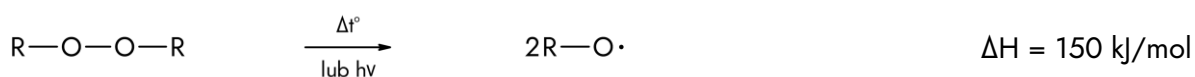


Reakcja addycji elektrofilowej

Przebieg reakcji addycji elektrofilowej

Warto zaznaczyć, że tylko bromowódor spośród wszystkich halogenowodorów ulega antymarkownikowej (niezgodnej z regułą Markownikowa) addycji w obecności nadtlenu. Fluorowódor, chlorowódor ani jodowódor nie reagują w ten sposób, nawet jeśli obecne są nadtlaki. Mechanizm antymarkownikowej addycji bromowodoru ma charakter łańcuchowy i przebiega jako reakcja łańcuchowa inicjowana przez nadtlaki.

Pierwszy etap mechanizmu to homolityczny rozpad cząsteczki nadtlenu, prowadzący do powstania dwóch rodników alkoksylnych. Wiązanie tlen-tlen w nadtlakach jest stosunkowo słabe ($\Delta H = 150 \text{ kJ/mol}$), co sprzyja tej reakcji:



W drugim etapie rodnik odrywa atom wodoru, co jest procesem egzotermicznym o niskiej energii aktywacji.

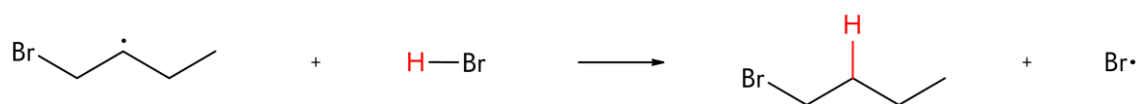


Trzeci etap decyduje o kierunku przyłączenia bromu w produkcie. Preferowane jest powstanie rodnika drugorzędowego - bardziej stabilnego niż rodnik pierwszorzędowy. Dodatkowo atak rodnika bromu na pierwszy atom węgla (czyli mniej sterycznie zatłoczony) jest korzystniejszy energetycznie. Gdyby brom przyłączył się do drugorzędowego atomu węgla, powstałby mniej trwały rodnik pierwszorzędowy, a ponadto proces ten byłby utrudniony przez większe przeszkody steryczne.

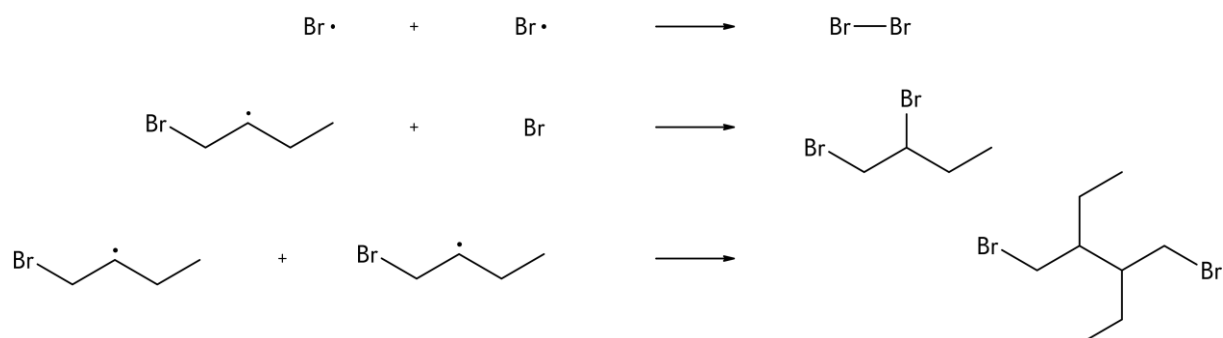


Czwarty etap polega na oderwaniu atomu wodoru od cząsteczki HBr przez rodnik powstały w poprzednim etapie. W wyniku tego procesu powstaje rodnik bromowy, który inicjuje kolejną rundę reakcji - wraca do etapu trzeciego. Cały proces ma charakter łańcuchowy.

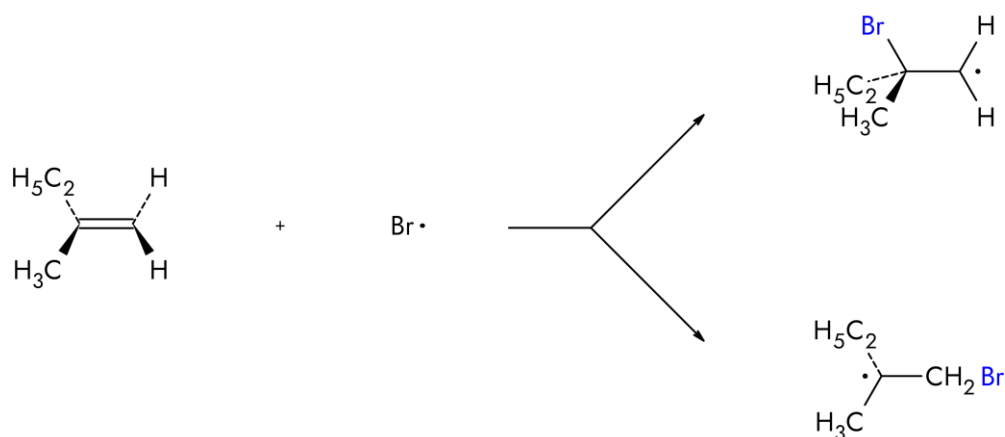
Reakcja addycji elektrofilowej



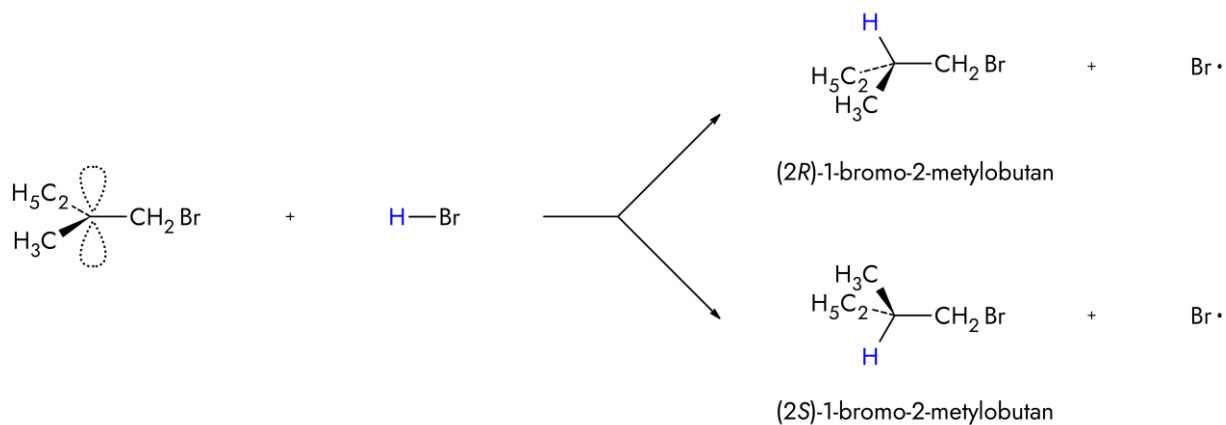
Etap piąty to zakończenie reakcji, etap w którym nie powstają rodniki.



Na podstawie etapu trzeciego można wyjaśnić kierunek przyłączenia bromu np. do cząsteczki 2-metylobut-1-enu:



Reakcja ta jest więc regioselektywna, ale z powodu płaskiej budowy rodnika nie jest stereoselektywna:



Reakcja addycji elektrofilowej

W mieszaninie produktów obecna jest para enancjomerów.

Podsumowanie

Tylko bromowodór spośród halogenowodorów ulega antymarkownikowej addycji do alkenów w obecności nadtlenu. Reakcja ta nie zachodzi z fluorowodorem, chlorowodorem ani jodowodorem, nawet jeśli obecne są nadtlenuki. Mechanizm addycji HBr ma charakter łańcuchowy i przebiega jako reakcja łańcuchowa inicjowana przez nadtlenuki. W pierwszym etapie dochodzi do homolitycznego rozpadu cząsteczki nadtlenu, którego wiązanie tlen–tlen jest stosunkowo słabe ($\Delta H = 150 \text{ kJ/mol}$), co sprzyja tworzeniu się rodników alkoksylowych. Następnie rodnik odbiera atom wodoru z cząsteczki HBr, w reakcji egzotermicznej o niskiej energii aktywacji ($\Delta H = -96 \text{ kJ/mol}$), tworząc rodnik bromowy. W kolejnym, kluczowym etapie, rodnik bromowy przyłącza się do mniej podstawionego atomu węgla w alkenie, co prowadzi do powstania bardziej stabilnego rodnika drugorzędowego. Taki kierunek reakcji wynika zarówno z względów energetycznych, jak i sterycznych. W czwartym etapie rodnik węglowy odbiera atom wodoru z kolejnej cząsteczki HBr, co regeneruje rodnik bromowy i pozwala na kontynuację reakcji łańcuchowej. W końcu, w etapie terminacji, następuje zakończenie reakcji – bez powstawania kolejnych rodników. Reakcja ta jest regioselektywna (Br przyłącza się odwrotnie niż przewiduje reguła Markownikowa), ale ze względu na płaską budowę rodnika pośredniego nie jest stereoselektywna, co skutkuje obecnością pary enancjomerów w mieszaninie produktów.