

Czy rodniki alkilowe ulegają wewnętrznemu przegrupowaniu ?

W analizie reakcji substytucji rodnikowej zakładamy, że ilość powstających izomerycznych produktów odpowiada względnym szybkościom tworzenia się poszczególnych rodników z odpowiadających im alkanów. Na przykład w reakcji chlorowania 2-metylopropanu (izobutanu) otrzymuje się dwa razy więcej 1-chloro-2-metylopropanu (chlorek 1°) niż 2-chloro-2-metylopropanu (chlorek 3°). Na tej podstawie wnioskujemy, że rodniki pierwszorzędowe tworzą się w tej reakcji około dwa razy szybciej niż trzeciorzędowe.

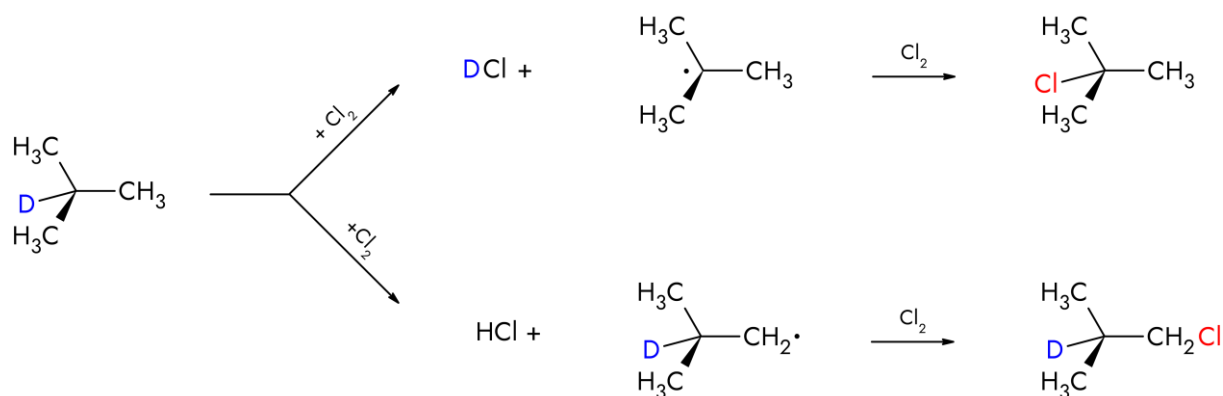
Można jednak zadać pytanie: skąd wiadomo, że każdy rodnik pierwszorzędowy rzeczywiście przekształca się w odpowiedni chlorek pierwszorzędowy a każdy rodnik 3° przekształca się w odpowiedni chlorek 3° ? A może rodniki ulegają przegrupowaniu zanim zareagują z cząsteczką chloru?

Jak się okazuje to nie jest mało znacząca wątpliwość – dowiemy się, analizując reakcję addycji elektrofilowej, że karbokationy, czyli dodatnio naładowane pośrednie cząstki w wielu reakcjach, mogą się przegrupowywać, przekształcając się z mniej trwałych w bardziej stabilne formy. Czy zatem wolne rodniki alkilowe mogą zachowywać się podobnie?

Na to pytanie postanowili odpowiedzieć chemicy H. C. Brown i G. Russell, badając reakcję chlorowania 2-metylopropanu. Wybrali ten związek, ponieważ różnica trwałości między powstającymi rodnikami pierwszo- i trzeciorzędowymi jest w tym przypadku bardzo duża (ok. 22 kJ/mol) - jeśli więc przegrupowanie miałoby zachodzić, to właśnie tu byłoby to najbardziej prawdopodobne.

Aby sprawdzić, czy rodniki ulegają przegrupowaniu, naukowcy przygotowali izobutan oznakowany izotopami wodoru - użyli **deuteru** (^2H lub **D** tzw. ciężkiego wodoru) i zwykłego wodoru (^1H). Poddali ten związek reakcji fotochemicznego chlorowania i dokładnie przeanalizowali produkty, mierząc ilości powstającego HCl i DCl - Rys. 1.

Przegrupowanie rodników alkilowych w S_r



Rysunek 1. Schemat reakcji doświadczenia przeprowadzonego przez H. C. Browna i G. Russella jednoznacznie wskazujący, że rodniki alkilowe w reakcji halogenowania poszczególnych alkanów nie ulegają wewnętrznemu przegrupowaniu.

Wynik eksperymentu był jednoznaczny: stosunek DCl do HCl odpowiadał stosunkowi ilości chlorków trzeciorzędowego i pierwszorzędowego. Oznacza to, że oderwanie trzeciorzędowego atomu wodoru (czyli deuteru) prowadziło wyłącznie do powstania odpowiedniego trzeciorzędowego chlorku. Nie zaobserwowano żadnych oznak przegrupowania rodników w stanie przejściowym.

Wniosek: rodniki alkilowe nie przegrupują się tak, jak karbokationy - przynajmniej w tego typu reakcjach. Otrzymywany produkt rzeczywiście odzwierciedla miejsce, z którego został oderwany atom wodoru.

Podsumowanie:

W reakcji substytucji rodnikowej 2-metylopropanu (izobutanu) ilość izomerycznych produktów odpowiada miejscom oderwania atomu wodoru - czyli tworzeniu się odpowiednich rodników. Badania H. C. Browna i G. Russella wykazały, że wolne rodniki nie ulegają przegrupowaniu, w przeciwieństwie do karbokationów. Eksperyment z użyciem deuteru i zwykłego wodoru jednoznacznie potwierdził, że miejsce oderwania wodoru decyduje o strukturze końcowego produktu.