

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe*

Patrick Bucher

1. August 2011

Inhaltsverzeichnis

1 Alkene, Cycloalkene und Polyene	1
1.1 Die Benennung verzweigter Alkene	1
1.2 Doppelbindung, Molekülgestalt und Reaktion	2
2 Polymerisation und polymere Kunststoffe	3
3 Alkine	4
3.1 Die Benennung verzweigter Alkine	4
3.2 Dreifachbindung, Molekülgestalt und Reaktion	5

1 Alkene, Cycloalkene und Polyene

- Die Moleküle ungesättigter Kohlenwasserstoffe können zusätzliche Atome addieren, da sie mindestens über eine Doppel- ($C = C$) oder eine Dreifachbindung ($C \equiv C$) verfügen. Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung bezeichnet man als *Alkene*. Ihre Summenformel lautet C_nH_{2n} . Funktionelle Gruppe der Alkene ist die Atomgruppe $>C=C<$.
- Bei Alkenen werden die Konstitutionsisomere durch unterschiedliche Verzweigungen des Kohlenstoff-Gerüsts und/oder durch eine unterschiedliche Stellung der Doppelbindungen gebildet.
- Alkene sind isomer zu den Cycloalkanen mit der gleichen Anzahl Kohlenstoff-Atome – die Summenformel lautet jeweils C_nH_{2n} .
- Ungesättigte Verbindungen, deren Moleküle mehrere Doppelbindungen enthalten, bezeichnet man als *Polyene*. Wechseln sich Einfach- und Doppelbindungen jeweils ab, ist von *konjugierten Doppelbindungen* die Rede. Polyene mit konjugierter Doppelbindung sind in der Natur weit verbreitet und farbig, wie beispielsweise das Carotin, das den Karotten ihre Farbe verleiht.

* AKAD-Reihe CH 202, ISBN: 3-7155-2123-6

- In den ringförmigen Molekülen der *Cycloalkene* gibt es jeweils eine Doppelbindung. Ihre allgemeine Summenformel lautet daher C_nH_{2n-2} . Cycloalkene verfügen weitgehend über die gleichen Eigenschaften wie Alkene.

1.1 Die Benennung verzweigter Alkene

Die Benennung verzweigter Alkene ist ähnlich der Benennung verzweigter Alkane:

1. Der *Stammname* wird ermittelt, indem man die längstmögliche Kette der Kohlenstoffverbindung ermittelt, die eine Doppelbindung enthält. Die Namen der Alkene sind analog zu denjenigen der Alkane, nur dass das Endungs-«a» durch ein «e» ersetzt wird (Ethen, Propen, Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen). Beispiel: «Hexen».
2. Die Kette wird so nummeriert, dass das Atom, an welchem die Doppelbindung ansetzt, eine möglichst tiefe Platznummer hat. Die Position der Doppelbindung wird der Alken-Bezeichnung vorangestellt. Ist die Doppelbindung genau in der Mitte platziert, nummeriert man von dem Ende an, an dem früher Seitenketten auftreten (wodurch die Ziffern im Namen möglichst klein werden). Beispiel: «1-hexen».
3. Nun werden die Seitenketten analog zu den Alkanen ermittelt und benannt (Endung «yl» statt «an»). Die Seitenketten werden alphabetisch geordnet notiert und dem Alken-Namen vorangestellt, wobei die als erste notierte Seitenkette gross geschrieben wird. Beispiel: «Ethyl-methyl-1-hexen».
4. Die Anzahl der Seitenketten wird mit einer Vorsilbe (2: di, 3: tri, 4: tetra, 5: penta, 6: hexa, 7: hepta, 8: octa usw.) angegeben. Beispiel: «Ethyl-dimethyl-1-hexen», wenn es eine Ethyl- und zwei Methyl-Seitenketten gibt.
5. Zum Schluss müssen noch die Positionen der Seitenketten angegeben werden, beispielsweise «2-Ethyl-4,5-dimethyl-1-hexen».

1.2 Doppelbindung, Molekülgestalt und Reaktion

- Eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen besteht aus einer stärkeren Sigma-Bindung (σ) und einer schwächeren Pi-Bindung (π). Die $C = C$ -Doppelbindung ist kürzer und somit stärker als die $C - C$ -Einfachbindung. Die beiden Elektronenwolken der bindenden Elektronenpaare stossen sich gegenseitig ab und sind darum bananenförmig gekrümmt. Aufgrund dieser Abstoßung ist die Bindungsenergie der Doppelbindung geringer als die Bindungsenergie zweier Einfachbindungen. Eine Rotation der $C = C$ -Doppelbindung ist praktisch nicht möglich.
 - Ethen-Moleküle (C_2H_4) sind flach (planar) gebaut. Der Bindungswinkel zwischen den Kohlen- und Wasserstoffatomen beträgt jeweils 120° .
 - Zwischen einer $C = C$ -Doppel- und einer $C - C$ -Einfachbindung beträgt der Bindungswinkel 120° , zwischen zwei $C = C$ -Doppelbindungen 180° .

- Haben Moleküle die gleiche Struktur (*Konstitution*), unterscheiden sich aber in ihrer räumlichen Anordnung der Atome (*Konfiguration*), bezeichnet man dies als *Stereoisomerie*. Die *cis-trans-Isomerie* ist eine Form der Stereoisomerie.
 - Eine *cis-Isomerie* liegt dann vor, wenn gleiche Atome oder Atomgruppen auf der gleichen Seite des Moleküls bzw. der Doppelbindung stehen. Im Gegensatz dazu stehen sich bei der *trans-Isomerie* gleiche Atome oder Atomgruppen auf den beiden Seiten der Doppelbindung gegenüber.
 - Moleküle mit *cis-Isomerie* sind Dipole. Zwischen den *cis-Isomeren* treten darum Dipol-Dipol-Kräfte auf. Zwischen Molekülen mit *trans-Isomerie* wirken nur Van-der-Waals-Kräfte.
 - Die *cis-trans-Isomerie* tritt bei Alkenen (und Alkenderivaten) auf, wenn an jedem Kohlenstoff-Atom der Doppelbindung zwei verschiedene Gruppen oder Atome stehen.
- Die bevorzugte Reaktion der Alkene ist die Addition an die $C = C$ -Doppelbindung, wodurch die Verbindung gesättigt wird. Dabei wird die schwächere π -Bindung aufgegeben. Jedes Kohlenstoff-Atom addiert an seinem freigewordenen Bindungselektron ein weiteres Atom. Ein Alken reagiert bei Raumtemperatur auch ohne Lichteinwirkung mit Halogenen. Bei der Bindung zweier Halogen-Atome entsteht ein *Dihalogenalkan*.
- Mit der *Bromwasserprobe* kann festgestellt werden, ob eine Verbindung ungesättigt ist. Leitet man eine ungesättigte Verbindung in Bromwasser ein, werden die Brom-Atome (Halogene) an die Alkene addiert. Dadurch entfärbt sich das Bromwasser. Bei gesättigten Verbindungen bleibt diese Reaktion aus.

2 Polymerisation und polymere Kunststoffe

- Bei der *Polymerisation* lassen sich Moleküle mit Doppelbindung zu Makromolekülen verbinden. Die Polymerisation ist eine Kettenreaktion. Dabei werden einzelne Alken-Moleküle (*Monomere*) zu langkettigen (bis über 100'000 Einzelmoleküle langen) *Polymeren* zusammengeschlossen. Die Reaktion wird ausgelöst, indem die π -Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen aufgegeben wird. Dies kann auf zwei verschiedene Arten ablaufen:
 1. Bei der *radikalischen* Auslösung werden zwei Radikale $R - R$ durch Wärmeeinwirkung voneinander getrennt. Die Trennung erfolgt *homolytisch*: Jedes Radikal verfügt nach der Auflösung der Bindung über ein Bindungselektron (aus $R - R$ wird $2R\cdot$). Ein solches Radikal setzt nun an einem Alken-Molekül an, indem es mit dem aus der π -Bindung freigewordene Bindungselektron eine Bindung eingeht. Die weiteren Monomere werden ebenfalls radikalisch angeschlossen – das offene Ende der Polymerkette ist stets elektrisch neutral. Die Reaktion ist beendet, sobald am neutralen Ende ebenfalls ein Radikal gebunden wird.
 2. Bei der *ionischen* Auslösung greift ein Kation (positiv geladen) oder ein Anion (negativ geladen) an einem Alken-Molekül an. Kationen und Anionen entstehen, wenn

eine kovalente Bindung *heterolytisch* getrennt wird. Dabei erhält das eine Teilchen (das negativ geladene Anion) beide Bindungselektronen. Zurück bleibt ein Teilchen, dem ein Elektron auf Edelgaskonfiguration fehlt (das positiv geladene Kation). Aus der Bindung $A - B$ ergeben sich daraus die Teilchen A^- (Anion) und B^+ (Kation).

Greift nun ein Anion an einem Monomer an, gibt das Anion sein überschüssiges Elektron an das Kohlenstoffatom ab und geht so mit ihm eine Bindung ein. Dabei wird die π -Bindung zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen aufgegeben. Am anderen Ende der Kette steht somit ein überschüssiges Elektronenpaar – das Kettenende ist negativ geladen. Die Reaktion ist beendet, sobald ein Kation an das negative Ende gebunden wird.

Greift hingegen ein Kation an einem Monomer an, geht es mit dem Kohlenstoff-Atom eine Bindung ein, indem es das aus der π -Bindung freigewordene Elektron bindet. Am anderen Ende der Kette fehlt dann jeweils ein freies Elektron – das Ende ist dann jeweils positiv geladen. Die Reaktion ist beendet, sobald ein Anion an das positiv geladene Ende gebunden wird.

- *Kunststoffe* werden durch die Veränderung von Naturstoffen oder durch Synthese (Polymerisation, Polykondensation) gewonnen. Sie bestehen hauptsächlich aus organischen Makromolekülen. Es gibt verschiedene Arten von Kuststoffen:
 - Bei den *Thermoplasten* lassen sich die unvernetzten Makromoleküle relativ leicht gegeneinander verschieben. Dadurch erweichen Thermoplaste beim Erwärmen.
 - Bei den *Duroplasten* sind die Makromoleküle hingegen stark miteinander vernetzt. Duroplaste sind dadurch hart, spröde und erweichen nicht bei Wärmeeinwirkung.
 - Die Makromoleküle der *Elaste* bilden dehnbare Netze. Dadurch sind Elaste gummielastisch.
- Als *Vinylgruppe* (bzw. *Ethenylgruppe*) bezeichnet man den reaktionsfähige Ethen-Rest, sprich die Atomgruppe $R - CH = CH_2$. Bei der Polymerisation von Alkenen und Alkenderivaten entstehen Vinylpolymere. Diese werden mit der Vorsilbe «Poly» benannt und enden auf «en», obwohl es sich um gesättigte Verbindungen handelt. Beispiele für Vinylpolymere sind: Polyethen (PE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyetrafluorethen (Teflon) und Polystyrol (PS).

3 Alkine

- *Alkine* sind Kohlenstoffverbindungen mit einer Dreifachbindung ($C \equiv C$). Ihre allgemeine Formel lautet $C_n H_{2n-2}$.
- Das einfachste Alkin heisst Ethin oder Acetylen. Seine Formel lautet $C_2 H_2$. Es wird durch die Reaktion von Calciumcarbid (CaC_2) mit Wasser oder durch Thermolyse aus Methan gewonnen. Acetylen wird beim Schneiden und Schweißen von Stahl eingesetzt, wobei es zusammen mit Sauerstoff eine extrem heisse Flamme ($2'000^\circ C$) bilden kann.

3.1 Die Benennung verzweigter Alkine

Alkine werden grundsätzlich nach dem gleichen Schema benannt wie Alkene (siehe Abschnitt 1.1). Dabei gibt es jedoch einige Unterschiede:

- Die Endung «an» des Alkannamens muss bei den Alkinen durch «in» ersetzt werden (Ethin, Propin, Butin, Pentin, Hexin, Heptin, Octin, Nonin, Decin).
- Sind mehrere Dreifachbindungen vorhanden, werden deren Positionen mit Ziffern vor dem Alkinnamen angegeben. Die Anzahl der Dreifachbindungen wird der Schlussilbe «in» vorangestellt, z.B. «diin» für zwei oder «triin» für drei Dreifachbindungen. Beispiel: «1,4-Pentadiin» für die Formel $CH \equiv C - CH_2 - C \equiv CH$.
- Kommen Doppel- und Dreifachbindung in einer Verbindung vor, notiert man die Platznummer(n) der Doppelbindung(en) vor dem Stammnamen mit der Endung «en». Die Platznummer(n) der Dreifachbindung(en) werden vor den Schlussilben angegeben. Beispiel: Die Verbindung $CH_2 = CH - C \equiv C - C \equiv C$ wird nach den bisher genannten Regeln als «3,5-Hexadiin» bezeichnet – die Doppelbindung wurde zunächst ignoriert, die Nummerierung erfolgt jedoch von links. Die Doppelbindung wird nun zu Beginn mit «1-Hexen» angegeben. Die Dreifachbindungen werden nun nur noch mit «3,5-diin» bezeichnet – das Hexen wurde ja schliesslich bereits vorne angegeben. Die komplette Bezeichnung lautet daher: «1-Hexen-3,5-diin».

3.2 Dreifachbindung, Molekülgestalt und Reaktion

- Eine $C \equiv C$ -Dreifachbindung besteht aus drei gemeinsamen Elektronenpaaren. Sie ist noch kürzer und somit stärker als eine $C = C$ -Doppelbindung. Durch die gegenseitige Abstossung der drei bindenden Elektronenpaare werden deren Elektronenwolken bananenförmig gekrümmt. Aus diesem Grund ist Bindungsenergie einer $C \equiv C$ -Dreifachbindung schwächer als die Bindungsenergie dreier $C - C$ -Einfachbindungen. Der Bindungswinkel zwischen einer $C \equiv C$ -Dreifachbindung und einer benachbarten Einfachbindung beträgt 180° , die Moleküle sind linear gebaut.
- Alkine haben ähnliche physikalische Eigenschaften wie Alkane und Alkene. Sie sind lipophil (fettliebend) und hydrophob (wasserscheu). Ihre Siedetemperatur steigt mit der Molekülmasse. Alkine mit fünf bis 14 Kohlenstoff-Atomen sind bei Normalbedingungen flüssig.
- Alkine sind ungesättigte Verbindungen und können Wasserstoff, Halogene und Säuren nach dem gleichen Mechanismus addieren wie Alkene. Bei der Addition entstehen zunächst Dihalogenalkene, die zu Tetrahalogenalkanen weiterreagieren:

