

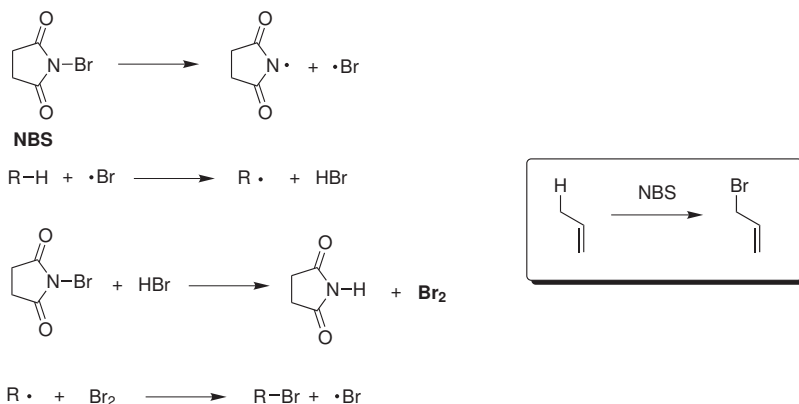
## 5. Reakce alkanů

Alkany poskytují především *radikálové reakce* (často probíhající řetězovým mechanismem), iniciované světlem nebo radikálovými iniciátory:

- Halogenace pomocí  $X_2$ ; bromaci lze provádět pomocí NBS (*N*-bromosukcinimid), chloraci pomocí  $SO_2Cl_2$ .
- Oxidace kyslíkem, hoření, tvorba hydroperoxidů.
- Sulfochlorace ( $SO_2 + Cl_2$ ), vznikají chloridy sulfonových kyselin.
- Nitrace ( $N_2O_4$ ,  $HNO_3$  za zvýšené teploty).

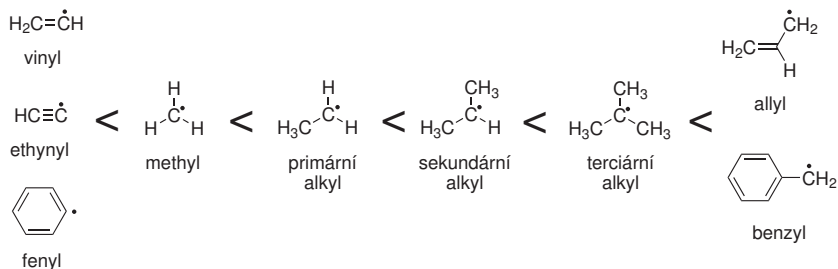
### Bromace pomocí NBS (*N*-bromosukcinimidu):

Bromace se provádí v nepolárních rozpouštědlech. NBS je rozkládán HBr za uvolnění  $Br_2$ , který je vlastním bromacním činidlem. Výhodou je, že se stále udržuje nízká koncentrace bromu. Lze tak provést radikálovou substituci allylického atomu vodíku bez adice  $Br_2$  na násobnou vazbu:

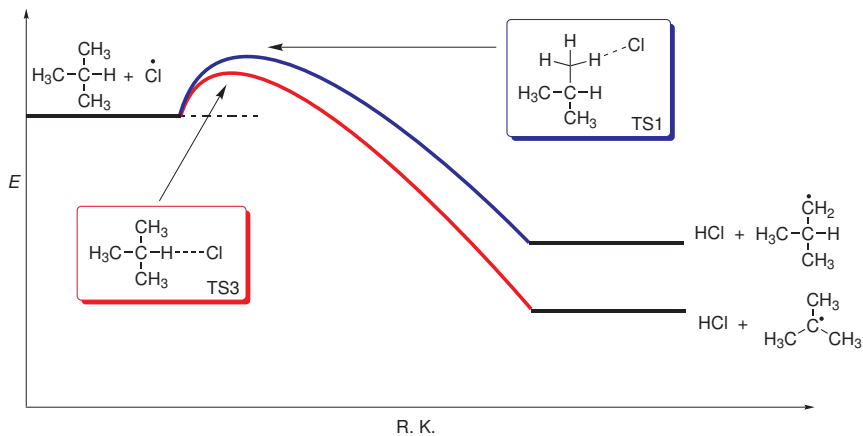


### Selektivita při odštěpování atomu vodíku

Prvním krokem radikálových reakcí alkanů bývá obvykle odštěpení atomu vodíku za vzniku alkylového radikálu. Stabilitu radikálů můžeme odhadnout z *homolytických disociačních energií* vazeb C–H. Obecně platí, že stabilita radikálů roste v tomto pořadí:

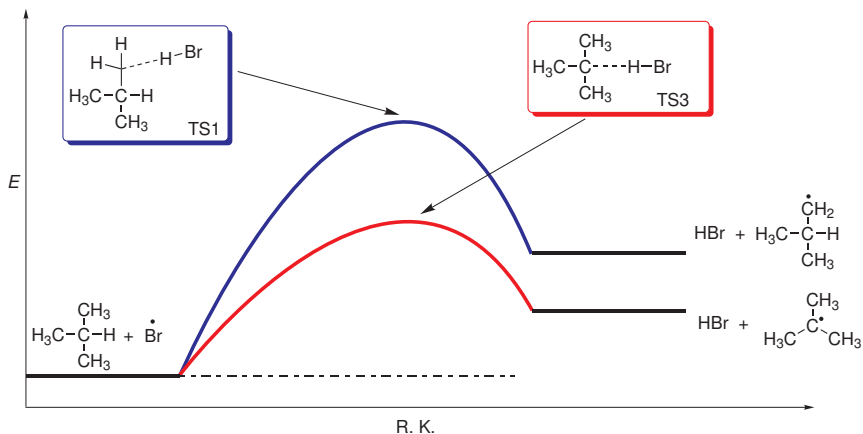


Selektivita při odštěpování atomů vodíků je tím více ovlivněna disociační energií vazby C–H (stabilitou radikálu), čím je toto odštěpování méně exergonické. Příkladem může být abstrakce atomů vodíku z molekuly 2-methylpropanu atomárním chlorem (exergonická) a atomárním bromem (endergonická) za vzniku primárního a terciárního alkylového radikálu. Během reakce (pohyb podél reakční koordináty) dochází k postupnému zániku vazby C–H a současně s tím ke vzniku vazby mezi vodíkem a halogenem. Jak je patrné z obrázku, v případě reakce s atomárním chlorem nastává tranzitní stav TS brzy na reakční koordinátě, podobá se tedy více *výchozím látkám* než produktům – z velké části je ještě zachována vazba C–H a vazba H–Cl teprve začíná vznikat. V tomto případě se jen málo projeví vliv substituentů, jež jsou schopny stabilizovat radikál, na selektivitu reakce (aktivační energii odštěpování různých druhů C–H vazeb).



V případě reakce s atomárním bromem nastává tranzitní stav dále na reakční koordinátě, podobá se více *finálnímu alkylovému radikálu a molekule*

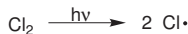
*HBr*. V energii tranzitních stavů se proto výrazněji projeví rozdíly ve stabilizaci primárního radikálu (tranzitní stav TS1) a terciárního radikálu (tranzitní stav TS3). Odštěpování vodíku probíhá tedy díky většímu rozdílu v aktivacích energiích s vyšší selektivitou při bromacích než při chloracích.



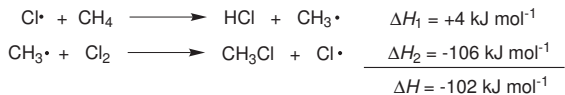
## Příklady:

- Nakreslete všechny radikály, které mohou vzniknout odštěpením atomu vodíku z 2-methylbutanu! Seřadte je podle stability!
- Mechanismus chlorace methanu:

iniciace:

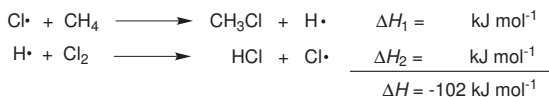


propagace:

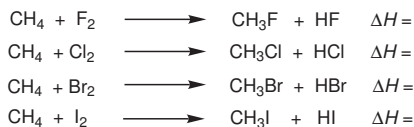


Pokuste se odhadnout (s využitím tabulky homolytických disociačních energií vazeb na str. 304)  $\Delta H$  jednotlivých kroků alternativního mechanismu propagace! Může se tento mechanismus uplatnit?

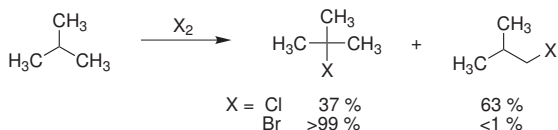
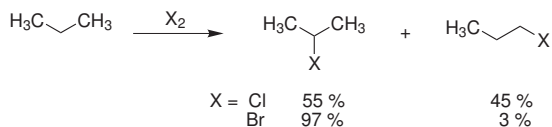
propagace:



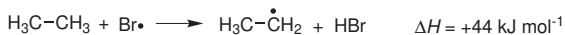
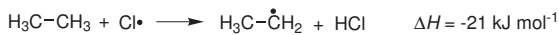
3. Odhadněte  $\Delta H$  následujících reakcí:



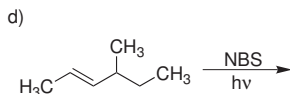
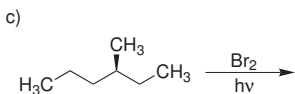
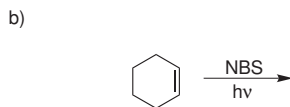
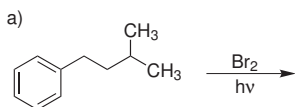
4. Kolik produktů může vzniknout monochlorací pentanu? Které z produktů budou opticky aktivní? Jaké bude zastoupení jednotlivých produktů, pokud budeme předpokládat, že odštěpení atomu vodíku atomem chloru probíhá statisticky, bez ohledu na sílu vazby C–H?
5. Vysvětlete distribuci produktů monochlorace a monobromace propanu a 2-methylpropanu! Které faktory vedou u 2-methylpropanu k přednostní chloraci do pozice 1, když bromace poskytuje téměř výhradně 2-brom-2-methylpropan?



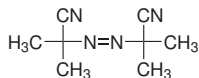
Nápověda:



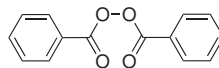
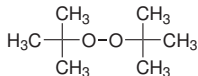
6. Odhadněte produkt monobromace následujících sloučenin:



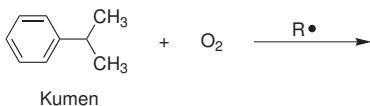
7. Pent-1-en poskytuje reakcí s *N*-bromosukcinimidem v přítomnosti radikálového iniciátoru dva isomerní produkty  $C_5H_9Br$ . Nakreslete strukturu obou produktů a vysvětlete, jak vznikají!
8. Naznačte mechanismus iniciace radikálové bromace cyklohexanu následujícími radikálovými iniciátory:



AIBN

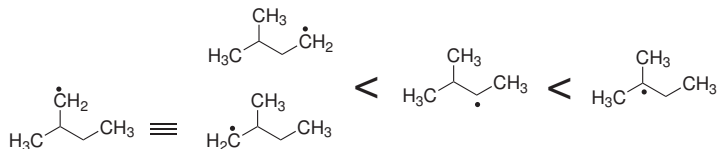


9. Napište mechanismus radikálově iniciované tvorby hydroperoxidu z kumenu a kyslíku! Reakce probíhá řetězovým mechanismem. Pokuste se také napsat mechanismu vzniku hydroperoxidu z diethyletheru a cyklohexenu v přítomnosti kyslíku.



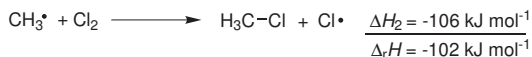
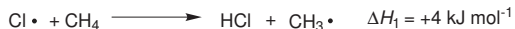
## Autorské řešení příkladů:

1. Mohou vzniknout čtyři různé radikály:

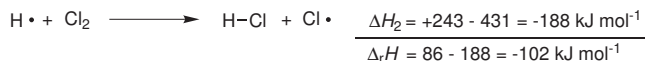


2. Velikost  $\Delta H$  jednotlivých reakcí můžeme odhadnout pomocí homolytických disociačních energií vazeb, které vznikají nebo zanikají:

**propagace:**

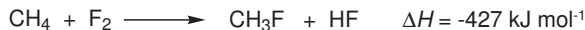


**alternativní mechanismus propagace:**



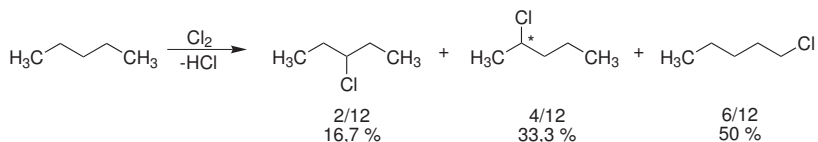
Alternativní mechanismus má pochopitelně stejné  $\Delta_r H$ , ale zahrnuje krok, který je výrazně více endotermní než endotermní krok v prvním mechanismu. Můžeme očekávat, že v podobném vztahu budou i aktivační energie obou endotermních kroků. V alternativním mechanismu propagace tedy existuje větší kinetická bariera, která brání reakci.

3. S použitím tabulky homolytických disociačních energií vypočteme:



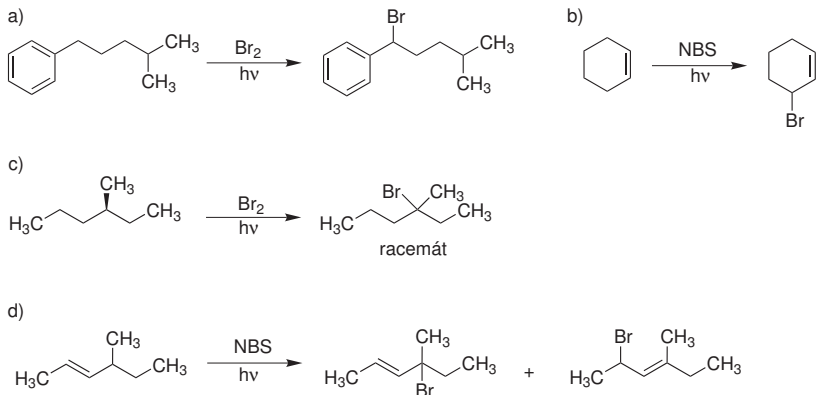
4. Mohou vzniknout tři různé chlorpentany. Ve formě enantiomerů se bude vyskytovat pouze 2-chlorpentan. V molekule pentanu jsou přítomny tři skupiny ekvivalentních atomů vodíku (ekvivalentní atomy v molekule jsou vzájemně zaměnitelné jakoukoliv operací symetrie, např. rotací nebo

zrcadlením). Nahrazením libovolného atomu vodíku ze skupiny ekvivalentních atomů poskytne stejný produkt. Pokud bude tedy chlorace řízena čistě statisticky, zastoupení jednotlivých produktů bude rovno podílu dané skupiny atomů vodíku na celkovém počtu atomů vodíku v molekule pentanu  $C_5H_{12}$ .

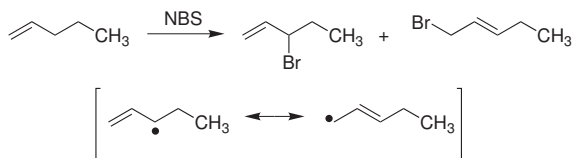


5. Selektivitu halogenací zmíněných uhlovodíků lze z velké části vysvětlit jako výsledek souhry dvou opačně působících faktorů. Prvním faktorem je síla štěpených C–H vazeb (a stabilita odpovídajících alkylových radikálů), druhým faktorem je počet symetricky ekvivalentních atomů vodíku, které mohou být v reakci nahrazovány. V případě bromace je selektivita dána téměř výhradně disociačními energiemi, protože odštěpování atomu vodíku, které určuje pozici bromu v produktu, je mírně endergonické. Při reakci s chlorem, kdy se uvolňuje více energie, se uplatňují oba faktory. Podíl statistického faktoru je nejvíce patrný u chlorace 2-methylpropanu, kdy převládá 1-chlor-2-methylpropan, který vzniká odštěpením jednoho z devíti vodíků  $-CH_3$  skupin. 2-Chlor-2-methylpropan vzniká ze stabilnějšího terciárního radikálu, ale tento radikál může vzniknout odštěpením pouze jednoho atomu vodíku.

## 6. Řešení:

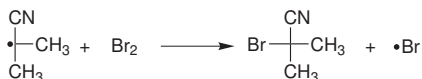
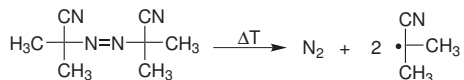


7. NBS je v reakční směsi pouze zdrojem  $\text{Br}_2$ , samotná bromace probíhá klasickým mechanismem. V prvním kroku dochází téměř výhradně k odštěpování atomu vodíku na třetím atomu uhlíku. Rezonanční struktury vzniklého radikálu vystihují distribuci nepárového elektronu v  $\pi$  systému a vysvětlují vznik obou produktů:

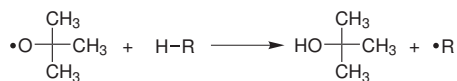
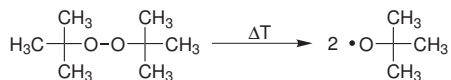


### 8. Řešení:

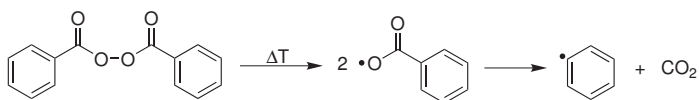
a)



b)



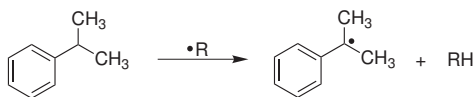
c)



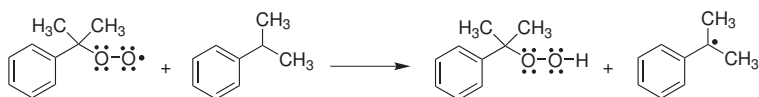
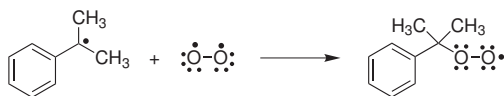


9. Reakci musí iniciovat radikály, vzniklé např. účinkem slunečního záření.

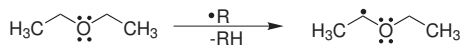
**iniciace:**



**propagace:**



**diethylether:**



**cyklohexen:**

