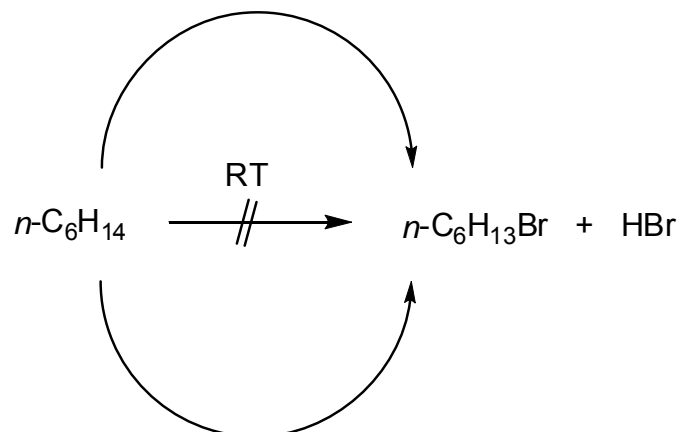
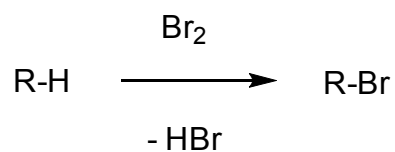


## II. Halogenalkane, radikalische und nukleophile Substitution

Experimentelle Beobachtung:



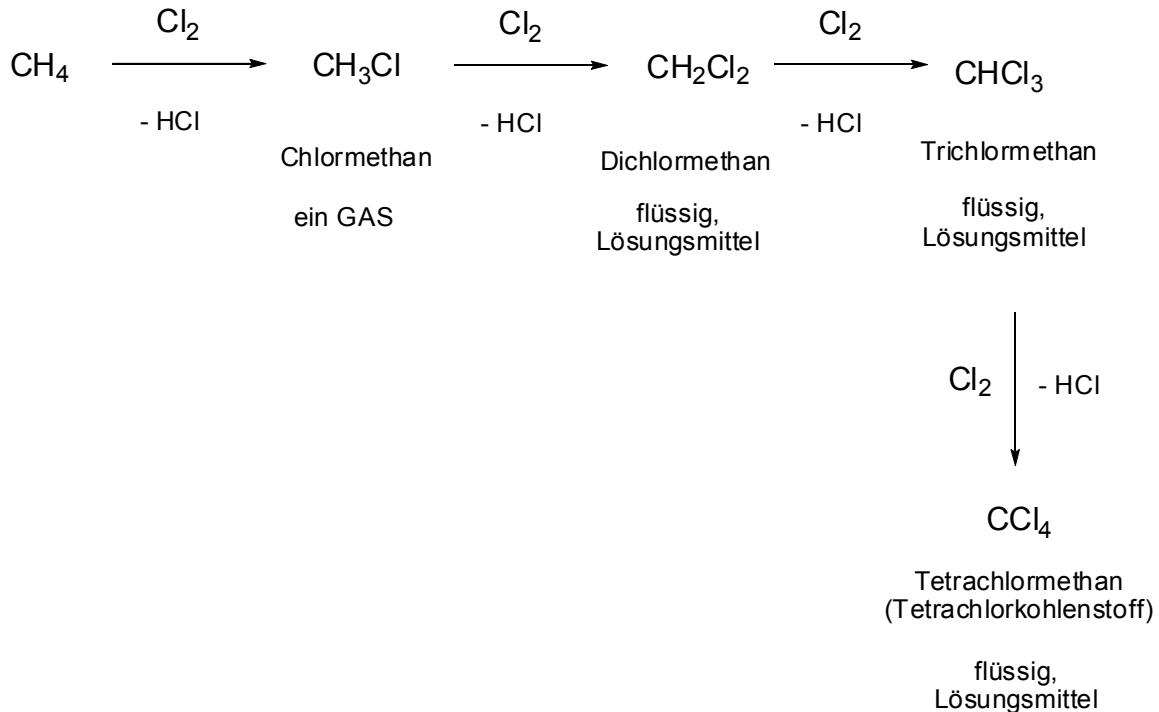
Allgemein formuliert:



Wie geht das ?

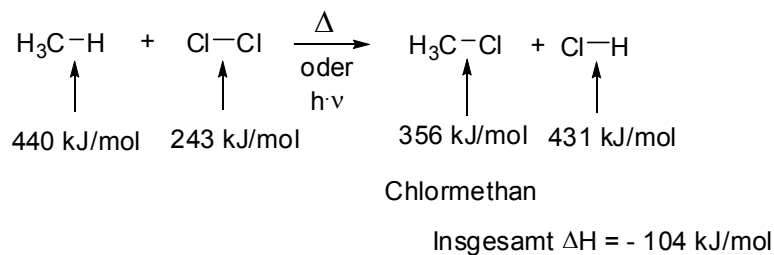
**Mechanismus** am besten mit der Reaktion des einfachsten organischen Moleküls erklärbar:

Chlorierung von Methan (**Reaktionsmechanismen I**)



Trennung durch **Destillation**.

Chlorierte Methane wichtige, aber problematische Lösungsmittel



Die Reaktion verläuft über **Radikale** als **Zwischenstufen**. Was ist nun ein solches **Radikal**? Ein Teilchen mit einem ungepaarten Elektron (also z.B. einem Elektronenseptett in der Valenzschale des Kohlenstoffs).

Die **Radikale** entstehen aus neutralen Teilchen mit gerader Elektronenzahl (also durchwegs gepaarten Elektronen) durch eine **Homolysereaktion**:

Bei stark polaren Bindungen findet man dagegen eine **Heterolysereaktion**:

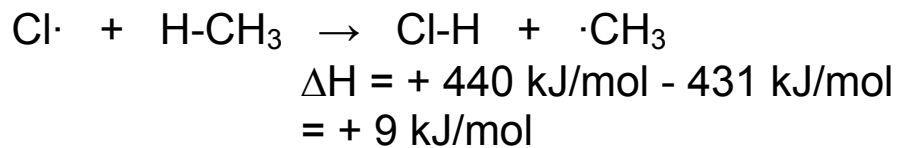
## Radikalkettenreaktion:

### 1. Schritt: Kettenstart (Initiation):

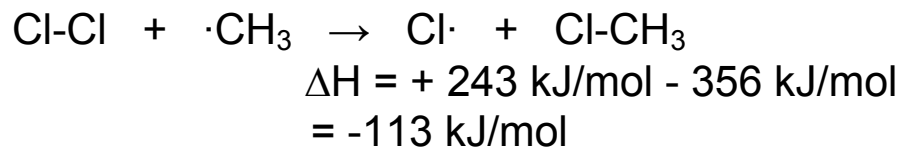


### 2. Schritt: Kette (Propagation oder Kettenfortpflanzung)

#### a) Wasserstoffabspaltung (Wasserstoffabstraktion)



#### b) Chlorabspaltung (Chlorabstraktion)



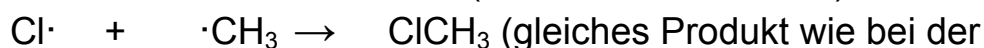
Beide Schritte zusammen:

$$\Delta H = +9 \text{ kJ/mol} - 113 \text{ kJ/mol} = - 104 \text{ kJ/mol}$$

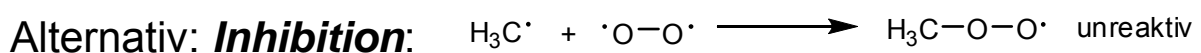
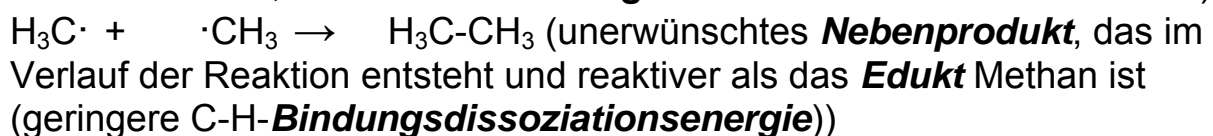
### 3. Schritt: Abbruch (Termination)

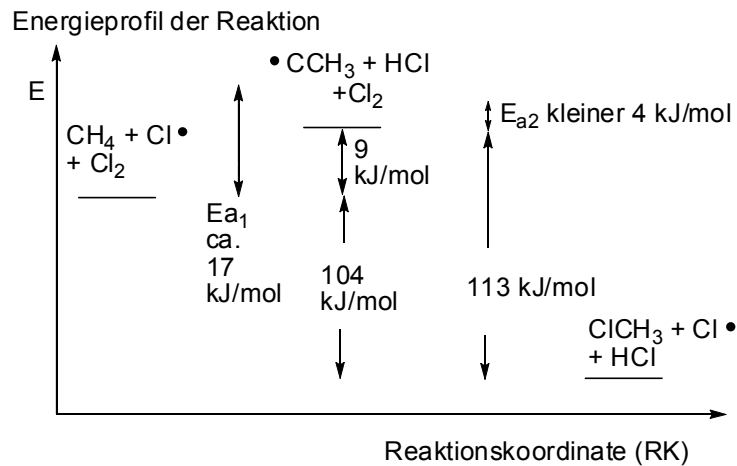
Durch **Rekombination** zweier **Radikale** (also vom Prinzip her das Gegenteil der **Startreaktion**, bei der aus einer Verbindung mit gerader Elektronenzahl zwei **Radikale** entstehen).

Es existieren immer mehrere Möglichkeiten für die **Rekombination**:



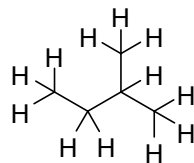
**Kettenreaktion**, aber zwei **kettentragende Radikale** wurden vernichtet)





Anders als das Methan weisen die meisten **Kohlenwasserstoffe** verschiedene H-C-Bindungen auf, damit können im Schritt der **Wasserstoffabstraktion** verschiedene **C-Radikale** gebildet werden.

Beispiel:



2-Methylbutan

**primäre Wasserstoffatome** (C-Atom mit einem weiteren C-Atom verbunden)

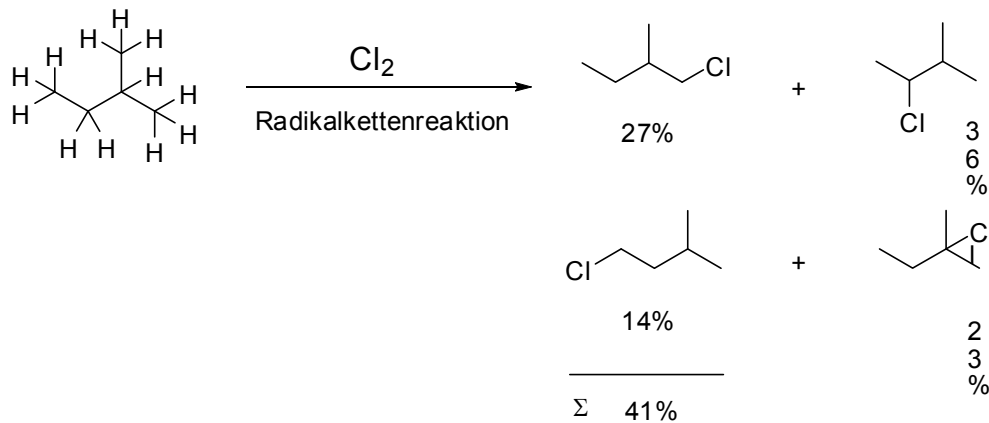
**sekundäre Wasserstoffatome** (C-Atom mit zwei weiteren C-Atomen verbunden)

**tertiäres Wasserstoffatom** (C-Atom mit drei weiteren C-Atomen verbunden)

Häufigkeit im 2-Methylbutan:

- 9 x primär
- 2 x sekundär
- 1 x tertiär

**Radikalstabilität, Reaktivität** der C-H-Bindung:  
 primär < sekundär < tertiär



$41\%/9 : 36\%/2 : 23\%/1 = 1 : 4 : 5$  für die **Selektivität** von  
 primär : sekundär : tertiär (bei der Reaktion mit Chlor !!!)

Ursache: Verschiedene **Bindungsdissoziationsenergien**  
**Bindungsdissoziationsenergie** ( $DH^\circ$ )

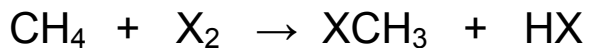
**Enthalpie** bei Normalbedingung (Gasphase, 25 °C, 1 atm.), die zur **homolytischen Spaltung** einer bestimmten Bindung in einer bestimmten Verbindung erforderlich ist.

$DH^\circ$  tert-C-H +381 kJ/mol  
 sek-C-H +396 kJ/mol  
 prim-C-H +410 kJ/mol  
 Methyl +435 kJ/mol

Dagegen **Bindungsenergie** (BE)  
 Mittelwert über viele Verbindungen

Andere Halogene

**Reaktivität**



X	$\Delta H$	
F	-430 kJ/mol	(sehr heftige Reaktion, greift auch C-C-Bindungen an!)
Cl	-104 kJ/mol	
Br	-31 kJ/mol	
I	+53 kJ/mol	<b>endotherm</b> (da $\Delta S$ nahe 0 auch <b>endergonisch</b> => läuft nicht ab, die radikalische Iodierung funktioniert nicht)

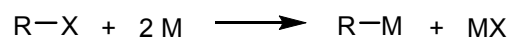
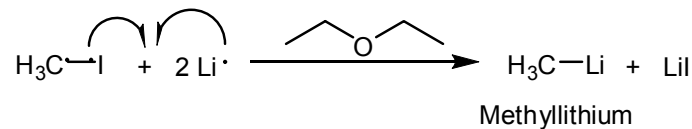
**Selektivität**

	primär	sekundär	tertiär
Fluor	1	1.2	1.4
Chlor	1	4	5
Brom	1	250	6300

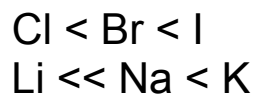
=> **Reaktivität-Selektivitäts-Prinzip**: Gegenläufige Effekte, d.h. sehr reaktive Teilchen sind wenig selektiv, sehr reaktionsträge Teilchen besitzen sehr hohe **Selektivität** (dieses Prinzip gilt genau genommen nur für diffusionskontrollierte Reaktionen)

## Metallorganische Verbindungen, Staudinger Versuch

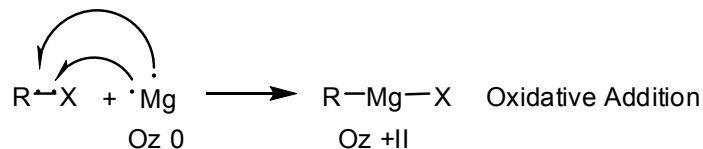
Halogenverbindungen können mit gewissen Metallen zu **Metallorganen** (**Organometallverbindungen = Metallorganische Verbindungen**) umgesetzt werden. Besonders wichtig: Li, Mg



Relative Reaktivität:

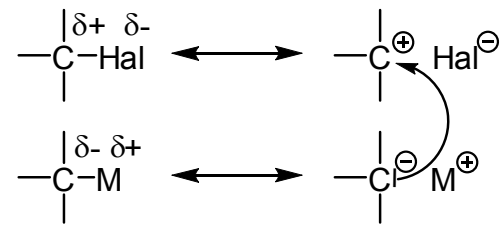


Besonders günstig: Grignard-Verbindungen

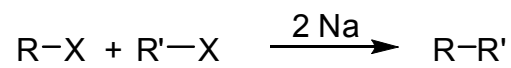


**Achtung: Reaktionen von Na oder K mit mehrfach halogenierten Verbindungen R-CHX<sub>2</sub> oder R-CX<sub>3</sub> sehr heftig**  
**Niemals CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub> mit Natrium trocknen: Staudinger-Versuch**

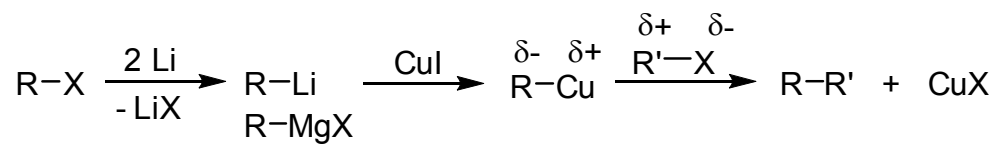


**Umpolung:**

Konsequenz: CC-Verknüpfung, Synthese von Alkanen nach Wurtz-Fittig (Wurtz:  $R = R'$ )



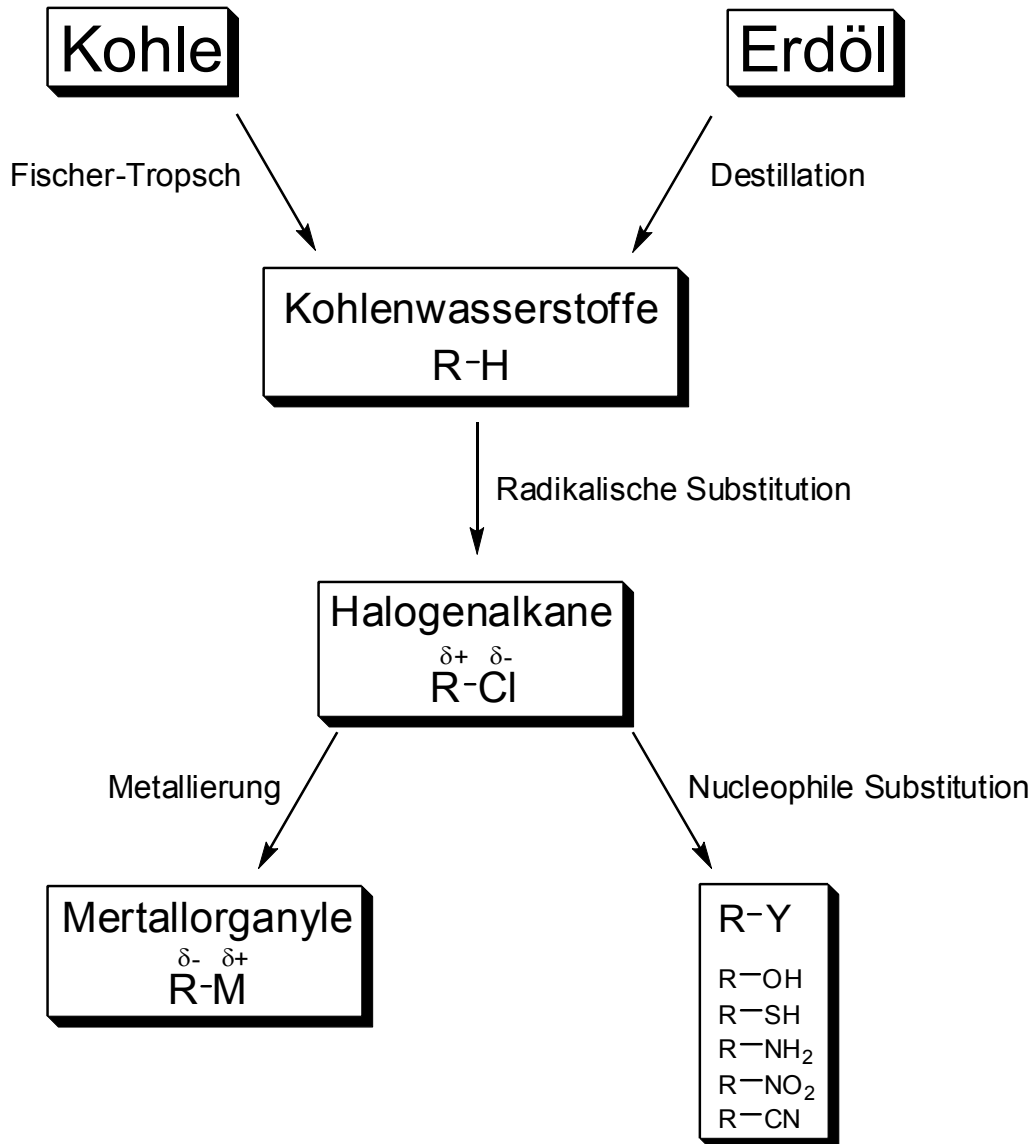
In der Praxis aber schlecht, besser Organokupfer-Verbindungen:



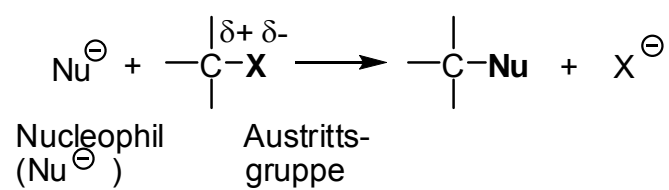


## Nukleophile Substitution (Reaktionsmechanismen II)

**Halogenalkane** vielseitig verwendbar, Übersicht und Logik:

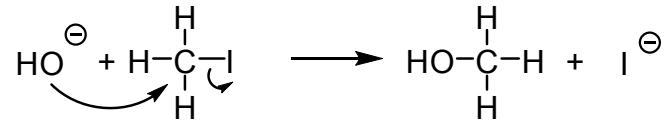


Allgemeiner Ablauf:



Zwei Grundtypen bekannt:

## ***S<sub>N</sub>2-Reaktion (Substitution nukleophil bimolekular)***



### **Kinetik 2. Ordnung**

$$-d[\text{R-X}] / dt = k [\text{R-X}] [\text{Nu}^-] = k [\text{R-X}]^1 [\text{Nu}^-]^1$$

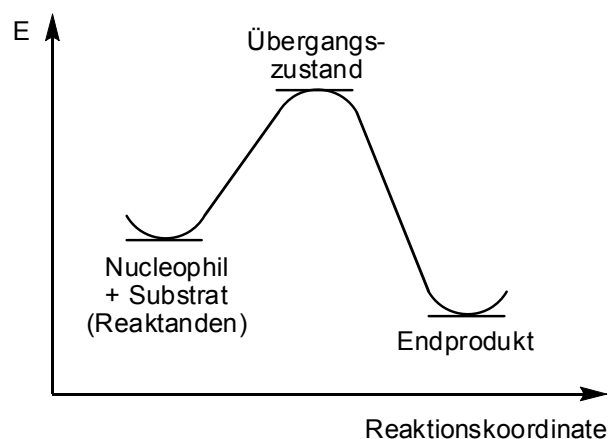
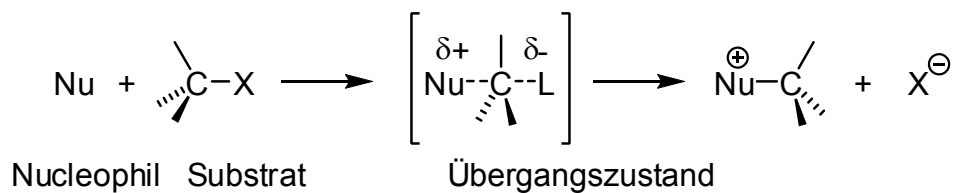
**Gesamtreaktionsordnung:**

Summe der **Reaktionsordnungen**

Bezüglich der einzelnen Komponenten

$$1 + 1 = 2$$

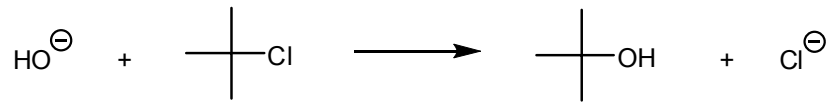
Erklärung: beide Teilchen am **Übergangszustand** beteiligt.  
Beschreibung durch **Reaktionsprofil**



konzertierte Reaktion = einstufig (Elementarreaktion)

## ***S<sub>N</sub>1-Reaktion (Substitution nukleophil monomolekular)***

Beispiel:



### ***Kinetik 1. Ordnung***

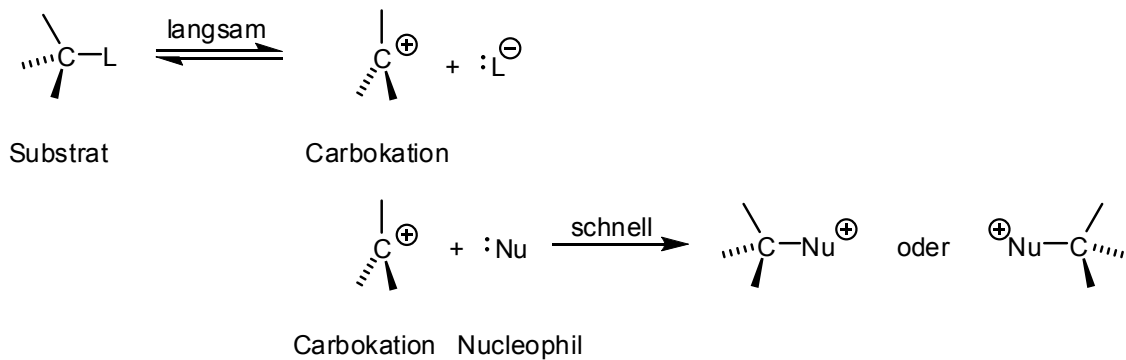
$$- d [\text{R-X}] / dt = k [\text{R-X}] = k [\text{R-X}]^1$$

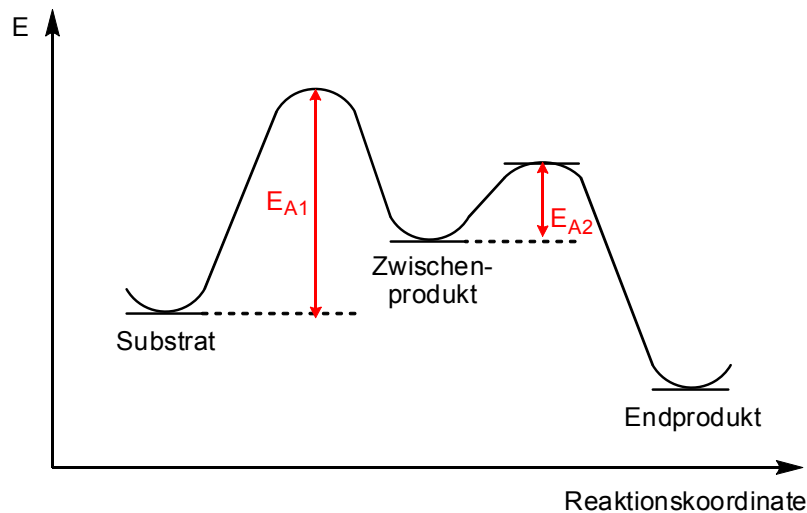
**Gesamtreaktionsordnung:**

Summe der **Reaktionsordnungen**

Bezüglich der einzelnen Komponenten

$$1 = 1$$





## Zweistufige Reaktion

### 1. Schritt: geschwindigkeitsbestimmend

### Reaktivität $R-F < R-Cl < R-Br < R-I$

R = Alkyl	$H_3C-X$	$\begin{array}{c} R \\   \\ R-Cl \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\   \\ R-C-Cl \\   \\ R \end{array}$
	$R-CH_2-X$		
	primär	sekundär	tertiär
	nur $S_N2$	beides	nur $S_N1$

	$S_N2$	$S_N1$
Halogenidstruktur	üblich	nie
primär oder $CH_3$	manchmal	manchmal
sekundär	nie	üblich
tertiär		
Stereochemie	Inversion	Racemisierung
Nucleophil	Geschwindigkeit ist auch von der Konzentration des Nucleophils abhängig. Der Mechanismus wird durch ionische Nucleophilie begünstigt	Geschwindigkeit ist von der Konzentration des Nucleophils abhängig. Der Mechanismus ist bei ungeladenen Nucleophilen wahrscheinlicher
Lösungsmittel	Geschwindigkeit wird nur geringfügig beeinflusst.	Geschwindigkeit wird durch polare Lösungsmittel stark erhöht.

## Bindungsdissoziationsenergien

$DH^0$ , KJ / mol für A–B-Bindungen

A	B: H	F	Cl	Br	I	OH	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN
(142) CH <sub>3</sub>	435	456	352	293	234	381	335	368	356	352	339	427	511
(109) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	410	448	339	285	222	381	322	356	343	335	322	415	515
(88) <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	410	448	339	285	222	381	327	356	343	335	322	415	511
(73) <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	396	444	335	285	222	385	327	352	335	327	306	406	507
(29) <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	381	452	331	272	209	381	318	335	322	306	285	385	
(335) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	469	532	406	343	276	469	415	427	415	406	385	490	574
(188) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	356		293	230	188	327		301	289	285		368	
(168) Allyl	364		289	230	176	331		310	297	293	276		
(-21) CH <sub>3</sub> CO	364	502	343	281	209	452		339	322	314	297	398	
(-21) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	431					180		339	339			423	
(285) HC=CH <sub>2</sub>	452		368	318				406	394	389	360	473	557
(218.1) H	436.3	568.6	432.1	366.3	298.5	499.1	432.1	435.4	410	398	381	469	544