

Die Radikalische Substitution

Alkane sind im Vergleich zu den Alkenen sehr reaktionsträge. Alkane zählen zu den gesättigten, Alkene zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Weitestgehend werden die Alkane verbrannt und dienen der Energieerzeugung. Man kann sie allerdings auch als Ausgangspunkt in das Reich der organischen Verbindungen benutzen, indem man sie mit Halogenen umsetzt.

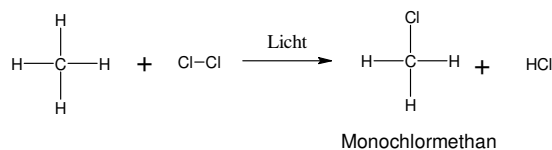
Die Versuche

- Heptan + Brom
- Methan + Chlor (theoretisch)

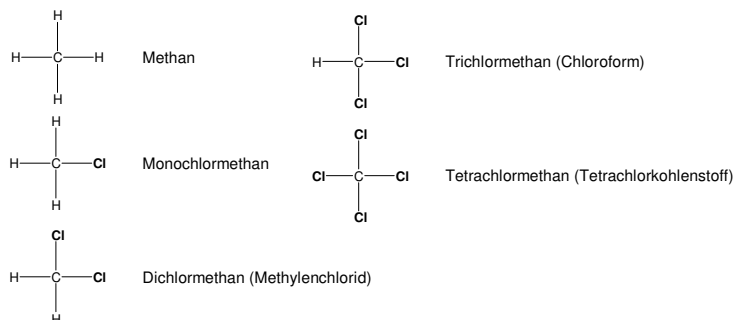
Der Reaktionsablauf

Bei den obigen Versuchen entstehen süßlich riechende organische Halogenverbindungen (Beilsteinprobe) und der entsprechende Halogenwasserstoff (Reaktion mit Silbernitrat bzw. BTB). Die Reaktionen laufen unter dem Einfluss von Licht ab. Wobei die Chlorierung nur mit blauem Licht, nicht aber mit rotem Licht möglich ist. Der Einfachheit halber sollen die folgenden Betrachtungen am Beispiel der Reaktion von Methan mit Brom erläutert werden.

Das Alkan Methan CH_4 reagiert unter dem Einfluss des Lichtes mit Halogenen. Bei der Reaktion mit Chlorgas können vier verschiedene Stoffe entstehen.



Auch die anderen Wasserstoffatome können durch Chloratome ersetzt werden. Entsprechend entstehen Dichlormethan (Methylenchlorid), Trichlormethan (Chloroform) und Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff).



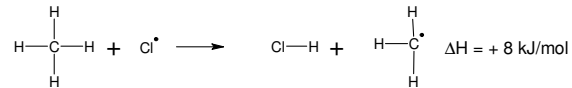
Die Reaktion von Chlor mit Methan nennt man **Substitution**. Als Substitution bezeichnet man den Austausch einzelner Atome oder Atomgruppen im Molekül einer organischen Verbindung gegen andere Atome oder Atomgruppen. Bei der Reaktion mit Halogenen wird diese Umsetzung auch Halogenierung genannt.

Der Reaktionsmechanismus

Die durch Licht aktivierte Chlorierung des Methans verläuft in drei Stufen:

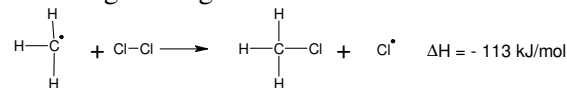
1. Zunächst findet eine **Startreaktion** statt, bei der die Chlormoleküle mit Lichtenergie aufgespalten werden. Die entstandenen Chloratome werden als **Radikale** bezeichnet. Radikale sind Molekülreste oder freie Atome mit einem freien Elektron.
2. Nach der Startreaktion findet die **Kettenbildungsreaktion** statt.

- a. Reaktion eines Chlorradikals mit einem Methanmolekül:



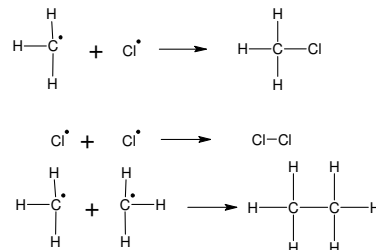
Bei der Reaktion wird ein wenig Energie benötigt. Diese wird durch die thermische Energie der Teilchen allerdings leicht aufgebracht

- b. Das entstehende Methylradikal reagiert dann mit Chlormolekülen, wobei dann ein größerer Energiebetrag frei wird.



Diese beiden Reaktionen könnten nun in beliebigem Maße stattfinden, wenn es nicht zur Reaktion von Radikalen untereinander käme.

3. Reagieren die Radikale untereinander, so kommt es zum Abbruch der Kettenbildungsreaktion. Dieser Vorgang wird dann als **Abbruchreaktion** bezeichnet. Bei der Beispielreaktion gibt es drei Möglichkeiten der Abbruchreaktion:



Die Bedeutung des Lichtes

Bei der Startreaktion werden Chlormoleküle durch Licht in Radikale aufgespalten. Dazu wird eine Energie von 243000 J/mol benötigt. Mit der Formel $E = h \cdot f$ lässt sich damit auch die Frequenz und die Wellenlänge des benötigten Lichtes errechnen.

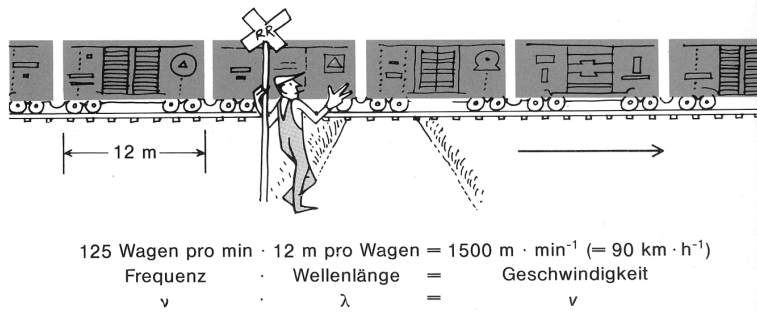
$$E = h \cdot f \quad f = E / h \quad (h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$$

Der Wert muss allerdings noch durch die Avogadrosche Zahl dividiert werden, da sich die Energiewerte auf ein Mol eines Stoffes beziehen.

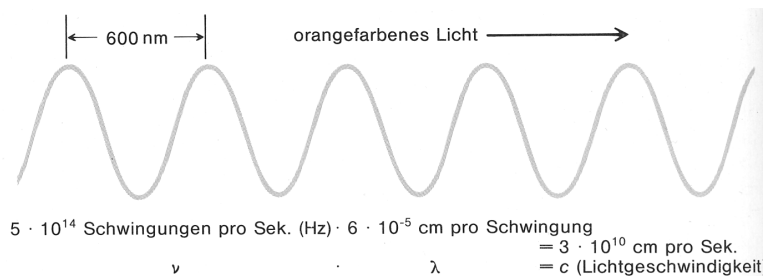
$$f = \frac{243000 \text{ J} \cdot \text{mol}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}} = 6,08 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

Aus der Frequenz kann nun die Wellenlänge $\lambda = c / f$ bestimmt werden. Für die Spaltung von Chlormolekülen wird nach der Berechnung mindestens das Licht der Wellenlänge 490 nm benötigt, das entspricht etwa blauem Licht.

Eine Aufspaltung der C-H-Bindung ist bei Tageslicht nicht zu erwarten, da eine Energie von 410,6 kJ/mol erst bei ultravioletter Strahlung mit einer Wellenlänge von 290 nm auftritt.

Herleitung des Zusammenhangs: $v = \lambda \cdot f$ 

Geschwindigkeit ist gleich Frequenz mal periodisch wiederkehrende Einheitslänge (Wagenlänge oder Wellenlänge orangefarbenen Lichts)

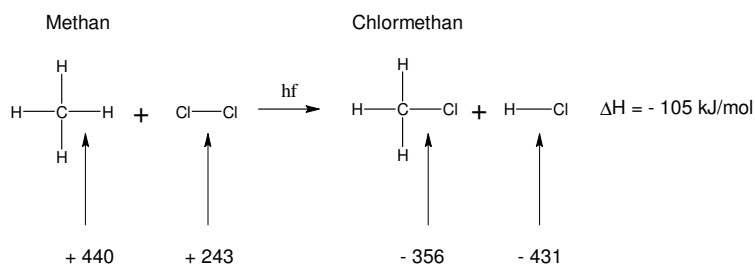


aus Dickerson Geis, S.132

Energetische Betrachtungen

(nach Vollhardt, S.90)

Versucht man herauszufinden, weshalb die Chlorierung von Methan entweder erst bei Temperaturen oberhalb von 300 °C oder bei Bestrahlung mit blauem Licht abläuft, so betrachtet man zweckmäßigerweise die Gesamtreaktion. Dabei werden eine C – H – Bindung im Methan ($\Delta H^\circ = 440$ kJ/mol) und eine Cl – Cl – Bindung ($\Delta H^\circ = 243$ kJ/mol) aufgebrochen, die C – Cl – Bindung ($\Delta H^\circ = 356$ kJ/mol) und die H – Cl – Bindung ($\Delta H^\circ = 431$ kJ/mol) werden neu geknüpft. Die neu gebildeten Bindungen sind also um 105 kJ/mol energieärmer als die aufgebrochenen. Insgesamt ist die Reaktion somit exotherm

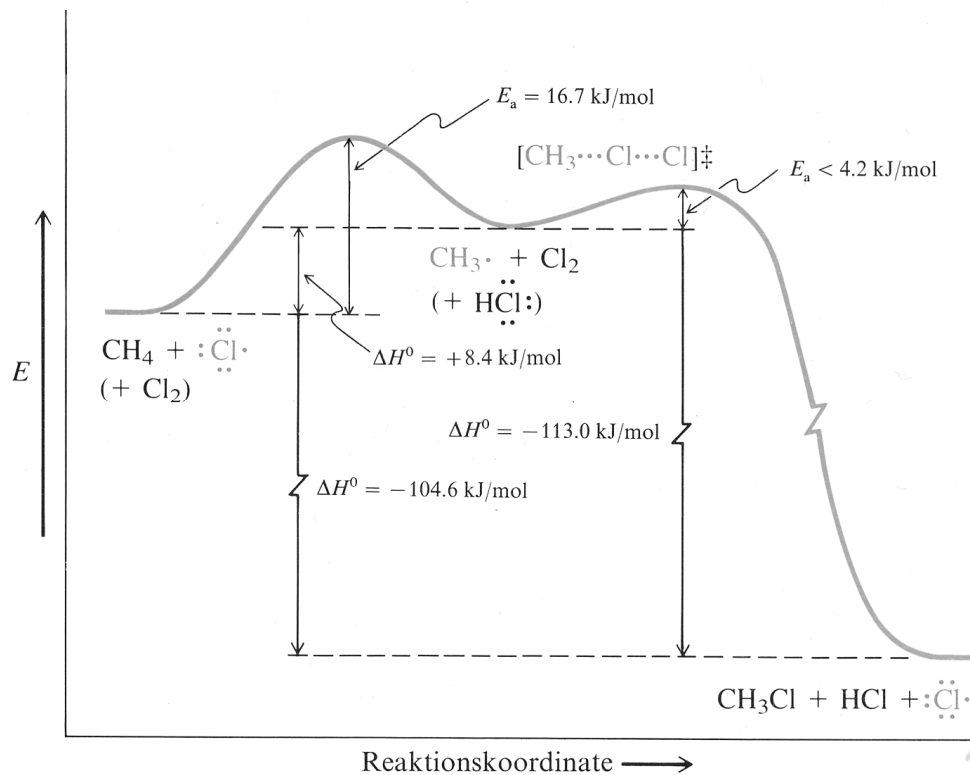


Es stellt sich die Frage, weshalb diese Reaktion nicht spontan bei Zimmertemperatur abläuft, die Gesamtenergiebilanz spricht dafür.

Offensichtlich muss in dieser Reaktionsfolge an einer Stelle die Aktivierungsenergie besonders hoch sein. Man sollte also die einzelnen Reaktionsschritte betrachten.

Schritt 1: Kettenstart

Diese Energie wird von den Lichtquanten des blauen Lichts bereitgestellt.



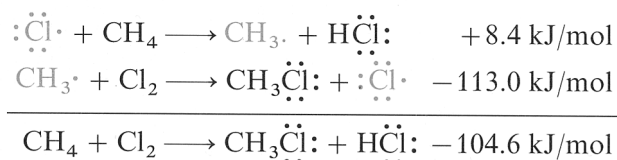
Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit

Für den Schritt 2 wird eine relativ hohe Aktivierungsenergie (16,7 kJ/mol) benötigt, die aus der thermischen Bewegung der Teilchen stammt (s.o.).

Für den Schritt 3 ist nur eine äußerst geringe Aktivierungsenergie notwendig (< 4,2 kJ/mol). Die Höhe des „Aktivierungsberges“ bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Schrittes. Für die Gesamtreaktion, die sich als Folge von zwei Reaktionsschritten ergibt, gilt, dass der langsamste Schritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. Ähnlich wie in einem Konvoi, auch hier bestimmt das langsamste Fahrzeug die Geschwindigkeit des Konvois. In unserem Fall ist dies der Reaktionsschritt 2, der die höhere Aktivierungsenergie besitzt.

Gesamtreaktion

Beide Teilreaktionen addiert ergeben die Gesamtreaktion:



Diese Reaktionsschritte laufen so lange ab, bis die eingesetzten Stoffe verbraucht sind.

Kettenabbruchreaktionen

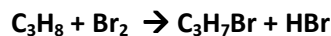
Kettenabbruchreaktionen sind relativ selten, da die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens solcher Radikale relativ selten ist. Möglicherweise machen diese Schritte den Energiedifferenzbetrag zwischen Gesamtreaktion und Summe der Teilreaktionen von 0,4 kJ/mol (105 kJ/mol – 104,6 kJ/mol) aus.

Unterschiedliche Stabilität von Radikalen

(Abb. aus OC-Schroedel, S. 66)

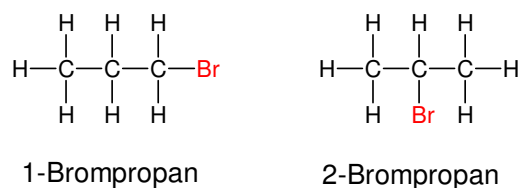
Orientierung der Halogenierung bei der radikalischen Substitution

Betrachten wir zunächst folgende Reaktion von Propan und Brom:



Bei genauerer Betrachtung der Strukturformel des Brompropan stellt sich die Frage, an welcher Stelle die Substitution des Wasserstoffs durch das Brom Atom stattgefunden hat.

Möglich ist die Bildung von 1-Brompropan und 2-Brompropan:



Das Propanmolekül besitzt sechs primäre und zwei sekundäre C-H Bindungen, an denen die Reaktion stattfinden kann. Man würde demnach eine Verteilung der Isomere im Verhältnis von 3:1 erwarten. Tatsächlich beobachtet man aber ein Verhältnis von 1:1.

Dieses Phänomen lässt sich mit Hilfe des Induktiven Effekts (kurz I-Effekt) erklären.

Der Induktive Effekt besagt, dass Atome innerhalb eines Moleküls Elektronen verschieben können. Man unterscheidet zwischen dem positiven und dem negativen I-Effekt.

Atome oder Atomgruppen, die einen –I-Effekt aufweisen ziehen Elektronen von anderen Atomen innerhalb des Moleküls an. Dies lässt sich leicht durch die unterschiedliche Elektronegativität der einzelnen Atome begründen.

Als Beispiel für diesen Effekt kann Chlormethan dienen. Das Chloratom hat eine höhere Elektronegativität als der Kohlenstoff und zieht dessen Elektronen zu sich. Als Folge bildet sich eine polarisierte Atombindung. Das Cl-Atom erhält eine negative, das Kohlenstoffatom eine positive Teilladung.

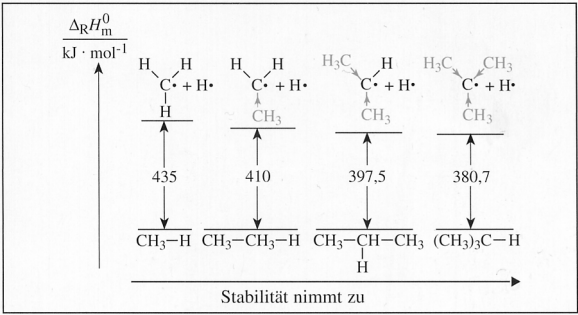
Der +I-Effekt lässt sich bisweilen nicht hundertprozentig begründen. Fakt ist, dass bestimmte Atome bzw. Moleküle eine elektronenschiebende Wirkung haben.

Im Gegensatz zum –I-Effekt ziehen diese die Elektronen nicht an, sondern schieben sie einem anderen Atom im Molekül zu. Der Methyl-Rest gehört zu einem solchen Molekül, das einen +I-Effekt ausübt.

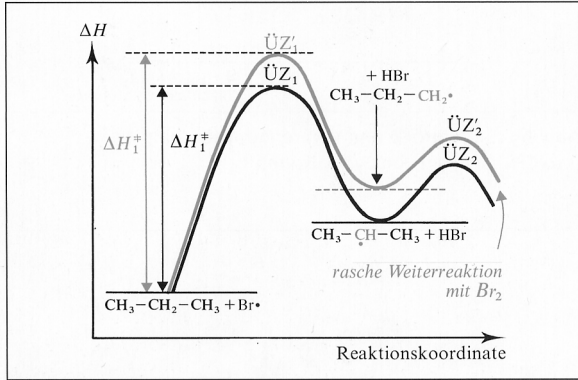
Dieser +I-Effekt im Propanmolekül hat zur Folge, dass sekundäre Radikale des Propans energieärmer und damit stabiler sind als primäre. Es wird also weniger Energie benötigt ein Wasserstoffatom am sekundären C-Atom abzuspalten als am primären.

Die Halogenierung findet also bevorzugt am sekundären C-Atom statt.

Damit ist die Bildung beider Isomere im Verhältnis 1:1 zu erklären.



Relative Stabilität von Alkyl-Radikalen



Enthalpiediagramm der Bromierung von Propan