

Welche Faktoren bestimmen Reaktivität und Regioselektivität bei radikalischer Substitution und Addition?

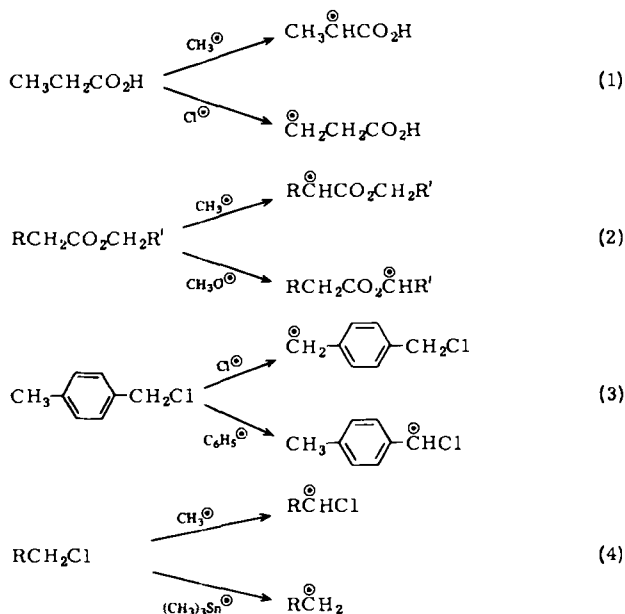
Von John M. Tedder*

Die Einflüsse von Bindungsstärke, sterischen Effekten und Polarität auf die Reaktivität und Regioselektivität der radikalischen Substitution und der radikalischen Addition werden aufgezeigt und gegeneinander abgewogen. Die bestimmenden Faktoren der Substitutionsreaktionen (Radikalübertragungsreaktionen) lassen sich in fünf „Regeln“ zusammenfassen; fünf ähnliche „Regeln“ werden für Additionsreaktionen vorgeschlagen. Diese „Regeln“ erweisen sich als Spezialfälle von zwei „Gesetzen“, denen alle Reaktionen von Radikalen gehorchen.

1. Einleitung

Bei prinzipieller Betrachtung könnte man erwarten, daß es leichter sei, die dirigierenden Effekte bei radikalischen Reaktionen aufzuzeigen, als die Faktoren zu erklären, welche die ionischen Reaktionen in Lösung beeinflussen. Wahrscheinlich wird sich dies letztlich auch bestätigen, doch auf den ersten Blick scheinen radikalische Reaktionen in mehrfacher Hinsicht viel komplizierter als heterolytische Prozesse in Lösung zu sein. Beispielsweise wirkt bei der elektrophilen aromatischen Substitution ein Substituent (z. B. die Methylgruppe) stets in gleicher Weise *ortho*- und *para*-dirigierend sowie aktivierend – ganz unabhängig vom angreifenden Elektrophil (z. B. NO_2^\oplus , $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$ oder SO_3).

Dagegen gibt es viele Beispiele von radikalischen Substitutionen (d. h. Radikalübertragungsreaktionen), bei denen das Substrat je nach Radikal an verschiedenen Stellen angegriffen wird.

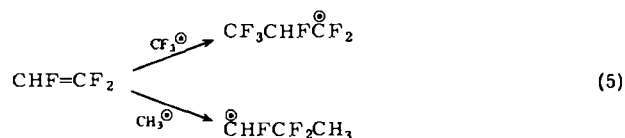


Schema 1

[*] Prof. Dr. J. M. Tedder
Department of Chemistry, University of St. Andrews
The Purdie Building, St. Andrews KY16 9ST (Schottland)

Schema 1 enthält vier Beispiele für unterschiedliche Regioselektivität bei Radikalübertragungsreaktionen; die Regioselektivität hängt vom angreifenden Radikal ab. In den Beispielen 1 bis 3 abstrahieren die unterschiedlichen Radikale (oder Atome) Wasserstoffatome von verschiedenen Stellen des Substrats, während im Beispiel 4 verschiedene Elemente angegriffen werden (Methylradikale abstrahieren Wasserstoff, Trimethylstannylradikale Chlor).

Analog ist die Orientierung bei der elektrophilen Addition an unsymmetrische Olefine unabhängig vom Elektrophil; bei der radikalischen Reaktion können sich dagegen unterschiedliche Radikale wiederum an verschiedene Stellen des Substrats addieren. Schema 2 zeigt die vorherrschende Orientierung bei der Addition von Methyl- und Trifluormethylradikalen an Trifluorethylen.



Schema 2

2. Bestimmende Faktoren für Regioselektivität und Reaktivität bei Radikalübertragungsreaktionen^[3]

Zuerst werden radikalische Substitutionsreaktionen diskutiert, genauer deren produktbestimmender Schritt, in dem ein Wasserstoffatom vom Substrat auf das Radikal übertragen wird:

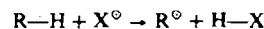
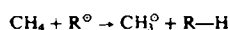


Tabelle 1 zeigt die Aktivierungsenergie und den Logarithmus des präexponentiellen Faktors (A) der Arrhenius-Beziehung für die H-Abstraktion von Methan. Der Faktor A ist bei den Radikalen ungefähr zwei Zehnerpotenzen kleiner als bei den Atomen; dies beruht auf dem Verlust von Rotationsfreiheit (Rotationsentropie) bei der Bildung des Übergangszustandes. Weiterhin zeigt Tabelle 1, daß keine einfache Beziehung zwischen der Stärke der gebildeten Bindung ($D(\text{R}-\text{H})$) und der Aktivierungsenergie (E_A) besteht. Als erster reaktivitätsbestimmender Faktor soll die Stärke der gebrochenen Bindung betrachtet werden.

Tabelle 1. Arrhenius-Parameter für die H-Abstraktion von Methan durch mehrere Atome und Radikale R° [1]. $D(R-H)$ = Bindungsdissoziationsenergie [2].



R°	$\lg A$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	E_A [kcal mol ⁻¹]	$D(R-H)$ [kcal mol ⁻¹]
F [°]	11.1	1.2	136
Cl [°]	10.4	3.9	103
Br [°]	11.0	18.6	87
CH ₃ [°]	8.8	14.3	104
CF ₃ [°]	9.2	11.5	106
CH ₃ O [°]	8.8	11.0	104

2.1. Stärke der gebrochenen Bindung; Evans-Polanyi-Beziehung

Tabelle 2 zeigt, daß A trotz Änderung des Angriffsortes (Sternchen) sehr wenig variiert. Die Änderungen der Geschwindigkeitskonstante k sind vollständig auf die Unterschiede der Aktivierungsenergie zurückzuführen. Die Auf-

Tabelle 2. Arrhenius-Parameter für die H-Abstraktion von Alkanen durch Methylradikale bei 164°C [1c].

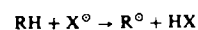
Alkan	$\lg A$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	E_A [kcal mol ⁻¹]	$\lg k$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
*CH ₄	8.76	14.23	1.65
CH ₃ *CH ₃	8.83	11.83	2.96
CH ₃ *CH ₂ CH ₃	8.82	10.13	3.75
(CH ₃) ₃ *CH	8.38	8.03	4.36

tragung der gemessenen Aktivierungsenergien gegen die Stärke der gebrochenen C—H-Bindung ergibt eine Gerade. Solche Beziehungen nennt man Evans-Polanyi-Gleichungen:

$$E_A = \alpha[D(R-H)] + \beta$$

Ähnliche Geraden wurden für die Reaktion anderer Radikale mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Alkanen gefunden (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. Evans-Polanyi-Parameter für die Umsetzung von Radikalen und Atomen mit Alkanen (RH) [2].



X°	α	β [kcal mol ⁻¹]
CH ₃ [°]	0.49	74
CF ₃ [°]	0.53	84
Br [°]	0.86	83
I [°]	0.91	69

Die Erfüllung der Evans-Polanyi-Beziehung unterstreicht, wie wichtig die Stärke der gebrochenen Bindung ist. Eine solche lineare Beziehung wäre jedoch nicht zu erwarten, wenn sich die Polarität dieser Bindung in jeder Reaktionsserie ändern würde. Verläuft die Reaktion stärker endotherm (d.h. weniger selektiv), dann sollte die Konstante α zunehmen. Tatsächlich steigt α an – vom Methylradikal zum Brom- und zum Iodatomben, entsprechend dem

zunehmenden endothermen Charakter dieser Reaktionsserien (Tabelle 3).

Die Konstante α ist beim Trifluormethylradikal jedoch größer als beim Methylradikal, obwohl das Trifluormethylradikal sogar exotherm reagiert. Der Unterschied kommt daher, daß das Trifluormethylradikal stärker „elektrophil“ ist und die H-Abstraktion an den stärker elektropositiven Zentren erleichtert wird (d. h. *tert* > *sek* > *prim* > CH₄). Dies ist eines der vielen Beispiele, in denen sich das reaktivste Radikal auch als das selektivste erweist^[4].

Der Einfluß der Polarisierung des Übergangszustandes soll erst in Abschnitt 2.5 und 2.6 erörtert werden, doch wie bei jeder Diskussion der Bindungsstärke muß bedacht werden, daß eine unsymmetrisch substituierte Bindung normalerweise stärker ist als eine ähnliche symmetrisch substituierte Bindung, d. h. $D(ABX-XAB) < D(A_2X-XB_2)$; dies wird durch den anteiligen ionischen Charakter der unsymmetrisch substituierten Bindung verursacht. Dieser Polaritätseffekt auf die Bindungsdissoziationsenergie im Grundzustand und die Polarisierung des Übergangszustandes der Radikalübertragungsreaktion sind klar zu unterscheiden.

2.2. Sterische Effekte und ihr Einfluß auf Radikalübertragungsreaktionen

Es gibt drei Arten sterischer Effekte, die wahrscheinlich von Bedeutung für Radikalübertragungsreaktionen sind: die sterische Behinderung bei der Annäherung des angreifenden Radikals an den Reaktionsort, die sterische Behinderung der Resonanz, wodurch eine mögliche Stabilisierung des entstehenden Radikals durch Elektronendelokalisation vermindert wird, und schließlich das Nachlassen des sterischen Drucks bei der Bildung des neuen Radikals. Alle drei Arten sterischer Effekte können bei Radikalreaktionen wirksam werden; eine Verringerung des sterischen Drucks muß jedoch bei allen Abstraktionsreaktionen auftreten. So kann die bekannte Abnahme der Bindungsstärke von primären über sekundäre zu tertiären C—H-Bindungen teilweise dem nachlassenden sterischen Druck beim Übergang zum Radikal zugeschrieben werden^[5,6]. Die relative Stärke von C—H-Bindungen wurde auch mit der Stabilisierung des entstehenden Radikals durch Hyperkonjugation erklärt; wie in Abschnitt 2.3 und 2.7 gezeigt wird, ist diese Resonanzstabilisierung aber nur von untergeordneter Bedeutung.

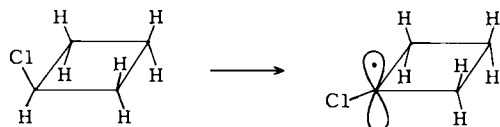
Tabelle 4. Arrhenius-Parameter für die H-Abstraktion von Cyclopentan, Cyclohexan und Cycloheptan durch Br[°] und mehrere Radikale (A in L mol⁻¹ s⁻¹, E_A in kcal mol⁻¹) [7].

	Br [°]		CF ₃ [°]		C ₂ F ₅ [°]		CH ₃ [°]		CCl ₃ [°]	
	$\lg A$	E_A	$\lg A$	E_A	$\lg A$	E_A	$\lg A$	E_A	$\lg A$	E_A
Cyclopentan	11.6	9.4	9.3	6.2	8.6	5.7	8.9	9.5	9.0	10.7
Cyclohexan	12.2	11.5	9.1	6.3	8.6	5.8	9.1	9.9	8.8	10.7
Cycloheptan	11.4	8.0	9.4	6.0	9.0	5.7	9.9	9.3	9.1	9.9

In Tabelle 4 sind die Arrhenius-Parameter für die H-Abstraktion von Cyclopentan, Cyclohexan und Cycloheptan aufgeführt. Man erkennt, daß die Aktivierungsenergie bei Cyclohexan immer größer als bei den beiden anderen Cycloalkanen ist. Der E_A -Unterschied zwischen Cyclopentan

und Cycloheptan einerseits und Cyclohexan andererseits wird der Torsionsspannung in den beiden erstgenannten Verbindungen zugeschrieben. Diese wird kleiner, wenn sich das entsprechende Radikal (oder Kation) bildet. Cyclohexan dagegen ist frei von Torsionsspannung.

Ein anderes Beispiel für abnehmenden sterischen Druck findet man bei der Chlorierung von Chlorcyclobutan^[8]. Die H-Abstraktion von der α -Position dieser Verbindung durch Chloratome verläuft fünfmal schneller als die Abstraktion von der α -Position des Chlorcyclohexans, obwohl die Walsh-Orbitale die exocyclischen Bindungen von Cyclobutan sogar noch verstärken. Wiederum wird die Bildung des (1-Chlorcyclobutyl-)Radikals von nachlassender sterischer Spannung begleitet.

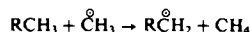


2.3. Elektronendelokalisation und ihr Einfluß auf die Bindungsstärke

Die Elektronendelokalisation spielt bei jeder theoretischen Betrachtung von heterolytischen Reaktionen eine sehr wichtige Rolle. Es ist deshalb naheliegend, dieses Konzept auch auf homolytische Prozesse anzuwenden. In Tabelle 5 sind die Arrhenius-Parameter für die H-Abstraktion von substituierten Methanen (RCH_3) aufgelistet, deren Substituenten R über unterschiedliche Möglichkeiten zur Delokalisation eines ungepaarten Elektrons verfügen.

Überraschend an den Daten in Tabelle 5 ist nicht der Nachweis der „Resonanz-Stabilisierung“, sondern daß sich dieser Effekt als so klein erweist. Die Daten in Tabelle 2 für die H-Abstraktion in der Serie $\text{CH}_3\text{—H}$ bis $(\text{CH}_3)_3\text{C—H}$ variieren stärker als diejenigen in Tabelle 5.

Tabelle 5. Arrhenius-Parameter für die H-Abstraktion von substituierten Methanen durch Methylradikale bei 164°C [1c].



$\text{RCH}_2\text{—H}$	Resonanz	$\lg A$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	E_A [kcal mol ⁻¹]	k [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—H}$	$\text{H—CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 \leftrightarrow \dot{\text{H}}\text{CH}_2\text{—CH}_2$	8.1	10.4	3.9×10^2
$\text{FCH}_2\text{—H}$	$\text{F—}\dot{\text{C}}\text{H}_2 \leftrightarrow \dot{\text{F}}\text{—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8.2	11.8	3.6×10^2
$\text{CH}_3\text{CH=CHCH}_2\text{—H}$	$\text{CH}_3\text{CH=CH}\dot{\text{C}}\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH=CH}_2$	8.1	7.6	1×10^4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2$	8.6	9.5	7.0×10^3
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{—H}$	$\text{H}_3\text{C—C(=O)}\dot{\text{C}}\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_3\text{C—C(=O)}\text{—CH}_2$	8.5	9.7	2.3×10^3
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{—H}$	$\text{H}_3\text{C—O—}\dot{\text{C}}\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_3\text{C—O—CH}_2$	8.6	10.0	2.0×10^3
$\text{H}_3\text{C—N(CH}_3)_2\text{—H}$	$\text{H}_3\text{C—N(CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_3\text{C—N(CH}_3)_2\text{—CH}_2$	8.4	8.9	4.5×10^3

Mit anderen Worten: Die Delokalisation des ungepaarten Elektrons im entstehenden Radikal beeinflusst zwar die Stärke der zu spaltenden Bindung, doch der Effekt ist viel

kleiner, als man aufgrund der Erfahrungen bei heterolytischen Prozessen erwarten könnte.

„Resonanz-Stabilisierung“ des ungepaarten Elektrons erfordert, daß das halb besetzte Orbital des Radikalzentrums eine solche Symmetrie aufweist, daß es mit dem benachbarten p-AO oder π -MO überlappen kann. Überlappungen können durch sterische Faktoren eingeschränkt werden.

Ein damit verwandtes Phänomen ist der stereo-elektronische Effekt, der auf den unterschiedlichen sterischen Voraussetzungen für die Delokalisation von nichtbindenden Elektronen beruht^[9]. Ein Beispiel ist die H-Abstraktion durch *tert*-Butoxyl-Radikale von den beiden Dioxanen A und B, die bei A zehnmal schneller verläuft als bei B. Der entscheidende Unterschied rührt daher, daß sich der axiale Wasserstoff in A antiperiplanar zu den schraffierten sp^2 -Orbitalen an den Sauerstoffatomen befindet, was die Orbitalwechselwirkung mit dem entstehenden Radikalzentrum erlaubt. Bei B ist solche Wechselwirkung nicht möglich.



2.4. Stärke der entstehenden Bindung

Wenn schon die Stärke der zu spaltenden Bindung so einflußreich ist, dann sollte auch die Stärke der Bindung, die gebildet wird, wichtig sein. Tabelle 6 zeigt die relative Selektivität für die H-Abstraktion von einfachen Alkanen durch Atome der vier Halogene. Der Übergang von der stark exothermen Reaktion des Fluors zur fast ebenso stark endothermen Reaktion des Iods ist von einer Änderung der Geschwindigkeitskonstanten (bei 150°C) um nahezu 15 Zehnerpotenzen begleitet. Wie in Abschnitt 2.5 gezeigt wird, spielt die Polarität des Übergangszustandes eine große Rolle für die Selektivität; weil aber alle Halogenatome elektronegative Spezies sind, sollten Polaritätsunterschiede nur wenig zu der drastischen Änderung der Selektivität beitragen.

Es wurde oft behauptet, Radikalreaktionen seien unselektiv, insbesondere im Vergleich zu heterolytischen Reaktionen (wie der aromatischen Nitrierung). Gleichwohl zeigt Tabelle 6, daß die radikalische Substitution äußerst selektiv sein kann; beispielsweise führt die Bromierung von Isobutan fast ausschließlich zu 2-Brom-2-methylpropan.

Tabelle 6. Relative Selektivitäten für die H-Abstraktion von Ethan, Propan und Isobutan durch Halogenatome in der Gasphase [1].

Atom	T [°C]	$\text{CH}_3\text{—}$	$\text{CH}_2\text{—}$	CH—	$D(\text{X—H})$ [kcal mol ⁻¹]
F°	25	1	1	2	136
Cl°	25	1	4	7	103
Br°	150	1	80	2000	87
I°	150	1	1000	97000	71

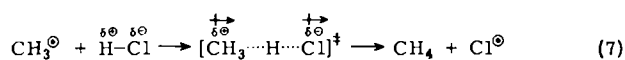
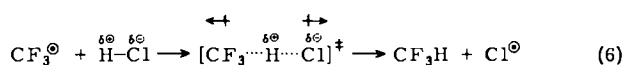
2.5. Bedeutung der Polarität bei Radikalübertragungsreaktionen

Tabelle 7 zeigt die Aktivierungsenergien für eine Serie von Radikalübertragungsreaktionen, bei denen die Reakti-

Tabelle 7. Aktivierungsenergien für nahezu thermoneutrale Radikalübertragungsreaktionen an kleinen Molekülen (Hinreaktion: (1); Rückreaktion: (2); E_A in kcal·mol⁻¹) [1, 2].

Reaktion	E_A (1)	E_A (2)	ΔH_i
$\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_3^\bullet$	14.0	14.0	0
$\text{CF}_3^\bullet + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CF}_3\text{H} + \text{CH}_3^\bullet$	11.2	11.5	-0.3
$\text{CH}_3^\bullet + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{Cl}^\bullet$	2.5	3.5	-1.0
$\text{CF}_3^\bullet + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CF}_3\text{H} + \text{Cl}^\bullet$	5.0	8.0	-3.0

onsenthalpie (ΔH) sehr klein ist, d. h. die Reaktionen verlaufen nahezu thermoneutral. Das herausragende Kennzeichen dieser Daten ist die sehr niedrige Energiebarriere bei den Reaktionen mit Chlorwasserstoff. Diese Verminderung der Energiebarriere ist auf polare Kräfte im Übergangszustand zurückzuführen. Dabei ist es sehr bezeichnend, daß die Aktivierungsenergie für die H-Abstraktion von Methan durch Trifluormethylradikale niedriger ist als jene für die Abstraktion durch Methylradikale und daß sich diese Reihenfolge bei der H-Abstraktion von Chlorwasserstoff umkehrt. Das liegt daran, daß in den letzteren Reaktionen sich das „elektronegative“ („elektronenziehende“) Trifluormethylradikal der Bildung eines polaren Übergangszustandes widersetzt, während das „elektropositive“ („elektronenliefernde“) Methylradikal die Bildung eines polaren Übergangszustandes erleichtert (Schema 3, Beispiel 6 bzw. 7).

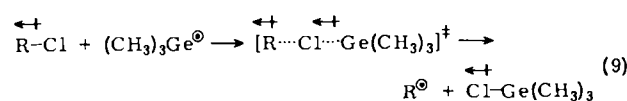
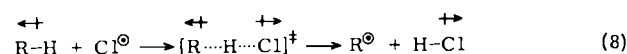


Schema 3

Die Bedeutung der dirigierenden Wirkung von polaren Kräften für den Verlauf von Radikalübertragungsreaktionen ist gut belegt. So wurden für die H-Übertragungsreaktionen mit Halogenatomen^[10] Beziehungen vom Hammettschen $\sigma\rho$ -Typ gründlich untersucht. Vielleicht ist eines der überzeugendsten Argumente für die Bedeutung der Polarität bei radikalischen Reaktionen, daß Gruppen, welche die H-Übertragung auf ein Radikal erleichtern, dieselbe Reaktion bei einem anderen Radikal erschweren.

2.6. Umkehrung des Polaritätseffektes

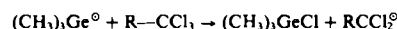
Nimmt man ein Molekül R—H, das elektronegative Substituenten in der Nähe des Wasserstoffatoms enthält, das durch ein Chloratom abstrahiert werden soll, dann wird die R—H-Bindung polarisiert und somit der Bildung von Chlorwasserstoff entgegengewirkt.



Schema 4

Nimmt man ein ähnliches Molekül R—Cl, das wiederum einen elektronegativen Substituenten enthält, diesmal aber in der Nähe des Chloratoms, das durch Trimethylgermylradikale abstrahiert werden soll, dann wird die Polarisierung der R—Cl-Bindung die Bildung von Trimethylgermylchlorid unterstützen, also die Reaktion beschleunigen (Schema 4, Beispiel 8 und 9). Diese „Umkehrung“ des Polaritätseffektes wird in Tabelle 8 veranschaulicht.

Tabelle 8. Relative Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} der Cl-Abstraktion von R—CCl₃-Molekülen durch Trimethylgermylradikale in der Gasphase bei 25 °C [11].



R	CH_3	CH_2Cl	CHCl_2	CF_3
k_{rel}	1	3.1	7.5	9.2

Es sind noch weitere Beispiele für einen „umgekehrten“ Polaritätseffekt bekannt, insbesondere solche, die durch Hammett-Beziehungen mit positiven ρ -Werten nachgewiesen wurden^[12].

2.7. Kombination von sterischen Effekten sowie Resonanz- und Polaritätseffekten

Die unterschiedliche Reaktivität verschiedener Stellen eines Alkans – d. h. tertiärer, sekundärer und primärer Zentren – gegenüber radikalischem Angriff wird am besten als Auswirkung des nachlassenden sterischen Druckes interpretiert.

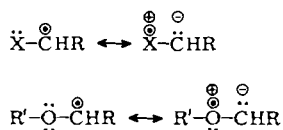
Resonanzstabilisierung durch Hyperkonjugation hat eine geringere Bedeutung. Ein elektronenabstoßender induktiver Effekt verstärkt die Wirkung des sterischen Druckes, wenn das angreifende Radikal „elektrophil“ ist. So wird der Brom-Angriff an verzweigte Alkane durch den induktiven Effekt der unmittelbar benachbarten Alkylsubstituenten erleichtert, während der Angriff der mehr oder weniger „nucleophilen“ Methylradikale erschwert wird. Tabelle 9 zeigt, daß der Polaritätseffekt größer als erwartet ist. Die H-Abstraktionen durch Methylradikale verlaufen leicht exotherm, während die Abstraktionen durch Bromatome endotherm sind (sogar bei Isobutan). Man könnte deshalb für Brom eine höhere Selektivität erwarten, obwohl die Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten wegen des höheren präexponentiellen Faktors A bei den Reaktionen der Atome nicht groß sein sollten. Tatsächlich ist die H-Abstraktion von molekularem Wasserstoff durch Bromatome etwa um zwei Zehnerpotenzen langsamer als die H-Abstraktion durch Methylradikale (Tabelle 9). In

Tabelle 9. Arrhenius-Parameter für die H-Abstraktion von einfachen Alkanen durch Methylradikale und Bromatome ($\lg A$ in L mol⁻¹ s⁻¹; E_A in kcal mol⁻¹) [1].

R	CH_3^\bullet		Br^\bullet		$\frac{\lg k(\text{Br}^\bullet)}{\lg k(\text{CH}_3^\bullet)}$
	$\lg A$	E_A	$\lg A$	E_A	
H—H	8.6	10.5	10.7	17.5	-2.4
CH_3 —H	8.8	14.2	10.6	18.6	-0.5
CH_3CH_2 —H	8.8	11.8	10.9	13.4	+1.3
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ —H	8.8	10.1	10.7	10.1	+1.9
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ —H	8.3	8.0	10.3	7.5	+2.5

scharfem Gegensatz dazu abstrahieren Bromatome Wasserstoff von Isobutan um zwei Zehnerpotenzen schneller als Methylradikale. Wieder einmal setzt sich der Einfluß der Polarität gegenüber der Wirkung der Bindungsstärke durch.

Als angreifende Spezies verhalten sich die Halogene „elektrophil“, als Substituenten dagegen können sie zusätzlich zu ihrem elektronegativen Charakter als Elektronendonoren fungieren. Das Gleiche gilt auch für Alkoxygruppen als Radikal (z. B. $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$) und als Substituent.



Für Ether oder Alkoxyradikale gibt es allerdings nur wenige kinetische Daten, doch wurde der Einfluß von Chlor und Fluor als Substituent kinetisch gut untersucht.

Tabelle 10. Arrhenius-Parameter für die H-Abstraktion von Methan und seinen Chlor- und Fluorderivaten durch CH_3^\bullet , CF_3^\bullet und Br^\bullet ($\lg A$ in $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$; E_A in kcal mol^{-1}) [1].

Substrat	CH_3^\bullet		CF_3^\bullet		Br^\bullet	
	$\lg A$	E_A	$\lg A$	E_A	$\lg A$	E_A
CH_3-H	8.8	14.2	9.2	11.5	11.0	18.6
FCH_2-H	8.2	11.8	9.1	11.2	10.7	16.1
$\text{F}_2\text{CH}-\text{H}$	8.0	10.4	8.9	11.2	10.4	15.6
$\text{F}_3\text{C}-\text{H}$	7.4	13.6	—	—	10.1	22.3
ClCH_2-H	—	— [a]	9.1	10.6	10.9	14.7
$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{H}$	—	— [a]	9.1	10.6	10.0	10.9
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}$	—	— [a]	8.1	6.6	9.4	9.3

[a] Es liegen keine verlässlichen Daten vor.

Tabelle 10 macht deutlich, daß man zwar die experimentellen Befunde erklären kann, daß jedoch die Vorhersage der Reaktivität mit qualitativen Argumenten sehr schwierig ist. Mit der Verstärkung der benachbarten C—H-Bindung durch einen stark elektronegativen Substituenten konkurriert im Falle von Fluor die dort mögliche Delokalisation des ungepaarten Elektrons im Radikal. Die Einführung eines Fluor-Substituenten in Methan (CH_3F) vermindert die Aktivierungsenergie der H-Abstraktion, insbesondere für das Methylradikal, dessen Reaktivität durch die Polarisierung des Übergangszustandes noch gesteigert wird. Ein zweiter Fluor-Substituent (CH_2F_2) erleichtert die H-Abstraktion durch Methylradikale noch weiter, dagegen behindert er die Abstraktion durch Trifluormethylradikale ein wenig (offenbar wegen des Polaritätseffektes). Der dritte Fluor-Substituent wie in Fluoroform schließlich verstärkt die C—H-Bindung beträchtlich. Dabei ist es jedoch bemerkenswert, daß bei der Bromierung der Einfluß der Bindungsstärke durch einen desaktivierenden Polaritätseffekt ergänzt wird, während beim Angriff des Methylradikals der Polaritätseffekt aktivierend wirkt (d. h. bei der Bromierung ist CF_3H weniger reaktiv als CH_4 , beim Angriff des Methylradikals ist es umgekehrt). Die Reaktivität von Chloroform steht in scharfem Gegensatz zu der von Fluoroform. CHCl_3 ist bei weitem das reaktivste Chlormethan; dies kann man dem Nachlassen der sterischen Spannung bei der Bildung des Trichlormethylradikals zuschreiben.

3. Zusammenfassung von Abschnitt 2; fünf Regeln für Radikalübertragungsreaktionen

Die radikalische Substitution ist ein zweistufiger Prozeß, der aus zwei unabhängigen Übertragungen von Atomen (oder Gruppen) besteht. In den diskutierten Beispielen wird die Gesamtreaktion durch die einleitende Übertragung eines Atoms vom Substrat auf die primäre radikalische Spezies bestimmt. Nach *Arrhenius* wird die Reaktion durch zwei Größen, den präexponentiellen Faktor (A) und die Aktivierungsenergie (E_A), charakterisiert. Der Faktor A variiert nahezu um drei Zehnerpotenzen, je nachdem ob die primäre Spezies ein Atom oder ein Radikal ist. Dagegen verändert sich A von Radikal zu Radikal oder bei Änderungen im Substratmolekül nur sehr wenig. Abgesehen vom fast konstanten Faktor A kann man deshalb alle Einflüsse auf die radikalische Substitution auf zwei Variablen zurückführen: die relative Stärke der gebrochenen und gebildeten Bindung und die Polarisierung des Übergangszustandes. Wie diese beiden voneinander abhängenden Faktoren wirken, kann man am besten in „Fünf Regeln der radikalischen Substitution“ zusammenfassen.

Regel 1

Wenn der Übergangszustand wenig polarisiert ist (oder wenn die Polarisierung in der Reaktionsserie konstant bleibt), hängt die relative Geschwindigkeit der Atom-Übertragung von der Stärke der gebrochenen Bindung ab (Evans-Polanyi-Beziehung). Die Stärke der gebrochenen Bindung dürfte (abgesehen von der Polarität) von a) der Resonanz-Stabilisierung des entstehenden Radikals und b) dem nachlassenden sterischen Druck bei der Bildung dieses Radikals beeinflusst werden.

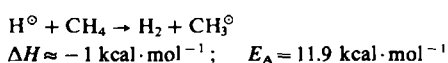
Regel 2

Die Stärke der entstehenden Bindung bestimmt weitgehend die Selektivität der Reaktion. Wenn der Übergangszustand nicht polarisiert ist, hängt die Selektivität eines bestimmten Radikals von der Reaktionsenthalpie ab (ein großer positiver ΔH -Wert bedeutet eine sehr selektive Reaktion, ein großer negativer ΔH -Wert bedeutet eine sehr unselektive Reaktion).

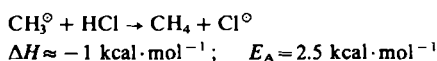
Regel 3

Bei thermoneutralen Reaktionen hängt die Geschwindigkeit der Atom-Übertragung sehr stark vom Ausmaß der Polarisierung des Übergangszustandes ab.

Beispiel: unpolarer Übergangszustand



Beispiel: polarer Übergangszustand

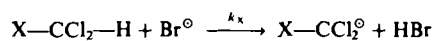


Regel 4

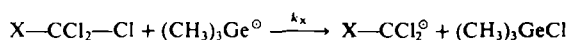
Radikale (oder Atome), die einen polaren Übergangszustand herbeiführen, kann man in „elektronegative“ (z. B.

Halogenatome) und „elektropositive“ (z. B. Trimethylgermylradikale) einteilen. Elektronenziehende Substituenten erleichtern Übertragungsreaktionen auf elektropositive Radikale und erschweren Übertragungsreaktionen auf elektronegative Radikale. Bei Reaktionen mit kleinem ΔH -Wert kann dies bedeuten, daß das reaktivere Radikal auch das selektivere ist.

Beispiel: Umkehrung des Substituenteneffektes (X = H oder F)



$$k_{\text{H}}/k_{\text{F}} = 25$$

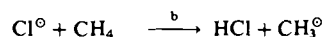
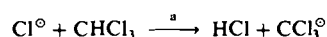


$$k_{\text{H}}/k_{\text{F}} = 0.1$$

Regel 5

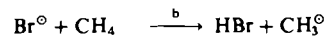
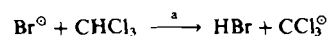
Exotherme Reaktionen haben einen „frühen“ Übergangszustand, auf den sich die Polarität stark auswirken kann; die nachlassende sterische Spannung und die Delokalisation des ungepaarten Elektrons im entstehenden Radikal sind jedoch nicht von Bedeutung. Im Gegensatz dazu wird bei endothermen Reaktionen die Polarität zwar ebenfalls signifikant sein, doch sowohl die nachlassende sterische Spannung als auch die Delokalisation des ungepaarten Elektrons haben Einfluß.

Beispiel: Exotherme Reaktionen (früher Übergangszustand, Einfluß der Polarität gleicht den der Bindungsstärke aus)



$$k_a/k_b = 1.0 \text{ (164}^\circ\text{C)}$$

Beispiel: Endotherme Reaktionen (später Übergangszustand, Einfluß der nachlassenden sterischen Spannung überwiegt den der Polarität)



$$k_a/k_b = 1000 \text{ (164}^\circ\text{C)}$$

$$D(\text{CCl}_3-\text{H}) = 95.7 \text{ kcal mol}^{-1}; \quad D(\text{CH}_3-\text{H}) = 104 \text{ kcal mol}^{-1}$$

4. Bestimmende Faktoren für Regioselektivität und Reaktivität bei radikalischen Additionen^[3, 7]

Die Aktivierungsenergien sind bei der radikalischen Addition an Ethylen gewöhnlich bedeutend niedriger als bei der H-Abstraktion von Methan. Wie bei Radikalübertragungsreaktionen ist der Faktor A bei Umsetzungen von Atomen zwei bis drei Zehnerpotenzen größer als bei Umsetzungen von Radikalen; dies beruht auf dem Verlust von Rotationsentropie, wenn die Radikale eine neue Bindung knüpfen (Tabelle 11).

Tabelle 11. Arrhenius-Parameter für die Addition von H^\bullet , CF_3^\bullet und CH_3^\bullet an Ethylen bei 164°C [1b].

	$\lg A \text{ [L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$E_A \text{ [kcal mol}^{-1}]$	$k \text{ [L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
H^\bullet	11.0	2.8	4.9×10^9
CF_3^\bullet	8.0	2.9	3.5×10^6
CH_3^\bullet	8.5	7.7	4.5×10^4

4.1. Stärke der entstehenden Bindung und sterischer Druck

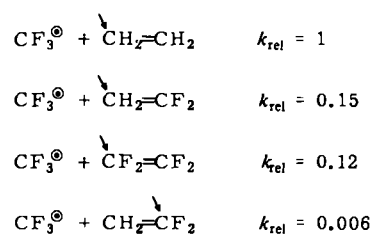
Bei den Radikalübertragungsreaktionen erkannten wir, daß der nachlassende sterische Druck die Stärke der gebrochenen Bindung und damit die Leichtigkeit der H-Abstraktion stark beeinflusst. Bei der Addition verläuft der entgegengesetzte Prozeß, und man sollte deshalb einen Zusammenhang zwischen zunehmendem sterischem Druck und Reaktivität erwarten.

Zwischen ionischen und radikalischen Additionsreaktionen (Tabelle 12) besteht ein großer Unterschied. Kationische Additionen erfolgen bevorzugt an der CH_2 -Seite von Propen und an der CF_3-CH -Seite von 3,3,3-Trifluorpropen, d. h. an entgegengesetzten Enden der Doppelbindung. Bei der radikalischen Addition beobachtet man dagegen keinen solchen Wechsel der Regioselektivität. Bisher ist kein Fall bekannt, in dem sich ein Radikal bevorzugt an das substituierte Ende eines monosubstituierten Olefins addiert (d. h. an Olefine wie in Tabelle 12 addieren sich Radikale immer bevorzugt in α -Position). Dies gilt für eine enorme Vielfalt von Substituenten und hängt offensichtlich mit dem sterischen Druck im Adduktradikal eng zusammen.

Tabelle 12. Relative Geschwindigkeit und Regioselektivität bei der Addition von CH_3^\bullet und CF_3^\bullet an einige substituierte Ethylene bei 164°C [3]. k_a = Geschwindigkeitskonstante der Addition an Ethylen.

Olefin $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$	Regioselektivität ($\alpha:\beta$)		k_a/k_e	
	CH_3^\bullet	CF_3^\bullet	CH_3^\bullet	CF_3^\bullet
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	1:0.2	1:0.1	0.7	2.3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$	1:0.3	1:0.02	0.9	0.4
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{F}$	1:0.2	1:0.09	0.9	0.5
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1:0.01	1:>0.01	8.1	20

Die relative Stärke von symmetrisch substituierten und ähnlichen unsymmetrisch substituierten Bindungen wurde bereits in Abschnitt 2.1 diskutiert. Derselbe Sachverhalt gilt für CC-Doppelbindungen; so ist die π -Bindung in 1,1-Difluorethylen stärker als in Ethylen oder Tetrafluorethylen. Die Aktivierungsenergien und relativen Geschwindigkeiten der Addition spiegeln dies wider, z. B. die folgenden relativen Geschwindigkeitskonstanten bei 164°C:

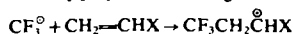


Wiederum muß man zwischen diesem Polaritätseffekt im Grundzustand auf die Bindungsdissoziationsenergie und der Polarisierung des Übergangszustandes unterscheiden.

4.2. Elektronendelokalisation im Adduktradikal

Die Delokalisation von Elektronen spielt bei jeder Behandlung dirigierender Effekte in ionischen Reaktionen eine sehr große Rolle. Die dirigierende Wirkung wird normalerweise der Resonanz-Stabilisierung zugeschrieben (d. h. einer Verminderung der elektronischen Energie des Addukt-Ions); in Lösung ist jedoch wahrscheinlich die mit der Resonanz verbundene Ladungsverteilung wichtiger als die elektronische Energie. Tabelle 12 zeigt, daß Radikale die unsubstituierte Seite von Vinylfluorid deshalb bevorzugt angreifen, weil der Angriff am substituierten Ende erschwert wird (aus sterischen Gründen) und nicht etwa, weil der Angriff am unsubstituierten Ende erleichtert wird.

Tabelle 13. Mögliche Resonanzstabilisierung von Adduktradikalen bei 164°C [7]. k_e = Geschwindigkeitskonstante der Addition an Ethylen.



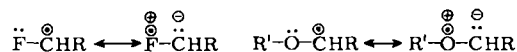
X	Resonanz-Strukturen	k/k_e	$\lg A$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	E_A [kcal mol ⁻¹]
H	$\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	1	8.0	2.9
F	$\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{F}$ \updownarrow $\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{F}^\oplus$	0.5	7.9	3.3
Cl	$\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{Cl}$ \updownarrow $\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{Cl}^\oplus$	1.3	7.8	2.3
Br	$\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{Br}$ \updownarrow $\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{Br}^\oplus$	1.2	7.8	2.2
-CN	$\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ \updownarrow $\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}^\oplus$	0.7	7.4	2.1
C=CH ₃ O	$\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$ \updownarrow $\text{CF}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}^\oplus$	2.1	7.9	1.8

In Tabelle 13 sind die Arrhenius-Parameter für die Addition von Trifluormethylradikalen an sehr verschiedenartige monosubstituierte Olefine aufgelistet. Tabelle 13 deutet auch eine mögliche Delokalisation des ungepaarten Elektrons im Adduktradikal an. Die Additions-geschwindigkeiten sind praktisch fast gleich; daß sich CF_3^\bullet bei einigen Olefinen ausschließlich an das unsubstituierte Ende addiert, beruht auf der Desaktivierung des substituierten Endes (durch sterische Behinderung).

Wie Tabelle 12 zeigte, verläuft die Addition an Butadien beträchtlich schneller als an die anderen Olefine; dies ist offensichtlich der Elektronendelokalisation zuzuschreiben.

Wir folgern, daß die Elektronendelokalisation über CC- π -Orbitale für Reaktivität und Regioselektivität radikalischer Additionen sehr wichtig sein kann. Unsymmetrische π -Orbitale der Nitril- oder der Carbonylgruppe sind dage-

gen weniger bereit, Elektronen zur Verfügung zu stellen, d. h. durch Delokalisation Elektronendichte von den stärker elektronegativen Stickstoff- oder Sauerstoffatomen abziehen, und wirken daher kaum aktivierend. Elektronendelokalisation unter Beteiligung nichtbindender Elektronen spielt ebenfalls nur eine untergeordnete Rolle, wahrscheinlich weil damit eine Ladungstrennung verbunden ist, z. B.



4.3. Sterische Anforderungen des angreifenden Radikals

Wenn das Bild von der Spannungszunahme bei der Bindungsknüpfung zwischen dem angreifenden Radikal und dem olefinischen C-Atom korrekt ist, dann sollte die „Größe“ des Radikals die Regioselektivität der Reaktion beeinflussen. Tabelle 14 zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von Alkylradikalen an Ethylen abnehmen, wenn die Größe der Radikale zunimmt.

Tabelle 14. Relative Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} für die Addition von Alkylradikalen an Ethylen bei 164°C [7].

Radikal k_{rel}	CH_3^\bullet	$\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^\bullet$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$
	1.0	0.8	0.5	0.2

Der Einfluß der Größe des angreifenden Radikals auf die Regioselektivität wird in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15. Regioselektivität und Geschwindigkeit der Addition von Fluoralkylradikalen an Vinylfluorid bei 164°C [7]. k_e = Geschwindigkeitskonstante der Addition an Ethylen.

Radikal	$\alpha:\beta$	$2k_\alpha/k_e$
CF_3^\bullet	1:0.1	0.5
$\text{CF}_3\text{CF}_2^\bullet$	1:0.06	0.6
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}^\bullet$	1:0.02	0.5
$(\text{CF}_3)_3\text{C}^\bullet$	1:0.005	0.5

Die konstanten Werte von $2k_\alpha/k_e$ beweisen, daß die starke Bevorzugung des Angriffs in α -Position einer spezifischen Behinderung des Angriffs in β -Position (d. h. der =CHF-Gruppe) zuzuschreiben sind.

4.4. Polarität im Übergangszustand

Überzeugende Beweise für einen Polaritätseffekt ergibt die Addition des Methylradikals und der Fluormethylradikale an Ethylen.

Fig. 1 zeigt, daß die Unterschiede in den relativen Geschwindigkeitskonstanten vollständig auf Differenzen der Aktivierungsenergien beruhen.

Tabelle 16. Geschwindigkeitsverhältnis der Addition des Methylradikals und der Fluormethylradikale an Ethylen und Tetrafluorethylen bei 164°C [7].

Radikal	$k(\text{CF}_2=\text{CF}_2)/k(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$
CH_3^\bullet	9.5
$\text{CH}_2\text{F}^\bullet$	3.4
CHF_2^\bullet	1.1
CF_3^\bullet	0.1

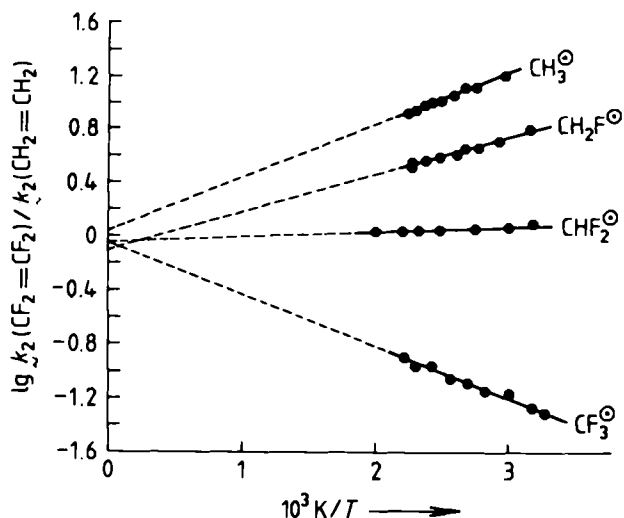


Fig. 1. Arrhenius-Beziehung für die relativen Geschwindigkeiten der Addition des Methylradikals und der Fluormethylradikale an Ethylen und Tetrafluorethylen [7] (siehe Tabelle 16).

Methylradikale sind demnach „nucleophil“, und ihre Additions geschwindigkeit wird durch elektronegative Substituenten am Olefin erhöht, während Trifluormethylradikale „elektrophil“ sind und ihre Additions geschwindigkeit durch elektronegative Substituenten vermindert wird. Die Addition von Trifluormethylradikalen wird durch elektronenliefernde Alkylgruppen beschleunigt, während zugleich der Angriff an der substituierten Seite zunehmend behindert wird (Tabelle 17).

Tabelle 17. Regioselektivität und Geschwindigkeit der Addition von Trifluormethylradikalen an Olefine bei 164 °C.

	$\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_2$	$\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{HCH}_3$	$\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$
$\alpha:\beta$	1:1	1:0.1	1:0.08
$2k_a/k_e$	1	2.3	6.0

4.5. Regioselektivität bei der radikalischen Addition

Die Regioselektivität bei der Addition von Trichlormethylradikalen an Propen und Vinylfluorid ist fast gleich, während die Geschwindigkeiten stark differieren. Die Methylgruppe als Substituent (Propen) erhöht die Additions geschwindigkeit des elektrophilen Trichlormethylradikals, und das Fluoratom als Substituent (Vinylfluorid) verlangsamt die Addition. Vergleicht man nun die Addition des gleichen Radikals an Trifluorethylen und 2-Chlor-1,1-difluorethylen, so findet man etwa gleiche Additions geschwindigkeiten, doch sehr unterschiedliche Regioselektivitäten (Tabelle 18). Chlor und Fluor haben zwar sehr ähnliche Polaritätseffekte, das Chloratom ist aber viel größer als das Fluoratom. Diese Resultate beweisen, daß der Einfluß jedes Substituenten getrennt nach sterischen Erfordernissen und denen der Elektronegativität diskutiert werden muß.

Tabelle 18. Regioselektivität und Geschwindigkeit der Addition von Trichlormethylradikalen an Olefine bei 164 °C.

	$\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{HCH}_3$	$\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}\text{F}$	$\overset{\alpha}{\text{C}}\text{F}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}\text{F}$	$\overset{\alpha}{\text{C}}\text{F}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}\text{Cl}$
$\alpha:\beta$	1:0.07	1:0.08	1:3.5	1:0.04
$2k_a/k_e$	9.0	0.7	0.22	0.21

Tabelle 19. Regioselektivität und Geschwindigkeit der Addition des Methylradikals und der Fluormethylradikale an fluorierte Ethylene bei 164 °C [3, 7].

Radikal	$\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}\text{F}$ k/k_e $\alpha:\beta$	$\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{F}_2$ k/k_e $\alpha:\beta$	$\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}\text{F}-\overset{\beta}{\text{C}}\text{F}_2$ k/k_e $\alpha:\beta$
CH_3^\bullet	1.1 1:0.2	— —	5.8 1:2.1
$\text{CH}_2\text{F}^\bullet$	0.4 1:0.3	— 1:0.4	— 1:2.0
CHF_2^\bullet	0.4 1:0.2	0.1 1:0.1	0.3 1:0.9
CF_3^\bullet	0.5 1:0.1	0.2 1:0.04	0.05 1:0.5

Tabelle 19 zeigt die relativen Geschwindigkeiten und die Regioselektivität der Addition des Methylradikals und der Fluormethylradikale an Fluorethylen. Das „nucleophile“ Methylradikal addiert sich am schnellsten an Trifluorethylen und das „elektrophile“ Trifluormethylradikal am schnellsten an Monofluorethylen. Alle vier Radikale addieren sich bevorzugt an die unsubstituierte Seite von Vinylfluorid; demnach überwiegt der sterische Effekt jeglichen Einfluß der Polarität bei weitem. Trotzdem ist ein Polaritätseffekt vorhanden, wie die zunehmende Regioselektivität bei der Addition an 1,1-Difluorethylen zeigt, wenn das angreifende Radikal stärker elektrophil wird. Bei der Addition an Trifluorethylen schließlich herrscht der Polaritätseffekt vor. Das „nucleophile“ Methylradikal addiert sich bevorzugt an das CF_2 -Ende des Olefins, das „elektrophile“ Trifluormethylradikal an das CHF -Ende. Der gesamte Polaritätsunterschied zwischen α - und β -Position ist beim Trifluorethylen nicht größer als beim Vinylfluorid. Es gibt jedoch viele Hinweise darauf, daß die sterische „Behinderung“, die von einer CF_2 -Gruppe ausgeht, nicht doppelt so groß ist wie die einer CHF -Gruppe. Das bedeutet, daß die Zunahme des sterischen Druckes bei der Bildung einer neuen Bindung an der CF_2 -Gruppe nicht doppelt so groß wie bei der Bildung einer neuen Bindung an der CHF -Gruppe ist; somit wird der sich verdoppelnde Polaritätseffekt zum entscheidenden Faktor.

5. Zusammenfassung von Abschnitt 4; fünf Regeln für radikalische Additionen

Die radikalische Addition ist ein zweistufiger Prozeß, der aus dem eigentlichen Additionsschritt und einer sich anschließenden Übertragung von Atomen besteht. Bei allen diskutierten Beispielen wird vorausgesetzt, daß die Gesamtreaktion durch den einleitenden Additionsschritt bestimmt wird. Die Geschwindigkeit kann man als Funktion von zwei Termen beschreiben, dem präexponentiellen Faktor (A) und der Aktivierungsenergie (E_A). Wie bei den Radikalübertragungsreaktionen variiert A um nahezu drei Zehnerpotenzen, je nachdem, ob ein Atom oder ein Radikal beteiligt ist. Im übrigen verändert sich A nur sehr wenig; die Unterschiede der Reaktivität beruhen hauptsächlich auf Änderungen der Aktivierungsenergie. Abgesehen von den relativ kleinen Änderungen des Faktors A kann man deshalb alle Einflüsse auf die radikalische Addition auf zwei Variablen zurückführen: die relative Stärke der gebrochenen und der entstehenden Bindung und die Polarisierung des Übergangszustandes. Es sind also die gleichen Faktoren, welche die radikalische Substitution steuern. Der große Unterschied besteht jedoch darin, daß Additionsreaktionen reversibel sind; deshalb wurde hier keine endotherme Reaktion eingeschlossen. Dies bedeu-

tete auch, daß die Stärke der zu brechenden π -Bindung verhältnismäßig (wenn auch nicht vollständig) unerheblich ist und der entscheidende Term für die Kontrolle der Additionsrichtung die Stärke der entstehenden Bindung ist. Die bestimmenden Faktoren der radikalischen Addition lassen sich analog in „Fünf Regeln der radikalischen Addition“ zusammenfassen.

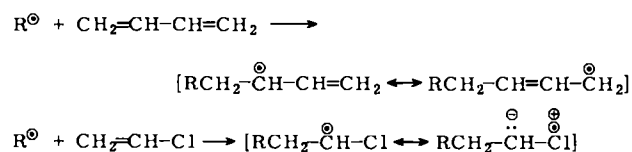
Regel 1

Ein Radikal addiert sich an ein monosubstituiertes Olefin stets bevorzugt an das unsubstituierte Ende der Doppelbindung. Erklären kann man dies mit dem Ausmaß der sterischen Spannung, die sich beim Knüpfen der neuen Bindung aufbaut. Dieser sterische Effekt überwiegt alle anderen Einflüsse auf die Regioselektivität.

Regel 2

Substituenten mit CC- π -Orbitalen (z. B. $\text{CH}_2=\text{CH}-$, C_6H_5-), die mit dem halbbesetzten Atomorbital des in einem Olefin entstehenden Radikalzentrums überlappen können, erhöhen die Additions geschwindigkeit am entfernteren Ende der Doppelbindung; Substituenten mit freien Elektronenpaaren (z. B. $\text{F}-$, $\text{Cl}-$, $\text{CH}_3\text{O}-$) haben jedoch nur einen kleinen „Resonanzeffekt“. Die meisten radikalischen Additionen verlaufen exotherm mit einem frühen Übergangszustand, was bedeutet, daß die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im Adduktradikal nur von geringer Bedeutung ist.

Beispiel: Relative Additions geschwindigkeit an Butadien und Vinylchlorid (bezogen auf Ethylen als Standard)



R^\bullet	$k(\text{C}_4\text{H}_6)/k(\text{C}_2\text{H}_4)$	$k(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})/k(\text{C}_2\text{H}_4)$
CH_3^\bullet	8.1	4.2
CF_3^\bullet	20	1.3

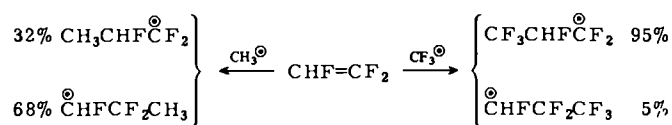
Regel 3

Die Polarität kann den Haupteffekt auf die Gesamtgeschwindigkeit der radikalischen Addition an Olefine ausüben. Das Methylradikal verhält sich wie ein „Nucleophil“, und seine Addition wird durch elektronenziehende Substituenten am Olefin erleichtert; das Trifluormethylradikal verhält sich wie ein „Elektrophil“, dessen Addition durch elektronenziehende Substituenten behindert und durch elektronenliefernde Substituenten unterstützt wird.

Regel 4

Die Regioselektivität der radikalischen Addition an polysubstituierte Ethylene wird prinzipiell durch das Ausmaß der Zunahme der sterischen Spannung bei der Knüpfung der neuen Bindung kontrolliert. Wenn die sterischen Effekte sich gegenseitig aufheben, kann die Polarität der entscheidende Faktor sein.

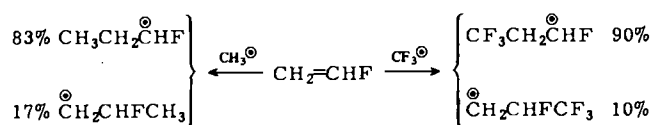
Beispiel: Addition von CH_3^\bullet und CF_3^\bullet an $\text{CHF}=\text{CF}_2$ bei 164°C



Regel 5

Wenn auch die Regioselektivität der Addition an ein polysubstituiertes Ethylen prinzipiell durch den sterischen Druck bestimmt wird, kann doch die Polarität das Ausmaß der Regioselektivität beeinflussen: In Abhängigkeit von der relativen Elektronegativität des Radikals und der Substituenten des Olefins wird die Regioselektivität größer oder kleiner. Auf diese Weise kann das reaktivere Radikal auch das selektivere sein.

Beispiel: Addition von CH_3^\bullet und CF_3^\bullet an Vinylfluorid bei 164°C . (Das reaktivere Radikal CF_3^\bullet ist auch das selektivere Radikal)



6. Gesetze für Radikalreaktionen

Ergänzend zu den fünf Regeln, nach denen sich Reaktivität und Regioselektivität radikalischer Substitutionen richten, wurden nun fünf weitere Regeln für Reaktivität und Regioselektivität der Addition von Radikalen an Olefine aufgestellt. Die Ähnlichkeit der beiden Gruppen von Regeln legt nahe, daß es sich um Spezialfälle allgemeiner Gesetze handelt, denen alle Reaktionen von Radikalen gehorchen. In der Tat lassen sich zwei Gesetze formulieren, die alle zehn Regeln umfassen.

1. Gesetz der radikalischen Reaktionen (Thermochemie)

Wenn die Reaktionsenthalpie (ΔH) eines radikalischen Reaktionsschrittes stark negativ ist, hat er einen frühen Übergangszustand, und die Reaktion verläuft schnell und unselektiv; wenn ΔH stark positiv ist, hat die Reaktion einen späten Übergangszustand und verläuft langsam und selektiv; ist ΔH jedoch klein (positiv oder negativ), hängen Reaktivität und Selektivität von anderen Faktoren ab, vornehmlich von der Polarität.

Die Unterschiede in den Reaktionsenthalpien radikalischer Reaktionen werden weitgehend durch die Zunahme (bei Additionen) oder das Nachlassen (bei Radikalübertragungsreaktionen) des sterischen Druckes bei der Bildung des neuen Radikals und durch das Ausmaß der Elektronendelokalisation im neuen Radikal kontrolliert (Wechselwirkungen mit Substituenten, die CC- π -Orbitale besitzen, z. B. $\text{CH}_2=\text{CH}-$, haben einen großen Effekt, Substituenten mit freien Elektronenpaaren, z. B. $\text{CH}_3\text{O}-$, haben nur einen kleinen Effekt). Der sterische Druck und die Elektronendelokalisation wirken sich nur bei einem späten Übergangszustand voll aus.

2. Gesetz der radikalischen Reaktionen (Polarität)

Die Polarität, d. h. die Differenz der Elektronegativität, kann die Energiebarriere der radikalischen Addition und Substitution durch Abschwächen oder Verstärken von elektrostatischen Kräften im Übergangszustand beträchtlich erhöhen oder vermindern. Nicht vollständig dagegen abgrenzen läßt sich der schwächere Einfluß auf die Bindungsdissoziationsenergie.

Diese polaren Kräfte können sich bereits sehr früh im Reaktionsverlauf auswirken (d. h. die Polarität beeinflusst sowohl exotherme als auch endotherme Reaktionen); falls ΔH klein ist (positiv oder negativ), bedeutet dies, daß das reaktivste Radikal zugleich das selektivste sein kann.

7. Schlußbetrachtung und Ausblick

Die vorgeschlagenen „Regeln“ und „Gesetze“ dienen vor allem dazu, das sehr umfangreiche empirische Datenmaterial in prägnanter und verständlicher Form zusammenzufassen. Die „Gesetze“ gelten auch für homolytische Dissoziationsreaktionen, d. h. für die Bildung von zwei Radikalen durch Spaltung einer Einfachbindung. Wahrscheinlich lassen sich die „Gesetze“ auch auf Radikaldimerisationen anwenden; bisher sind jedoch nur unzureichende Daten für die Dimerisation sehr sperrig substituierter Radikale verfügbar. (Die Reaktionsenthalpie der Dimerisation von einfachen Radikalen ist stark negativ; diese Reaktionen verlaufen deshalb entsprechend dem 1. Gesetz schnell und unselektiv.) Die zweite Aufgabe der vorgeschlagenen „Regeln“ und „Gesetze“ besteht darin, weitere Forschungsarbeiten zu stimulieren, die darauf abzielen, diese Gesetze zu bestätigen oder zu widerlegen.

Es bleibt zu hoffen, daß die Regeln auch theoretische Studien anregen werden. Die benutzten Konzepte bei der Ableitung der Regeln und Gesetze erscheinen in jeder verfeinerten theoretischen Behandlung in einem anderen Gewand. Trotzdem sind sterischer Druck und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen inhärent in jeder umfassenden theoretischen Behandlung enthalten. Von den hier benutzten einfachen qualitativen Kategorien kann man natürlich nicht erwarten, daß sie kleine Differenzen der Reaktivität und Regioselektivität genau erfassen. Beispielsweise kann die besonders geringe Reaktivität von 1,1-Difluorethylen gegenüber Radikalen – verursacht durch seine hohe π -Bindungsdissoziationsenergie – mit diesen qualitativen Vorstellungen nicht erklärt werden. Ähnlich stark vereinfachende theoretische Verfahren (z. B. „Extended-Hückel“-Rechnungen) sind sogar noch weniger umfassend, weil sie beispielsweise eine Destabilisierung infolge sterischer Spannungen nicht berücksichtigen.

Ausführliche Berechnungen machen vielleicht den Gebrauch von Regeln und Gesetzen weniger notwendig, doch es wird immer einen Bedarf für ein qualitatives Verfahren zur Zusammenfassung empirischer Daten geben, das mit verfeinerten theoretischen Konzepten vereinbar ist. Es ist zu hoffen, daß dieser Aufsatz die Grundlage für ein solches Verfahren bildet.

Erweiterte Fassung eines Vortrags beim 3. International Symposium on Organic Free Radicals in Freiburg (September 1981), bei dem der Autor Gelegenheit hatte, sich bei einigen der vielen Kollegen zu bedanken, deren Arbeit die Grundlage der vorgeschlagenen „Regeln“ schuf. Die Bedeutung der Polarität bei der Radikalübertragung wurde insbesondere von Walling, Russel und Minisci erforscht; die Bedeutung sterischer Effekte stellten vor allem Rüchardt und in ganz anderer Art Beckwith heraus; die steuernden Faktoren der Addition wurden von Haszeldine ausführlich studiert; Giese erkannte die Problematik der Selektivität. Auf dem Symposium wurden weitere Beispiele für die Bedeutung von sterischen Effekten (E. Vismara) und Polaritätseffekten (P. Boldt) gegeben. – Alle nicht namentlich Erwähnten bittet der Autor, sich mit dem generellen Dank zu begnügen. Besonders danken möchte er jedoch seinen Mitarbeitern, vor allem J. C. Walton.

Eingegangen am 2. Dezember 1981 [A 413]
Übersetzt von Dr. Hans-Dieter Beckhaus, Freiburg

- [1] Wenn nicht anders vermerkt, stammen die kinetischen Daten aus:
a) A. F. Trotman-Dickenson, G. T. Milne: *Tables of Bimolecular Gas Reactions*. NSRDS-NB 99, Washington D. C. 1967, und Ergänzungen; 1.–3. Supplement; E. Ratajczak, A. F. Trotman-Dickenson, Uwist, OSTI, Department of Education and Science, 1970; J. A. Kerr, E. Ratajczak, University of Birmingham, 1972 bzw. 1977; b) J. A. Kerr, M. J. Parsonage: *Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions*, Butterworths, London 1972; c) P. A. Grey, A. A. Herod, A. Jones, *Chem. Rev.* 71 (1971) 257.
- [2] Wenn nicht anders vermerkt, stammen die Bindungsdissoziationsenergien aus: J. A. Kerr, *Chem. Rev.* 66 (1966) 465; S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley, New York 1976.
- [3] J. M. Tedder, *Tetrahedron* 36 (1980) 701; 38 (1982) 313.
- [4] B. Giese, *Angew. Chem.* 89 (1977) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 125.
- [5] C. Rüchardt, *Angew. Chem.* 82 (1970) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 830.
- [6] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429.
- [7] J. M. Tedder, J. C. Walton, *Adv. Free Radical Chem.* 6 (1980) 155.
- [8] D. S. Ashton, J. M. Tedder, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1972, 965.
- [9] A. L. J. Beckwith, C. J. Easton, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 615.
- [10] G. Russel in J. K. Kochi: *Free Radicals*, Wiley, New York 1973, Band 1, S. 275.
- [11] D. A. Coates, J. M. Tedder, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1978, 725.
- [12] W. H. Davis, W. A. Pryor, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6365 und frühere Publikationen; R. W. Hendersson, *ibid.* 97 (1975) 213; vgl. jedoch D. D. Tanner, P. W. Samal, T. C.-S. Rua, R. Henriquez, *ibid.* 101 (1979) 1168.