

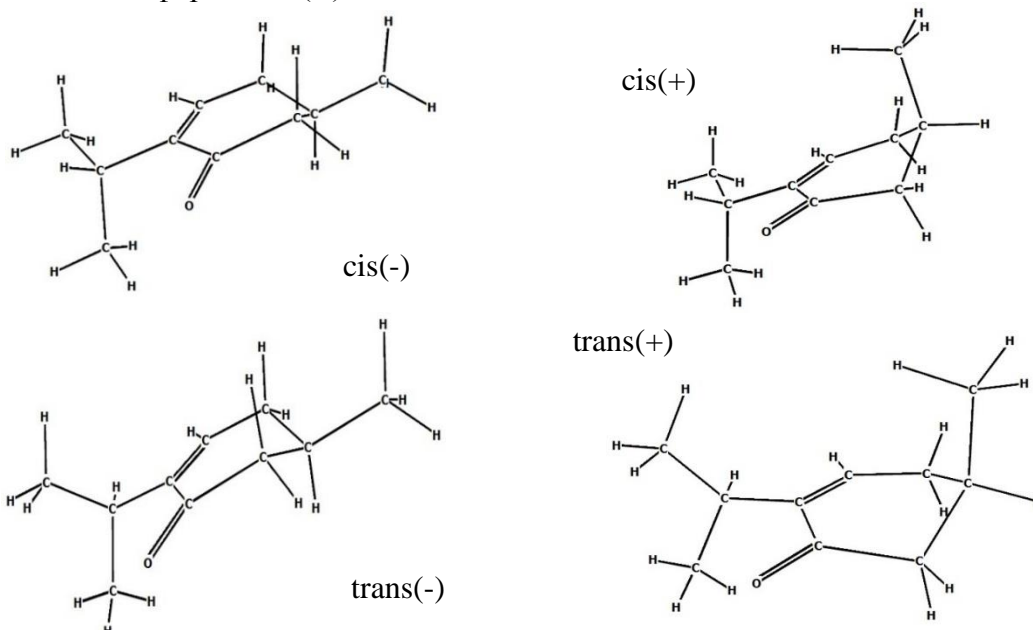
ОЦЕНКА КОНФОРМАЦИОННОЙ ЗАСЕЛЕННОСТИ (R)-4-МЕНТЕНОНА

Белкина Н. В., Вакулин И. В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

nadyabelabelkina@gmail.com

Показано, что (R)-4-ментенон, являющийся удобным исходным для синтеза целого спектра феромонов, обладает необычной реакционной способностью в сравнении с другими еноновыми системами. Необычное поведение (R)-4-ментенона может быть связано с ограниченностью вращения *iPr* группы и ее стерическим влиянием на доступность электронов С=С связи. С использованием квантово-химических неэмпирических приближений различного уровня сложности оценена относительная устойчивость конформаций (R)4ментенона.



Самый устойчивый конформер *cis(-)* характеризуется экваториальной ориентацией метильной группы в 4 положении и диэдральным углом *iPr* группы НССС(=О) 24°. Очевидно при таком значении угла *iPr* группа оказывает наибольшее экранирующее влияние на С=С связь в цикле по сравнению с конформерами *trans(+)* и *trans(-)*.

	ΔG^{298} , кДж/моль			
	<i>cis(+)</i> - <i>cis(-)</i>	<i>trans(+)</i> - <i>trans(-)</i>	<i>trans(+)</i> - <i>cis(+)</i>	<i>trans(-)</i> - <i>cis(-)</i>
B3LYP/6-31G(d,p)	5.96	5.88	1.06	1.13
MP2/6-31G(d,p)	2.40	2.27	0.10	0.16
B3LYP/6-311++G(2d,p)	5.41	5.60	2.57	2.37
MP2/6-311++G(d,p)	8.31	8.00	1.54	1.85
G4 (MP2)	4.04	3.79	2.64	2.87

Все остальные конформеры менее выгодны, однако разница в энергии между ними составляет не более 8,3 кДж/моль, в зависимости от использованного метода расчета. Интересно отметить, расчетные значения, полученные в методах DFT наиболее близки к результатам высокоточного композитного метода G4(MP2).

Несмотря на незначительную разность энергий, заселенности указанных конформеров заметно отличаются. Так доля наиболее устойчивого конформера *Cis(-)* почти в 2 раза больше суммарной доли всех остальных конформеров и в 3 раза больше ближайшего по устойчивости *Trans(-)*, но обладающего иной ориентацией *iPr* группы (Табл. 1).

Таблица 1. Заселенность конформеров при 298K по данным расчетов в G4 (MP2)

Конформер	<i>Cis(-)</i>	<i>Trans(-)</i>	<i>Cis(+)</i>	<i>Trans(+)</i>
w (%)	63.4	19.9	12.4	4.3