



Basisbuch Organische Chemie

2., aktualisierte und erweiterte Auflage

Carsten Schmuck



Pearson

Das Methylradikal $\text{CH}_3\cdot$ hat nur sieben Valenzelektronen am C-Atom und ist daher ebenfalls hoch reaktiv. Es reagiert nahezu stoßkontrolliert mit jedem anderen Teilchen, auf das es trifft. Ist dies ein Chlormolekül, kommt es zur Abstraktion eines Cl-Atoms. Es entstehen Chlormethan (das andere Produkt der Gesamtreaktion) und erneut ein Chloratom. Dieser Reaktionsschritt ist stark exotherm ($\Delta H^\circ = -112 \text{ kJ/mol}$) und liefert die Triebkraft der Gesamtreaktion (► Abbildung 4.6). Diese große Menge an frei werdender Reaktionswärme führt letztendlich auch dazu, dass die Reaktion, sobald sie einmal gestartet ist, häufig explosionsartig verläuft.

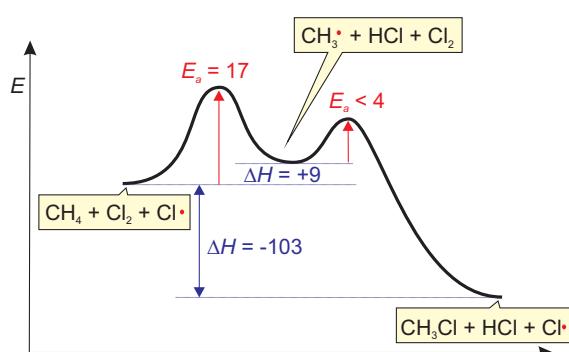
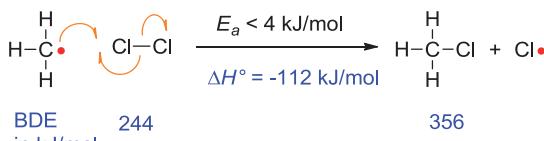
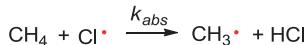
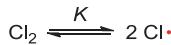


Abbildung 4.6: Energiediagramm der Chlorierung von Methan. Der erste Reaktionsschritt ist leicht endotherm, der zweite hingegen stark exotherm und liefert die Triebkraft für die Gesamtreaktion. Die Aktivierungsenergien für beide Schritte sind sehr klein, sodass die Reaktionen bei Raumtemperatur sehr schnell sind (Energieangaben in kJ/mol).

Da bei diesem Schritt wieder ein Chloratom entstanden ist, kann dieses erneut mit einem Methanmolekül reagieren, wobei neben HCl wieder ein Methylradikal entsteht, das erneut mit einem Chlormolekül reagiert und so weiter und so fort. Ist die Reaktion also einmal durch die Bildung von Chloratomen in Gang gekommen, läuft eine sich selbst erhaltende **Kettenreaktion** ab, da bei jedem Reaktionsschritt immer wieder ein neues Radikal gebildet wird, das die Kette weiterführt. Das **Geschwindigkeitsgesetz** für eine solche Kettenreaktion ist in erster Näherung:

$$v = k_{abs} \cdot [\text{CH}_4] \cdot \sqrt{K \cdot [\text{Cl}_2]}$$

wobei k_{abs} die Geschwindigkeitskonstante für die Abstraktion eines H-Atoms im Methan durch das Chloratom und K die Gleichgewichtskonstante für den Zerfall der Chlormoleküle in Chloratome unter den Reaktionsbedingungen ist.

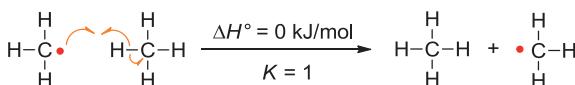


$$K = \frac{[\text{Cl}]}{[\text{Cl}_2]}^2$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}] = \sqrt{K \cdot [\text{Cl}_2]}$$

Auf die genaue Ableitung des Zeitgesetzes wollen wir an dieser Stelle verzichten. Die Reaktionsordnung des Methans ist 1, die des Chlors allerdings nur $\frac{1}{2}$. Darin kommt zum Ausdruck, dass die Geschwindigkeit der Reaktion von der Konzentration der Chloratome abhängt, die die Kettenreaktion in Gang setzen. Da die Dissoziation eines Cl_2 -Moleküls zwei Chloratome ergibt, ist die Konzentration an Chloratomen $[\text{Cl}]$ gemäß dem Massenwirkungsgesetz proportional zur Wurzel aus der Konzentration der Chlormoleküle, also zu $[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$.

Was passiert, wenn ein Methylradikal anstelle eines Chlormoleküls ein Methanmolekül trifft? Kann dann auch eine Reaktion stattfinden? Natürlich, es kann genauso eine H-Abstraktion stattfinden wie beim Angriff eines Chloratoms auf das Methan. Aus dem Methylradikal entsteht Methan, aus dem Methan erneut ein Methylradikal. Wir haben also die gleichen Teilchen vorliegen wie vor der Reaktion. Das gleiche gilt, wenn ein Cl-Atom ein Chlormolekül trifft. Es handelt sich um *thermoneutrale Reaktionen* ($\Delta H^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$). Das Gleichgewicht liegt genau in der Mitte ($K = 1$).



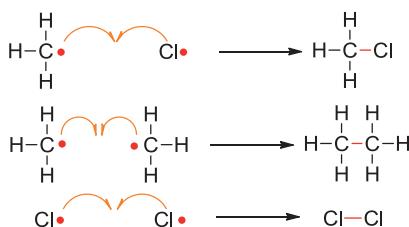
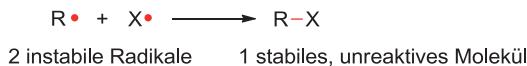
Solche Zusammenstöße finden statt, bilden aber keine neuen Produkte und brauchen daher *für den Ablauf der Gesamtreaktion* nicht berücksichtigt zu werden. Das heißt aber eben nicht, dass solche Reaktionsschritte nicht passieren. Es sind lediglich **unproduktive Reaktionen**, die die Reaktion insgesamt nicht voran bringen. Diesen Aspekt sollte man gut verstanden haben, da wir später noch öfter mit ähnlichen Situationen zu tun haben werden (z. B. bei Reaktionen von Carbonylverbindungen, ▶ Kapitel 9). **In der Regel formulieren wir bei Reaktionsmechanismen nur die Reaktionen, die im Hinblick auf die Bildung der Produkte relevant sind.** Dies sind aber keineswegs die einzigen oder gar die schnellsten Reaktionen, die stattfinden können.

Kettenabbruch

Rekombination:
 $\text{R} \cdot + \cdot \text{R} \rightarrow \text{R}-\text{R}$

Die Kettenreaktion kommt erst dann zum Stillstand, wenn zwei Radikale miteinander unter **Rekombination** reagieren. Dann wird aus zwei hoch reaktiven Radikalen eine stabile Verbindung, die wieder die Oktettregel erfüllt und daher unter diesen Bedingungen nicht mehr weiterreagiert (**Kettenabbruch**). Je nachdem, welche Radikale miteinander rekombinieren, sind verschiedene Abbruchreaktionen möglich, die allerdings unterschiedlich effizient sind (▶ Exkurs 4.4). Bei einer der möglichen Abbruchreaktionen, der Rekombination von zwei Methylradikalen, entsteht Ethan. In der Tat findet man Ethan in geringen Mengen als Nebenprodukt bei der Chlorierung von Methan im Reaktionsgemisch, ein wichtiger Hinweis darauf, dass der hier diskutierte Mechanismus stimmt.

Kettenabbruch



Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Radikale zusammentreffen, ist insgesamt aber sehr gering, da die Konzentrationen der Radikale in der Reaktionsmischung aufgrund ihrer hohen Reaktivität extrem klein sind. Wir haben im vorherigen Kapitel ausführlich diskutiert, dass die Geschwindigkeit von der Anzahl an Zusammenstößen und damit der Konzentration der Teilchen abhängt (► Kapitel 4.3.3). Es ist daher aufgrund der vorliegenden relativen Konzentrationen sehr viel wahrscheinlicher, dass z. B. ein Methylradikal ein Chlormolekül trifft als ein anderes Methylradikal oder ein Chloratom. Die Kettenfortpflanzungsreaktionen finden also viele Hunderttausend Mal hintereinander statt, bevor ein Kettenabbruch erfolgt. Ein einziger Kettenstart, also die Bildung eines Chloratoms, kann zur Bildung von bis zu 10^6 Produktmolekülen führen.

Exkurs 4.4: Wie bricht eine Bindung? Die Effizienz von Abbruchreaktionen

Bisher haben wir nur sehr allgemein davon gesprochen, dass z. B. die Cl–Cl-Bindung im Chlormolekül durch Energieeintrag in Form von Licht oder Wärme gespalten wird. Wie passiert dies genau? Wie muss man sich diesen Vorgang vorstellen? Moleküle sind keine starren Gebilde, sondern dynamische Strukturen. Neben den Rotationen um Einfachbindungen (► Kapitel 1.6) ändert sich bei jeder Bindung ständig der relative Abstand der Atomkerne zueinander leicht. Die Atomkerne führen sehr schnelle **Schwingungen** um die mittlere Gleichgewichtslage herum (den „Bindungsabstand“) aus (ca. 10^{12} – 10^{15} Schwingungen pro Sekunde). Nimmt ein Molekül von außen Energie auf, indem es entweder Licht absorbiert oder durch Stöße mit anderen Teilchen deren kinetische Energie übertragen bekommt, werden solche Schwingungen angeregt. Die Schwingungsamplitude vergrößert sich, die Atomkerne entfernen sich bei den Schwingungen immer weiter voneinander (► Abbildung 4.7). Wenn genügend Energie in der Schwingung steckt, wird der Abstand der Atomkerne so groß, dass die Schwingung die Bindung „zerreißt“. Die Atome bewegen sich voneinander weg, die Bindung ist dissoziiert.

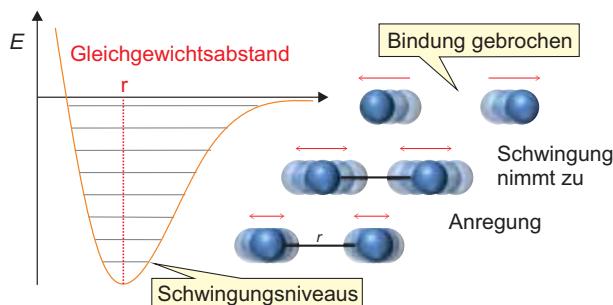


Abbildung 4.7: Bindungsdissoziation. Beim Anregen einer Molekülschwingung durch Energieaufnahme vergrößert sich die Schwingungsamplitude, bis die Atomkerne sich bei der Schwingung so weit voneinander entfernen, dass die Bindung bricht.

Bei der Rekombination zweier Radikale unter Bildung einer Bindung findet genau der umgekehrte Vorgang statt (*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*). Die entstehenden Moleküle besitzen aber aufgrund der frei werdenden Bindungsenergie der neu

gebildeten Bindung mehrere Hundert Kilojoule pro Mol Überschussenergie. Es entstehen also schwingungsangeregte, „heiße Moleküle“. Diese Anregungsenergie muss sehr rasch auf andere Schwingungen und Rotationen im Molekül verteilt werden, da aufgrund der hochangeregten Schwingung das Molekül sonst sofort wieder dissoziiert. Daher ist die Rekombination zweier Chloratome zu einem Chlormolekül eine recht ineffiziente Abbruchreaktion. Das zweiatomige Chlormolekül besitzt keine weiteren Schwingungsfreiheitsgrade, auf die die Überschussenergie von 244 kJ/mol verteilt werden könnte. Diese Energie bleibt in der Schwingung der Cl-Cl-Bindung „gespeichert“ und die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül sofort wieder dissoziiert ist sehr hoch. Bei der Rekombination von einem Methylradikal mit einem Chloratom kann die frei werdende Energie von 356 kJ/mol aber sehr schnell aus der C-Cl-Bindung auf die verschiedenen anderen Bindungen im CH_3Cl -Molekül verteilt werden. Keine einzelne Bindung enthält dann ausreichend Energie, um gespalten zu werden. Das Molekül kann also durch sogenannte **Energiedissipation** seine Überschussenergie sehr schnell intern verteilen und wird damit „abgekühlt“. Es entsteht ein stabiles Molekül.

4.4.3 Technische Bedeutung der Methanchlorierung

| | |
|---------------------------------|-----|
| $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ | 440 |
| $\text{ClH}_2\text{C}-\text{H}$ | 423 |
| $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{H}$ | 415 |
| $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}$ | 402 |
| BDE in kJ/mol | |

Die Chlorierung von Methan stellt im Labor keine sinnvolle Reaktion dar, da sie zum einen schwer handhabbar und kontrollierbar ist (gasförmige Edukte, explosionsartiger Verlauf). Zum anderen bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des Chlormethans stehen, sondern es findet eine **Mehrfachchlorierung** statt. Auch das während der Reaktion gebildete Chlormethan kann als Edukt anstelle von Methan mit Chloratomen reagieren und zum Dichlormethan CH_2Cl_2 umgesetzt werden. Da das Dichlormethan wiederum chloriert werden kann, entsteht auch Trichlormethan CHCl_3 (Chloroform) und aus diesem Tetrachlormethan CCl_4 . Diese nachfolgenden Chlorierungen sind sogar begünstigt, da die H-Abstraktion vom Methan zum Trichlormethan hin energetisch zunehmend leichter wird. Letztendlich erhält man ein Gemisch aller möglichen Chlorierungsprodukte des Methans. Ebenso kann im Laufe der Zeit das beim Kettenabbruch als Nebenprodukt gebildete Ethan chloriert werden. Die Chlorierung des Methans ist also eine sehr **unselektive Reaktion**. So entsteht aus einer äquimolaren 1:1-Mischung von Methan und Chlor ein Produktgemisch mit der folgenden typischen Zusammensetzung (in %).



Durch Verwendung eines etwa zehnfachen Überschusses an Methan kann man bevorzugt Chlormethan erhalten, da dann die Chloratome stets von mehr Methan- als Chlormethanmolekülen umgeben sind.

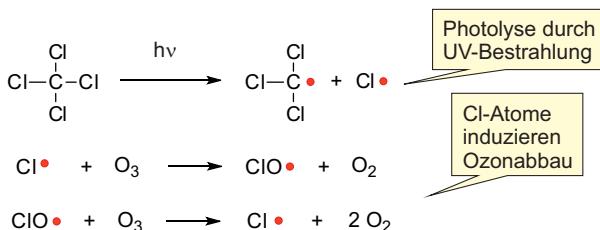
Für einen technischen Prozess ist die fehlende Selektivität bzw. die Bildung von Produktgemischen kein großes Problem, da man anschließend die einzelnen Produkte in Destillationsanlagen trennen kann. Die Gasphasenchlorierung von Methan ist daher ein großtechnisch bedeutender Prozess (die erste Anlage wurde 1923 von Hoechst in Betrieb genommen), zumal die verschiedenen Chlorderivate des Methans wichtige Lösemittel und Grundchemikalien für die chemische Industrie darstellen (► Kapitel 5.1). Allein in Westeuropa beträgt die Jahresproduktion der ersten drei Chlorderivate des Methans mehr als 500.000 Tonnen (Stand 2002). Eine Ausnahme ist das Tetrachlormethan CCl_4 (Tetrachlorkohlenstoff, Tetra). Dieses

Siedetemperatur (in °C)
 CH_4 : -161
 CH_3Cl : -24
 CH_2Cl_2 : +40
 CHCl_3 : +62
 CCl_4 : +77

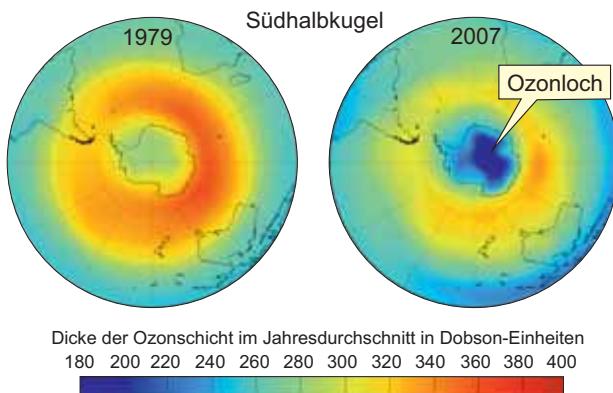
wurde früher in großen Mengen als Lösemittel in der Industrie oder als nicht brennbares Brandschutzmittel in Feuerlöschnern (Halolöscher) verwendet. Wegen seiner ozonschädigenden und gesundheitsschädlichen Wirkung (es führt bei längerer Einwirkung zu Leber- und Nierenschäden und steht im Verdacht, krebsverursachend zu sein) darf CCl_4 als Folge des Montreal-Abkommens zum Schutz der Ozonschicht seit 1999 nicht mehr verwendet werden.

Exkurs 4.5: Schädigung der Ozonschicht

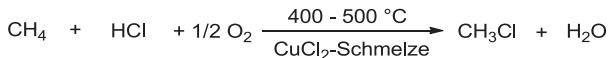
Halogenatome sind ursächlich an der Zerstörung der schützenden Ozonschicht in der Stratosphäre (15–20 km Höhe) unserer Atmosphäre beteiligt. **Ozon** O_3 , eine allotrope Modifikation des normalen Sauerstoffs O_2 , absorbiert die energiereiche und damit zellschädigende UV-Strahlung aus dem Weltall und verhindert, dass diese auf die Erdoberfläche trifft. Chlorhaltige Verbindungen wie CH_3Cl oder CCl_4 , die in die obere Atmosphäre gelangen, zerstören diese schützende Ozonschicht. Durch die energiereiche UV-Strahlung werden die C-Cl-Bindungen homolytisch gespalten und die so gebildeten Chloratome katalysieren die Zersetzung von Ozon in normalen Sauerstoff O_2 . Ein Cl-Radikal kann dabei bis zu 100.000 Ozonmoleküle zerstören. Die Ozonschicht wird abgebaut, der UV-Schutzschild der Atmosphäre wird zerstört. Für das Aufklären dieser Zusammenhänge erhielten P. J. Crutzen, M. J. Molina und F. S. Rowland 1995 den Nobelpreis für Chemie.



Seit Ende der 1970er-Jahre wurde vor allem über der Südpolarregion ein dramatischer Rückgang der Ozonkonzentration in der oberen Stratosphäre beobachtet (das **Ozonloch**). Die Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen, die besonders ozonschädigend sind, ist daher heutzutage streng reglementiert (Montreal-Abkommen von 1989).



Industriell bedeutsam ist weiterhin die **Oxychlorierung** von Methan. Dabei wird Methan mit einer Salzschnmelze aus CuCl₂ und KCl umgesetzt, die zugleich Katalysator und Chlorlieferant ist. Das heißt, die Chlorierung erfolgt durch das geschmolzene CuCl₂, das dabei zu CuCl reduziert wird und anschließend durch Chlorwasserstoff und Luftsauerstoff wieder zu CuCl₂ chloriert wird.

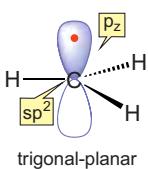


Beträchtliche Mengen chlorierter Methane entstehen auch in der Natur. Nadelbäume dampfen z. B. CH₃Cl aus. Es gibt Schätzungen, dass pro Jahr bis zu 4 Millionen Tonnen Chlormethan aus natürlichen Quellen in die Umwelt gelangen (weit mehr als durch die gesamte industrielle Produktion weltweit). Dieser natürliche Eintrag ist damit für etwa 20 % der Zerstörung des stratosphärischen Ozongehalts verantwortlich.

Das Methylradikal

4.5

Das Methylradikal CH₃[·], das bei der Chlorierung von Methan als Zwischenstufe auftritt, ist ein hoch reaktives Teilchen mit einer sehr geringen Lebensdauer. Es lässt sich nicht in Substanz darstellen oder isolieren, da es - wie jedes Radikal - immer die Möglichkeit hat, mit sich selbst zu re kombinieren und Ethan zu bilden. Dabei werden 340 kJ/mol Bindungsenergie frei. Die Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination beträgt $k = 10^{10,5} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ bei 400 °C in der Gasphase und entspricht damit dem A-Faktor für eine bimolekulare Reaktion (► Kapitel 4.3.3). Das heißt, die Reaktion besitzt so gut wie keine Aktivierungsbarriere ($E_a = 0 \text{ kJ/mol}$) und erfolgt nahezu stoßkontrolliert. Etwa jeder vierte bis sechste Zusammenstoß führt zur Reaktion. Selbst bei einer Konzentration von nur 1 µmol/L hat das Methylradikal in der Gasphase nur eine sehr kurze Lebensdauer von ca. 0,002 s.



Welche Struktur hat ein Methylradikal? Ist es immer noch sp³-hybridisiert wie das Methan, aus dem es durch H-Abstraktion entsteht? Nein, das Methylradikal ist sp²-hybridisiert und besitzt damit eine trigonal-planare Struktur (► Abbildung 4.8). Das ungepaarte Elektron befindet sich im p_z-Orbital, das senkrecht auf der Ebene der drei C-H-Bindungen steht. Dieses nennt man auch **SOMO** (englisch *singly occupied molecular orbital*). Diese Elektronenkonfiguration ist energetisch etwas günstiger als die alternative sp³-Hybridisierung mit einer pyramidalen Struktur des Radikals, da die sechs Bindungselektronen so die stabileren sp²- anstelle der sp³-Hybridorbitale nutzen können. Zur Erinnerung: **Orbitale sind energetisch umso stabiler, je höher ihr s-Anteil ist** (► Kapitel 1.5.2). Es findet also während der Abspaltung des H-Atoms eine Umhybridisierung des C-Atoms von sp³ nach sp² statt (► Abbildung 4.9). Wir werden später sehen, dass sich während einer Reaktion sehr häufig die Hybridisierung des betroffenen C-Atoms ändert.

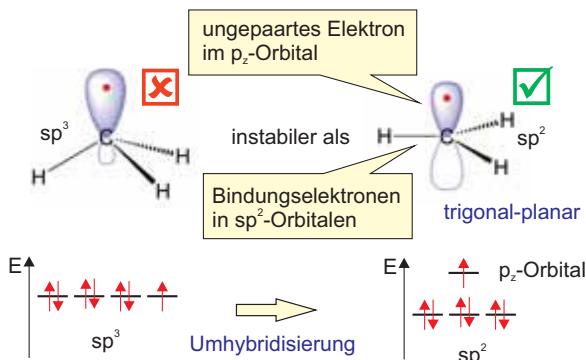


Abbildung 4.8: Struktur des Methylradikals. Das Methylradikal ist sp^2 -hybridisiert und weist damit eine trigonal-planare Struktur auf. Das ungepaarte Elektron befindet sich im p_z -Orbital.

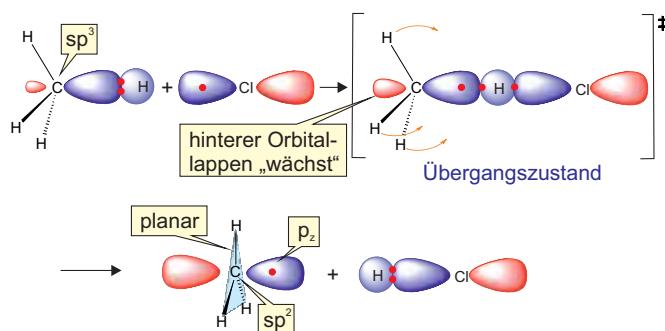


Abbildung 4.9: Orbitaldarstellung der H-Abstraktion. Bei der H-Abstraktion findet eine Umhybridisierung des C-Atoms von sp^3 nach sp^2 statt. Während sich die Bindung zum H-Atom löst, „wächst“ der hintere Orbitallappen und die drei H-Atome richten sich auf, bis sie am Ende in der Ebene des C-Atoms liegen, das dann sp^2 -hybridisiert ist, mit dem ungepaarten Elektron im p_z -Orbital.

Radikale sind wegen des vorhandenen ungepaarten Elektrons **paramagnetisch**, das heißt, sie besitzen wie ein kleiner Stabmagnet ein magnetisches Moment. Sie lassen sich daher mit Hilfe der **elektronenparamagnetischen Resonanzspektroskopie (EPR)**, auch Elektronenspin-Resonanzspektroskopie (ESR) genannt, nachweisen. Dies ist eine spektroskopische Technik, die auf dem gleichen Prinzip basiert wie die NMR-Spektroskopie. Wir wollen auf die Details nicht weiter eingehen, nur so viel dazu sagen: Wie mit der NMR-Spektroskopie kann man mit der EPR nicht nur Radikale eindeutig nachweisen, sondern auch Informationen über ihre Struktur erhalten. Die planare Struktur des Methylradikals lässt sich mit dieser Technik experimentell nachweisen.

Halogenierung von Methan

4.6

Auch die anderen Halogene können in einer radikalischen Substitutionsreaktion mit Methan reagieren. Der Mechanismus ist der gleiche wie bei der Chlorierung. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsdissoziationsenergien der Halogene und der X-H-Bindungen unterscheiden sich die Energiebilanzen der einzelnen Reaktionen allerdings deutlich (► Tabelle 4.2), was Auswirkungen darauf hat, wie gut oder schlecht die Reaktionen durchführbar sind.

- Die **Fluorierung** ist sehr stark exotherm. Die Reaktion ist nicht kontrollierbar. Fluor reagiert bereits ohne äußere Energiezufuhr explosionsartig mit Methan (und auch allen anderen Alkanen).
- Bei der **Chlorierung** ist der erste Schritt leicht endotherm, die Gesamtreaktion ist aber immer noch stark exotherm und besitzt eine große Triebkraft.
- Die **Bromierung** ist sehr viel langsamer als die Chlorierung (etwa um den Faktor 10^{10} bei $300\text{ }^\circ\text{C}$), da der erste Schritt stark endotherm ist. Dadurch wird die Reaktion aber auch sehr viel selektiver als die Chlorierung (► Kapitel 4.7.2).
- Die **Iodierung** ist nicht durchführbar, da der erste Reaktionsschritt so stark endotherm ist, dass die Reaktion insgesamt keine thermodynamische Triebkraft besitzt.

Nur die Chlorierung und die Bromierung sind daher präparativ sinnvolle Reaktionen.

| Reaktion | Fluor | Chlor | Brom | Iod |
|---|-------|-------|------|------|
| $\text{CH}_4 + \text{X}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HX}$ | -126 | +9 | +75 | +142 |
| $\text{CH}_3\cdot + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}\cdot$ | -305 | -112 | -105 | -88 |
| $\text{CH}_4 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{HX}$ | -431 | -103 | -30 | +54 |

Tabelle 4.2: Energiebilanz der Halogenierung von Methan (Angaben in kJ/mol).

Halogenierung höherer Alkane: Selektivität von Radikalreaktionen

4.7

4.7.1 Regioselektivität der Chlorierung

Wir haben bereits gelernt, dass Verbindungen mit gleichem chemischem Aufbau auch die gleichen chemischen Eigenschaften haben (► Kapitel 2.5). Wir erwarten daher, dass außer dem Methan auch alle anderen Alkane mit Chlor oder Brom in einer Substitutionsreaktion reagieren werden. Der Mechanismus wird wie beim Methan eine radikalische Kettenreaktion sein (► Abbildung 4.10). Hat man an einer Verbindung (Methan) einen Reaktionstyp (radikalische Substitution) einmal verstanden, kennt man also das Reaktionsverhalten der gesamten Stoffklasse (Alkane), eine große Hilfe beim Erlernen der Organischen Chemie.

Bei höheren Alkanen ab dem Propan stellt sich allerdings die Frage nach der **Regioselektivität** der Halogenierung. Bei der Monochlorierung von Propan können zwei verschiedene Konstitutionsisomere gebildet werden, 1-Chlorpropan und 2-Chlorpropan, je nachdem ob das Chloratom ein primäres H-Atom von C1 oder ein sekundäres von C2 abstrahiert. Aufgrund der Anzahl der jeweils vorhandenen H-Atome erwartet man ein Verhältnis von $3:1 = 75:25$ für die beiden Chlorpropane. Tatsächlich wird aber deutlich mehr 2-Chlorpropan (71%) gebildet. Anscheinend ist die Abspaltung eines sekundären H-Atoms im Propan bevorzugt.

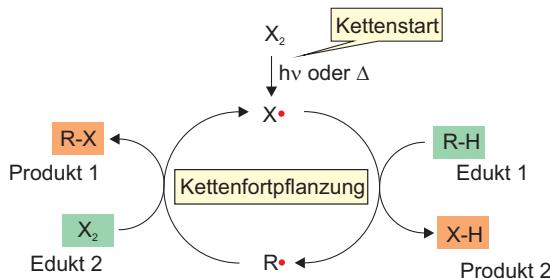


Abbildung 4.10: Verallgemeinerter Mechanismus der radikalischen Halogenierung von Alkanen. Alkane ($R-H$) können mit Brom oder Chlor (X_2) in einer Radikalkettenreaktion zu Halogenalkanen ($R-X$) und Halogenwasserstoff ($H-X$) umgesetzt werden. Der Kettenabbruch durch Rekombination zweier Radikale ist nicht gezeigt.

Definition: Regioselektivität

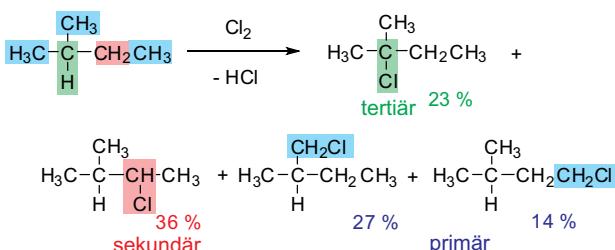
Eine chemische Reaktion ist dann regioselektiv, wenn sie bevorzugt an einer von mehreren möglichen Stellen in einem Molekül stattfindet. Die entstehenden Produkte sind jeweils Konstitutionsisomere.

Das **Produktverhältnis**, in dem die Konstitutionsisomere bei einer radikalischen Halogenierung gebildet werden, hängt von zwei Faktoren ab:

- Anzahl der jeweiligen H-Atome (Statistik)
- Reaktivität der jeweiligen C-H-Bindung (primär, sekundär oder tertiär?)

Die relativen Reaktivitäten der verschiedenen C-H-Bindungen muss man experimentell aus der beobachteten Produktverteilung einer Reaktion unter Berücksichtigung der statistischen Faktoren ermitteln. So ergibt sich aus der Produktverteilung bei der **Chlorierung** von 2-Methylbutan (Isopentan) eine **Selektivität von 1:4:5** für den Angriff eines $Cl\cdot$ -Radikals an einer primären, sekundären oder tertiären C-H-Bindung (► Tabelle 4.3).

Selektivität der Chlorierung:
primär:sekundär:tertiär = 1:4:5



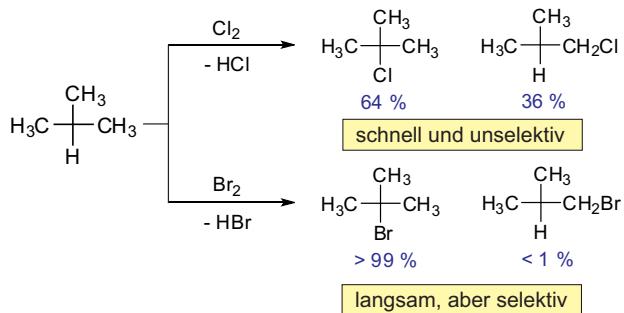
| | Anzahl H-Atome | relative Ausbeute in % | Ausbeute pro H | Selektivität |
|----------|----------------|------------------------|-----------------|-------------------|
| primär | 9 | 41 (= 27 + 14) | 4,56 (= 41 / 9) | 1 (= 4,56 / 4,56) |
| sekundär | 2 | 36 | 18 (= 36 / 2) | 4 (= 18 / 4,56) |
| tertiär | 1 | 23 | 23 (= 23 / 1) | 5 (= 23 / 4,56) |

Tabelle 4.3: Regioselektivität der Chlorierung von 2-Methylbutan.

4.7.2 Regioselektivität der Bromierung

Selektivität der Bromierung:
primär:sekundär:tertiär = 1:80:> 2000

Die verschiedenen Halogene unterscheiden sich in Bezug auf ihre Reaktivität gegenüber unterschiedlichen C–H-Bindungen (Tabelle 4.4). Auf der einen Seite ist die Fluorierung fast völlig unselektiv, die Produkte werden nahezu im erwarteten statistischen Verhältnis gebildet. Auf der anderen Seite ist die **Bromierung eine sehr regioselektive Reaktion**. Es entsteht praktisch ausschließlich das Produkt, das sich vom höher substituierten Radikal ableitet. Bei der Bromierung von Isobutan wird z. B. nur *tert*-Butylbromid (2-Brom-2-methylpropan) gebildet, das durch den Angriff des Br-Radikals an das tertiäre H-Atom gebildet wird. Ein Angriff an eines der vorhandenen neun primären H-Atome erfolgt hingegen so gut wie nicht. Die Reaktion ist dafür aber deutlich langsamer als die weniger selektive Chlorierung.



| Halogen | primäres C–H | sekundäres C–H | tertiäres C–H |
|---------|--------------|----------------|---------------|
| F | 1 | 1,2 | 1,4 |
| Cl | 1 | 4 | 5 |
| Br | 1 | 80 | >2000 |

Tabelle 4.4: Relative Reaktivität verschiedener C–H-Bindungen bei der radikalischen Halogenierung.

Radikalreaktionen sind **kinetisch kontrolliert** und keine Gleichgewichtsreaktionen. Das Produktverhältnis hängt also davon ab, wie schnell sich die Produkte jeweils bilden. Da die Regioselektivität bei der H-Abstraktion festgelegt wird (man beobachtet bei einfachen Alkylradikalen keine Umlagerungen), spiegelt die Produktverteilung die unterschiedlichen Geschwindigkeiten dieses Schritts wider. Offensichtlich wird eine tertiäre C–H-Bindung durch ein angreifendes Halogenatom schneller gespalten als eine primäre C–H-Bindung. Wieso? Da sowohl das angegriffene Alkan (2-Methylbutan) als auch das angreifende Teilchen ($\text{X}\cdot$) identisch sind, muss die Ursache des Geschwindigkeitsunterschieds im gebildeten Alkylradikal liegen. Ein tertiäres Alkylradikal bildet sich schneller als ein primäres. Der Grund hierfür ist die unterschiedliche thermodynamische Stabilität der gebildeten Alkylradikale. Zwei Punkte sind in diesem Zusammenhang zu klären:

- Wieso bildet sich das thermodynamisch stabilere Produkt, das höher substituierte Alkylradikal, schneller?
- Wieso ist die Selektivität nicht für alle Halogene identisch, obwohl jeweils die gleiche Reaktion stattfindet und die gleichen Alkylradikale gebildet werden?

4.7.3 Stabilität von Alkylradikalen

Betrachten wir die Energiebilanz der Abstraktion der verschiedenen H-Atome im 2-Methylbutan, so sehen wir, dass die Bindungsdissoziationsenergie in der Reihe primär > sekundär > tertiär abnimmt (► Abbildung 4.11). Da das Edukt identisch ist und die gleiche Reaktion stattfindet (Abspaltung eines H-Atoms), kann ein Unterschied in den Bindungsenergien nur bedeuten, dass die gebildeten Radikale thermodynamisch unterschiedlich stabil sind.

BDE in kJ/mol
 $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$: 440
 primäres C–H: 410
 sekundäres C–H: 395
 tertiäres C–H: 389

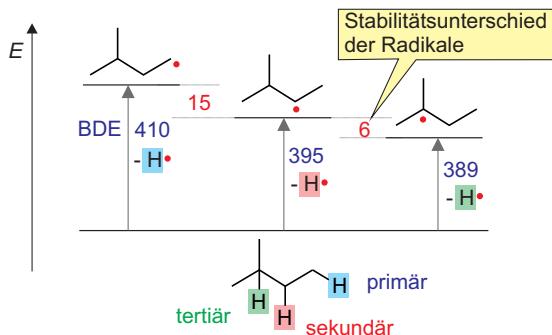
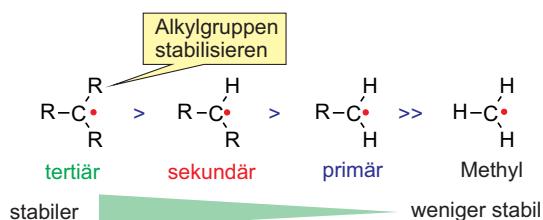


Abbildung 4.11: Unterschiedliche Stabilität von Alkylradikalen. Ausgehend vom gleichen Alkan Isopentan wird unterschiedlich viel Energie benötigt, um ein primäres, sekundäres oder tertiäres H-Atom abzuspalten. Der Unterschied in den Bindungsdissoziationsenergien BDE entspricht unmittelbar dem Unterschied in der thermodynamischen Stabilität der gebildeten Alkylradikale (Angaben in kJ/mol).

Ein tertiäres Radikal ist also 6 kJ/mol stabiler als ein sekundäres und dieses wiederum ist 15 kJ/mol stabiler als ein primäres. Beim Vergleich mit der BDE der C–H-Bindung im Methan (440 kJ/mol) sieht man, dass das Methylradikal noch einmal deutlich instabiler ist als ein primäres Alkylradikal. **Die Stabilität von Alkylradikalen nimmt mit zunehmendem Substitutionsgrad zu.**

Alkylgruppen stabilisieren Radikale.



Alkylradikale haben ein Valenzelektron zu wenig am zentralen C-Atom, es sind daher **schwache Elektrophile**. Substituenten, die zusätzliche Elektronendichte zum zentralen C-Atom des Radikals hin verschieben können (**elektronenschiebende Substituenten**), stabilisieren daher das Radikal, da so die Elektronenlücke am Radikalzentrum verringert wird. Die Gründe für die elektronenschiebenden Eigenschaften von Alkylgruppen werden wir im nächsten Kapitel ausführlich diskutieren (► Kapitel 4.8). Die gleiche **Stabilitätsreihenfolge tertär > sekundär > primär > Methyl** werden wir später bei den Carbeniumionen, ebenfalls elektrophilen Teilchen, wieder antreffen (► Kapitel 5.6.2).

Elektrophil = Teilchen mit erniedrigter Elektronendichte

Copyright

Daten, Texte, Design und Grafiken dieses eBooks, sowie die eventuell angebotenen eBook-Zusatzdaten sind urheberrechtlich geschützt. Dieses eBook stellen wir lediglich als **persönliche Einzelplatz-Lizenz** zur Verfügung!

Jede andere Verwendung dieses eBooks oder zugehöriger Materialien und Informationen, einschließlich

- der Reproduktion,
- der Weitergabe,
- des Weitervertriebs,
- der Platzierung im Internet, in Intranets, in Extranets,
- der Veränderung,
- des Weiterverkaufs und
- der Veröffentlichung

bedarf der **schriftlichen Genehmigung** des Verlags. Insbesondere ist die Entfernung oder Änderung des vom Verlag vergebenen Passwort- und DRM-Schutzes ausdrücklich untersagt!

Bei Fragen zu diesem Thema wenden Sie sich bitte an: **info@pearson.de**

Zusatzdaten

Möglicherweise liegt dem gedruckten Buch eine CD-ROM mit Zusatzdaten oder ein Zugangscode zu einer eLearning Plattform bei. Die Zurverfügungstellung dieser Daten auf unseren Websites ist eine freiwillige Leistung des Verlags. **Der Rechtsweg ist ausgeschlossen.** ZugangsCodes können Sie darüberhinaus auf unserer Website käuflich erwerben.

Hinweis

Dieses und viele weitere eBooks können Sie rund um die Uhr und legal auf unserer Website herunterladen:

<https://www.pearson-studium.de>



Pearson