

ỨNG DỤNG PHẦN MỀM GAUSSIAN '98 NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ PHẢN ỨNG TÁCH HYDROCLORUR TỪ 2-CLOROPROPANE

NGUYỄN VĂN NGÂN, NGUYỄN THỊ TRÚC LINH*

I. MỞ ĐẦU

Phản ứng tách E_2 là phản ứng lưỡng phân tử, một giai đoạn, tạo thành trạng thái chuyển tiếp tương tự phản ứng S_N2 và thường xảy ra song song với phản ứng S_N2 .

Về mặt lý thuyết, có thể tách theo hai kiểu:

- Tách anti (nhóm X và H_β bị tách ở khác phía).
- Tách syn (nhóm X và H_β bị tách ở cùng phía).

Chúng tôi sử dụng bộ HF/3-21g để khảo sát phản ứng tách hydroclorur từ chất nền 2-cloropropane, tác chất natrihidroxit trong pha khí và trong dung môi etanol ở nhiệt độ 298^o K nhằm đánh giá:

- Tiến trình lập thể của phản ứng trên.
- Ảnh hưởng của dung môi đến các đại lượng nhiệt động E, H, U.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

- Dự đoán cơ chế phản ứng tách hydroclorur từ 2-cloropropane trong dung môi etanol (giả định chất nền và tác chất tồn tại dưới dạng cặp ion trong dung dịch).

- Tìm các cấu trúc chuyển tiếp theo phương pháp QST2 ở pha khí, sau đó đưa vào dung dịch. Các kết quả tối ưu cấu trúc chuyển tiếp cũng như các phân tử chất đầu đều phải hội tụ. Cấu trúc chuyển tiếp được xác định bởi một tần số âm đủ lớn, biểu thị trên Gaussview.

- Xác định các đại lượng E, H, U để xây dựng giản đồ năng lượng, từ đó khẳng định phản ứng tách E_2 dạng anti ưu thế hơn dạng syn.

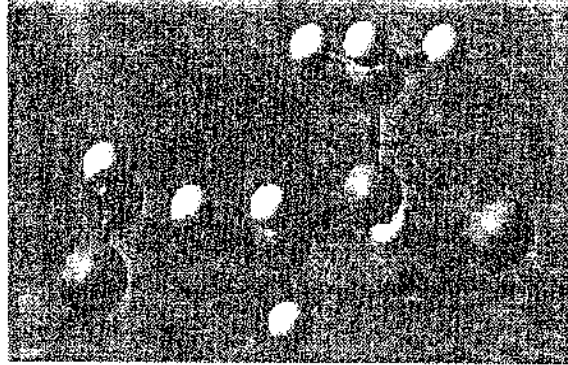
Tất cả các kết quả trên đều được thực hiện trên bộ HF/3-21G, mẫu dung môi Onsager trên phần mềm Gaussian 98.

* Khoa Hóa, Đại học Sư phạm Tp.HCM.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

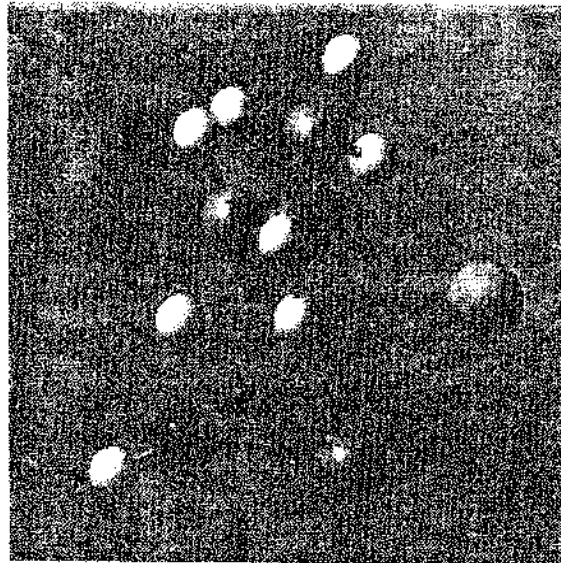
1. Cấu trúc:

a) *Tách anti (Cl và H_β bị tách ở khác phía):*



Trạng thái chuyển tiếp tạo từ kiểu tách anti có 2 nhóm cùng tích điện âm Cl và O ở xa nhau nên tránh được tương tác đẩy. Đồng thời trạng thái chuyển tiếp anti có các nhóm thế ở vị trí đối xứng nhau từng đôi một nên orbital Π dễ tạo thành hơn.

b) *Tách syn (Cl và H_β bị tách ở cùng phía):*



Trạng thái chuyển tiếp tạo ra từ kiểu tách syn có hai nhóm cùng tích điện âm Cl và O ở gần nhau làm cho tương tác đẩy giữa các nhóm này mạnh, do đó năng lượng hoạt hóa lớn, phản ứng diễn ra khó khăn hơn.

2. Kết quả tính:

a) Dạng syn:

| ĐẠI LƯỢNG | KHÍ | | DUNG MÔI | |
|-----------|--------------|-------------|---------------|-------------|
| | COMPLEX 1(k) | TS 1(k) | COMPLEX 1(dm) | TS 1(dm) |
| E(hatree) | -810.242700 | -810.210218 | -810.244210 | -810.214840 |
| H(hatree) | -810.117563 | -810.091152 | -810.119353 | -810.096779 |
| U(hatree) | -810.118507 | -810.092096 | -810.120297 | -810.097723 |

b) Dạng anti:

| ĐẠI LƯỢNG | KHÍ | | DUNG MÔI | |
|-----------|--------------|-------------|----------------|-------------|
| | COMPLEX 2(k) | TS 2(k) | COMPLEX-2 (dm) | TS 2(dm) |
| E(hatree) | -810.228891 | -810.200660 | -810.257370 | -810.230550 |
| H(hatree) | -810.102779 | -810.080963 | -810.132800 | -810.111943 |
| U(hatree) | -810.103723 | -810.081907 | -810.133744 | -810.112887 |

3. Năng lượng hoạt hóa

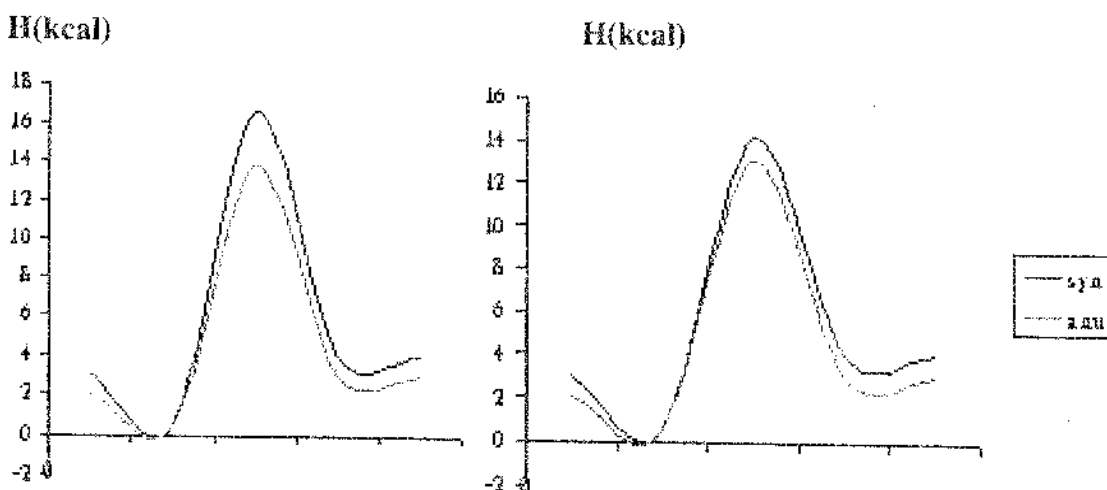
| Biến thiên | KHÍ | | DUNG MÔI | |
|---------------------|---------|---------|----------|---------|
| | SYN | ANTI | SYN | ANTI |
| ΔE^* (kcal) | 20.3827 | 17.7150 | 18.4299 | 16.8298 |
| ΔU^* (kcal) | 16.5729 | 13.6895 | 14.1651 | 13.0877 |
| ΔH^* (kcal) | 16.5729 | 13.6895 | 14.1651 | 13.0877 |

Qua bảng kết quả trên ta nhận thấy:

- Năng lượng hoạt hóa tính theo các đại lượng nhiệt động E, H, U ở dạng syn đều lớn hơn dạng anti trong pha khí và trong dung dịch. Điều đó chứng tỏ cơ chế phản ứng tách E2 theo hướng anti dễ dàng hơn hướng syn, thỏa mãn quy tắc INGOLD: "Sự tách lưỡng phân tử chỉ xảy ra dễ dàng khi 4 trung tâm phản ứng (H-C-C-X) đều thuộc 1 mặt phẳng, nghĩa là các nhóm bị tách ở vị trí anti đối với nhau".

- Năng lượng hoạt hóa của dạng syn và anti trong dung môi kém phân cực (etanol) đều thấp hơn so với năng lượng hoạt hóa của dạng syn và anti trong pha khí. Điều đó cho thấy phản ứng trong dung môi diễn ra dễ dàng hơn..

* Giảm độ năng lượng



Trong pha khí

Trong dung môi

IV. KẾT LUẬN

- Năng lượng hoạt hóa tính theo các đại lượng nhiệt động E, H, U ở dạng syn đều lớn hơn dạng anti trong pha khí và trong dung dịch.

- Phản ứng tách cơ chế E2 theo hướng anti dễ dàng hơn hướng syn, thỏa mãn quy tắc INGOLD: "Sự tách lưỡng phân tử chỉ xảy ra dễ dàng khi 4 trung tâm phản ứng (H-C-C-X) đều thuộc 1 mặt phẳng, nghĩa là các nhóm bị tách ở vị trí anti đối với nhau".

- Năng lượng hoạt hóa của dạng syn và anti trong dung môi kém phân cực (etanol) đều thấp hơn so với năng lượng hoạt hóa của dạng syn và anti trong pha khí. Điều đó cho thấy phản ứng trong dung môi diễn ra dễ dàng hơn.

V. PHỤ CHÚ

- 1) 1 hartree = 627.5 kcal.
- 2) TS1(k) : trạng thái chuyển tiếp dạng syn (trong pha khí).
- 3) TS1(dm) : trạng thái chuyển tiếp dạng syn (trong dung môi).
- 4) TS2(k) : trạng thái chuyển tiếp dạng anti (trong pha khí).
- 5) TS2(dm) : trạng thái chuyển tiếp dạng anti (trong dung môi).
- 6) Complex 1(k) : phức chất đầu dạng syn (trong pha khí).
- 7) Complex 1(dm) : phức chất đầu dạng syn (trong dung môi).
- 8) Complex 2(k) : phức chất đầu dạng anti (trong pha khí).
- 9) Complex 2(dm) : phức chất đầu dạng anti (trong dung môi).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Eileen Frisch – Michael J Frisch, *Gaussian 98 Use's reference*.
- [2] Christian reichardt (1983), *Dung môi trong hóa học hữu cơ*, NXB KHKT Hà Nội.
- [3] Lê Văn Thời, *Hóa học lập thể* - Bộ văn hóa Giáo dục thanh niên SÀI GÒN.
- [4] Trần Quốc Sơn (1979), *Cơ sở hóa hữu cơ*, NXB Giáo dục.
- [5] Trần Thị Tươi (2002), *Cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ*, Tp HCM.
- [6] David Young - *Finding Transition Structures* (Internet).
- [7] Meng Cui, Waldemar Adam, HuaLiang Jiang (2002), *A density - Functional Study of the mechanism for the diastereo Selective Epoxidation of Chiral Allylic alcohols by the Titanium*.

Tóm tắt:

Ứng dụng phần mềm GAUSSIAN '98 nghiên cứu cơ chế phản ứng tách Hydroclorur từ 2_Cloropropane

Bằng phương pháp HF/3-21g và phương pháp SCRF chúng tôi đã khảo sát phản ứng tách Hydroclorur từ 2_cloropropane trong pha khí và trong dung môi etanol, thu được một số kết quả khả quan.

Entanpy hoạt hóa của phản ứng theo dạng syn là 14.16519 kcal, dạng anti là 13.08777kcal trong dung môi etanol.

Entanpy hoạt hóa của phản ứng theo dạng syn là 16.5729 kcal, dạng anti là 13.68954 kcal trong pha khí.

Abstract:

From gaussian '98 software Researching the mechanism of the reaction eliminating hydroclorur from 2_cloropropane

By HF/3-21g and SCRF methods, we can eliminate Hydroclorur from 2-cloropropane in gas phase and in ethanol solvent. After calculating, we receive some reliable results which are similar to theoretical materials. As a result, enthalpy of activation of syn is 16.5729 kcal higher than that of anti which is 13.68954 kcal in gas phase, and enthalpy of activation of syn is 14.16519 kcal higher than that of anti which is 13.08777 kcal in ethanol solvent.