

## Mechanizm reakcji $S_r$

### Przebieg reakcji $S_r$

Równanie reakcji chemicznej przedstawia jedynie ogólny bilans – wskazuje, jakie substraty ulegają przemianie i jakie produkty powstają, jednak nie dostarcza informacji na temat mechanizmu tej przemiany. Mechanizm reakcji opisuje drogę, jaką pokonują cząsteczki substratów, by przekształcić się w produkty końcowe. Aby go prawidłowo zrozumieć, należy określić:

- liczbę etapów, przez które przebiega reakcja,
- etap decydujący o szybkości całego procesu (zawsze najwolniejszy),
- oraz charakter i rolę cząstek reaktywnych, które biorą udział w przemianie (czyli sposób powstawania i rozpadu wiązań chemicznych).

W przypadku halogenowania alkanów badania wykazały udział rodników alkilowych, co świadczy o tym, że reakcja przebiega z homolitycznym rozerwaniem wiązań. Tego typu reakcje wymagają zainicjowania, czyli dostarczenia energii, która uruchamia cały proces. Jako inicjatory mogą służyć: promieniowanie ultrafioletowe, wysoka temperatura lub nadtlénki organiczne (ROOR). Reakcje te mają charakter łańcuchowy, tzn. po ich rozpoczęciu określone etapy powtarzają się wielokrotnie i samoczynnie, prowadząc do powstania produktów.

Sumarycznie reakcja monochlorowania metanu jest procesem egzotermicznym ( $\Delta H = -105$  kJ/mol) i można ją podzielić na trzy etapy:

#### **Etap 1 - inicjacja:**

Pod wpływem energii (światła UV lub wysokiej temperatury) cząsteczka chloru ulega rozpadowi na dwa atomy chloru. Ten etap wymaga dostarczenia energii odpowiadającej co najmniej wartości energii dysocjacji wiązania Cl–Cl (ok. 243 kJ/mol).

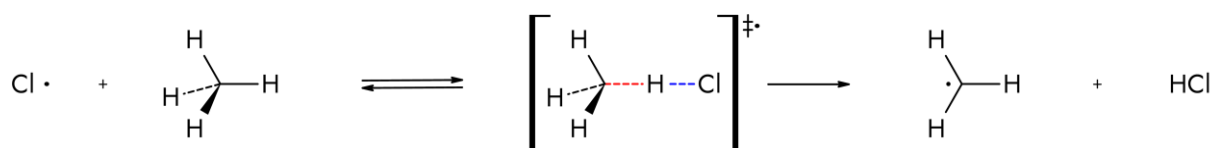


*Rysunek 1. Etap 1 reakcji  $S_r$  - inicjacja*

## Etap 2 - propagacja łańcucha:

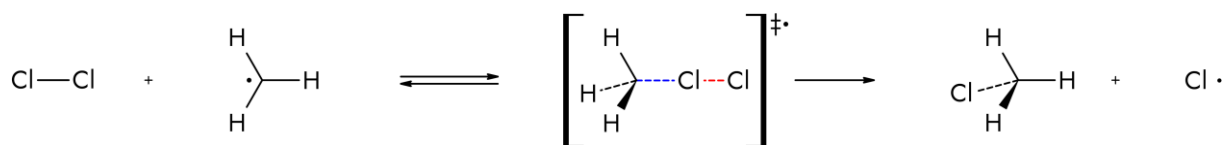
Składa się z dwóch następujących po sobie reakcji:

- (2a) Atom chloru atakuje cząsteczkę metanu i odrywa od niej atom wodoru. W wyniku tego powstaje rodnik metylowy i cząsteczka HCl. Ten etap jest endotermiczny ( $\Delta H = +8,3$  kJ/mol)



Rysunek 2. Etap 2a reakcji S<sub>r</sub> - propagacja - tworzenie rodnika alkilowego

- (2b) Powstały rodnik metylowy reaguje z kolejną cząsteczką chloru, odrywając z niej atom chloru. Tworzy się chlorometan i nowy atom chloru, który może dalej reagować z metanem. Ta reakcja jest silnie egzotermiczna ( $\Delta H = -113$  kJ/mol)



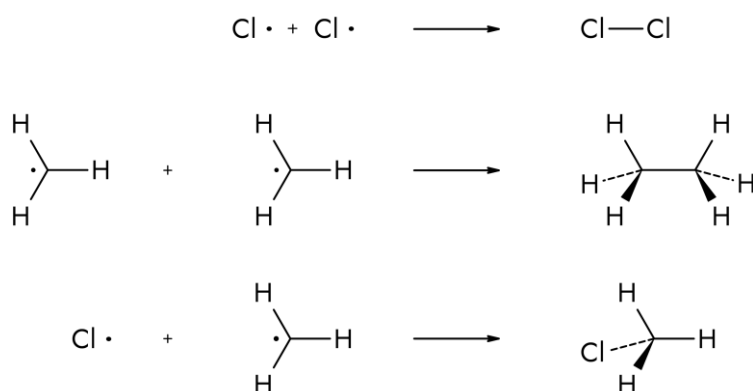
Rysunek 3. Etap 2b reakcji S<sub>r</sub> - propagacja - tworzenie halogenoalkanu i rodnika halogenowego.

Etapy 2a i 2b cyklicznie się powtarzają i odpowiadają za główny przebieg reakcji. Etap 2a jest wolniejszy i dlatego decyduje o całkowitej szybkości reakcji. To właśnie w nim dochodzi do oderwania atomu wodoru z metanu i utworzenia rodnika metylowego – kluczowego produktu pośredniego.

## Etap 3 - terminacja:

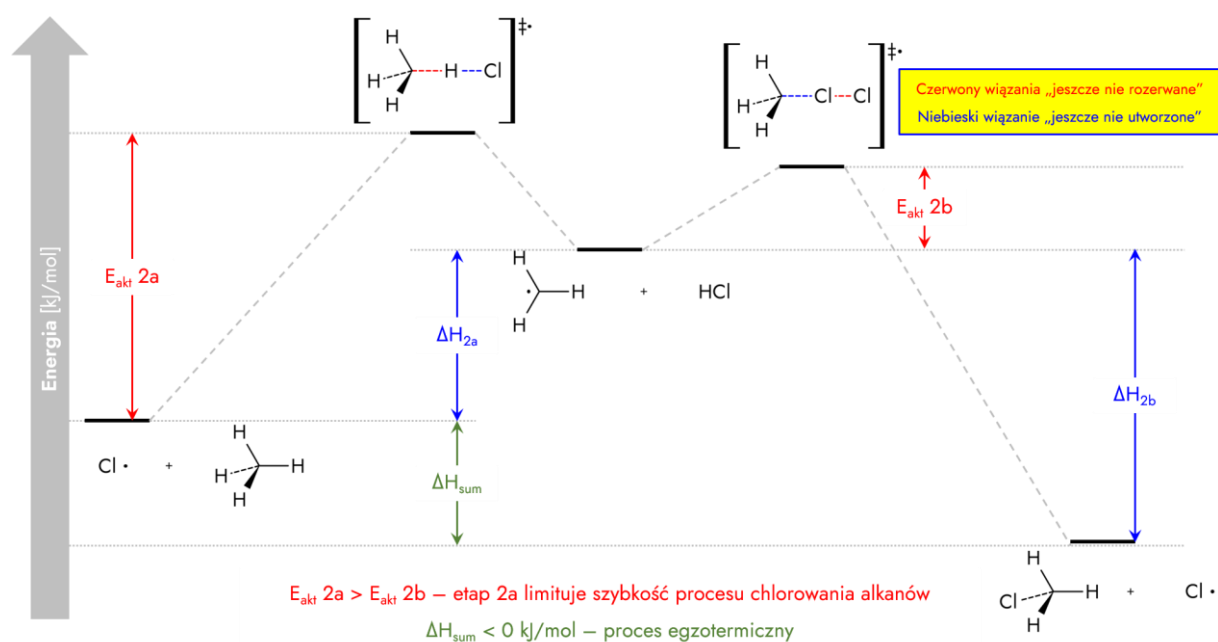
Reakcja może zostać zakończona, gdy dwa rodniki połączą się ze sobą, tworząc trwałą cząsteczkę (Rys. 4). W efekcie kończy się cykl łańcuchowy i reakcja ustaje.

## Mechanizm reakcji S<sub>r</sub>



Rysunek 4. Etap 3 reakcji S<sub>r</sub> - terminacja.

W analizie mechanizmu reakcji nie można ograniczać się jedynie do bilansu energetycznego czyli entalpii reakcji. Kluczowe znaczenie ma także kinetyka reakcji, **czyli szybkość jej przebiegu, która zależy od energii aktywacji oraz temperatury**. Energia aktywacji to minimalna ilość energii potrzebna, by cząsteczki osiągnęły **tw. stan przejściowy - konfigurację, z której może powstać produkt, ale możliwy jest też powrót do substratów**. Należy rozróżniać pojęcia: stan przejściowy (transition state) od produktu pośredniego (intermediate) - ten drugi to zazwyczaj wysokoenergetyczna cząsteczka, która istnieje przez bardzo krótki czas, ale jest możliwa do wyodrębnienia; w halogenowaniu metanu takim produktem pośrednim jest rodnik metylowy.



Rysunek 5. Profil energetyczny reakcji chlorowania metanu.

## Mechanizm reakcji $S_r$

Wizualizacja energetycznego przebiegu reakcji, tzw. profil energetyczny reakcji (Rys. 5) pozwala zobaczyć, że:

- maksima krzywej odpowiadają stanom przejściowym (oznaczone  $\ddagger$ ),
- minimum między nimi to produkt pośredni (rodnik  $\cdot\text{CH}_3$  i  $\text{HCl}$ ),
- najwyższą barierę energetyczną ma etap 2a ( $E_{\text{akt}2a} > E_{\text{akt}2b}$ ), a więc to on jest etapem ograniczającym szybkość całego procesu - decydującym o szybkości reakcji  $S_r$ .

Z tego powodu utworzenie rodnika metylowego z metanu i atomu chloru jest „wąskim gardłem” reakcji i stanowi jej najbardziej energochłonny i najwolniejszy etap. W kolejnej reakcji (2b), która przebiega szybciej, rodniki powstałe wcześniej szybko reagują, podtrzymując łańcuch reakcji.

### **Podsumowanie:**

Halogenowanie alkanów (np. metanu) to reakcja rodnikowa przebiegająca w trzech etapach: inicjacji (tworzenie rodników), propagacji (główne reakcje prowadzące do produktów) i terminacji (zakończenie reakcji). Kluczowy i najwolniejszy etap to oderwanie wodoru z alkanu przez rodnik chloru – ten etap decyduje o szybkości całego procesu. Reakcja zachodzi dzięki energii z UV i/lub wysokiej temperatury (w zależności od halogenu), a jej mechanizm tłumaczy powstawanie produktów i ich ilości.