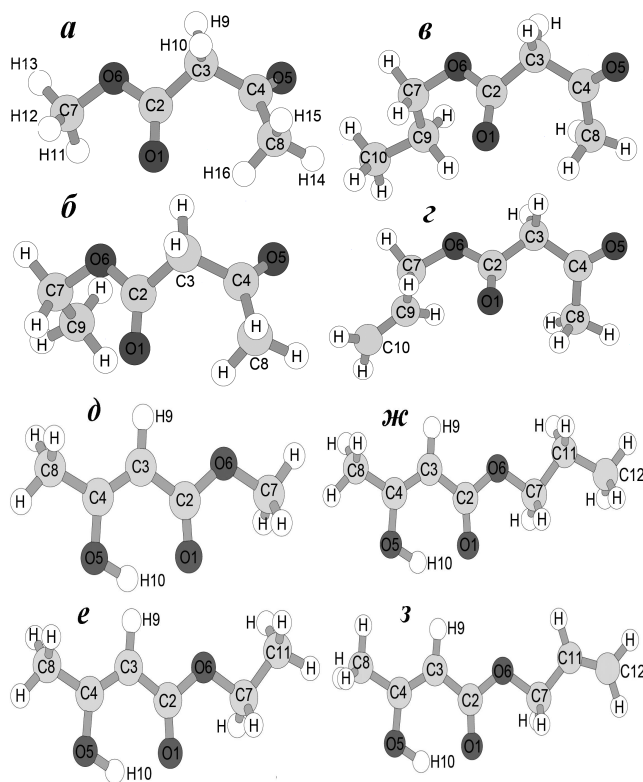


Рис. 1. Будова найстійкіших кетонних (а–д) та енольних (е–з) конформерів β -кетоестерів: meacac (а, д), etacac (б, е), pracac (в, ж) і alacac (г, з).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для β -кетоестерів, що досліджуються у даній роботі, як і для всіх β -дикарбонільних сполук, характерною є кето-енольна таутомерія, в результаті якої вони можуть існувати у формі наступних таутомерів: кетонного, двох *цис*-енольних та двох *транс*-енольних (рис. 2). Внаслідок спряження подвійних зв'язків $\text{C}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{C}$ енольні таутомери мають плоску будову фрагмента $[\text{OCC}(\text{H})\text{CON}]$ [9, 11, 12, 21], причому *цис*-ізмери стійкіші, ніж *транс*, за рахунок утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку [11, 14, 20]. Для кетонної форми, в свою чергу, можливі щонайменше три форми конформаційних ізомерів (*S*, *W* і *U*), які відрізняються взаємною просторовою орієнтацією двох CO -груп та характеризуються величинами двограних кутів $\theta_1(\text{O1C2C3C4})$ і $\theta_2(\text{O5C4C3C2})$

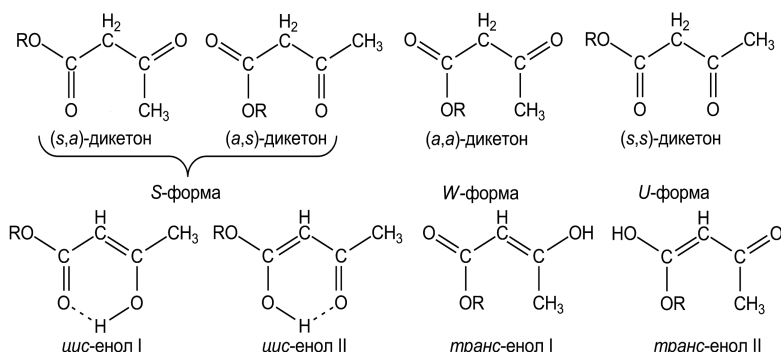
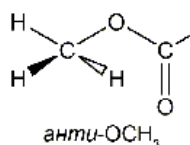


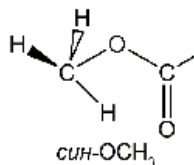
Рис. 2. Кетонні та енольні форми ацетоацетатів (позначення “*a*” та “*s*” вказують на величину двограних кутів $\theta(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C})$: $0-90^\circ$ (*син*-конформер, *s*), $90-180^\circ$ (*анти*-конформер, *a*) [17, 22, 35]).

(рис. 1, *a-z*). Внаслідок максимально можливого електростатичного відштовхування між двома атомами кисню карбонільних груп *U*-форма є найменш стійким кетонним конформером, проте для неї $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$, і тому її зручно використовувати як вихідну геометрію у конформаційному аналізі.

У результаті первинної оптимізації геометрії *U*-форми теасас методом молекулярної механіки ММ+ одержано конформер, в якому група OCH_3 знаходиться у загальмованому (*анти*-планарному) положенні відносно зв'язку $\text{C}=\text{O}$:



Це суперечить результатам неемпіричних розрахунків [21, 22], згідно з якими енергія такої конформації щонайменше на 25 кДж/моль вища, ніж енергія заслоненої (*син*-планарної) конформації:



Сканування ППЕ із застосуванням напівемпіричного методу РМ7 підтверджує, що загальмований конформер на 2.1 кДж/моль є більш енергетично вигідним, ніж заслонений (рис. 3, *a*). РСА кристалу теасас при 150 К також свідчить на користь загальмованої орієнтації групи OCH_3 [18]. З іншого боку, загальмоване положення групи CH_3 відносно другої карбонільної групи

(рис. 3, *б*, $\Delta E = 0.4$ кДж/моль) узгоджується з результатами як неемпіричних розрахунків [21, 22], так і РСА [18]. Аналогічну орієнтацію метильної групи одержано також для кетонних конформерів інших ацетоацетатів (рис. 1, *a-z*). Отримані величини бар'єрів внутрішнього обертання досить малі й, очевидно, занижені щонайменше вдвічі, що є властивим для методів групи РМ [36]. Тим менш відношення енергій бар'єрів для груп OCH_3 і CH_3 у молекулі теасас (5:1), імовірно, близьке до дійсності [37].

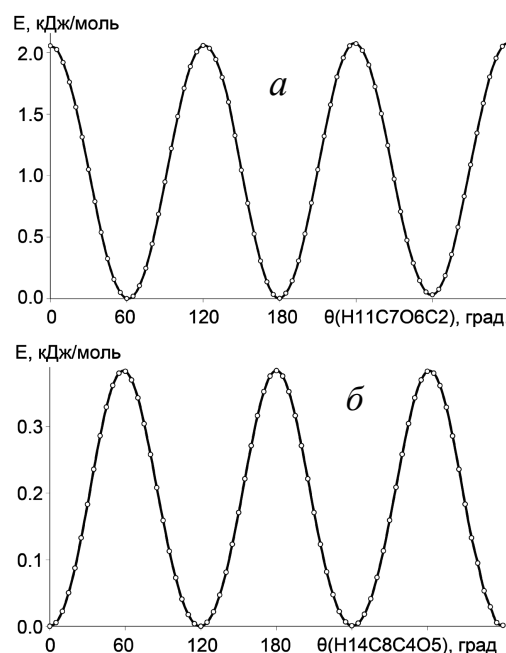


Рис. 3. ППЕ внутрішнього обертання оксометильної (*a*) та метильної (*б*) груп теасас.

Подальший конформаційний аналіз кетонних таутомерів проводили за допомогою процедури Conformational Search, вбудованої у програмний пакет HyperChem. Виходячи з *U*-форми, методом ММ+ після ~ 1000 ітерацій одержано 20 різних конформацій для теасас, 37 — для етасас, 25 — для ргасас і 61 — для аласас. Будову окремих ізомерів, які було отримано найбільшу кількість разів, уточнювали методом РМ7; конформери, розраховані гессіани яких містили від'ємні власні значення, одразу відкидали. Оп-

тимізовані поворотні ізомери згрупповували за величинами двогранных кутів θ_1 і θ_2 , після чого з кожної групи обирали конформер з найменшою енергією (теплотою утворення). В результаті проведених розрахунків для теасас, етасас і ргасас одержано три основні стійкі конформери, а для аласас — чотири (табл. 1).

Т а б л и ц я 1

Теплота утворення ΔH_f , відносна енергія E , величини двогранных кутів θ_1 і θ_2 та сила відштовхування F між атомами кисню стійких кетонних конформерів β -кетоестерів

Конформер	$-\Delta H_f$	E	θ_1	θ_2	F, відн.од.
	кДж/моль		град		
Меасас					
(s,a)	570.07	0	41.8	112.0	0.027
(s,-a)	569.95	0.12	26.6	-145.2	0.025
(a,-a)	567.42	2.65	167.8	-102.0	0.030
U-форма*	551.49	18.58	0	0	0.036
Етасас					
(s,a)	605.60	0	44.8	111.1	0.028
(s,-a)	605.43	0.17	27.6	-145.2	0.025
(a,-a)	603.88	1.72	145.8	-91.7	0.032
U-форма*	583.65	21.95	0	0	0.037
Ргасас					
(s,-a)	627.04	0	33.2	-148.1	0.025
(s,a)	626.86	0.18	37.4	113.1	0.028
(-a,-a)	625.18	1.86	-129.3	-148.7	0.026
U-форма*	605.23	21.81	0	0	0.037
Аласас					
(s,-a)	504.50	0	33.9	-148.7	0.025
(s,a)	504.18	0.32	40.5	112.8	0.027
(a,a)	503.48	1.02	127.3	150.4	0.025
(a,-a)	502.46	2.04	145.6	-90.9	0.032
U-форма*	484.47	20.03	0	0	0.036

* Нестійкий конформер.

Згідно з даними таблиці, S-конформації мають меншу енергію порівняно з W-конформаціями. Для теасас і етасас найбільш енергетично вигідним є (s,a)-конформер (рис. 1, а,б), що узгоджується з результатами розрахунків *ab initio* [21–23]. З іншого боку, неемпіричні розрахунки вказують на наявність другого стійкого (a,s)-конформеру S-форми теасас [21, 22]. Напівем-

піричні обчислення показали, що для теасас (a,s)-конформація ($\theta_1=94.3^\circ$, $\theta_2=2.2^\circ$) відповідає сідловій точці першого порядку (гессіан містить одне від'ємне власне значення), і 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 двох до трьох атомів вуглецю (s,-a)-конформер (рис. 1, в,г) стає більш енергетично вигідним, ніж (s,a). Для ргасас єдиним стійким конформером W-форми є (-a,-a), а всі спроби одержати (a,-a)-конформер не мали успіху: при оптимізації молекула одразу переходить у найвигіднішу S-конформацію. Ненасичений аласас відрізняється від насичених β -кетоестерів наявністю додаткового стійкого (a,a)-конформеру.

Як зазначалось раніше, відносна стійкість кетонних конформерів β -дикарбонільних сполук переважно зумовлена електростатичним відштовхуванням між атомами кисню СО-груп [11, 23]. У випадку β -кетоестерів необхідно також враховувати негативний заряд на другому атомі кисню естерної групи. На підставі закону Кулона силу відштовхування F між атомом кисню кетонної СО-групи та атомами кисню естерної C(O)O-групи можна оцінити за формулою:

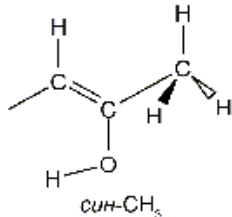
$$F = q(O5) \left[\frac{q(O1)}{R_{5,1}^2} + \frac{q(O6)}{R_{5,6}^2} \right], \quad (3)$$

де q — маллікенівські заряди на атомах (частки елементарного заряду), R — відстань між відповідними атомами, Å.

Розраховані значення F для кожного знайденого конформеру наведено у табл. 1, в якій для порівняння також представлено дані для U-форми (точкова група C_s). Для всіх β -кетоестерів U-форма характеризується найбільшим електростатичним відштовхуванням і, відповідно, найвищою енергією. Гессіан цієї конформації містить два від'ємних власних значення, і, отже, вона відповідає максимуму на ППЕ взаємного розміщення карбонільних груп. З розрахунків також випливає, що для конформерів S-форми відштовхування загалом менше, порівняно з конформерами W-форми, що корелює з їх відносною енергією. Для аласас стійкість (a,a)-конформеру можна пояснити низькою величиною F . Для всіх β -кетоестерів (s,-a)-кон-

формація характеризується меншим відштовхуванням, ніж (*s,a*). Це узгоджується з розрахованими значеннями відносних енергій *E* для *ргасас* і *аласас*, проте суперечить результатам розрахунків для *теасас* і *етасас*. Для *ргасас* 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 маллікенівських зарядів на атомах [27].

Розрахунок енольних форм β-кетоестерів показав, що найбільш енергетично вигідним ізомером є *цис*-енол I (енергія інших ізомерів у середньому на 25–75 кДж/моль вища), тому надалі розглядали лише цей таутомер. Молекули енольних таутомерів належать до точкової групи симетрії *C_s* (рис. 1, *δ-з*), що узгоджується з попередніми неемпіричними розрахунками для *теасас* [21, 22] і *етасас* [21, 23, 24]. З іншого боку, результати обчислень *ab initio* вказують на заслонене (*син*-планарне) положення *CH₃*-групи відносно зв'язку *C=C* фрагмента [ОСС(Н)СОН]:



Така орієнтація спостерігається лише для *аласас* (рис. 1, *з*), в той час як для інших β-кетоестерів реалізується загальмоване (*анти*-планарне) положення метильної групи (рис. 1, *δ-ж*), енергія якого приблизно на 0.5 кДж/моль менша. Таку відмінність можна пояснити дуже низьким розрахованим бар'єром внутрішнього обертання *CH₃*-групи.

В усіх енольних таутомерах фрагмент [ОС-С(Н)СОН] має плоску будову. Знайдені порядки зв'язків, наприклад, для *теасас* становлять: 1.62 (О1–С2), 1.05 (С2–С3), 1.61 (С3–С4), 1.15 (С4–О5)

(для інших β-кетоестерів ці величини відрізняються не більше, ніж на 0.02). Отримані результати свідчать про наявність π-електронного спряження в молекулах енольних таутомерів [14], що також підтверджується аналізом локалізованих молекулярних орбіталей (ЛМО) [10]. Так, наприклад, молекула *теасас* містить 46 валентних електронів, що займають 23 ЛМО, з яких 6 відповідають π-зв'язкам та неподіленим електронним парам (НЕП) атомів кисню фрагмента [ОСС(Н)СОН] (табл. 2). Згідно з розрахунками, найвища за енергією ЛМО (λ_{23}) представляє собою трицентровий π-зв'язок, сформований через перекривання *p_z*-орбіталей атомів С2, С3 і С4. Орбіталь λ_{19} відповідає двоцентровому π-зв'язку, утвореному внаслідок перекривання *p_z*-орбіталей атомів О1 і С2. Чотири НЕП двох атомів кисню О1 і О5 формують ЛМО λ_5 , λ_{22} і λ_6 , λ_{20} , причому орбіталі λ_5 і λ_6 майже повністю локалізовані на відповідному атомі. Натомість є від-

Т а б л и ц я 2

Орбітальні коефіцієнти ЛМО енольного таутомеру *теасас*, що відповідають π-зв'язкам та НЕП атомів кисню фрагмента [ОСС(Н)СОН]

Атом	Орбіталь	λ_5	λ_6	λ_{19}	λ_{20}	λ_{22}	λ_{23}
О1	2s	0.923	0	0	0	0.104	0
	2p _x	-0.361	0	0	0	-0.039	0
	2p _y	-0.115	0	0	0	0.957	0
	2p _z	0	0	0.886	0.023	0	-0.053
С2	2s	-0.035	0	0	0	-0.034	0
	2p _x	-0.030	0.004	0	0	-0.037	0
	2p _y	-0.016	0.005	0	0	0.191	0
	2p _z	0	0	0.455	-0.041	0	0.218
С3	2s	0.026	0.025	0	0	-0.032	0
	2p _x	-0.020	-0.009	0	0	0.029	0
	2p _y	-0.035	0.033	0	0	0.045	0
	2p _z	0	0	-0.021	-0.112	0	0.822
С4	2s	0	-0.019	0	0	-0.004	0
	2p _x	0	-0.010	0	0	-0.014	0
	2p _y	0	0.038	0	0	0.014	0
	2p _z	0	0	-0.066	0.266	0	0.520
О5	2s	-0.004	0.875	0	0	-0.020	0
	2p _x	0	-0.189	0	0	0.014	0
	2p _y	0.010	0.441	0	0	0.043	0
	2p _z	0	0	0.015	0.956	0	-0.039
Н10	1s	0.020	0.003	0	0	0.108	0

чутним внесок у λ_{20} p_z -орбіталі атома C4. Таким чином, p -орбіталі однакової симетрії атомів O1, C2, C3, C4 і O5 формують єдину π -електронну систему.

Як видно з табл. 2, в утворенні ЛМО λ_{22} також бере участь s -орбіталь атома H10. Це вказує на присутність у молекулі теасас внутрішньомолекулярного водневого зв'язку (ВМВЗ). На користь існування ВМВЗ свідчить і той факт, що розрахована відстань між атомами O1 і O5 ($R(O1O5) \approx 2.64$ Å) менша, ніж подвійний ван-дер-ваальсовий радіус кисню (~ 3 Å) [11]. Значення порядку N зв'язку O1...H10 у β -кетоестерах становить в середньому 0.04, що у 3–5 разів менше, ніж порядки аналогічних водневих зв'язків у молекулах енольних таутомерів β -дикетонів, розрахованих методом *ab initio* [13, 14]. Енергію ВМВЗ можна оцінити як різницю енергій ізомерів з відкритим ($\theta(H10O5C4C3) = 180^\circ$) та закритим ($\theta(H10O5C4C3) = 0^\circ$) фрагментами [OCC(H)CON] (рис. 4) [11, 12, 14]. Розрахована величина $E_{\text{ВМВЗ}}$ дорівнює 49.33 кДж/моль для теасас, 50.42 для етасас, 50.25 для ргасас і 48.73 для аласас, тобто в молекулах енольних таутомерів реалізується водневий зв'язок середньої сили, типовий для β -дикарбонільних сполук. З рис. 5 видно, що енергія ВМВЗ загалом корелює з порядком водневого зв'язку та відстанню між атома-

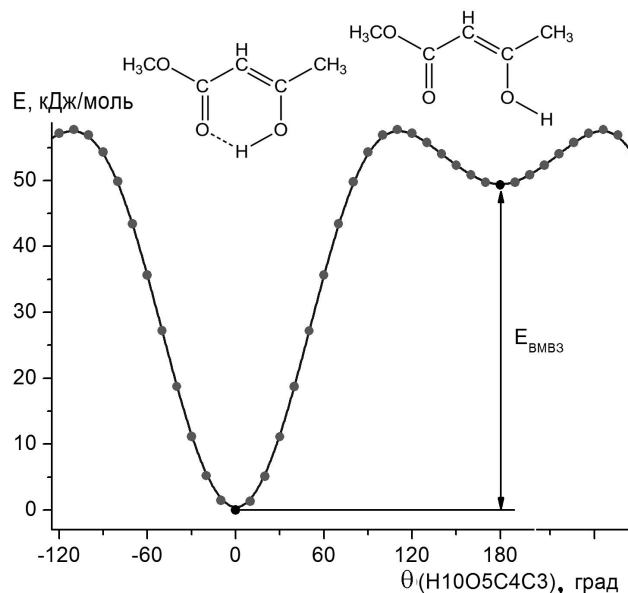


Рис. 4. ППЕ внутрішнього обертання гідроксильної групи енольного таутомеру теасас.

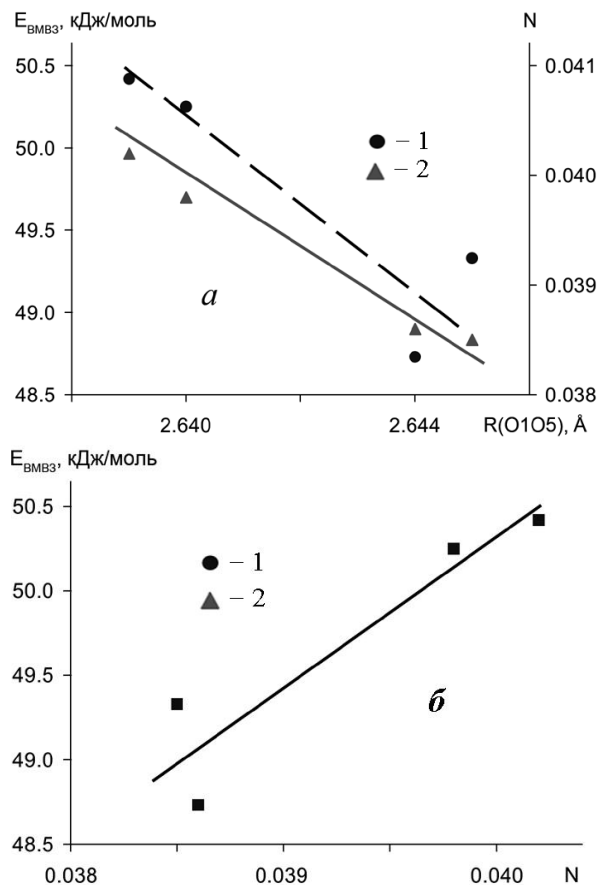


Рис. 5. Залежність енергії (1) і порядку (2) ВМВЗ від відстані між атомами кисню фрагмента [OCC(H)CON] (а) та енергії зв'язку від його порядку (б).

ми кисню і закономірно зростає при збільшенні $N(O1...H10)$ та зменшенні $R(O1O5)$ [14]. В той же час варто відзначити, що вказані величини варіюють у досить вузьких межах ($\Delta E_{\text{ВМВЗ}} = 1.69$ кДж/моль, $\Delta N = 0.002$, $\Delta R = 0.006$ Å). Це свідчить про слабкий вплив довжини та будови вуглеводневого ланцюга замісника OR^3 на розподіл електронної густини у фрагменті [OCC(H)CON].

Термодинамічні характеристики найстійкіших кетонних та енольних таутомерів наведено у табл. 3. Наявність ВМВЗ енергетично стабілізує енольні таутомери, тому ентальпія процесу енолізації $\Delta H = H_{\text{енол}} - H_{\text{кетон}} < 0$. З іншого боку, молекули енольних таутомерів (точкова група C_S) більш симетричні, ніж кетонні (точкова група C_1), тому зміна ентропії при утворенні енолу також від'ємна. Таким чином, ентальпійний та ентропійний чинники зміщують кето-енольну рівнова-

Т а б л и ц я 3

Термодинамічні характеристики кето-енольної рівноваги β -кетоестерів

Параметри	Meacac	Etacac	Pracac	Alacac
$H_{\text{кетон}}$, кДж/моль	27.457	30.562	34.614	32.753
$H_{\text{енол}}$, кДж/моль	26.762	30.034	34.253	31.019
$S_{\text{кетон}}$, Дж/моль	409.8	436.6	481.5	462.6
$S_{\text{енол}}$, Дж/моль	401.7	425.7	474.9	437.2
ΔH , кДж/моль	-0.695	-0.528	-0.361	-1.734
ΔS , Дж/моль	-8.1	-10.9	-6.6	-25.4
ΔG , кДж/моль	1.72	2.72	1.61	5.84
K	0.50	0.33	0.52	0.09
$w_{\text{енол}}$, %	33	25	34	9

гу в протилежних напрямках, а оскільки $\Delta H > T\Delta S$, рівновага зміщена у бік кетонного таутомеру ($K < 1$). Як видно з табл. 3, для pracac модуль зміни ентропії випадає із загальної тенденції збільшення $|\Delta S|$ у ряду β -кетоестерів і, очевидно, занижений, що призводить до завищення знайдених значень K і $w_{\text{енол}}$.

Для теacac і етасac одержані величини K і $w_{\text{енол}}$ можна порівняти з експериментальними та теоретично розрахованими літературними значеннями. Так, за результатами неемпіричних розрахунків етасac кето-енольна рівновага значно зміщена у бік утворення енолу ($K = 10^2 - 10^7$) [23, 24]. Для теacac розрахований склад рівноважної суміші значною мірою залежить від вибору методу врахування ефектів електронної кореляції: $w_{\text{енол}}$ змінюється від 1–8 (MP2) до 87–99 % (B3LYP) [17, 22]. Результати дослідження теacac і етасac методом ПМР ($K_{\text{теacac}} \approx K_{\text{етаcac}} \approx 1.15$, $w_{\text{енол}} \approx 53\%$) [20] та теacac методом газової електронографії ($K \approx 4.2$, $w_{\text{енол}} \approx 80\%$) [22] вказують на переважаючий вміст енолу в газовій фазі. У роботі [23] з посиланням на літературу для етасac наводяться експериментальні значення $K = 0.74$ і $w_{\text{енол}} = 43\%$. На підставі представлених даних можна дійти висновку, що для найпростіших аліфатичних β -кетоестерів константа кето-енольної рівноваги у газовій фазі близька до одиниці і обидва таутомери перебувають у рівноважній суміші у співрозмірних кількостях. Напівемпіричні розрахунки загалом адекватно моделюють таку ситуацію.

ВИСНОВКИ. Проведені напівемпіричні розрахунки будови та енергетики свідчать про можливість існування декількох різних таутомерних форм для досліджуваних аліфатичних β -кетоестерів. Для теacac, етасac і pracac одержано 2 кетонних конформери з *S*-формою фрагмента [OCCCO] та 1 з *W*-формою, а для алacac — по 2 *S*- і *W*-конформери. Відносна енергія *S*- і *W*-форм загалом корелює з величиною сили електростатичного відштовхування між атомами кисню карбонільної та естерної груп. Серед енольних таутомерів найбільш енергетично вигідним ізомером є *цис*-енол I, що зумовлено наявністю ВМВЗ та делокалізованих π -зв'язків, а також впливом НЕП атома кисню замісника OR³, які стабілізують подвійний зв'язок C=O естерної групи [16, 17]. Натомість довжина і будова вуглеводневого ланцюга R³ слабо впливає на розподіл електронної густини у фрагменті [O-C(H)CON]. Кето-енольна рівновага помірно зміщена у бік утворення кетону, але оскільки розраховані константи рівноваги близькі до одиниці, обидва таутомери перебувають у рівноважній суміші у співрозмірних кількостях, причому вміст енолу в суміші загалом зменшується при подовженні вуглеводневого ланцюга замісника OR³.

РЕЗЮМЕ. С использованием полуэмпирического метода PM7 проведены расчеты строения изомерных форм и энергетики конформационных и таутомерных превращений простейших алифатических β -кетоефиров (метил-, этил-, пропил- и аллилацетоацетата). Найдено, что среди кетонных таутомеров наименьшую энергию имеет конформер с *S*-образной формой фрагмента [OCCCO], что обусловлено минимальным электростатическим отталкиванием между тремя атомами кислорода в молекуле β -кетоефира. Наиболее устойчивым енольным таутомером является *цис*-изомер, в котором енолизация происходит при атоме кислорода карбонильной, а не эфирной CO-группы. Вследствие делокализации π -связей енольные таутомеры имеют плоское строение (точечная группа C_s), а их устойчивость дополнительно обусловлена наличием в молекулах внутримолекулярной водородной связи. Рассчитанные константы кето-енольного равновесия ($K = 0.1 - 0.5$) свидетельствуют о незначительном смещении равновесия в сторону образования кетонного таутомера.

Ключевые слова: β -кетоефиры, полуэмпирические расчеты, PM7, конформационный анализ, внутримолекулярная водородная связь, кето-енольное равновесие.

SUMMARY. For the simplest aliphatic β -ketoesters (methyl, ethyl, propyl and allyl acetoacetate) the calculations of isomeric structures and conformational and tautomeric transformations energies were performed by means of the semiempirical PM7 method. The conformer with *S*-shape of the [OCCCO] moiety was found to have the lowest energy among the keto tautomers due to the minimal electrostatic repulsion between three oxygen atoms in the β -ketoester molecule. The *cis*-isomer in which the enolization takes place at the oxygen atom of the carbonyl, but not the ester, CO-group is the most stable enol tautomer. The enol tautomers possess planar structure (point group C_s) due to π -bonds delocalization and their stability is also caused by the presence of the intermolecular hydrogen bonding. The keto-enol equilibrium constants calculated ($K=0.1-0.5$) indicate the equilibrium to be slightly shifted towards the keto tautomer.

Keywords: β -ketoesters, semiempirical calculations, PM7, conformational search, intermolecular hydrogen bonding, keto-enol equilibrium.

ЛІТЕРАТУРА

1. Скопенко В.В., Амирханов В.М., Слива Т.Ю. и др. // Успехи химии. -2004. -**73**. -С. 797—813.
2. Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. K.A.Gschneidner, Jr., J.-C. G.Bunzli, V.K.Pecharsky. -North-Holland: Elsevier, 2005. -P. 107—272. -Vol. 35.
3. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. // Coord. Chem. Revs. -2009. -**253**. -P. 1099—1201.
4. Boese R., Antipin M.Yu., Blaser D., Lysenko K.A. // J. Phys. Chem. B. -1998. -**102**. -P. 8654—8660.
5. Iijima K., Tanaka Y., Onuma S. // J. Mol. Struct. -1992. -**268**. -P. 315—318.
6. Caminati W., Grabow J.-U. // J. Amer. Chem. Soc. -2006. -**128**. -P. 854—857.
7. Sloop J.C., Bumgardner C.L., Washington G. et al. // J. Fluorine Chem. -2006. -**127**. -P. 780—786.
8. Zawadiak J., Mrzyczek M. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2010. -**75**. -P. 925—929.
9. Belova N.V., Oberhammer H., Nguen Hoang Trang, Girichev G.V. // J. Org. Chem. -2014. -**79**. -P. 5412—5419.
10. Gordon M.S., Koob R.D. // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -**95**. -P. 5863—5867.
11. Buemi G., Gandolfo C. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. -1989. -**85**. -P. 215—227.
12. Delchev V.B. // Журн. структур. химии -2003. -**44**. -С. 630—636.
13. Слизнев В.В., Лапишина С.Б., Гиричев Г.В. // Там же. -2002. -**43**. -С. 51—60.
14. Слизнев В.В., Лапишина С.Б., Гиричев Г.В. // Там же. -2006. -**47**. -С. 228—239.
15. Таууари С.Ф., Милани-неяд Ф. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2000. -**56**. -P. 2679—2691.
16. Белова Н.В., Слизнев В.В., Гиричев Г.В., Оберхаммер Х. // Материалы IV школы-семинара молодых учёных “Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул”. -Иваново, 2009. -С. 172—175.
17. Belova N.V., Sliznev V.V., Oberhammer H., Girichev G.V. // J. Mol. Struct. -2010. -**978**. -P. 282—293.
18. Shallard-Brown H.A., Watkin D.J., Cowley A.R. // Acta Cryst. -2005. -**E61**. -P. o2422—o2423.
19. Bunting J.W., Kanter J.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -**115**. -P. 11705—11715.
20. Fokendt M.M., Weiss-Lopez B.E., Chauvel J.P., Jr., True N.S. // J. Phys. Chem. -1985. -**89**. -P. 3347—3352.
21. Schiavoni M.M., Di Loreto H.E., Hermann A. et al. // J. Raman Spectrosc. -2001. -**32**. -P. 319—329.
22. Belova N.V., Oberhammer H., Girichev G.V. // J. Phys. Chem. A. -2004. -**108**. -P. 3593—3597.
23. Charif I.E., Mekelleche S.M., Villemain D. // J. Theor. Comput. Chem. -2010. -**9**. -P. 1021—1032.
24. Karabulut S., Leszczynski J. // Vib. Spectrosc. -2014. -**74**. -P. 1—5.
25. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β -Дикетоны. -М.: Наука, 1986.
26. Міщенко А.М., Трунова О.К., Бережницька О.С. // Тез. доп. VII Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2015”. -Харків, 2015. -С. 44—45.
27. Иванов В.В., Слепа Л.А. Квантовая химия. -Харьков: Фолио, 2007.
28. Jensen J.H. Molecular Modeling Basics. -Boca Raton: CRC Press, 2010.
29. Ксенофонтов А.А., Гусева Г.Б., Антина Е.В., Вьюгин А.И. // Журн. структур. химии. -2014. -**55**. -С. 448—453.
30. Stewart J.J.P. // J. Mol. Mod. -2013. -**19**. -P. 1—32.
31. HyperChem, version 8.0.8. Hypercube, Inc., 2009.
32. Stewart J.J.P. MOPAC2012, version 15.127W. Stewart Computational Chemistry, 2012. -Access online: <http://OpenMOPAC.net>
33. Depizzol D.B., Paiva M.H.M., Dos Santos T.O., Gaudio A.C. // J. Comput. Chem. -2005. -**26**. -P. 142—144.
34. Perkins P.G., Stewart J.J.P. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. -1982. -**78**. -P. 285—296.
35. Moss G.P. // Pure. Appl. Chem. -1996. -**68**. -P. 2193—2222.
36. Fosshem R., Gulbrandsen T., Priebe H., Aasen A.J. // Acta Chem. Scand. -1995. -**49**. -P. 589—598.
37. Spivey A.C., Charbonneau P., Fekner T. et al. // J. Org. Chem. -2001. -**66**. -P. 7394—7401.