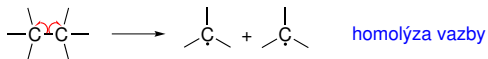
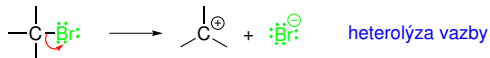


Základy organické chemie

Jaromír Literák




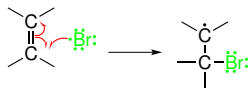
Radikálové reakce



Zápis mechanismů radikálových reakcí

 pohyb elektronového páru

 pohyb jednoho elektronu



Radikálové reakce

Prostorové uspořádání **uhlíkových radikálů**:



trojboká
pyramida



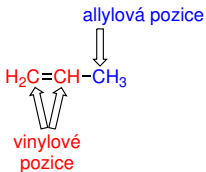
trojúhelník



nízká trojboká
pyramida



Allylová vs vinylická pozice:



Radikálové reakce

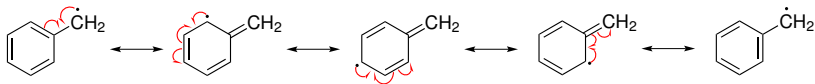
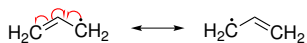
Uhlíkové radikály jsou **elektrondeficitní**.

Faktory **zvyšující jejich stabilitu**:

Hyperkonjugace:

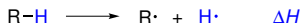



Konjugace:



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	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH-H}$	452
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	410	 - $\text{CH}_2\text{-H}$	356
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-H}$	395	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-H}$	356
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-H}$	381	$\text{H-O-CH}_2\text{-H}$	395

Radikálové reakce

Obecné pořadí stability radikálů:



vinyl



fenyl



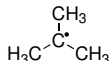
methyl



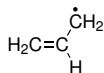
primární
alkyl



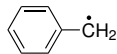
sekundární
alkyl



terciární
alkyl

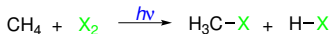


allyl



benzyl

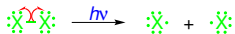
Radikálová halogenace



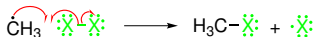
Reakce probíhá **radikálovým řetězovým mechanismem**. Základní kroky mechanismu:

- 1 Iniclace
- 2 Propagace
- 3 Terminace

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



Propagace – vznik produktů mnohokrát opakovanou sekvencí reakcí:

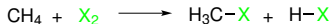


Radikálová halogenace

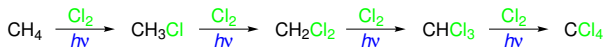
Terminace – zánik radikálů:



Celkový výsledek reakce:

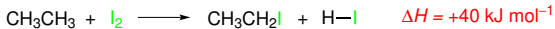
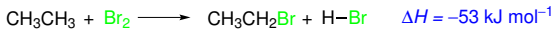


V nadbytku halogenu může docházet k halogenaci do **vyšších stupňů**:

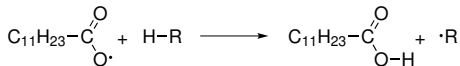
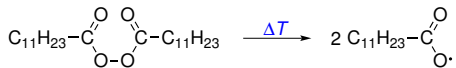


Radikálová halogenace

Reakční entalpie halogenací ethanu:

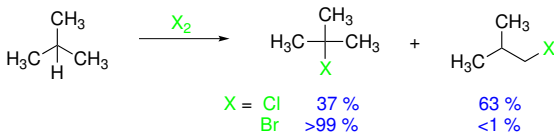
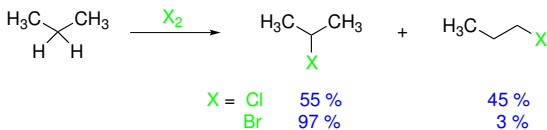


Iniciace reakce radikálovým iniciátorem:

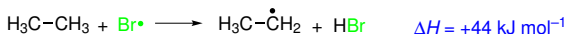
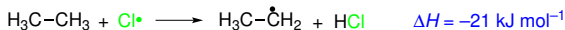


Radikálová halogenace

Selektivita halogenací – vliv **statistiky** a **stability radikálu**:

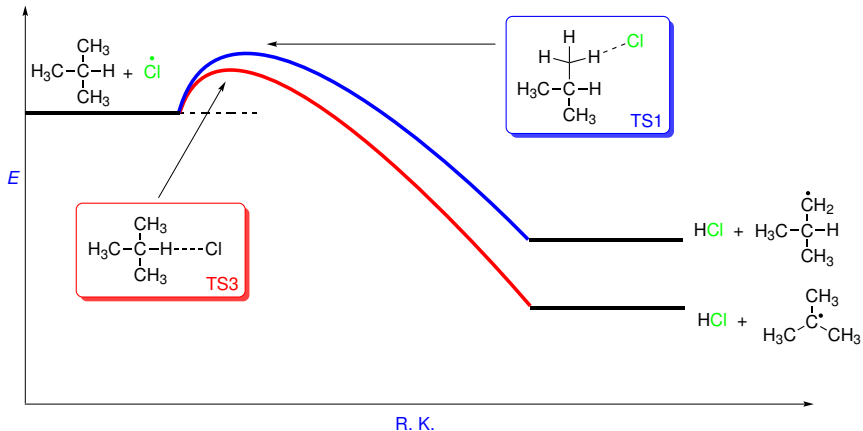


O místu halogenace se rozhoduje ve **fázi odštěpení atomu vodíku**.



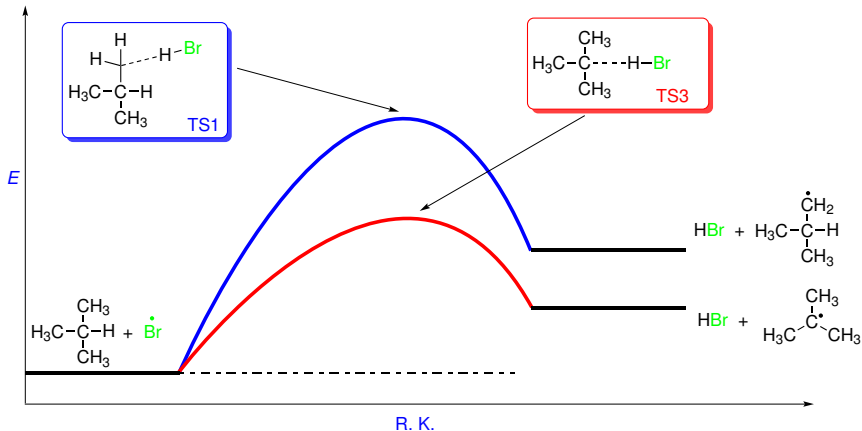
Radikálová halogenace

Radikálová chlorace



Radikálová halogenace

Radikálová bromace



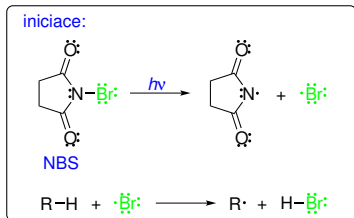
Radikálová halogenace

Halogenace alkenů

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

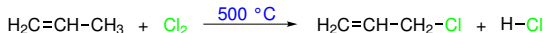
Řešení:

Nízká koncentrace halogenu v nepolárním rozpouštědle – bromace NBS.



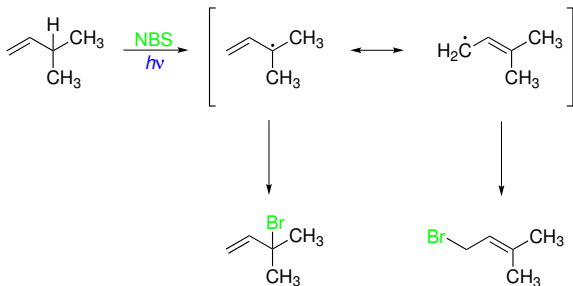
bromace:

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



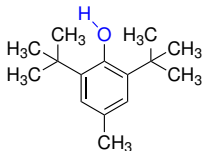
Radikálová halogenace

Allylový radikál může poskytnout více produktů:

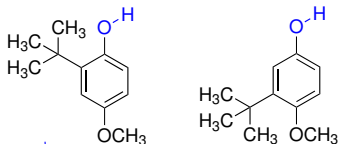


Radikálové inhibitory

Například sloučeniny se snadno odštěpitelnými atomy vodíku, které poskytují stabilní radikál.

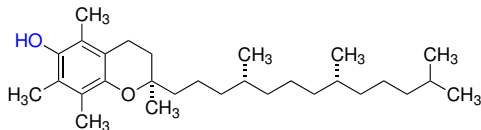


BHT

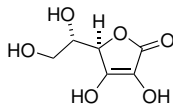


BHA

Přírodní antioxidanty:



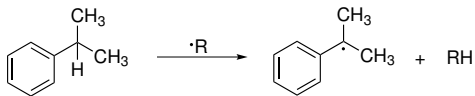
α -tokoferol (vitamin E)



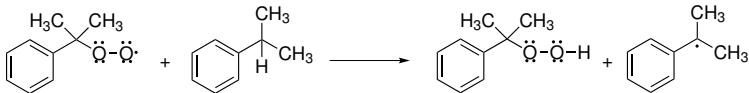
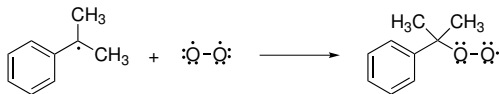
L-askorbová kyselina (vitamin C)

Autooxidace

iniciace:

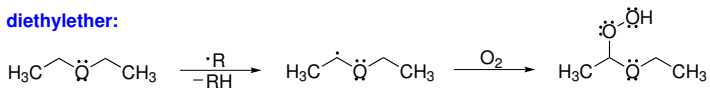


propagace:

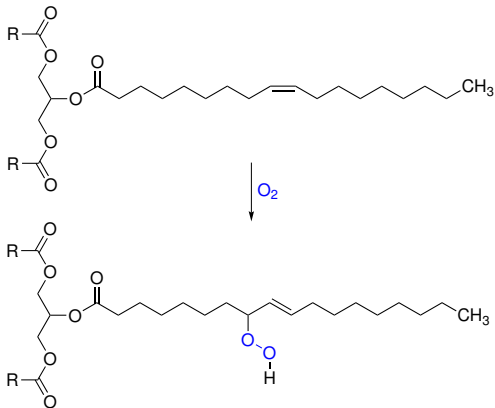


Autooxidace

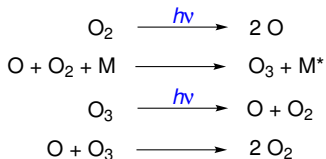
diethylether:



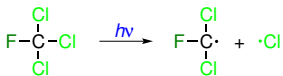
Triacylglyceroly:



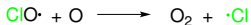
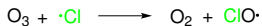
Chapmanův mechanismus vzniku O₃:



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.



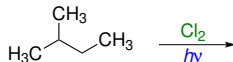
HCFC-22



HFC-32

Příklad č. 1

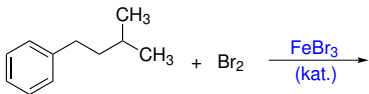
Napište všechny možné produkty radikálové chlorace 2-methylbutanu do prvního stupně. Které z těchto produktů jsou chirální?



Řešení:

Příklad č. 2

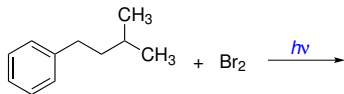
Napište hlavní produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 3

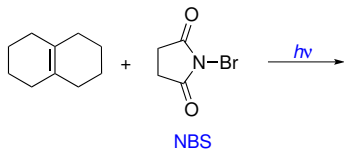
Napište hlavní produkt/y následující reakce:



Řešení:

Příklad č. 4

Napište hlavní produkt/y následující reakce:



Řešení: