

MỘT SỐ KẾT QUẢ VỀ PHẢN ỨNG ANDOL

¹Bùi Thọ Thanh, ²Nguyễn Văn Ngán

¹Đại học Quốc gia tp. HCM

²Đại học Sư phạm tp. HCM

Using Gaussian 98 to study the aldol reaction between 2-Metylpropanal and Ciclopentanon with agent LiOH.

• Chúng tôi đã sử dụng chương trình Gaussian 98, phương pháp HF, bộ hàm 3-2G theo mô hình Onsanger để khảo sát phản ứng giữa 2-metylpropanal và ciclopentanon ở 298,15°K và P = 1 atm trong dung môi có hằng số điện môi 16 và 33, tác nhân LiOH, các aldolate kim loại chưa bị phân li.

Bảng 1. Năng lượng TTTG vòng dạng syn và anti trong các dung môi khác nhau.

	E_a (H)	E_s (H)	E_a lệch
Điều kiện lí tưởng	- 503,985651558	- 503,982760322	- 503,9491463
$\epsilon = 16$	- 503,987122323	- 503,984840412	- 503,9563163
$\epsilon = 33$	- 503,987208916	- 503,984963221	- 503,956748

• Ở điều kiện lí tưởng, TTTG dạng anti ổn định hơn dạng syn. Còn ở trạng thái lệch kém ổn định nhất.

• Trong dung dịch, các trường lực tác động lên phân tử rất phức tạp, ảnh hưởng của dung môi đa dạng, phân tử có năng lượng thấp hơn, bền hơn. Dạng anti thuận lợi về mặt tương tác lập thể nên năng lượng thấp hơn dạng syn, phân tử ổn định hơn trong cả dung môi có hằng số điện môi 16 hay 33.

• Sự chênh lệch năng lượng giữa hai dạng anti và syn trong dung dịch bé hơn ở điều kiện lí tưởng và giảm khi hằng số điện môi tăng.

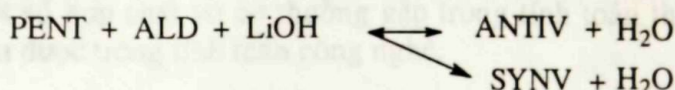
• Khi hằng số điện môi tăng, TTTG vòng dạng syn có khuynh hướng bền hơn nhiều.

– Ở điều kiện lí tưởng, các TTTG vòng rất bền so với TTTG không vòng, phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế TTTG vòng.

– Trong dung môi có $\epsilon = 16$ và $\epsilon = 33$, sự chênh lệch năng lượng có giảm đi, TTTG không vòng có khả năng tồn tại. Tuy vậy, vẫn không đáng kể, các TTTG vòng vẫn rất bền hơn so với TTTG không vòng (2), phản ứng xảy ra theo khuynh hướng TTTG vòng.

Xét các biến thiên năng lượng tự do của các phản ứng song song

Giai đoạn tạo thành TTTG được viết tắt như sau:



Bảng 2. Năng lượng tự do chuẩn của các chất (H)

G^0 (H)	Điều kiện lí tưởng	$\epsilon = 16$	$\epsilon = 33$
ANTIV	- 503,775748	- 503,777325	- 503,777419
SYNV	- 503,772981	- 503,775108	- 503,775236

Bảng 3. Tỷ lệ phần trăm các sản phẩm tương ứng các TTTG.

	ANTIV	SYNV
Điều kiện lí tưởng	94,942 %	5,056 %
$\epsilon = 16$	91,29 %	8,71 %
$\epsilon = 33$	90,9982 %	9,0018 %

Từ bảng trên, ta thấy trong điều kiện lí tưởng và dung môi có $\epsilon = 16$ và $\epsilon = 33$, phân tử chưa bị phân li thành các ion, TTTG vòng chiếm ưu thế, các TTTG khác không đáng kể, đúng như sự dự đoán ban đầu.

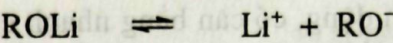
Khi hằng số điện môi tăng, TTTG dạng syn vòng tồn tại nhiều hơn, dẫn đến sản phẩm dạng syn tăng lên.

Vậy, phản ứng xảy ra theo khuynh hướng tạo thành TTTG bền, có năng lượng thấp. TTTG nào bền hơn, sản phẩm có cấu trạng tương ứng sẽ chiếm ưu thế.

- Những nhận xét trên chỉ đúng khi:
 - Trong dung môi có $\epsilon = 33$, các aldolate kim loại chưa bị phân li thành các ion riêng biệt không ảnh hưởng lẫn nhau.

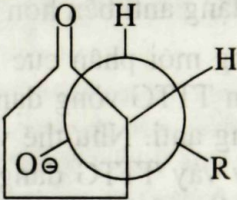
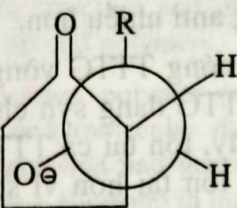
Nhận xét: Ở điều kiện lí tưởng và trong dung môi có $\epsilon = 16$, phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế TTTG vòng, TTTG vòng dạng anti có năng lượng thấp hơn, bền hơn, dẫn đến sản phẩm dạng anti chiếm ưu thế.

- Trong dung môi có $\epsilon = 33$, phân cực hơn, phân tử bị phân li thành các ion:



Xét trường hợp các TTTG đã bị phân li thành các anion $\epsilon = 33$.

- * Dạng anti – anion (bền)
- * Dạng syn – anion (bền)



Bảng 4. So sánh năng lượng hai dạng anion

	ANTI	SYN
E (H)	– 496,4645483	– 496,4653111
G (H)	– 496,258226	– 496,259633

Bảng 5. Tỷ lệ sản phẩm ở dạng anion.

	% ANTI	% SYN
$\epsilon = 33$	18,4	81,6

Bảng 6. Kết quả thực nghiệm

(trích từ The Aldol Addition Reaction – Clayton H. Heathcock)		
	% ANTI	% SYN
$\epsilon = 16$ (Cyclopentanone)	> 95 %	< 5%
$\epsilon = 33$ (Methanol)	30 %	70 %

Nhận xét.

Khi xét trong dung môi có hằng số điện môi 33, phản ứng theo cơ chế TTTG dạng anion đưa đến kết quả tương đối phù hợp khuynh hướng của thực nghiệm, vậy có khả năng cả hai TTTG này cùng tồn tại trong dung dịch. Tuy vậy, thực nghiệm chứng minh cân bằng aldol tại hằng số điện môi này xảy ra nhanh, nên phản ứng có khuynh hướng theo cơ chế TTTG anion, trong TTTG vòng, phân tử ổn định nên sự aldol hoá ngược xảy ra khó khăn và chậm. Dạng anion chiếm nhiều hơn trong dung dịch.

Theo kết quả tính toán ở bảng 5 thì dạng syn-anion chiếm ưu thế trong dung dịch, dẫn đến sản phẩm dạng syn nhiều hơn so với dạng anti phù hợp kết quả ở bảng 6.

Từ những điều phân tích trên, chúng ta rút ra kết luận về phản ứng cộng aldol giữa cyclopentanon và 2-metylpropanal ở điều kiện 298,15°K và P = 1 atm.

– Đối với phản ứng cộng aldol, giai đoạn tạo thành TTTG là giai đoạn quyết định tốc độ của toàn phản ứng.

– Các TTTG tạo thành là các sản phẩm động, có cân bằng nhanh chóng syn-anti thông qua sự enol hoá hay aldol hoá ngược, khuynh hướng chuyển đổi tùy theo từng dung môi cụ thể.

– Trong điều kiện lí tưởng và dung môi có $\epsilon = 16$, phân tử chưa phân li thành các ion, phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế TTTG vòng, các TTTG khác không đáng kể, TTTG vòng dạng anti bền hơn dẫn đến sản phẩm dạng anti nhiều hơn.

– Trong dung môi phân cực hơn, $\epsilon = 33$, khuynh hướng TTTG vòng dạng anti chiếm ưu thế hơn TTTG vòng dạng syn. Các anion có TTTG dạng syn chiếm ưu thế so với TTTG dạng anti. Như thế với hằng số điện môi này, tồn tại cả TTTG vòng và TTTG anion, tuy vậy TTTG dạng anion có nhiều cơ sở tồn tại hơn vì sự aldol hoá ngược xảy ra dễ dàng hơn, sản phẩm dạng syn là kết quả của cân bằng nhanh chóng từ dạng anti tạo thành ban đầu, phù hợp thực nghiệm đã chứng minh; với TTTG vòng, sự có mặt của Li^+ tạo vòng ổn định ngăn cản sự aldol hoá ngược, cân bằng chậm.

– Các kết quả tính toán trên đều rất gần với kết quả thực nghiệm. Do vậy sử dụng phần mềm Gaussian với các phương pháp, bộ hàm thích hợp, chúng ta có thể dự báo được một cách tương đối các kết quả thực nghiệm của các loại phản ứng tương tự.