

Các phản ứng peri hóa

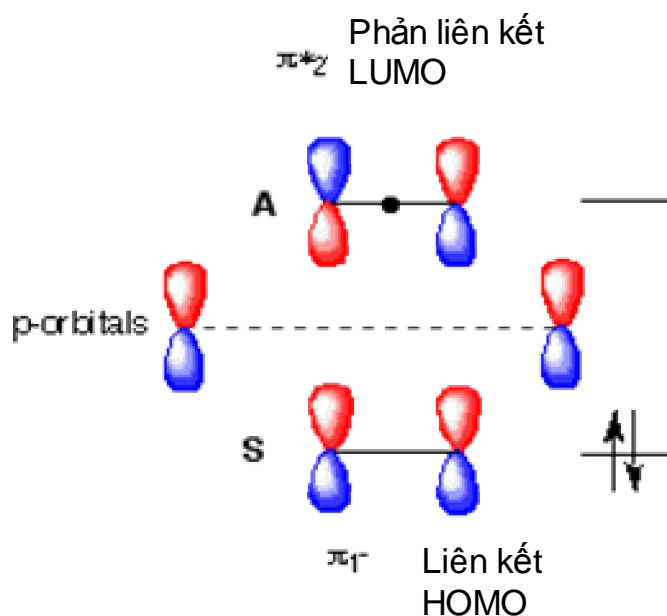
(The Young Vietnamese Chemistry Specialists)

Các orbital phân tử của polyen:

Chắc bạn đã làm quen với các phản ứng thế, phản ứng tách và phản ứng cộng hợp. Trong các phản ứng thế một nhóm electron giàu điện tử thay thế nhóm khác. Trong các phản ứng tách các nguyên tử bị di chuyển từ một mạch cacbon còn trong khi đó các phản ứng cộng hợp các nguyên tử được thêm vào một liên kết bội. Có một loại các phản ứng hóa học khác nữa xảy ra trong một hệ các liên kết đôi liên hợp, hình thành các liên kết cacbon-cacbon mới theo ảnh hưởng lập thể. Loại phản ứng này gọi là những phản ứng “không cơ chế” bởi vì có sự sắp xếp lại các liên kết. Các phản ứng này hiện nay được xem như bị ảnh hưởng về mặt lập thể và bị chi phối bởi các quy tắc orbital đối xứng. Chúng ta sẽ xét 2 loại phản ứng trong các phản ứng peri hóa đó là phản ứng cộng đóng vòng và phản ứng điện vòng (*sự chuyển hóa lẫn nhau của hệ chứa n điện tử π và các phân tử vòng chứa n-2 điện tử p được hình thành bằng việc nối các đầu của các phân tử mạch thẳng*)

Ở Hình 1 cho thấy 2 orbital nguyên tử p(AO) riêng biệt có năng lượng bằng nhau. Khi các hàm sóng của 2 orbital này được cộng và trừ cho nhau thì có 2 orbital phân tử(MO) được hình thành. Số MO hình thành bằng với số các AO ban đầu. Một MO được gọi MO liên kết π_1 có năng lượng thấp hơn các AO ban đầu, một MO là MO phản liên kết π_2^* có năng lượng cao hơn các orbital p ban đầu. Hai MO này biểu diễn liên kết pi ở etylen. Hai cặp electron ghép đôi của liên kết p-p được xếp vào trong MO liên kết, MO liên kết là MO có năng lượng cao nhất điền đầy các electron (**Highest-Occupied-Molecular-Orbital, HOMO**). MO phản liên kết là MO có năng lượng thấp nhất có chứa các orbital trống (**Lowest-Unoccupied-Molecular-Orbital, LUMO**).

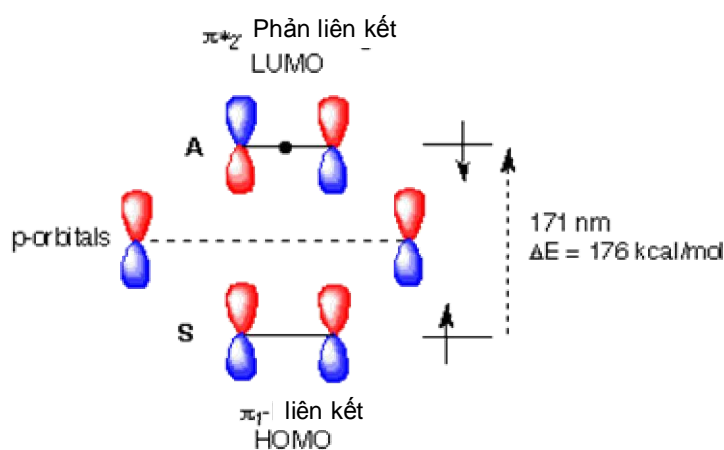
HOMO và LUMO được gọi là các Frontier MO hay FMO



Hình 1

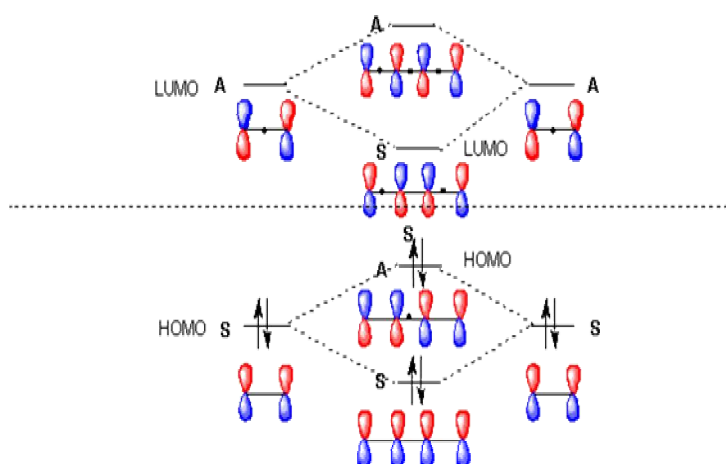
Chú ý rằng HOMO không có nút và đối xứng (**symmetrical**)(S) giống như là một mặt phẳng gương vuông góc với liên kết sigma trong khi đó LUMO có một nút và phản đối xứng (**antisymmetric** (A)) trong mặt phẳng gương, các bụng xanh và đỏ của các orbital không biểu thị điện tích mà là các pha của hàm sóng.

Trong trường hợp của etylen một trong các electron trong HOMO có thể nhảy lên LUMO và có cùng spin (Hình 2). Quá trình này xảy ra với năng lượng điện từ nằm trong vùng có năng lượng cao trong miền tử ngoại (ultraviolet, UV, ~200 - 400 nm). Trạng thái kích thích LUMO, (một electron đơn chưa ghép đôi) liên quan đến sự hấp thụ năng lượng (một electron nhảy từ HOMO lên LUMO quá trình này nhận năng lượng). Khi electron này trở về trạng thái cơ bản (HOMO), quá trình này giải phóng năng lượng. Các hệ HOMO cao hơn của etylen như 1,3-butadien, 1,3,5-hexatrien, 1,3,5,7-octatrien... cũng xảy ra quá trình tương tự.

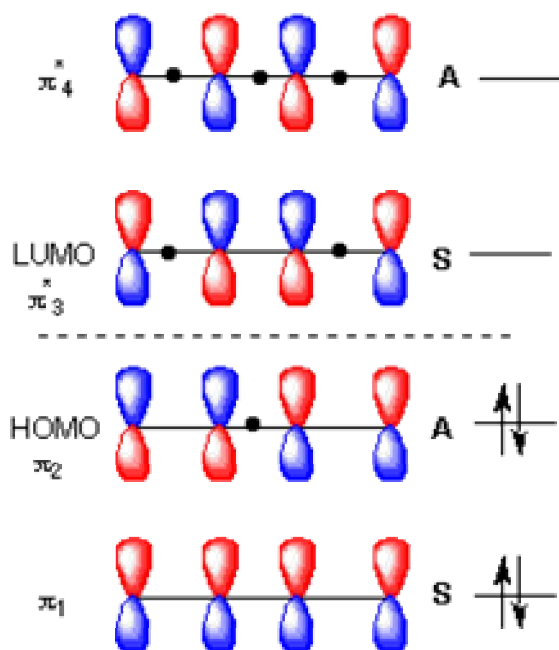


Hình 2

Khi các hàm sóng của hai MO liên kết của etylen được kết hợp, thì hai MO mới được hình thành (hình 3). Một trong hai MO mới này sẽ có năng lượng thấp hơn các MO của etylen, và một MO mới khác lại có năng lượng cao hơn các MO của etylen. MO thấp hơn sẽ có S đối xứng trong khi đó MO cao hơn sẽ có A, do đó có nốt đơn, tương tự như vậy 2 MO không liên kết của etylen (A), có thể ghép với nhau để hình thành một LUMO có cấu trúc xen phủ giữa C_2 và C_3 và có năng lượng thấp hơn các LUMO của etylen. Cấu trúc không xen phủ sẽ cho ra các A MO không liên kết của butadien và có 3 nốt. Năng lượng HOMO-LUMO trong butadien do đó thấp hơn năng lượng HOMO-LUMO trong etylen. Phương pháp xây dựng các MO được gọi là “lý thuyết gần đúng” (phương pháp giải phương trình lấy nghiệm gần đúng cho một hệ vật lý phức tạp bằng cách chuyển hệ phức tạp thành một hệ tương tự nhưng đơn giản hơn). Lý thuyết này có thể dùng để xây dựng các MO cho polyen cao hơn.



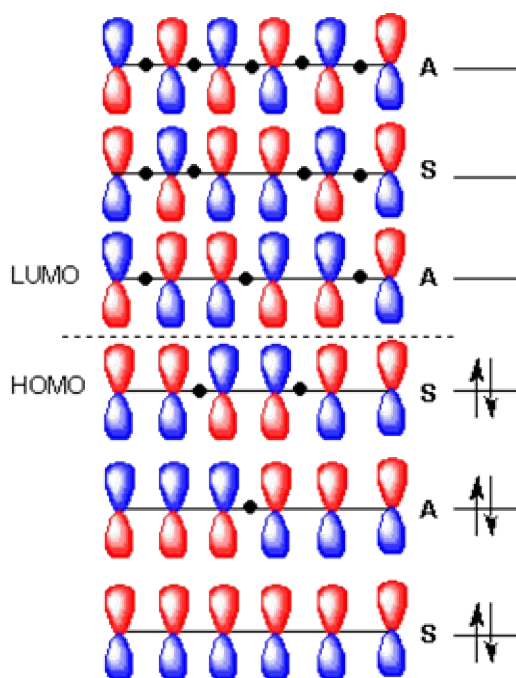
Hình 3



Hình 4

Trong hệ 1,3 butadien có 4 MO, 2 MO liên kết và 2 MO phản liên kết (hình 4). Mỗi MO có năng lượng cao hơn thì có thêm một nốt. HOMO cao hơn là π_2 trong đó LUMO cao hơn là π_3^* . Năng lượng trống giữa HOMO và LUMO là 131 kcal/mol (214nm), nhỏ hơn năng lượng trống trong etylen. Để một electron liên kết trong HOMO nhảy lên LUMO cần ảnh hưởng của ánh sáng tử ngoại. Nó được gọi là sự chuyển tiếp từ $\pi \rightarrow \pi^*$. 16 orbital trong hình 4 được minh họa có cùng size, nhưng thật ra thì size của chúng khác nhau. Các orbital cuối cùng trong HOMO và LUMO thì lớn hơn các orbital liên quan nội bộ. Hơn thế nữa biểu diễn các orbital có cùng size sẽ dễ dàng hơn cho chúng ta thay vì làm vấn đề phức tạp thêm..

Một ví dụ nữa là 1,3,5-hexatrien (hình 5) có 3 MO liên kết và 3 MO phản liên kết.



Hình 5

Khoảng trống HOMO-LUMO sự chuyển tiếp $\pi \rightarrow \pi^*$ trong hexatrien chỉ còn 109 kcal/mol (258nm) và độ dài sóng của quá trình hấp thụ năng lượng lại tăng lên. Để ý rằng sự đối xứng của các FMO cho các polyen dài hơn xen kẽ như sau S|A, SA|SA, và SAS|ASA. HOMO của etylen (hình 1) và HOMO của 1,3,5-hexatrien đều là S (như đã chú thích ở trên S là đối xứng) trong khi đó LUMO của chúng đều là A (phản đối xứng) đối nghịch với 1,4-butadien, HOMO của nó là A còn

LUMO là S. Còn 1,3,5,7-octatetraen thì sao, cũng giống như 1,3-butadien thôi không có gì khác cả, đơn giản nhĩ. Do đó mỗi polyen khác đều có cùng pha HOMO-LUMO. Một nhóm có hơn nhóm khác 2 pha($4n+2$) nhóm khác là $4n$ trong đó n là số tự nhiên.

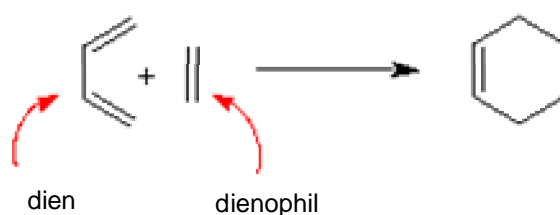
$n = 0, 1, 2, 3, \dots$	HOMO	LUMO
$4n + 2$	S	A
$4n$	A	S

Và nó cũng tuân theo qui luật là các orbital giới hạn của bất kỳ S-MO phải là ảnh gương của các S-MO đối xứng với nó và cũng tương tự cho các MO nằm cạnh cùng phía với nó, tạo thành một hệ đối xứng, còn các A-MO có orbital giới hạn thì không .

Phản ứng peri hóa cần có các tiêu chuẩn đối xứng HOMO-LUMO của các cấu tử phản ứng. Hãy bắt đầu với phản ứng cộng vòng.

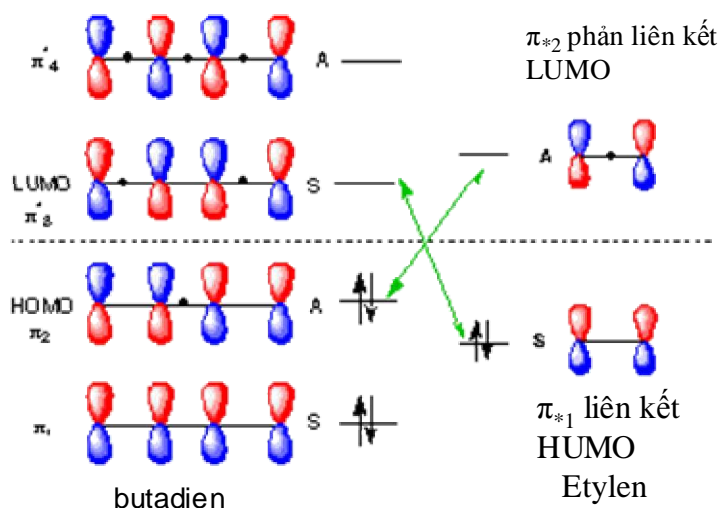
Phản ứng cộng vòng:

Phản ứng Diels-Alder(PDA), được Otto Diels và Kurt Alder công bố vào năm 1928, là một phản ứng cộng vòng [4+2], phản ứng nhiệt và xảy ra ở bề mặt trái đều. Mô hình đầu tiên cho PDA được minh họa ở (hình 6). Trong khi đó 1,3-butadien là một dien liên hợp trong phản ứng, etylen là một tâm nghèo dienophil(**hợp chất ái dien**). Nhìn chung một dienophil không hoạt hóa rất cần cho PDA. Bằng cách phân phối điện tử có nghĩa là cả 2 liên kết sigma cùng được tạo thành. Bề mặt trái rộng có nghĩa là 2 liên kết sigma được hình thành cùng chiều với mỗi tác nhân phản ứng, dien và dienophil. Hệ [4+2] có nghĩa là hệ liên hợp 4 electron phản ứng với một hệ 2 electron.



Hình 6

Hình 7 cho thấy rằng MO của 1,3-butadien và etylen cùng với năng lượng tương đối của chúng, như đã đề cập ở trên, khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO ở trong etylen lớn hơn trong butadien. Để cho 2 chất phản ứng với nhau, một HOMO của chất này phải phản ứng với LUMO của chất khác với điều kiện đối xứng orbital được bảo toàn. Năng lượng gần như tương đương. Phản ứng giữa các cặp SS và AA(minh họa bằng mũi tên màu **lá chuối**), cả hai đều phản ứng bề mặt và bảo toàn tính đối xứng. Cả hai năng lượng trông là bằng nhau và rất lớn để cho phản ứng xảy ra một cách nhanh chóng.

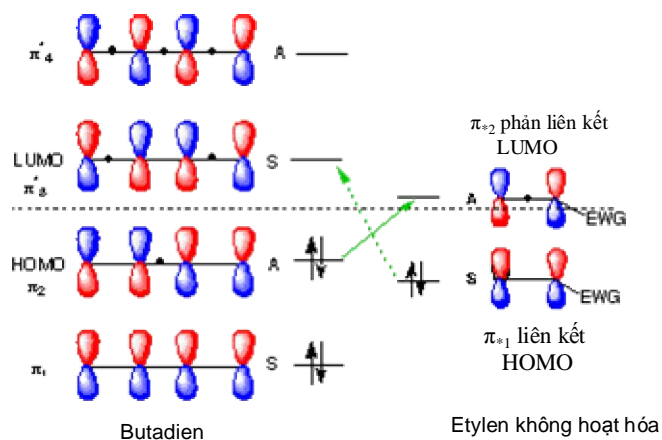


Hình 7

Một cách để giảm khoảng trống năng lượng HOMO-LUMO là làm thấp LUMO của một tác nhân phản ứng. Điều này thực hiện bằng cách dùng một “etylen” có một nhóm rút điện tử (**electron-withdrawing group EWG**) đính với nó (Hình 8). Acrylat ester, Xê tôn α,β -không bão hòa và Nitril ($\text{RC}\equiv\text{N}$) α,β -không bão hòa là những dienophil tiêu biểu. Các dienophil này hấp thụ ánh sáng trong vùng hồng ngoại (~210-240 nm) có nghĩa là khoảng trống HOMO-LUMO được giảm xuống bằng khoảng cách HOMO-LUMO như trong butadien

Bạn đã biết rằng tất cả các sơ đồ MO đã được dựng được tạo thành từ các cacbon AO. Hơn thế nữa năng lượng của các MO liên kết và phản liên kết được phân bố một cách đối xứng ở trên và ở dưới của các p-AO của cacbon (đường gạch nối). Bởi vì EWG chứa một dị nguyên tử, mà AO của nó có năng lượng thấp hơn các AO của cacbon nên sự đối xứng qua đường gạch nối bị mất. Nên không có sự bằng nhau của 2 khoảng trống năng lượng HOMO-LUMO

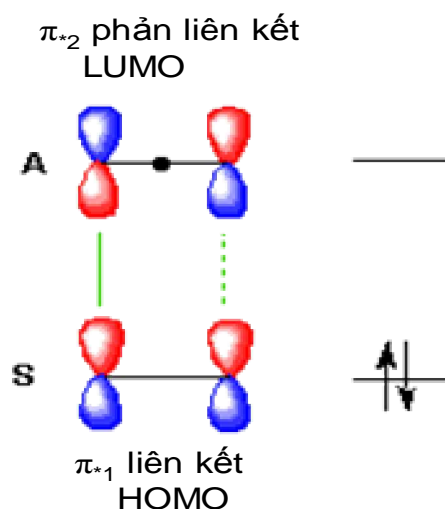
Đó là dien HOMO và dienophil LUMO có khoảng trống năng lượng thấp hơn. Etylen không hoạt hóa ở hình 8 là ở trong một hệ 4-electron nếu bạn tính luôn cả nhóm carbonyl. MO có năng lượng cao nhất và thấp nhất đã được bỏ qua trong sơ đồ này.



Hình 8

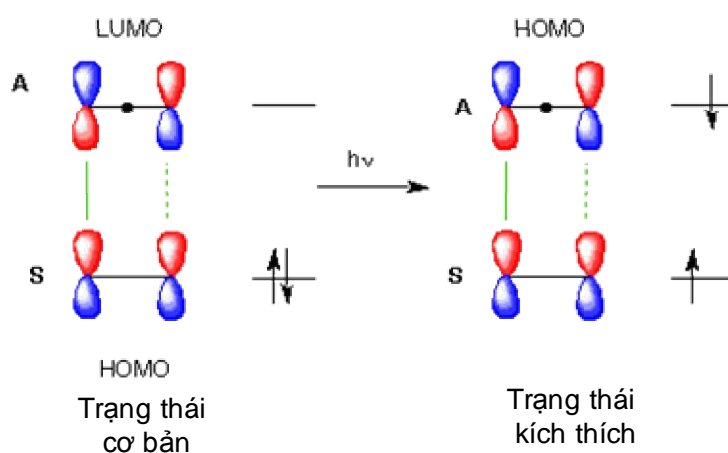
Có thể phát biểu gì về phản ứng cộng vòng [2+2] trong hình 9 thì qui tắc đối xứng không ảnh hưởng gì đến HOMO và LUMO của etylen để cho phản ứng cộng vòng có thể xảy ra theo kiểu tương tác bề mặt (S và A). Sự hình thành cyclobutan từ 2 etylen không thể là phản ứng cộng hợp và

là phản ứng nhiệt được. Có cách nào để làm cho phản ứng cộng hợp xảy ra? Rõ ràng là cả 2 tác nhân phản ứng có cùng tính đối xứng, đó là mấu chốt để giải quyết vấn đề.



Hình 9

Khoảng trống HOMO-LUMO, trạng thái chuyển tiếp $\pi \rightarrow \pi^*$ cần ánh sáng với bước sóng 171 nm để chuyển đến trạng thái kích thích của etylen(xem hình 2). Một electron nhảy từ HOMO liên kết lên LUMO không liên kết. Và HOMO(HOMO*) đối xứng kiểu A. Trạng thái chuyển tiếp này HOMO có cùng kiểu đối xứng với LUMO khi ở trạng thái cơ bản. Cộng hợp vòng xảy ra theo trên bề mặt. Nên chúng ta có thể thấy rằng kiểu tương tác bề mặt trong cộng hợp $[4+2]$ cho phép xảy ra ở trạng thái cơ bản mà không cho phép xảy ra ở trạng thái kích thích(hv), trong khi đó cộng hợp $[2+2]$ thì trái lại, cho phép xảy ra ở trạng thái kích thích mà ko cho phép xảy ra ở trạng thái cơ bản. Một qui luật chung có thể xây dựng cho phản ứng cộng hợp vòng theo kiểu trên bề mặt cho hệ trong đó $i = 1, 2, 3, \dots$ Và $4i = m + n$, hoặc $4i + 2 = m + n$, m và n là số chẵn giống như bảng dưới đây.

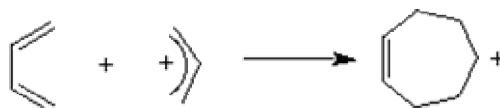


Hình 10

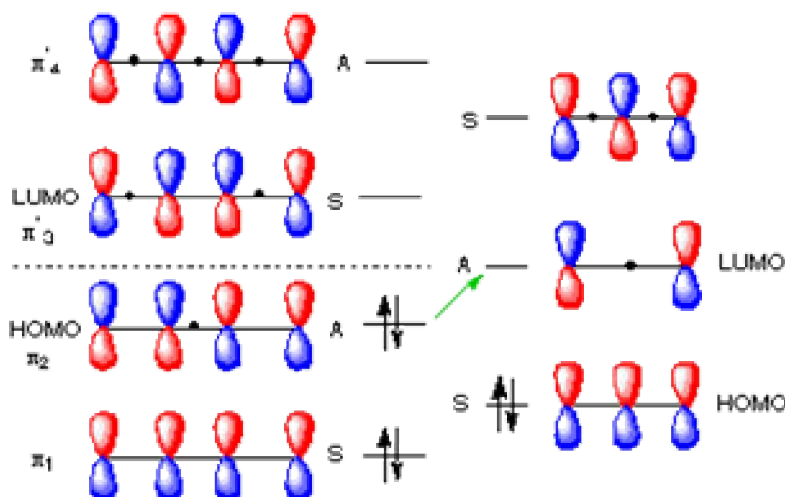
$m + n$	Trạng thái cơ bản (dạng nhiệt)	Trạng thái kích thích (quang hóa)
$4i$	Không cho phép	Cho phép $\{[2+2], [6+2], [4+4] \dots\}$
$4i + 2$	Cho phép $\{[4+2], [8+2], [6+4] \dots\}$	Không cho phép

Trong các ví dụ mà chúng ta đã xem xét, thì số orbital và số electron là bằng nhau. 2 orbital và 2 electron cho etylen; 4 và 4 cho 1,3 butadien...

Xem xét phản ứng trong **Hình 11** trong đó butadien phản ứng với cation allyl. Đây là một phản ứng cộng vòng [4 + 2] thật ra thì cation allyl có 3 orbital và chỉ có 2 electron, ở **Hình 12** cho thấy rằng đối xứng AA trong phản ứng. Cation allyl không liên kết (có cùng năng lượng như p-AO của nguyên tử cacbon) LUMO có 2 orbital.



Hình 11



Hình 12

Phản ứng điện vòng:

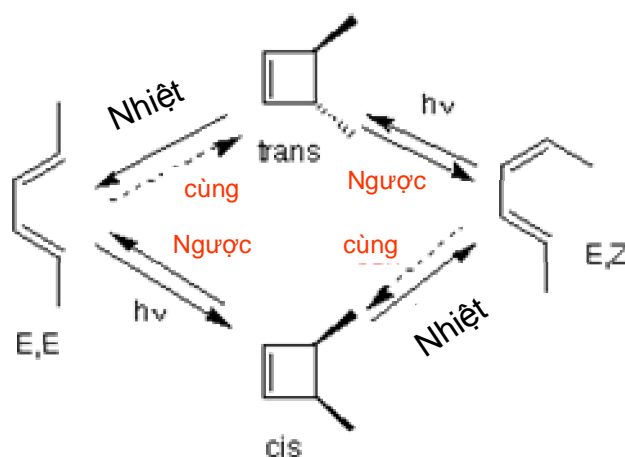
(sự chuyển hóa lẫn nhau của hệ thống chứa n điện tử π và các phân tử vòng chứa $n-2$ điện tử π được hình thành bằng việc nối các đầu cuối của phân tử mạch thẳng)

Các polyen liên hợp có thể bị chi phối bởi các ảnh hưởng lập thể, sự đóng vòng đơn phân tử dưới điều kiện nhiệt và quang hóa. Những phản ứng được biết như phản ứng điện vòng thì bị chi phối bởi điều kiện về đối xứng orbital **Hình 13** minh họa phản ứng mẫu, ví dụ như 1,3,4-hexatrien có thể tạo thành 1,3-cyclohexadien. Phản ứng mở vòng cyclobuten tạo thành 1,3-butadien dưới tác dụng nhiệt, trái lại phản ứng quang hóa là phản ứng thuận nghịch. Hầu hết các phản ứng kiểu này đều là phản ứng thuận nghịch chúng bị ảnh hưởng bởi HOMO ở trạng thái cơ bản và HOMO* ở trạng thái kích thích.

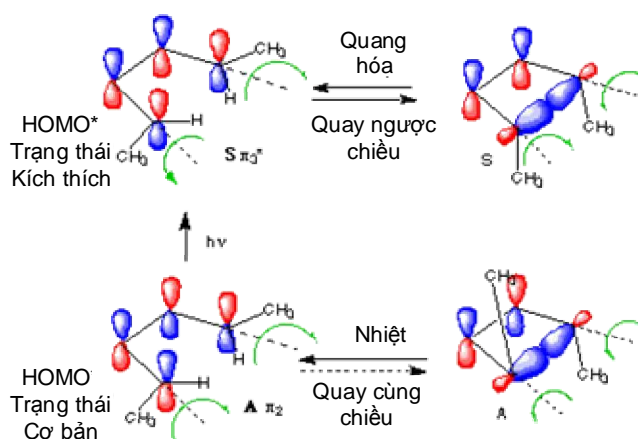


Hình 13

Để vận dụng tốt hóa lập thể vào các trường hợp liên quan, chúng ta cần xem xét một số polyen có các phân tử thay thế. Hình 14 minh họa mối quan hệ giữa (E,E)-2,4-hexadien và đồng phân lập thể (E,Z) với trans và cis-3,4-dimethylcyclobuten. Sự biến đổi của đồng phân (E,E) được minh họa trong Hình 15 đường đứt nét biểu diễn quá trình thu nhiệt. HOMO của dien trong trạng thái cơ bản là MO π_2 có đối xứng A (mặt phẳng gương). Trong một phản ứng nhiệt, orbital giới hạn p-orbital của HOMO quay cùng chiều với trục đứt nét tạo thành liên kết σ (S) và một π^* etylen (liên kết đôi, A). Phản ứng đóng vòng cyclobuten chỉ xem xét orbital và có đối xứng A. Như chúng ta đã nói đến trước đây phản ứng này không có lợi về mặt nhiệt động học. Các phản ứng thuận nghịch vẫn xảy ra theo kiểu quay cùng chiều. Sự quay chỉ xảy ra ở các nhóm metyl ở mỗi phía của vòng như trong trans-dimethyl cyclobuten. Khi dien bị kích thích bởi ánh sáng UV (~225 nm) một electron nhảy từ π_2 HOMO đến π_3^* LUMO vì MO bây giờ đã được điền thêm 1 electron trở thành HOMO (HOMO^{*}). MO này có đối xứng S mà đòi hỏi quay ngược chiều đóng vòng hoặc mở vòng. Phản ứng mở vòng tạo ra cis-3,4-dimethylcyclobuten.



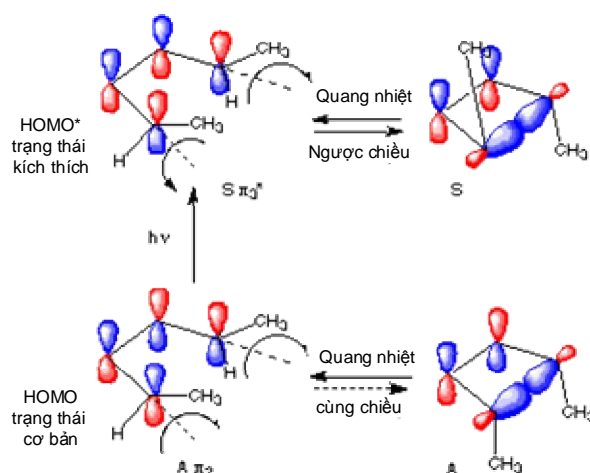
Hình 14



Hình 15

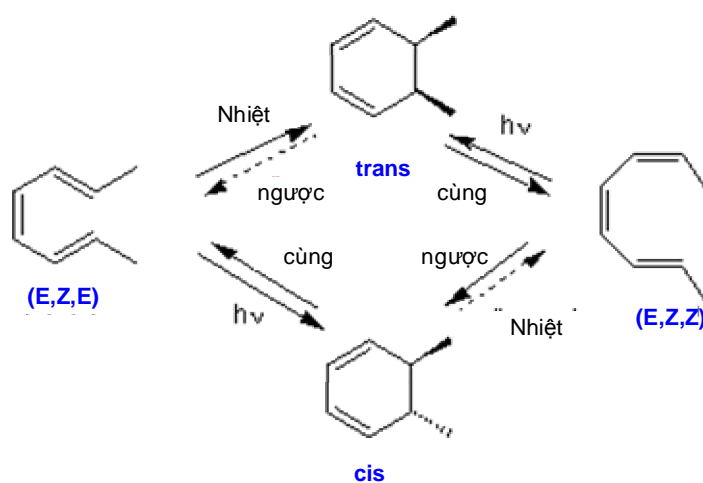
Hình 16 thì khác hẳn với Hình 15 trong đó chúng ta chú trọng đồng phân (E,Z)- hơn là đồng phân (E,E)-2,4-hexadien. Về cơ bản thì hoàn toàn giống nhau ngoại trừ cis-3,4-dimethylcyclobuten tạo nên (E,Z)-dien bằng việc mở vòng ngược chiều, trong khi đó (E,Z)-dien hay trans-3,4-dimethylcyclobuten xảy ra quá trình quang phân bằng sự quay ngược chiều ta thu được bảng sau.

	trans	cis
E,E	Nhiệt	Quang hóa
E,Z	Quang hóa	Nhiệt

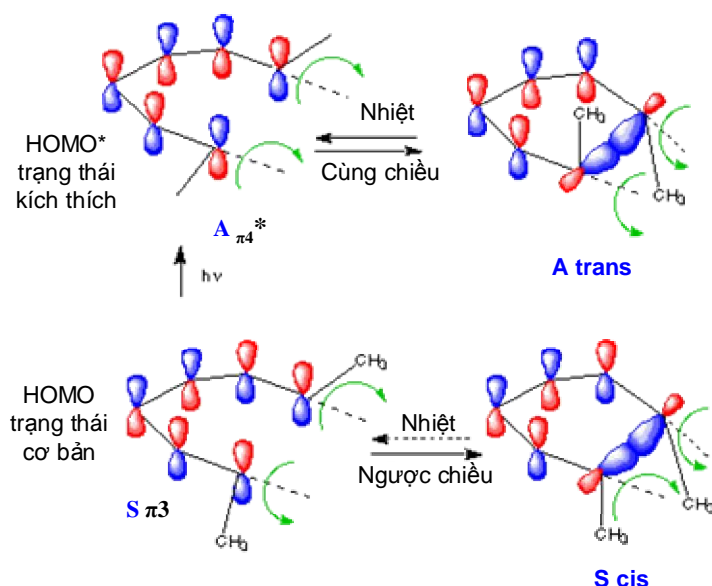


Hình 16

Hãy xem xét 2 trien có tên là (2E,4Z,6E)-2,4,6-octatrien và (2E,4Z,6Z)-2,4,6-octatrien và sự chuyển giữa trans và cis-5,6-dimetyl-1,3-cyclohexatrien Hình 17. Từ acyclic trien đến cyclic trien một liên kết σ được hình thành và một liên kết π bị bẻ gãy. Bởi vì các liên kết σ C-C bền hơn các liên kết π C-C. Do đó quá trình này là quá trình phát nhiệt và dẫn đến sự vòng hóa. Vì dien và dien có khoảng UV khác nhau, sự chiếu xạ của dien và hấp thụ cực đại của nó là ở khoảng 253nm sẽ hướng phản ứng quang hóa về phía trien. Sự hấp thụ ánh sáng UV và sự hấp thụ cực đại của trien sẽ lái phản ứng theo hướng ngược lại. Liên kết trung tâm của trien phải có cấu hình Z để cho phép các orbital giới hạn có năng lượng xấp xỉ với các orbital khác để phản ứng có thể xảy ra.



Hình 17



Hình 18

HOMO của trien(π_3) có đối xứng S Hình 18. Ở đây các orbital giới hạn là ảnh gương của nhau, không giống như HOMO ở trạng thái cơ bản của hexadien mà chúng ta đã khảo sát ở trên. Do vậy phản ứng nhiệt thì quay ngược chiều trong khi đó phản ứng quang hóa có đối xứng kiểu A thì quay cùng chiều. Nên chúng ta không cần phải làm phức tạp thêm về (E,Z,Z)-trien ngoại trừ trạng thái mà phản ứng nhiệt sinh ra trans-cyclohexadien trong khi đó phản ứng quang hóa thì cho ra đồng phân cis của nó. Giống như các phản ứng cộng vòng kết quả trên được tóm tắt trong bảng sau:

$n=1,2,3\dots$	Nhiệt	Quang hóa
4n	Cùng chiều	Ngược chiều
4n+2	Ngược chiều	Cùng chiều