

## Chlorierung und Bromierung: Gemeinsamkeiten und Unterschiede

Die Radikalische Substitution verläuft bei allen Halogenen nach dem selben Mechanismus, allerdings mit einigen wesentlichen Unterschieden.

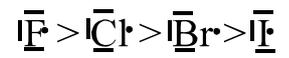


Abb. 1: Reaktivität der Halogenradikale

1. Reaktionen mit **Fluor** verlaufen so heftig, dass in der Regel das C-C-Molekülgerüst zerbricht: In Fluorgas „verbrennen“ die Alkane, so dass in der Regel nur Molekülbruchstücke erhalten werden.

2. **Iod** dagegen bildet Radikale, die so wenig reaktiv = so stabil sind, dass sie die Kettenreaktion nicht fortführen. Iod wird deswegen als „Inhibitor“ (Reaktionshemmer) verwendet.

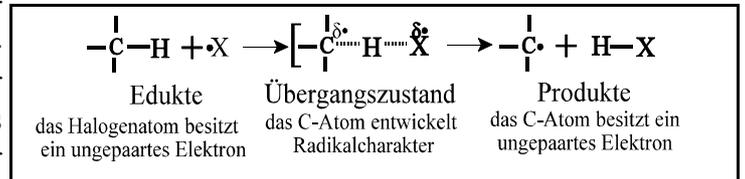
3. **Chloratome** sind reaktiver als **Bromatome**: mit einem Chlor-Atompaar können über 100 000 Alkan-Moleküle umgesetzt werden, mit einem Brom-Atompaar sind es 2-20 Alkan-Moleküle. **Chlorierungen** verlaufen deswegen viel schneller als Bromierungen. Chlorierungen sind deswegen aber auch viel **weniger selektiv** als Bromierungen. Die Verteilung an halogenierten Isomeren eines Alkans ist also bei der Chlorierung und der Bromierung nicht identisch. Chlorradikale sind wesentlich weniger „wählerisch“ als Bromradikale.

	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{R} \end{array}$
$\bar{\text{Cl}} \cdot$	1	2	3
$\bar{\text{Br}} \cdot$	1	250	6300

Tab. 1: Relative Reaktivitäten von Cl- und Br-Radikalen mit C-H-Bindungen unterschiedlicher C-Atome.

4. An einem **tertiären C-Atom** sind Bromierungen stark bevorzugt, weniger an einem sekundären und sehr wenig an einen primären C-Atom. Bei Chlorierungen sind diese Unterschiede wesentlich weniger stark ausgeprägt: dem Cl-Radikal ist es „egal“, wo es am Alkan-Molekül reagiert. Brom-Radikale sind also „selektiver“ als Chlor-Radikale.

5. Grundlage dieses „selektiven“ Verhaltens der Brom-Radikale ist die unterschiedliche **Stabilität** der in der Kettenreaktion entstehenden **Alkyl-Radikale**: die stabilsten Alkylradikale sind die des Typs  $\text{R}_3\text{C}\cdot$ , also tertiäre Alkylradikale, am wenigsten stabil sind Methyl-Radikale  $\text{CH}_3\cdot$ : Je stabiler ein Radikal, desto leichter wird es gebildet, desto geringer ist die **Aktivierungsenergie** zu seiner Erzeugung. Der Übergangszustand zu seiner Bildung ist umso stabiler, je stabiler das Radikal ist. Im **Übergangszustand** der Reaktion ist die C-H-Elektronenpaarbindung schon teilweise gelöst und die H-Hal-Bindung bereits teilweise gebildet. Im selben Ausmaß, wie die Bindung gespalten wird, bekommt die Alkylgruppe die Radikaleigenschaft. Faktoren, die das Radikal stabilisieren, senken daher auch die Energie des entstehenden Radikals im Übergangszustand.



6. Die **relativen Stabilitäten** tertiärer, sekundärer und primärer Alkylradikale lassen sich dadurch erklären, dass das ungepaarte Radikal-Elektron delokalisiert wird: sein Aufenthaltsraum verbindet sich partiell mit dem einer C-H-Bindung. Diese Art der Verteilung von Bindungselektronen im Raum wird als **Hyperkonjugation** bezeichnet, ohne das „Orbitalmodell“ ist diese Bindung nicht weiter erklärbar.

