

CZU: 371.3:547.022

**STUDIUL INSTABILITĂȚII UNOR IZOMERI AI ALCOOLILOR
NESATURAȚI ȘI A REACȚIILOR INTERMEDIARE
ÎN PROCESUL TRANSFORMĂRII TAUTOMERICE
ÎN CADRUL CURSULUI DE CHIMIE ORGANICĂ**

Eduard COROPCEANU¹, dr., prof. univ.

Ion ARSENE^{1,2}, dr., conf. univ.

Viorica ȘARGAROVȘCHI^{1,3}, dr., lect. univ., profesor gr. sup.

Zinaida PURCEL¹, studentă

¹Catedra Chimie, Universitatea de Stat din Tiraspol

²Institutul de Chimie al MECC

³IPLT „V. Vasilache”

Rezumat. Tehnologiile educaționale contemporane evoluează paralel cu dezvoltarea socio-economică, implicând tot mai multe elemente inovative, care pot dezvolta la educabili competențe specifice disciplinei. Adaptarea noilor tehnologii informaționale la specificul disciplinelor de studii pentru a soluționa probleme specifice domeniului deschid noi perspective pentru: dezvoltarea științifică în domeniu, specializarea/personalizarea tehnologiilor, perfecționarea metodologiei didactice etc. Multe fenomene complicate din domeniul Științelor naturii nu pot fi observate și explicate prin metode obișnuite, iar tehnologiile informaționale avansate permit studiul, simularea și modelarea lor. Una dintre soluții este utilizarea programelor specializate la Chimie (Gamess, Gaussian, ChemCraft, ChemBioDraw etc.). Utilizarea calculului cuantic chimic permite studiul stabilității diferitor izomeri ai unor compuși organici, fapt care consolidează argumentat cunoștințele elevilor/studentilor despre probabilitatea existenței configurațiilor moleculare în cadrul diferitor clase de compuși organici.

Cuvinte-cheie: tehnologii educaționale, modelare chimică, chimie organică, tautomerie, stabilitate energetică.

**STUDY OF INSTABILITY OF SOME UNSATURATED ALCOHOLS ISOMERS
AND OF INTERMEDIATE REACTIONS IN THE TAUTOMERIC
TRANSFORMATION PROCESS IN THE ORGANIC CHEMISTRY COURSE**

Abstract. Contemporary educational technologies are evolving simultaneous with socio-economic development, involving more and more innovative elements, which develop students' skills specific for each discipline. Adaptation of the new information technologies to the specifics of the study disciplines in order to solve specific problems in the field opens new perspectives for: scientific development in the field, specialization of technologies, improvement of didactic methodology, etc. Many complicated phenomena of Natural Science can not be observed and explained by common methods, in this context, advanced information technologies allow their study, simulation and modeling. One of the solutions is the use of specialized chemistry programs (Gamess, Gaussian, ChemCraft, ChemBioDraw, etc.). The use of quantum-chemical calculations allows the study of the stability of different isomers of organic compounds, which reinforces the students' knowledge of the probability of molecular configurations within different classes of organic compounds.

Keywords: educational technologies, chemical modeling, organic chemistry, tautomerism, energy stability

Introducere

Pedagogia contemporană este influențată de o serie de factori cum ar fi realitățile socio-economice, tehnologiile informaționale și de comunicare (TIC), schimbările rapide față de cerințele corespunderii educabililor cu exigențele pieții muncii etc. Evoluția și diversificarea tehnologiilor informaționale permite adaptarea lor pentru rezolvarea diferitor sarcini în cadrul disciplinelor școlare [1]. Utilizarea tehnologiilor informaționale în procesul de instruire crează un context educațional interdisciplinar prietenos elevilor/studentilor, atractiv, util și motivant, mai ales că generațiile tinere se adaptează mai ușor la schimbările tehnologice rapide. Cu atât mai mult – competențele care le dezvoltă sistemul educațional în prezent trebuie să fie utile pentru activitatea cotidiană și profesională în contexte noi din viitor. Cea mai importantă calitate necesară de a fi cultivată la discipoli este capacitatea de a se adapta la aceste condiții noi, de a însuși tehnologiile superioare celor existente și a le utiliza creativ. Dacă până acum se vorbea despre inteligența artificială, acum începem să vorbim cu inteligența artificială. Pentru asigurarea acestui proces, care este inevitabil și se află într-o dezvoltare energetică, este nevoie de pregătirea cadrelor didactice pentru a implementa noile tehnologii în practica pedagogică. Familiarizarea profesorilor și elevilor cu noile elaborări tehnologice favorizează dezvoltarea paralel cu disciplina de bază a competenței digitale, precum și geneza capacității de autoformare în baza unei instruiți individualizate și diferențiate. Una dintre probleme constă în faptul, că ritmul apariției noilor tehnologii este mai rapid decât capacitatea sistemului educațional de a le oferi celor instruiți înainte de apariția noii generații de tehnologii. Odată demarat procesul de formare profesională a cadrelor didactice, începe etapa a doua – dezvoltarea autonomă a profesorului și elevilor/studentilor în domeniu integrat cu noile tehnologii [2]. Acest nivel permite realizarea diferitor sarcini la nivel de disciplină prin elaborări personale. Aceasta este soluția pentru a sincroniza dezvoltarea personală cu evoluția rapidă a tehnologiilor informaționale. Pentru disciplina Chimie este foarte important de a dispune de mecanisme eficiente și argumentate pentru a demonstra legități ale naturii, structura atomilor, moleculelor și specificul proceselor chimice. Aceste tehnologii trebuie să fie convingătoare și motivante pentru a-i atrage pe elevi/studenti în studierea conștientă a chimiei. Una dintre soluții este utilizarea soft-urilor specializate (Gauss, Gaussian, ChemCraft, ChemBioDraw etc.) în procesul de instruire pentru a ajuta elevii să pătrundă în profunzimea fenomenelor naturii. Studiile anterioare au demonstrat [3-5], că utilizarea soft-urilor specializate crează mecanisme suplimentare pentru asimilarea activă și conștientă a informațiilor din domeniul chimiei.

Compușii organici se caracterizează printr-o mare diversitate, inclusiv prin izomerie, care poate fi de diferite tipuri. Nu întotdeauna profesorul poate argumenta care dintre toți izomerii teoretic posibili are cea mai înaltă stabilitate. Metoda descrisă în articol propune utilizarea unor metode de calcul în baza unor soft-uri specializate pentru determinarea

energiei sistemelor moleculare organice și identificarea celor mai stabili izomeri din punct de vedere energetic.

Izomeria compușilor organici poate fi de mai multe tipuri [6, 7]:

a) Izomeria plană (de constituție, de structură) este izomeria prezentată de două sau mai multe substanțe, cu aceeași compoziție chimică ce diferă prin succesiunea și modul de legare a atomilor în moleculă și cuprinde următoarele tipuri:

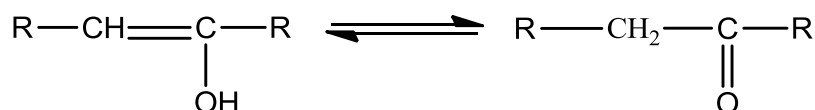
- *De catenă* – atomii de carbon sunt conectați în mod diferit între ei;
- *De poziție* – este determinată de poziția diferită a unei grupe funcționale (substituenți sau legături multiple) în catena principală;
- *De funcțiune* – diferă prin natura grupei funcționale;
- *Tautomerie* – izomeri de constituție, care se transformă rapid unii în alții printr-o reacție de migrare a unui atom.

b) Stereoizomeria ține de structura spațială a moleculelor. Izomerii sterici (stereoizomerii) sunt izomerii care diferă între ei prin modul diferit de orientare al atomilor moleculei în spațiu.

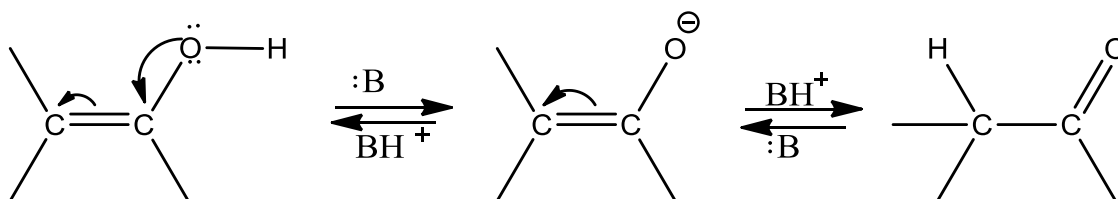
- *Izomerie de conformație (eclipsată și intercalată)* – conformerii sunt stereoizomeri rezultați prin rotirea liberă a substituenților în jurul legăturilor simple σ .
- *Izomerie de configurație* – geometrică (*cis-*, *trans-*izomeri) și optică (enantiomeri) – reprezintă un aranjament stabil, rigid al atomilor care formează molecule cu aceeași constituție, dar configurații spațiale diferite.

Obiectul cercetării noastre a apărut odată cu studierea tautomeriei pentru clasa de compuși organici a alcoolilor nesaturați. Totodată, în clasa a XI-a se vorbește despre instabilitatea alcoolilor nesaturați, ceea ce a stat la baza desfășurării și explicării mecanismului teoretic al tautomeriei ceto-enolice.

Mecanismul general al tautomeriei. Tautomeria este un tip special de izomerie funcțională, condiționată de migrarea simultană a unui proton și a unei legături duble. În condiții obișnuite, tautomerii se găsesc în echilibru. Cel mai cunoscut tip de tautomerie este tautomeria ceto-enolică cu migrarea unui atom de hidrogen și deplasarea unei legături duble (regula Eltekov-Erlenmeyer):



Din cauza conjugării aciditatea enolilor este mai mare decât a alcoolilor monohidroxilici.



Ca obiect de studiu pentru acest caz s-a propus studiul cuanto-chimic al structurii geometrice și a energiei totale pentru alcoolul nesaturat butenol. Prin calcule teoretice s-au studiat structurile spațiale pentru toți conformerii (izomeri) acestui sistem, care sunt în număr de opt. Totodată s-a studiat profilul energetic al mecanismului de reacție.

Metode și materiale aplicate

Calcululele geometriilor optimizate și ale frecvențelor imaginare pentru reactanți, intermediari, produși și a stărilor de tranziție au fost efectuate folosind instrumentele oferite de soft-ul GAUSSIAN 09 [8], utilizându-se setul de bază standard 6-31G [9] pentru atomii de carbon și hidrogen. Rezultatele obținute la modelarea speciilor studiate (toți izomerii cu formula generală C_4H_8O) și a mecanismului de tautomerie ceto-enolică s-a realizat aplicând calcule cuanto-chimice *ab initio*.

Analiza coordonatelor intrinseci ale mecanismului oferă posibilitatea de a verifica dacă starea de tranziție este o legătură între reactanți și produșii de reacție, astfel obținându-se profilul energetic al fenomenului de tautomerie. Calcululele cuanto-chimice realizate pentru aceste sisteme permit înțelegerea profundă a unor aspecte ce țin de starea energetică, configurația spațială și structură moleculară.

Rezultate obținute și discuții

Optimizarea decurge în mai multe etape, pentru fiecare modificare a coordonatelor calculându-se energia electronilor în configurația dată a nucleelor. Studiul teoretic realizat a fost divizat în etape:

- Analiza energetică a izomerilor de tip enolic, cetonic și aldehydic;
- Studiul mecanismului de tautomerie ceto-enolică.

Stabilitatea izomerilor studiați. În Tabelul 1 sunt reprezentați toți izomerii alcoolilor nesaturați cu formula generală C_4H_8O și energia totală de stabilizare.

Tabelul 1. Energia totală (u.a.e) a izomerilor enolici cu formula generală C_4H_8O

Nr.	Denumirea izomerului	E_{tot} (u.a.e)
1.	but-1-en-1-ol	-230,8662
2.	but-1-en-2-ol	-230,8752
3.	but-3-en-2-ol	-230,8652
4.	but-3-en-1-ol	-230,8624
5.	but-2-en-1-ol	-230,8589
6.	but-2-en-2-ol	-230,8773
7.	2-metil-prop-1-en-1-ol	-230,8702
8.	2-metil-prop-2-en-1-ol	-230,8647

Conform rezultatelor obținute (Tabelul 1) s-a construit curba energetică relativă a izomerilor-alcoolii studiați, pornind de la structura butenolului cu micșorarea catenei principale până la trei atomi de carbon (Figura 1).

S-a analizat structura și stabilitatea energetică a izomerilor moleculei de butenol. Energetic vorbind, cel mai stabil izomer este but-2-en-2-ol cu energia de stabilizare de -29,14 kJ/mol, iar cel mai puțin stabil este but-2-en-1-ol, cu energia de stabilizare de 19,17 kJ/mol.

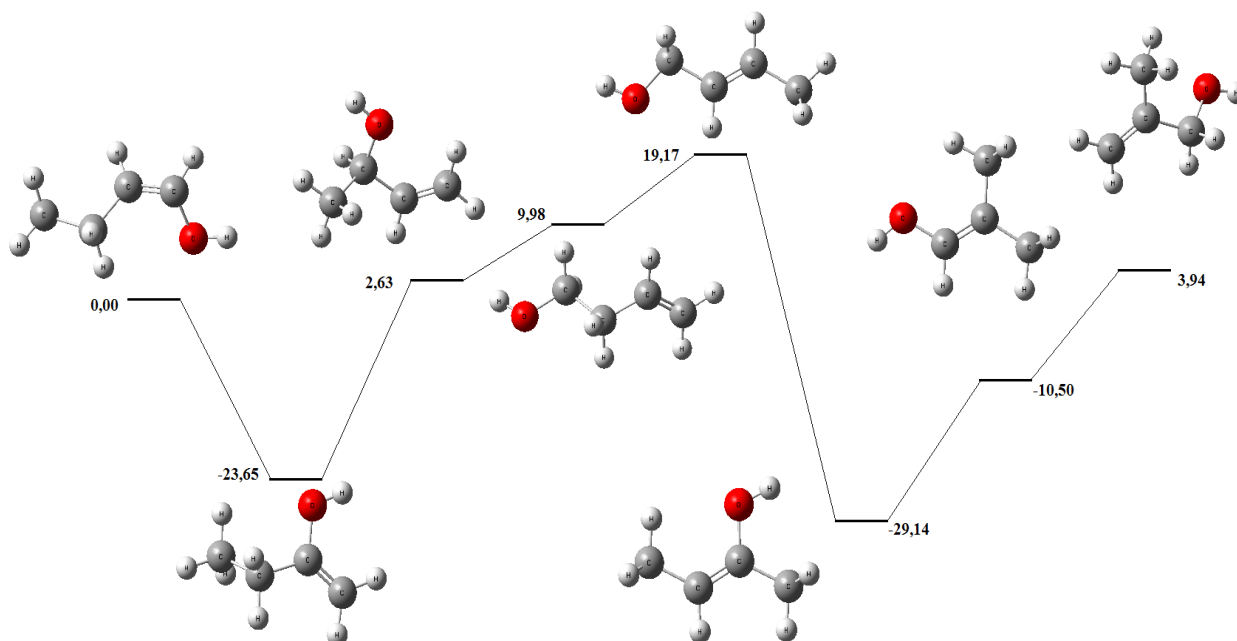


Fig. 1. Stabilitatea energetică a izomerilor studiați (kJ/mol)

La etapa a doua s-a studiat stabilitatea energetică a conformerilor de tip carbonilici. Energiile totale ce ne demonstrează stabilitatea moleculară sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Energia totală (u.a.e) a izomerilor cetonici și aldehydici
cu formula generală C_4H_8O

Nr.	Denumirea izomerului	E_{tot} (u.a.e)
1.	butanal	-230,8794
2.	butan-2-onă	-230,8947
3.	2-metil-propanal	-230,8819

Conform rezultatelor obținute (Tabelul 2) s-a construit curba energetică relativă a izomerilor carbonilici studiați, pornind de la structura butanal cu micșorarea catenei principale până la trei atomi de carbon (Figura 2).

Analizând Figura 2 putem face concluzia că izomerul cetonc (butan-2-onă) este mai puțin stabil decât izomerul aldehydic (butanal) cu catenă mai lungă, cu energie de stabilizare 40,17 kJ/mol. Metoda descrisă poate fi aplicată pentru determinarea stării energetice a moleculelor organice atât la nivel universitar, cât și preuniversitar.

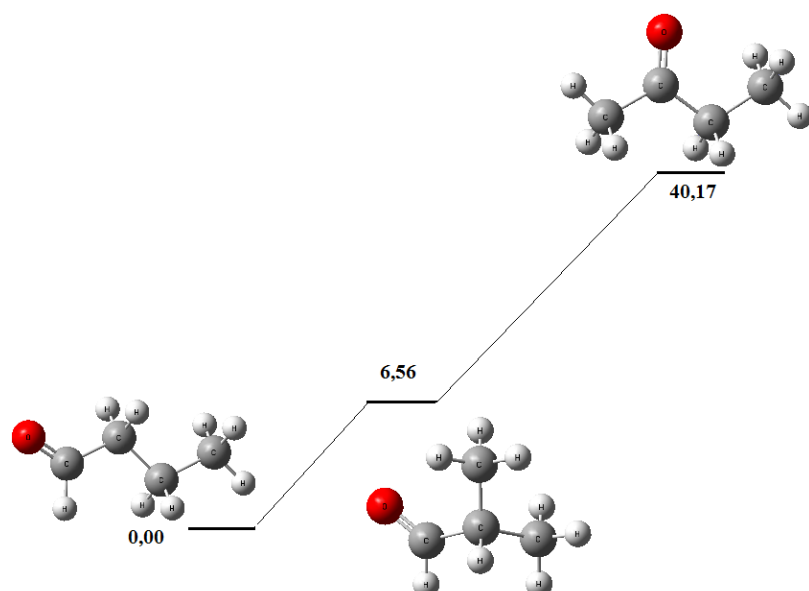


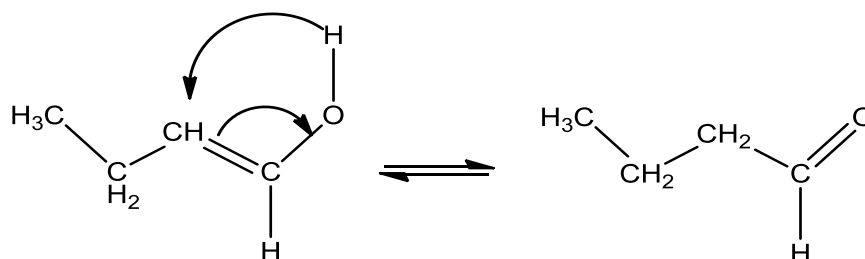
Fig. 2. Stabilitatea energetică a izomerilor studiați (kJ/mol)

Mecanismul tautomer ceto-enolic. La disciplina Chimie pot fi propuse mai multe modele care ar permite realizarea unor studii complexe a caracteristicilor moleculare și a unor mecanisme chimice. Studiile anterioare pe molecule anorganice și organice au permis elaborarea unor propuneri de sporire a motivării instruirii la chimie prin tehnologii moderne care integrează domeniile Chimie-Fizică-Informatică [4, 5]. Se propune analiza unui model de aplicare integrată instruire-cercetare, în care mecanismul de tautomerie a moleculelor organice sunt studiate cu ajutorul calculelor cuanto-chimice bazate pe soft-uri specializate, care permit determinarea energiei mecanismului studiat și a probabilității decurgerii reacțiilor chimice.

Stările de tranziție au fost localizate și verificate prin analiza vibrațională. Pentru speciile intermediare s-a obținut câte o frecvență imaginară, fapt care ne demonstrează prezența acestor stări activate ale sistemelor cercetate. Valorile frecvențelor imaginare sunt descrise în text și în figurile prezentate mai jos. În toate cazurile s-a considerat că configurația nucleară spațială a moleculelor studiate corespunde grupului de simetrie C_1 .

În cazul compușilor studiați au fost analizate patru mecanisme tautomerice.

1. *but-1-en-1-ol* → *butanal*



Specii	Energia totală
Reactanți (R) but-1-en-1-ol	-230,8662
Prođuși (P) butanal	-230,8794
ΔE (u.a.e)	-0,0132

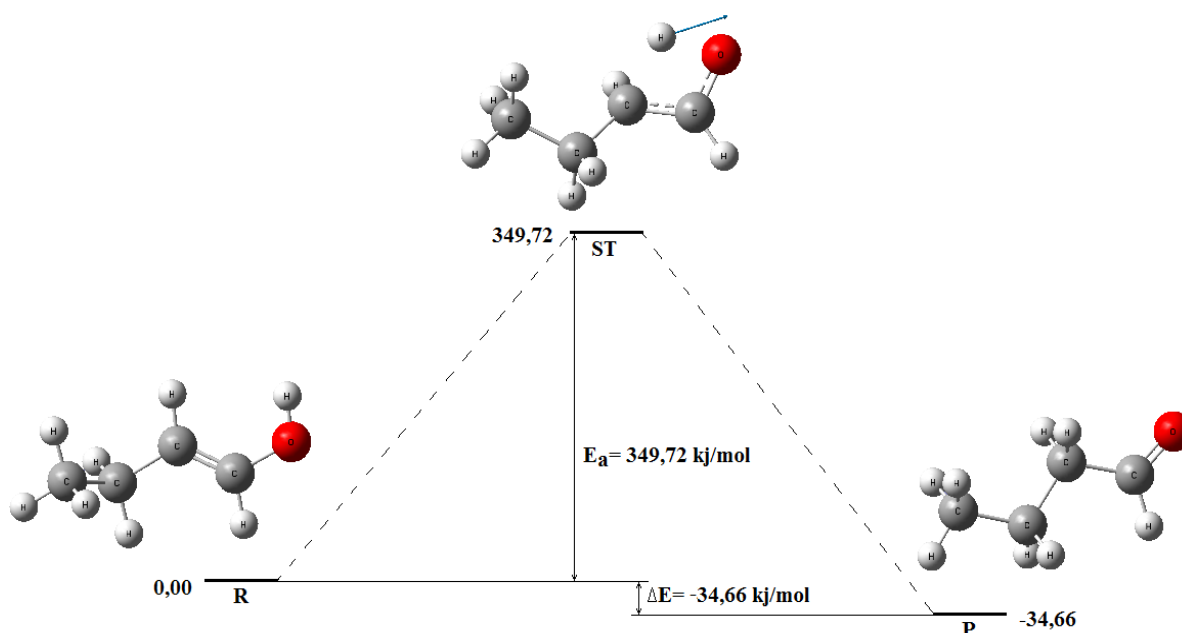
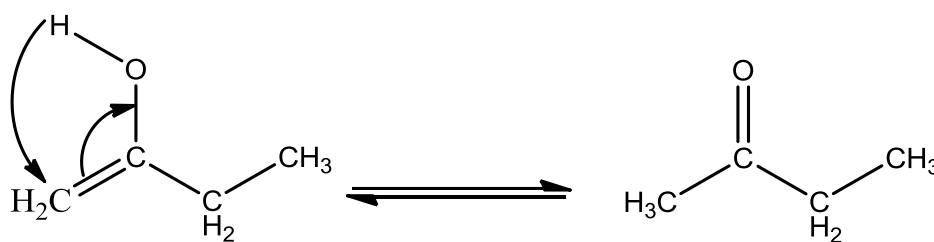


Fig. 3. Profilul energetic al but-1-en-1-ol \rightarrow butanal (kJ/mol)

În Figura 3 este prezentată structura geometrică a stării de tranziție al mecanismului de tautomerie a but-1-en-1-ol. Starea de tranziție (ST) are o energie de activare de 349,72 kJ/mol, fiind destul de mare față de cea de stabilizare de -34,66 kJ/mol. Studiul profilului energetic al mecanismului în întregime a confirmat că aceasta este o reacție exotermă cu un câștig de energie egal cu 34,66 kJ/mol.

Configurația stării de tranziție (Figura 3) este caracterizată prin transferul protonului și a legăturii duble și are o singură frecvență imaginară cu valoarea de 2654,05i cm^{-1} , care corespunde mișcării atomului de hidrogen H între atomii de O și C. Transferul intermolecular al hidrogenului în mecanismul studiat are loc conform reacției de mai sus.

2. *but-1-en-2-ol* \rightarrow *butan-2-onă*



Specii	Energia totală
Reactanți (R) but-1-en-2-ol	-230,8752
Prođuși (P) butan-2-onă	-230,8947
ΔE (u.a.e)	0,0195

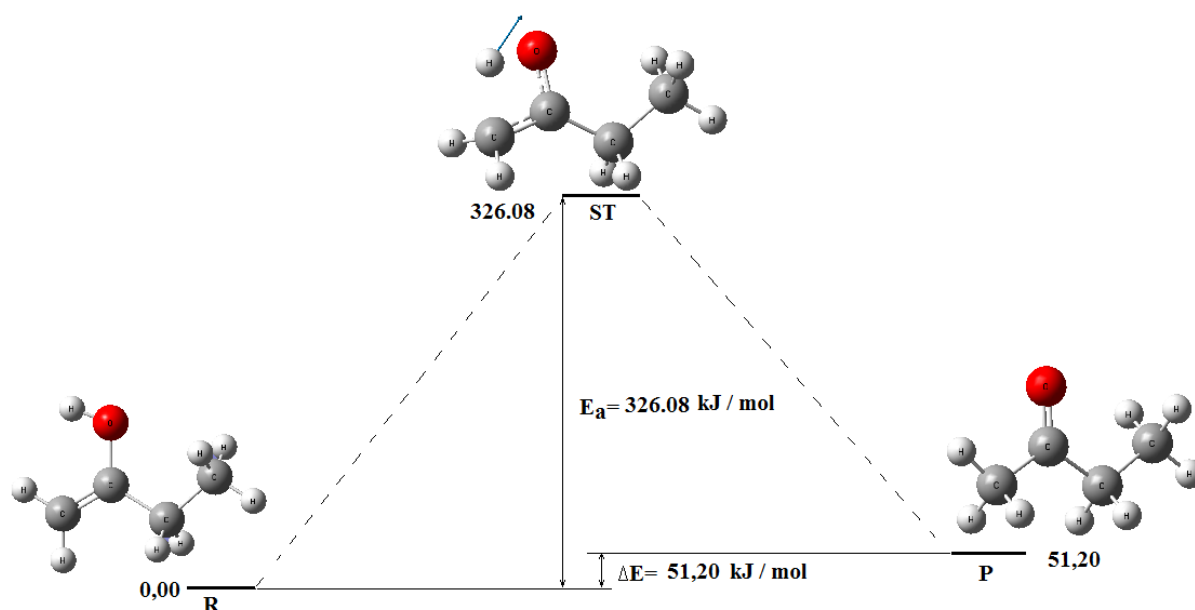
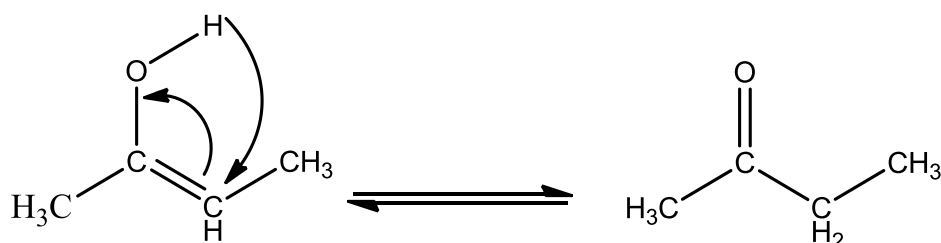


Fig. 4. Profilul energetic al but-1-en-2-ol \rightarrow butan-2-onă (kJ/mol)

Energia de activare a acestei reacții are valoarea de 326,08 kJ/mol. Reacția este endotermă cu valoare energetică totală egală cu 51,20 kJ/mol. În Figura 4 este prezentată localizarea stării de tranziție. Calculele frecvenței armonice vibraționale dovedesc că starea de tranziție obținută este caracterizată printr-o frecvență imaginară egală cu 2559,12i cm^{-1} care corespunde vibrației protonului între atomii de oxigen și carbon.

3. but-2-en-2-ol \rightarrow butan-2-onă



Specii	Energia totală
Reactanți (R) but-2-en-2-ol	-230,8773
Prođuși (P) butan-2-onă	-230,8947
ΔE (u.a.e)	0,0174

În Figura 5 este prezentată structura geometrică a stării de tranziție la care au fost calculate frecvențele vibraționale pentru a ne asigura că există doar o singură frecvență imaginară, care corespunde cu 2525,71i cm^{-1} . Energia de activare a acestui proces este de 352,60 kJ/mol. Această reacție este endotermă cu valoarea energiei de 45,68 kJ/mol.

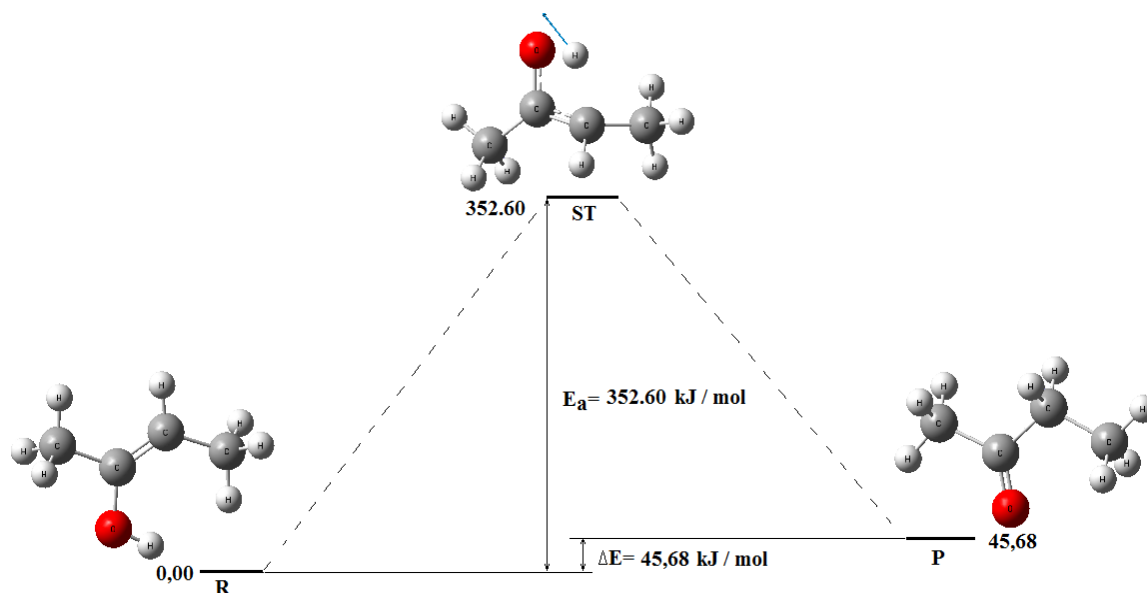


Fig. 5. Profilul energetic al but-2-en-2-ol → butan-2-onă (kJ/mol)

4. 2-metil-prop-1-en-1-ol → 2-metil-propanal

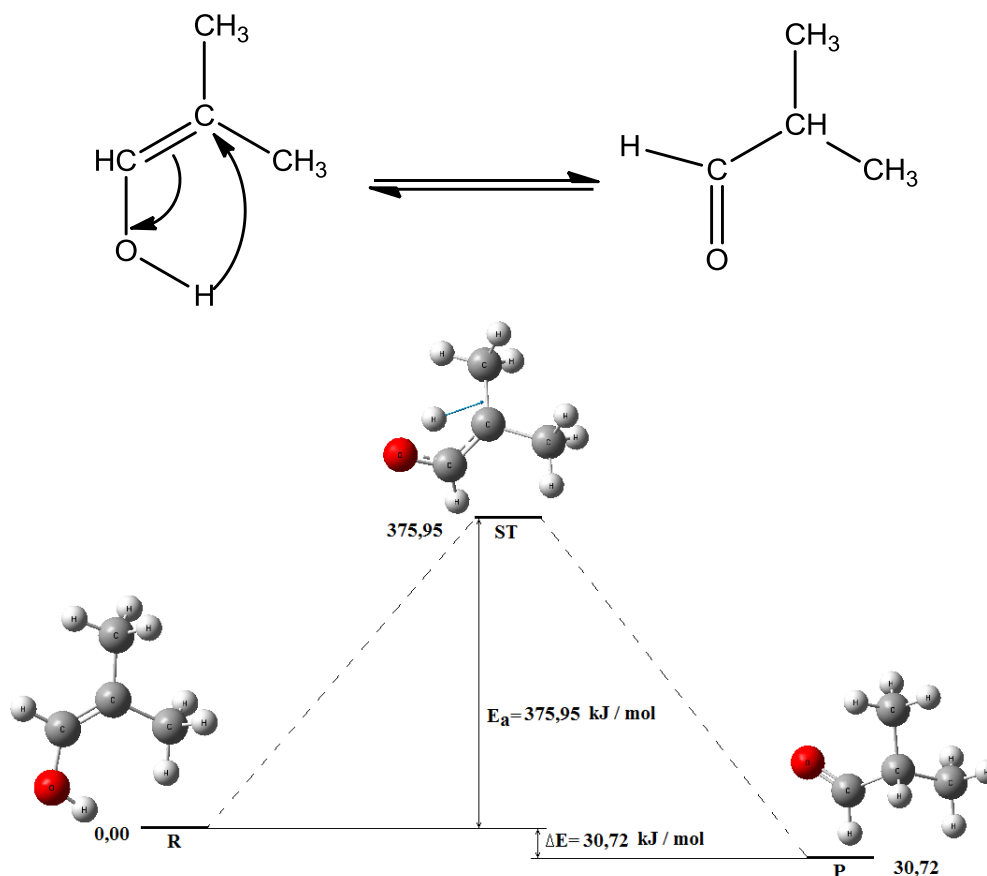


Fig. 6. Profilul energetic al 2-metil-prop-1-en-1-ol → 2-metil-propanal (kJ/mol)

Specii	Energia totală
Reactanți (R) 2-metil-prop-1-en-1-ol	-230,8702
Prođuși (P) 2-metil-propanal	-230,8819
ΔE (u.a.e)	0,0117

În baza cunoașterii mai profunde a mecanismelor cercetate în Figura 6 este prezentat schematic profilul energetic al acestui fenomen. Matricea Hessianului a stării de tranziție posedă doar o singură frecvență imaginară care are o magnitudine de $2667,25i \text{ cm}^{-1}$. Calculele arată că energia de activare este de $375,95 \text{ kJ/mol}$, iar compusul final are o energie de stabilizare de $30,72 \text{ kJ/mol}$. Studiul profilului energetic al mecanismului tautomic a confirmat că aceasta este o reacție exotermă cu un câștig de energie egal cu $30,72 \text{ kJ/mol}$.

În baza rezultatelor obținute (Tabelele 1, 2) s-a calculat câștigul energetic pentru fiecare mecanism de tautomerie, obținându-se energii exoterme și endoterme.

Reieșind din aceasta, ne-am propus să calculăm toate speciile implicate în reacție (reactanții, produșii de reacție, intermediarii și stările de tranziție) și în baza acestor calcule să obținem profilul energetic al reacției tautomerice ceto-enolică. Vectorul propriu al stării de tranziție, asociat cu frecvența imaginară unică, reprezintă o structură adecvată a stării de tranziție cu migrarea atomului de hidrogen de la atomul de oxigen la atomul de carbon. Tot în acest context putem spune că izomerul organic analizat este mai stabil din punct de vedere energetic în forma aldehidică și cetonică, dar nu în cea enolică.

Aceste studii cuanto-chimice ale sistemelor moleculare și ale proceselor chimice permit dezvoltarea capacităților de utilizare a lor pentru studii mai complexe la următoarele nivele de instruire. Spre exemplu, la nivel universitar pot fi analizate procese de substituție a unor liganzi din compușii coordinativi care reprezintă modele biologice ale unor molecule cu importanță vitală [10] sau de condensare a unor molecule organice [11], fapt care poate permite formularea concluziilor argumentate referitor la decurgerea unor procese chimice.

Concluzii

Utilizarea calculelor teoretice pentru determinarea stării energetice a unor sisteme moleculare permite folosirea rațională a cunoștințelor teoretice din domeniul chimiei, dezvoltarea și adaptarea competențelor digitale orientate spre necesitățile și specificul reacțiilor organice. Aceste calcule computerizate permit elevilor și studenților să determine individual energia de stabilitate a unor sisteme organice, cu obținerea structurii geometrice spațiale cu energie mai joasă, adică cu stabilitate mai mare. Utilizarea metodelor de calcul bazate pe tehnologii informaționale moderne pentru profilul energetic al moleculelor chimice permite determinarea fizico-matematică a gradului de probabilitate al decurgerii unor reacții chimice, fapt care contribuie la dezvoltarea unor competențe durabile și cercetarea unor fenomene fine în aspect multilateral. Aceste exemple practice permit dezvoltarea unor aspecte individuale ale specialistului și capacitatea autodidactă de dezvoltare, marcând pozitiv traiectoria de formare a competenței profesionale. Metoda se recomandă pentru utilizare la nivel universitar, iar pentru nivelul preuniversitar – opțional pentru elevii care manifestă interes sau se pregătesc pentru diverse concursuri în domeniu.

Bibliografie

1. Coropceanu E. Dezvoltarea sistemului de competențe cercetare-inovare-antreprenoriat în context interdisciplinar. Congresul Internațional Științific Polono-Moldo-Român: Educație-Societate-Economie. Chișinău: UST, 1-4 aprilie 2019. V. I. p. 19-25.
2. Coropceanu E. ș.a. Dezvoltarea abilităților de autoformare la chimie în baza unor tehnologii informaționale. În: Studia universitatis moldaviae. Seria Științe ale educației. Nr. 9(79), 2014. p. 92-98.
3. Staver N. ș.a. Rolul tehnologiilor informaționale în îmbunătățirea motivației elevilor de a studia chimia. În: Univers pedagogic. 3(51), 2016. p. 50-54.
4. Codreanu S., Arsene I., Coropceanu E. Utilizarea unor modalități moderne de calcule cuanto-chimice a stării energiei sistemelor moleculare în cursul de chimie. În: Acta et commentationes. Științe ale educației. Nr. 1(10), 2017. p. 147-156.
5. Codreanu S., Arsene I., Coropceanu E. The development of research competence based on quantum calculation of molecular systems. În: Social Sciences and Education Research Review. V. 5, Nr. 1, 2018. p. 95-109.
6. Nenițescu C. D. Chimie organică. Vol. I. București: Regia Autonomă Monitorul Oficial, 2015. 938 p.
7. Taylor P.J., Zwan G., Antonov L. Tautomerism: Introduction, History and Recent Developments in Experimental and Theoretical Methods. Book: Tautomerism: Methods and Theories. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2014. p. 1-24.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian. Inc.: Wallingford. CT. 2009.
9. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A. Ab Initio Molecular Orbital Theory. New York: Wiley, 1986. 548 p.
10. Коропчану Э.Б., Болога О.А., Арсене И. и др. Синтез и исследование продуктов внутрисферного замещения в азид-содержащих диоксиматах Co(III). În: Координационная химия. Т. 42, N 8, 2016. с. 480-502.
11. Arsene I., Codreanu S., Coropceanu E. Utilizarea studiului profilului energetic în prognozarea desfășurării reacțiilor de condensare al unor molecule organice. Curriculumul școlar: provocări și oportunități de dezvoltare. Chișinău: IȘE, 7-8 decembrie 2018. p. 50-55.