

ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI LÊN PHẢN ỨNG GIỮA CYCLOPENTANONE VÀ 2-METYL PROPANAL

NGUYỄN VĂN NGÂN, NGUYỄN QUỲNH MAI*
PHAN THỊ HÒA BÌNH**

I. MỞ ĐẦU

Trong thực tế dung môi có ảnh hưởng rất nhiều đến phản ứng hóa học. Chúng tôi sử dụng tính toán AB initio khảo sát phản ứng cyclopentanone với 2-methylpropanal, xúc tác là KOH. Trong các dung môi cyclopentanone và dung môi methanol ở nhiệt độ 298°K nhằm đánh giá: Ảnh hưởng dung môi đến các đại lượng nhiệt động U, H.

Ảnh hưởng của dung môi đến tốc độ phản ứng. Ảnh hưởng của dung môi đến tỉ lệ sản phẩm, so sánh giữa tỉ lệ sản phẩm theo tính toán và tỉ lệ sản phẩm theo thực nghiệm.

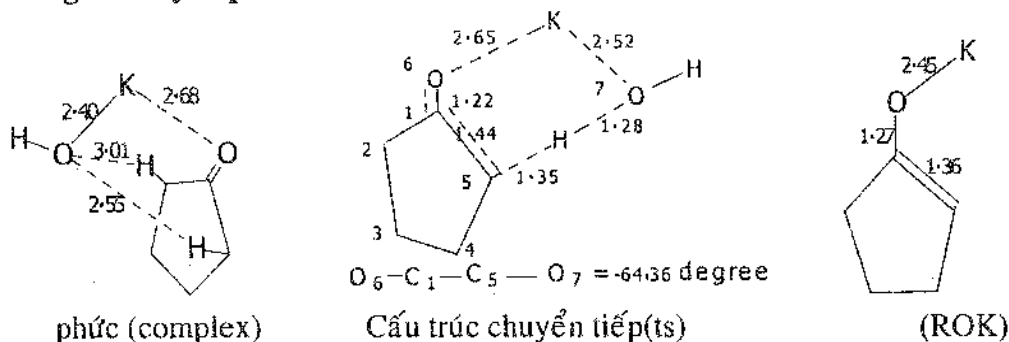
II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Cấu trúc chuyển tiếp đề nghị trong cả hai dung môi là cấu trúc chuyển tiếp đóng (Closed Transition States). Xác định các đại lượng U, H để xác định rào năng lượng từ đó tính tỉ lệ sản phẩm. Tất cả các kết quả trên đều được thực hiện trên bộ HF/6-31 + G** mô hình dung môi Onsager (Onsager SCRF method) trên phần mềm Gaussian 98.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Giai đoạn tách H_α: Khi ta giả định là trong dung môi chỉ tồn tại cặp ion thì tác nhân là KOH. Cấu trúc chuyển tiếp, phức (complex) trong hai dung môi tương ứng thu được là:

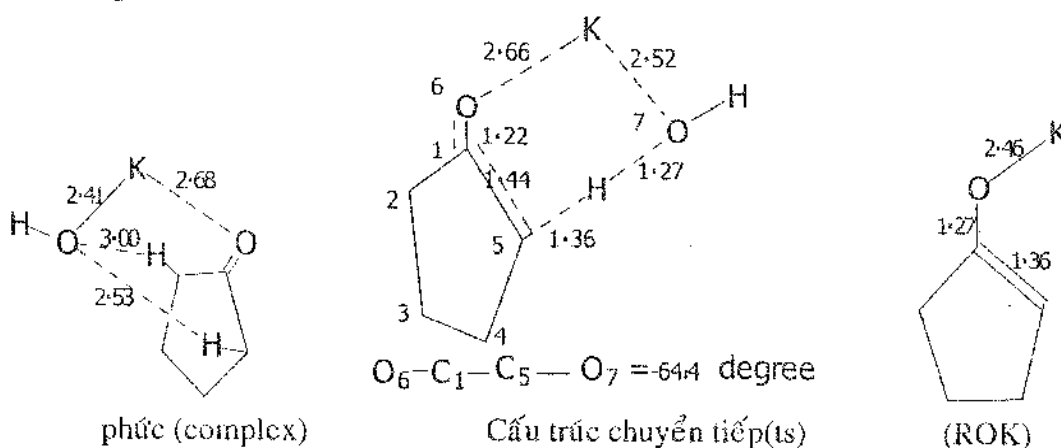
Dung môi Cyclopentanone



* Khoa Hóa, Đại học Sư phạm Tp. HCM.

** Khoa Lý, Đại học Sư phạm Tp. HCM.

Dung môi Methanol



Sự khác biệt của các cấu trúc giữa hai dung môi không nhiều, điều đáng lưu ý hơn cả là độ dài liên kết C₁-C₅ trong cấu trúc chuyển tiếp là 1.44 Å nằm trong khoảng giữa của liên kết kép và liên kết đơn - liên kết đôi đang dần hình thành. Trong ROK, độ dài của liên kết này là 1.36 Å ta có thể coi là liên kết kép. Tuy nhiên, có thể nói từ dung môi cyclopentanone sang dung môi methanol cấu trúc của các chất trên có biến động khác nhau dẫn đến kết quả:

Bảng 1: Năng lượng hoạt hóa của phản ứng tách H_α

Dung môi	ΔU^* kcal/mol	ΔH^* kcal/mol
Cyclopentanone	8.876615	8.877242
Methanol	8.732290	8.732290

- Từ kết quả bảng 1, chúng tôi nhận thấy rào thế của quá trình tách H_α là tương đối thấp. Trong dung môi methanol rào thế thấp hơn trong dung môi Cyclopentanone. Vì thế phản ứng này diễn ra trong dung môi methanol nhanh hơn. *Như vậy phản ứng tách H_α trong dung môi càng phân cực thì càng dễ dàng hơn.* Để cho tiện việc đánh giá chúng tôi đưa ra bảng kết quả của hiệu E và các đại lượng nhiệt động trong 2 dung môi methanol và cyclopentanone ($\Delta U = U \text{ methanol} - U \text{ cyclopentanone}$).

Bảng 2: Ảnh hưởng của dung môi giai đoạn tách H_α

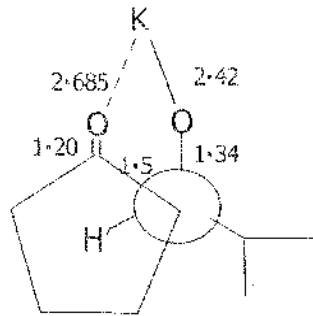
	ΔU Kcal/mol	ΔH kcal/mol
Chất dầu	-0.157502	-0.157502
Ts1	-0.301827	-0.302455

Ta thấy các kết quả đều thấy có giá trị âm. Điều đó cho thấy ở dung môi khác nhau các đại lượng nhiệt động có giá trị khác nhau, dù ở cùng một nhiệt độ. *Vì vậy ta có thể coi các đại lượng nhiệt động không chỉ là hàm nhiệt độ mà còn có thể là hàm của dung môi.*

2. Giai đoạn tạo ra sản phẩm syn, anti:

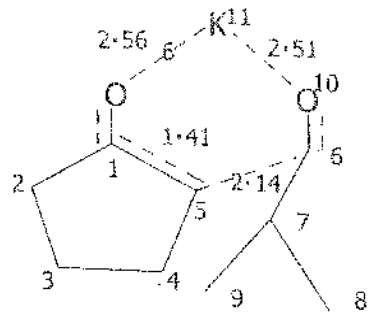
Ở giai đoạn này chúng tôi không tìm thấy phức. Vì vậy chúng tôi giả định chất đầu là các chất tham gia phản ứng, đồng thời tính các cấu trúc chuyển tiếp và các sản phẩm syn và anti, thu được kết quả như sau:

Dung môi Cyclopentanone



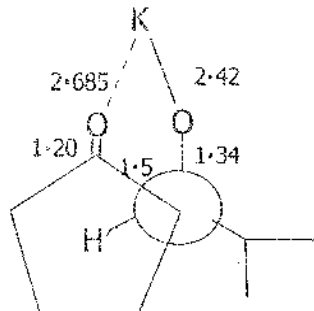
$C_1-C_5-C_6-O_{10} = 41.97 \text{ degree}$

Cấu trúc chuyển tiếp đồng dạng anti



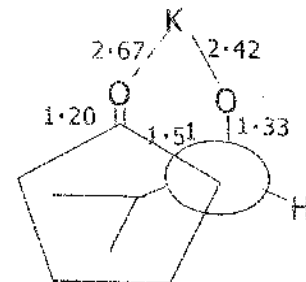
$C_1-C_5-C_6-O_{10} = 56.12 \text{ degree}$

Cấu trúc chuyển tiếp đồng dạng syn



$C_1-C_5-C_6-O_{10} = 41.49 \text{ degree}$

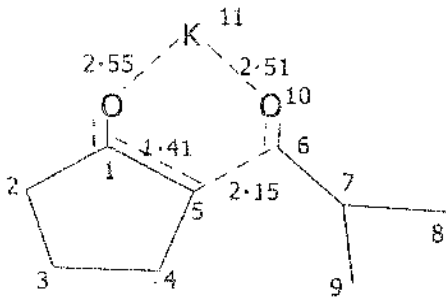
Sản phẩm dạng anti chứa Kali(KSA)



$C_1-C_5-C_6-O_{10} = 58.39 \text{ degree}$

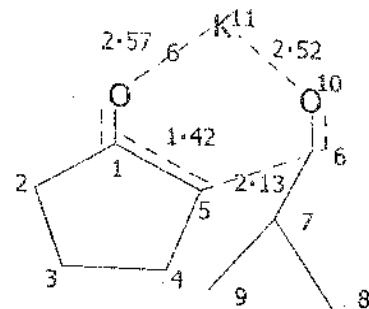
Sản phẩm dạng syn chứa Kali(KSS)

Dung môi Methanol



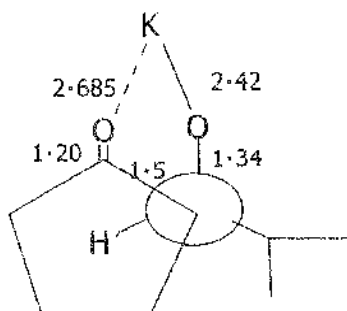
$C_1-C_5-C_6-O_{10} = 41.47 \text{ degree}$

Cấu trúc chuyển tiếp đồng dạng anti



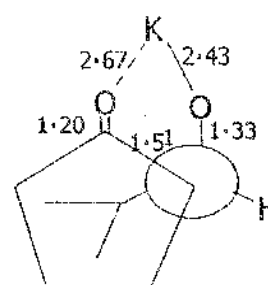
$C_1-C_5-C_6-O_{10} = 54.77 \text{ degree}$

Cấu trúc chuyển tiếp đồng dạng syn



$C_1_C_5_C_6_O_{10} = 41.49$ degree

Sản phẩm dạng anti chứa Kali(KSA)



$C_1_C_5_C_6_O_{10} = 58.24$ degree

Sản phẩm dạng syn chứa Kali(KSS)

a) Kết quả tính theo enthalpy:

Bảng 3: Dung môi cyclopentanone

cyclopentanone	H*(Hartree)	ΔH (Hartree)	ΔH kcal/mol
i-Bu+ROK	-1098.204285	0.000000	0.000000
KSS	-1098.184440	0.019845	12.452737
KSA	-1098.185266	0.019019	11.934422
KS	-1098.203400	0.000885	0.555337
KA	-1098.205864	-0.001579	-0.990822

Trong dung môi cyclopentanone (bảng 3) rào năng lượng (tính theo enthalpy) của phản ứng tạo ra sản phẩm dạng syn (12.45kcal/mol) cao hơn rào năng lượng của phản ứng tạo ra sản phẩm dạng anti (11.93 kcal/mol) – dạng anti được ưu tiên - như vậy sản phẩm thu được dạng anti có thể nhiều hơn. Đối với dung môi methanol (bảng 4) thì ngược lại, rào năng lượng (tính theo enthalpy) của phản ứng tạo ra sản phẩm dạng syn (12.62kcal/mol) thấp hơn rào năng lượng của phản ứng tạo ra sản phẩm dạng anti (13.33kcal/mol) – sản phẩm syn được ưu tiên - vậy sản phẩm dạng syn thu được có thể nhiều hơn dạng anti. Các kết quả này đều rất phù hợp với thực nghiệm (III). Như vậy theo chúng tôi sự biến đổi cấu trúc không đều nhau giữa các dung môi dẫn đến tỷ lệ sản phẩm có thể bị thay đổi.

Bảng 4 : Dung môi methanol

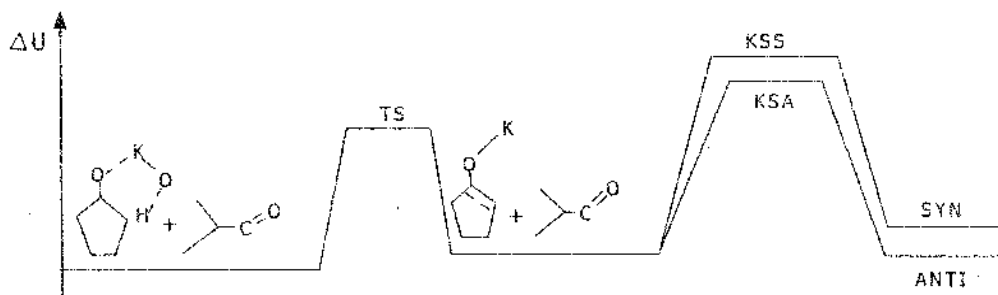
METHANOL	H(Hartree)	ΔH (Hartree)	ΔH kcal/mol
i-Bu +ROK	-1098.206700	0.000000	0.000000
KSS	-1098.186600	0.020113	12.620907
KSA	-1098.185500	0.021241	13.328727
KS	-1098.203700	0.002970	1.863675
KA	-1098.206200	0.000466	0.292415

b) Sơ đồ năng lượng của sự hình thành sản phẩm SYN và ANTI của phản ứng tính theo $\Delta u(3)$:

Trong khi xây dựng sơ đồ năng lượng của cả hai giai đoạn, chúng tôi dựa trên cơ sở định luật bảo toàn khối lượng, định luật bảo toàn nguyên tố để xét sự biến đổi nội năng của hệ và thu được bảng sau:

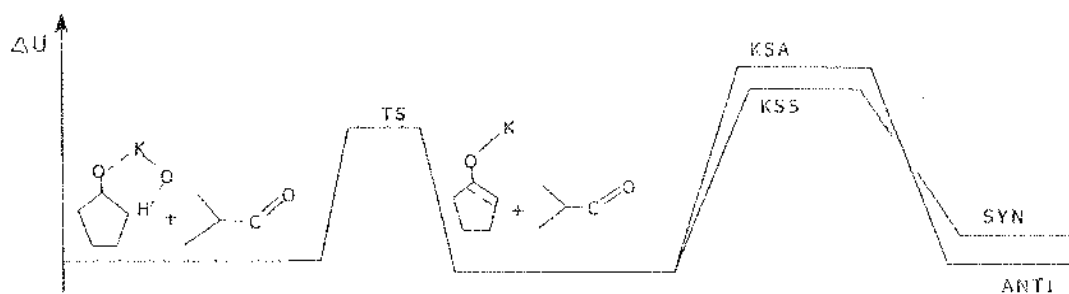
Bảng 5: Trong dung môi cyclopentanone

	U(Hartree)	ΔU (Hartree)	ΔU kcal/mol
i-Bu + Phức	-1174.215638	0.000000	0.000000
TS1+ i-Bu	-1174.201492	0.014146	8.876615
ROK+H2O+ i-Bu	-1174.214963	0.000675	0.423562
KSS+H2O	-1174.194173	0.021465	13.469287
KSA+H2O	-1174.194999	0.020639	12.950972
SYN+H2O	-1174.213089	0.002549	1.599497
ANTI+H2O	-1174.215598	0.000040	0.025100



Bảng 6: Trong dung môi METHANOL

	U(Hartree)	ΔU (Hartree)	ΔU kcal/mol
i-Bu + Phức	-1174.21608	0.000000	0.000000
TS1 + i-Bu	-1174.20216	0.013916	8.732290
ROK+H2O+ i-Bu	-1174.21763	-0.001553	-0.974507
KSS+H2O	-1174.19657	0.019504	12.238760
KSA+H2O	-1174.19545	0.020631	12.945952
SYN+H2O	-1174.21372	0.002365	1.4840375
ANTI+H2O	-1174.21622	-0.000143	-0.089732



IV. KẾT LUẬN

- Phản ứng tách H_α trong dung môi càng phân cực thì càng dễ dàng hơn.
- Đại lượng nhiệt động không chỉ là hàm nhiệt độ mà còn có thể là hàm của dung môi.
- Sự biến đổi cấu trúc không đều nhau giữa các dung môi dẫn đến tỷ lệ sản phẩm có thể bị thay đổi.
- Với $\Delta U^* \Delta H^*$ $\Delta U \Delta H$ của dạng anti đều có giá trị thấp hơn dạng syn tương ứng cấu trúc chuyển tiếp dạng đồng là lời giải hợp lý của phản ứng trong dung môi cyclopentanone. Trong dung môi methanol $\Delta U^* \Delta H^*$ của dạng syn thấp hơn dạng anti, nhưng $\Delta U \Delta H$ của dạng syn lại cao hơn dạng anti vì vậy trong môi methanol có thể tồn tại cơ chế tạo cấu trúc chuyển tiếp kín.

PHỤ CHÚ

I. Đơn vị năng lượng : 1 Hartree = 627,5 Kcal

- II.
- a) TS-trạng thái chuyển tiếp
 - b) KSA-trạng thái chuyển tiếp dạng anti
 - c) -KSS-trạng thái chuyển tiếp dạng syn
 - d) -i-Bu- isobutyraldehyde
 - e) KA là sản phẩm dạng anti
 - g) KS là sản phẩm dạng syn

III. Dubois studied the reaction of cyclopentanone and isobutyraldehyde with either pure cyclopentanone or methanol as the solvent. Reaction mixtures were analyzed at low conversion in an attempt to ensure strict kinetic control. Results are summarized in the table below:

solvent	anti	syn
cyclopentanone	>95%	<5%
methanol	30%	70%

The data of Dubois clearly show that the anti aldol is the kinetic product when the counterion is potassium ion. The syn selective condensations are probably the result of rapid equilibration of the initially produced anti aldol.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Meng Cui, (2002), Waldemar Adam, Jian Hua Shen, Xiao Min Luo, Xiao Jian Tan, Kai Xian Chen, Ru Yun Ji, and Hua Liang Jiang. *J.Org. Chem*, 67,1427-1435
- [2] Kyung-Bin Cho, (2001), Fahmi Himo, Astrid Gfistund, and Per E.M. Siegbahn. *J. phys. Chem. B*, 105, 6445-6452
- [3] Michael Bendikov, (2002), SabineRuth Quadt, Oded Rabin, and Yizhak Apeloig *Organometallics*, 21,3930-3939
- [4] Vladimir Benin, (2002), Piotr Kazynski, and J.George Radziszewski. *J.Org. Chem*, 67, 1354-1358
- [5] Colas, C.; (1999), Goeldner, M.Eur. *J.Org. Chem*. 1357–1366.
- [6] Bach, R.D.; Estévez, C.M.; Winter, J.E.; (1998), *Glukhoutsev, M. N. J Am. Chem. Soc*, 120, 680-685.
- [7] Clayton H.Heathcock.The Aldol Addition Reaction

Department of Chemistry
University of California
Berkeley, California

- [9] Freccero, M.; Gadolfi, R.; Sarzi – Amadè, M.; Rastelli, (2000), *A.J. Org. Chem*, 65, 2030-2042.

Tóm tắt:

Ảnh hưởng của dung môi lên phản ứng giữa Cyclopentanone và 2-Metyl Propanal

Khảo sát phản ứng giữa cyclopentanone và 2-metyl Propanal với xúc tác KOH với bộ HF/6-31+G** trên mô hình dung môi Osager SCRF. Chúng tôi thu được kết quả là trong dung môi cyclopentanone enthalpy hoạt hóa dạng anti là 11,9 kcal/mol thấp hơn dạng syn là 12,5kcal/mol. Trong khi đó ở dung môi methanol kết quả hoàn toàn ngược lại dạng anti là 13.3 kcal/mol còn dạng syn là 12.6 kcal/mol. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm

Abstract:

Effects of solvent on the reaction between Cyclopentanone and 2-Metyl propane

Based on HF/6-31 + G(d,p) and SCRF methods, the reaction between Cyclopentanone and 2-Metyl Propanal with agent KOH brought us a reliable set of activation parameters. As a result, enthalpy of activation of Syn is 12,5 kcal/mol which is higher than that of Anti, 11,9 kcal/mol in Cyclopentanone solvent while enthalpy of activation of Syn is 12,6 kcal/mol which is lower than that of Anti, 13,3 kcal/mol in Methanol solvent. The results are in agreement with known experimental facts.