

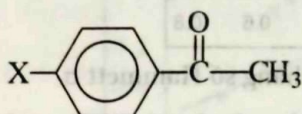
KHẢO SÁT SỰ PROTON HOÁ Ở TRẠNG THÁI CƠ BẢN CỦA MỘT SỐ AXETOPHENON THẾ BẰNG PHƯƠNG PHÁP TÍNH LƯỢNG TỬ GẦN ĐÚNG (The computational study on a protonisation in the ground state of a series of substituted acetophenones)

Lâm Ngọc Thiềm
Khoa Hoá Học - ĐHQG Hà Nội

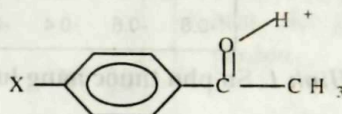
Basicity of carbonyl molecules in their electronic ground state is well-recognised by many experimental data. In this paper, we show that the computed protonisation energies are to be correlated with a number of calculated parameters such as, the net charge on the carbonyl oxygen atom before and after protonisation, charge on the proton of the studied molecules

MỞ ĐẦU

Từ lâu người ta đều biết rất rõ là các hợp chất cacbonyl thể hiện tính bazơ thông qua nhiều số liệu thực nghiệm bằng các phương pháp hoá lý khác nhau [1, 2]. Trong nhiều phản ứng hoá học khác nhau sự proton hoá xảy ra bằng sự tấn công của ion H^+ vào vị trí oxygen của nhóm cacbonyl. Để hiểu thêm bản chất của quá trình này, chúng tôi muốn thông qua các số liệu tính toán lượng tử góp thêm sự khẳng định những qui luật đã được xác lập. Đối tượng chọn để tính toán là dãy propiophenon thế ở vị trí para có dạng tổng quát như sau :



Dạng B



Dạng BH^+

X - Nhóm thế tại vị trí para

Sự tính toán được tiến hành theo phương pháp MNDO thuộc chương trình MOPAC [3].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Dạng phân tử B của hợp chất cacbonyl trước khi xảy ra sự proton hoá và dạng BH^+ sau proton hoá đều được tối ưu hoá hình học, sau đó mới tiến hành tính toán. Các kết quả tính năng lượng proton hoá được ghi tại bảng 1

Nhìn vào các số liệu P_E tính được ta thấy rằng giá trị P_E còn phụ thuộc vào bản chất nhóm thế X. Sự phụ thuộc đó hầu như tuyến tính trong mối tương quan với hằng số Hammett σ (xem hình 1). Các số liệu năng lượng proton hoá P_E ở bảng 1 dao động trong khoảng từ 6,63 đến 7,43 eV đã chỉ ra rằng với nhóm thế đẩy electron giá trị P_E tăng lên; trong khi đó giá trị này giảm đi ứng với nhóm thế hút electron. Qui luật này cũng đã phản ánh đúng khi ta quan sát mật độ điện tích trên nguyên tử O của nhóm cacbonyl trước và sau proton hoá (xem bảng 2).

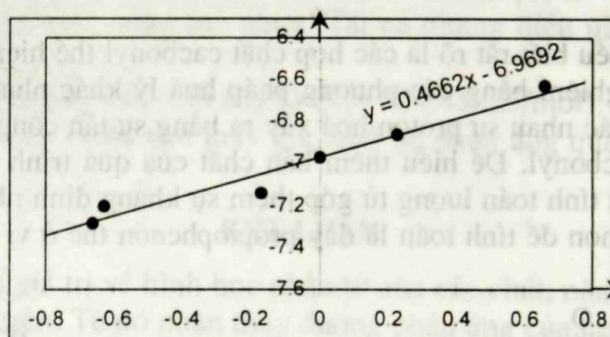
Bảng 1 : Năng lượng proton hoá tính toán (eV) của phân tử khảo sát.

N ^o	X	σ	Năng lượng tổng E (eV)		Năng lượng** proton hoá P _E (eV)
			Dạng B *	Dạng BH**	
I	H	0,00	-1458,91	-1466,05	-7,14
II	CH ₃	-0,17	-1695,42	-1622,62	-7,20
III	CH ₃	-0,268	-1682,23	-1689,51	-7,28
IV	NH ₂	-0,66	-1946,21	-1955,64	-7,43
V	Cl	+0,23	-1790,41	-1797,38	-6,97
VI	CN	+0,66	-1769,35	-1776,21	-6,86
VII	NO ₂	+0,778	-2185,14	-2291,71	-6,63

*) Dạng B - Năng lượng E_B của C=O trước khi bị proton hoá

Dạng BH⁺ - Năng lượng E_{BH⁺} của C=O sau khi bị proton hoá

**) P_E = E_{BH⁺} - E_B



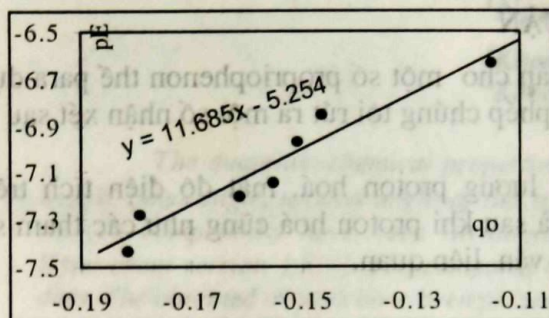
Hình 1. Sự phụ thuộc năng lượng proton hoá với hằng số Hammett σ

Các kết quả tính mật độ điện tích q_o được liệt kê ở bảng 2 cho dạng B trước khi xảy ra proton hoá là cao hơn đối với nhóm thế đẩy electron. Điều này hoàn toàn phù hợp với qui luật chung sẽ làm thuận lợi quá trình proton hoá [4]. Hình ảnh này cũng được thể hiện khá rõ nét đối với nhóm thế hút electron. Kết quả tính này đã giải thích nguyên nhân tại sao năng lượng proton hoá p_E tăng (7,14 - 7,43 eV) đối với nhóm thế đẩy electron; Năng lượng này giảm đi (7,14 - 6,63eV) cho trường hợp của nhóm thế hút electron.

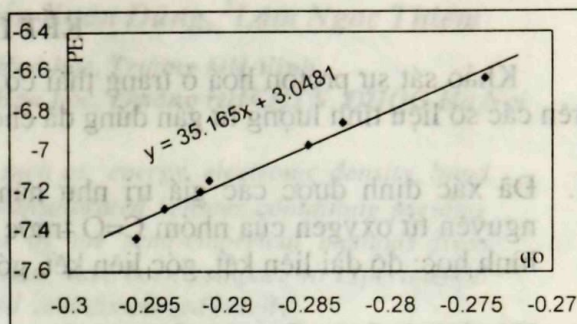
Bảng 2 : Mật độ điện tích electron trên nguyên tử O và H

N ^o	P _E (eV)	Mật độ điện tích q_o		Mật độ điện tích q_H .
		Dạng B	Dạng BH ⁺	
I	-7,14	-0,2912	-0,1551	0,2793
II	-7,20	-0,2917	-0,1614	0,2712
III	-7,28	-0,2940	-0,1793	0,2646
IV	-7,43	-0,2958	-0,1818	0,2605
V	-6,97	-0,2850	-0,1507	0,2817
VI	-6,86	-0,2829	-0,1461	0,2841
VII	-6,63	-0,2741	-0,1152	0,2987

Những số liệu tính cho q_O trước và sau khi proton hoá mang dấu âm đã phản ánh đúng qui luật sự phân bố mật độ electron. Sự proton hoá xảy ra tại nhóm cacbonyl mạnh hay yếu còn phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế tại vị trí para thuộc nhân benzen. Quan hệ giữa năng lượng proton hoá p_E với mật độ điện tích tính toán q_O trước và sau proton hoá được trình bày trên các hình 2 và 3.

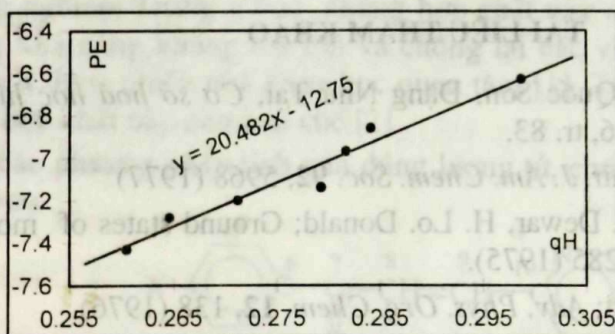


Hình 2 : Sự phụ thuộc p_E vào q_O ở dạng B



Hình 3: Sự phụ thuộc p_E vào q_O ở dạng BH^+

Giá trị q_{H^+} dao động trong khoảng 0.26 - 0.30 chứng tỏ mật độ điện tích không bị khoanh vùng mà đã giải toả đều trên toàn khung phân tử. Sự phụ thuộc p_E vào q_{H^+} cũng được phản ánh trên đồ thị 4 gần như tuyến tính một lần nữa chỉ rõ quá trình proton hoá còn chịu ảnh hưởng vào bản chất của nhóm thế para của nhân benzen



Hình 4 : Quan hệ giữa năng lượng proton hoá và mật độ điện tích của proton.

Để giúp ích phần nào cho sự giải thích quá trình proton hoá chúng tôi ghi lại một số tham số hình học quan trọng như : độ dài liên kết d , góc liên kết α , góc vặn ω quanh nhóm $C=O$ thu được từ kết quả tính (xem bảng 3)

Bảng 3 Các tham số hình học liên quan thuộc dạng B và BH^+ của phân tử khảo sát.

N ^o	Dạng B $d(c-x)$, $\text{\AA}$	Dạng BH^+			
		$d(c-x)$, $\text{\AA}$	$d(o-H^+)$, $\text{\AA}$	$\alpha(c-o-H^+)$	$\omega(c-c-oH^+)$
I	1,09	1,10	0,96	110,2	0,4
II	1,52	1,51	0,96	119,5	2,3
III	1,38	1,34	0,96	119,7	1,4
IV	1,44	1,40	0,96	119,3	-0,2
V	1,78	1,76	0,97	119,8	1,9
VI	1,45	1,44	0,97	120,0	0,5
VII	1,53	1,53	0,97	119,8	0,6

Nhìn vào các số liệu ở bảng 3 chúng ta nhận thấy rằng độ dài liên kết $d(o-H^+)$ hầu như không thay đổi gì từ 0,96 - 0,97 Å. Kết quả này cũng dễ nhận thấy đối với góc liên kết α ($C-O-H^+$) chúng dao động chung quanh 120° trong tất cả các trường hợp; Góc vặn ω ($C-C-OH^+$) thay đổi không đáng kể khoảng $\pm 2,5^\circ$ [5].

KẾT LUẬN

Khảo sát sự proton hoá ở trạng thái cơ bản cho một số propiophenon thế para dựa trên các số liệu tính lượng tử gần đúng đã cho phép chúng tôi rút ra một số nhận xét sau :

1. Đã xác định được các giá trị như năng lượng proton hoá, mật độ điện tích trên nguyên tử oxygen của nhóm $C=O$ trước và sau khi proton hoá cũng như các tham số hình học: độ dài liên kết, góc liên kết, góc vặn liên quan.
2. Xét ảnh hưởng của các nhóm thế para khác nhau của nhân benzen đến quá trình proton hoá thông qua đại lượng năng lượng proton hoá tại nhóm carbonyl và đã tìm được mối liên quan tuyến tính và phù hợp với những qui luật đã được xác lập.

Công trình được hoàn thành với sự giúp đỡ về tài chính của đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản 56.1401. Tác giả xin chân thành cảm ơn .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phan Tống Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, *Cơ sở hoá học hữu cơ*. Tập II, NXB ĐH & THCN 1976, tr. 83.
- [2]. J. I. Brauman, L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5968 (1977)
- [3]. R.C. Bingham, M. J. S. Dewar, H. Lo. Donald; Ground states of molecules XXV, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975).
- [4]. J. F. Ireland, P.A. Wyatt; *Adv. Phys. Org. Chem.* **12**, 138 (1976).
- [5]. Phan Quang Thái, Lâm Ngọc Thiềm, Nguyễn Kim Chi, Tuyển tập báo cáo hội nghị hoá học toàn quốc lần thứ 3. Hà Nội 1998 ; T. II, tr. 344.

Bảng 3. Các tính số hình học phân tử của các đồng phân của propiophenon.

Nº	$d(C=O)$ (Å)	$d(C-O)$ (Å)	α ($C-O-H$) ($^\circ$)	ω ($C-C-OH$) ($^\circ$)
I	1,192	1,370	119,2	0,0
II	1,185	1,361	119,5	2,5
III	1,188	1,364	119,7	-2,5
IV	1,194	1,369	119,3	0,0
V	1,198	1,370	119,8	0,0
VI	1,195	1,368	119,6	0,0
VII	1,193	1,366	119,4	0,0