

4. REAKCJE W ROZTWORACH

Iwona Żak

RÓWNOWAGA REAKCJI

Większość reakcji chemicznych zachodzi w roztworach wodnych. Reakcja chemiczna przebiega w dwóch kierunkach. Z cząsteczek substratów tworzą się produkty, a cząsteczki produktów mogą ze sobą reagować, odtwarzając cząsteczki substratu. Czasami używa się określenia, że reakcja jest nieodwracalna, mając na uwadze jej przebieg, aż do wyczerpania substratów. Po zakończeniu takiej reakcji trudno jest wykryć wymieralne ilości substratu. W rzeczywistości i ta reakcja będzie tylko do osiągnięcia równowagi, w której obok produktów istnieją jeszcze cząsteczki substratów. Stan równowagi chemicznej dla reakcji odwracalnej, np:



gdzie:

a; b; c; d – oznaczają liczby cząsteczek substratów (A, B) i produktów (C, D) uczestniczących w reakcji,

opisuje równanie na **stałą równowagi K_{eq}** :

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Stała równowagi równa się iloczynowi stężeń (mol/l) produktów podzielonemu przez iloczyn stężeń (mol/l) substratów i informuje o uprzywilejowanym kierunku reakcji.

Reakcja w prawo będzie uprzywilejowana wówczas, gdy wartość K_{eq} będzie większa od jedności, natomiast, gdy uprzywilejowaną jest reakcja w lewo, wartość K_{eq} jest mniejsza od jedności.

Dla stałych równowagi większych od $K=10^3$, stężenia substratów w stanie równowagi stanowią mniej niż 1% stężeń początkowych, reakcje takie można już zaliczyć do nieodwracalnych, w sensie potocznym. Praktycznie nieodwracalną jest

reakcja, której stała równowagi jest rzędu 10^{18} , nie jest możliwe eksperymentalne wykrycie substratów w stanie równowagi, jednak o ich istnieniu świadczą różne obserwacje pośrednie.

Reakcja przebiega w prawo, gdy produkty są bardziej stabilne, zatem zawierają mniej energii niż substraty. Jeśli produkty mają mniejszą zawartość energii niż substraty, to w wyniku reakcji wydzielona się ciepło i nazywa się **reakcją egzotermiczną**. Reakcja, w której energia cieplna jest pobierana z otoczenia nazywa się **reakcją endotermiczną**. Reakcja, której produkty zawierają więcej energii niż substraty przebiega w lewo, w kierunku tworzenia substratów.

Chemicznym odpowiednikiem wydzielanej lub pochłanianej energii cieplnej podczas reakcji chemicznej jest **entalpia (H)**. Zmiany entalpii (ΔH) mają wpływ na położenie równowagi, ale jej znajomość nie jest wystarczająca do dokładnego przewidzenia położenia równowagi, ponieważ potrzebna jest również znajomość zmian entropii. **Entropia (S)** jest funkcją termodynamiczną, opisującą zmiany uporządkowania cząsteczek następujące podczas reakcji.

Entalpię swobodną (G) definiuje równanie:

$$G = H - TS$$

ponieważ nie znamy bezwzględnych wartości funkcji termodynamicznych, posługujemy się ich zmianami (Δ) w czasie badanych procesów:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Stała równowagi chemicznej jest wyznaczona przez wartość ΔG , czyli zmiany entalpii swobodnej, na podstawie zależności:

$$\Delta G = - RT \cdot \ln K$$

gdzie:

R – stała gazowa, T – temperatura.

Skoro stała równowagi chemicznej zależy od zmian entalpii swobodnej, a ta ostatnia zależy od entalpii i entropii, tym samym stała równowagi zależy od wszystkich tych funkcji termodynamicznych. Dokumentują to następujące ogólne prawidłowości:

- ⇒ Stałe równowagi chemicznej są tym większe, im większa jest ujemna wartość ΔG , która sprzyja powstawaniu produktów reakcji.
- ⇒ Ujemne wartości ΔH sprzyjają reakcji, lecz efekt ten może być zniesiony przez ujemne wartości ΔS , szczególnie w wysokich temperaturach. Najłatwiej przebiegają reakcje egzotermiczne ($-\Delta H$), odbywające się ze wzrostem entropii ($+\Delta S$).

⇒ Przy małych zmianach (ΔS) wielkość stałej równowagi można określić na podstawie zmian ciepła reakcji (ΔH), którą można mierzyć bezpośrednio jako ciepło wydzielające się podczas reakcji lub oszacować w przybliżeniu na podstawie entalpii dysocjacji wiązań.

Szybkość ustalania się równowagi między stężeniem produktów i substratów zmienia się w szerokich granicach i odzwierciedla szybkość reakcji chemicznej. **Szybkość reakcji chemicznej** można mierzyć tempem zaniku substratu w czasie, bądź tempem przyrostu produktu. Ogólnie jest zdefiniowana jako zmiana stężeń substratów w czasie:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

gdzie:

v – szybkość reakcji; c – stężenie; t – czas.

Wynika stąd, że szybkość reakcji nie jest wielkością stałą, bo musi się zmniejszać wraz z postępem reakcji powodującej zmniejszanie się stężeń substratu. Wielkością niezmienną w danych warunkach jest **stała szybkości reakcji (k)**, która jest współczynnikiem proporcjonalności w równaniach wyrażających zależność szybkości od stężenia.

Równania kinetyczne mają różną postać w zależności od typu reakcji, inne dla reakcji I rzędu, II rzędu i wyższych rzędów. Dla reakcji przebiegających z udziałem tylko jednego substratu (reakcje jednocząsteczkowe), którego cząsteczki (A) ulegają przegrupowaniom w cząsteczki B , bez udziału innych związków:



to równanie kinetyczne jest najprostsze (I rzędu):

$$v = k[A]$$

Reakcje, których szybkość stosuje się do powyższego równania kinetycznego, nazywają się **reakcjami pierwszego rzędu**. Po scałkowaniu równania i zmianie na logarytmy dziesiętne powstaje zależność:

$$\log \frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2,303} \qquad k = \frac{2,303}{t} \log \frac{A_0}{A}$$

gdzie:

A_0 – początkowe stężenie substratu; A – stężenie substratu po czasie t , czyli pomniejszone o stężenie substratu x , które przereagowało w czasie t reakcji.

Wartość stałej szybkości reakcji k jest niezależna od użytych jednostek stężeń, określa ją stosunek zmiany stężeń A_0/A , który jest liczbą niemianowaną. Wyrażona jest w jednostkach odwrotności czasu s^{-1} lub min^{-1} .

Z przedstawionego równania wynika, że $\log A_0/A$ lub $\log[A]$ jest wprost proporcjonalny do czasu i wykres zależności $\log A_0/A$ lub $\log[A]$ od czasu jest linią prostą. Oznacza to, że stosunek zmiany stężenia substratu w czasie jest stały, a wartość stałej k można obliczyć z nachylenia prostej $\log[A] = f(t)$.

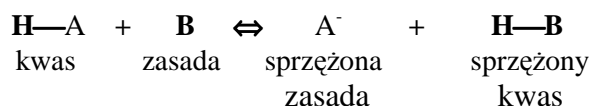
Znając wartość k dla reakcji I-rzędowej można określić czas połówkowy ($t_{1/2}$), czyli **okres półtrwania lub czas połowicznej przemiany**, korzystając z wyrażenia $0,693/k$ dla reakcji I-rzędu.

Okres półtrwania to czas potrzebny do przekształcenia 50% substratu w produkt i jest szczególnie charakterystyczny dla reakcji rozpadu promieniotwórczego, będącego reakcją pierwszego rzędu.

KWASOWOŚĆ I ZASADOWOŚĆ

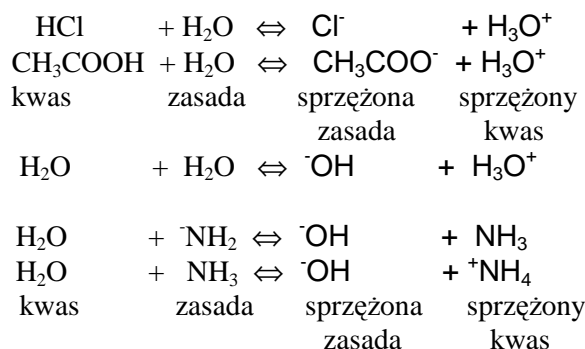
Wiele reakcji chemicznych wynika z własności kwasowo-zasadowych substancji reagujących oraz rozpuszczalnika (wody). Obecnie stosowane są dwie definicje kwasów i zasad, definicja Brönsteda-Lowry'ego i definicja Lewisa.

Według definicji Brönsteda-Lowry'ego kwasem jest substancja, dostarczająca kationu wodorowego (protonu), a zasadą jest substancja, przyjmująca go. W roztworze dochodzi do reakcji kwas-zasada:



Produkt powstały z kwasu, który traci proton nosi nazwę **zasady sprzężonej z kwasem**, natomiast produkt, powstający z zasady zyskującej proton nosi nazwę **kwasu sprzężonego z zasadą**.

Przykładowo:



Cząsteczka wody może zachowywać się jak zasada albo jak kwas. W reakcji z kwasami woda jest zasadą, która przyjmuje proton, przechodząc w jon hydroniowy, H_3O^+ . W reakcji z jonem amidkowym NH_2^- lub amoniakiem woda jest kwasem, który dostarcza proton przechodząc w jon hydroksylový (HO^-) oraz powstaje amoniak lub jon amoniowy.

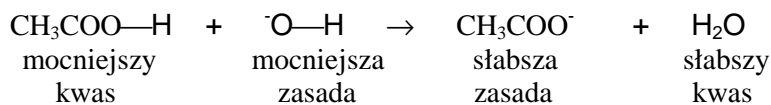
Substancje, mogące reagować jak kwasy lub zasady nazywa się **substancjami amfoterycznymi**. Kwasy różnią się między sobą swoimi zdolnościami protonodonorowymi.

Mocne kwasy, np. HCl , HNO_3 , prawie całkowicie reagują z wodą, stany równowagi tych reakcji są przesunięte w prawo, czyli na korzyść produktów. Mocny kwas łatwo traci swój proton i jego sprzężona zasada ma małe powinowactwo do protonu, dlatego jest słabą zasadą.

Słabe kwasy, np. kwas octowy, reagują z wodą tylko w nieznacznym stopniu, stany równowagi tych reakcji są przesunięte w lewo. Słaby kwas z trudnością traci swój proton i jego sprzężona zasada ma duże powinowactwo do protonu, dlatego jest mocną zasadą.

Jak wiadomo, moc dowolnego kwasu rozpuszczonego w wodzie jest określana poprzez stałą kwasowości lub jonizacji K_k , która jest stałą równowagi pomnożoną przez stężenie molowe czystej wody (55,6 mol/l), zwykle wyraża się za pomocą pK, jako ujemny logarytm K_k . Na podstawie wartości pK można przewidywać, czy dana reakcja kwas-zasada zajdzie.

Określony kwas będzie dostarczał proton chętnie sprzężonej zasadzie jakiegoś słabszego kwasu, czyli o większej wartości pK. Natomiast sprzężona zasada kwasu będzie odbierała proton od jakiegoś mocniejszego kwasu, czyli o mniejszej wartości pK. Przykładowo, jon hydroksylový, będący sprzężoną zasadą kwasu $[\text{H}_2\text{O}]$, będzie reagował z kwasem octowym, odbierając mu proton, ponieważ kwas octowy jest mocniejszym kwasem (pK= 4,7) niż woda (pK=14), a jon hydroksylový jest mocniejszą sprzężoną zasadą niż jon octanowy:



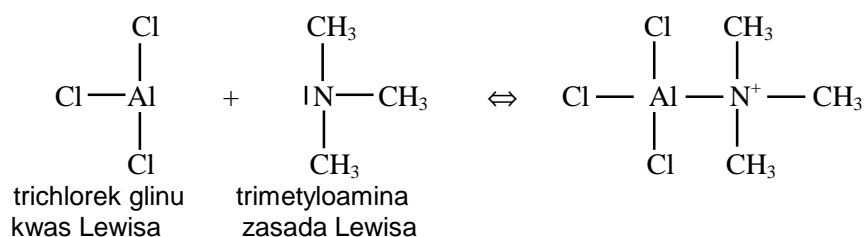
Przewidując reaktywność kwasowo-zasadową należy pamiętać, że reakcja zajdzie wówczas, gdy produkty reakcji kwas-zasada będą bardziej trwałe niż substraty tej reakcji. Dlatego kwas i zasada, które są produktami reakcji, muszą być słabsze i mniej reaktywne niż kwas i zasada będące substratami reakcji, tak jak na przedstawionej powyżej reakcji kwasu octowego z jonem hydroksylovým.

Definicja Lewisa dotycząca kwasów i zasad nie ogranicza się do związków przyjmujących lub oddających proton. Według definicji Lewisa **kwas** to substancja, która jest akceptorem pary elektronowej, natomiast **zasada** to substancja,

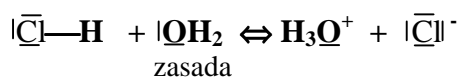
która jest donorem pary elektronowej. Zgodnie z tą definicją kwas musi mieć nieobsadzony, niskoenergetyczny orbital, bądź silnie spolaryzowane wiązanie chemiczne z wodorem, które umożliwia uwolnienie protonu, dzięki czemu kwas zdolny jest do przyjęcia pary elektronowej.

Kwasy Lewisa, ponieważ przyjmują parę elektronową od zasady Lewisa (nukleofila) w polarnej reakcji tworzenia wiązania, określane są jako **elektrofile** (lubiące elektrony).

Kwasami Lewisa są kationy różnych metali, np. Mg^{2+} , liczne związki metali przejściowych, np. $FeCl_3$, $ZnCl_2$ i inne oraz związki pierwiastków grupy 13, np. BF_3 , $AlCl_3$, które mają nie zajęte orbitale walencyjne i mogą przyjąć parę elektronów z zasad Lewisa oraz Cl^+ , Br^+ , J^+ .



Zasady Lewisa, ponieważ dostarczają parę elektronową dla kwasu Lewisa (elektrofila) w polarnej reakcji tworzenia wiązania, określane są jako **nukleofile** (lubiące jądra). Ogólnie można przyjąć, że związki zawierające atom azotu lub tlenu z wolnymi parami elektronowymi są zasadami Lewisa. Dlatego woda, która ma dwie wolne pary elektronów na atomie tlenu jest słabą zasadą Lewisa. Atom tlenu w cząsteczce wody, przekazując jedną wolną parę elektronów na proton, tworzy jon hydroniowy:



Większość związków organicznych, które zawierają atom tlenu i azotu są zasadami Lewisa. Przykładowo, alkohole i kwasy karboksylowe, gdy dostarczają proton, działają jak kwasy, natomiast, gdy ich atom tlenu lub azotu przyłącza proton, działają jak zasady Lewisa.

Kwasy i zasady Lewisa są użyteczne przy rozważaniu reakcji tworzenia związków kompleksowych, takich jak w następującym przykładzie:



Nukleofile i **elektrofile** uczestniczą w podstawowych reakcjach związków organicznych, tj. w reakcjach podstawienia i przyłączenia, czyli addycji. Reakcje te

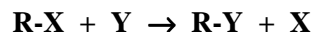
dzieli się na nukleofilowe i elektrofilowe, zależnie od rodzaju odczynnika atakującego atom węgla. Powszechne odczynniki nukleofilowe zestawiono poniżej według malejącej nukleofilowości. Należy pamiętać, że zdolność do tworzenia wiązań z atomami węgla zależy od wielu czynników i nie ma uniwersalnej mocy nukleofilności, dlatego uszeregowanie to jest przybliżone.

Powszechne nukleofile		
silne	średnie	słabe
J ⁻ , SH ⁻ , OH ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻	NH ₃ , Cl ⁻ , F ⁻	H ₂ O, ROH, RCO ₂ H

Miarą nukleofilowości są szybkości reakcji ze związkami organicznymi, w odróżnieniu do miary zasadowości, którą jest stała równowagi reakcji zasad z protonami. Brak jest ogólnej zależności między własnościami nukleofilowymi zasad Lewisa a ich zasadowością, np. jon J⁻ jest silnym nukleofilem i jedną z najsłabszych zasad.

REAKCJE PODSTAWIENIA (SUBSTYTUCJI)

Reakcje podstawienia to reakcje wymiany podstawników, które przebiegają według ogólnego schematu:



gdzie:

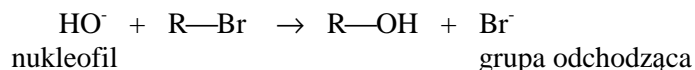
R – grupa alkilowa; podstawnik X – to atom lub grupa atomów połączonych z atomem węgla, np. fluorowce (Cl, Br), które są grupą odchodzącą w reakcji; Y – nukleofil lub elektrofil.

Substytucja jest jedną z najważniejszych reakcji alkanów.

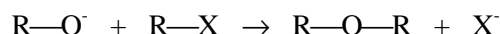
Podstawienie nukleofilowe

Nukleofilowa wymiana fluorowca na inne grupy funkcyjne jest uniwersalną reakcją stosowaną w syntezach alkoholi, eterów, amin (pierwszorzędowych, drugorzędowych, trzeciorzędowych) i innych związków. Reakcje te są odwracalne, dlatego aby wymusić przebieg reakcji bardziej w jednym kierunku, należy stworzyć właściwe warunki reakcji. Można to osiągnąć, wybierając silniejszy nukleofil od grupy odchodzącej, stosując znaczny nadmiar jednego z substratów lub usuwając jeden z produktów.

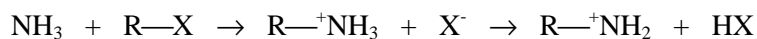
Reakcja syntezy alkoholi



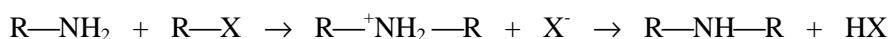
Reakcja syntezy eterów



Reakcja syntezy amin pierwszorzędowych



Reakcja syntezy amin drugorzędowych

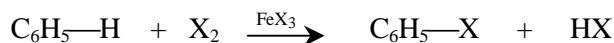


W tego typu reakcjach jedno wiązanie kowalencyjne pęka, np. węgiel-brom, a powstaje nowe, np. węgiel-tlen lub węgiel-azot. Grupa odchodząca, np. bromek, zawiera obydwa elektrony wiązania węgiel-brom, a jon hydroksylowy oddał obydwa elektrony do tworzonego nowego wiązania węgiel-tlen. Reakcje podstawienia nukleofilowego (S_N) odbywają się według mechanizmu S_N1 lub mechanizmu S_N2 . Cyfry 1 i 2 określają liczbę cząsteczek, biorących udział w powstawaniu stanów przejściowych reakcji.

Podstawienie elektrofilowe

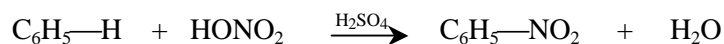
Reakcje podstawienia elektrofilowego należą do najczęstszych reakcji związków organicznych i łatwo można je wykonać. Poniżej przedstawiono przykładowe reakcje podstawienia benzenu.

Chlorowcowanie (halogenowanie)



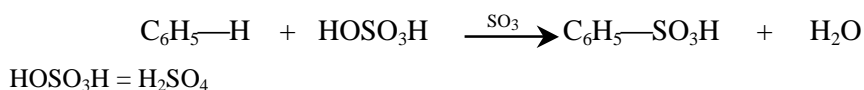
X= Cl, Br

Nitrowanie



$\text{HONO}_2 = \text{HNO}_3$

Sulfonowanie

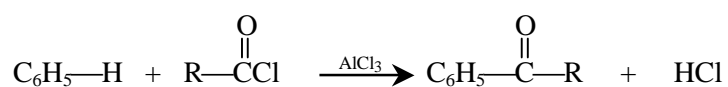


Alkilowanie



R – grupa alkilowa, np. $\text{CH}_3\text{—}$

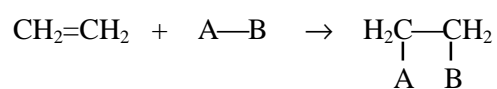
Acylowanie



Podstawienie elektrofilowe jest reakcją dwuetapową. W pierwszym etapie następuje przyłączenie elektrofila z zanikiem aromaticzności układu oraz stratą energii rezonansu. W drugim etapie następuje odłączenie protonu z odtworzeniem układu aromaticznego i odzyskiem energii rezonansu.

REAKCJE PRZYŁĄCZENIA (ADDYCJI)

Reakcje przyłączenia są reakcjami, w których z dwóch cząsteczek powstaje jedna, zawierająca wszystkie atomy należące do tych reagentów. Addycja jest najważniejszą reakcją alkenów. Najczęściej w tych reakcjach substratami są związki nienasycone, czyli zawierające wiązania podwójne lub potrójne:

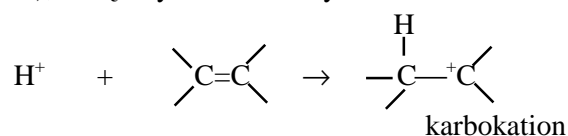


W reakcji przyłączenia grupa A substratu zostaje przyłączona do jednego atomu węgla podwójnego wiązania, a grupa B do drugiego i w produkcie między dwoma atomami pozostaje tylko wiązanie pojedyncze. W wyniku reakcji addycji rozerwaniu ulegają: wiązanie π alkenu i wiązanie sigma drugiego substratu, a tworzone są dwa wiązania sigma.

Reakcje addycji są bardzo powszechne, nie jest możliwe przedstawienie ich za pomocą jednego ogólnego schematu, jednak porównanie budowy substratu i produktu umożliwia łatwe rozpoznanie tej reakcji.

Addycja elektrofilowa

Reakcja addycji elektrofilowej polega na przyłączeniu elektrofila do alkenu z wytworzeniem reaktywnego karbokationu, który może gwałtownie reagować z neutrofilem przekazującym mu dwa elektrony, w wyniku czego tworzy się produkt nasycony. Karbokation to dodatnio naładowany atom węgla (ma sześć zamiast ośmiu elektronów), związany z trzema innymi atomami.

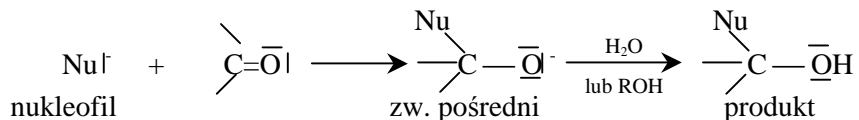


Przykładami addycji elektrofilowej do alkenów jest uwodornienie ich w obecności katalizatora lub przyłączenie chlorowców (Cl_2 , Br_2) do wiązań podwójnych. Przyłączenie bromu stosowane jest jako próba chemiczna na obecność wiązań podwójnych. Addycja wody, czyli hydratacja do wiązania podwójnego zachodzi w obecności kwasu jako katalizatora, produktem reakcji jest alkohol. Addycja kwasów (np. HCl , H_2SO_4) do podwójnego wiązania alkenów też jest powszechna. W reakcji tej proton wiąże się z jednym atomem węgla podwójnego wiązania, a reszta kwasowa jest przyłączona do drugiego atomu.

Addycja nukleofilowa

Reakcja addycji nukleofilowej polega na przyłączeniu neutrofila do grupy elektrofilowej. Przykładami addycji nukleofilowej mogą być reakcje przyłączenia nukleofila do grupy karbonylowej aldehydów lub ketonów, prowadzące do powstania alkoholu.

W grupie karbonylowej tlen jest zdecydowanie bardziej elektroujemny niż węgiel, w związku z tym elektrony π wiązania podwójnego są silnie przesunięte w stronę atomu tlenu, powodując silną polaryzację wiązania, która sprawia, że tlen łatwiej przyjmuje ładunek ujemny. Właśnie dzięki tej polaryzacji większość reakcji karbonylowych to reakcje nukleofilowego ataku na karbonyłowy atom węgla, któremu często towarzyszy addycja protonu do tlenu.



Jak wynika z przedstawionej wyżej addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej, reakcja polega na przyłączeniu nukleofila i protonu. Trygonalny atom węgla grupy karbonylowej o hybrydyzacji sp^2 w wyjściowym aldehydzie lub ketonie przechodzi w tetraedryczny sp^3 zhybrydyzowany węgiel w związku pośrednim i w

produkcje. Ponieważ reakcja zachodzi w wodzie, to ujemnie naładowany atom tlenu w związku pośrednim przyłącza proton pochodzący z wody, kończąc ten etap addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej z wytworzeniem alkoholu.

Alkohole są słabymi nukleofilami tlenowymi, uczestniczą w addycji nukleofilowej do wiązania karbonylowego w reakcji powstawania hemiacetali i acetali. Alkohol (ROH) jest przyłączany do wiązania C=O w ten sposób, że grupa OR wiąże się z atomem węgla, a proton z atomem tlenu grupy karbonylowej. Reakcje te mają podstawowe znaczenie w zrozumieniu chemii węglowodanów.

REAKCJE RODNIKOWE

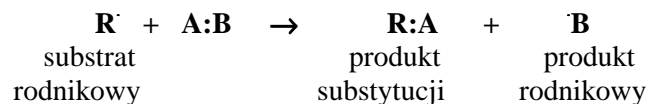
Reakcja rodnikowa to proces, w którym następuje symetryczne tworzenie wiązania chemicznego w wyniku dostarczenia przez reagujące cząsteczki po jednym elektronie. Reakcją rodnikową jest też proces w którym następuje symetryczne zrywanie wiązania chemicznego w taki sposób, że każdy fragment odchodzi z jednym elektronem.

Rodnik, zwany również **wolnym rodnikiem**, jest to indywidualne molekularne, zawierające nieparzystą liczbę elektronów walencyjnych, dlatego posiada pojedynczy, niesparowany elektron na jednym ze swych orbitali, tak jak np. Cl[•], który powstał w homolitycznej reakcji rozpadu Cl₂.

Rodniki są wysoce reaktywne, ponieważ zawierają atom z nieparzystą liczbą elektronów walencyjnych, zamiast trwałego oktetu gazu szlachetnego. Reakcje rodnikowe, w których powstanie oktet elektronowy na powłoce elektronowej rodnika, wynikający z utworzenia wiązania, mogą być reakcjami substytucji rodnikowej lub addycji rodnikowej.

Reakcja substytucji rodnikowej

Reakcja substytucji rodnikowej polega na tym, że rodnik odbiera atom lub grupę atomów od innej cząsteczki, przekształcając się w obojętną cząsteczkę, jednocześnie jednak przyczynia się do tworzenia nowego rodnika:

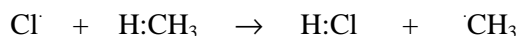


Reakcje rodnikowe przebiegają w trzech kolejnych etapach: **inicjacji** – czyli zapoczątkowania, **propagacji** – czyli kontynuowania oraz **terminacji** – czyli zakończenia.

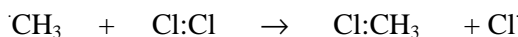
Na etapie **inicjacji** mają miejsce reakcje tworzenia reaktywnych wolnych rodników. Przykładem mogą być rodniki Cl, powstające pod wpływem światła UV z cząsteczkowego Cl₂, w wyniku homolitycznego rozerwania wiązania Cl—Cl między atomami chloru.

Propagacja ma charakter reakcji łańcuchowej. Zaczyna się, gdy w środowisku pojawią się wolne rodniki, które reagują z cząsteczkami, dostarczając nowych rodników, będących podstawowymi elementami „samopodtrzymującego” mechanizmu etapu propagacji.

W przypadku wolnorodnikowej reakcji chlorowania metanu, uwolniony na etapie inicjacji rodnik chlorowy odrywa od metanu atom wodoru, przekształcając się w cząsteczkę HCl i dostarcza nowego rodnika, którym jest rodnik metylowy (CH₃):

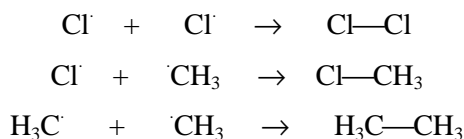


W następnym etapie propagacji rodnik metylowy reaguje z cząsteczką Cl₂, w wyniku czego powstaje obojętny produkt – chlorometan oraz rodnik chlorowy Cl, ponownie rozpoczynający proces propagacji:



Naprzemienna kontynuacja tych dwóch reakcji jest odpowiedzialna za łańcuchowy charakter etapu propagacji. Będzie on trwał dopóty, dopóki wolne rodniki będą w środowisku.

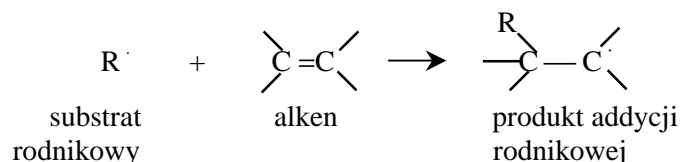
Terminacja, czyli zakończenie reakcji nastąpi wówczas, gdy wolne rodniki połączą się razem z utworzeniem trwałego produktu, np.:



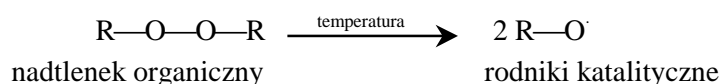
Reakcje rodnikowe opierają się na tych samych podstawach, (przedstawionych na powyższych przykładach), które sprowadzają się do tego, że wiązania ulegają rozerwaniu lub tworzą się przy udziale rodników.

Reakcja addycji rodnikowej

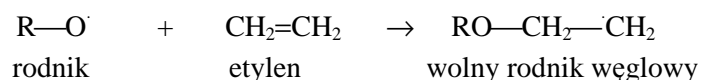
Reakcja addycji rodnikowej polega na tym, że rodnik może przyłączyć się do alkenu, wykorzystując jeden z elektronów wiązania podwójnego i doprowadzając do powstania nowego rodnika:



Rodnikowy produkt addycji może przyłączyć się do drugiej cząsteczki alkenu, wytwarzając wydłużony produkt rodnikowy addycji, następnie przyłącza się do trzeciej, czwartej itd., ostatecznie przekształcając wyjściowy monomer (alken) w polimer. Proces tworzenia polimeru nazywa się **polimeryzacją**. Przykładem wolnorodnikowej polimeryzacji może być synteza polietylenu z etylenu. Katalizatorami polimeryzacji etylenu są nadtlenki organiczne, dostarczające w wysokiej temperaturze rodników katalitycznych:



Rodniki katalityczne przyłączają się do podwójnego wiązania w etylenie, wytwarzając wolny rodnik węglowy:



Powstający w reakcji addycji wolny rodnik węglowy przyłącza się do kolejnej cząsteczki etylenu, potem do następnej, itd., wydłużając łańcuch węglowy. Etap propagacji trwa, aż do momentu, gdy nastąpi terminacja, wynikająca z połączenia się dwóch rodników.