

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	401	Verenigingsnieuws	411
Dr. Ir. B. M. Wepster, De betekenis van de structuurformule in de organische chemie.		Mededelingen van het Secretariaat. — 102de Algemene Vergadering der Nederlandse Chemische Vereniging. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen.	
Bibliotheek- en Documentatiewezen	407	Vraag en Aanbod	416
Dr. W. Scholten, Russische natuurwetenschappelijke en technische literatuur. II.		Aangeboden betrekkingen.	416
Korte economische berichten	411	Agenda van Vergaderingen	416
Personalia	411		

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

De betekenis van de structuurformule in de organische chemie*)

door B. M. Wepster

541.61 [547]

Als men zich tot taak gesteld heeft te spreken over de structuurformule van de organicus, dan wordt men al spoedig geconfronteerd met de vraag wanneer de structuurformule nu eigenlijk ontstaan is en wie de scheppers zijn. Men verzamelt wat jaartallen; in 1857 spreekt *Kekulé* zich duidelijk uit over de vierwaardigheid van koolstof; in 1858 gebruikt *Couper* zijn fraaie formulering, vrijwel gelijk aan de huidige; in 1865 publiceert *Kekulé* zijn benzeenformule. Men leest dan wat verder en vindt ietwat tot zijn verbazing dat *Couper* de typentheorie — die wij thans als vooranger van de structuurtheorie beschouwen — verwierp, dat *Kekulé* daarentegen zich nog in de tweede druk van zijn leerboek (1864) bij voorkeur van een „typische” nomenclatuur bediende. Wil men uitmaken wat de verschillende onderzoekers nu eigenlijk verstonden onder rationale formules, grafische formules, structuurformules, dan blijken de antwoorden — zo zij al te vinden zijn — vaak niet met elkaar in overeenstemming. Uitvoerige discussies worden gevoerd over kwesties die wij nu als onbelangrijk zien, essentiële punten worden niet of slechts vaag gedefinieerd.

Door deze en dergelijke ervaringen kwam ik geleidelijk tot het besef dat ik voor een bijzonder lastige vraag stond, een vraag waarvan ik zelfs niet zeggen kon of zij wel te beantwoorden zou zijn. Het was dan ook met een zekere opluchting dat mij toen bleek dat *Verkade*¹⁾ zich een twintigtal jaren geleden in dezelfde moeilijkheden bevonden had in verband met het onderwerp „Organische chemie en levenskracht”; waarbij hij ten aanzien van de vraag langs welke lijnen zich het verval van het levenskracht-dogma

voltrokken heeft, tenslotte tot de conclusie kwam dat deze vraag binnen een kort bestek onmogelijk bevredigend te beantwoorden is. De argumentatie voor deze conclusie neem ik hier gaarne over, aangezien zij direct toepasbaar is op ons geval.

„Steeds is de geschiedenis eener wetenschap die van haar beoefenaars. In dit zoo woelige tijdvak der chemie echter — toen in bijkans elke verhandeling der vooraanstaande onderzoekers het medegedeelde feitenmateriaal aanleiding gaf tot het vaak op hartstochtelijke wijze opwerpen, overnemen, wijzigen of weerleggen van theorieën van allerlei aard — hebben de inzichten van elken onderzoeker in de groote theoretische vraagstukken (aetherine-theorie; radicaal-theorie; paarlingen; substitutie-theorie; typen-theorie, enz.) wel in zeer geprononceerde mate een eigen ontwikkelingsgang doorgemaakt; ook die aangaande de levenskracht en de organisch-chemische synthese, welke immers met de opvattingen over de zooeven genoemde vraagstukken in innig verband stonden. Men kan eigenlijk wel zeggen, dat *Berzelius* en *Dumas*, *Kolbe* en *Gerhardt* elk langs een eigen weg uit het labyrinth zijn geraakt. Het zou naar mijn meening dan ook zeker het beste zijn om aan elk dezer onderzoekers een afzonderlijke bespreking te wijden, daarbij natuurlijk tussen deze besprekingen zoo veel mogelijk onderling verband leggend. Hierbij zou het echter herhaaldelijk blijken, dat de gegevens ontbreken om ons van den ontwikkelingsgang der inzichten van één en denzelfden onderzoeker in het ons thans bezighoudende vraagstuk ook maar een eenigermate scherp beeld te vormen.”

Zo ik mij dus moet onthouden van een poging de tocht door het labyrinth te volgen, dan kan ik mij toch zeer wel bij de uitgang opstellen om te zien en te beschrijven wat de grote mannen van de vroege historie der structuurtheorie tenslotte aan het daglicht brachten. Dit nu, is gelukkig een betrekkelijk eenvoudige zaak. De grondgedachten van de oude structuurtheorie zijn namelijk als volgt samen te vatten:

- 1°. het molecule ontleent zijn stabiliteit aan bindingen tussen de atomen,
- 2°. elk atoom kan een bepaald klein aantal van deze bindingen vormen,

*) Openbare les, gehouden bij de aanvaarding van het ambt van lector in de organische chemie aan de Technische Hogeschool te Delft, op 16 November 1948.

3°. de bindingen kunnen zijn enkelvoudig, dubbel en drievoudig.

Het zijn deze postulaten welke in de structuurformule, dat samenstel van lettersymbolen en streepjes, zonder meer tot uitdrukking komen. Reeds met dergelijke eenvoudige middelen waren vele mogelijkheden gegeven, zoals de verklaring van alle plaatsings-isomerieën en de mogelijkheid de verbindingen, beter dan met de typentheorie mogelijk was, systematisch te rangschikken.

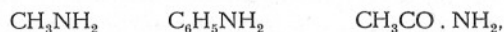
De structuurformule had echter van de aanvang af een veel grotere pretentie, de structuurformule wilde reactieformule zijn; uit de structuurformule hoopte men het reactievermogen direct af te kunnen lezen. Een stoute gedachte, die ons te stouter schijnt naarmate wij meer van de feiten der organische chemie in ons opnemen. Mocht in U de vraag rijzen hoe men er toe kon komen zoveel van de structuurformule te verwachten, dan is er een heel eenvoudig antwoord; de formule voor een bepaalde verbinding werd afgeleid uit de reacties die deze kon aangaan of de reacties volgens welke zij kon ontstaan. De structuurformule is bijgevolg te beschouwen als een samenvatting van de onderzochte omzettingen; omgekeerd moet men er dus het reactievermogen uit kunnen afleiden.

Het is alweer moeilijk te zeggen wat die oude organici zelf precies verwachtten van de structuurformule als reactieformule. Zeker is uiteraard, dat het onmogelijk was, deze wensdroom ook maar bij benadering volledig te realiseren. Er was geen theorie van de organisch-chemische binding, om maar te zwijgen van een theorie van reactiemechanismen; derhalve was een uitwerking van de gedachte van de wederzijdse beïnvloeding van de delen van het molecuul volslagen onmogelijk. Ontmoeten wij in een formule een streepje tussen twee atomen dan betekent dit niet meer dan dat deze atomen bijzonder sterk aan elkaar gebonden zijn; het streepje is alleen kwalitatief en is niet gedifferentieerd. Een C—Cl-binding is gelijk aan elke andere C—Cl-binding, een NH₂-groep is een NH₂-groep, en daarmee uit. In feite is het onderscheid tussen enkelvoudige, dubbele en drievoudige binding de enige manier om verschillen in reactiviteit aan te duiden.

Een dergelijk ruw beeld mocht dan hier en daar min of meer succesvol zijn, het is duidelijk dat het in vele opzichten moest falen. Het is natuurlijk juist, dat aethylchloride en propylchloride onder vergelijkbare omstandigheden gehydrolyseerd kunnen worden; evenzeer echter is het waar, dat de klassieke structuurtheorie geen rekenschap kon afleggen van de enorme reactiviteitsverschillen van het chlooratoom in de reeks



of van de verschillen in basiciteit van het stikstofatoom in



Een uitbreiding van deze voorbeelden zal overbodig zijn; de grenzen van wat de toenmalige structuurformule kon presteren zijn hiermede voldoende aangegeven.

Zo geleidelijk als de structuurformule tot de zojuist besproken vorm ontwikkeld is, zo overrompelend snel — in de zin van in korte tijd vrijwel volledig — kwam

de volgende stap. U weet het: in 1874 publiceerden van 't Hoff en Le Bel hun theorie aangaande de ruimtelijke bouw van de koolstofverbindingen, en gaven daarmee aan het voordien onbepaald-dimensionale beeld de drie dimensies waar het recht op heeft.

Ik wil hier thans in het geheel niet ingaan op de wijze, waarop deze jonge onderzoekers tot hun conclusies kwamen en evenmin trachten de merites van beider uiteenzettingen te schetsen. Ik meen, gezien de algemene bekendheid van de theorie, te kunnen volstaan met het resumeren van de grondgedachten, welke aan de drie hierboven reeds genoemde worden toegevoegd. Het zijn:

4°. de koolstofvalenties zijn tetraëdrisch gericht,

5°. de enkelvoudige binding vertoont vrije draaibaarheid, de dubbele binding is star.

Wat wij nu als de klassieke structuurtheorie kunnen beschouwen, is hiermede in grote lijnen volledig en er breekt een nieuwe periode in de geschiedenis van de organische chemie aan:

"the theory of Organic Chemistry underwent its original growth between 1830 and 1875, and then stagnated for about half a century",

zegt Ingold²⁾. En inderdaad, men mag zeggen dat na 1875 voorlopig geen nieuwe concepten van revolutionaire betekenis worden ontwikkeld.

Is de voorafgaande periode in de eerste plaats vormend te noemen, thans breekt een tijdperk van betrekkelijke rust aan, waarin het zwaartepunt valt op afronding van de gegeven principes en op wat we nu kunnen zien als voorbereiding voor een volgend tijdvak — aspecten overigens die vaak onontwarbaar door elkaar lopen. Dit wil geenszins zeggen dat deze periode onvruchtbaar genoemd moet worden; alleen al uit de sterk toenemende dikte van de jaargangen van de verschillende tijdschriften blijkt het tegendeel. De uitwerking van de structuurtheorie brengt een geweldige hoeveelheid werk met zich mede; verschillende details worden toegevoegd. Het zuiver synthetische werk, dat nu met behulp van de structuurformule in veel effectiever banen geleid kon worden, levert een prachtige basis voor later onderzoek. En tenslotte mag in dit verband niet onopgemerkt blijven dat in deze tijd een grote industriële ontwikkeling plaats heeft.

Ten aanzien van wat ik zoëven voorbereiding voor het volgende tijdvak noemde, zijn evenwel minder gunstige berichten te vermelden. Men denke bijvoorbeeld aan de Partialvalenz-hypothese waarmede Thiele de eigenschappen van verbindingen met een geconjugeerd systeem van dubbele bindingen trachtte te verklaren. Deze onderzoeker kon het inzicht bereiken, dat in deze systemen een bijzondere bindings-toestand aanwezig is; zijn interpretatie echter moest falen. Ook van menselijk standpunt beschouwd zijn deze berichten soms minder prettig; de mislukkingen schijnen vele theoretici zeer zwaar gedrukt te hebben, Thiele zelfs zodanig dat hij zich later nooit meer over zijn hypothese uitgesproken heeft.

Behalve dat men met behulp van de klassieke structuurtheorie in deze overgangstijd grote successen behaalde — waarbij de structuurformule kans kreeg zijn in vele gevallen ongelofelijke betrouwbaarheid te bewijzen — stuitte men dus ook op onoverkomelijke

moelijkheden. Inderdaad onoverkomelijke moeilijkheden, want, zoals wij nu gemakkelijk kunnen constateren, de middelen om verder te komen ontbraken. Er was geen electron, dat kleine deeltje dat *Remick* ten tonele voert als „the all conquering hero”; het gehele arsenaal van fysische methodes dat ons nu ter beschikking staat, was grotendeels onbekend; wat bestond moest nog vrijwel geheel ontwikkeld worden; na de ontwikkeling moesten de chemici eerst leren hoe van deze wapens gebruik te maken. In het kort, er was geen electronische valentietheorie.

Het programma van de Technische Hogeschool vermeldt een college „Electronische beschouwingen in de organische chemie”. Veroorlooft U mij uit dit feit af te leiden dat het hier niet mogelijk is een ook maar bij benadering volledige omschrijving te geven van wat wij onder deze term zouden kunnen rangschikken. Ik zal evenwel pogen enkele belangrijke punten naar voren te brengen en deze met geschikt materiaal te illustreren, hopende aldus aan te geven in welke richtingen de betekenis van de structuurformule aan diepte gewonnen heeft, waarom de bruikbaarheid van de structuurformule aanzienlijk toegenomen is.

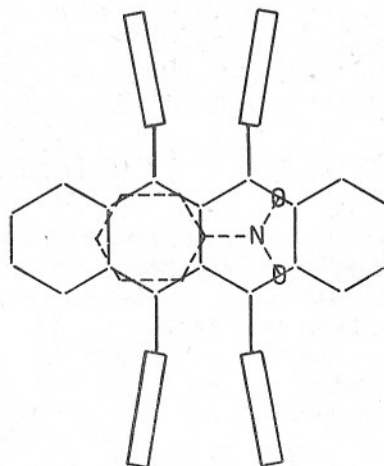
Mij niet storende aan de historische gang van zaken of aan het onderling verband van de kwesties die ons bezighouden, wend ik mij thans eerst tot de vooruitgang in de kennis van de afmetingen der organische moleculen. De middelen waarmee men tot deze kennis gekomen is zijn welbekend; het zijn in de allereerste plaats het onderzoek van spectra en de diffractie van Röntgen- en electronenstralen. Op grond van de hiermede verkregen resultaten is men thans in staat, uitgaande van de structuurformule, molecule-modellen op te bouwen die een semi-quantitatieve juistheid bezitten. Het vanouds bekende draadmodel was de uitkomst van de klassieke structuurtheorie, de genoemde vijf grondgedachten konden er mede tot uitdrukking gebracht worden; van de geometrische aspecten werd alleen de valentiehoek verwerkt. Nu kan bovendien op grond van de ervaring en van bepaalde — theoretisch gefundeerde — regels aan elk stuk draad dat de bolletjes verbindt een bepaalde lengte toegekend worden; de C—C binding 1.54 Å, de C=C binding 1.33 Å, de C—C_{arom.} 1.39 Å, enz. Aldus wordt de onderlinge positie der atomen vastgelegd, het skelet van het molecule opgebouwd.

Ons beeld is echter nog niet volledig, een molecule is meer dan een skelet, het heeft ook een „uitwendige vorm”. Als twee moleculen elkaar naderen dan worden ze aanvankelijk zwak naar elkaar getrokken door de werking van de zogenaamde van der Waalskrachten. Beneden een bepaalde afstand gaan echter sterk afstotende krachten optreden, voortgezette nadering vergt zeer veel arbeid. Het molecule is derhalve als een lichaam met een scherpe afgrenzing op te vatten, er is zoiets als een oppervlak van het molecule. Dit oppervlak blijkt nu in eerste benadering beschreven te kunnen worden door rond elke atoomkern bolsegmenten met een bij dat atoom behorende straal te slaan. Deze straal wordt de van der Waalsstraal genoemd; de grootte wordt o.a. uit Röntgenografisch onderzoek afgeleid. Om U een denkbeeld te geven van de in het geding zijnde cijfers; de van der Waalsstraal van waterstof is omtrent 1.2 Å, die van chloor 1.80 Å, van jodium 2.15 Å; de methylgroep

kan vaak als bol met straal 2.0 Å beschreven worden; de benzeenkern — als aromatische kern — komt een dikte van 3.7 Å toe. Aldus krijgt het molecule een gegolfd oppervlak; hierin verborgen liggen de kernen.

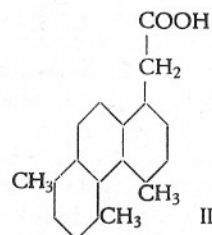
Als eerste illustratie van het nut van dergelijke modellen wilde ik noemen het resultaat van een onderzoek van *Bernal* aangaande de structuur van de steroïden. Rond 1932 bestond er grote onzekerheid over de structuur en vele formules kwamen nog in aanmerking. *Bernal* kon nu aantonen³⁾ dat één der favoriete formuleringen onjuist moest zijn; het model ervan kon namelijk onmogelijk passen in de kristallografische cel zoals die door hem gevonden was. Dat door dit werk ontzaglijk veel tijd en arbeid bespaard is geworden behoeft nauwelijks toelichting.

Mijn tweede voorbeeld is van jonger datum. *Bowen* en *Coates*⁴⁾ vonden dat rubreen, 9,10,11,12-tetra-phenylnaphthaceen, een molecule-verbinding vormde met nitrobenzeen (vormingswarmte 2.5 cal/mol), doch niet met symm. trinitrobenzeen. Dit was in opvallende tegenstelling tot de experimenteel goed vastgelegde regel, dat laatstgenoemde verbinding veel sterkere molecule-verbindingen vormt met aromatische koolwaterstoffen dan eerstgenoemde. Beschouwingen van het model dezer molecule-verbindingen maakten echter de oorzaak van dit „abnormale” gedrag duidelijk: nitrobenzeen kan zich aanleggen aan het rubreen-molecule (zie I), bij trinitrobenzeen evenwel is er niet voldoende plaats, de phenylgroepen op de 9, 10, 11 en 12-plaats — die niet coplanair met de naphtha-



ceenkern zijn — en de nitrogroepen storen elkaar te veel.

Het derde voorbeeld betreft de splitsing van (4,5,8-trimethyl-phenanthryl-1)azijnzuur (II) door *Newman* en *Hussey*⁵⁾. Een verrassend resultaat voor



wie het molecule-model niet beschouwt. Een volkomen begrijpelijk resultaat als men het model bouwt en ziet dat de methylgroepen op de 4- en de 5-plaats door hun omvang niet gelijktijdig in het vlak van de phenanthreen-ring kunnen liggen en derhalve onder

en boven dit vlak gewrongen zullen zijn. Beeld en spiegelbeeld zijn dan niet meer gelijk en splitsing wordt mogelijk.

Na de behandeling van deze metrische aspecten der structuurformule zullen wij ons thans bezig houden met de vooruitgang van zuiverder theoretische aard, verband houdend met vraagstukken als: wat is een binding; door welke factoren wordt de reactiviteit van verschillende typen van verbindingen beheerst.

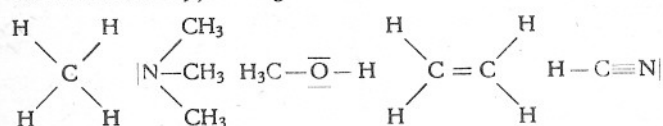
De theorie van de „organisch-chemische” binding ontving zijn eerste impuls in 1916 met de publicatie van *Lewis'* beroemde artikel „The Atom and the Molecule”⁶⁾. De hierin beschreven ideeën werden enkele jaren later door *Langmuir* afgerond en leverden zo wat wel genoemd worden de „Lewis-Langmuir-structuren”. Ik zal nu trachten het meest essentiële van deze theorie naar voren te brengen.

De enkelvoudige binding wordt geïdentificeerd als een paar van elektronen; de twee bij de binding betrokken atomen bezitten dit paar gemeenschappelijk: covalentie door „sharing of electrons”. Bij de dubbele binding wordt de kit tussen de atomen gevormd door twee elektronenparen, de drievoudige binding correspondeert met drie paren.

Voor de elektronische bouw van een molecule is verder de octetregel van het grootste belang. Volgens deze regel streeft elk atoom (behalve waterstof) er naar zich met een octet van valentie-elektronen te omringen en aldus edelgasconfiguratie te bereiken. Dit kan op twee manieren gebeuren: a) onder vorming van een ion-binding (electrovalentie) als in natrium-chloride, waar de volledige overdracht van een elektron van natrium op chloor twee ionen met edelgas-structuur produceert; b) onder vorming van covalenties, als in het chloormolecule of in methaan:

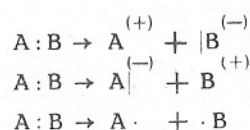


Dit laatste wil ik met het oog op het grote belang dat deze „sharing” voor ons heeft, met enkele andere voorbeelden aanvullen, daarbij elk elektronenpaar door een streepje aangevend:



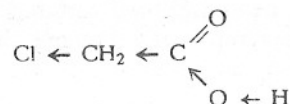
Men is misschien geneigd op te merken dat hiermede nog niet veel veranderd is — een streepje wordt vervangen door twee stippen en daarna worden deze stippen, gemakshalve, weer vervangen door een streepje. Zelfs in deze vorm bood de theorie echter al veel verheldering, ten dele ook nieuwe mogelijkheden. Hiervan wil ik het feit, dat men nu raad wist met problemen als die van de 5-waardige stikstof en de vorming van oxonium-zouten slechts aanduiden; ik wil evenwel nader ingaan op de winst van de structuurformule als reactieformule.

Uit de identificatie van de enkelvoudige covalente binding als een elektronen-doublet volgt dat zich bij het breken van een binding drie mogelijkheden voordoen:



Men kan dus nu bij reacties nagaan waar de elektronen blijven en op grond hiervan o.a. tot een betere systematiek van de reacties geraken.

Een belangrijke kwestie, met het voorgaande verband houdend, is, dat één van *Lewis'* uitgangspunten was dat de elektronen-doubletten van een covalentie niet altijd in gelijke mate door de desbetreffende atomen in beslag genomen worden, m.a.w. dichter bij het ene dan bij het andere atoom kunnen zijn. In het zoutzuur-molecule bijvoorbeeld wordt het doublet sterker door chloor dan door waterstof aangetrokken. Hieruit volgt, dat wanneer in een willekeurige verbinding R—H het waterstofatoom vervangen wordt door een chlooratoom, het elektronen-doublet in de gesubstitueerde verbinding verder van de groep R komt dan in de oorspronkelijke. Deze „storing” plant zich door het gehele molecule voort, in sterkte afnemend naarmate de afstand tot het chlooratoom groter wordt. Het klassieke voorbeeld is de vergelijking van de dissociatieconstanten van azijnzuur en chloorazijnzuur. Als gevolg van de attractie door het chlooratoom bewegen alle elektronen naar links, ook het doublet van de O—H binding. De afsplitsing van waterstof als proton wordt zodoende vergemakkelijkt en de hereniging van de gevormde ionen bemoeilijkt — altijd,



ten opzichte van dezelfde processen bij azijnzuur — en het resultaat moet zijn dat chloorazijnzuur een sterker zuur is dan azijnzuur.

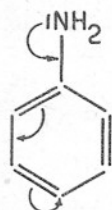
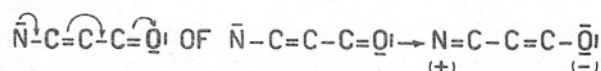
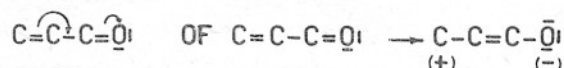
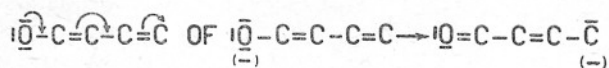
Deze gedachtengang van *Lewis* bevat de principes van wat thans bekend staat als het inductieve effect en is nog steeds een van de hoekpijlers van de elektronische valentietheorie.

Het is de studie van systemen met geconjugeerde dubbele bindingen geweest, welke heeft geleid tot het ontwikkelen van die andere steunpilaar van onze elektronische beschouwingen, de mesomerietheorie, resonantie-theorie zo u wilt. De eerste schets hiervan is van chemische zijde afkomstig; rond 1925 kwamen *Arndt* in Duitsland, *Robinson* en *Ingold* in Engeland, tot uitspraken die de inhoud van het huidige begrip in onderdelen min of meer dicht benaderden. Ik wil hier niet trachten deze bewering te toetsen op haar waarde, en moet volstaan met eraan te herinneren, dat de conclusie bereikt werd, dat in geconjugeerde systemen een bijzonder soort elektronenverschuiving, verschillend van de zoëven besprokene, mogelijk is. Op welke wijze is op de volgende pagina met enkele voorbeelden geïllustreerd; de pijlen geven verschuivingen van elektronen-doubletten aan.

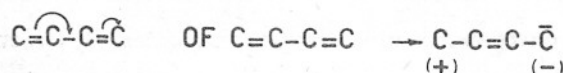
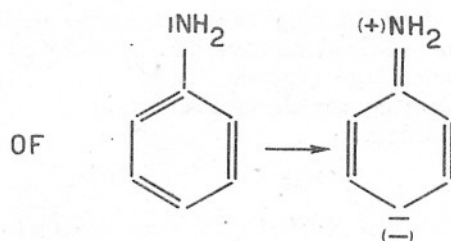
Hierbij wordt de octetregel gehandhaafd, met dien verstande dat overschrijding van het getal 8 niet voorkomt, doch wel sextetten optreden (zie het tweede en het laatste voorbeeld, elk met sextetten bij eindstandige koolstofatomen die daardoor positief zijn). De rol welke vrije elektronenparen, „lone pairs”, bij deze verschuivingen spelen is, meen ik, voldoende duidelijk uit het bovenstaande.

De bijzondere bindingstoestand welke in deze systemen aanwezig is — een feit dat reeds voor enkele typen door *Thiele* was geconstateerd — werd dan beschreven als te zijn ontstaan door partiële

electronenverschuivingen van de besproken aard (in de plaats van de pijl komt dan $\leftrightarrow$ tussen de beide formules). De ladingsverdeling van het molecule ligt in tussen die, welke de (op te schrijven) Lewis-



en ook



Langmuir-formules zouden bezitten; deze formules zijn grensformules, de werkelijke toestand is intermediair (*Arndt* sprak van „Zwischenstufe“, later heeft *Ingold* het woord mesomerie geschapen: „mesomerism = between the parts“). Als gevolg hiervan zijn de eigenschappen die de grensformules zouden toekomen, slechts versluierd aanwezig.

Ik wilde nu deze ontwikkeling van chemische zijde niet verder bespreken en mij wenden tot de physica, die omstreeks 1925 een grootse periode beleefde. In deze tijd namelijk werd de nieuwe quantummechanica of golfmechanica ontwikkeld, een mechanica welke wel zeer wijde perspectieven opende. *Dirac* ⁷⁾ heeft deze in 1929 met de volgende woorden omschreven:

„The general theory of quantum mechanics is now almost complete... The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known.“

Hij moest echter vervolgen:

“the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.“

Zo is de toestand nog steeds. Van een uitrekenen van de gehele chemie kan geen sprake zijn; slechts zeer eenvoudige moleculen en reacties kunnen volledig behandeld worden. Voor de rest, veruit het grootste deel, zijn benaderingen nodig, vaak zo weinig exact, dat zij alleen gerechtvaardigd zijn omdat de resultaten onderling en met het experiment overeenstemmen ⁸⁾.

Dit alles neemt echter niet weg dat er geen twijfel over kan bestaan of de golfmechanica heeft de chemie onschatbare diensten bewezen: de golfmechanica heeft de oplossing gebracht voor een aantal problemen waarbij men klassiek niets kon bereiken, terwijl verder vele theorieën die reeds door chemici waren ontwikkeld een fysische ondergrond gegeven werd, waardoor hun waarde sterk toenam. Ik moet hierover zeer kort zijn en kan slechts enkele hoofdzaken noemen. De eerste betreft de enkelvoudige covalente binding. Ook in de golfmechanische interpretatie is

het een paar van electronen dat de kit tussen de kernen vormt; bovendien wordt het mogelijk aan te geven, waarom en in welke mate deze electronen als kit kunnen fungeren. Als tweede kernpunt zij naar voren gebracht de theorie van de mesomerie, waarvan we, met alle respect voor hetgeen de chemici hierover reeds vóór 1928 te weten waren gekomen, moeten vaststellen dat zij pas vaste basis kreeg door de golfmechanica. Het moge voor de chemici bijzonder bevredigend zijn te zien, dat ook de golfmechanica in één van haar benaderingsmethodes de beschrijving van de bindingstoestand van geconjugeerde systemen opbouwt met behulp van de voor het systeem op te schrijven Lewis-Langmuir-structuren; het stemt echter weer tot bescheidenheid als geconstateerd moet worden dat de chemici zeker niet ten volle beseften, dat met de „menging“ van deze structuren een soms zeer grote stabilisering ten opzichte van de structuurformules gepaard gaat — een gedachte die daarentegen direct uit de principes van de golfmechanica volgt en die een van de meest essentiële punten van de theorie vormt.

De beide hiervoor genoemde illustraties van de winst die de quantummechanica voor de chemie betekent, hebben betrekking op de grondtoestand van het molecule, op het molecule in rust. Mijn laatste voorbeeld, waarvoor ik de „transition state“ theorie gekozen heb, raakt het verloop van de reacties.

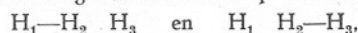
Van theoretische zijde is dit probleem voornamelijk ontwikkeld door *London*, *Polanyi* en *Eyring*, die aan de hand van uiterst eenvoudige voorbeelden een vrij ver gedetailleerd beeld ontworpen hebben van hetgeen er bij een reactie precies gebeurt. De leidende gedachte daarbij is, dat de botsende moleculen tijdens de reactie stadia doorlopen, waarin de bindings-groeperingen intermediair zijn tussen die van begin- en eindtoestand. Het kritieke stadium is dat van hoogste energie van waar een „af dalen“ naar de eindtoestand inzet; het energieverval tussen deze overgangstoestand en de beginttoestand vormt de activeringsenergie voor de reactie in kwestie. Op grond van berekeningen komt men dan voor de omzetting



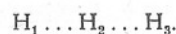
of, als wij de atomen nummeren,



tot de conclusie, dat het voor de totale energie van het systeem het voordeligste is als het waterstofatoom nadert in een lijn door de kernen van het waterstofmolecule. Tijdens de reactie wordt dan de afstand $\text{H}_1 \text{ H}_2$ kleiner en tegelijk wordt de $\text{H}_2 - \text{H}_3$ binding „opgerekt“, H_3 verwijdt zich van H_2 . In het kritieke stadium, in de „transition state“, is de afstand tussen H_1 en H_2 gelijk aan die tussen H_2 en H_3 . Er zijn dan twee gelijkwaardige structuren op te schrijven:



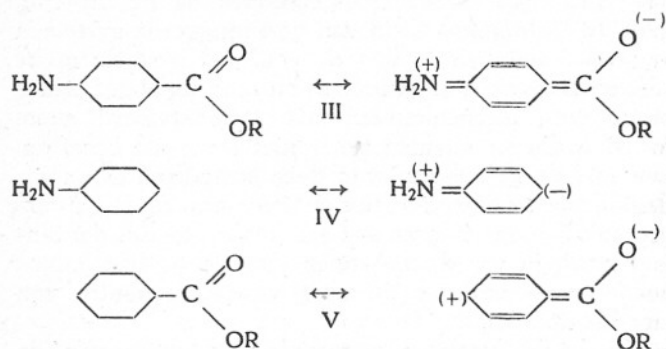
welke volgens de principes van de golfmechanica „gemengd“ moeten worden en aldus een mesomeer systeem vormen:



De energie van dit complex — relatief laag door deze mesomerie — is beslissend voor de activeringsenergie en daarmee voor de snelheid van de reactie. De resultaten van de golfmechanische berekening zijn in redelijke overeenstemming met het experiment en het

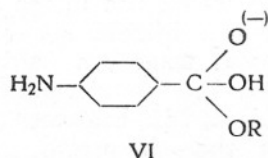
kan dan ook niet betwijfeld worden of het ontworpen beeld is in hoofdzaak juist.

Teneinde iets te laten zien van de moderne behandelingswijze van reactiviteitsproblemen wilde ik nog een tweetal echt-chemische gevallen bespreken. Het eerste daarvan is de alkalische hydrolyse van benzoëzure aethylester vergeleken met die van *p*-aminobenzoëzure aethylester. In laatstgenoemde verbinding speelt de hieronder aangegeven mesomerie (III) een belangrijke rol:



Volgens een zeer algemene regel veroorzaakt de samenwerking van de amino- en de carbonylgroep een stabilisering van het molecule, welke veel groter is dan die, welke bij eenvoudige sommatie van de „aniline-mesomerie” (IV) en de „benzoëzure-ester-mesomerie” (V) zou worden verkregen.

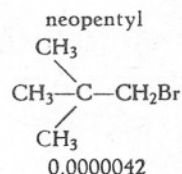
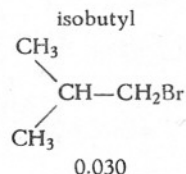
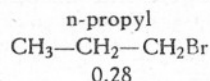
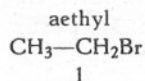
Het overgangscapex van de hydrolyse, gevormd door additie van een negatief hydroxyl-ion aan de carbonylgroep, en in vrij goede benadering weer te geven door (VI), bezit alleen de aniline-mesomerie (IV), daar het centrale koolstofatoom geen dubbele binding draagt. Hieruit valt dan te concluderen, dat



het verschil tussen de energieniveaus van begin-toestand en „transition state” voor de *p*-aminobenzoëzure ester, welke stof zo sterk in de grondtoestand gestabiliseerd is, groter moet zijn dan voor de benzoëzure ester. Laatstgenoemde verbinding zal dus sneller gehydrolyseerd worden. Het experiment is hiermede in overeenstemming, de verhouding van de reactiesnelheden is ongeveer 1 : 40.

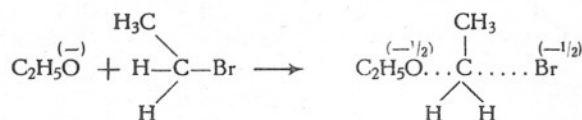
Als tweede voorbeeld heb ik gekozen de reactie van natriumaethylaat met een aantal primaire alkylbromiden en wel die afgeleid van aethylbromide door achtereenvolgende substitutie van de β -standige waterstofatomen door methylgroepen. *Ingold* en medewerkers hebben deze reactie aan een diepgaand onderzoek onderworpen en daarbij voor de bimoleculaire reactie met de negatieve aethylaat-ionen de relatieve snelheden gevonden ⁹⁾ als aangegeven boven aan de volgende kolom.

Wat de eerste drie verbindingen betreft een vrij normaal resultaat, geheel in overeenstemming met de gebruikelijke ervaringen, en volgens *Ingold* in eerste instantie toe te schrijven aan het van links naar rechts toenemende inductieve effect van de alkylgroep aan C_α . Wat de laatste verbinding betreft een zeer verrassend resultaat, als men alleen let op het



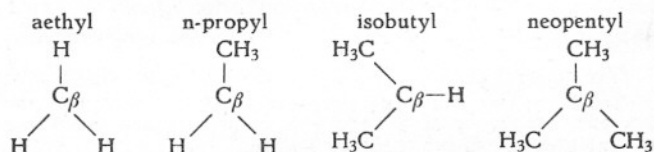
feit dat de stof een primair alkylbromide is en er, vergeleken met het isobutyl derivaat slechts een waterstofatoom door een methylgroep vervangen is.

Beschouwing van de sterische verhoudingen in de onderscheidene overgangscapexen heeft hier de oplossing gegeven. Voor aethylbromide kan de vorming van de „transition state” als volgt afgebeeld worden:



In het overgangscapex liggen de atomen O, C_α en Br op een rechte lijn, en de atomen C_α en C_β benevens de waterstofatomen van C_α bevinden zich in een vlak loodrecht op deze lijn. Een model op schaal toont dat de van der Waals-sferen van de in het geding zijnde atomen elkaar niet overlappen; er is geen sterische hindering, noch van Br of O met de waterstofatomen, noch met C_β .

Substitueren wij nu de waterstofatomen van de methylgroep door methylgroepen dan verandert alleen de situatie bij het C_β atoom. Houden wij deze in het oog, dan kan de energetisch meest gunstige vorm van het complex bij beschouwing vanaf een punt „boven” C_β in de lijn $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ schematisch weergegeven worden als hieronder:



Terwijl bij modelbeschouwingen blijkt, dat ook in de propyl- en isobutyl-complexen geen of vrijwel geen overlapping der van der Waals-sferen zal optreden doordat de grote methylgroepen een min of meer gunstige stand kunnen innemen, wijzigt zich dit sprongsgewijze bij de intrede van de derde methylgroep. Het overgangscapex van neopentylbromide is niet op te bouwen zonder aanzienlijke compressie van enkele van der Waals-sferen. Het resultaat is duidelijk; de energie van het complex neemt sterk toe, de reactiesnelheid daalt. Een door *Ingold* c.s. voor de reactie $\text{Br}^{(-)} + \text{RBr} \rightarrow \text{BrR} + \text{Br}^{(-)}$ uitgevoerde, zeer grove berekening, heeft waarden voor de verschillen in activeringsenergie geleverd, welke als een bevestiging van bovenstaande interpretatie beschouwd kunnen worden.

In 1878 verscheen te Braunschweig het eerste deel, in 1881 het tweede deel van een opmerkelijk boek: „Ansichten über die organische Chemie”; auteur J. H. van 't Hoff. Laten we over de bedoeling en de betekenis van dit werk van 't Hoff zelf aan het woord:

„Jung wie ich war (hij schrijft dit in 1894), wollte ich auch die Beziehungen zwischen Konstitution und chemischen Eigenschaften kennen lernen. Die Konstitutionsformel soll ja doch schliesslich Ausdruck des ganzen chemischen Verhaltens sein. So entstanden meine „Ansichten über die organische Chemie“ die Sie wohl nicht kennen. Es lohnt sich auch kaum“ — hier de bekentenis dat hij niet slaagde in zijn opzet; en vervolgens: „Nur hatten sie für mich den Wert, dass sie eine bestehende Lücke mir sehr scharf zeigten“

— en hij wendde zich tot de studie van reactiesnelheden teneinde behoorlijk vergelijkingsmateriaal te verkrijgen en daarmee het ontbrekende aan te vullen.

Als wij een vergelijking maken tussen de methodes en de gegevens waarmee *van 't Hoff* zijn probleem moest aanpakken en die waarover wij nu beschikken, dan mag het geen verwondering wekken dat wij wel een paar schreden verder zijn gekomen. In het voorafgaande heb ik getracht enkele van de belangrijkste dezer schreden te laten zien, teneinde aldus aan te geven, wat de betekenis van de structuurformule thans kan zijn. Ik ben daarbij zeer oppervlakkig geweest, het was vanmiddag niet anders mogelijk. Ik ben ook onvolledig geweest, en hoewel dit eveneens te verontschuldigen valt, wil ik toch nog een tweetal aanvullingen geven. De eerste is een herinnering aan het belang van de structuurformule voor de systematiek; voor wie dit niet volledig beseffen mocht, meen ik niet beter te kunnen doen dan een zin uit de inleiding van de *Beilstein* te citeren:

„Die systematische Anordnung gründet sich, soweit Verbindungen von bekannter Konstitution in Betracht kommen, auf die Strukturformeln.“

De tweede toevoeging betreft de jongste uitbreiding van de mesomerie-theorie, genaamd hyperconjugatie; het is bevredigend dat ook hierin de structuurformule weer een nuttige rol speelt.

Door deze en dergelijke uitbreidingen zijn wij wel ver van de oorspronkelijke betekenis van de structuurformule verwijderd geraakt en het bezwaar zou geopperd kunnen worden dat de structuurformule te zwaar belast is geworden, dat men er teveel betekenis aan dreigt te schenken. Ik geloof niet dat dit het geval is. Evenzeer als het na 1874 voor een geschoold organicus mogelijk was de moleculen zo nodig als een combinatie van tetraëders te beschouwen, zo is het nu mogelijk de resultaten van de moderne theorieën toe te passen en vele geometrische en energetische overwegingen te laten gelden bij de beoordeling van de eigenschappen der organische verbindingen. De grenzen die ons hierbij gesteld zijn — zelfs kwalitatief laat ons apparaat nog veel te wensen over — behoeven ons niet te verontrusten; integendeel zij zijn ons een aansporing tot voortzetting van ons onderzoek. Een „verneinende“ houding zoals *Kolbe* in de vorige eeuw aangenomen heeft ten opzichte van de structuurtheorie heeft weinig zin; wij moeten *van Vleck* en *Sherman*¹¹⁾ volgen en

„adopt the mental attitude and procedure of an optimist rather than a pessimist.“

Dan zal de structuurformule blijven wat zij was en is, voor de syntheticus zowel als voor de theoreticus, de leidraad bij het dagelijks werk.

¹⁾ Verkade, P. E., Chem. Weekblad 26, 238 (1929).

²⁾ Ingold, C. K., Trans. Faraday Soc. 37, 601 (1941).

³⁾ Zie bijv. Fieser, L. F., The Chemistry of Natural Products Related to Phenanthrene, New York 1936, pag. 147 e.v.

⁴⁾ Bowen, E. J. en Coates, E., J. Chem. Soc. 1947, 130.

⁵⁾ Newman, M. S. en Hussey, A. S., J. Am. Chem. Soc. 69, 978, 3023 (1947).

⁶⁾ Lewis, G. N., J. Am. Chem. Soc. 38, 762 (1916).

⁷⁾ Dirac, P. A. M., Proc. Royal Soc. A 123, 714 (1929).

⁸⁾ Wheland, G. W., The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry, New York 1944, pag. 79.

⁹⁾ Dostrovsky, I., Hughes, E. D. en Ingold, C. K., J. Chem. Soc. 1946, 173.

¹⁰⁾ van 't Hoff, J. H., Ber. 27, 6 (1894).

¹¹⁾ van Vleck, J. H. en Sherman, A., Rev. Modern Phys. 7, 167 (1935).