

Reakcje rodnikowe



dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

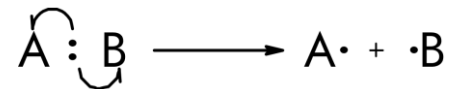
Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

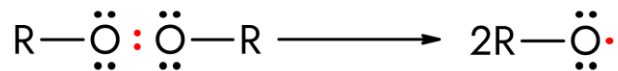
www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

Jak powstają i jak reagują rodniki?

HOMOLIZA - Każdy z atomów zabiera jeden elektron wiązania kowalencyjnego, które je łączyło

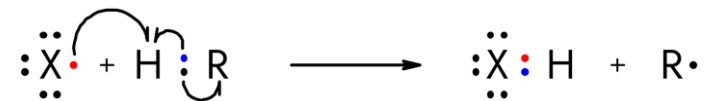
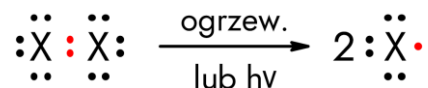


Homoliza nadtlenu dialkilogowego



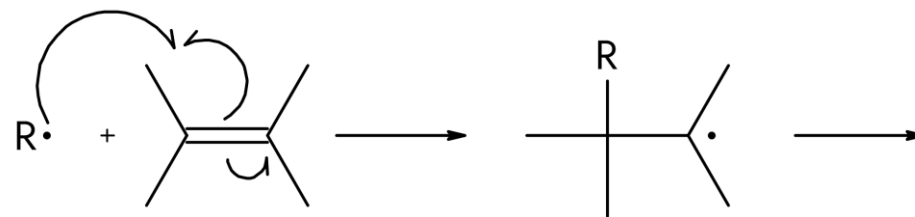
Rodnik alkoksylowy

Homoliza cząsteczki halogenu X_2 , $X = F, Cl, Br, I$



reaktywny
rodnik
pośredni

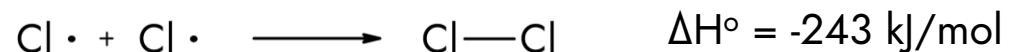
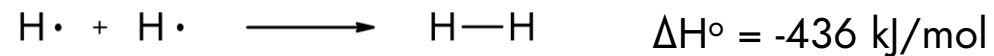
Produkt pośredni –
rodnik alkilowy
(reaguje dalej)



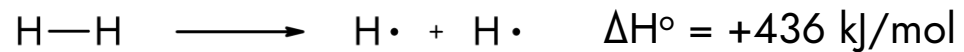
Reaktywny
rodnik
alkilowy

Nowy
rodnikowy
produkt
pośredni

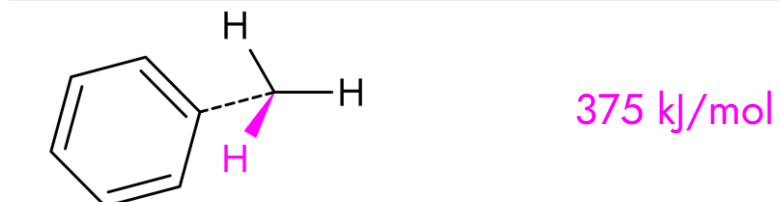
Energie dysocjacji wiązania chemicznego a trwałość rodników



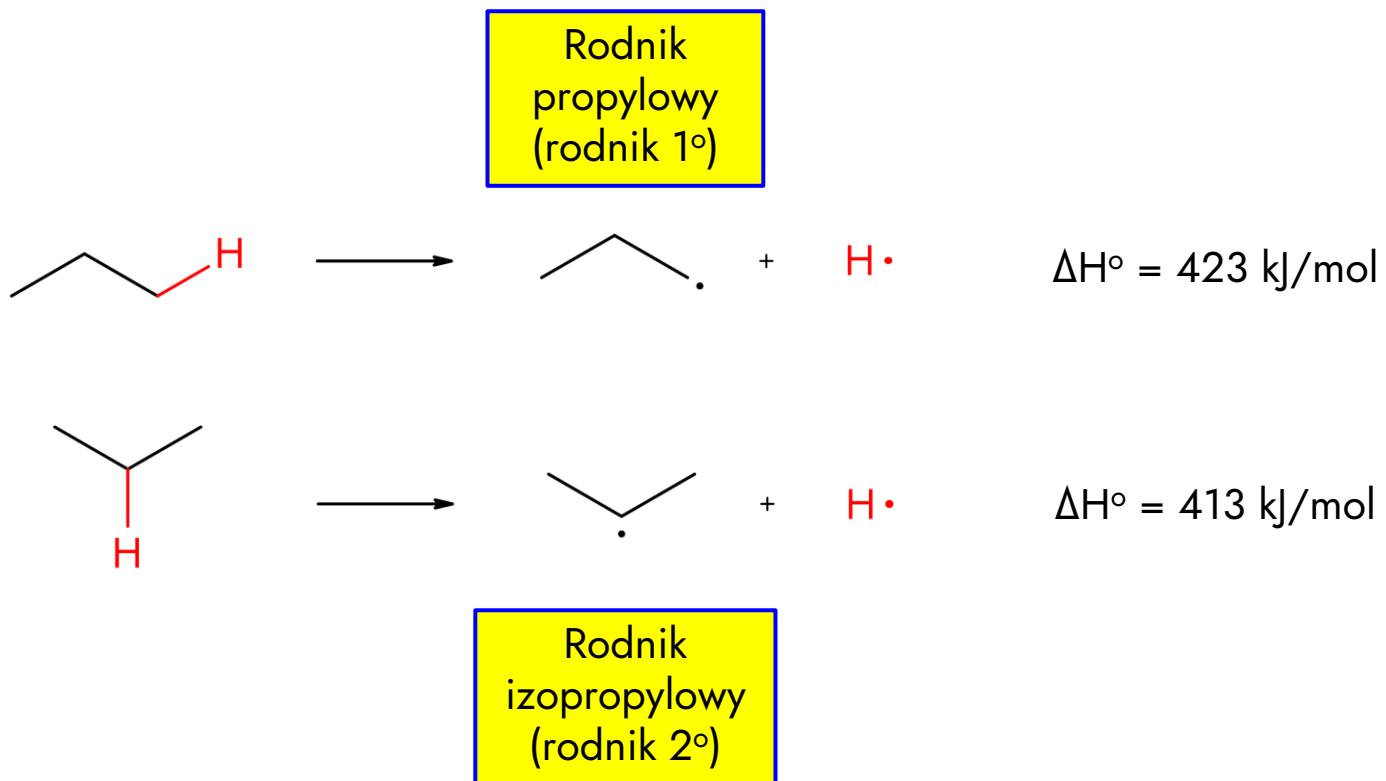
Tworzenie wiązania jest procesem egzotermicznym
 $\Delta H < 0 \text{ kJ/mol}$



Zrywanie wiązania jest procesem endotermicznym
 $\Delta H > 0 \text{ kJ/mol}$



Energie dysocjacji wiązania chemicznego a trwałość rodników



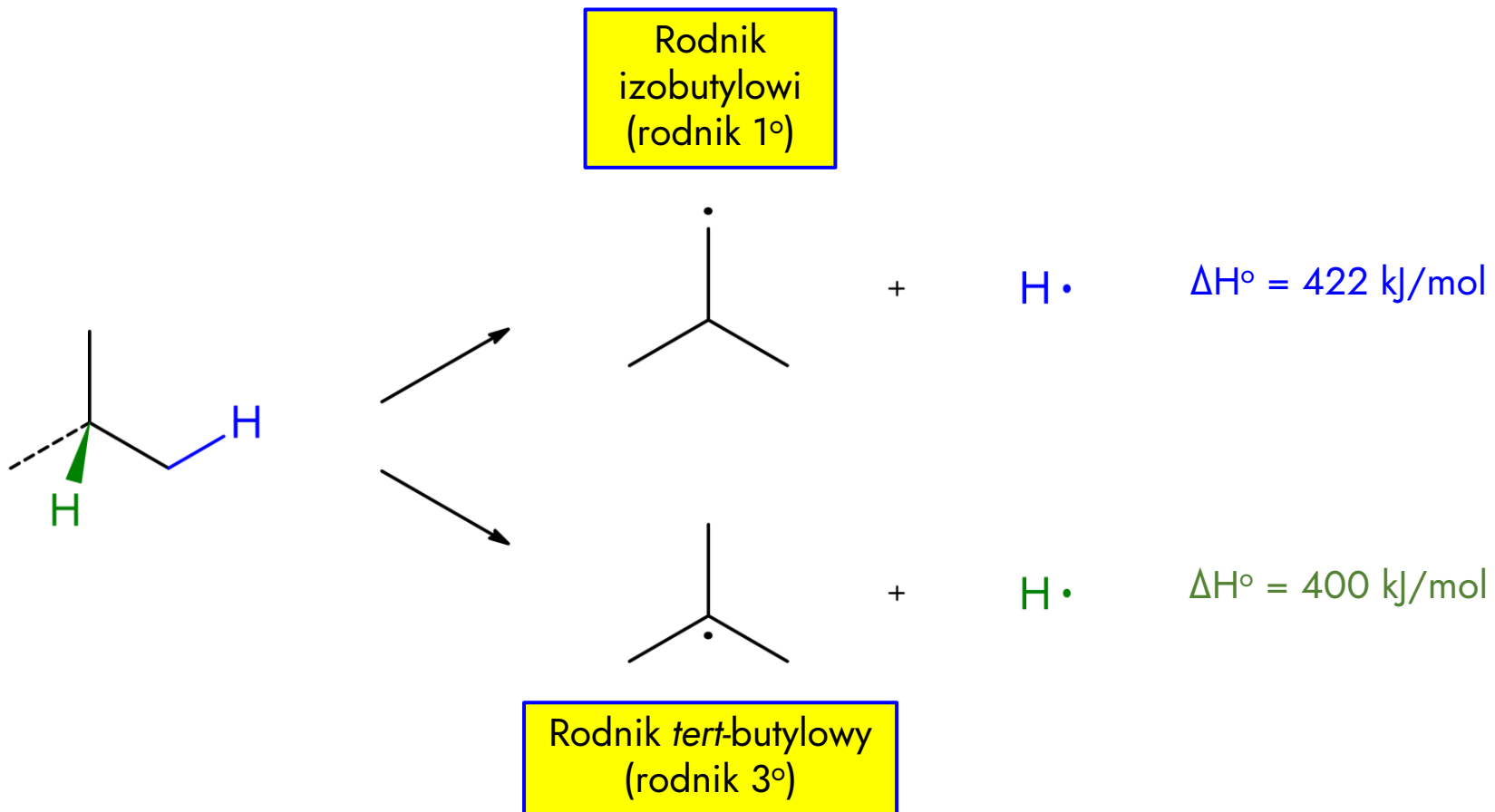
$$\Delta H^\circ (1^\circ) > \Delta H^\circ (2^\circ)$$

$$423 \text{ kJ/mol} > 413 \text{ kJ/mol}$$

- $E_p(1^\circ) > E_p(2^\circ)$
- Im $\uparrow E_p$ tym $\downarrow$ stabilność
- Rodnik $2^\circ >$ Rodnik 1°

$$\Delta(\Delta H^\circ) = 10 \text{ kJ/mol}$$

Energie dysocjacji wiązania chemicznego a trwałość rodników



$$\Delta H^\circ (1^\circ) > \Delta H^\circ (3^\circ)$$

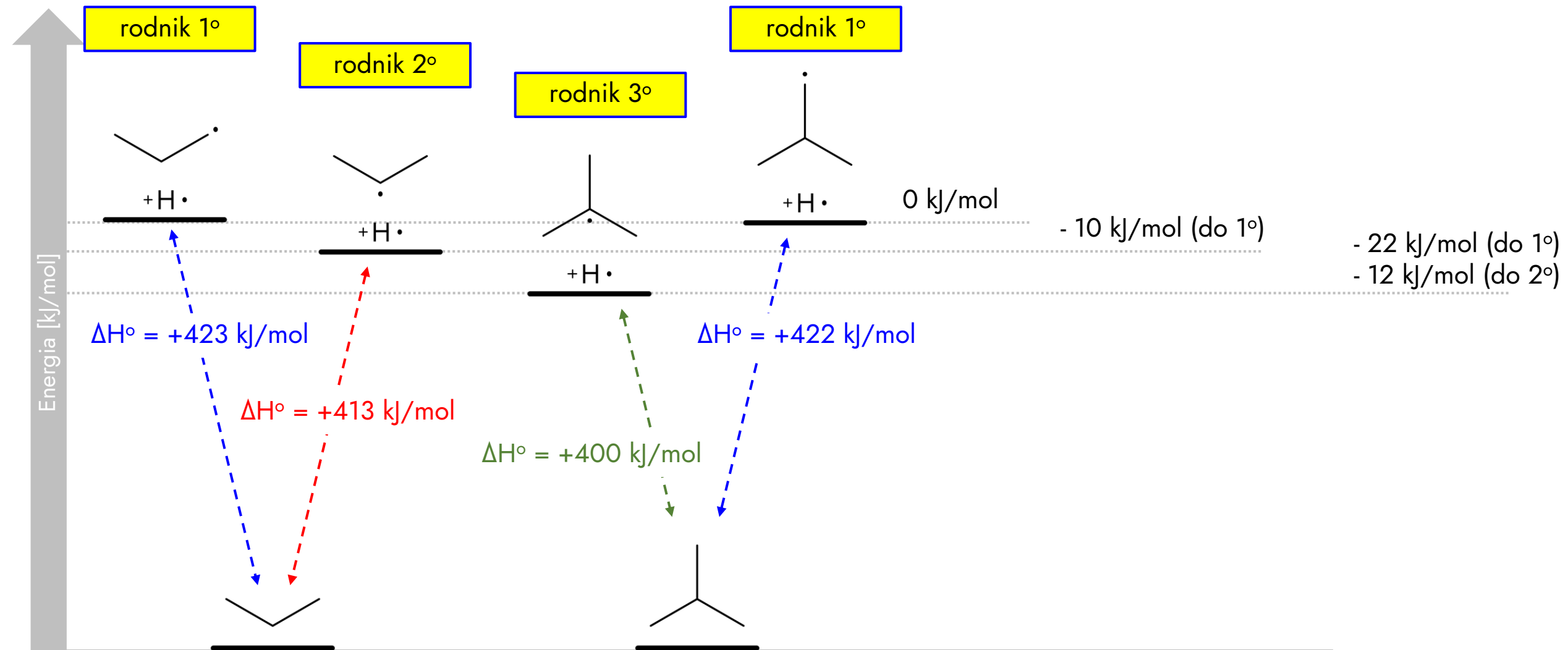
$$422 \text{ kJ/mol} > 400 \text{ kJ/mol}$$

- $E_p(1^\circ) > E_p(3^\circ)$
- Im $\uparrow E_p$ tym $\downarrow$ stabilność

▪ Rodnik 3° > Rodnik 1°

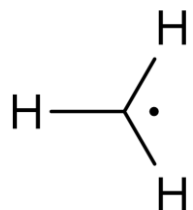
$$\Delta(\Delta H^\circ) = 22 \text{ kJ/mol}$$

Energie dysocjacji wiązania chemicznego a trwałość rodników

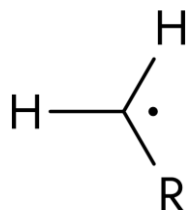


Energie dysocjacji wiązania chemicznego a trwałość rodników

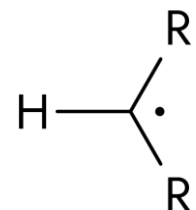
rodnik
metylowy



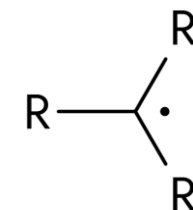
rodnik 1°



rodnik 2°



rodnik 3°



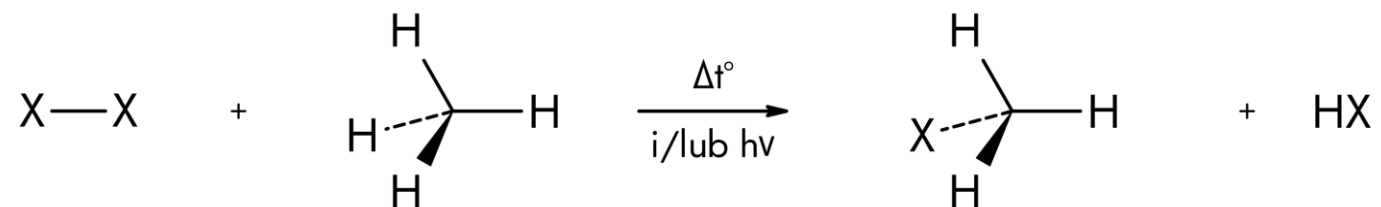
<

<

<

- Hiperkoniugacja – efekt stabilizujący rodniki alkilowe
- Im więcej grup alkilowych związanych z węglem z niedoborem elektronów tym jest on bardziej trwały

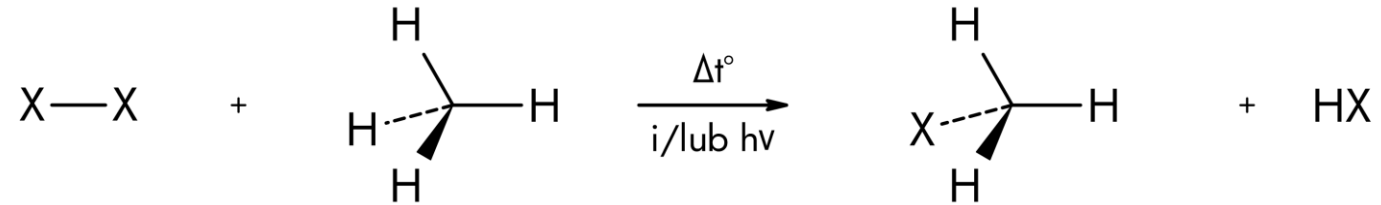
Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$, $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



Mechanizm reakcji:

- powinien odzwierciedlać fakty doświadczalne;
- w ilu etapach następuje przemiana substratów w produkty;
- jakie cząsteczki reaktywne biorą udział w danej reakcji (tj. w jaki sposób rozpadają się i tworzą wiązania chemiczne)
- który etap decyduje o szybkości całego procesu – najwolniejszy (nie tylko ΔH)

Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$, $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



Etapy reakcji halogenowania alkanów:

- Etap 1: Inicjacja
- Etap 2: Propagacja
 - Etap 2a
 - decyduje o szybkości procesu
 - Etap 2b
- Etap 3: Terminacja

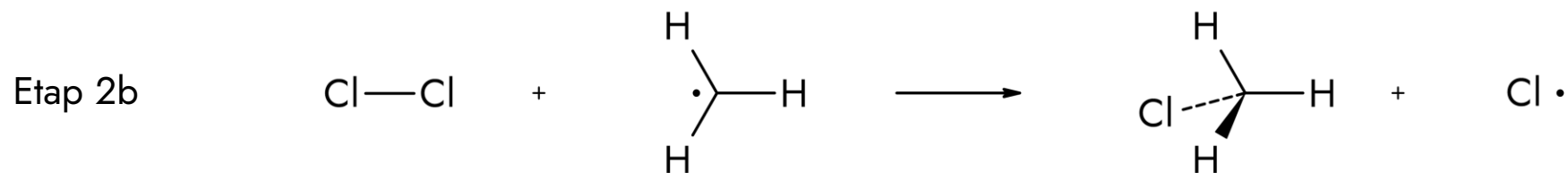
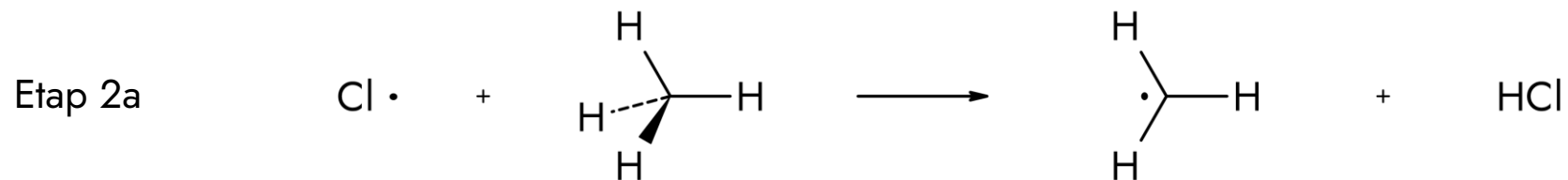
Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$, $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



Etap 1: Inicjacja – warunki:

- inicjowanie fotochemiczne ($\text{h}\nu$) **i/lub** termiczne (Δt);
- reaktywność halogenku:
 - fluor - najłatwiej (ok. 20°C **bez** $\text{h}\nu$);
 - chlor - łatwo ($< 200^\circ\text{C}$ **lub** $\text{h}\nu$);
 - brom - trudniej ($> 200^\circ\text{C}$ **i** $\text{h}\nu$);
 - jod - nie reaguje;

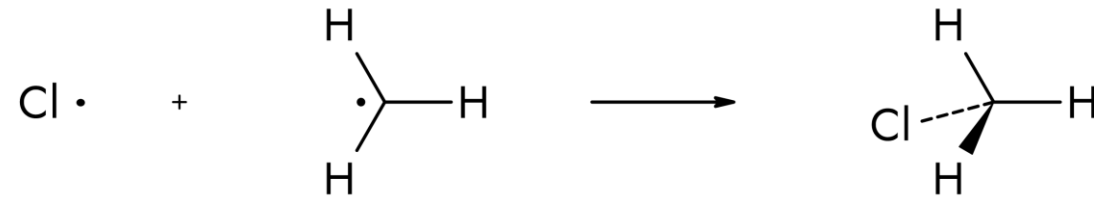
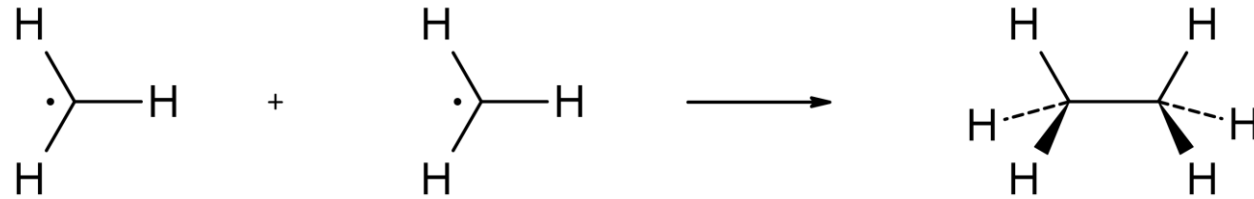
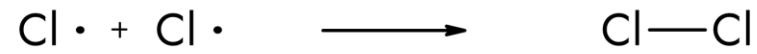
Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$, $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



Etap 2: Propagacja

- W produktach reakcji propagacji zawsze rodnik;
- Etap 2a: powstają rodniki alkilowe - decyduje o szybkości procesu;
- Etap 2b: powstają rodniki halogenowe;

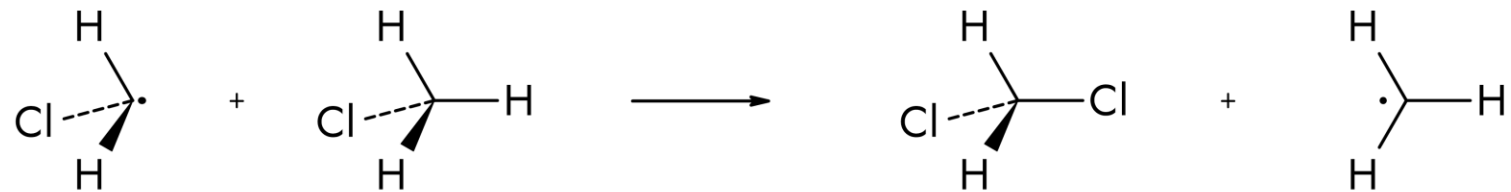
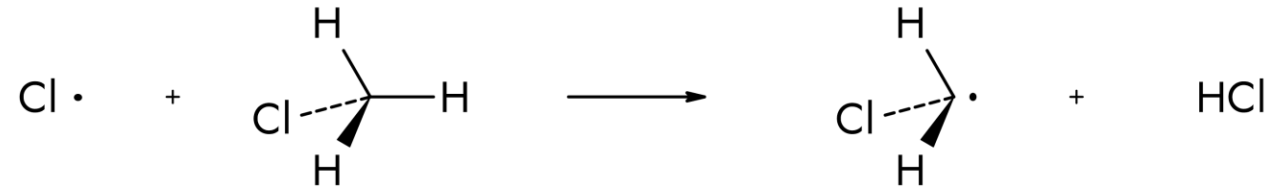
Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$, $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



Etap 3: Terminacja - przerywanie łańcucha reakcji

- W produktach reakcji brak rodników

Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$, $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$

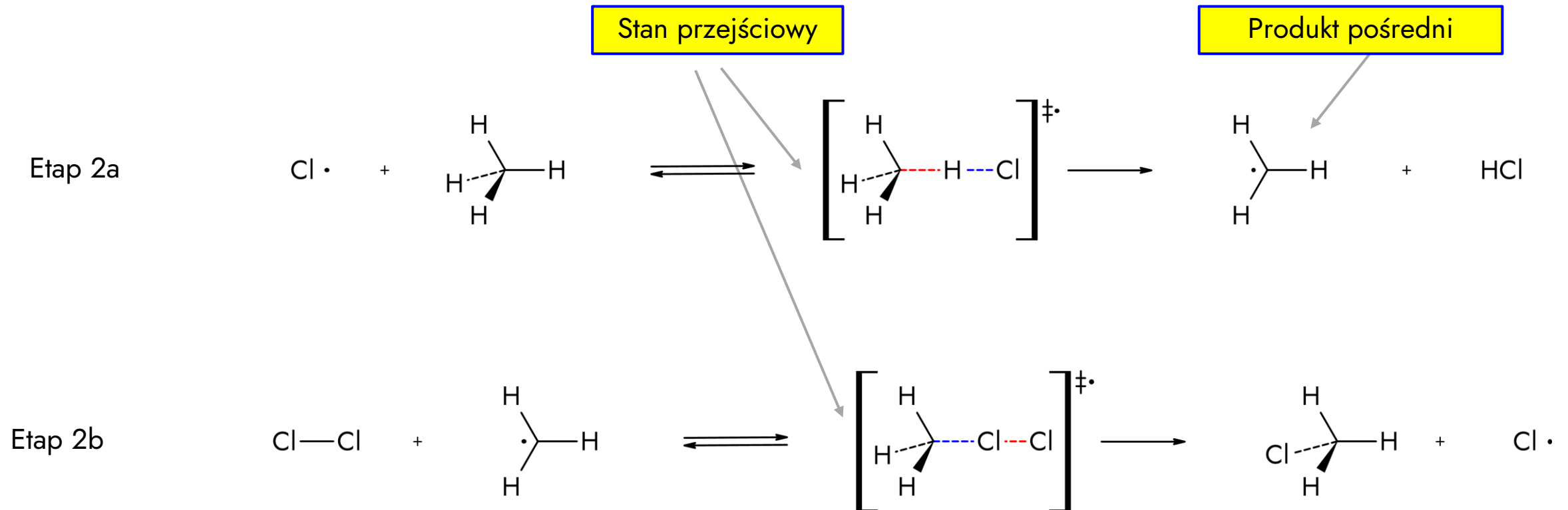


Reakcje następne

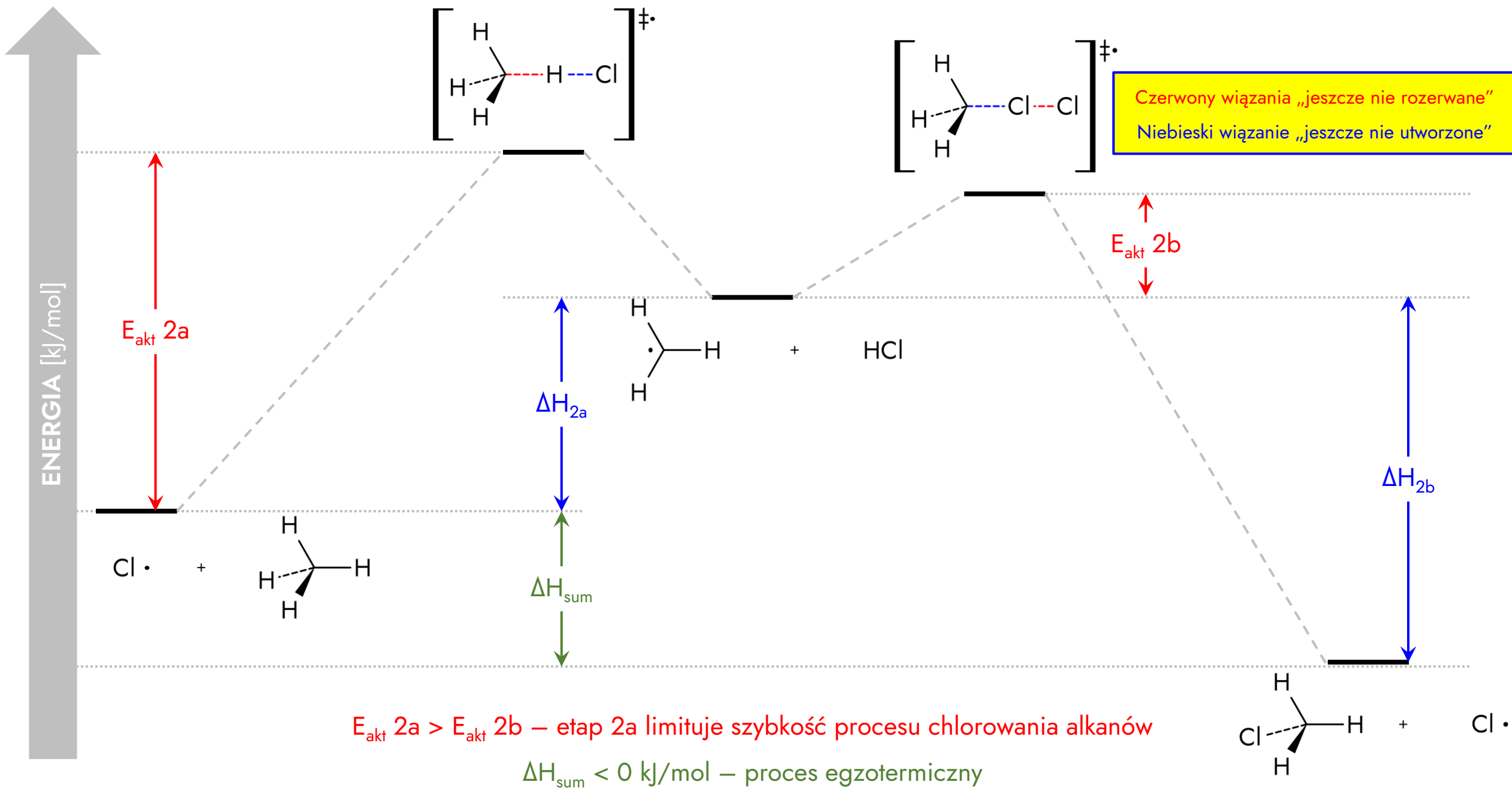
Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$, $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$

Szybkość reakcji halogenowania:

- zależna od energii aktywacji (E_{akt}) i od temperatury;
- **stan przejściowy** (ang. transition state) nie jest określeniem tożsamym z produktem pośrednim (ang. intermediate);
- **produkty pośrednie** (ang. intermediate) $\Rightarrow$ wysokoenergetyczne cząsteczki reaktywne, które mają określony czas trwania, choć bardzo niewielki;



Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$, $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$, $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$

Obliczone wartości entalpii (kJ/mol) dla reakcji metanu z fluorowcami

Entalpia	Równanie reakcji	F	Cl	Br	I
ΔH_{2a}	$\text{CH}_4\cdot + \text{H} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HX}$	-126	+8,3	+73	+141
ΔH_{2b}	$\cdot\text{CH}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}\cdot$	-305	-113	-104	-87
ΔH_{sum}	$\text{CH}_4 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{HX}$	-431	-105	-29	+58

- fluorowanie silnie egzotermiczne
- chlorowanie - umiarkowanie egzotermicznym,
- bromowanie - bardzo słabo egzotermicznym;
- jodowanie byłoby procesem endotermicznym.

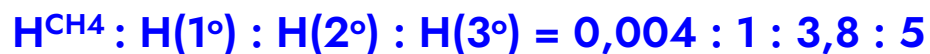
X	F	Cl	Br	I
E_{akt} (kJ/mol)	ok +5	ok. +16	ok. +69	ok. + 140
Szybkość $\times 10^6$	300 000	18 000	0,015	2×10^{-9}

- chlorowanie metanu ma praktyczne znaczenie;
- fluorowanie jest zbyt szybkie,
- bromowanie zbyt wolne

Selektywność chlorowania

- mechanizm identyczny jak dla CH_4 ;
- nie wszystkie atomy H są równocenne;
- produkty izomeryczne;

Względna reaktywność at. H:



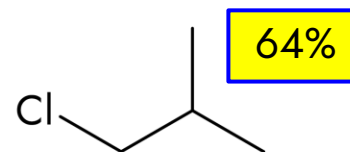
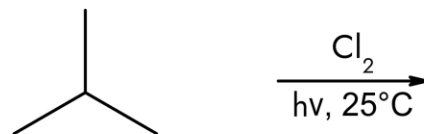
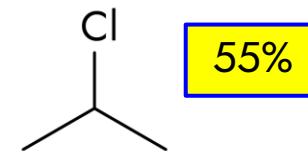
każdy 2° at H (w reakcji z chlorem) jest ok.

4 x bardziej reaktywny niż 1° , itd.

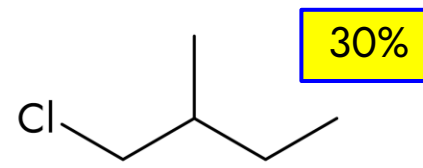
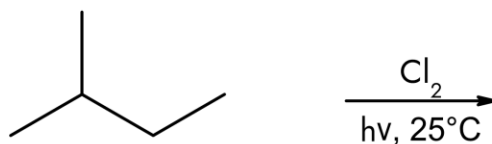
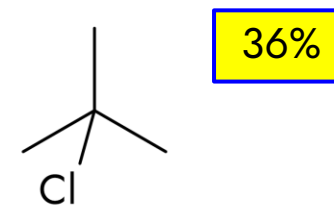
Chlorowanie alkanów nie jest selektywne!



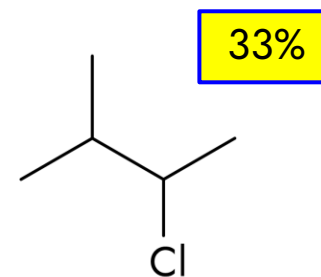
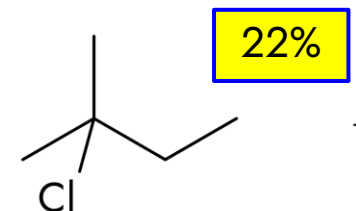
+



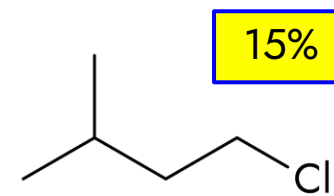
+



+



+



Selektywność chlorowania

- mechanizm identyczny jak dla CH_4 ;
- nie wszystkie atomy H są równocenne;
- produkty izomeryczne;

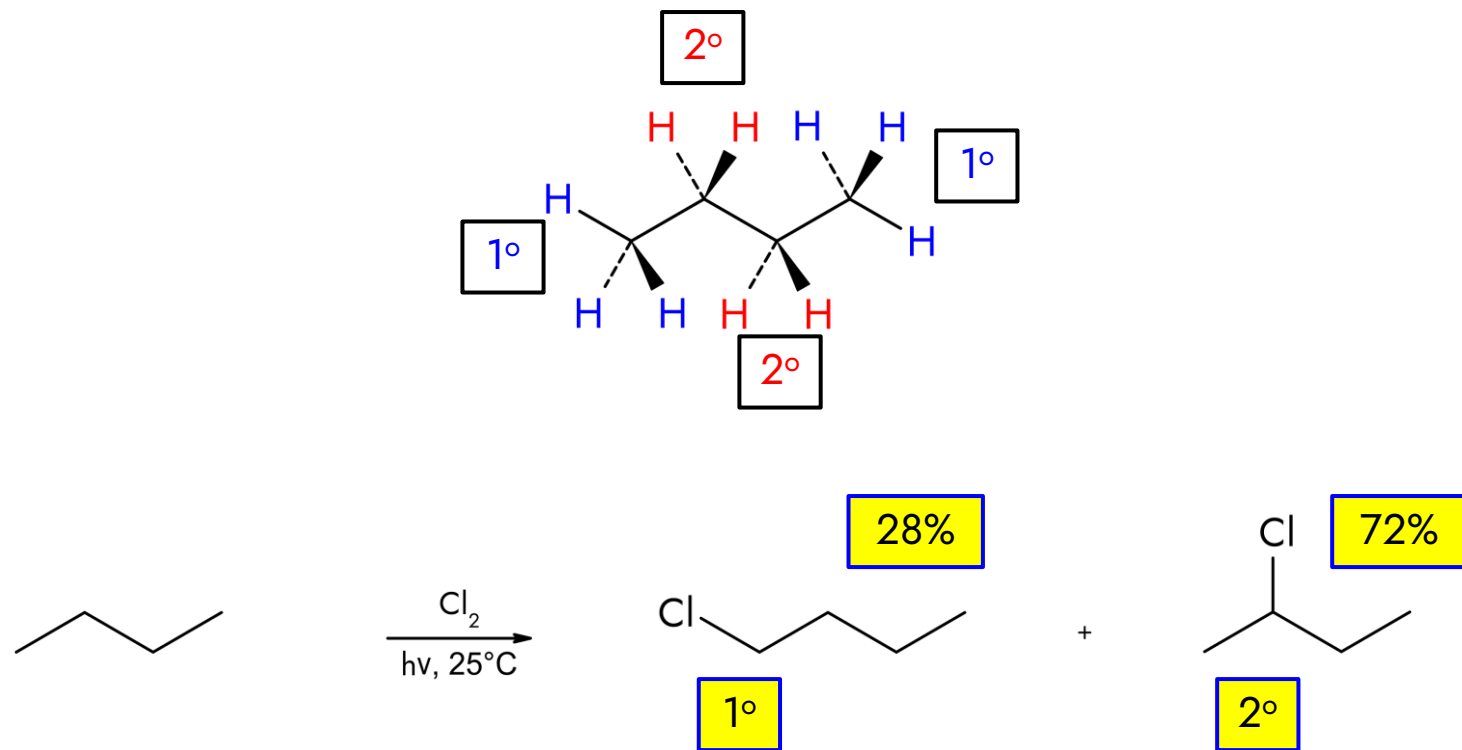
Względna reaktywność at. H:

$$\text{H}^{\text{CH}_4} : \text{H}(1^\circ) : \text{H}(2^\circ) : \text{H}(3^\circ) = 0,004 : 1 : 3,8 : 5$$

każdy 2° at H (w reakcji z chlorem) jest ok.

4 x bardziej reaktywny niż 1° , itd.

Chlorowanie alkanów nie jest selektywne!



$$\frac{1 - \text{chlorobutan}}{2 - \text{chlorobutan}} = \frac{\text{liczba H } 1^\circ}{\text{liczba H } 2^\circ} \times \frac{\text{reaktywność H } 1^\circ}{\text{reaktywność H } 2^\circ} = \frac{6}{4} \times \frac{1,0}{3,8} = \frac{6}{15,2}$$

$$\frac{6}{6 + 15,2} \times 100\% = 28\%$$

$$100\% - 28\% = 72\%$$

Selektywność bromowania

- mechanizm identyczny jak dla CH_4 ;
- nie wszystkie atomy H są równocenne;
- produkty izomeryczne;

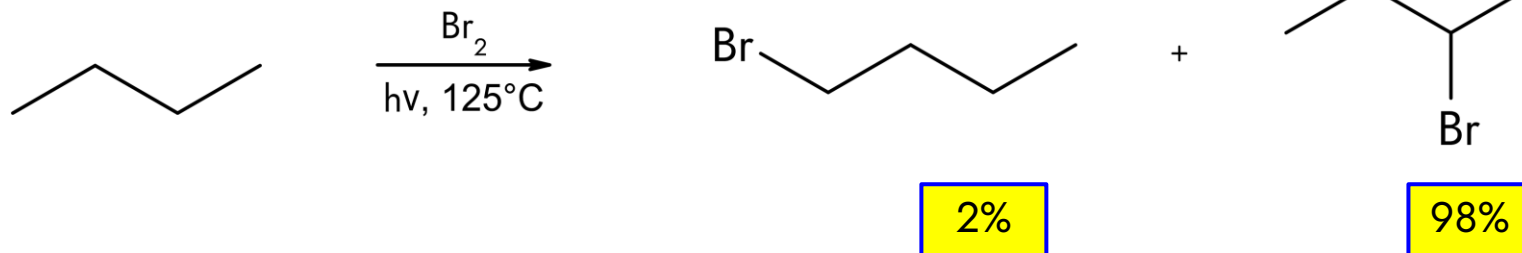
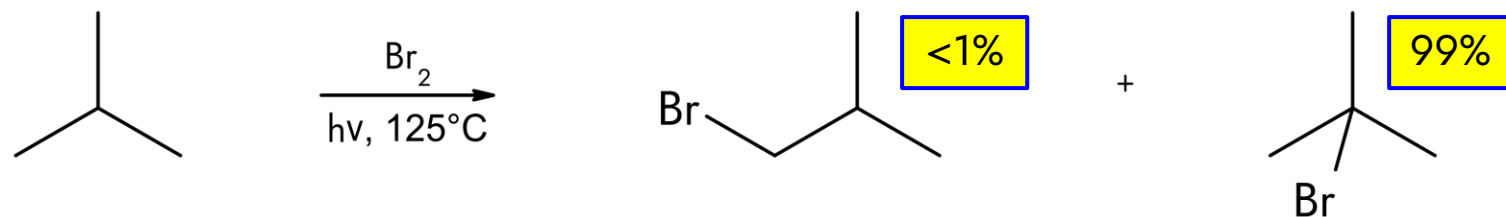
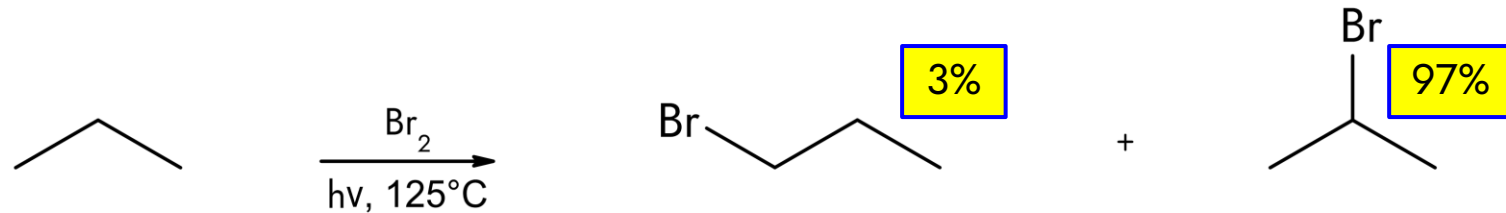
Względna reaktywność at. H:

$\text{H}^{\text{CH}_4} : \text{H}(1^\circ) : \text{H}(2^\circ) : \text{H}(3^\circ) = 0,001 : 1 : 82 : 1600$

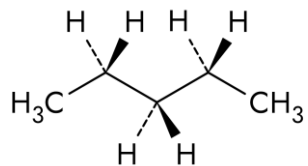
każdy 2° at H (w reakcji z bromem) jest ok.

82 x bardziej reaktywny niż 1° , itd.

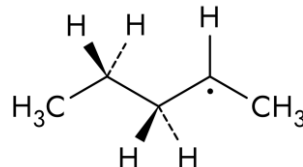
Bromowanie alkanów jest selektywne!



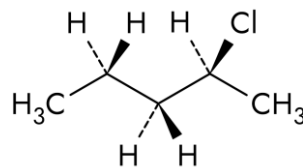
Stereochemia produktów halogenowania alkanów



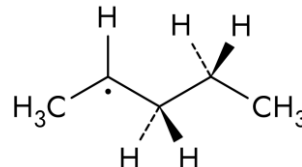
pentan



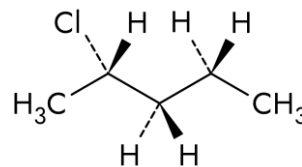
2°



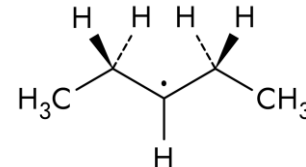
chiralne



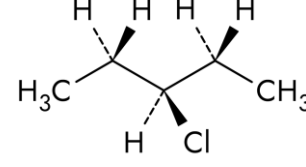
2°



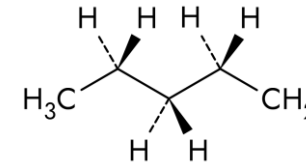
chiralne



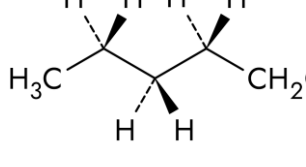
2°



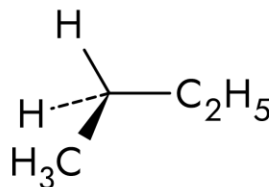
achiralne



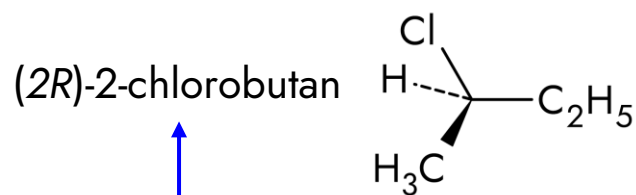
1°



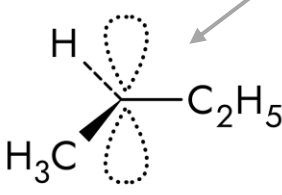
achiralne



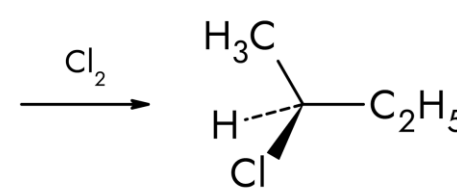
rodnik ten w drugim etapie rozwijania łańcucha reakcji może być zaatakowany przez cząsteczkę chloru „od góry” i „od dołu”;
⇒ atom C z rodnika alkilowego ma sp^2 – budowa płaska



(2R)-2-chlorobutan



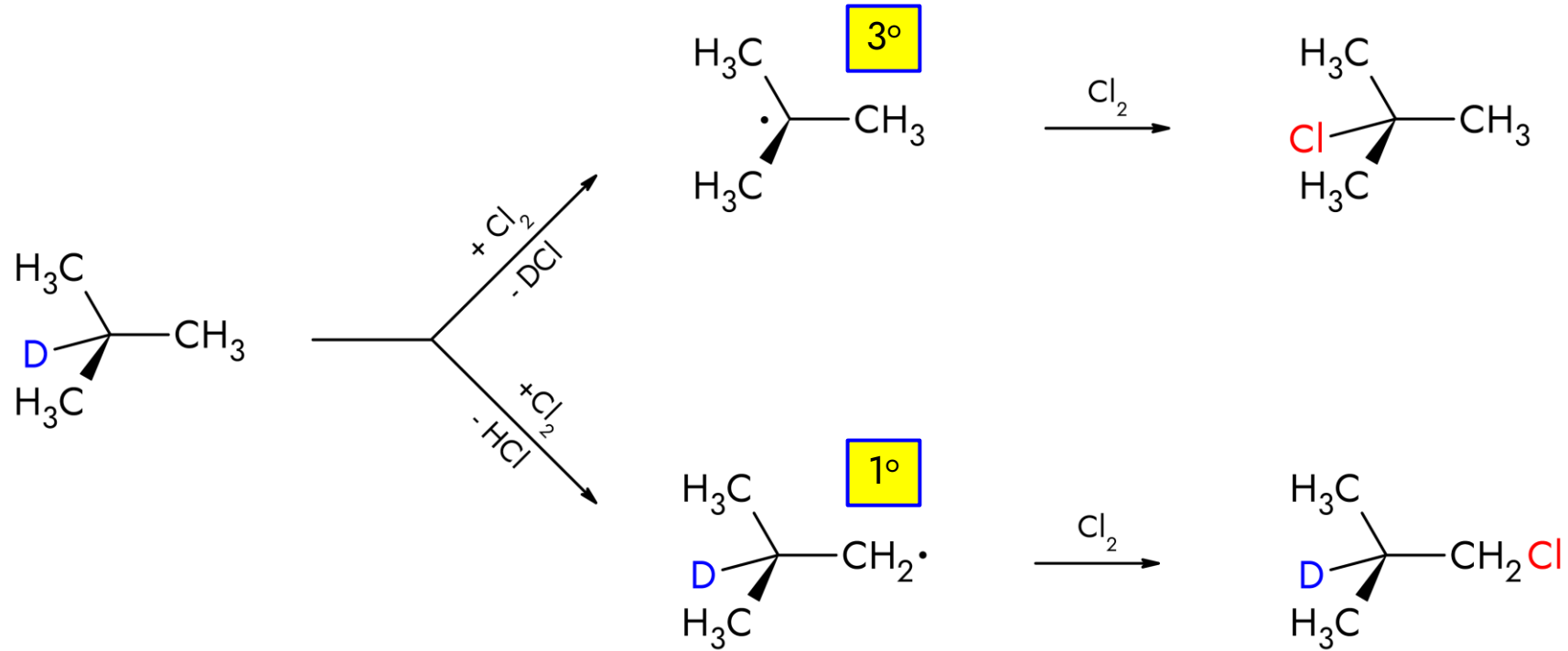
enancjomery



(2S)-2-chlorobutan

Przegrupowanie rodników alkilowych

Czy rodniki alkilowe ulegają wewnętrznemu przegrupowaniu ?



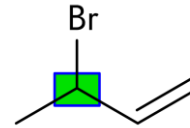
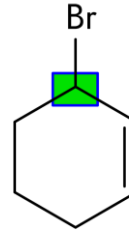
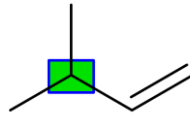
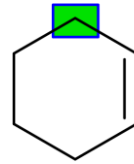
Doświadczenie:

- oderwanie 1° atomu wodoru o utworzenia chlorku izobutyłu;
- oderwanie 3° atomu wodoru prowadziło do utworzenia chlorku *tert*-butyłu;

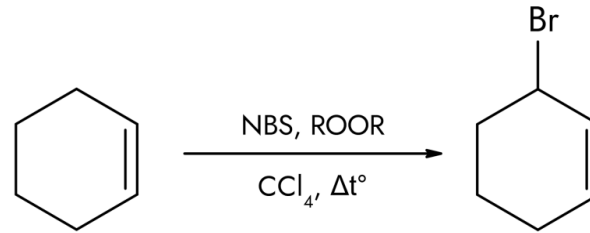
Rodniki alkilowe nie ulegają wewnętrznemu przegrupowaniu!

Substytucja rodnikowa na alilowym C (sp^3) - reakcja Wohla-Zieglera, rodniki alilowe

Allilowe atomy C

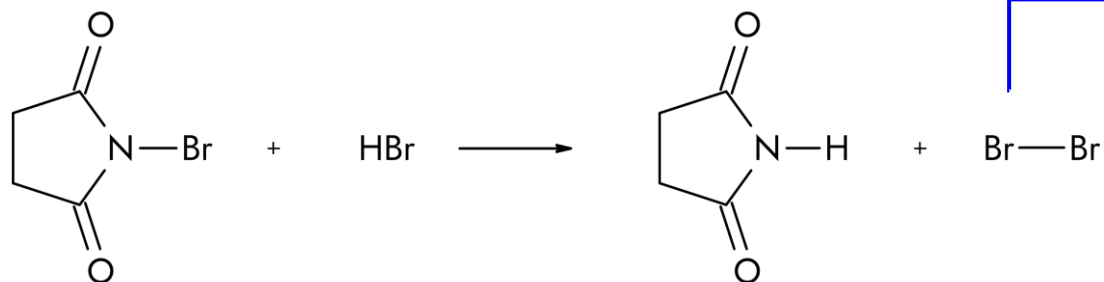


NBS – N-bromosukcynoimid
źródło bromu,

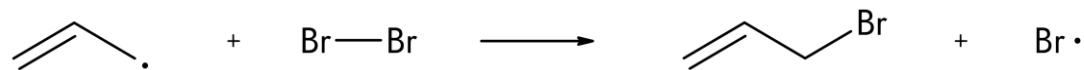
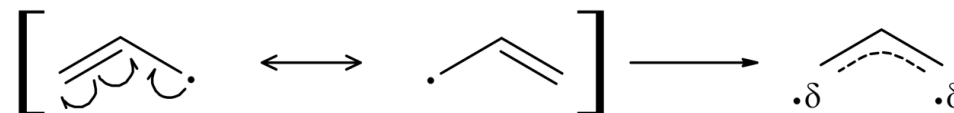
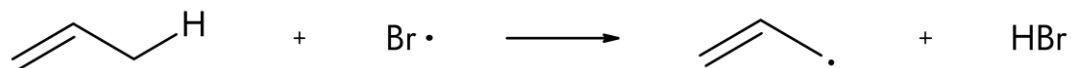
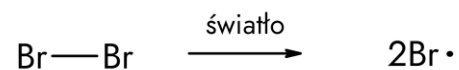


Niepolarny rozpuszczalnik
(bardzo ważne)

Substytucja rodnikowa na alilowym C (sp^3) - reakcja Wohla-Zieglera, rodniki alilowe

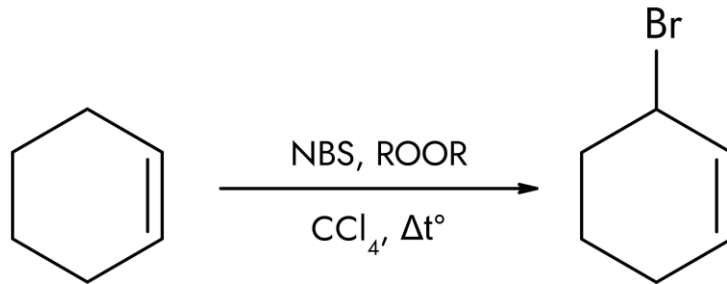


Stężenie bromu jest małe, $S_R > A_E$

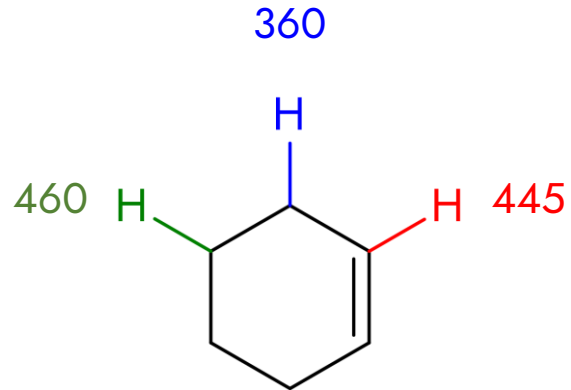


Struktury rezonansowe
bezpośredni wpływ na
regioselektywność reakcji

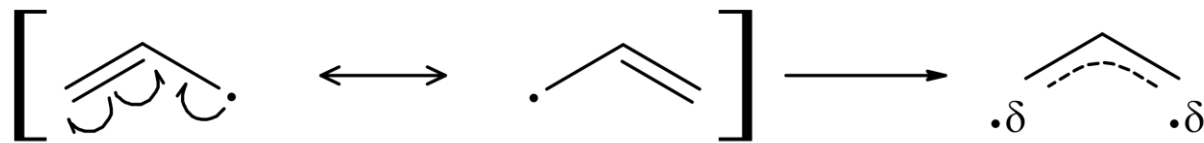
Addycja rodnikowa HBr (A_R) – regioselektywność



Wydajność dla bromowania
cykloheksenu 85%



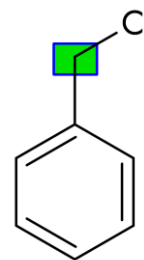
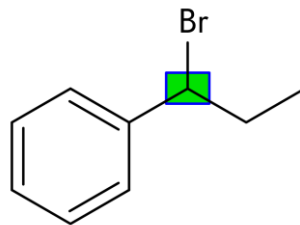
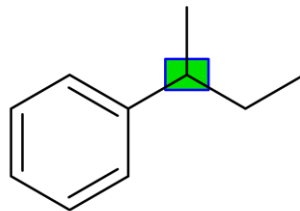
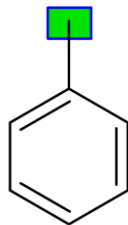
Energie homolitycznego
rozpadu wiązań C-H w kJ/mol



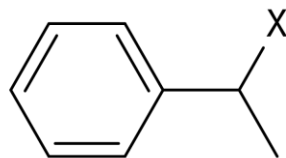
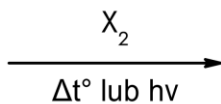
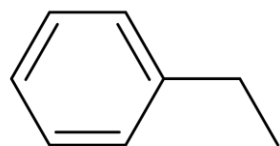
Na skutek efektu mezomerycznego nie można dokładnie określić położenia wiązania podwójnego oraz lokalizacji niesparowanego elektronu

Substytucja rodnikowa na benzylovym C (sp^3), rodniki benzylovowe

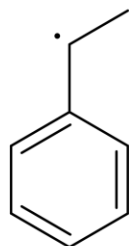
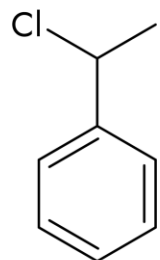
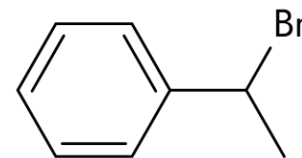
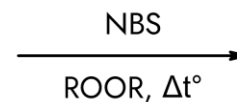
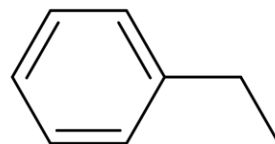
benzylovye atomy C



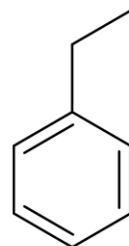
$X_2 = Cl_2, Br_2$



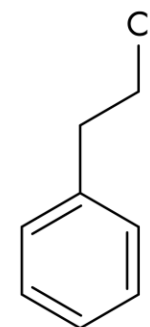
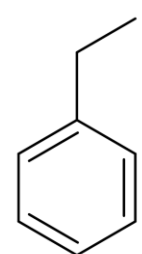
Tylko bromowanie



szybko



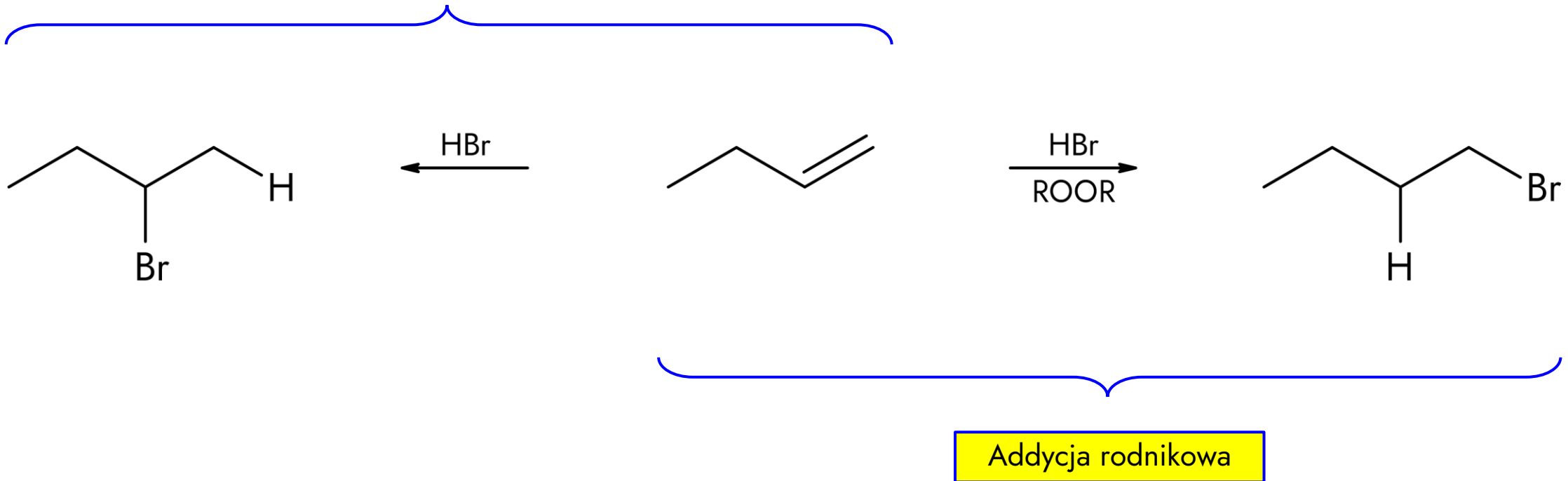
powoli



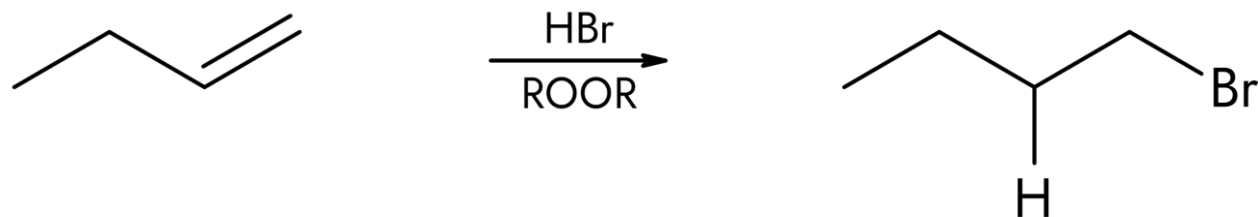
trwalszy, stabilizowany
rezonanssem

Addycja rodnikowa HBr (A_R) – reakcja Kharasha, bromowanie alkenów niezgodne z reg. Markownikowa

Addycja elektrofilowa



Addycja rodnikowa HBr (A_R) – reakcja Kharasha, bromowanie alkenów niezgodne z reg. Markownikowa



Etapy reakcji addycji rodnikowej - reakcji Kharasha

- Etap 1: Inicjacja
- Etap 2: Propagacja
- Etap 3: Terminacja

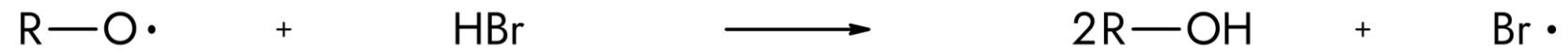
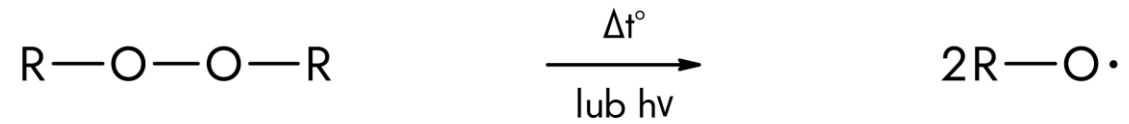
A_R **tylko** dla HBr/ROOR!!!

Dla:

- HF/ROOR,
- HCl/ROOR,
- HI/ROOR

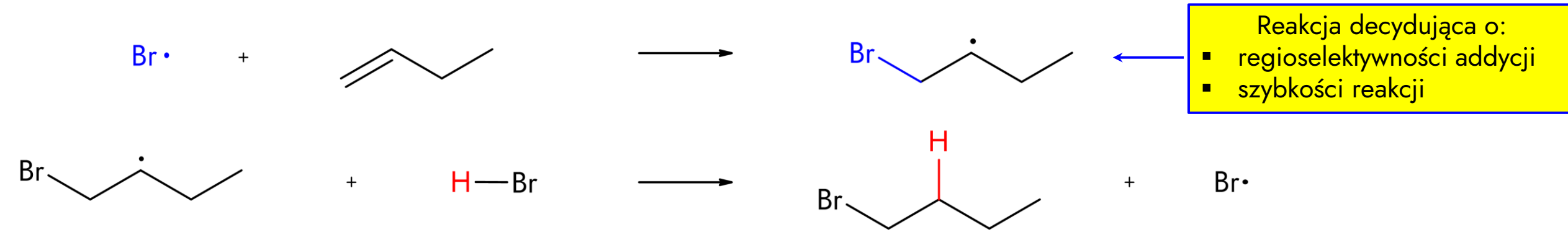
reakcja przebiega wg mech. AE.

Addycja rodnikowa HBr (A_R) – reakcja Kharasha, bromowanie alkenów niezgodne z reg. Markownikowa



Etap1 - inicjacja

Addycja rodnikowa HBr (A_R) – reakcja Kharasha, bromowanie alkenów niezgodne z reg. Markownikowa

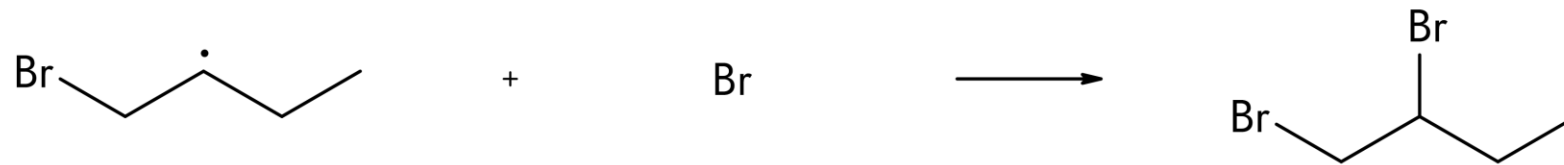


Reakcja decydująca o:

- regioselektywności addycji
- szybkości reakcji

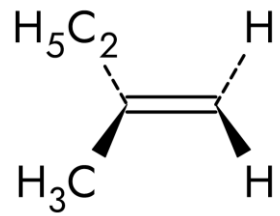
Etap2 - propagacja

Addycja rodnikowa HBr (A_R) – reakcja Kharasha, bromowanie alkenów niezgodne z reg. Markownikowa

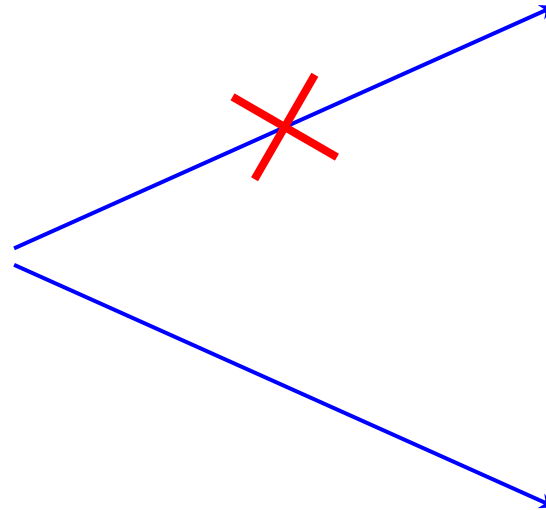


Etap3 - terminacja

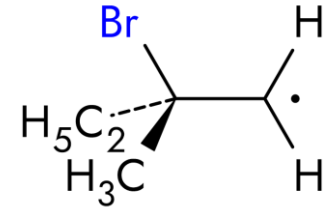
Addycja rodnikowa HBr (A_R) – regioselektywność



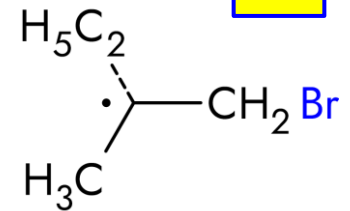
+



1°

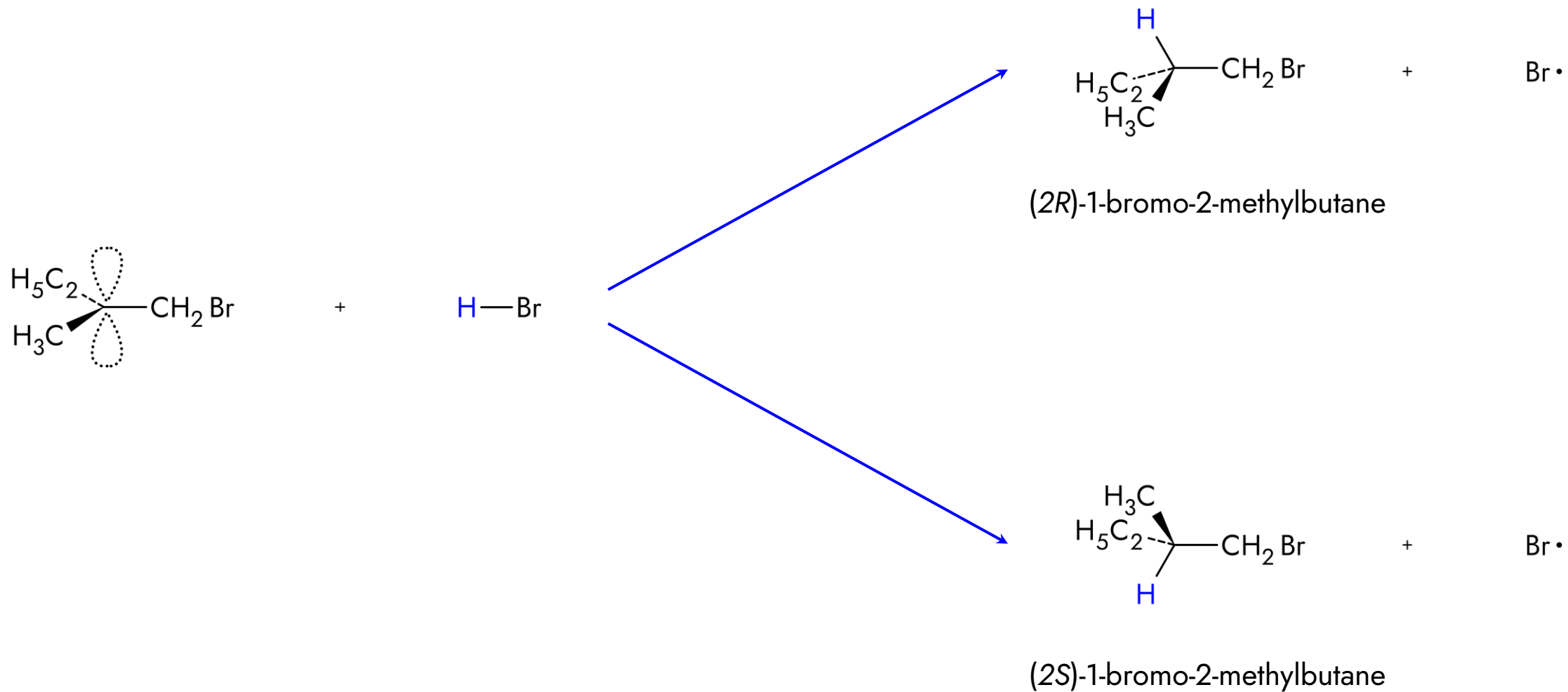


3°



Reakcja A_R jest regioselektywna!

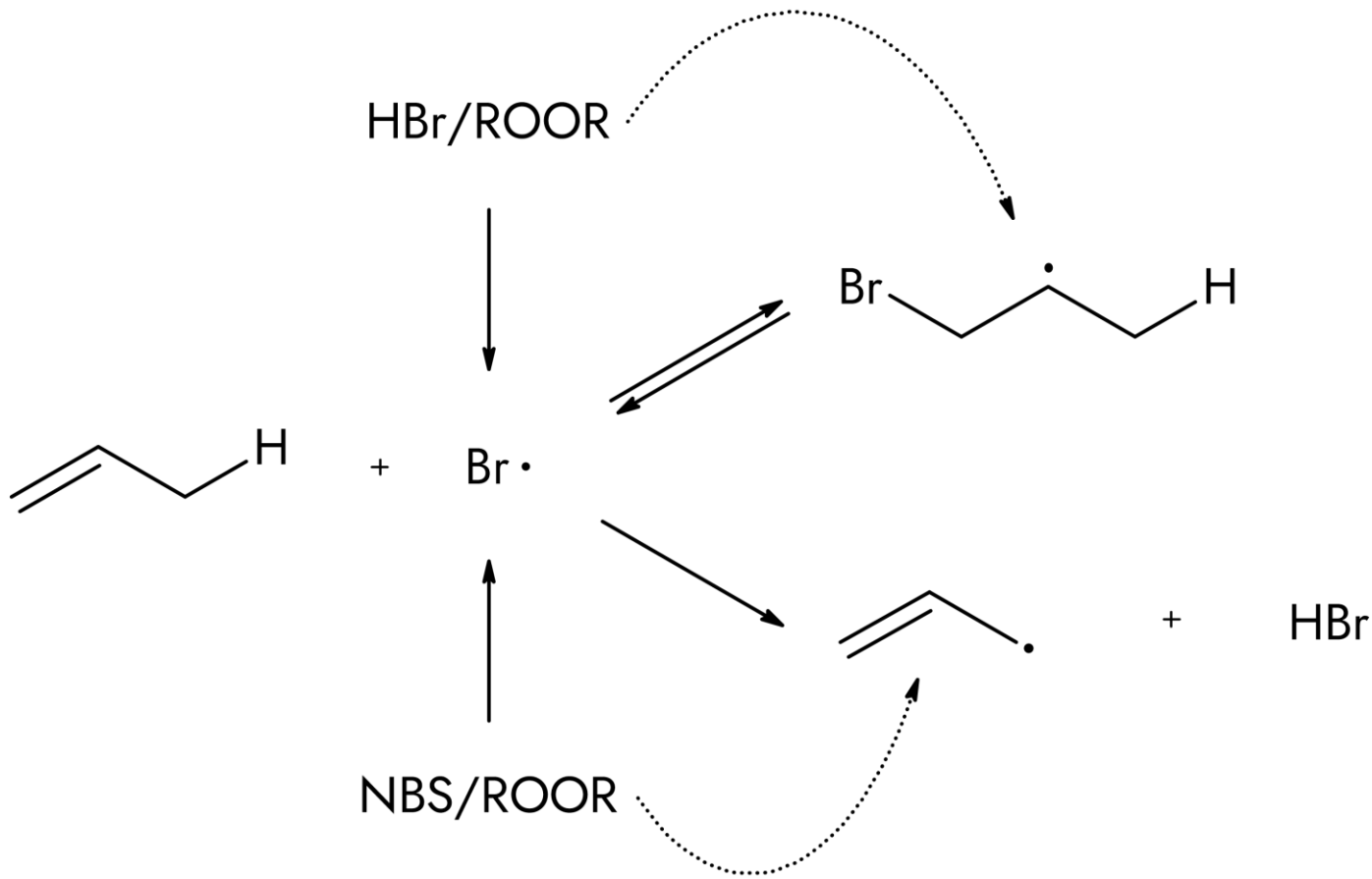
Addycja rodnikowa HBr (A_R) – stereoselektywność



Reakcja A_R nie jest stereoselektywna!

Addycja a substytucja rodnikowa w pozycji alilowej

Addycja rodnikowa – wysokie stężenie HBr i Br•



zbyt niskie stężenie HBr:
nie może zajść:
addycja rodnikowa
lub
addycja elektrofilowa

Substytucja rodnikowa – niskie stężenie Br_2 i $\text{Br}\cdot$

Szereg trwałości rodników alkilowych - podsumowanie

benzylowy

alilowy

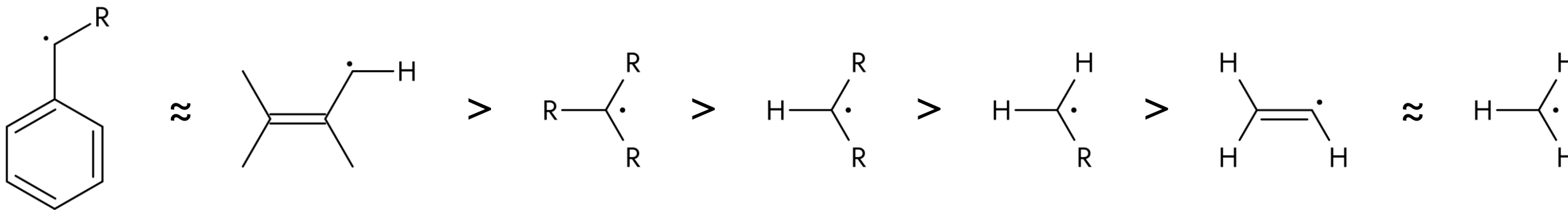
3°

2°

1°

winylowy

metylowy



Efekty wspomagające trwałość rodników alkilowych:

- mezomeryczny (rezonansowy),
- indukcyjny,
- hiperkoniugacja