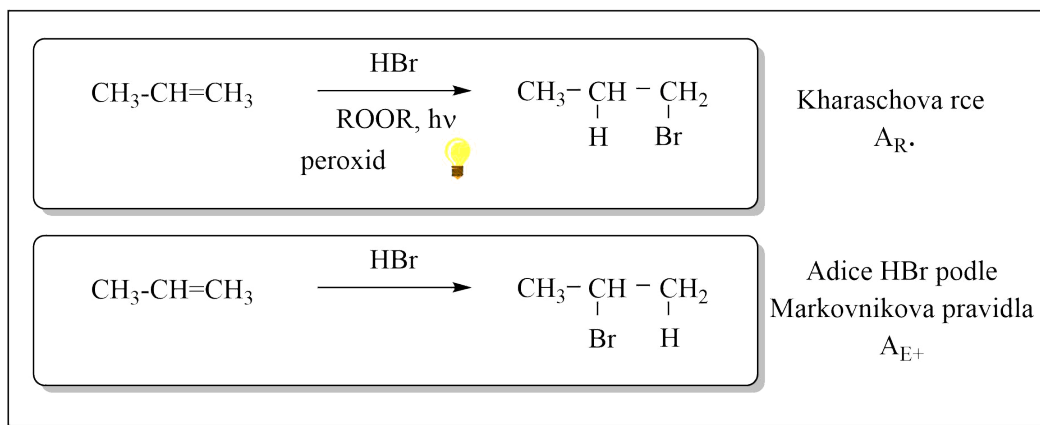


Organické reakce

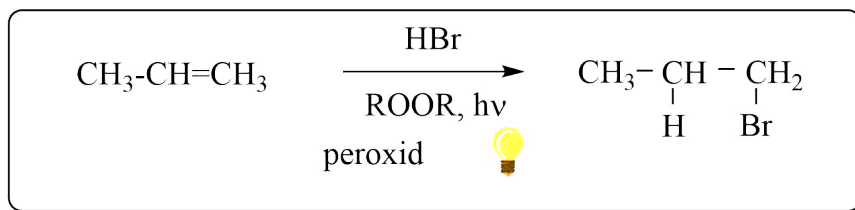
Kharaschova reakce (adice bromovodíku)

Bromovodík se může na nesymetrický alken adovat také proti Markovnikovu pravidlu. K tomu dochází tehdy, je-li adice bromovodíku prováděna **za přítomnosti peroxidů a světla**. Přítomnost peroxidů vede k tomu, že reakce má radikálový průběh. Pokud budeme provádět rci bez přítomnost peroxidů (nebo světla), bude rce probíhat podle Markovnikova pravidla, tudíž záleží na reakčních podmínkách!



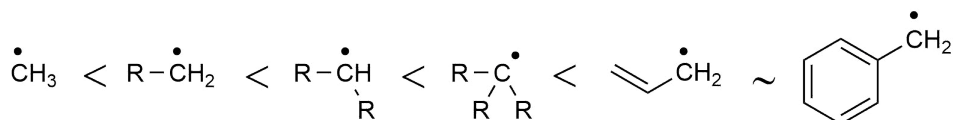
Obrázek 1: Markovnikovovo a Antimarkovnikovovo pravidlo u bromovodíku změnou podmínek!

Tato reakce se nazývá Kharaschova adice a probíhá jen u bromovodíku. Ostatní halogenovodíky se radikálově neadují. Obě adice bromovodíku se vhodně doplňují.



Obrázek 2: Schéma radikálové adice bromovodíku proti Markovnikovu pravidlu.

Mechanismus Kharaschovi rce je radikálová adice. Popsané je vše dostatečně v následujícím videu, nicméně krátce to lze popsat slovy. Vše záleží na vzniku nikoliv karbokationtu (jako u adice elektrofilní), ale vzniku nejstabilnějšího radikálu. Následující tabulka shrnuje nejstabilnější radikály.



methylový < primární < sekundární < terciární < allylový ~ benzylový
(stabilizace pomocí + I efekty alkylu nebo delokalizované π elektrony)

Obrázek 3: Vzdávající stabilita radikálů.

Nejstabilnější radikál vzniká po reakci s radikálem bromu! To znamená, že brom při rci se aduje na místo, kde je více vodíků (= místo s méně substituenty), což je proti Markovnikovu pravidlu (viz. předchozí lekce).

Autor: Jan Vrtílka