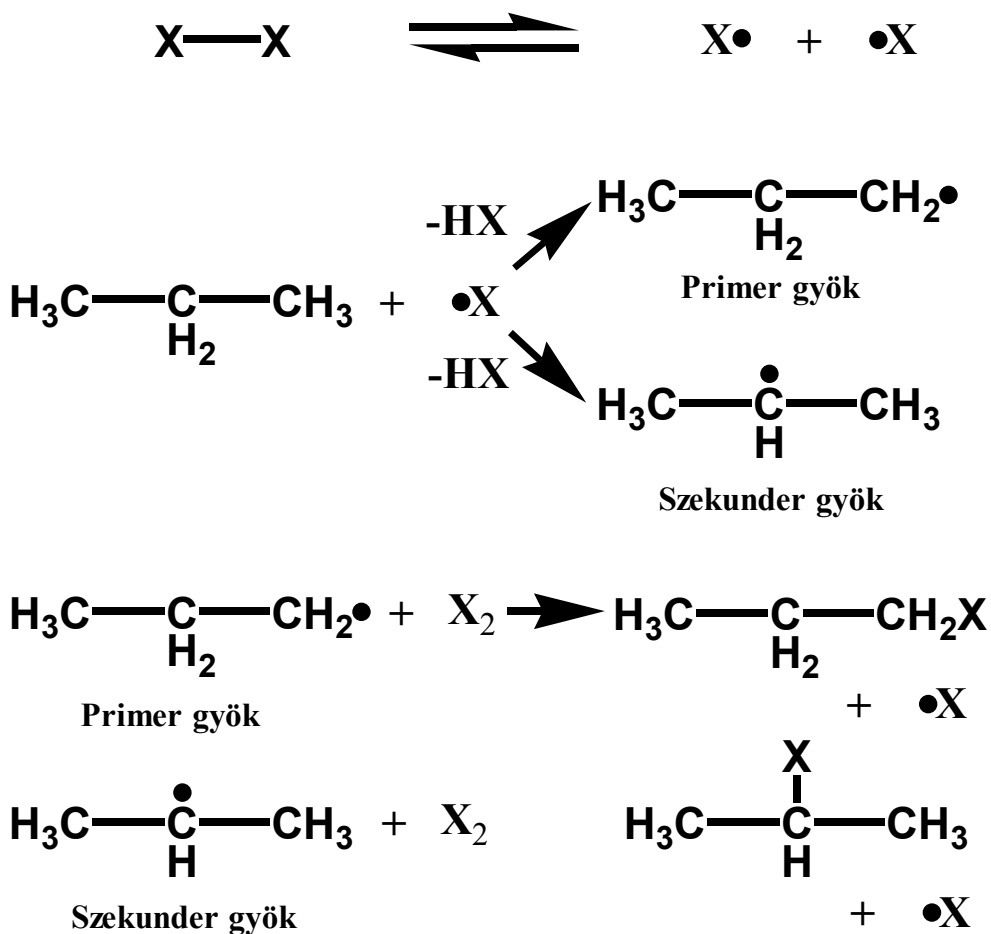


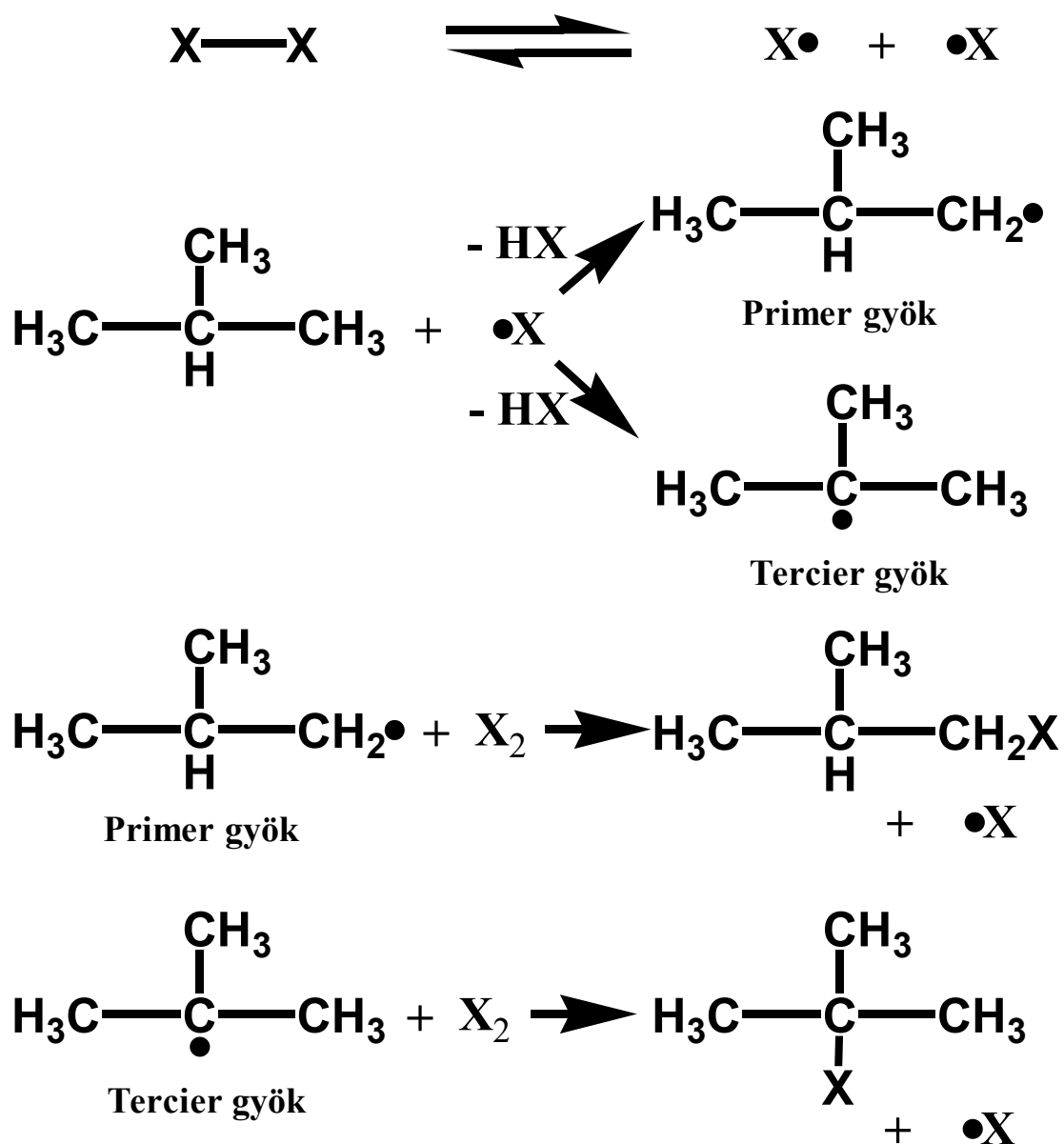
Gyökös szubsztitúciók (láncreakciók gázfázisban)



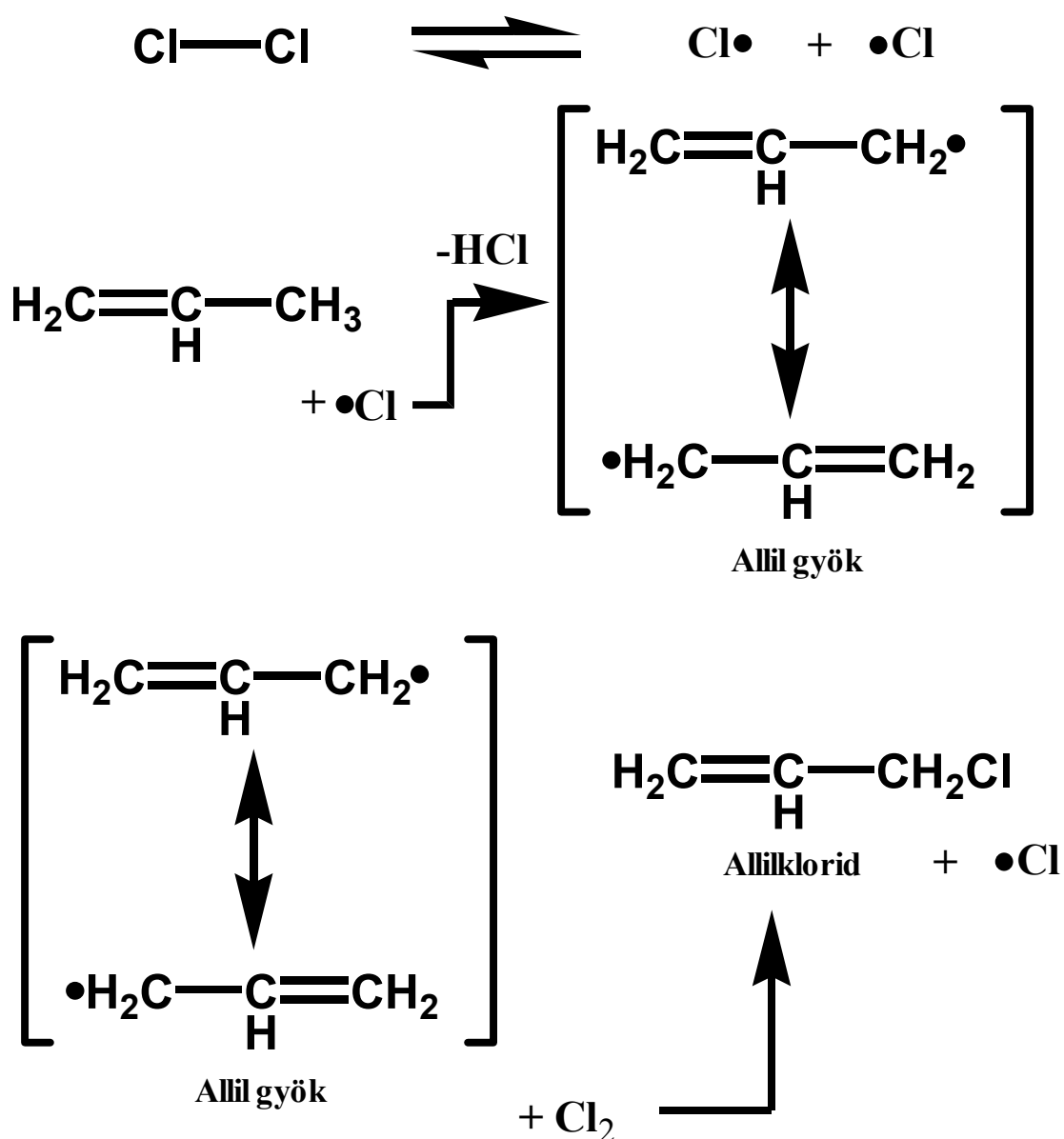
A propánban az azonos strukturális helyzetű hidrogének és a szekunder hidrogének számaránya 3 : 1. Ha a reakciótermékek között a primer, CH₂X-et tartalmazó termék és a szekunder, CHX-et tartalmazó termék molaránya szintén 3 : 1, azt mondjuk, hogy a reakcióban nem volt irányítás (ez történik magas hőmérsékleten, reaktív X₂-vel). Ha a termékek aránya ettől a statisztikus 3 : 1 aránytól eltér, azt mondjuk, hogy a reakcióban irányítás volt tapasztalható. A gyakorlatban a szekunder CHX-et tartalmazó konstitúciós izomer a vártnál jóval nagyobb arányban képződik, a reakció ugyanis könnyebben halad a stabilisabb (alacsonyabb energiátartalmú) szekunder gyökön keresztül.

A 9 primer és 1 terciér hidrogént tartalmazó izobután gyökös reakciója esetén irányítás nélküli körülmények között a primer és a terciér szubsztituált termékek 9 : 1 arányban keletkeznek, viszont alacsonyabb hőmérsékleten gyakorlatilag kizárólag a terciér származék keletkezik. A reakció a jóval stabilisabb terciér gyökön keresztül halad.

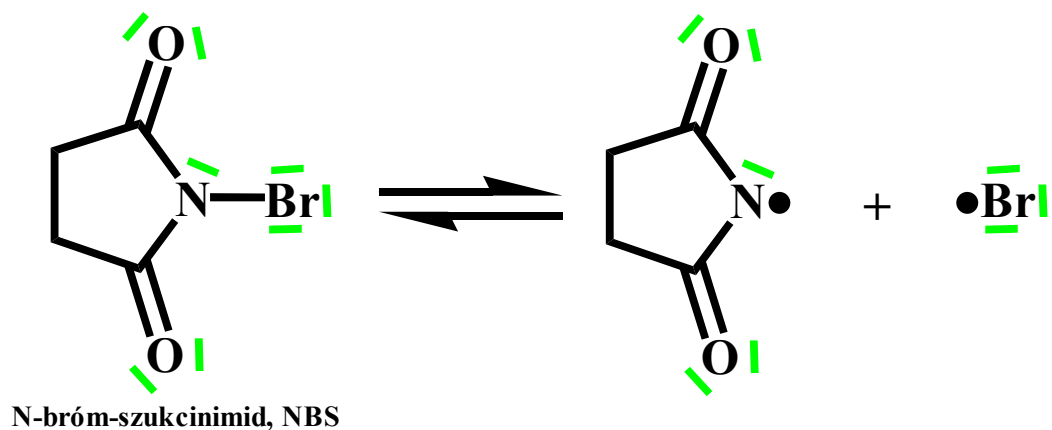
A gyökös láncreakciók az úgynevezett lánzcáró lépésekkel érnek véget: ezek elfogyasztják a gyököket, pl. oly módon, hogy a reakcióban szereplő gyök-intermedierek egymással összekapcsolódnak.



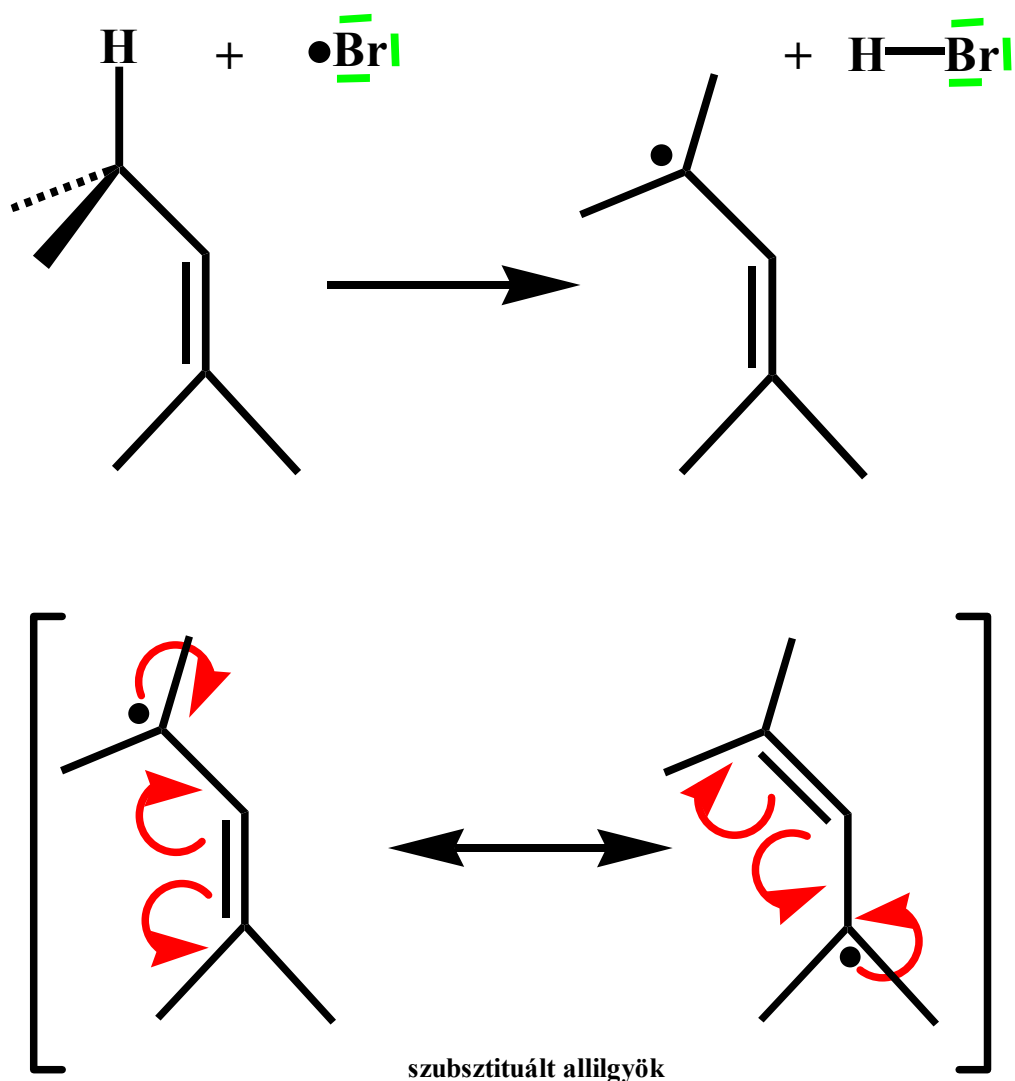
Még egy reakcióban tapasztalható nagyfokú irányítás: a propén 500°C-on gázfázisban történő klórozásánál. A reakció meglepő módon nem addíció, hanem a metilcsoporton bekövetkező szubsztitúció az olefinkötés megmaradása mellett. A folyamat az adott körülmények között legkisebb energiával keletkező, legstabilisabb allilgyökön keresztül játszódik le: a végtermék allilklorid. Az allilgyök kiemelkedő stabilitása a delokalizációnak köszönhető, amit a 2 határszerkezet szemléltet.



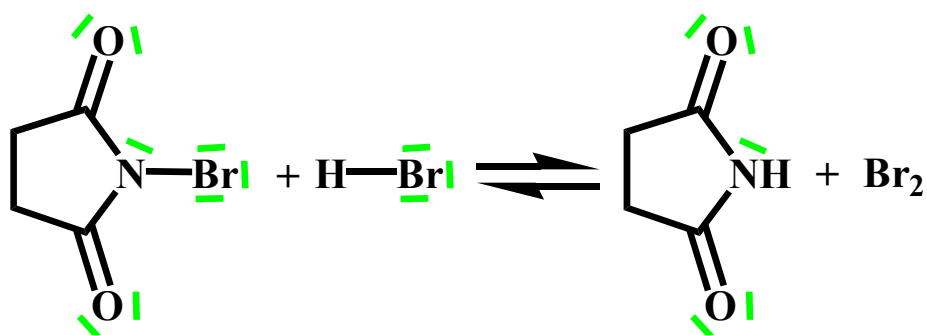
A folyamat más, halogénatom (Cl, Br) leadására képes reagensekkel oldatban is lejátszható: ilyen az N-bróm-szukcinimid (NBS) gyökös katalizátorok jelenlétében. A folyamatot allilhelyzetű halogénezésnek nevezik. A reakció első lépésében az N-bróm-szukcinimidből az N-Br kötés homolízisével brómgyök képződik.



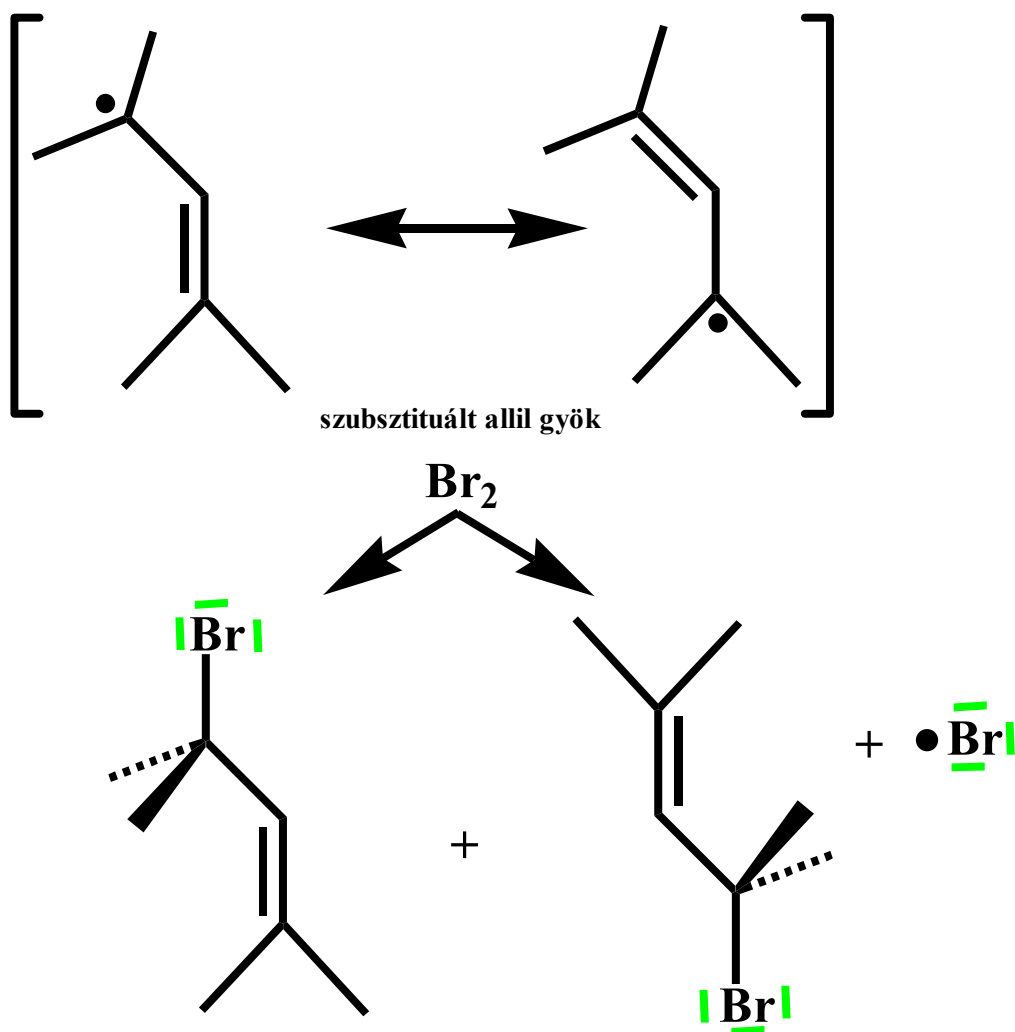
A brómgyök az olefinkötéshez kapcsolódó telített szénről szakít le hidrogént: HBr és (szubsztituált) allilgyök keletkezik (a lehetséges szubsztituenseket az elágazások végére kell elképzelni, az ábrán a nagyobb áttekinthetőség céljából ezek nem szerepelnek).



Az N-bróm-szukcinimid a keletkezett hidrogén-bromiddal brómképződés közben reagál (mivel adott időtartam alatt kevés HBr keletkezik, ennek következtében a Br_2 koncentrációja a reakció lejátszódása közben végig rendkívül kicsi marad; nagy brómkoncentráció esetén, pl. elemi brómmal tömény oldatban végezve a reakciót a telített dibrómszármazékot eredményező addíció kerül előtérbe).

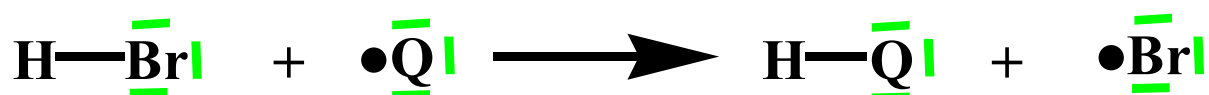


A kis koncentrációban jelenlévő bróm allil-bromidok keletkezése közben reagál az intermedierrel.

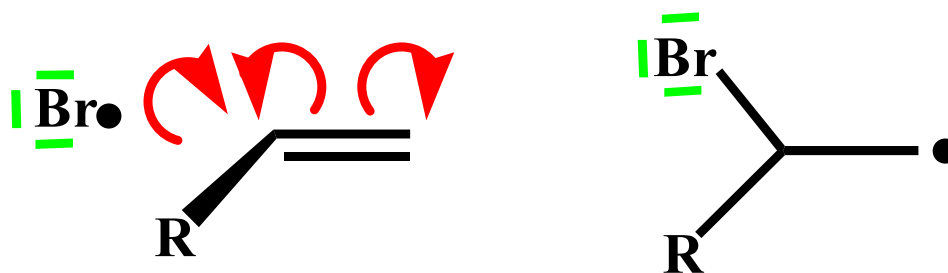


Gyökös mechanizmusú („anti-Markovnyikov”) HBr-addíció olefinekre

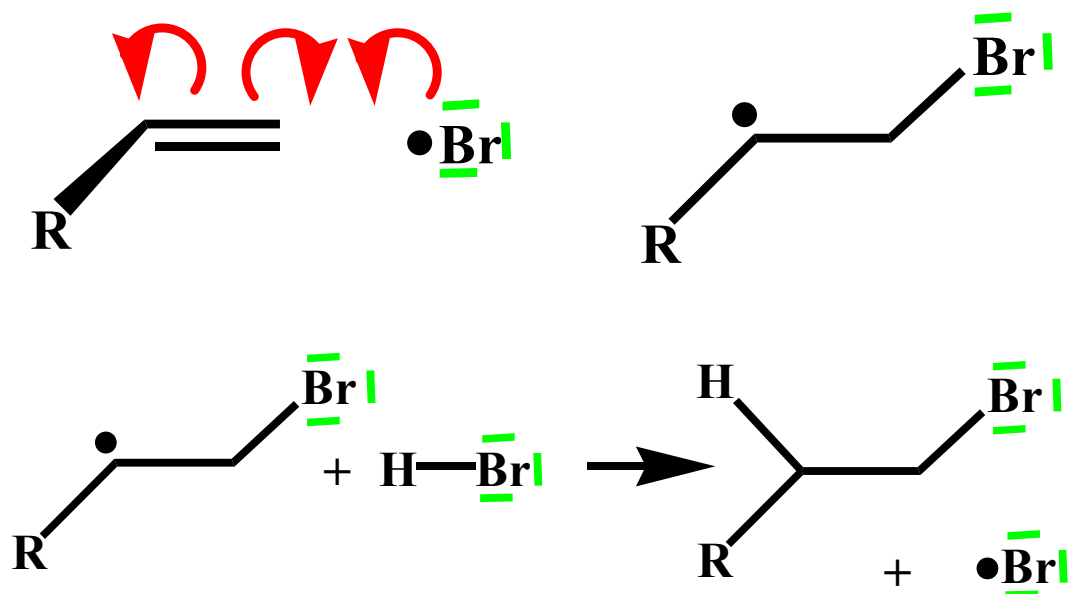
Gyökös katalizátorok jelenlétében is addicionáltatható HBr olefinkötésre: ez esetben a reakció mechanizmusa gyökös addíció (A_R). Ahogyan az elektrofil addíció a stabilisabb karbénium ion intermediereken keresztül halad, a gyökös addíció során – amennyiben a sztérikus effektusok elhanyagolhatók – a stabilisabb gyökök játsszák a reakció végkimenetelét eldöntő szerepet (regioszelektivitás).



Az első lépésben a katalizátor és a HBr brómgyök képződése közben reagál. A keletkezett brómgyök egy aszimmetrikus alkénre elvileg annak mindkét telítetlen szénatomján addicionálódhat („R”: metil- vagy egyszerű alkilcsoport).



Ha a bróm a nagyobb szubsztituáltsági fokú olefinszénatomon támad, kisebb rendűségű, kevésbé stabilis gyök jön létre. A kisebb szubsztituáltsági fokú olefinszénen bekövetkező támadás viszont nagyobb rendűségű, stabilisabb gyök-intermediert hoz létre, így a reakció végkimenetelét ez határozza meg.



Végeredményben így a gyökös addíció során regioszelektíven az a termék keletkezik, amelynek képződése az elektrofil addícióban nem preferált („anti-Markovnyikov”-addíció).

