

1

Bindungsarten des Kohlenstoffatoms

In der organischen Chemie kennt man bis heute etwa zwölf Millionen Kohlenstoffverbindungen und jährlich kommen ungefähr 300 000 neue hinzu. Diese enorme Vielfalt ergibt sich aus dem chemischen Bindungsverhalten des Kohlenstoffatoms.

Der Kohlenstoff steht im PSE (Periodensystem der Elemente) in der Gruppe 14 (4. Hauptgruppe) und in der 2. Periode; von seinen insgesamt sechs Elektronen (${}_6\text{C}$) befinden sich vier in der äußeren Schale. Um eine Edelgaskonfiguration* zu erreichen, könnte das Kohlenstoffatom vier Elektronen abgeben, sodass es als C^{4+} -Ion (${}_2\text{C}^{4+}$) die Edelgasschale von Helium (${}_2\text{He}$) hätte, oder es könnte vier Elektronen aufnehmen und hätte dann als C^{4-} -Ion (${}_{10}\text{C}^{4-}$) die Elektronenschale des Edelgases Neon (${}_{10}\text{Ne}$).

Eine dritte Möglichkeit wäre, diese jeweils vier Elektronen mit anderen Atomen in Form einer Atombindung* zu teilen. Für diesen Weg zur Edelgaskonfiguration ist weniger Energie erforderlich, als zur Bildung von Ionen benötigt würde. Daher bildet ein Kohlenstoffatom vier Atombindungen, das bedeutet vier gemeinsame Elektronenpaare, mit seinen Bindungspartnern aus.

Kohlenstoffatome sind immer vierbindig.



Das vierbindige Kohlenstoffatom kann vier einfache Bindungen zu vier verschiedenen Nachbaratomen knüpfen, es kann aber auch Doppel- und Dreifachbindungen zu einem Nachbaratom eingehen. Dieses variable Verhalten des Kohlenstoffs können wir verstehen, wenn wir uns die theoretischen Grundlagen betrachten.

Jetzt, liebe Leserinnen und Leser, kommt also die angeblich so „trockene“ Theorie. Sie werden aber feststellen, dass die Theorie recht anschauliche Bilder liefern kann und dass sie uns dabei hilft, die enorme und vielfältige Menge der organischen Kohlenstoffverbindungen mit diesen Bildern zu ordnen und „in den Griff“ zu kriegen!

1.1 Das Orbitalmodell

Im Jahre 1924 stellte LOUIS DE BROGLIE* die Hypothese auf, Elektronen, die sich schnell bewegen, seien nicht nur als kleine Teilchen zu betrachten, son-

dern sie besäßen auch die Eigenschaften einer *Welle* (**Welle-Teilchen-Dualismus**). Zur Erklärung mancher Eigenschaften von Atomen hat es sich in der Tat als sinnvoll erwiesen, sich um den Atomkern bewegende Elektronen als *stehende Wellen* zu beschreiben.

1927 gelang es WERNER HEISENBERG*, die Natur eines Elektrons als Teilchen und als Welle zu beschreiben. Er konnte nachweisen, dass es prinzipiell nicht möglich ist, *gleichzeitig* Ort und Geschwindigkeit eines Elektrons exakt zu bestimmen (**HEISENBERGSche Unschärferelation**).

Daraus folgt, dass man keine genaue Aussage über den momentanen Aufenthaltsort eines Elektrons im Atom machen kann. Es ist nur möglich, die *Wahrscheinlichkeit* anzugeben, mit der das Elektron sich in einem bestimmten Raumbereich um den Kern aufhält.

Bereits 1926 hatte der Physiker ERWIN SCHRÖDINGER* auf der Basis der Wellennatur von Elektronen eine *Wellengleichung* entwickelt (die **SCHRÖDINGER-Gleichung**), aus der sich für ein Elektron des Wasserstoffatoms die verschiedenen Energieniveaus (Energienstufen) und die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten berechnen lassen.

Definition

Die *räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons* nennt man **Orbital**.

Auch die **Quantenzahlen**, die die unterschiedlichen Energieniveaus des Elektrons beschreiben, erhält man aus der SCHRÖDINGER-Gleichung. (Vergleiche Abschnitt 4.1 der mentor Abiturhilfe 680 „Allgemeine und anorganische Chemie, Aufbauwissen“.)

s-Orbitale

Für den energieärmsten Zustand (**Grundzustand**) des Elektrons im Wasserstoffatom ergibt sich mit der Hauptquantenzahl $n = 1$ ein kugelsymmetrisches Orbital. Kugelsymmetrische Orbitale nennt man **s-Orbitale**.

Ein Orbital hat keine scharfe Begrenzung, denn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons erstreckt sich im Prinzip bis ins Unendliche.

Zur *zeichnerischen* Darstellung der Orbitale wählt man daher einen Raumbereich in der Umgebung des Atomkerns, in dem das Elektron sich mit einer bestimmten, durch Vereinbarung festgelegten Wahrscheinlichkeit aufhält. Dieser Raum wird von einer dreidimensionalen Fläche eingehüllt, deren Verlauf man genau berechnen kann.

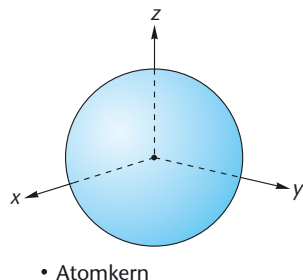


Abb. 1

1s-Orbital (Hauptquantenzahl $n = 1$)
Die kugelförmige Fläche umschließt 90% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des 1s-Elektrons.

Zur Hauptquantenzahl $n = 2$ ergibt die SCHRÖDINGER-Gleichung als Lösung vier verschiedene Orbitale: ein $2s$ -Orbital und drei $2p$ -Orbitale. Diese werden von Lithium über Kohlenstoff bis zum Neon der Reihe nach von den Elektronen des jeweiligen Atoms besetzt.

Das $2s$ -Orbital ist wie das $1s$ -Orbital kugelförmig, jedoch halten sich die Elektronen im Durchschnitt weiter vom Kern entfernt auf.

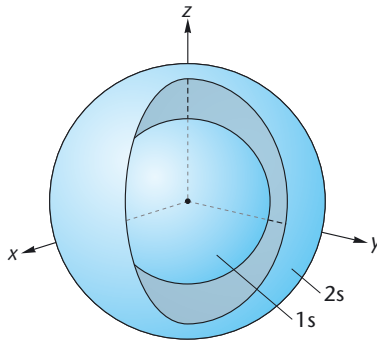


Abb. 2
Schematische räumliche Darstellung des $2s$ -Orbitals

Die drei untereinander *energetisch gleichwertigen* $2p$ -Orbitale sind hantelförmige Gebilde, wobei der Atomkern zwischen den Hantelhälften liegt. Die p -Orbitale stehen jeweils senkrecht aufeinander. Sie lassen sich deshalb auf die Achsen eines kartesischen Koordinatensystems legen und werden dementsprechend als p_x -, p_y - und p_z -Orbitale bezeichnet.

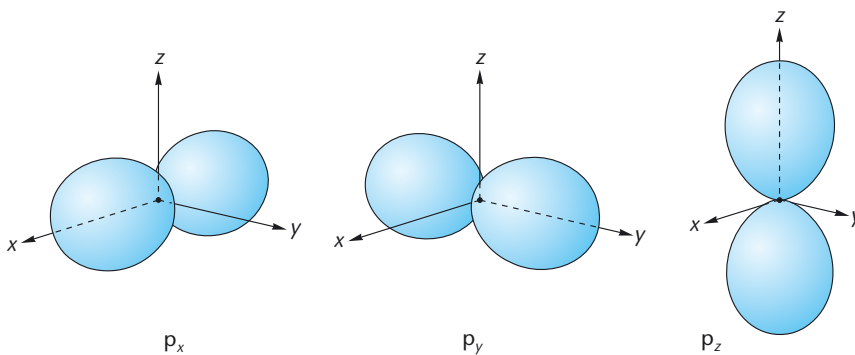


Abb. 3
Räumliche Darstellung der $2p$ -Orbitale

Senkrecht zur Orbitalachse liegen die ebenen Knotenflächen. Hier ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen gleich null. Übrigens haben *alle* Orbitale der Hauptquantenzahl $n = 2$ *eine* solche Knotenfläche. Beim $2s$ -Orbital liegt sie als gekrümmte Fläche kugelförmig um den Atomkern.

Für die Hauptquantenzahl $n = 3$ gibt es wieder ein s - und drei p -Orbitale. Neu hinzu kommen fünf d -Orbitale, die aber für die organische Chemie in diesem Band nicht von Bedeutung sind. Daher soll auf die Geometrie der d -Orbitale hier nicht näher eingegangen werden.

1.2 Die sp^3 -Hybridisierung

Das Kohlenstoffatom hat die Kernladungszahl 6, es besitzt also auch sechs Elektronen. Nach der Zellschreibweise (siehe dazu die mentor Abiturhilfe 680) sind diese im Grundzustand folgendermaßen angeordnet:

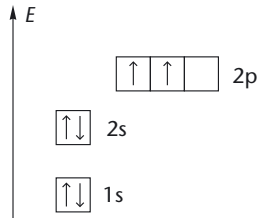
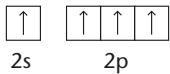


Abb. 4
Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$
des Kohlenstoff-Grundzustandes

Das Kohlenstoffatom besitzt demnach nur zwei ungepaarte Elektronen. Aus diesem Grund dürfte es nur zwei Atombindungen ausbilden, sodass der einfachste Kohlenwasserstoff eigentlich das Molekül CH_2 sein müsste. Tatsächlich aber ist dies das Methan, CH_4 . Wie ist diese Vierbindigkeit des Kohlenstoffs zu erklären?



Wenn eines der beiden 2s-Elektronen im leeren 2p-Orbital wäre, dann läge die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^1 2p^3$ mit vier einfach besetzten Orbitalen vor. Diese „Umgruppierung“ könnte die Vierbindigkeit des Kohlenstoffs erklären. Aber es gäbe ja, wie in Abbildung 4, immer noch den Unterschied zwischen der Energie des 2s-Elektrons und der Energie der 2p-Elektronen. Und diese Unterschiede passen nicht zu unserem experimentellen Wissen über das Methanmolekül:

- Die vier C–H-Bindungen haben identische Bindungsenergien*.
- Die vier Wasserstoffatome haben dieselbe Bindungslänge zum Kohlenstoffatom.
- Alle Wasserstoffatome haben untereinander genau gleiche Abstände, denn das Methanmolekül ist tetraedrisch gebaut.

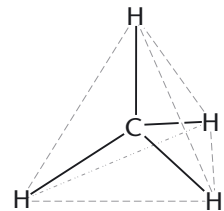


Abb. 5
Geometrie des
Methanmoleküls

Bei allen Alkanen und in den von ihnen abgeleiteten Verbindungen (Derivate* der Alkane) zeigt sich dieser Befund ebenfalls:

Die Kohlenstoffatome bilden jeweils vier kovalente* Einfachbindungen aus, die zu gleichartigen Nachbaratomen absolut gleichwertig sind.

Hybridisierung

Was ist falsch an unserem Orbitalmodell? Nichts – wir müssen die 2s- und 2p-Orbitale nur richtig „mischen“, nämlich so, dass alle vier dasselbe Energieniveau einnehmen! Dieses Zusammenführen von Atomorbitalen nennt man **Hybridisierung**.

Beim Kohlenstoffatom führt die Hybridisierung von einem 2s- und drei 2p-Atomorbitalen zu vier gleichwertigen sp^3 -Hybridorbitalen (auch q-Orbitale genannt).

Aufgrund ihrer gegenseitigen Abstoßung sind diese nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs tetraedisch angeordnet.

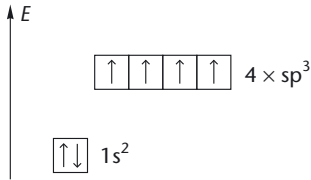


Abb. 6 a
Elektronenkonfiguration $1s^2 2p^1 2p^3$ eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms

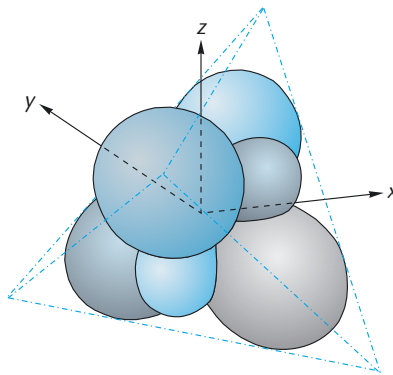
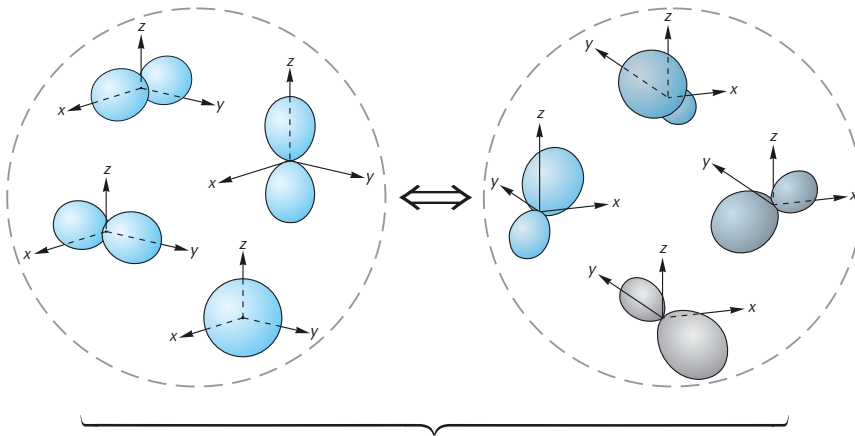


Abb. 6 b
 sp^3 -Hybridorbitale.
Alle Orbitale bilden untereinander den Tetraederwinkel ($109^\circ 28'$).

Mathematisch kann man zeigen, dass Hybridorbitale in der Summe den Atomorbitalen, aus denen sie „hervorgegangen“ sind, völlig gleichwertig sind. Sie zeigen lediglich eine andere räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen. (Sie erinnern sich: *räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen = Orbital*.)

Die Hybridisierung der Atomorbitale ist also eine Verlagerung der Elektronendichte zu den Bindungspartnern hin, die nur *mit und aufgrund* der Ausbildung von Atombindungen zu den jeweiligen Bindungspartnern zustande kommt. Es existiert daher kein „freies“ hybridisiertes C-Atom.