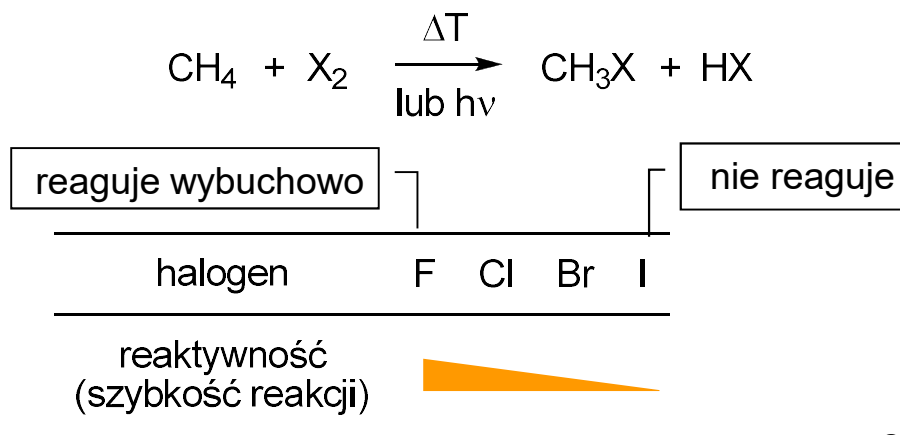
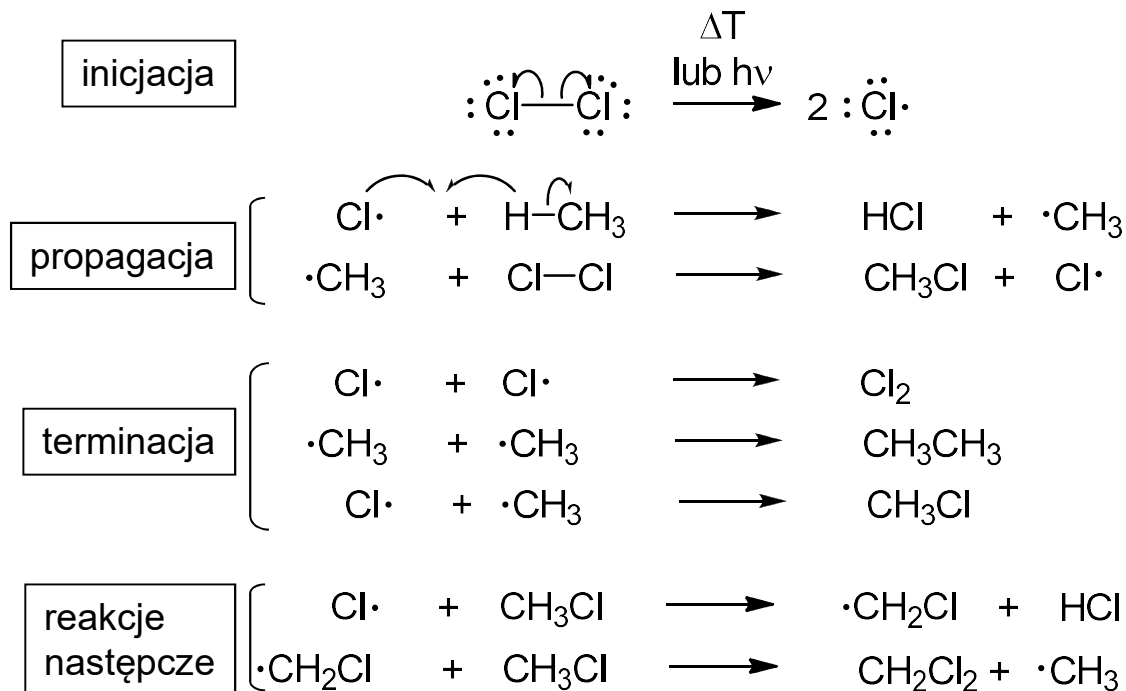
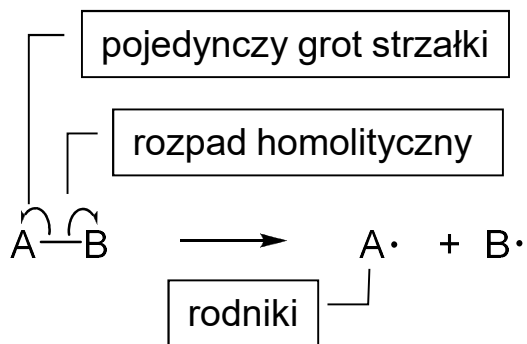
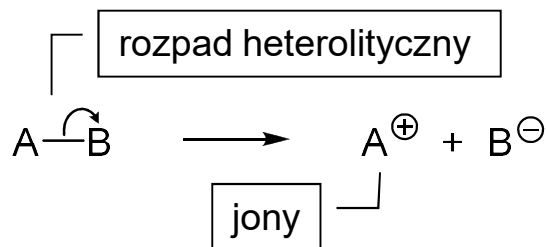
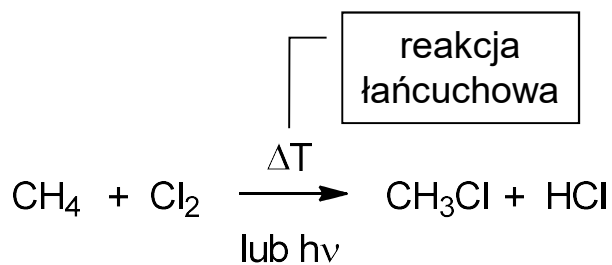
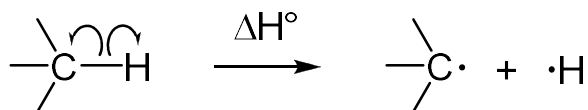
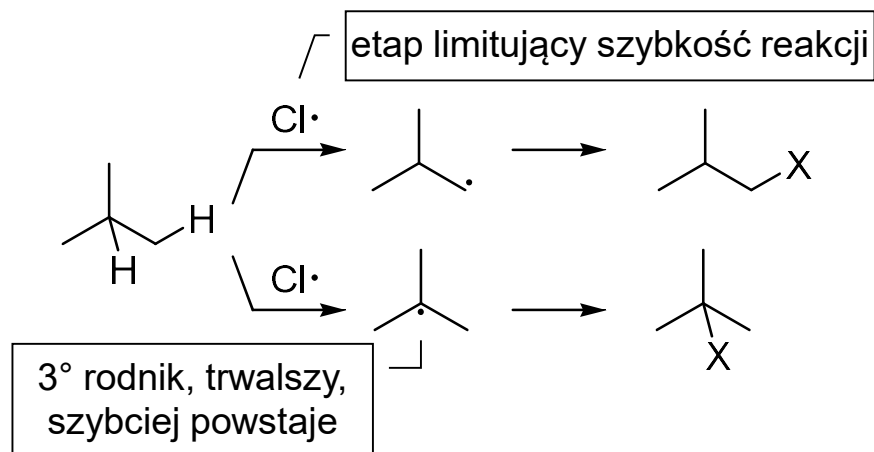
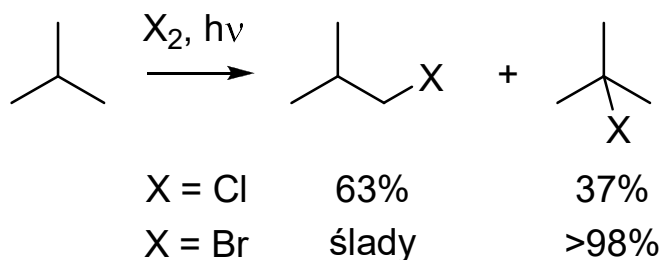


# 13. Substytucja i addycja rodnikowa

# 13.1. Substytucja rodnikowa na C-sp<sup>3</sup>- halogenowanie alkanów

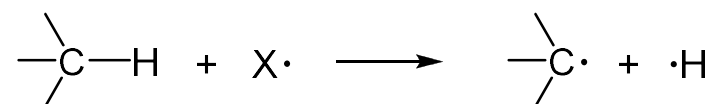


### 13.1.1. Trwałość rodników alkilowych, selektywność chlorowania i bromowania



rodnik	$\Delta H^\circ$	rodnik		selektywność halogenowania	
		trwałość	szybkość powstawania	X = Cl	X = Br
CH <sub>4</sub>		•CH <sub>3</sub>			
1°		1°		1.0	1
2°		2°		3.8	82
3°		3°		5.0	1600

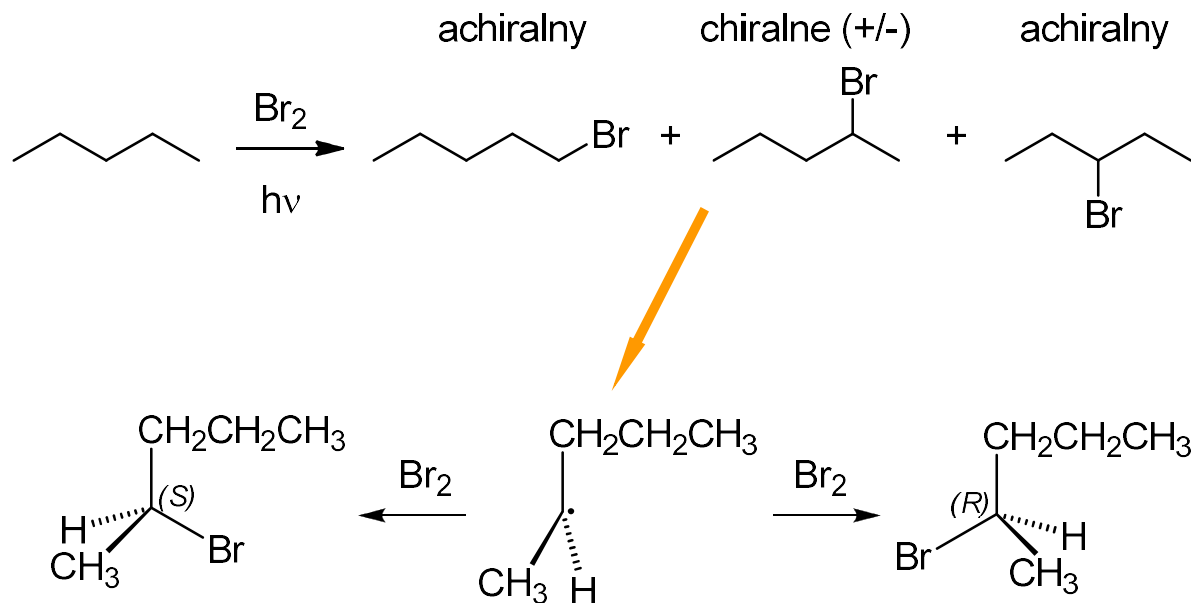
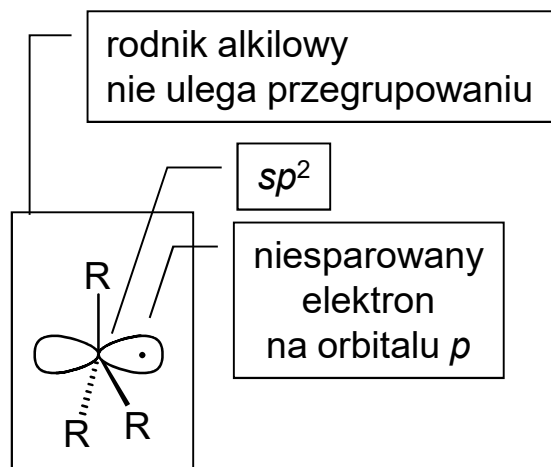
reakcja selektywna, stosowana do celów preparatywnych



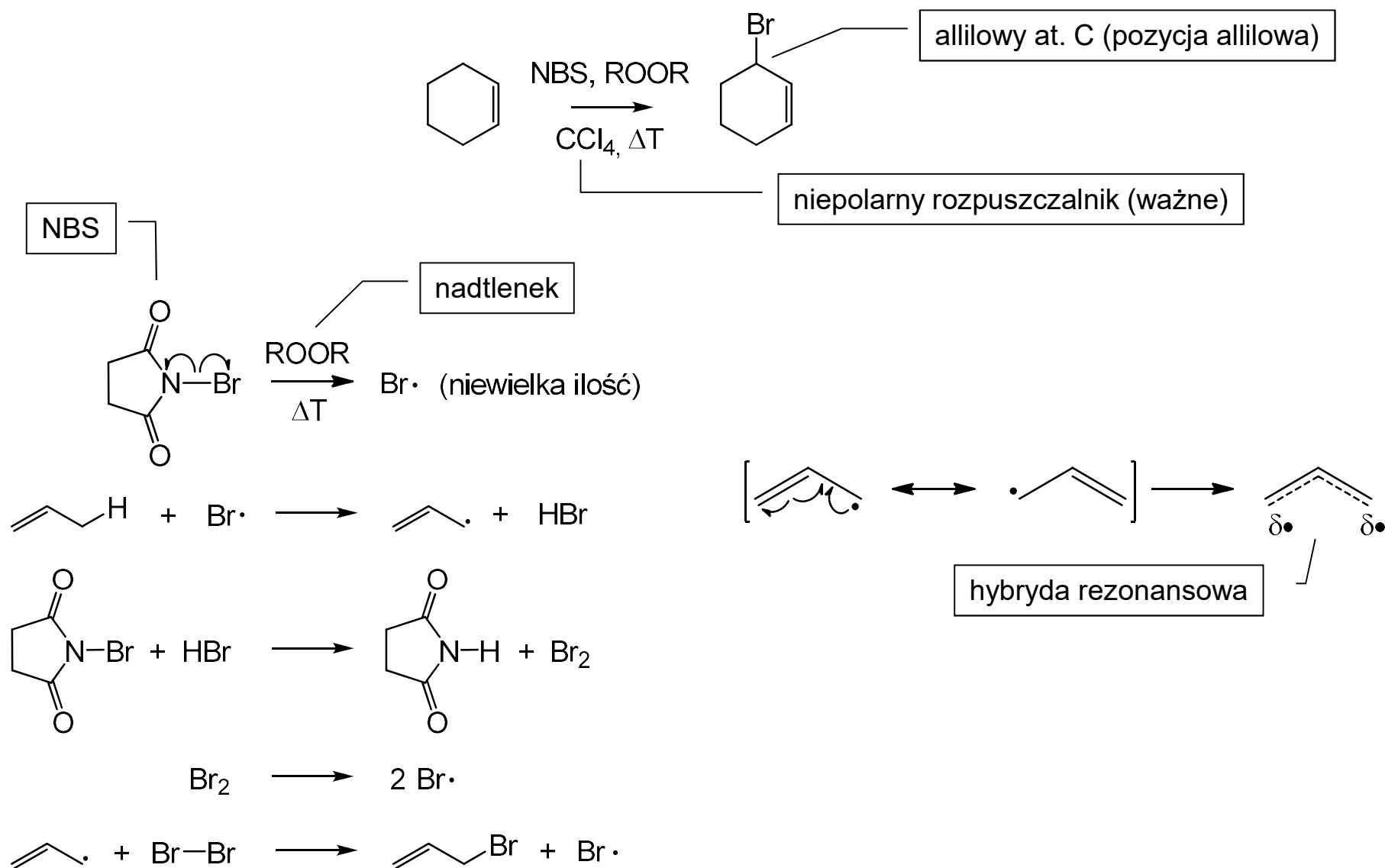
rodnik	$E_a$ [kcal/mol]	
	X = Cl	X = Br
CH <sub>4</sub>	4	18
C-1°	1	13
C-2°	0.5	10
C-3°	0.1	7.5

większe różnice – większa selektywność reakcji

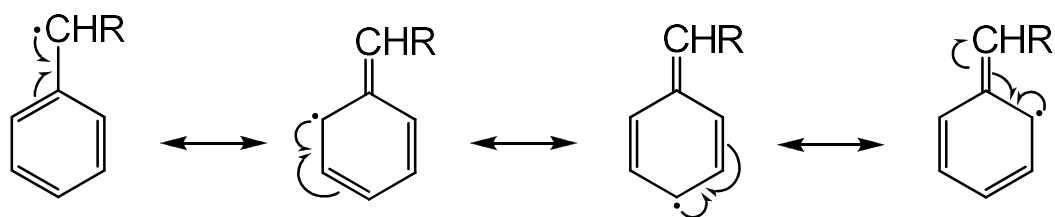
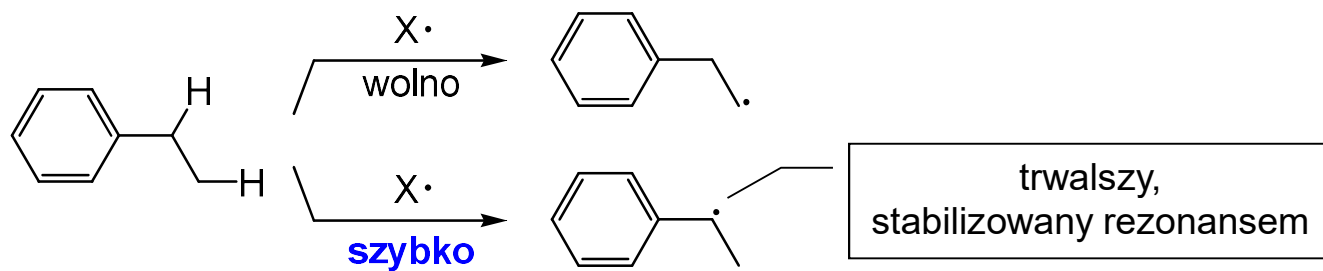
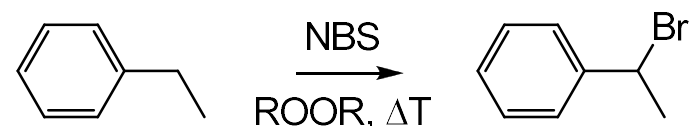
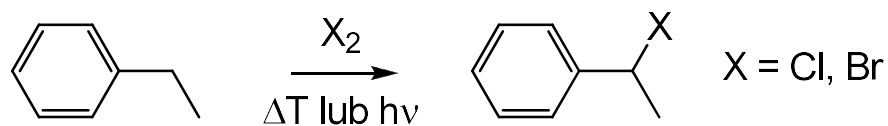
## 13.1.2. Budowa rodników alkilowych, stereochemia substytucji rodnikowej



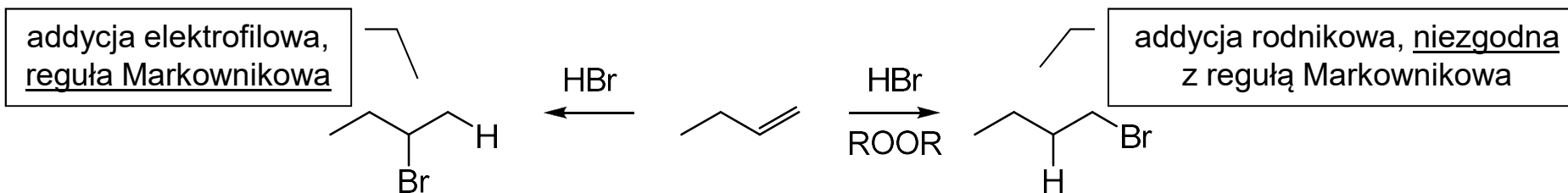
## 13.2. Substytucja rodnikowa na allilowym C-sp<sup>3</sup> (r. Wohla-Zieglera), rodniki allilowe



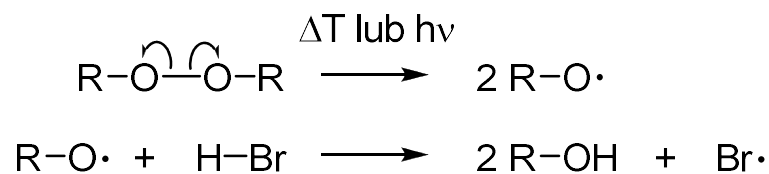
### 13.3. Substytucja rodnikowa na benzylovym C- $sp^3$ , rodniki benzylove



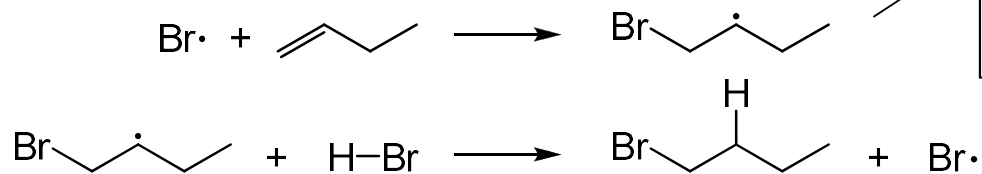
## 13.4. Addycja rodnikowa HBr – bromowanie alkenów niezgodnie z regułą Markownikowa



inicjacja

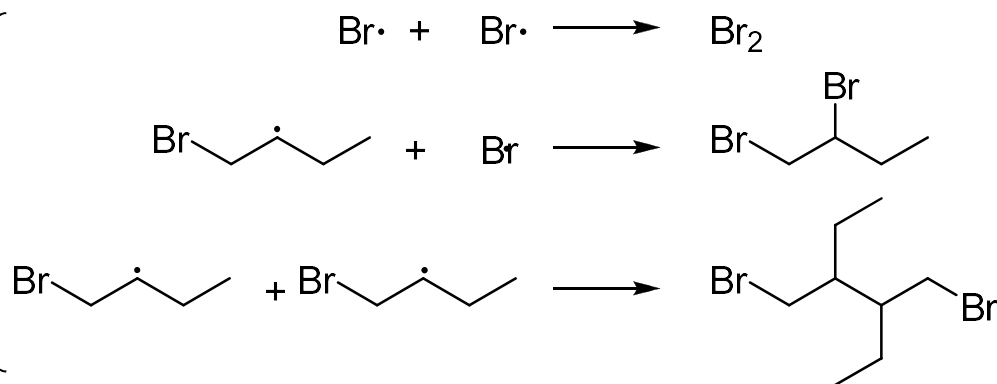


propagacja



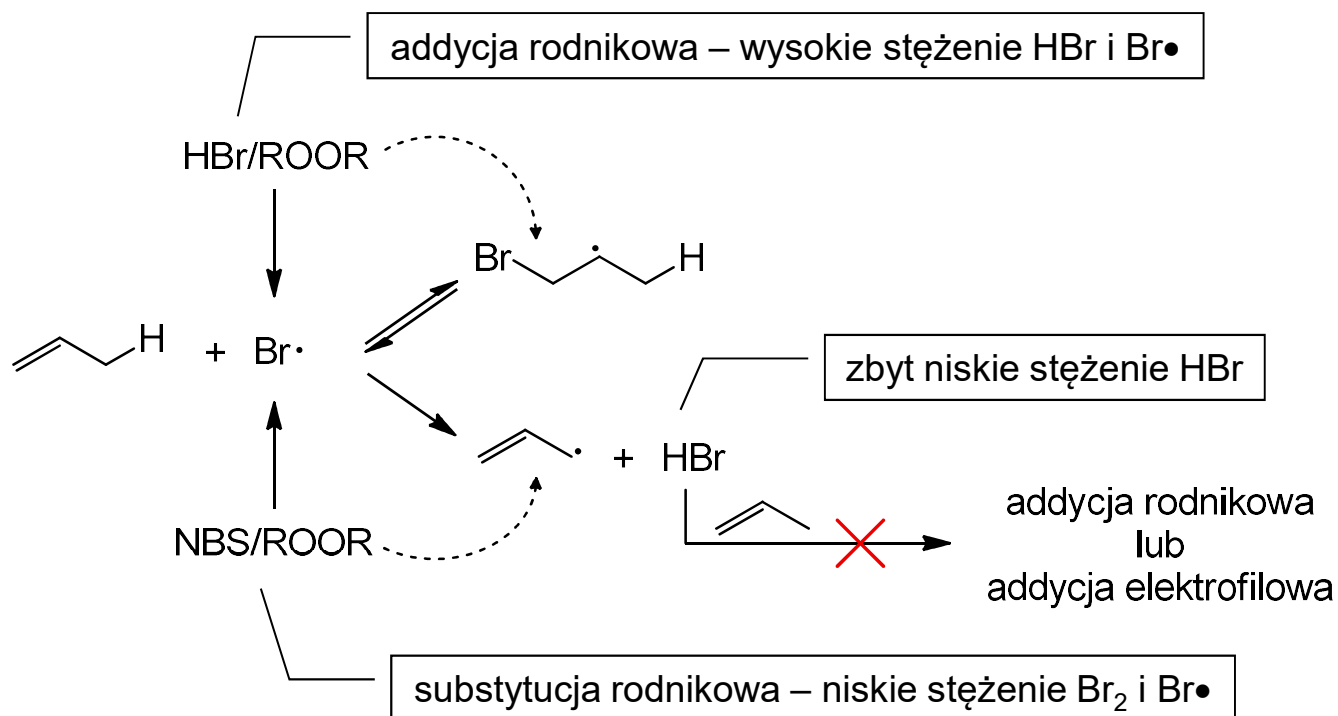
reakcja decydująca o regioselektywności addycji

terminacja



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

### 13.5. Addycja a substytucja rodnikowa w pozycji allilowej

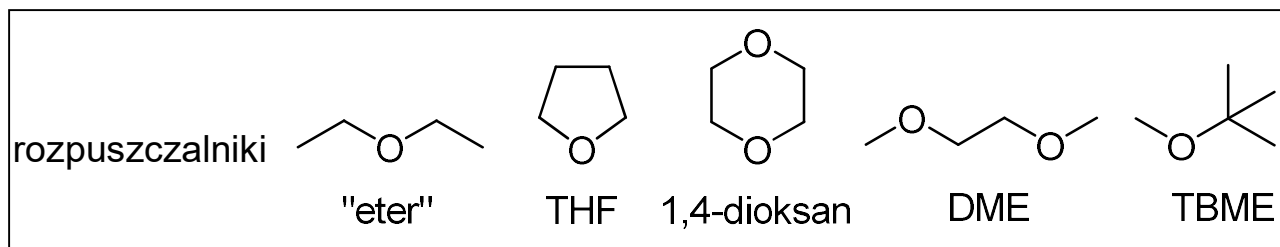
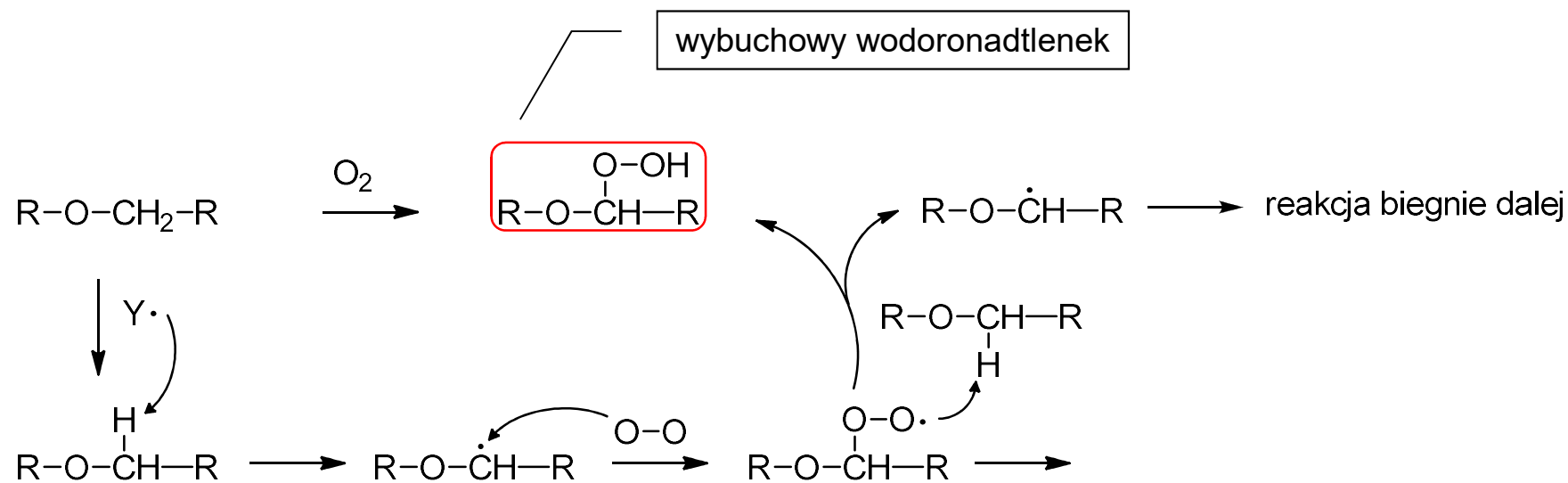


### 13.6. Szereg trwałości rodników alkilowych - podsumowanie

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	



## 13.6. Powstawanie wybuchowych wodoronadtlenków



Etery stosowane w roli rozpuszczalników powinny być oczyszczone od wodoronadtlenków przed użyciem i zużyte w krótkim czasie po oczyszczeniu !