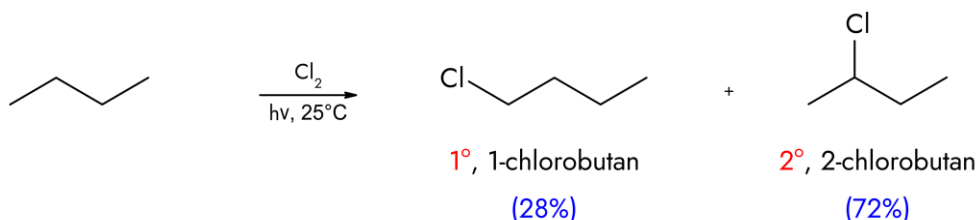


Chlorowanie

W przypadku wyższych alkanów, począwszy od propanu, nie wszystkie atomy wodoru są równoważne pod względem reaktywności. Oznacza to, że podstawienie różnych atomów wodoru może prowadzić do powstania izomerycznych produktów. Przykładem może być reakcja butanu z chlorem (Rys. 1), prowadzona w temperaturze pokojowej pod wpływem promieniowania UV. W jej wyniku otrzymuje się dwa główne produkty: 1-chlorobutan, w którym atom chloru przyłączony jest do pierwszorzędowego atomu węgla, oraz 2-chlorobutan, gdzie chlor znajduje się przy atomie węgla drugorzędowym.



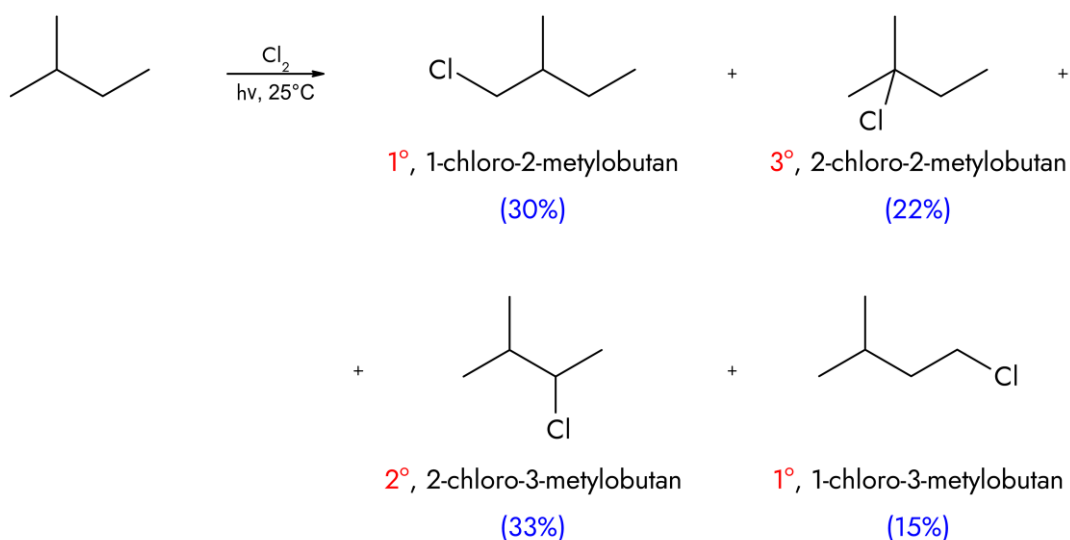
Rysunek 1. Monochlorowanie butanu.

Co ciekawe, proporcje powstałych produktów nie wynikają wyłącznie z liczby dostępnych atomów wodoru określonego typu. Mimo że w cząsteczce butanu znajduje się sześć wodorów związanych z atomami pierwszorzędowymi oraz cztery z drugorzędowymi, to w mieszaninie reakcyjnej dominuje produkt z podstawieniem przy węglu drugorzędowym. Taka nierównowaga pozwala określić względną reaktywność poszczególnych typów atomów wodoru - wystarczy podzielić ilość danego produktu przez liczbę atomów wodoru, których podstawienie do niego prowadzi. Na tej podstawie stwierdzono, że wodory przy węglach drugorzędowych w butanie są niemal czterokrotnie bardziej reaktywne niż te przy węglach pierwszorzędowych:

$$\text{H (1}^\circ) : \text{H (2}^\circ) = (28:6) : (72:4) = 1 : 3,8$$

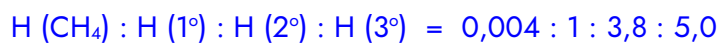
Podobne obserwacje można poczynić, analizując produkty reakcji chlorowania innych alkanów, takich jak metan czy 2-metylobutan (Rys. 2). Porównując udział poszczególnych rodzajów atomów wodoru w powstawaniu chloropochodnych, można ustalić ich względną reaktywność.

Selektywność chlorowania i bromowania w reakcji S_r



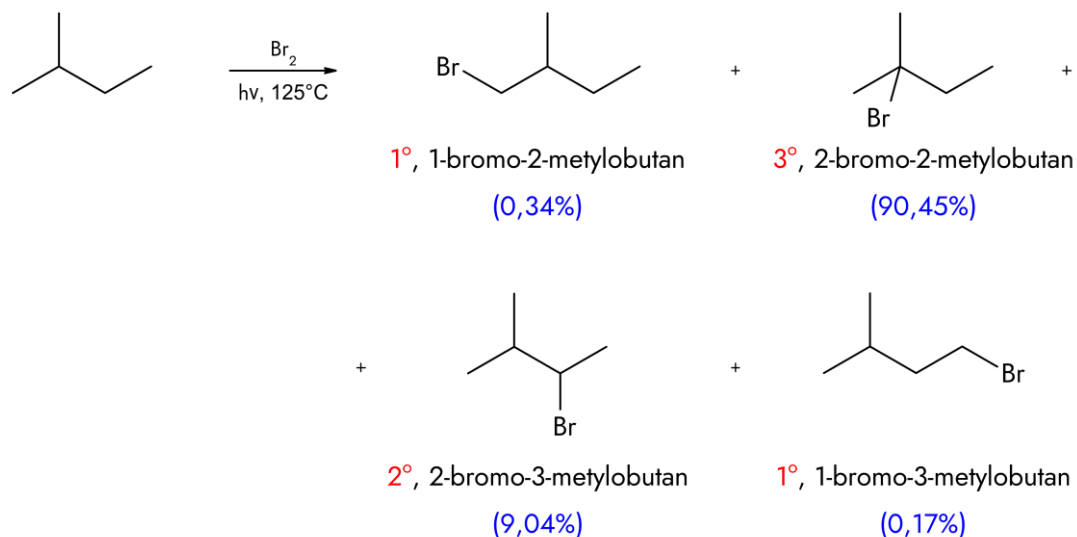
Rysunek 2. Monochlorowanie 2-metylobutanu.

Wynika z tego, że atomy wodoru związane z atomami węgla trzeciorzędowego ulegają podstawieniu nieco łatwiej niż te przy atomach drugorzędowych, choć różnica ta nie jest znacząca. Znacznie większe zróżnicowanie dotyczy natomiast porównania metanu i wyższych alkanów - metan wykazuje najniższą reaktywność. Szereg względnej reaktywności atomów wodoru w reakcji chlorowania alkanów przedstawia się następująco:



Bromowanie

W analogiczny sposób można określić selektywność bromowania alkanów. Przykładowo, analizując skład mieszaniny reakcyjnej po bromowaniu 2-metylobutanu (Rys. 3), również można obliczyć względną reaktywność poszczególnych atomów wodoru.



Rysunek 3. Monobromowanie 2-metylobutanu.

$\text{H (1}^\circ) : \text{H (2}^\circ) : \text{H (3}^\circ) = 1 : 80 : 1600$
--

Wyniki pokazują, że bromowanie przebiega z wyraźnie większą selektywnością niż chlorowanie. W praktyce syntetycznej ma to istotne znaczenie - tylko reakcje o wysokiej selektywności są użyteczne w planowaniu syntez organicznych. Względna reaktywność atomów wodoru w reakcji bromowania alkanów przedstawia się następująco:

Wyjaśnienia dla tej preferencji należy szukać w mechanizmie reakcji, a dokładniej w etapie decydującym o szybkości całego procesu (Etap 2a) - oderwaniu atomu wodoru i utworzeniu rodnika alkilowego. Ponieważ różne typy atomów wodoru prowadzą do powstania rodników o różnej stabilności, dominują te produkty, które powstają z udziałem bardziej trwałych, a więc wyżej rzędowych rodników. W efekcie halogenowanie alkanów preferencyjnie prowadzi do tworzenia pochodnych z podstawieniem w pozycjach o wyższej rzędowości.

„Wczesny” i „późny” stan przejściowy

Różnice w selektywności chlorowania i bromowania alkanów można zrozumieć, odwołując się do postulatu Hammonda, zgodnie z którym, **struktura oraz energia stanu przejściowego zależą od charakteru energetycznego danego etapu reakcji: w przemianach endotermicznych stan przejściowy bardziej przypomina produkty, natomiast w procesach egzotermicznych – substraty.**

W przypadku chlorowania wyższych alkanów ($n > 2$) etap odpowiadający za szybkość reakcji (etap 2a) ma charakter egzotermiczny (wyjątkiem jest reakcja z metanem, gdzie proces ten jest jedynie lekko endotermiczny). Z kolei analogiczny etap w reakcji bromowania przebiega endotermicznie. Oznacza to, że podczas chlorowania stan przejściowy pojawia się wcześniej i jest podobny do substratów (cząsteczki alkanu R-H i rodnika chloru Cl·), a bariera energetyczna jest zbliżona do energii tych substratów. W przypadku bromowania, ponieważ kluczowy etap jest endotermiczny (etap 2a), stan przejściowy przypomina raczej produkty (rodnik alkilowy R· i cząsteczkę HBr), a więc osiągany jest później i ma energię podobną do tych produktów.

Schematy, towarzyszące temu wyjaśnieniu, pokazujące kontrast między „wczesnym” stanem przejściowym charakterystycznym dla chlorowania a „późnym” stanem przejściowym właściwym dla bromowania przedstawiono na Rys. 4 i Rys. 5.



Rysunek 4. Etap 2a reakcji chlorowania alkanu ukazujący proces tworzenia "wczesnego" stanu przejściowego.

Selektywność chlorowania i bromowania w reakcji S_r



Rysunek 5. Etap 2a reakcji bromowania alkanu ukazujący proces tworzenia "późnego" stanu przejściowego.

Podsumowanie:

W reakcjach halogenowania wyższych alkanów (od propanu wzwyż) **atomy wodoru różnią się reaktywnością w zależności od rzędowości atomu węgla**, z którym są związane. W efekcie podstawienia powstają różne izomery. Przykład butanu pokazuje, że choć więcej jest wodoru przy węglach pierwszorzędowych, to częściej dochodzi do podstawienia przy atomach drugorzędowych - ze względu na większą reaktywność tych pozycji.

Obliczając względną reaktywność (ilość produktu/liczba odpowiednich atomów H), można ustalić, że wodory przy atomach trzeciorzędowych są najbardziej reaktywne, następnie drugorzędowe, a najmniej – pierwszorzędowe, a najmeniej te w metanie. Bromowanie jest procesem bardziej selektywnym niż chlorowanie, co czyni je cenniejszym w syntezie organicznej.

Różnice w reaktywności wynikają z mechanizmu reakcji - w kluczowym etapie (etap 2a) tworzą się rodniki alkilowe, których trwałość zależy od rzędowości. Im bardziej stabilny rodnik, tym chętniej tworzy się dany produkt halogenowania.

W Tab. 1 przedstawiono porównanie względnej reaktywności chlorowania i bromowania alkanów.

Tabela 1. Względna reaktywność atomów wodoru w reakcji chlorowania i bromowania alkanów w funkcji ich rzędowości.

Rodzaj H	Reaktywność względna chlorowania	Reaktywność względna bromowania
Metanowy	0,004	-
1°	1 (punkt odniesienia)	1 (punkt odniesienia)
2°	3,8	ok. 80
3°	5,0	ok. 1600

Selektywność chlorowania i bromowania w reakcji S_r

Stan przejściowy w reakcji chlorowania, jako procesie egzotermicznym, powstaje wcześniej i przypomina substraty, co skutkuje niską selektywnością. Z kolei w reakcji bromowania, będącej endotermiczną, stan przejściowy przypomina produkty i powstaje późno, co sprzyja większej selektywności reakcji. Wynika z tego, że im późniejszy (bardziej „produkto-podobny”) stan przejściowy, tym większe znaczenie ma stabilność powstającego rodnika.