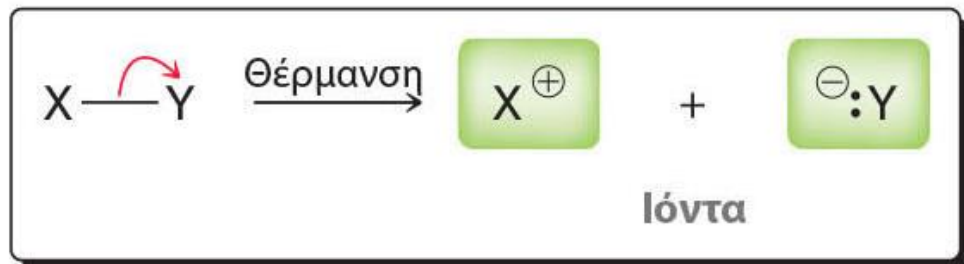


# ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Η ετερολυτική διάσπαση δεσμού δημιουργεί ιόντα

Ετερολυτική διάσπαση δεσμού



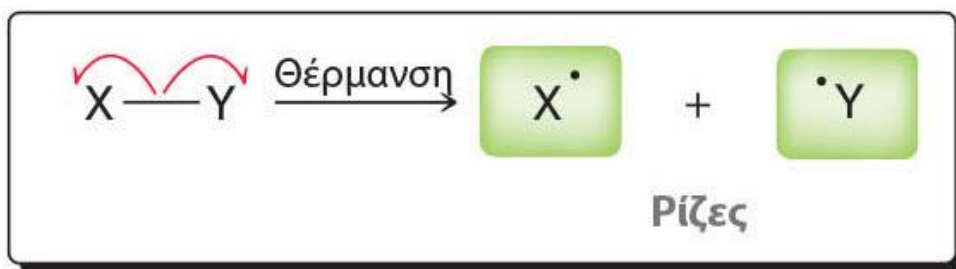
Κυρτό βέλος διπλής αιχμής



Δείχνει την κίνηση  
δύο ηλεκτρονίων

Η ομολυτική διάσπαση δεσμού δημιουργεί ρίζες

Ομολυτική διάσπαση δεσμού



Κυρτό βέλος μονής αιχμής

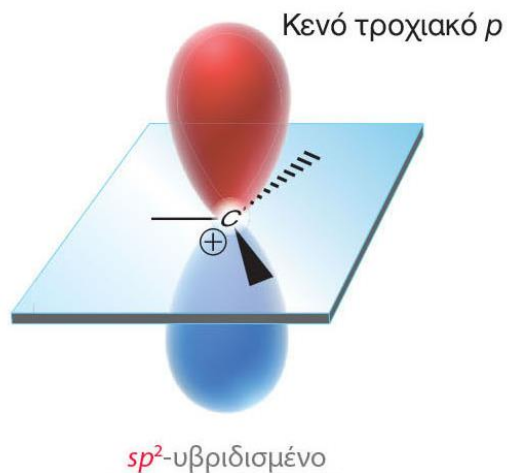


Δείχνει την κίνηση  
ενός ηλεκτρονίου

# Δομή και γεωμετρία των ριζών

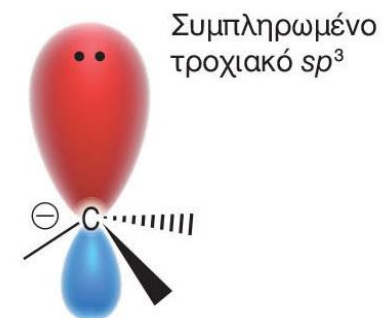
**Γεωμετρία  
καρβοκατιόντος:**

**Επίπεδη τριγωνική**



**Γεωμετρία  
καρβανιόντος:**

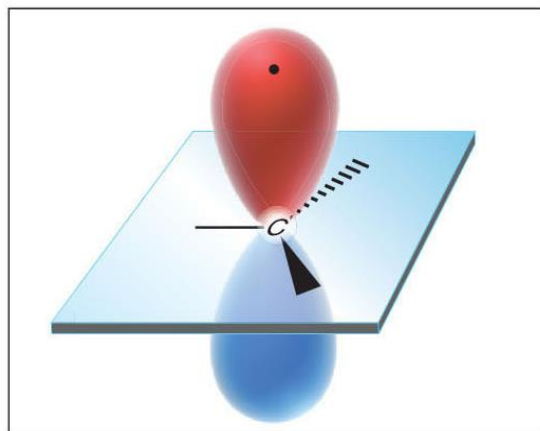
**Τριγωνική πυραμίδα**



$sp^3$ -υβριδισμένο  
(τριγωνική πυραμίδα)

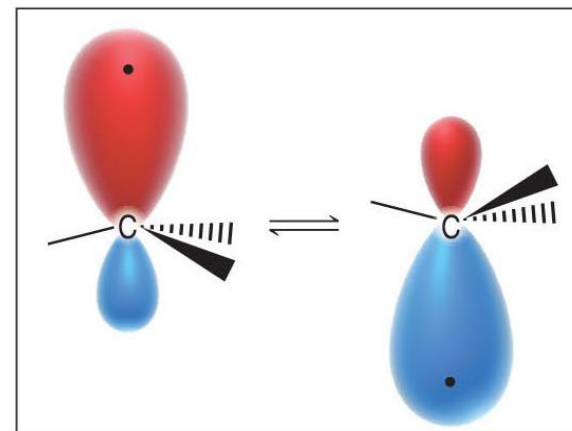
**Γεωμετρία ρίζας:**

**Επίπεδη τριγωνική**



Επίπεδη τριγωνική

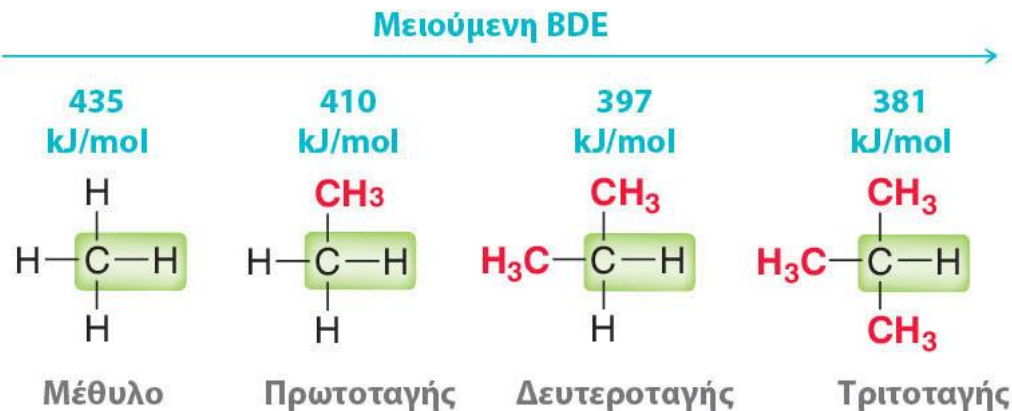
ή



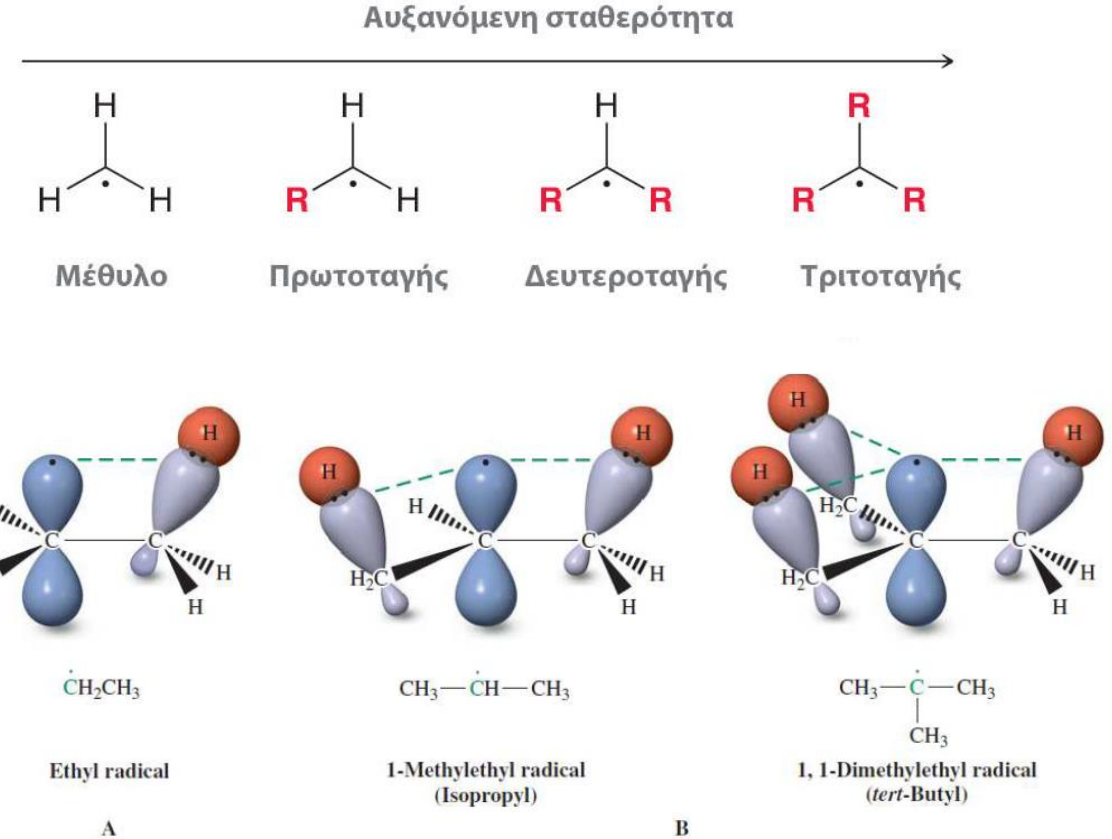
Ρηχή πυραμίδα  
(γρήγορη αναστροφή)

# Δομή και γεωμετρία των ριζών

- Η σειρά σταθερότητας των ριζών ακολουθεί αυτήν των καρβοκατιόντων.
- Οι αλκυλομάδες σταθεροποιούν το μονήρες ηλεκτρόνιο μέσω του υπερσυζυγιακού φαινομένου



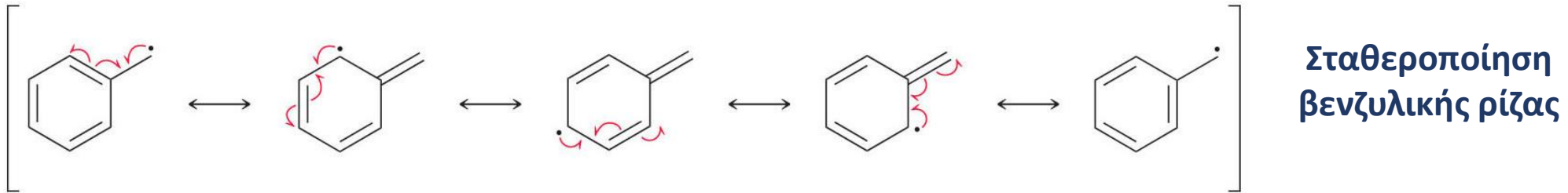
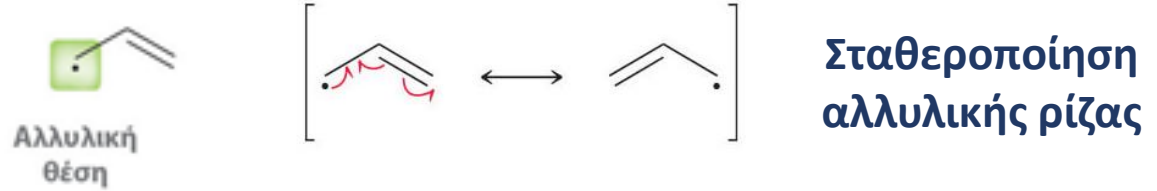
BDE = bond dissociation energy



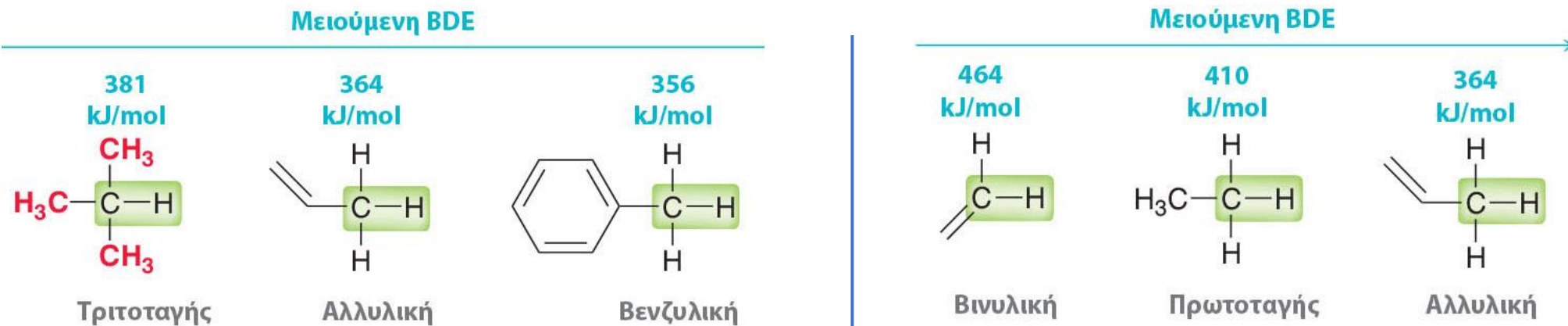
- Η ομολυτική διάσπαση ενός δεσμού C-H σε τριτοταγή άνθρακα απαιτεί συγκριτικά τη μικρότερη ενέργεια.
- Η τριτοταγής ρίζα είναι σταθερότερη από δευτεροταγή.

# Δομή και γεωμετρία των ριζών

## Σταθεροποίηση ριζών μέσω συντονισμού



## Σειρά σταθερότητας διαφόρων ριζών



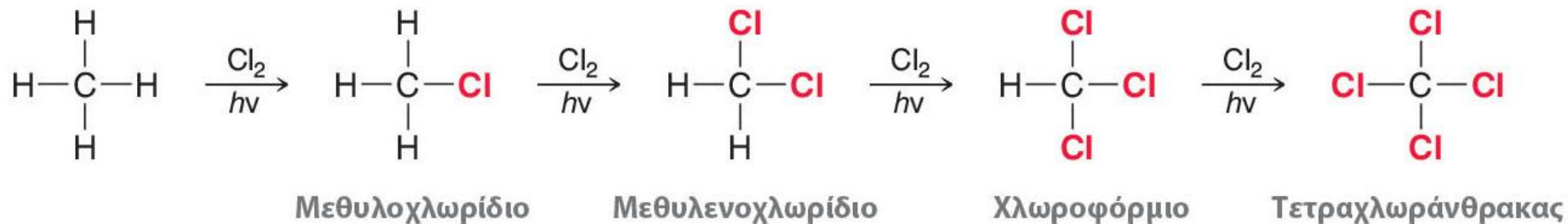
**Ο ασθενέστερος δεσμός C-H οδηγεί στη σταθερότερη ελεύθερη ρίζα**

## Αντιδράσεις με μηχανισμό ριζών

### Χλωρίωση μεθανίου



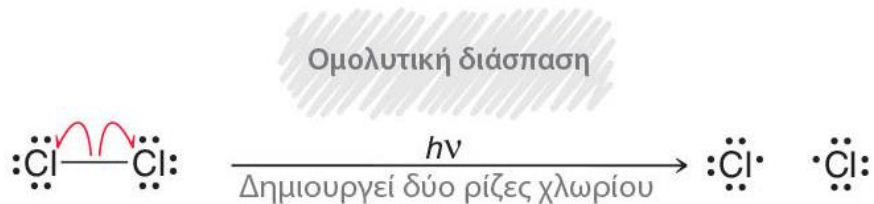
Παρουσία περίσσειας  $\text{Cl}_2$  λαμβάνονται μίγματα πολυχλωριωμένων παραγώγων



# Χλωρίωση μεθανίου

Μηχανισμός Αλυσιδωτή αντίδραση. Περιλαμβάνει τρία στάδια: έναρξη, διάδοση, τερματισμό

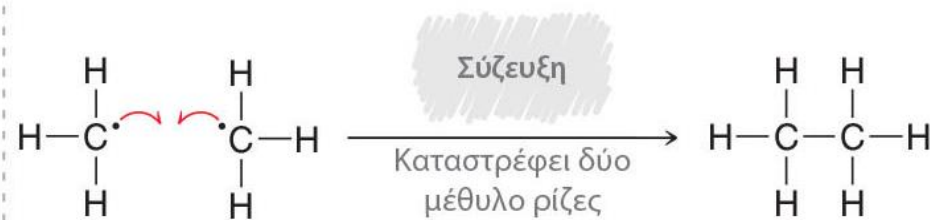
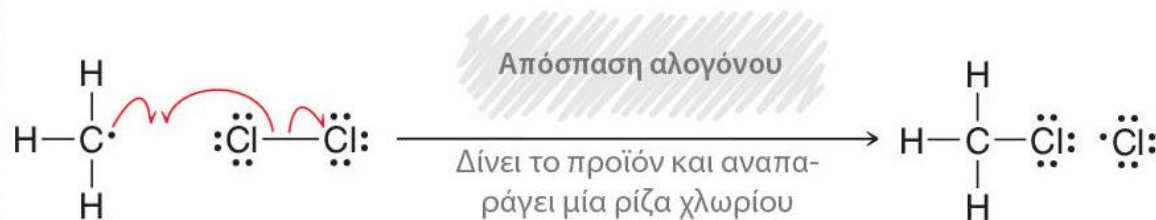
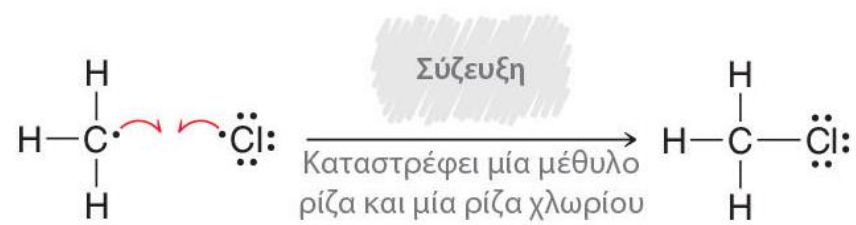
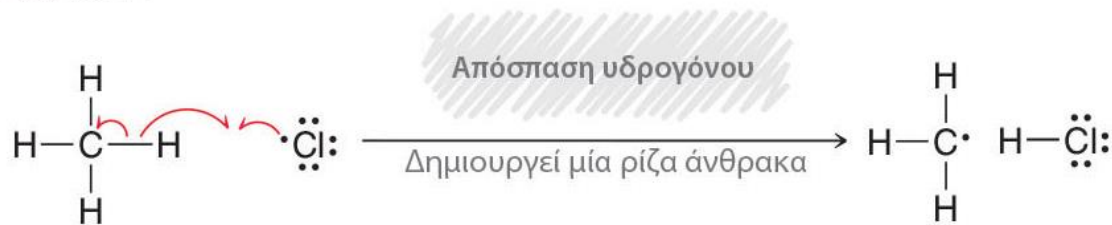
ΕΝΑΡΞΗ



ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ

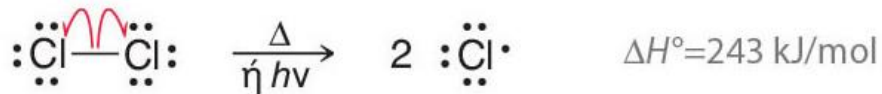


ΔΙΑΔΟΣΗ



# Αντιδράσεις με μηχανισμό ριζών

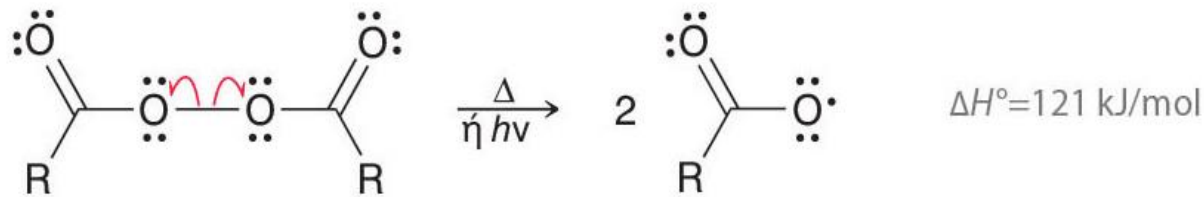
**Εκκινητές ριζών:** περιέχουν ασθενή δεσμό ο οποίος διασπάται ομολυτικά με μεγαλύτερη ευκολία



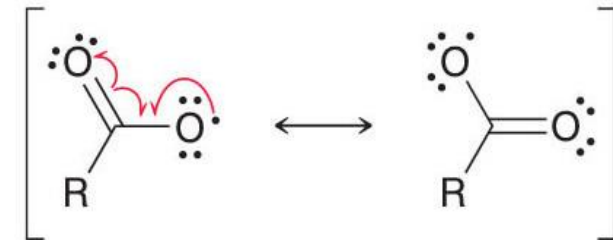
Με τη χρήση εκκινητών ριζών επιτυγχάνεται έναρξη μιας αλυσιδωτής αντίδρασης σε ηπιότερες συνθήκες



Ο δεσμός O-O των ακυλοϋπεροξειδίων είναι ιδιαίτερα ασθενής λόγω της σταθεροποίησης της σχηματιζόμενης, κατά την ομολυτική διάστασή του, ρίζας με συντονισμό.



Ένα άκυλο υπεροξειδίο

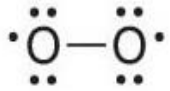




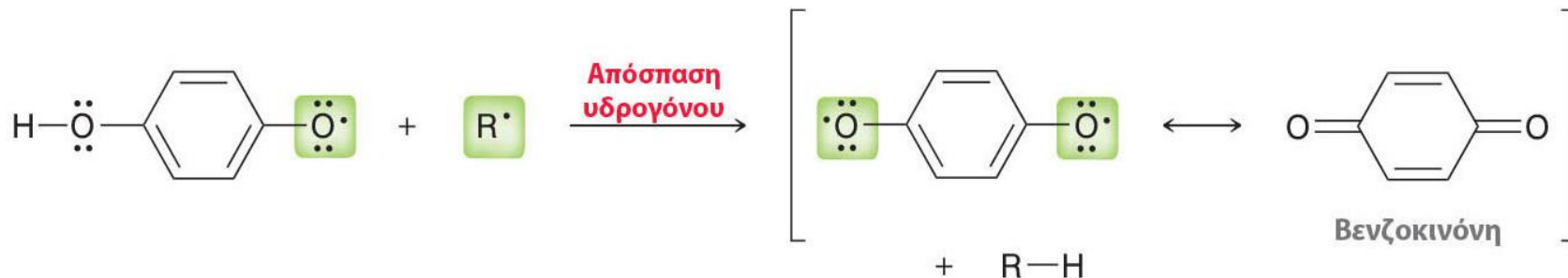
# Αναστολείς ριζών

Αποτρέπουν την εκκίνηση ή τη συνέχιση αλυσιδωτών αντιδράσεων  
Καταστρέφουν αποτελεσματικά τις ρίζες (δεσμευτές ριζών, radical scavengers)

- **Μοριακό οξυγόνο** Συζεύγνυται με άλλες ρίζες και τις καταστρέφει.  
Η ταχύτητα των αλυσιδωτών αντιδράσεων ριζών είναι μικρή μέχρι να καταναλωθεί όλο το διαθέσιμο οξυγόνο.

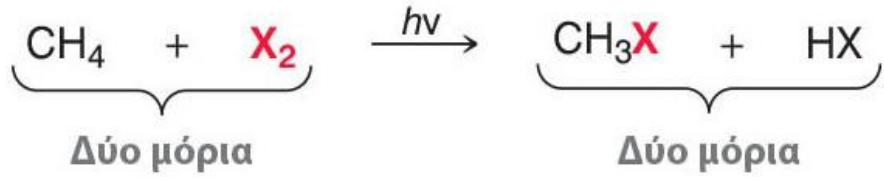


- **Υδροκινόνη** Με απόσπαση δύο ατόμων H δεσμεύει δύο ρίζες



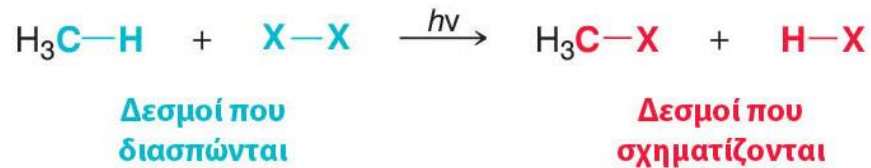


# Θερμοδυναμική των αντιδράσεων αλογόνωσης των αλκανίων



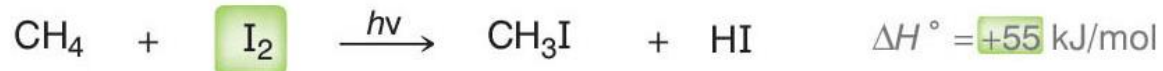
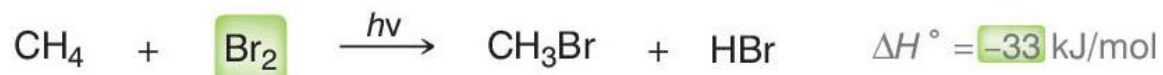
$$\Delta G = \underbrace{(\Delta H)}_{\text{Ενθαλπικός όρος}} + \underbrace{(-T\Delta S)}_{\text{Εντροπικός όρος}}$$

**Αμελητέος εντροπικός παράγοντας** Για τις αντιδράσεις αλογόνωσης των αλκανίων:  $\Delta G \approx \Delta H$



## Ενέργειες διάσπασης διαφόρων δεσμών (kJ/mol)

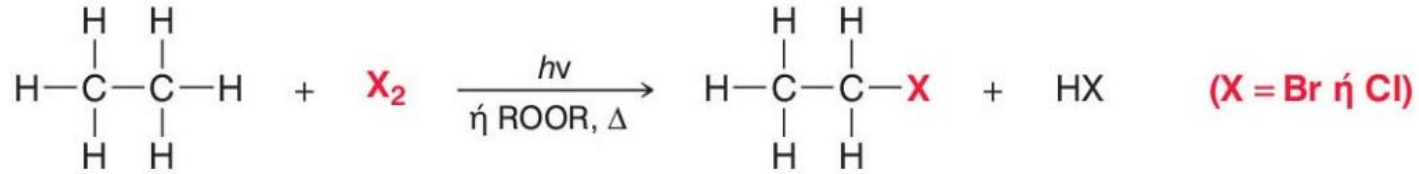
	H <sub>3</sub> C—H	X—X	H <sub>3</sub> C—X	H—X
F	435	159	456	569
Cl	435	243	351	431
Br	435	193	293	368
I	435	151	234	297



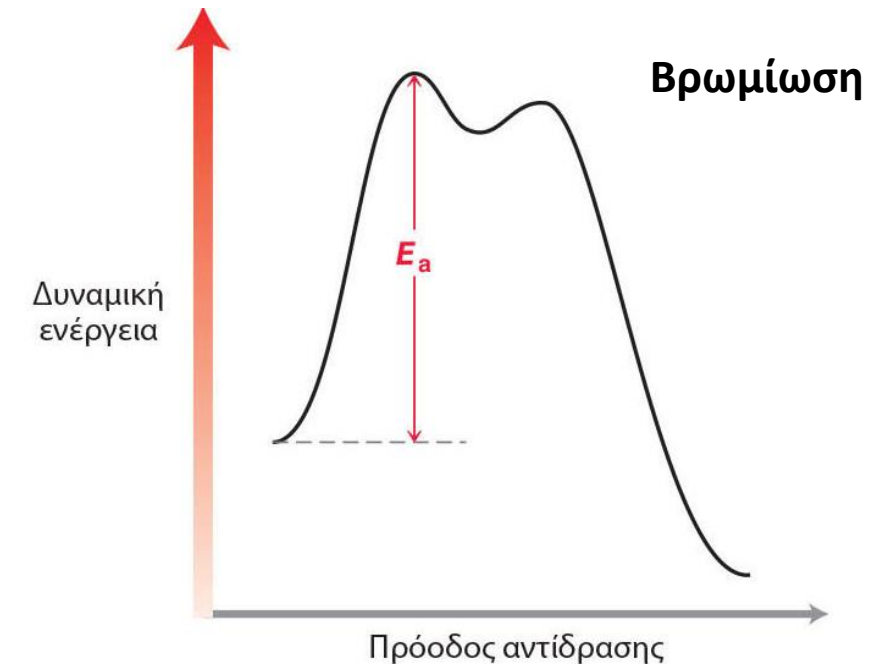
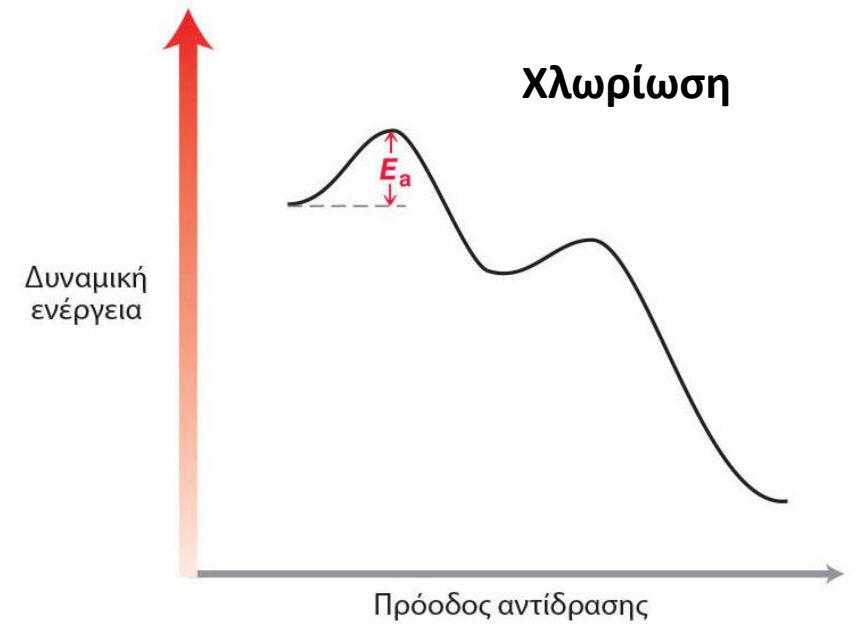
**Η φθορίωση είναι εξαιρετικά εξώθερμη και συνεπώς υπερβολικά εξώθερμη για πρακτικές χρήσεις**

**Η ιωδίωση δεν ευνοείται θερμοδυναμικά και δεν πραγματοποιείται**

# Θερμοδυναμική των αντιδράσεων αλογόνωσης των αλκανίων



Πρώτο στάδιο διάδοσης: απόσπαση υδρογόνου		$\Delta H$ (kJ/mol)		
		<b>X = Cl</b>	<b>X = Br</b>	
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} + \cdot\ddot{\text{X}}:$	$\longrightarrow$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\cdot \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} + \text{H}-\ddot{\text{X}}:$	<b>-21</b>	<b>+42</b>
Δεύτερο στάδιο διάδοσης: απόσπαση αλογόνου				
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\cdot \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} + :\ddot{\text{X}}-\ddot{\text{X}}:$	$\longrightarrow$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{X}} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} + \cdot\ddot{\text{X}}:$	<b>-96</b>	<b>-92</b>
Συνολική αντίδραση		<b>-117</b>	<b>-50</b>	
		kJ/mol	kJ/mol	

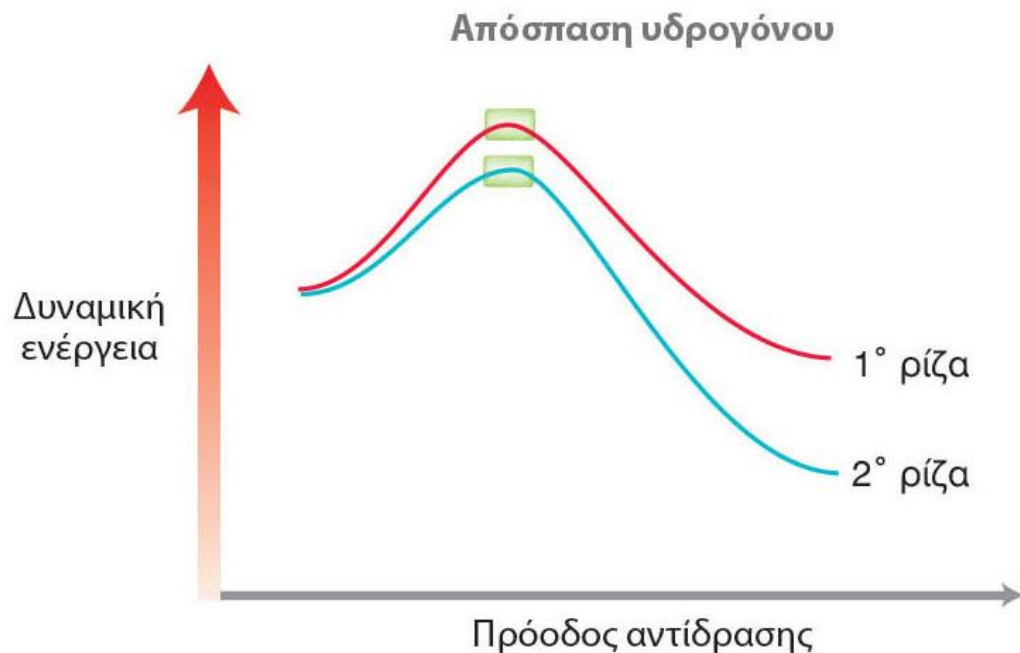


**Η βρωμίωση είναι πιο αργή διαδικασία σε σχέση με τη χλωρίωση. Το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας (απόσπαση υδρογόνου) είναι εξώθερμο για τη χλωρίωση αλλά ενδόθερμο για τη βρωμίωση.**

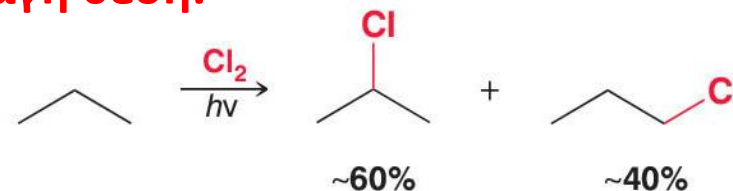
## Εκλεκτικότητα της αντίδρασης αλογόνωσης των αλκανίων



Η  $E_a$  του καθοριστικού της ταχύτητας σταδίου (σχηματισμός ρίζας με απόσπαση H) είναι μικρότερη για την απόσπαση από τη δευτεροταγή παρά από την πρωτοταγή θέση λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητας της αντίστοιχης ρίζας.



Η αλογόνωση του προπανίου είναι εκλεκτική αντίδραση και πραγματοποιείται περισσότερο στη δευτεροταγή θέση.

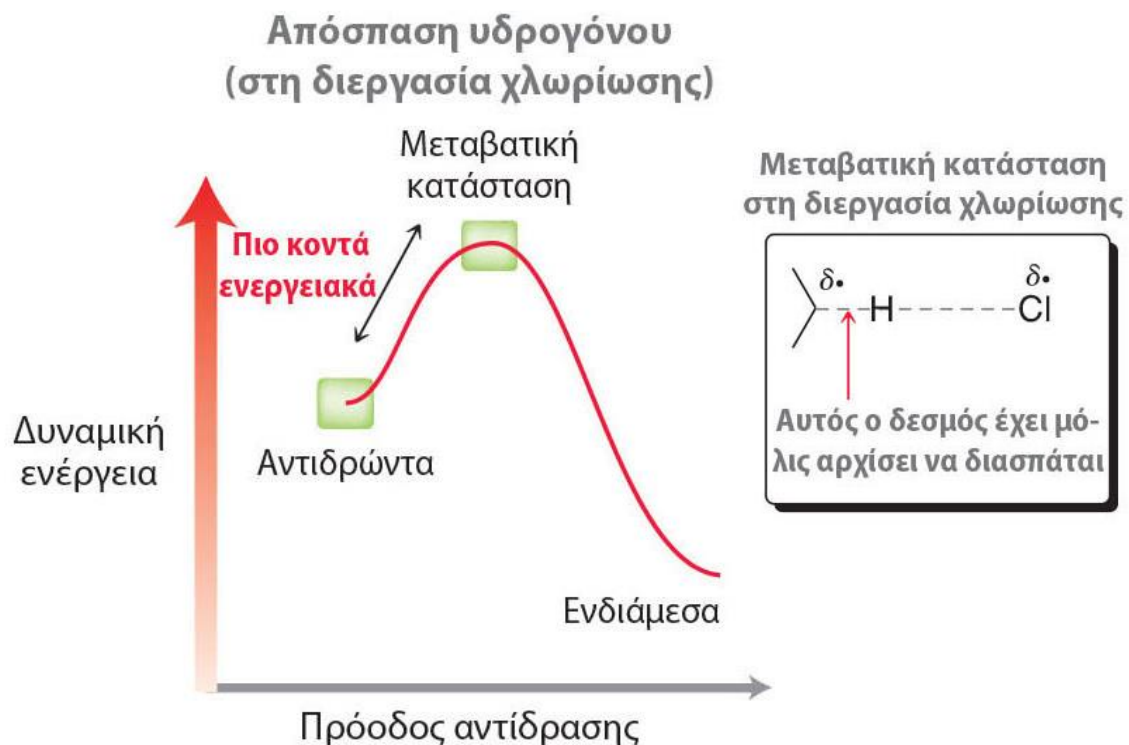


Η βρωμίωση είναι περισσότερο εκλεκτική από τη χλωρίωση



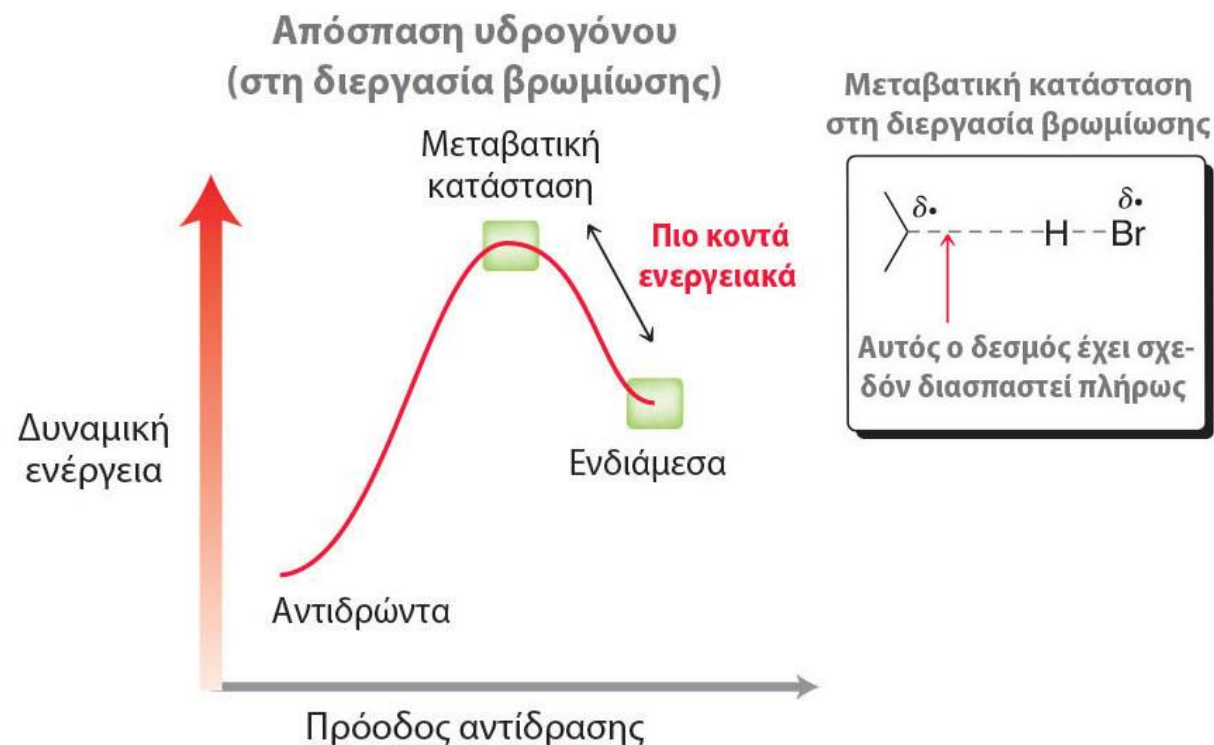
# Εκλεκτικότητα της αντίδρασης αλογόνωσης των αλκανίων

Χρήση της αρχής του Hammond για τη σύγκριση των μεταβατικών καταστάσεων του πρώτου σταδίου



**Πρώτο στάδιο εξώθερμο.**

Η μεταβατική κατάσταση προσομοιάζει περισσότερο προς τα αντιδρώντα. Ο δεσμός C-H μόλις άρχισε να διασπάται. Το άτομο του C έχει πολύ μικρό χαρακτήρα ρίζας.

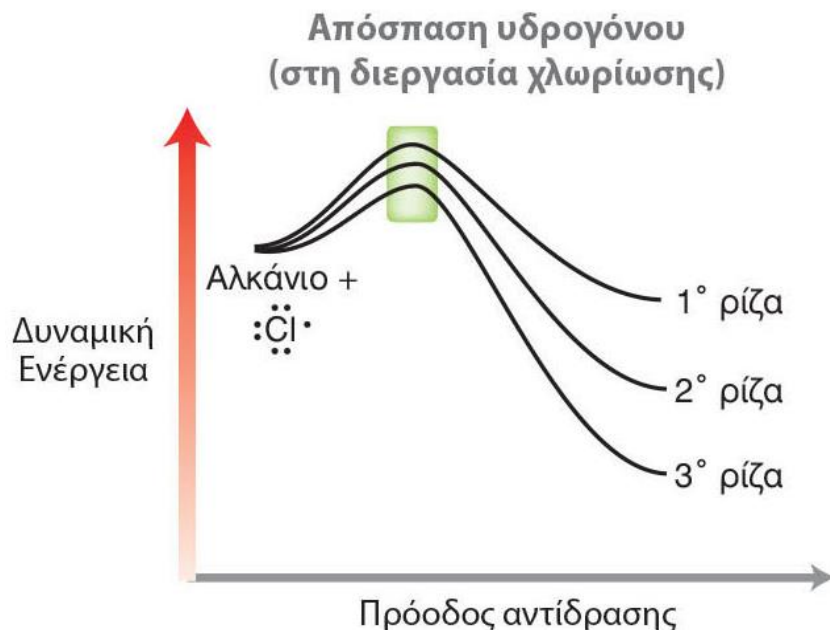


**Πρώτο στάδιο ενδόθερμο.**

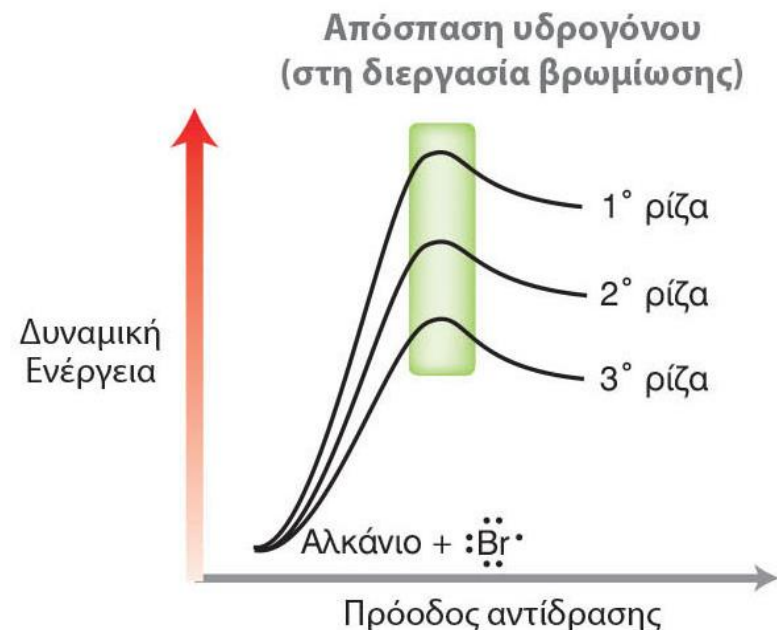
Η μεταβατική κατάσταση προσομοιάζει περισσότερο προς το ενδιάμεσο προϊόν. Ο δεσμός C-H έχει σχεδόν πλήρως διασπαστεί. Το άτομο του C έχει χαρακτήρα ρίζας σε μεγάλο βαθμό.

# Εκλεκτικότητα της αντίδρασης αλογόνωσης των αλκανίων

Ενεργειακά διαγράμματα για το πρώτο στάδιο διάδοσης της χλωρίωσης και της βρωμίωσης



Μικρή διαφορά στην ενέργεια μεταξύ μεταβατικών καταστάσεων που οδηγούν σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς ρίζες



Μεγάλη διαφορά στην ενέργεια μεταξύ μεταβατικών καταστάσεων που οδηγούν σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς ρίζες

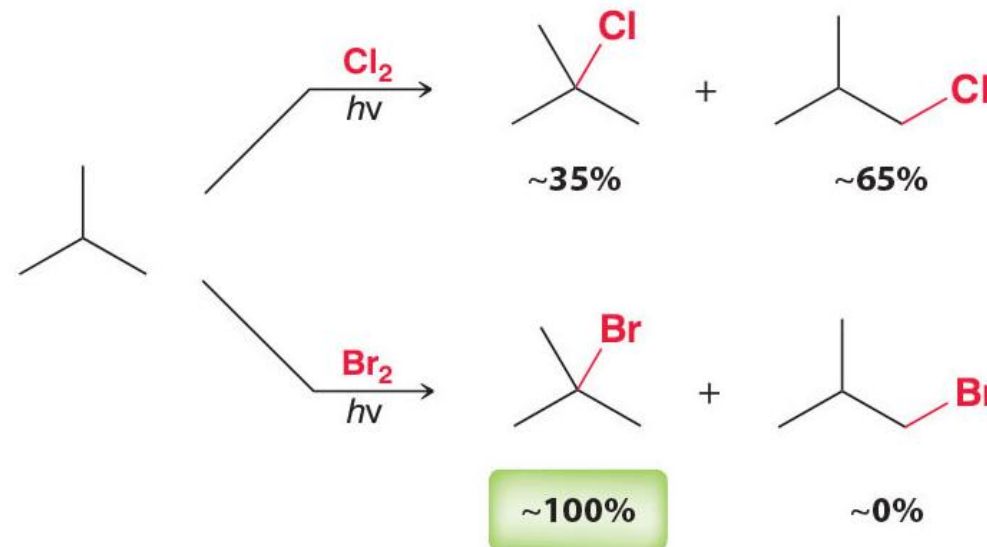
Η βρωμίωση είναι πιο εκλεκτική από τη χλωρίωση

# Εκλεκτικότητα της αντίδρασης αλογόνωσης των αλκανίων

Σχετικές εκλεκτικότητες των αντιδράσεων φθορίωσης, χλωρίωσης και βρωμίωσης

	ΠΡΩΤΟΤΑΓΕΣ	ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΕΣ	ΤΡΙΤΟΤΑΓΕΣ
F	1	1,2	1,4
Cl	1	4,5	5,1
Br	1	82	1600

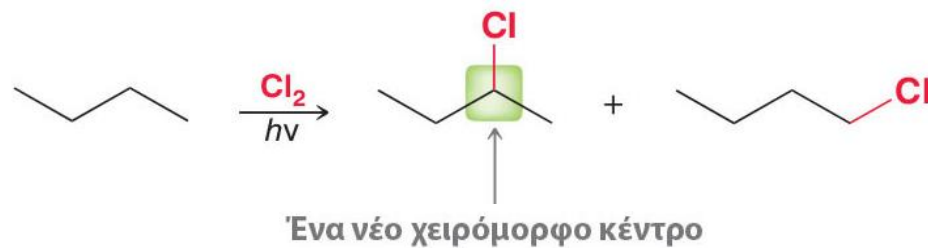
Σύγκριση της εκλεκτικότητας χλωρίωσης – βρωμίωσης σε πρωτοταγή και τριτοταγή θέση





# Στεreoχημεία της αντίδρασης αλογόνωσης των αλκανίων

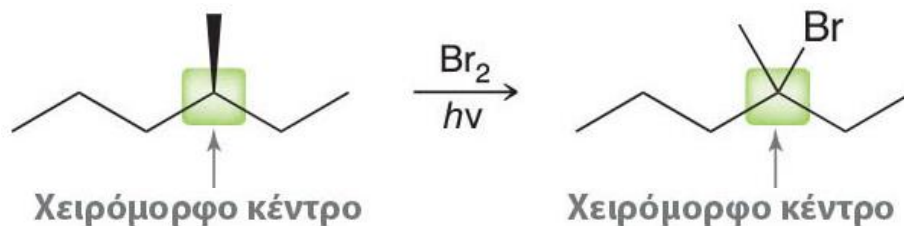
**Αλογόνωση με δημιουργία ενός νέου χειρόμορφου κέντρου**



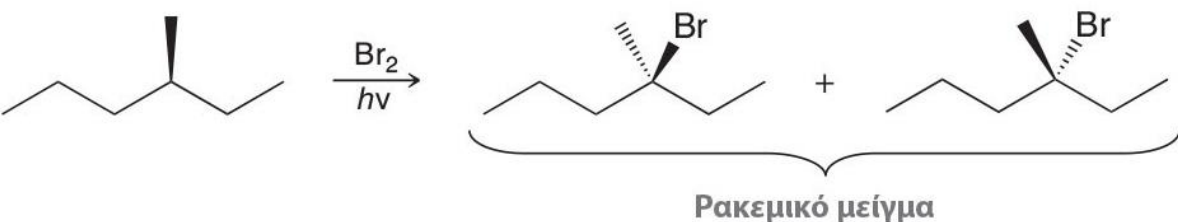
Σχηματισμός ρακεμικού μίγματος λόγω της επίπεδης τριγωνικής διάταξης της ενδιάμεσης ρίζας



**Αλογόνωση σε υπάρχον χειρόμορφο κέντρο**

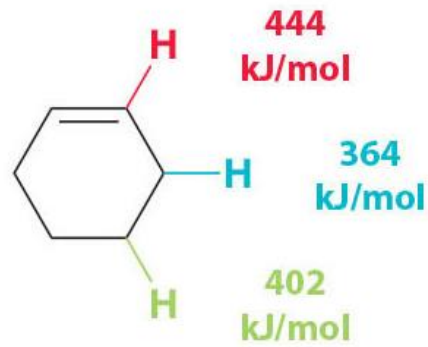


Σχηματισμός ρακεμικού μίγματος. Λόγω της επιπεδότητας της ενδιάμεσης ρίζας, η απεικόνιση του αρχικού αλκανίου χάνεται

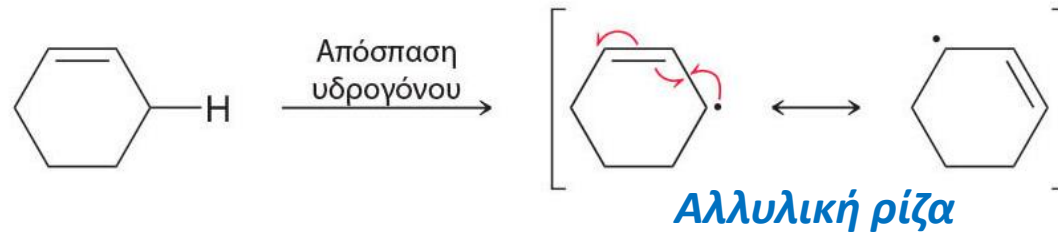




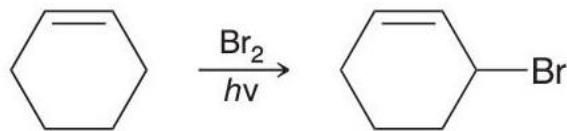
# Αλλυλική βρωμίωση



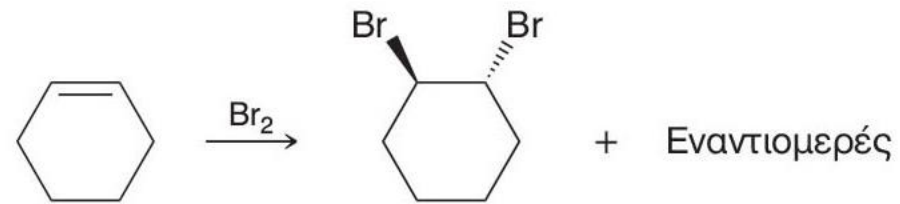
Ο δεσμός C-H στην αλλυλική θέση (μπλε χρώμα) διασπάται ευκολότερα. Η απόσπαση υδρογόνου από την αλλυλική θέση παράγει μία αλλυλική ρίζα που σταθεροποιείται με συντονισμό.



Η ιοντική προσθήκη βρωμίου στο διπλό δεσμό και η αλλυλική βρωμίωση είναι ανταγωνιστικές αντιδράσεις, όταν το αντιδραστήριο είναι το  $\text{Br}_2$



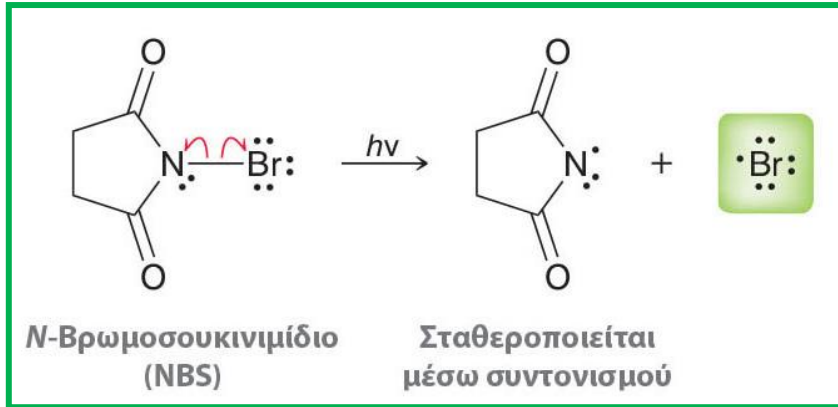
Αλλυλική βρωμίωση



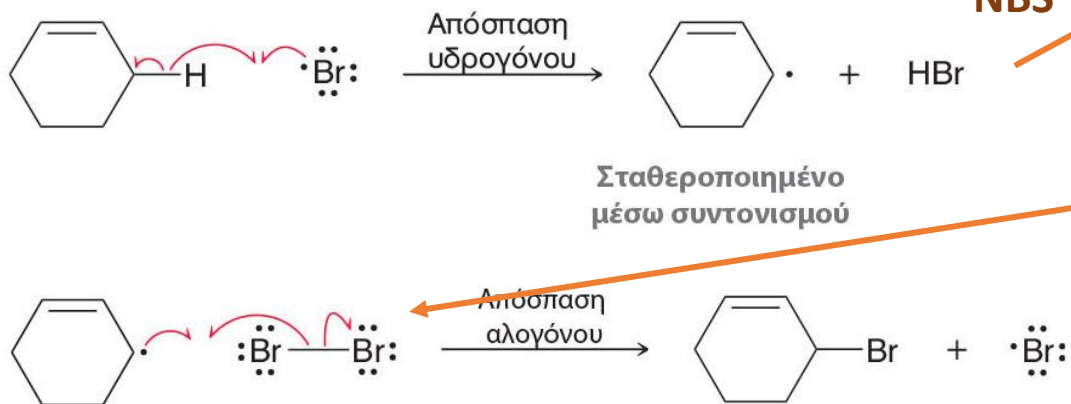
Ιοντική προσθήκη βρωμίου

# Αλλυλική βρωμίωση

## Έναρξη

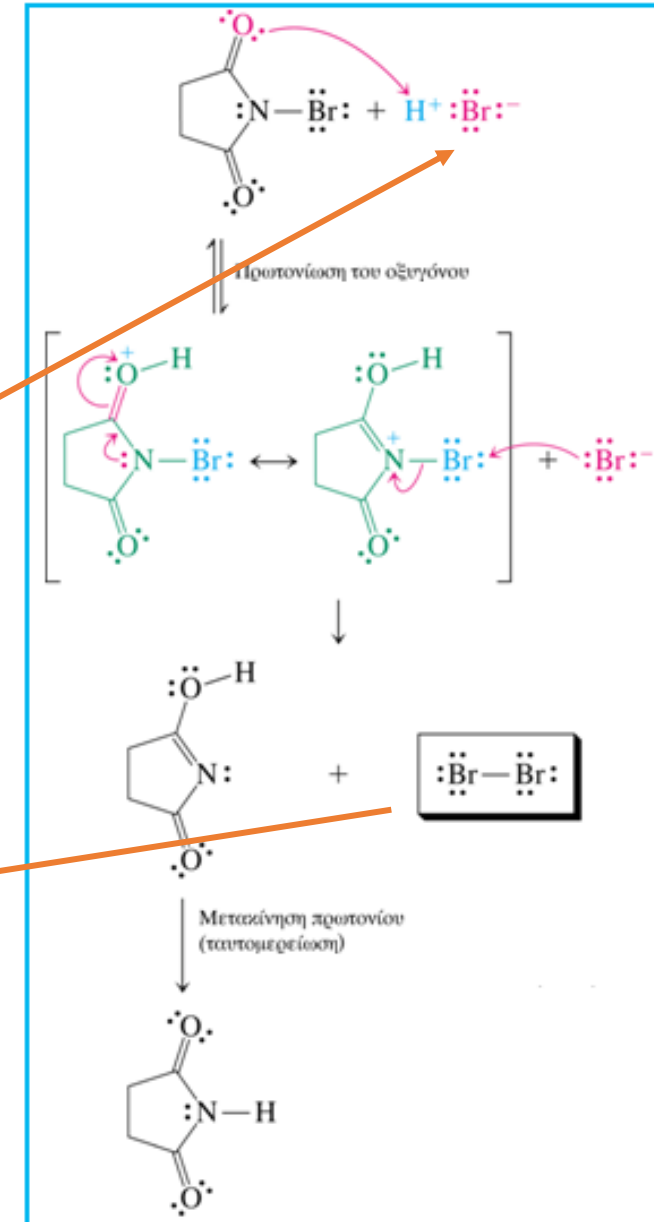


## Διάδοση



- Με *N*-βρωμοσουκινιμίδιο (NBS) ως αντιδραστήριο βρωμίωσης, η συγκέντρωση του  $\text{Br}_2$  κατά τη διάρκεια της αντίδρασης διατηρείται χαμηλή
- Το NBS παράγει ρίζες βρωμίου, οι οποίες συμμετέχουν στο πρώτο στάδιο διάδοσης ενός μηχανισμού ελευθέρων ριζών
- Το  $\text{Br}_2$  παράγεται μέσω μιας ιοντικής αντίδρασης του παραγόμενου στο πρώτο στάδιο της διάδοσης HBr με το NBS

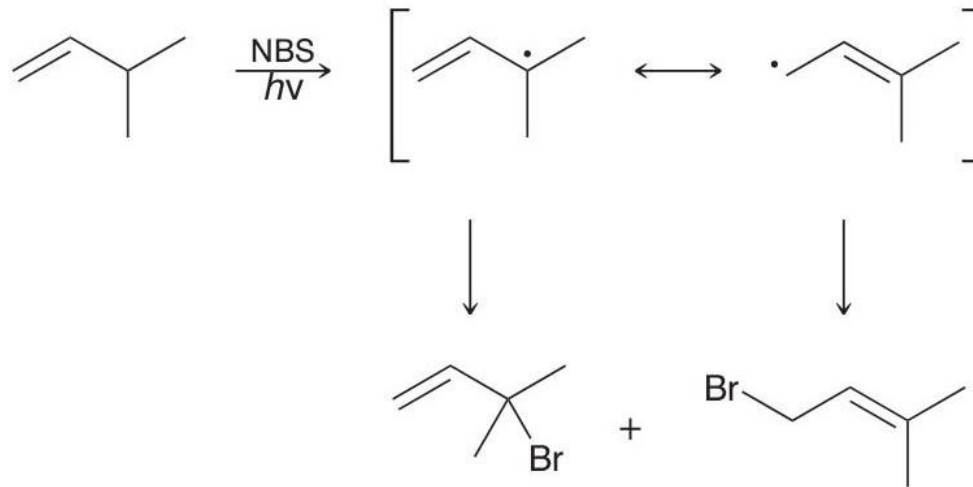
## Σχηματισμός $\text{Br}_2$



# Αντιδράσεις με μηχανισμό ριζών

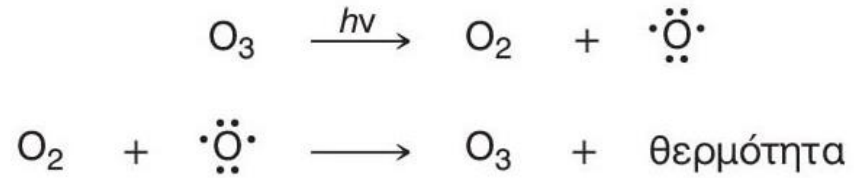
## Αλλυλική βρωμίωση

- Σταθεροποίηση της αλλυλικής ρίζας μέσω δομών συντονισμού
- Σχηματισμός μιγμάτων προϊόντων αλλυλικής βρωμίωσης



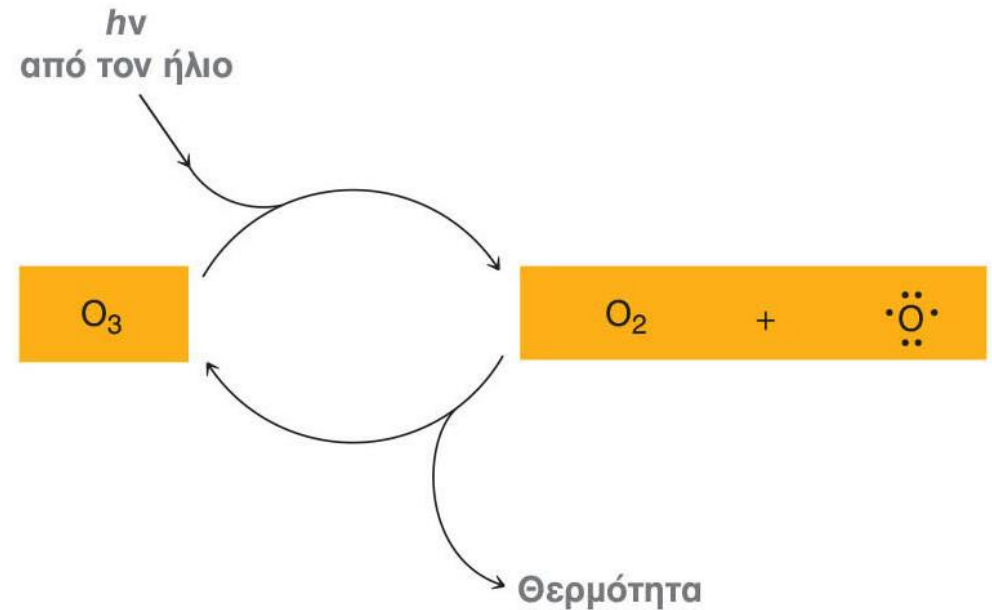
# Η προστατευτική δράση του όζοντος

## Μετατροπή της ακτινοβολίας UV σε θερμότητα



## Ρόλος της εντροπίας στη φύση

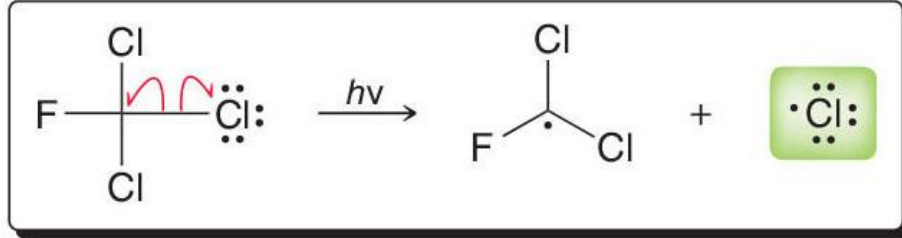
- Μια «οργανωμένη» μορφή ενέργειας (ακτινοβολία) μετατρέπεται σε μια «μη οργανωμένη» μορφή ενέργειας (θερμότητα)
- Κινητήρια δύναμη αυτής της μετατροπής είναι η **αύξηση της εντροπίας**
- Το όζον είναι το μέσον αυτής της μετατροπής



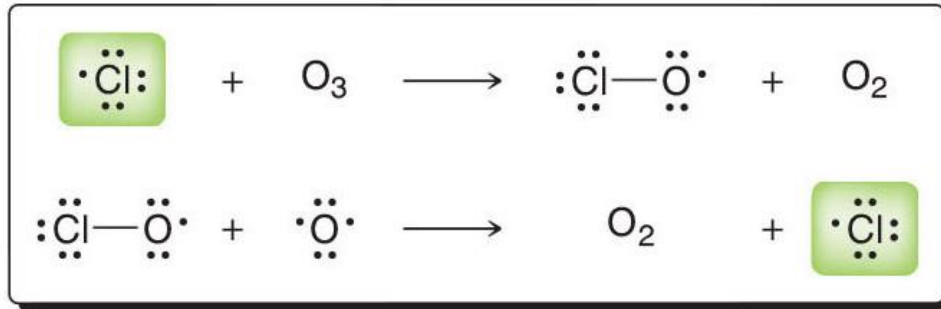
# Η προστατευτική δράση του όζοντος

Οι βλαβερές συνέπειες των CFCs: καταστροφή της στρώσης του όζοντος

Έναρξη

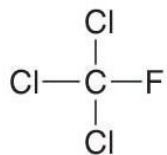


Διάδοση

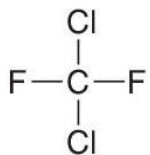


Φθοροχλωράνθρακες (chlorofluorocarbons, CFCs)

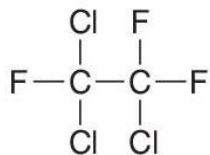
Δεν αποικοδομούνται μέχρι να φθάσουν στη στρατόσφαιρα



CFC-11  
(Freon 11)



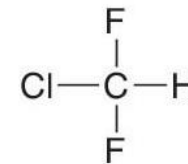
CFC-12  
(Freon 12)



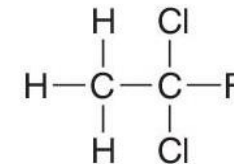
CFC-113  
(Freon 113)

Υδροφθοροχλωράνθρακες

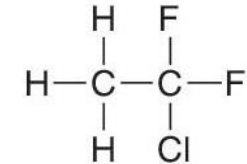
Ο δεσμός C-H επιτρέπει την αποικοδόμησή τους



HCFC-22



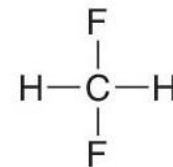
HCFC-141b



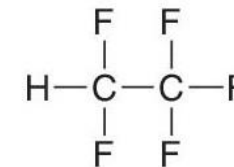
HCFC-142b

Υδροφθοράνθρακες

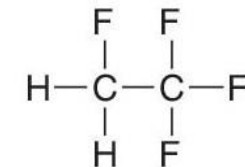
Δεν περιέχουν χλώριο και δεν παράγουν ρίζες



HFC-32

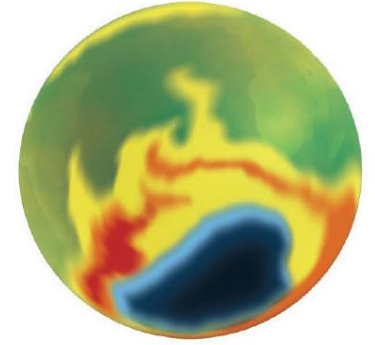
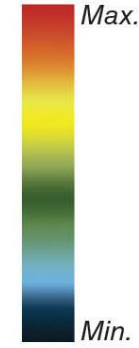


HFC-125



HFC-134a

Απεικόνιση της τρύπας του όζοντος στην Ανταρκτική



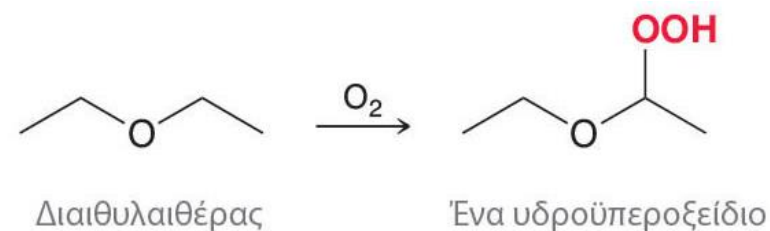
# Αυτοοξείδωση και αντιοξειδωτικά

- Αυτοοξείδωση οργανικών ενώσεων από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο - Σχηματισμός υδροϋπεροξειδίων (ROOH)
- Απουσία φωτός, η αυτοοξείδωση είναι αργή

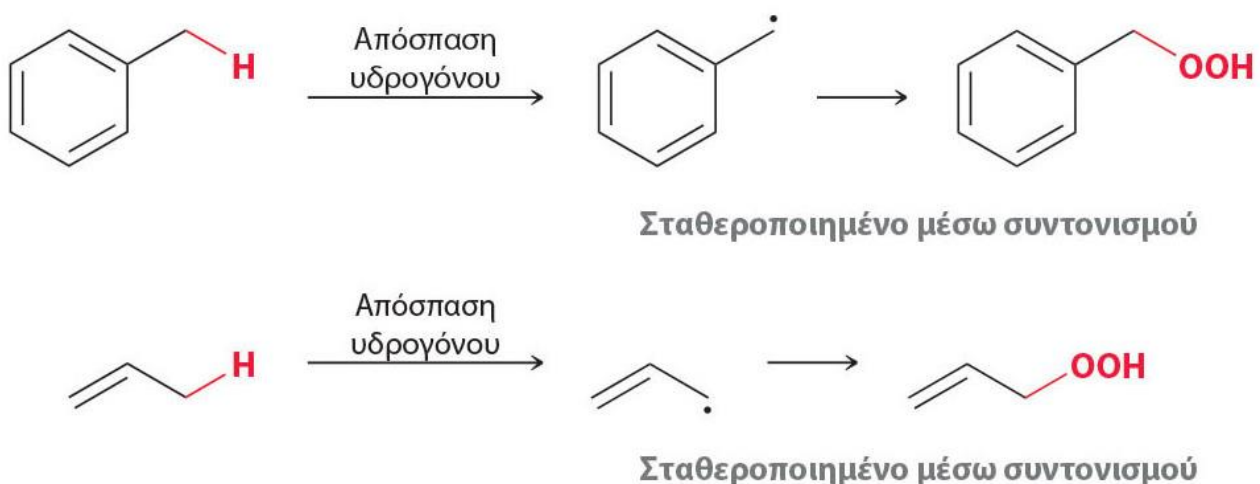
## • Αυτοοξείδωση κουμενίου



## • Αυτοοξείδωση αιθέρα



## • Αυτοοξείδωση βενζυλικών και αλλυλικών ενώσεων



Οι βενζυλικές και αλλυλικές ενώσεις είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην αυτοοξείδωση λόγω της σταθεροποιούμενης με συντονισμό ρίζας που παράγεται στο στάδιο έναρξης

# Αυτοοξείδωση

## Μηχανισμός

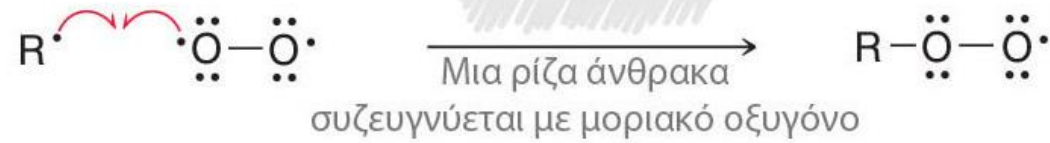
ΕΝΑΡΞΗ

Απόσπαση υδρογόνου

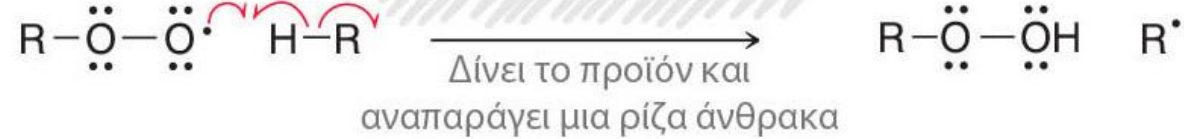


ΔΙΑΔΟΣΗ

Σύζευξη

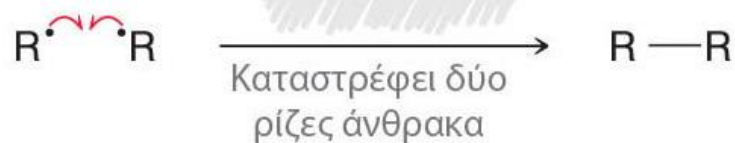


Απόσπαση υδρογόνου



ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ

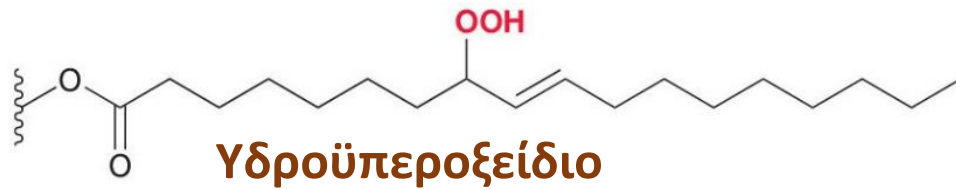
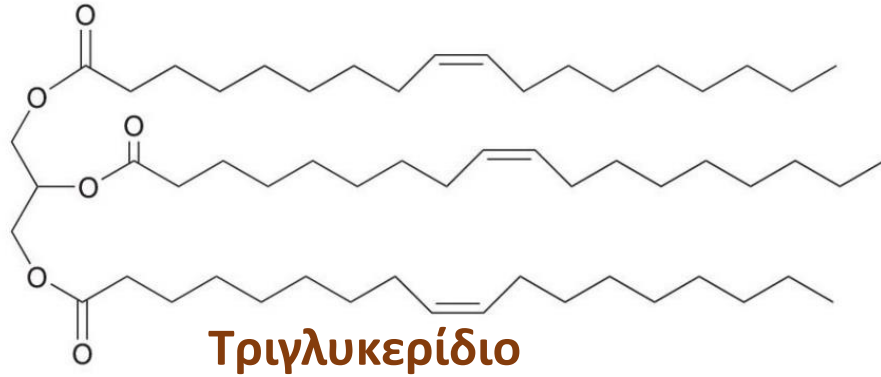
Σύζευξη



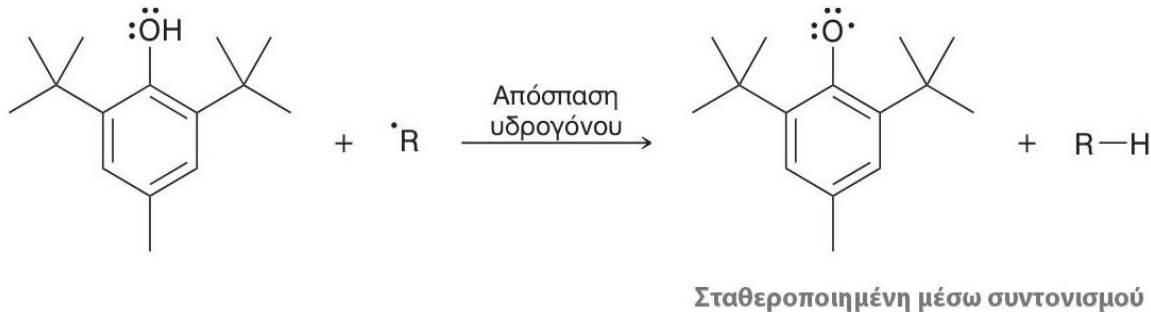


# Αντιοξειδωτικά ως πρόσθετα τροφίμων

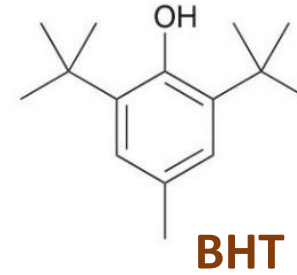
Αυτοοξείδωση τριγλυκεριδίων προς τοξικά υδροϋπεροξείδια που προσδίδουν τη δυσάρεστη οσμή τάγγισης στα τρόφιμα



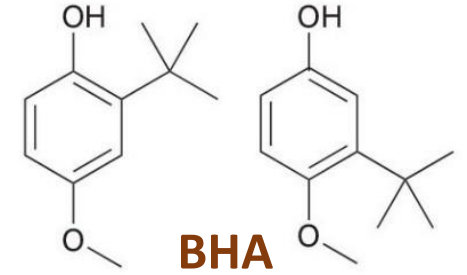
**Μηχανισμός δράσης αντιοξειδωτικού:** Αντίδραση με ρίζες και παραγωγή νέων σταθεροποιούμενων ριζών



**Αντιοξειδωτικά: Αναστολείς ριζών**  
Επιβραδύνουν την αυτοοξείδωση

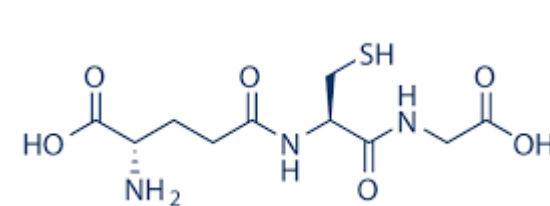
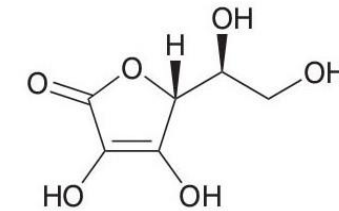
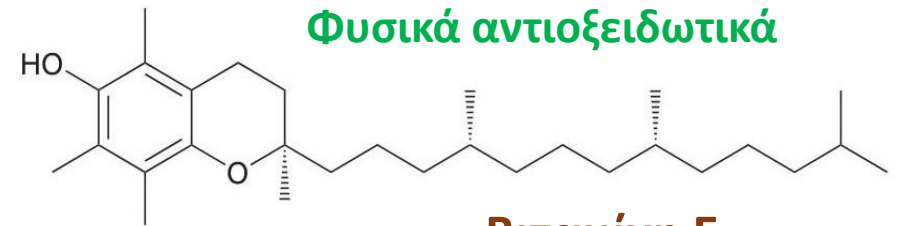


Βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο  
Butylated hydroxytoluene



Βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη  
Butylated hydroxyanisole

## Φυσικά αντιοξειδωτικά



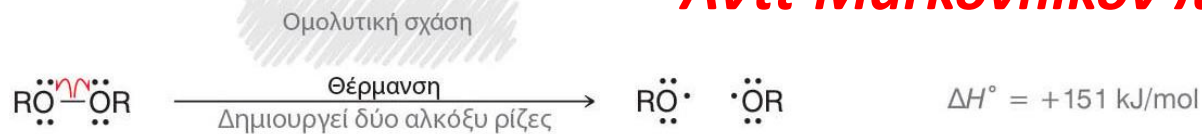
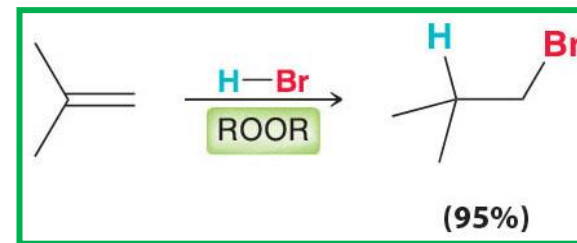
Ο καταστροφέας ριζών του οργανισμού

# Μηχανισμός

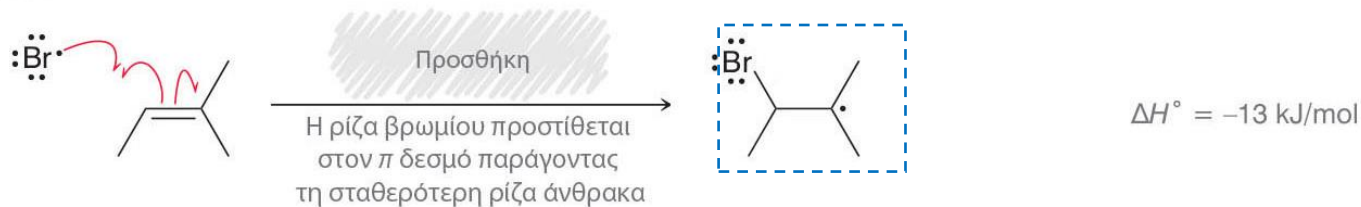
ΕΝΑΡΞΗ

# Προσθήκη HBr με μηχανισμό ριζών

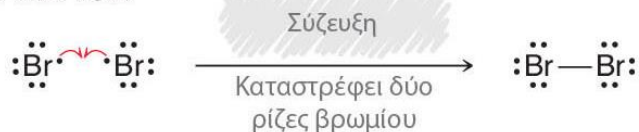
## Αντι-Markovnikov προσθήκη



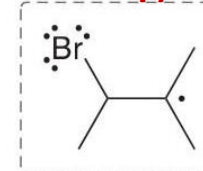
ΔΙΑΔΟΣΗ



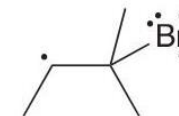
ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ



Επικράτηση της σταθερότερης ρίζας στο πρώτο στάδιο διάδοσης



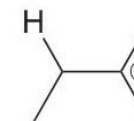
3° ρίζα  
σταθερότερη ευνοείται



2° ρίζα  
λιγότερο σταθερή  
δεν σχηματίζεται

Η τοποεκλεκτικότητα της αντίδρασης βασίζεται στην επικράτηση του σταθερότερου ενδιάμεσου

Ιοντικός μηχανισμός



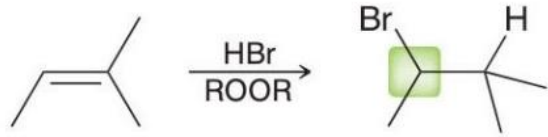
Τριτοταγές καρβοκατιοντικό ενδιάμεσο



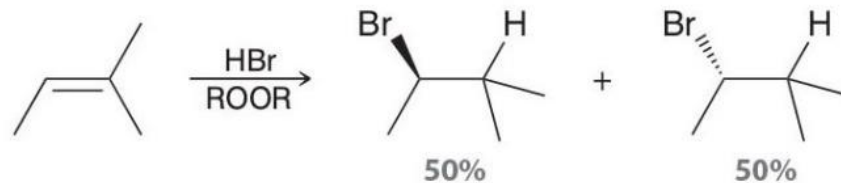
Τριτοταγές ριζικό ενδιάμεσο

## Προσθήκη HBr με μηχανισμό ριζών: *Αντι-Markovnikov* προσθήκη

Στεreoχημεία της *αντι-Markovnikov* προσθήκης HBr



Στις περιπτώσεις σχηματισμού χειρόμορφου κέντρου λαμβάνεται ρακεμικό μίγμα εναντιομερών

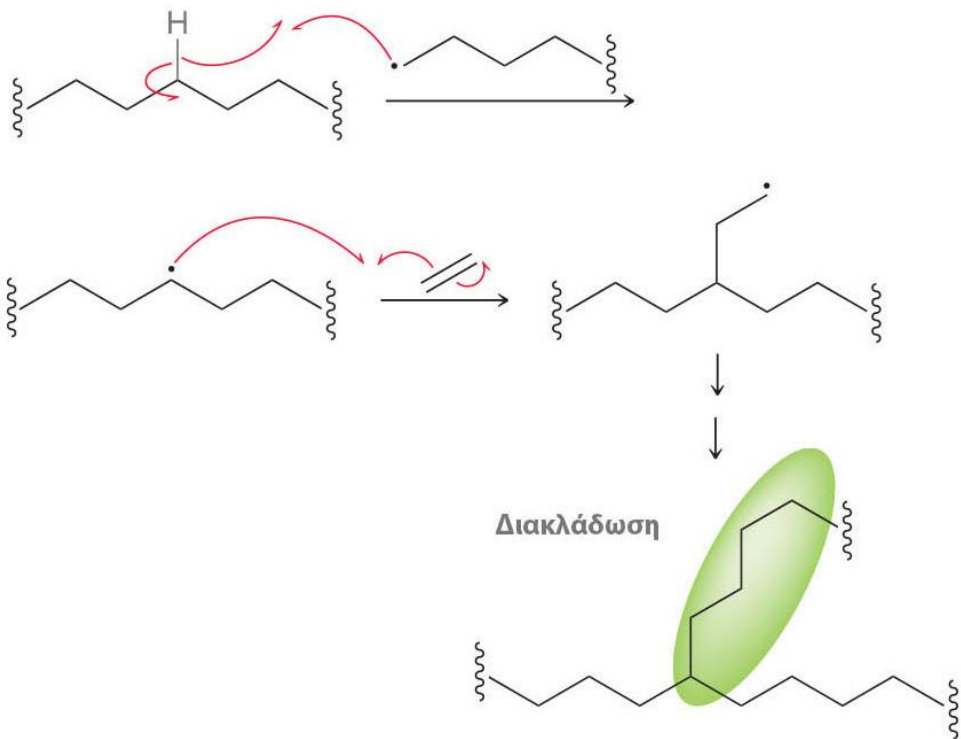


# Πολυμερισμός αλκενίων με μηχανισμό ριζών

## Πολυμερισμός αιθενίου

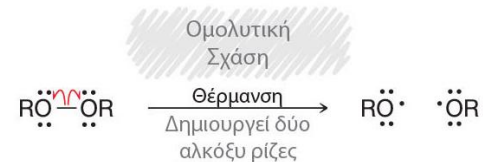


## Σχηματισμός διακλαδώσεων

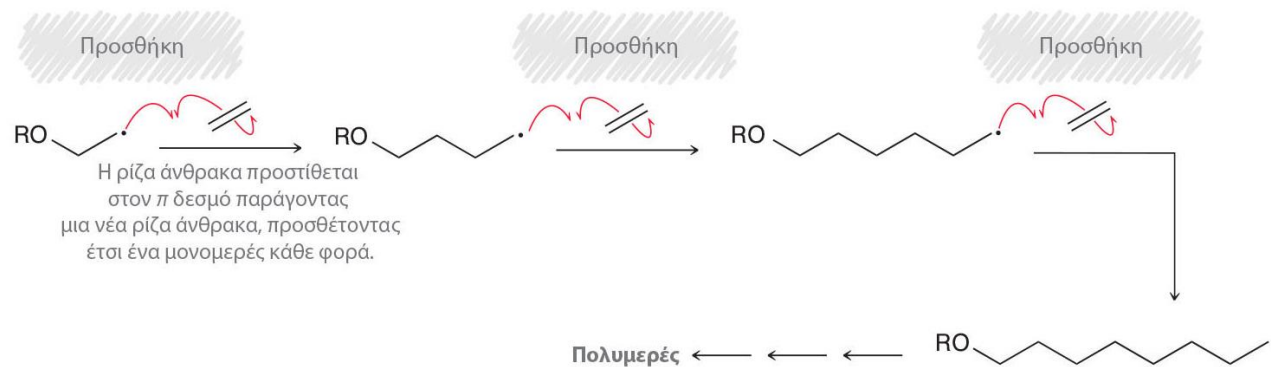


## Μηχανισμός

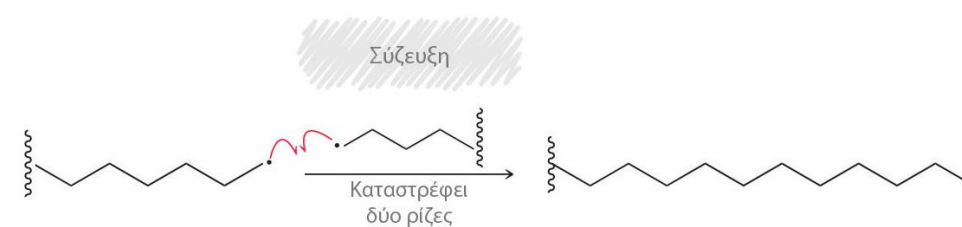
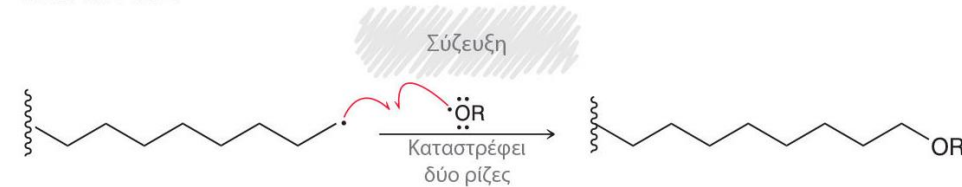
ΕΝΑΡΞΗ




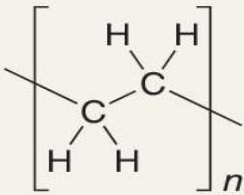
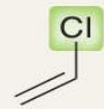
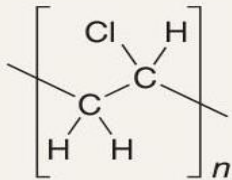
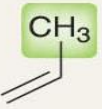
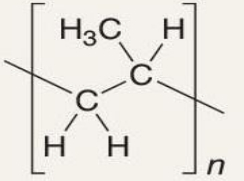
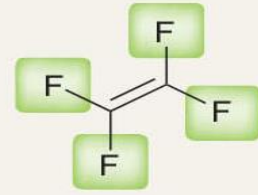
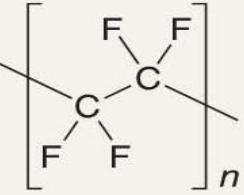
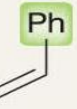
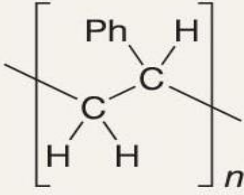
ΔΙΑΔΟΣΗ



ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ



# Εφαρμογές των αντιδράσεων ριζών στη βιομηχανία

ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ	ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΗ	ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ	ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΗ
 Αιθυλένιο	 Πολυαιθυλένιο	Πλαστικά μπουκάλια και υλικά συσκευασίας, μόνωση, πλαστικά σκεύη	 Βινυλοχλωρίδιο	 Πολυ(βινυλοχλωρίδιο)	Σωλήνες PVC για υδραυλικά, CD, λάστιχα κήπου, αδιάβροχα, κουρτίνες μπάνιου
 Προπυλένιο	 Πολυπροπυλένιο	Μοκέτες, συσκευές, ελαστικά αυτοκινήτου	 Τετραφθοροαιθυλένιο	 Τέφλον	Αντικολλητική επικάλυψη μαγειρικών σκευών
 Στυρόλιο	 Πολυστυρόλιο	Τηλεοράσεις, ραδιόφωνα, Styro- foam			

## Διαδικασίες πυρόλυσης και υδροπυρόλυσης

