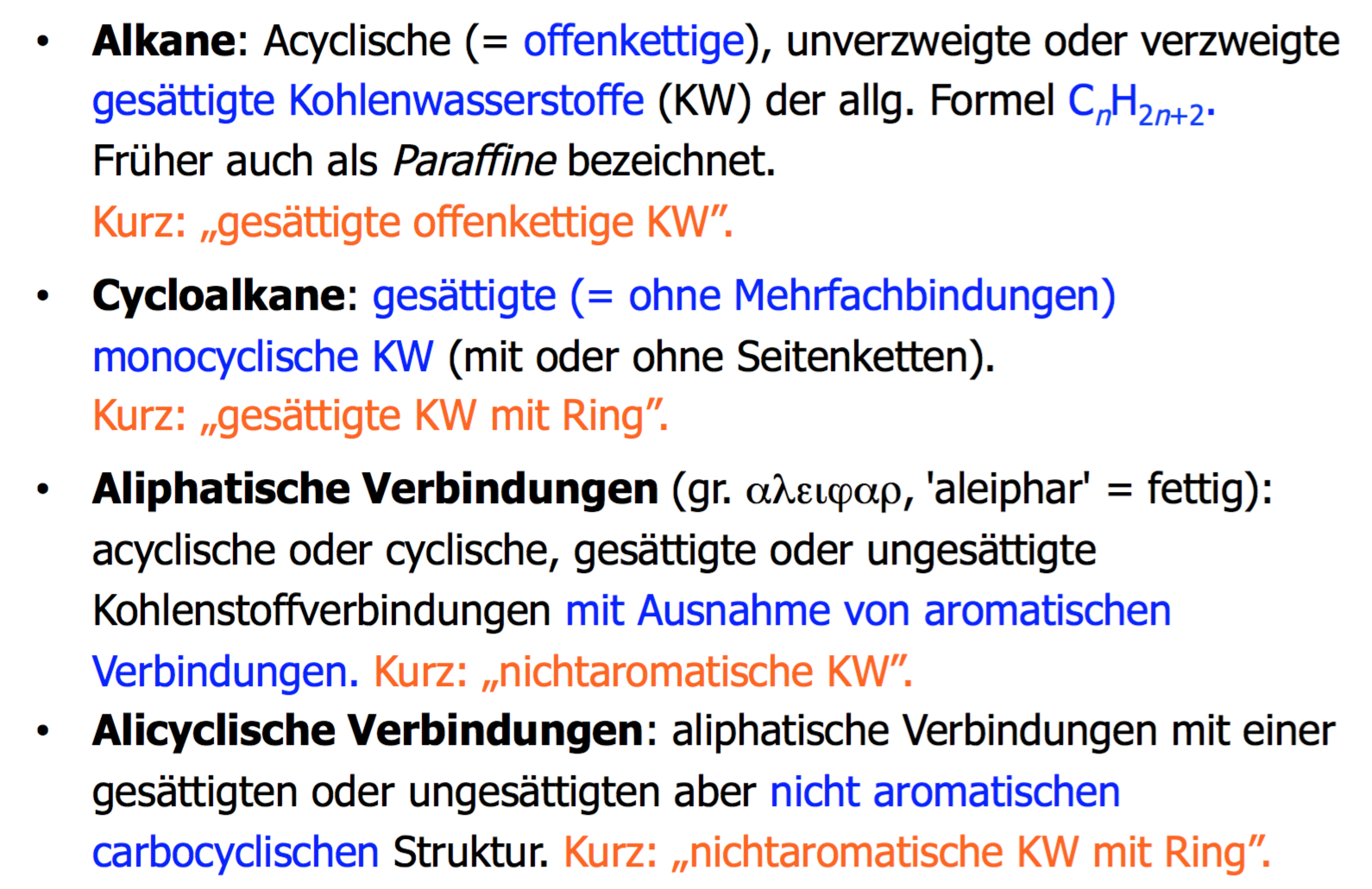
# Kapitel 2 - alkane, Cycloalkane und radikalische halogenierung

## definition



Alkane sind **sehr stabil[[1]](#footnote-1)**. Ihre C-C-Bindungen können durch **homolytisches** **Cracken** gebrochen werden (🡪 radikalische Bruchstücke).

Gewonnen werden die Alkane durch...

* **Fraktionierte Destillation** von Erdöl
* **Hydrierung** von Olefinen und Aromaten

## dispersionskräfte (Van der Waals Kräfte)

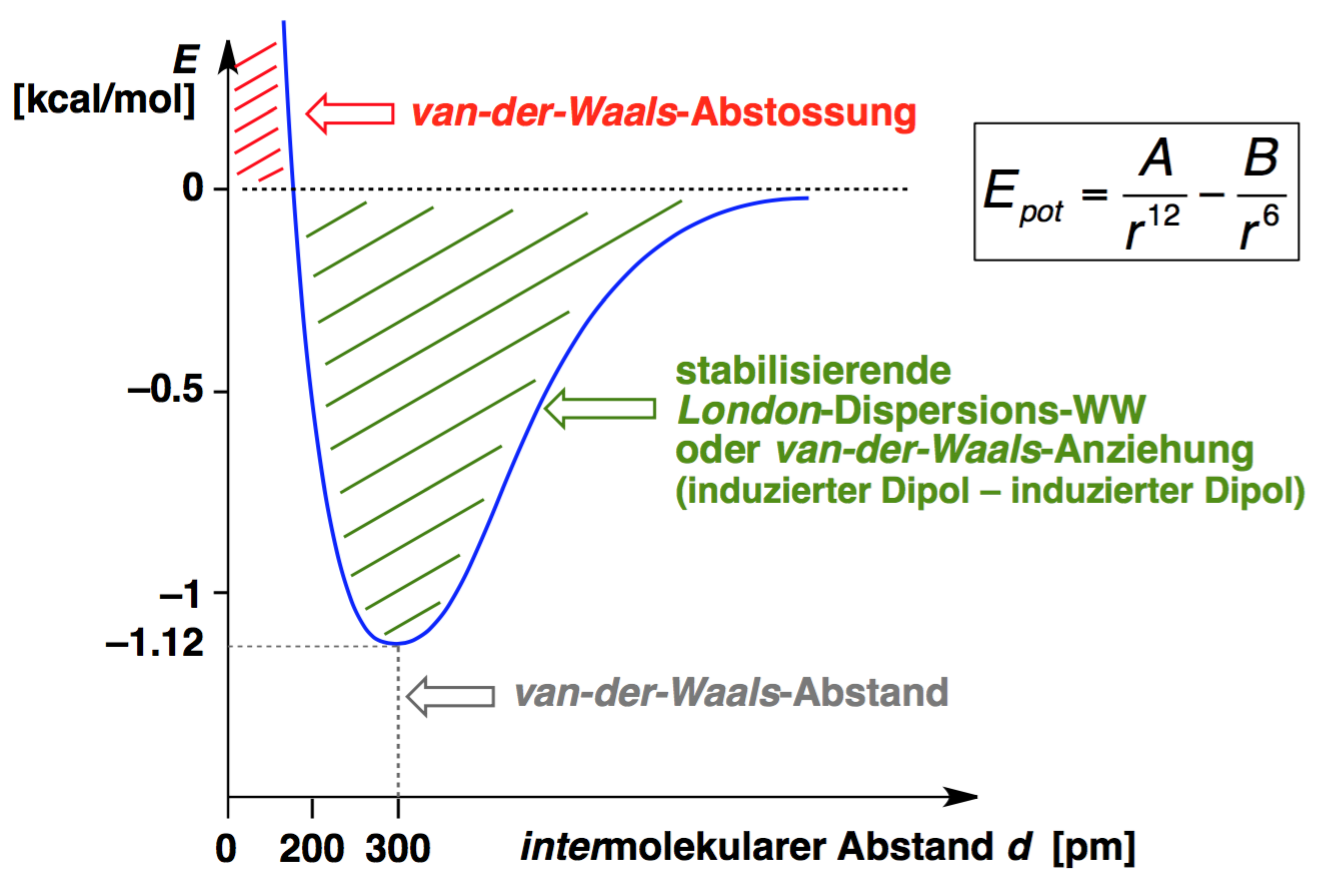
Alkane (**apolar**) bilden **intermolekulare Kräfte**, obwohl sie keine Dipole besitzen. Stattdessen führt die **zeitlich und räumlich fluktuierende Bewegung der Elektronen** zu temporären Dipolen. Die Faustregel (**Lennard-Jones-Potential**) besagt:

* Die WW nimmt **proportional mit der Polarisierbarkeit/Oberfläche** der Moleküle **zu** (🡪 verzweigte Moleküle sind gegenüber offenkettigen Isomeren weniger polarisierbar 🡪 tieferer Sdp./Smp.).
* Die WW nimmt **exponentiell** (6er Potenz) mit **zunehmendem Abstand ab**.

Eine weitere Faustregel besagt:

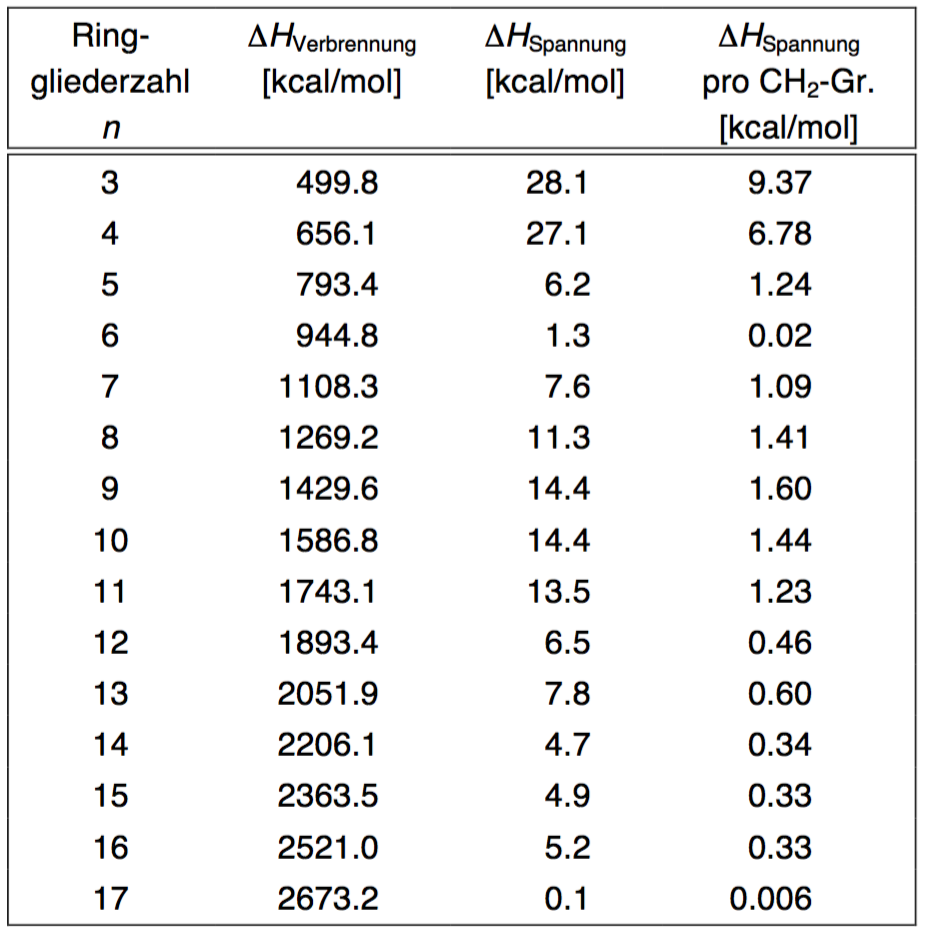
* **Pro CH2-Gruppe** (Methylen) in linearen Alkanen wirken Dispersionskräfte von **-2 kcal/mol**. Die Beträge sind additiv.

### ringspannung in cycloalkanen



Die Ringspannung hängt im Wesentlichen von den Winkeln des Cyclus, resp. der Anzahl C-Atome ab.

Hier einige Trends:



* Ungespannte Ringsysteme: besitzen eine Verbrennungsenthalpie von **157.5 kcal/mol** pro CH2-Gruppe.

1. Cyclohexan, vollständig gestaffelte Konformation
2. Ringe mit ≥17 C-Atomen, da ihre Struktur so flexibel ist, dass sie mit Ketten vergleichbar sind.

* **mittleren Ringe:** die VdW-Radien überlappen sich, was die hohe Spannung erklärt. Sie können der Abstossung nicht durch Änderung ihrer Konformation ausweichen.
* **Kleine Ringe**: extrem hohe Ringspannung aufgrund der kleinen Winkel

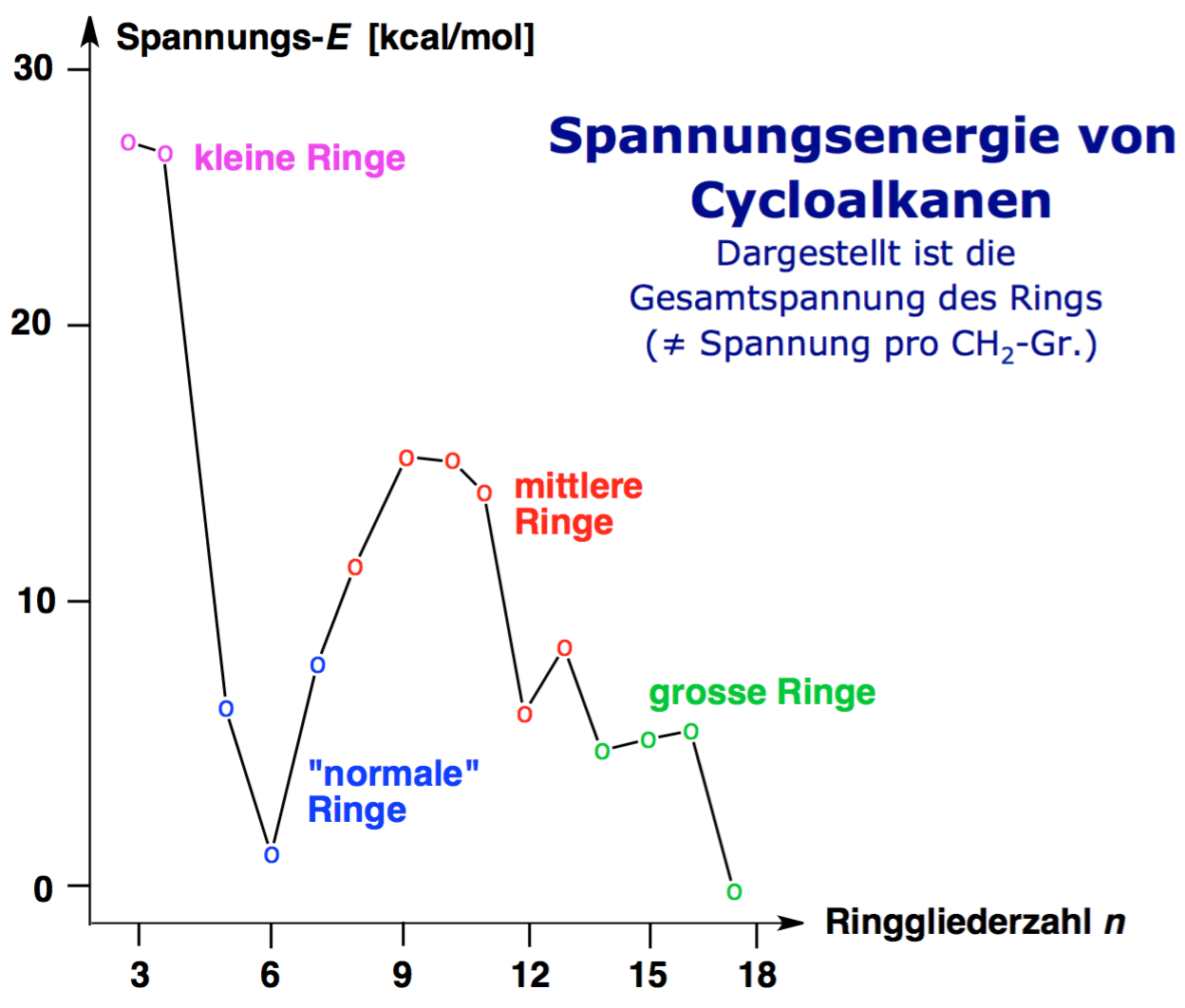


Figure 1: Ringspannng pro CH2-Gruppe

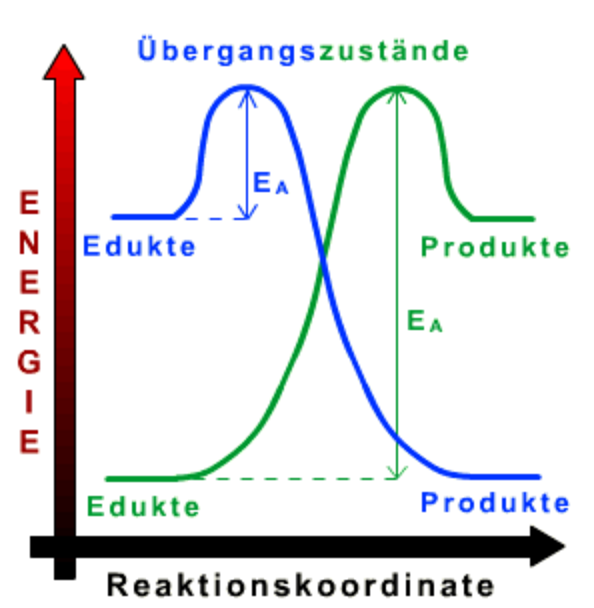
## Das Hamond-Postulat

Besagt, dass sich **benachbarte Punkte** (Moleküle) auf der Reaktionskoordinate **in Struktur und Energie ähnlich** sind. D.h. man kann die Zwischenprodukte, die den kurzweiligen ÜZ nahe stehen, als Näherung der ÜZ (bezüglich Energie und Struktur) betrachten:

**ÜZ ≈ Zwischenprodukt**

Daraus folgen zwei Trends:

* **Exergone** Reaktionen: ÜZ wird früh durchlaufen & gleicht damit dem **Edukt/dem vorherigen Zwischenproduk**t.
* **Endergone** Reaktionen**:** ÜZ wird spät durchlaufen & gleicht damit dem **Produkt/nächsten Zwischenprodukt**.



## radikalische halogenierung

Hier werden **H-Atome von Alkanen** durch Halogenradikale ersetzt. Es handelt sich meist um **radikalische Kettenreaktionen**, die **wiederholt** ablaufen können und nur mittels **Kettenabbruchreaktionen** beendet werden. Grundsätzlich teilen sich Halogenierung in folgende Teilschritte:

1. **Initiierung**
2. **Kettenreaktion**
3. **Kettenabbruchreaktion**

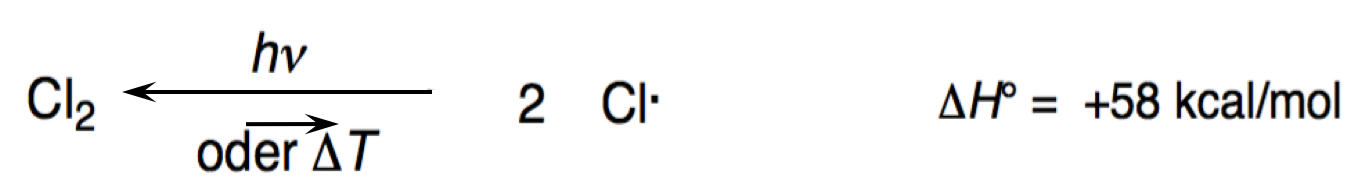
Als Faustregel gilt:

Je **reaktiver** ein Reagenz, desto **weniger selektiv**.

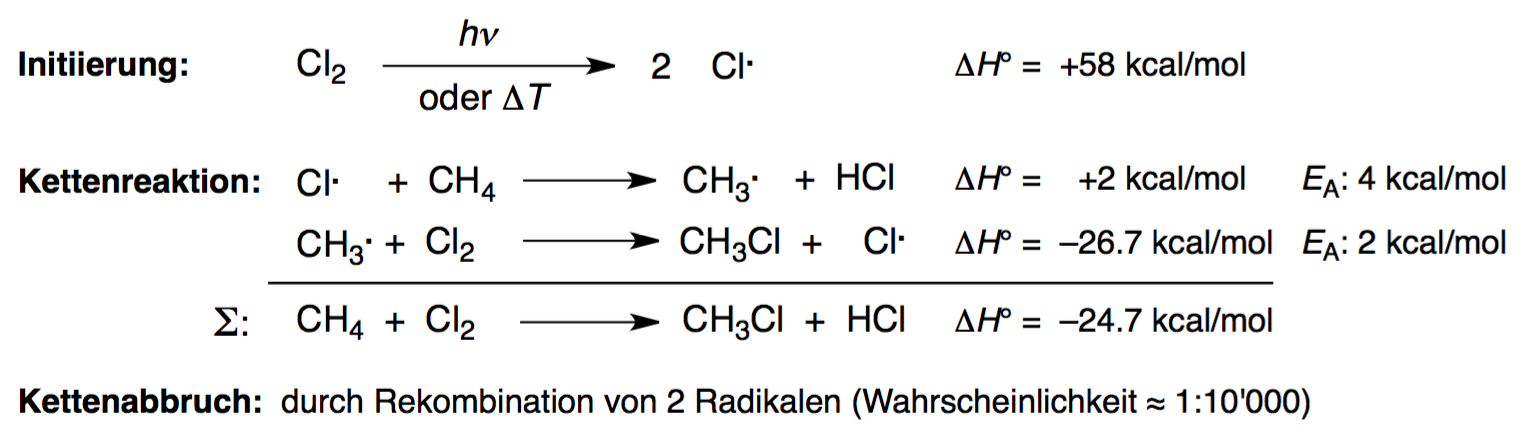
Zur Erinnerung: **Radikale** erfüllen die Oktettregel nicht und sind somit **Elektrophil** (Elektronenmangel, tendieren zur Anlagerung weiterer Elektronen). Sie werden daher durch induktive Effekte (σ-Donoren) oder mesomere Effekte (Resonanz/π-Donoren) stabilisiert.

### Chlorierung

1. **Initiierung**: Durch Einsatz von Lichtenergie (*h*v) oder Wärme (∆T) wird Cl2 gespalten. Die Reaktion bildet ein GGW (**stark links**!), denn die Chlorradikale reagieren zusammen wieder zu Cl2, sodass nie alle Cl2-Moleküle in Form von Radikalen vorhanden sind.

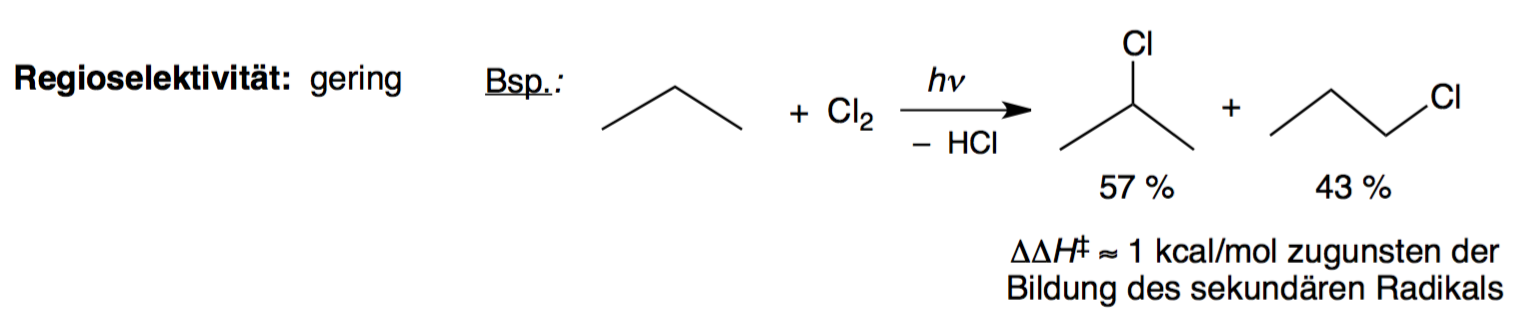
****

1. **Kettenreaktion**: das Chlorradikal deprotoniert ein Alkan (hier: Methan, **endotherm**), indem es ihm **ein Elektron** entzieht. Zurück bleibt ein **Alkan-Radikal**, das wiederum ein Cl2-Molekül spalten und ein Cl-Atom anlagern (🡪 Alkylhalogenid + Chlorradikal, stark **exotherm**). Die entstandenen Radikale deprotonieren weitere Alkane usw. (Kettenreaktion).



Das Produkt CH3Cl ist ähnlich reaktiv wie Methan und kann mit weiteren Cl-Atomen zu CH2Cl2, CHCl3 oder CCl4 reagieren.

1. **Kettenabbruchreaktion** durch Rekombination zweier Radikale (Wahrscheinlichkeit = 1:10'000 *🡪 sehr selten, da GGW in Initiierung stark links liegt und so nur wenige Radikale vorhanden sind)*
2. **Regioselektivität**:gering (43:57)



Die Chlorierung ist **reaktiv**, aber **schwach selektiv**.

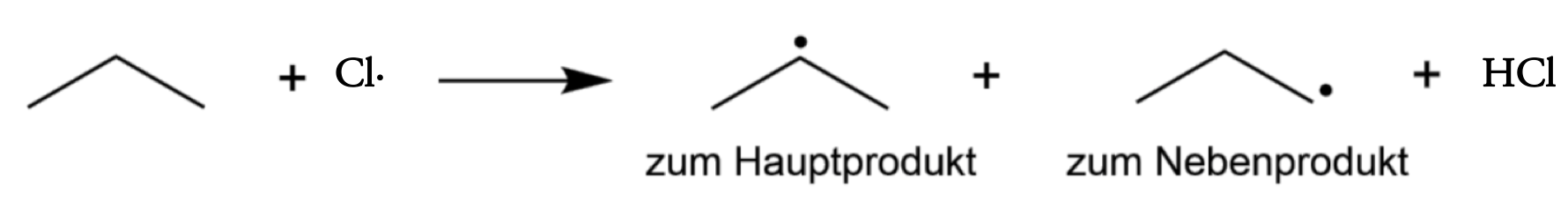
Die **Reaktionsgeschwindkigkeiten** hängen mit **Produktverhältnis (experimentelles Verhältnis) 57:43** und mit **statistischen Faktoren** zusammen:

***Experimentelles (reales) Verhältnis***   
***= Statistisches*** *Verhältnis* ***x Reaktivitätsverhältnis***

1. **Statistisches Verhältnis**: man hat 8 H-Atome am Edukt. Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass eines der H-Atome an der C2-, resp. der C1/3-Position abstrahiert wird?

*🡪 C2: 2/8 = ¼ und für* *C1/3: 6/8 = ¾*

1. **Reaktivität**: Das Reaktivitätsverhältnis gibt an, **wie viel schneller** das eine Produkt entsteht. Da es sich um eine **kinetisch kontrollierte** Reaktion handelt, ist **Ea für die RG ausschlaggebend**[[2]](#footnote-2). Diese ist im **2-Chlorpropan niedriger**, da das radikalische Zwischenprodukten, resp. dessen **freies Elektron** (und damit auch bei der ÜZ[[3]](#footnote-3)) durch **zwei** σ**-Donoren** (Alkylreste) stabilisiert wird. Wir wissen: je stabiler die Zwischenprodukte, desto schneller die RG.



Um das genaue Verhältnis zu berechnen, verwenden wir die Zahlen aus a) sowie das gegebene experimentelle Produktverhältnis 57:43 und erhalten:

57:43

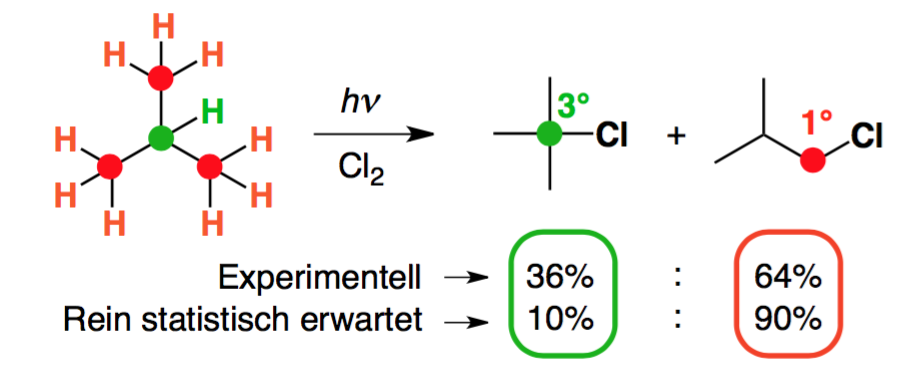
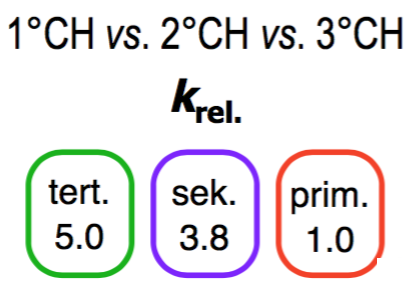
1/4 : 3/4

Exp. Verhältnis

Stat. Verhältnis

= = **4.0**

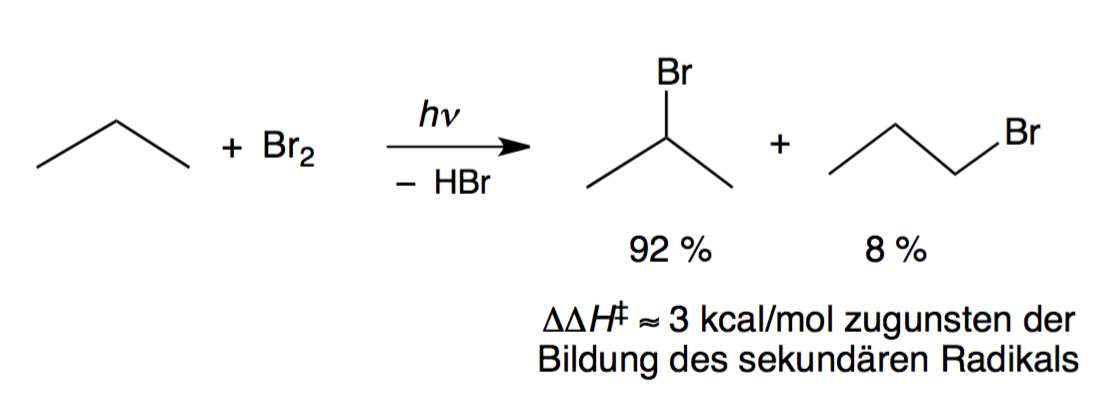
***🡪 2-Chlorpropan entsteht also 4 Mal schneller als 1-Chlorpropan, obwohl 1-Chlorpropan statistisch wahrscheinlicher ist.***

Für die Chlorierung ergibt sich so je nach Angriffsposition eine andere RG, resp. krel (Verhältnis der Rektionsgeschwindigkeiten):

*🡪 Chlorierung an* ***tertiärer Position*** *(C-Atom mit 3-Akylresten) ist am schnellsten und wird so bevorzugt.*

### bromierung

**Analog zur Chlorierung**, einfach mit Bromradikalen. Die Reaktion ist **weniger exotherm/reaktiv**, dafür **selektiver** (92:8 anstatt 57:34, da die Differenz der Ea’s beider Produkte grösser ist als bei Chlorierung):



Auch hier ist die Ea für die Sekundärstellung geringer als für pirmäre (🡪 2-Brompropan ist Hauptprodukt). Der Trend ist beim Brom aufgrund der hohen Selektivität noch ausgeprägter als bei der Chlorierung:



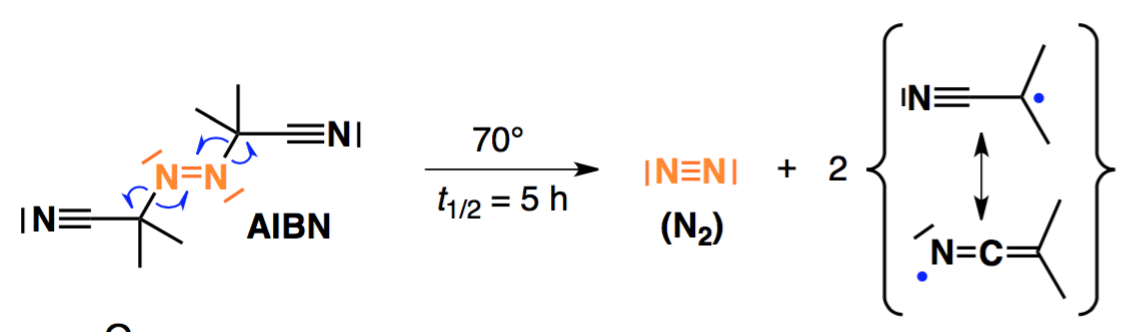
#### Wohl-ziegler-Reaktion

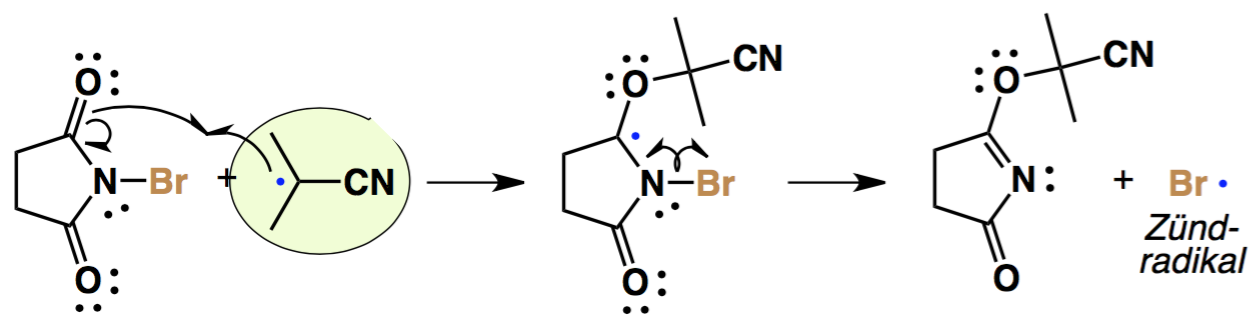
Im Labor benutzt man zur **Gewinnung von Zündradikalen** die ***Wohl-Ziegler-Reaktion*** (NBS-Bromierung) statt elementares Brom (Br2) zu verwenden. Gründe:

* Br2 ist **ätzend & leicht flüchtig**
* Freisetzung von **HBr** (g) gefährlich
* *Wohl-Ziegler-Reaktion* ist noch **selektiver**

Das Brom wird in der *Wohl-Ziegler-Reaktion* aus der Verbindung ***N*-Brom-succinimid** (NBS) gewonnen. Dabei greift ein **Radikalstarter (DBPO/AIBN**, zerfallen spontan**)** das NBS an und spaltet ein Bromradikal durch eine **Homolyse** ab:

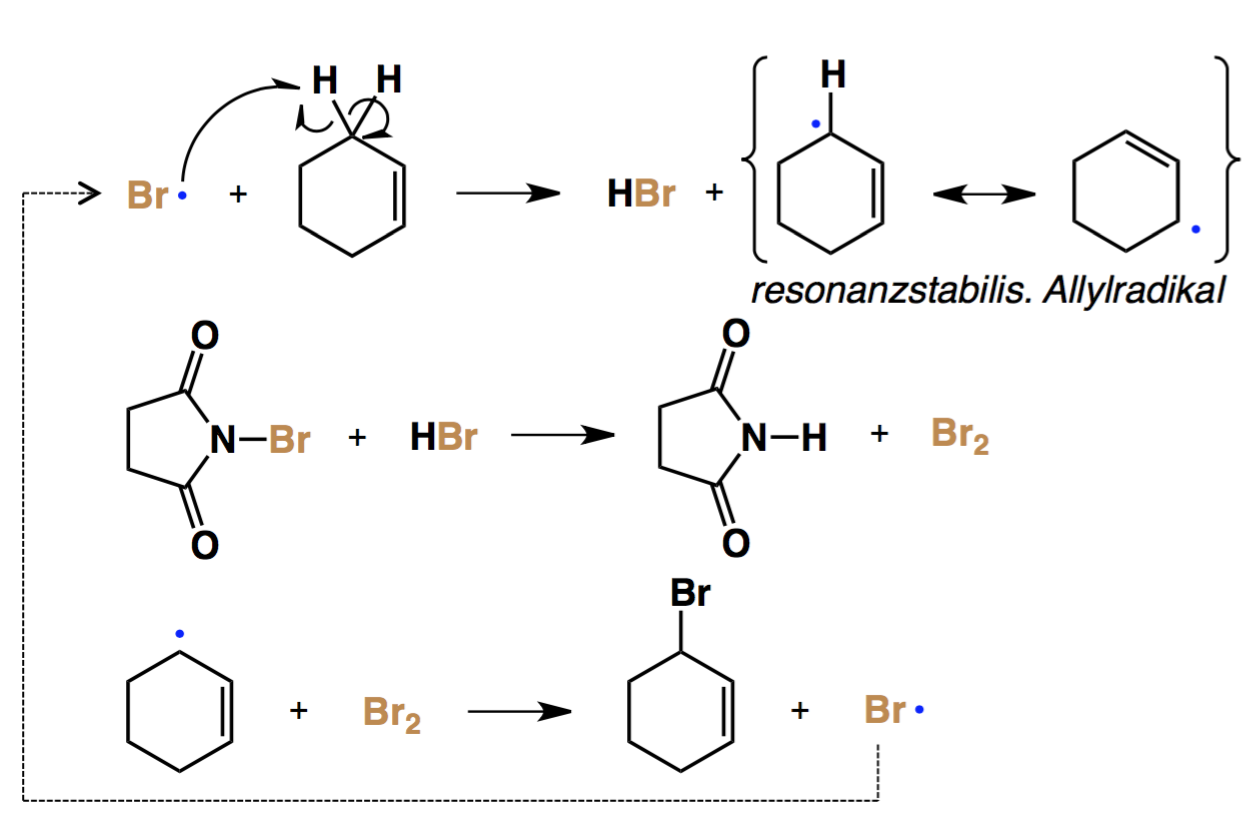
1. **Initiierung**:
2. Herstellung eines **Radikalstarters** (mit ∆) und anschliessend eines **Zündradikals Br· :**





**Anmerkung**: oft werden Reaktionsschritte mit **Wärmezufuhr mit einem ∆** über dem Reaktionspfeil gekennzeichnet (an Stelle der genauen C°-Angabe).

1. **Kettenreaktion (Fortpflanzung/Propargierung)**



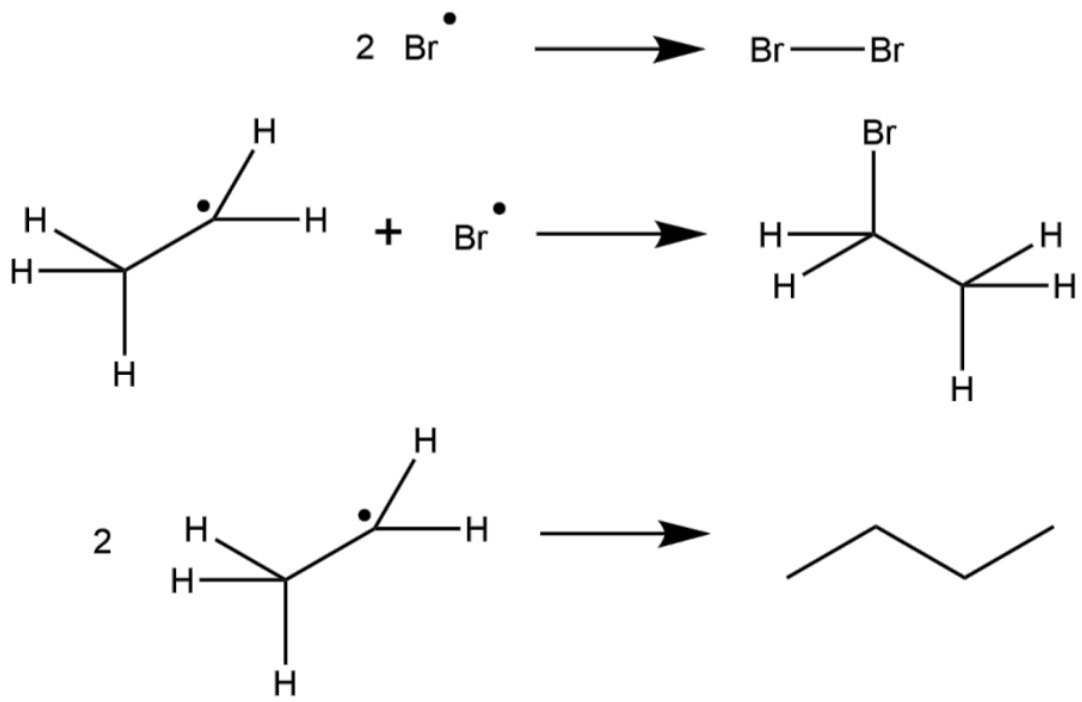
Es wird an der **allylischen Position[[4]](#footnote-4)** bromiert, da so das Zwischenradikal durch die **delokalisierten Elektronen** der Doppelbindung stabilisiert werden.

1. **Kettenabbruchreaktionen (Terminierung):**
2. Radikal + Radikal (Rekombination = Rückreaktion der Initiierung)
3. Radikal + Zwischenprodukt

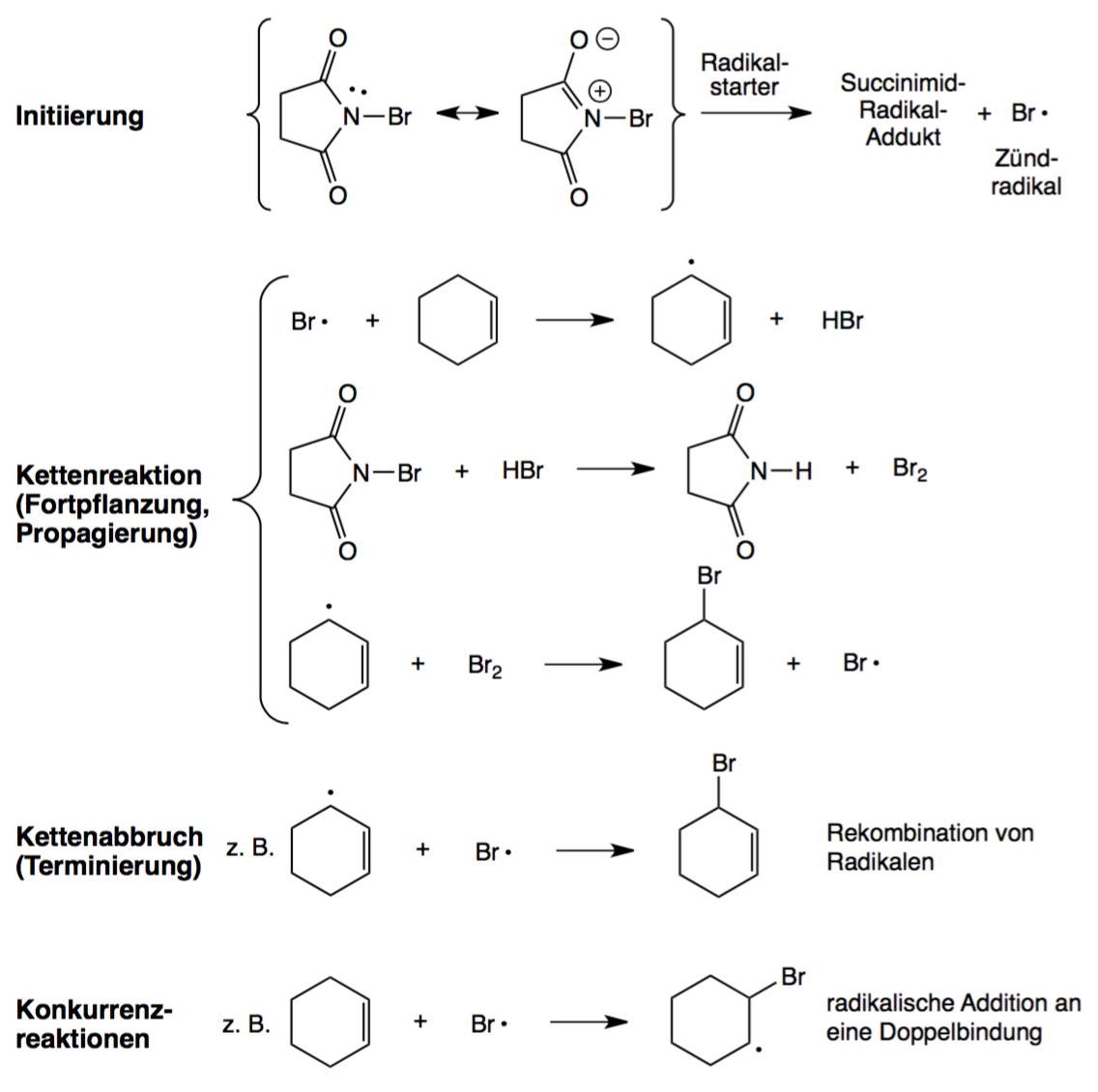
*🡪 führt zu gleichem Produkt*

1. Zwischenprodukt + Zwischenprodukt

*🡪 führt zu Alkan, einem unerwünschten Nebenprodukt. Da aber Radikalkonzentration generell tief ist, ist Verunreinigung sehr gering.*



1. **Konkurrenzreaktionen** (Zwischenprodukte reagieren in anderen Reaktionen weiter):

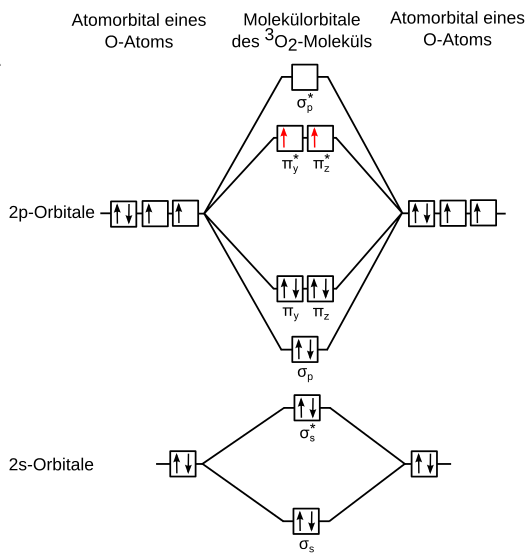


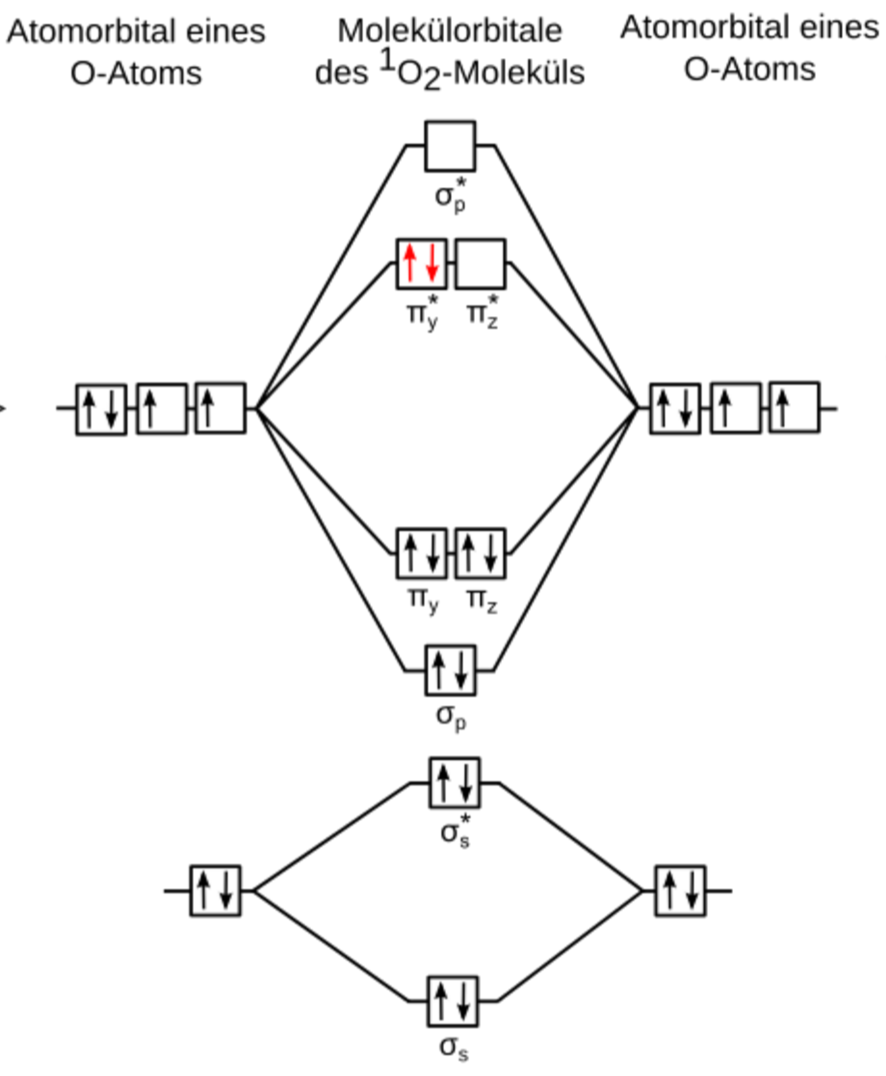
## verbrennung

Unter Verbrennung versteht man grundsätzlich die Reaktion von **KWs** (oder anderen Verbindungen) **mit Sauerstoff**. Der Vorgang ist **stark exotherm**:

**Beispiel:**

Zur Reaktion mit O2 wird dieser aus dem Grundzustand (**Triplett**[[5]](#footnote-5): ungepaarte e-inHOMOs**)** in einen angeregten **Singulettzustand** gebracht (endotherm: Energiezufuhr von 22.5 kcal/mol).





1. wegen stabilen CH-Bindung, keine Angriffspunkte weil apolar [↑](#footnote-ref-1)
2. bei thermisch kontrollierten Reaktionen hingegen bestimmt die Energielage der Produkte deren Selektivität [↑](#footnote-ref-2)
3. Erinnerung: da die ÜZ zu kurzlebig sind, um untersucht zu werden, nehmen wir die Zwischenprodukte als Vergleichsmodell [↑](#footnote-ref-3)
4. Stelle neben einer Doppelbindung [↑](#footnote-ref-4)
5. Die meisten Stoffe sind im Grundzustand Singuletts (nur gepaarte e-), der Sauerstoff ist eine Ausnahme. [↑](#footnote-ref-5)