

OXIDACIÓN DEL ALIL-METIL-DISULFURO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO: ESTUDIO COMPUTACIONAL DE SU REACTIVIDAD

Matías Andrada, Esteban Vega Hissi, Juan Garro Martinez, Graciela Zamarbide y Mario Estrada

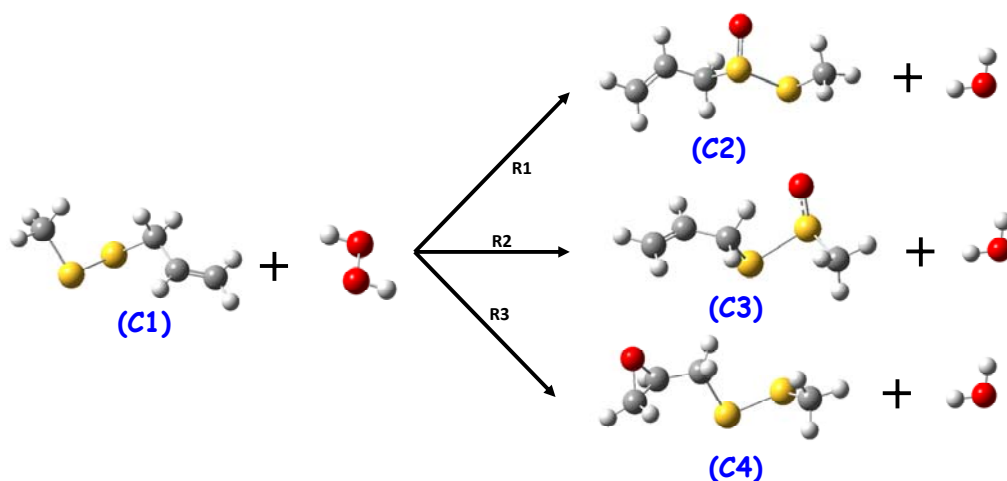
Área de Química-Física, Departamento de Química, UNSL, Lavalle 1155, Primer Piso,
SAN LUIS, CP: 5700, Argentina.
E-mail: mfandra@unsl.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Las condiciones bajo las cuales las reacciones químicas de los compuestos orgánicos se llevan a cabo son amplias y variables. Los principales interrogantes que surgen son escoger las circunstancias a las cuales se realizarán las mismas para favorecer la formación de los productos deseados en el menor tiempo posible, con un alto rendimiento y mayor selectividad. Para dar respuestas a esto, es que acudimos al estudio termodinámico y cinético del sistema químico.

Nuestro grupo de trabajo ha realizado con anterioridad estudios termodinámicos del mecanismo de acción por el cual compuestos organoazufrados¹ (dialilsulfuro, alilmetilsulfuro y alilmetildisulfuro) del aceite de ajo ejercen la protección contra el estrés oxidativo, siendo de nuestro interés los procesos de reducción que estos compuestos ejercen sobre especies reactivas del oxígeno, en particular el peróxido de hidrógeno.

En el presente trabajo se realizó un estudio del posible camino de reacción de la oxidación del alil-metil-disulfuro con peróxido de hidrógeno (**Esquema 1**). Por tal motivo, se llevó a cabo un estudio de la cinética de estas reacciones haciendo uso de las herramientas que nos brinda la química cuántica computacional².



Esquema 2: Alil-metil-disulfuro (C1) y sus productos oxidados [(C2), (C3) y (C4)] con peróxido de hidrógeno.

METODOLOGÍA

Se inició el análisis cinético con la optimización de los reactivos y productos para cada una de las reacciones de oxidación supuestas. Con las estructuras

optimizadas y del estado de transición (ET) propuesto por intuición se realizó la búsqueda de los mismos con el modelo QST3³⁻⁴.

Los puntos estacionarios se caracterizaron a través de cálculos de frecuencia. A las estructuras optimizadas de los reactivos y productos se les realizó, también, cálculos de frecuencia para poder determinar las correspondientes funciones termodinámicas.

Una vez caracterizado el ET, se procedió a la realización de los cálculos de Coordenada de Reacción Intrínseca (IRC) para las tres reacciones de oxidación propuestas.

Todos los cálculos fueron realizados con el paquete Gaussian 03⁵, a nivel de teoría B3LYP/6-31G+(d) y en fase gaseosa.

RESULTADOS

El cálculo del ET, se efectuó congelando todos los enlaces y ángulos de enlace y diedros que no participan en la reacción, permitiendo el movimiento sólo de aquellos enlaces y ángulos involucrados en el camino de reacción propuesto.

Una vez obtenido la posible estructura final del ET, se realizaron sobre estos cálculos de frecuencia; los cuales arrojaron una frecuencia imaginaria, lo que nos garantiza que se ha llegado a un punto de silla y no a un mínimo de energía potencial. Luego se lleva a cabo la animación del ET para verificar que la orientación de la coordenada de reacción vincula los reactivos con sus correspondientes productos.

La **Figura 1** muestra los ET encontrados y sus vectores de desplazamiento.

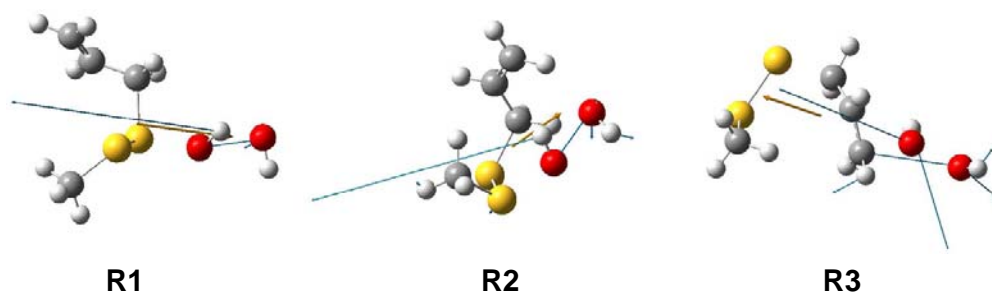


Figura 1: Estados de Transición y vectores de desplazamiento en de la coordenada de reacción.

A continuación se calculó la coordenada intrínseca de reacción. Los cálculos de la IRC se determinaron desde el ET hacia los reactivos (reverse) y de aquel en dirección a los productos (forward).

Los resultados de los mencionados caminos que sigue la reacción para las tres oxidaciones propuestas se muestran en las **Figuras 2, 3 y 4**, para las reacciones (R1), (R2) y (R3), respectivamente.

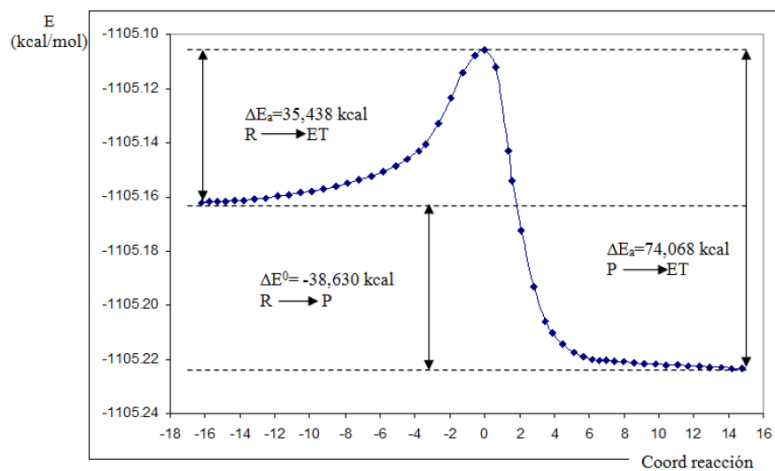


Figura 2: Coordenada intrínseca para la reacción (R1).

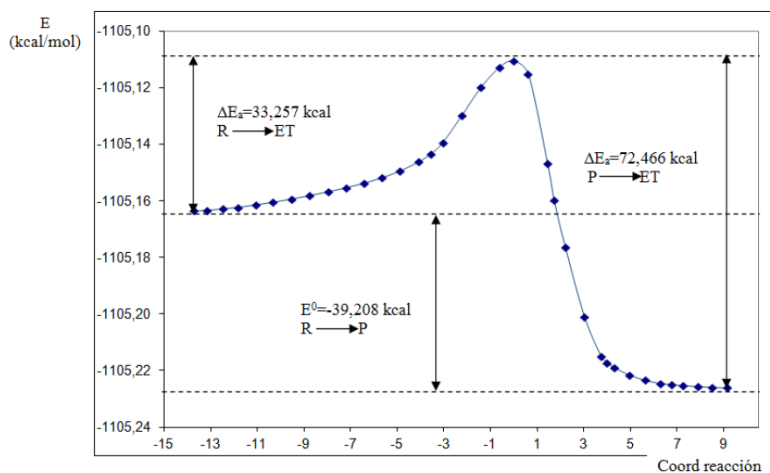


Figura 3: Coordenada intrínseca para la reacción (R2).

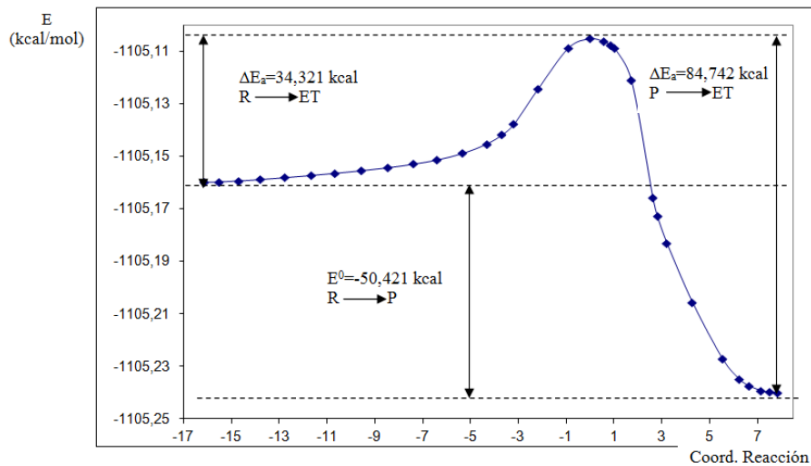


Figura 4: Coordenada intrínseca para la reacción (R3).

Una vez corroborado a través de la coordenada de reacción que los ET conectaban energéticamente los puntos estacionarios correspondientes a los reactivos y productos, se determinaron las energía libre de reacción y la energía libre de activación para cada oxidación, realizando la diferencia entre la energía libre de los productos y los reactivos y estos últimos y el correspondiente ET, respectivamente (**Tabla 4**).

Tabla 4: Variaciones de la energía libre de activación y energía libre de reacción para las eacciones propuestas.

B3LYP/6-31+G(d)		
	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ΔG^0 (kcal/mol)
	Reacción (R1)	
g+ [g- ac+]	34,036743	-38,0942192
	Reacción (R2)	
g+ [g- ac+]	33,961693	-38,1692694
	Reacción (R3)	
g+ [g- ac+]	35,495702	-48,2987787

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos con los cálculos cuánticos computacionales de la IRC, y de lo observado en las gráficas de energía versus coordenada de reacción observamos que de las tres reacciones de oxidación propuestas, en fase gaseosa, la reacción (R2) es la más rápida, seguida de la reacción (R3), mientras que la reacción (R1) es la que transcurriría más lenta.

Si consideramos los valores de las energías libres de activación obtenidas de realizar los cálculos de frecuencias de los puntos estacionarios observamos que en fase gaseosa la barrera energética que se debe superar para que los reactivos pasen a productos es menor para la reacción (R2), seguida de la reacción (R1) y por último la reacción (R3). Estas diferencias son de aproximadamente 1 kcal/mol.

Las tres reacciones de oxidación presentan valores negativos de energía libre de reacción, por lo que las mismas son factibles desde un punto de vista termodinámico, siendo la reacción (R3) la que presenta valores negativos más altos, con una diferencia con respecto a las oxidaciones sobre los azufres ((R1) y (R2)) de 10 kcal/mol.

Por último, si tenemos en cuenta la termodinámica de estas reacciones es la formación del epóxido la más factible, pero son las oxidaciones sobre los azufres las más rápidas desde un punto de vista cinético.

REFERENCIAS

1. Andrada MF, Garro Martinez JC, Szori M, Zamarbide GN, Vert T, Vilkolcz B, Estrada MR, Csizmadia I. J. Phys, Org, Chem, 2008, 21 1048-1058.
2. Foresman JB, Frish A. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd Ed.; Gaussian Inc., Pittsburg PA, 1996.
3. R W Stanton y J V Mclver. J. Am. Chem. Soc. 3632, 97 (1975).
4. J W Mclver y A Komornicki. J. Am. Chem. Soc. 2625, 94 (1972).
5. Gaussian 03, E. Frisch, et col, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.