

Die radikalische Substitution

Die Reaktion von Hexan mit Brom (siehe Arbeitsblatt 4.1-A) verläuft nach dem Mechanismus der **radikalischen Substitution**, der im Folgenden genau beschrieben werden soll. Ihre Aufgabe wird es dann sein, die einzelnen Reaktionsschritte graphisch übersichtlich darzustellen. Damit Sie nicht ständig die langen *Hexan*-Moleküle zeichnen müssen, betrachten wir stattdessen die Reaktion von *Ethan* mit Brom, die aber nach genau dem gleichen Mechanismus verläuft.

Startreaktion. Das Brom-Molekül Br_2 wird durch kurzweiliges blaues Licht (rotes Licht ist nicht energiereich genug) in zwei Brom-Atome $\text{Br}\bullet$ gespalten. Jedes Brom-Atom besitzt eine Kugelwolke, die nur einfach besetzt ist. Daher sind die Brom-Atome sehr reaktiv. Teilchen mit einer einfach besetzten Kugelwolke werden daher auch als **Radikale** bezeichnet.

Kettenfortpflanzungsschritt 1. Eine einfach besetzte Kugelwolke ist ein energetisch ungünstiger Zustand, eine doppelt besetzte Kugelwolke wäre energetisch viel günstiger. Durch Reaktion mit anderen Teilchen und Übernahme eines zweiten Elektrons kann dieser günstige Zustand erreicht werden.

Wenn das Brom-Radikal mit einem Ethan-Molekül zusammenstößt, entreißt es dem Ethan-Molekül daher ein Wasserstoff-Atom mitsamt seinem Elektron. Dabei bildet sich Bromwasserstoff HBr . Das Brom-Atom hat jetzt vier doppelt besetzte Kugelwolken. Übrig bleibt ein Ethyl-Rest $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$, dem ein H-Atom fehlt. Eines der beiden C-Atome hat nun eine einfach besetzte Kugelwolke. Es ist also ein neues Radikal entstanden, ein Ethyl-Radikal. Auch dieser Zustand ist energetisch sehr ungünstig, daher geht das Ethyl-Radikal sehr leicht chemische Reaktionen ein.

Kettenfortpflanzungsschritt 2. Stößt das Ethyl-Radikal auf ein Brom-Molekül, so zieht das Radikal ein Brom-Atom mit einem Außenelektron aus dem Br_2 -Molekül heraus. Dadurch entsteht ein Brom-ethan-Molekül $\text{Br-C}_2\text{H}_5$, und zurück bleibt ein neues Brom-Radikal $\text{Br}\bullet$.

Das Brom-Radikal „sucht“ sich jetzt ein Ethan-Molekül, und der erste Kettenfortpflanzungsschritt findet wieder statt. So geht das weiter, mehrere hundert bis tausend mal, bis es zu einer Abbruchreaktion kommt.

Abbruchreaktionen. Die oben beschriebene **Kettenreaktion** wird abgebrochen, wenn zufällig zwei Radikale zusammenstoßen und ein Molekül bilden. Dafür gibt es bei der Bromierung von Ethan drei Möglichkeiten:

1. Zusammenstoß zweier Brom-Radikale unter Bildung eines Brom-Moleküls,
2. Zusammenstoß eines Brom-Radikals mit einem Ethyl-Radikal unter Bildung eines Brom-ethan-Moleküls,
3. Zusammenstoß zweier Ethyl-Radikale unter Bildung eines Butan-Moleküls.

Nebenreaktionen, Nebenprodukte. Ein Brom-ethan-Molekül kann ebenfalls eine radikalische Substitution eingehen, dann wird ein weiteres H-Atom durch ein Br-Atom ersetzt. Auch eine Mehrfachsubstitution ist möglich, wenn genug Brom vorhanden ist.

Beim Zusammenstoß von zwei Ethyl-Radikalen entsteht ein Butan-Molekül. Dieses kann ebenfalls mit Brom reagieren, es bildet sich dann Brom-butan als Nebenprodukt.

Aufgaben

A1 Stellen Sie den Ablauf der radikalischen Ethan-Bromierung in Einzelschritten als **Kettenreaktion** mit Strukturformeln dar!

A2 Die Lösungsmittel Dichlor-methan, Trichlor-methan (Chloroform) und Tetrachlor-methan werden durch Chlorierung von Methan hergestellt.

- Erarbeiten Sie eine Möglichkeit, wie sich das Gemisch dieser verschiedenen Produkte trennen lässt.
- Erläutern Sie, durch welche Reaktionsbedingungen sich eine Mehrfachhalogenierung erreichen lässt.

A3 Lässt man 3-Ethyl-pentan mit wenig Brom reagieren, entstehen verschiedene Mono-Bromierungsprodukte, also 3-Ethyl-pentan-Verbindungen mit genau einem Brom-Atom im Molekül.

- Zeichnen und benennen Sie diese Reaktionsprodukte.
- Berechnen Sie, zu welchem Prozentsatz die einzelnen Produkte rein statistisch entstehen müssten.

A4 Bei der Chlorierung von Propan findet man die beiden Reaktionsprodukte 1-Chlorpropan und 2-Chlorpropan im Verhältnis 1:1.

- Erläutern Sie, wieso dieses Produktverhältnis nicht den statistischen Erwartungen entspricht.
- Recherchieren Sie (im Buch!), welches die Gründe dafür sind, dass diese Erwartungen nicht erfüllt werden.

A5 Bei der Bromierung von Propan erhält man ca. 96% 2-Brompropan.

- Begründen Sie, wieso derart viel 2-Brompropan gebildet wird.
- Berechnen Sie, um welchen Faktor sekundäre C-Atome gegenüber der Bromierung reaktiver sind als primäre C-Atome.
- Berechnen Sie das Produktverhältnis, das bei der Monobromierung von Pentan auftritt.

Quellen:

Text: Ulrich Helmich

Aufgaben: Teils aus dem alten Schroedel-Band „Chemie heute“ von 1998, teils aus dem etwas neuerem Schroedel-Band von 2009, teils selbst erstellt.