

Radikálové reakce se odlišují od reakcí, se kterými jsme se dosud setkali. Při zápisu mechanismů nebudeme přesunovat elektronové páry, ale pouze jeden elektron. To se mimojiné projeví na způsobu, jak takové přesuny zakreslit: při posunu jednoho elektronu kreslíme **poloviční šipky**.

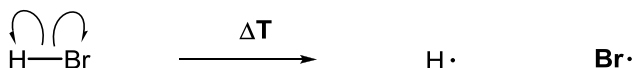


Radikály jsou částice s **nepárovým elektronem**. Ten znázorňujeme **tečkou**. (To bychom mohli použít jako argument, proč je lepší kreslit volný elektronový pár jako dvě tečky spíše než čárku. Ale i čárka je v pořádku, pokud je zakreslena správně.)

Radikály jsou zároveň **velmi reaktivní** - stabilních radikálů, které lze izolovat a skladovat, není příliš mnoho.

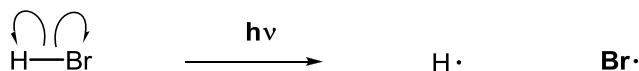
Chceme-li provádět radikálovou reakci, je často potřeba radikály nejprve vytvořit. Obvykle se tak děje přímo v reakční směsi. Jak toho lze dosáhnout:

1. zahřátím

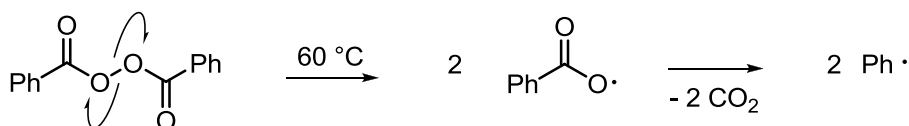


Při zahřátí dojde k HOMOLÝZE, kdy každý atom získá jeden elektron rozštěpené vazby. Tento způsob tvorby radikálů není u většiny vazeb příliš praktický, protože je potřeba zahřívát na relativně vysoké teploty (běžně přes 200 °C), a často se proto stává, že štěpíme i vazby, které nechceme.

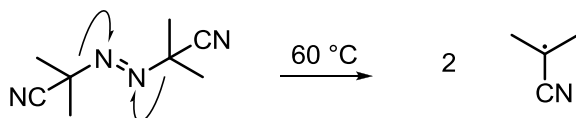
2. elektromagnetickým zářením (světlem)



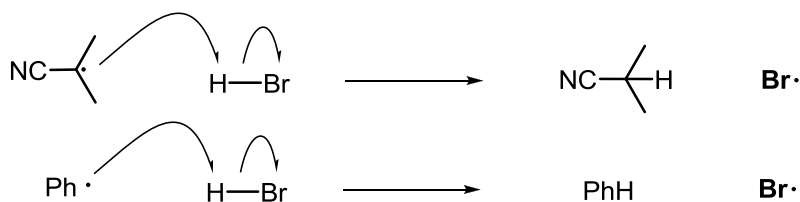
3. pomocí radikálového iniciátoru (využívá 1. nebo 2.)



dibenzoylperoxid

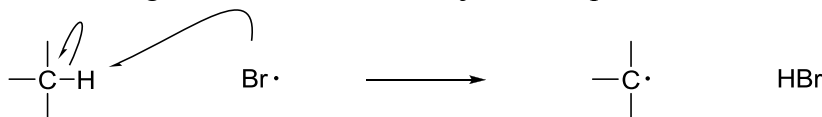


AIBN



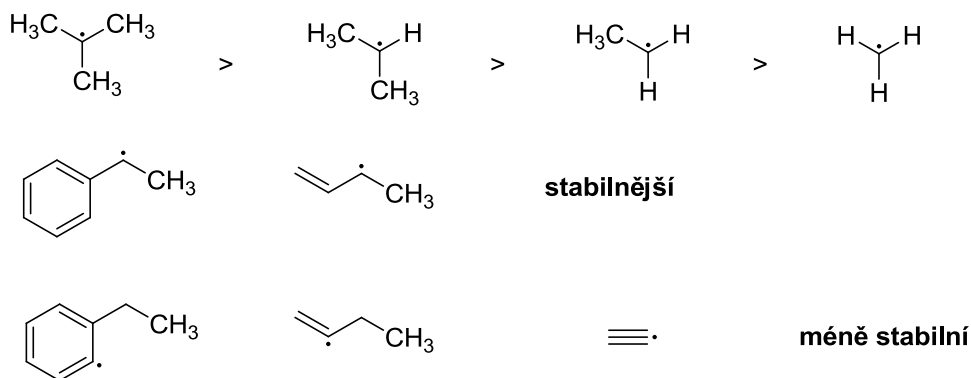
Existují molekuly, kde je **slabá vazba** (například peroxidy), kterou lze štěpit jen **mírným zahřátím** (z toho důvodu také práce s nimi vyžaduje jistou opatrnost). Typickými příklady jsou dibenzoylperoxid a AIBN (**A**zobis**I**so**B**utyro**N**itril). Radikál vytvořený zahřátím radikálového iniciátoru pak necháme reagovat s naší molekulou, čímž vytvoříme požadovaný radikál pro reakci (v tomto případě vytváříme radikál Br·).

Jak bylo řečeno, radikály jsou velmi reaktivní, dokážou odtrhnout i vodík z **C–H vazby**. Tento proces bude základem dvou substitučních reakcí, které si ukážeme. Jenže i v malé organické molekule je C–H vazeb mnoho - musíme si říci něco o regioselektivitě reakcí. Mějme tento proces:

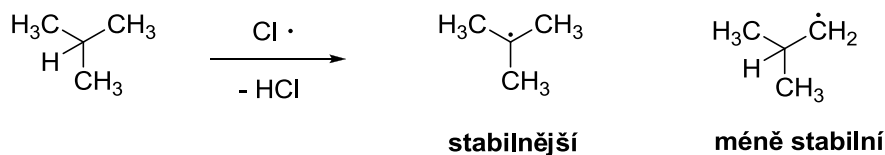


Prvním faktorem, který bude ovlivňovat regioselektivitu reakce je **stabilita vznikajícího radikálu na uhlíku**.

Stabilita radikálů (možná naštěstí) kopíruje stabilitu karbokationtů:



Ovšem je tu ještě druhý faktor, který ovlivňuje regioselektivitu. Demonstrujme si ho na příkladu *iso*-butanu: zde je jeden vodík, jehož odtržením získáme stabilní terciární radikál a devět vodíků, jejichž odtržením získáme méně stabilní primární radikál:



S některými radikály bude vznikat významný podíl primárního radikálu. Budou to reakce, kde **radikál**, který odtrhuje vodík, je **velmi reaktivní**. Takové radikály chtějí rychle zreagovat, a tak nebudou příliš „řešit“, jaký radikál na uhlíku vyprodukují, a vezmou si ten vodík, který jim dříve přijde do cesty. V případě *iso*-butanu bude tedy jistě vznikat i nějaký podíl primárního radikálu, a to proto, že je to pravděpodobnější (vodíků, jejichž odtržením vzniká primární radikál, je v *iso*-butanu 9× více než těch, jejichž odtržením vznikne stabilnější terciární radikál).

Poměr produktů pak bude dán kombinací obou zmíněných faktorů:

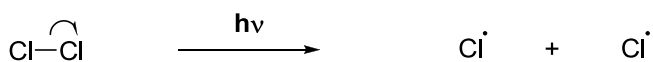
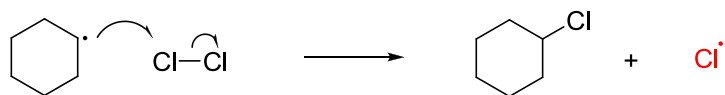
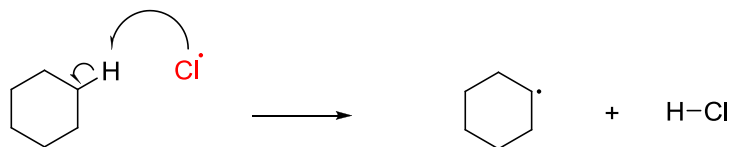
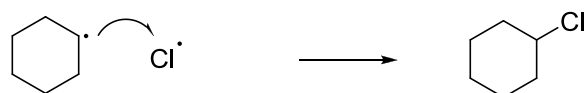
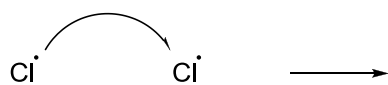
stabilitou vznikajícího radikálu a pravděpodobností, že dojde k odtržení vodíku.

Pokud použijeme **méně reaktivní radikál**, bude hlavním produktem ten produkt, který vzniká ze **stabilnějšího uhlíkového radikálu**.

Radikálová substituce na alkanech (konkrétně radikálová halogenace)

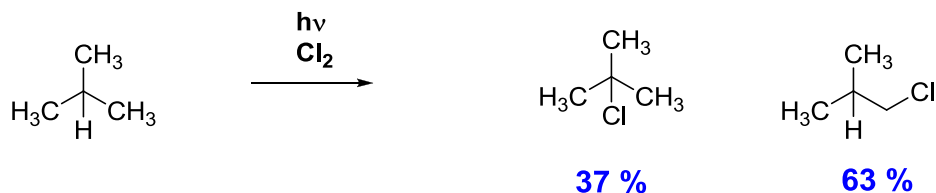
Ta probíhá dle následujícího schématu. Reakci zahájíme takzvanou **iniciační fází**, kdy vytvoříme první radikály z molekuly halogenu. Například elektromagnetickým zářením. Následuje **propagační fáze**, která probíhá řetězovým mechanismem. V momentě, kdy zůstanou ve směsi už jen radikály, dojde k **terminaci**, kdy radikály zreagují mezi sebou.

Reakce ukazuje **monochloraci** cyklohexanu, ale máme-li dostatek reagentů, může chlorcyklohexan podléhat další substituci a dostaneme produkt dvojnásobné chlorace a tak dále...

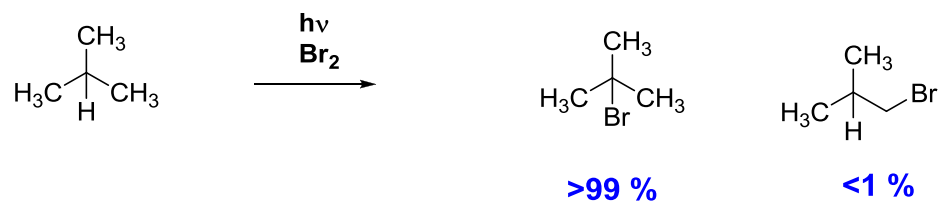
INICIACE**PROPAGACE****TERMINACE**

Ukázkou „souboje“ mezi stabilitou radikálu a pravděpodobností je chlorace a bromace výše zmíněného *iso*-butanu:

Radikál $\text{Cl}\cdot$ je hodně reaktivní, a proto stabilita vznikajícího radikálu nehraje takovou roli. Tomu odpovídá i distribuce produktů:

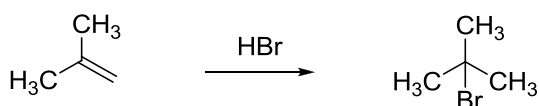


Naproti tomu radikál $\text{Br}\cdot$ není tolik reaktivní, a proto je distribuce produktů řízena prakticky výhradně stabilitou vznikajícího radikálu:

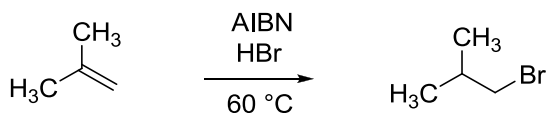


Radikálová adice na dvojnou vazbu

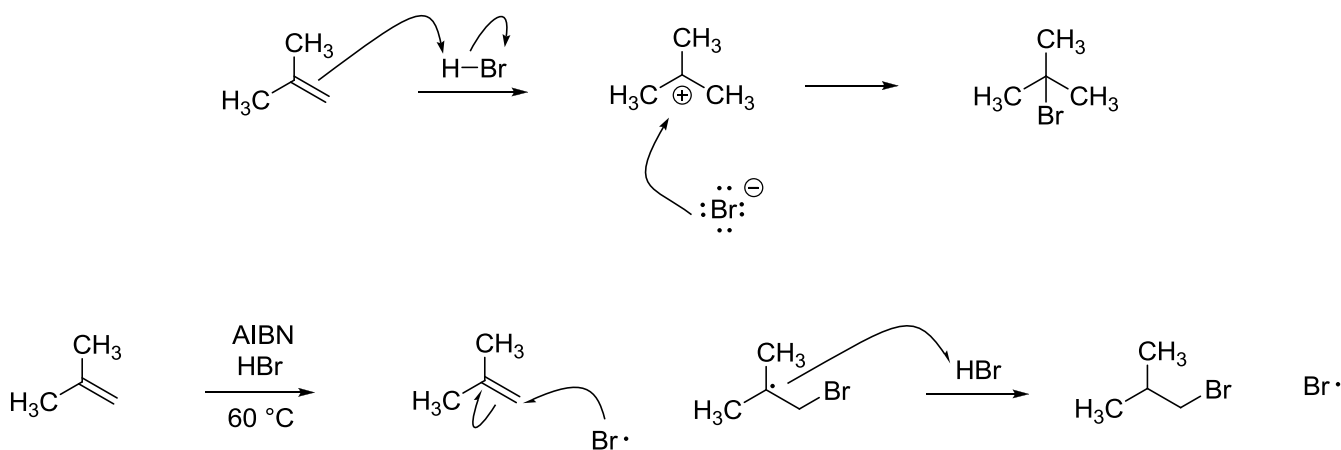
Připomeňme si elektrofilní adici HBr na dvojnou vazbu:



A srovnajme s reakcí, kde máme navíc radikálový iniciátor, například AIBN:



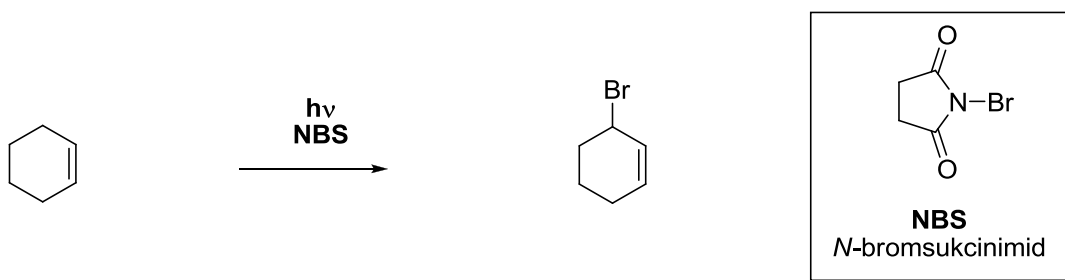
V druhém případě jsme dostali komplementární produkt - formálně došlo k adici HBr, ovšem s opačnou regioselektivitou. Důvodem je to, že druhá reakce běží radikálovým mechanismem. Porovnejme opět obě reakce:



Rozdíl je v tom, že v elektrofilní adici nejprve navazujeme na dvojnou vazbu H^+ tak, aby vznikl stabilnější karbokation. V radikálové adici nejprve pomocí AIBN (viz tvorba radikálů) vytvoříme radikál $Br\cdot$, který se aduje na dvojnou vazbu tak, aby vznikl stabilnější radikál. Tím docílíme opačné regioselektivity.

Radikálová allylická substituce

Při této reakci dochází k substituci v allylické pozici (vedle dvojně vazby). Typickým reagentem je NBS, který se používá jako zdroj bromu v **malých koncentracích** (malé koncentrace jsou nezbytné, abychom potlačili radikálovou adici na dvojnou vazbu - viz minulý typ reakce), z něhož tvoříme radikál $Br\cdot$ například elektromagnetickým zářením. Celkový zápis reakce vypadá takto:



A mechanismus takto:

