

Die Radikalische Substitution

Um die genaueren Reaktionsbedingungen der photochemischen Halogenierung zu untersuchen, werden folgende Versuche unternommen:

Versuch 1: Ein trockener 100-mL-Erlenmeyerkolben wird mit ca. **30 mL n-Heptan*** gefüllt und mit **5-6 Tr. Brom*** versetzt. Die Lösung wird nach dem Durchmischen in zwei kleinere Kolben oder Schnappdeckelgläser **geteilt**. Beide Kolben bzw. Gläser werden mit einem **Uhrglas** abgedeckt und auf dem OHP durch eine **rote (A)** bzw. **blaue Glasscheibe (B)** oder Kunststoffolie bestrahlt. Nach dem Versuch wird die Gasphase mit angefeuchtetem **Indikatorpapier** bzw. einem **Tr. konz. Ammoniak-Lösung** getestet.

Versuch 2: Versuch 1 wird in der Weise wiederholt, dass nach der Aufteilung in den **Kolben B** ein **Iodkristall** gegeben wird. Nach dessen Auflösung (Farbe?) werden beide Kolben mit dem Uhrglas abgedeckt und zeitgleich mit dem **weißem Licht** des OHPs bestrahlt. Nachdem sich die Lösung in einem der beiden Kolben **entfärbt** hat, wird wie in Versuch 1 mit feuchtem Indikatorpapier und konz. Ammoniak-Lösung getestet.

Arbeitsaufträge:

1. Beobachte genau den **Versuchsverlauf** in beiden Versuchen, besonders die zeitlichen Unterschiede in der Entfärbung und notiere genau die Beobachtungen.
2. Welche **Lichtfarbe** ist für die Bromierung notwendig? Begründe anhand der Versuchsergebnisse und der beiden Tabellen.
3. Zeichne ein einfaches **Energiediagramm** der Reaktion und erweitere es um Interdukt und Tradukt!
4. Erkläre die V-Ergebnisse aus **V2** mit diesem Reaktionsmodell.
5. Formuliere den beschriebenen Reaktionsverlauf in Form von Reaktionsgleichungen! Teile die Gesamtreaktion in Phasen ein!

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, läuft ohne Licht nichts bei der Reaktion zwischen Brom und dem Alkan. Offensichtlich übernimmt das Licht die Aufgabe, der Reaktion die notwendige **Aktivierungsenergie** zu liefern. Die Reaktion durchläuft also von einem energetisch relativ hohen Niveau aus einen „**Energieberg**“, um dann in ein tieferes „**Energietal**“ zu fallen.

Farbe	Wellenlänge [nm]	Energiebereich [kJ/mol]
violett	400-435	298-274
blau	435-480	274-248
grünblau	480-490	248-243
blaugrün	490-500	243-239
grün	500-560	239-213
gelb	580-595	206-200
orange	595-605	
rot	605-750	197-159

Was passiert nun auf dem „**Energieberg**“? Eine chemische Reaktion befindet sich auf der Spitze ihrer energetischen Gesamtsituation, wenn **Bindungsbruch- und Neubildung** der reagierenden Spezies gleichzeitig stattfinden. Dann entspricht der Energieberg einem **Übergangszustand** oder **Tradukt**, dessen Lebensdauer der Dauer des Bindungsbruchs und -neubildung entspricht.

Es ist aber auch denkbar, dass für kurze Zeit intermediär **neue Teilchen** entstehen, die als „**reaktive Zwischenstufe**“ oder „**Interdukt**“ bezeichnet werden. Da diese Teilchen eine reale Lebenszeit haben, also auch nachweisbar sind, liegen sie energetisch in einem „**Zwischental**“. Da die Bromierung von Heptan mit **Blaulicht** schneller verläuft als mit Rotlicht, kann vermutet werden, dass in einem ersten Schritt Brom-Moleküle durch Lichtquanten des blauen Lichts in **Bromatome**

Bindungsenergien einiger Bindungen [kJ/mol]	
Br-Br	193
Cl-Cl	243
C-C	348
C-H	435

getrennt werden (*homolytische Bindungstrennung*). Die energiereichen Brom-Atome =**Brom-Radikale** sind als reaktive **Zwischenstufen** nachweisbar, sie reagieren mit den C-H-Bindungen unter Bildung von Bromwasserstoffgas **HBr** und **Heptyl-Radikalen**. Die Heptyl-Radikale reagieren nun wiederum mit Brom-Molekülen unter Bildung von Brom-Alkanen und Brom-Radikalen. Der 2. Schritt dieser Reaktion ist der Beginn des 1. Schritts, beide bilden zusammen eine „**Kettenreaktion**“, die nur einmal durch die Spaltung des Brom-Moleküls ausgelöst sein muss. Treffen jedoch Radikale verschiedener Art aufeinander, bilden sie in **Abbruchreaktionen** wieder Moleküle mit kovalenten Bindungen.