

Vorlesung 8

Andere radikalische Halogenierungen von Methan

Aus den Bindungsdissoziationsenergien der Halogene

F–F	155 kJ mol ⁻¹	Br–Br	192 kJ mol ⁻¹
Cl–Cl	242 kJ mol ⁻¹	I–I	150 kJ mol ⁻¹

und den in Vorlesung 7 angegebenen Bindungsdissoziationsenergien errechnet man die folgenden Enthalpien für die Teilschritte der radikalischen Halogenierung von Methan.

kJ mol ⁻¹		F	Cl	Br	I
X· + CH ₄ → ·CH ₃ + H–X	-125	+9	+76	+143	
·CH ₃ + X ₂ → X–CH ₃ + X·	-305	-114	-105	-89	
CH ₄ + X ₂ → CH ₃ X + HX	-430	-105	-29	+54	

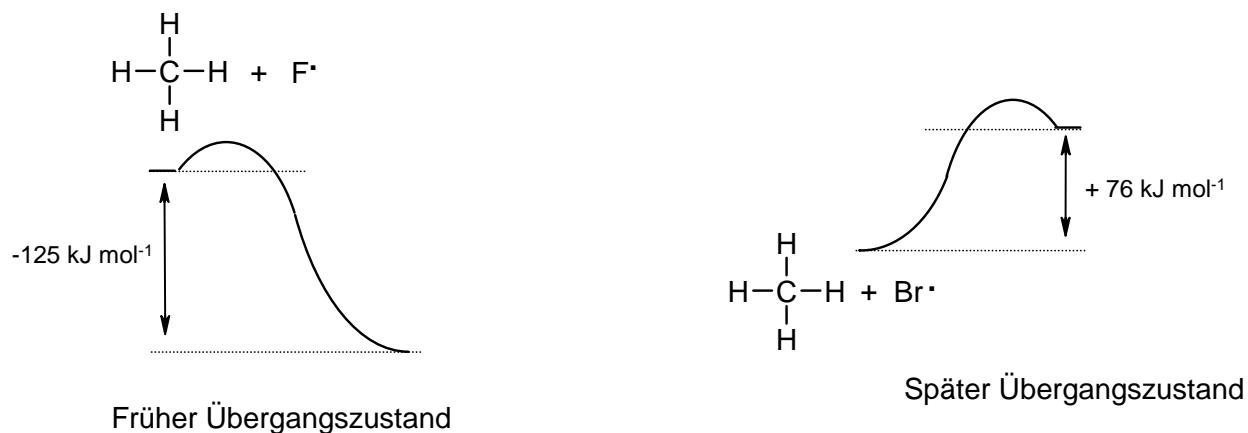
Konsequenz: Die starke Exothermizität der Fluorierung von Methan hat zur Folge, dass sie explosionsartig verläuft und als Synthesemethode nicht einsetzbar ist. Methan und Iod können aus Gründen der Thermodynamik nicht zu Iodmethan und Iodwasserstoff miteinander reagieren. Lediglich die Chlorierung und die Bromierung sind präparativ durchführbar.

Übung A8-1. Verifizieren Sie die in der voranstehenden Tabelle angegebenen Enthalpien für die Bromierung von Methan unter Verwendung der in Vorlesung 7 angegebenen Bindungsdissoziationsenergien.

Übung B8-1. Verifizieren Sie die in der voranstehenden Tabelle angegebenen Enthalpien für die Fluorierung und Iodierung von Methan unter Verwendung der in Vorlesung 7 angegebenen Bindungsdissoziationsenergien.

Hammond-Postulat:

Schnelle exotherme Reaktionen haben einen frühen Übergangszustand (Edukt-ähnlich). Langsame endotherme Reaktionen haben späten Übergangszustand (Produkt-ähnlich)



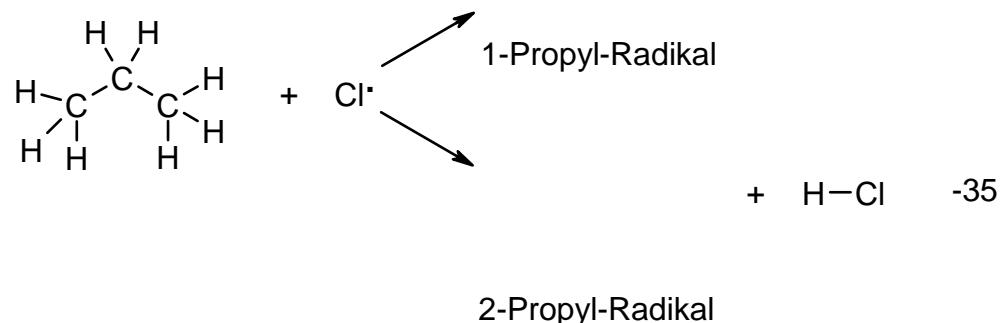
Halogenierung anderer Alkane

Chlorierung von Propan



Warum werden 1-Chlorpropan und 2-Chlorpropan nicht im statistischen Verhältnis der Wasserstoff-Atome gebildet (6 : 2 entspricht 75% : 25%)?

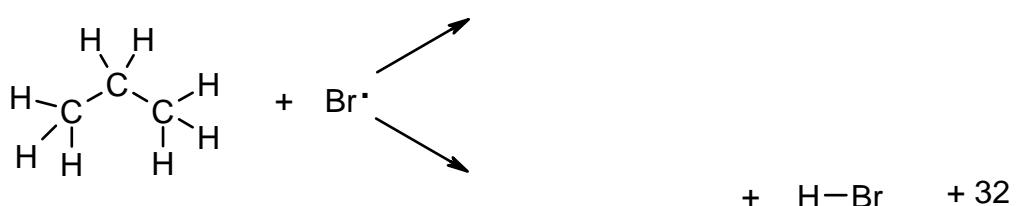
$$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$$



Weil das 2-Propyl-Radikal stabiler ist als das 1-Propyl-Radikal wird mehr 2-Chlorpropan gebildet als aus statistischen Gründen zu erwarten ist.

- 1) Stabilisierung der Radikale: $\text{CH}_3 < \text{prim} < \text{sek} < \text{tert}$
- 2) Nach dem Hammond-Postulat wirkt sich die unterschiedliche Reaktionsenthalpie der exothermen Reaktionen geringfügig auf den Übergangszustand der Wasserstoff-Abspaltungen aus, so dass statt des statistischen Werts für 2-Chlorpropan (25%) 57% gebildet werden.

Bromierung von Propan



Da die Reaktion des Bromradikals mit den primären und sekundären C–H-Bindungen des Propans endotherm ist, wirkt sich die unterschiedliche Stabilisierung primärer und sekundärer Radikale im späten Übergangszustand der Bromierung stärker aus als im frühen Übergangszustand der Chlorierung. Konsequenz: Bromierungen sind selektiver als Chlorierungen, und es werden nun 91% des vom stabileren Isopropylradikal abgeleiteten 2-Brompropans gebildet (statt der statistischen 25%)

“Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip”: Mit zunehmender Reaktivität von Reaktanten nimmt ihre Selektivität ab. Entgegen früheren Behauptungen handelt es sich hierbei nicht um einen allgemein gültigen Zusammenhang! Details in Fortgeschrittenen-Vorlesungen!

Übungen A8-2. Bei der Chlorierung folgender Alkane erhält man jeweils nur ein einziges Monochlorierungsprodukt. Geben Sie die Strukturen der Alkane und der Substitutionsprodukte an!

a) C_5H_{12}

b) C₈H₁₈

Übungen A8-3

- a)** Bei der radikalischen Bromierung von 3-Methylpentan und 2,2,4-Trimethylpentan entsteht fast ausschließlich ein Monosubstitutionsprodukt. Geben Sie deren Strukturen an.

b) Bei der radikalischen Chlorierung von 2,2,4-Trimethylpentan entstehen dagegen vier Monosubstitutionsprodukte in vergleichbaren Mengen. Geben Sie deren Struktur an und erklären Sie das unterschiedliche Verhalten.

Erdöl und Erdgas

Die wichtigsten Quellen für Alkane sind Erdgas und Erdöl.

Entstehung. Erdgas (meist ca. 85% Methan) und Erdöl entstehen vorwiegend im Meer durch Zersetzung von abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Kleinstlebewesen in einem sauerstoffarmen Milieu.

Am Meeresboden lagert sich, mit feinem Sand und Ton vermischt, ein Faulschlamm aus organischer Masse (Kohlenhydrate, Fette, Eiweißstoffe) ab. Dabei entsteht ein Sedimentit, das Erdölmuttergestein, mit bis zu 7% organischem Anteil. Durch weitere Sedimentation gelangt das Erdölmuttergestein in tiefere Schichten, wobei Druck und Temperatur ansteigen, so dass es unter Mitwirkung von Bakterien und mineralischen Katalysatoren zur Bildung komplexer Gemische kommt, die neben hunderten von Kohlenwasserstoffen,

S-Verbindungen (Thiole, Disulfide, Thiophen), N-Heterocyclen (Pyridin, Chinolin) und Sauerstoff-haltige Verbindungen enthalten. Hopane (Pentacyclen) sind im Erdöl und in Ölschiefern ubiquitär verbreitet.

Durch zunehmenden Gesteinsdruck werden die Poren des Erdölmuttergesteins zusammengedrückt. Dabei werden Wasser, Erdöl und Erdgas herausgequetscht, die aufgrund geringerer Dichte nach oben steigen (Migration) und sich im Speichergestein sammeln. Liegt eine undurchlässige Deckschicht vor, wird die weitere Migration verhindert, und es bildet sich eine Lagerstätte. Häufig findet man Erdgas in einer Linse über dem Erdöl, doch kann das Gas auch weiterwandern, so dass eigene Lagerstätten für Erdgas entstehen.

Die ältesten Erdöl-Lagerstätten bildeten sich vor 2 Milliarden Jahren, doch kann die Erdölbildung auch in kurzen Zeiträumen (10 000 Jahre) erfolgen.

Rohöl kann durch einige Hefen (*Candida*) und Bakterien (*Pseudomonas*, *Coryne*) abgebaut werden.

Geschichte und Reserven. Rohöl war in Mittelmeerländern schon im Altertum bekannt. Es wurde in Ägypten zum Einbalsamieren von Leichen verwendet, Babylonier verwendeten es als Mörtelzusatz. Nach Europa wurde es von Alexander dem Großen gebracht.

Die systematische Erschließung von Rohöl begann im 19. Jahrhundert. 1852 Patent auf die Herstellung eines sauber brennenden, preisgünstigen Lampenbrennstoffes aus Rohöl: Petroleum.

Erste Bohrungen 1857. 1859 stieß Colonel E.L. Drake am Oil Creek in Pennsylvania in 21 m Tiefe auf eine Ölquelle.

In historischen Zeiten wurden Ölfelder entdeckt, weil Erdöl an die Oberfläche gepresst worden war. Heute ist die Exploration von Erdölvorkommen ein wichtiger Bereich der Geowissenschaften.

Erdöl ist mit einem Anteil von 40% am Weltenergieverbrauch nach wie vor der wichtigste Energieträger der Weltwirtschaft. Gas und Kohle folgen mit je etwa 25%. Der Rest verteilt sich auf Kernenergie, Wasserkraft usw.

Das Gesamtpotential an konventionellem Erdöl wird derzeit auf 350 Mrd. Tonnen geschätzt. Davon sind 35% verbraucht, 40% sind Reserven und der Rest sind noch zu findende Vorräte.

Die derzeitige Förderung beträgt jährlich 3,5 Mrd. Tonnen, und es wird geschätzt, dass von 2010 bis 2020 die maximale Fördermenge von 4,5 – 5 Mrd. Jahrestonnen erreicht wird, worauf ein rascher Abfall folgen dürfte.

Zurückblickend werden künftige Generationen das Erdöl-Zeitalter als eine sehr kurze Episode der Menschheitsgeschichte betrachten.

Das Ansteigen der Ölförderung wird von einem noch stärkeren Ansteigen des Gasverbrauchs begleitet, und man rechnet damit, dass sich der Gasverbrauch innerhalb der nächsten 30 Jahre verdoppeln wird. Ein Anstieg der CO₂-Emission um 70% gegenüber dem heutigen Stand wird vor allem wegen des zunehmenden Energieverbrauchs der Dritt Weltländer erwartet.

Erdöl- und Erdgas-Reserven und Verbrauch

die zehn größten Ölverbraucher in Millionen Tonnen	1985	2004	die zehn größten Erdöl- förderer in Millionen Tonnen	1985	2004
1 USA*	723,3	937,6	1 Saudi-Arabien (OM)	158,2	505,9
2 Japan	206,9	241,5	2 Russische Föderation (85: UdSSR)	595,0	458,7
3 China/Hongkong	81,8	308,6	3 USA	491,3	329,8
4 Deutschland	125,6	123,6	4 Mexiko	150,9	190,7
5 Russische Föderation (85: UdSSR)	397,9	128,5	5 Iran (OM)	109,4	102,6
6 Brasilien	49	84,2	6 China	124,8	174,5
7 Republik Korea	26,9	104,8	7 Venezuela (OM)	88,6	153,5
8 Indien	43,1	119,3	8 Norwegen	38,4	149,9
9 Frankreich	82,3	94,0	9 Kanada	83,2	147,6
10 Italien	84,0	89,8	10 Großbritannien	127,5	95,4
Gesamt 10 Größten	1.820,8	2.231,9	Gesamt 10 Größten	1.967,3	2.408,6
Anteil am Weltölverbrauch	65,4%	59,3%	Anteil an der Welterdölförderung	72,3%	62,27%
* einschl. Puerto Rico, Jungfern-Inseln, Guam, Freihandelszone Hawaii			zum Vergleich Deutschland	4,1	3,7

die zehn ölreichsten Länder in Millionen Tonnen		1985	2004	die zehn gasreichsten Länder in Milliarden Kubikmeter		1985	2004
1	Saudi-Arabien (OM)	23.004	36.100	1	Russische Föderation (85: UdSSR)	42.475	48.000
2	Kanada	875	2.400	2	Iran (OM)	13.310	27.500
3	Irak (OM)	5.918	15.500	3	Katar (OM)	4.190	25.780
4	Kuwait (OM)	12.364	13.600	4	Saudi-Arabien (OM)	3.425	6.750
5	Arabische Emirate (OM)	4.336	13.000	5	Arabische Emirate (OM)	930	6.060
6	Iran (OM)	6.496	18.200	6	USA	5.580	5.290
7	Venezuela (OM)	3.653	11.100	7	Algerien (OM)	3.030	4.550
8	Russische Föderation (85: UdSSR)	8.355	9.900	8	Venezuela(OM)	1.670	4.220
9	Libyen (OM)	2.797	5.100	9	Nigeria (OM)	1.330	1.180
10	Nigeria (OM)	2.240	4.800	10	Irak (OM)	820	3.170
Gesamt 10 Größten		70.038	129.700	Gesamt 10 Größten		76.760	132.500
Anteil an Welterdölreserven		73,3%	80,1%	Anteil an Welterdgasreserven		77,6%	73,8%
zum Vergleich Deutschland		70	44				

Aktuelle Informationen zu diesem Thema finden Sie beispielsweise unter:

www.bp.com/downloads/1087/statistical_review.pdf

www.bgr.de/b11/erdoel_keh.htm

www.iea.org/new/releases/2002/osaka.htm

www.esso.de/ueber_uns/info_service/publikationen

Erdölförderung erfolgt durch Anbohren erdölführender Schichten.

Primärförderung: Das Erdöl in der Falle steht unter Druck (Erdgas) und wird in das Bohrloch hineingedrückt. Manchmal reicht der Druck aus, um es an Oberfläche zu befördern. Meist muss das Öl an die Oberfläche gepumpt werden. Bis zu 25% des in einer Lagerstätte befindlichen Öls wird auf diese Weise gefördert.

Sekundärförderung: Einpressen von Wasser führt zu ca. 30% Entölung.

Tertiärförderung: Einpressen von Dampf oder von heißem Wasser mit Tensiden. Weltweit wird heute mehr als 1/3 des Erdöls aus Quellen unter dem Meeresboden gefördert (Offshore-Bohrinseln)