INFLUENȚA SOLVENTULUI ASUPRA REACȚIILOR RADICALICE ALE TIOLILOR HALOGENAȚI: STUDIU DFT ȘI PERSPECTIVE DE IMPLEMENTARE ÎN PROCESUL EDUCAȚIONAL

INFLUENCE OF THE SOLVENT ON THE RADICAL REACTIONS OF HALOGENATED THIOLS: DFT STUDY AND PERSPECTIVES FOR IMPLEMENTATION IN THE EDUCATIONAL PROCESS

ARSENE Ion, dr., conf. univ. UPS „Ion Creangă”
din Chișinău, Institutul de Chimie, Chișinău

ARSENE Ion, PhD, associate professor UPS “Ion Creanga”
from Chisinau, Institute of Chemistry, Chisinau

ORCID: 0000-0003-3102-3507,
arsene.ion@upsc.md

CERNEAVSCAIA Iana, student UPS „Ion Creangă” din Chișinău

CERNEAVSCAIA Iana, student UPS “Ion Creanga” of Chisinau

ORCID: 0009-0002-7957-4543

CZU: 547.233:541.183:542.9
DOI: 10.46727/c.v2.19-20-09-2025.p122-129

Rezumat. Lucrarea evidențiază dimensiunea educațională a modelării moleculare prin analiza reacțiilor radicalice dintre tiolii halogenați (CX_3–SH, X = H, F, Cl, Br, I) și radicalul peroxid ($HOO^{\cdot}$). Calculele DFT (B3LYP/6-31G, LanL2DZ pentru I), efectuate în vid și în solvent, arată că mediul polar stabilizează reactanții și stările de tranziție, influențând barierele de activare (scădere pentru iod, creștere pentru fluor) și din punct de vedere termodinamic, reacțiile prezintă un caracter favorabil. Studiul demonstrează efectele solventului și a substituenților halogenați atât pentru cercetare, cât și pentru activități educaționale la chimie.
Cuvinte cheie: Educație chimică, Tioli halogenați, Radical peroxid, DFT, Solvent.

Abstract. This study integrates both scientific and educational perspectives by employing molecular modeling to investigate radical reactions between halogenated thiols (CX_3–SH, X = H, F, Cl, Br, I) and the hydroperoxyl radical ($HOO^{\cdot}$). Density Functional Theory (DFT) calculations (B3LYP/6-31G, LanL2DZ for I), conducted in vacuum and in solvent, reveal that polar media stabilize reactants and transition states, generally leading to moderate increases in activation barriers. Notable exceptions include a slight decrease for iodine and a pronounced increase for fluorine. From a thermodynamic perspective, the reactions remain favorable for CH_3–SH, CCl_3–SH, CBr_3–SH, and CI_3–SH. The study demonstrates the effects of the solvent and halogen substituents, providing insights relevant for both research and chemistry education activities.
Keywords: Chemistry education, Halogenated thiols, Hydroperoxyl radical, DFT, Solvent.

Introducere

Modelarea chimică reprezintă una dintre cele mai moderne direcții ale cercetării științifice, oferind posibilitatea de a vizualiza, interpreta și prezice proprietățile substanțelor chimice prin intermediul calculelor cu precizie înaltă. Metodele contemporane de calcul molecular sunt utilizate în chimia computațională, în designul medicamentelor, în știința materialelor, în educație și sprijină studiul sistemelor moleculare, de la compuși chimici mici până la molecule biologice de dimensiuni mari [1]. În contextul procesului educațional din Republica Moldova, unde în gimnaziu și liceu elevii parcurg treptat conceptele fundamentale ale chimiei generale și apoi ale chimiei organice, modelarea chimică poate deveni o punte de legătură între teoria abstractă și realitatea microscopică. Tendințele din ultimele decenii în sistemul educațional indică necesitatea revizuirii abordărilor conceptuale pentru asigurarea dezvoltării eficiente și armonioase a personalității educabilului în contextul noilor cerințe ale societății [2].

În studiul chimiei organice, elevii întâlnesc o varietate de reacții, mecanisme și tipuri de compuși, însă de multe ori aceste fenomene sunt greu de înțeles doar prin formule scrise pe tablă. Aici, calculele și simulările vin ca un suport vizual și logic: ele permit observarea distribuției electronilor, stabilirea centrilor activi ai unei molecule și înțelegerea felului în care legăturile chimice se rup și se formează. Formarea viitorului specialist în domeniul chimiei în mare parte este bazată pe dezvoltarea la elevi a competenței de realizare a studiilor interdisciplinare cu unele discipline conexe, cum ar fi biologia, fizica, informatica, matematica [2].

Un exemplu relevant îl constituie reacțiile radicalice - un subiect complex din chimia organică, dar care poate fi clarificat prin intermediul modelării moleculare. Vizualizarea speciilor radicalice, analiza deplasării

atomilor de hidrogen și estimarea energiilor de activare prin calcule teoretice contribuie la realizarea conexiunii dintre reprezentările simbolice utilizate în procesul didactic și procesele reale desfășurate la nivel molecular.

Astfel, integrarea modelării chimice în predarea și învățarea chimiei organice la nivel gimnazial și liceal nu doar sprijină înțelegerea fenomenelor, dar dezvoltă și gândirea critică, abilitățile digitale și interesul elevilor pentru cercetarea științifică modernă.

Reacțiile radicalice dintre tiolii halogenați (CX_3–SH, unde X = H, F, Cl, Br, I) și radicalul peroxid ($HOO^{\cdot}$) constituie un subiect important în chimia organică și biochimie, având un rol semnificativ în procesele redox relevante pentru sinteza compușilor și mecanismele biologice [3]. Cercetarea se concentrează pe aceste reacții, care implică transferul de hidrogen, generând radicali tiolici (CX_3–$S^{\cdot}$) și peroxid de hidrogen (H_2O_2) conform ecuației:

CX_3–SH + $HOO^{\cdot}$ → $CX_3S^{\cdot}$ + H_2O_2 [4]

Particularitatea studiului constă în evaluarea influenței solventului, respectiv a apei ca mediu polar față de condițiile de vid, asupra reactivității și stabilității intermediarilor. Prezența apei stabilizează speciile reactive și modifică barierele energetice, în timp ce mediul fără solvent evidențiază o dinamică diferită, influențând selectivitatea și energia de activare în funcție de substituentul X [5]. Compușii fluorurați prezintă o stabilitate superioară a intermediarilor în apă datorită electronegativității fluorului, spre deosebire de cei clorurați sau bromurați, efecte accentuate în absența solventului [6].

În plan biologic, aceste reacții sunt esențiale în gestionarea stresului oxidativ, mecanismele de oxidare a tiolilor având un rol protector împotriva speciilor reactive de oxigen, mai pronunțat în medii apoase [7]. Analiza detaliată este susținută de metode computaționale, precum teoria funcționalei de densitate (DFT), care explorează influența solventului asupra parametrilor cinetici și termodinamici, oferind o bază solidă pentru înțelegerea mecanismelor [1]. Studiul contribuie la educația științifică modernă, promovând o abordare interdisciplinară care integrează chimia cu biologia și informatica.

Scopul lucrării este de a investiga, prin metode DFT, reacțiile radicalice dintre tiolii halogenați și radicalul peroxid, evidențiind influența solventului asupra parametrilor cinetici și termodinamici, și totodată de a demonstra valoarea modelării moleculare ca instrument educațional în predarea și învățarea chimiei organice.

Metode și programe aplicate

Calculul structurilor geometrice și al energiilor moleculare s-a realizat prin metoda DFT (*Density Functional Theory*), folosind funcționala B3LYP, recunoscută pentru evaluarea structurii electronice și energiei moleculare. Pentru compușii cu substituenți halogenați ușori (X = H, F, Cl, Br) s-a aplicat setul de bază 6-31G, iar pentru compusul cu X = I a fost utilizat LanL2DZ, adecvat pentru descrierea elementelor grele. Analiza IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) a asigurat verificarea legăturii dintre reactanți și produși.

În urma optimizărilor geometrice, au fost determinate energiile relative și barierele de activare pentru fiecare sistem. Valorile obținute au fost convertite în unități convenționale (kcal/mol) utilizând factorul de conversie de 627,51, ceea ce a permis realizarea unei comparații coerente între diferite sisteme și condiții de solvație [4]. Pentru a evidenția influența solventului asupra reacției de neutralizare a radicalului HOO˙ cu tioli halogenați (CH_3–SH, CF_3–SH, CCl_3–SH, CBr_3–SH și CI_3–SH), sistemele au fost analizate atât în condiții de vid, cât și în prezența apei, utilizând modelul implicit de solvație (Model: Default, Solvent: Water).

Rezultate și discuții

Pentru fiecare sistem de tip CX_3–SH investigat, au fost caracterizate cele trei stări fundamentale implicate în procesul de reacție: Reactantul (R), Starea de tranziție (ST) și Produsul (P). Studiul a fost realizat în două condiții distincte: în absența solventului și în prezența apei ca solvent implicit, în scopul de a evidenția modul în care solvația influențează barierele de reacție și stabilitatea produsului final.

Valorile energiilor totale și energiilor de activare corespunzătoare fiecărui sistem sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Energiile totale și energiile de activare pentru sistemele studiate în vid și în solvent apă

Sistem	E(R) (Hartree)		E(ST) (Hartree)		E(P) (Hartree)		E_a (kcal/mol)	
	Vid	Apă	Vid	Apă	Vid	Apă	Vid	Apă
CH_3–SH	-589,619	-589,627	-589,611	-589,619	-589,625	-589,634	4,71	4,96
CF_3–SH	-887,349	-887,357	-887,34	-887,347	-887,346	-887,355	5,27	6,4
CCl_3–SH	-1968,37	-1968,38	-1968,36	-1968,37	-1968,37	-1968,38	4,52	5,46
CBr_3–SH	-8302,96	-8302,97	-8302,95	-8302,96	-8302,96	-8302,97	4,64	4,71
CI_3–SH	-233,804	-233,813	-233,801	-233,81	-233,812	-233,823	1,88	1,82

În vid, valorile energiilor de activare au variat între 1,88 kcal/mol (CI_3–SH) și 5,27 kcal/mol (CF_3–SH). În prezența apei, se observă o ușoară creștere a acestor bariere pentru majoritatea compușilor: CH_3–SH (4,71 → 4,96 kcal/mol), CF_3–SH (5,27 → 6,40 kcal/mol), CCl_3–SH (4,52 → 5,46 kcal/mol), CBr_3–SH (4,64 → 4,71 kcal/mol). Excepția notabilă este CI_3–SH, unde bariera scade și mai mult (1,88 → 1,82 kcal/mol). Aceste rezultate indică faptul că mediul acvatic stabilizează suplimentar stările inițiale și de tranziție, dar efectul variază în funcție de natura substituenților. În Figura 1 este prezentat graficul stabilității produsului în cele două medii, evidențiindu-se clar diferențele dintre reacțiile desfășurate în vid și cele desfășurate în apă.

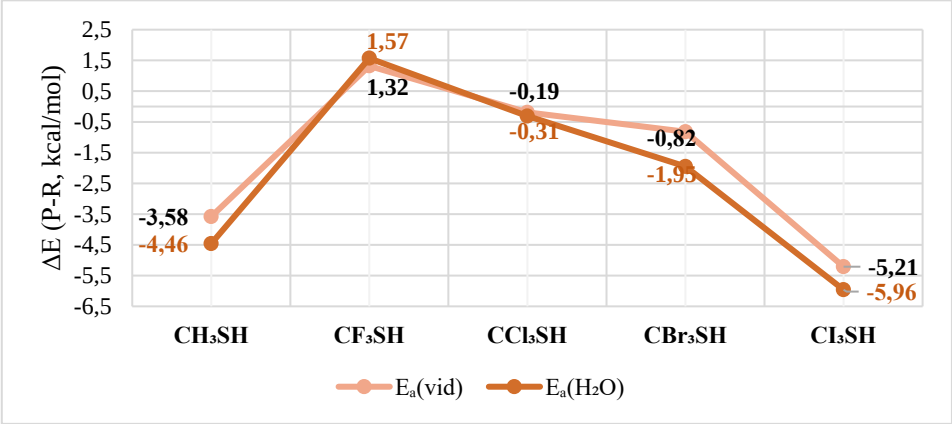


Figura 1. Stabilitatea produsului (ΔE = P–R) în cele două medii, kcal/mol

Analiza diferențelor de energie dintre produși și reactanți (ΔE = E(P) – E(R)) evidențiază faptul că, pentru majoritatea sistemelor studiate, reacțiile rămân favorabile din punct de vedere termodinamic atât în condiții de vid, cât și în prezența apei ca solvent. Totuși, natura substituentului determină variații semnificative în comportamentul energetic.

Astfel, pentru CH_3–SH, reacția este termodinamic mai avantajoasă în apă, unde produsul obținut prezintă o stabilitate sporită (ΔE = -4,46 kcal/mol), comparativ cu valoarea din vid (-3,58 kcal/mol). În schimb, pentru CF_3–SH, efectul solventului este contrar: reacția devine mai nefavorabilă, produsul fiind destabilizat suplimentar în apă (ΔE = +1,57 kcal/mol) față de valoarea deja pozitivă obținută în vid (+1,32 kcal/mol), ceea ce indică o penalizare energetică asociată electronegativității fluorului.

În cazul compușilor CCl_3–SH și CBr_3–SH, stabilitatea produsului este menținută și în solvent, cu o ușoară creștere a caracterului favorabil al reacției. Valorile energiei libere sugerează o mică scădere suplimentară a energiei (-0,19 → -0,31 kcal/mol pentru Cl și -0,82 → -1,94 kcal/mol pentru Br), ceea ce reflectă un efect moderat de stabilizare indus de mediul polar.

Cel mai pronunțat efect se observă pentru CI_3–SH, unde solvația conduce la o creștere semnificativă a stabilității produsului (ΔE = -5,21 → -5,96 kcal/mol). Acest rezultat confirmă că iodul, datorită polarizabilității ridicate, interacționează mai favorabil cu mediul acvatic, fapt care reduce suplimentar energia sistemului și facilitează tranziția radicalică.

Pentru a evidenția influența mediului asupra barierei de reacție, în Figura 2 sunt comparate valorile energiilor de activare obținute în vid și în apă. Reprezentarea grafică subliniază variațiile induse de solvație pentru fiecare sistem CX_3–SH, oferind o imagine clară asupra efectului stabilizator al apei asupra stării de tranziție și, implicit, asupra întregului proces de reacție.

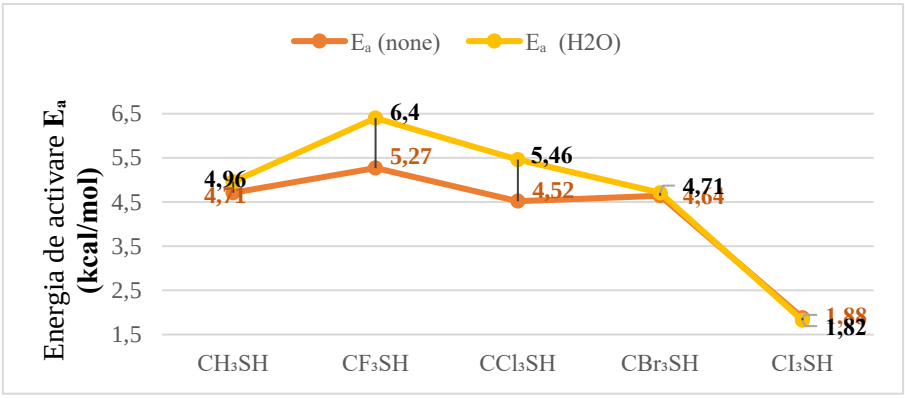


Figura 2. Energia de activare în vid și în apă, kcal/mol

Ordinea energiilor de activare rămâne în linii mari aceeași în ambele medii (CF_3–SH > CH_3–SH ≈ CCl_3–SH ≈ CBr_3–SH > CI_3–SH), dar valorile sunt ușor mai mari în apă, ceea ce arată o mică penalizare energetică indusă de solvație, cu excepția sistemului iodat. În ceea ce privește stabilitatea produsului, solventul accentuează diferențele: iodul devine și mai favorizat, iar fluorul și mai defavorizat.

Analiza valorilor energetice a arătat că solvația influențează în mod diferențiat barierele de activare și stabilitatea produsului, cu efecte favorizante pentru sistemul iodat și defavorizante pentru cel fluorurat. Din punct de vedere termodinamic, reacțiile rămân în general accesibile, ceea ce

confirmă rolul substituenților halogenați în controlul reactivității. Reprezentările grafice ale variațiilor energetice evidențiază clar modul în care mediul și natura substituentului determină comportamentul sistemului. Din perspectivă educațională, aceste rezultate oferă exemple convingătoare prin care elevii și studenții pot înțelege relația dintre structura moleculară, mediu și reactivitate, consolidând abilitățile digitale prin interpretarea datelor vizuale și numerice.

Concluzii

Studiul realizat prin metode DFT a demonstrat că solventul exercită o influență diferențiată asupra reacțiilor radicalice dintre tiolii halogenați și radicalul peroxid. Analiza comparativă a parametrilor cinetici și termodinamici a evidențiat faptul că mediul polar stabilizează reactanții și stările de tranziție, însă efectul este puternic dependent de natura substituentului. Astfel, pentru sistemele cu iod, solventul reduce bariera de activare și crește stabilitatea produsului, în timp ce pentru fluor se constată o accentuare a caracterului nefavorabil al reacției. În cazul compușilor cu Cl și Br, efectul apei este unul moderat, menținând tendințele observate în vid.

Din punct de vedere termodinamic, reacțiile rămân favorabile pentru majoritatea sistemelor (CH_3–SH, CCl_3–SH, CBr_3–SH, CI_3–SH), cu excepția notabilă a CF_3–SH, unde produsul este destabilizat suplimentar de solvent. Ordinea generală a barierelor de reacție confirmă rolul determinant al substituenților în stabilizarea stărilor de tranziție și a produșilor radicalici.

Pe lângă relevanța științifică, rezultatele obținute au o valoare educațională semnificativă. Modelarea moleculară permite transformarea unor concepte abstracte, precum stabilitatea relativă a intermediarilor sau efectele solventului în reprezentări vizuale și comparații logice accesibile elevilor și studenților. Integrarea acestor metode în procesul didactic facilitează înțelegerea legăturii dintre structură și reactivitate, ce stimulează curiozitatea științifică și consolidează competențele digitale.

Astfel, cercetarea confirmă nu doar importanța solventului în modularea proceselor radicalice cu relevanță chimică și biochimică, ci și potențialul modelării computaționale ca resursă didactică modernă, capabilă să apropie elevii și studenții de spiritul cercetării științifice contemporane.

Bibliografie:

1. ARSENE, I., PURCEL, V. Studiul energetic al transferului de protoni în molecula de uracil. Proceedings of the 11th International Scientific-

Practical Conference "Training by research for a prosperous society", 16-17 martie 2024, Chişinău. 2024, Ediția 11, Vol.1, pp. 51-56. ISBN 978-9975-46-716-2. DOI: https://doi.org/10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p51-56

2. CODREANU, S., COROPCEANU, E. Metodologia de instruire prin cercetare la chimie în context interdisciplinar. Acta et Commentationes, Sciences of Education, 2020 nr. 3(21), p. 14-22. ISSN 1857-0623.
3. MAGNÉ, V., CRETOIU, I., MALLET-LADEIRA, S., MAERTEN, E., MADEC, D. New Sulfenate Sources for Double Pallado-Catalyzed Cross-Coupling Reaction: Application in Symmetrical Biarylsulfoxide Synthesis, and Evidence of TADF Properties [online]. *Molecules* 2024, V. 29, p. 4809. Disponibil: https://doi.org/10.3390/molecules29204809
4. ARSENE I., CERNEAVSCAIA I. Studii DFT privind reacția de neutralizare a radicalului $HO_2^{\cdot}$ cu tioli halogenați (CX_3–SH, X = H, F, Cl, Br, I). Conferința anuală a studenților și masteranzilor: „Probleme și soluții în știința contemporană”, în curs de publicare. 2025
5. MUNAR I., FINDIK V., DEGIRMENCI I., AVIYENTE V. Solvent Effects on Thiol–Ene Kinetics and Reactivity of Carbon and Sulfur Radicals. *Journal of Physical Chemistry A.* 2020, Volum 124, număr 13, p. 2580-2590. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b10165
6. INES, João M. S. N. Theoretical and Computational Study of Sulfur Compounds Reactivity in Prebiotic Chemistry: The Whitesides Network of Thiols and Thioesters. Tese de master. Barcelona: Universitat de Barcelona și Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2023. Disponibil: https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/563345090415838/resumo_alargado_Joao%20Ines.pdf
7. NAGY, P. Kinetics and mechanisms of thiol-disulfide exchange covering direct substitution and thiol oxidation-mediated pathways. *Antioxidants & Redox Signaling*. 2013, 18(13), p. 1623–1636. doi: 10.1089/ars.2012.4973. ISSN 1523-0864.