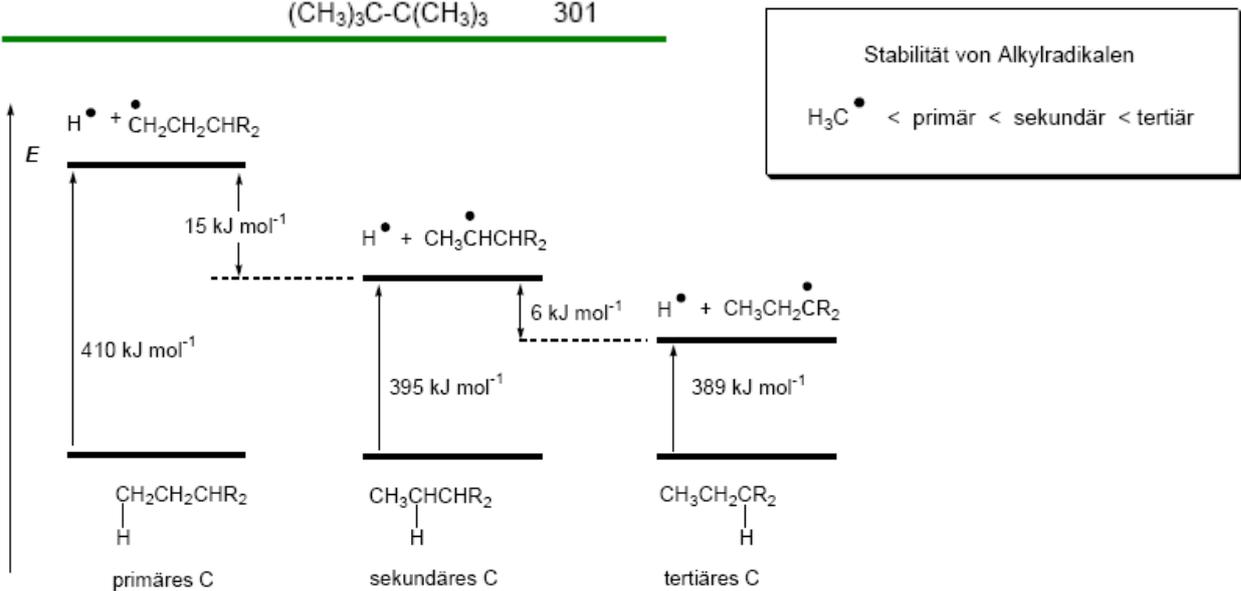


# Homolytische Spaltung von Alkanen (Radikalreaktionen)

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

Verbindung	$DH^\circ$	Verbindung	$DH^\circ$
$\text{CH}_3\text{-H}$	439	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	376
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-H}$	410	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH}_3$	360
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-H}$	395	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$	343
$(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$	389	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_3$	360
		$(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_3$	351
		$(\text{CH}_3)_3\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$	301

$\text{Cl-Cl}$   $DH^\circ = 243 \text{ kJ/mol}$



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.

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

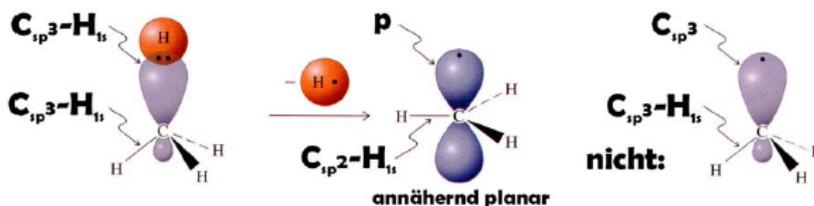
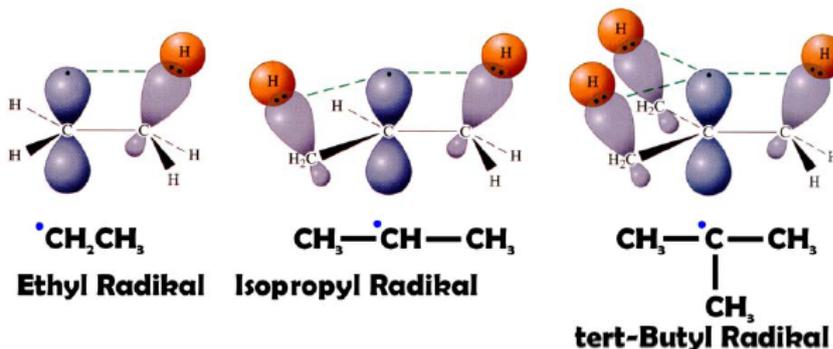
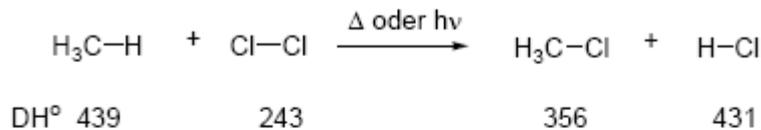


Abbildung: Hyperkonjugation (grüne gestrichelte Linien) resultiert aus der Verteilung von Elektronendichte aus den besetzten  $sp^3$  Hybridorbitalen in die partiell gefüllten p-Orbitale. Die Delokalisation der Elektronendichte hat insgesamt einen stabilisierenden Effekt.

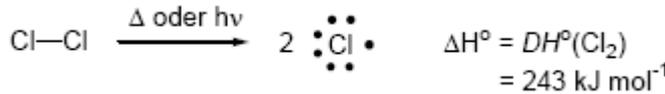




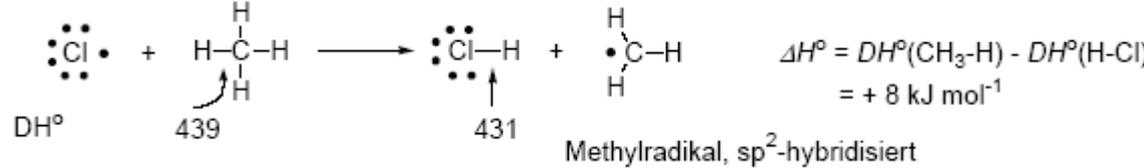
$\Delta H^\circ = \text{Energieaufwand} - \text{Energiegewinn}$   
 $= \Sigma DH^\circ (\text{gebrochene Bindg.}) - \Sigma DH^\circ (\text{gebildete Bindg.})$   
 $= (439+243) - (356+431)$   
 $= -105 \text{ kJ mol}^{-1}$

**Mechanismus: 3 Stufen: Initiierung, Propagierung, Terminierung**

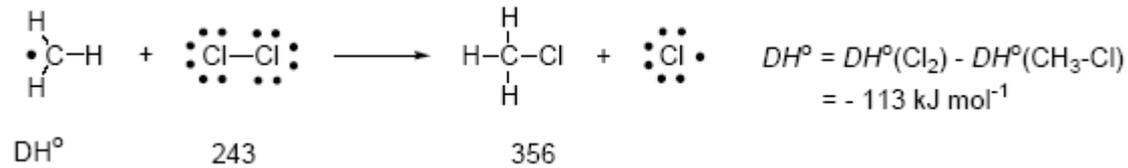
1) Initiierung:



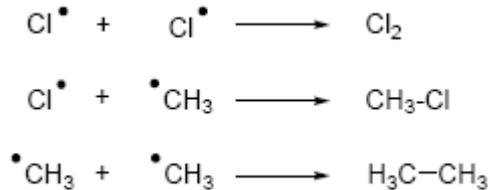
2a) Propagierungsschritt 1:



2b) Propagierungsschritt 2:

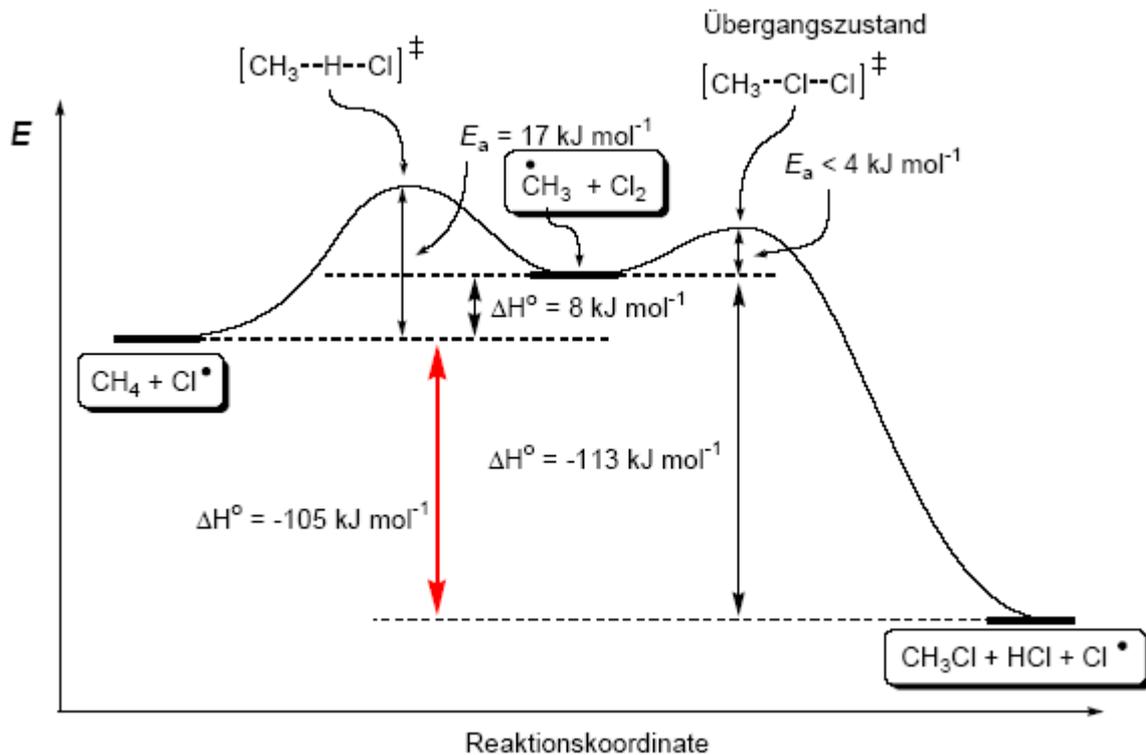


3) Terminierung:

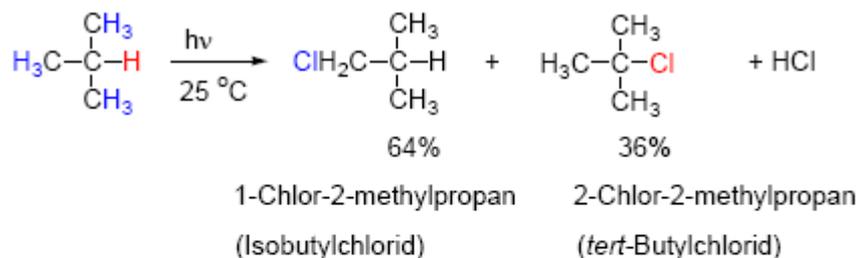


Prinzip einer Radikalkettenreaktion:

Startreaktion (Initiierung)	<i>Kettenreaktion</i>	Abbruch (Termination)
$\text{X}_2 \longrightarrow 2 \text{X} \cdot$	$\text{X} \cdot + \text{RH} \longrightarrow \text{R} \cdot + \text{X-H}$	$\text{X} \cdot + \text{X} \cdot \longrightarrow \text{X}_2$
	$\text{X}_2 + \text{R} \cdot \longrightarrow \text{R-X} + \text{X} \cdot$	$\text{R} \cdot + \text{X} \cdot \longrightarrow \text{R-X}$
		$\text{R} \cdot + \text{R} \cdot \longrightarrow \text{R-R}$



**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.

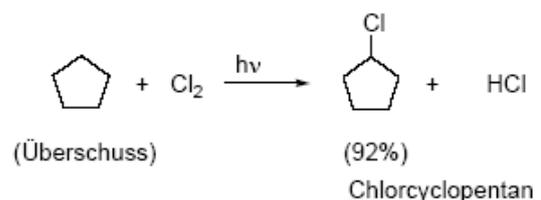


Erwartetes statistisches Verhältnis: 9 : 1  
 Erwartet aufgrund der C-H Stärke: wenig : viel  
 Experimentell (25 °C): 64 : 36

### Synthetische Anwendung

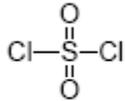
Chlor ist billig, allerdings ist die Selektivität relativ gering. Anwendbar auf Substrate mit nur einer Sorte H-Atome.

Bsp.: Chlorierung von Cyclopentan



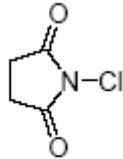
Vermeidung von Chlorgas: Verwendung von Flüssigkeiten oder Feststoffen zur Chlorierung.

Bsp.:



Sulfurylchlorid

b.p. 69 °C

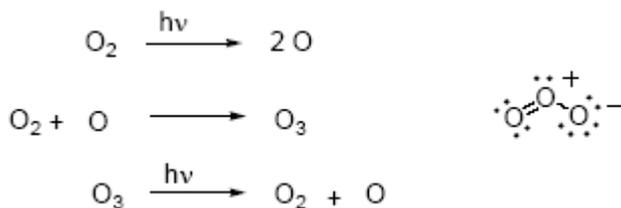


N-Chlorsuccinimid

m.p. 148 °C

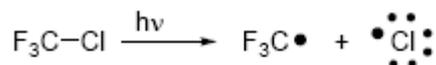
### Chlorverbindungen und die Ozonschicht

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  $\text{O}_2$  in zwei O-Atome, welche mit anderen  $\text{O}_2$ -Molekülen zu Ozon,  $\text{O}_3$ , 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 und zerstören Ozon.

Initiierung:



Kettenreaktion:

