

# OBSAH

|          |                                                                              |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|          | Predhovor . . . . .                                                          | 5         |
| <b>1</b> | <b>ÚVOD . . . . .</b>                                                        | <b>7</b>  |
|          | Literatúra . . . . .                                                         | 10        |
| <b>2</b> | <b>GENEROVANIE VOĽNÝCH RADIKÁLOV . . . . .</b>                               | <b>12</b> |
|          | A Vznik radikálov pri mechanickej deštrukcii makromolekúl . . . . .          | 12        |
|          | B Termická homolýza chemických väzieb . . . . .                              | 15        |
|          | C Fotolýza . . . . .                                                         | 22        |
|          | D Rádiolýza . . . . .                                                        | 27        |
|          | E Elektrolytická generácia radikálov . . . . .                               | 31        |
|          | F Generovanie voľných radikálov bimolekulovými reakciami . . . . .           | 32        |
|          | Literatúra . . . . .                                                         | 34        |
| <b>3</b> | <b>METÓDY IDENTIFIKÁCIE A SKÚMANIA ŠTRUKTÚRY VOĽNÝCH RADIKÁLOV . . . . .</b> | <b>38</b> |
|          | A Chemická identifikácia . . . . .                                           | 38        |
|          | B Fyzikálne metódy . . . . .                                                 | 39        |
|          | 1 Ultrafialová spektrometria . . . . .                                       | 40        |
|          | 2 Infračervená spektroskopia . . . . .                                       | 41        |
|          | 3 Magnetická susceptibilita . . . . .                                        | 42        |
|          | 4 Elektrónová spinová rezonancia . . . . .                                   | 43        |
|          | a Štruktúra ESR spektra . . . . .                                            | 44        |
|          | b Mechanizmus hyperjemného štiepenia . . . . .                               | 48        |
|          | c <i>g</i> -Faktor . . . . .                                                 | 52        |
|          | d Šírka čiar ESR spektra . . . . .                                           | 54        |
|          | 5 Chemicky indukovaná dynamická polarizácia elektrónov (CIDEP) . . . . .     | 55        |
|          | 6 Chemicky indukovaná dynamická polarizácia jadier (CIDNP) . . . . .         | 57        |
|          | 7 ENDOR spektroskopia . . . . .                                              | 58        |
|          | C Stabilizovanie reaktívnych voľných radikálov . . . . .                     | 59        |
|          | D Chemická premena reaktívnych radikálov na neaktívne . . . . .              | 61        |
|          | E Prietoková metóda . . . . .                                                | 63        |
|          | Literatúra . . . . .                                                         | 64        |
| <b>4</b> | <b>REAKTIVITA VOĽNÝCH RADIKÁLOV . . . . .</b>                                | <b>67</b> |
|          | A Kinetické a termodynamické parametre reaktivity . . . . .                  | 68        |
|          | B Štruktúra aktívnych a stabilných radikálov . . . . .                       | 74        |
|          | C Vplyv typu orbitálu nespáreného elektrónu na reaktivitu radikálu . . . . . | 81        |
|          | D Stabilizačná reaktivita radikálov . . . . .                                | 88        |
|          | E Excitované radikály . . . . .                                              | 91        |
|          | 1 Elektrónová excitácia . . . . .                                            | 91        |
|          | 2 Horúce radikály . . . . .                                                  | 94        |
|          | 3 Horúce (translačne excitované) atómy . . . . .                             | 95        |
|          | F Reaktivita solvatovaných radikálov . . . . .                               | 97        |
|          | Literatúra . . . . .                                                         | 99        |

|          |                                                                 |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5</b> | <b>ELEMENTÁRNE REAKCIE RADIKÁLOV</b>                            | <b>102</b> |
| A        | Reakcie zániku radikálov                                        | 103        |
| 1        | Stenový efekt                                                   | 104        |
| 2        | Dezaktivácia excitovaných produktov vzájomnej reakcie radikálov | 105        |
| 3        | Kombinácia atómov a radikálov                                   | 106        |
| 4        | Mechanizmus kombinácie viacatómových radikálov                  | 110        |
| 5        | Disproporcionácia radikálov                                     | 113        |
| 6        | Konkurencia medzi kombináciou a disproporcionáciou              | 116        |
| 7        | Kinetické anomálie                                              | 121        |
| 8        | Terminácia peroxylových radikálov                               | 123        |
| 9        | Stupňovitý zánik radikálov v polykrystalických systémoch        | 126        |
| 10       | Klietkový efekt                                                 | 126        |
| B        | Vnútorná premena štruktúry viacatómových radikálov              | 130        |
| 1        | Konformačná izoméria                                            | 131        |
| 2        | Tautoméria radikálov                                            | 132        |
| 3        | Premiestnenie vodíka do neekvivalentnej polohy                  | 133        |
| 4        | Tunelový presun vodíka                                          | 136        |
| 5        | Izomerizácia halogén alkylových radikálov                       | 137        |
| 6        | Premiestnenie skupín atómov                                     | 138        |
| a        | Migrácia aryllovej skupiny                                      | 139        |
| b        | Migrácia vinylovej skupiny                                      | 140        |
| c        | Migrácia acetyloxylovej skupiny                                 | 141        |
| d        | Migrácia fenyliolovej skupiny                                   | 141        |
| e        | Migrácia peroxidického kyslíka                                  | 142        |
| 7        | Cyklizačná a decyklizačná izomerizácia                          | 142        |
| C        | Rozpad radikálov                                                | 145        |
| 1        | $\beta$ -Fragmentácia                                           | 146        |
| 2        | Iné typy fragmentácie                                           | 152        |
| D        | Adičné reakcie radikálov                                        | 154        |
| 1        | Uskutočniteľnosť adície                                         | 157        |
| 2        | Sterické prekážky                                               | 159        |
| 3        | Polárne faktory                                                 | 160        |
| E        | Substitučné reakcie                                             | 165        |
| 1        | Substitučné reakcie radikálov na vnútornom atóme molekuly       | 166        |
| a        | Substitúcia na atómoch s prázdnyimi orbitálmi                   | 166        |
| b        | Substitúcia na peroxidickom kyslíku                             | 168        |
| c        | Substitúcia na uhlíku                                           | 169        |
| 2        | Prenosové reakcie                                               | 170        |
| a        | Reakčné teplo a rýchlosť prenosovej reakcie                     | 170        |
| b        | Vplyv polarity reaktantov                                       | 174        |
| c        | Sterické prekážky                                               | 176        |
| d        | Kinetický izotopový efekt                                       | 177        |
| e        | Rozpúšťadlový efekt                                             | 177        |
| f        | Vplyv skupenstva na selektivitu                                 | 179        |
| F        | Reakcie prenosu elektrónu                                       | 180        |
| 1        | Elektrochémiá radikálov                                         | 181        |
| 2        | Oxidačno-redukčné potenciály                                    | 183        |
| 3        | Ionizačný potenciál a elektrónová afinita radikálu              | 186        |
| G        | Spoločné znaky elementárnych reakcií                            | 188        |
|          | Literatúra                                                      | 190        |
| <b>6</b> | <b>KOMPLEXNÉ REAKCIE RADIKÁLOV</b>                              | <b>196</b> |
| A        | Neretažové radikálové reakcie                                   | 199        |
| 1        | Arylácia aromatických zlúčenín                                  | 200        |
| 2        | Zväčšovanie molekúl dimerizáciou radikálov                      | 202        |
| 3        | Katalyzované neretažové reakcie                                 | 204        |
| B        | Nerozvetvené reťazové reakcie                                   | 206        |
| 1        | Polymerizácia                                                   | 208        |
| a        | Elementárne reakcie                                             | 209        |
| I        | Iniciácia                                                       | 210        |
| IIa      | Propagácia                                                      | 211        |

|   |     |                                                                     |     |
|---|-----|---------------------------------------------------------------------|-----|
|   | IIb | Adičné reakcie nerovnakých monomérov — kopoly-                      | 216 |
|   |     | merizácia . . . . .                                                 |     |
|   | III | Terminácia . . . . .                                                | 217 |
|   | IV  | Prenosové reakcie . . . . .                                         | 219 |
|   | b   | Zákonitosti polymerizačného procesu . . . . .                       | 220 |
|   |     | I Termodynamika polymerizácie . . . . .                             | 221 |
|   |     | II Kinetika polymerizácie . . . . .                                 | 222 |
|   |     | III Regulovanie relatívnej molekulovej hmotnosti . . . . .          | 227 |
|   | c   | Metódy sledovania priebehu polymerizácie . . . . .                  | 228 |
|   | d   | Kinetické konštanty elementárnych reakcií polymerizácie . . . . .   | 229 |
| 2 |     | Telomerizácia . . . . .                                             | 232 |
| 3 |     | Termický rozklad alkánov . . . . .                                  | 236 |
|   | a   | Reakčné produkty pyrolýzy jednoduchých alkánov . . . . .            | 237 |
|   | b   | Mechanizmus pyrolýzy . . . . .                                      | 238 |
|   | c   | Kinetické vzťahy . . . . .                                          | 240 |
|   | d   | Pyrolýzna výroba chemikálií . . . . .                               | 242 |
|   | e   | Spriahnuté krakovanie . . . . .                                     | 244 |
| 4 |     | Termická deštrukcia polymérov . . . . .                             | 245 |
|   | a   | Náhodná degradácia . . . . .                                        | 246 |
|   | b   | Depolymerizácia . . . . .                                           | 249 |
|   | c   | Odštepovanie bočných substituentov . . . . .                        | 252 |
| 5 |     | Halogenácia uhľovodíkov . . . . .                                   | 255 |
|   | a   | Fluorácia . . . . .                                                 | 257 |
|   | b   | Chlorácia . . . . .                                                 | 257 |
|   |     | I Relatívna reaktivita odtrhovania vodíka . . . . .                 | 260 |
|   |     | II Relatívna rýchlosť adície chlóru na násobné väzby . . . . .      | 262 |
|   |     | III Porovnanie rýchlosti adície a substitúcie . . . . .             | 263 |
|   |     | IV Zvýšenie selektivity chlorácie voľbou vhodného roz-              |     |
|   |     | púšťadla . . . . .                                                  | 264 |
|   |     | V Chloračné činidlá . . . . .                                       | 267 |
|   | c   | Bromácia . . . . .                                                  | 271 |
|   |     | I Substitučná bromácia . . . . .                                    | 272 |
|   |     | II Vplyv skupenstva . . . . .                                       | 276 |
|   |     | III Adičná bromácia a hydrobromácia . . . . .                       | 276 |
|   |     | IV Bromačné činidlá . . . . .                                       | 277 |
|   | d   | Jodácia . . . . .                                                   | 279 |
| C |     | Rozvetvené retazové reakcie . . . . .                               | 279 |
|   | 1   | Oxidácia uhľovodíkov . . . . .                                      | 282 |
|   |     | a Nízkoteplotná oxidácia . . . . .                                  | 284 |
|   |     | I Reaktivita a selektivita peroxylových radikálov . . . . .         | 286 |
|   |     | II Vnútoradikálové propagačné reakcie . . . . .                     | 288 |
|   |     | III Medzimolekulové propagačné reakcie . . . . .                    | 290 |
|   |     | IV Katalýza propagačných reakcií . . . . .                          | 291 |
|   |     | V Katalýza rozkladu hydroperoxidov . . . . .                        | 292 |
|   |     | VI Kinetické zákonitosti nízkoteplotnej oxidácie . . . . .          | 293 |
|   |     | VII Oxidovateľnosť a fyzikálny stav substrátu . . . . .             | 296 |
|   |     | VIII Využitie nízkoteplotnej oxidácie na syntetické účely . . . . . | 297 |
|   |     | IX Inhibícia a retardácia oxidačného starnutia organických          |     |
|   |     | látok . . . . .                                                     | 298 |
|   | b   | Horenie uhľovodíkov . . . . .                                       | 301 |
|   |     | I Vznik sadzí . . . . .                                             | 304 |
|   |     | II Druh a koncentrácia reaktívnych medziproduktov . . . . .         | 305 |
|   |     | III Explozívne medze uhľovodíkov . . . . .                          | 308 |
|   |     | IV Horenie ako metóda prípravy chemických zlúčenín . . . . .        | 310 |
|   |     | V Inhibícia a retardácia horenia uhľovodíkov . . . . .              | 311 |
| 2 |     | Horenie vodíka . . . . .                                            | 312 |
|   | a   | Chemizmus horenia vodíka . . . . .                                  | 314 |
|   | b   | Príčiny medze explózie vodíka v kyslíku . . . . .                   | 316 |
|   | c   | Iné oxidačné činidlá . . . . .                                      | 318 |
| 3 |     | Horenie oxidu uhoľnatého . . . . .                                  | 319 |

|          |                                                                     |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------|------------|
| 4        | Horenie zlúčenín síry . . . . .                                     | 320        |
| 5        | Nitrovanie alkánov . . . . .                                        | 321        |
|          | Literatúra . . . . .                                                | 323        |
| <b>7</b> | <b>OSCILAČNÉ REŤAZOVÉ REAKCIE . . . . .</b>                         | <b>328</b> |
| A        | Oscilácia stacionárnej koncentrácie radikálov . . . . .             | 330        |
| B        | Nestabilné štruktúry . . . . .                                      | 331        |
| C        | Charakter oscilačných reakcií . . . . .                             | 332        |
|          | Literatúra . . . . .                                                | 334        |
| <b>8</b> | <b>VOĽNÉ RADIKÁLY V BIOCHEMICKÝCH SYSTÉMOCH . . . . .</b>           | <b>336</b> |
| A        | Vnútrobunková produkcia radikálov . . . . .                         | 337        |
| B        | Reakcie radikálov s bunečnou membránou — starnutie buniek . . . . . | 340        |
| C        | Bioantioxidanty . . . . .                                           | 341        |
| D        | Vplyv ionizačného žiarenia . . . . .                                | 342        |
|          | Literatúra . . . . .                                                | 344        |
|          | Záverečná poznámka . . . . .                                        | 346        |