

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**.

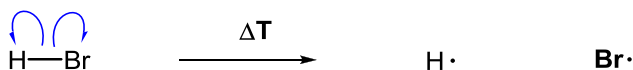


Radikály jsou částice s **nepárovým elektronem**. Ten znázorňujeme **tečkou**.

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

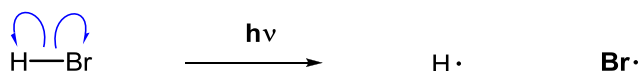
Chceme-li provádět radikálovou reakci, je často potřeba radikály nejprve vytvořit. Obvykle se tak děje přímo v reakční směsi. Jak toho lze dosáhnout:

1. zahřátím

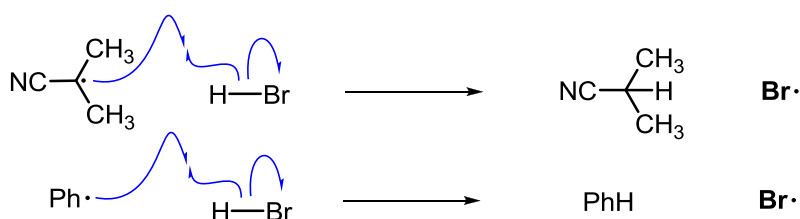
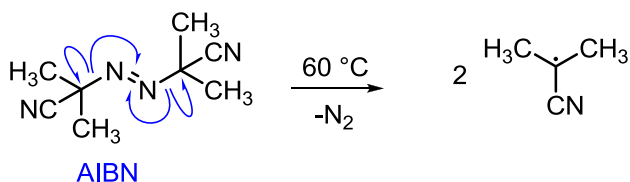
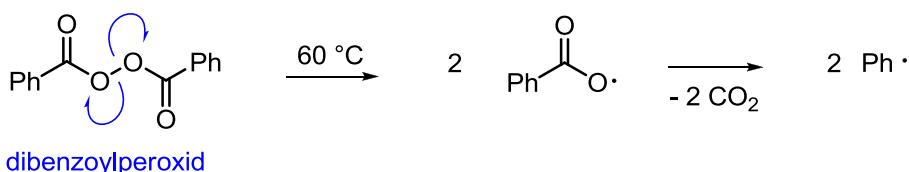


Při zahřátí dojde k **homolýze**, kdy každý atom získá jeden elektron rozštěpené vazby. Tento způsob tvorby radikálů není u většiny vazeb příliš praktický, protože je potřeba zahřívat na relativně vysoké teploty (běžně přes 200 °C), a často se proto stává, že štěpíme i vazby, které nechceme.

2. elektromagnetickým zářením (světlem)

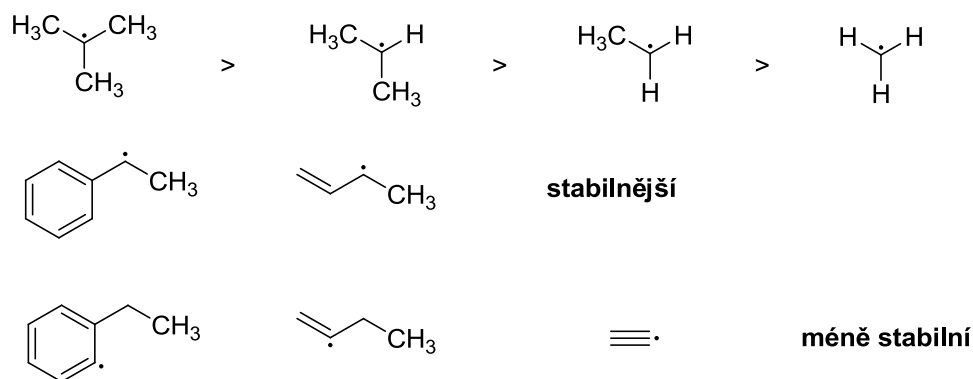


3. pomocí radikálového iniciátoru (využívá 1. nebo 2.)



Existují molekuly, kde je **slabá vazba**, kterou lze štěpit jen **mírným zahřátím**. 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·).

Stabilita radikálů kopíruje stabilitu karbokationtů:

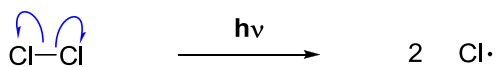


Radikálová substituce na alkanech (radikálová halogenace)

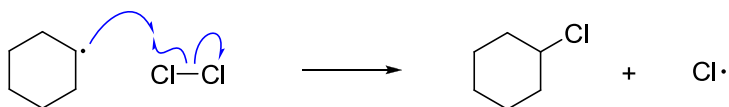
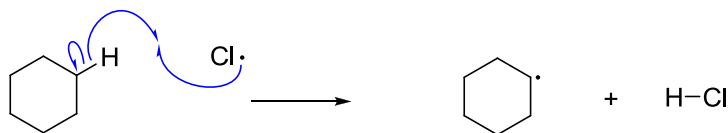
Reakci zahájíme takzvanou **iniciační fází**, kdy vytvoříme první radikály z molekuly halogenu. Například elektromagnetickým zářením. Následuje **propagační fáze**, která probíhá řetězovým mechanismem. V momentě, kdy zůstanou ve směsi už jen radikály, dojde k **terminaci**, kdy radikály zreagují mezi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

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

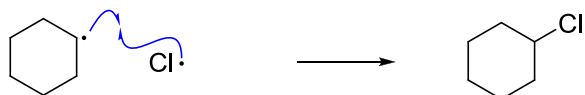
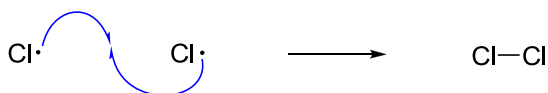
INICIACE



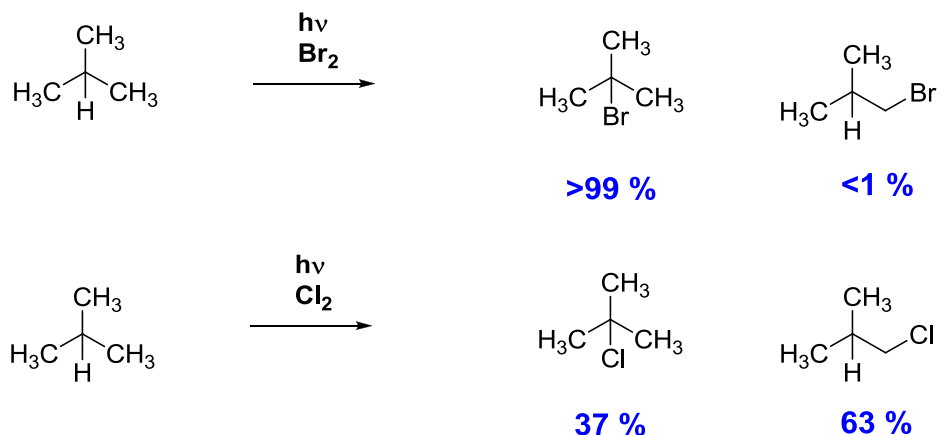
PROPAGACE



TERMINACE

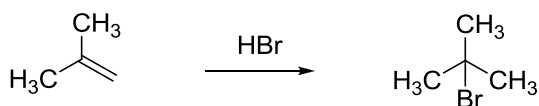


Radikálová bromace je řízena výhradně stabilitou vznikajícího radikálu. Chlorace není tolik selektivní:

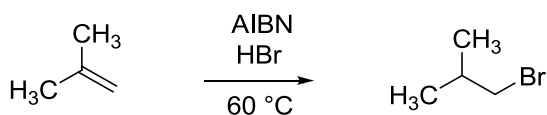


Radikálová adice na dvojnou vazbu

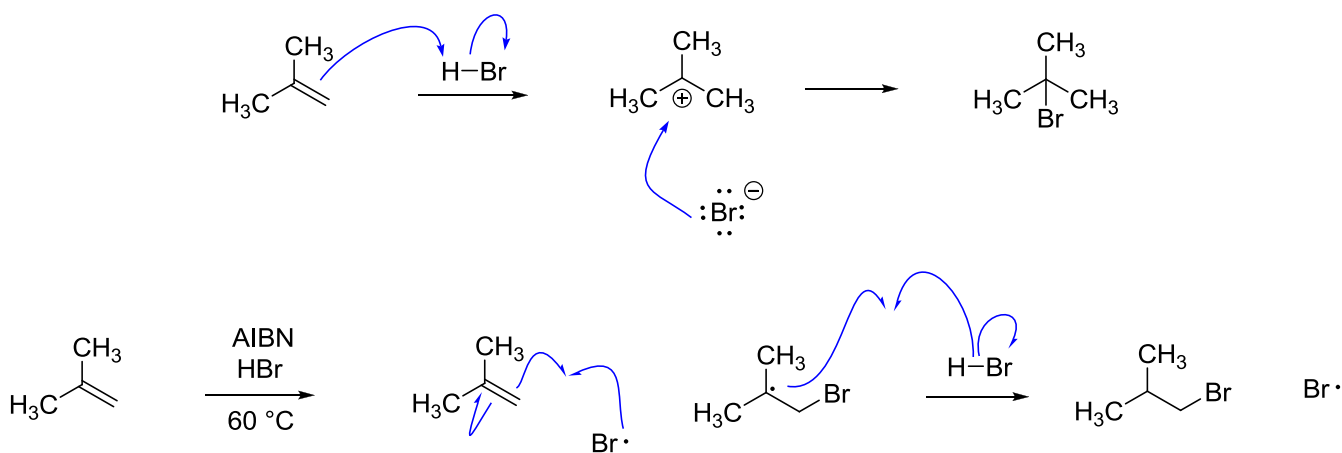
Elektrofilní adice HBr na dvojnou vazbu:



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 $\text{Br}\cdot$, který se aduje na dvojnou vazbu tak, aby vznikl stabilnější radikál.