

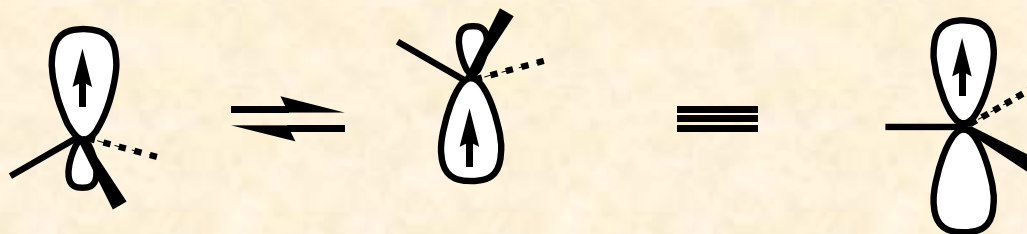
## IV.1 Радикалы и радикальные реакции

### IV.1.a Типы радикалов

Радикалы, как правило, очень реакционноспособные и малоустойчивые частицы. Их устойчивость определяется величиной спиновой плотности на атоме с неспаренным электроном – чем она ниже вследствие **делокализации**, тем устойчивее радикал данного типа.

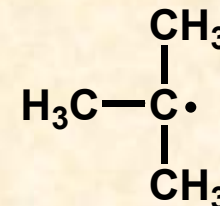
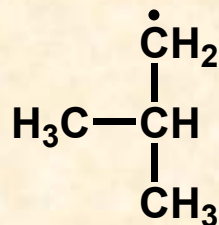
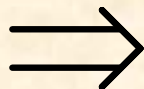
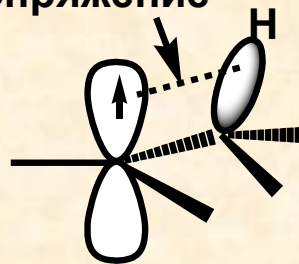
#### а. С-центрированные радикалы

Алкильные радикалы



быстрое равновесие

сопряжение



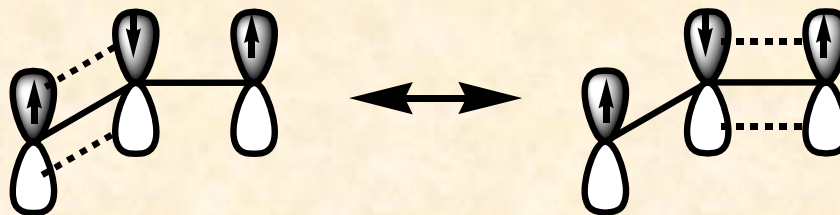
Делокализация типа «гиперконъюгации»

более устойчивый радикал

## Аллильные радикалы

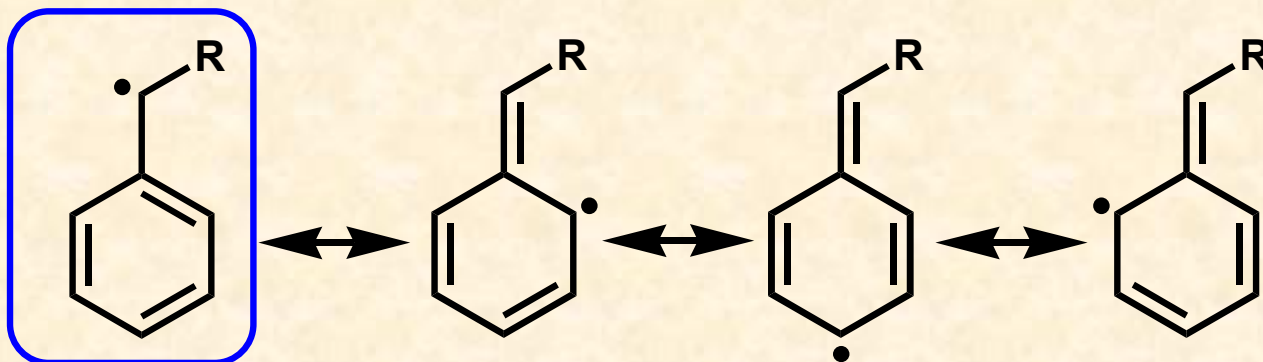


делокализация спиновой плотности  
в аллильном радикале

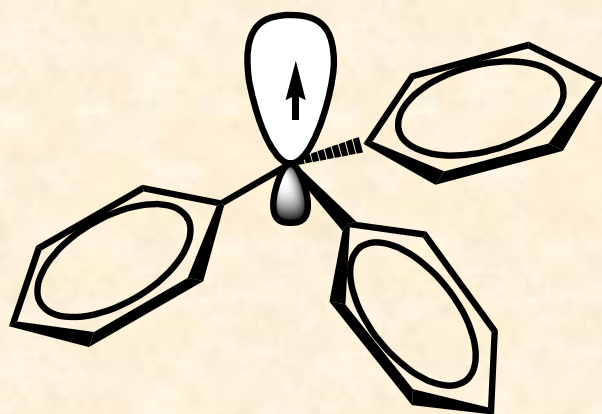
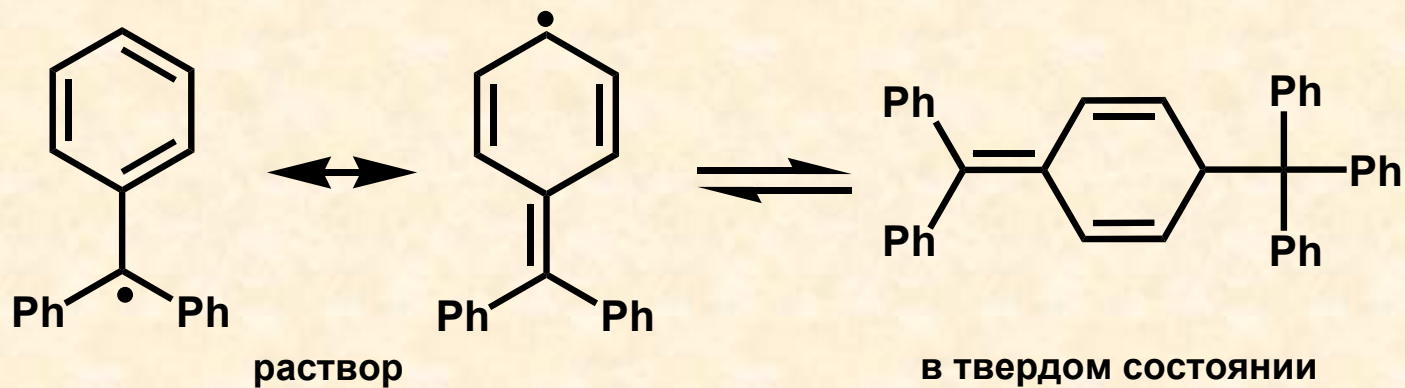
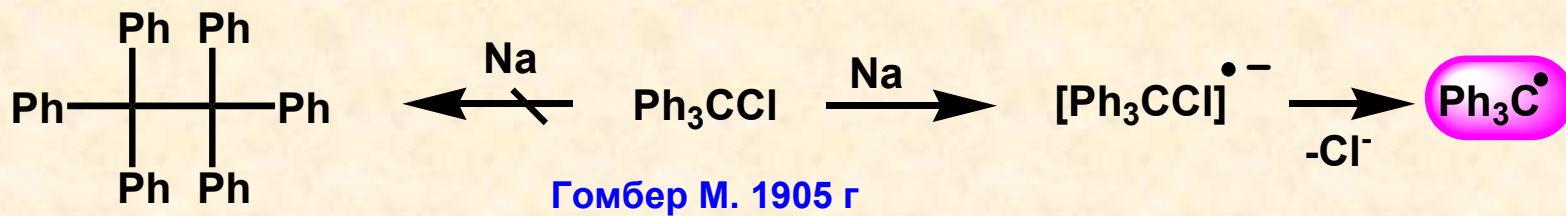


резонансная стабилизация (спиновая плотность на  
каждом из двух атомов углерода  $\sim 1/2$ )

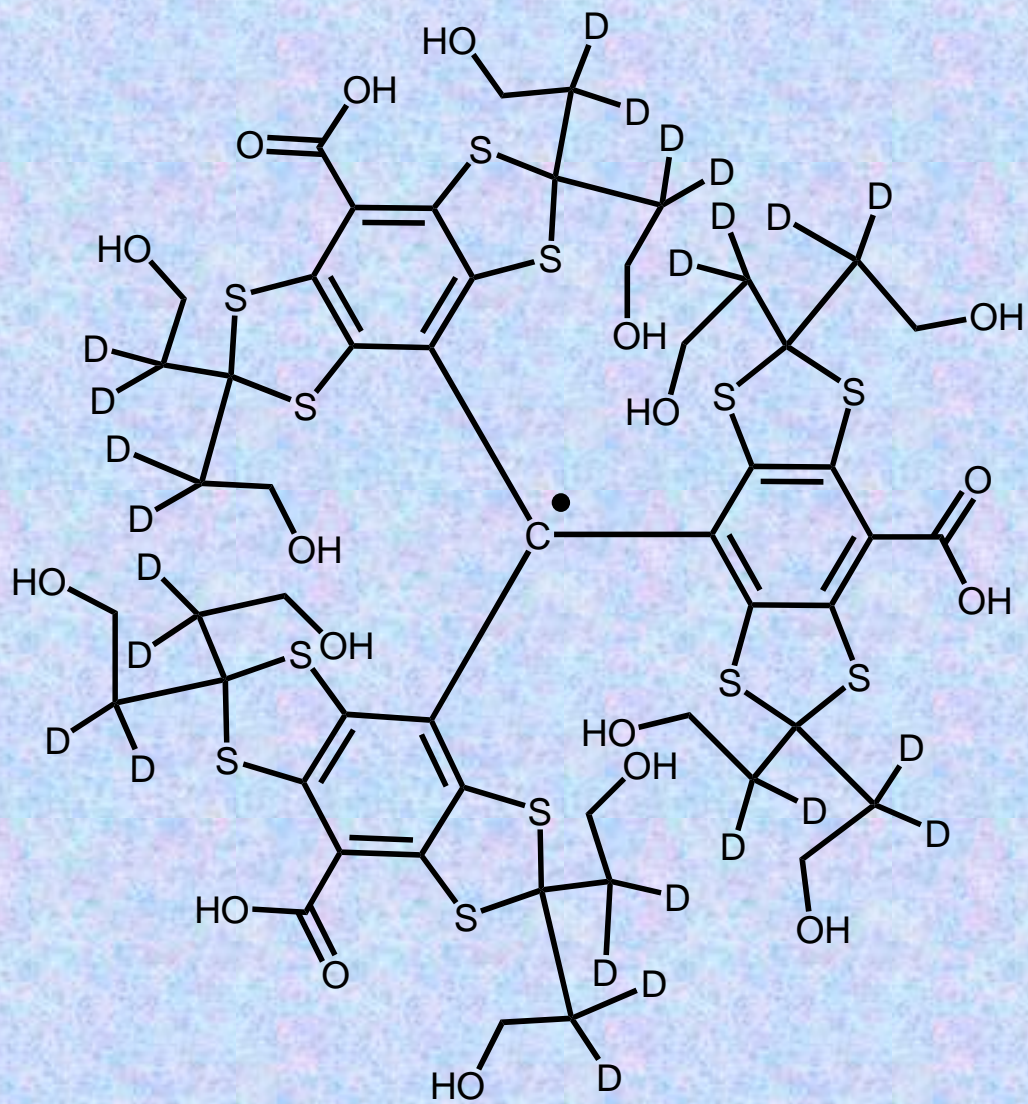
## Бензильные радикалы



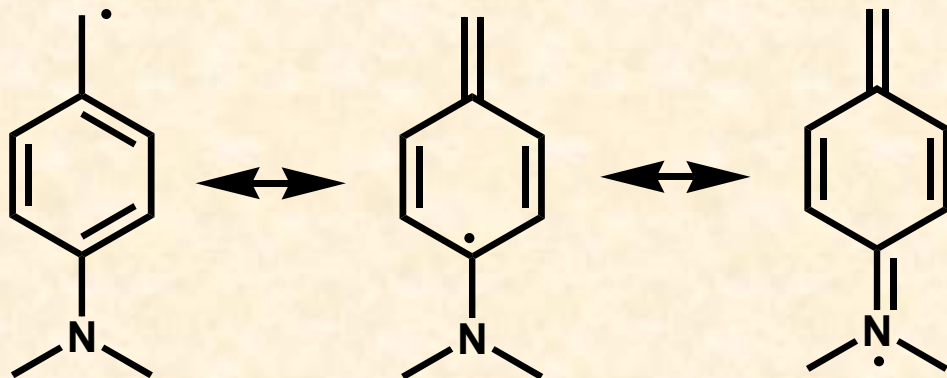
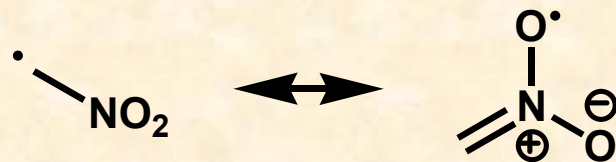
спиновая плотность на бензильном атоме углерода  $< 1/2$



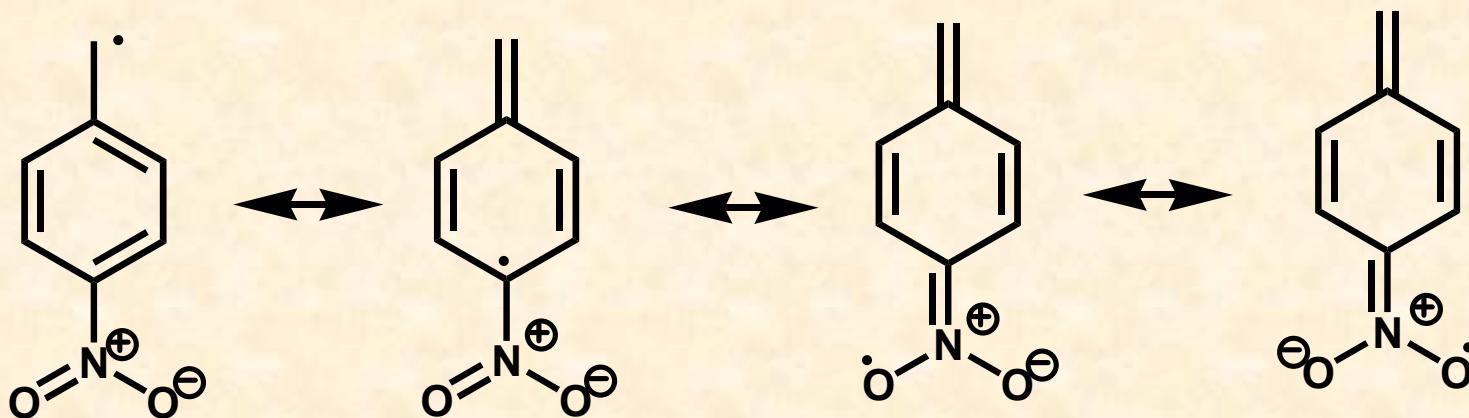
трифенилметильный радикал



Расширение  $\pi$ -системы всегда повышает кинетическую устойчивость радикала

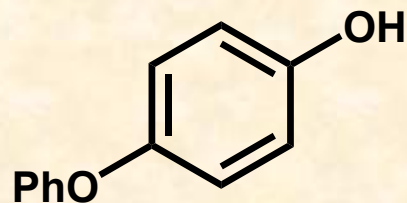
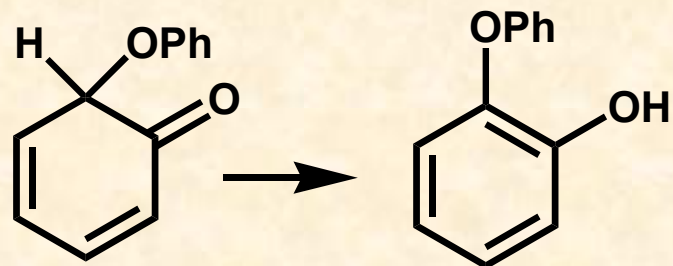
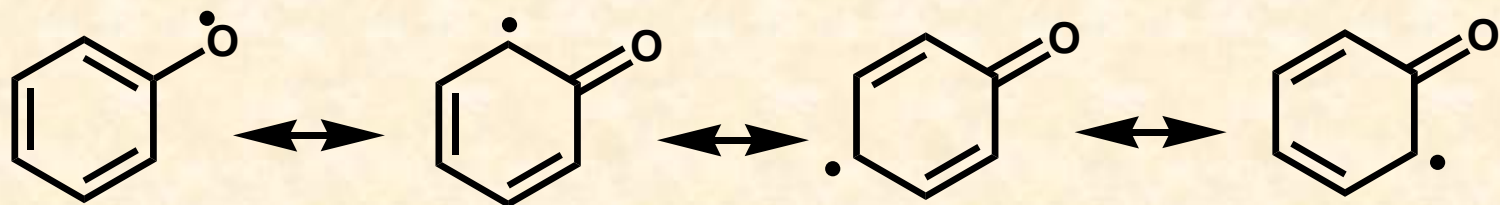


Эти радикалы устойчивее незамещенного бензильного радикала

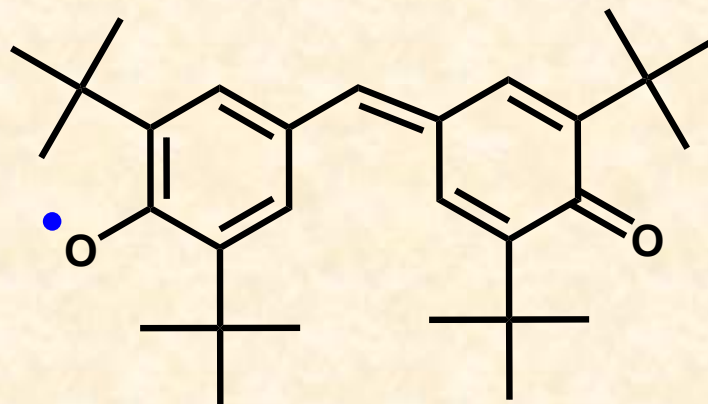
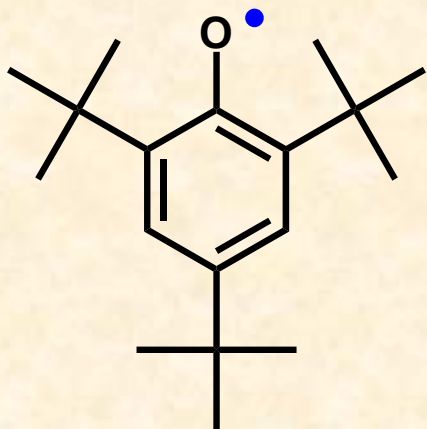


## б. О-центрированные радикалы

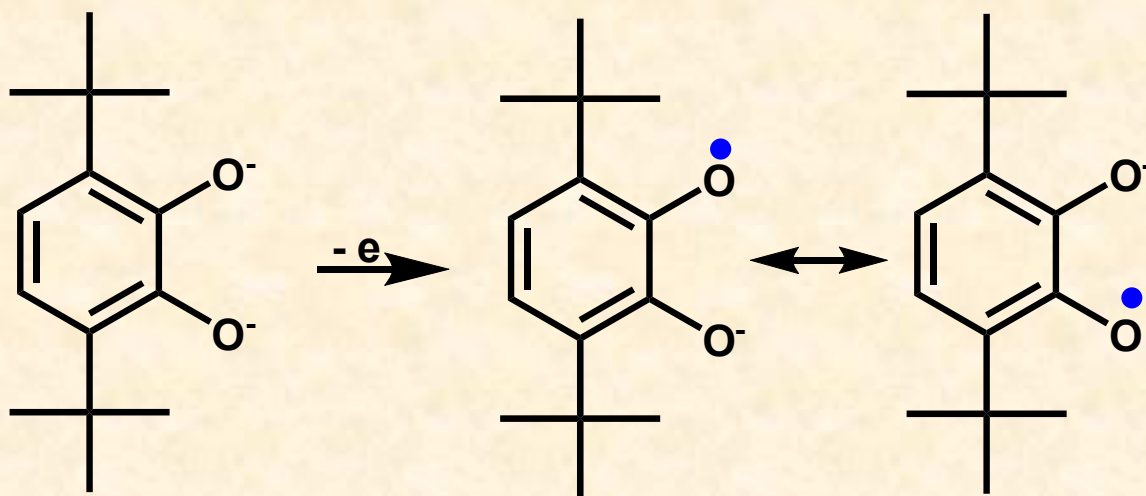
### Феноксильные радикалы



стабильные феноксильные радикалы

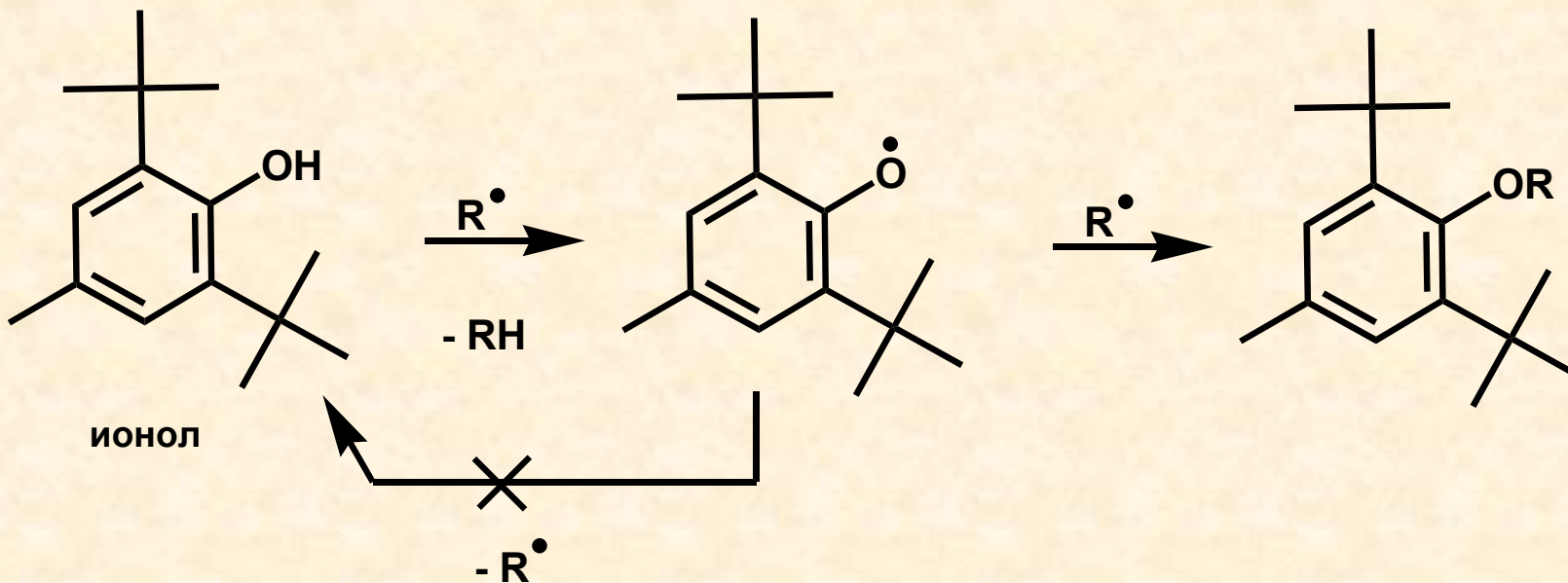


гальвиноксил

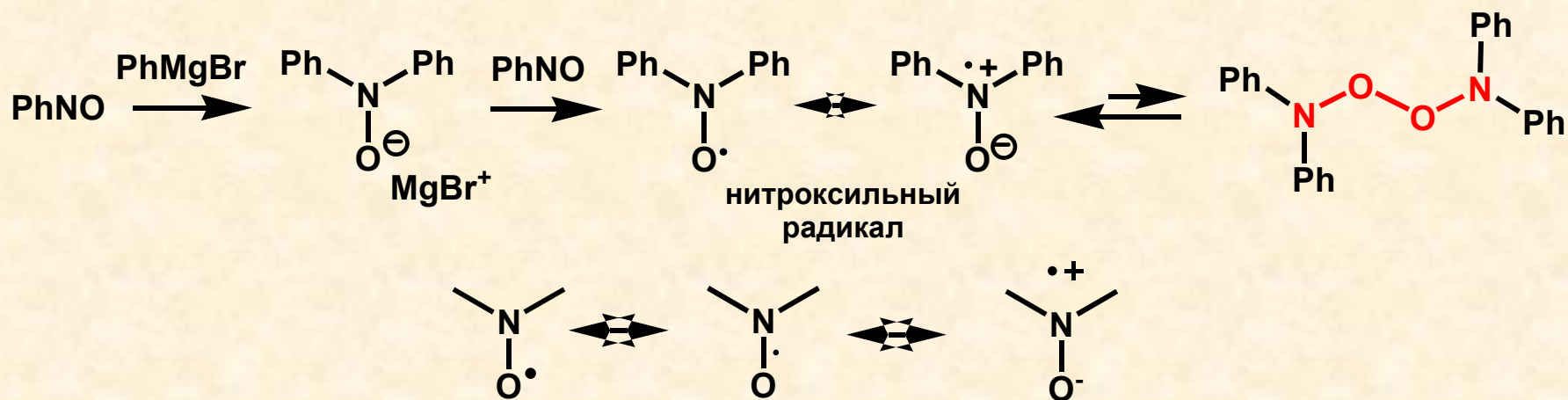


стабильный  
анио-радикал

## Фенольные антиоксиданты

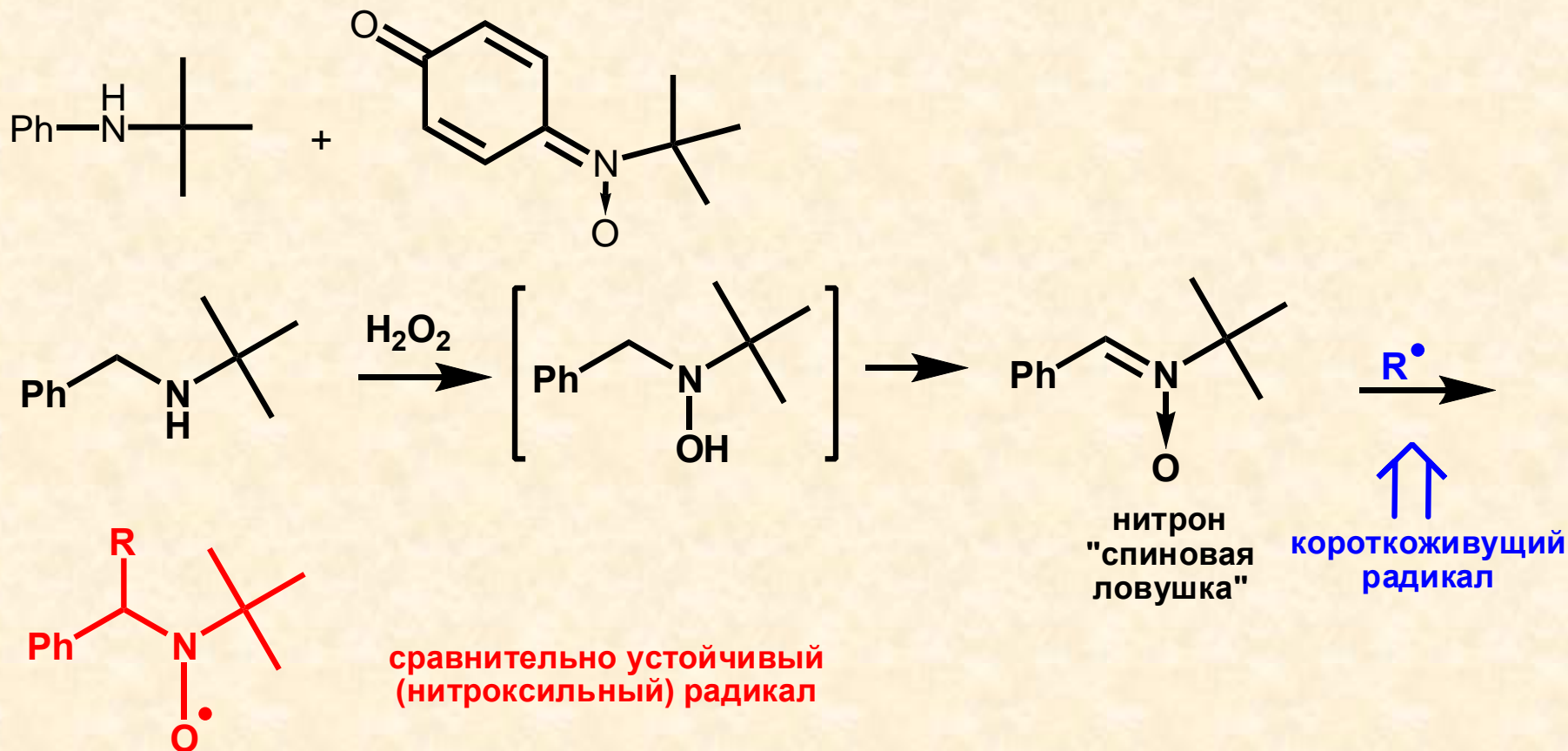
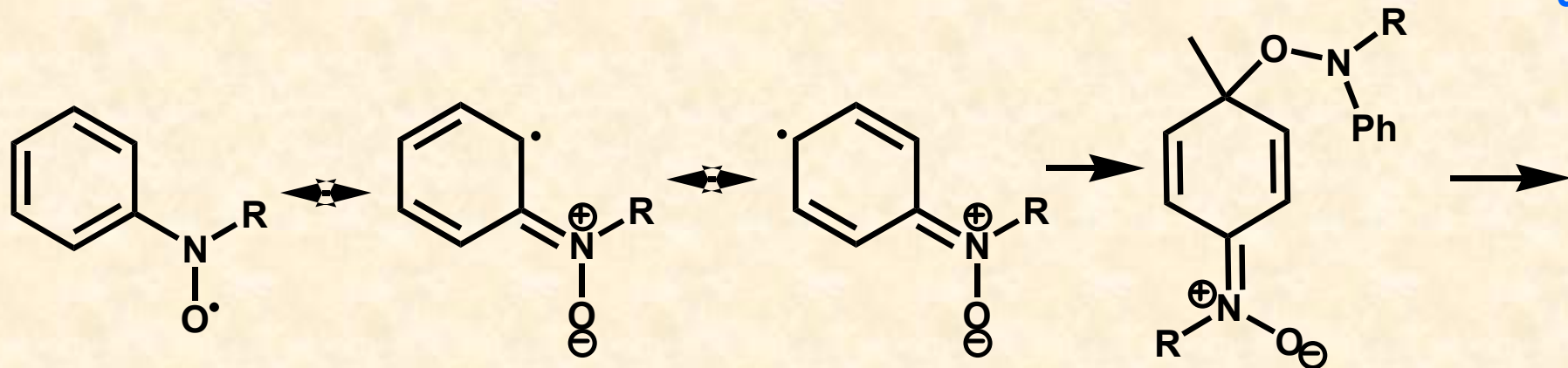


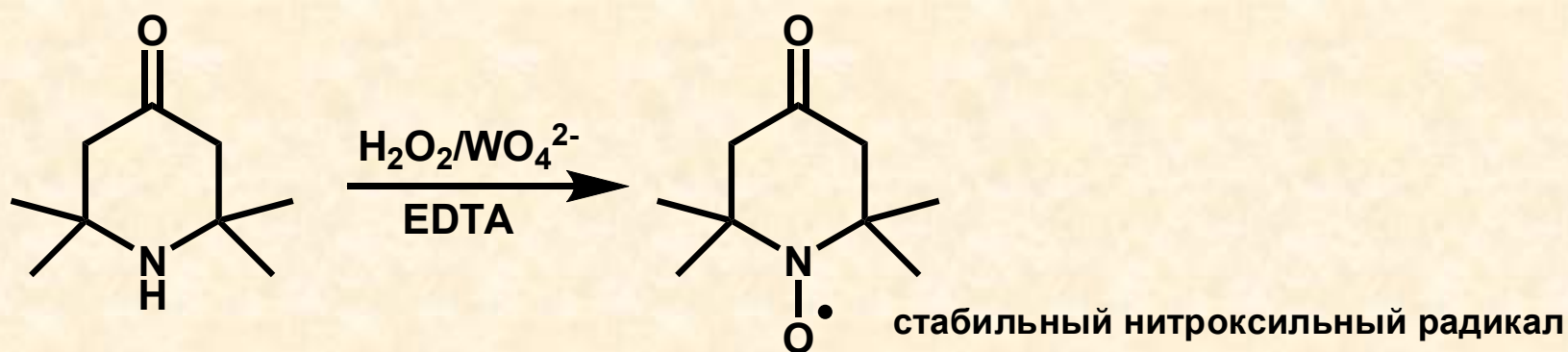
## Нитроксильные радикалы



$E \sim 32 \text{ kcal/mol}$



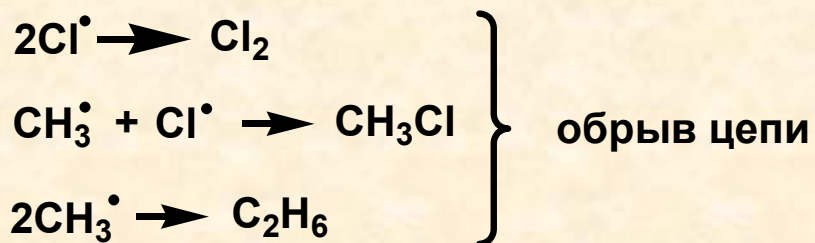
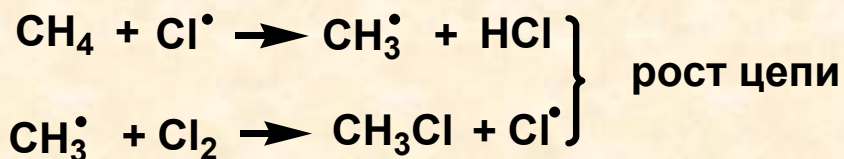
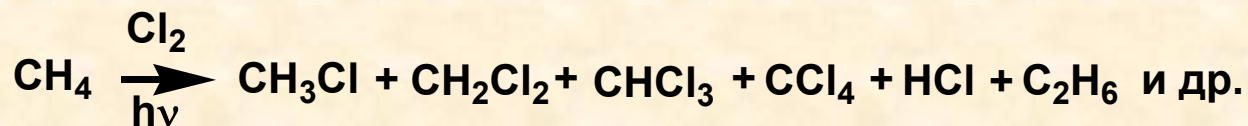


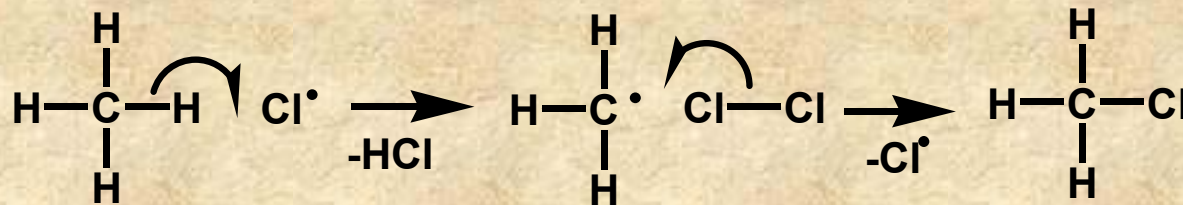


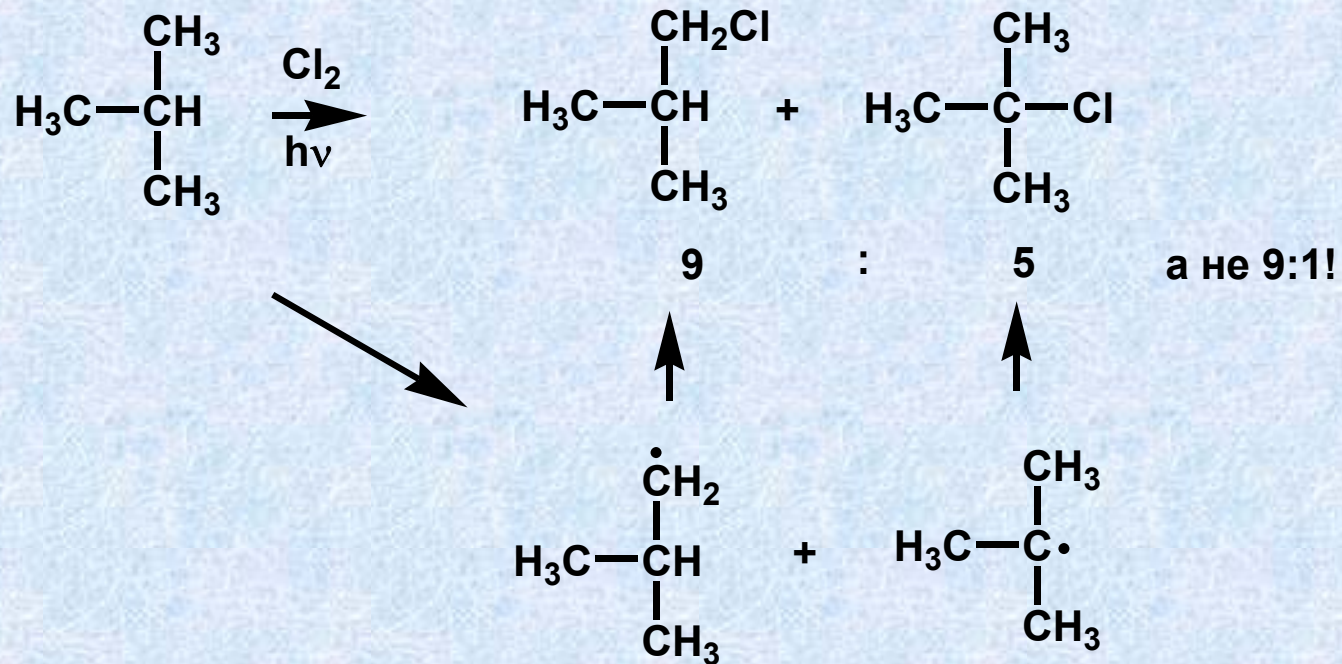
#### IV.1.6. Реакции, происходящие с участием радикалов

- Алканы - все связи неполярны возможны только радикальные процессы

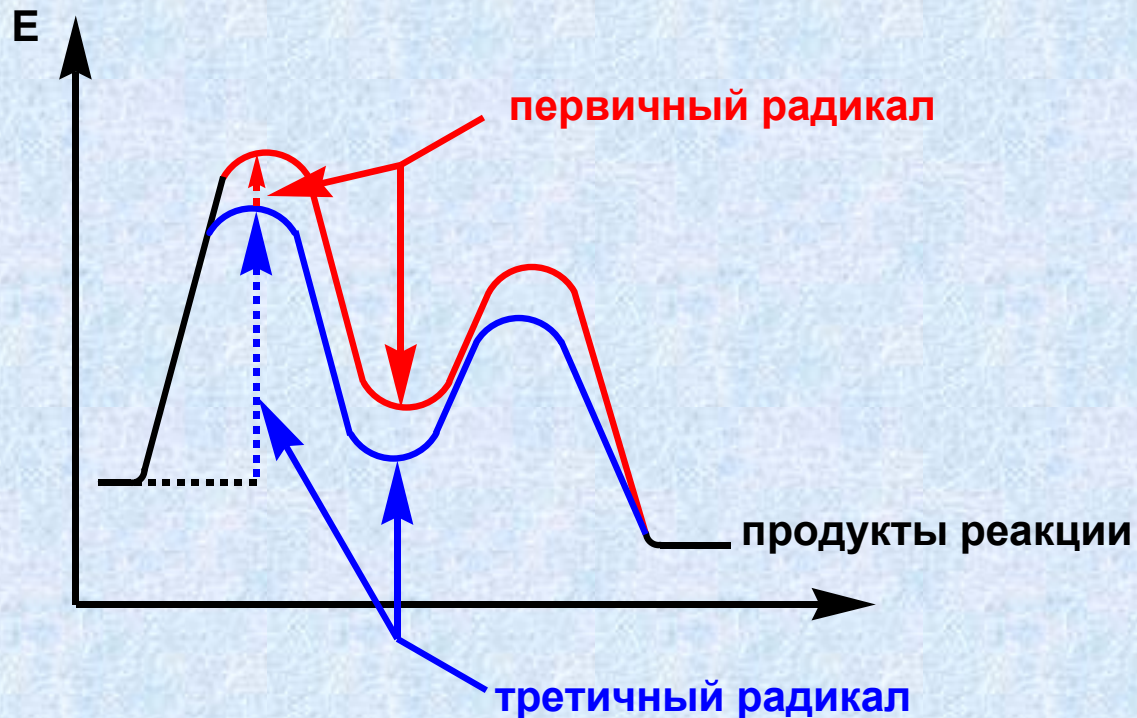
##### Галогенирование







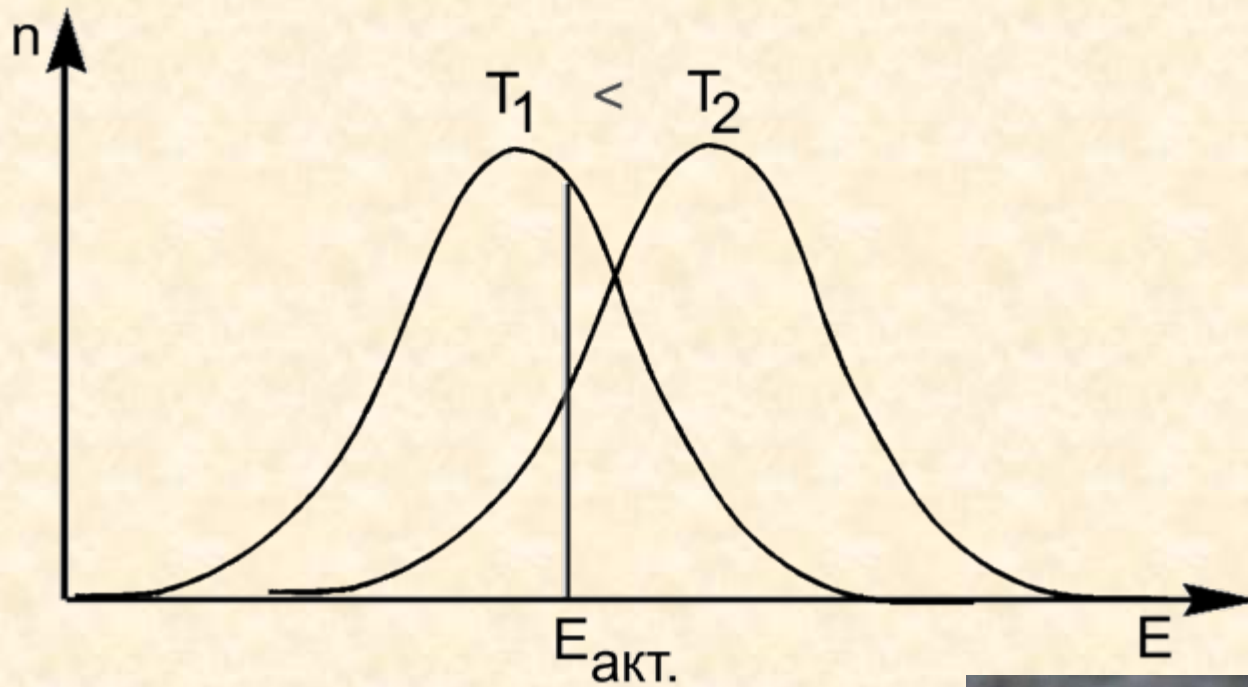
Увеличение устойчивости радикала приводит к снижению величины энергии активации и, как следствие, к увеличению скорости реакции!



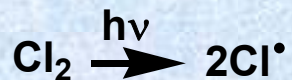
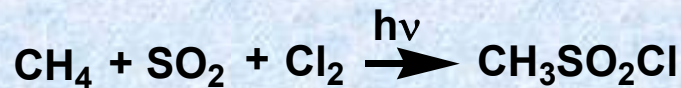
В случае хлорирования соотношение скоростей составляет:  
третичный : вторичный : первичный = 5 : 4 : 1

В случае бромирования соотношение скоростей составляет:  
третичный : вторичный : первичный = 200 : 10 : 1

Снижение температуры повышает селективность реакции

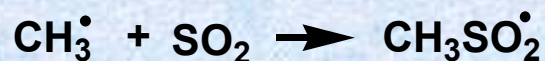


## Сульфохлорирование

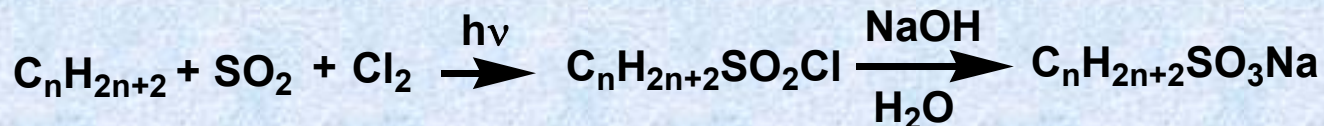


инициирование

лимитирующая  
стадия

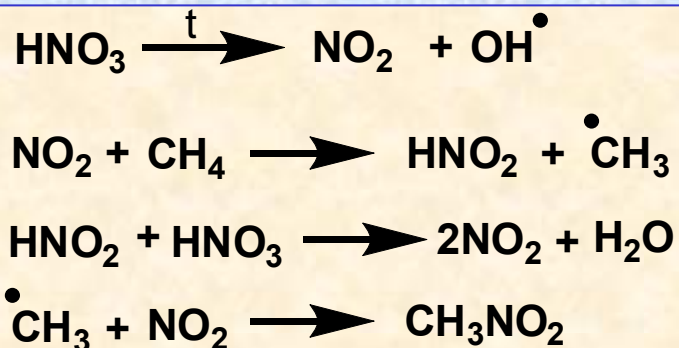
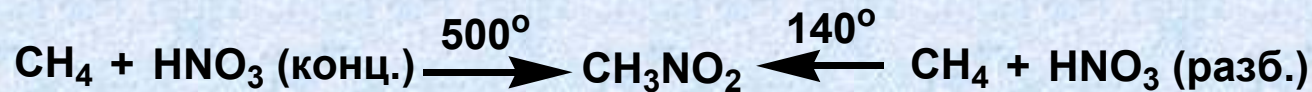


рост цепи



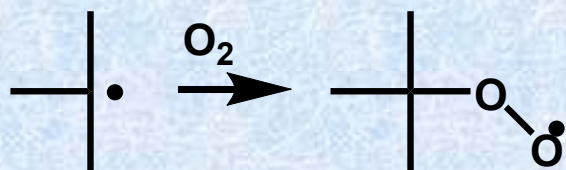
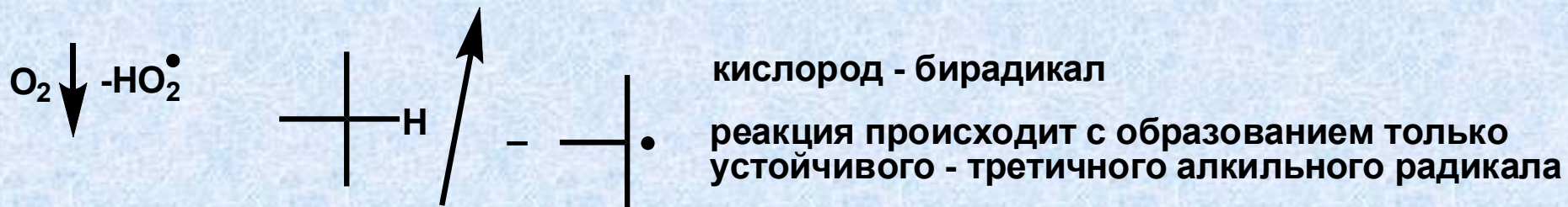
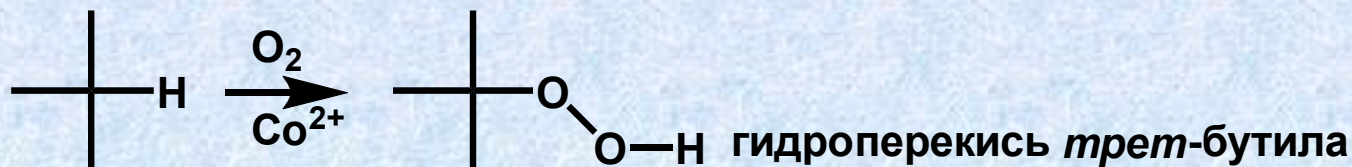
Соотношение продуктов хлорирования и сульфохлорирования совпадает при одинаковых условиях.

## Нитрование



парофазное нитрование  
по Коновалову

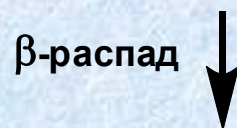
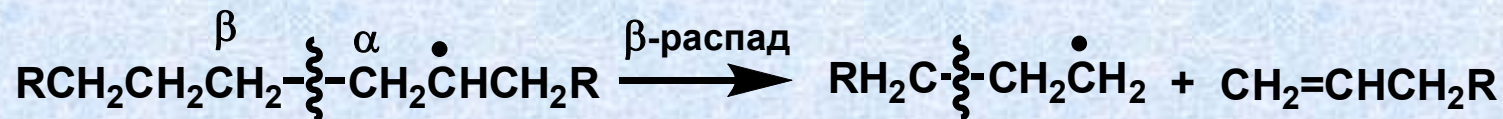
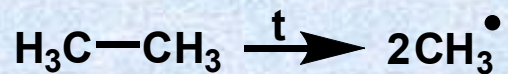
## Окисление в гидроперекиси



В реакцию вступают и другие субстраты, способные образовывать сравнительно устойчивые радикалы – аллильные и бензильные

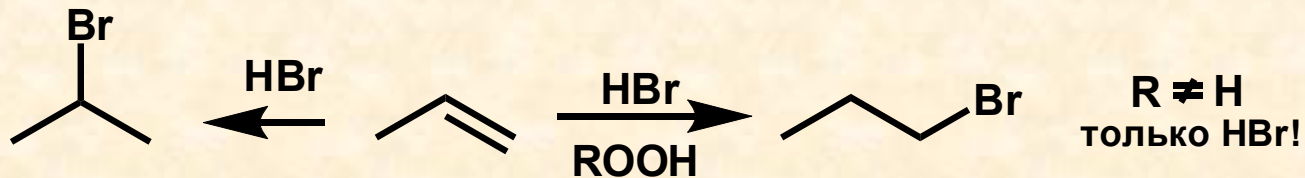


## Крекинг

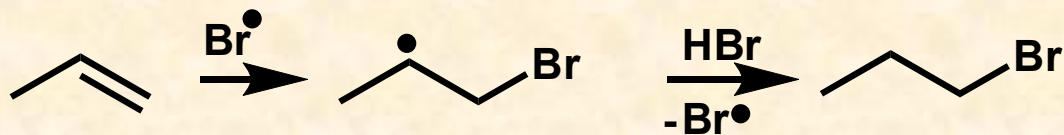


# •Алкены

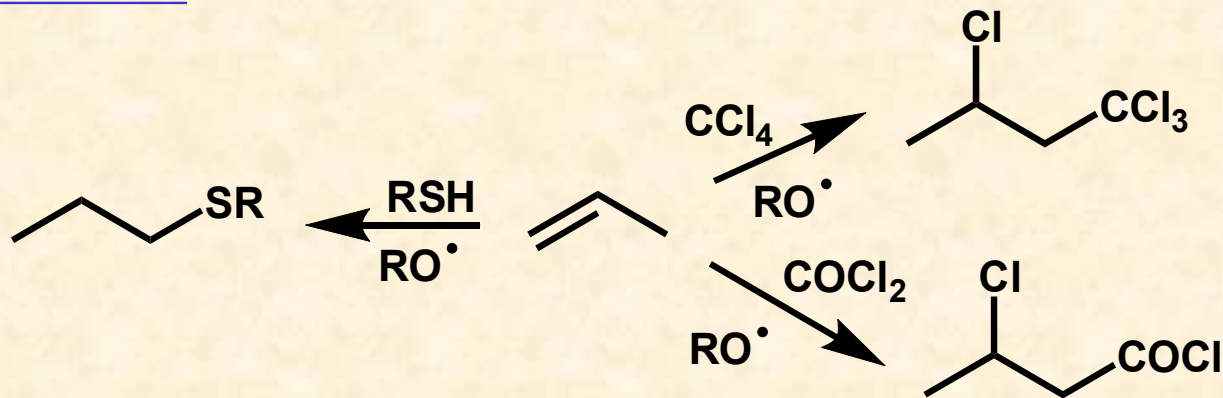
## Радикальное присоединение



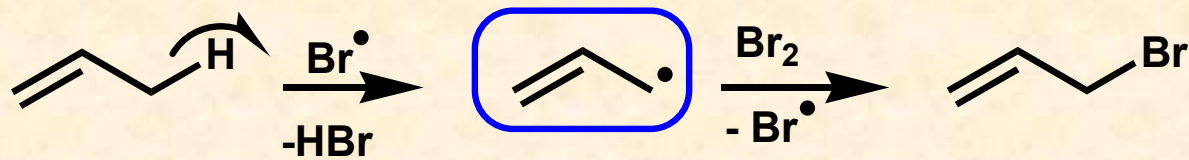
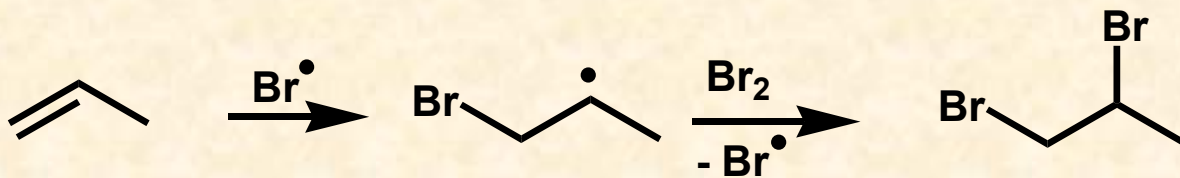
цепной радикальный процесс



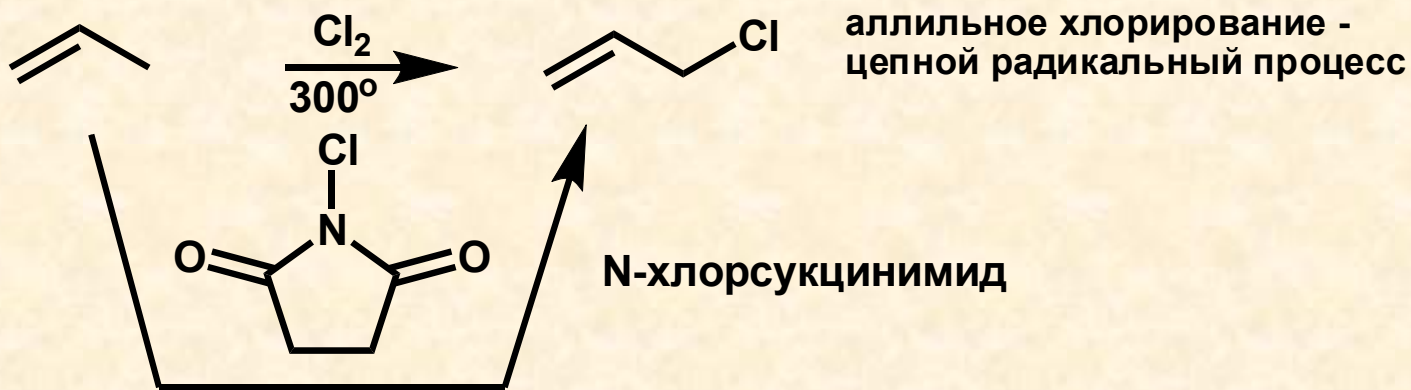
вторичный радикал



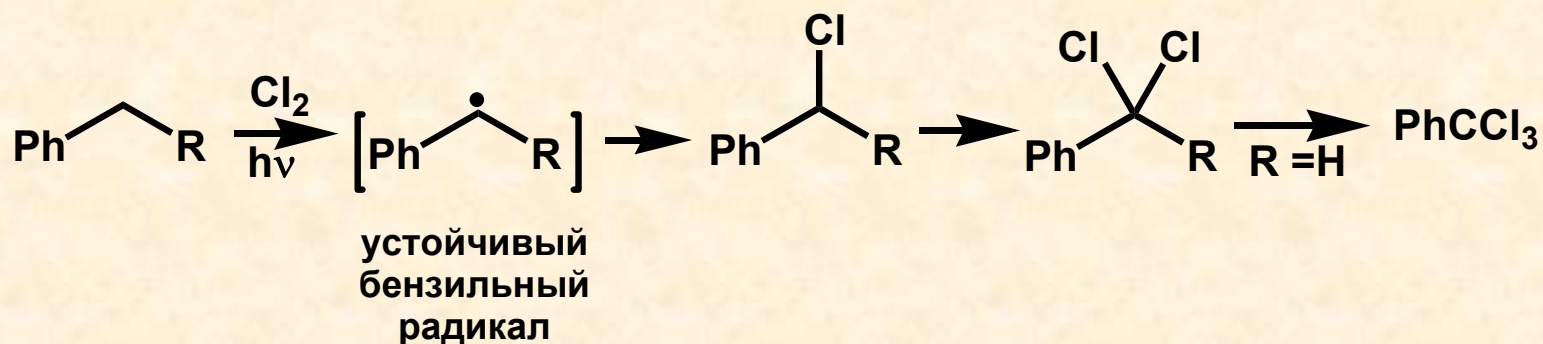
# Радикальное замещение по аллильному положению



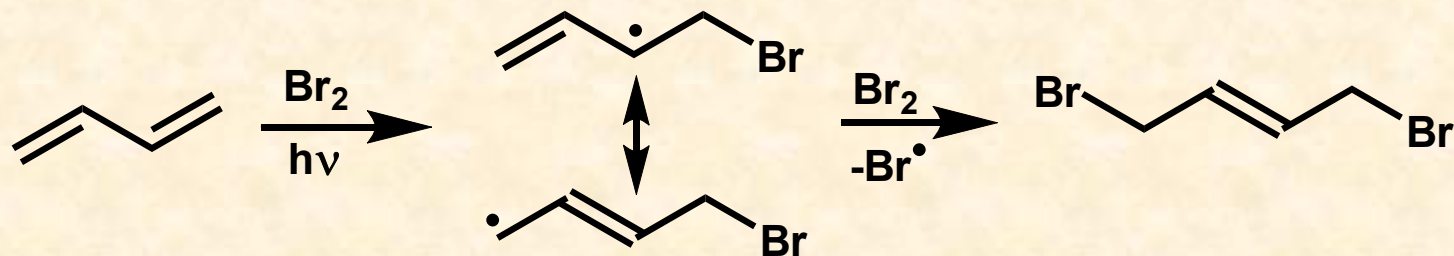
более устойчивый  
радикал



Аналогично происходят реакции по бензильному положению:



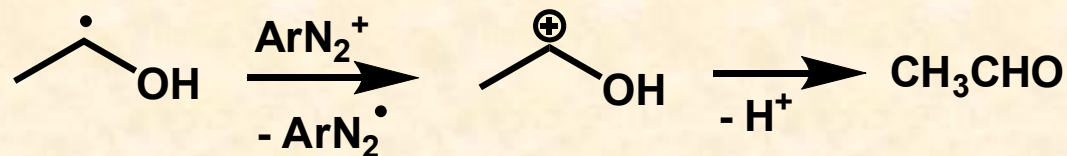
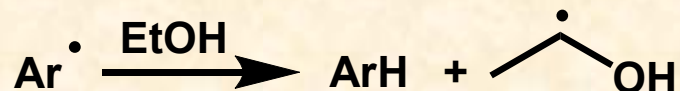
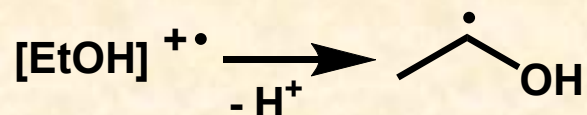
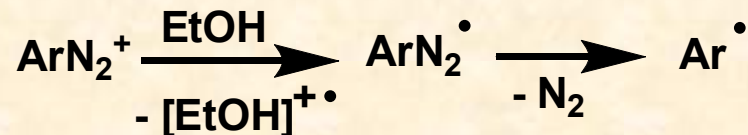
Радикальное присоединение к диенами происходит преимущественно по типу 1,4-присоединения (термодинамический контроль)



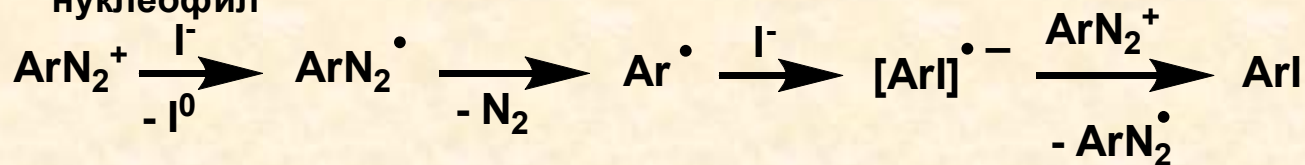
# Реакции с участием арильных радикалов

## Радикальные реакции солей диазония

### Восстановление

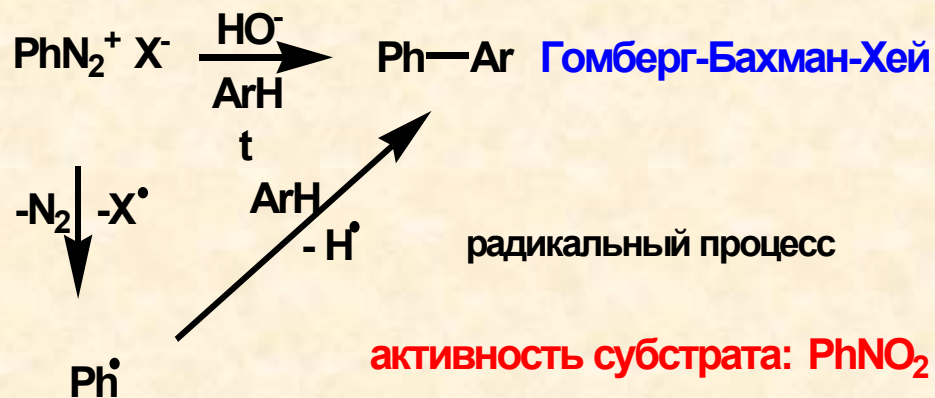


анион-радикальная цепная реакция, инициатором является нуклеофил



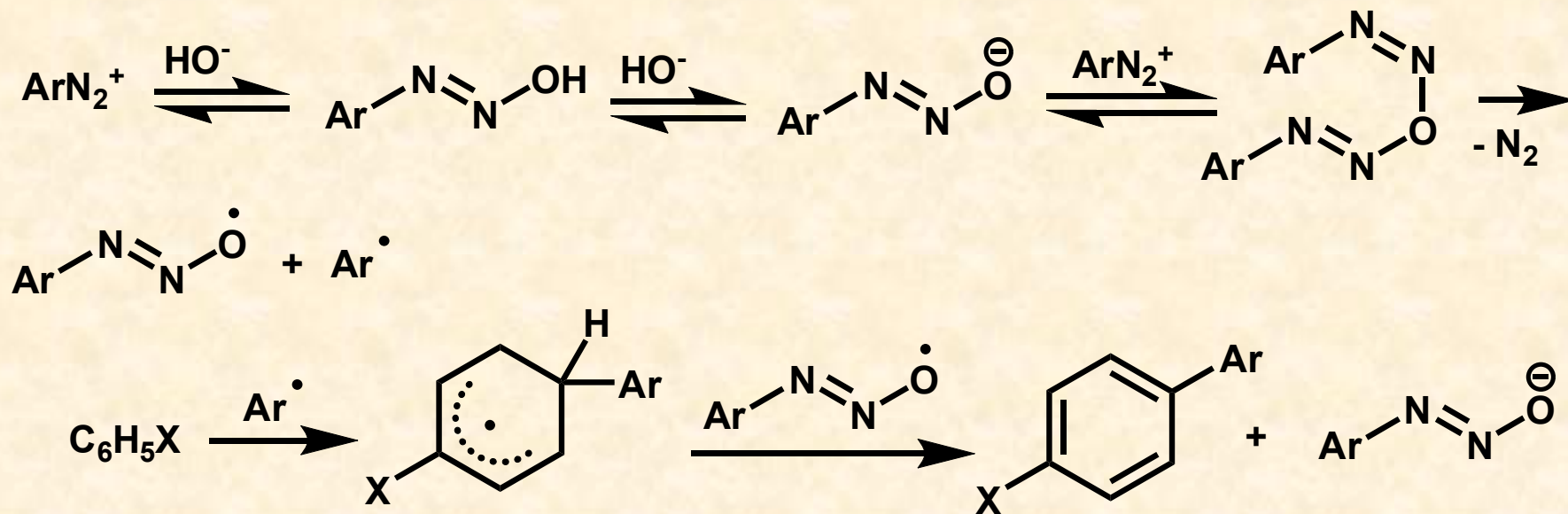
В реакции Зандмейера инициатор –  $\text{Cu}^+$

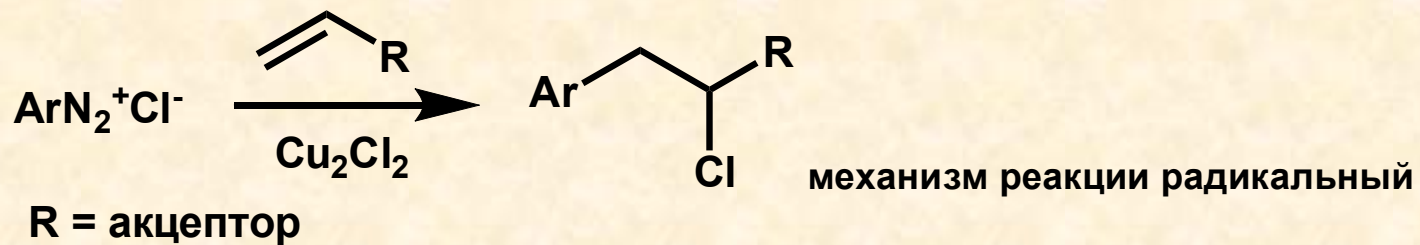
## Синтез биариллов



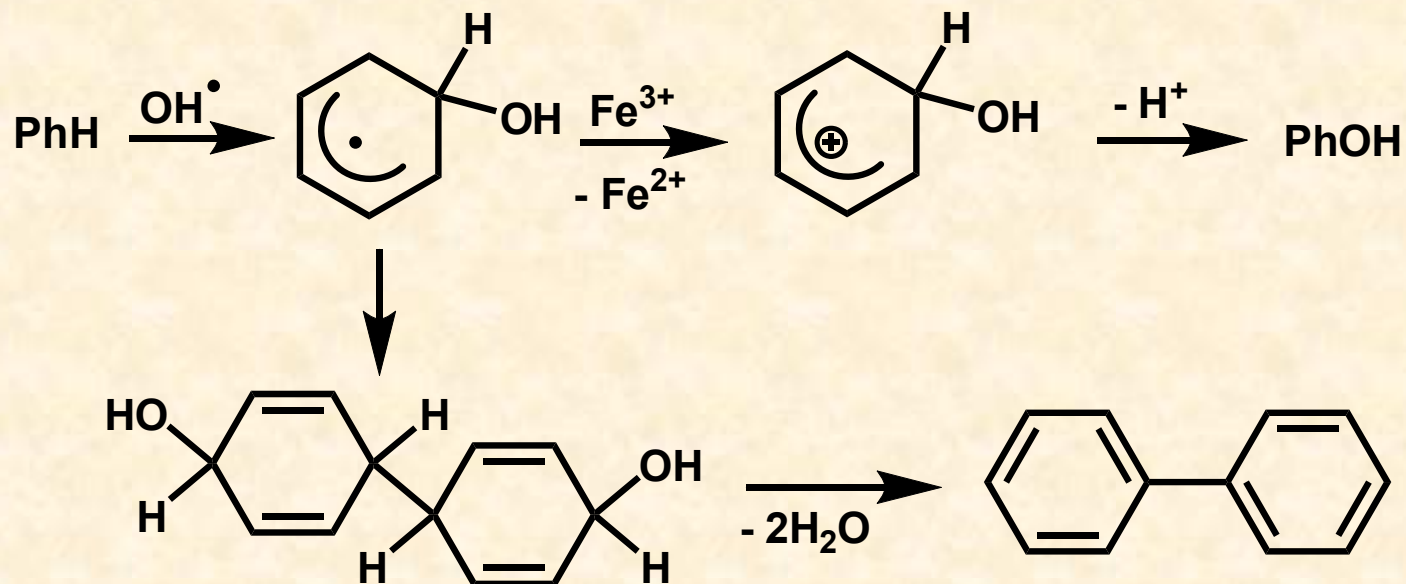
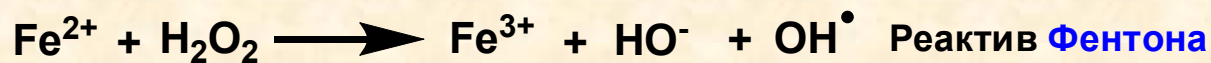
активность субстрата:  $\text{PhNO}_2 > \text{PhCl} \gg \text{PhCH}_3 > \text{PhH}$

преимущественное направление реакции - пара- и орто-

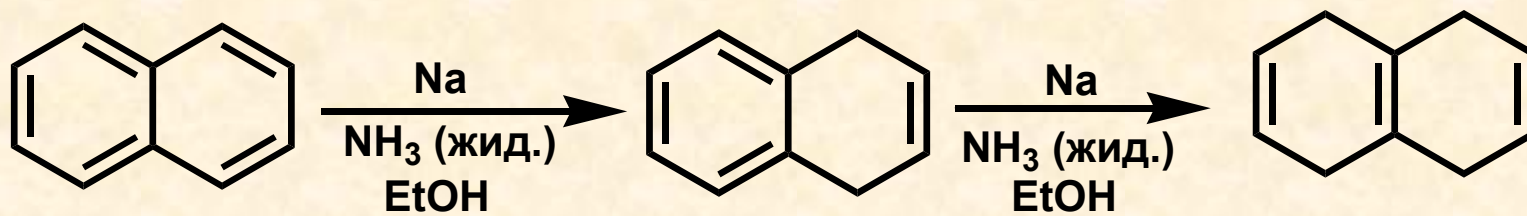
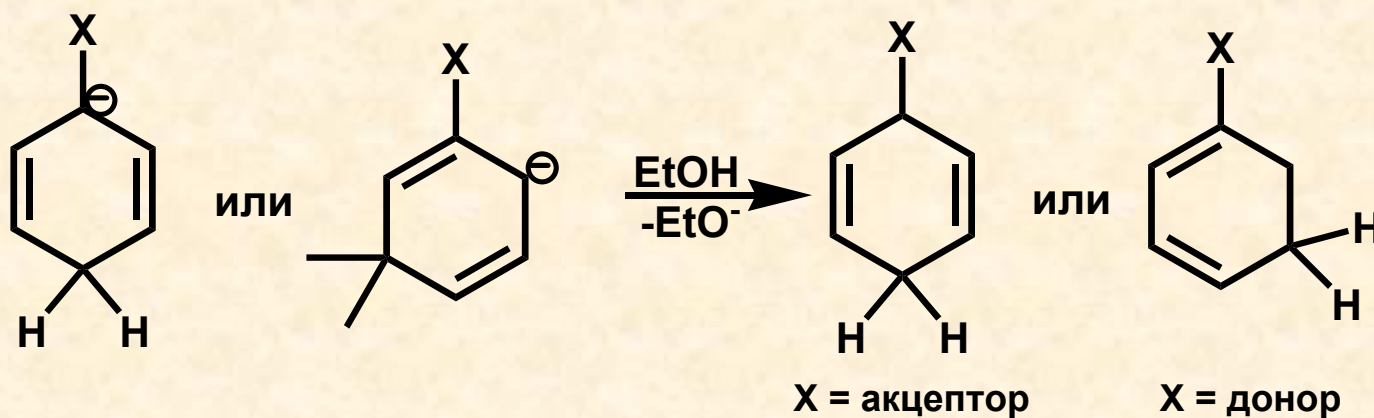
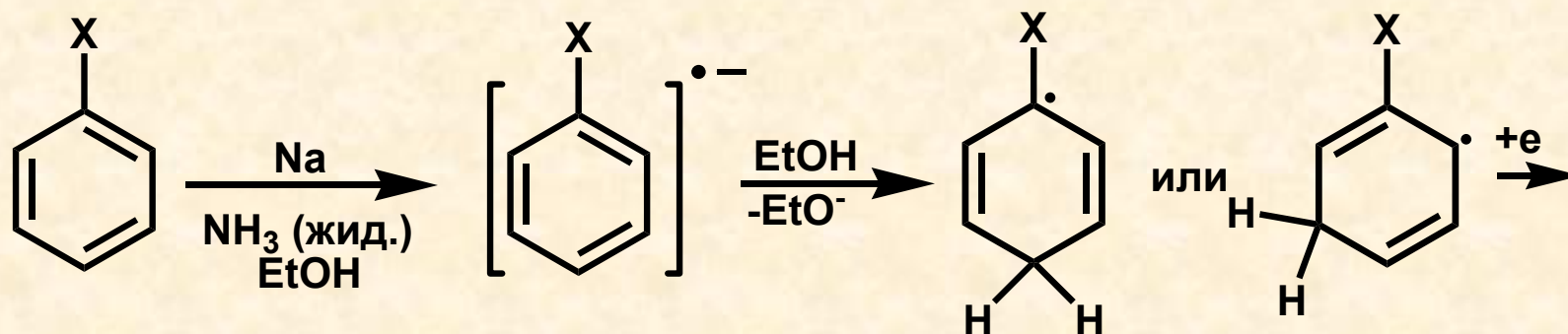




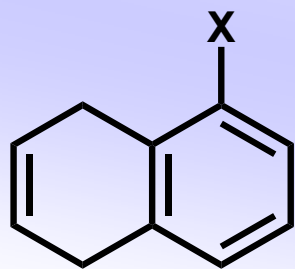
### Окисление бензола в фенол



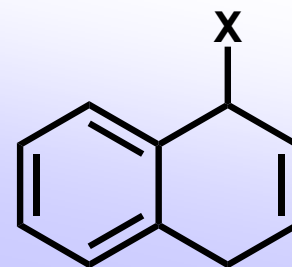
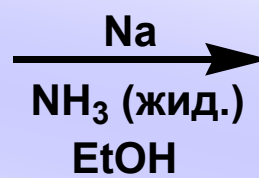
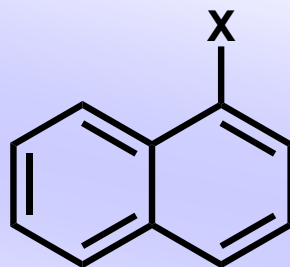
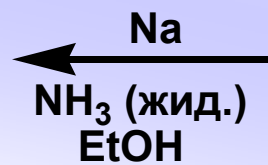
## Восстановление по Берчу







X = донор



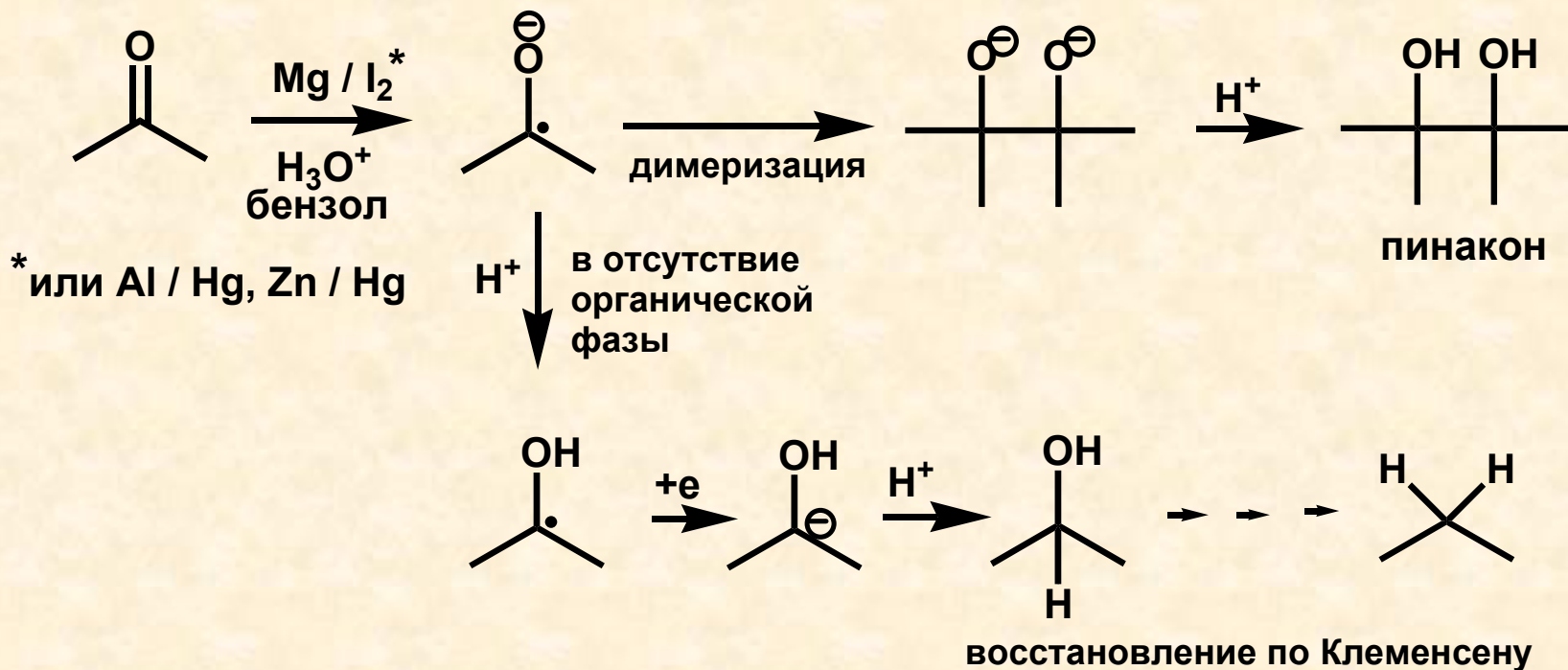
X = акцептор

## Радикальные реакции карбонильных соединений

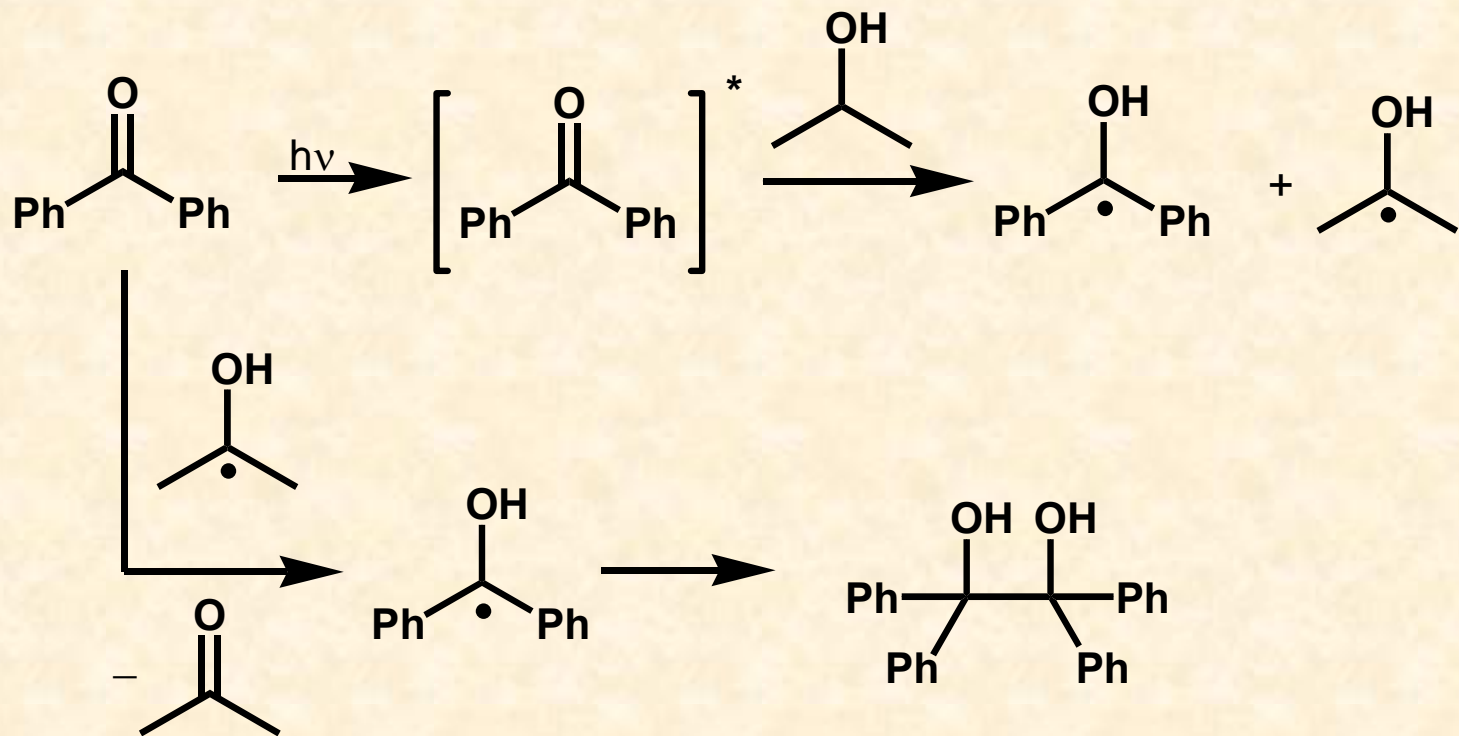
### Радикальное окисление альдегидов («аутоокисление»)



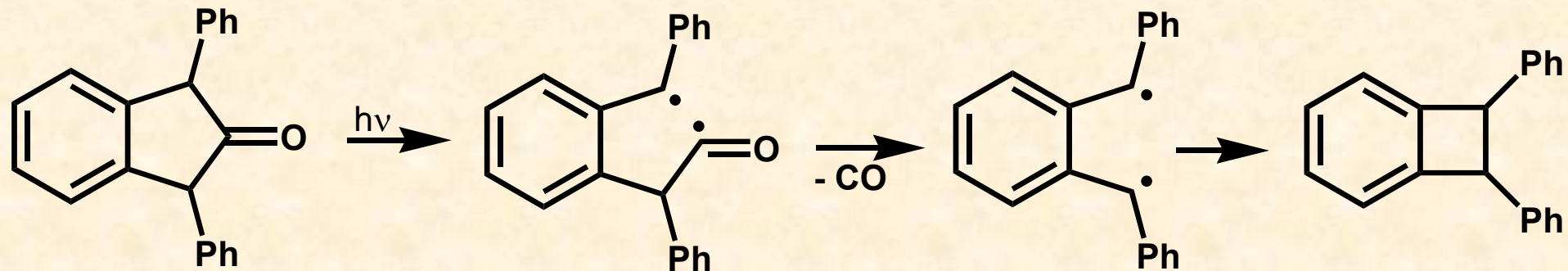
### Восстановление карбонильных соединений



## Фотохимическое восстановление карбонильных соединений

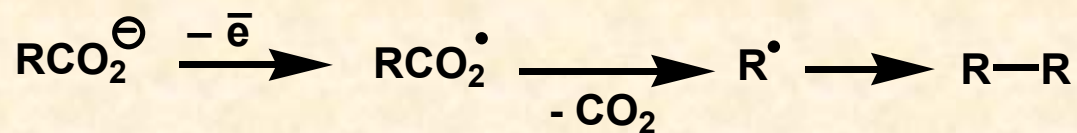


## Фотохимическое декарбонилирование

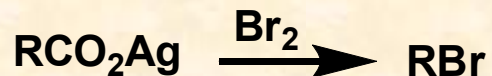


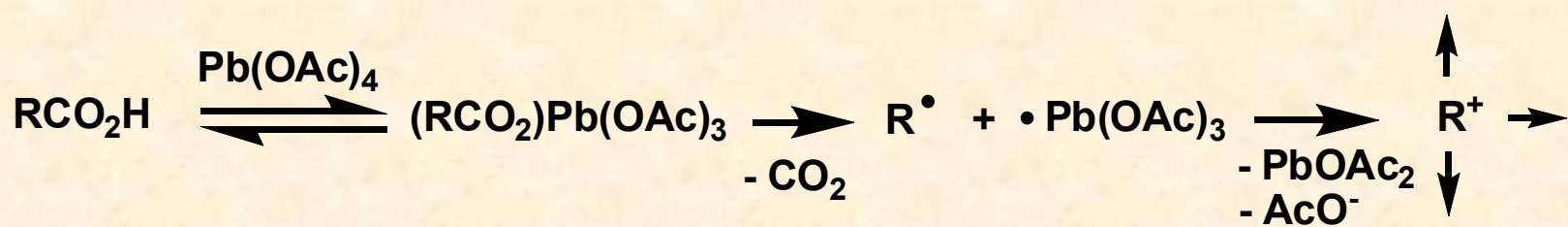
## Радикальные реакции производных карбоновых кислот

### Электрохимическое окисление (синтез **Кольбе**)

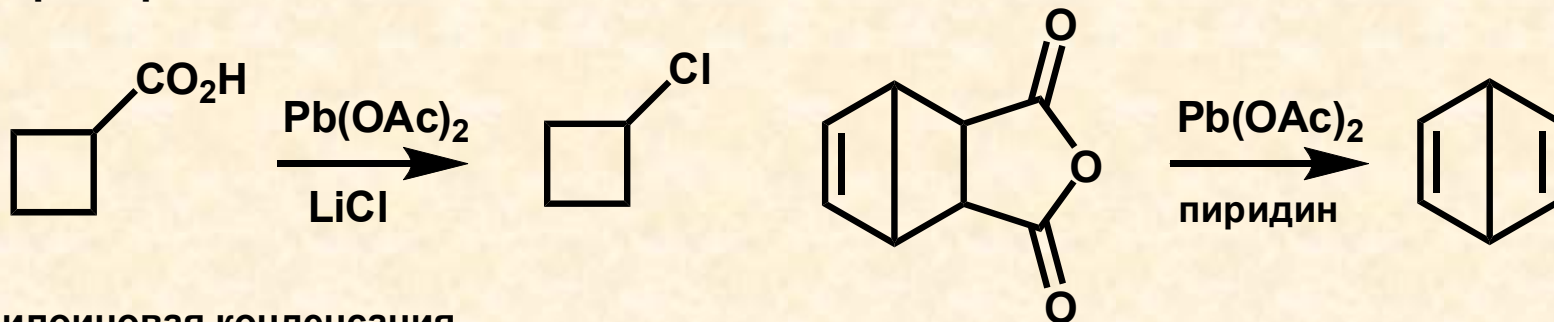


### Реакция **Бородина-Хунсдиккера**

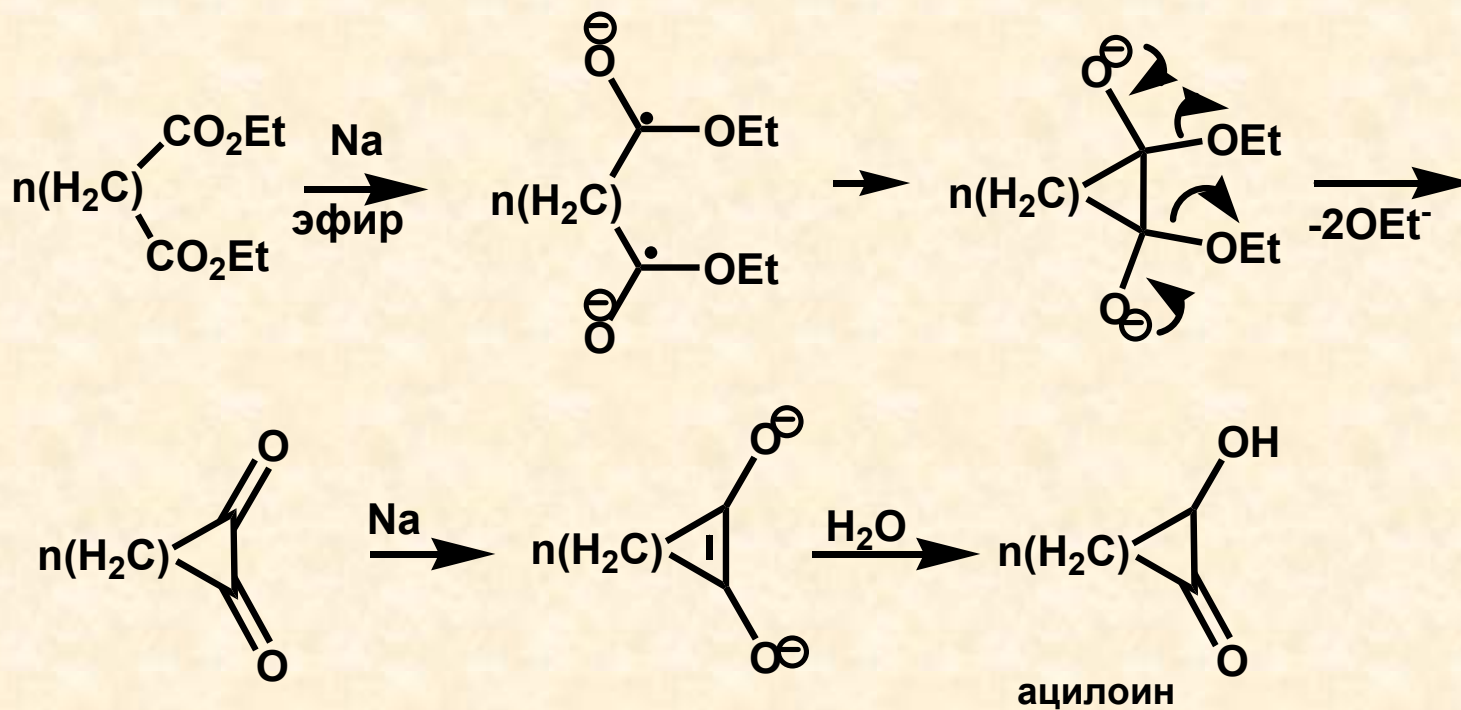




Например:



Ацилоиновая конденсация



## Окислительная димеризация нитросоединений

