

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, HOẠT TÍNH VÀ PHẢN ỨNG CỦA CÁC DICATION ONIUM-BORONIUM BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA LƯỢNG TỬ

Bùi Thọ Thanh, Võ Thị Bảo Trân

Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

TÓM TẮT: Bài báo này trình bày kết quả khảo sát lý thuyết về cấu trúc của các dication onium-boronium $X^+BH_3^+$, $X^+BH_5^+$; ($X = NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$) và các thông tin về phản ứng của các dication này về mặt nhiệt động lực học và động hóa học. Hai loại phản ứng đã được khảo sát là phản ứng phức hóa các dication onium-boronium $X^+BH_3^+$ với H_2 để tạo thành $X^+BH_5^+$ và phản ứng tách proton của $X^+BH_5^+$ để sinh ra X^+BH_4 . Việc khảo sát tương tự cũng được thực hiện với ion boronium tương ứng, BH_4^+ và BH_6^+ , kết quả nhận được cho thấy rằng hoạt tính thân điện tử của các dication onium-boronium mạnh hơn của ion boronium tương ứng rất nhiều: các dication onium-boronium $X^+BH_3^+$, $X^+BH_5^+$ là các tác nhân siêu thân điện tử. Cấu trúc của các dication onium-boronium và ion boronium đã được tối ưu hóa bằng phương pháp ab initio ở mức tính toán MP2/6-311+G** với bộ chương trình Gaussian 03W phiên bản B.04 và được biểu diễn với chương trình Gaussview 3.0. Việc tính toán tần số đã được thực hiện để bảo đảm là các cấu trúc nhận được tương ứng với các cực tiểu năng lượng và không có một tần số ảo nào. Các trạng thái chuyển tiếp đã được xác định và kiểm tra bởi cách tính tọa độ nội. Các tính chất cấu trúc, như năng lượng MP2, năng lượng tự do Gibbs, năng lượng hoạt hoá cũng đã được khảo sát.

Từ khóa: tác nhân siêu thân điện tử, dication onium – boronium, tính toán lượng tử.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong thời gian gần đây, tác nhân siêu thân điện tử (superelectrophiles) đã trở thành vấn đề thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà hóa học. Tác nhân siêu thân điện tử là những chất phản ứng dạng cation có hoạt tính thân điện tử cao hơn nhiều so với các tác nhân thân điện tử thông thường. Trong phạm vi bài báo, xin trình bày một số kết quả nghiên cứu cấu trúc, hoạt tính và phản ứng của dication onium-boronium ($X^+BH_3^+$, $X^+BH_5^+$; $X = NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$), sau đó so sánh với kết quả nhận

được đối với ion boronium tương ứng (BH_4^+ , BH_6^+). Các phản ứng được xem xét cả về mặt nhiệt động lực học và động hóa học [1].

2. PHƯƠNG PHÁP

Các tính toán được thực hiện với phần mềm Gaussian 03W phiên bản B.04, cùng sự hỗ trợ của phần mềm GaussView 3.08. Việc tối ưu hóa cấu trúc để tìm điểm cực tiểu trên bề mặt thế năng được thực hiện với phương pháp MP2, sử dụng bộ hàm cơ sở 6-311+G**. Tần số dao động được tính với cùng mô hình lý thuyết và tập cơ sở như khi tính hình dạng tối

ưu để đảm bảo rằng cấu trúc tối ưu không có một tần số ảo nào. Đối với các cấu trúc trạng thái chuyển tiếp, việc tối ưu hóa hình dạng và tính tần số sẽ cho duy nhất một tần số ảo. Tần số này sẽ được kiểm tra bằng phần mềm GaussView để xem xét kiểu dao động của các nguyên tử trong phân tử.

Các trạng thái chuyển tiếp của phản ứng được xác định nhờ phần mềm Gaussian 03W. Bằng cách nhập vào vùng Route Section từ khóa “Opt=(TS,CalcFC,Noeigentest) Freq” để xác định trạng thái chuyển tiếp (TS) và tính hằng số lực ban đầu (CalcFC). Từ khóa Noeigentest giúp cho việc tối ưu tìm trạng thái chuyển tiếp tự hội tụ để đưa đến một cấu trúc trạng thái chuyển tiếp đáng tin cậy [8]. Từ khóa Freq được dùng để tính toán tần số tự động bắt đầu với hình dạng tối ưu của cấu trúc chuyển tiếp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Toàn bộ kết quả tính toán, hình dạng tối ưu đã được kiểm tra kỹ.

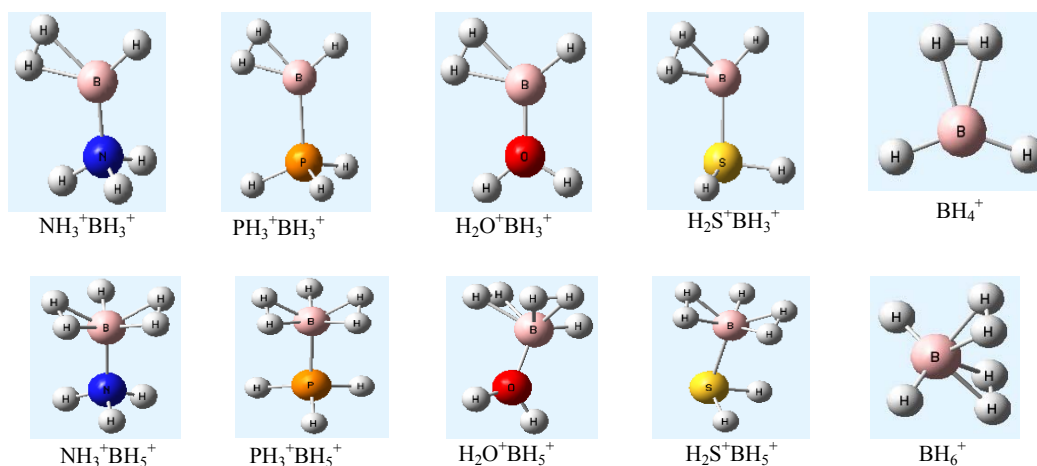
Ion boronium BH_4^+ có cấu trúc phẳng với một liên kết ba tâm hai điện tử, gồm B và hai

H. Ion boronium BH_6^+ có cấu trúc C_{2v} với hai liên kết ba tâm hai điện tử [2], [4], [7].

Cấu trúc của các dication onium-boronium X^+BH_3^+ xuất phát từ cấu trúc của ion BH_4^+ khi thay một H bởi X^+ ($\text{X} = \text{NH}_3, \text{PH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}$). Trong các cấu trúc này, số phối trí của B là 4 và chứa một liên kết ba tâm hai điện tử, gồm một B và hai H [5]. Nhóm BH_3^+ trong X^+BH_3^+ cùng nằm trong một mặt phẳng. Riêng cấu trúc của dication oxonium-boronium $\text{H}_2\text{O}^+\text{BH}_3^+$ được xác định chỉ trên một mặt phẳng. Điều này trái với thuyết lực đẩy của các cặp điện tử ở lớp hóa trị, là các cặp điện tử hóa trị phải phân bố xa nhau nhất để tương tác với nhau ít nhất.

Cấu trúc của các dication onium-boronium X^+BH_5^+ xuất phát từ cấu trúc của BH_6^+ khi thay một H bởi X^+ ($\text{X} = \text{NH}_3, \text{PH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}$) [5]. Trong cấu trúc này, số phối trí của B là 6 và chứa hai liên kết ba tâm hai điện tử.

Các dication onium-boronium X^+BH_3^+ , X^+BH_5^+ là các tác nhân siêu thân điện tử.



Hình 1. Cấu trúc tối ưu của các dication onium-boronium $X^+BH_3^+$, $X^+BH_5^+$, BH_4^+ , BH_6^+

3.1. Khảo sát phản ứng cộng H_2 vào tác nhân siêu thân điện tử $X^+BH_3^+$ ($X=NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$) và BH_4^+ trong điều kiện kiểm soát về mặt nhiệt động lực học

Bảng 1. Kết quả tính toán các dication $X^+BH_3^+$, $X^+BH_5^+$ ($X=NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$), BH_4^+ , BH_6^+ bằng phương pháp MP2/6-311+G**

Cấu trúc	MP2 (hartree)	Năng lượng Gibbs (hartree)	Cấu trúc	MP2 (hartree)	Năng lượng Gibbs (hartree)
$NH_3^+BH_3^+$	-82,1029545	-82,060869	$NH_3^+BH_5^+$	-83,3123165	-83,247328
$PH_3^+BH_3^+$	-368,2936927	-368,262958	$PH_3^+BH_5^+$	-369,5072652	-369,455304
$H_2O^+BH_3^+$	-101,9131666	-101,882543	$H_2O^+BH_5^+$	-103,1164305	-103,066415
$H_2S^+BH_3^+$	-424,4942225	-424,471205	$H_2S^+BH_5^+$	-425,703999	-425,660915
BH_4^+	-26,7238235	-26,707653	BH_6^+	-27,9177295	-27,882202

Năng lượng Gibbs của H tính theo phương pháp MP2/6-311+G** là $G^0 = -1,161421$ (hartree)

Các phản ứng được khảo sát là:



So sánh giá trị ΔG trong các phản ứng (1), (2), (3), (4) với giá trị ΔG trong phản ứng (5) cho thấy khi thay một H trong BH_4^+ bằng X^+

($X=NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$) thì tính thân điện tử của các dication onium-boronium tăng lên nhiều, do đó sẽ dễ lấy điện tử của H_2 . Vì vậy

phản ứng cộng H_2 của các tác nhân siêu thân
điện tử xảy ra dễ dàng hơn so với tác nhân

thân điện tử thông thường.

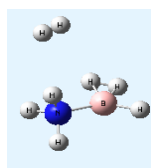
3.1. Khảo sát phản ứng cộng H_2 vào tác nhân siêu thân điện tử $X^+BH_3^+$ ($X= NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$) và BH_4^+ trong điều kiện kiểm soát về mặt động hóa học.

Bảng 2. Giá trị năng lượng Gibbs của tác chất, trạng thái chuyển tiếp và năng lượng hoạt hóa của các phản ứng (1), (2), (3), (4), (5)

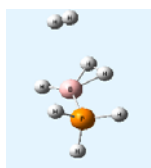
Phản ứng	G^0 tác chất (hartree)	Trạng thái chuyển tiếp	G^0 chuyển tiếp (hartree)	ΔG^* (kcal/mol)
(1)	-83,222290	TS (1)	-83,215689	4,14219
(2)	-369,424379	TS (2)	-369,418098	3,941386
(3)	-103,043964	TS (3)	-103,040990	1,866213
(4)	-425,632626	TS (4)	-425,627326	3,325800
(5)	-27,869074	TS (5)	-27,861670	4,646076

So sánh năng lượng hoạt hóa ΔG^* của các phản ứng (1), (2), (3), (4) với năng lượng hoạt hóa ΔG^* của phản ứng (5) ta cũng kết luận

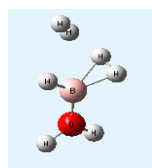
phản ứng cộng H_2 vào các tác nhân siêu thân điện tử xảy ra dễ dàng hơn so với khi cộng vào tác nhân thân điện tử thông thường.



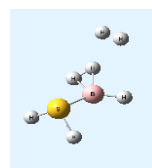
TS (1)



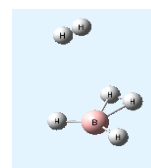
TS (2)



TS (3)



TS (4)



TS (5)

Hình 2. Cấu trúc chuyển tiếp của các phản ứng (1), (2), (3), (4), (5)

3.2. Khảo sát phản ứng tách H^+ của dication onium-boronium $X^+BH_5^+$ ($X= NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$) và ion boronium BH_6^+ trong điều kiện kiểm soát nhiệt động lực học.

Bảng 3. Kết quả tính toán các X^+BH_4 ($X= NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$) và BH_5 bằng phương pháp MP2/6-311+G**

Cấu trúc	MP2 (hartree)	Năng lượng Gibbs (hartree)
$NH_3^+BH_4$	-83,2761549	-83,219000
$PH_3^+BH_4$	-369,4532725	-369,410332
$H_2O^+BH_4$	-103,0973643	-103,054718
$H_2S^+BH_4$	-425,6668243	-425,632994
BH_5	-27,6611409	-27,636848

Lưu ý là không cần tính toán cho H^+ vì H^+ không có điện tử nên năng lượng điện tử bằng

không và số hạng năng lượng khác không duy

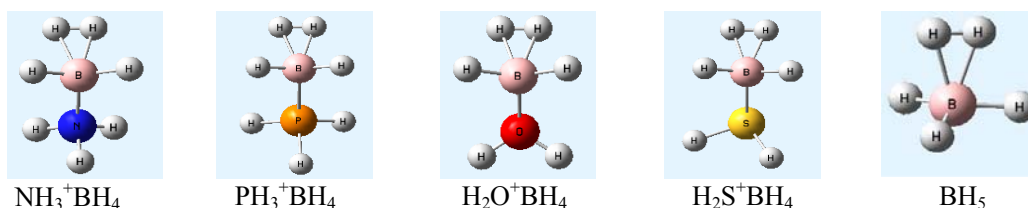
$$\text{nất của } H^+ \text{ là: } \Delta E^{298} = \frac{2}{3} RT = 0,889 \text{ kcal/mol}$$

Các phản ứng được khảo sát là:



So sánh giá trị ΔG trong các phản ứng (6), (7), (8), (9) với giá trị ΔG trong phản ứng (10) cho thấy khi thay một H trong BH_6^+ bằng X^+ ($X = NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$), X^+ có tính thân điện

tử nên sẽ giữ điện tử trong liên kết ba tâm hai điện tử, do đó phản ứng tách H^+ của các dication onium-boronium $X^+BH_5^+$ xảy ra dễ hơn so với ion boronium BH_6^+ .



Hình 3. Cấu trúc tối ưu của các monocation X^+BH_4 và BH_5

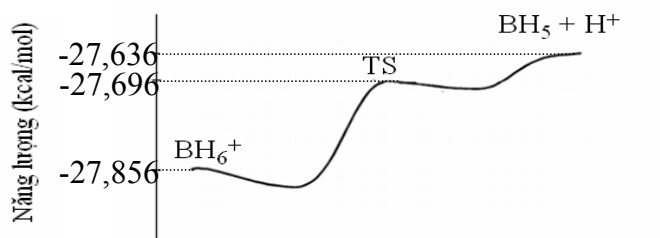
3.3. Khảo sát phản ứng tách H^+ của dication onium-boronium $X^+BH_5^+$ ($X = NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$) và ion boronium BH_6^+ trong điều kiện kiểm soát động hóa học.

Bảng 4. Giá trị năng lượng Gibbs của tác chất, trạng thái chuyển tiếp và năng lượng hoạt hóa của các phản ứng (6), (7), (8), (9), (10)

Phản ứng	G^0 tác chất (hartree)	Trạng thái chuyển tiếp	G^0 chuyển tiếp (hartree)	ΔG^* (kcal/mol)
(6)	-83,247328	TS (6)	-83,121469	78,97770
(7)	-369,455304	TS (7)	-369,317281	86,61073
(8)	-103,066415	TS (8)	-102,952092	71,73876
(9)	-425,660915	TS (9)	-425,534087	79,58576
(10)	-27,882202	TS (10)	-27,696504	116,52724

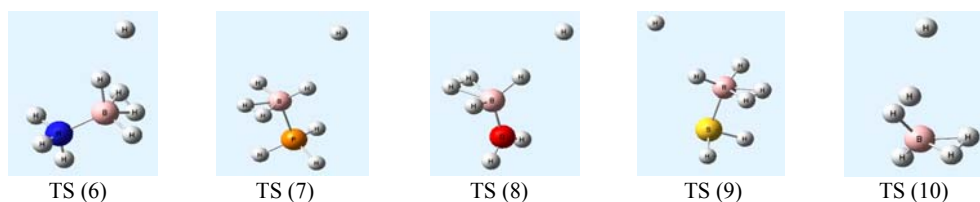
Trạng thái chuyển tiếp của phản ứng (10) có giá trị năng lượng tự do G^0 thấp hơn năng lượng tự do G^0 của sản phẩm BH_5 . Có thể biểu

diễn sự biến thiên năng lượng trong phản ứng (10) qua giản đồ năng lượng sau:



Giản đồ năng lượng trên tuy khác thường nhưng đáng tin cậy và đã từng có phản ứng xảy ra theo chiều hướng như vậy, đó là phản ứng thể S_N2 khi F^- tấn công vào CH_3Cl [6]. Nhìn vào giản đồ năng lượng có thể dự đoán được phản ứng (10) khó xảy ra. Nhận định này hoàn toàn đúng khi xem xét năng lượng hoạt hóa.

Năng lượng hoạt hóa ΔG^* của phản ứng (10) lớn hơn rất nhiều so với các phản ứng (6), (7), (8), (9). Vì vậy, trong điều kiện kiểm soát về mặt động hóa học thì phản ứng tách H^+ của các dication onium-boronium $X^+BH_5^+$ xảy ra dễ dàng hơn so với ion boronium BH_6^+ .



Hình 4. Cấu trúc chuyển tiếp của các phản ứng (6), (7), (8), (9), (10)

4. KẾT LUẬN

Kết quả của việc khảo sát một số phản ứng của các dication onium-boronium ($X^+BH_3^+$, $X^+BH_5^+$; $X = NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$) đã củng cố thêm vai trò của các tác nhân siêu thân điện tử trong các phản ứng hóa học và cho thấy rõ được hoạt tính thân điện tử siêu mạnh của chúng. Hoạt tính thân điện tử của các tác nhân siêu thân điện tử được tăng cường do sự tăng

gấp hai hay nhiều lần độ thiếu hụt điện tử. Sự tăng khả năng phản ứng rất đáng chú ý khi so sánh với tác nhân thân điện tử ban đầu [3].

Do tầm quan trọng của tính thân điện tử trong các phản ứng hóa học nói chung và sự xúc tác siêu axit nói riêng, hiện nay các tác nhân siêu thân điện tử đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu [3],[4].

QUANTUM CHEMISTRY STUDY ON STRUCTURES, ACTIVITIES AND REACTIONS OF ONIUM-BORONIUM DICATIONS

Bùi Thọ Thanh, Võ Thị Bảo Trân

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT: This paper provides information about theoretical investigations of structures of onium-boronium dications $X^+BH_3^+$, $X^+BH_5^+$; ($X = NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$) and some reactions of them in thermodynamic control and kinetic control. Two kinds of reactions studied are complexation of onium-boronium dications $X^+BH_3^+$ with H_2 leading to $X^+BH_5^+$ and deprotonation of $X^+BH_5^+$ to give X^+BH_4 . The similar studies with boronium ion analog BH_4^+ and BH_6^+ is carried out and results obtained pointed out that the electrophility of onium-boronium dications is more stronger than that of boronium ion: onium-boronium dications $X^+BH_3^+$, $X^+BH_5^+$ are superelectrophiles. The structures of onium-boronium dications and boronium ions are optimized by using *ab initio* methods at the MP2/6-311+G** level of Gaussian 03W, revision B.04 and represented with Gaussview 3.0. Frequency calculation is performed to assure the obtained structures corresponding to minimum energies and have no any imaginary frequency. The transition structures are calculated and verified due to Intrinsic Reaction Coordinate Calculations. The properties of structures, as MP2 energy, Gibbs free energy, activation energy are also examined.

Keywords: superelectrophiles, onium-boronium dications, quantum chemical calculations.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Don Rittner & Ronald A. Bailey. *Encyclopedia of chemistry*. Facts on file., Inc (2005).
- [2]. George A. Olah. *A life of magic chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., Publication (2001).
- [3]. George A. Olah; Douglas A. Klumpp. *Superelectrophile and their chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., Publication (2008).
- [4]. George A. Olah; G. K. Surya Prakash; Árpád Molnár; Jean Sommer. *Superacid Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., Publication. 2nd Edition (2009).
- [5]. Golam Rasul; G. K. Surya Prakash; George A. Olah. "Structures and Stabilities of Higher Coordinate Onium-Boronium Dications ($X^+BH_3^+$, $X^+BH_5^+$; $X = NH_3, PH_3, H_2O, H_2S$) " *Proc. Natl. Acad. Sci*, 99, 13387 (2002).
- [6]. James B. Foresman; AEleen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc. 2nd Edition (1998).

[7]. John. P. Richard. *Advances in physical organic chemistry, volume 43*. Elsevier Ltd. (2009).

[8]. Michael J. Frisch; AEleen Frisch; James B. Foresman. *Gaussian 94 User's Reference*. Gaussian, Inc (1995).