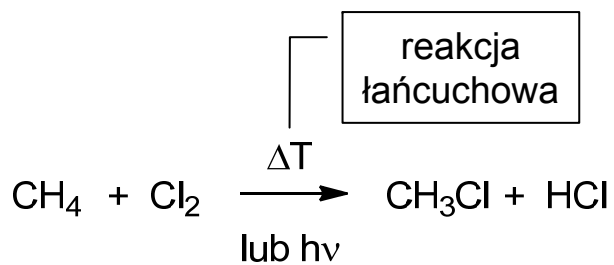
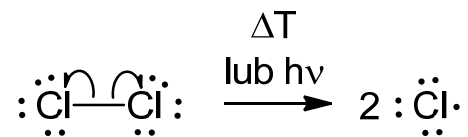


26. Substytucja i addycja rodnikowa

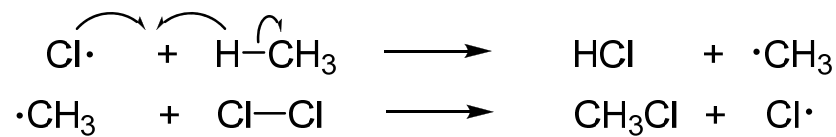
13.1. Substytucja rodnikowa na C-sp³- halogenowanie alkanów



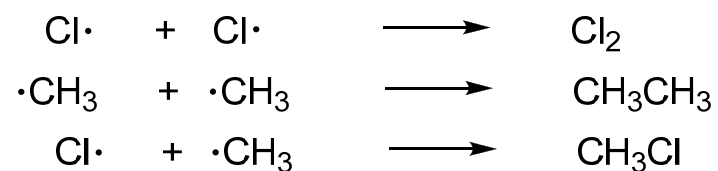
inicjacja



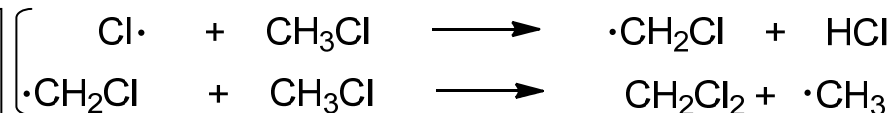
propagacja



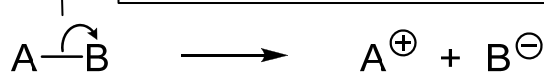
terminacja



reakcje następcze

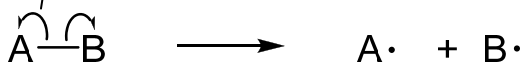


rozpad heterolityczny, przemieszczenie dwóch elektronów = strzałka z podwójnym grotem

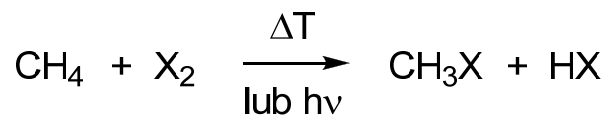


jony

rozpad homolityczny, przemieszczenie jednego elektronu = strzałka z pojedynczym grotem



rodniki



reaguje wybuchowo

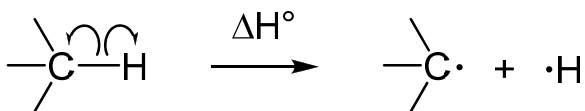
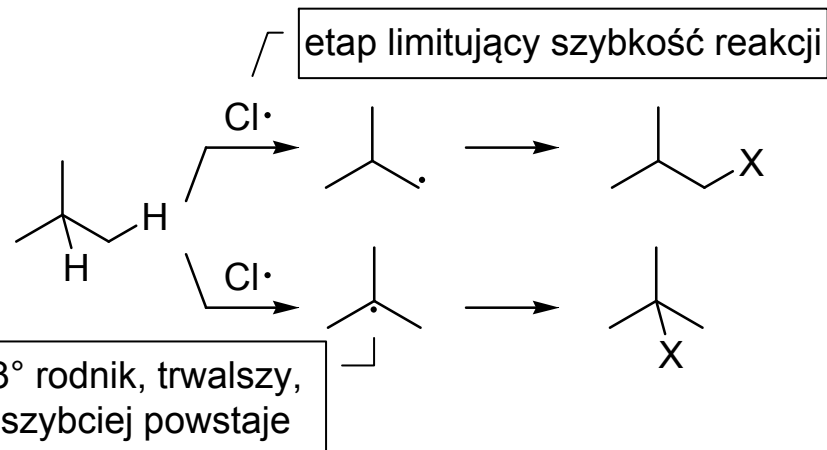
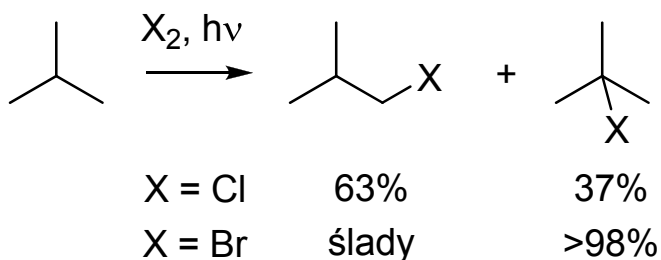
nie reaguje

halogen F Cl Br I

reaktywność (szybkość reakcji)

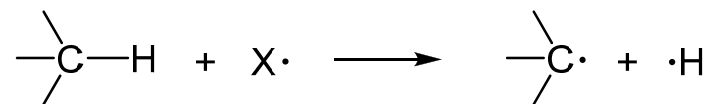


13.1.1. Trwałość rodników alkilowych, selektywność chlorowania i bromowania



| rodnik | ΔH° | rodnik | | selektywność halogenowania | |
|-----------------|------------------|------------------|----------------------|----------------------------|--------|
| | | trwałość | szybkość powstawania | X = Cl | X = Br |
| CH ₄ | | •CH ₃ | | | |
| 1° | | 1° | | 1.0 | 1 |
| 2° | | 2° | | 3.8 | 82 |
| 3° | | 3° | | 5.0 | 1600 |

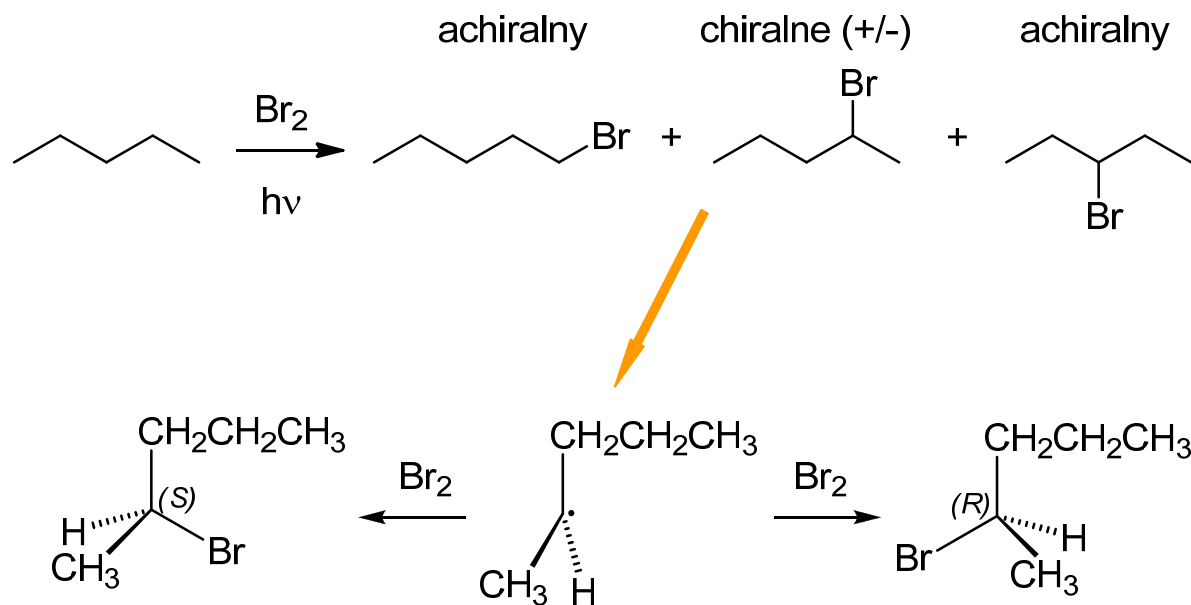
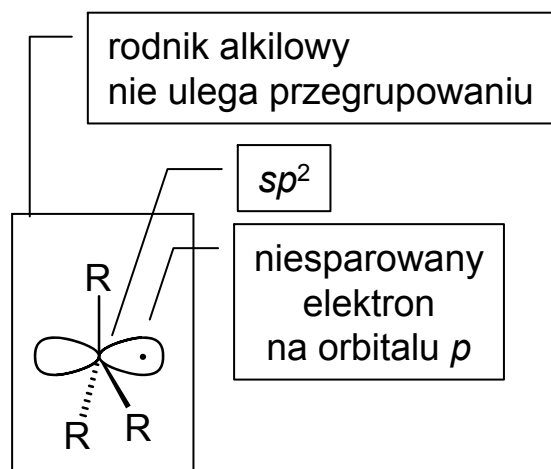
reakcja selektywna, stosowana do celów preparatywnych



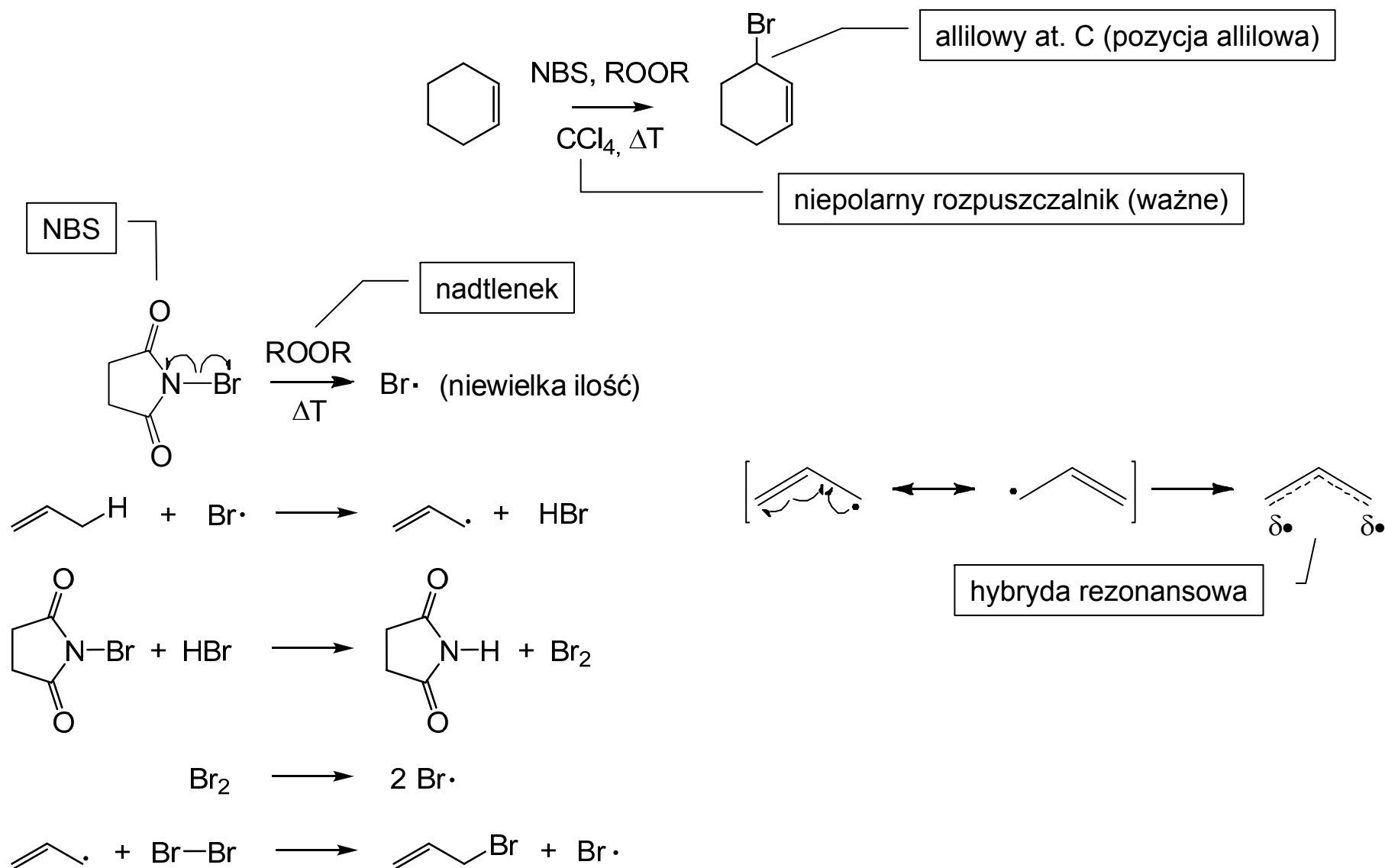
| rodnik | E_a [kcal/mol] | |
|-----------------|------------------|--------|
| | X = Cl | X = Br |
| CH ₄ | 4 | 18 |
| C-1° | 1 | 13 |
| C-2° | 0.5 | 10 |
| C-3° | 0.1 | 7.5 |

większe różnice – większa selektywność reakcji

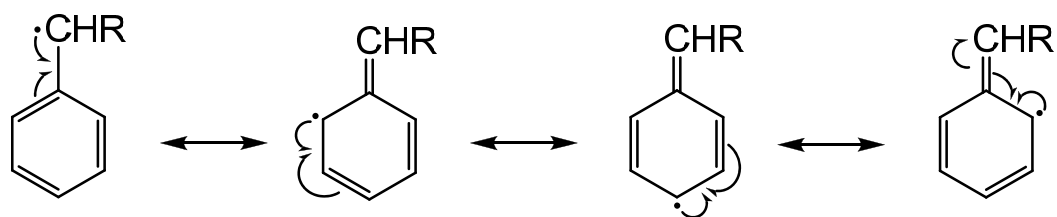
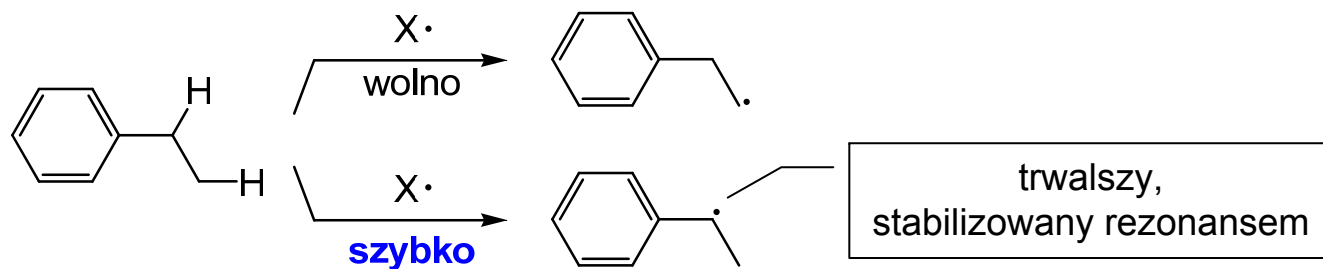
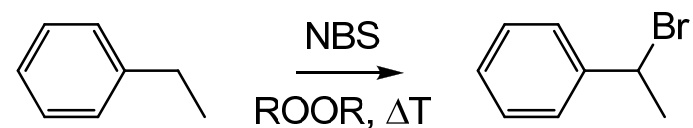
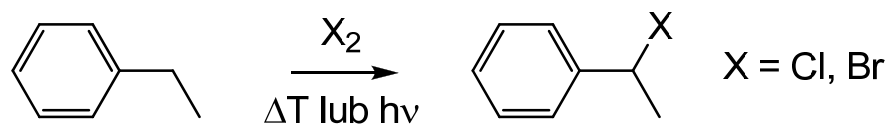
13.1.2. Budowa rodników alkilowych, stereochemia substytucji rodnikowej



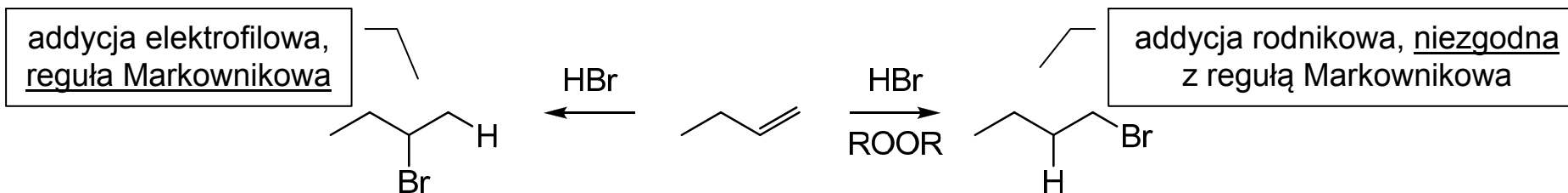
13.2. Substytucja rodnikowa na allilowym C-sp³ (r. Wohla-Zieglera), rodniki allilowe



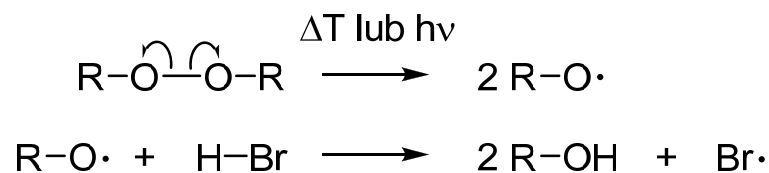
13.3. Substytucja rodnikowa na benzylovym C- sp^3 , rodniki benzylove



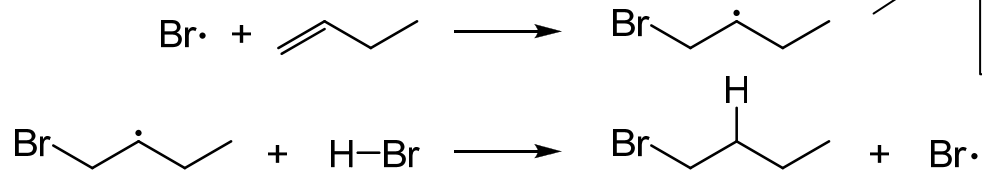
13.4. Addycja rodnikowa HBr – bromowanie alkenów niezgodnie z regułą Markownikowa



inicjacja

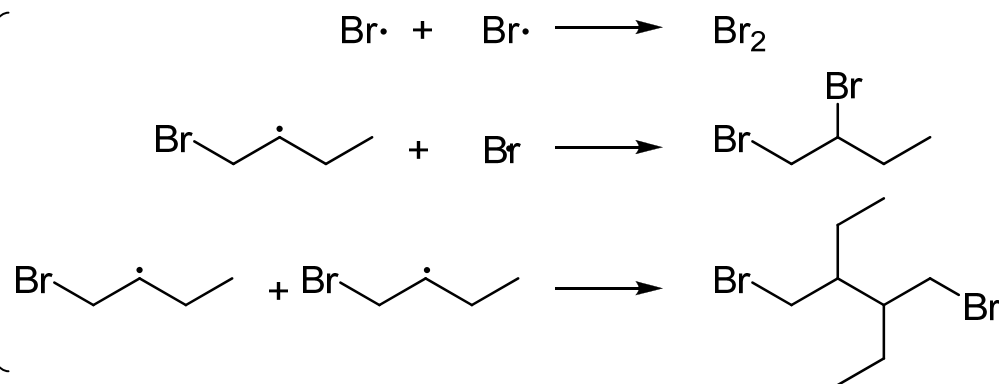


propagacja



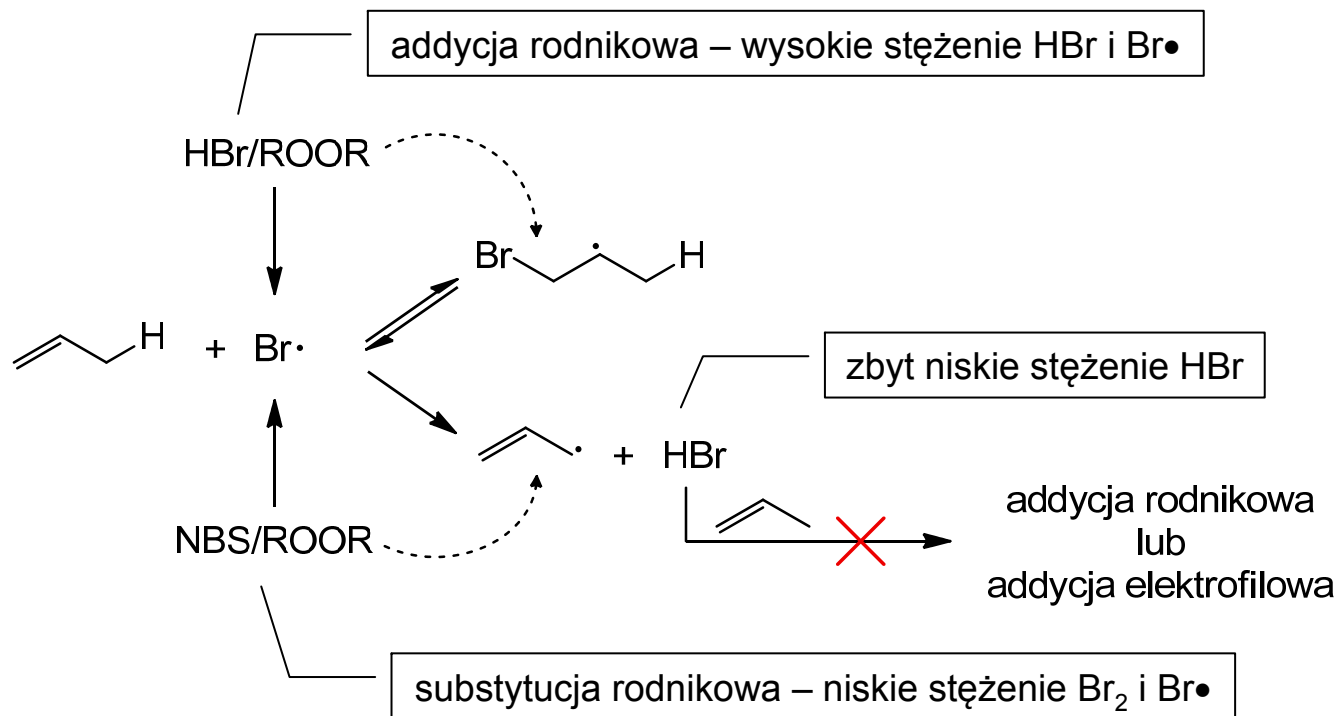
reakcja decydująca o regioselektywności addycji

terminacja



HCl/(RO)₂ lub HI/(RO)₂ nie stosuje się – produkt ten sam jak w addycji elektrofilowej

13.5. Addycja a substytucja rodnikowa w pozycji allilowej



13.6. Szereg trwałości rodników alkilowych - podsumowanie

| | |
|----------|---|
| rodnik | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 \approx \text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\cdot$ $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\cdot$ $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\cdot$ $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H} \approx \text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\cdot$ |
| trwałość | |

