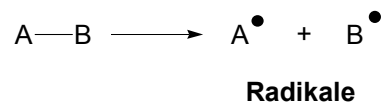


Reaktionen von Alkanen

Werden durch chemische Reaktionen aus kovalenten Ausgangsstoffen neue Elementkombinationen gebildet, so müssen zuvor die Bindungen zwischen den Komponenten der Ausgangsverbindungen gelöst werden.

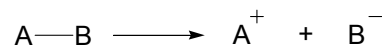
Homolytische Spaltung

Im Zuge der Spaltung erhält jedes Atom ein Elektron. Es entstehen sehr reaktionsfähige Radikale, die ihre Reaktivität dem ungepaarten Elektron verdanken. In der Regel können Radikale nicht isoliert werden. Allerdings können Radikale und Atome in geringen Konzentrationen bei Reaktionen als **Intermediate** auftreten. **Bsp.:** Oxidation von Fett, die zu verdorbenem Essen führen kann. Homolytische Spaltung lassen sich in unpolaren Lösungsmitteln oder der Gasphase beobachten.



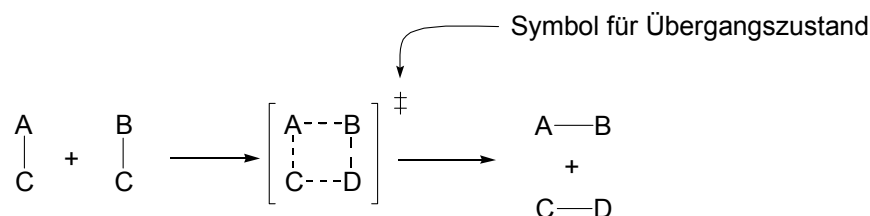
Heterolytische Spaltung

Bei der heterolytischen Spaltung übernimmt eines der Atome die beiden Bindungselektronen. Dieser Prozess führt zu einem Kation und einem Anion. Die Anionen haben ein freies Elektronenpaar und heißen **Nucleophile** (kernsuchend). Die Kationen, z.B. A^+ haben Elektronenmangel und werden **Elektrophile** (elektronensuchend) genannt. Heterolytische Spaltungen passieren normalerweise in polaren Lösungsmitteln, die in der Lage sind, Ionen zu stabilisieren. Zudem müssen die Elektronegativitäten an A und B die Bildung die entsprechenden Ladungen stabilisieren.



Pericyclische Reaktionen

Bei den pericyclischen Reaktionen, die **intramolekular** (= innerhalb desselben Moleküls) oder **intermolekular** (= zwischen zwei oder mehreren Molekülen) ablaufen können, werden Bindungen gleichzeitig gespalten und neu ausgebildet. Im Übergangszustand der Reaktion werden die Elektronen in einem cyclischen Arrangement neu verteilt (Perimeter = Kreis).



--- partiell gebrochene bzw. geknüpftete Bindung

Grundbegriffe organisch-chemischer Reaktionen

Bei der Umwandlung einer Struktur in eine andere muss man zwischen Gleichgewicht und Geschwindigkeit unterscheiden.

1. **Chemische Thermodynamik:** beschäftigt sich mit Energieänderungen, wenn konformative Änderungen oder chemische Reaktionen passieren. Im Prinzip bestimmt Thermodynamik bis zu welchem Grad eine Reaktion vollständig abläuft.
2. **Chemische Kinetik:** betrifft die Geschwindigkeit oder Rate mit der sich die Konzentrationen von Molekülen ändern (Reaktionsgeschwindigkeit).

Oftmals hängen die beiden Phänomene eng miteinander zusammen: Reaktionen, die thermodynamisch stark begünstigt sind, verlaufen oft sehr schnell. Allerdings gibt es auch Ausnahmen. Manche Reaktionen sind schneller als andere, obwohl sie in einem vergleichsweise weniger stabilen Produkt resultieren.

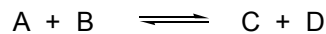
Bezeichnung: Eine Reaktion, die zum stabilsten Produkt führt, verläuft unter **thermodynamischer Kontrolle**. Eine Reaktion, bei der das erhaltene Produkt dasjenige ist, welches am schnellsten gebildet wird, verläuft unter **kinetischer Kontrolle**.

Chemisches Gleichgewicht

Alle chemischen Reaktionen sind grundsätzlich reversibel. Ändern sich die Konzentrationen von Reaktanden und Produkten nicht mehr, befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht. Oftmals liegt das Gleichgewicht stark auf einer Seite, z.B. der Produktseite mit > 99%. In diesem Fall ist die Reaktion vollständig und man lässt dann den Pfeil für die Rückreaktion weg. Gleichgewichte werden durch Gleichgewichtskonstanten K beschrieben.

Gleichgewicht: Division der arithmetischen Produkte der Konzentrationen der Komponenten der rechten Seite durch die arithmetischen Produkte der Konzentrationen der Komponenten der linken Seite. Ein großer Wert für K bedeutet, dass eine Reaktion vollständig ablaufen sollte. Man sagt, sie besitzt eine **große Triebkraft**.

Chemisches Gleichgewicht



$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Ist eine Reaktion beendet, wurde eine bestimmte Energie freigesetzt. Diese Energie (genaugenommen die sogenannte Gibbs'sche freie Enthalpie, Standardenthalpie ΔG°) steht mit der Gleichgewichtskonstanten in direkter Beziehung.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log K \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

$$R = \text{Gaskonstante} = 8.31 \text{ J grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

T = Temperatur in Kelvin

bei Raumtemperatur (25 °C, 298 °K) gilt:

$$\Delta G^\circ = -5.69 \log K \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

ΔG° = freie Energie einer Reaktion mit den Molekülen in ihren Standardzuständen (ideale molare Lösungen).

Tabelle: Gleichgewicht und freie Enthalpie für $K = [B] / [A]$

K	B	A	ΔG° [kJ mol ⁻¹ bei 25 °C]
0.01	0.99	99.0	+11.42
0.1	9.1	90.9	+5.69
0.33	25	75	+2.72
1	50	50	0
2	67	33	-1.72
3	75	25	-2.72
4	80	20	-3.43
5	83	17	-3.97
10	90.9	9.1	-5.69
100	99.0	0.99	-11.42
1000	99.9	0.1	-17.11
10000	99.99	0.01	-22.84

Merke: Ein ΔG° von etwa 10 kJ mol⁻¹ bedeutet etwa ein K von 100 : 1 (fast vollständig).

Die **Änderung der freien Enthalpie** hängt von **Änderungen in Bindungsstärken** und dem **Ausmaß an Ordnung** im System ab.

Die freie Energie kann in einen Enthalpie- und Entropieterm aufgeteilt werden.

Änderung der Gibbs Freien Standard Enthalpie

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

T in Kelvin, ΔH° in kJ mol^{-1} , ΔS° in $\text{J Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (entropy units, e.u.)

Enthalpie-Änderung: Wärmeentwicklung einer Reaktion bei konstantem Druck. Enthalpieänderungen bei chemischen Reaktionen beziehen sich meistens auf Änderungen der Bindungsstärken während einer Reaktion. Das heißt, der Wert von ΔH° kann durch Subtraktion der Summe der Bindungsstärken der neuen Bindungen von den Bindungsstärken der gebrochenen Bindungen abgeschätzt werden. Kann zum Teil aus Tabellen entnommen werden.

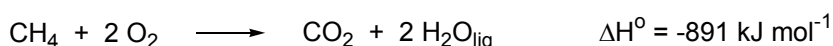
Änderung der Enthalpie während einer Reaktion

$$\Delta H^{\circ} = \text{Summe der Bindungsstärken der gebrochenen Bindungen} - \text{Summe der Bindungsstärken der gebildeten Bindungen}$$

Negativ, falls die neuen Bindungen stärker sind als die gebrochenen (exotherme Reaktion).

Umgekehrt: endotherme Reaktion (Wärme absorbierender Prozess).

Bsp.: Verbrennungsprozesse (Bildung von starken OH- und C=O-Bindungen)

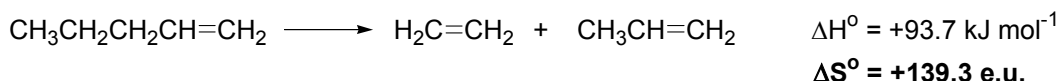


Bedeutung von ΔS° : Die Entropieänderung ist ein **Maß für die Änderung der Ordnung im System**.

Der Wert von ΔS° nimmt mit zunehmender Unordnung zu. Wegen des Minuszeichens vor dem $T \times \Delta S^{\circ}$ -Term bringt ein positiver ΔS° -Wert einen negativen und somit günstigen Beitrag zur freien Enthalpie. Mit anderen Worten Ordnung zu Unordnung ist thermodynamisch begünstigt.

Unordnung in einer chemischen Reaktion: Betrachtung einer Reaktion bei der sich die Zahl der reagierenden Moleküle von der Zahl der Produktmoleküle unterscheidet.

Bsp.: Starkes Erhitzen von 1-Penten ergibt Ethen und Propen. Aus einem Molekül bilden sich zwei Moleküle, Unordnung nimmt zu (größere Freiheit in der Bewegung).

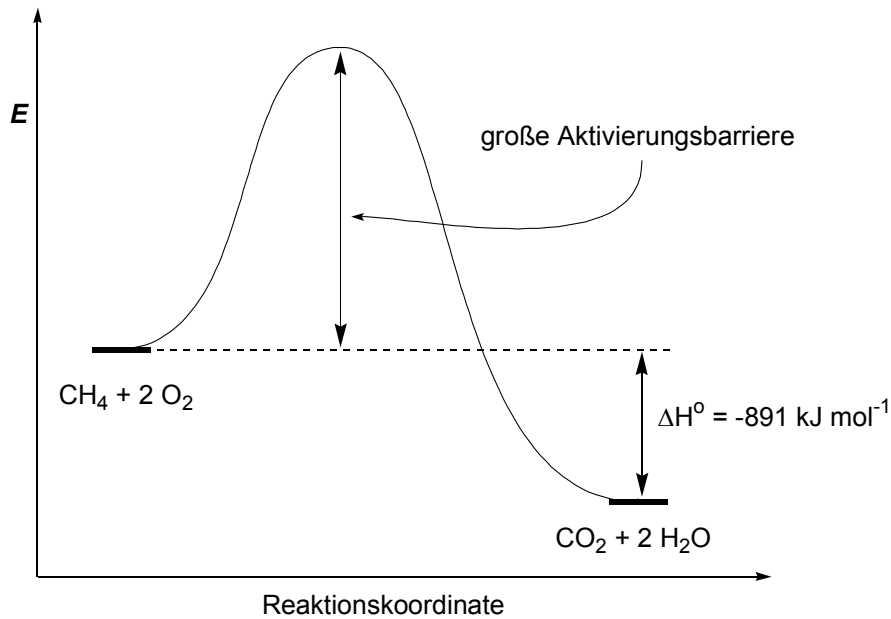


Umgekehrt nimmt die Entropie bei Additionsreaktionen (z.B. HCl + Ethen ergibt Chlorethan) ab, da aus zwei Molekülen eines entsteht.

Die Rate einer Reaktion hängt von der Aktivierungsenergie ab

Wie schnell stellt sich ein Gleichgewicht ein?

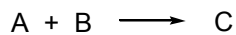
Bsp.: Verbrennung von Methan setzt riesige Mengen an Energie frei. Allerdings ist bekannt, dass sich Methan nicht spontan bei Raumtemperatur entzündet. Umgekehrt sind die Barrieren der Rotation E_a bei Alkanen (vgl. Butan) sehr gering. Das heißt, die Verbrennung von Methan hat eine hohe Aktivierungsbarriere. Eine einfache Erklärung liegt darin, dass partielle Bindungsbrüche in der Regel vor partiellen Bindungsbildungen passieren. Das bedeutet, bevor Energie frei wird, muss zunächst Energie investiert werden, um Bindungen zu brechen. Im Übergangszustand wird die aufgewandte Energie durch eine entsprechende Energiefreisetzung kompensiert.



Die Konzentration von Reaktanden beeinflusst die Reaktionsraten

In vielen Transformationen erhöht sich die Reaktionsrate, wenn man die Konzentration von einem oder mehreren Reaktanden erhöht.

Bsp.: Bimolekulare Reaktion; am Übergangszustand sind zwei Moleküle beteiligt.



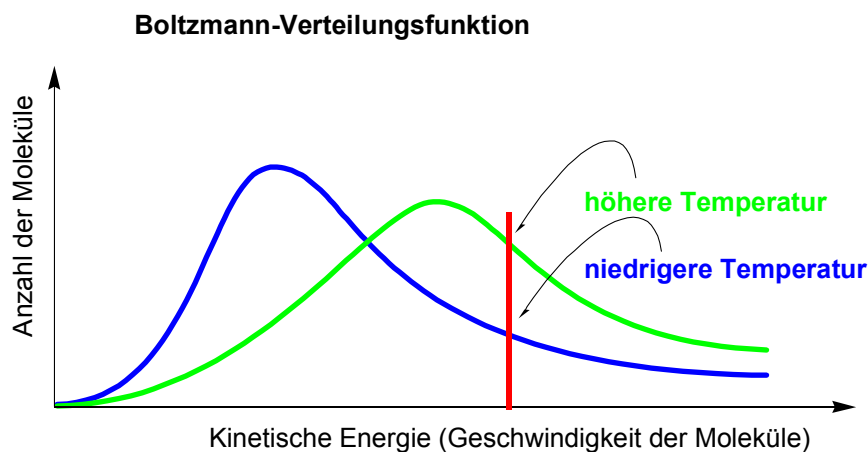
$$\text{Rate (Bildung von C)} = k [A] [B] \quad [\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}]$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (rate constant)

Die **Arrhenius-Gleichung** beschreibt den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsrate. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu schnelleren Reaktionen. Erhitzt man Moleküle erhöht sich deren kinetische Energie. Das heißt, ein größerer Teil der Moleküle besitzt ausreichend Energie um die Aktivierungsbarriere zu überwinden.

Faustregel: Eine Temperaturerhöhung um 10 Grad führt zu einer 2- bis 3-fachen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die **Boltzmann-Verteilungsfunktion** bringt die Verteilung der Energie auf die Zahl der Moleküle zum Ausdruck. Die Funktion ist temperaturabhängig. Bei höherer Temperatur haben mehr Moleküle eine höhere Energie.



Der schwedische Chemiker Arrhenius (1859-1927) erkannte die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Die Messdaten gehorchen folgender Gleichung:

Arrhenius Gleichung

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

A = maximale Reaktionsrate, die die Reaktion haben würde, wenn jedes Molekül genügend Energie besitzen würde, um die Aktivierungsbarriere zu überwinden.

Hohe Temperaturen: E_a/RT ist sehr klein, $e^{-E_a/RT}$ nähert sich dem Wert 1 ($e^{-0.01} = 0.99$), k entspricht praktisch A.

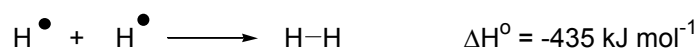
Jede Reaktion hat ihren charakteristischen A-Wert.

Alkane sind organische Chemikalien ohne funktionelle Gruppen

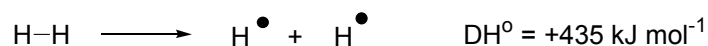
Durch Bindungsdissoziation können aus Alkanen aber letztendlich für die Synthese wichtige Verbindungen produziert werden (= Funktionalisierung). Eine wichtige Funktionalisierungs-Reaktion von Alkanen ist die **Halogenierung** (ein H-Atom wird durch ein Halogenatom ersetzt).

Stärke von Bindungen: Radikale

Zwei H-Atome reagieren zu Wasserstoff unter Freisetzung von Wärme (exotherme Reaktion).



Umgekehrt, erfordert der Bruch einer Bindung durch homolytische Spaltung die gleiche Menge an Wärme (Energie). Dies wird Bindungsdissoziationsenergie DH° (= Bindungsstärke) genannt. Dissoziationsenergien beziehen sich nur auf **homolytische Bindungsbrüche!**



Wegen des ungepaarten Elektrons sind Atome und Radikale in der Regel sehr reaktiv. Oftmals treten Radikale in geringen Konzentrationen als Intermediate bei Reaktionen auf.

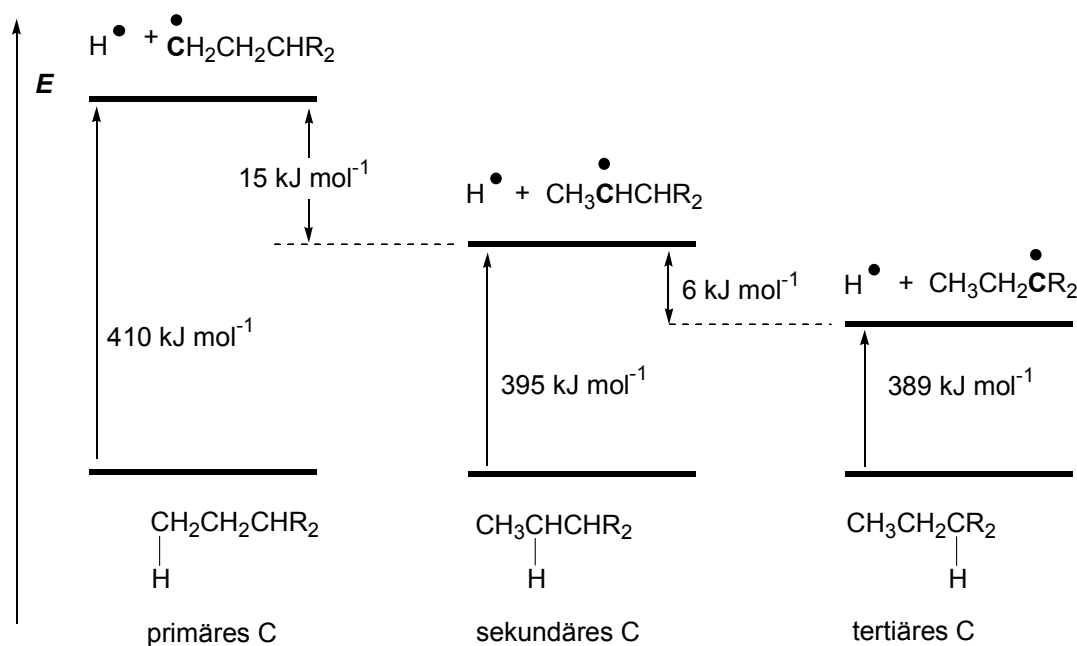
Bindungsenergien von C-H und C-C-Bindungen

Tabelle: Bindungsdissoziationsenergien für einige Alkane [kJ mol^{-1}]

Verbindung	DH°	Verbindung	DH°
CH ₃ -H	439	CH ₃ -CH ₃	376

C_2H_5-H	410	$C_2H_5-CH_3$	360
$(CH_3)_2CH-H$	395	$C_2H_5-C_2H_5$	343
$(CH_3)_3C-H$	389	$(CH_3)_2CH-CH_3$	360
		$(CH_3)_3C-CH_3$	351
		$(CH_3)_3C-C(CH_3)_3$	301

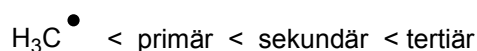
- Bindungsenergien nehmen ab in der Reihe Methan, primäres, sekundäres C, tertiäres C.
- Ein ähnlicher Trend ist für C-C-Bindungen zu beobachten.



Grund: Radikale haben unterschiedliche Stabilitäten

Die Stabilität von Radikalen nimmt in der Reihe primär, sekundär, tertiär zu. Als Konsequenz reduziert sich die Energie diese zu erzeugen.

Stabilität von Alkyradikalen



Struktur der Alkyradikale: Hyperkonjugation

Radikalzentren werden durch Elektronen-Delokalisation benachbarter C-H oder C-C σ -Bindungen in das halb leere p-Orbital stabilisiert. Voraussetzung ist, dass diese σ -Bindungen annähernd parallel zum p-AO positioniert sind (wie bei einer π -Bindung). Dieses Phänomen wird **Hyperkonjugation** genannt. Radikale nehmen eine planare Konfiguration ein, mit einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff und einem einfach besetzten p-Orbital.

Unterscheidung: Resonanz durch π -artigen Überlapp von p-Orbitalen; Hyperkonjugation ist π -artiger Überlapp unter Einbeziehung von σ -Orbitalen

Im Methylradikal ist keine Hyperkonjugation möglich. Vom Ethan zum tertiär-Butylradikal gehend nimmt die Zahl der hyperkonjugativen (stabilisierenden) Wechselwirkungen zu.

Abbildung: Änderung der Hybridisierung bei der Bildung eines Methylradikals aus Methan

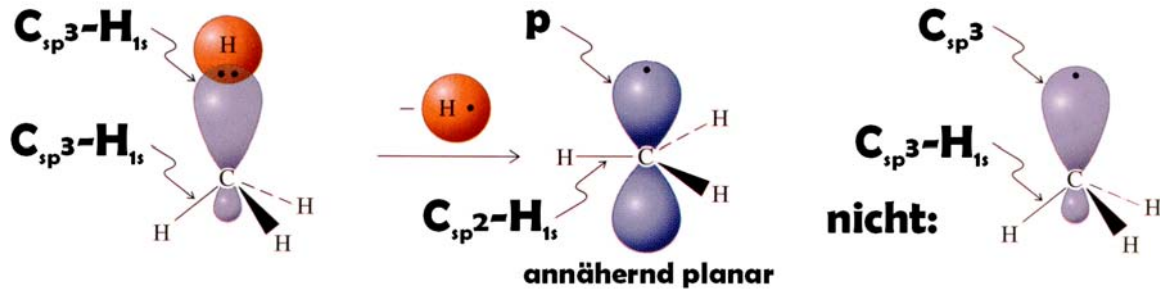
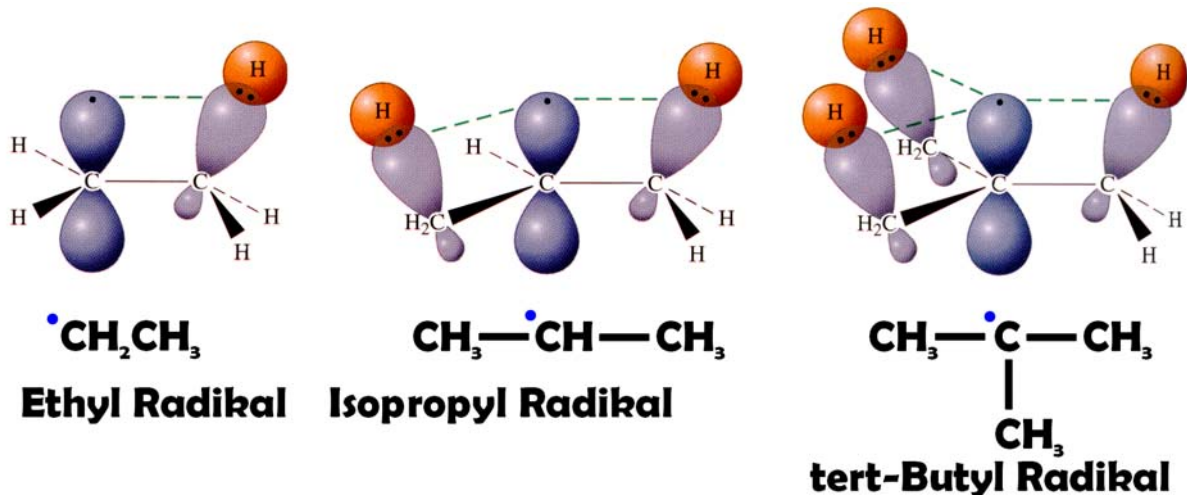


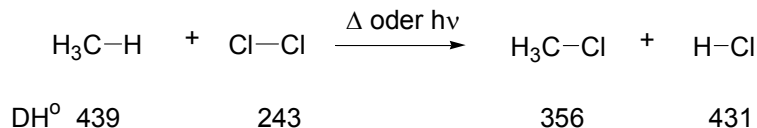
Abbildung: Hyperkonjugation (grüne gestrichelte Linien) resultiert aus der Verteilung von Elektronendichte aus den besetzten sp^3 Hybridorbitalen in die partiell gefüllten p-Orbitale. Die Delokalisation der Elektronendichte hat insgesamt einen stabilisierenden Effekt.



Der homolytische Bruch von C-H und C-C-Bindungen in Alkanen wird bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen genutzt (Crack-Prozess). Man erreicht dies heute mit Hilfe von Katalysatoren bei etwa $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Chlorierung von Methan: Radikalkettenmechanismus

Erhitzt man Methan und Chlorgas oberhalb von $300\text{ }^\circ\text{C}$ oder bestrahlt die Mischung, bildet sich Chlormethan und HCl Gas. Weitere Substitutionen können zu Dichlormethan (CH_2Cl_2), Trichlormethan (CHCl_3 , Chloroform) und Tetrachlormethan (CCl_4 , Tetrachlorkohlenstoff) führen. Energetische Betrachtungen zeigen, dass der Prozess möglich, d.h. exotherm sein sollte.



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \text{Energieaufwand} - \text{Energiegewinn} \\ &= \sum \text{DH}^\circ (\text{gebrochene Bindg.}) - \sum \text{DH}^\circ (\text{gebildete Bindg.}) \\ &= (439 + 243) - (356 + 431) \\ &= -105 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Mechanismus

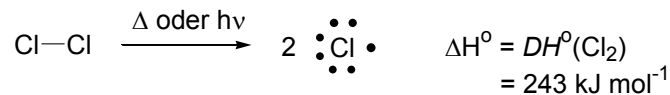
Unter Mechanismus einer Reaktion versteht man eine detaillierte Schritt für Schritt Beschreibung der Bindungsänderungen. Der Mechanismus zeigt die Reihenfolge der Bindungsbrüche und -bildungen

auf, sowie die dazugehörigen Energieänderungen. Diese Informationen sind wichtig um die Reaktion optimieren, sicher durchführen und Nebenprodukte unterdrücken zu können.

Chlorierung von Methan besteht aus 3 Stufen: **Initiierung**, **Propagierung**, **Terminierung**

Initiierung

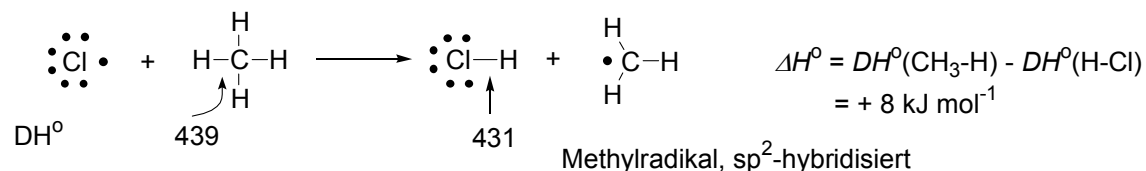
Der erste Schritt ist die Hitze- oder Lichtinduzierte homolytische Spaltung der Cl-Cl-Bindung (schwächste Bindung, Abstoßung der freien Elektronenpaare an den Chloratomen). Dieser Schritt generiert reaktive Spezies, Chloratome, die für die weiteren Schritte essentiell sind.



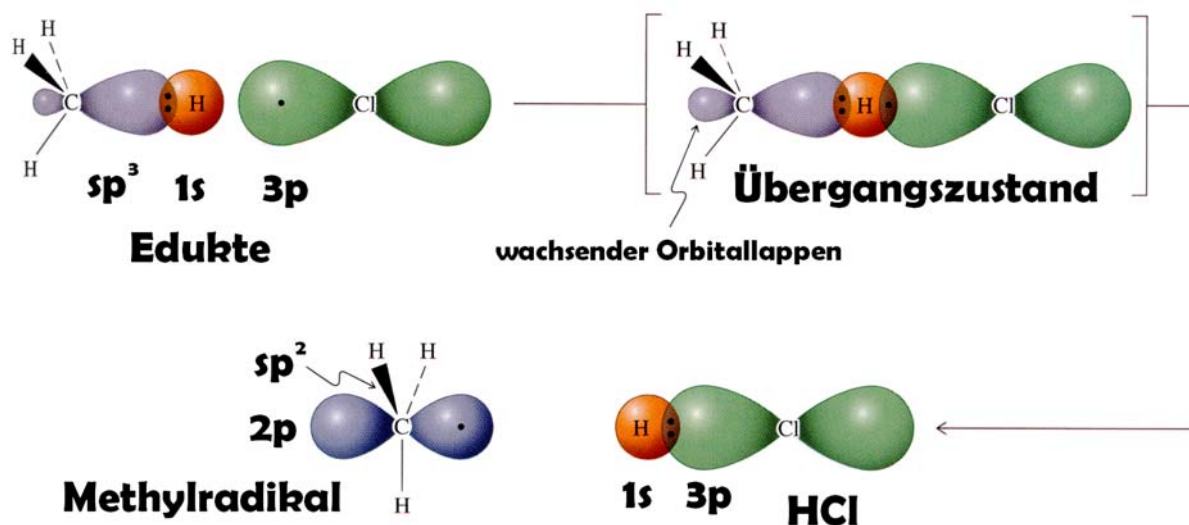
Beobachtung: Bereits wenige Chloratome reichen, um in der Weiterreaktion eine große Menge Methan umzusetzen.

Interpretation: Die folgenden Schritte sind selbsterhaltend (self-propagating).

Propagation-Schritt 1: Zunächst greift ein Chloratom Methan an und abstrahiert ein H-Atom unter Bildung von HCl und einem Methylradikal.

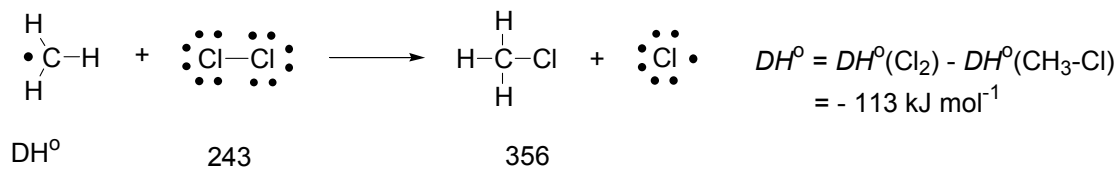


Der ΔH° -Wert für diese Transformation ist positiv. Das Gleichgewicht liegt leicht auf der linken Seite. Die Aktivierungsenergie, E_a beträgt 17 kJ mol^{-1} und kann bei der Temperatur leicht überwunden werden.

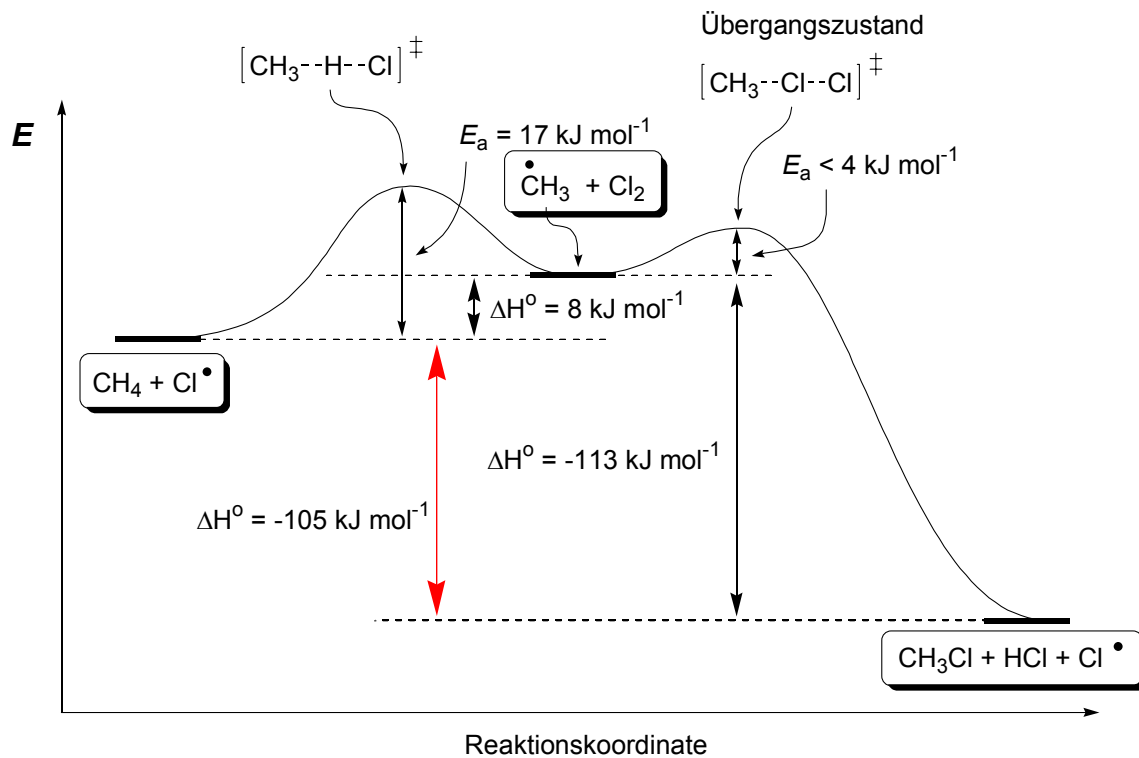


Im Übergangszustand kommt das zu abstrahierende H-Atom zwischen dem C und dem Cl zu liegen. Dabei ist einerseits die Bindung zum C bereits gelockert und gleichzeitig die neue Bindung bereits teilweise ausgebildet.

Propagation-Schritt 2: Der vorige, erste Schritt produziert das HCl als stabiles Produkt. Das andere Produkt, $\text{CH}_3\cdot$ wird nun im zweiten Schritt gebildet. Dabei abstrahiert das reaktive Methylradikal ein Chloratom vom Chlormolekül, wodurch Chlormethan und ein **neues Chloratom** entstehen. Dieses kann dann wiederum eine neuen Cyclus starten in dem es beim Propagations-Schritt 1 wieder eintritt. Die Bildung des Chlormethans (Methylchlorid) ist **exotherm** und liefert die gesamte Triebkraft der Reaktion.



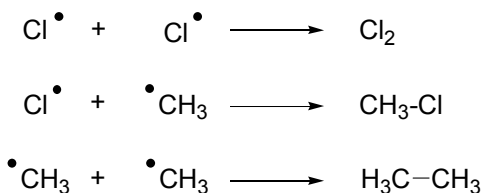
Da der Schritt 2 sehr exotherm ist, wird quasi das relativ ungünstige Gleichgewicht aus dem 1. Schritt auf die Produktseite verschoben, in dem das Methylradikal durch rasche Weiterreaktion entfernt wird. Das entsprechende Potentialdiagramm ist nachstehend gezeigt. Die Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion beträgt 105 kJ mol^{-1} .



Beobachtung: Neben dem gewünschten Produkt, CH_3Cl findet man noch geringe Mengen Ethan im Produktgemisch.

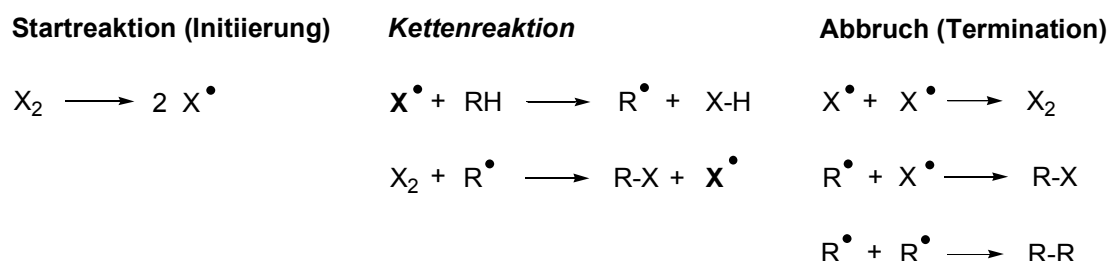
Interpretation: Radikale und freie Atome können unter Knüpfung einer kovalenten Bindung miteinander reagieren. Im obigen Prozess sind drei solcher Kombinationen denkbar. Eine der Kombinationen beinhaltet die Reaktion von zwei Methylradikalen. Wegen der geringen Konzentration freier Radikale im Gemisch, ist die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Radikale zusammentreffen sehr gering. Passiert dies dennoch, wird die Radikalkettenreaktion unterbrochen. Man nennt dies Termination oder **Kettenabbruchreaktion**.

Kettenabbruch:



Die Chlorierung von Methan ist ein Beispiel für einen Radikalkettenmechanismus:

Prinzip einer Radikalkettenreaktion:



In der Praxis ergibt sich das Problem, dass die Reaktion nicht auf der Stufe des Chlormethans stehen bleibt, sondern dieses unter Bildung von Di-, Tri- und Tetrachlormethan weiterreagiert. Man kann diese Nebenreaktionen aber durch Verwendung eines großen Überschusses an Methan unterdrücken. Unter diesen Bedingungen ist das reaktive Chloratom stets von mehr Methan- als Chlormethan-Molekülen umgeben.

Andere Halogenierungsreaktionen

Fluor und Brom, aber nicht Iod reagieren in ähnlicher Weise mit Methan zu den entsprechenden Halomethanen. Die Dissoziationsenergien sind niedriger als die des Chlors.

Halogen	DH° [kJ mol ⁻¹]
F ₂	155
Cl ₂	243
Br ₂	192
I ₂	151

Die Frage, Reaktion ja oder nein kann durch Betrachtung der Enthalpien für die zwei Schritte der Kettenreaktion beantwortet werden. Hierbei ergibt sich folgende Tabelle:

Tabelle: Enthalpien für die Kettenreaktion [kJ mol⁻¹]

Reaktion	F	Cl	Br	I	Bemerkung
$X^\bullet + CH_4 \longrightarrow \bullet CH_3 + HX$	-126	+8	75	+142	abnehmende Bindungsstärke für die H-X Bindung
$\bullet CH_3 + X_2 \longrightarrow CH_3X + X^\bullet$	-305	-113	-105	-88	exotherm für alle Halogene
$CH_4 + X_2 \longrightarrow CH_3X + HX$	-431	-105	-30	+54	

- **Fluor:** sehr hohe Enthalpie, CH₄ und F₂ können explosionsartig reagieren.
- **Chlor:** weniger exotherm, da der erste Schritt Energie kostet.
- **Brom:** Der Aufwand für den ersten Schritt, wird gerade noch durch den zweiten Schritt überkompensiert.
- **Iod:** erster Schritt kostet zuviel Energie.

Bindungsenergien [kJ mol⁻¹]:

H-F	565
H-Cl	431
H-Br	364
H-I	297

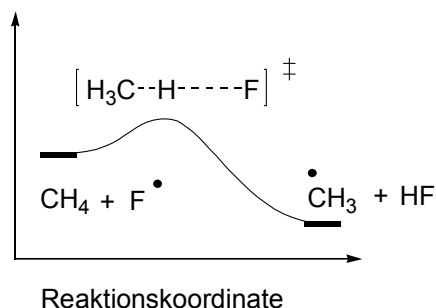
Betrachtung der Übergangszustände für den ersten Schritt

Fluor: vernachlässigbare Aktivierungsbarriere, Fluor ist relativ weit vom H-Atom entfernt und der H-CH₃ Abstand ist dem im CH₄ sehr ähnlich. Im Übergangszustand entspricht die Energie für den partiellen Bindungsbruch der Energie, derjenigen für die partiell neu gebildete Bindung. Wegen der

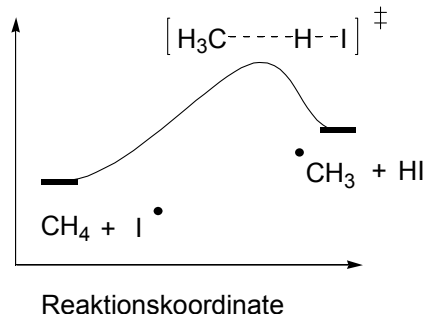
hohen Bindungsenthalpie F-H, reicht bereits eine kleine Verschiebung des H-Atoms zum F aus, um den Aufwand für die Schwächung C-H auszugleichen.

Iod: sehr hohe Aktivierungsenergie; der Übergangszustand ist erst erreicht, wenn die C-H Bindung weitgehend gebrochen und die H-I Bindung fast vollständig ausgebildet ist. Späte Übergangszustände sind typisch für relativ langsame, endothermische Transformationen.

Früher, eduktähnlicher Übergangszustand



Später, produktähnlicher Übergangszustand

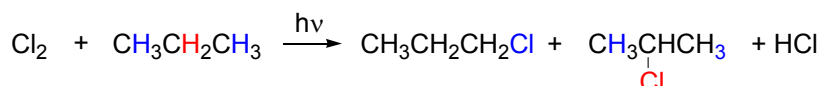


Wichtig: Bei einer stark exergonischen Reaktion ist der Übergangszustand den Ausgangsstoffen sehr ähnlich und wird bereits zu Beginn der Reaktion durchlaufen. Im Fall einer stark endergonischen Reaktion ähnelt der Übergangszustand den Produkten und wird gegen Ende der Reaktion durchlaufen (**Hammond Postulat**).

Chlorierung höherer Alkane

Ethan reagiert mit Chlor im Prinzip wie Methan unter Bildung von Chlorethan (Ethylchlorid, b.p. = 12.3 °C). Da die C-H Bindung etwas schwächer ist, läuft bereits der erste Schritt exotherm (21 kJ mol⁻¹) ab. Insgesamt beträgt die Reaktionsenthalpie -113 kJ mol⁻¹ (gegenüber -105 beim Chlormethan).

Propan weist 6 primäre und 2 sekundäre H-Atome auf. Statistisch betrachtet würde 3 mal soviel 1-Chlorpropan wie 2-Chlorpropan entstehen (Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße). Da allerdings sekundäre C-H Bindungen schwächer sind als primäre ($DH^\circ = 395$ vs. 410 kJ mol⁻¹), verläuft die Abstraktion eines sekundären H-Atoms mit einer kleineren Aktivierungsbarriere. Bei 25 °C beobachtet man ein Verhältnis 1-Chlorpropan : 2-Chlorpropan = 43 : 57. Das heißt, sowohl Bindungsenergie-Faktoren als auch statistische Effekte bestimmen das Produktverhältnis.



Erwartetes statistisches Verhältnis: 3 : 1

Erwartet aufgrund der C-H Stärke: wenig : viel

Experimentell (25 °C): 43 : 57

Die **relative Reaktivität von primären und sekundären H-Atomen** bei der Chlorierung lässt sich berechnen, in dem man den statistischen Anteil am Produktverhältnis herausrechnet.

$$\frac{\text{relative Reaktivität sekundäres H-Atom}}{\text{relative Reaktivität primäres H-Atom}} = \frac{\text{Anteil Produkt aus Abstraktion des sekundären H-Atoms} / \text{Zahl der sekundären H-Atome}}{\text{Anteil Produkt aus Abstraktion des primären H-Atoms} / \text{Zahl der primären H-Atome}}$$

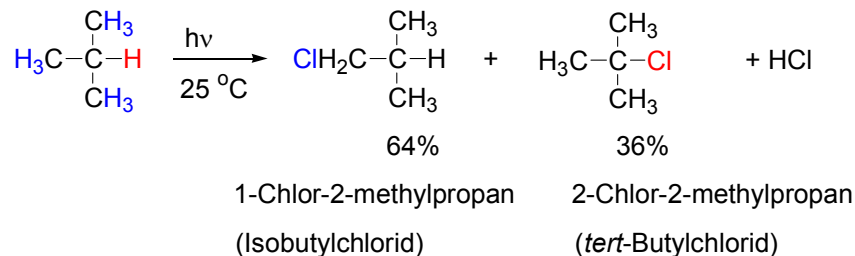
$$= \frac{57 / 2}{43 / 6} = 4$$

Mit anderen Worten: Jedes sekundäre H-Atom ist bei der Chlorierung von Propan bei 25 °C ungefähr 4-mal so reaktiv wie ein primäres H-Atom.

Dies gilt aber nur unter diesen Bedingungen. Andere Radikale oder Temperaturen ergeben andere Verhältnisse.

Tertiäre H-Atome sind reaktiver als sekundäre H-Atome

Chlorierung von 2-Methylpropan (9 primäre und 1 tertiäres H-Atom) bei 25 °C ergibt hauptsächlich Isobutylchlorid und weniger *tert*-Butylchlorid.



Erwartetes statistisches Verhältnis: 9 : 1

Erwartet aufgrund der C-H Stärke: wenig : viel

Experimentell (25 °C): 64 : 36

Ähnlich wie zuvor lässt sich die **relative Reaktivität von primären und tertiären H-Atomen** bei der Chlorierung ermitteln, in dem man den statistischen Anteil am Produktverhältnis herausrechnet.

$$\frac{\text{relative Reaktivität tertiäres H-Atom}}{\text{relative Reaktivität primäres H-Atom}} = \frac{\text{Anteil Produkt aus Abstraktion des tertiären H-Atoms} / \text{Zahl der tertiären H-Atome}}{\text{Anteil Produkt aus Abstraktion des primären H-Atoms} / \text{Zahl der primären H-Atome}}$$

$$= \frac{36 / 1}{64 / 9} = 5$$

Das heißt, tertiäre H-Atome sind unter diesen Bedingungen etwa 5-mal so reaktiv wie primäre.

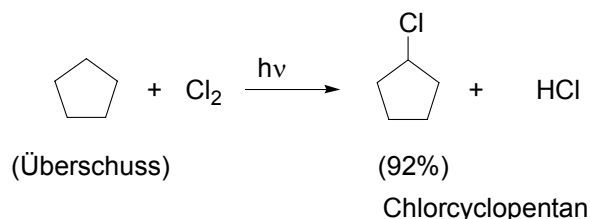
tertiär : sekundär : primär = 5 : 4 : 1

Für die Fluorierung beträgt das Verhältnis der relativen Reaktivitäten ungefähr 1.4 : 1.2 : 1, während bei der Bromierung (150 °C) mit 1700 : 80 : 1 sehr gute Selektivitäten möglich sind. Fluor: eduktähnlicher früher Übergangszustand (kaum C-H-Bindungsbruch im Übergangszustand). Umgekehrt bei der Bromierung (C-H-Bindung stark gelockert, Korrelation mit den Radikalstabilitäten).

Synthetische Anwendung

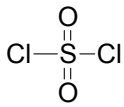
Chlor ist billig, allerdings ist die Selektivität relativ gering. Anwendbar auf Substrate mit nur einer Sorte H-Atome.

Bsp.: Chlorierung von Cyclopentan



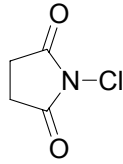
Vermeidung von Chlorgas: Verwendung von Flüssigkeiten oder Feststoffen zur Chlorierung.

Bsp.:



Sulfurylchlorid

b.p. 69 °C



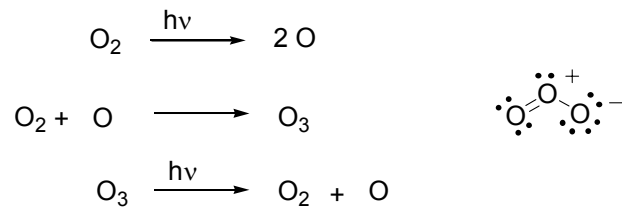
N-Chlorsuccinimid

m.p. 148 °C

Für die Bromierung gibt es das entsprechende N-Bromsuccinimid. Generell ist im Labor die radikalische Bromierung vorzuziehen, da sie selektiver verläuft.

Chlorverbindungen und die Ozonschicht

Oberhalb der Troposphäre (> 15 km) findet man die Stratosphäre (bis 50 km). Dort befindet sich die **Ozonschicht**. Ozon und gewöhnlicher Sauerstoff stehen in der Stratosphäre unter dem Einfluss von UV-Licht im Gleichgewicht. In den ersten beiden Reaktionen spaltet die Lichtenergie O_2 in zwei O-Atome, welche mit anderen O_2 -Molekülen zu Ozon, O_3 , einem bläulichen Gas mit penetrantem Geruch reagieren. Auf der Erde selbst gilt Ozon als Schadstoff (kann Reizungen der Atemwege und der Augen verursachen). In der Stratosphäre dagegen, ist die 3. Reaktion wichtig, in der Ozon UV-Licht der Wellenlänge zwischen 200 und 300 nm absorbiert. Licht dieser Wellenlänge ist schädlich für komplexe Moleküle biologischer Systeme. Ozon fungiert quasi als UV-Filter und schützt das Leben auf der Erde.



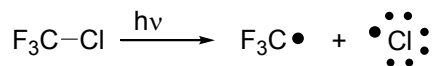
Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) setzen bei UV-Bestrahlung Chlor frei

FCKW (im englischen CFCs, chlorofluorocarbons) sind Alkane, bei denen alle H-Atome durch Fluor oder Chloratome ersetzt sind. Eigenschaften: thermisch stabil, geruchlos, nichttoxisch.

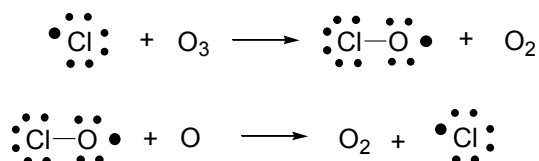
Verwendung: Kühlmittel in Kühlgeräten, wegen der hohen Wärmekapazität.

Unter Bestrahlung wird die schwächere C-Cl Bindung unter Bildung von reaktiven Chloratomen homolytisch gespalten. Die Chloratome ihrerseits reagieren mit Ozon in einem Radikalkettenmechanismus.

Initiierung:

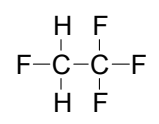


Kettenreaktion:



Als Nettoergebnis der zwei Schritte wird ein Molekül Ozon und ein Sauerstoffatom in zwei Moleküle Sauerstoff umgewandelt. Da das Chloratom zurück bleibt, kann eine geringe Menge von Chloratomen eine große Menge an Ozon zerstören. Seit 1996 werden in der westlichen Welt daher keine FCKW mehr produziert. Man ersetzt diese Verbindungen durch FKW (Fluorkohlenwasserstoffe).

Bsp.: HFC-134a



HFC-134a