

# Reakcje rodnikowe



KATEDRA  
CHEMII

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych

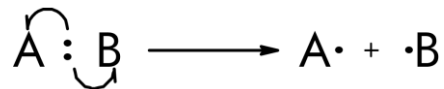
Akademia Tarnowska

mail: [p\\_niemiec@atar.edu.pl](mailto:p_niemiec@atar.edu.pl)

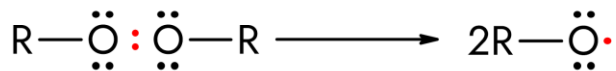
www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

# Jak powstają i jak reagują rodniki?

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

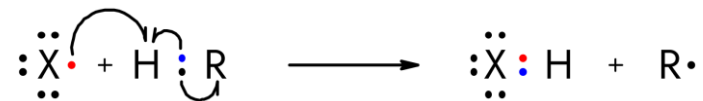
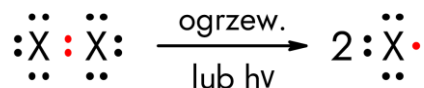


Homoliza nadtlenu dialkylowego



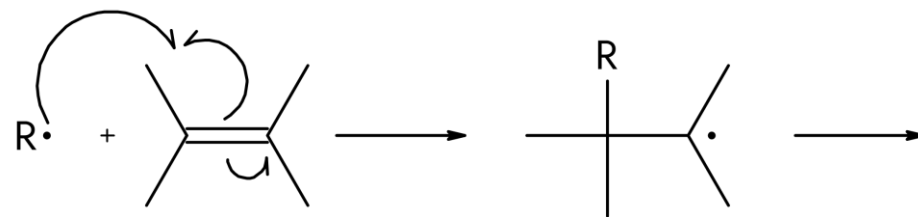
Rodnik alkoksylowy

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



reaktywny  
rodnik  
pośredni

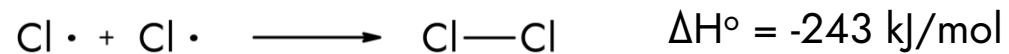
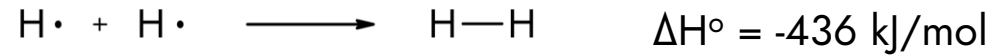
Produkt pośredni –  
rodnik alkilowy  
(reaguje dalej)



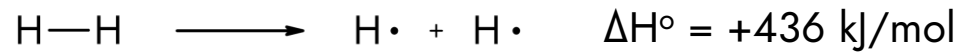
Reaktywny  
rodnik  
alkilowy

Nowy  
rodnikowy  
produkt  
pośredni

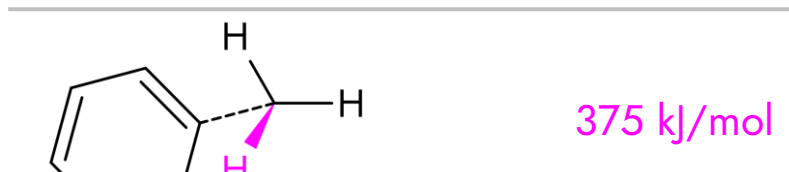
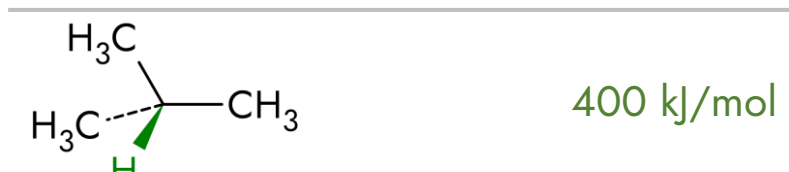
## Energie dysocjacji wiązania chemicznego a trwałość rodników



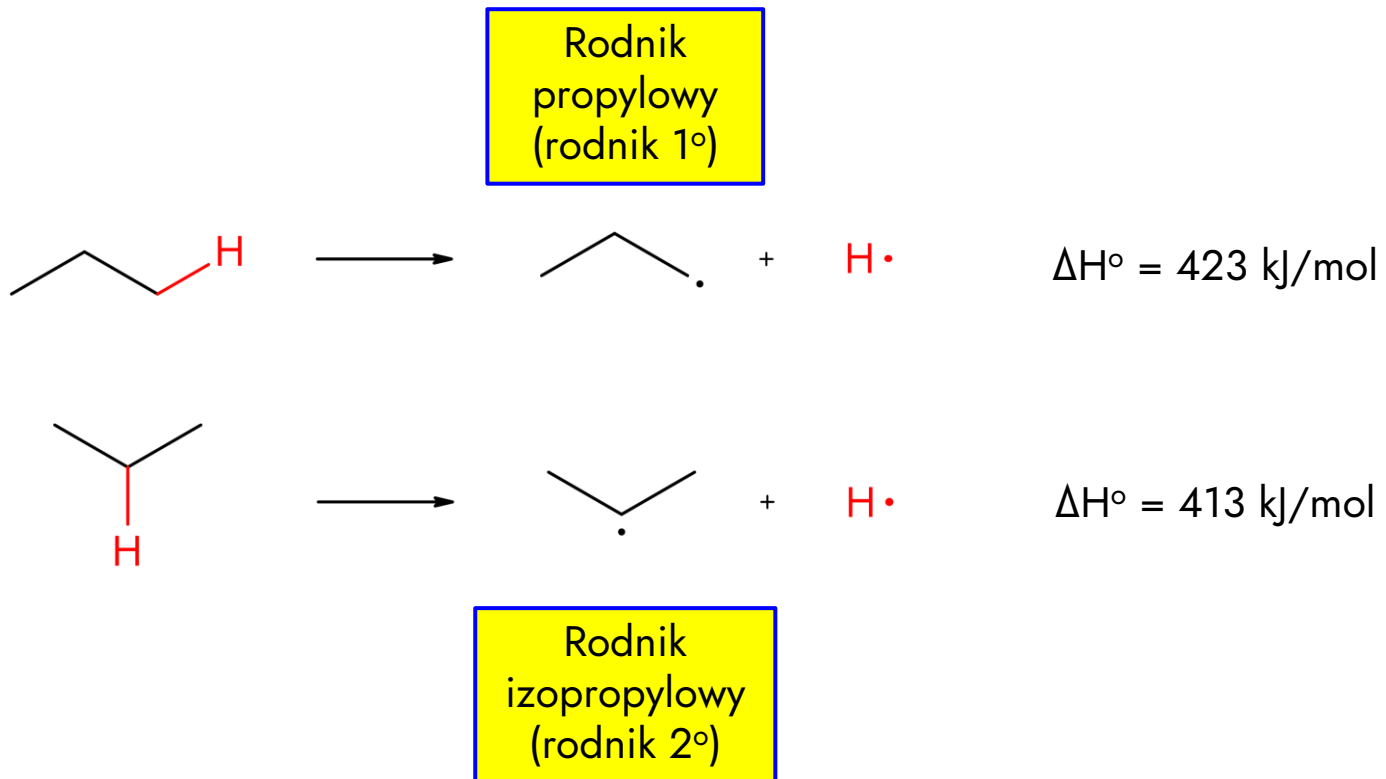
Tworzenie wiązania jest procesem egzotermicznym  
 $\Delta H < 0 \text{ kJ/mol}$



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



# Energie dysocjacji wiązania chemicznego a trwałość rodników



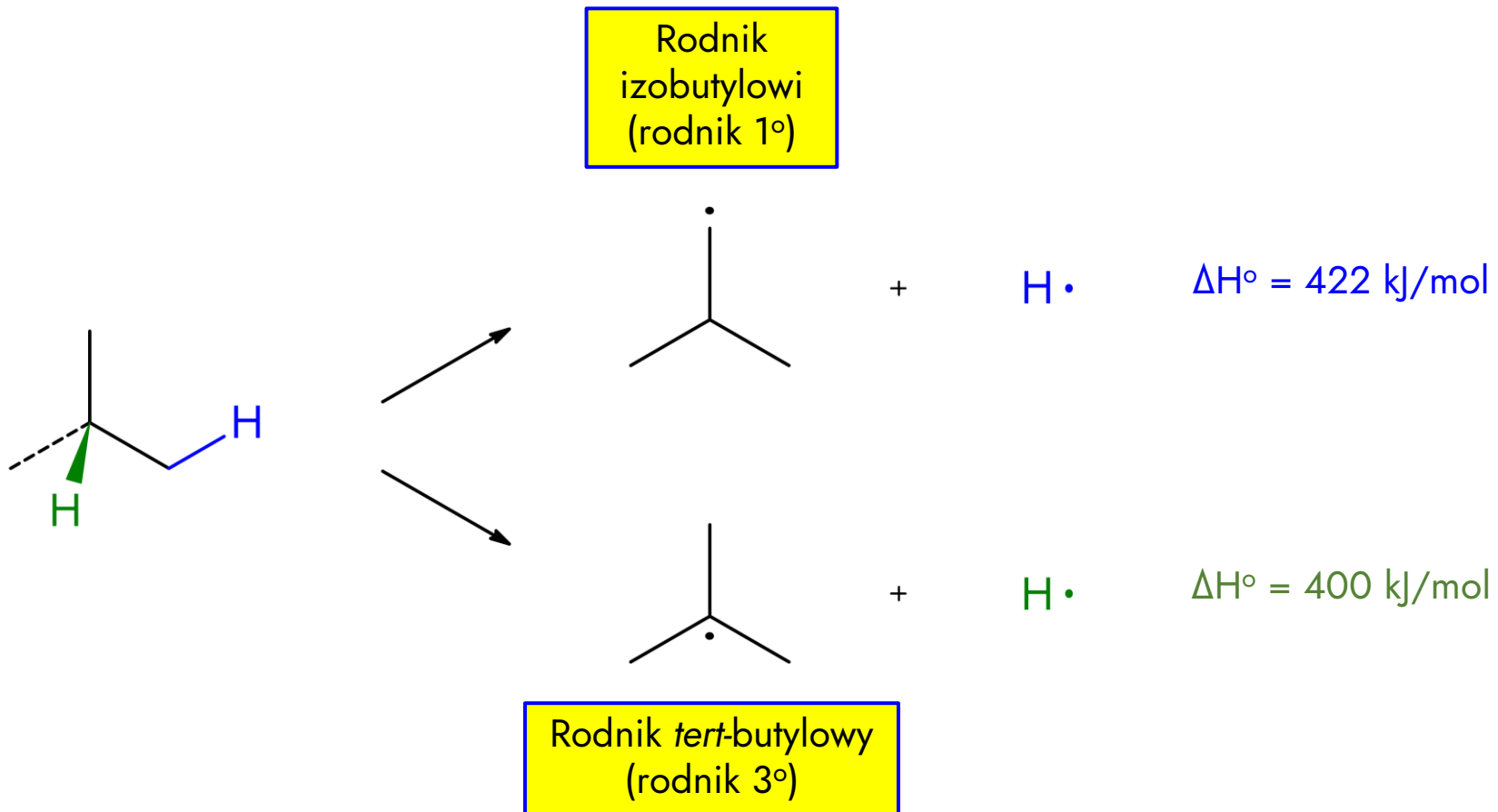
$$\Delta H^\circ (1^\circ) > \Delta H^\circ (2^\circ)$$

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

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

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

# Energie dysocjacji wiązania chemicznego a trwałość rodników



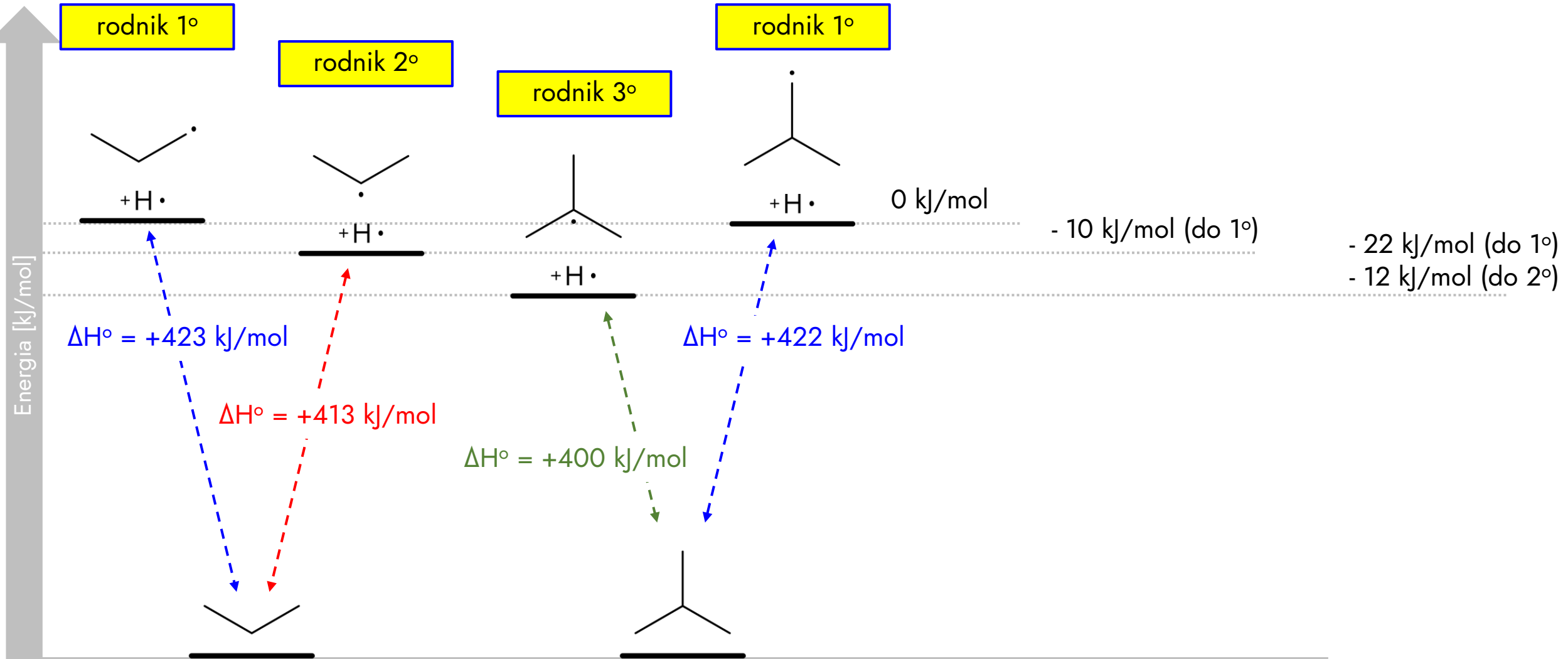
$$\Delta H^\circ (1^\circ) > \Delta H^\circ (3^\circ)$$

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

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

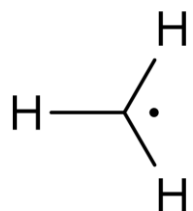
$$\Delta(\Delta H^\circ) = 22 \text{ kJ/mol}$$

# Energie dysocjacji wiązania chemicznego a trwałość rodników



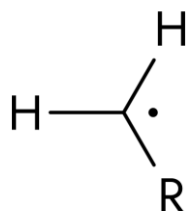
## Energie dysocjacji wiązania chemicznego a trwałość rodników

rodnik  
metylowy



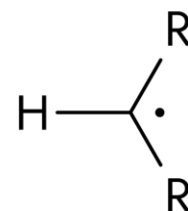
<

rodnik 1°



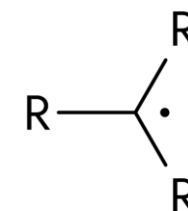
<

rodnik 2°



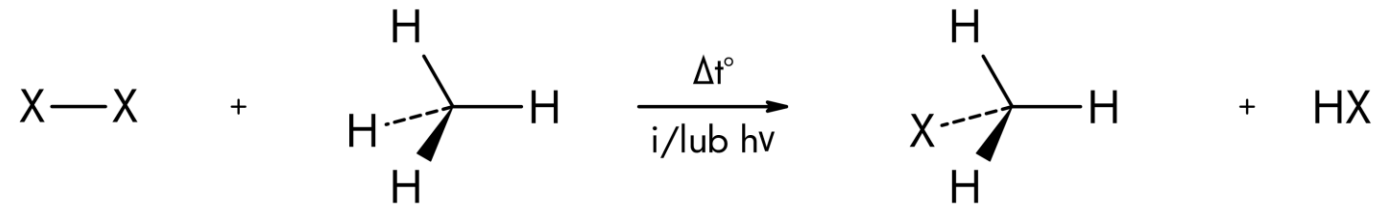
<

rodnik 3°



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

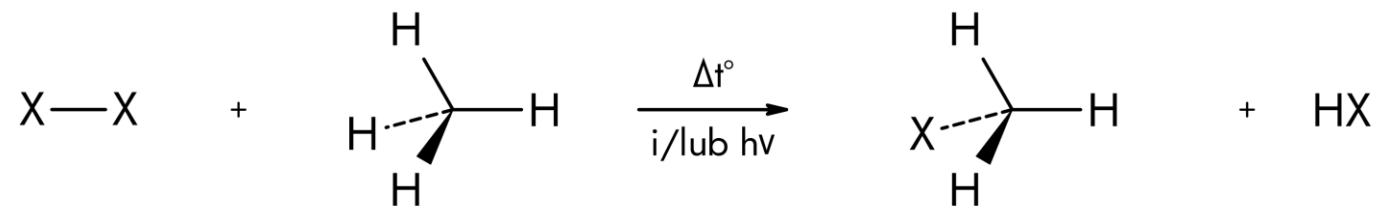
## Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$ , $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



### 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  $\Delta H$ )

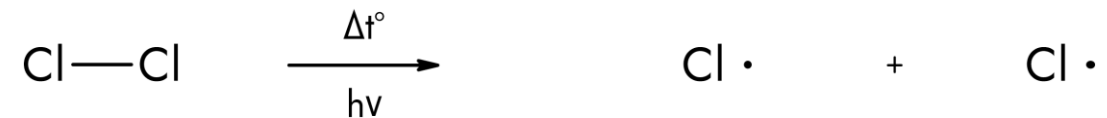
## Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$ , $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



### Etapy reakcji halogenowania alkanów:

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

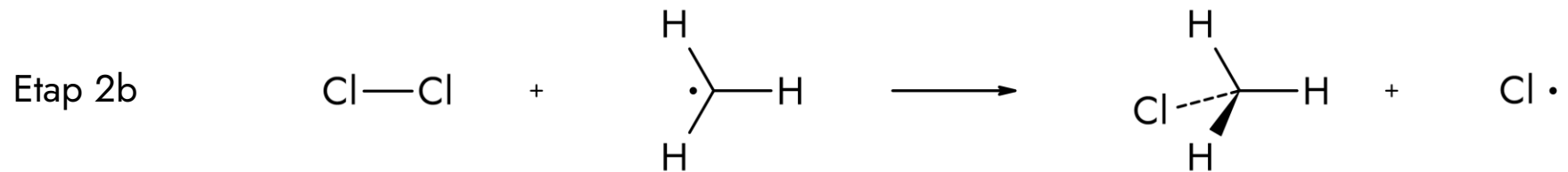
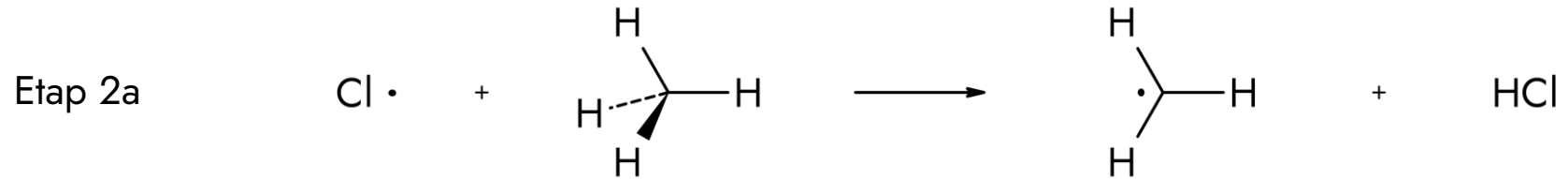
## Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$ , $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



### Etap 1: Inicjacja – warunki:

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

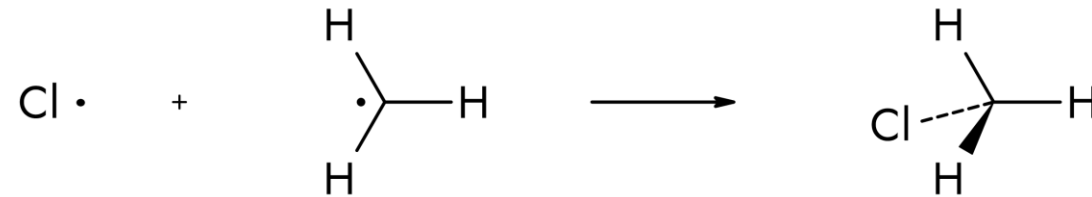
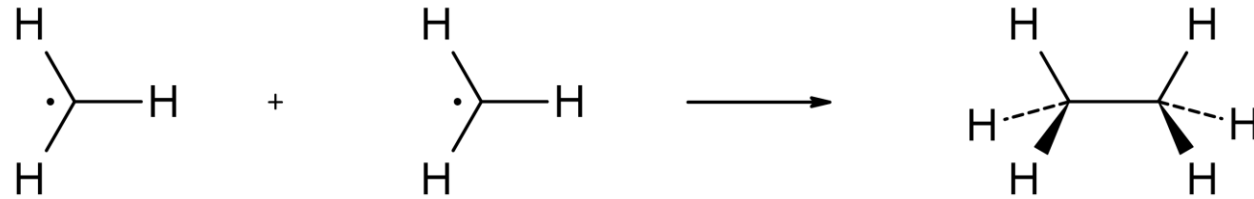
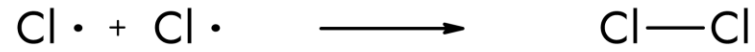
## Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$ , $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



### Etap 2: Propagacja

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

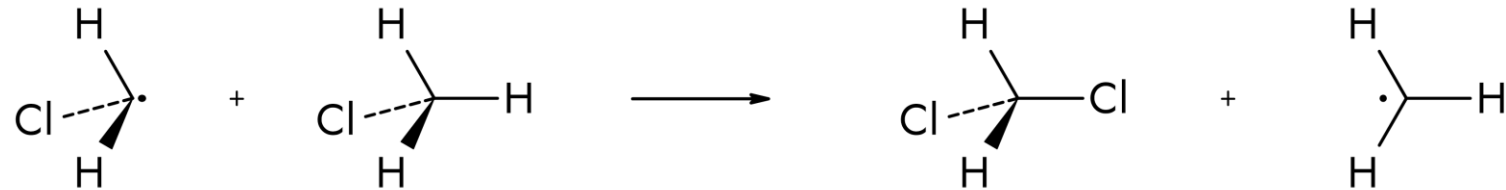
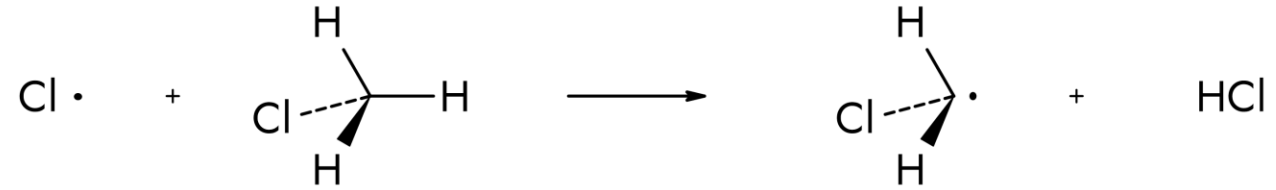
## Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$ , $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$



### Etap 3: Terminacja - przerywanie łańcucha reakcji

- W produktach reakcji brak rodników

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

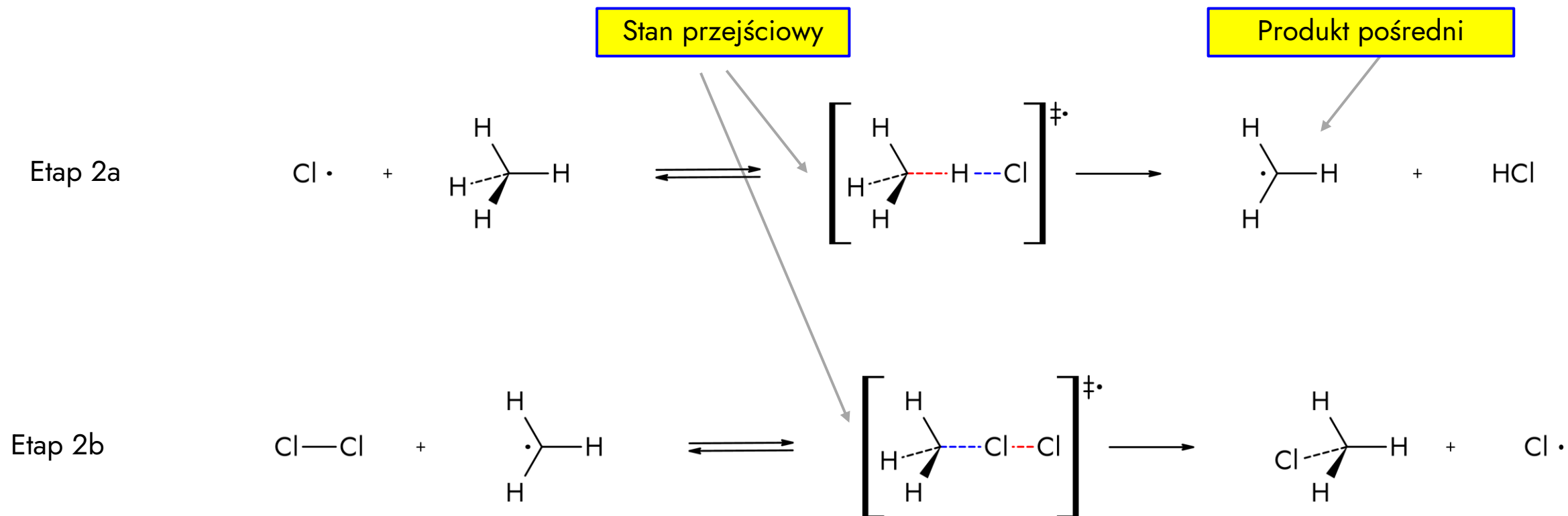


Reakcje następcze

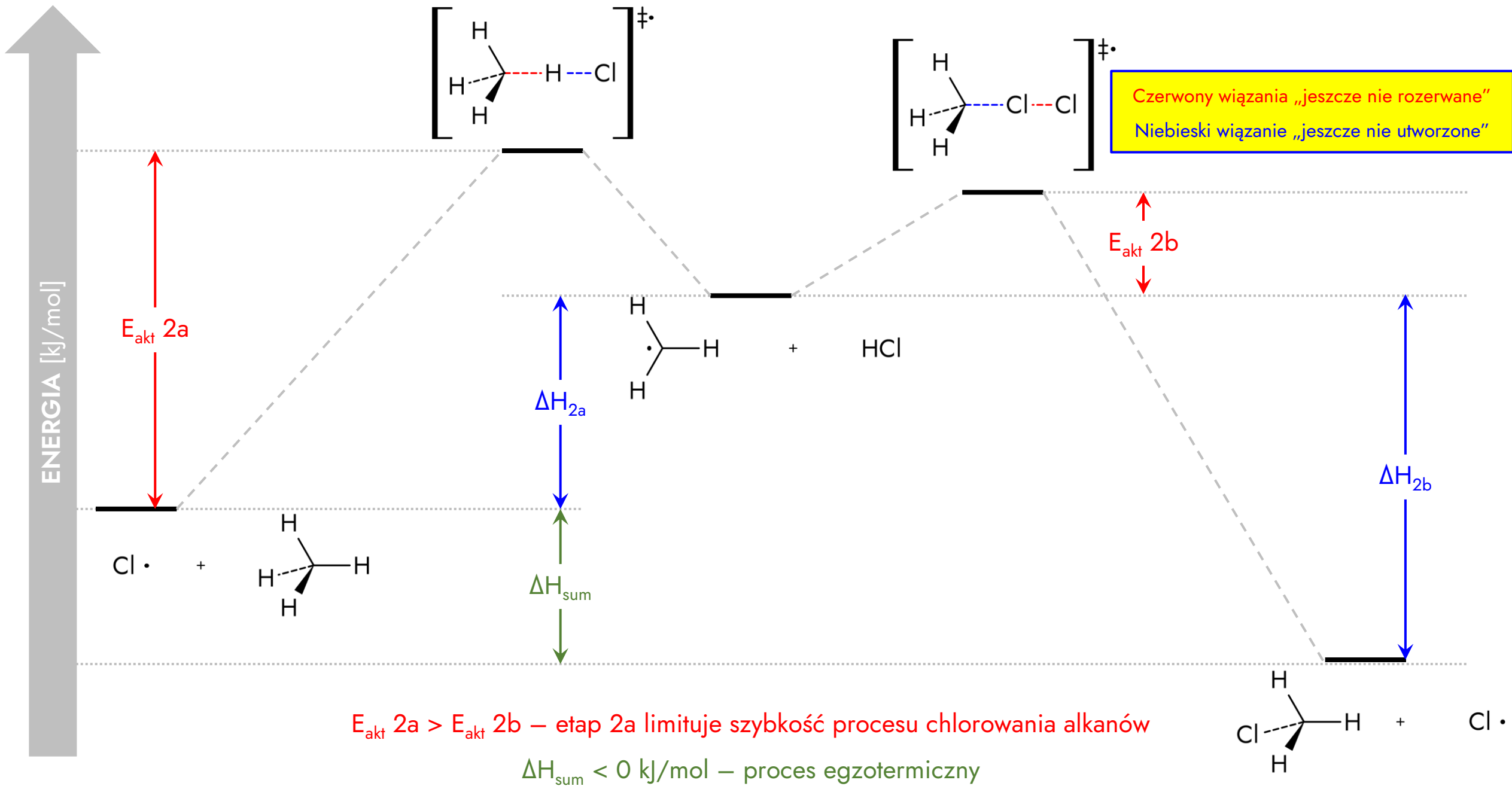
## Reakcje alkanów z halogenami: np. $\text{CH}_4 + \text{X}_2$ , $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$

Szybkość reakcji halogenowania:

- zależna od energii aktywacji ( $E_{\text{akt}}$ ) 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
$\Delta H_{2a}$	$\text{CH}_4\cdot + \text{H} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HX}$	-126	+8,3	+73	+141
$\Delta H_{2b}$	$\cdot\text{CH}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}\cdot$	-305	-113	-104	-87
$\Delta H_{\text{sum}}$	<b><math>\text{CH}_4 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{HX}</math></b>	<b>-431</b>	<b>-105</b>	<b>-29</b>	<b>+58</b>

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

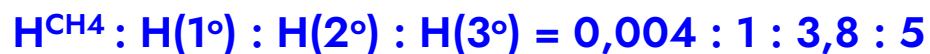
X	F	Cl	Br	I
$E_{\text{akt}}$ (kJ/mol)	ok +5	ok. +16	ok. +69	ok. + 140
Szybkość x $10^6$	300 000	18 000	0,015	$2 \times 10^{-9}$

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

## Selektywność chlorowania

- mechanizm identyczny jak dla CH<sub>4</sub>;
- nie wszystkie atomy H są równocenne;
- produkty izomeryczne;

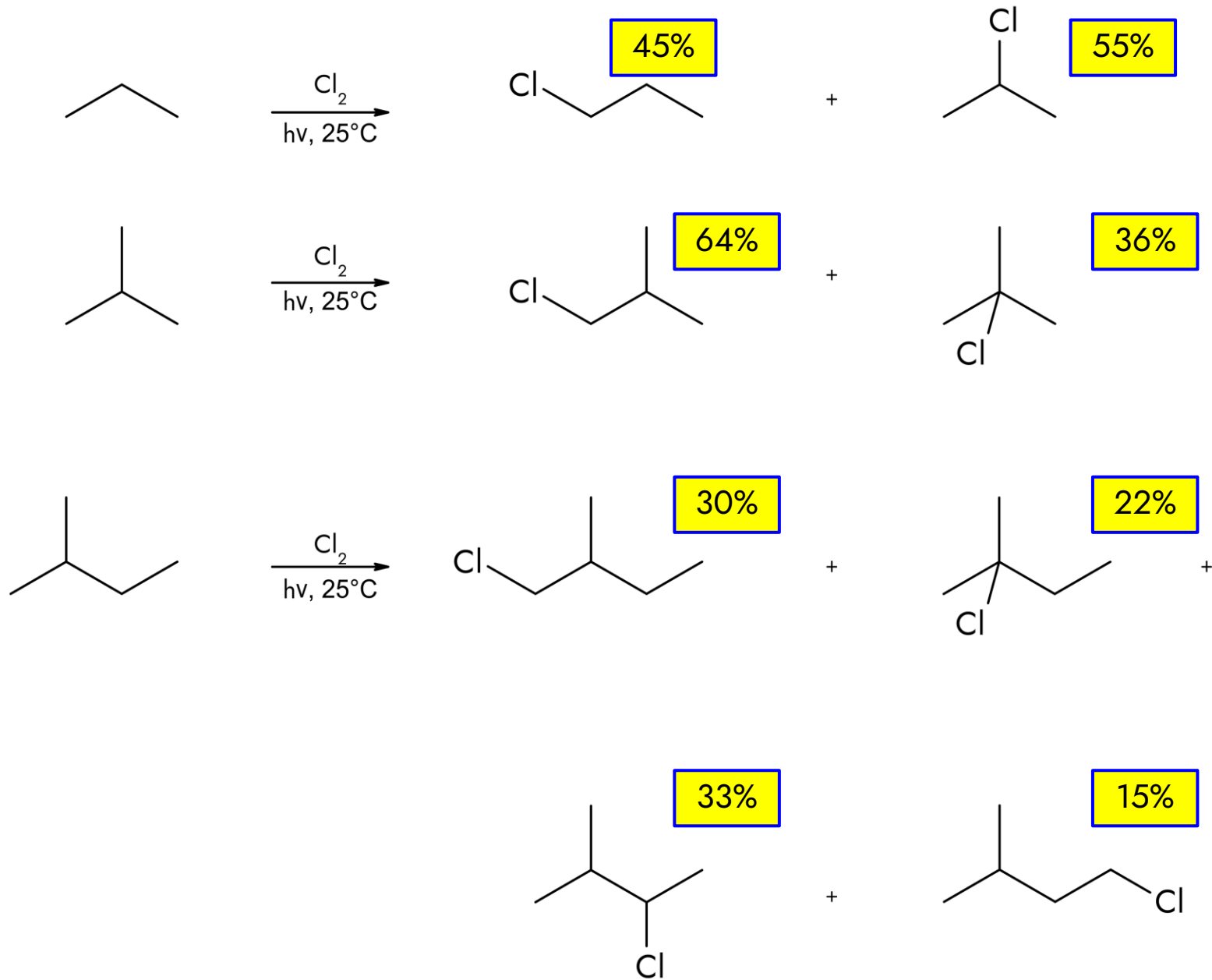
Względna reaktywność at. H:



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

4 x bardziej reaktywny niż 1°, itd.

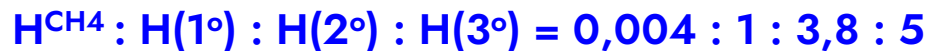
**Chlorowanie alkanów nie jest selektywne!**



## Selektywność chlorowania

- mechanizm identyczny jak dla CH<sub>4</sub>;
- nie wszystkie atomy H są równocenne;
- produkty izomeryczne;

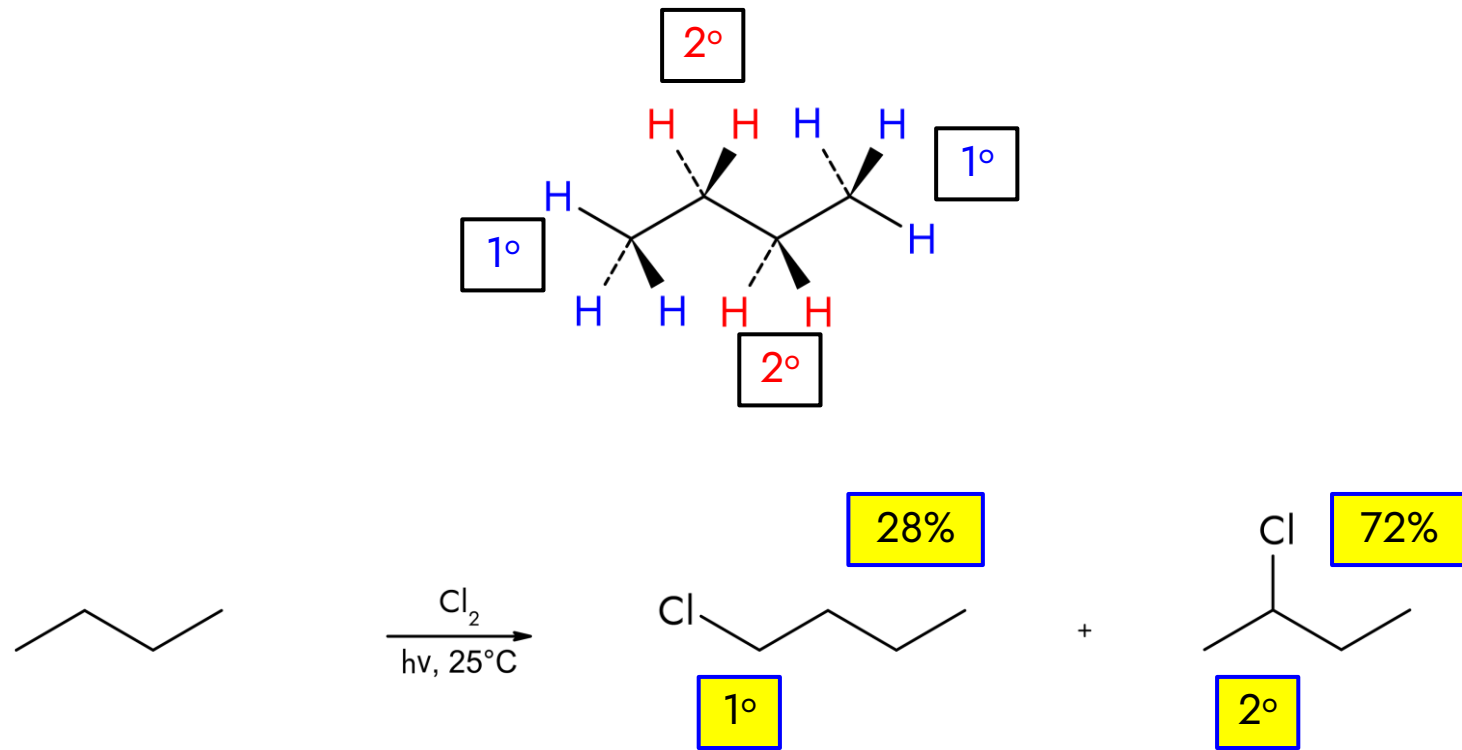
Względna reaktywność at. H:



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

4 x bardziej reaktywny niż 1°, itd.

**Chlorowanie alkanów nie jest selektywne!**



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

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

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

## Selektywność bromowania

- mechanizm identyczny jak dla  $\text{CH}_4$ ;
- nie wszystkie atomy H są równocenne;
- produkty izomeryczne;

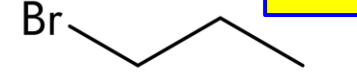
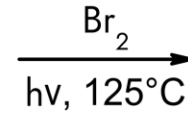
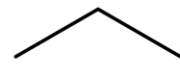
Względna reaktywność at. H:

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

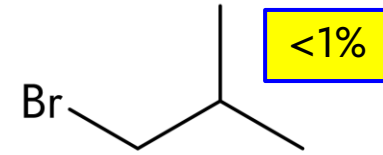
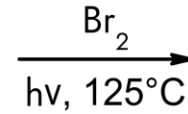
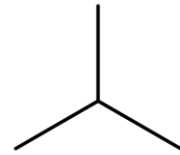
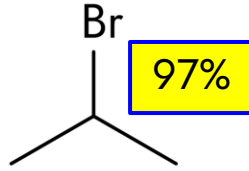
każdy  $2^\circ$  at H (w reakcji z bromem) jest ok.

82 x bardziej reaktywny niż  $1^\circ$ , itd.

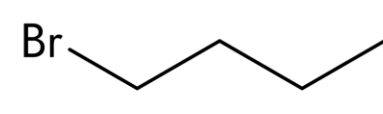
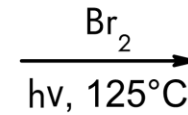
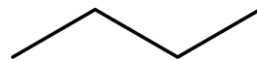
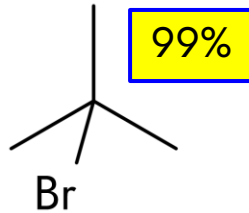
**Bromowanie alkanów jest selektywne!**



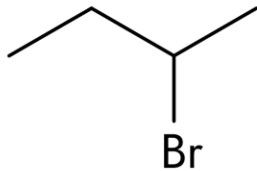
+



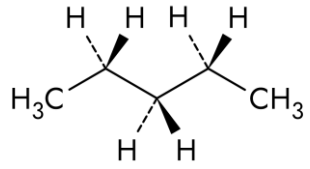
+



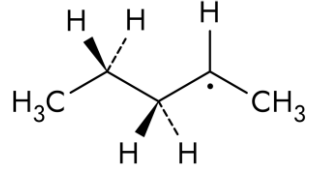
+



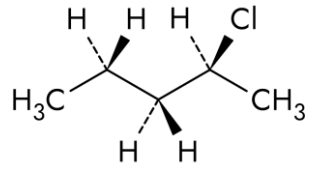
# Stereochemia produktów halogenowania alkanów



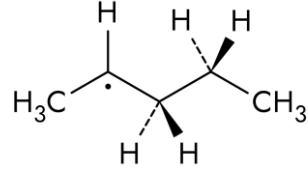
pentan



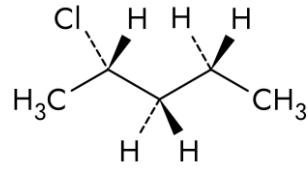
2°



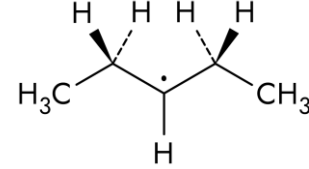
chiralne



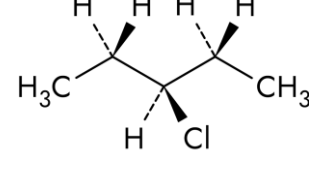
2°



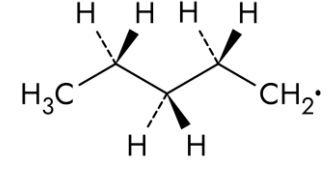
chiralne



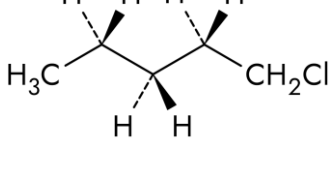
2°



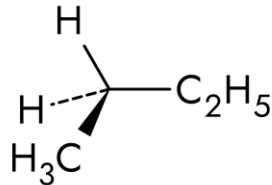
achiralne



1°

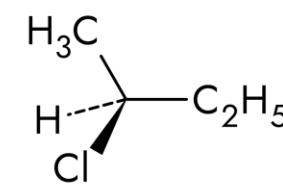
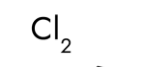
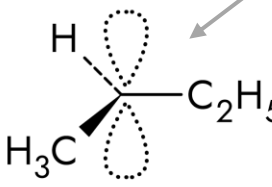
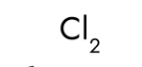
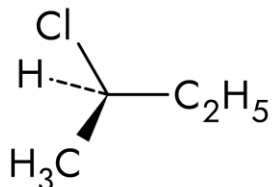


achiralne



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

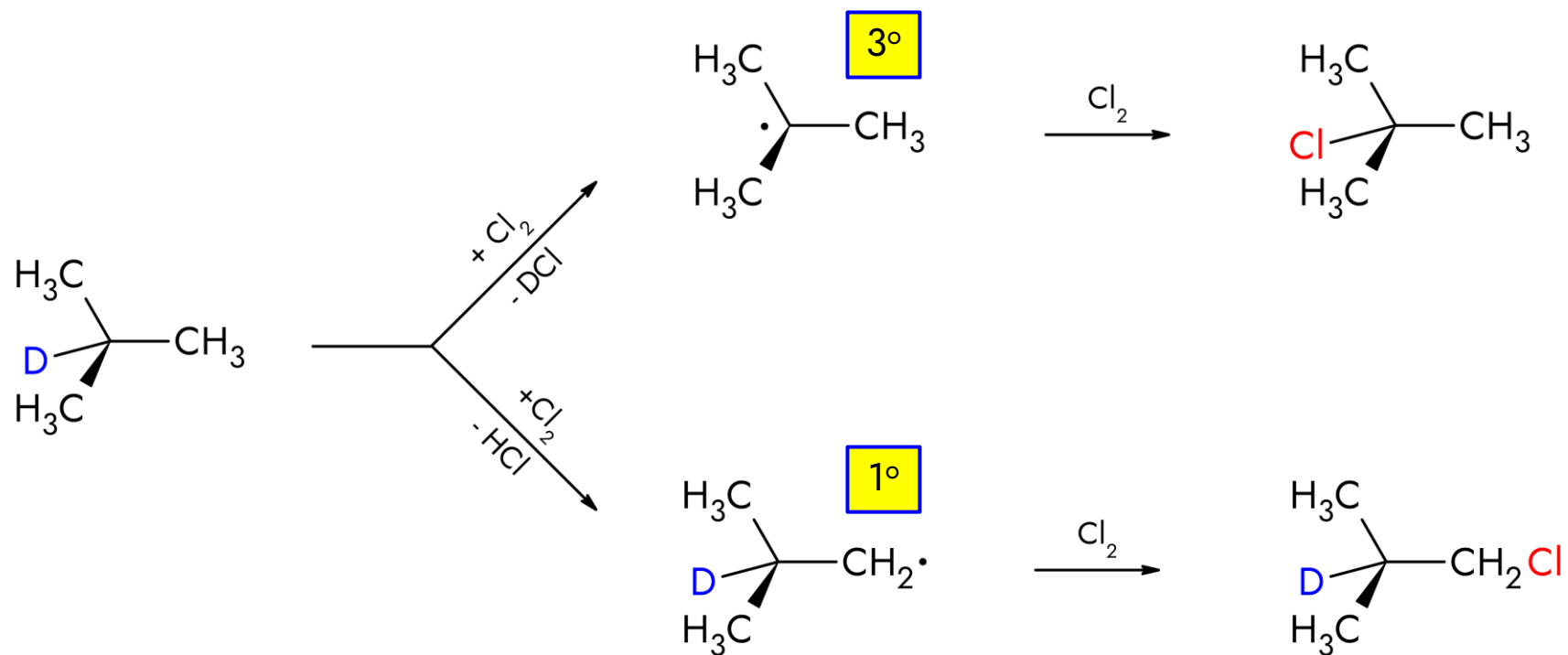


(2S)-2-chlorobutan

enancjomery

# Przegrupowanie rodników alkilowych

Czy rodniki alkilowe ulegają wewnętrznemu przegrupowaniu ?



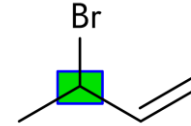
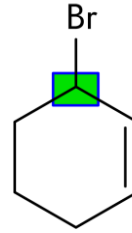
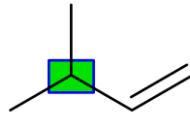
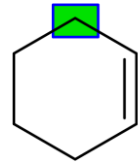
Doświadczenie:

- oderwanie 1° atomu wodoru o utworzenia chlorku izobutyli;
- oderwanie 3° atomu wodoru prowadziło do utworzenia chlorku *tert*-butyli;

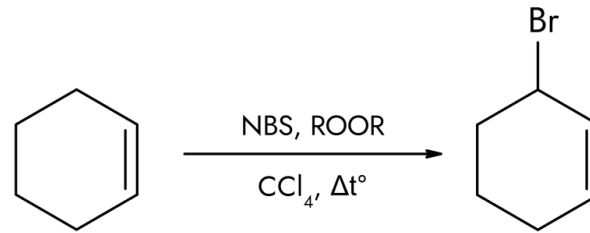
**Rodniki alkilowe nie ulegają wewnętrznemu przegrupowaniu!**

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

Allilowe atomy C

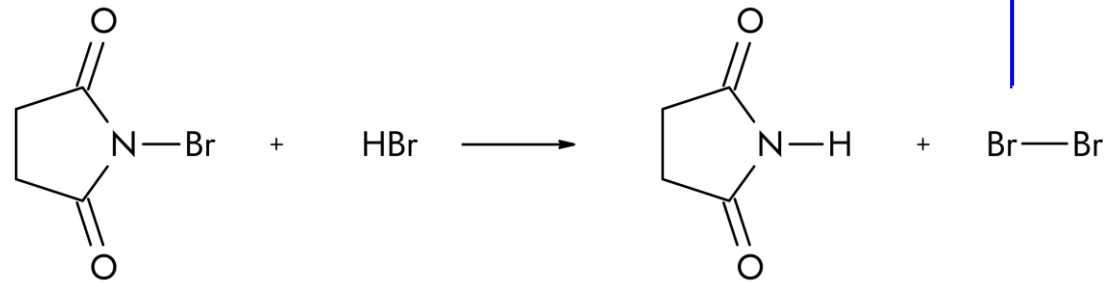


NBS – N-bromosukcynoimid  
źródło bromu,

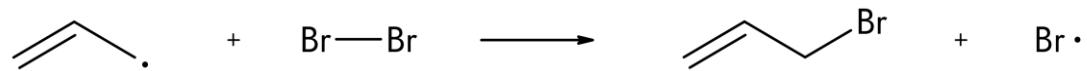
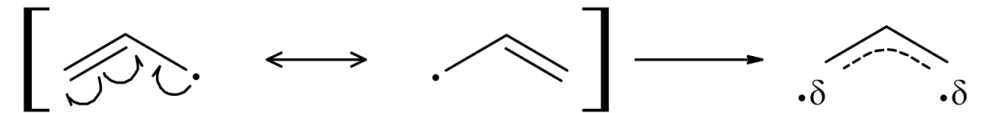
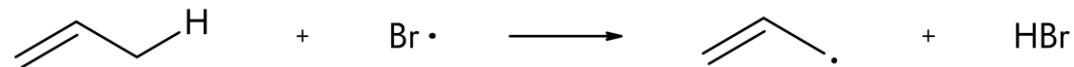
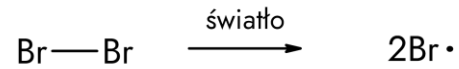


Niepolarny rozpuszczalnik  
(bardzo ważne)

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

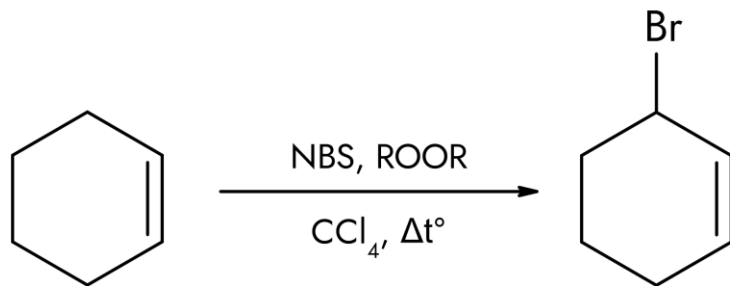


Stężenie bromu jest małe,  $S_R > A_E$

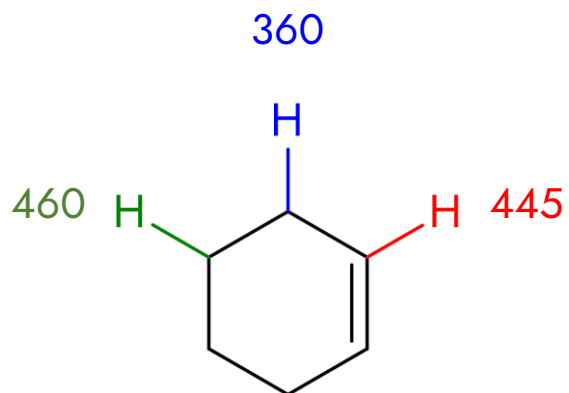


Struktury rezonansowe  
bezpośredni wpływ na  
regioselektywność reakcji

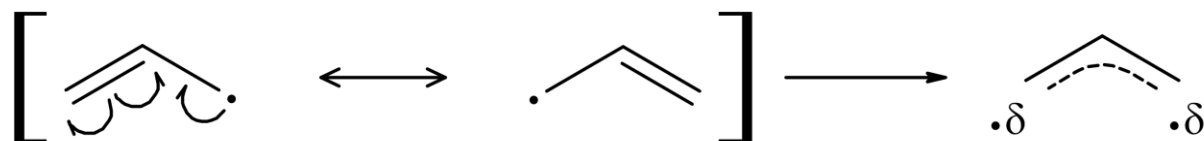
## Addycja rodnikowa HBr ( $A_R$ ) – regioselektywność



Wydajność dla bromowania  
cykloheksenu 85%



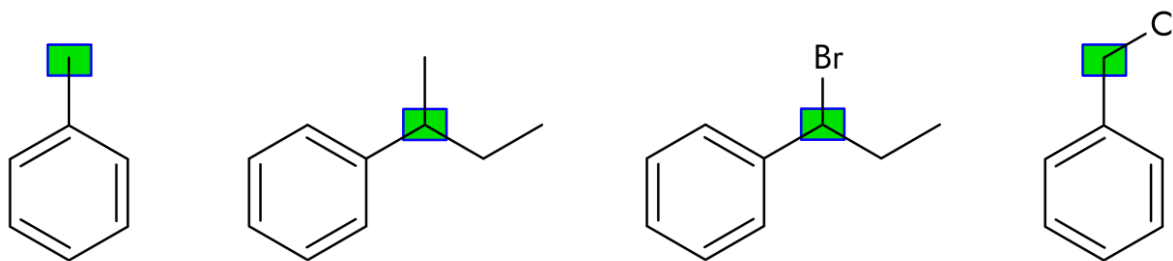
Energie homolitycznego  
rozpadu wiązań C-H w kJ/mol



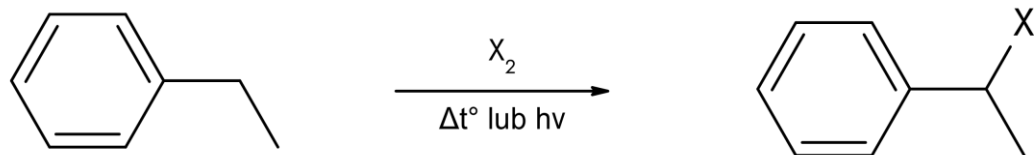
Na skutek efektu mezomerycznego nie można dokładnie określić położenia wiązania podwójnego oraz lokalizacji niesparowanego elektronu

# Substytucja rodnikowa na benzyowym C ( $sp^3$ ), rodniki benzyowe

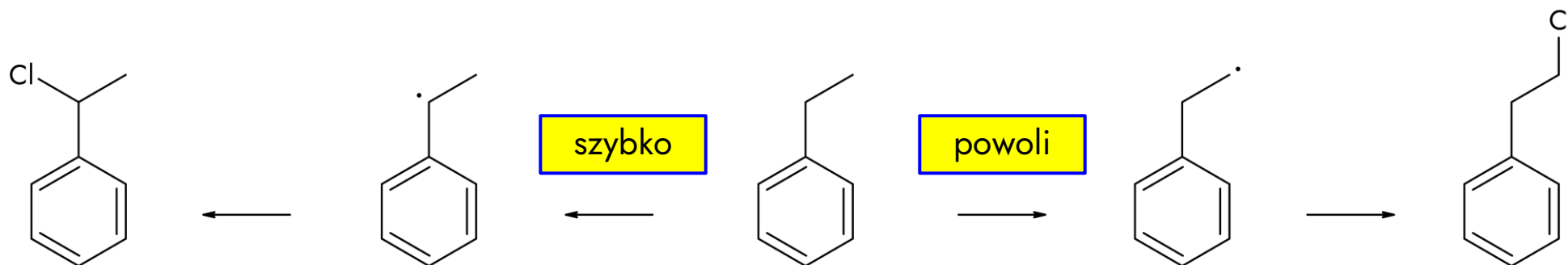
benzyowe atomy C



$X_2 = Cl_2, Br_2$



Tylko bromowanie



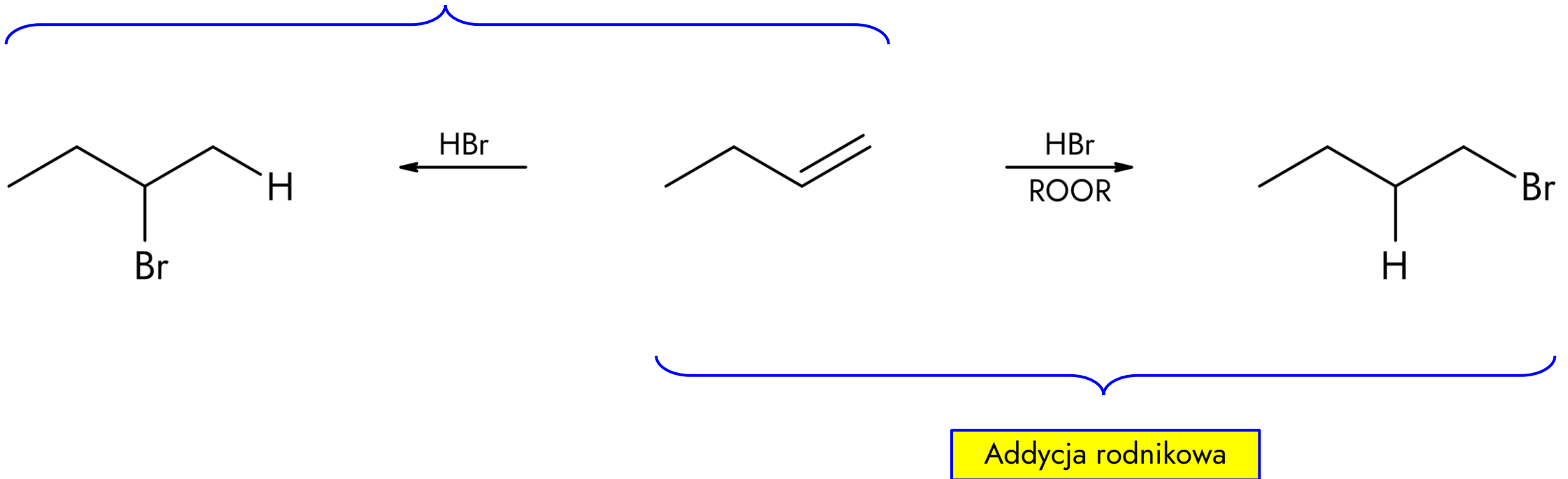
szybko

powoli

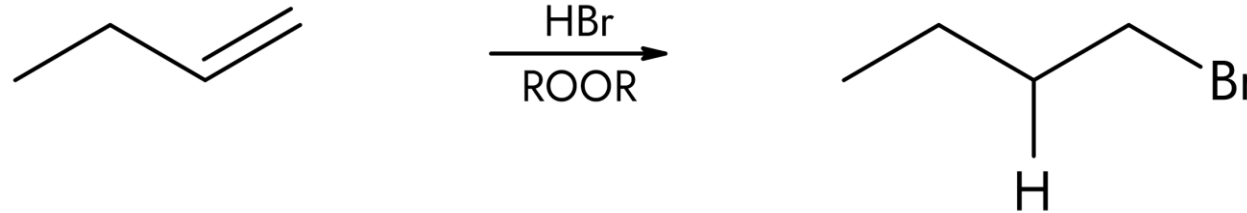
trwalszy, stabilizowany rezonansem

# 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

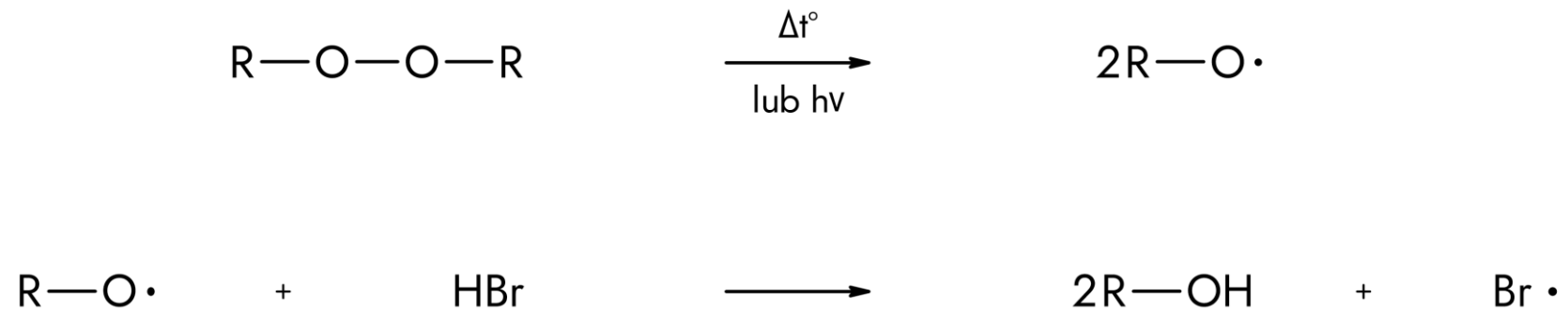
$A_R$  **tylko** dla HBr/ROOR!!!

Dla:

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

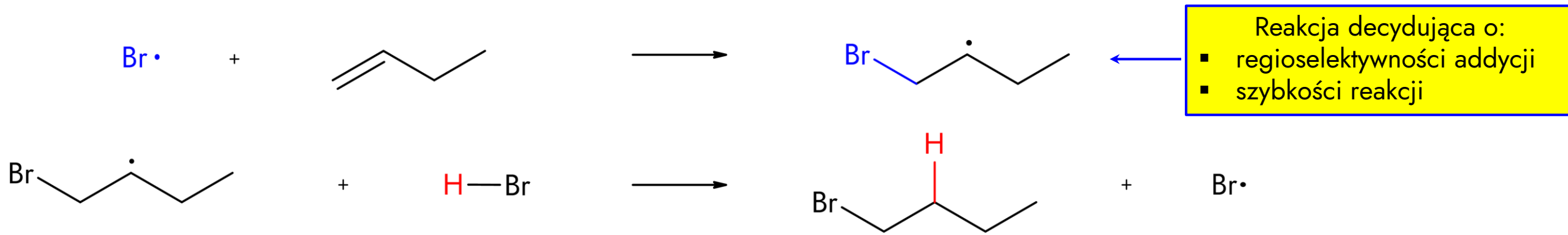
reakcja przebiega wg mech. AE.

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



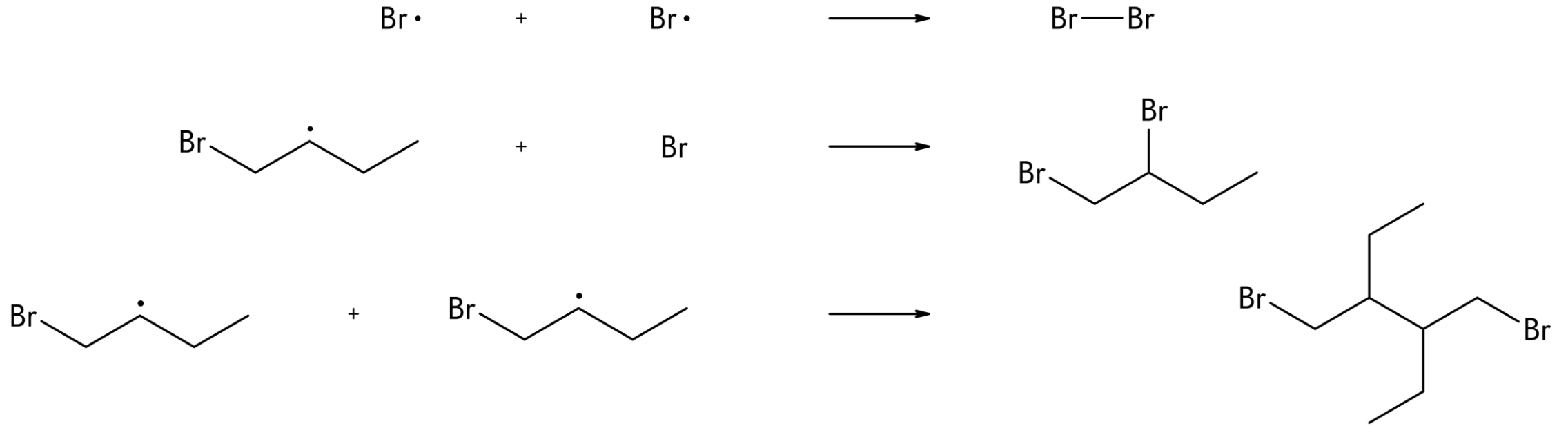
Etap1 - inicjacja

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



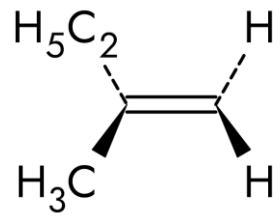
Etap2 - propagacja

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

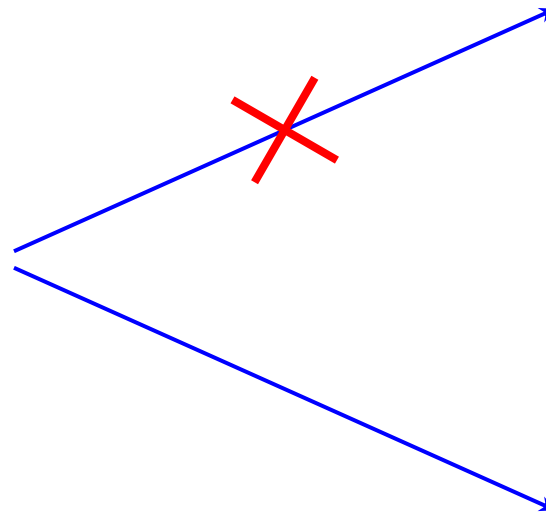


Etap3 - terminacja

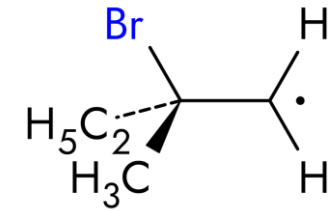
# Addycja rodnikowa HBr ( $A_R$ ) – regioselektywność



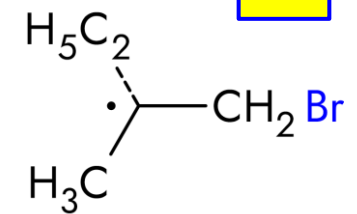
+



1°

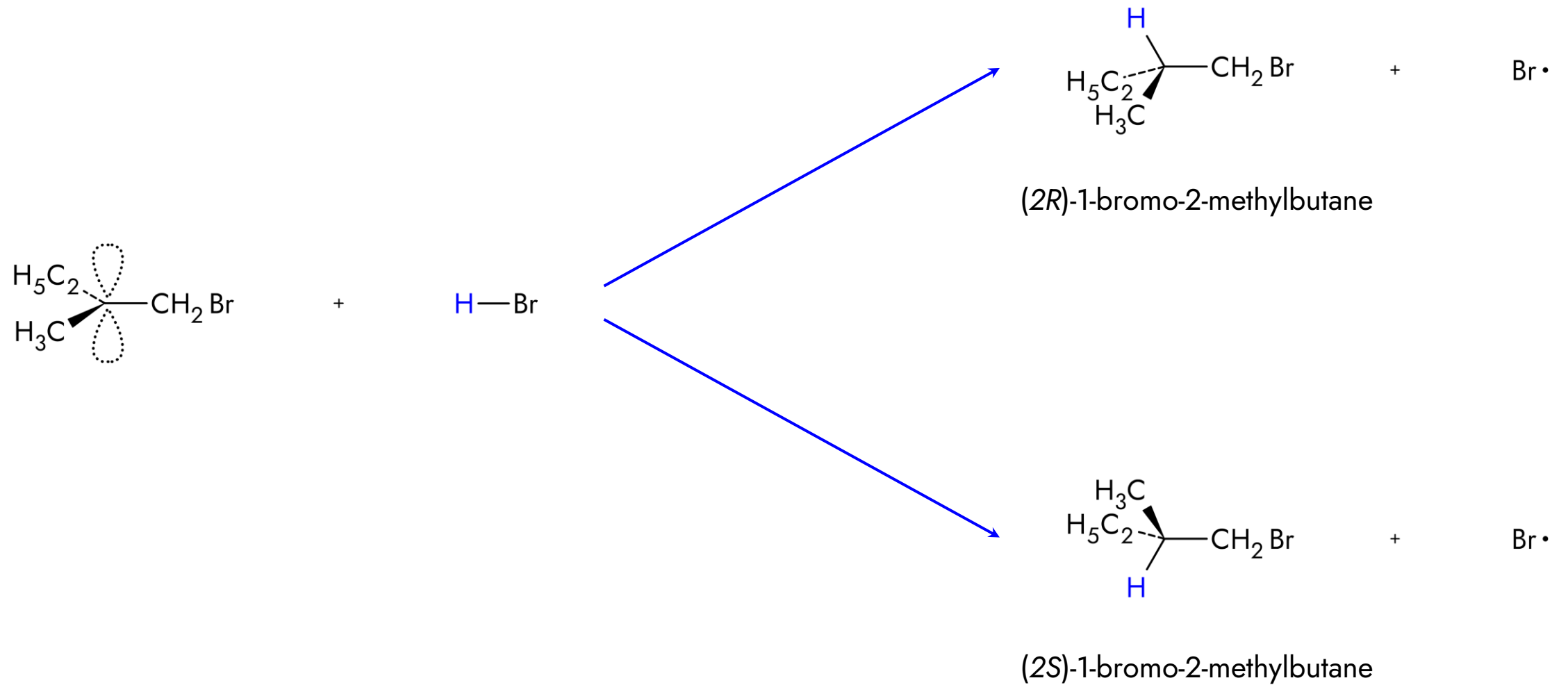


3°



**Reakcja  $A_R$  jest regioselektywna!**

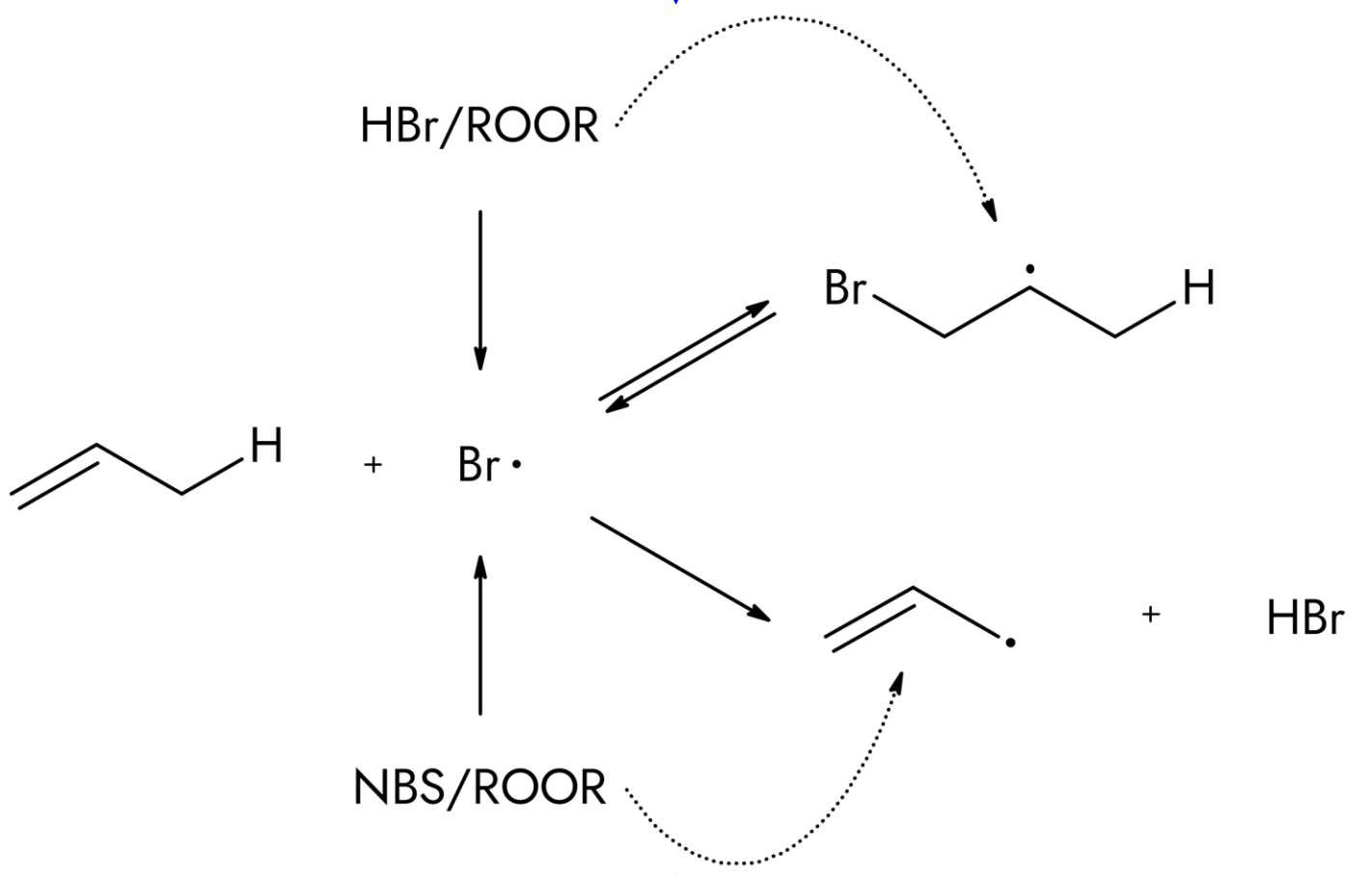
## Addycja rodnikowa HBr ( $A_R$ ) – stereoselektywność



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<sub>2</sub> i Br•

## Szereg trwałości rodników alkilowych - podsumowanie

benzylowy

alilowy

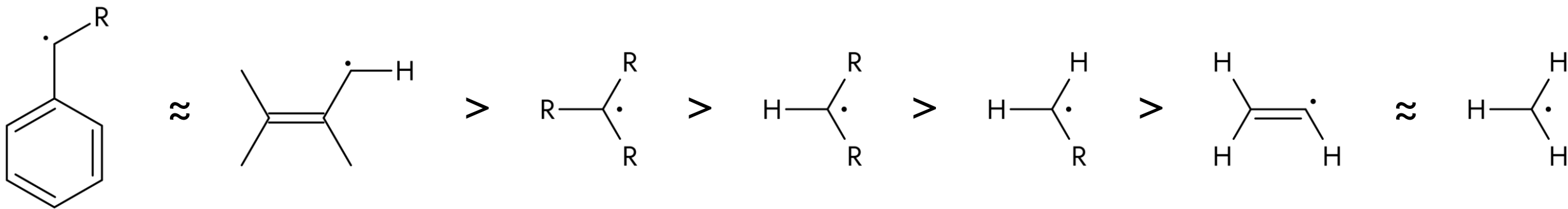
3°

2°

1°

winylowy

metylowy



Efekty wspomagające trwałość rodników alkilowych:

- mezomeryczny (rezonansowy),
- indukcyjny,
- hiperkoniugacja