# Die Halogenierung von Alkanen erfolgt durch radikalische Substitution

C1CL



### 1. Die Produkte bei der Bromierung von Methan sind vielfältig

Anders als in der anorganischen Chemie entstehen bei organischen Reaktionen häufig komplizierte Produktgemische. Neben der *Hauptreaktion* laufen auch damit konkurrierende *Nebenreaktionen* ab, die zu anderen *Nebenprodukten* führen

Setzt man etwa Methan mit Brom um, so entstehen stets mehrere Produkte. Bei niedrigen Brommengen dominiert dabei die Bildung von Brommethan:

$$CH_4 + Br_2 \rightarrow H_3CBr + HBr$$

Bei höherer Brom-Stoffmenge entstehen höhere Anteile an Dibrommethan  $(H_2CBr_2)$ , Tribrommethan  $(HCBr_3)$  und Tetrabrommethan  $(CBr_4)$ .

Man erkennt bei allen diesen Produkten, dass Wasserstoff im Methan durch Brom ersetzt wurde, es handelt sich also um **Substitutionsreaktionen** (Substitution = Ersetzung).

Sonderbar erscheint, dass bei der Reaktion mit Methan in Spuren auch höhere Alkane entstehen, beispielsweise Ethan. Dies lässt sich mit dem genauen Ablauf der Reaktion erklären, dem **Reaktionsmechanismus**.

## 2. Die Substitution erfolgt durch einen radikalischen Mechanismus

Der Reaktionsmechanismus informiert darüber, wie die Reaktion auf molekularer Ebene abläuft.

#### 1. Reaktionsstart

Die Bindung zwischen den beiden Bromatomen in Br<sub>2</sub> ist relativ schwach. Sie kann schon durch Licht gespalten werden. Es entstehen Bromradikale.

$$|\overline{Br} - \overline{Br}| \longrightarrow |\overline{Br} \cdot + \cdot \overline{Br}|$$

## 2. Reaktionskette (Kettenfortpflanzung)

- a) Die Bromradikale sind sehr reaktiv. Trifft ein Bromradikal auf ein Methanmolekül, so entreißt es diesem ein Wasserstoffatom und bildet damit Bromwasserstoff (HBr). Zwar ist dadurch die Edelgaskonfiguration des Bromatoms wieder hergestellt, allerdings entsteht dabei ein anderes Radikal, das Methylradikal.
- b) Wie alle Radikale, so ist auch das Methylradikal reaktiv. Es kann einem Brommolekül ein Bromatom entreißen. Es bildet sich ein Brommethan-Molekül und ein neues Bromradikal, dass wie bei a) beschrieben die Kettenreaktion weiter aufrecht erhält.

$$|\underline{\underline{Br}} \cdot + \underline{H} - \underline{C} - \underline{H} - \underline{Br} - \underline{H} + \underline{C} - \underline{H}$$

#### 3. Kettenabbruch

Treffen zwei beliebige Radikale aufeinander, können sie sich zu einem gesättigten Molekül rekombinieren. Die Reaktionskette bricht dadurch ab.

**2.1** Wie erklärt sich die Bildung von Dibrommethan mechanistisch?

2.2 Erklären Sie die Existenz von Spuren an Ethan und Bromethan im Reaktionsgemisch

	la Die	- Regioselektivit	ät der radikalische	n Substitution am	n Reisniel von	2-Methylpror
--	--------	-------------------	---------------------	-------------------	----------------	--------------

Ein Halogenradikal hat die Wahl, welches der vielen H-Atome dem Alkanmolekül entrissen wird. Je nachdem welches H-Atom entzogen wird, kann es zur Bildung eines unterschiedlichen Radikals und eines unterschiedlichen Produkts kommen.

Man kann die H-Atome hierbei in Kategorien einteilen: Ein H-Atom das an einem *primären C-Atom* anhängt, wird *primäres H-Atom* genannt, analoges gilt für *sekundäre* und *tertiäre* H-Atome.

**3.1** Zeichen Sie die Strukturformel von 2-Methylpropan. Markieren Sie primäre, sekundäre und tertiäre H-Atome und geben Sie deren Anzahlverhältnis an.

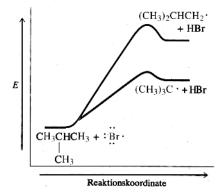
**3.2** Notieren Sie die denkbaren Radikale von 2-Methylpropan und die daraus entstehenden Monochlorierungsprodukte als Strukturformeln

3.3. Welches der Produkte müsste das Hauptreaktionsprodukt sein, wenn man nur die Erkenntnisse aus 3.1 berücksichtigt?

### Relative Reaktivitäten

Für die Stärke der C-H-Bindungen gilt in organischen Molekülen allgemein: CH<sub>prim.</sub> > CH<sub>sek.</sub> > CH<sub>tert.</sub>. Mit anderen Worten: Das tertiäre H-Atom wird wesentlich leichter abgespalten als das primäre. Die Bildung des entsprechenden Radikals, des tertiären Radikals, ist also energetisch begünstigt.

4. Beschreiben und erklären Sie folgende Abbildung in Textform:



Vs. 2023-05-09

Zwar ist also vom Zahlenverhältnis die Bildung von 1-Brom-2-methylpropan begünstigt, energetisch ist jedoch die Bildung von 2-Brom-2-methylpropan bevorzugt. Dies gleicht das statistische Verhältnis der Möglichkeiten der Radikalbildung deutlich aus. Bei 25°C entstehen zu ca. 50% 1-Brom-2-methylpropan und zu ca. 50% das 2-Brom-2-methylpropan.

Bei der *Chlorierung* von 2-Methypropan ist der Ausgleich nicht so weitgehend. Es entstehen zu ca. ¾ 1-Chlor-2-methylpropan und zu ca. ¼ das 2-Chlor-2-methylpropan.

Es zeigt sich allgemein, dass sich die Selektivität der Reaktion erhöht, wenn die Reaktivität sinkt. Somit ist beispielsweise die radikalische Bromierung selektiver als die radikalische Chlorierung.

Zusammenfassung:

## Zusatzaufgabe

Es werden 20 Gramm Methan mit 600 Gramm Brom (Br<sub>2</sub>) umgesetzt.

- a) Benennen Sie das Hauptprodukt und geben Sie die Reaktionsgleichung für dessen Bildung an.
- b) Zeigen Sie, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt.

Empfohlene Lernvideos: <a href="https://youtu.be/gLsBVOnbM9g">https://youtu.be/gLsBVOnbM9g</a>: Chemie Abitur: Radikalische Substitution. 6 min 35s