

Alkene und sp^2 -Hybridisierung: Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit C=C-Doppelbindung C1CL



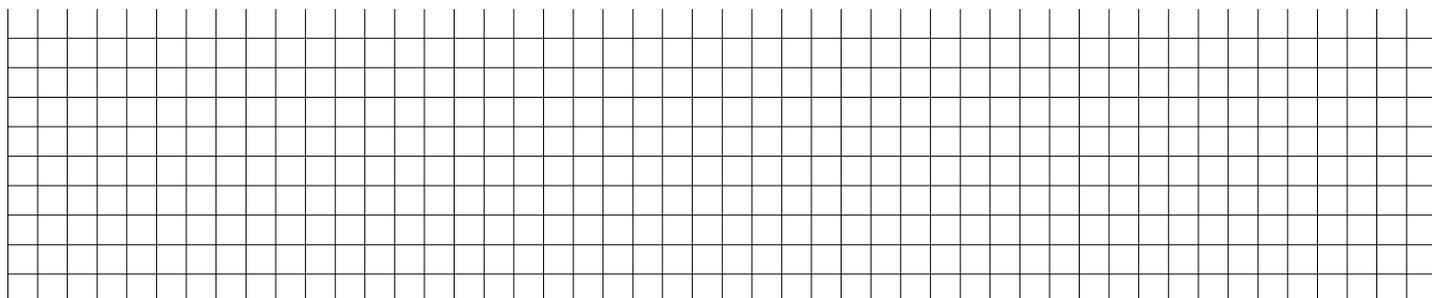
1. Homologe Reihe der Alkene

Bei den Verbindungen, die wir bereits kennengelernt haben, beispielsweise die Alkane, besitzt jedes C-Atom vier Bindungspartner. Zwischen den C-Atomen der C-Kette liegen ausschließlich Einfachbindungen vor. Tauchen in einem Molekül hingegen eine oder mehrere C=C-Doppel- oder C≡C-Dreifachbindungen auf, so spricht man von einer **ungesättigten organischen Verbindung**. Die einfachste dieser Verbindungen ist das **Ethen (C₂H₄)**. Es ist das erste Glied der **homologen Reihe der Alkene**. Für die **1-Alkene** lautet sie:

Bezeichnung	Summenformel	(Halb-Strukturformel)	Sdp.
Ethen	C ₂ H ₄	H ₂ C=CH ₂	- 104 °C (-89 °C)
Propen	C ₃ H ₆	H ₂ C=CH-CH ₃	- 48 °C (-42 °C)
But-1-en	C ₄ H ₈	H ₂ C=CH-CH ₂ -CH ₃	- 6 °C (0 °C)
Pent-1-en	C ₅ H ₁₀	H ₂ C=CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	30 °C (36 °C)
Hex-1-en	C ₆ H ₁₂	H ₂ C=CH-(CH ₂) ₃ CH ₃	63 °C (69 °C)
1-Alken	C _n H _{2n}	H ₂ C=CH-(CH ₂) _{n-3} CH ₃	

Die *Phasenübergangstemperaturen* und die *Löslichkeitseigenschaften* der Alkene werden durch die *VAN-DER-WAALS-Kräfte*

Abb. 2.1. Energiediagramm der C-Orbitale, gedanklich zerlegt in Promovierung des C-Atom und anschließender Vermischung.



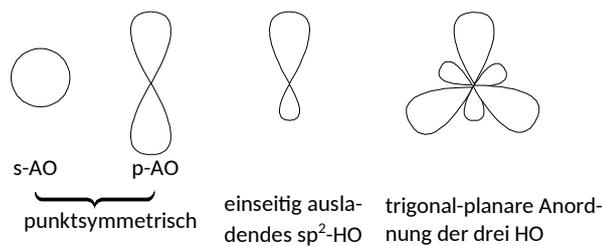
bestimmt. Es handelt sich um unpolare Verbindungen, die sich gut mit anderen Kohlenwasserstoffen mischen und hydrophob sind. Mit länger werdender C-Kette verliert die C-Doppelbindung an Bedeutung bzw. an Einfluss auf den Siedepunkt: Er gleicht sich zunehmend dem des Alkans an.

2. Vermischung vom s- mit zwei p-Orbitalen: sp^2 -Hybridisierung

Wenn ein C-Atom Bindungen eingeht, kommt es dabei zu einer energetischen und räumlichen Vermischung von Orbitalen, einer **Hybridisierung**. Die Hybridisierung hat energetische Vorteile, obwohl das C-Atom ausgehend vom Grundzustand ($2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$) ein s-Elektron in ein p-Atomorbital energetisch anheben muss. Bei der Bildung der Bindungen entsteht nämlich insgesamt ein energieärmerer Zustand als bei Bindungen mit unhybridisierten Atomorbitalen. Anders als bei gesättigten C-Atomen, bei denen eine sp^3 -Hybridisierung vorliegt, handelt es sich bei C-Atomen mit Doppelbindung um eine **sp^2 -Hybridisierung**. Das 2s-Atomorbital vermischt sich räumlich und energetisch mit **zwei** 2p-Atomorbitalen. Dabei entstehen drei **sp^2 -Hybridorbitale**. Sie sind einfach besetzt und können durch Überlappung mit anderen einfach besetzten Orbitalen Elektronenpaarbindungen ausbilden. Auch das p-Atomorbital, das bei der Hybridisierung nicht beteiligt ist, ist einfach besetzt und kann auch Elektronenpaarbindungen eingehen.

3. Bindungsmodell des Ethens

sp^2 -Hybridorbitale sind nicht punktsymmetrisch wie die Atomorbitale aus denen sie hervorgegangen sind. Vielmehr sind die Orbitale, also die Aufenthaltsbereiche der Elektronen, einseitig auf der einen Seite ausladend:



Schon durch das VSEPR-Modell wissen wir, dass drei Elektronenpaare um ein Zentralteilchen zu einem trigonal planaren Bau führen. Zum gleichen Ergebnis kommt auch die mathematische Abhandlung der sp^2 -Hybridisierung. Die drei Hybridorbitale zeigen in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks.

Die **sigma-Bindungen (σ)** zwischen den beiden C-Atomen des im Ethens kommt durch die Überlappung von zwei sp^2 -Hybridorbitalen zustande. Die Überlappung der restlichen Hybridorbitale mit den s-Atomorbitalen der H-Atome führt zu den weiteren σ -Bindungen (C-H). Alle sechs Atome befinden sich auf einer Ebene. Das Molekül ist vollkommen planar! Jedem C-Atom verbleibt ein einfach besetztes p-Atomorbital. Es ist jeweils senkrecht zur Fläche angeordnet. Da die C-Atome aufgrund des großen Überlappungsbereichs sich sehr nahe kommen, können auch die beiden p-AO untereinander überlappen. Dabei entsteht die **pi-Bindung (π)** zwischen den beiden C-Atomen, die zweite Bindung der Doppelbindung.

Abb. 2.1: Orbitalsymmetrie und Anordnung

Hierin liegt der Vorteil der Hybridisierung. Durch die einseitige Ausrichtung können große Überlappungsbereiche entlang der Kern-Kern-Bindungsachse entstehen. Das ist gleichbedeutend mit starken, also energiearmen, Bindungen.

3.1 Bindungsmodell des Ethens

4. Kennzeichen der π-Bindung zwischen zwei C-Atomen

Aus der Tab. 4.1 (siehe rechts) kann man schlussfolgern, dass die zweite Bindung zwischen den C-Atomen nicht so stabil ist, wie die erste Bindung. Die Folge ist, dass die Doppelbindung leicht chemische Reaktionen eingeht. Sie ist durch zahlreiche Reagenzien angreifbar.

Das wichtigste Kennzeichen der C-C-Doppelbindung ist der **Verlust der freien Drehbarkeit entlang der C-C-Doppelbindungsachse**. Ansonsten käme es zum Bruch der π-Bindung, weil die p-AO nicht mehr überlappen (vgl. Bindungsmodell von Ethen, oben). Das hat weitreichende Konsequenzen für den räumlichen Bau. Aufgrund dessen existieren Isomere, die zwar dieselbe Atomabfolge (Konstitution) besitzen, sich aber im räumlichen Bau (**Konfiguration**) unterscheiden. Liegen zwei Substituenten der beiden C-Atome der Doppelbindung **zusammen** auf derselben Seite, so spricht man vom **Z-Isomer** (zusammen, auch **cis-Isomer**, vgl. (2Z)-But-2-en in Abb. 4.1). Liegen die beiden Substituenten auf **entgegengesetzten** Seiten, so liegt das **E-Isomer** vor (**entgegengesetzt**, auch **trans-Isomer**). Diese Art der räumlichen Isomerie nennt man deshalb auch **E-Z-Isomerie** (auch **cis-trans-Isomerie**). Das einfachste Alken, bei dem diese Unterscheidung getroffen werden muss, ist das C₄H₈. Es gibt zwei Isomere mit derselben Konstitution (CH₃-CH=CH-CH₃), aber unterschiedlichem räumlichen Bau. Die beiden isomeren Verbindungen, das (2E)-But-2-en (Sdp: -0,9 °C) und das (2Z)-But-2-en (Sdp: 3,7°C) unterscheiden sich deutlich in ihren Eigenschaften. Darüber hinaus existieren zwei weitere Alkene mit C₄H₈, die konstitutionsisomer zu den anderen beiden Verbindungen ist, das **But-1-en** und das **2-Methylprop-1-en** (vgl. Abb. 4.1, rechts!).

Nur wenn die π-Bindung gebrochen wird, kann es zur Rotation kommen (vgl. Abb. 4.2 rechts!). Die Aktivierungsenergie hierfür ist allerdings sehr hoch, die Raumtemperatur reicht nicht aus. Alle Butene sind deshalb stabil, ohne sich ineinander umzuwandeln.

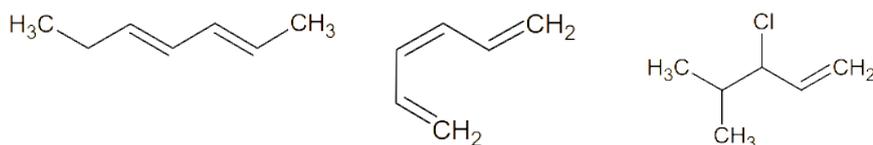
5. Nomenklatur der Alkene

Die Nomenklatur der Alkene fügt sich nahtlos in die der (Halogen-)Alkane ein. Es gelten die dortigen Regeln, nur dass im **Stammnamen** die Lage der Doppelbindung angegeben und mit **-en** beendet wird. Die Doppelbindung hat bei der Nummerierung der Hauptkette Vorrang gegenüber allen anderen Substituenten. **Falls** eine Unterscheidung nötig ist, gibt man zu Beginn des Namens in Klammern an, ob eine Doppelbindung Z- oder E-konfiguriert ist. Bei mehreren Doppelbindungen gibt man Lage und Anzahl im oder vor dem Stammnamen an, z.B.**dien** oder ...**trien** (vgl. Abb. 5.1 rechts)

5.1 Geben Sie die Strukturformeln (+ Skelettformeln) von folgenden Verbindungen an.

- a) (2E)-Pent-2-en b) (2Z,4E)-Hexa-2,4-diene c) 1,1,2-Trichlorethen
- d) Cyclohexen e) „1,3,5-Cyclohexatrien“

5.2 Benennen Sie die Verbindungen!



	Bindungsenergie (ΔH)	Bindungslänge (d)
C-C	348 kJ/mol	154 pm
C=C	614 kJ/mol	134 pm

Tab. 4.1: Typische Bindungsparameter

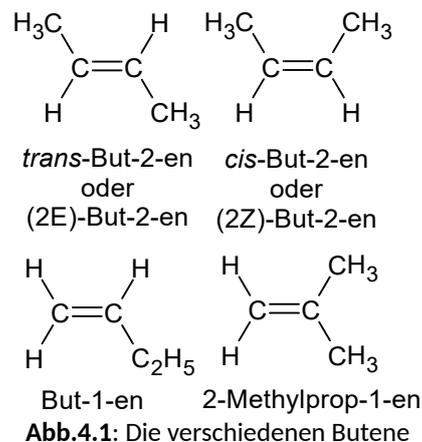


Abb.4.1: Die verschiedenen Butene

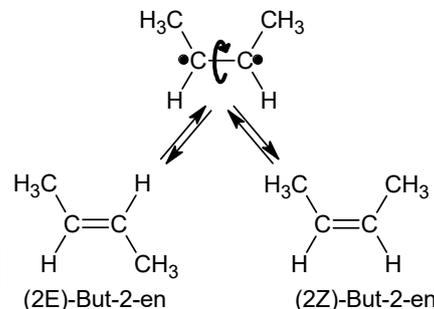


Abb. 4.2: Die Isomerisierungsreaktion erfordert einen π-Bindungsbruch

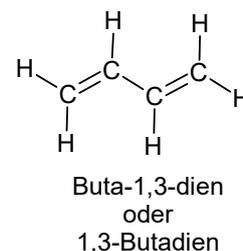
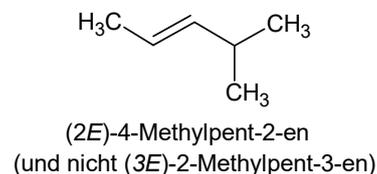


Abb. 5.1: Beispiele für die Nomenklatur