



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

# Χημική κινητική

## Διάλεξη 7<sup>η</sup>

Δρ. Ανθή Πανάρα  
Χημικός, MSc, PhD

# Οξειδωτικές αντιδράσεις

# Οξειδωτικές αντιδράσεις

## Μηχανισμοί οξειδωτικών αντιδράσεων

- Βασίζονται στην παραγωγή ελευθέρων ριζών

## Τι είναι οι ελεύθερες ρίζες free radicals;

- Είναι μόρια ή άτομα που περιέχουν ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων  $R^\cdot$
- Πιο σπάνια μπορεί να έχουμε δίριζες ( 2 μονηρη ηλεκτρόνια)

Τα οργανικά μόρια στην ελεύθερη τους κατάσταση διαθέτουν (συνήθως) συζευγμένα ζεύγη ηλεκτρονίων

- Στα ετεροάτομα (π.χ O-O ) έχουμε ομολυτική διάσπαση ενός δεσμού οδηγεί στον σχηματισμό ριζών

Θυμηθείτε: το συνολικό spin εκφράζεται ως  $M=2S+1$  όπου S αριθμός των ηλεκτρονίων με παράλληλο spin

**Απλή κατάσταση:**  $M=2[(+1/2)+(-1/2)]+1=0+1= \mathbf{1}$

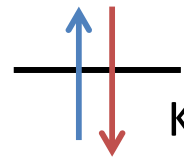
**Διπλή κατάσταση:**  $M=2(+1/2)+1=1+1= \mathbf{2}$

**Τριπλή κατάσταση:**  $M=2((+1/2)+ (1/2))+1=1+1= \mathbf{3}$

# Οξειδωτικές αντιδράσεις

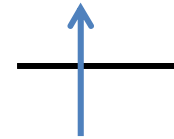
Απλή κατάσταση  
 $M=2[(+1/2)+(-1/2)]+1=0+1=$

**1**



Cl-Cl  
Κοινό ζεύγος  $e^-$

Ομολυτική διάσπαση

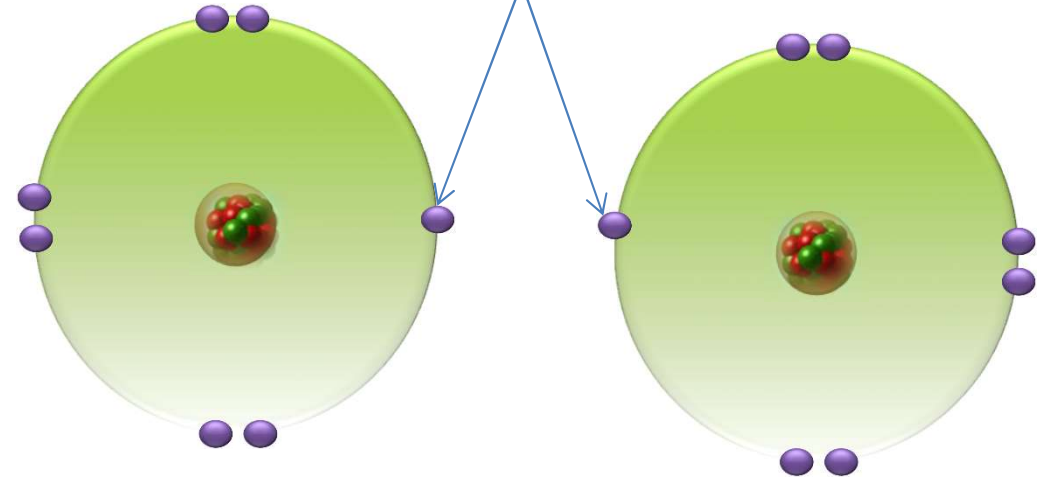
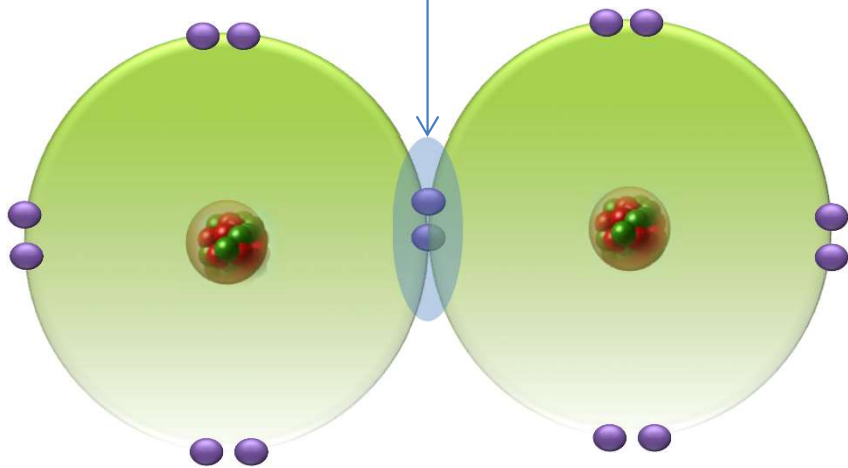
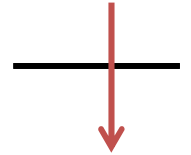


Διπλή κατάσταση  
 $M=2(+1/2)+1=1+1=$

**2**

Cl·      Cl·

Μονήρη  $e^-$



# Μηχανισμοί παραγωγής ελευθέρων ριζών

## Μηχανισμοί παραγωγής ελευθέρων ριζών

### Φωτοχημική ενεργοποίηση

Παροχή ενέργειας 50-100 kcal/mole  
(ενέργεια διάσπασης δ.δ.) →  
ακτινοβολία 300-600 nm αποδίδει  
τέτοιο ποσό ενέργειας

### Θερμική ενεργοποίηση

Σε αέρια κατάσταση παροχή ενέργειας  
20-40 kcal/mole μπορεί να διασπάσει  
οποιοδήποτε δεσμό παρόμοιου  
ενεργειακού περιεχομένου

**Σταθερότητα ριζών** → γ' ταγείς > β' ταγείς > α' ταγείς

Στις γ' ταγείς το e<sup>-</sup> απεντοπίζεται στο μόριο ⇒ μεγαλύτερος αριθμός δομών συντονισμού

**Πολύ δραστικές μορφές** → έχουν μεγάλη τάση να συζεύξουν το μονήρες e<sup>-</sup> → αντιδρούν βίαια προκαλώντας οξειδώσεις.

# Στάδια αντιδράσεων με ελεύθερες ρίζες – αλυσιδωτές αντιδράσεις

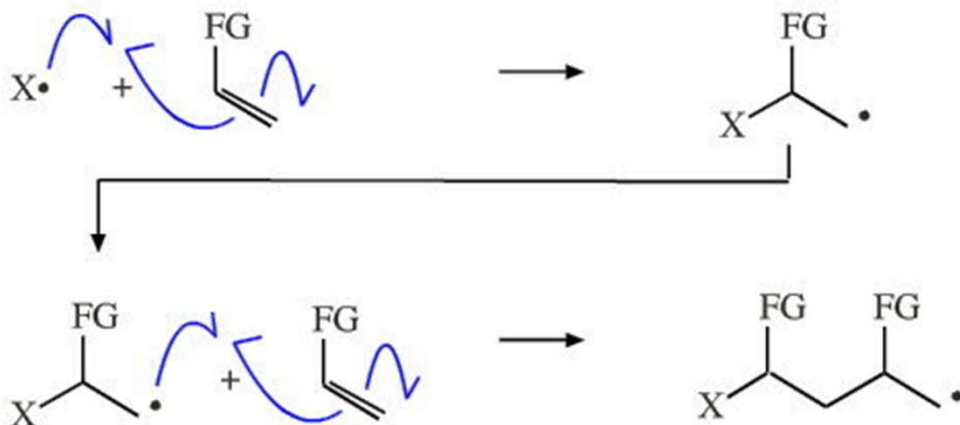
Έναρξη

Συχνά και ένας παράγοντας έναρξης RCI (radical chain initiator)

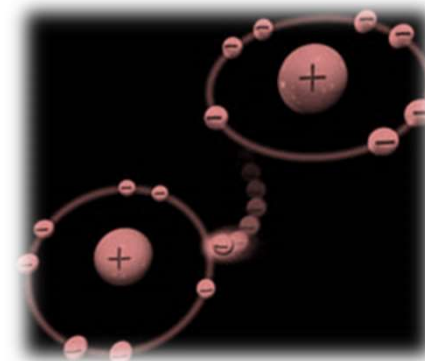
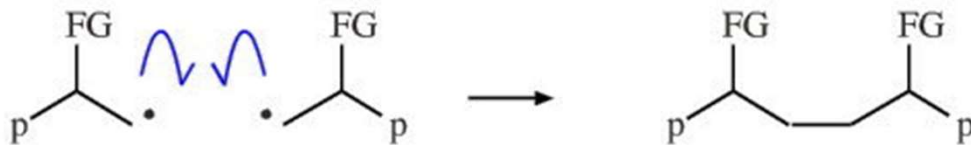


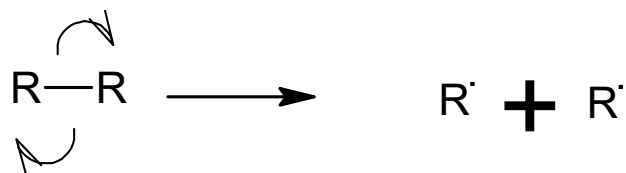
Ομολυτική διάσπαση

Διάδοση



Τερματισμός

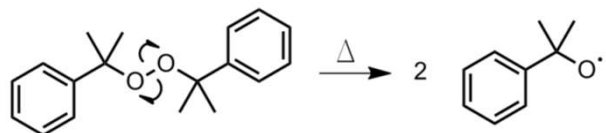




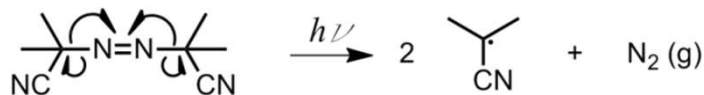
Η αντίδραση καταλύεται από παράγοντες έναρξης ή ενεργοποιητές (radical chain initiators)

- ιόντα μετάλλων π.χ.  $\text{Fe}^{3+}$  - μπορούν να αποσπάσουν ένα ηλεκτρόνιο από το μόριο
- άλλες ελεύθερες ρίζες – αποσπούν ηλεκτρόνια και εκκινούν την αντίδραση – προϊόντα διάσπασης δρουν συχνά με τον τρόπο αυτό

Θερμική διάσπαση



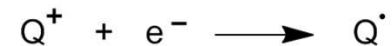
Φωτόλυση



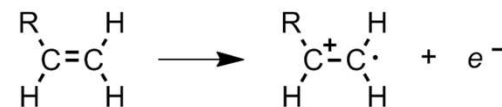
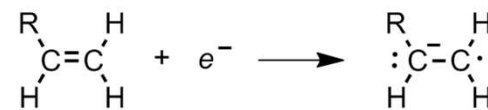
Αναγωγή



Ιονίζουσα ακτινοβολία



Ηλεκτρόλυση



## Διάδοση

### Διαδικασία οξείδωσης:

Σχηματισμός ελεύθερης ρίζας →

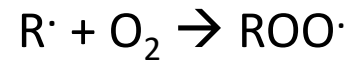
Απορρόφηση μοριακού οξυγόνου  $O_2$  →

και

Σχηματισμός υπεροξειδίων

Σχηματισμός νέων ριζών →

Διάσπαση υπεροξειδίων →



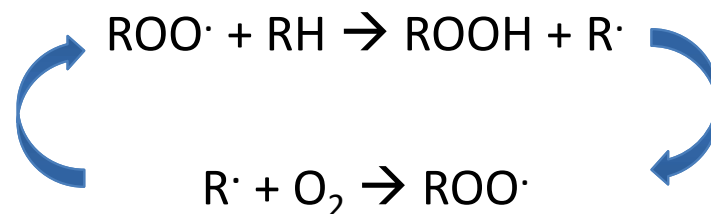
### Δεσμός O-O

→ χαμηλής ενέργειας δεσμός  $\sim 30\text{kcal/mole}$

→ απαιτείται ελάχιστη ενέργεια για τη διάσπαση του

→ συνεχής δημιουργία ελευθέρων ριζών

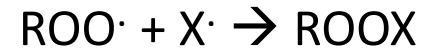
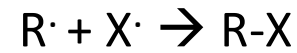
Η αντίδραση αυτοκαταλύεται





# Τερματισμός

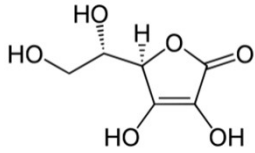
Σύζευξη δύο ριζών →



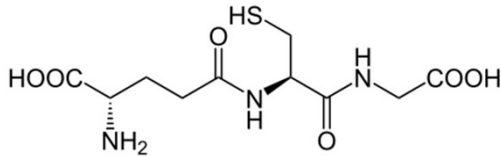
Δέσμευση δραστικού ενδιάμεσου →

$R\cdot + \text{Αντιοξειδωτικό} \rightarrow R\text{-Αντιοξειδωτικό}$

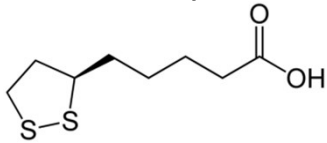
Ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C)



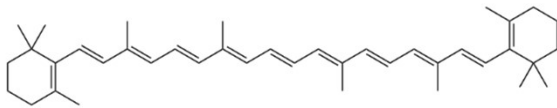
Γλουταθειόνη



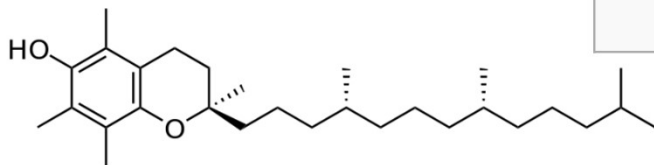
Λιποϊκό οξύ



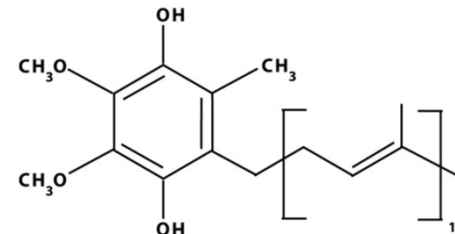
Καροτένιο



α-τοκοφερόλη



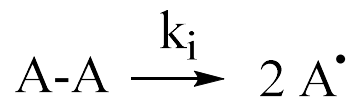
ουβικινόλη



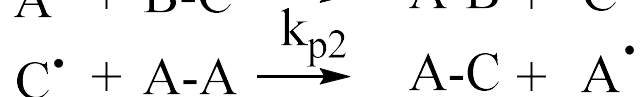
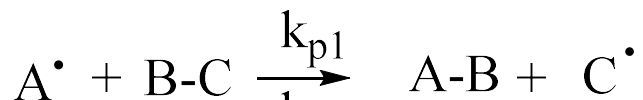
Antioxidant metabolite	Solubility	Concentration in human serum (μM) <sup>[35]</sup>	Concentration in liver tissue (μmol/kg)
<a href="#">Ascorbic acid (vitamin C)</a>	Water	50 – 60 <sup>[36]</sup>	260 (human) <sup>[37]</sup>
<a href="#">Glutathione</a>	Water	4 <sup>[38]</sup>	6,400 (human) <sup>[37]</sup>
<a href="#">Lipoic acid</a>	Water	0.1 – 0.7 <sup>[39]</sup>	4 – 5 (rat) <sup>[40]</sup>
<a href="#">Uric acid</a>	Water	200 – 400 <sup>[41]</sup>	1,600 (human) <sup>[37]</sup>
<a href="#">Carotenes</a>	Lipid	<a href="#">β-carotene</a> : 0.5 – 1 <sup>[42]</sup> <a href="#">retinol (vitamin A)</a> : 1 – 3 <sup>[43]</sup>	5 (human, total carotenoids) <sup>[44]</sup>
<a href="#">α-Tocopherol (vitamin E)</a>	Lipid	10 – 40 <sup>[43]</sup>	50 (human) <sup>[37]</sup>
<a href="#">Ubiquinol (coenzyme Q)</a>	Lipid	5 <sup>[45]</sup>	200 (human) <sup>[46]</sup>

## Κινητική οξειδωτικών αντιδράσεων

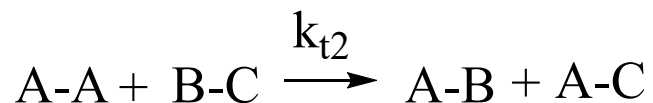
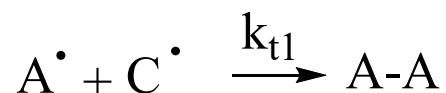
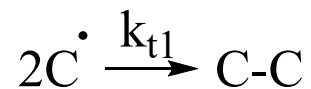
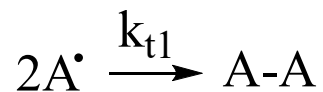
Έναρξη



Διάδοση



Τερματισμός



### Παράγοντες που επιδρούν στην έκταση της αντίδρασης

1. Ταχύτητα κάθε σταδίου
2. Παρουσία ουσιών που επάγουν την δημιουργία ελεύθερων ριζών
3. Δεκτικότητα του υποστρώματος σε προβολή από ελεύθερες ρίζες π.χ. εάν η ρίζες προέρχονται από τον διαλύτη η αντίδραση ενισχύεται – αν υπάρχουν παράγοντες δέσμευσης των ριζών (αντιοξειδωτικά – διαθέτουν μεγάλη τάση να δεσμεύουν τις ρίζες)

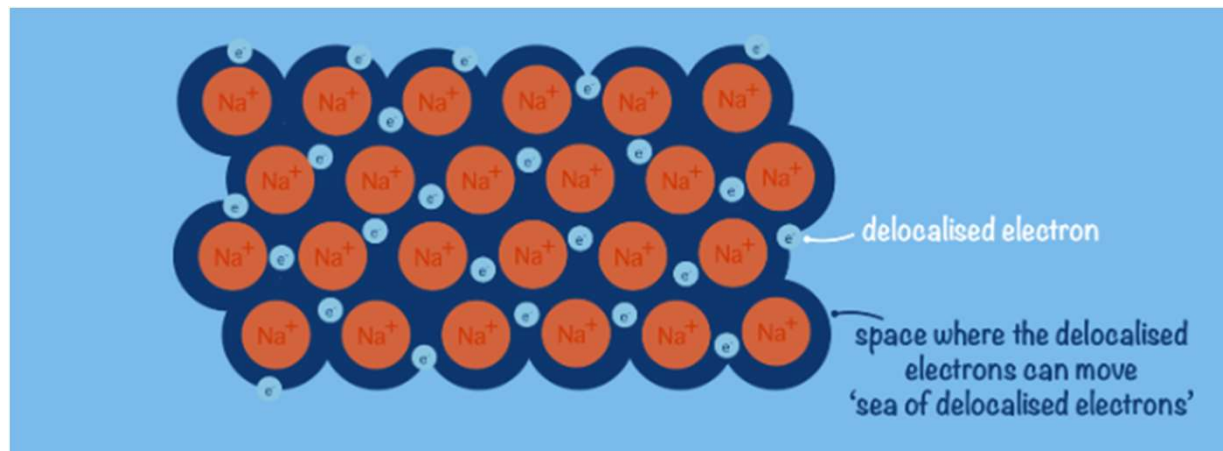
# Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα των οξειδωτικών αποικοδομήσεων

## 1. Δομή του μορίου

- Μόρια πλούσια σε  $e^-$  → παράγουν ελεύθερες ρίζες ευκολότερα
- Ενώσεις με αυξημένη συζυγία οξειδώνονται ευκολότερα
- Φαινολικά  $\text{OH}$  → ευχερής απόσπαση πρωτονίου → ευχερής οξείδωση
- Μόρια που διευκολύνουν τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών → δημιουργία υπεροξειδίων → οξείδωση

## 2. Παρουσία οξειδωτικών ουσιών

- Μέταλλα ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) → αποσπούν ένα  $e^-$  → διευκολύνουν τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών. (Συχνά βρίσκονται ως προσμίξεις σε ρυθμιστικά άλατα)

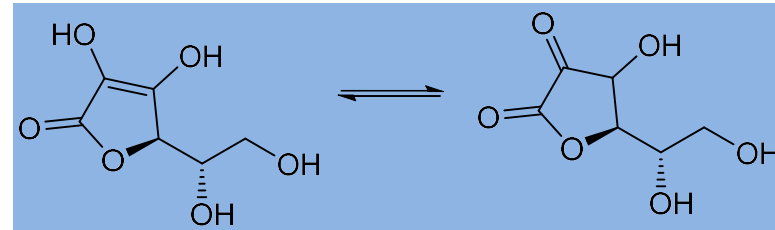


- Προσθήκη  $2 \times 10^{-4} \text{ M Fe}^{3+}$  → αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης 10000 φορές

# Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα των οξειδωτικών αποικοδομήσεων

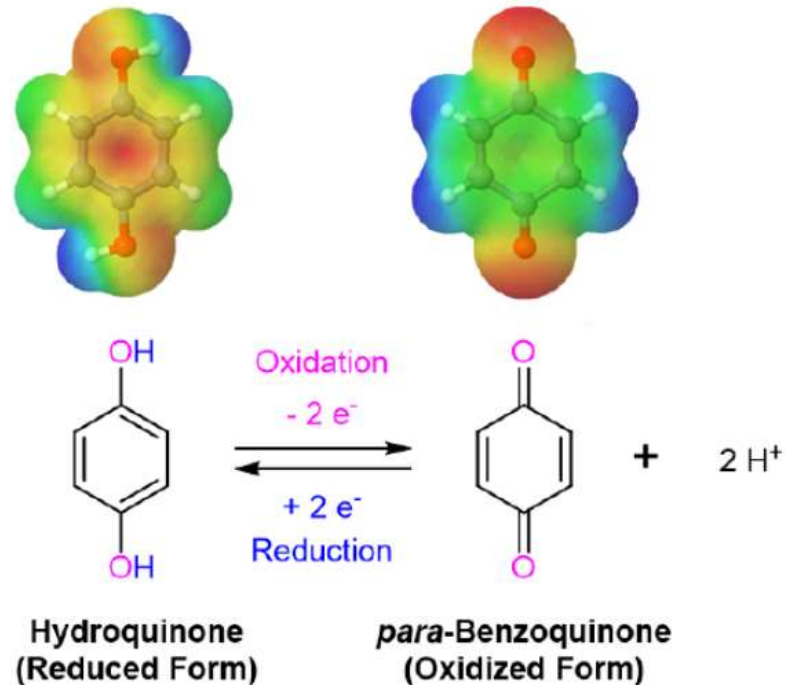
## 2. Παρουσία οξειδωτικών ουσιών

- Π.χ οξείδωση ασκορβικού



## 3. pH

Επηρεάζει το δυναμικό της οξείδωσης. Συστήματα που συμμετέχουν H+



#### **4. Θερμοκρασία**

Αύξηση της θερμοκρασίας → αύξηση της σταθεράς ταχύτητας της οξείδωσης

Μείωση  $\sim 0^{\circ}\text{C}$  → μηδενισμός της ταχύτητας αποικοδόμησης

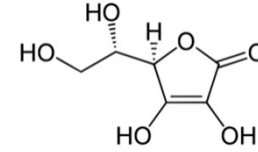
**5. Διαθέσιμη ποσότητα  $\text{O}_2$  διαλυμένο + στον κενό χώρο του περιέκτη → αύξηση της οξειδωτικής ικανότητας**

# Προσθήκη αντιοξειδωτικών

## Αντιοξειδωτικά

**Ουσίες που οξειδώνονται ταχύτερα από το προϊόν (οξειδώνονται ταχύτερα και καταναλώνουν τους οξειδωτικούς παράγοντες π.χ. ασκορβικό)**

Ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C)

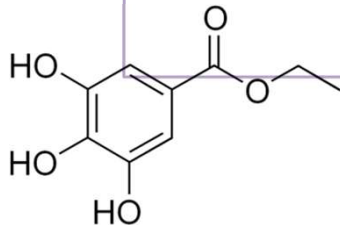


**Ουσίες που προκαλούν διακοπή της αλυσιδωτής αντίδρασης (οξειδώνονται ταχύτερα και καταναλώνουν τους οξειδωτικούς παράγοντες π.χ. Αιυλεστέρας του γαλλικού οξέος)**

**Ουσίες που αντιδρούν με ελεύθερες ρίζες (προκύπτουν σταθερές ουσίες που δε διασπώνται περαιτέρω)**

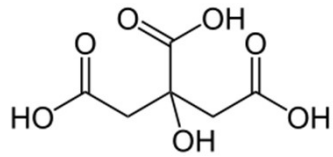
**Ουσίες δεσμεύουν παράγοντες έναρξης (ελαττώνεται η συγκέντρωσή τους → επιβραδύνονται οι αντιδράσεις)**

Ethyl gallate

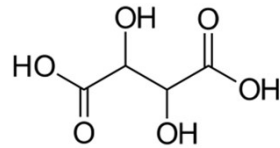


## Συnergείς των αντιοξειδωτικών

Ασθενή αντιοξειδωτικά – ενισχύουν τη δράση των βασικών αντιοξειδωτικών – δεσμεύουν συνήθως μέταλλα

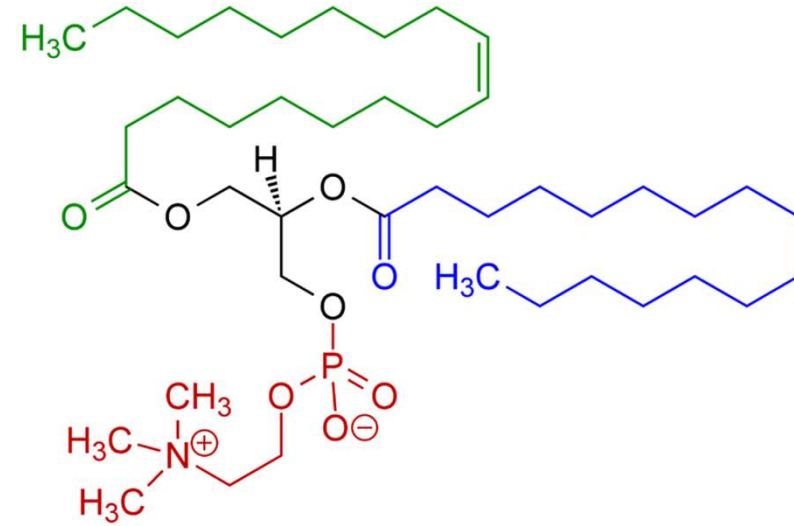
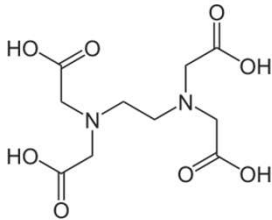


Citric acid



Tartaric acid

EDTA



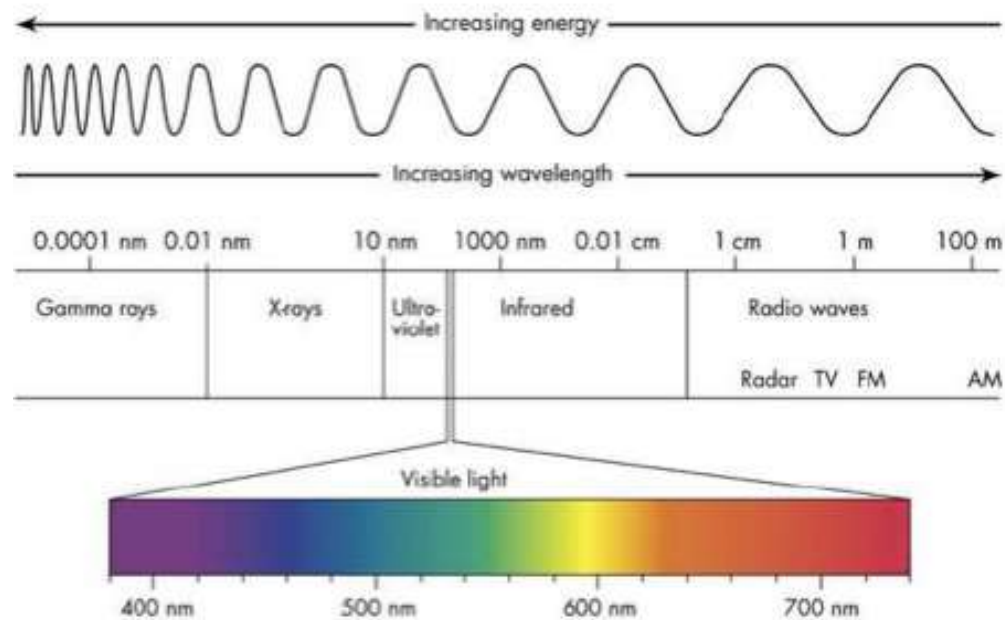
λεκιθίνη

# Φωτοχημικές αντιδράσεις



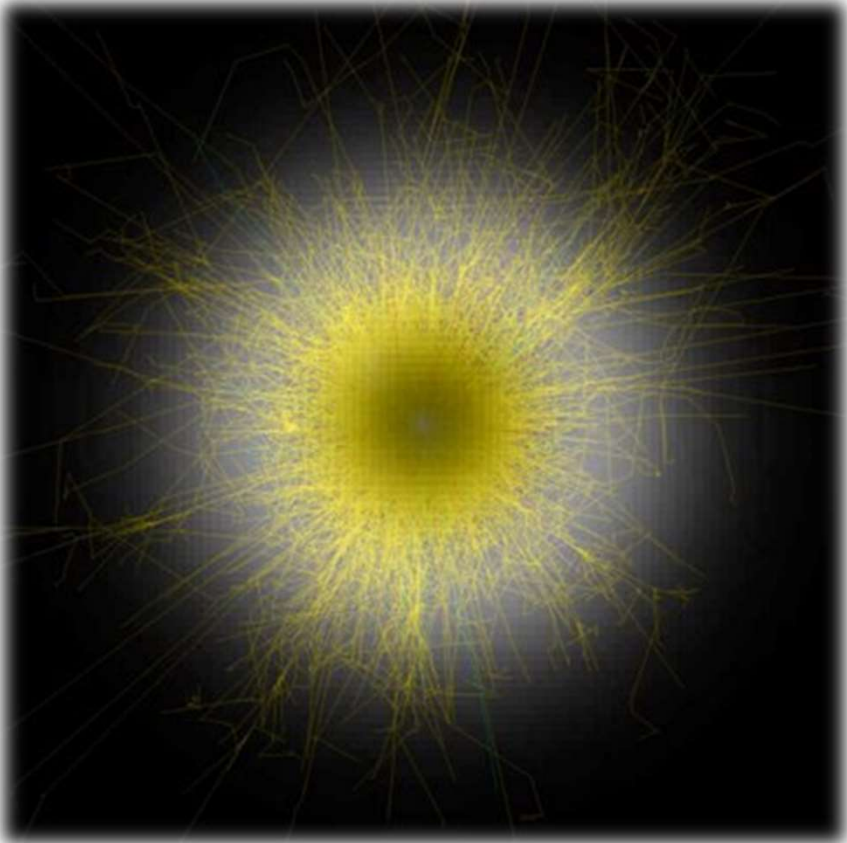
# Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Ποια είναι η χρήσιμη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος;



Περιοχή μηκών κύματος που μας ενδιαφέρει 200 - 1000 nm

Γιατί; Το ενεργειακό περιεχόμενο των χημικών δεσμών  $\sim 100$  kcal/mol  
Αντιστοιχεί σε  $\sim 280$  nm



Ενέργεια που περιέχεται σε ένα mole φωτονίων!

Einstein ( $E$ ) =  $N \epsilon = N \cdot h \cdot (c/\lambda)$ , Avogadro's number ( $N$ )

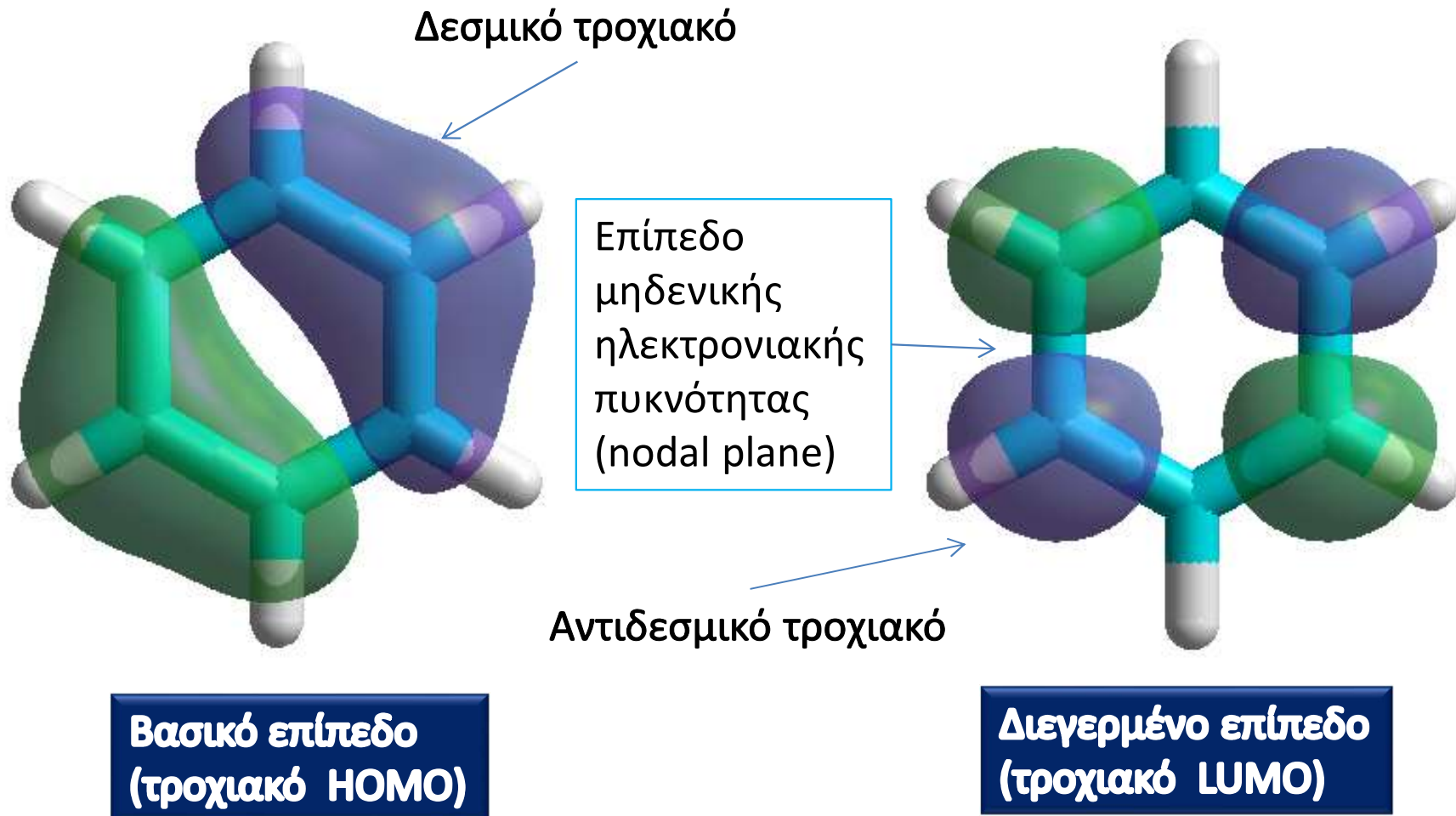
- $E = N \epsilon = 28.6/\lambda \text{ kcal} = 1.24/\lambda \text{ eV}$
- Σε συγκεκριμένο μήκος κύματος  $\lambda$  μπορεί να υπολογισθεί η ενέργεια (kcal ή eV)!

## Κβντομηχανική

- Το φως μπορεί να θεωρηθεί ότι απορροφάται και αλληλεπιδρά με την ύλη σε διακριτές ποσότητες ενέργειας που ονομάζονται κβάντα (quanta)
- Τα κβάντα φωτός ονομάζονται φωτόνια
- Έχουν διπλό κυματο-σωματιδιακό χαρακτήρα (wave-particle duality)

# Ηλεκτρονικές διεγέρσεις

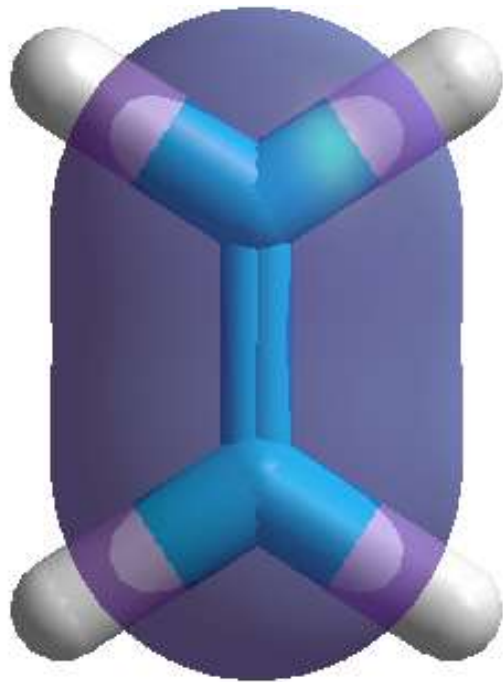
Ευρεία ανακατάταξη ηλεκτρονικού φορτίου στο διεγερμένο επίπεδο



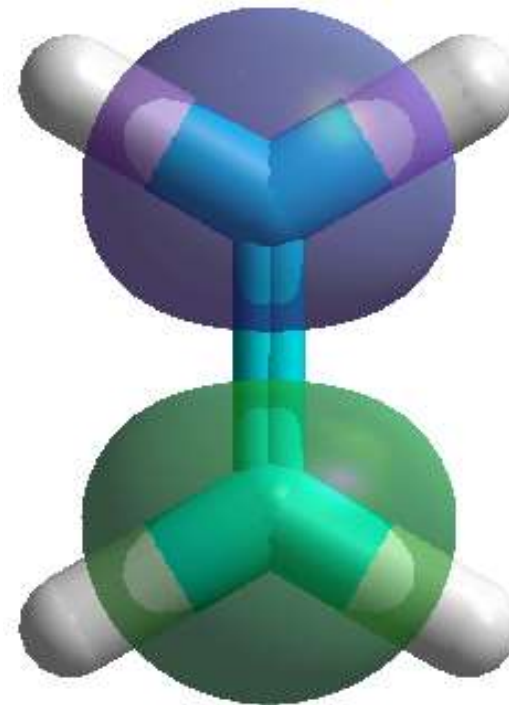
# Ηλεκτρονικές διεγέρσεις – σ δεσμοί - αιθυλένιο

Το παράδειγμα του αιθυλενίου  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

σ δεσμός

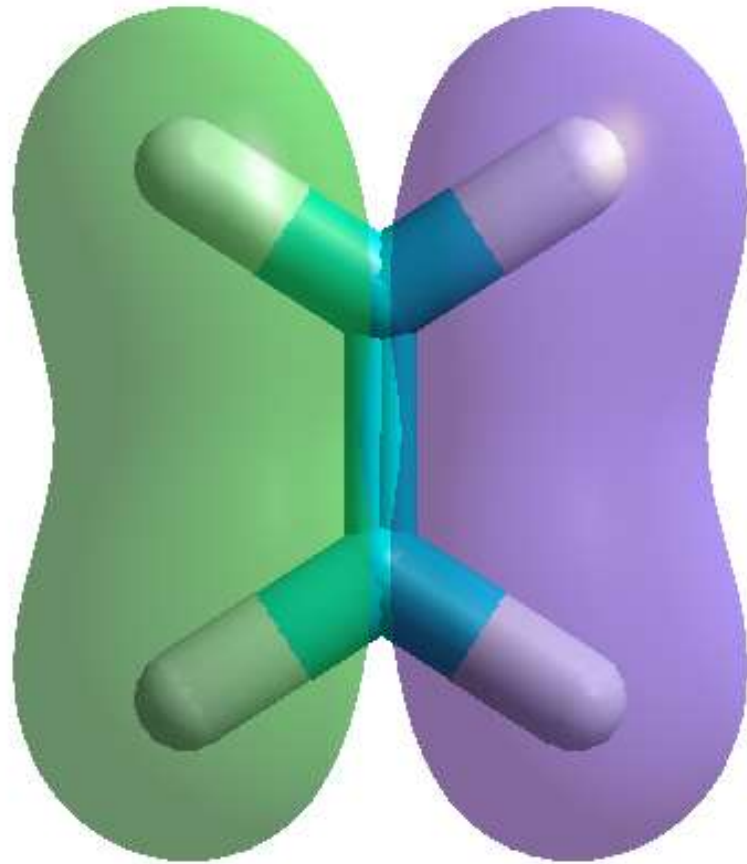


$\sigma^*$  δεσμός

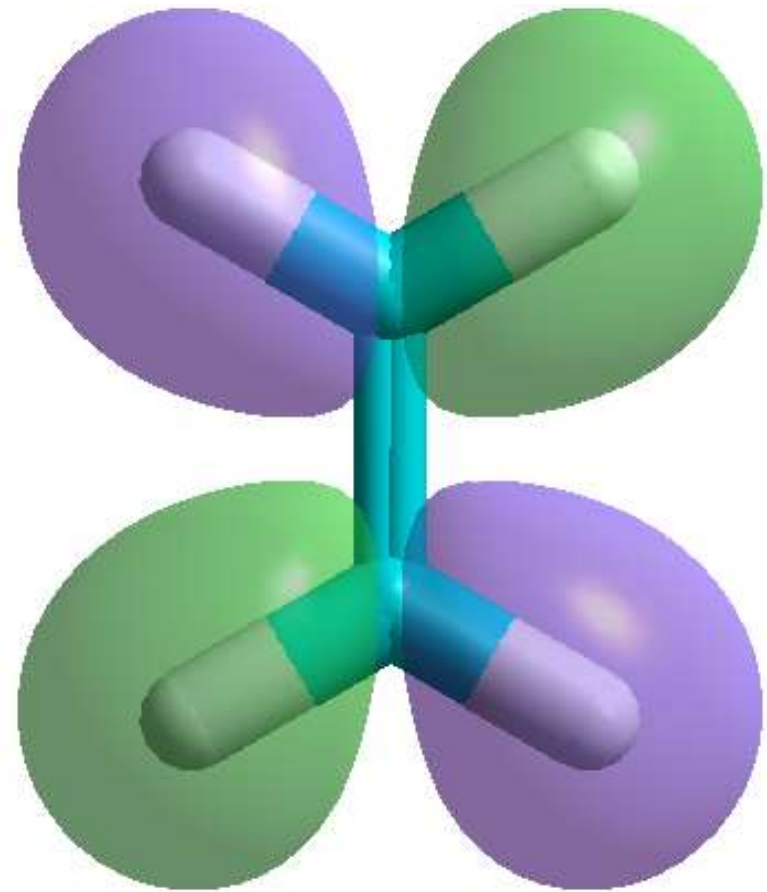


# Ηλεκτρονικές διεγέρσεις – π δεσμοί - αιθυλένιο

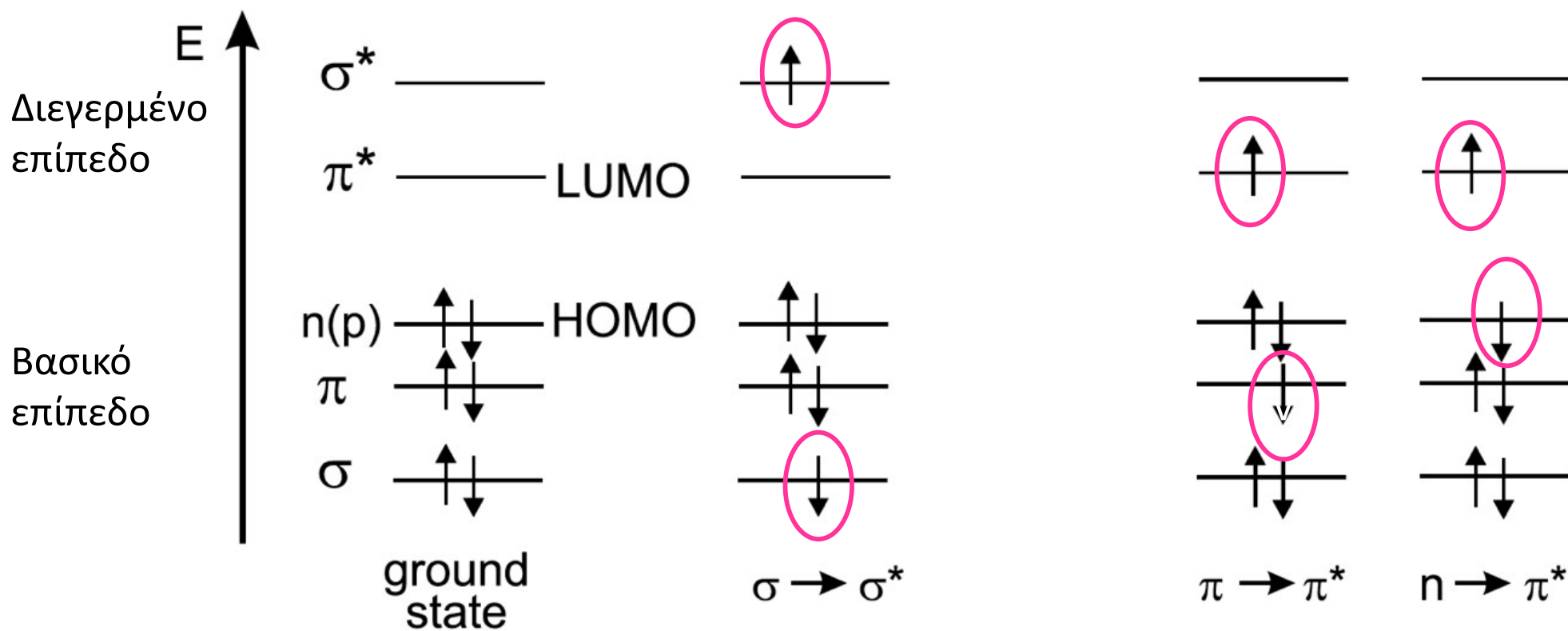
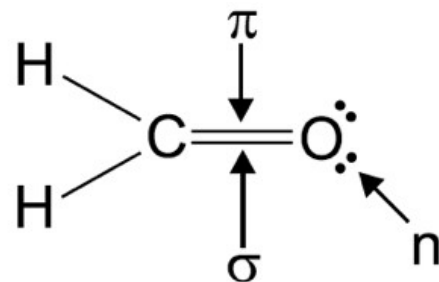
π δεσμός



π\* δεσμός



# Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις

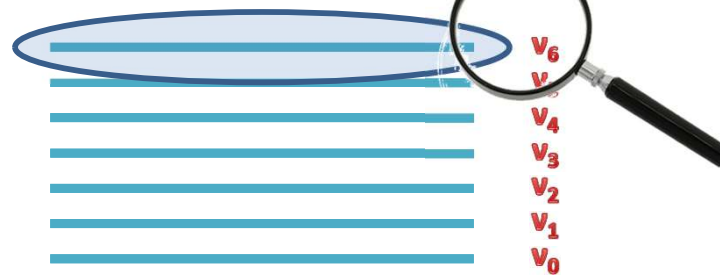


# Στάθμες ενός μορίου

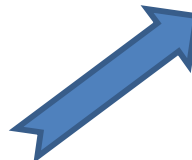
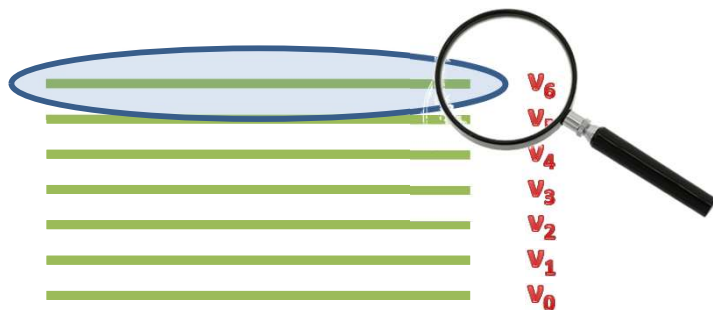
Περιστροφικές στάθμες



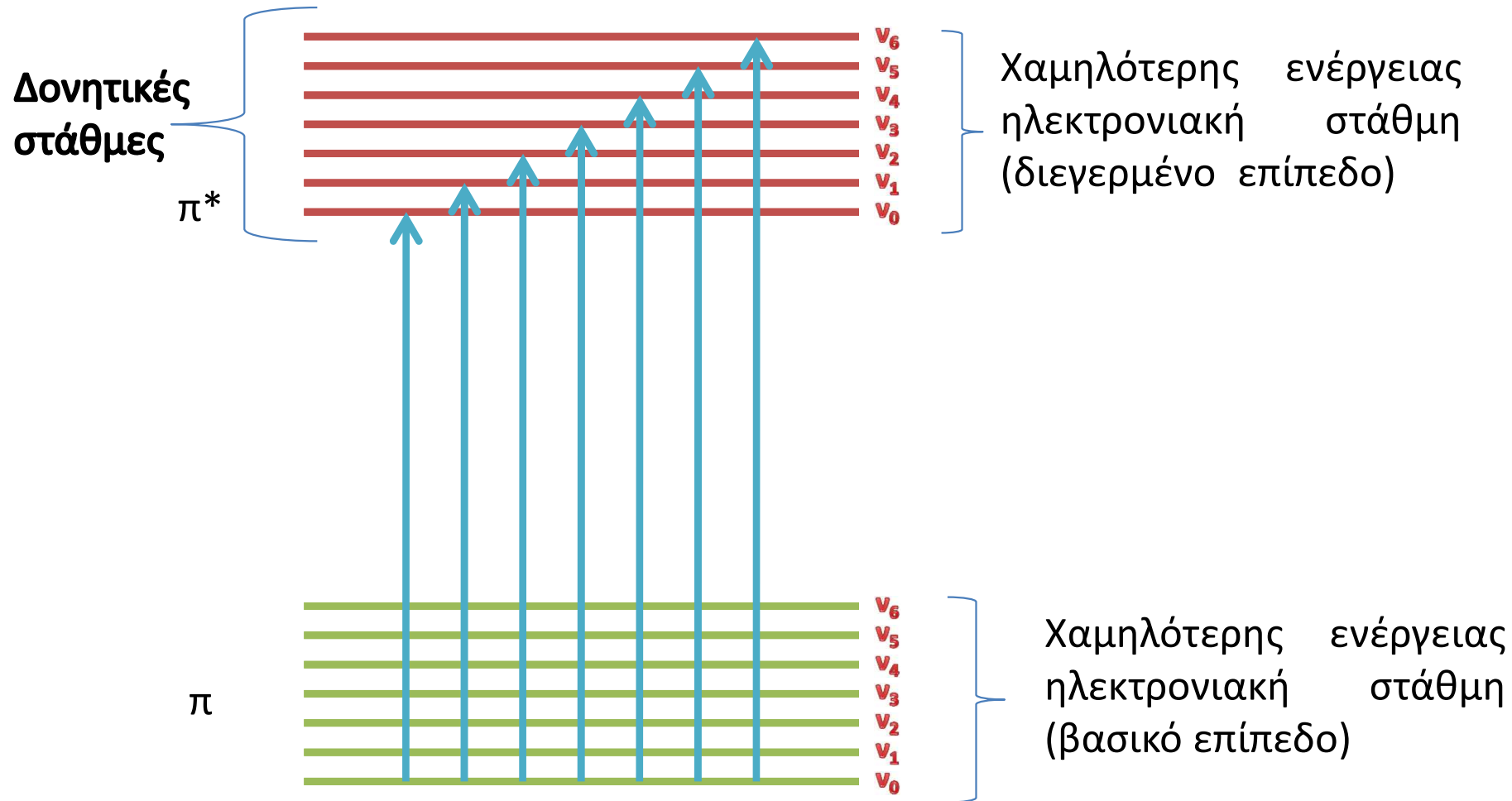
Δονητικές στάθμες



Ηλεκτρονιακές στάθμες

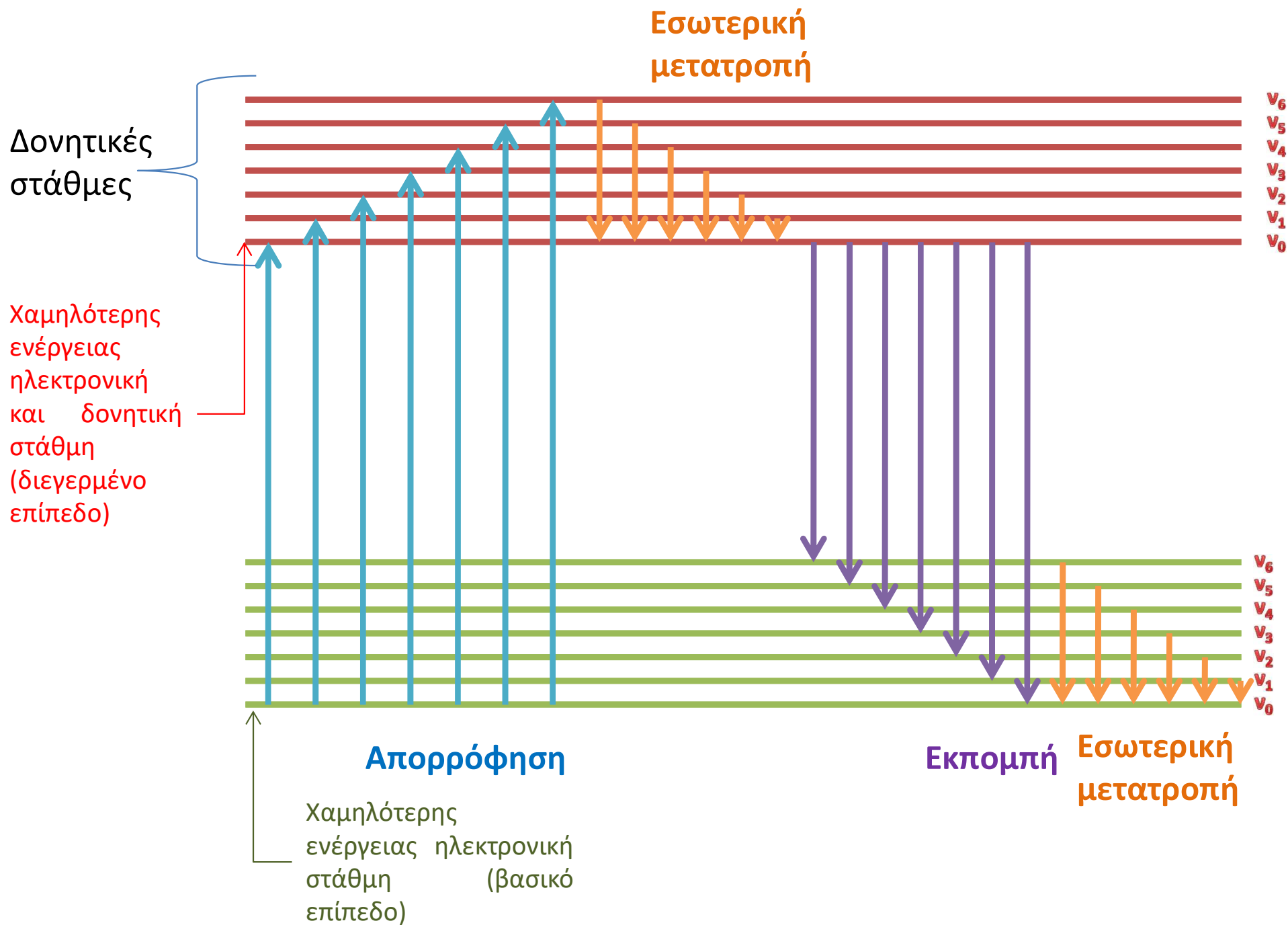


# Ενεργειακές μεταπτώσεις εντός ενός μορίου





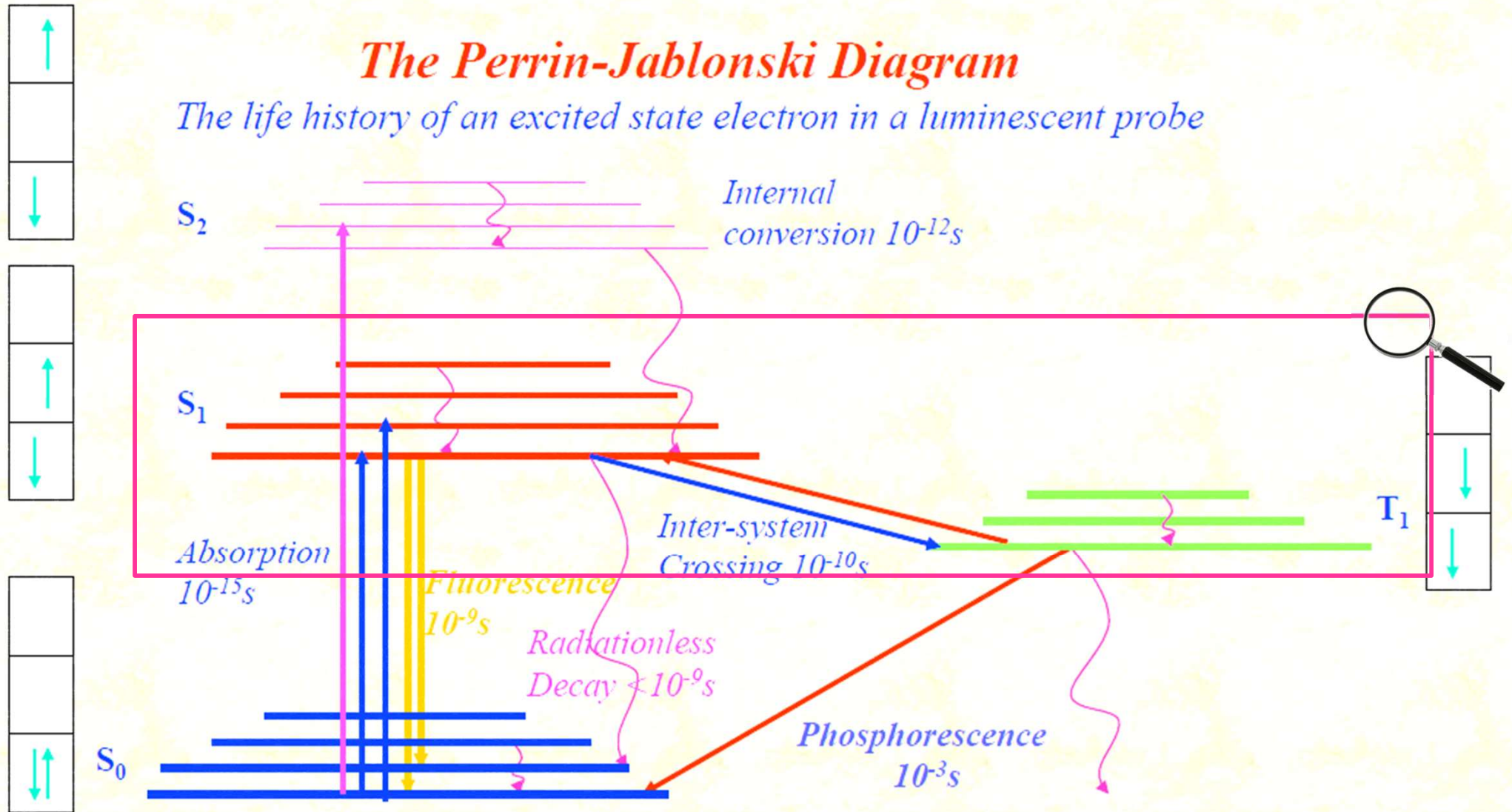
# Μοριακή φύση του φθορισμού



# Το διάγραμμα Jablonski αναλυτικότερα

## *The Perrin-Jablonski Diagram*

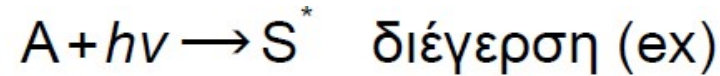
*The life history of an excited state electron in a luminescent probe*



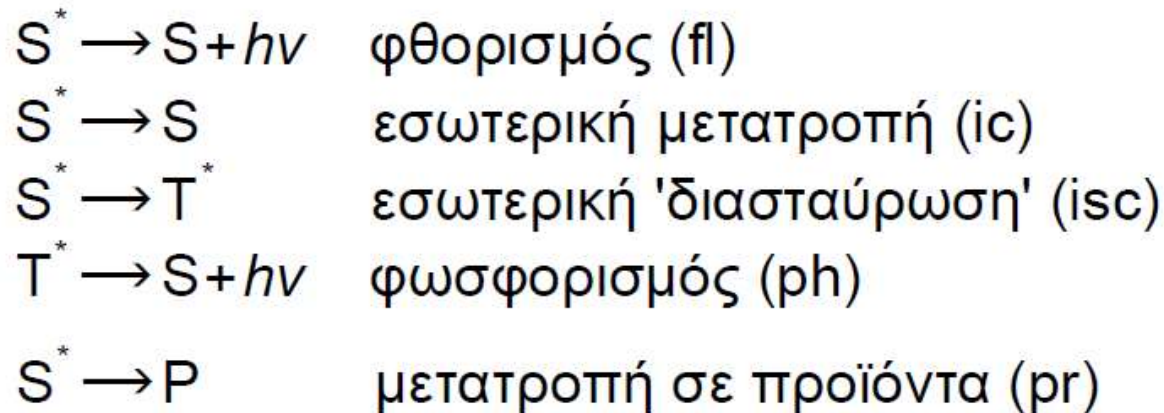
## Φωτοχημικές αντιδράσεις

Στις φωτοχημικές αντιδράσεις τα μόρια απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και περνούν από τη βασική κατάσταση που βρίσκονται σε, διεγερμένη κατάσταση.

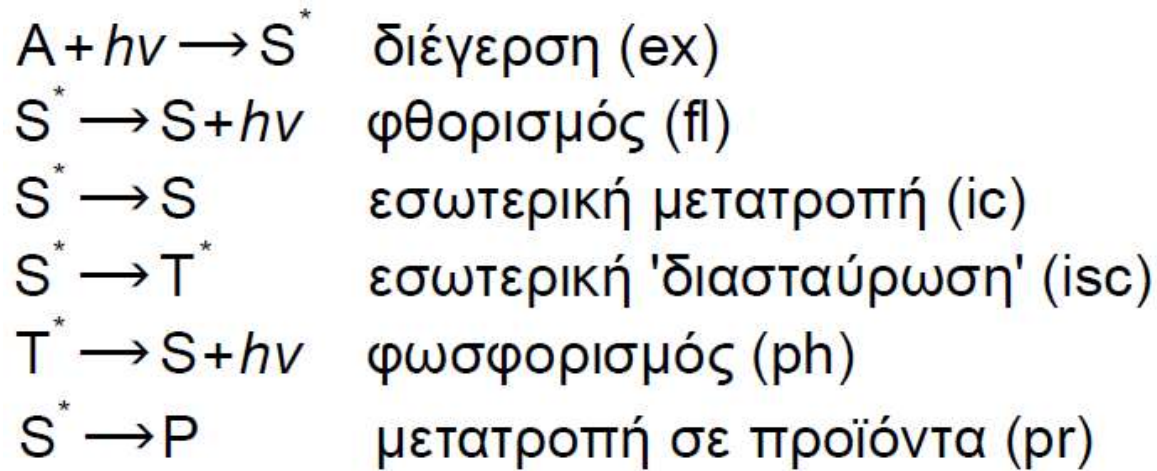
Η διαδικασία διέγερσης ονομάζεται πρωτογενής διεργασία.



Οι διαδικασίες αποδιέγερσης των διεγερμένων σωματιδίων καθώς και η μετατροπή τους σε προϊόντα ονομάζονται δευτερογενείς διεργασίες.



## Φωτοχημικές αντιδράσεις



### Αρχή της φωτοχημικής ισοδυναμίας:

Ένα μόριο (ρίζα, ιόν) απορροφά ένα φωτόνιο.

$$\varphi_{fl} + \varphi_{ic} + \varphi_{isc} + \varphi_{ph} + \varphi_{pr} = 1$$

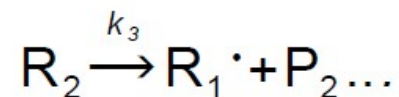
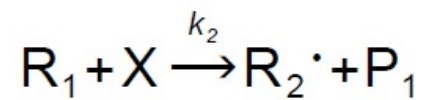
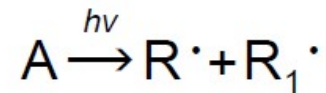
## Φωτοχημικές αντιδράσεις

Με την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δημιουργούνται “ενεργά” σωματίδια τα οποία εκκινούν χημικές αντιδράσεις.

Το πλήθος των ενεργών σωματιδίων που προκύπτουν από την απορρόφηση ενός φωτονίου καλείται **ολική κβαντική απόδοση ( $\Phi$ )**.

Η ολική κβαντική απόδοση ( $\Phi$ ) μπορεί να είναι:

- μικρότερη του 1 ( αν συμβαίνει μεγάλη απόσβεση),
- μεγαλύτερη του 1
- πολύ μεγαλύτερη του 1 (αλυσωτές αντιδράσεις που εκκινούν φωτοχημικά)

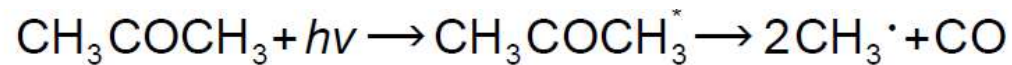


# Φωτοχημικές αντιδράσεις

## Αρχή της φωτοχημικής ισοδυναμίας:

Ένα μόριο (ρίζα, ιόν) απορροφά ένα φωτόνιο.

$$\varphi_{fl} + \varphi_{ic} + \varphi_{isc} + \varphi_{ph} + \varphi_{pr} = 1$$



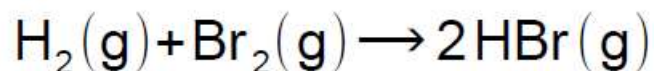
ταχύτητα κατανάλωσης  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = I_{\text{abs}}$

ταχύτητα παραγωγής  $\text{CH}_3\cdot = 2I_{\text{abs}}$

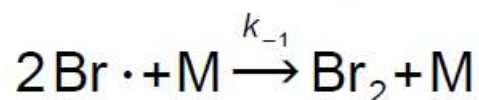
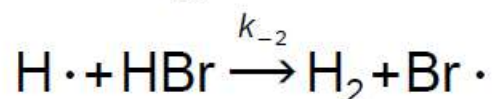
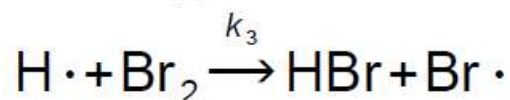
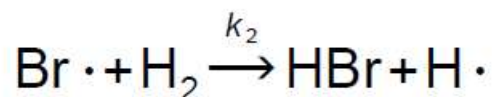
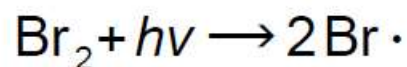
ταχύτητα παραγωγής  $\text{CO}\cdot = I_{\text{abs}}$

$I_{\text{abs}} =$  πλήθος προσπίπτοντων φωτονίων ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου

## Φωτοχημικές αντιδράσεις



Μηχανισμός:



$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2I_{\text{abs}} - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - k_{-1}[\text{Br}\cdot]^2 = 0$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] = 0$$

# Προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας από λυχνία τόξου αερίου Ξένου

## Η Ακτινοβολία

- καλύπτει όλο **το φάσμα μηκών κύματος** που περιέχει η ηλιακή ακτινοβολία
- έχει επαναλήψιμη και σταθερή **φασματική κατανομή**
- εμφανίζει σταθερότητα στην **ένταση** της ακτινοβολίας

**Ακτινομετρικός έλεγχος** – διασφάλιση της επαναληψιμότητας





## Ακτινομετρικός έλεγχος

- Σκοπός της χρήσης ακτινομετρικών διαλυμάτων είναι ο έλεγχος της έντασης της εκάστοτε παρεχόμενης ακτινοβολίας. Γίνεται με ειδικές πρότυπες ουσίες (Χημικά ακτινομετρικά συστήματα)
- **Ιδιότητες ιδανικού ακτινομετρικού**
  - Θερμικά σταθερή ουσία
  - Εύκολα επαναλήψιμη η τιμή της κβαντικής απόδοσης και ακριβώς γνωστή για μεγάλο αριθμό μηκών κύματος
  - Αναλυτική μέθοδος απλή και μη χρονοβόρα
  - Ουσία εμπορικά διαθέσιμη σε λογικό κόστος
  - Υψηλή ευαισθησία του συστήματος

## Υδρολυτικές αποικοδομήσεις

Οι **υδρολύσεις** είναι οι συχνότερα απαντώμενες αντιδράσεις αποικοδόμησης, όπου η ένωση υφίσταται διάσπαση από το διαλύτη (νερό). Είναι ιδιαίτερης σημασίας γιατί το 80% του πλανήτη αποτελείται από νερό και 70-80% των έμβιων οργανισμών.

Τα συνηθέστερα προϊόντα που υφίστανται υδρόλυση είναι αυτά που περιέχουν **καρβονύλιο** και ανήκουν στις παρακάτω κατηγορίες:

π.χ

**.εστέρες**

**-αμίδια**

**-θειοεστέρες**

**-λακτόνες**

**-λακτάμες**



## Μηχανισμοί υδρολυτικών αντιδράσεων

### -Εστέρες

Δύο κυρίως μηχανισμοί παρατηρούνται:

- 1) Οι με ακύλιο, στους οποίους παρατηρείται σχάση της εστερικής ομάδας μεταξύ του ακυλίου του οξέος και του αλκοξειδίου της αλκοόλης



- 2) Οι με αλκύλιο μηχανισμοί, στους οποίους παρατηρείται σχάση της εστερικής ομάδας μεταξύ του αλκυλίου της αλκοόλης και της ακυλοξομάδας του οξέος



## Μηχανισμοί υδρολυτικών αντιδράσεων

Τα μόρια υδρολύονται κυρίως με:

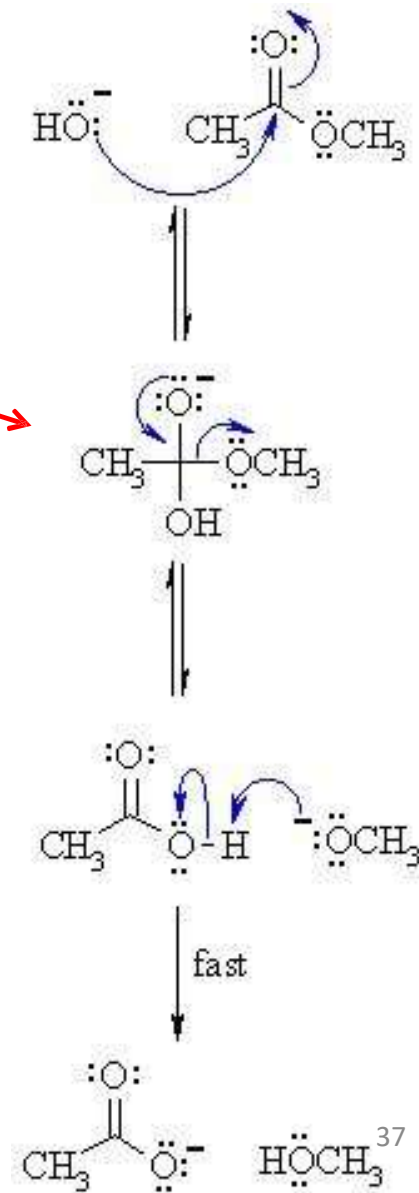
- 1) Το **βασικά καταλυόμενο** με ακύλιο διμοριακό μηχανισμό (BAC<sup>2</sup>)
- 2) Τον **όξινα καταλυόμενο** με ακύλιο διμοριακό μηχανισμό (AAC<sup>2</sup>)

## Βασικά καταλυόμενος μηχανισμός

Στο **βασικά καταλυόμενο** με ακύλιο διμοριακό μηχανισμό, το **μεταβατικό** στάδιο προκύπτει από πυρηνόφιλη προσθήκη του  $\text{OH}^-$  στον ηλεκτρονιόφιλο καρβονυλικό C.

Ακολουθεί απόσπαση αλκοοξειδίου και σχηματισμός του αντίστοιχου οξέος

Το αλκοοξύ ως βάση, αποπρωτονιώνει το οξύ



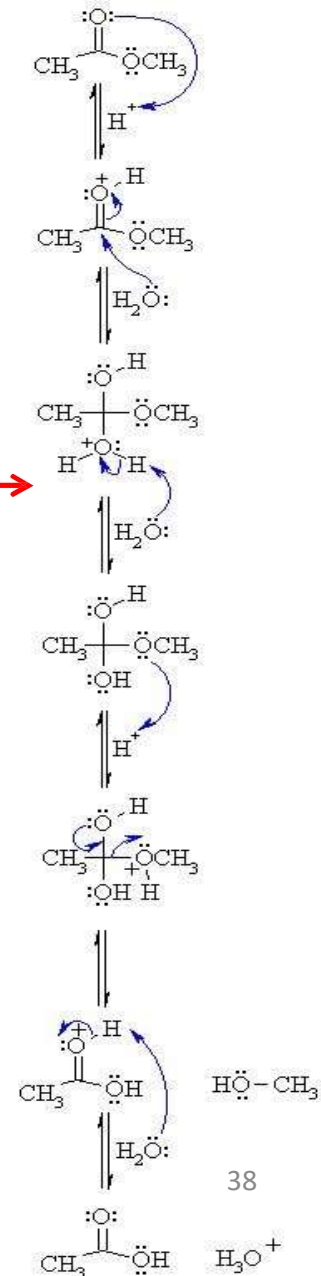
## Όξινα καταλυόμενος μηχανισμός

Στον όξινα καταλυόμενο μηχανισμό:

Η πρωτονίωση του οξυγόνου του καρβονυλίου το καθιστά πιο ηλεκτρονιόφιλο

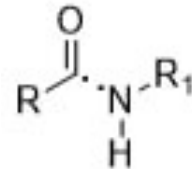
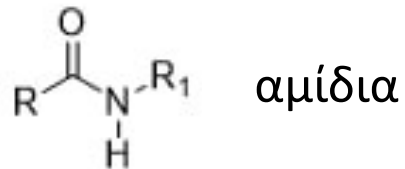
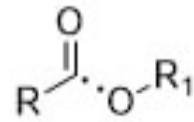
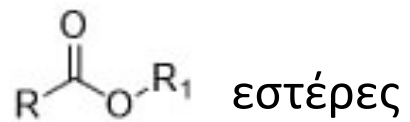
Προκύπτει πάλι τετραεδρικό ενδιάμεσο (ο κεντρικός άνθρακας έχει τέσσερις απλούς δεσμούς)

Η αλκοξυομάδα γίνεται καλή αποχωρούσα ομάδα και διασπάται ο δεσμός.



# Μηχανισμοί υδρολυτικών αντιδράσεων αμιδίων

## Αμίδια



- Ακολουθούν μηχανισμούς παρόμοιους με τις **με ακύλιο** υδρολύσεις των εστέρων. Καταλύονται από οξέα ή βάσεις ή δεν καταλύονται.
- Οι υδρολύσεις των αμιδίων απαιτούν **πιο έντονες συνθήκες** από αυτές των εστέρων και έχουν πολύ μικρή ταχύτητα αντιδράσεων.


## Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα των υδρολυτικών αντιδράσεων

- Η οξύτητα του διαλύματος
- Οι υποκαταστάτες του μορίου
- Η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη



# Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα των υδρολυτικών αντιδράσεων

## 1) Η οξύτητα του διαλύματος

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα  $H^+$  και  $OH^-$  καταλύουν τις αντιδράσεις αυτές  η σταθερά ταχύτητας είναι συνάρτηση του pH.

- Όσο πιο όξινα είναι τα διαλύματα, τόσα πιο πολλά είναι τα  $H^+$ , τόσο περισσότερο προχωράει η αντίδραση.
- Όσο πιο βασικά είναι τα διαλύματα, τόσα πιο πολλά είναι τα  $OH^-$  τόσο περισσότερο προχωράει η αντίδραση

# Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα των υδρολυτικών αντιδράσεων

## 2) Οι υποκαταστάτες του μορίου

Οι υποκαταστάτες μπορεί να επηρεάσουν το ρυθμό και την πορεία των χημικών μετατροπών που μπορεί να υποστεί το μόριο.

Η ηλεκτραρνητικότητα/ηλεκτροθετικότητα, τα φαινόμενα συντονισμού, τα φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης κ.α. παίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα ενός μορίου.

- Έτσι, η **εισαγωγή υποκαταστάτη με ιδιότητες ηλεκτρονιοδέκτη** στην ακυλομάδα ή στην αλκοξυομάδα, έχει ως άμεση συνέπεια την **ενίσχυση της ταχύτητας** των **βασικά** καταλυόμενων υδρολυτικών διασπάσεων των εστέρων.
- Η **εισαγωγή ηλεκτρονιοδότη** **επιβραδύνει** τις **βασικά** καταλυόμενες υδρολυτικές διασπάσεις των εστέρων.

## Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα των υδρολυτικών αντιδράσεων

### 3) Επίδραση της διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη

Ένα διαλύτης με υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά μπορεί να ενισχύσει την ταχύτητα της αντίδραση σε σύγκριση με ένα διαλύτη με χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά.

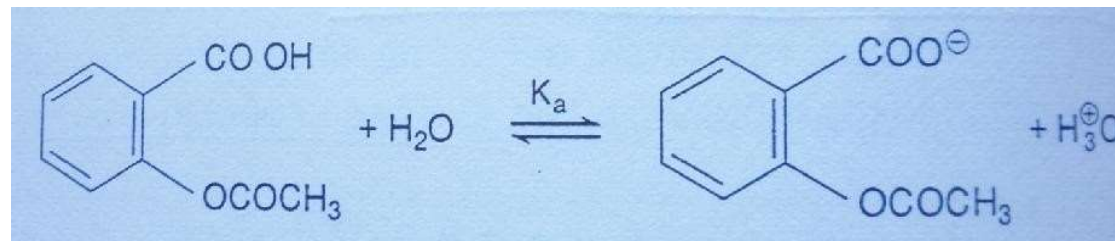
π.χ  $\epsilon_r$  H<sub>2</sub>O: 78.39  $\epsilon_r$  MeOH: 32.46

## Παραδείγματα υδρόλυσης

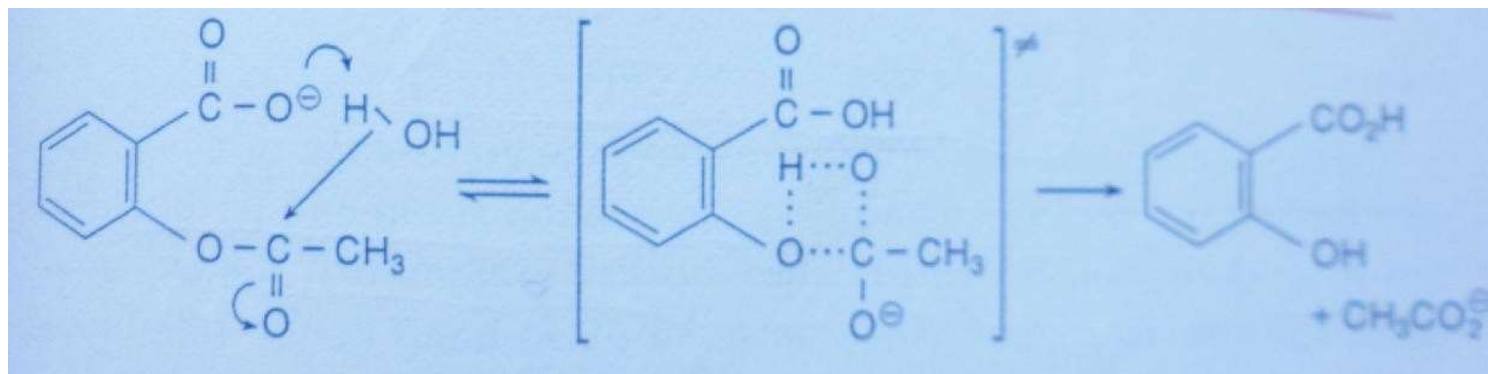
### Ασπιρίνη

Υδρολύεται σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον

Και οι 2 μορφές (ιονισμένη και μη ιονισμένη) υδρολύονται με τον ίδιο τρόπο



Η ιονισμένη μορφή υφίστανται και μη καταλυόμενη αντίδραση, μέσω ενδομοριακής κατάλυσης (άρα διαφορετική ταχύτητα υδρόλυσης)



Έχει βρεθεί πως κατά την υδρόλυση της ασπιρίνης μπορεί να λάβουν χώρα **6** ταυτόχρονες αντιδράσεις:

