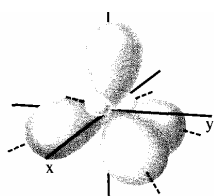


2.3. Alkene und Alkine

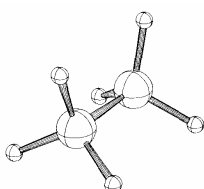
2.3.1. Räumlicher Bau von Mehrfachbindungen

sp^3 -Hybridisierung im Ethan

Die beiden C-Atome des Ethans binden jeweils ein C-Atom und drei H-Atome. Um die vier benachbarten Atome in größtmöglichen Abstand voneinander zu bringen, bilden die C-Atome vier **tetraedrisch angeordnete sp^3 -Hybridorbitale**. Durch Überschneidung der sp^3 -Hybridorbitale der beiden C-Atome entsteht eine $\sigma(sp^3-sp^3)$ -**Einfachbindung**. Durch Überschneidung der sp^3 -Hybridorbitale der beiden C-Atome mit den s-Orbitalen der H-Atome werden außerdem sechs $\sigma(sp^3-s)$ -Einfachbindungen gebildet. Einfachbindungen können um ihre Achse **rotieren**, so dass im Ethan verschiedene **Konformationen** möglich sind:

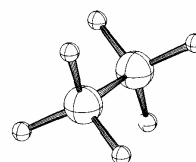


sp^3 -Hybridorbitale



ekliptische

und



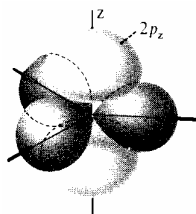
gestaffelte Konformation

sp^2 -Hybridisierung im Ethen

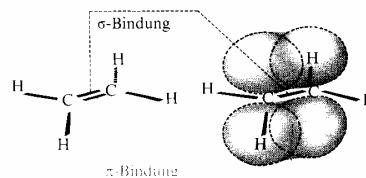
Die beiden C-Atome des Ethens binden jeweils ein C-Atom und zwei H-Atome. Um die drei benachbarten Atome in größtmöglichen Abstand voneinander zu bringen, bilden die C-Atome aus einem s-Orbital und zwei p-Orbitalen drei **trigonal planar angeordnete sp^2 -Hybridorbitale**. Das letzte p-Orbital bleibt unverändert und steht **senkrecht** auf der Dreiecksebene.

Die **Doppelbindung** zwischen den beiden C-Atomen besteht aus einer $\sigma(sp^2-sp^2)$ -**Bindung** und einer $\pi(p-p)$ -**Bindung**. Durch Überschneidung der sp^2 -Hybridorbitale der beiden C-Atome mit den s-Orbitalen der H-Atome werden außerdem vier $\sigma(sp^2-s)$ -Einfachbindungen gebildet.

Doppelbindungen sind **starr**, da die $\pi(p-p)$ -Bindung bei einer erzwungenen Rotation um die Bindungsachse zerstört würde:



sp^2 -Hybridorbitale



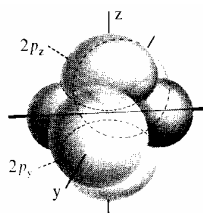
π -Bindung im Ethen

sp -Hybridisierung im Ethin

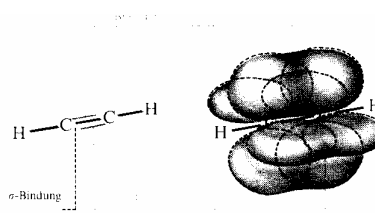
Die beiden C-Atome des Ethins binden jeweils ein C-Atom und ein H-Atom. Um die zwei benachbarten Atome in größtmöglichen Abstand voneinander zu bringen, bilden die C-Atome aus einem s-Orbital und einem p-Orbital zwei **linear angeordnete sp -Hybridorbitale**. Die beiden übrigen p-Orbitale bleiben unverändert und stehen **senkrecht** zur Achse der sp -Hybridorbitale.

Die **Dreifachbindung** zwischen den beiden C-Atomen besteht aus einer $\sigma(sp-sp)$ -**Bindung** und zwei $\pi(p-p)$ -**Bindungen**. Durch Überschneidung der sp -Hybridorbitale der beiden C-Atome mit den s-Orbitalen der H-Atome werden außerdem zwei $\sigma(sp-s)$ -Einfachbindungen gebildet.

Dreifachbindungen sind ebenfalls **starr**, was aber keine Bedeutung besitzt, da das Molekül **linear** gebaut ist:



sp -Hybridisierung



π -Bindungen im Ethin

2.3.2. Die homologe Reihe der Alkene

Alkene enthalten eine **C=C-Doppelbindung** und besitzen somit zwei Wasserstoffatome weniger als die entsprechenden Alkane. Ihre allgemeine Summenformel ist daher wie die der **Cycloalkane** C_nH_{2n} .

Benennung

Für die systematische Benennung verzweigter Alkene gelten die bei den Alkanen und Halogenalkanen aufgestellten Regeln, wobei die Lage der Doppelbindung durch eine **möglichst niedrige Ziffer** angegeben wird, **falls keine andere funktionelle Gruppe vorliegt**. Bei cyclischen Alkenen erhalten die C-Atome an der Doppelbindung immer die Ziffern 1 und 2. Der einfachste **Alkenylrest** ist die Ethenyl- oder Vinylgruppe ($-CH=CH_2$). Die historische Bezeichnung **Olefine** leitet sich aus dem ursprünglichen Namen des Ethens ab. Da dieses Gas bei der Reaktion mit Brom eine ölige Flüssigkeit (1,2-Dibromethan, vgl. 2.2.) bildet, erhielt es die Bezeichnung gaz oléfiant = ölbildendes Gas.

Name	Formel
Ethen (Ethylen)	$H_2C=CH_2$
Propen (Propylen)	$H_2C=CH-CH_3$
1-Buten	$H_2C=CH-CH_2-CH_3$
cis/trans-2-Buten	$H_3C-CH=CH-CH_3$
1-Penten	$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$
cis/trans-2-Penten	$H_3C-CH=CH-CH_2-CH_3$

Herstellung

Die technische Herstellung von Ethen und anderen niederen Alkenen erfolgt bei der Verarbeitung von Erdöl durch **katalytisches Cracken** von Alkanen. Dabei wird Erdöl unter Luftabschluß mit Al_2O_3 -Katalysatoren bei ca. 20 bar auf ca. 500°C erhitzt, wobei die langen Ketten zerreißen und **Radikale** bilden. Bei der **Rekombination** dieser Radikale entstehen Doppelbindungen: **Beispiel:** Hexadekan $C_{16}H_{34} \rightarrow$ Oktan $C_8H_{18} +$ Okten-1 C_8H_{16}

Physikalische Eigenschaften

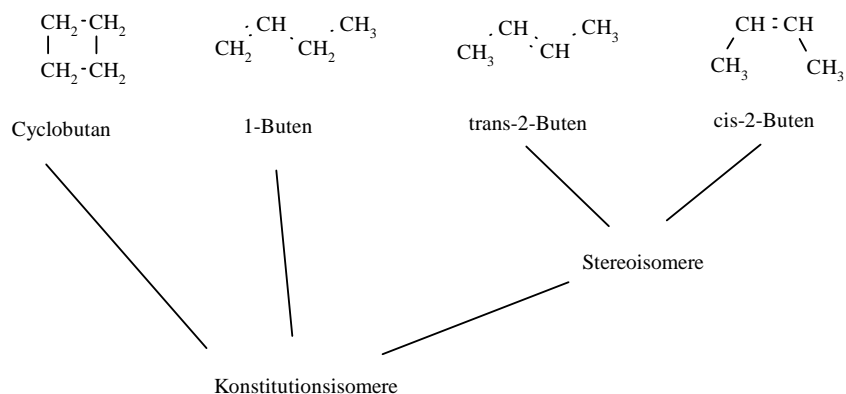
Die Alkene ähneln in ihren physikalischen Eigenschaften den Alkanen. Die Siedepunkte der höheren Alkene liegen **unter** den Siedepunkten der entsprechenden Alkane, da die starren Doppelbindungen das gegenseitige „Anschmiegen“ der Ketten behindern und dadurch die van-der-Waals-Kräfte herabsetzen.

2.3.3. Geometrische Isomerie bei Alkenen

Alkene zeigen wie die Halogenalkanen neben der **Konstitutionsisomerie** auch **Stereoisomerie**. Während bei den Halogenalkanen **asymmetrische C-Atome** zu **optischer Isomerie** führen, sind bei den Alkenen jedoch die **Doppelbindungen** die Ursache für **geometrische Isomerie**.

Beispiel: C_4H_8

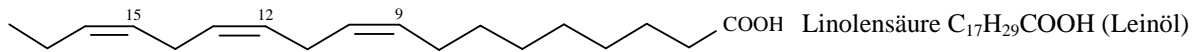
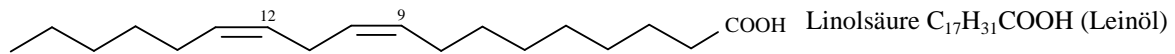
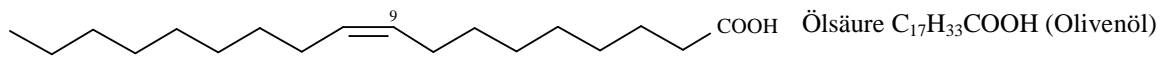
Für diese Summenformel lassen sich drei Konstitutionsisomere angeben. Aufgrund der fehlenden Drehbarkeit der C=C-Doppelbindung existieren vom 2-Buten aber zusätzlich zwei **Stereoisomere**. Im **cis**-Isomeren liegen die beiden Methylgruppen auf der **gleichen** Seite der Doppelbindung, im **trans**-Isomeren stehen sie sich **gegenüber**:



Die **cis-trans-Isomerie** oder **geometrische Isomerie** ist nicht auf die C=C-Doppelbindung beschränkt. Sie tritt überall auf, wo die Rotation um Bindungen eingeschränkt ist, also auch bei Ringverbindungen wie zum Beispiel den **Cycloalkanen**.

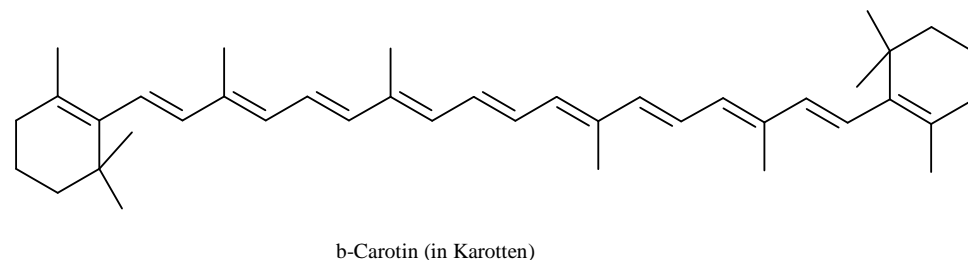
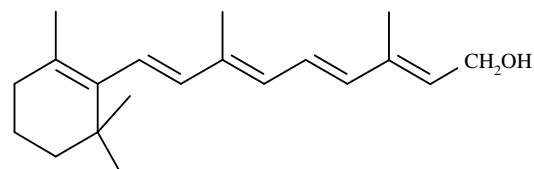
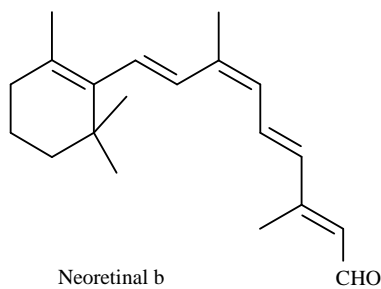
Ungesättigte Fettsäuren

Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen haben **Vitamincharakter**, d.h., der Körper benötigt sie für den Stoffwechsel, kann sie aber nicht selber herstellen. Sie treten vor allem in **Pflanzensamen** auf, wo sie ähnlich wie im menschlichen Körper auch als **Radikalfänger** und insbesondere **Antioxidationsmittel** zum Schutz der Zellen gegen **Sauerstoffradikale** dienen. Alle ungesättigten Fettsäuren haben **cis-Doppelbindungen**.



Vitamin A/Retinal

Vitamin A tritt in Fischleberölen auf und ist für das normale Wachstum der Säugetiere unentbehrlich: **Rhodopsin**, der **Sehpurpur** des Auges, besteht aus dem Protein Opsin und Neoretinal b, einem Stereoisomer des Vitamin-A-Aldehyds, bei welchem die **dritte Doppelbindung** der Seitenkette in der **trans-Konfiguration** vorliegt. Trifft Licht auf das Auge, so wird die **cis-Form exotherm** in die stabilere **trans-Form** umgewandelt. Die dabei freigewordene Energie bewirkt die Weiterleitung des **Sehreizes** über den Sehnerv ins Gehirn.



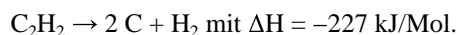
Übungen: Aufgaben zu Alkenen und Alkinen Aufgabe 1

2.3.4. Alkine

Alkine enthalten eine **C≡C-Dreifachbindung** und besitzen daher die Summenformel C_nH_{2n-2} . Ihre Benennung entspricht den Regeln für die Alkene, wobei die Dreifachbindung durch die **Endsilbe -in** angezeigt wird. Die physikalischen Eigenschaften sind denen der Alkene sehr ähnlich.

Acetylen

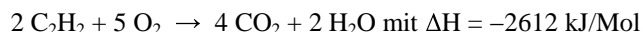
Das einfachste und wichtigste Alkin ist das **Ethin (Acetylen)**. Es handelt sich um eine **metastabile** Verbindung, die bei geringer Druckerhöhung **explosionsartig** in die Elemente zerfällt:



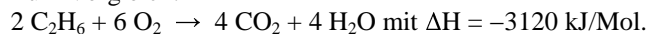
Zum Vergleich:



In Stahlflaschen wird Acetylen daher unter geringem Überdruck in **Aceton** gelöst. Die Verbrennung von Acetylen liefert weniger Energie als z.B. Ethan, da zwei Wassermoleküle mit jeweils $\Delta H_f = -242 \text{ kJ/Mol}$ weniger gebildet werden:



Zum Vergleich:



Wegen der hohen **Verbrennungsgeschwindigkeit** und entsprechend hohen **Verbrennungstemperatur** wird Acetylen jedoch als **Schweißgas** eingesetzt. Trotz des hohen Kohlenstoffgehaltes verbrennt Ethin in besonders konstruierten Brennern mit hoher Luftzufuhr und hoher Ausströmgeschwindigkeit **fast rußfrei**, da die Rußteilchen bei den hohen Flammentemperaturen mit verbrennen. **Acetylen-Luft-Gemische** sind wegen der **extrem hohen Verbrennungsgeschwindigkeit** bei Acetylengehalten von 3 % bis 70 % **explosiv!**.

Übungen: Aufgaben zu Alkenen und Alkinen Aufgaben 2 und 3

2.3.5. Radikalische Polymerisation von Alkenen

Beispiel: Analyse und Synthese von Plexiglas

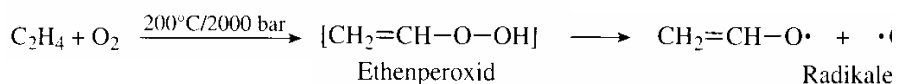
Bei einer Polymerisation reagieren Monomere, die reaktionsfähige **Doppelbindungen** oder **Ringsysteme** enthalten, zu Polymeren gleicher Verhältnisformel. Bei der Polymerisation von Alkenen „klappen“ die π -Elektronen der C=C-Doppelbindungen nach beiden Seiten aus und bilden σ -Bindungen zu benachbarten Monomeren aus.

Mechanismus der radikalischen Polymerisation am Beispiel Ethen

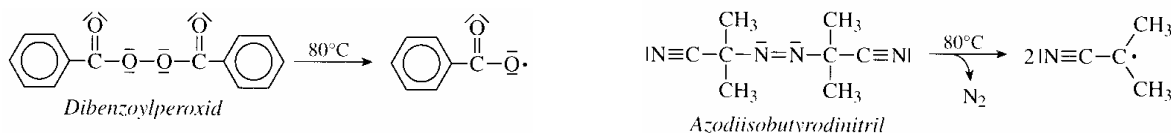
Ethen (Ethylen), polymerisiert bei 200°C und 2000 bar in Gegenwart von Spuren Sauerstoff zu **Polyethylen**.

1. Schritt: Bildung der Startradikale

Bei der radikalische Oxidation von Ethen durch wenige O_2 -Moleküle entstehen Hydroxyl- und Alkenoxyradikale:

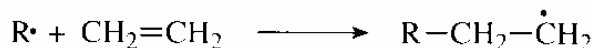


Anstelle von Sauerstoff werden häufig thermisch instabile Peroxide oder Azoverbindungen als Radikalbildner (**Initiatoren**) eingesetzt, die beim Erwärmen in Radikale zerfallen:



2. Schritt: Kettenstart

Die Startradikale eines Ethenmoleküls addieren sich unter Bildung eines primären Alkylradikals an die C=C-Doppelbindung.



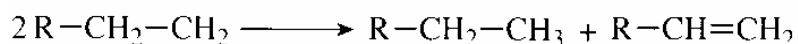
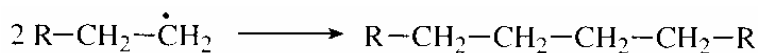
3. Schritt: Kettenwachstum

Das Alkyldradikal addiert sich an ein weiteres Ethenmolekül, so dass ein um eine Monomereinheit verlängertes Radikal entsteht. Durch fortgesetzte Kettenreaktion erhält man schließlich Makroradikale, in denen mehr als 1000 Ethenmoleküle miteinander verknüpft sind.



4. Schritt: Kettenabbruch

Durch **Rekombination** oder **Disproportionierung** zweier Radikale:



Verzweigung

Außerdem können Makroradikale aus der Polymerkette Wasserstoffatome abspalten. Dabei entstehen **sekundäre** Alkyldradikale, die Ausgangspunkte für eine **Seitenkette** bilden. **Hochdruckpolyethylen** ist daher aus stark verzweigten Polymerketten aufgebaut.

Weitere Beispiele für Kunststoffe, die durch radikalische Polymerisation hergestellt werden:

Monomer	Polymer	Verwendung
H ₂ C=CH ₂	Polyethylen PE	Pohre, Flaschen, Folien
H ₂ C=CH-CH ₃	Polypropylen PP	Küchengeräte, KFZ-Teile
H ₂ C=CHCl	Polyvinylchlorid PVC	Fußböden, Rohre, Kunstleder
H ₂ C=CHC ₆ H ₅	Polystyrol PS, Styropor	Verpackungen
H ₂ C=CHCN	Polyacrilnitril PAN, Dralon	Textilfasern
H ₂ C=CH-O-CO-CH ₃	Pollymetacrylsäuremethylester, Plexiglas	Gebrauchgegenstände
F ₂ C=CF ₂	Polytetrafluoroethylen, Teflon	Beschichtungen, Rohre, Folien

Übungen: Aufgaben zu Alkenen und Alkinen Aufgaben 4 und 5

2.3.6. Elektrophile Addition an Mehrfachbindungen

Entfärbung von Bromwasser durch Hexen, Olivenöl oder Karottensaft

Katalytisches Cracken von Paraffinöl (vgl. 2.1.) mit Perlkatalysator und Einleiten der Produkte in Bromwasser

Die erhöhte Elektronendichte an einer C=C-Doppelbindung zieht **elektrophile** (elektronenliebende) Atome mit **hoher EN** wie z.B. Halogene und Sauerstoff an, die ihre bisherigen Bindungspartner verlassen, um sich an die Doppelbindung zu addieren (**anzulagern**). Mit geeigneten **Katalysatoren** lässt sich auch Wasserstoff addieren. Im Gegensatz zu der radikalischen Substitution S_R an Alkanen und der radikalische Polymerisation an Alkenen handelt es sich wie bei der nukleophilen Substitution S_N an Halogenalkanen um **polare Umsetzungen**, die durch **polare Lösungsmittel** begünstigt werden und unabhängig von Radikalbildnern oder Lichtverhältnissen sind

Addition von	führt zu	Beispiel	Bemerkung
Halogenen F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	Dihalogenalkanen	Propen + Br ₂ → 1,2-R/S-Dibrom- Propan	Die Entfärbung von Bromwasser dient zum Nachweis von Doppelbindungen , da die elektrophile Addition im Gegensatz zur radikalischen Substitution schnell und auch im Dunklen abläuft
Wasserstoff H ₂	Alkanen	Propen + H ₂ → Propan	Nur mit Katalysatoren , die die H-H-Bindung lockern wie z.B. Pt-Blech , in dem sich Wasserstoff atomar löst.
Halogenwasserstoffen HF, HCl, HBr, HI	Halogenalkanen	Propen + HBr → 2-Brom-Propan	Die elektrophilen Angreifer F, Cl, Br, I bevorzugen sekundäre C-Atome (Markownikow-Regel)
Wasser H-OH	Alkoholen	Propen + H ₂ O → Propan-2-ol	Nur mit Katalysatoren , die die Doppelbindung protonieren wie z.B. H₂SO₄ . Orientierung der OH-Gruppe nach der Markownikow-Regel .

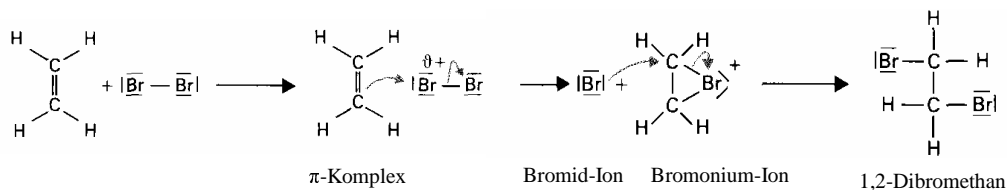
Addition von Halogenen am Beispiel Brom und Ethen

1. Schritt: elektrophiler Angriff auf die Doppelbindung

Sowohl die π -Elektronenwolke der Doppelbindung als auch die Elektronenhülle des Br_2 -Moleküls sind ziemlich voluminös und **leicht verschiebbar**. Bei der Annäherung findet infolge Influenz eine gegenseitige **Polarisierung** statt und führt zunächst zu einem sogenannten **π -Komplex**, der durch **Van-der-Waals-Kräfte** zwischen Elektronenhülle und Atomrümpfen der beiden Partner zusammengehalten wird. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird die π -Bindung und die polarisierte Br-Br-Bindung in einem langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt **heterolytisch** gespalten. Dabei entsteht ein **Carbeniumion** mit einer C-Br-Bindung und ein **Bromidion**. Wegen des freien Elektronenpaares des Bromatoms bildet sich in vielen Fällen aus dem Carbeniumion ein stabileres cyclisches **Bromoniumion**.

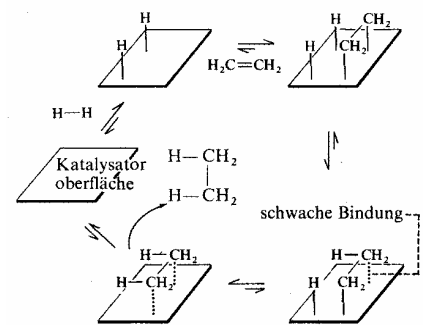
2. Schritt: nukleophiler Angriff auf das Bromonium- oder Carbenium-Ion

Das sehr kurzlebige Bromonium- oder Carbenium-Ion wird in einem schnellen Schritt **von der Rückseite** durch Bromidionen **nucleophil** angegriffen. Dabei entsteht unter Bildung einer zweiten C-Br-Bindung eine Dibromverbindung:



Addition von Wasserstoff (Katalytische Hydrierung)

Wegen der hohen Aktivierungsenthalpie für die Spaltung des Wasserstoffmoleküls verläuft die Hydrierung nur in Gegenwart von **Katalysatoren**. Bei der **heterogenen Katalyse** verwendet man Metalle wie Platin, Palladium oder Nickel. Das Alken und der Wasserstoff werden an der Metalloberfläche zunächst gebunden, wobei Wasserstoffmoleküle gespalten werden. Im weiteren Verlauf werden nun schrittweise Wasserstoffatome auf das Alken übertragen. Da das entstehende Alkan von der Katalysatoroberfläche nicht **adsorbiert** wird, verläßt es den Katalysator, so daß die Umsetzung immer von neuem ablaufen kann. Große Bedeutung besitzt die Hydrierung zum Beispiel bei der Herstellung von Margarine aus ungesättigten pflanzlichen Ölen (**Fetthärtung**). Da bei der Hydrierung die Reaktionsentropie abnimmt ($\Delta S < 0$), ist für die Durchführung der exothermen Reaktion eine möglichst niedrige Temperatur günstig.



Addition von Halogenwasserstoffen

Halogenwasserstoffe und andere Brönsted-Säuren lassen sich ähnlich wie Brom an Doppelbindungen addieren. Im 1. Schritt überträgt das Halogenwasserstoffmolekül ein Proton auf die C=C-Doppelbindung, wobei sich über einen **π -Komplex** ein **Carbeniumion** bildet. Im 2. Schritt reagiert dann ein Halogenidion rasch mit dem Carbeniumion, wobei ein **Halogenalkan** entsteht.

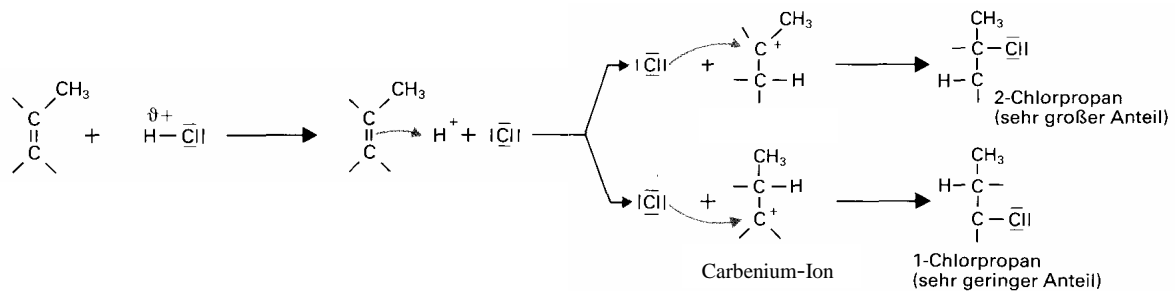
Addition von Wasser

Für die Anlagerung von Wasser an eine C=C-Doppelbindung ist eine starke Säure als Katalysator erforderlich, da Wasser zu schwach sauer ist, um ein Proton auf ein Alken übertragen zu können. Reaktionsfähige Alkene wie Isobuten können in halbkonzentrierter **Schwefelsäure** in Carbeniumionen überführt werden, die mit Wasser rasch zum Alkohol reagieren. Das Hydrogensulfation HSO_4^- ist schwächer nukleophil als Wasser H_2O , so daß es mit dem Carbeniumion nicht reagiert.

Zur industriellen **Herstellung von Ethanol** wird Ethen in konzentrierte Schwefelsäure eingeleitet. Durch Addition der Schwefelsäure an die Doppelbindung entsteht dabei **Alkylschwefelsäure**, die durch Zugabe von Wasser leicht zu Alkohol *hydrolysiert* wird. Dabei wird die Schwefelsäure zurückgebildet. Bei höherer Temperatur ist die Reaktion umkehrbar (**Eliminierung**), was im Labor zur Herstellung von Alkenen aus Alkoholen angewendet wird. Für die Dehydratisierung von Alkoholen werden als Katalysatoren auch saure Metalloxide wie Aluminiumoxid benutzt, über die man Alkoholdämpfe leitet.

Orientierung der Addition von Halogenwasserstoffen und Wasser (Markownikow-Regel)

Bei der Addition von Halogenwasserstoffen oder Wasser geht das Halogenidion oder Wassermolekül immer zu dem C-Atom, das die größere Anzahl von Alkylgruppen besitzt. (**Markownikow-Regel**) Ursache hierfür ist die unterschiedliche Stabilität der beiden entsprechenden Carbeniumionen, die wegen des +I-Effekts der Alkylgruppen allgemein von **primären zu tertiären** Carbeniumionen zunimmt. Z.B. entsteht bei der Addition von Iodwasserstoff an Propen überwiegend 2-Iodpropan



Reaktivität der Halogene und Halogenwasserstoffe

Die Reaktivität steigt mit der Stabilität der gebildeten C-Halogen-Bindung von Iod nach Fluor an: Während Fluor wegen der sehr starken C-F-Bindung explosionsartige Umsetzungen ergibt, wird Iod im Allgemeinen nicht addiert.

Reaktivität der Doppelbindung

Carbenium-Ionen und Bromonium-Ionen fehlt ein Elektron; sie werden daher durch elektronenschiebende +I-Substituenten stabilisiert. Die Reaktionsbereitschaft der Doppelbindung steigt mit zunehmender Stabilität der Carbenium-Ionen also von **primären zu tertiären** C-Atomen hin an. Setzt man Brom z.B. mit Ethen, Propen und 2-Buten um, so beobachtet man eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Reihe.

Übungen: Aufgaben zu Alkenen und Alkinen Aufgaben 6 und 7

Reaktivität von Dreifachbindungen

Halogene, Halogenwasserstoffe, Wasser und Wasserstoff können auch an Dreifachbindungen **addiert** werden, wobei **substituierte (cis-) Alkene** entstehen. Die **Reaktivität** der Alkine gegenüber Elektrophilen ist jedoch deutlich **geringer** als die der entsprechenden Alkene, da die sp-Hybridorbitale wegen des größeren s-Anteils kleiner sind als die sp²-Orbitale der Alkene. Da auch der Bindungsabstand kleiner ist, werden die π-Elektronen stärker durch die C-Atomkerne angezogen und sind weniger leicht polarisierbar.

Übungen: Aufgaben zu Alkenen und Alkinen Aufgabe 8