Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 54 (1964)

Artikel: Die allgemeine Mesomeriemethode : Spinvalenzverfahren

Autor: Klement, O.

Kapitel: Einleitung

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-308418

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Die allgemeine Mesomeriemethode

Spinvalenzverfahren

von O. Klement
Institut für physikalische Chemie der Universität Fribourg

1. Einleitung

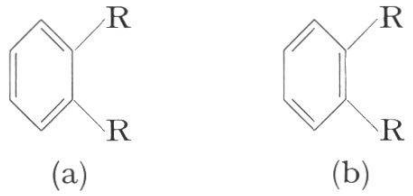
Die chemischen Konstitutionsformeln, deren Grundlagen schon vor hundert Jahren ausgearbeitet worden sind, werden bekanntlich noch heute in der Experimentalchemie in ihrer ursprünglichen Form verwendet. Betrachtet man ihren Werdegang etwas näher, so kann man die folgenden Entwicklungstadien der Strukturformel unterscheiden.

Zunächst handelte es sich um die Festlegung einer, man könnte sagen, «Elementenformel», die die chemischen Symbole der Elemente ohne Index enthält, und deren Aufstellung experimentell selbstverständlich auf die qualitative Analyse hinausläuft. In diesem Stadium der Entwicklung sind z. B. alle Kohlenwasserstoffe durch die Formel CH repräsentiert. Der nächste Schritt in der Vervollständigung der chemischen Formel war die Aufstellung der noch heute manchmal verwendeten Bruttoformel, mit deren Hilfe man bereits in der Lage ist, die verschiedenen Kohlenwasserstoffe wie Paraffine, Olefine usw. voneinander zu unterscheiden. Im dritten und letzten Entwicklungsstadium hat man die Struktur- oder Konstitutions- oder Valenzformel aufgestellt, und zwar in der Gestalt, in der sie noch heute zur Anwendung kommt. Diese sind schon soweit entwickelt, daß sie ermöglichen, beispielsweise die Existenz der Isomeren zu erklären. Es ist übrigens allgemein bekannt, daß die großartige Entwicklung der synthetischen organischen Chemie ohne die Valenzformeln völlig undenkbar wäre.

Aus dieser stufenweisen Vervollkommnung des Abbildes des Moleküls geht hervor, daß in jedem Entwicklungstadium die chemische Formel dem Chemiker neue Aspekte, neue Möglichkeiten, ja, man möchte sagen, die Tür zum Ausbau einer neuen Chemie eröffnet, wobei die Kenntnis einer vollständigeren Formel eine Voraussetzung für die Weiterentwicklung der Chemie ist.

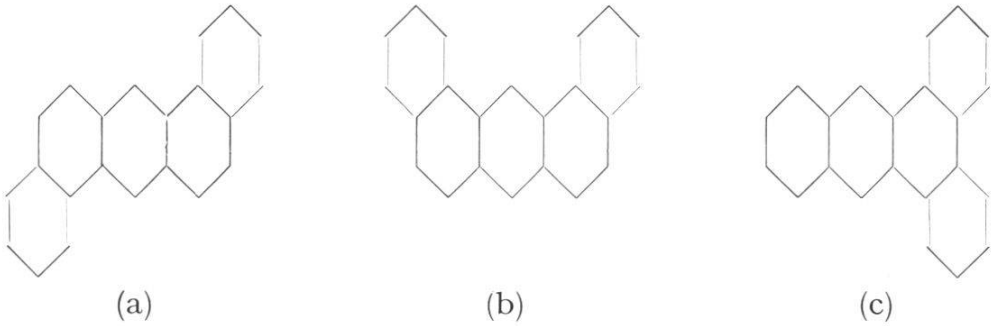
Es ist nun in der Chemie eine gut bekannte Tatsache, daß die Valenzformeln, so wie sie heute noch verwendet werden, trotz ihrer Vorzüge häufig nur recht grob die wirklichen Verhältnisse darstellen. Aus den zahlreichen Beispielen, wo die Strukturformel versagt, seien folgende erwähnt:

1. Gemäß der Konstitutionsformel des Benzols sollten zwei verschiedene ortho-Disubstitutionsprodukte auftreten. Denn die Kohlenstoffatome, die die Substituenten tragen, können einmal durch eine einfache Bindung (1a), das zweite Mal durch eine Doppelbindung (1b) miteinander verbunden sein. Man weiß aber, daß experimentell eine derartige Isomerie nie beobachtet wurde.



(1)

2. Im Naphtalin, Anthracen, substituierten Benzol und in zahlreichen anderen Verbindungen ist die Reaktionsfähigkeit eine Funktion der Lage der verschiedenen Kohlenstoffatome. Aus der Valenzformel geht diese Verschiedenheit nicht hervor, da alle Kohlenstoffatome gleichwertig sind.
3. Aber nicht bloß chemische (und physikalische) Eigenschaften werden durch die Strukturformel unvollkommen repräsentiert. Noch unbefriedigender ist nämlich die Lage, wenn es sich um die Deutung biologischer Eigenschaften handelt. Man weiß z. B., daß der Kohlenwasserstoff (2a) ein Krebserreger ist, bei (2b) ist dieselbe Eigenschaft weniger ausgeprägt und in (2c) ist sie völlig verloren gegangen. Die Deutung dieser Eigenschaft auf Grund der Strukturformeln ist noch viel hoffnungsloser als etwa die der Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeit des Naphtalins.



(2)

Angesichts dieser und ähnlicher Schwierigkeiten drängt sich nun die Frage auf, ob es wohl möglich ist, eine vollkommenere chemische Formel als die übliche Valenzformel aufzustellen. Die gewöhnlichen Strukturformeln geben uns Auskunft über die Natur, Anzahl und Lage der Atome innerhalb des Molekülverbandes. Damit sind alle Kenntnisse, die man bezüglich des Aufbaus des Moleküls aus Atomen als ganzes erhalten kann, erschöpft. Somit muß die Bestimmung einer vollkommeneren chemischen Formel notwendigerweise auf die Ermittlung der Elektronenverteilung der Atome innerhalb des Moleküls, d. h. auf die Ermittlung einer chemischen Elektronenformel hinauslaufen.

Während der letzten circa 50 Jahre wurde auf verschiedenem Weg versucht eine Elektronenverteilung chemischer insbesondere organischer Moleküle zu ermitteln, von denen eine der wichtigsten unzweifelhaft die sogenannte Mesomeriemethode ist, die den Gegenstand folgender Ausführungen bilden soll.

Der Begriff der Mesomerie ist ursprünglich auf dem Boden der experimentellen organischen Chemie entwickelt worden. Es ist ja allgemein bekannt, daß schon Kekulé nach der Aufstellung der Benzolformel gezwungen war, seine Oszillationshypothese einzuführen, um gewisse Schwierigkeiten (z. B. die Frage der o-Disubstitutionsprodukte) eliminieren zu können. Das Einführen zweier Valenzstrukturen zur Erklärung der Eigenschaften des Benzols ist aber gleichbedeutend mit der Verwendung des Mesomeriebegriffes wenigstens in einer impliziten Form.

Erst viel später, etwa nach dem Jahre 1920, nimmt dieser Begriff in der Experimentalchemie präzisere Form an. Den Grundgedanken kann man wie folgt charakterisieren: Unter den verschiedenen Strukturformeln, die man einem Molekül zuordnen kann, repräsentiert keine die wirklichen Verhältnisse; das reelle Molekül entspricht einem

Zustand, der im Verhältnis zu demjenigen der Valenzformeln einen Zwischenzustand darstellt. Anders ausgedrückt stellt jede Strukturformel der Chemie nur eine mehr oder weniger gute Approximation der Realität dar. Diese Erkenntnis führt unmittelbar zu folgendem Ergebnis: Da eine einzige Strukturformel das reelle Molekül nicht genau repräsentiert, müssen zwei oder mehrere Valenzformeln herangezogen werden, um die Eigenschaften des wirklichen Moleküls zu charakterisieren.

Obwohl diese Vorstellung der Mesomerie eindeutig ist und auch mit der theoretischen Auffassung nicht im Widerspruch steht, hat sie im Laufe der Jahre bei ihrer Anwendung in der Experimentalchemie zu verschiedenen Schwierigkeiten, ja sogar Mißverständnissen, Anlaß gegeben.

Aus dem obigen geht klar hervor, daß die Mesomerie im Gegensatz z. B. zur Tautomerie nicht als ein Phänomen zu interpretieren ist. Trotzdem hat man häufig den Strukturformeln in mehr oder weniger expliziter Form eine Realität zugeordnet, als ob ein Molekül mit verschiedenen den Strukturformeln entsprechenden Elektronenverteilungen existieren könnte. Dementsprechend hätte man mit einer ausgesprochenen Elektronenisomerie zu tun, was zu einer völlig falschen Interpretation der Mesomerie führt. Die Frage der Existenz einer Elektronenisomerie – also die Frage, ob z. B. zwei oder mehrere Naphtalinmoleküle, die sich bloß durch ihre Elektronendichte voneinander unterscheiden, existieren können oder nicht – berührt die Mesomerie bei dem heutigen Stand ihrer Entwicklung überhaupt nicht.

Eine andere Schwierigkeit vom experimentellen Standpunkt aus besteht in der Auswahl der Strukturformeln, die für eine Interpretation des reellen Moleküls in Frage kommen können. Es gibt nämlich in der Experimentalchemie überhaupt kein allgemeines Kriterium um die Auswahl bei allen Molekülen einheitlich vorzunehmen. Schon beim Benzol, wo die Situation von diesem Standpunkt aus noch am günstigsten liegt, kann man sehr im Zweifel sein, ob die Claussche, die Kekuléschen, Dewarschen oder die Ladenburgschen Benzolformeln die geeignetsten sind. Aber noch schlimmer ist die Lage bei anderen Molekülen, wo die Anzahl der möglichen Strukturformeln noch viel größer ist. Man kann wohl sagen, daß jedem der Weg offen steht, solche Strukturformeln zu verwenden, die ihm für das betrachtete Problem und zur Unterstützung seiner Ansicht gerade am geeignetsten

erscheinen. Zum Glück bietet die Theorie einen Ausweg aus dieser unerfreulichen Situation.

Vollständig unabhängig von der Experimentalchemie kommt man nämlich auf die Mesomerie auch bei der quantenmechanischen Ermittlung der Energie und der Elektronenverteilung chemischer Moleküle. Ja man kann sogar behaupten, daß dieser Begriff eigentlich erst im Rahmen der Quantenmechanik richtig erkannt wurde und daß man ihn mit den Hilfsmitteln der klassischen Chemie gar nicht exakt formulieren kann. Diesen Aspekt wollen wir noch präzisieren.

Während die Erklärung der Ionenbindung, die im wesentlichen ein elektrostatisches Phänomen darstellt, noch auf Grund der klassischen Mechanik möglich war, versagt diese vollständig im Fall der Bindung zwischen neutralen Atomen. Im Rahmen der Quantenmechanik gelingt es dagegen, durch Einführung der sogenannten Austauschkräfte, die in der klassischen Mechanik nicht auftreten, das Problem der nicht polaren oder homöopolaren Bindung in völlig befriedigender Weise zu lösen.

Die grundlegende Arbeit in dieser Richtung, wie übrigens für die ganze Quantenchemie, bildet die bekannte Lösung der homöopolaren chemischen Bindung im Fall des Wasserstoffmoleküls durch Heitler und London im Jahre 1927.

Die Austauschkräfte sind groß genug, um den überwiegenden Teil der homöopolaren Bindung zu realisieren. Anderseits besitzen sie auch den chemisch wichtigen Charakter der Absättigung. Nach Heitler-London tritt eine Bindung zwischen zwei Atomen dann auf, wenn die Spins der Elektronen zweier Atome verschieden sind und sich kompensieren können. Die Spinabsättigung, auf die man so in der Quantenmechanik geführt wird, ist das Analogon der Absättigung von Valenzen in der klassischen Chemie.

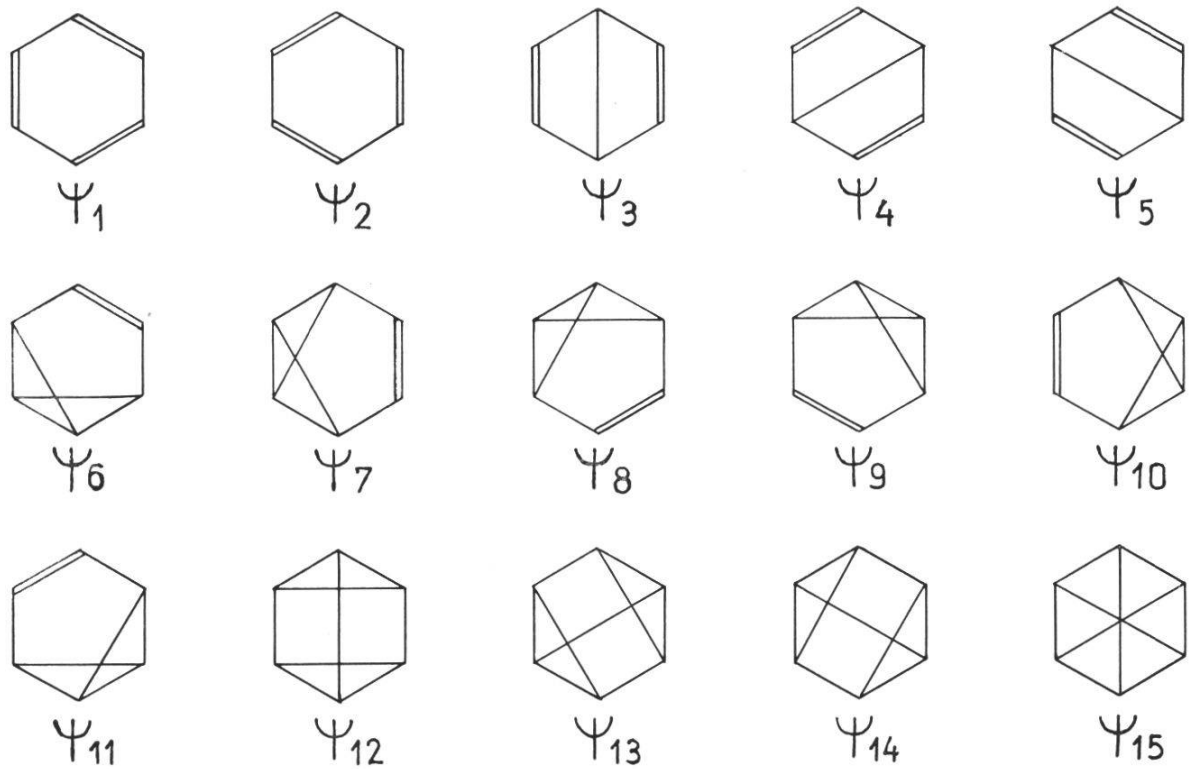
Nachdem man für die homöopolare Bindung eine befriedigende Lösung fand, entwickelt sich die Quantenchemie bei ihrer Anwendung auf größere Moleküle in zwei Richtungen. Die erste entspricht einer direkten Erweiterung des beim Wasserstoffmolekül angewendeten Verfahrens, indem man annimmt, daß die Elektronen des Moleküls den einzelnen Atomen angehören, aus denen das Molekül aufgebaut ist. Bei der zweiten Richtung, dem sogenannten Hund-Mulliken Verfahren, nimmt man an, daß die Elektronen innerhalb des Moleküls nicht den einzelnen Atomen, sondern dem ganzen Molekül angehören.

Aus dieser Arbeitsrichtung haben sich später die verschiedenen Varianten der sogenannten Molekelbahnmethode (Molecular Orbital) entwickelt.

Mit der letzteren beschäftigen wir uns nicht, da sie schon sehr oft von anderen Seiten diskutiert worden ist; wir interessieren uns hier ausschließlich für eine Variante der ersten Methode, die nach unserer Überzeugung der Chemie am nächsten liegt. Charakteristisch für alle Varianten dieser Methode ist, daß sie mit den Valenzdispositionen in direktem Zusammenhang stehen, indem man jede Valenzdisposition des Moleküls durch eine sogenannte Eigenfunktion beschreibt. Die Energie und die Elektronenverteilung des reellen Moleküls werden dann auf Grund aller Valenzdispositionen, respektive aller Eigenfunktionen ermittelt. In einer expliziteren Form könnte man also den Grundgedanken von der chemischen Seite her etwa so charakterisieren: Da ein einziges Valenzbild nicht genügt, um die Realität zu erfassen, ordnen wir jeder Strukturformel eine Eigenfunktion ψ_1, ψ_2, ψ_3, ... ψ_n zu und kombinieren diese linear um die sogenannte Eigenfunktion nullter Näherung ψ zu erhalten, die der Realität näher liegt als irgendeine der ψ_i.

Um diese Auffassung zu konkretisieren, betrachten wir das Beispiel des Benzols als ein Sechselektronensystem. In dieser Näherung, die

(3)



häufig verwendet wurde, kann man insgesamt 15 Valenzdispositionen konstruieren.

(Das Benzolskelett wurde nur der Anschaulichkeit halber hinzugefügt.) Die entsprechende Linearkombination lautet dann

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \ldots + c_{15}\psi_{15}$$

Das Problem, das sich im Rahmen dieser Methode stellt, ist also die Ermittlung der Eigenfunktion nullter Näherung ψ. Dazu müssen selbstverständlich die Funktionen ψ_i und die Koeffizienten c_i der Linearkombination bekannt sein; die letztere erfordert übrigens die Kenntnis der Energie. Ist ψ bekannt, so läßt sich daraus im Rahmen der Quantenmechanik die Elektronenverteilung des Benzols ermitteln, die zwar durch keine Strukturformel mehr repräsentierbar ist, der Realität aber näher liegt als irgendeine der verwendeten Valenzdispositionen (3).

Wie man sieht, stößt man in dieser Methode wiederum auf den Begriff der Mesomerie, allerdings in einer etwas verschiedenen Form. Die Mesomerie erscheint hier als ein ausgesprochenes Rechenverfahren. Daran wollen wir auch weiter festhalten. *Unter Mesomeriemethode verstehen wir also ein Rechenverfahren, das auf Grund der Valenzdispositionen gestattet, die Eigenschaften und insbesondere die Energie und Elektronenverteilung chemischer Moleküle zu ermitteln.* Es sei gleich bemerkt, daß die Schwierigkeit, die bei der experimentellen Interpretation bezüglich der Auswahl der Valenzdispositionen auftrat, jetzt von selbst hinfällig wird, da hier im Prinzip alle Valenzverteilungen in Betracht zu ziehen sind (mit einer Einschränkung rein mathematischer Natur, auf die wir noch eingehen werden).

Auch in der Mesomeriemethode haben sich verschiedene Richtungen entwickelt, die selbstverständlich alle auf der Verwendung von Valenzdispositionen und auf die Heitler-Londonsche Arbeit axiert sind. Eine erste Variante ist das sogenannte Heitler-London-Slater-Pauling (HLSP)-Verfahren (auch Valence-bond Verfahren genannt); es ist ein ursprünglich von Slater entwickeltes und von Pauling und Wheland verallgemeinertes Verfahren. Den Valenzverteilungen entsprechende Moleküleigenfunktionen, wie z. B. ψ_1, ψ_2, ... ψ_{15} im Fall des Benzols, werden hier direkt aus Einelektroneigenfunktionen aufgebaut; es kommen dabei nur Doppelbindungs-

elektronen in Betracht (sechs im Fall des Benzols), während diejenigen der einfachen Bindungen als lokalisierte Elektronen nicht in die Rechnung eingehen. In dieser Approximationsform wurde das Verfahren auf konjugierte Systeme angewendet. Da diese Variante auch schon öfters beschrieben wurde, gehen wir hier nicht näher darauf ein.

Eine allgemeinere Form der Mesomeriemethode ist das sogenannte Spinvalenzverfahren, das mit den Namen Heitler-Rumer-Weyl (HRW) verbunden ist; damit wollen wir uns hier ausführlich beschäftigen. Für das Folgende wird es nützlich sein, schon jetzt einige seiner charakteristischen Züge festzuhalten.

Dieses Verfahren liegt unzweifelhaft unter allen in der Quantenchemie verwendeten der Auffassung des Experimentalchemikers über Molekülbildung am nächsten. In dem Spinvalenzverfahren gehen bei der Energieberechnung nicht nur die Doppelbindungselektronen, sondern überhaupt alle Valenzelektronen in die Rechnungen ein, was ja der Vorstellung des Chemikers entspricht. Charakteristisch ist ferner, daß die Moleküleigenfunktionen, die man den Valenzbildern zuordnet, aus Atomeigenfunktionen aufgebaut werden, was wiederum der chemischen Ansicht parallel läuft. Es wurde bereits erwähnt, daß die Bindung zwischen den Atomen durch die Bildung von sogenannten «Spinpaaren» realisiert wird. Wesentlich für die Methode ist der algebraische Ausdruck des Valenzstrichbildes, die sogenannte «Spininvariante». Dies wollen wir noch etwas präzisieren.

Schon in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts wurde von verschiedener Seite auf die formale Ähnlichkeit zwischen der chemischen Valenzformel und dem rein algebraischen Gebiet der sogenannten binären Invarianten hingewiesen. Im Rahmen des Heitler-Rumer-Weylschen Verfahrens ist es nun möglich, eine eindeutige Zuordnung zwischen dem Valenzstrich und der binären Invarianten aufzustellen, und auf diese Weise den geometrischen Valenzstrich algebraisch direkt zu erfassen. Wir wissen aber, daß die Strukturformeln nur approximativ die Realität darstellen und daß ihre genauere Anpassung an die Wirklichkeit in einer geometrischen Form aussichtslos ist. Die obige Zuordnung bietet aber eine Möglichkeit, diese Vervollkommnung aus dem geometrischen in das algebraische zu überwälzen, und sie dort durch Bildung einer Kombination aller mathematisch repräsentierten Strukturformeln vorzunehmen. Dabei werden die von den Strukturformeln getragenen Aspekte der Wirklich-

keit (la part de vérité) gleichfalls auf die so gebildete mathematische Größe überwälzt. Man kann somit erwarten, daß beispielsweise die Ermittlung der Elektronenverteilung aus einer solchen Kombination von Strukturformeln ein treueres Abbild der Wirklichkeit sein wird, als irgendeine einzelne Valenzformel es sein könnte. Darin liegt für die Chemie ein großer Vorteil der Mesomeriemethode und insbesondere des Spinvalenzverfahrens gegenüber anderen.

Ein weiterer Vorteil ist beim Spinvalenzverfahren, daß die Ergebnisse an Hand der Erfahrung direkt geprüft werden können, weil ja hier alle Valenzelektronen in die Rechnungen eingehen.

Trotz ihrer Vorzüge für die Chemie wurde diese Arbeitsrichtung bis heute nur relativ wenig verwendet, obwohl von verschiedener Seite auf ihre Nützlichkeit hingewiesen worden ist. Einer der Gründe ist wohl darin zu suchen, daß die ursprünglichen Arbeiten und die zusammenfassenden Darstellungen [1] über dieses Gebiet in einer für den Chemiker recht knappen Form gehalten werden, wobei auch gruppen- und invariantentheoretische Ansätze auftreten, die dem Chemiker selbstverständlich ferner liegen. Anderseits wird die Anwendung auf größere Systeme, für die sich gerade der Organiker interessiert, durch die Weitläufigkeit der numerischen Rechnungen erschwert; diese sind zwar teilweise schon gemildert, aber bis heute konnten sie nicht ganz überwunden werden.

Im Folgenden soll nun versucht werden, das Verfahren möglichst einfach und konkret darzustellen, indem wir die rechnerischen Aspekte in den Vordergrund stellen, und die Methode an Hand von vollständig berechneten Beispielen illustrieren. Im weiteren soll auch die Ermittlung der Elektronenverteilung organischer Moleküle angegeben werden. Um die Rechnungen wenigstens teilweise zu erleichtern, geben wir in einem Anhang auch die numerischen Werte der Skalarprodukte aller Systeme, bestehend aus 4 und 5 Atomen, an. Im ersten Kapitel findet man ferner diejenigen Angaben der Quantenchemie, die für uns von Interesse sind.

---

[1] W. Heitler, Handbuch der Radiologie, Bd. VI/2, 2. Aufl. (1934), (im folgenden mit (HRW) bezeichnet).

M. Born, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 10 (1931).