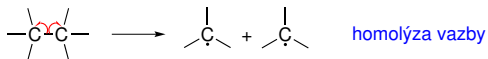
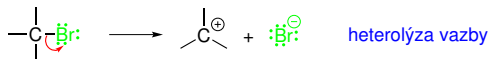


# Základy organické chemie

Jaromír Literák



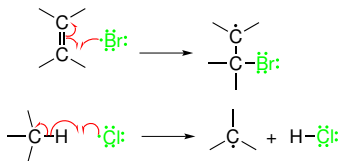
# Radikálové reakce



## Zápis mechanismů radikálových reakcí

 pohyb elektronového páru

 pohyb jednoho elektronu



# Radikálové reakce

Prostorové uspořádání **uhlíkových radikálů**:



trojboká  
pyramida

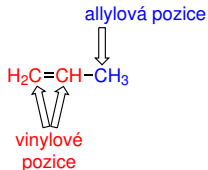


trojúhelník



nížká trojboká  
pyramida

Allylová vs vinylová pozice:



# Radikálové reakce

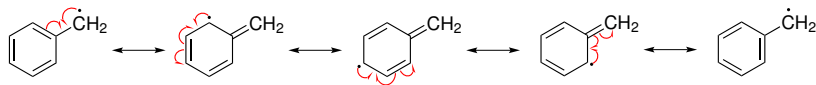
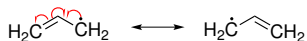
Uhlíkové radikály jsou **elektrondeficitní**.

Faktory **zvyšující jejich stabilitu**:

**Hyperkonjugace:**



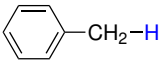
**Konjugace:**



# Radikálové reakce

Stabilitu uhlíkových radikálů lze odhadnout z homolytických disociačních energií vazby C–H:



	$\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})$		$\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{H}_3\text{C-H}$	435	$\text{H}_2\text{C=CH-H}$	452
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	410		356
$\text{H}_3\text{C-CH(H)-CH}_3$	395	$\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-H}$	356
$\text{H}_3\text{C-C(CH}_3)_2\text{-H}$	381	$\text{H-O-CH}_2\text{-H}$	395

## Obecné pořadí stability radikálů:



vinyl



ethynyl



fenyl



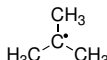
methyl



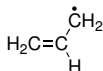
primární  
alkyl



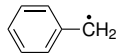
sekundární  
alkyl



terciární  
alkyl

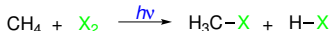


allyl



benzyl

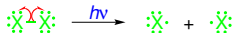
# Radikálová halogenace



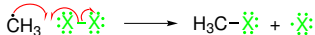
Reakce probíhá **radikálovým řetězovým mechanismem**. Základní kroky mechanismu:

- 1 Iniclace
- 2 Propagace
- 3 Terminace

**Iniclace** – vznik radikálů působením UV záření nebo rozkladem radikálových iniciátorů:

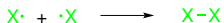


**Propagace** – vznik produktů mnohokrát opakovanou sekvencí reakcí:

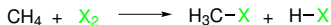
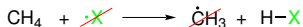


# Radikálová halogenace

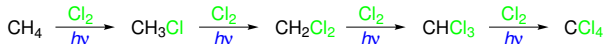
**Terminace** – zánik radikálů:



Celkový výsledek reakce:



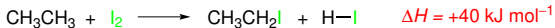
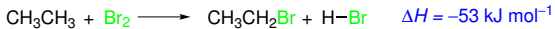
V nadbytku halogenu může docházet k halogenaci do vyšších stupňů:



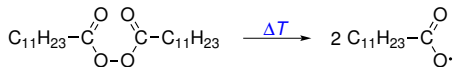


# Radikálová halogenace

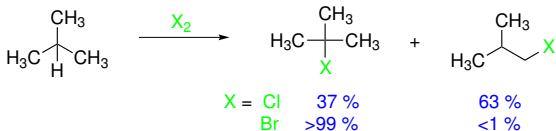
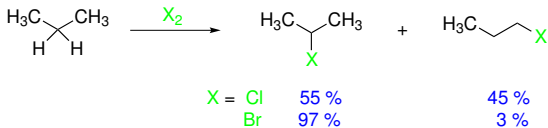
Reakční entalpie halogenací ethanu:



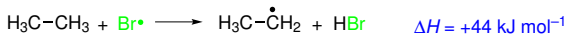
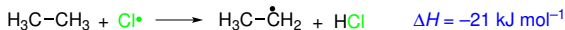
Iniciace reakce radikálovým iniciátorem:



## Selektivita halogenací – vliv statistiky a stability radikálu:

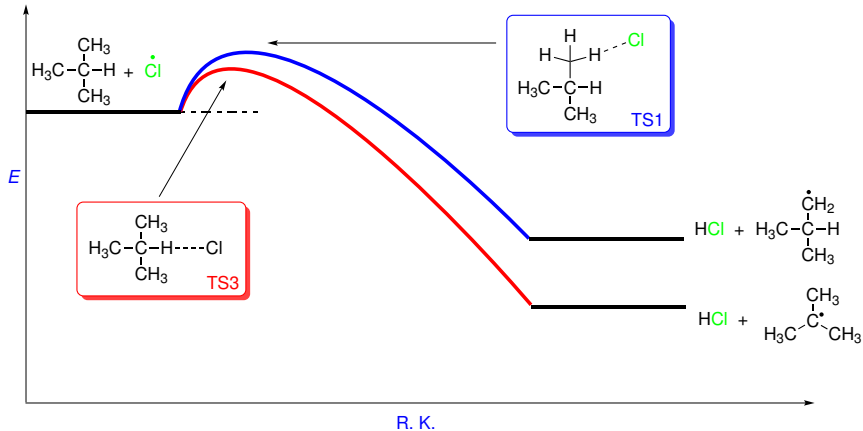


O místu halogenace se rozhoduje ve fázi odštěpení atomu vodíku.

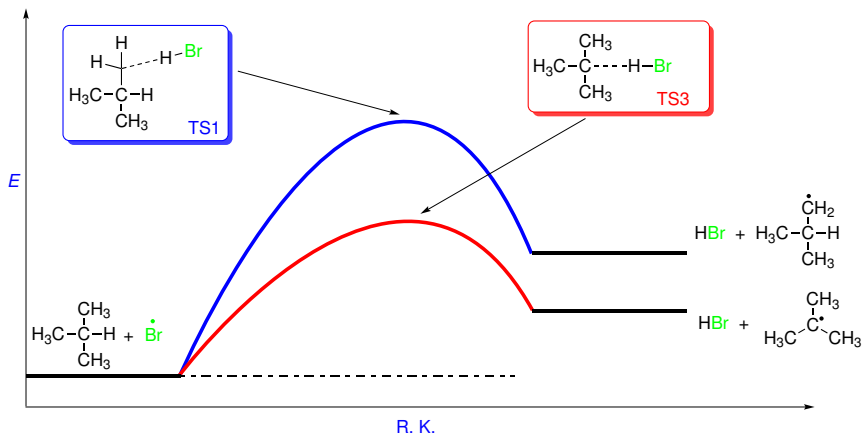


# Radikálová halogenace

## Radikálová chlorace



## Radikálová bromace



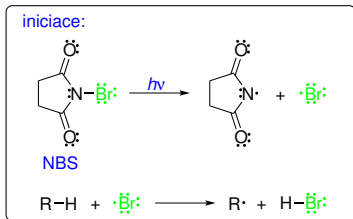
# Radikálová halogenace

## Halogenace alkenů

Při radikálové halogenaci alkenů halogenem může dojít k **adici halogenu na násobnou vazbu**.

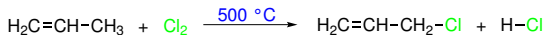
**Řešení:**

Nízká koncentrace halogenu v nepolárním rozpouštědle – bromace NBS.

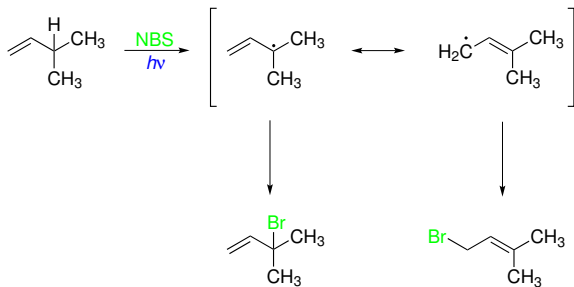


bromace:

Halogenace za vysoké teploty – potlačí se adice (entropicky nevýhodné).



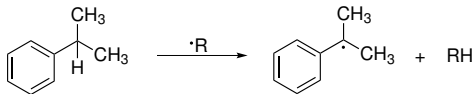
Allylový radikál může poskytnout více produktů:



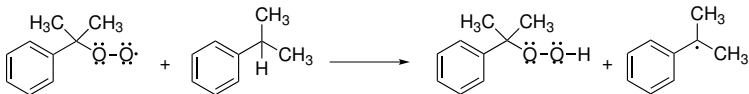
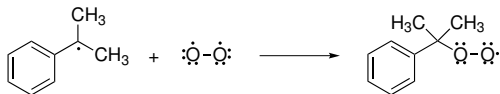


# Autooxidace

**iniciace:**



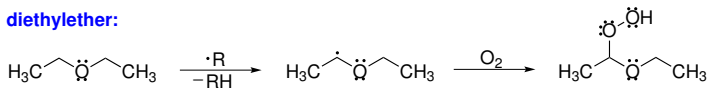
**propagace:**



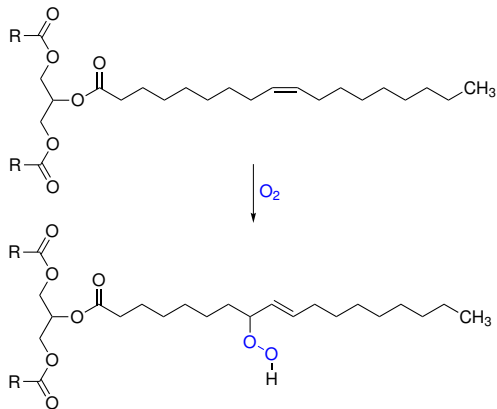


# Autooxidace

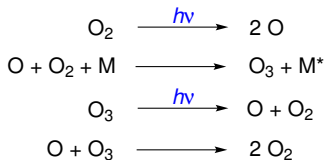
diethylether:



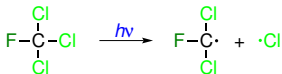
Triacylglyceroly:



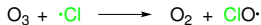
## Chapmanův mechanismus vzniku O<sub>3</sub>:



## Rozklad freonů ve stratosféře a jejich příspěvek k úbytku ozonu:



Freon 11



Méně škodlivé freony – v molekule je přítomná vazba C–H (látky zanikají už v troposféře) nebo chybí chlor.



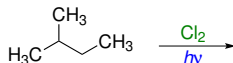
HCFC-22



HFC-32

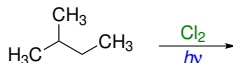
# Příklad č. 1

Napište všechny možné produkty radikálové chlorace 2-methylbutanu do prvního stupně. Které z těchto produktů jsou chirální?

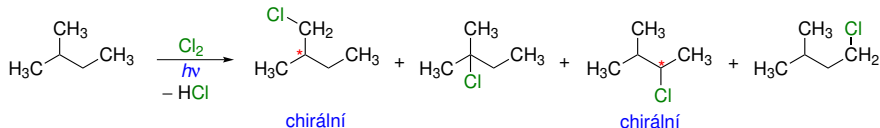


# Příklad č. 1

Napište všechny možné produkty radikálové chlorace 2-methylbutanu do prvního stupně. Které z těchto produktů jsou chirální?

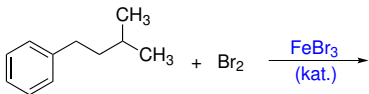


**Řešení:**



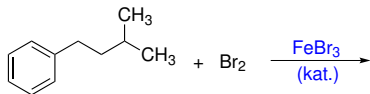
## Příklad č. 2

Napište hlavní produkt/y následující reakce:

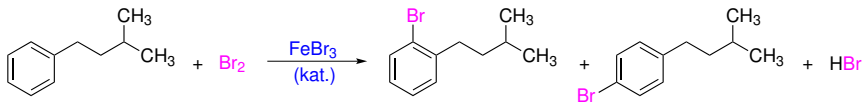


## Příklad č. 2

Napište hlavní produkt/y následující reakce:

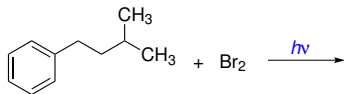


Řešení:



## Příklad č. 3

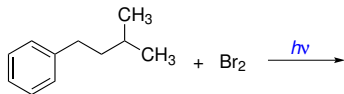
Napište hlavní produkt/y následující reakce:



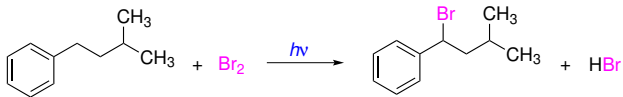


## Příklad č. 3

Napište hlavní produkt/y následující reakce:

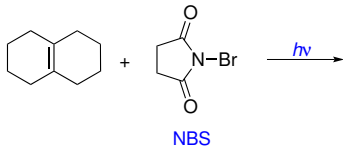


Řešení:



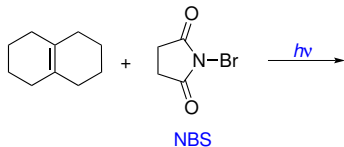
## Příklad č. 4

Napište hlavní produkt/y následující reakce:



## Příklad č. 4

Napište hlavní produkt/y následující reakce:



Řešení:

