

# SỰ BIẾN ĐỔI NĂNG LƯỢNG HOẠT HÓA VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA XÚC TÁC AXIT LEWIS $\text{BF}_3$ TRONG PHẢN ỨNG DIELS – ALDER CỦA ISOPREN VỚI CÁC DẪN XUẤT ETYLEN

Nguyễn Hữu Thọ<sup>1\*</sup>, Võ Thành Phong<sup>2</sup><sup>1</sup>Trường Đại học Sài Gòn<sup>2</sup>Trường Đại học Quy Nhơn

Đến Toà soạn 15-12-2015; Chấp nhận đăng 10-6-2016

## Abstract

The Diels-Alder cycloaddition reactions of isoprene with derivatives of ethylene were studied by the Density Functional Theory using the B3LYP functional and the 6-311 ++ G (d, p) basis set. In this paper, our result shows that the activation energy of the reactions is correlated linearly with the total deformation energy of the diene and dienophile components. In the presence of the Lewis acid catalyst  $\text{BF}_3$ , the activation energy is decreased because of reducing of HOMO and LUMO distance which is derived from orbital interaction.

**Keywords.** Diels-Alder, DFT, FMO, cycloaddition reaction, isoprene.

## 1. MỞ ĐẦU

Phản ứng Diels-Alder (DA) được sử dụng thường xuyên trong tổng hợp hữu cơ. Trong quá trình này, 1,3-dien (diene) phản ứng với dienophil (dienophile) để tạo thành hợp chất vòng sáu cạnh. Tính hữu dụng của phản ứng DA được phát sinh từ tính linh hoạt và ưu thế lập thể vượt trội của nó [1]. Bằng cách thay đổi nhóm thế trong cấu trúc của các dien và dienophil, nhiều loại hợp chất vòng sáu cạnh khác nhau có thể được tổng hợp. Vì vậy, phản ứng DA đã và đang nhận được nhiều sự chú ý của các nhóm nghiên cứu trên thế giới cả về lý thuyết lẫn thực nghiệm [2-4].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu về qui luật biến đổi của năng lượng hoạt hóa ( $E_a$ ) và ảnh hưởng của chất xúc tác axit Liuyt (Lewis)  $\text{BF}_3$  đến khả năng phản ứng DA của isopren với 9 hợp phần dienophil  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$  (với Y là -H,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , -CN,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) bằng phương pháp tính toán hóa lượng tử.

## 2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 [5]. Phương pháp phiếm hàm mật độ (Density function theory – DFT) lai hóa ba thông số B3LYP với bộ cơ sở 6-311++G\*\* được lựa chọn để thực hiện tính toán tối ưu hình học và năng lượng

bởi các kết quả của các nghiên cứu trước đây thu được theo phương pháp này trong việc tối ưu hóa hình học và xác định tần số dao động các đồng phân và các trạng thái chuyển tiếp (TS) là rất tốt [6, 7]. Các giá trị về độ dài, góc liên kết của chúng tôi tính toán được so với thực nghiệm không sai khác nhiều (hình 2). Điều này cũng chứng tỏ thêm rằng phương pháp mà chúng tôi đã lựa chọn là phù hợp. Dựa vào việc phân tích tần số dao động để xác định đúng cấu trúc của một TS.  $E_a$  đối với mỗi phản ứng được tính tại 298 K, 1 atm. Năng lượng của HOMO (highest occupied molecular orbital), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) và hệ số obitan biên được tính theo phương pháp Hartree-Fock với bộ cơ sở 3-21G (HF/3-21G). Phân tích phân bố tự nhiên (natural population analysis) được dùng để đánh giá được mức độ chuyển và hướng chuyển của điện tích [8]. Điện tích chuyển ( $Q_{CT}$ ) trong TS được tính tại B3LYP/6-311++G\*\*.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Mối liên hệ giữa $E_a$ với năng lượng biến dạng của isopren và $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$

Kết quả khảo sát khả năng phản ứng cộng đóng vòng DA giữa isopren với 9 hợp phần  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$  cho thấy, giữa  $E_a$  của các phản ứng này và khoảng cách năng lượng  $\Delta E$  (LUMO–HOMO) không có mối liên hệ với nhau. Sở dĩ có sự bất hợp lý này là do

sự thiếu sót của FMO. Theo FMO, trong hai khoảng cách  $\Delta E$  ( $\text{LUMO}_{\text{dienophil}} - \text{HOMO}_{\text{dien}}$ ) và  $\Delta E$  ( $\text{LUMO}_{\text{dien}} - \text{HOMO}_{\text{dienophil}}$ ) thì chỉ có  $\Delta E$  ( $\text{LUMO} - \text{HOMO}$ ) nào nhỏ hơn thì sẽ được xem xét để đánh giá khả năng phản ứng. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước đây đã cho thấy rằng, tương tác giữa dien và dienophil là tổ hợp của hai tương tác giữa LUMO của dienophil với HOMO của dien và tương tác giữa HOMO của dienophil với LUMO của dien. Sự đánh giá đầy đủ nhất sẽ bao gồm cả hai loại tương tác này. Nếu bỏ qua một trong hai có thể dẫn đến sai sót, đặc biệt đối với những trường hợp mà hai tương tác này có  $\Delta E$  ( $\text{LUMO} - \text{HOMO}$ ) tương đương nhau. Bằng chứng là khi nghiên cứu phản ứng DA giữa buta-1,3-dien với etylen, Spino C. và cộng sự [9] đã chỉ ra rằng, hai tương tác này không xảy ra cùng một lúc. Tương tác giữa LUMO của etylen và HOMO của buta-1,3-dien xảy ra trước còn tương tác giữa HOMO của etylen và LUMO của buta-1,3-dien xảy ra sau. Đó là lý do vì sao chúng ta không thể bỏ qua tương tác nào. Nghiên cứu của chúng tôi cũng cho thấy, các yếu tố không gian (định hướng endo/exo) hay sự xen phủ orbital thứ cấp cũng ảnh

hưởng đến  $E_a$  của phản ứng. Tuy nhiên, đây không phải là nguyên nhân chính làm thay đổi  $E_a$  của phản ứng giữa isopren với etylen và các dẫn xuất của etylen. Một đề xuất khác nhằm tìm ra nguyên nhân chính ảnh hưởng đến  $E_a$  là dựa vào điện tích chuyển ( $Q_{CT}$ ) giữa hai hợp phần dien và dienophil trong các cấu trúc chuyển tiếp. Theo kết quả tính  $Q_{CT}$  (bảng 1), cho thấy rằng không có qui luật liên hệ rõ ràng nào giữa  $E_a$  và  $Q_{CT}$ . Kết quả tính  $Q_{CT}$  chỉ cho phép đánh giá chiều hướng chuyển electron ( $Q_{CT}$  có giá trị âm tương ứng với sự chuyển electron từ HOMO của isopren sang LUMO của các dienophil và ngược lại). Cuối cùng chúng tôi quan tâm đến năng lượng biến dạng ( $E_{bd}$ ), tức năng lượng cần thiết để làm sai lệch cấu trúc hình học của hợp phần dien và dienophil ở trạng thái cơ bản so với cấu trúc hình học của các hợp phần này trong cấu trúc chuyển tiếp. Do đó,  $E_{bd}$  của hợp phần dien bằng năng lượng của hợp phần này ứng với hình học ở cấu trúc chuyển tiếp trừ đi năng lượng của nó ứng với hình học ở trạng thái cơ bản. Tương tự, chúng tôi tính  $E_{bd}$  của hợp phần dienophil. Tổng giá trị năng lượng biến dạng của cả hai hợp phần dien và dienophil gọi là  $E_{bdt}$  (bảng 1).

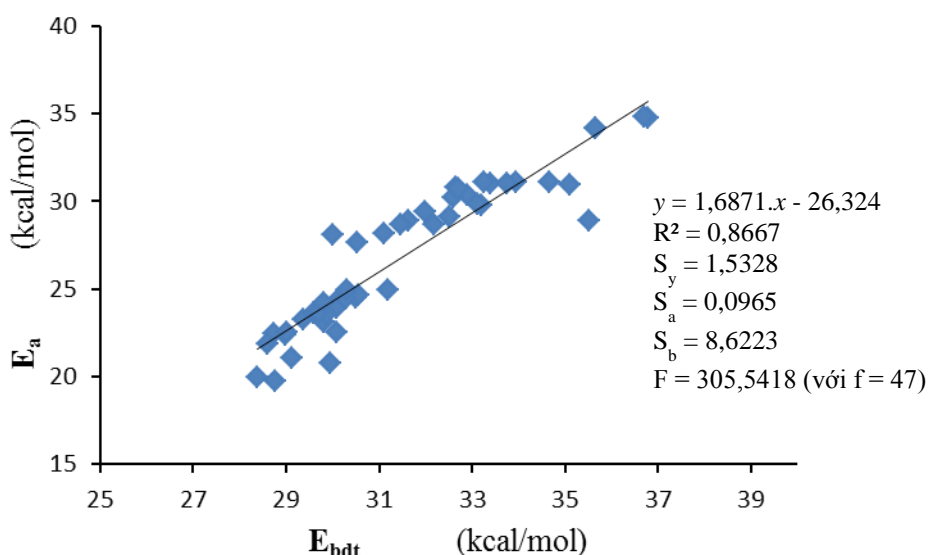
Bảng 1: Giá trị  $Q_{CT}$ ,  $E_a$ ,  $E_{bdt}$  (kcal/mol)

Y	TS	$Q_{CT}$	$E_{bdt}$	$E_a$ Không xúc tác	$E_a$ Có xúc tác
H		-0,0094	30,00	28,11	
$C_2H_3$	meta-endo-s-cis	-0,0058	35,53	28,93	
	meta-endo-s-trans	-0,0354	32,90	30,37	
	meta-exo-s-cis	-0,0323	33,21	29,74	
	meta-exo-s-trans	-0,0299	31,98	29,43	
	para-endo-s-cis	-0,0389	33,13	29,87	
	para-endo-s-trans	-0,0528	32,60	30,18	
	para-exo-s-cis	-0,0562	32,51	29,12	
$C_6H_5$	para-exo-s-trans	-0,0457	31,63	28,93	
	meta-endo	-0,1964	32,19	28,68	
	meta-exo	-0,1942	31,10	28,17	
	para-endo	-0,1958	31,47	28,68	
CN	para-exo	-0,1977	30,52	27,67	
	meta-endo	-0,1384	31,18	24,97	
	meta-exo	-0,1295	30,26	24,54	
	para-endo	-0,1251	30,51	24,54	
COOH	para-exo	-0,1485	29,78	23,66	
	meta-endo-s-cis	-0,1395	29,81	23,09	16,54
	meta-endo-s-trans	-0,1303	30,57	24,66	17,42
	meta-exo-s-cis	-0,1313	29,36	23,28	17,74
	meta-exo-s-trans	-0,1265	30,14	24,41	18,89
	para-endo-s-cis	-0,1578	28,99	22,40	14,16
	para-endo-s-trans	-0,1504	30,09	23,91	16,10
para-exo-s-cis	-0,1511	28,74	22,46	16,04	
CHO	para-exo-s-trans	-0,1455	29,59	23,66	17,28
	meta-endo-s-cis	-0,1614	30,08	22,52	11,77

	meta-endo-s-trans	-0,1324	30,27	24,41	14,31
	meta-exo-s-cis	-0,1496	29,87	23,53	14,26
	meta-exo-s-trans	-0,1297	30,32	24,97	17,31
	para-endo-s-cis	-0,1817	28,59	21,84	9,29
	para-endo-s-trans	-0,1515	29,71	23,66	12,98
	para-exo-s-cis	-0,1737	29,01	22,53	12,10
	para-exo-s-trans	-0,1508	29,81	24,22	15,25
NO <sub>2</sub>	meta-endo	-0,1925	29,94	20,77	15,22
	meta-exo	-0,1819	29,11	21,08	16,42
	para-endo	-0,2185	28,77	19,77	11,82
	para-exo	-0,2104	28,37	19,95	13,87
CH <sub>3</sub>	meta-endo	0,0089	33,39	31,00	
	meta-exo	0,0059	32,64	30,81	
	para-endo	0,0049	33,26	31,06	
	para-exo	0,0005	32,71	30,75	
OCH <sub>3</sub>	meta-endo-s-cis	0,0556	36,78	34,76	
	meta-endo-s-trans	0,1060	35,12	30,94	
	meta-exo-s-cis	0,0702	35,65	34,14	
	meta-exo-s-trans	0,0980	33,95	31,06	
	para-endo-s-cis	0,0493	36,72	34,83	
	para-endo-s-trans	0,0864	34,67	31,12	
	para-exo-s-cis	0,0590	35,65	34,14	
	para-exo-s-trans	0,0783	33,75	31,00	

Kết quả bảng 1 cho thấy, giữa  $E_a$  và  $E_{bdt}$  có mối liên hệ với nhau. Để minh chứng cho nhận định này chúng tôi đã thực hiện phép hồi quy tuyến tính giữa  $E_{bdt}$  và  $E_a$ . Kết quả hồi qui được trình bày tại hình 1

cho thấy có đủ tin cậy để dự đoán mối liên hệ tuyến tính giữa  $E_a$  và  $E_{bdt}$ . Như vậy,  $E_{bdt}$  là nguyên nhân chính ảnh hưởng đến  $E_a$  đối với phản ứng cộng đóng vòng DA giữa isopren với  $CH_2=CH-Y$ .



Hình 1: Kết quả hồi qui tuyến tính liên hệ giữa  $E_a$  và  $E_{bdt}$

### 3.2. Ảnh hưởng của xúc tác axit Liuyt $BF_3$ đến khả năng phản ứng cộng đóng vòng DA giữa isopren với các dẫn xuất $CH_2=CH-Y$ ( $Y = -COOH, -CHO, -NO_2$ )

Các hợp phần dienophil có chứa nguyên tử oxi

mang cặp electron tự do có thể tạo liên kết cho – nhận với orbital trống của nguyên tử B trong chất xúc tác axit Liuyt  $BF_3$ . Ảnh hưởng sự tạo phức từ nguyên tử oxi với axit Liuyt  $BF_3$  đến năng lượng HOMO, LUMO của  $CH_2=CH-Y$  ( $Y = -COOH, -CHO, -NO_2$ ) đã được khảo sát. Tiến hành tối ưu cấu

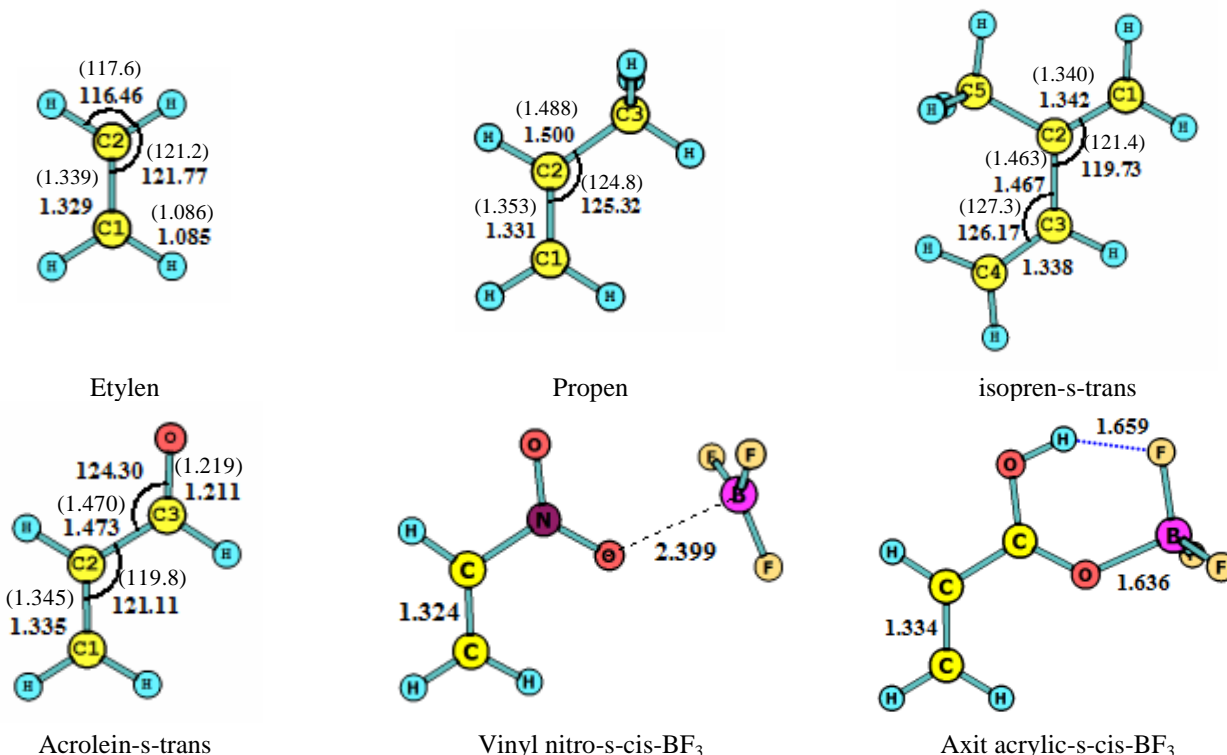
trúc của  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$  ( $\text{Y} = -\text{COOH}, -\text{CHO}, -\text{NO}_2$ ) có gắn xúc tác axit Liuyt  $\text{BF}_3$  theo phương pháp B3LYP/6-311++G<sup>\*\*</sup>. Kết quả cho thấy, có sự tạo phức giữa oxi trong nhóm cacbonyl ( $-\text{C}=\text{O}$ ) hay nhóm nitro ( $-\text{NO}_2$ ) của  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$  với  $\text{BF}_3$  (hình 2). Tiếp tục tiến hành tính năng lượng HOMO, LUMO của các dienophil ứng với cấu hình bền của  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ -s-cis,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ -s-trans và  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$  tại HF/3-21G. Kết quả trình bày ở

bảng 2.

Kết quả bảng 2 cho thấy, khi có mặt của xúc tác Liuyt  $\text{BF}_3$  thì giá trị năng lượng HOMO và LUMO trên  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$  đều giảm so với khi không có xúc tác. Liên kết giữa O với B là liên kết cho – nhận (O dùng cặp electron cho vào orbital trống của B). Có thể xem  $\text{BF}_3$  như nhóm hút electron nên làm cho năng lượng HOMO, LUMO trên  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$  đều giảm.

Bảng 2: Giá trị năng lượng (eV) HOMO, LUMO,  $\Delta E$  (LUMO–HOMO) trong phản ứng giữa isopren và  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$  ( $\text{Y} = -\text{COOH}, -\text{CHO}, -\text{NO}_2$ ) tại HF/3-21G

Dienophil	MO			$\Delta E$ (LUMO <sub>dienophil</sub> –HOMO <sub>isopren</sub> )		$\Delta E$ (LUMO <sub>isopren</sub> –HOMO <sub>dienophil</sub> )	
		Không xúc tác	Có xúc tác	Không xúc tác	Có xúc tác	Không xúc tác	Có xúc tác
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ -s-cis	LUMO	2,61	1,08	11,42	9,89	14,81	15,93
	HOMO	-11,07	-12,18				
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ -s-trans	LUMO	2,53	0,59	11,34	9,40	14,49	15,97
	HOMO	-10,74	-12,22				
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$	LUMO	1,47	0,77	10,28	9,58	15,39	16,10
	HOMO	-11,64	-12,36				



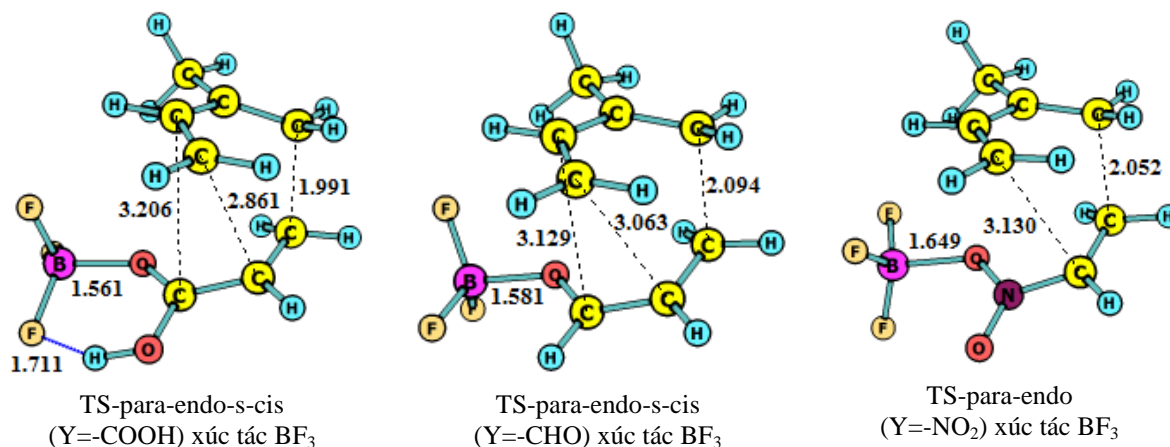
Hình 2: Hình học của một số cấu trúc tối ưu ở mức B3LYP/6-311++G<sup>\*\*</sup>. Độ dài liên kết (Å), góc liên kết tính theo độ (°). Giá trị trong ngoặc tham khảo từ thực nghiệm [10-12]

Trong các phức chất giữa axit Liuyt  $\text{BF}_3$  với axit acrylic hay acrolein,  $\text{BF}_3$  tấn công vào cặp electron ghép đôi của oxi nằm khác phía với R (góc hidrocarbon). Điều này một phần tránh được sự bất lợi về mặt không gian do góc R gây ra, đồng thời

phù hợp với sự hình thành liên kết hidro  $\text{CH}\dots\text{F}$  (đối với 2 trường hợp  $\text{Y}$  là  $-\text{COOH}, -\text{CHO}$ ). Độ dài liên kết hidro  $\text{CH}\dots\text{F}$  ở  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ -s-cis- $\text{BF}_3$  là 1,659 Å (hình 2). Qui luật biến đổi năng lượng LUMO trên  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$  khi có xúc tác và không có

xúc tác là không giống nhau. Cụ thể, khi không có xúc tác thì  $LUMO_{(axit\ acrylic)} = 2,61\ eV > LUMO_{(acrolein)} = 2,53\ eV > LUMO_{(vinyl\ nitro)} = 1,47\ eV$ , còn khi có mặt xúc tác axit Liuyt  $BF_3$  thì  $LUMO_{(axit\ acrylic)} = 1,08\ eV > LUMO_{(vinyl\ nitro)} = 0,77\ eV > LUMO_{(acrolein)} = 0,59\ eV$ . Sự thay đổi trật tự sắp xếp năng lượng LUMO này đã làm cho trật tự năng lượng hoạt hóa thay đổi theo. Khi không có xúc tác  $E_a\ (TS\text{-}para\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis\text{-}acrolein) = 21,84\ kcal/mol > E_a\ (TS\text{-}para\text{-}endo\text{-}vinyl\ nitro) = 19,77\ kcal/mol$ ,

nhưng khi có xúc tác trật tự này bị thay đổi,  $E_a\ (TS\text{-}para\text{-}endo\text{-}vinyl\ nitro\text{-}BF_3) = 11,82 > E_a\ (TS\text{-}para\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis\text{-}acrolein\text{-}BF_3) = 9,29\ kcal/mol$ . Kết quả này là do quá trình cho cặp electron của nguyên tử oxi trên  $-NO_2$  khó hơn trên  $-CHO$ . Có 8 cấu trúc TS được tìm thấy trong phản ứng cộng đóng vòng DA giữa isopren với axit acrylic khi có mặt chất xúc tác axit Liuyt  $BF_3$ . Giá trị  $E_a$  tương ứng được trình bày ở bảng 1.



Hình 3: Hình học một số TS có mặt xúc tác axit Liuyt  $BF_3$  được tối ưu ở mức B3LYP/6-311++G<sup>\*\*</sup>. Độ dài liên kết (Å)

Sự có mặt của chất xúc tác axit Liuyt  $BF_3$  đã làm giảm đáng kể  $E_a$  của phản ứng cộng đóng vòng DA giữa isopren với axit acrylic so với không có xúc tác. Chẳng hạn,  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 16,54\ kcal/mol$  thấp hơn  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis) = 23,09\ kcal/mol$ ,  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}trans\text{-}BF_3) = 17,42\ kcal/mol$  thấp hơn  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}trans) = 24,66\ kcal/mol$ , .... Nghiên cứu của chúng tôi cũng cho thấy rằng, dù có hay không có xúc tác thì trong các cấu trúc TS, cấu hình s-cis của axit acrylic vẫn chiếm ưu thế hơn cấu hình s-trans. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu của nhóm tác giả Loncharich R. J. [13]. Cũng giống như trường hợp không có xúc tác, khi có xúc tác thì các cấu trúc endo có  $E_a$  thấp hơn các cấu trúc exo tương ứng. Cụ thể,  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 16,54\ kcal/mol$  thấp hơn  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}exo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 17,74\ kcal/mol$  hay  $E_a\ (TS\text{-}para\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 14,16\ kcal/mol$  thấp hơn  $E_a\ (TS\text{-}para\text{-}exo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 16,04\ kcal/mol$ . Điều này được giải thích dựa vào sự xen phủ orbital thứ cấp, đó là do trong trạng thái chuyển tiếp endo, sự xen phủ orbital thứ cấp giữa orbital  $\pi$  hình thành và orbital  $\pi$  của nhóm thế trong dienophil sẽ làm giảm đáng kể năng lượng hoạt hóa [14].

Phản ứng giữa isopren với acrolein tương tự như

phản ứng cộng đóng vòng DA giữa isopren với axit acrylic, trường hợp này cũng có 8 cấu trúc TS. Xúc tác  $BF_3$  cũng đã làm giảm đáng kể  $E_a$  so với không có xúc tác. Chẳng hạn,  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 11,77\ kcal/mol$  thấp hơn  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis) = 22,52\ kcal/mol$ ,  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}trans\text{-}BF_3) = 14,31\ kcal/mol$  thấp hơn  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}trans) = 24,41\ kcal/mol$ , .... Các cấu trúc endo có  $E_a$  thấp hơn các cấu trúc exo tương ứng. Cụ thể,  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 11,77\ kcal/mol$  thấp hơn  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}exo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 14,26\ kcal/mol$  hay  $E_a\ (TS\text{-}para\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 9,29\ kcal/mol$  thấp hơn  $E_a\ (TS\text{-}para\text{-}exo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 12,10\ kcal/mol$ . Sự xen phủ orbital thứ cấp cũng được dùng để giải thích các đặc điểm này. Mặc dù theo kết quả tính năng lượng thì cấu hình s-trans (-516,5799 Hartree) của  $CH_2=CH-CHO-BF_3$  chiếm ưu thế hơn cấu hình s-cis (-516,5768 Hartree), tương đương với khoảng 1,9 kcal. Tuy nhiên, kết quả tính  $E_a$  cho thấy, trong các cấu trúc TS, cấu hình s-cis của  $CH_2=CH-CHO-BF_3$  chiếm ưu thế hơn cấu hình s-trans. Cụ thể,  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 11,77\ kcal/mol$  thấp hơn  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}endo\text{-}s\text{-}trans\text{-}BF_3) = 14,31\ kcal/mol$ ,  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}exo\text{-}s\text{-}cis\text{-}BF_3) = 14,26\ kcal/mol$  thấp hơn  $E_a\ (TS\text{-}meta\text{-}exo\text{-}s\text{-}trans\text{-}BF_3) = 17,31\ kcal/mol$ , .... Bởi vì ở cấu hình s-cis, ngoài thuận lợi

cho sự xuất hiện sự xen phủ orbital thứ cấp thì giá trị năng lượng của LUMO ứng với cấu hình này (0,55 eV) thấp hơn năng lượng cấu hình s-trans (0,59 eV). Do vậy, sự xen phủ giữa HOMO của isopren-s-cis với LUMO của  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ -s-cis sẽ trở nên thuận lợi.

Phản ứng giữa isopren với vinyl nitro chỉ có 4 cấu trúc TS. Xúc tác axit Liuyt  $\text{BF}_3$  cũng làm cho  $E_a$  của phản ứng giữa isopren với vinyl nitro xảy ra dễ hơn khi không có xúc tác. Cụ thể,  $E_a$  (TS-meta-endo- $\text{BF}_3$ ) = 15,22 kcal/mol thấp hơn  $E_a$  (TS-meta-endo) = 20,77 kcal/mol,  $E_a$  (TS-meta-exo - $\text{BF}_3$ ) = 16,42 kcal/mol thấp hơn  $E_a$  (TS-meta-exo) = 21,08 kcal/mol,... Các cấu trúc *endo* có  $E_a$  thấp hơn các cấu trúc *exo* tương ứng. Cụ thể,  $E_a$  (TS-meta-endo- $\text{BF}_3$ ) = 15,22 kcal/mol thấp hơn  $E_a$  (TS-meta-exo- $\text{BF}_3$ ) = 16,42 kcal/mol hay  $E_a$  (TS-para-endo- $\text{BF}_3$ ) = 11,82 kcal/mol thấp hơn  $E_a$  (TS-para-exo- $\text{BF}_3$ ) = 13,87 kcal/mol. Sự chênh lệch này cũng được giải thích bằng sự xen phủ orbital thứ cấp.

#### 4. KẾT LUẬN

Trong phản ứng cộng đóng vòng DA giữa isoprene với  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$ ,  $E_a$  của phản ứng tỷ lệ thuận với  $E_{\text{bdt}}$ . Khi Y là -COOH, -CHO, -NO<sub>2</sub>, sự có mặt của xúc tác axit Liuyt  $\text{BF}_3$  sẽ làm  $E_a$  giảm đi so với khi không có xúc tác do sự giảm khoảng cách năng lượng HOMO và LUMO của các orbital tương tác với nhau.  $E_a$  ứng với TS-para-endo luôn thấp nhất dù có hay không có xúc tác. Chất xúc tác axit Liuyt  $\text{BF}_3$  làm giảm đáng kể năng lượng LUMO của acrolein so với năng lượng LUMO của vinyl nitro, từ đó, phản ứng giữa isopren với acrolein xảy ra dễ hơn phản ứng giữa isopren với vinyl nitro, kết quả này ngược lại so với khi không có xúc tác axit Liuyt  $\text{BF}_3$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Carruthers W. *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, (1990).
2. Domingo L. R., Aurell M. J., Pérez P. *The mechanism of ionic Diels-Alder reactions. A DFT study of the oxa-Povarov reaction*, RSC Adv., **4**, 16567-16577 (2014).

3. Heravi M. M., Vavsari V. F. *Recent applications of intramolecular Diels-Alder reaction in total synthesis of natural products*, RSC Adv., **5**, 50890-50912 (2015).
4. Salavati-Fard T., Caratzoulas S., Doren D. J. *DFT Study of Solvent Effects in Acid-Catalyzed Diels-Alder Cycloadditions of 2,5-Dimethylfuran and Maleic Anhydride*, J. Phys. Chem. A., **119** (38), 9834-9843 (2015).
5. Frisch M. J. et al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
6. Baboul A. G., Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K. *Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies*, J. Chem. Phys., **110**, 7650-7657 (1999).
7. Mebel A. M., Morokuma K., Lin M. C. *Modification of the gaussian-2 theoretical model: The use of coupled-cluster energies, density-functional geometries, and frequencies*, J. Chem. Phys., **103**, 7414-7421 (1995).
8. Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F. *Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint*, Chem. Rev., **88**(6), 899-926 (1988).
9. Spino C., Pesant M., Dory Y., *A New Look at the Diels-Alder Transition State*, Angew. Chem. Int. Ed., **37**(23), 3262-3265 (1998).
10. Hellwege KH (ed.). *Landolt-Bornstein: Group II: Atomic and Molecular Physics Volume 7: Structure Data of Free Polyatomic Molecules*. Springer-Verlag, Berlin (1976).
11. Herzberg G. *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York, (1966).
12. Kuchitsu (ed.). *Landolt-Bornstein: Group II: Atomic and Molecular Physics Volume 15: Structure Data of Free Polyatomic Molecules*. Springer-Verlag, Berlin (1987).
13. Loncharich R. J., Brown F. K., Houk K. N. *Transition structures of the Diels-Alder reaction of butadien with acrolein*, J. Org. Chem., **54**(5), 1129-1134 (1989).
14. Woodward R. B., Hoopmann R. *Orbital Symmetries and endo-exo Relationships in Concerted Cycloaddition Reactions*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4388-4389 (1965).

Liên hệ: Nguyễn Hữu Thọ

Khoa Sư phạm khoa học tự nhiên, Trường Đại học Sài Gòn  
Số 273, An Dương Vương, Phường 3, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh  
E-mail: nguyenuhutho03@yahoo.com; Điện thoại: 0983869335.