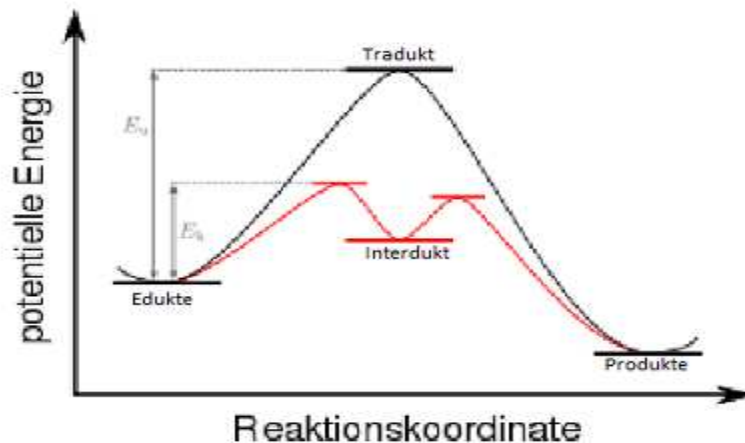


Die radikalische Substitution

von Kathrin Muckel

Reaktionsgleichungen geben nur Edukt und Produkt einer Reaktion an. Der Reaktionsweg dazwischen kann auf zwei Weisen ablaufen. Entweder wird ein Tradukt gebildet, welches einen Übergangszustand bezeichnet. Bei dieser Art Reaktion muss ein „Energieberg“ überwunden werden. Das Tradukt hat dabei keine Lebensdauer, der Zustand wird lediglich durchlaufen. Die zweite Möglichkeit ist die Bildung eines Interdukts, also eines reaktiven Zwischenproduktes. Dabei führt die Reaktion durch ein energetisches Zwischental. Das Interdukt hat im Gegensatz zum Tradukt eine längere Lebensdauer. Zu bemerken ist, dass in einer Reaktion durchaus mehrere, unterschiedliche Interdukte auftreten können.

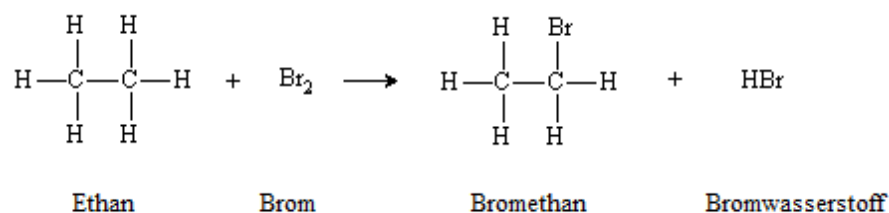


Die radikalische Substitution ist eine Reaktion, die kein Tradukt, sondern ein Interdukt bildet. Aus der Reaktionsgleichung selbst geht der Reaktionsweg nicht hervor, dieser ist aber entscheidend für die radikalische Substitution. Um die Schritte nachvollziehen zu können, welche eine radikalische Substitution durchläuft, muss zuerst geklärt werden, was man unter einer solchen Substitution versteht.

Zur Begriffserklärung lässt sich sagen, dass das „radikalisch“ für die Bildung von Radikalen steht, die daraufhin an der Reaktion teilnehmen. Radikale sind Teilchen mit ungepaarten Elektronen. Das können ganze Moleküle oder auch nur Atome sein. Diese Radikale sind sehr reaktionsfreudig und nicht selektiv, da sie einen Elektronenmangel erleiden, was bedeutet, dass sie sich ihren Reaktionspartner nicht aussuchen.

„Substitution“ steht für Ersetzen. In einer Reaktion wird in einem Molekül ein Atom durch ein anderes Atom ersetzt. Dabei ist wichtig von vornherein zu beachten, dass es sich bei der radikalischen Substitution um einen sogenannten Radikalkettenmechanismus handelt. Dieser stellt eine Kettenreaktion dar, die bis zu ihrem Abbruch immer und immer wieder durchlaufen wird.

Für die radikalische Substitution sind die Reaktionspartner ein Alkan und ein Halogen. In der Reaktion wird dann ein Wasserstoffatom des Alkans durch ein Atom des Halogenmoleküls ersetzt. Dies soll an folgendem Beispiel deutlich werden:



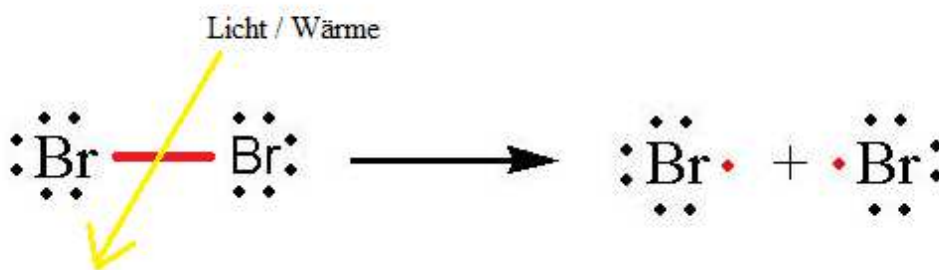
Gut sichtbar an diesem Beispiel mit Ethan und Brom ist, dass eben ein Bromatom ein Wasserstoffatom ersetzt. Auf diese Weise sind radikalische Substitutionen schon in ihrer Reaktionsgleichung erkennbar.

Wenn man nun den Reaktionsweg rekonstruieren möchte, so ist es wichtig zu bedenken, dass eine radikalische Substitution in drei Schritten abläuft. Man unterscheidet diese in 1. Homolyse, 2. Kettenstart und -fortführung und 3. Kettenabbruch. Diese drei Schritte werden nun im folgendem ebenfalls am Beispiel von Ethan und Brom verdeutlicht.

1. Schritt: Die Homolyse - die ersten Radikale entstehen

Da normalerweise bei einer Trennung von Atomen in einem Molekül nur ein Bindungspartner die Bindungselektronen, also das Elektronenpaar, welches die Bindung zwischen den Atomen darstellt, erhält, ist es verwunderlich, wie überhaupt die Halogenradikale entstehen können. Im Schritt der Homolyse spielt das Sonnenlicht, also die UV-Strahlen, beziehungsweise bei hohen Temperaturen auch Wärme, eine wichtige Rolle. Durch Licht (oder Wärme) können Halogenmoleküle zu Radikalen gespalten werden. Dabei wird die schwächste Bindung, also die zwischen den Atomen, aufgespalten. Die Elektronen werden dann ungepaart, also einzeln, auf die Atome verteilt, weil beide Atome die selbe oder eine ähnliche Elektronegativität besitzen. Bei Brom erhalten so beide ursprünglichen Bindungspartner ein Elektron. Bei der Homolyse werden allerdings nicht alle Halogenmoleküle gespalten, sondern nur wenige, die allerdings zur Fortsetzung der Reaktion ausreichen.

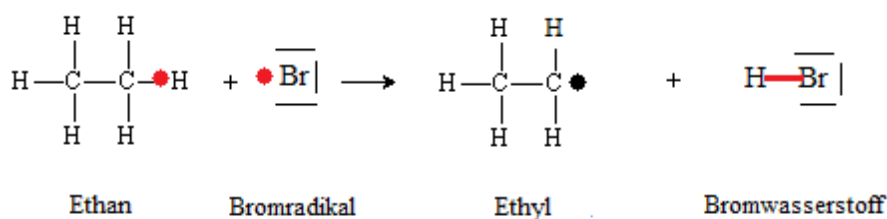
Beispiel der homolytischen Spaltung bei Brom:



2. Schritt: Kettenstart (Bildung eines zweiten Radikals) und Kettenfortführung

Im ersten Teil des zweiten Schrittes wird ein zweites Radikal aus dem Alkan gebildet. Dabei trifft ein Alkanmolekül auf ein Halogenradikal. Ein Wasserstoffatom des Alkans wird abgespalten und verbindet sich mit dem Halogenradikal. Gleichzeitig behält das Alkan nur ein Elektron aus der Bindung mit dem Wasserstoff. Es entsteht somit eine neue Bindung zwischen dem Halogen und dem Wasserstoff (im Beispiel rot gekennzeichnet), sowie ein neues Radikal, nämlich ein Alkylradikal. Die Veränderung liegt darin, dass das Alkan ein Wasserstoffatom verloren hat und nun dringend ein Atom mit einem ungepaarten Elektron benötigt.

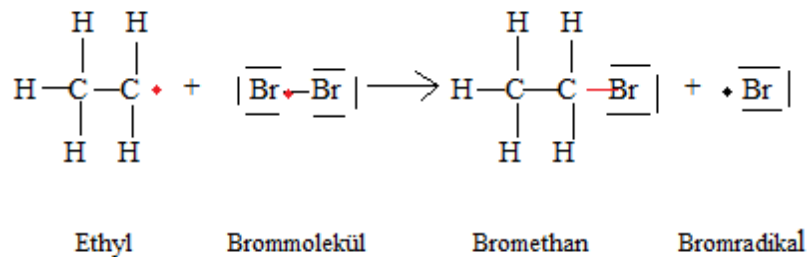
Beispiel Ethan und Bromradikal:



Das Ethylradikal ist wie alle Radikale sehr reaktionsfreudig. Deshalb reagiert das Alkylradikal mit einem Halogenmolekül. Von diesen Molekülen sind bei der gesamten Reaktion immer genug vorhanden, sie befinden sich im Überschuss, da wie schon erwähnt, nur wenige Halogenmoleküle zu Radikalen gespalten wurden.

Das Alkylradikal baut in der Reaktion an dem Kohlenstoff mit dem ungepaarten Elektron eine neue Bindung mit einem der beiden Halogenatome aus dem Halogenmolekül. Dabei wird die Elektronenpaarbindung zwischen den Halogenatomen aufgespalten.

Beispiel Ethyl und Brom:



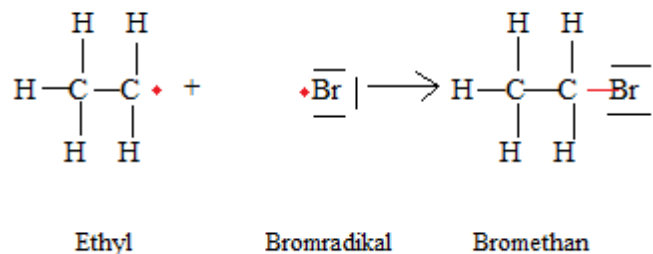
Wie man sieht, entsteht ein neues Brom- bzw. allgemein gesagt ein neues Halogenradikal. Dieses neue Radikal kann nun wieder mit einem anderen Alkanmolekül zu einem Alkyl reagieren. In diesem Fall reagiert das Bromradikal mit einem anderen Ethanmolekül zu einem neuen Ethylmolekül. Die beiden Reaktionen generieren also immer wieder neue Radikale, die solange miteinander reagieren, bis sie keinen Reaktionspartner mehr haben. Daher unterscheidet man bei diesem Schritt in Kettenstart und Kettenfortführung.

3. Schritt: Kettenabbruch

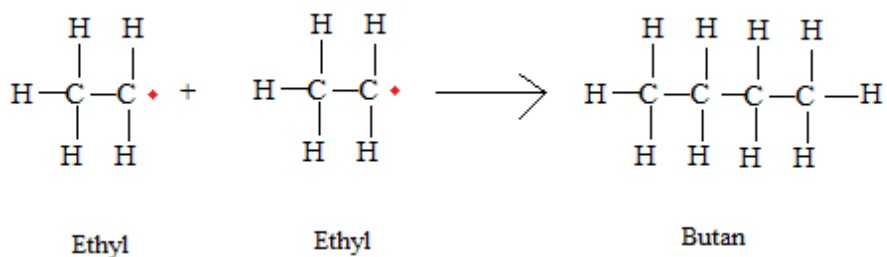
Können irgendwann nicht mehr ein Radikal und ein nicht radikalisiertes Molekül miteinander reagieren, so kommt es zu Reaktionen unter den Radikalen. Dies kann auf unterschiedliche Arten geschehen. Zum einen ist es möglich, dass ein Alkylradikal mit einem Halogenradikal reagiert. Zum anderen können auch jeweils zwei gleiche Radikale miteinander reagieren. Reagieren zwei Alkylradikale miteinander, so entsteht ein neues Alkan. Bei einer Reaktion von zwei Halogenradikalen entsteht einfach das Ausgangshalogen als Molekül. In jedem Fall wird aber kein neues Radikal gebildet. Da Radikale aber notwendig sind zur Fortführung der Kette, findet nun ein Abbruch statt. Alle drei Möglichkeiten sind Abbruchreaktionen.

Beispiel Ethylradikal und Bromradikale:

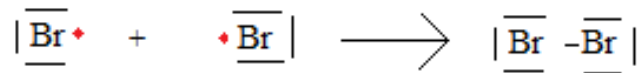
a) Alkylradikal und Halogenradikal



b) 2 Alkylradikale



c) 2 Halogenradikale



Bromradikal Bromradikal

Brommolekül

Nachweisreaktionen:

Es gibt drei Nachweisreaktionen für diese Reaktion.

a) pH-Wert

Durch die Bildung von Halogenwasserstoff, der sehr acide ist, sinkt der pH-Wert sehr stark in wässriger Lösung.

b) Beilstein-Probe

Auf Kupferblech verbrennt ein halogenierter Alkan mit blauer (teils grüner) Flamme, da sich aus Halogen und Kupfer ein Salz bildet und so die blaue Farbe des Kupfer-Kations hervor bringt.

c) Silbernitrat-Probe

Silbernitrat bildet vor allem mit Halogeniden schwer lösliche Salze. Gibt man Silbernitrat in die Reaktionslösung fällt Silberhalogenid durch den Säurerest des Halogenwasserstoffs aus.

Die Reaktion liefert hauptsächlich Bromethan. Dazu können aber auch noch weitere Nebenprodukte auftreten, was das besondere an den Reaktionen der organischen Chemie ist. Mögliche Nebenprodukte in dem vorliegenden Fall sind:

1. Butan, welches entsteht wenn zwei Ethylradikale in einer Abbruchreaktion miteinander reagieren.
2. So wie üblicherweise ein Bromatom substituiert wird und Bromethan entsteht, kann dies durchaus auch zweimal von statten gehen. Das Ergebnis ist dann Dibromethan.
3. Da Radikale nicht sehr selektiv sind, sie sich ihren Reaktionspartner also nicht aussuchen, kann auch das entstandene Butan mit einem Bromradikal reagieren. So entsteht 2-Brom-Butan.
4. Wenn die Reaktion abgebrochen ist ist es häufig so, dass Brommoleküle, welche nicht homolysiert wurden, übrig bleiben.

Quellenverzeichnis:

1. Chemie 200+ Band 2, Tausch von Wachtendonk
2. Organische Chemie, Thieme
3. www.wikipedia.org
4. www.chempage.de
5. www.bhbrand.de