

Energia dysocjacji wiązania homolitycznego. stabilność rodników alkilowych.

Kiedy atomy łączą się ze sobą i tworzą cząsteczki, w trakcie powstawania wiązań chemicznych dochodzi do wydzielania energii. Proces ten nazywamy egzotermicznym, ponieważ wiąże się z obniżeniem energii układu - cząsteczki mają niższą entalpię niż oddzielne atomy. Na przykład, kiedy dwa atomy wodoru tworzą cząsteczkę H_2 , wydzielą się 436 kJ energii na każdy mol powstałego gazu. Podobnie, przy tworzeniu cząsteczki chloru z dwóch atomów chloru, uwalniane jest 243 kJ/mol. Oznacza to, że tworzenie wiązań kowalencyjnych zawsze wiąże się z wydzielaniem ciepła i ujemną wartością zmiany entalpii ($\Delta H < 0$).



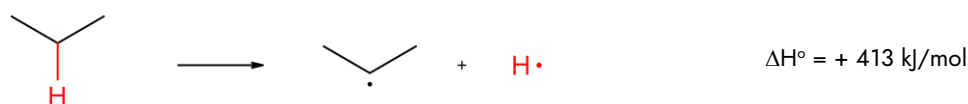
Odwrotnym procesem jest zrywanie wiązań. Aby rozerwać wiązanie chemiczne, musimy dostarczyć do układu energię – jest to więc proces endotermiczny ($\Delta H > 0$). Energia potrzebna do homolitycznego rozerwania wiązania (czyli takiego, w którym każde z atomów zatrzymuje po jednym elektronie tworzącym wcześniej wiązanie) nazywana jest energią dysocjacji wiązania i najczęściej oznacza się ją symbolem ΔH lub BDE (z ang. Bond Dissociation Energy). Na przykład, energia potrzebna do rozerwania wiązania $H-H$ to również 436 kJ/mol - dokładnie tyle, ile wydzielono przy jego tworzeniu. Z tego wynika, że energia dysocjacji wiązania i energia wydzielona przy jego tworzeniu są sobie równe, lecz mają przeciwny znak.



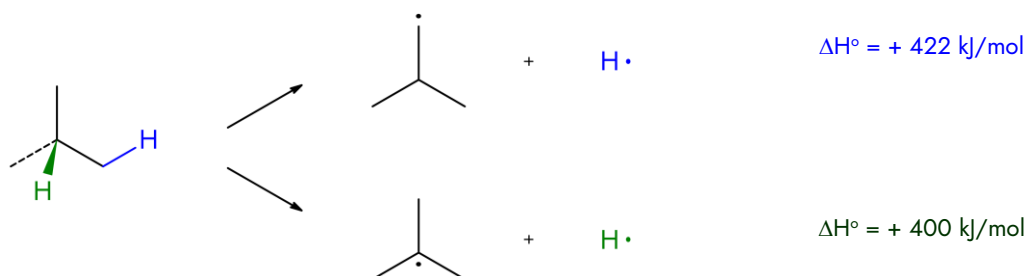
Wiedza o energiach dysocjacji wiązań jest szczególnie przydatna, gdy analizujemy trwałość rodników, czyli cząstek posiadających niesparowany elektron. Stabilność rodnika zależy m.in. od tego, z jakiego atomu węgla oderwał się atom wodoru. Przykładowo, związek propan może dać dwa różne rodniki w wyniku oderwania atomu wodoru: pierwszorzędowy (propylowy) i drugorzędowy (izopropylowy). Energia potrzebna do oderwania wodoru z atomu węgla tworzącego rodnik pierwszorzędowy wynosi około 423 kJ/mol, a w przypadku rodnika drugorzędowego - około 413 kJ/mol. To oznacza, że powstanie rodnika drugorzędowego wymaga

Energia dysocjacji wiązania homolitycznego. stabilność rodników alkilowych.

mniej energii, więc jest on bardziej stabilny. Im mniej energii potrzeba do utworzenia rodnika, tym niższa jest jego energia potencjalna, a tym samym wyższa trwałość.



Podobnie możemy przeprowadzić porównanie dla powstania rodnika *tert*-butylowego (rodnik 3°) i izobutyłowego (rodnik 1°) w stosunku do 2-metylopropanu (dawniej izobutanu):



Porównując obie wartości widać, że różnica w trwałości tych dwóch rodników jest jeszcze większa. Rodek 3° jest bardziej trwały niż 1° o 22 kJ/mol.

Na podstawie takich danych możemy uporządkować względną trwałość rodników alkilowych według ich struktury. Najmniej trwały jest rodek metylowy, a najbardziej – rodek trzeciorzędowy. Ogólna kolejność trwałości wygląda następująco:

rodnik 3° > rodek 2° > rodek 1° > rodek metylowy

Stabilność rodników można wyjaśnić zjawiskiem zwanym **hiperkoniugacją**. Polega ono na delokalizacji niesparowanego elektronu z pustego orbitalu p (na którym ten elektron się znajduje) na sąsiednie wiązania σ , głównie wiązania C–H. Im więcej grup alkilowych otacza węgiel, na którym znajduje się niesparowany elektron, tym więcej możliwych interakcji hiperkoniugacyjnych, a więc większa stabilizacja rodnika.

Energia dysocjacji wiązania homolitycznego. stabilność rodników alkilowych.

W praktyce:

- rodnik trzeciorzędowy ma trzy grupy alkilowe i największą stabilizację,
- rodnik drugorzędowy ma dwie grupy alkilowe i większą możliwość stabilizacji,
- rodnik pierwszorzędowy ma tylko jedną grupę alkilową i słabą możliwość stabilizacji,
- rodnik metylowy nie ma żadnych grup alkilowych, więc nie może być stabilizowany przez hiperkoniugację, dlatego jest najmniej trwały.

Mechanizm hiperkoniugacji działa podobnie do rezonansu, choć dotyczy innych elektronów. Zamiast elektronów z wiązań π (jak w układach sprzężonych), biorą w nim udział elektrony z wiązań σ , które „dzielą się” z pustym orbitalem p atomu węgla. Dzięki temu niesparowany elektron staje się częściowo rozproszony (zdelokalizowany), a cząsteczka bardziej stabilna.

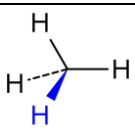
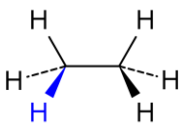
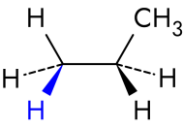
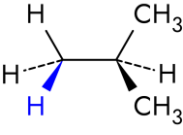
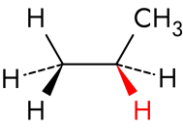
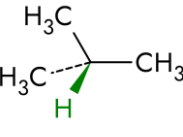
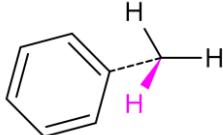
W praktyce oznacza to, że energia potrzebna do oderwania atomu wodoru z alkanu zależy od tego, z jakiego atomu węgla ten wodór pochodzi - i jaki rodnik przy tym powstaje. Oderwanie wodoru z atomu węgla trzeciorzędowego wymaga najmniejszej ilości energii, ponieważ powstaje najbardziej stabilny rodnik. Natomiast oderwanie wodoru z metanu (rodnik metylowy) wymaga najwięcej energii.

Przykładowe wartości energii dysocjacji wiązania C—H w kcal/mol pokazują ten trend:

- metan (CH_4): 440 kJ/mol
- rodnik pierwszorzędowy z propanu: 423 kJ/mol
- rodnik drugorzędowy z propanu: 413 kJ/mol
- rodnik trzeciorzędowy z 2-metylopropanu: 400 kJ/mol

Energia dysocjacji wiązania homolitycznego. stabilność rodników alkilowych.

Przykładowe energie dysocjacji homolitycznej z zaznaczonym odchodzącym atomem wodoru przedstawiono w poniższej tabeli:

Wzór przestrzenny alkanu	Energia dysocjacji [kJ/mol]	Względna stabilność powstałych rodników:
	440	
	421	
	423	
	422	
	413	
	400	
	375	

Podsumowanie:

Im niższa energia dysocjacji, tym łatwiej rozerwać wiązanie i tym stabilniejszy jest powstający rodnik. Właśnie dlatego znajomość wartości energii dysocjacji wiązań jest tak użyteczna przy przewidywaniu trwałości rodników i ich reaktywności w reakcjach chemicznych. Rdnik stabilniejszy tworzy się niższym nakładem energetycznym, a co za tym idzie powinien powstawać szybciej. Powyższa własność będzie odgrywać kluczową rolę w etapie 2a mechanizmu reakcji substytucji rodnikowej w której powstają rodniki alkilowe jako produkty przejściowe.