

# Wolne rodniki w reakcjach chemicznych – możliwości dydaktyczne

Celem niniejszego tekstu jest wskazanie na pewne możliwości wykorzystania tematu w dydaktyce chemii w szkołach ponadgimnazjalnych.

■ WŁODZIMIERZ KUŚMIERCZUK

Znane uczniom z lekcji chemii w gimnazjum rodzaje drobin chemicznych, lub jak wolą niektórzy – indywidualów molekularnych, to atomy, cząsteczki i jony. Licealiści poznają bardziej szczegółowo ich strukturę elektronową i, stosując proste modele teoretyczne, uczą się wykorzystywać tę wiedzę do wyjaśniania lub przewidywania właściwości substancji. W pewnym momencie edukacji chemicznej, zazwyczaj wówczas, gdy stykają się z mechanizmem reakcji chlorowania alkanów, pojawiają się one, a następnie znikają z pola zainteresowania. Wolne rodniki rzadko są jednostkami struktury substancji, więc poświęcanie im w nauczaniu licealnym większej uwagi można uzasadnić.

Obecnie stały się one „modne”, głównie jako hasło w reklamach kosmetyków, leków, suplementów żywności. Nadawcy takich przekazów straszą nas nowo wykreowanym niebezpieczeństwem i zarazem oferują ratunek – produkty, które zapewnią nam bezpieczeństwo, zdrowie, urodę i młodość, aż do późnej starości. Reklama ze swej natury odwołuje się do emocji odbiorcy i ma wszelkie znamiona manipulacji, a czasami demagogii. To, że pod jej wpływem wydamy czasami niepotrzebnie nasze pieniądze nie jest problemem społecznym, lecz naszym osobistym. Problemy powszechne zaczynają się wówczas, gdy ignorancja naukowa lub naukowa mniemanologia narzucają swoje wy-

obrażenia reszcie, blokując racjonalne działania lub wymuszając nieracjonalne. Koszty ponoszą wówczas wszyscy. Tak było z energetyką jądrową, a obecnie jest z globalnym ociepleniem, nazywanym przez ignorantów „efektem cieplarnianym”. Warto zająć się wolnymi rodnikami wykorzystując obecne zainteresowanie tematem, bo wiedza o nich znacznie pogłębia rozumienie przebiegu reakcji chemicznych.

Reakcje wolnorodnikowe nie należą do najpospolitszych, ale są wśród nich procesy niesłychanie ważne dla chemii środowiska, biochemii, przemysłu chemicznego. Zagadnienie można wplatać w tematykę istniejących programów nauczania, omawiając takie zagadnienia, jak budowa elektronowa atomów i cząsteczek, reakcje redoks, zanieczyszczenia atmosfery, energetykę i kinetykę chemiczną, reakcje węglowodorów (spalanie, pirolizę alkanów, polimeryzację, substytucję, addycję antymarkownikowską). Nauczanie tych treści jest rozłożone w czasie, nie będzie zatem nużące dla ucznia, a zarazem pozwala pokazać jak wielokierunkowe, różnorodne i ciekawe mogą być reakcje chemiczne.

## Co to są wolne rodniki?

Pojęcie rodnika w terminologii chemicznej miało dwa różne odniesienia: jedno dotyczyło cząstki chemicznej z niesparowanym elektronem, drugie – fragmentu węglowodorowego R- cząsteczki organicznej R-X,

gdzie X jest grupą funkcyjną. Aby uniknąć dwuznaczności, samodzielnie cząstkę nazywano **wolnym rodnikiem** (ang. *free Radical*). Na szczęście w nowszych podręcznikach to drugie określenie zostało zarzucone i pozostał jedynie symbol literowy R, oznaczający alifatyczny szkielet cząsteczki. W licealnych programach nauczania chemii wolny rodnik pojawia się jako atom lub cząsteczka z niesparowanym elektronem.

W reakcji chlorowania metanu są to, np. Cl<sup>•</sup> i <sup>•</sup>CH<sub>3</sub>. Wolnymi rodnikami mogą być także jony, np. anion ponadtlenkowy <sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Do tej grupy indywidualów molekularnych zalicza się także cząstki chemiczne o dwóch niesparowanych elektronach – **dwurodniki**. Przykładami tych ostatnich są atom tlenu i cząsteczka O<sub>2</sub>. Niektóre licealne podręczniki chemii przy informacji o dwurodnikowym charakterze cząsteczki O<sub>2</sub> przedstawiają jej strukturę Lewisa w sposób, który dla mnie jest nie do przyjęcia. Zapis  $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}$  z pojedynczymi kropkami nad każdym z atomów tlenu sugeruje jednoznacznie rząd wiązania jeden i brak oktetu elektronowego, co jest sprzeczne nie tylko z dotychczasową wiedzą ucznia, ale i z faktami. Silenie się na przedstawienie modelem kropkowym budowy elektronowej O<sub>2</sub> z zaznaczeniem pojedynczych elektronów musi prowadzić do porażki, bo podważa istotę stosowanego tu modelu Lewisa.

Wyjaśnienie tego faktu umożliwia dopiero teoria orbitali molekularnych. Wykorzystując wiedzę ucznia o zasadach obsadzania stanów kwantowych w atomach i regułę Hunda (w szkolnym wydaniu), można zrobić to samo dla zadanego schematu poziomów orbitalnych dwuatomowej cząsteczki, bez konieczności wprowadzania samej teorii.

Spotykane czasami zwięzłe określenie wolnego rodnika jako „cząstki o niezerowym spinie” jest dla ucznia zbyt enigmatyczne, bo nie wie on jak rozumieć spin układu wieloelektronowego. Jest przy tym niespójne z wcześniejszym określeniem, gdyż spośród dwóch singletowych stanów elektronowych O<sub>2</sub> (o zerowym spinie) Σ i Δ, w pierwszym występują niesparowane elektrony, zaś w drugim nie. Zaletą tego

określenia jest to, że z niezerowym spinem kojarzony jest trwały moment magnetyczny wolnego rodnika. Paramagnetyzm tych cząstek jest ważnym czynnikiem empirycznym pozwalającym stosować do ich badania elektronowy rezonans magnetyczny (EPR) lub inne techniki.

Zaproponowana przez Gerharda Herzberga definicja rodnika jako „każdej niestabilnej (przejściowej) cząstki” jest używana w niektórych obszarach badań, ale istnieje wiele cząstek spełniających ten warunek, które nie mają niesparowanych elektronów, np. CH<sub>2</sub>.

Na użytek szkolny najlepszym określeniem jest to powszechnie stosowane: *cząstka (atom, cząsteczka, jon) posiadająca niesparowany elektron (elektrony)*. Cząstki takie określa się jako **otwartopowłokowe**, gdyż najwyższa obsadzona elektronami powłoka nie jest kompletna. Uczeń może wykorzystać taką definicję do stwierdzenia, czy cząstka o podanym składzie atomowym jest wolnym rodnikiem. Warunkiem dostatecznym jest nieparzysta liczba elektronów walencyjnych. Dla cząstki wieloatomowej, o parzystej ilości elektronów, dwurodnikowa budowa w stanie podstawowym jest możliwa, gdy występuje degeneracja orbitali molekularnych, ale przewidywanie takiej sytuacji na podstawie symetrii cząsteczki to już problem na poziomie akademickim. Dla prostych cząsteczek, jak CH<sub>2</sub> można wykorzystać szkolną teorię wiązań, a dla drobin dwuatomowych można odwołać się do izoelektronowości z O<sub>2</sub>.

### O powstawaniu wolnych rodników

Znanym uczniom z początków nauczania chemii organicznej sposobem generowania wolnych rodników (**w.r.**) jest **homolityczny rozpad wiązań kowalencyjnych** po absorpcji kwantu promieniowania. Progowa częstotliwość, przy której zachodzi taki rozpad, związana jest prostą relacją z energią wiązania. Jest to zagadnienie nieskomplikowane rachunkowo i uczniowie sami mogą przeprowadzać takie obliczenia, a na podstawie widma promieniowania

słonecznego mogą wskazywać cząsteczki, które mogą ulegać fotolizie. Pozwoli to np. zrozumieć zróżnicowany skład chemiczny i charakterystykę termiczną warstw atmosfery. Zagadnienia powstawania i rozpadu ozonu zarówno w stratosferze (*dziury ozonowe*), jak i w troposferze (*smog fotochemiczny*) są obecne w programach nauczania i w szkolnych podręcznikach, nawet tych dla poziomu podstawowego. Jest to doskonały moment na wprowadzenie kilku szczegółowych informacji. Reakcje fotochemiczne będą kojarzyć się uczniom ze stadiami wolnych rodników, i bardzo dobrze, bo to dość częsty przypadek.

Rozpad heterolityczny wiązań w cząsteczkach elektrolitów powinien być uzasadniony oddziaływaniem jonów z wodą, gdyż dla rozpadu wiązań w cząsteczkach gazów naturalnym procesem jest rozpad homolityczny, a ten prowadzi do wolnych rodników. **Reakcje gazów w wysokich temperaturach**, o ile nie stosujemy stałych kwasowych katalizatorów, mają przebieg rodnikowy.

Zagadnienia **pirolizy olefinowej, kringingu termicznego**, detonacyjnego spalania benzyn i związanej z ich składem **liczby oktanowej**, dodatków antydetonacyjnych, takich jak tetraetylołów, eter metylowotert-butylowy i etanol, do zrozumienia wymagają wiedzy o reakcjach wolnych rodników. Mechanizm taki wykazują wszystkie reakcje spalania, w tym wybuchowe spalanie gazów w mieszaninie z tlenem, dwurodnikiem. Jeżeli procesy propagacji wolnych rodników prowadzą do rozgałęzień, tj. w reakcji jednego rodnika powstają dwa, reakcja gwałtownie przyspiesza i następuje wybuch (patrz [1]).

Zródłem problemów w nauczaniu chemii organicznej w polskich szkołach jest pomijanie mechanizmów reakcji. Naucza się zapamiętywania schematów przekształceń. Jeden z zamieszczonych w zbiorze zadań [2] problemów polega na zapisaniu na podstawie schematu przekształceń równań reakcji prowadzących od propenu do glicerolu. Pierwszy etap to wysokotemperaturowe chlorowanie propenu. Uczniowie powszechnie zapisują je jako addycje

chloru i dalej są już bezradni. W temperaturze reakcji ( $550^{\circ}\text{C}$ ) cząsteczki chloru rozpadają się na atomy (rodniki), a duże szybkości wolnorodnikowych etapów propagacji (pojawia się tam rodnik allilowy) sprawiają, że zachodzi substytucja, a nie znacznie wolniejsza addycja.

Zrozumiałe dla uczniów mechanizmy powstawania w.r. to **działanie promieniowania jonizującego i jednoelektronowe procesy utleniania i redukcji**, w tym elektrochemicznej. Efektem tych procesów jest wytworzenie cząstki o nieparzystej liczbie elektronów.

Reakcja Kolbeego, która polega na utlenianiu anodowym jonów karboksylanowych, biegnie poprzez etap rodników  $\text{RCOO}^{\bullet}$ . Ciekawym problemem może być wyjaśnienie pozornego paradoksu. Podczas elektrolizy roztworu mrówczanu na anodzie obok  $\text{CO}_2$  wydziela się wodór, ewidentny produkt redukcji. Nie może on być produktem procesu elektrochemicznego. Jest produktem rozpadu wspomnianego rodnika.

Lepiej zaniechać wspomniania o takiej metodzie jak **sonikacja** roztworów wodnych, gdy pod działaniem ultradźwięków o odpowiednio wysokiej energii z cząsteczek wody powstają wolne rodniki, bo może to odstraszać od diagnostyki medycznej metodą USG.

### Trwałość wolnych rodników

Wolne rodniki to zazwyczaj cząstki przejściowe, ulegające bardzo szybkim przekształceniom, ale są wśród nich także substancje, i to te znane licealiście, jak  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  i  $\text{ClO}_2$ . Najtrwałszymi wolnymi rodnikami, których czas zaniku mierzony jest w milionach lat są melaniny, biopolimery odpowiedzialne min. za pigmentację naszej skóry, najskuteczniejsze absorbenty promieniowania UV.

**Co sprawia, że trwałość wolnych rodników jest tak zróżnicowana?**

Jednym z efektów jest obniżenie energii niesparowanego elektronu poprzez oddziaływanie rezonansowe z elektronami wiązań. Efekt obniżenia energii i wzrostu trwałości

związany jest z nakładaniem się orbitalu tego elektronu z orbitalami wiązań, szczególnie silny wówczas, gdy tworzą one układ sprzężony i elektron ulega delokalizacji. Nakładanie z orbitalami wiązań C–H to efekt zwany hiperkonjugacją. Przykładami w.r., w których występują takie zjawiska to  $\text{O}-\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\cdot$ . Spośród rodników węglowodorowych najtrwałszymi są trzeciorzędowe, a najmniej trwałe – pierwszorzędowe, analogicznie jak w przypadku karbokationów. Uzasadnienie jest dokładnie to samo – efekt nadsprężenia (hiperkonjugacji).

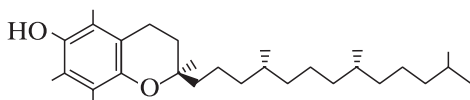
Inną przyczyną zwiększenia trwałości może być osłanianie przestrzenne elektronu przez otaczające duże grupy atomów. Tak jest w przypadku odkrytego w 1900 roku przez Mosesa Gomberga rodnika tryfenylometylowego  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\cdot$ , który tworzy się w reakcji chlorotryfenylometanu ze srebrem. Pierścienie benzenowe nie leżą tu w jednej płaszczyźnie (cząsteczka ma kształt śmigła) i utrudniają innym drobinom dostęp do atomu węgla z pojedynczym elektronem. Rodnik ten tworzy co prawda dimer, ale ze względu na zawadę przestrzenną nie jest nim heksafenyloetan. Dowód na istnienie rodników alkilowych pojawił się dopiero w roku 1929 po doświadczeniach Panetha z termicznym rozkładem tetrametyloolowiu i zanikaniem pod wpływem rodników  $\text{CH}_3$  lustra ołowianego.

Trwałość w.r. związana jest też z rozmiarami atomu, na którym zlokalizowany jest pojedynczy elektron. Im większy jest atom z niesparowanym elektronem, tym rodnik jest trwalszy. Takimi atomami w biocząsteczkach mogą być atomy siarki i selenu, a w związkach metaloorganicznych atomy cyny, ołowiu, bizmutu.

Wolny rodnik reagując odrywa atom (zwykle wodoru) od cząsteczki, z którą się zderza, powodując jej utlenienie. Tzw. **zmiatacze wolnych rodników**, oddając im atom wodoru, same przekształcają się w wolne rodniki, ale o dużej trwałości. Pełnią zatem rolę reduktora (**antyoksydanta**). Do związków o takim działaniu zaliczamy m.in. witaminy A, C

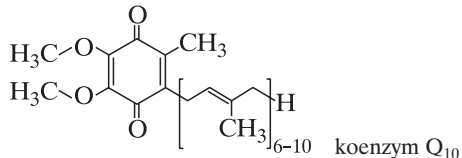
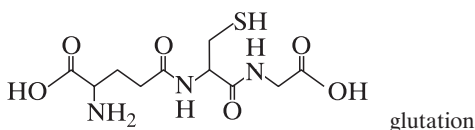
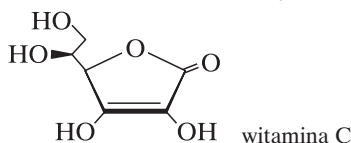
i E ( $\alpha$ -tokoferol), glutation (atom siarki), flawonoidy (m.in. koenzym  $\text{Q}_{10}$ ), dysmutazę ponadtlenkową (SOD), związki selenu. Posługując się strukturami tych związków można przeprowadzić ciekawą lekcję powtórzeniową z chemii organicznej, wzbogacając ją równocześnie w wiedzę o wolnych rodnikach.

## I. Witamina E – przykłady problemów:



1. Do jakiej grupy związków organicznych ze względu na rodzaj grupy funkcyjnej zaliczysz witaminę E?
2. Czy związek ten ma stereoisomery (jeśli tak, to podaj ich liczbę)?
3. Wolny rodnik  $\text{R}$  utlenia wit. E. Czy jest to reakcja addycji  $\text{R}$ , czy eliminacja atomu wodoru (jeśli tak, to którego)?
4. Dlaczego oderwanie atomu wodoru z cząsteczki związku organicznego jest równoważne jej utlenieniu?
5. Inne, np. związane z rozpuszczalnością, reakcją charakterystyczną fenoli.

Podobne zagadnienia można powtórzyć odwołując się do struktur witaminy C, glutationu czy ubichinonu ( $\text{CoQ}_{10}$ ):



## Reakcje wolnych rodników

Niektóre z wolnych rodników są bardzo silnymi utleniaczami. Dotyczy to w szczególności małych drobin, w których nie występują wspomniane efekty stabilizacji. W organizmach wolne rodniki to przede

wszystkim tzw. Reaktywne Formy Tlenu (RFT). Należą do nich m.in. rodnik hydroksylowy  $\cdot\text{OH}$  i ponadtlenkowy w dwóch postaciach:  $\cdot\text{O}_2^-$  i  $\text{HO}_2\cdot$ . Pierwszy z nich powstaje głównie w reakcji Fentona:



(reduktorem nadtlenku wodoru oprócz jonów  $\text{Fe}^{2+}$  mogą być także jony innych metali).

Jony  $\text{Fe}^{2+}$  związane w hemoglobinie i mioglobinie mogą redukować cząsteczki tlenu do anionorodnika ponadtlenkowego:



Potencjał standardowy reakcji redoks:



jest jednym z najwyższych w tabeli, a zatem rodnik  $\cdot\text{OH}$  jest zdolny do utleniania w niskich temperaturach wielu mało reaktywnych cząsteczek. Obszerny materiał dotyczący mechanizmów zaniku tych rodników i dane kinetyczne procesów można znaleźć w monografii [3] i wykorzystać jako materiał do ćwiczeń powtórzeniowych z kinetyki chemicznej i energetyki reakcji. Zagadnienia chemii atmosfery i udziału w niej w.r. w przystępnej formie zawiera dostępny jeszcze na rynku podręcznik [4].

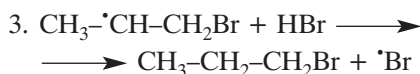
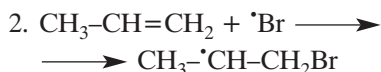
Wolne rodniki utworzone w procesach endoenergetycznych (**inicjacja**) reagują przede wszystkim z cząsteczkami, których stężenie jest duże, tj., rozpoczynając łańcuch reakcji określanych jako **propagacja**. Są to reakcje elementarne, egzotermiczne, często o niskich energiach aktywacji, a więc bardzo szybkie w każdej temperaturze. Im stabilniejszy jest wytworzony wolny rodnik, tym łańcuchy przekształceń w procesach propagacji są krótsze, bo wzrasta prawdopodobieństwo połączenia się dwóch w.r. – procesu **terminacji**.

Przykładami, na których można wyjaśniać wyróżnione w tekście zagadnienia mogą być reakcje **substytucji** 2-metylobutanu chlorem i bromem. Przykład taki jest zarazem sposobnością do zdefiniowania pojęcia **nieselektywności** substytucji wolnorodnikowej.

Inny rodzaj reakcji to **addycja wolnorodnikowa**. W przypadku gdy do niesymetrycznego alkenu przyłączany jest bromowódór, powstaje inny produkt niż w addycji elektrofilowej (Markownikowskiej). Przypadek HBr jest szczególny, dlatego przedstawię ten mechanizm. Źródłem wolnych rodników jest organiczny nadtlenek:



*Propagacja:*



4. *terminacja (łączenie się w.r.)*

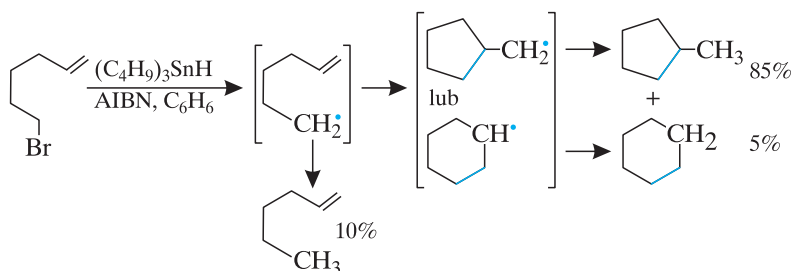
Te same substraty mogą reagować także wg mechanizmu jonowego, ale addycja elektrofilowa jest znacznie wolniejsza. Przebieg reakcji jest tu determinowany kinetycznie.

W przypadku HF nie zachodzi etap 1 (dlaczego?). Dla HCl etap 3, a dla HI etap 2 są endotermiczne i bardzo wolne. Zachodzi praktycznie tylko addycja elektrofilowa, zgodna z regułą Markownikowa i nie obserwuje się efektu nadtlenkowego.

Addycja wolnorodnikowa może mieć także charakter wewnątrzcząsteczkowy i prowadzić do struktur cyklicznych. Przykład takiej cyklizacji [5] przedstawia Rys. 1 (s. 18). AIBN to azobisisobutyronitryl, źródło w.r. Część rodników ulega redukcji do heks-1-enu.

Typem wewnątrzcząsteczkowego przekształcenia w.r. jest przeniesienie elektronu z końca łańcucha na wewnętrzny atom węgla, o wyższej rzędowości. Tego typu zmiany budowy w.r. zachodzą podczas wysokociśnieniowej polimeryzacji etylenu. Polimeryzacja taka ma mechanizm wolnorodnikowy, a proces ten prowadzi do rozgałęziania łańcucha polimeru. Produktem jest polietylen o niższej gęstości i większej plastyczności (LDPE). Około 70% polimerów powstaje na drodze polimeryzacji rodnikowej.



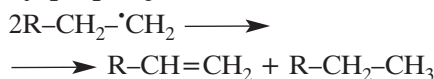


Rys. 1

Inne przekształcenia organicznych wolnych rodników to tzw. **rozpad  $\beta$** :



**dysproporcjonowanie:**



**i rekombinacja:**



Na przykład, wśród produktów termicznego krakingu butanu są: eten, etan, buten i węglowodory zawierające więcej niż cztery atomy węgla.

### Wolne rodniki w naszych organizmach

Zagadnienia biochemii związane z reakcjami wolnych rodników raczej nie występują w szkolnych podręcznikach. Można wskazać na omawiany na lekcjach biologii łańcuch oddechowy jako naturalne źródło rodników ponadtlenkowych i przywołać wspomnianą wcześniej biologiczną reakcję Fentona, źródło jonów hydroksylowych. Skoro jednak większość popularnych przekazów dotyczy tej sfery, to nauczyciel chemii nie powinien tego aspektu zignorować. Te wysoce reaktywne cząstki powodują uszkodzenia białeczek i są odpowiedzialne za procesy starzenia, powstawanie niektórych nowotworów, a niektórzy badacze podejrzewają je o związki z takimi chorobami jak Alzheimer, Parkinsona, schizofrenii i innymi. Ponieważ jednak powstają one w naturalnych procesach i pełnią istotne funkcje biologiczne, są np. narzędziem niszczenia wszelkich atakujących nas patogenów, nie ma żadnych powodów do ulegania hysterii antyrodnikowej. Or-

ganizm sam reguluje ich poziom, poprzez uwalnianie małowcząsteczkowych antyoksydantów i aktywowanie enzymów ochronnych. Łykanie nadmiernych ilości przeciwutleniaczy w postaci witamin i związków seleniu nie dość, że nie jest skuteczne, to może powodować niepożądane skutki uboczne. Związki te działają tam, gdzie tworzą się w.r., np. na powierzchni błony mitochondrialnej. W przypadku aplikacji na skórę (w postaci kremów) mogą dawać korzystne efekty.

Dodatkowe ilości wolnych rodników mogą powstawać wewnątrz naszego organizmu przy udziale tzw. **ksenobiotyków**, czyli związków obcego pochodzenia. Mogą to być pozostałości pestycydów z żywności bądź niektóre leki. Znaczącą dawkę wolnych rodników serwujemy sobie sami wdychając dym tytoniowy, którego negatywne działanie nie podlega dyskusji.

Jedyny naprawdę skuteczny sposób ochrony to dobre odżywianie, niepalenie tytoniu, zabezpieczanie skóry przed nadmiernym napromieniowaniem i jak najmniej stresów – zwłaszcza oksydacyjnych.

Mgr **WŁODZIMIERZ KUŚMIERCZUK**

Gimnazjum Nr 3 oraz I Spółczne Liceum Ogólnokształcące  
w Zamościu.

### LITERATURA

- [1] P. W. Atkins: *Chemia Fizyczna*, WN PWN, Warszawa 2001.
- [2] A. Persona, J. Dymara: *Chemia – zakres podstawowy i rozszerzony. Pytania, zadania, testy, arkusze egzaminacyjne*. WSiP, Warszawa 2004.
- [3] G. Bartosz: *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie*, WN PWN, Warszawa 2003.
- [4] J. E. Andrews, P. Brimblecombe, P. S. Liss: *Wprowadzenie do chemii środowiska*, WNT, Warszawa 2000.
- [5] *Non-ionic Chemical Reactions*, www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/nonionic.htm-41k.