



K.U.Leuven

Metalen en Katalyse

Koen Binnemans

Leuven

2008

Inhoud

1	Chemie van Zuren en Basen	5
1.1	Verschillende definities van zuren en basen.....	5
1.1.1	Zuur-basetheorie van Arrhenius.....	5
1.1.2	Zuur-basetheorie van Brønsted en Lowry.....	6
1.1.3	Solventsysteemtheorie.....	7
1.1.4	Lewistheorie.....	9
1.2	Zuurheid van kationen in waterige oplossing.....	10
1.3	Superzuren.....	11
1.4	Harde en zachte zuren en basen.....	13
2	Coördinatiechemie I: Structuur en Isomeren	19
2.1	Definities.....	19
2.2	Geschiedkundige aspecten.....	21
2.3	Isomerie.....	33
2.3.1	Stereo-isomerie.....	34
2.3.2	Ionizatie-isomerie.....	39
2.3.3	Hydraat-isomerie.....	39
2.3.4	Coördinatie-isomerie.....	40
2.3.5	Verbindingsisomerie.....	40
2.4	Coördinatiegetallen en coördinatiepolyeders.....	41
2.4.1	Lage coördinatiegetallen (CN = 1, 2, 3).....	41
2.4.2	Coördinatiegetal 4.....	43
2.4.3	Coördinatiegetal 5.....	45
2.4.4	Coördinatiegetal 6.....	47
2.4.5	Coördinatiegetal 7.....	49
2.4.6	Coördinatiegetal 8.....	49
2.4.7	Coördinatiegetal 9.....	52
2.4.8	Coördinatiegetal 10 en hoger.....	53
2.4.9	Algemeenheden over coördinatiegetallen.....	55
3	Coördinatiechemie II: Chemische Binding	57
3.1.	Valentiebindingstheorie (VB-theorie).....	57
3.2	Kristalveldtheorie (KV-theorie).....	62
3.2.1.	Kristalveldeffecten in octaëdrische complexen.....	64
3.2.2	Kristalveldeffecten in tetraëdrische complexen.....	71
3.2.3	Factoren die de grootte van Δ beïnvloeden.....	73

3.2.4	Toepassingen van de kristalveldtheorie.....	76
3.3	Ligandveldtheorie (LV-theorie)	79
3.4	Pi-binding	81
3.5	Jahn-Teller-effect	84
3.6	Magnetische eigenschappen van coördinatieverbindingen	85
4	Coördinatiechemie III: Reacties en Reactiemechanismen.....	96
4.1	Substitutiereacties.....	96
4.1.1	Classificatie van reactiemechanismen	96
4.1.2	Inerte en labiele complexen.....	100
4.1.3	Substitutiereacties in vierkant-vlakke complexen	103
4.1.4	Substitutiereacties in octaëdrische complexen	109
4.1.5	Thermische dissociatiereacties	112
4.2	Elektrontransferreacties	113
4.3	Reacties van gecoördineerde liganden	119
4.3.1	Elektrofiele substitutiereacties.....	119
4.3.2	Templaat-effect	124
4.4	Stabiliteit van coördinatieverbindingen.....	124
4.4.1	Stabiliteitsconstanten	124
4.4.2	Stabiliteitscorrelaties	128
4.5	Cisplatin.....	129
5	Hoofdgroeporganometaalverbindingen.....	133
5.1	Alkalimetalen	134
5.2	Aardalkalimetalen.....	139
5.2.1	Organoberylliumverbindingen.....	139
5.2.2	Organomagnesiumverbindingen.....	141
5.3	Zinkgroep	144
5.3.1	Zink.....	144
5.3.2	Cadmium	145
5.3.3	Kwik	146
5.4	Boorgroep.....	148
5.4.1	Boor	148
5.4.2	Aluminium.....	149
5.4.3	Gallium, indium en thallium.....	151
5.5	Siliciumgroep	152
5.5.1	Silicium.....	152
5.5.2	Germanium, tin en lood.....	155
6	Organometaalchemie van d-blokelementen.....	158

6.1	Historische achtergrond.....	158
6.2	Elektronentelling en de 18-elektronenregel.....	161
6.3	Metaalcarbonylverbindingen	168
6.3.1	Synthese van metaalcarbonylverbindingen	168
6.3.2	Structuur en chemische binding	169
6.3.3	Eigenschappen en reacties	173
6.4	Sigma-gebonden transitietaalcomplexen	178
6.4.1	Alkylcomplexen	178
6.4.2	Carbeencomplexen	179
6.4.3	Carbyncomplexen.....	181
6.5	Alkeencomplexen.....	182
6.6	Metalloenen	183
7	Katalyse	192
7.1	Algemene principes	192
7.2	Homogene katalyseprocessen.....	197
7.2.1	Hydrogenering van alkenen.....	197
7.2.2	Hydroformylering.....	201
7.2.3	Oxidatie van alkenen via het Wacker-proces	205
7.2.4	Synthese van azijnzuur	207
7.2.5	Reppe-carbonylering	211
7.3	Heterogene katalyse.....	212
7.3.1	Aard van heterogene katalysatoren.....	212
7.3.2	Katalysestappen.....	215
7.3.3	Hydrogenering van alkenen.....	217
7.3.4	Zeolieten	218
7.3.5	Fischer-Tropsch-proces	223
7.3.6	Synthesegas	224
7.3.8	Methanolsynthese	225
7.3.8	Ammoniaksynthese	226
7.4	Katalyse door enzymen	228
7.4.1	Enzymen die gebruik maken van zure katalyse.....	230
7.4.2	Biologische stikstoffixering.....	236
8	Naamgeving.....	239
8.1.	Definities	239
8.2	Formules en namen van coördinatieverbindingen; algemeenheden	240
8.3	Naamvorming bij liganden	241
8.4	Verschillende bindingswijzen van liganden	248

8.5	Afkortingen.....	249
8.6	Verbindingen met brugatomen of bruggroepen.....	250
9	Bronvermelding	258

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub																				
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

1 Chemie van Zuren en Basen

1.1 Verschillende definities van zuren en basen

Het concept van *zuren* en *basen* wordt reeds lang gebruikt om grote hoeveelheden gegevens met elkaar in verband te brengen en om trends te voorspellen. In dit hoofdstuk wordt aangetoond hoe geleidelijke veranderingen van de definities van zuren en basen geleid hebben tot een steeds ruimere benadering van de zuur-baseconcepten.

Reeds in de Klassieke Oudheid was men met zuren en basen vertrouwd. Alchemisten hebben meegeholpen aan de ontwikkeling van de praktische chemie van zuren en basen. Experimentele waarnemingen die konden gemaakt worden, waren onder andere de zure smaak van zuren en de bittere smaak van basen, de kleurveranderingen van indicatoren veroorzaakt door zuren en basen, en de reactie van zuren met basen ter vorming van zouten. *Antoine Lavoisier* verkondigde rond 1789 het denkbeeld dat alle zuren zuurstof bevatten, omdat de oxiden van stikstof, fosfor, zwavel en de halogenen in water allen zuren vormen. Lavoisier gaf de huidige naam aan het element zuurstof omdat hij dacht dat het een universeel bestanddeel van zuren was. Toen omstreeks 1810 door *Sir Humphry Davy* werd aangetoond dat zuren zoals waterstofchloride, waterstofbromide en waterstofjodide geen zuurstof bevatten, werd Lavoisiers definitie verworpen. In 1838 definieerde *Justus von Liebig* zuren als “*verbindingen die waterstof bevatten, en waarin waterstof door een metaal kan vervangen worden*”. Deze definitie is ook nu nog in vele gevallen bruikbaar.

1.1.1 Zuur-basetheorie van Arrhenius

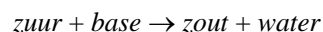
De chemie van zuren en basen werd voor het eerst afdoend in moleculaire termen verklaard nadat *Wilhelm Ostwald* en *Svante Arrhenius* in de periode tussen 1880 en 1890 het bestaan van ionen in waterige oplossing hadden vastgesteld. Volgens de toenmalige definitie van Arrhenius uit 1884 geldt:

Zuren staan door dissociatie waterstof-ionen (protonen) in waterige oplossing af.

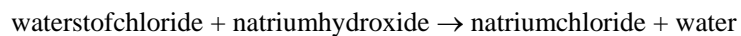
Basen geven door dissociatie hydroxide-ionen in waterige oplossing vrij.

De reactie tussen waterstof-ionen en hydroxide-ionen ter vorming van water is de universele zuur-basereactie in waterig midden. De ionen die de protonen en hydroxide-ionen vergezellen

vormen een zout, zodat de algemene zuur-basereactie volgens Arrhenius kan geschreven worden als:



Voorbeeld:



Deze verklaring werkt goed voor waterige oplossingen, maar is ongeschikt voor niet-waterige oplossingen en voor vaste-stofreacties waarbij niet noodzakelijk H^+ en OH^- voorkomen. De definities van Brønsted en Lewis zijn beter voor algemeen gebruik geschikt.

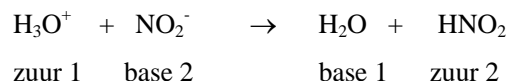
1.1.2 Zuur-basetheorie van Brønsted en Lowry

In 1923 definieerden *Johannes Nicolaus Brønsted* en *Thomas Martin Lowry* een *zuur* als een deeltje met de neiging om een proton te verliezen en een *base* als een deeltje met de neiging om een proton op te nemen. Volgens de zuur-basetheorie van Brønsted en Lowry geldt:

Een zuur is een protondonor.

Een base is een protonacceptor.

Een protondonor wordt een Brønstedzuur genoemd en een protonacceptor een Brønstedbase. De Brønsted-Lowry-theorie geeft een meer algemene definitie van zuren en basen dan de Arrheniustheorie. Ze kan toegepast worden op zowel oplossingen die geen water bevatten, als op oplossingen die wel water bevatten. De theorie vereist geen dissociatie in ionen. Deze definitie voerde ook het concept van *geconjugeerde zuren en basen* in. Geconjugeerde zuren en basen verschillen enkel door de aanwezigheid of afwezigheid van een proton van elkaar. Alle reacties worden geschreven als voorkomende tussen een sterk zuur en een sterke base, ter vorming van een zwak zuur en een zwakke base:

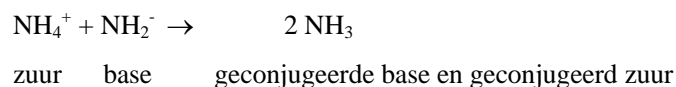


Geconjugeerde zuur-baseparen:	<u>zuur</u>	<u>base</u>
	H ₃ O ⁺	H ₂ O
	HNO ₂	NO ₂ ⁻

In water reageren HCl en NaOH met het zuur H₃O⁺ en de base OH⁻ ter vorming van water, dat de geconjugeerde base van H₃O⁺ en het geconjugeerde zuur van OH⁻ is. Reacties in niet-waterige solventen met ioniseerbare waterstofatomen verlopen analoog als in water. Een voorbeeld van zulk een solvent is vloeibaar ammoniak, waarbij NH₄Cl en NaNH₂ reageren als het zuur NH₄⁺ en als de base NH₂⁻ ter vorming van NH₃, dat zowel een geconjugeerde base als een geconjugeerd zuur is:



De netto-reactie is:



Wat ook het solvent is, de reactie verloopt altijd in de richting waarbij de producten zwakkere zuren en basen dan de reagentia zijn. In de twee bovenstaande voorbeelden is H₃O⁺ een sterker zuur dan HNO₂ en het amide-ion is een sterkere base dan ammoniak (en het ammonium-ion is een sterker zuur dan ammoniak), zodat de reactie de vorming van HNO₂ en NH₃ begunstigt. Het kation H₃O⁺ dat ontstaat door protonering van water wordt vaak het *hydronium-ion* genoemd. Correctere benamingen zijn echter het *oxonium-ion* of *hydroxonium-ion*. Verbindingen zoals water en ammoniak, die zowel zure als basische eigenschappen vertonen, zijn *anfoteer*. De *zuursterkte* wordt gedefinieerd als de neiging van het zuur om protonen aan het solvent te geven.

1.1.3 Solventsysteemtheorie

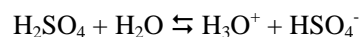
Aprotische, niet-waterige solventen vereisen een gelijkaardige benadering als de Brønstedzuren en -basen, maar met een verschillende definitie van zuren en basen. De *solventsysteemtheorie* is toepasbaar op elk solvent dat kan dissociëren in een kation en een anion (d.w.z. een solvent dat *zelfdissociatie* of *autodissociatie* vertoont), waarbij het zuur het door de zelfdissociatie gevormde kation en de base het gevormde anion is. Het concept van solventsysteem definieert zuren en basen als volgt:

*Een zuur is een bron van kationen die door dissociatie van het solvent worden geproduceerd.
Een base is een bron van anionen die door dissociatie van het solvent worden geproduceerd.*

Een klassiek solventsysteem is water, dat als volgt zelfdissociatie kan ondergaan:



Volgens de solventsysteemdefinitie is het kation H_3O^+ een zuur en is het anion OH^- een base. Opgeloste stoffen die de concentratie van het kation van het solvent (H_3O^+) doen toenemen worden ook als zuren beschouwd en opgeloste stoffen die de concentratie van het anion van het solvent (OH^-) doen toenemen zijn basen. Bijvoorbeeld, tijdens de reactie

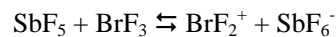


verhoogt waterstofsulfaat de concentratie van het H_3O^+ ion en het is volgens de drie bovenstaande definities (Arrhenius, Brønsted-Lowry en solventsysteem) een zuur.

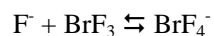
De definitie van zuren en basen volgens het solventsysteemconcept kan ook op solventen die geen waterstof bevatten toegepast worden, dit in tegenstelling tot de definities volgens Arrhenius en Brønsted-Lowry. Zo ondergaat broomtrifluoride zelfdissociatie:



Opgeloste stoffen die de concentratie van het zuur BrF_2^+ doen toenemen worden als zuren beschouwd. Zo is bijvoorbeeld SbF_5 een zuur in BrF_3 :

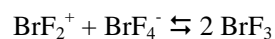


Opgeloste stoffen zoals KF verhogen de concentratie van BrF_4^- en worden bijgevolg als base beschouwd:



Zuur-basereacties in de solventsysteemtheorie zijn de omgekeerde reacties van zelfdissociatie:





Neutralisatiereacties volgens de Arrhenius-theorie, de Brønsted-Lowry-theorie en de solventsysteemtheorie kunnen als volgt met elkaar worden vergeleken:

Arrhenius: $\text{zuur} + \text{base} \rightarrow \text{zout} + \text{water}$

Brønsted: $\text{zuur 1} + \text{base 2} \rightarrow \text{base 1} + \text{zuur 2}$

Solventsysteem: $\text{zuur} + \text{base} \rightarrow \text{solvent}$

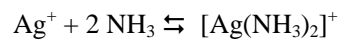
1.1.4 Lewistheorie

Een andere theorie die een heel brede definitie van zuren en basen geeft, werd door de Amerikaanse chemicus *Gilbert Lewis* (1875-1946) voorgesteld. Volgens de Lewistheorie is een zuur een verbinding die een elektronenpaar kan opnemen en een base is een verbinding die een elektronenpaar kan geven:

$\text{zuur} = \text{elektronenpaar-acceptor}$

$\text{base} = \text{elektronenpaar-donor}$

Deze theorie breidt de lijst van zuren uit tot metaalionen en andere elektronenpaar-acceptoren. De Lewistheorie kan gebruikt worden voor het beschrijven van reacties zoals



waarbij het zilverion een zuur en ammoniak een base is. Het product dat door de reactie tussen een Lewiszuur en een Lewisbase wordt gevormd, wordt vaak een *adduct* genoemd. Voorbeelden van adducten zijn het boortrifluoride-ammoniakadduct $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, en het boortrifluoride-diëthyletheradduct, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Adducten van Lewiszuren en -basen die metaalionen bevatten, zoals $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ in bovenstaand voorbeeld, worden *coördinatieverbindingen* genoemd. Bindingen die gevormd worden met beide elektronen van een atoom zijn *coördinatieve of datieve bindingen*.

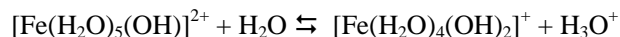
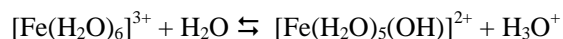
De theorie van *elektrofielen* en *nucleofielen* van Ingold en Robinson die veelvuldig in de organische chemie wordt gebruikt, is in essentie de Lewistheorie met een terminologie die aangepast is om reactiviteit en reactiesnelheden te beschrijven. Hierbij zijn elektrofiële reagentia Lewiszuren en zijn nucleofiele reagentia Lewisbasen. De Lewistheorie is meer geschikt voor het beschrijven van thermodynamische evenwichten.

1.2 Zuurheid van kationen in waterige oplossing

Vele positieve ionen vertonen zuur gedrag in oplossing. In waterige oplossing zijn de metaalionen omgeven door gebonden watermoleculen, de *hydratatiemantel*. De positieve lading op het metaalion trekt elektronendensiteit weg van de O-H binding in het watermolecule. Hierdoor neemt de polariteit van de binding toe, zodat de binding eenvoudiger te breken is. Wanneer de O-H binding breekt, wordt een proton afgesplitst waardoor er een zure oplossing wordt gevormd. Men kan deze reactie als volgt voorstellen:



De reactie kan nog verder verlopen, ter afsplitsing van bijkomende protonen. Aangezien bij de reactie een watermolecule in H^+ en OH^- ionen wordt gesplitst, wordt dit type van reactie *hydrolyse* genoemd. Zo vormt het Fe^{3+} ion in water een zure oplossing, waarbij gele en bruine deeltjes worden gevormd door reacties zoals



In het algemeen zijn metaalionen met een grote lading en kleine ionstraal sterke zuren. De alkalimetalen vertonen omzeggens geen zuurheid, de aardalkalimetalen en de tweewaardige transitie-metalen zijn zwakke zuren, de driewaardige metaalionen zijn matig sterke zuren, maar de ionen die als mono-atomische ionen een lading +4 of groter zouden hebben, zijn in waterige oplossing zulke sterke zuren dat ze enkel onder de vorm van oxo-ionen kunnen bestaan. Voorbeelden van zulke oxo-ionen zijn permanganaat (MnO_4^-), chromaat (CrO_4^{2-}), uranyl (UO_2^{2+}), dioxovanadium (VO_2^+) en vanadyl (VO^{2+}). Permanganaat en chromaat zijn sterk oxiderende stoffen, vooral in zure oplossingen. Deze ionen zijn ook zeer zwakke basen. Bijvoorbeeld:



In geconcentreerde zure oplossingen wordt het dichromaat-ion door verlies van een watermolecule gevormd:



De oplosbaarheid van een metaalhydroxide is ook een maat voor de zuurheid van het kation. Hoe sterker zuur het kation is, des te minder oplosbaar is het overeenkomstige hydroxide. In het algemeen zijn transitiemetaalionen in oxidatietoestand +3 zuur genoeg om hydroxiden te vormen die reeds neerslaan in de zwak zure oplossingen die ontstaan wanneer hun zouten in water worden opgelost. Een voorbeeld is het Fe^{3+} -ion. De tweewaardige ionen uit het *d*-blok en Mg^{2+} slaan neer in neutrale of in zwak basische waterige oplossingen neer. De ionen van de alkalimetalen en van de overige aardalkalimetalen zijn zulke zwakke zuren dat geen pH-effecten worden waargenomen.

1.3 Superzuren

Een *superzuur* is een zuur met een zuurheid groter dan deze van zuiver (100%) zwavelzuur (waterstofsulfaat). De zuurheid van zulke oplossingen wordt vaak gemeten door te steunen op de Hammett-zuurheidsfunctie, omdat hiervoor de klassieke pH-schaal niet langer bruikbaar is. De *Hammett-zuurheidsfunctie* wordt gedefinieerd als:

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

waarbij B en BH^+ een nitroaniline-indicator (bijv. 4-nitroaniline) en het overeenkomstig geconjugeerd zuur zijn. Het superschrijft 0 duidt aan dat de H_0 -functie enkel betrekking heeft op neutrale basen B. De H_0 -waarden van een zuur worden gemeten door de concentraties $[\text{BH}^+]$ en $[\text{B}]$ van een indicator die in de zure oplossing is opgelost te bepalen. Deze concentratiebepaling gebeurt meestal met behulp van een spectrofotometer, omdat de UV/VIS-spectra van de basen sterk verschillen van deze van de geconjugeerde zuren. Voor

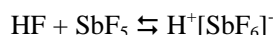
verdunde waterige oplossingen correspondeert de H_0 –waarde met de pH-waarde. Voor geconcentreerde oplossingen verschillen de twee waarden echter aanzienlijk. Zuiver zwavelzuur heeft een H_0 –waarde van -11.9 op deze schaal. De H_0 –waarde van een superzuur heeft een negatievere waarde dan -11.9. *Rokend zwavelzuur (oleum)* wordt bereid door SO_3 in geconcentreerd zwavelzuur op te lossen. Deze oplossing bevat $H_2S_2O_7$ en hogere polyzwavelzuren, die allen sterker zuur dan H_2SO_4 zijn. Sommige superzuren zoals *fluorsulfonzuur* of *waterstoftriflaat (trifluoromethaansulfonzuur; in het Engels: triflic acid)* zijn enkelvormige verbindingen. Andere superzuren bestaan uit een mengsel van verbindingen (meestal een sterk Brønstedzuur en een sterk Lewiszuur), die worden gecombineerd om een zeer grote zuurheid te verkrijgen. Voorbeelden van superzuren en hun H_0 –waarde worden in Tabel 1.1. weergegeven. Merk op dat de H_0 –waarden een logaritmische schaal voorstellen. Uit Tabel 1.1. volgt bijvoorbeeld dat waterstoftriflaat bijna 1000× zuurder dan geconcentreerd zwavelzuur is.

Tabel 1.1. Superzuren

zuur	formule	H_0
zwavelzuur	H_2SO_4	-11.9
perchlorzuur	$HClO_4$	-13.0
fluorsulfonzuur	HSO_3F	-15.6
waterstoftriflaat	HSO_3CF_3	-14.6
“magic acid”	HSO_3F-SbF_5	-21.0 to -25.0 (concentratieafhankelijk)
fluorantimoonzuur	$HF-SbF_5$	-21.0 to -28.0 (concentratieafhankelijk)

De term “superzuur” werd in 1927 door *James Bryant Conant* ingevoerd om zuren die sterker zijn dan de conventionele minerale zuren te klasseren. *George Olah* won in 1994 de Nobelprijs voor Chemie ter erkenning van zijn onderzoek naar superzuren en hun gebruik voor de directe waarneming van carbokationen. Een carbokation is een ion met een positief geladen koolstofatoom, zoals CH_5^+ . Zelfs zeer zwak basische verbindingen zoals carbonylverbindingen, aromatische koolwaterstoffen en verzadigde koolwaterstoffen kunnen door superzuren ter vorming van carbokationen worden geprotoneerd. Olah introduceerde de naam “magic acid” (“magisch zuur”) voor het mengsel bestaande uit het Lewiszuur

antimoonpentafluoride en het Brønstedzuur fluorsulfonzuur omwille van het wonderlijk vermogen van dit superzuur om een waskaars op te lossen. Het sterkste superzuur is echter fluorantimoonzuur, dat een mengsel van waterstoffluoride en antimoonpentafluoride is. Fluorantimoonzuur is tot 2×10^{19} maal zuurder dan geconcentreerd zwavelzuur! In dit systeem zet waterstoffluoride een proton (H^+) vrij en de geconjugeerde base (F^-) wordt door het fluorofiele antimoonpentafluoride gebonden ter vorming van het octaëdrische hexafluoroantimonaat(V) anion, $[SbF_6]^-$. Dit anion is een zeer zwakke nucleofiel en een zeer zwakke base. Het proton wordt hierdoor een “vrij proton”, wat de zeer grote zuurheid van het systeem verklaart.



Merk op dat superzuren noodzakelijk watervrij moeten zijn, omdat de zuurheid van om het even welk waterig systeem gelimiteerd is door het feit dat H_3O^+ het sterkste zuur is dat in de aanwezigheid van water kan bestaan. In water verliest een sterker zuur dan H_3O^+ zijn proton aan water ter vorming van een H_3O^+ -ion. Om deze reden kan de conventionele pH-schaal niet gebruikt worden om de zuurheid van superzuren te beschrijven.

1.4 Harde en zachte zuren en basen

Metaalionen gedragen zich volgens de Lewistheorie als zuren. Vergelijking van de reactiviteit van deze Lewiszuren met verschillende Lewisbasen laat toe om ze in twee klassen onder te verdelen. *Zuren van Klasse A* verkiezen basen van de stikstofgroep in de volgorde $N \gg P > As > Sb$, basen van de zuurstofgroep (chalcogenen) in de volgorde $O \gg S > Se > Te$, en basen van groep VII in de volgorde $F \gg Cl > Br > I$. Daarentegen verkiezen *zuren van Klasse B* basen van de stikstofgroep in de volgorde $N \ll P < As < Sb$, de basen van de zuurstofgroep in de volgorde $O \ll S \approx Se \approx Te$, en de basen van de halogeengroep in de volgorde $F \ll Cl < Br < I$. De verdeling van de Lewiszuren in klasse A en klasse B is als volgt:

Klasse A: meeste metaalionen

Klasse B: Cu^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+ , Tl^{3+} , Rh^+ , Ir^+ ,
transitiemetalen in oxidatietoestand 0.

De meeste leden van Klasse B zijn gelokaliseerd in een smal gebied in het periodiek systeem, rechts onderaan bij de transitiemetalen. Bovendien vertonen de transitiemetalen

Klasse B karakter als ze zich in oxidatietoestand 0 bevinden (zoals in vele organometaalverbindingen).

De ionen van Klasse B vormen haliden waarvan de oplosbaarheid de volgende trend vertoont: $F > Cl > Br > I$. De oplosbaarheid van de haliden van Klasse A ionen vertoont de omgekeerde trend. De enthalpieverandering van de reactie van Klasse B ionen met fosfordonoratomen is groter dan de enthalpieverandering van reactie met stikstofdonoren. Voor Klasse A ionen wordt opnieuw de omgekeerde trend waargenomen.

Een gemeenschappelijke eigenschap van Klasse A acceptoren is dat, onafgezien van hun specifieke elektronische structuur, de overblijvende elektronen worden blootgesteld aan een grote effectieve kernlading, hetzij omdat het gaat over elektronen in binnenschillen (zoals in Na^+) of omdat ze aanwezig zijn in kationen met een grote lading (bijv. Sn^{4+}). Deze overblijvende elektronen zijn zeer stevig gebonden en de elektronenwolk wordt niet gemakkelijk door omringende atomen vervormd. Deze Lewiszuren vormen in oplossing stabielere complexen met basen die een grote elektronegativiteit hebben zoals N, O, en F, eerder dan met P, S of Br. Daarentegen hebben acceptoren van Klasse B een relatief geringe lading, een grote straal en hebben ze in veel gevallen overblijvende valentie-elektronen voordat een base meer elektronen geeft. Deze Lewiszuren verkiezen minder elektronegatieve basen zoals P, S, Br en zelfs I, eerder dan N, O of F.

Ralph Pearson stelde in 1963 voor om de term 'zacht' te gebruiken voor de Lewiszuren van Klasse B en voor de minder elektronegatieve basen die ze verkiezen. De term 'hard' wordt gebruikt voor de Lewiszuren van Klasse A en voor de meer elektronegatieve basen. Daarnaast beschouwde Pearson ook nog grensgevallen die niet als zacht of hard te klasseren zijn. Het hard of zacht karakter kan in verband worden gebracht met de polariseerbaarheid, aangezien de zuren van Klasse A en hun geprefereerde elektronegatieve basen beide sterk gebonden elektronen hebben, waardoor hun elektronenwolk slechts moeilijk vervormbaar is. Ze zijn dus weinig polariseerbaar en hard. Het omgekeerde is waar voor de zachte zuren en basen. De vuistregel voor de interactie tussen zuren en basen is:

Harde zuren verkiezen zich te binden aan harde basen.

Zachte zuren verkiezen zich te binden aan zachte basen.

Dit noemt men het *HSAB-principe*. HSAB staat voor *hard and soft acids and bases*. Het HSAB-principe is geen theorie, omdat het niet in staat is om variaties in de sterkte van chemische bindingen te verklaren. Het HSAB-principe laat echter wel toe om kwalitatieve voorspellingen te doen over het resultaat van chemische reacties en over de relatieve stabiliteit van de gevormde producten.

Tabel 1.2 geeft een vrij uitgebreide lijst van harde, zachte en intermediaire zuren. De basen worden in Tabel 1.3 weergegeven. Steunend op deze tabel en het hierboven weergegeven HSAB-principe kan men de afloop van een groot aantal reacties in oplossing voorspellen. Merk op dat de lijst van zuren een groot aantal elektronenpaaracceptoren omvat die geen ionen of zelfs geen metalen zijn.

Tabel 1.2. Harde en zachte Lewiszuren.

Hard	Intermediate	Soft
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , (Rb^+ , Cs^+) Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , (Ba^{2+}) Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} - Lu^{3+} Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , MoO^{3+} , WO^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, Al^{3+} , $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , Ga^{3+} , In^{3+} , CO_2 , RCO^+ , NC^+ , Si^{4+} , Sn^{4+} , CH_3Sn^{3+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$, N^{3+} , RPO_2^+ , $ROPO_2^+$, As^{3+} , SO_3 , RSO_2^+ , $ROSO_2^+$, Cl^{3+} , Cl^{7+} , I^{5+} , I^{7+} , HX	Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+} , $B(CH_3)_3$, GaH_3 , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, Sn^{2+} , Pb^{2+} , NO^+ , Sb^{3+} , Bi^{3+} , SO_2	$Co(CN)_5^{3-}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$, CH_2 , carbenen, HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Te^{4+} , RTe^+ , Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , O , Cl , Br , I , N , RO^- , RO_2^- , M^0 (metaalatomen)

Tabel 1.3. Harde en zachte Lewisbasen.

Hard	Intermediate	Soft
NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , F^- , Cl^-	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , N_2 , NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^-	H^- , R^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CN^- , RNC , CO , SCN^- , PR_3 , $P(OR)_3$, AsR_3 , R_2S , RSH , RS^- , $S_2O_3^{2-}$, I^- , S^{2-}

Het is belangrijk op te merken dat hardheid of zachtheid geen intrinsieke eigenschap van een gegeven element is. Voor acceptoren (zuren) met variabele oxidatietoestanden heeft de netto positieve lading van het ion een sterke invloed op de hardheid. Hoe groter de positieve lading is, hoe harder het kation is. Bijgevolg wordt Co^{3+} geklasseerd als een hard zuur, Co^{2+} als een intermediair zuur en Co^0 (neutraal kobaltatoom) als een zacht zuur. Om dezelfde reden is Sn^{4+} een hard zuur en Sn^{2+} een intermediair zuur. Inductieve effecten kunnen de hardheid van zowel basen als zuren beïnvloeden. Een hard zuur dat niet te hard is, kan zacht genoeg gemaakt worden in de aanwezigheid van verscheidene zachte baseliganden, dat het de voorkeur zal geven om te binden aan een bijkomende zachte base eerder dan aan een harde base. Dit concept wordt *symbiose* genoemd. Het harde Co^{3+} -ion vormt zowel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ als $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$ complexen, waarbij NH_3 een harde en CN^- een zachte base, en X^- een halogenide anion is. Wanneer reeds vijf harde NH_3 basen aanwezig zijn, zal het complex met $\text{X}^- = \text{F}^-$ veel stabiel zijn dan het complex met $\text{X}^- = \text{I}^-$, wat in overeenstemming is met het feit dat F^- harder dan I^- is. Wanneer reeds vijf zachte CN^- basen aanwezig zijn, is het complex $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}]^{3-}$ het stabielste van de reeks en de verbinding met $\text{X}^- = \text{F}^-$ is zelfs niet bekend. Men kan het complex $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$, met de zeer zachte base H^- als zesde ligand, bereiden. Men neemt aan dat de zachte base CN^- moleculen het Co^{3+} -ion aanzienlijker zacht maakt voor verdere reactie met basen. Hoewel de alkylamines RNH_2 relatief harde basen zijn (omwille van de elektronegativiteit van het N-atoom), maken de aanwezigheid van polariseerbare π -elektronen in aniline en pyridine deze moleculen zachter zodat ze slechts een intermediaire hardheid hebben, alhoewel stikstof nog steeds het donoraatoom is.

Het HSAB-principe laat toe om voorspellingen over de relatieve stabiliteit van metaalcomplexen in oplossing te maken. Zo kan men verklaren welke van de volgende ionen bromocomplexen in waterige oplossing kunnen vormen: Ag^+ , As^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Te^{4+} of Ti^{4+} . De Br^- base heeft een intermediaire hardheid. De in competitie tredende base, H_2O , is hard. Van de zes kationen in de lijst zijn Ag^+ , Pt^{2+} en Te^{4+} zachte zuren en ze zullen zeker de intermediaire base Br^- verkiezen boven de harde base H_2O ; ze vormen respectievelijk de complexen $[\text{AgBr}_2]^-$, $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ en $[\text{TeBr}_5]^-$. Als een intermediair zuur, zal Ni^{2+} het complex $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ vormen met de intermediaire base Br^- . In waterige oplossing zal echter een mengsel van deeltjes met als algemene formule $[\text{NiBr}_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{(n-2)-}$ gevormd worden, wat wijst op de competitie tussen Br^- en H_2O . De harde zuren As^{3+} en Ti^{4+} vormen enkel gehydrateerde deeltjes of oxyanionen in waterige oplossing. Dit wil zeggen dat ze de harde base H_2O verkiezen boven de intermediaire base Br^- . Er is geen aanduiding voor een As-Br of een Ti-Br binding in water, alhoewel verbindingen zoals AsBr_3 en TiBr_4 in andere solventen kunnen bereid worden.

Het HSAB-concept is ook nuttig om kwalitatieve schattingen te maken over de oplosbaarheid van ionische zouten in water en in zekere mate ook voor de oplosbaarheid in

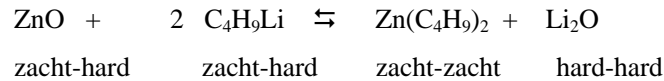
andere solventen (alhoewel niet veel andere solventen een voldoende grote solvatatie-energie kunnen leveren om ionische verbindingen op te lossen). In waterige oplossingen is het O-atoom van H₂O het donoraatoom. Aangezien zuurstof sterk elektronegatief is, is water een harde base. Een watermolecule is echter niet zo hard als het fluoride-ion, alhoewel het veel harder is dan de andere halogenide-ionen. Daarom is de oplosbaarheid van fluoriden in water vaak sterk verschillend van de oplosbaarheid van de andere halogeniden, op een manier die consistent is met het HSAB-principe. Beschouw de gegevens in Tabel 1.4 voor de oplosbaarheid van lithium- en zilverhalogeniden. In de vaste toestand hebben alle acht verbindingen metaalionen die symmetrisch door halogeniden omgeven zijn. Men kan deze verbindingen als ionische verbindingen beschouwen. Om een verbinding in water op te lossen, moeten de halogenideliganden verplaatst worden door de base H₂O. Het lithiumion is een hard zuur en zal de harde base F⁻ verkiezen boven de minder harde base H₂O. Het lithiumion zal echter de relatief harde base H₂O verkiezen boven de zachtere basen Cl⁻, Br⁻ en I⁻. Men kan dus op deze manier de lage oplosbaarheid van LiF rationaliseren in vergelijking met de grote oplosbaarheden van LiCl, LiBr en LiI. Anderzijds verkiest het zachte zuur Ag⁺ de zachtere basen Cl⁻, Br⁻ en I⁻ boven de harde base H₂O, maar AgF lost in water op, eerder dan in het kristalrooster te blijven met de hardere F⁻-ionen. Het is ook interessant om de oplosbaarheden van TlBr en TlBr₃ te vergelijken. Hierbij verschillen de verbindingen enkel in oxidatietoestand van het metaal. De oplosbaarheid van TlBr in H₂O is slechts 0,24 g/L, terwijl de oplosbaarheid van TlBr₃ 322 g/L bedraagt. Aangezien Tl⁺ een zeer zacht zuur is, is het niet verwonderlijk dat het in het kristalrooster met de zachte Br⁻ basen blijft, eerder dan een solvatatiesfeer met harde H₂O basen te vormen. Tl³⁺ is veel harder en verkiest hydratatie boven de Br⁻-basen in het kristalrooster.

Tabel 1.4. Oplosbaarheden van lithium- en zilverhalogeniden in water (g zout/100 mL water) bij kamertemperatuur.

Ion	F⁻	Cl⁻	Br⁻	I⁻
Li ⁺	0,27	64	145	165
Ag ⁺	182	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷

Eén van de moeilijkheden van het HSAB-principe is dat de adjectieven “hard” en “zacht” niet hetzelfde betekenen als “sterk” en “zwak”. Dit maakt het moeilijk om de sterkte van harde en zachte zuren en basen te kwantificeren. Bijvoorbeeld: OH⁻ is een sterkere base dan H₂O, maar nochtans zijn ze beide harde basen. Mg²⁺ is een sterker Lewiszuur dan Na⁺, maar toch zijn het beide harde zuren. Bijgevolg moet men ook de inherente zuur-base sterkten beschouwen als men het HSAB-principe wil toepassen. Een zuur of een base kan hard of

zacht zijn, maar tegelijkertijd is het zwak of sterk. De sterkte van een zuur of base kan belangrijker zijn dan de hard-zacht eigenschappen, maar beiden moeten tegelijkertijd beschouwd worden. Als twee zachte basen met elkaar in competitie treden om zich aan eenzelfde zuur te binden, zal degene met de sterkere basesterkte worden bevoordeeld, tenzij er aanzienlijke verschillen in hardheid optreden. Beschouw als voorbeeld de volgende reactie:



Het evenwicht is hierbij naar rechts verschoven. De twee zacht-hard combinaties reageren met elkaar ter vorming van een hard-hard en een zacht-zacht combinatie, alhoewel ZnO is samengesteld uit het sterkste zuur (Zn^{2+}) en de sterkste base (O^{2-}). Het is een regel dat hard-hard combinaties energetisch voordeliger zijn dan zacht-zacht combinaties.

Het HSAB-principe kan enkel toegepast worden als er meerdere reactiemogelijkheden zijn. Wanneer er slechts één reactiemogelijkheid bestaat, kunnen ook hard-zacht combinaties gevormd worden. Dit wordt uit volgend voorbeeld duidelijk. Al^{3+} is een hard Lewiszuur, OH^- is een harde Lewisbase en S^{2-} is een zachte Lewisbase. Bijgevolg zal Al^{3+} in een alkalische sulfide-oplossing $\text{Al}(\text{OH})_3$ vormen en er ontstaat geen Al_2S_3 . Daarentegen zal aluminiummetaal wel met zwavelpoeder ter vorming van Al_2S_3 reageren, omdat er geen andere reactiemogelijkheid is. Al_2S_3 wordt door toevoeging van water ontbonden: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{S}$.

Het HSAB-principe is ook van belang in de systematische mineralogie. Het verklaart waarom alle in de natuur voorkomende sulfidemineralen met slecht één kation allen zachte of intermediaire kationen bevatten, eerder dan harde kationen. Voorbeelden van zulke sulfidische mineralen zijn PbS (galeniet), ZnS (sfaleriet), CdS (greenockiet), HgS (cinnaber) en FeS_2 (pyriet of markasiet). Als er in sulfiden harde kationen voorkomen, dan is dat enkel als ondergeschikte component in zeldzame mineralen zoals rasvumiet, KFe_2S_3 . In mineralen komen harde kationen bijna enkel in combinatie met harde anionen voor. Voorbeelden zijn CaCO_3 (calciet of aragoniet), SiO_2 (kwarts), TiO_2 (rutiel, anataas of brookiet) en CaF_2 (fluoriet). Anionen met een intermediaire hardheid zoals het chloride-ion kunnen mineralen vormen met allerlei soorten kationen, gaande van harde kationen zoals Na^+ in NaCl (haliet), over intermediaire kationen zoals Mn^{2+} in MnCl_2 (scacchiet), tot zachte kationen zoals Hg_2^{2+} in Hg_2Cl_2 (calomel).

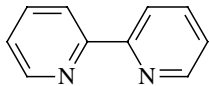
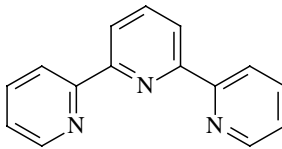
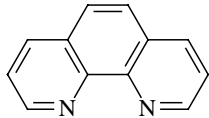
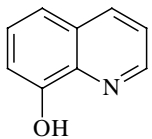


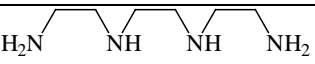
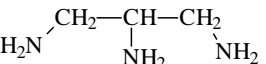
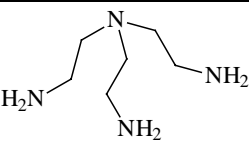
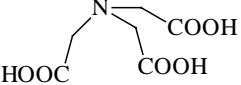
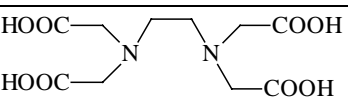
2 Coördinatiechemie I: Structuur en Isomeren

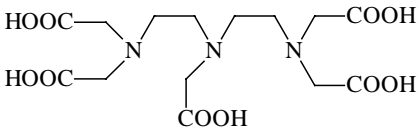
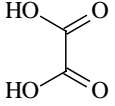
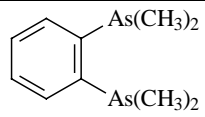
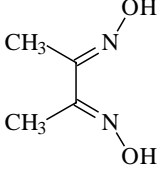
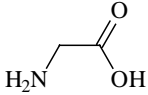
2.1 Definities

In de oorspronkelijke betekenis werd de term ‘*coördinatieverbinding*’ gebruikt voor *moleculen of ionen waarin een atoom A voorkomt, omringd door atomen B of atoomgroepen C in een groter aantal dan overeenkomt met de stoichiometrische valentie (het oxidatiegetal) van atoom A*. Het is echter gebleken dat de nomenclatuur die voor deze verbindingen binnen het kader van deze enge definitie door de IUPAC werd uitgewerkt, voor een veel grotere groep verbindingen kan worden aangewend. Daartoe dient de beperking ‘... in een groter aantal dan overeenkomt met de stoichiometrische valentie (het oxidatiegetal) van atoom A’ te worden geschrapt. Ten behoeve van de nomenclatuur kan dus iedere verbinding, gevormd door toevoeging van één of meer ionen en/of moleculen aan één of meer ionen en/of moleculen, als een coördinatieverbinding worden opgevat.

Het atoom A heet het *centrale atoom* en alle atomen die direct met het centrale atoom zijn verbonden, heten *coördinerende atomen*. Elk centraal atoom heeft een karakteristiek *coördinatiegetal* dat gelijk is aan het aantal atomen dat direct met het centrale atoom verbonden is. Kristallografen definiëren het coördinatiegetal van een atoom of een ion in een rooster als het aantal dichtstbijzijnde burens van het desbetreffende atoom of ion. De atomen B en de groepen C heten *liganden*. Een groep die meer dan één potentieel coördinerend atoom bevat, heet een *meertandig (polydentaat) ligand*. Het aantal potentieel coördinerende atomen wordt aangegeven met de termen *ééntandig (monodentaat)*, *tweetandig (bidentaataat)*,... In Tabel 2.1. worden een aantal veel voorkomende polydentaatliganden getoond. Een *chelaat(complex)* bevat een ligand dat aan éénzelfde centraal atoom is gebonden door middel van twee of meer coördinerende atomen. Een *bruggroep* of een *brugatoom* daarentegen is een ligand dat aan meer dan één centraal atoom is gebonden. Het samenstel van één of meer centrale atomen en hun liganden is een *coördinatie-eenheid*, die zowel een ongeladen molecule als een kation of anion kan zijn. In plaats van coördinatie-eenheid, spreekt men ook wel over *(metaal)complex*. Een *meerkernige eenheid* bevat meer dan één centraal atoom. Het aantal centrale atomen wordt met de termen *éénkernig*, *tweekernig*, *veelkernig*, ... aangeduid. De *coördinatiesfeer* van een complex bestaat uit de liganden die direct aan het centraal atoom zijn gebonden. Het belangrijkste verschil tussen een coördinatieverbinding en een organometaalverbinding is dat er in een coördinatieverbinding geen directe metaal-koolstofverbinding aanwezig is, terwijl dit bij een organometaalverbinding wel het geval is. Een belangrijke uitzondering zijn de cyanocomplexen, die als coördinatieverbindingen worden beschouwd. Daarentegen zijn carbonylcomplexen (met CO als ligand) type organometaalverbindingen.

Tabel 2.1. Overzicht van veel voorkomende polydentaatliganden.

Naam	Afkorting	Structuur
acetylaceton	Hacac	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$
2,2'-bipyridine	bpy of bipy	
2,2',6',2''-terpyridine	terpy	
1,10-fenantroline	phen (of fen)	
8-hydroxychinoline (8-hydroxyquinoline)	HQ	
ethyleendiamine	en	
diëthyleentriamine	dien	
triëthyleentetraamine	trien	
1,2,3-triaminopropaan	tap	
tris(2-aminoethyl)amine	tren	
nitrilotriazijnzuur	H ₃ nta	
ethyleendiaminetetra- azijnzuur	H ₄ edta	

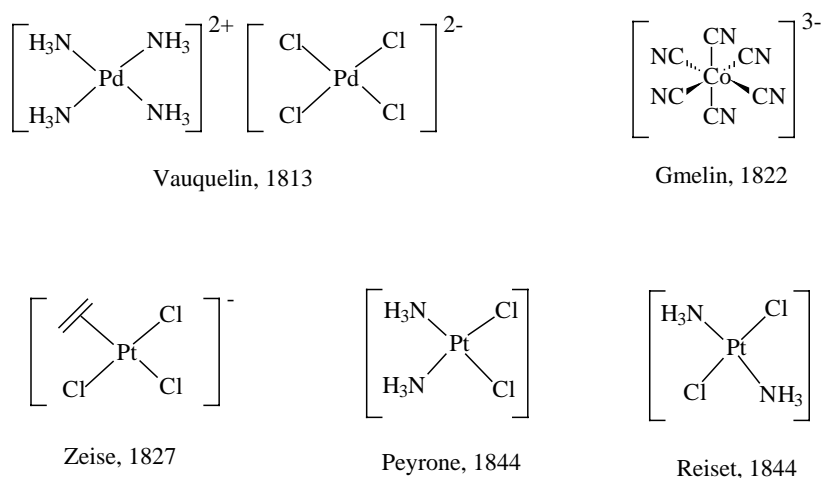
diëthyleentriamine- pentaazijnzuur	H ₅ dtpa	
oxaalzuur	H ₂ ox	
1,2- fenyleenbis(dimethylarsine)	diars	
dimethylglyoxim	H ₂ dmg	
glycine	Hgly	

2.2 Geschiedkundige aspecten

Hoewel de coördinatiechemie formeel pas sinds het einde van de 19^{de} eeuw dankzij het werk van Alfred Werner bestaat, zijn coördinatieverbindingen reeds veel langer bekend. Hierbij sprongen vooral hun opvallende kleuren in het oog. De eerste wetenschappelijk gedocumenteerde beschrijving van de vorming van een coördinatieverbinding werd in 1597 gegeven door de arts en alchemist *Andreas Libavius* uit Halle (Duitsland). Het gaat hier over de synthese van het tetraamminekoper(II) complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ door inwerking van een oplossing bestaande uit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en NH_4Cl op brons (een kopertinlegering). Libavius nam een blauwkleuring waar, maar hij isoleerde het gevormde product niet. De eerste geïsoleerde coördinatieverbinding was het ‘Berlijns Blauw’, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, dat gemaakt werd in 1704 door Diesbach en Dippel, en dat als blauw pigment werd gebruikt. De bereiding werd gedurende twintig jaren geheim gehouden en werd in 1724 gepubliceerd door John Woodward. De synthese ging uit van een mengsel van kaliumwaterstoftartraat, kaliumnitraat, houtskool, gedroogd en fijngewreven runderbloed, gecalcineerd ijzer(II)sulfaat, kaliumaluminiumsulfaat (kaliumaluin) en zoutzuur. Een nader onderzoek van het recept van Diesbach toonde aan dat het kaliumaluin niet noodzakelijk was, maar wel een ijzertzout, waardoor de belangrijke rol van ijzer bij de bereiding van deze verbinding duidelijk werd.

Tijdens de Franse Revolutie (1798) berichtte *Tassaert* over het ontstaan van een bruine oplossing bij de reactie van kobalt(II)chloride of kobalt(II)nitraat met een overmaat aan een waterige ammoniakoplossing. Hij kon deze waarneming niet verklaren. Zoals we tegenwoordig weten, gaat het hier over het hexaminekobalt(III) complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en Tassaert wordt daarom door een aantal historici als de ontdekker van deze stofklasse aangeduid.

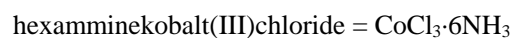
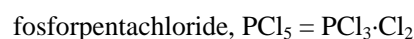
In het begin van de 19^{de} eeuw werd een hele reeks coördinatieverbindingen gesynthetiseerd en er werd een doelbewuste synthesesethodiek opgesteld. De metaalcomplexen werden meestal naar hun ontdekker genoemd, zoals het *zout van Zeise* (dat in werkelijkheid een organometaalverbinding is). Een aantal voorbeelden worden in Figuur 2.1 getoond. Met de Deen *Sophus Mads Jørgensen* (1837-1914) verscheen in 1878 wellicht de productiefste coördinatiechemicus van de 19^{de} eeuw op het toneel. Gedurende de volgende drie decennia synthetiseerde hij een zeer groot aantal coördinatieverbindingen, voerde hij o.a. ethyleendiamine als ligand in de coördinatiechemie in, en schiep hij de basis voor de coördinatie-theorie van de Zwitser *Alfred Werner* (1866-1919). Beide wetenschappers worstelden gedurende lange tijd met conceptuele problemen en hieruit ontstond een wetenschappelijke competitie die zeer vruchtbaar bleek te zijn.



Figuur 2.1. Enige naar hun ontdekker genoemde coördinatieverbindingen, met het jaar van de eerste synthese.

Tegen het einde van de 19^{de} eeuw bevond de anorganische structuurchemie zich in een diepe crisis. Het begrip ‘valentie’ had zich in de organische chemie als zeer nuttig bewezen voor de structurele classificatie van organische verbindingen. Het door *Friedrich August Kékulé von Stradonitz* (1829-1896) ingevoerde valentiebeprij (1858) vormde de basis voor de ontwikkeling van de theorie van het vierwaardige koolstof door *Jacobus*

Hendricus van 't Hoff en *Joseph-Achille Le Bel*. Onder 'valentie' verstond men de eigenschap van een element om zich te binden met een welbepaald aantal éénwaardige elementen (het aantal is gelijk aan de valentie) alsook wat men momenteel het *oxidatiegetal* noemt. Vóór Kékulé was de valentie een eigenschap van het atoom en daarmee een constante voor een bepaald element. Deze opvatting leidde zelfs bij eenvoudige verbindingen vaak tot verwarringen. Als men bijvoorbeeld voor fosfor een constante valentie III aannam, dan kwam men in de problemen om de chemische formule van fosforpentachloride te verklaren. Gelijkaardige problemen deden zich voor bij de hydraten en ammoniakadducten van de transitie-metaal-zouten. Kékulé voerde voor dergelijke verbindingen het begrip 'molecuulverbindingen' in, en stelde als schrijfwijze de tegenwoordig nog gebruikte 'puntformules' voor. Bijvoorbeeld:



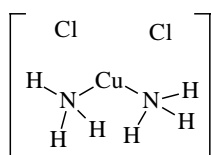
Deze schrijfwijze leek logisch, omdat fosforpentachloride thermisch ontbindt onder afgave van een chloormolecule, en 1 mol koper(II)sulfaatpentahydraat ontbindt onder afgave van 5 mol water. Het kobalt(III)complex ontbindt echter niet volgens het verwachte patroon, in de zin dat de gebonden ammoniakmoleculen niet alle door verhitting worden afgegeven. Men kan ook stabiele pentamine-, tetrammine-, triamminederivaten verkrijgen. Het concept van de constante valentie werd al snel door tijdgenoten van Kékulé als onhoudbaar ervaren en het werd opgegeven. Maar hiermee was het probleem van de structuur van transitie-metaalcomplexen nog niet opgelost.

De chemische formulering van de hydraten en amminecomplexen van de transitie-metalen behoorde tot de onopgeloste problemen van de op het einde van de 19^{de} eeuw weinig interessant uitziende anorganische chemie. De complexen van kobalt(III) en platina(II) werden in die periode intensief onderzocht door *Edmond Frémy* en door *Sophus Mads Jørgensen*. Beide onderzoekers werden door de buitengewone schoonheid van de kleuren van de transitie-metaalcomplexen aangetrokken. Dit wordt weerspiegeld in de door Frémy ingevoerde nomenclatuur voor de bekende amminekobaltcomplexen en deze nomenclatuur werd tot op het einde van de 19^{de} eeuw gebruikt (Tabel 2.2). Zo werden bijvoorbeeld *cis*- en *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ op basis van de respectievelijk violette en groene kleur als *violeo*- en *praseokobaltiaken* aangeduid. Als een veralgemening van deze schrijfwijze werden de hexaminecomplexen van de andere transitie-metalen ook als *luteo*-zouten aangeduid, of ze nu geel gekleurd waren of niet.

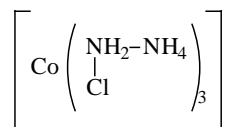
Tabel 2.2. Kleurnomenclatuur volgens Frémy (1852),
het eerste nomenclatuursysteem in de coördinatiechemie.

Prefix	Kleur	Voorbeeld
flavo	bruingeel	<i>cis</i> -[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] ⁺
croceo	geel/oranje	<i>trans</i> -[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] ⁺
luteo	geel	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺
purpureo	paars/rood	[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺
roseo	roos/rood	[Co(NH ₃) ₅ (H ₂ O)] ³⁺
praseo	groen	<i>trans</i> -[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺
violeo	violet/blauw	<i>cis</i> -[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺

De theoretische aanzet tot het begrip van de structurele opbouw van metaalcomplexen was te vinden in de in de organische chemie zo succesvol toegepaste grondprincipes van de tetraëdrisch gerichte ‘valenties’ van het vierwaardige koolstofatoom. Vooral twee concepten hebben vele van de vroegere experimentele studies op metaalcomplexen gestimuleerd. De eerste theoretische beschrijving van de amminecomplexen is afkomstig van de Schotse chemicus *Thomas Graham* (1805-1869), die de zogenaamde ‘*ammoniumtheorie*’ in zijn boek *Elements of Chemistry* (1837) voor het eerst formuleerde. Volgens deze theorie werden de aminemetaalcomplexen als gesubstitueerde ammoniumzouten voorgesteld. Zo stelde hij de structuur van het diamminekoper(II)chloride voor door de formule:

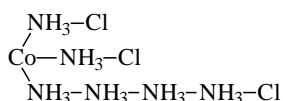


Volgens Graham bestond er een grote gelijkenis tussen waterstof en koper, en hij stelde voor dat een tweewaardig koperatoom een waterstofatoom op beide ammoniumkationen kon vervangen. Hierbij kon het complexe ‘cuprammoniumzout’ als een gesubstitueerd ammoniumchloride beschouwd worden. Deze voorstellingen werden tot in de tachtiger jaren van de 19^{de} eeuw door een hele reeks van eminente chemici verder uitgebreid en verfijnd. Zo stelde *August Wilhelm von Hofmann* de volgende structuur voor het hexamminekobalt(III)chloride voor:



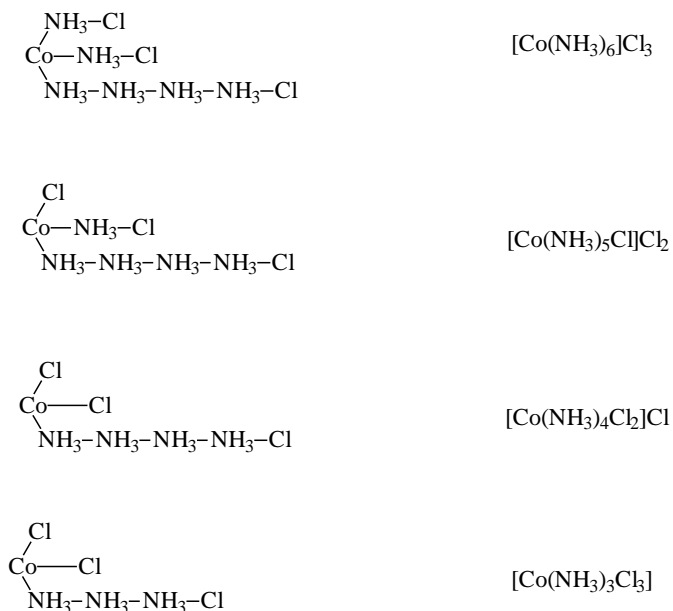
Deze structuur was een uitbreiding van het principe van Graham in zoverre dat de waterstofatomen van een ammoniumgroep niet enkel door metalen, maar ook door verdere ammoniumeenheden kunnen vervangen worden. Dit leidt tot een soort van ketenvorming bij complexen. Deze manier van formuleren kende veel bijval tot in 1886 Sophus Mads Jørgensen aantoonde dat ook pyridine, dus een tertiair ammine met koper, zilver en platina complexen kon vormen, zonder dat daarbij waterstofatomen moeten gesubstitueerd worden.

Jørgensen zelf was aanhanger van het structuurconcept dat door de Zweed *Christian W. Blomstrand* (1826-1897) in een invloedrijk boek *Die Chemie der Jetztzeit* werd voorgesteld. Dit concept werd vanaf 1870 onder de benaming ‘ketentheorie’ de meest invloedrijke en de meest geaccepteerde theorie voor de verklaring van de structuur van coördinatieverbindingen. Deze theorie was geïnspireerd op de door Kékulé voorgestelde formulering van diazoverbindingen waarbij de moleculehelften door directe binding tussen de stikstofatomen met elkaar verbonden waren. Een mogelijkheid waarbij de ‘normale valentie’ van het metaal in de amminecomplexen kon behouden blijven was door aanname van oligomere ammoniak(stikstof)ketens, waarbij het stikstofatoom als ‘vijfbindend’ werd geformuleerd. Bijvoorbeeld:



Hoewel de schrijfwijze van zulke formules tegenwoordig heel bizar lijkt, had deze theorie toch een stimulerende invloed op de experimentele coördinatiechemie, en zeker op de schitterende preparatieve studies van Jørgensen. Doel van deze studies was de bevestiging en de verdere uitbouw van de ideeën van Blomstrand. De werkwijze van Jørgensen kan worden geïllustreerd als weergegeven in Figuur 2.2. In de Jørgensenformules stellen de aan de ammoniakmoleculen gebonden chlooratomen zwak gebonden chloride-ionen voor (alhoewel hij het eigenlijke ionisch karakter niet vermeldde). Deze chloride-ionen kunnen bijvoorbeeld door zilverzouten neergeslagen worden, terwijl de direct aan het metaalgebonden chlooratomen zich als inert gedragen. Zoals men uit Figuur 2.2 kan afleiden kan de ketentheorie de eigenschappen van de eerste drie kobaltcomplexen verklaren, maar de theorie schiet tekort in het geval van het triamminecomplex. De toepassing van de schrijfwijze met ketens werd met toename van de complexiteit van de coördinatieverbindingen echter steeds

lastiger en lastiger, en men begon uit te kijken naar handigere alternatieven. Het is ironisch dat de systematische reeksen van gesubstitueerde kobaltcomplexen door Jørgensen de basis vormde voor de revolutionaire vernieuwing van de coördinatiechemie door Alfred Werner.



Figuur 2.2. Vergelijking tussen de formules gegeven door Jørgensen (links) en gegeven door Werner (rechts). Bij de Wernerformules gaat het telkens om octaëdrische complexen

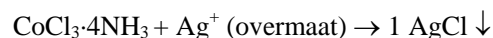
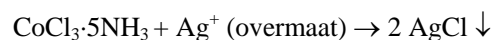
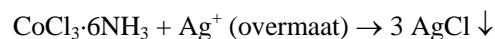
Het hier aangehaalde voorbeeld verduidelijkt de reeds hoger beschreven crisis waarin de anorganische structuurchemie zich op het einde van de 19^{de} eeuw bevond. De ketentheorie was steeds minder en minder in staat om de experimentele gegevens te verklaren en te ordenen. In 1893 verscheen in het *Zeitschrift für anorganische Chemie* het revolutionair artikel ‘*Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen*’ waarin Alfred Werner zijn nieuwe coördinatiechemie uit de doeken deed (*Z. anorg. Chem.* **1893**, 3, 267-330). Door de grote impact van deze publicatie wordt 1893 beschouwd als het geboortjaar van de coördinatiechemie.

Werner besteedde tijdens zijn onderzoek het meeste aandacht aan de reeks van kobaltzouten, omdat door het werk van Frémy en Jørgensen hiervoor heel wat experimentele gegevens beschikbaar waren. Men kende ten tijde van Werner vier ammoniakcomplexen van kobalt(III)chloride (Tabel 2.3). Het is interessant op te merken dat men twee verbindingen kende met de empirische formule $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, maar die verschillende eigenschappen hebben. Het belangrijkste verschilpunt is het verschil in kleur.

Tabel 2.3. Overzicht van de ten tijde van Werner bekende amminecomplexen van kobalt(III).

Complex	Kleur	Naam
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	geel	<i>luteo</i> -complex
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	paars	<i>purpureo</i> -complex
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	groen	<i>praseo</i> -complex
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	violet	<i>violeo</i> -complex

Daarenboven bemerkte Werner duidelijke verschillen in de reactiviteit van de chloride-ionen in deze vier verbindingen. Met een zilvernitraatoplossing werden verschillende hoeveelheden zilverchloride neergeslagen:



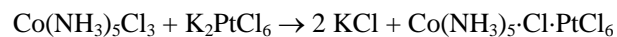
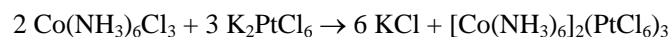
Uit het verband tussen het aantal gebonden ammoniakmoleculen en het aantal neergeslagen equivalenten zilverchloride, kwam Werner tot de regel dat de verbindingen $\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) af te leiden zijn van de verbindingen $\text{M}(\text{NH}_3)_6\text{X}_3$ door verlies van een ammoniakmolecule. Bij dit verlies treedt gelijktijdig een functiewisseling van de zuurrest op, waarbij de zuurrest nu niet meer als een vrij ion voorkomt, maar het lijkt alsof het aan het kobaltatoom verbonden is.

Vervolgens wees Werner op het feit dat voor een reeks van metalen zoals kobalt, nikkel, koper, renium en platina hun ammoniakzouten in drie subklassen konden verdeeld worden, afhankelijk of het metaal vier-, drie- of tweewaardig is: $\text{M}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$, $\text{M}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6\text{X}_3$ en $\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$. Elk van deze verbindingen kon ammoniak verliezen ter vorming van een nieuw ‘purpureo’-zout. Bijvoorbeeld:

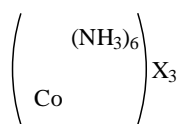


Wanneer deze reactie werd uitgevoerd, vond Werner dat één van de zuurresten ophield om ionisch te zijn. Dit kon aangetoond worden door de verschillende reacties met kaliumhexachloroplatinaat van de verschillende moeder- en dochterzouten. Terwijl de hexa-

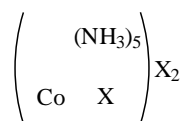
ammoniakverbinding een complex kobalt-platinazout deed neerslaan, was dit niet het geval voor het penta-ammoniakzout:



Het was deze tegenstrijdige vaststelling die Werner ertoe leidde om de ketentheorie te verlaten en de kobaltzouten op een ionische manier voor te stellen met de ammoniakmoleculen direct aan het metaal verbonden:

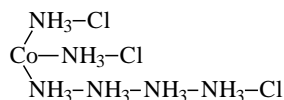


luteo

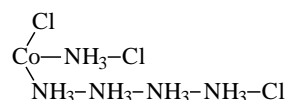


purpureo

eerder dan door de ketenformules van Jørgensen:

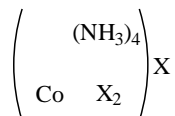


luteo

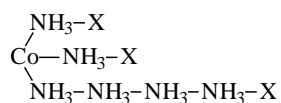


purpureo

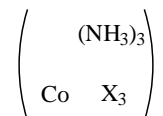
Als Werner het bij het juiste eind had, moest er een verder ionisch 'praseo'-zout mogelijk zijn:



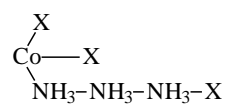
Maar dit was nog geen bewijs tegen Jørgensens ketenformule



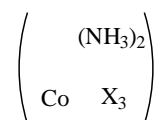
aangezien de eindstandige X in zijn keten ook ionisch was. Een sterker argument tegen Jørgensen was dat verwijdering van één of meer ammoniakmoleculen een niet-ionische verbinding leverde. Terwijl de schrijfwijze van Werner dit duidelijk maakte,



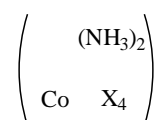
toonde de overeenkomstige Jørgensen-formule aan dat er nog een ionisch karakter te verwachten was:



Maar er werd geen neerslagvorming met K_2PtCl_6 waargenomen. Bovendien toonde de Jørgensen-formule aan dat het mogelijk moet zijn om nog een bijkomend ammoniakmolecule te verwijderen. Wanneer dit werd geprobeerd, vond men dat er in plaats van

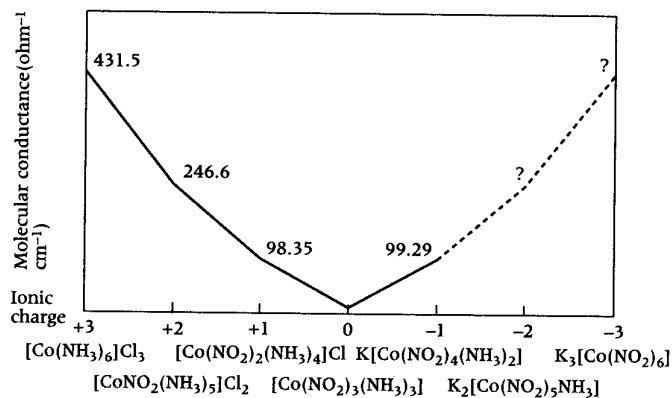


dat eenvoudigweg niet bestond, ammoniak steeds door een ander zuurradicaal werd vervangen ter vorming van een complex van de vorm:



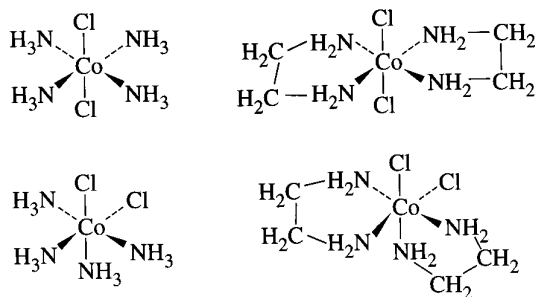
Het belangrijkste postulaat in de coördinatie-theorie is dat in deze rij van verbindingen het coördinatiegetal van kobalt gelijk aan zes blijft. Als in het complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ammoniakmoleculen worden uitgestoten, treden chloride-ionen in de plaats, en deze gedragen zich alsof ze covalent met het kobaltatoom verbonden zijn en niet meer als vrije chloride-ionen. Men kreeg hierdoor de verbindingen $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ en $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$. Wil men het gedrag van kobalt in complexen beschrijven, dan moet men niet alleen met de oxidatietoestand rekening houden, maar ook met het coördinatiegetal. Werner noemde de oxidatietoestand de *hoofdvalentie* en het coördinatiegetal de *nevenvalentie*. Werner verstond

dat deze formulering vereist dat men het aantal ionen in oplossing kent. Daarom voerde hij metingen van de elektrische geleidbaarheid op een groot aantal coördinatieverbindingen uit. Samen met de Italiaan *Arturo Miolati* (1869-1950) toonde Werner aan dat de molaire geleidbaarheden van coördinatieverbindingen tot nul daalden als opeenvolgende moleculen ammoniak werden vervangen in de reeks van $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ tot $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3](\text{NO}_2)_3$, om vervolgens terug te stijgen als het kation het anion werd in $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ (Figuur 2.3).

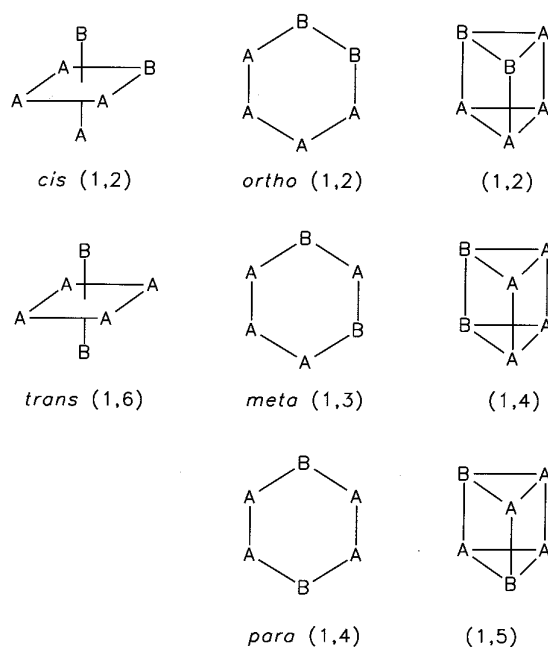


Figuur 2.3. Molaire elektrische geleidbaarheden in een reeks kobalt(III)zouten

Gestimuleerd door de visie van van 't Hoff over de ruimtelijke vorm van de moleculen, vroeg Werner zich af hoe complexen als MR_6 en MR_4 ruimtelijk konden weergegeven worden en wat de gevolgen hiervan voor hun chemische eigenschappen zijn. Werners nieuwe inzichten zorgden ervoor dat de anorganici ook stereochemisch begonnen te denken. Er is weinig overtuigingskracht nodig om in te zien dat de eenvoudigste manier om zes groepen rond het centrale metaal te schikken in MR_6 de octaëdrische schikking is. Het gevolg van deze structuur was het bestaan van twee geometrische isomeren, een *cis*- en een *trans*-vorm (Figuren 2.4-2.5).



Figuur 2.4. Trans-isomeren (boven) en cis-isomeren (onder) bij octaëdrische complexen

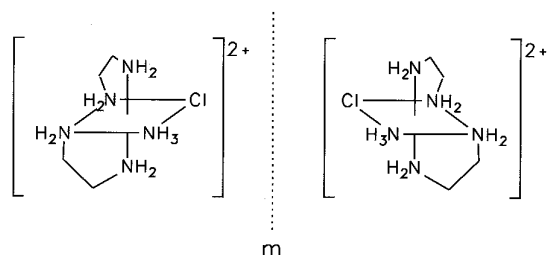


Figuur 2.5. Mogelijke isomeren bij complexen van het type MA_4B_2 voor de drie belangrijkste coördinatiegeometrieën. Experimenten tonen aan dat het geval van cis-trans isomerie bij octaëdrische complexen ook werkelijk kan gevonden worden.

Jørgensens experimenteel werk had reeds aangetoond dat de praseozouten van kobalt twee reeksen van verbindingen met ethyleendiamine vormden, de ene groen en de andere violet. Werner beschouwde dit als voorbeelden voor geometrische isomerie, hoewel Jørgensen deze gevallen had verklaard door gebruik te maken van de conventionele structuurtheorie door aan te nemen dat de valenties van kobalt in de drie bindingen niet gelijk waren. Op een gelijkaardige manier beweerde Werner dat de MX_4 complexen een vierkant-vlakke coördinatie vormen, zodat de platina(II)verbindingen $Pt(NH_3)_2Cl_2$ twee geometrische isomeren (*cis*- en *trans*-) zouden vertonen. Bij tetraëdrische complexen is in dit geval geen geometrische isomerie mogelijk. De twee isomeren van $Pt(NH_3)_2Cl_2$ waren reeds sinds 1844 bekend (zie hoger).

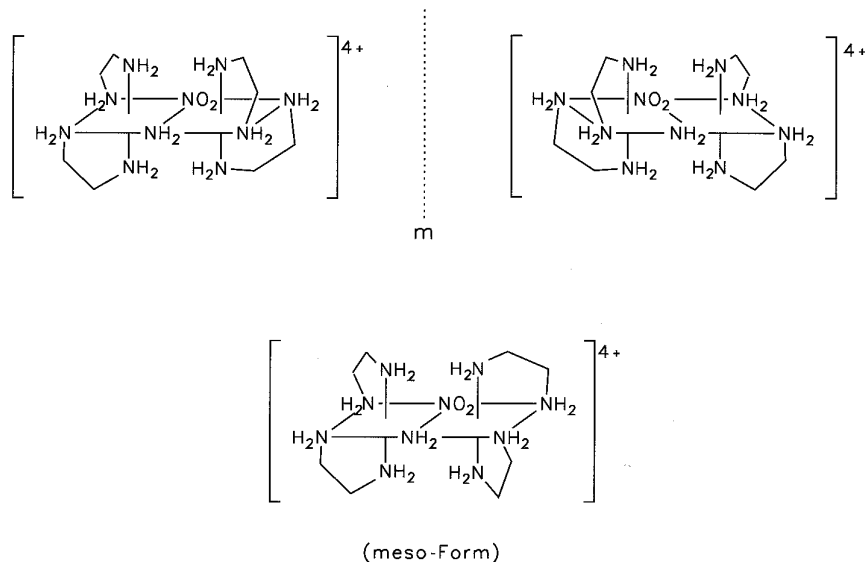
Een belangrijke experimentele ondersteuning voor het octaëdermodel was het bewijs van een geometrisch gevolg van de schikking van de liganden volgens een octaëder: de *synthese van optisch actieve metaalcomplexen*. Bij een geschikte keuze van de liganden (bijvoorbeeld bidentaalliganden) moet het mogelijk zijn om chirale verbindingen te verkrijgen, waarbij de scheiding van de isomeren een elegant bewijs voor de coördinatie-theorie vormde. Hoewel deze mogelijkheid reeds in 1899 in een publicatie van

Werner werd vermeld, duurde het tot 1911 vooraleer het experiment ook daadwerkelijk kon uitgevoerd worden. Werners Amerikaanse doctoraatsstudent *Victor L. King* verkreeg de scheiding van het racemaat van $[\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$ met behulp van (+)-broomkamfersulfonaat en leverde hiermee het definitieve bewijs voor de stereochemische gedachten van Werner (Figuur 2.6).



Figuur 2.6. Optische isomeren van $[\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$.

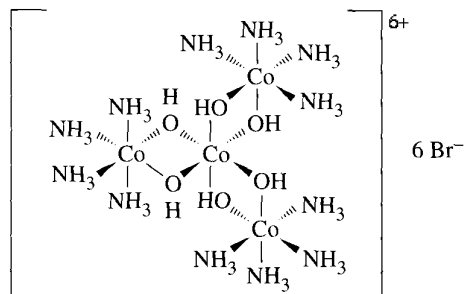
Chiraliteit kon ook voor meerkernige complexen worden aangetoond, bijvoorbeeld voor $[(\text{en})_2\text{Co}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NO}_2)\text{Co}(\text{en})_2]\text{X}_4$, dat zowel als een (+)(-)-enantiomeerpaar als ook in een meso-vorm voorkomt (Figuur 2.7).



Figuur 2.7. Optische isomeren van $[(\text{en})_2\text{Co}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NO}_2)\text{Co}(\text{en})_2]\text{X}_4$.

Een hoogtepunt van het werk op dit gebied is zeker de synthese en optische resolutie van het zuivere anorganisch chirale complex $\{[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\mu\text{-OH})_2]_3\text{Co}\}^{6+}$, waarmee bewezen kon worden dat asymmetrie een eigenschap van moleculen is die onafhankelijk van het element

koolstof is (Figuur 2.8). Dit complex wordt wel een “Werners hexol” genoemd. In 1913 kreeg Alfred Werner als eerste anorganicus de Nobelprijs Chemie voor zijn bijdragen tot de ontwikkeling van de coördinatiechemie.



Figuur 2.8. Het zuivere anorganische chirale complex $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\mu\text{-OH})_2]_3\text{Co}_6\text{Br}_6$

Verdere experimenten toonden aan dat tweewaardig platina complexen vormt met vier liganden, gerangschikt in een vierkant-vlakke geometrie. In deze geometrie bevinden de vier liganden zich op de hoekpunten van een vierkant. Zoals verderop besproken, kunnen vier liganden zich op twee volkomen verschillende manieren rond het centraal metaalatom schikken: als een vlak vierkant of als een tetraëder. Het voorkomen van een vierkant-vlakke geometrie werd aangenomen omdat er twee verschillende isomeren bekend zijn voor $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Indien dit complex een tetraëdrische coördinatie zou hebben, kan er maar één isomeer voorkomen.

De theorie van Werner over coördinatieverbindingen was gebaseerd op complexen die relatief traag in oplossing reageren en dus gemakkelijker te bestuderen zijn, zoals kobalt(III), rhodium(III), chroom(III), platina(II) en platina(IV). Onderzoek op meer reactieve verbindingen heeft hun gelijkenis met de origineel bestudeerde verbindingen aangetoond.

2.3 Isomerie

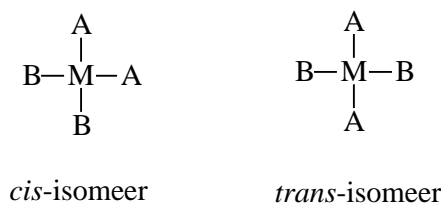
De variëteit aan coördinatiegetallen bij metaalcomplexen zorgt voor een groot aantal isomeren in vergelijking met organische verbindingen, zelfs als men het ligand identiek houdt bij het beschouwen van isomeren. Zo zijn bijvoorbeeld complexen van 1-aminopropaan en 2-aminopropaan isomeren, maar we beschouwen ze niet tijdens onze bespreking omdat er geen verschil in metaal-ligandbinding optreedt. We zullen onze discussie beperken tot isomeren met dezelfde liganden in een verschillende geometrie gerangschikt. Het aantal mogelijke isomeren neemt toe met stijgend coördinatiegetal, maar we zullen hier vooral de veel voorkomende coördinatiegetallen 4 en 6 beschouwen.

In de coördinatiechemie bestaan verschillende vormen van isomerie. *Hydraat*isomerie en *solvent*isomerie, *ionizatie*-isomerie en *coördinatie*-isomerie zorgen voor het bestaan van verschillende complexen voor eenzelfde brutoformule. De namen duiden aan of het solvent, de anionen of andere coördinatieverbindingen het uitwisselbare deel in de structuur van het metaalcomplex vormen. De term *verbinding*isomerie wordt gebruikt voor gevallen waarbij binding optreedt via verschillende atomen van eenzelfde ligand. *Stereo*-isomeren zijn over het algemeen onderscheiden van andere isomeren, alhoewel het slechts speciale gevallen zijn van isomeren met een verschillende moleculaire vorm, maar met dezelfde liganden.

2.3.1 Stereo-isomerie

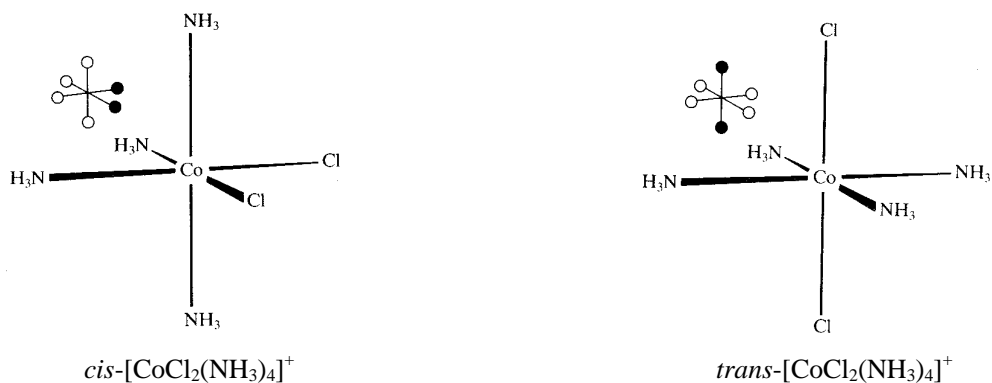
Stereo-isomeren omvatten *cis*- en *trans*-isomeren, chirale isomeren, verbindingen met verschillende conformaties van chelaatringen, en andere isomeren die enkel verschillen in de geometrie van aanhechting van de liganden aan het metaalcentrum. Zoals hogerop vermeld, leverde de studie van stereo-isomeren veel van de experimentele bewijzen die door Werner werden gebruikt om de coördinatiechemie te ontwikkelen en te verdedigen.

Vierkant-vlakke complexen die *cis*- en *trans*-isomeren vertonen zijn heel gewoon. Hierbij is platina(II) het meest bestudeerde metaalion. *Cis*- en *trans*isomerie komt voor bij vierkant-vlakke complexen van het type $[MA_2B_2]$ (Figuur 2.9). Het complex met dezelfde liganden op aangrenzende hoekpunten van het vierkant wordt het *cis*-isomeer genoemd, en het complex met dezelfde liganden op overstaande hoekpunten wordt het *trans*-isomeer genoemd. Voorbeelden zijn de $[PtCl_2(NH_3)_2]$ -isomeren. Het *cis*-isomeer wordt in de geneeskunde tegen tumoren gebruikt, en is onder de benaming *cisplatin* bekend (zie Hoofdstuk 4). Chelaatringen kunnen ervoor zorgen dat een complex de *cis*-structuur aanneemt, omdat het chelerend ligand te klein is om de *trans*-posities te overspannen. Deze complexen kunnen eenvoudig van elkaar worden onderscheiden, aangezien het *cis*-isomeer een dipoolmoment bezit en het *trans*-isomeer niet. Voor het *cis*-isomeer hebben we enkel geen totaal dipoolmoment in het onwaarschijnlijke geval dat de dipoolmomenten van de bindingen M-A en M-B even groot zijn.

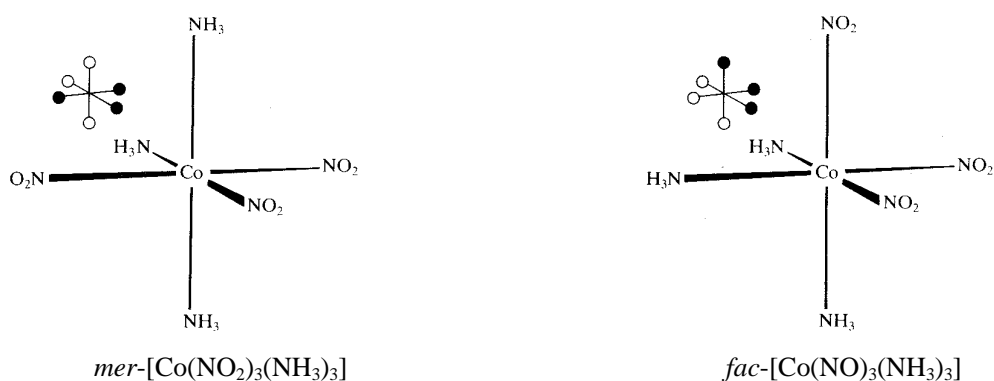


Figuur 2.9. *Cis*- en *trans*-isomerie van vierkant-vlakke complexen.

Ook bij octaëdrische complexen komt *cis-trans* isomerie voor (Figuur 2.10). Zo kunnen de twee X-liganden in een complex ML_4X_2 op twee aangrenzende hoekpunten van de octaëder worden geplaatst om het *cis*-isomeer te geven. Als de X-liganden zich op de tegenoverstaande hoekpunten bevinden, hebben we het *trans*-isomeer. Bij complexen van het type ML_3X_3 zijn er twee mogelijkheden om de liganden in het complex ten opzichte van elkaar te schikken. Wanneer twee liganden van hetzelfde type *trans* ten opzichte van elkaar staan, en wanneer het derde zich er tussenin bevindt, spreekt men over een *mer*-isomeer (van 'meridional'). Als de drie liganden van hetzelfde type zich op de drie hoekpunten van een driehoek van de octaëder bevinden, dan heeft men het *fac*-isomeer (van 'facial') (Figuur 2.11).

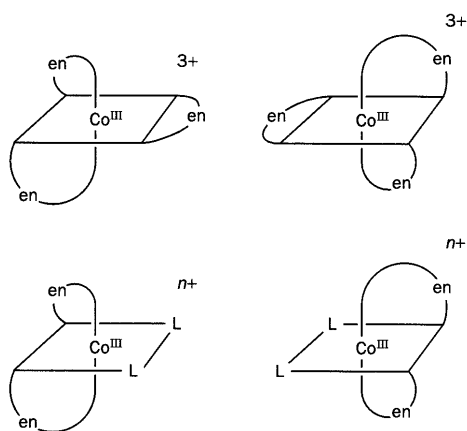


Figuur 2.10. *Cis-trans isomerie bij octaëdrische complexen.*



Figuur 2.11. *Fac-mer isomerie bij octaëdrische complexen.*

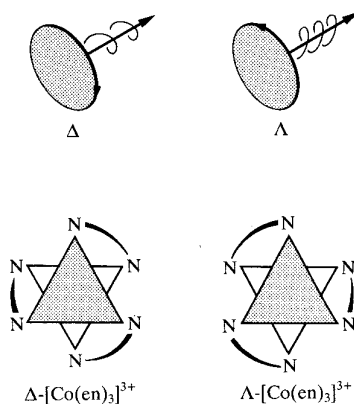
Optische isomerie kan als een bijzondere vorm van geometrische isomerie of als een afzonderlijk type van geometrie beschouwd worden. Optische isomerie wordt bij chirale moleculen waargenomen. Een molecule of een metaalcomplex is *chiraal* wanneer het niet op zijn spiegelbeeld kan gesuperponeerd worden. Hoewel voor octaëdrische complexen van het type $ML_aL_bL_cL_dL_eL_f$ aan deze voorwaarde voldaan is, is het zeer moeilijk om complexen van dit type te resolveren. In de praktijk wordt de studie van de optische activiteit bij transitietaalcomplexen tot octaëdrische complexen met chelerende liganden beperkt. *Optische activiteit* wordt ook waargenomen bij tetraëdrische en vierkant-vlakke complexen met chelerende liganden, maar de voorbeelden zijn zeldzamer. Om optische activiteit te kunnen waarnemen moet het complex kinetisch inert zijn. De conformatie moet immers gedurende tenminste enkele minuten stabiel zijn om het complex te kunnen resolveren. Deze voorwaarde beperkt de studie van optische isomeren grotendeels tot complexen van kobalt(III), chroom(III) en rhodium(III). Het paar van chirale isomere complexen die elkaars spiegelbeeld zijn (zoals een linker- en een rechterhand) worden *optische isomeren* genoemd. De twee spiegelbeeldisomeren vormen samen een *enantiomeer paar*. Optische isomeren zijn in staat om het polarisatievlak van lineair gepolariseerd licht over een welbepaalde hoek te draaien, waarbij het ene enantiomeer het vlak in één richting draait en het andere enantiomeer het vlak draait over dezelfde hoek in de andere richting.



Figuur 2.12. Complex $[Co(en)_3]^{3+}$ en $cis-[CoL_2(en)_2]^+$ ($L = \text{anion, bijv. Cl}$). Voor elk complex worden de twee optische isomeren weergegeven.

Kobalt(III) vormt met ethyleendiamine een violet en een groen paar van complexen, namelijk de *cis*- en *trans*-isomeren van dichloorbis(ethyleendiamine)kobalt(III), $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$. Het vormt ook het gele complex tris(ethyleendiamine)kobalt(III), $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Zoals getoond in Figuur 2.12 is het *cis*-isomeer van $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ chiraal en is het tris-complex $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ chiraal (ze hebben elk twee niet-superponeerbare spiegelbeelden). Het *trans*-isomeer van $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ heeft een spiegelvlak. Het is bijgevolg achiraal en niet optisch actief.

De absolute configuratie van chirale complexen wordt beschreven door zich in te beelden dat men kijkt langsheen de drietallige rotatie-as van het octaëdrische complex (zie Fig. 2.20) en te bepalen of de helix gevormd door de liganden links- of rechtsdraaiend is. Een linkse rotatie van de helix wordt aangeduid met Λ , een rechtse rotatie met Δ (Figuur 2.13).

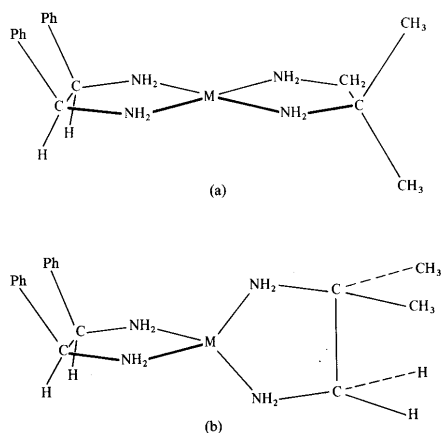


Figuur 2.13. Bepaling van de absolute configuratie van chirale octaëdrische complexen.

De aanduiding van de absolute configuratie moet onderscheiden worden van de experimenteel bepaalde richting waarover een isomeer het polarisatievlak van lineair gepolariseerd licht draait. Sommige Δ -verbindingen draaien het polarisatievlak in één richting en andere Δ -complexen in de andere richting, en de richting kan veranderen met de golflengte van het gebruikte licht. Het isomeer dat het polarisatievlak naar rechts draait (waargenomen door de waarnemer die naar de richting van de lichtbron kijkt) bij een welbepaalde golflengte, wordt aangeduid met *d*- of (+)-, terwijl het isomeer dat het polarisatievlak naar links draait met *l*- of (-)- wordt aangeduid.

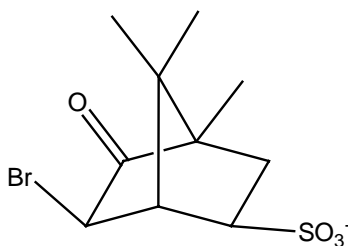
Optische isomerie treedt bij vierkant-vlakke complexen slechts zeer zelden op, aangezien de aanwezigheid van een spiegelvlak chiraliteit uitsluit. Een ongewone uitzondering komt voor in een geniaal experiment dat aantoonde dat palladium(II)- en platina(II)-complexen GEEN tetraëders vormen. Er bestaan bepaalde complexen met een

vierkant-vlakke omringing van het centrale metaalatom zonder dat er een spiegelvlak aanwezig is, waardoor de complexen chiraal zijn. Bij een tetraëdrische structuur zouden deze complexen een spiegelvlak hebben, dat door het metaalion en door beide stikstofatomen van het ligand 1,2-diamino-2-methylpropan (= "isobutyleendiamine") verloopt en waardoor de fenyl- en methylgroepen gespiegeld worden (Figuur 2.14). Aangezien in deze complexen de optische activiteit experimenteel werd bewezen, moet de omgeving van het metaalion vierkant-vlak zijn.



Figuur 2.14. Complexen van het ligand 1,2-diamino-2-methylpropan in (a) een vierkant-vlakke geometrie, en (b) in een tetraëdrische geometrie. In geval (a) is het complex chiraal, terwijl dit in geval (b) door de aanwezigheid van een spiegelvlak niet het geval is.

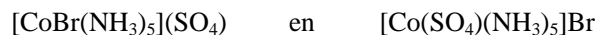
Optische activiteit is de enige uiting van chiraliteit wanneer één chiraal centrum in een molecule aanwezig is. Als er echter meer dan één chiraal centrum aanwezig is, worden ook fysische eigenschappen zoals smeltpunt en oplosbaarheid beïnvloed. Een methode om een paar van enantiomeren in de individuele isomeren te scheiden, is het bereiden van de *diastereomeren*. Dit zijn isomere verbindingen die twee chirale centra bevatten, waarbij één dezelfde absolute configuratie heeft in beide verbindingen en het andere centrum in de twee verbindingen een enantiomeer paar vormt. Aangezien diastereomeren verschillende fysische eigenschappen hebben, kunnen ze met conventionele scheidingsmethoden worden gescheiden. Zo kan de scheiding van Δ -[Co(en)₃]³⁺ en Λ -[Co(en)₃]³⁺ uitgevoerd worden door zouten te vormen met het natuurlijk voorkomend chiraal anion Δ -broomkamfersulfonaat (Figuur 2.15). De oplosbaarheid van (Δ -[Co(en)₃])(Δ -broomkamfersulfonaat)₃ verschilt van die van (Λ -[Co(en)₃])(Δ -broomkamfersulfonaat)₃. De twee diastereomeren kunnen door gefractioneerde kristallisatie worden gescheiden en vervolgens kunnen dan [Co(en)₃]³⁺ isomeren worden geïsoleerd door conversie in de overeenkomstige chloriden.



Figuur 2.15. Structuur van Δ -broomkamfersulfonaat.

2.3.2 Ionizatie-isomerie

Twee coördinatieverbindingen die verschillen in de verdeling van ionen tussen degene die direct met het metaalion zijn verbonden en diegene die als tegenionen in het kristal aanwezig zijn, noemt men *ionisatie-isomeren*:

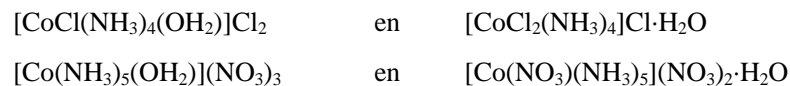


Het verschil tussen beide isomeren is analytisch aantoonbaar: een waterige oplossing van het eerste complex geeft een directe neerslagvorming met een bariumchlorideoplossing en het tweede complex met een zilvernitraatoplossing. Een ander voorbeeld is het paar $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]\text{Br}_2$ en $[\text{PtBr}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$.

2.3.3 Hydraat-isomerie

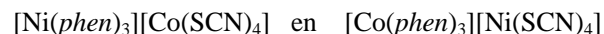
Hydraat-isomerie komt niet zo vaak voor, maar is vermeldenswaardig omdat het geleid heeft tot een zekere verwarring in de tijd voordat de Wernertheorie algemeen aanvaard werd. Watermoleculen kunnen met het centrale metaalion gecoördineerd zijn of ze kunnen roosterplaatsen in een kristal bezetten zonder nauw met een metaalion geassocieerd te zijn. Deze verschillen kunnen in *hydraat-isomerie* resulteren. Een klassiek voorbeeld van dit fenomeen zijn de verschillende goedgedefinieerde kristallijne verbindingen met de stoichiometrische samenstelling $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Op basis van het gehalte aan ionische chloride-ionen, kunnen drie verbindingen worden beschreven als $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (donkergroen), $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blauwgroen) en $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ (violet). Het bestaan van een vierde mogelijkheid $[\text{CrCl}_3(\text{OH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is nooit met zekerheid aangetoond. De drie isomeren kunnen gescheiden worden uitgaande van commercieel $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, waarbij de

belangrijkste component $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in de *trans*-configuratie is. Andere voorbeelden zijn :

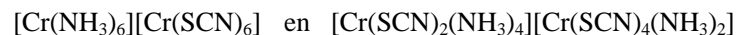


2.3.4 Coördinatie-isomerie

Wanneer zowel het kation als het anion in een ionische verbinding metaalcomplexen zijn, is het mogelijk dat de liganden tussen anion en kation worden uitgewisseld, zodat er chemisch verschillende deeltjes ontstaan. Dit type van isomerie is coördinatie-isomerie. Voorbeelden zijn:



Het is niet nodig dat de metalen in het kationisch en in het anionisch complex verschillend zijn:



2.3.5 Verbindingsisomerie

Sommige liganden met meer dan één heteroatoom hebben meerdere mogelijkheden om als monodentaatligand aan een metaalcentrum te binden. Een aantal reeds lang gekende voorbeelden zijn thiocynaat, SCN^- , en nitriet, NO_2^- . Metaalionen van Klasse A (harde Lewisuren) hebben de neiging om te binden aan het stikstofatoom van de thiocynaatgroep, terwijl metaalionen van Klasse B (zachte Lewisuren) de neiging hebben om via het zwavelatoom te binden. De energetische verschillen zijn meestal echter klein, en het solvent heeft een duidelijke invloed op de bindingswijze van het ligand. Iridium- en rhodiumcomplexen met algemene formule $[\text{M}(\text{NCS})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ vormen M-S bindingen in solventen met een grote diëlektrische constante en M-N bindingen in solventen met een lage diëlektrische constante. Er bestaan zelfs verbindingen waarin zowel M-SCN als M-NCS bindingen voorkomen, waarbij de M-NCS binding lineair is en de M-SCN binding gebogen aan het zwavelatoom. Deze gebogen binding duidt erop dat het M-SCN isomeer grote

sterische effecten ondervindt. Als thiocyanaat via het zwavelatoom gebonden is, spreekt men over een thiocyanato ligand. Als binding via het stikstofatoom gebeurt, spreekt men over een isothiocyanato ligand.

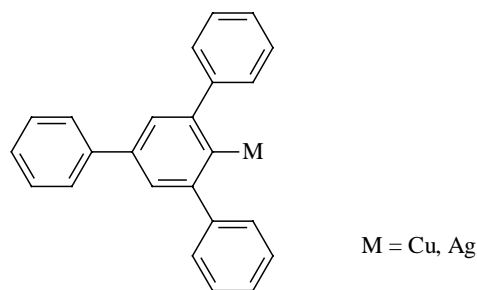
De nitrietisomeren van $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ werden door Jørgensen en Werner bestudeerd. Zij namen waar dat er twee verbindingen met dezelfde chemische samenstelling, maar met een verschillende kleur bestonden. De rode vorm heeft een lage stabiliteit en wordt gemakkelijk naar de gele vorm omgezet. Men dacht, op basis van vergelijking met verbindingen met een gelijkaardige kleur, dat de rode vorm het M-ONO nitrieto-isomeer was en de gele vorm het M-NO₂ nitro-isomeer. Deze veronderstelling werd later bevestigd. Verdere experimenten toonden aan dat de omzetting van de ene vorm in de andere een strikt intra-moleculair proces is, niet het resultaat van dissociatie van het NO₂⁻ ion, gevolgd door de vorming van een nieuwe binding.

2.4 Coördinatiegetallen en coördinatiepolyeders

Alfred Werner was de eerste die verstond dat het aantal liganden dat rechtstreeks aan het centrale metaalion gebonden is, een belangrijke eigenschap van coördinatieverbindingen is. Hij noemde dit aantal de *'nevenvalentie'* of *'secundaire valentie'*, maar tegenwoordig spreken we over het *'coördinatiegetal'*. Het coördinatiegetal is geen constante voor een gegeven metaalion. Bijvoorbeeld in het roze kobalt(II)chloride hexahydraat, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ is het coördinatiegetal zes en in de blauwe vorm $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ is het vier. Wanneer een coördinatieverbinding betrokken is bij een reactie waarbij een ligand door een ander wordt vervangen, is het coördinatiegetal van de intermediaire verbinding vaak verschillend van zowel het begin- als het eindproduct. Coördinatiegetallen zijn meer dan een handige methode om coördinatieverbindingen te klasseren: complexen van een gegeven transitietmetaalion met hetzelfde coördinatiegetal hebben vaak gelijkaardige magnetische en spectroscopische eigenschappen.

2.4.1 Lage coördinatiegetallen (CN = 1, 2, 3)

Coördinatieverbindingen met coördinatiegetal één zijn zeldzaam, behalve voor ionparen in de gasfase. Zelfs deeltjes in waterige oplossing die enkelvoudig gecoördineerd lijken te zijn, hebben gewoonlijk ook gebonden watermoleculen en hebben dus een coördinatiegetal groter dan één. Twee organometaalverbindingen met coördinatiegetal één zijn de koper(I)- en zilver(I)complexen van 1,3,5-trifenybenzeen (Figuur 2.16).



Figuur 2.16. Voorbeeld van een organometaalverbinding met coördinatiegetal 1.

Metaalcomplexen met coördinatiegetal twee zijn ook zeldzaam. Het best bekende voorbeeld is het complex ion dat gevormd wordt als men een zilverzout in een waterige ammoniakoplossing oplost: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Het Ag^+ -ion is een d^{10} -systeem (een gevulde, bolvormige subschil), zodat de enige elektronen die men moet beschouwen in de VSEPR-behandeling deze zijn die bindingen met de ammoniakliganden vormen. De structuur van dit complex is lineair: $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$. Ook alle andere complexen met coördinatiegetal twee zijn lineair: $[\text{CuCl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ en $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$. Merk op dat het hier gaat over complexen van Ag(I), Au(I), Cu(I) en Hg(II). Zelfs deze deeltjes kunnen met bijkomende liganden reageren ter vorming van complexen met een hoger coördinatiegetal:



De lage stabiliteit van tweevoudig gecoördineerde complexen ten overstaan van andere mogelijke structuren wordt mooi geïllustreerd door de cyanocomplexen. Terwijl zilver(I) en goud(I) discrete bis(cyano)complexen vormen, bestaat $\text{KCu}(\text{CN})_2$ uit een ketenstructuur waarbij koper(I) een coördinatiegetal drie heeft.

Een methode om een coördinatiegetal dat lager is dan de normale waarde voor een gegeven metaalion te verkrijgen, is gebruik te maken van liganden die heel volumineus zijn, zodat ze door sterische hinder verhinderen dat andere liganden het metaal kunnen naderen. Zo verlaagt het ligand $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ het coördinatiegetal van nulwaardig platina (gewoonlijk CN = 3 of 4) tot twee in $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$, waarbij de schikking P-Pt-P lineair is.

Het best gekarakteriseerde voorbeeld van een complex met coördinatiegetal drie is het $[\text{HgI}_3]^-$ -anion, waarbij de jodide-ionen gerangschikt zijn op de hoekpunten van een licht verstoorde driehoek met het kwikatoom in het centrum. Andere voorbeelden van drievoudig gecoördineerde complexen zijn $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ en het overeenkomstige chroomcomplex, en

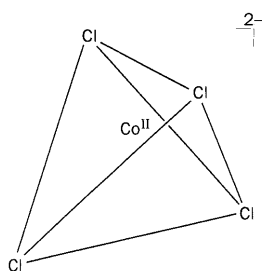
het complex dat gevormd wordt als koper(I)halogeniden in een waterige oplossing van thiouream worden opgelost: $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]$. Hoewel het hier meestal gaat om een planaire schikking van de liganden rond het metaal, bevindt in sommige gevallen het metaal zich een beetje boven het vlak. Het $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ heeft een perfect vlakke structuur. $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$, $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$, en $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]^+$ zijn drievoudig gecoördineerde goud(I)- en koper(I) complexen.

Stoichiometrie geeft op zich geen indicatie voor de aanwezigheid van coördinatiegetal drie. Zo zijn in kristallen van K_2CuCl_3 en Cs_2AlCl_3 tetraëders aanwezig die door brugvorming via een chloride tot oneindig lange ketens zijn verbonden. Daarentegen zijn er in de ketenstructuur $\dots\text{CN}-\text{Cu}(\text{CN})-\text{CN}\dots$ van $\text{KCu}(\text{CN})_2$ drievoudig gecoördineerde koperatomen aanwezig.

2.4.2 Coördinatiegetal 4

Coördinatiegetal vier is het eerste dat werkelijk belangrijk is bij coördinatieverbindingen. Het is eveneens het eerste waarbij we isomerie kunnen verwachten. De twee ideale coördinatiepolyeders met coördinatiegetal vier zijn de *tetraëder* en het *vierkant vlak*. Daarenboven kent men ook tussenvormen en verstoorde structuren.

Tetraëdrische complexen worden door sterische omstandigheden begunstigd, hetzij door de eenvoudige elektrostatische afstoting tussen geladen liganden, hetzij door de van der Waals afstoting tussen grotere liganden. In Figuur 2.17 wordt het tetraëdrische $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ complex getoond.



Figuur 2.17. Tetraëdrisch complex $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Tetraëdrische complexen komen vooral voor als er aan de volgende twee voorwaarden voldaan is: grote liganden (bijv. Cl^- , Br^- en I^-) en kleine metaalionen. Bij de metaalionen zijn drie gevallen te onderscheiden: (1) ionen met een edelgasconfiguratie zoals

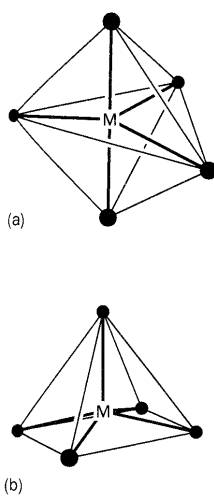
Be^{2+} (ns^0); (2) ionen met een pseudo-edelgasconfiguratie zoals Zn^{2+} en Ga^{3+} [$(n-1)d^{10}ns^0np^0$]; (3) ionen van transitie-metalen die niet in staat zijn om via kristalveldstabiliseringsenergieën andere structuren aan te nemen, zoals Co^{2+} (d^7). De tetraëder komt ook vaak voor bij transitie-metalen met een d^0 -configuratie (vooral bij oxo-deeltjes), bijvoorbeeld $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MnO}_4]^-$ en OsO_4 . De ionstraal speelt een belangrijke rol om te bepalen of een complex een tetraëdrische of een hogere coördinatie zal aannemen. Bij de transitie-metalen is het probleem ingewikkelder dan in het geval van de ionische verbindingen van de hoofdgropelementen met een gesloten valentieschil, omwille van de kristalveldstabiliseringsenergie die niet alleen van de ionstraal maar ook van andere factoren afhankelijk is. Naast de reeds vermelde systemen is het voorkomen van een tetraëdrische coördinatie bijna volledig beperkt tot complexen van elementen van de eerste transitie-metaalreeks ($3d$ -complexen). Ze zijn algemener voor hoge oxidatietoestanden en voor de elementen uit de tweede helft van de $3d$ -reeks, waar de effecten van contractie van de d -orbitalen meer uitgesproken zijn. De halogeenverbindingen MX_4 ($\text{M} = \text{Ti}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{M} = \text{V}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zijn tetraëdrisch in de vaste toestand en in de gasfase, maar de meeste andere titaan- en vanadiumverbindingen vertonen hogere coördinatiegetallen. Vele complexen van Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} en Ni^{II} vertonen een tetraëdrische coördinatie (Figuur 3.2). Deze vorm van coördinatie is echter afwezig bij chroom(III)- en kobalt(III)complexen, omwille van de sterke begunstiging van een octaëdrische geometrie door de kristalveldstabiliseringsenergie voor d^3 - en d^6 -ionen. Tetraëdrische complexen vertonen geen geometrische isomerie. Ze zijn echter potentieel chiraal, zoals een tetraëdrisch koolstofatoom. De eenvoudige vorm van optische isomerie, veroorzaakt door vier verschillende substituenten, zoals wij dit voor de meeste organische optisch-actieve verbindingen kennen, wordt slechts heel zelden bij coördinatieverbindingen waargenomen. De binding van de liganden in een tetraëdrisch complex is meestal te labiel om de optische enantiomeren te kunnen scheiden, d.w.z. de tetraëdrische complexen racemiseren te snel.

Vierkant-vlakke complexen zijn sterisch ongunstiger dan tetraëdrische. Grote liganden verhinderen door hun plaatsvereisten de vorming van dit type van complexen. Wanneer anderzijds de liganden klein genoeg zijn om een vierkant-vlak complex te vormen, dan kan door vorming van twee bijkomende σ -bindingen bijna zonder bijkomende repulsie een octaëdrisch complex worden gevormd. Vierkant-vlakke complexen kunnen bijgevolg maar door weinig metaalionen worden gevormd. De bekendste zijn de d^8 -systemen Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Co^+ , Rh^+ , Ir^+ en Au^{3+} , maar ook voor Cu^{2+} (d^9), Co^{2+} (d^7), Cr^{2+} (d^4) en zelfs Co^{3+} (d^6) zijn vierkant-vlakke complexen bekend. De voorwaarde voor vorming van een vierkant-vlak complex is de beschikbaarheid van sterke, sterisch niet te gehinderde liganden, die een voldoende sterke π -binding met het metaal vormen om het gebrek aan bindingsenergie te

compenseren dat ontstaat door de viervoudige in plaats van zesvoudige coördinatie. Zo vormt Ni^{2+} met cyanide-ionen een vierkant-vlak complex (cyaniden zijn goede π -acceptoren), terwijl met ammoniak en water octaëdrische complexen ontstaan, en met chloriden, bromiden en jodiden tetraëdrische complexen. Bij de grotere $4d$ - en $5d$ -metaalionen zijn de sterische vereisten minder uitgesproken en bovendien is de effectieve veldsterkte van de liganden groter. Hierdoor hebben de $4d^8$ - en de $5d^8$ -complexen bijna steeds een vierkant-vlakke coördinatiegeometrie. Voorbeelden zijn de anionen $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ en $[\text{AuCl}_4]^-$. De *cis-trans*-isomerie van vierkant-vlakke complexen van het type $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ werd reeds hogerop besproken.

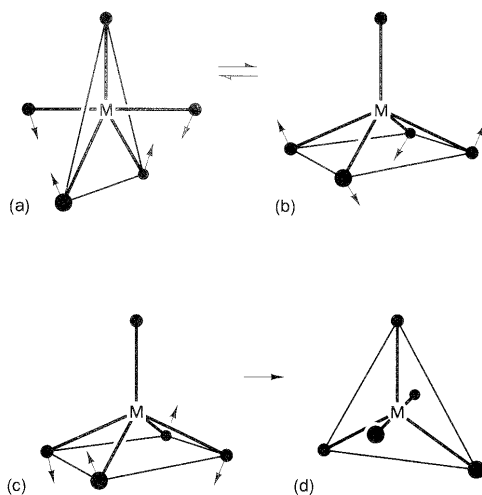
2.4.3 Coördinatiegetal 5

In het verleden dacht men dat verbindingen met coördinatiegetal vijf even zeldzaam waren als verbindingen met coördinatiegetal drie. In vele gevallen bleek immers dat complexen die op basis van hun stoichiometrie schijnbaar een vijfvoudige coördinatie deden vermoeden, in werkelijkheid een tetraëdrische coördinatie vertoonden. Zo komen in Cs_3CoCl_5 en in $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ discrete $[\text{MCl}_4]^{2-}$ tetraëders voor, naast niet-gebonden chloride-anionen. Het complex tussen kobalt(II)chloride en diëthyleentriamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) met de empirische samenstelling $[\text{CoCl}_2(\text{dien})]$ is niet een vijfvoudig gecoördineerd complex, maar een zout $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{2+}[\text{CoCl}_4]^{2-}$, dat octaëdrische kationen en tetraëdrische anionen bevat. Wanneer er uitsluitend elektrostatistische krachten zouden werkzaam zijn, dan zouden alle vijf-gecoördineerde verbindingen tot vier- en zes-gecoördineerde complexen disproportioneren. Aangezien echter covalente bindingen in de coördinatiechemie van groot belang zijn, bestaan er toch stabiele vijfvoudig gecoördineerde complexen.



Figuur 2.18. (a) Trigonale bipyramide en (b) vierkante piramide.

De ideale coördinatiepolyeders die men vindt bij complexen met coördinatiegetal vijf zijn de *trigonale bipyramide* en de *vierkante piramide* (Figuur 2.18). De trigonale bipyramide wordt verwacht voor liganden onder de invloed van zuivere elektrostatiche krachten, maar de energie van de trigonale bipyramide is slechts weinig lager dan die van de vierkante piramide. Naast de kleine energieverschillen tussen deze twee grensgevallen is ook de activeringsenergie voor omzetting van de ene vorm in de andere laag. Dit leidt tot twee belangrijke gevolgen: stereochemische non-rigiditeit en structurele variatie. Een goed voorbeeld van stereochemische non-rigiditeit is het $\text{Fe}(\text{CO})_5$ molecuul. In de vaste toestand is de coördinatiepolyeder een trigonale bipyramide. In oplossing vindt er een snelle omzetting van een bepaalde trigonaal bipyramidale structuur naar een andere plaats, waarschijnlijk via een intermediaire structuur met een vierkant piramidale coördinatie. Het proces leidt tot een uitwisseling tussen de axiale en equatoriale posities. Ook het PF_5 molecuul gedraagt zich op éézelfde manier. Men noemt dit proces van omzetting van de ene trigonaal bipyramidale vorm in de andere een *Berry-pseudorotatie* (Figuur 2.19).

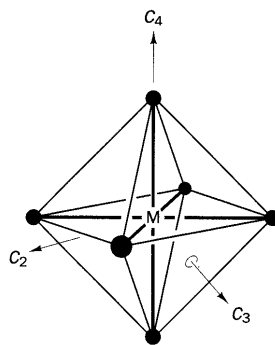


Figuur 2.19. *Berry-pseudorotatie. Bij de pseudorotatie worden de equatoriale en axiale liganden in een trigonale bipyramide uitgewisseld.*

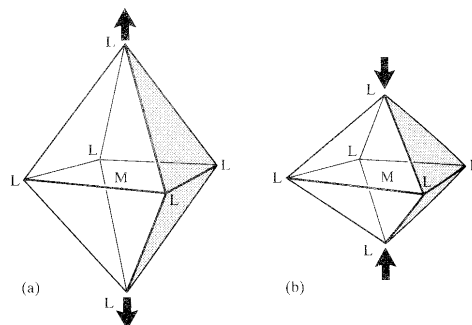
Structurele onregelmatigheden zijn eerder de regel dan de uitzondering bij vijfgecoördineerde complexen. Slechts een beperkt aantal complexen waarbij alle liganden identiek zijn (= *homoleptische complexen*) vertonen de ideale geometrie, bijvoorbeeld $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$. Wanneer er meer dan één type ligand aanwezig is (= *heteroleptische complexen*), dan is de coördinatiegeometrie altijd onregelmatig. Een voorbeeld is $\text{VO}(\text{acac})_2$.

2.4.4 Coördinatiegetal 6

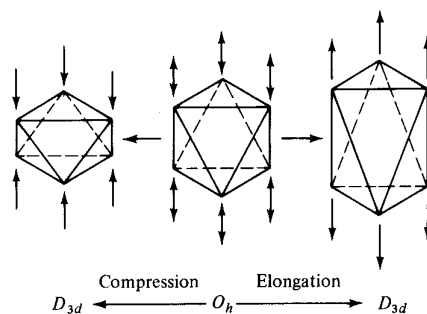
Coördinatiegetal zes met octaëdrische geometrie is de meest voorkomende van alle coördinatiegetallen (Figuur 2.20). Alle elementen uit de eerste transitiemetaalreeks (3d-elementen), met de uitzondering van koper, vormen regelmatige octaëdrische complexen in één of meerdere van hun oxidatietoestanden. Koper(II) vormt zesgecoördineerde complexen, maar geen regelmatige octaëders (zie verder). De octaëder is de stabielste configuratie voor zes elkaar afstotende ladingen. Het is ook de geometrie die een maximale bezetting van de bindende en niet-bindende orbitalen toelaat in een aantal belangrijke elektronische configuraties. Voorbeelden van octaëdrische complexen zijn $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$, $\text{IrCl}_3(\text{PMe}_3)_3$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$. Hoewel de ideale octaëder bij vele coördinatieverbindingen voorkomt, vooral als alle liganden identiek en monodentaat zijn, treden er kleinere distorsies op als er kleine verschillen bestaan in de aard en elektronegativiteit van de liganden. Twee belangrijke distorsies, de tetragonale en de trigonale, zijn significanter. De *tetragonale distorsie* kan ontstaan door een uitrekking of een samendrukking van de octaëder volgens de viertallige as (Figuur 2.21). Uitrekking, door toename van de bindingsafstanden van twee liganden in *trans*-positie resulteert in een benadering van de vierkant-vlakke coördinatie (CN = 4). Dit effect is niet ongevoen voor koper(II)complexen, zoals $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. De *trigonale distorsie* ontstaat door een uitrekking of samendrukking volgens de drietallige as (Figuur 2.22). De isomerie van octaëdrische complexen werd hogerop in dit hoofdstuk besproken.



Figuur 2.20. Octaëder met weergave van de positie van de rotatie-assen

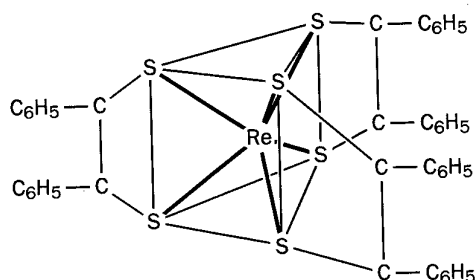


Figuur 2.21 Tetragonale distorsie bij een octaëder: (a) elongatie en (b) compressie



Figuur 2.22. Trigonale distorsie bij een octaëder

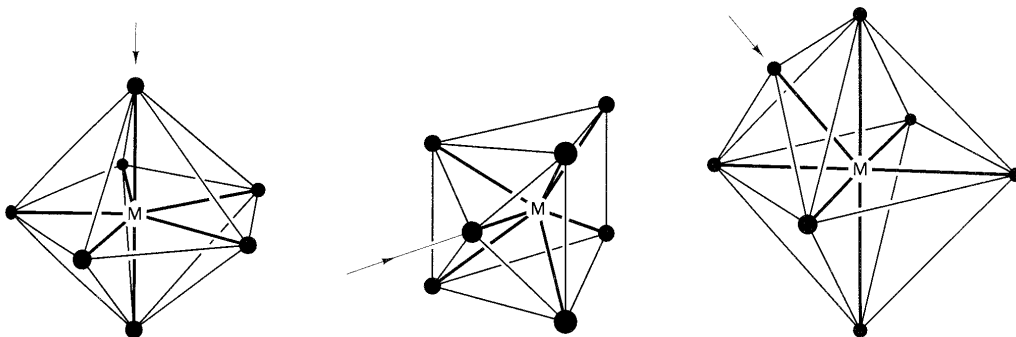
Een tweede mogelijke geometrie voor coördinatiegetal zes is het trigonaal prisma (Figuur 2.23). Dit komt slechts zelden voor en dan nog meestal met grote, polariseerbare ligandatomen zoals S, Se of een arylgroep. De eerst bekende voorbeelden van zulke complexen waren de dithioleencomplexen van Mo, W en Re. De octaëder is te beschouwen als een bijzondere vorm van een trigonaal antiprisma en kan in een trigonaal prisma worden omgezet door rotatie van het basis- en bovenzvlak over 60° ten opzichte van elkaar volgens de drietallige as. Omdat de elektronische repulsie groter is bij een trigonaal prisma dan bij een octaëder, komt de trigonaal prismatische structuur enkel voor in gevallen waarbij covalente binding belangrijk is.



Figuur 2.23. Trigonaal prismatisch reniumcomplex.

2.4.5 Coördinatiegetal 7

Drie ideale coördinatiepolyeders die bij complexen met coördinatiegetal zeven kunnen voorkomen zijn: de pentagonale bipyramide, het monogekapt trigonaal prisma en de monogekapte octaëder (Figuur 2.24). Deze drie coördinatiepolyeders verschillen structureel en energetisch slechts weinig van elkaar. De ene vorm kan gemakkelijk in de andere vorm worden omgezet. Zo is de structuur van $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ in $\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$ een pentagonale bipyramide, maar een monogekapt trigonaal prisma in $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$. Het anion $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ dat isoëlektronisch is met $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ komt voor als een monogekapte octaëder. In oplossing is de levensduur van een bepaalde vorm slechts heel kort. Exacte bepaling van de geometrie die door een bepaald complex met coördinatiegetal zeven wordt aangenomen, is enkel via X-stralendiffractie op monokristallen mogelijk. Hoewel zevensgecoördineerde complexen als kristallen uit de oplossing kunnen worden afgezonderd, ontbreekt een éénduidige karakterisering van de deeltjes in oplossing. Omdat de energieveranderingen bij een omzetting van een complex dat zevensgecoördineerd is naar een achtgecoördineerd complex klein zijn, kan solvatering van een schijnbaar zeven-gecoördineerd complex eenvoudig gebeuren. Dit leidt tot een complex met coördinatiegetal acht.

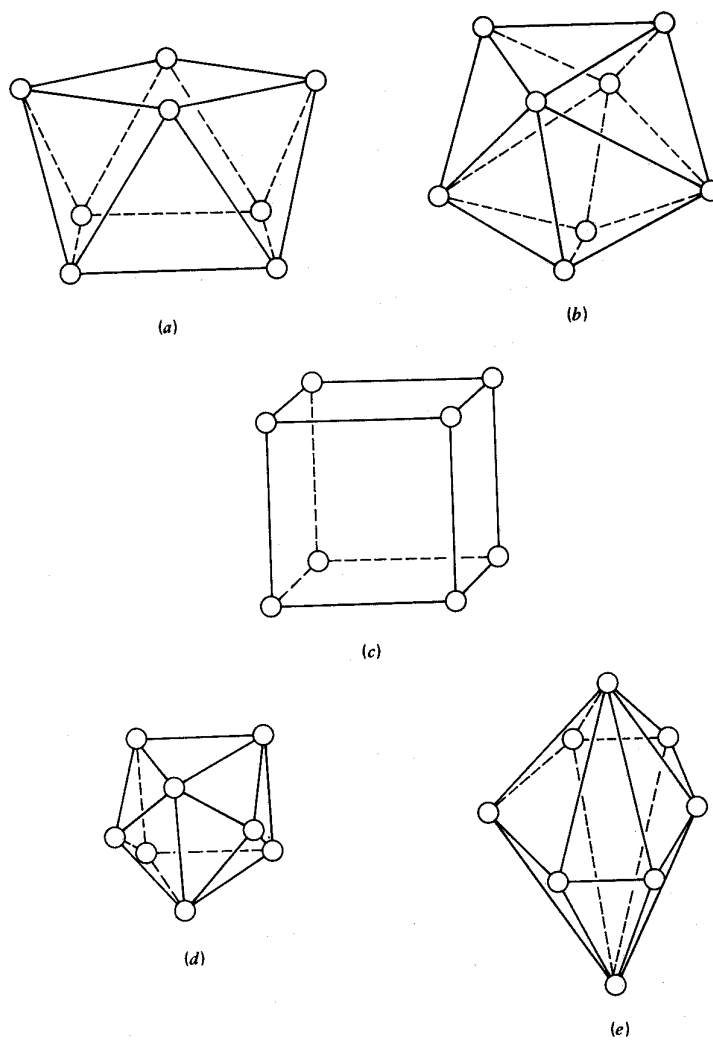


Figuur 2.24. Ideale coördinatiepolyeders voor coördinatiegetal zeven: de pentagonale bipyramide (links), het monogekapt trigonaal prisma (midden) en de monogekapte octaëder (rechts)

2.4.6 Coördinatiegetal 8

Slechts weinig voorbeelden van $3d$ -complexen met coördinatiegetal acht zijn bekend, omdat de ionstraal van de $3d$ -ionen M^{n+} te klein is om er acht liganden rond te schikken (sterische repulsie), maar meer voorbeelden zijn bekend bij de $4d$ - en $5d$ -complexen. Coördinatiegetal acht is echter heel algemeen voor de $4f$ -complexen (*lanthaniden* of *zeldzame*

aarden) en voor de $5f$ -complexen (*actiniden*). Dankzij de algemene beschikbaarheid van automatische X-stralendiffractometers kan nu éénduidig de geometrie van de complexen met een groot coördinatiegetal worden bepaald.

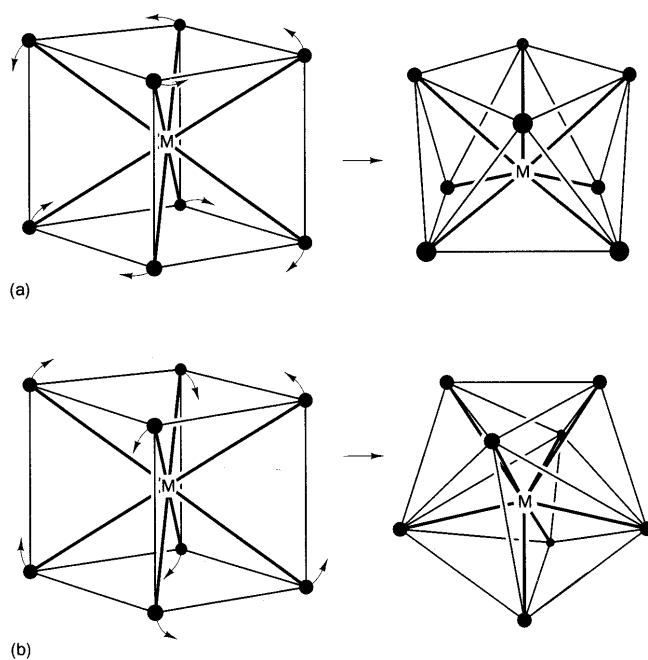


Figuur 2.25. Ideale coördinatiepolyeders voor coördinatiegetal acht; (a) vierkant antiprisma; (b) dodecaëder; (c) kubus; (d) tweevoudig gekapt trigonaal prisma; (e) hexagonale bipiramide.

Mogelijke coördinatiepolyeders met coördinatiegetal acht zijn: *kubus*, *vierkant antiprisma*, *dodecaëder*, *tweevoudig gekapt trigonaal prisma* en de *hexagonale bipiramide*. De polyeders worden in Figuur 2.25 weergegeven. Hoewel de kubus karakteristiek is voor de coördinatie van kationen en/of anionen in bepaalde ionische kristallen (bijv. CsCl , NaCl , CaF_2) wordt het nauwelijks gevonden in coördinatieverbindingen, omdat de inefficiënte

stapeling van de liganden rond het centraal metaalion in een heel sterke ligand-ligand repulsie resulteert. Een kubische coördinatie is aanwezig bij het $[\text{PaF}_8]^{3-}$ anion in Na_3PaF_8 en bij $[\text{UF}_8]^{3-}$ en $[\text{NdF}_8]^{5-}$. De hexagonale bipyramide met niet-equivalente axiale en equatoriale posities, komt voor bij uranylcomplexen, bijv. $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$, waarbij de liganden in de axiale posities de zuurstofatomen zijn van het lineaire uranylion. We vinden een hexagonale bipyramide ook bij de alkalicomplexen van de 18-kroon-6 kroonethers. Het tweevoudig gekapt trigonaal prisma komt voor in een beperkt aantal complexen, zoals $[\text{UF}_8]^{4-}$, $[\text{Nd}(\text{acac})_3(\text{OH}_2)_2]$, $[\text{Ho}(\text{isonic})_3(\text{OH}_2)_2]$, $\alpha\text{-}[\text{Ce}(\text{acac})_4]$, $\alpha\text{-}[\text{Th}(\text{acac})_4]$ maar in een groot aantal schijnbare voorbeelden, gaat het in werkelijkheid om vervormde dodecaëders of vierkante antiprisma's.

Veruit de meeste achtevoudig coördineerde complexen hebben ofwel een dodecaëder of een vierkant antiprisma als de coördinatiepolyeder. Bij de dodecaëder gaat het hier over de dodecaëder gevormd uit twaalf driehoeken, en niet over de dodecaëder met twaalf vijfhoeken. Elk van deze twee polyeders kan ontstaan gedacht worden uit een kubus (Figuur 2.26), maar geven een veel kleinere ligand-ligand repulsie dan bij de kubus. Het vierkant antiprisma kan uit de kubus gevormd worden door het basis- en bovenzvlak over 45° ten opzichte van elkaar te verdraaien. Om te zien hoe een dodecaëder uit een kubus wordt gevormd, kan men de kubus beter voorstellen als bestaande uit twee tetraëders die elkaar doordringen. Als nu één van de tetraëders volgens de S_4 -as wordt uitgerekt, terwijl de andere wordt samengedrukt, wordt er een dodecaëder gevormd. Het vierkant antiprisma en de dodecaëder kunnen beschouwd worden als grensgevallen die met een gelijke kans kunnen voorkomen, maar tussen deze twee grensgevallen kunnen heel veel verstoorde polyeders voorkomen, die elk maar weinig van elkaar in energie verschillen. Er is slechts een kleine distorsie nodig om het vierkant antiprisma om te zetten in een dodecaëder of in een tweevoudig gekapt trigonaal prisma. Omdat de bindingshoeken en bindingsafstanden in al deze gevallen niet veel van elkaar verschillen, is het vaak moeilijk om te besluiten welke coördinatiepolyeder in een gegeven kristal voorkomt, zeker als het om een verstoorde polyeder gaat. Voorbeelden van complexen met een vierkant antiprisma als coördinatiepolyeder zijn $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$, $[\text{TaF}_8]^{3+}$, $[\text{ReF}_8]^{2-}$, $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$, $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2]$. Voorbeelden van complexen met een dodecaëder als coördinatiepolyeder zijn $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$, $[\text{Ho}(\text{tropolonato})_4]^-$ en YPO_4 . Bij 3d-complexen met liganden met een kleine 'bijhoek' zoals nitraatgroepen (NO_3^-) of peroxygroepen (O_2^{2-}) kunnen dodecaëdrische complexen voorkomen: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, waarbij de twee zuurstofatomen van de nitraatgroep coördineren ter vorming van een vierledige ring en $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, waarbij beide zuurstofatomen coördineren ter vorming van een drieledige ring.

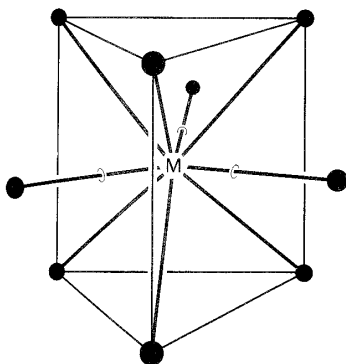


Figuur 2.26. Verband tussen de kubus en (a) vierkant antisprisma en (b) dodecaëder

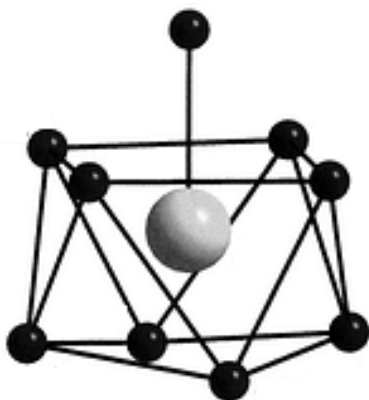
Al de geometrieën bij coördinatiegetal acht laten de mogelijkheid van stereoisomerie toe. Maar slechts in weinig gevallen zijn de isomeren ook werkelijk gescheiden en gekarakteriseerd. Dit is te wijten aan het feit dat het heel moeilijk is om de isomeren af te zonderen, omdat ze snel in elkaar worden omgezet. Dit is vooral een probleem bij de driewaardige lanthaniden, die labiele complexen vormen en dus een snelle liganduitwisseling vertonen.

2.4.7 Coördinatiegetal 9

De plaatsing van negen donorliganden rond een centraal metaalion vereist dat het metaalion groot is, en in de praktijk is coördinatiegetal negen beperkt tot de hydridocomplexen $[\text{TcH}_9]^{2-}$ en $[\text{ReH}_9]^{2-}$, en tot de lanthaniden en actiniden. Vaak zijn systemen van dit type polymeervormig. De twee ideale coördinatiepolyeders voor coördinatiegetal negen zijn het drievoudig gekapt trigonaal prisma (Figuur 2.27) en het monogekapt vierkant antiprisma (Figuur 2.28). De overgang tussen deze twee grensgevallen is eenvoudig en de transitie vereist slechts 0,1% van de totale energie van elk van de grensgevallen. Veel gehydrateerde zouten van de (lichte) lanthaniden vormen een drievoudig gekapt trigonaal prisma, bijv. $[\text{Nd}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$.



Figuur 2.27. Drievoudig gekapt trigonaal prisma.



Figuur 2.28. Monogekapt vierkant antiprisma

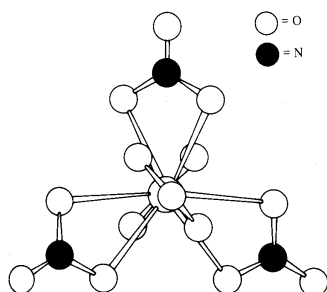
2.4.8 Coördinatiegetal 10 en hoger

Verbindingen met coördinatiegetal 10 en hoger zijn niet voor monodentaatliganden bekend, maar wel voor bepaalde chelaatcomplexen. Een mogelijke structuur is de ‘*dubbele trigonale bipyramide*’, waarbij vijf bidentaatliganden met een kleine ‘*bijhoek*’, zoals nitraat- of carbonaatgroepen, zich op de hoekpunten van een trigonale bipyramide bevinden. Een voorbeeld van zulke verbinding is het pentanitratocerium(III) anion, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ (Figuur 2.29). Een andere mogelijke coördinatiepolyeder met $\text{CN} = 10$ is het tweevoudig gekapt vierkant antiprisma.

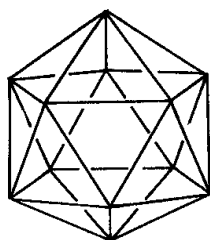
Coördinatiegetal elf is heel ongewoon, omdat er geen goede geïdealiseerde coördinatiepolyeders voor dit coördinatiegetal bestaan en de coördinatiegetallen 10 en 12 energetisch voordeliger zijn. In kristallen van $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, kunnen de $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{OH}_2)_3]$

eenheden op basis van de Th-O bindingsafstanden van de vier bidentaat NO_3^- groepen en de drie H_2O moleculen, beschouwd worden als vormende een monogekapt trigonaal prisma, op voorwaarde dat men elke NO_3^- groep maar één eenheid laat bijdragen tot het coördinatiegetal.

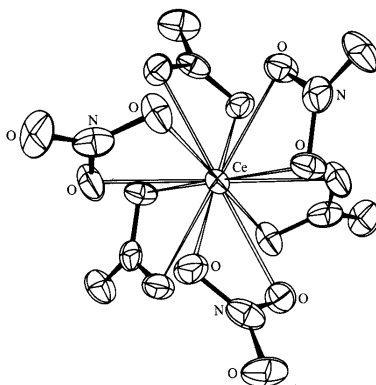
De ideale coördinatiepolyeder voor coördinatiegetal twaalf is de *icosaëder* (Figuur 2.30). De icosaëder bestaat uit 20 driehoekige vlakken die per 5 samenkomen in elk van de 12 hoekpunten. Deze coördinatiepolyeder komt voor bij heel grote metaalionen, en bij kleine bidentaatliganden met een kleine 'bijhoek', zoals NO_3^- . Voorbeelden van complexen met coördinatiegetal 12 zijn $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (Figuur 2.31) en $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$.



Figuur 2.29. Kristalstructuur van het pentanitratoceraat(III) anion, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$.



Figuur 2.30. Icosaëder.



Figuur 2.31. Kristalstructuur van het hexanitratoceraat(IV) anion, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$.

2.4.9 Algemeenheden over coördinatiegetallen

Men kan uit de experimentele gegevens over de coördinatiegetallen een aantal regels afleiden die specifiek leiden tot de vorming van complexen met een klein of een groot coördinatiegetal.

Factoren die een klein coördinatiegetal begunstigen zijn:

1. *Zachte liganden en metalen in een lage oxidatietoestand.* Deze factoren begunstigen een laag coördinatiegetal, aangezien hierbij de metaalionen elektronenrijk zijn en weinig neiging hebben om additionele elektronendichtheid van bijkomende liganden op te nemen. In plaats daarvan compenseren sterke π -bindingen gedeeltelijk het ontbreken van bijkomende σ -bindingen en verminderen ze gelijktijdig de elektronendichtheid op het metaalion.
2. *Grote, sterisch-veeleisende liganden.* Wanneer een complex coördinatief onverzadigd is, dan kan sterische hinder er voor zorgen dat er geen bijkomende liganden aan het metaalion kunnen coördineren.
3. *Tegenionen met een lage basiciteit.* Elk kationisch complex met een klein coördinatiegetal is als Lewiszuur een potentieel aanvalspunt voor een anionisch (basisch) tegenion. Om die reden kiest men anionen met een lage basiciteit en een gering coördinerend vermogen als tegenion. Een bekend voorbeeld is het perchloraat, ClO_4^- , dat echter gevaarlijk is wegens de vorming van explosieve metaalcomplexen. Een alternatief is het triflaaat (*trifluoromethaansulfonaat*), CF_3SO_3^- . Het triflaaat is niet explosiegevaarlijk. Ook de fluorocomplexen BF_4^- , PF_6^- en SbF_6^- worden vaak als tegenion gekozen omdat hun neiging om een fluoride-ion naar het kation over te dragen gering is. Dikwijls is het mogelijk om een chloride-ion aan het metaalion te onttrekken als men het complex met zilvertetrafluoroboraat, AgBF_4 , laat reageren. Het gevormde zilverchloride slaat neer en het zwak basische en hopelijk niet-coördinerende BF_4^- ion is dan een tegenion geworden.
4. *Metaalionen met een kleine ionstraal.* Liganden zullen meer sterische hinder ondervinden wanneer ze aan een klein metaalion dan aan een groot metaalion gebonden zijn.

Factoren die een groot coördinatiegetal begunstigen zijn:

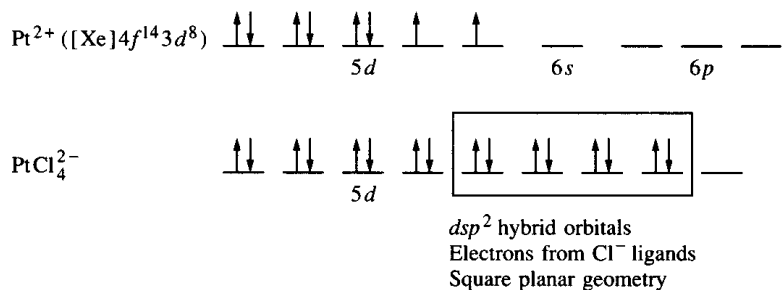
1. *Hoge oxidatietoestanden en harde liganden*, waardoor de elektrostatistische wisselwerking gemaximaliseerd wordt. Fluoride-ionen en zuurstofhoudende liganden stabiliseren hoge oxidatietoestanden omwille van hun grote elektronegativiteit heel goed.
2. *Liganden met beperkte plaatsvereisten*. Ook hiervoor zijn liganden met fluor en zuurstof heel geschikt.
3. *Grote kationen als tegenion*. Zelfs wanneer een metaalion in een hoge (formele) oxidatietoestand voorkomt, dan zorgt het grote aantal negatief geladen liganden er toch nog voor dat het metaalcomplex als een anion voorkomt ('aat'-complexen). Aangezien er bij grote coördinatiegetallen, zelfs al zijn de liganden klein, een groot ion ontstaat, kan een groot tegenion er voor zorgen dat het kristalrooster gestabiliseerd wordt. Een voorbeeld van zulk een groot kation is het tetrabutylammonium ion, $(C_4H_9)N^+$. Kleine polariserende kationen zoals Li^+ moeten worden vermeden, aangezien ze gemakkelijk een fluoride-ion of oxide-ion kunnen doen afsplitsen.
4. *Bidentaalliganden*. Een bijkomende waarneming is dat de hoge coördinatiegetallen vooral bij bidentaalliganden, eerder dan bij monodentaalliganden, voorkomen. Bijzonder geschikt om hoge coördinatiegetallen te verkrijgen, zijn de nitraationen, die bidentaataat zijn en een kleine 'bijhoek' vertonen.
5. *Metaalionen met een grote ionstraal*. Men kan meer liganden plaatsen rond een groot ion dan rond een klein ion.

3 Coördinatiechemie II: Chemische Binding

In dit hoofdstuk wordt er een overzicht gegeven van de verschillende theoretische modellen die de chemische binding in coördinatieverbindingen beschrijven. Achtereenvolgens worden de *valentiebindingstheorie* (VB-theorie), de *kristalveldtheorie* (KV-theorie) en de *ligandveldtheorie* (LV-theorie) die een uitbreiding van de moleculaire-orbitaaltheorie (MO-theorie) naar metaalcomplexen is, behandeld. Tenslotte wordt er ook een inleiding gegeven tot de magnetische eigenschappen van coördinatieverbindingen.

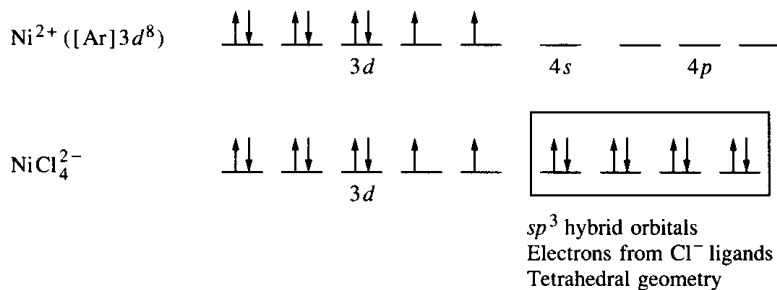
3.1. Valentiebindingstheorie (VB-theorie)

Vanuit het standpunt van de *valentiebindingstheorie* (VB-theorie) omvat de vorming van een complex de reactie tussen Lewisbasen (liganden) en een Lewiszuur (metaal of metaalion). Een chemische binding ontstaat door overlap van atomaire orbitalen van de deelnemende atomen. Door de overlap worden de elektronen in de bindingszone gelokaliseerd. Hierbij worden er *coördinatieve covalente bindingen* (*datieve bindingen*) gevormd tussen het metaal en de liganden. Dit is een bijzonder type van covalente binding waarbij de gedeelde elektronen afkomstig zijn van slechts één van de bindingspartners die de chemische binding vormen. De valentiebindingstheorie maakt gebruik van het concept van *hybridisatie* van *s*-, *p*- en *d*-valentieorbitalen om de waargenomen structuren en magnetische eigenschappen van de metaalcomplexen te kunnen verklaren. Zo zijn complexen van palladium(II) en platina(II) meestal viergecoördineerde verbindingen met een vierkant-vlakke geometrie en zijn deze complexen diamagnetisch. Ook voor nikkel(II)-complexen wordt er vaak een vierkant-vlakke coördinatie waargenomen. Aangezien de vrije ionen van zowel palladium(II), platina(II) en nikkel(II) in de grondtoestand een d^8 -configuratie hebben en diamagnetisch zijn, moet het bindingsmodel een verklaring geven voor de paring van elektronen in het complex en voor het voorkomen van ligand-metaal-ligandbindingen van 90° . *Linus Pauling* (1901-1994) suggereerde in 1931 dat dit mogelijk is via hybridisatie van één van de $(n-1)d$ -orbitalen, de ns -orbitalen en twee np -orbitalen ter vorming van vier equivalente dsp^2 -hybrideorbitalen, waarbij de lobben gericht zijn naar de hoekpunten van een vierkant. Deze orbitalen gaan σ -bindingen aan met orbitalen van de liganden. De bindingselectronen worden door de liganden geleverd. De acht *d*-elektronen die in het vrije ion verdeeld waren over de vijf *d*-orbitalen, worden als paren aan de vier ongehybridiseerde *d*-orbitalen toegewezen (Figuur 3.1).



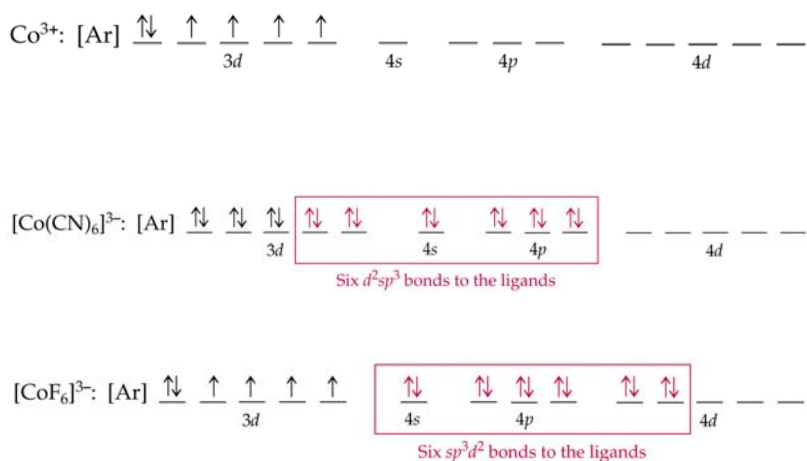
Figuur 3.1. Valentiebindingstheorie toegepast op het diamagnetische vierkant-vlakke complex $[PtCl_4]^{2-}$.

Nikkel(II) vormt met sommige liganden zoals het chloride-ion viergecoördineerde complexen die paramagnetisch en tetraëdrisch zijn. De valentiebindingstheorie neemt aan dat in deze gevallen de bezetting van de d -orbitalen in het complex dezelfde is als in het vrije ion, waardoor de mogelijkheid wordt uitgesloten dat de valentie d -orbitalen elektronenparen van de liganden opnemen. Hybride orbitalen van het type sp^3 of sd^3 (deze laatste omvatten d -orbitalen van het nd -type eerder dan van het $(n-1)d$ -type; het gaat dus over hoger liggende d -orbitalen) of een combinatie van beide hybridisaties zorgen voor een geschikte symmetrie om σ -bindingen met de liganden aan te gaan. De orbitaalbezetting toont aan dat er een paramagnetisch complex wordt gevormd (Figuur 3.2). De hier aangehaalde voorbeelden illustreren een nuttige vuistregel, die oorspronkelijk “*het magnetisch criterium van het bindingstype*” werd genoemd, en die toelaat om de geometrie van een viergecoördineerd d^8 -complex te voorspellen aan de hand van de experimenteel bepaalde magnetische eigenschappen. Volgens deze vuistregel zijn diamagnetische complexen vierkant-vlak en zijn paramagnetische complexen tetraëdrisch.



Figuur 3.2. Valentiebindingstheorie toegepast op het paramagnetische, tetraëdrische complex $[NiCl_4]^{2-}$.

Volgens de valentiebindingstheorie komt er bij zesgecoördineerde octaëdrische complexen een d^2sp^3 hybridisatie van het metaal voor. De specifieke d -orbitalen die de juiste symmetrie hebben om met de liganden σ -bindingen te vormen zijn de d_z^2 en $d_{x^2-y^2}$ orbitalen. Juist zoals bij de hierboven beschreven viervoudig gecoördineerde d^8 -complexen, maakt de aanwezigheid van ongepaarde elektronen in sommige octaëdrische complexen de valentie $(n-1)d$ -orbitalen onbeschikbaar om een binding aan te gaan. Dit is bijvoorbeeld het geval voor het $[\text{CoF}_6]^{3-}$ complex. Hierbij moet de valentiebindingstheorie de deelname van nd -orbitalen in de hybridisatie veronderstellen (Figuur 3.3). De d^2sp^3 hybridisatie wordt ook de *inwendige orbitaalhybridisatie* genoemd, terwijl de sp^3d^2 -hybridisatie de *uitwendige orbitaalhybridisatie* wordt genoemd.



Figuur 3.3. Valentiebindingstheorie toegepast op octaëdrische kobalt(III)complexen.

Een moeilijkheid met de veronderstelling uit de valentiebindingstheorie van elektronenoverdracht van liganden naar het metaal is de opbouw van een formele negatieve lading op het metaal. Aangezien dit probleem in één of andere vorm bij alle theoretische modellen voor de beschrijving van de binding in coördinatieverbindingen voorkomt, is de onderstaande discussie ook voor alle moderne bindingsmodellen relevant.

Beschouw een kobalt(II)complex van het type $[\text{CoL}_6]^{2+}$. De zes liganden delen twaalf elektronen met het metaalatom, waarbij ze -6 bijdragen tot de totale formele lading van het metaal. Deze -6 lading wordt slechts gedeeltelijk door de +2 lading van het metaalion opgeheven. Hierdoor verkrijgt het kobalt(II)-ion formeel een lading -4. Pauling verklaarde waarom metalen in werkelijkheid zulke energetisch ongunstige negatieve lading niet dragen. Aangezien de donoratomen van de liganden meestal erg elektronegatief zijn (bijv. N, O en de

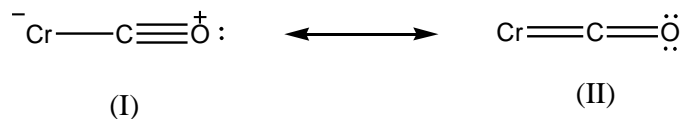
halogenen) worden de bindingselektronen niet gelijkmatig tussen het metaal en de liganden verdeeld. Pauling suggereerde dat de stabielste complexen deze zijn waarbij de elektronegativiteit van de liganden zodanig is dat het metaal in een toestand komt waarbij het bijna geen elektrische lading draagt (« bijna geen » betekent tussen -1 en +1). Deze neiging tot geen of kleine elektrische lading op atomen is een vuistregel die bekend staat als het *elektroneutraliteitsprincipe*. Dit principe kan gebruikt worden om voorspellingen te doen over de stabiliteit van verschillende types van verbindingen en niet alleen van metaalcomplexen. Pauling maakte semi-kwantitatieve berekeningen om de stabiliteit van de complexen in verband te brengen met de ladingen op het centrale metaalatom. Enkele typische resultaten zijn in Tabel 3.1 weergegeven. Hoewel de berekeningen van zeer ruwe schattingen gebruik maken, tonen ze kwalitatief aan hoe een opbouw van een grote negatieve lading op het metaal tot destabilisering van het complex kan leiden. Binnen de groep van getoonde complexen zijn $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ en $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ stabiel, maar $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ zijn dit niet. Vier watermoleculen zijn in staat om effectief de +2 ionische lading van beryllium te neutraliseren, maar zes watermoleculen geven te veel elektronendichtheid aan beryllium. Daarentegen kan Al^{3+} wel zes watermoleculen rond zich houden. De zes stikstofdonoratomen van aminneliganden zijn niet voldoende elektronegatief om een overmatige opstapeling van elektronendichtheid op aluminium in $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ te verhinderen, waardoor dit complex niet stabiel is.

Tabel 3.1. Opbouw van ladingen op het metaalion in beryllium(II)- en aluminium(III)complexen.

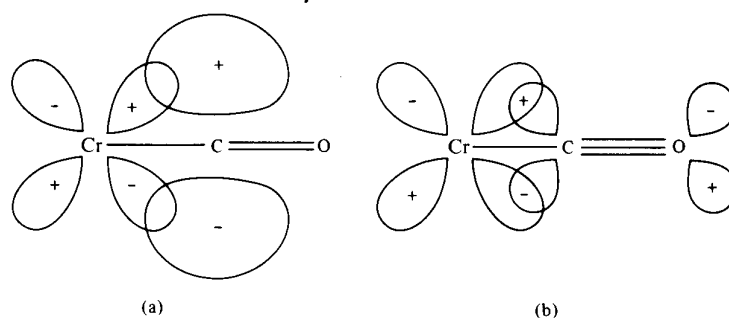
$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Be = -0.08	Be = -1.12	Al = -0.12	Al = -1.08
4O = -0.24	6O = -0.36	6O = -0.36	6N = +1.20
8H = +2.32	12H = +3.48	12H = +3.48	18H = +2.88
totaal = +2.00	totaal = +2.00	totaal = +3.00	totaal = +3.00

In schijnbare tegenstrijdigheid met het elektroneutraliteitsprincipe bestaan er vele complexen waarbij het metaal in een lage oxidatietoestand voorkomt en waarbij het metaal toch verbonden is met een element met een vrij lage elektronegativiteit. Voorbeelden zijn de transitmetaalcarbonylverbindingen, een grote klasse van verbindingen waarbij het CO ligand via het koolstofatom met het centrale metaalatom is verbonden. De bron van stabiliteit van deze verbindingen is de mogelijkheid van het carbonylligand om teruggegeven elektronendichtheid van het metaalatom te accepteren. Dit proces kan in het kader van de

valentiebindingstheorie in termen van resonantie beschreven worden. Voor een binding tussen chroom en een carbonylligand kunnen de volgende resonantievormen worden geschreven:



Hoeveel de canonieke vorm II ook moge bijdragen tot de resonantiehybride, in elk geval zal er elektronendensiteit van chroom naar zuurstof worden overgedragen. Een meer gedetailleerd onderzoek van dit proces toont aan dat de delocalisatie van de elektronendensiteit verloopt via π -overlap van een d -orbitaal van het metaal met een orbitaal met de geschikte symmetrie van het carbonylligand. Volgens de valentiebindingstheorie is de ligandorbitaal één van de p -orbitalen van het koolstofatoom (waardoor dit niet meer beschikbaar is voor een π -binding met zuurstof), terwijl men in de moleculaire-orbitaaltheorie (zie verder) spreekt over de overlap met de π^* -antibindende orbitaal van koolstofmonoxide. In beide modellen wordt er een π -binding tussen het metaal en het ligand gevormd, waardoor er een mechanisme voorzien is om elektronendensiteit van het metaal naar het ligand te verschuiven (Figuur 3.4).



Figuur 3.4. Effect van de metaal-ligand π -binding: de Cr-C bindingsorde neemt toe en de C-O bindingsorde daalt. (a) Standpunt van de VB-theorie: π -binding tussen een d -orbitaal van het chroomatoom en een p -orbitaal van het koolstofatoom. (b) Standpunt van de MO-theorie: π -binding tussen een d -orbitaal van chroom en een antibindende orbitaal (π^*) van het CO-ligand.

Hoewel de valentiebindingstheorie verschillende aspecten van de vorming van coördinatieverbindingen kan verklaren, heeft de theorie toch verscheidene tekortkomingen:

- (1) De VB-theorie is niet in staat om alle magnetische gegevens te verklaren en kan geen verklaring geven voor spectroscopische gegevens.
- (2) De VB-theorie geeft geen aanwijzing voor de relatieve thermodynamische stabiliteit of de stabiliteit in oplossing van complexe deeltjes, en geeft vaak foutieve kwalitatieve aanwijzingen.
- (3) De VB-theorie kan niet exact voorspellen of een viergecoördineerd complex vierkant-vlak of tetraëdrisch is.

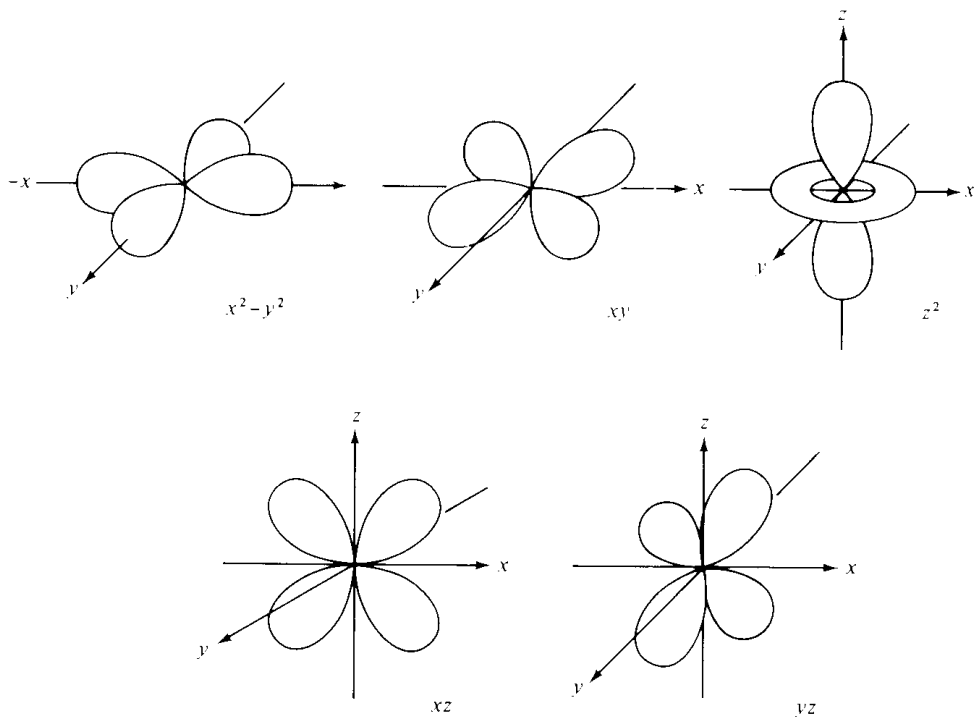
3.2 Kristalveldtheorie (KV-theorie)

Het theoretische model dat grotendeels de valentiebindingstheorie heeft vervangen voor de interpretatie van de chemie van coördinatieverbindingen is de *kristalveldtheorie* (*KV-theorie*), die voor het eerst in 1929 door *Hans Bethe* (1906-2005) werd voorgesteld. Het oorspronkelijke model beschouwde de interacties tussen de liganden en het metaalion als zuiver elektrostatisch. Vanaf 1935 pasten *John H. Van Vleck* (1899-1980) en anderen de oorspronkelijke kristalveldtheorie aan zodat ook covalente bijdragen voor de interactie in rekening konden gebracht worden. Deze aangepaste versies van de oorspronkelijke theorie worden de *ligandveldtheorie* (*LV-theorie*) genoemd (zie 3.3). Vanuit het oogpunt van de wetenschapsgeschiedenis is het interessant op te merken dat alhoewel de kristalveldtheorie en de ligandveldtheorie gelijktijdig met de valentiebindingstheorie ontstonden, de kristalveld- en ligandveldtheorie tijdens de eerste 20 jaren van hun bestaan enkel door vaste-stoffysici werden gebruikt. Pas vanaf de jaren 1950 begonnen chemici de kristalveldtheorie op transitiemetaalcomplexen toe te passen. *Leslie Orgel* (1927-2007) was de eerste die de gevolgen van de kristalveldtheorie voor de stabiliteit van coördinatieverbindingen benadrukte.

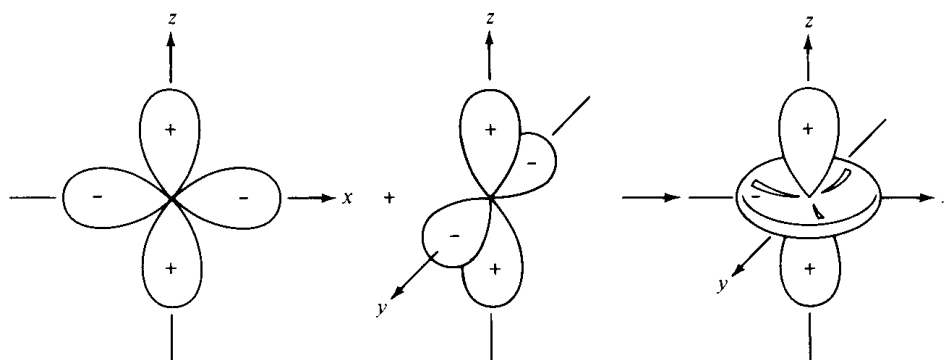
De klassieke kristalveldtheorie veronderstelt dat de enige vormen van interacties tussen het metaalion en de liganden elektrostatische of ionische interacties zijn, waarbij de liganden als negatieve puntladingen worden beschouwd. Hoewel dit een onrealistische veronderstelling is, is de kristalveldtheorie toch erg succesvol om vele belangrijke eigenschappen van metaalcomplexen te verklaren. Bovendien zijn de symmetrieoverwegingen die in de kristalveldtheorie moeten worden gemaakt, identiek met deze van de moleculaire-orbitaaltheorie. Het elektrostatische model dient bijgevolg als een goede inleiding tot modernere theorieën in de coördinatiechemie.

Om de interacties die verantwoordelijk zijn voor de kristalveld- of ligandveldeffecten in transitiemetaalcomplexen te kunnen begrijpen, is het noodzakelijk om een goed inzicht te

hebben in de geometrische structuur van de d -orbitalen. Er bestaat geen unieke manier om de vijf d -orbitalen weer te geven, maar de meest geschikte weergave is deze die in Figuur 3.5 wordt getoond. Voor orbitalen met een typische vorm bestaande uit vier lobben (zoals de d_{xy} en $d_{x^2-y^2}$ orbitalen) kunnen zes verschillende golf functies worden geschreven. Omdat slechts vijf d -orbitalen een fysische betekenis kunnen hebben, wordt één van de orbitalen (de d_z^2 orbitaal) als een lineaire combinatie van twee andere orbitalen, de $d_z^2-y^2$ en $d_z^2-x^2$ orbitalen, beschouwd. Deze twee laatste orbitalen hebben dus geen onafhankelijk bestaan, maar de d_z^2 orbitaal kan gezien worden als hebbende de gemiddelde eigenschappen van de twee (Figuur 3.6). Aangezien zowel de $d_z^2-y^2$ als $d_z^2-x^2$ orbitaal hun grootste elektronendichtheid volgens de z -as hebben, is een groot deel van de elektronendichtheid van de d_z^2 orbitaal ook volgens deze as gelegen. Aangezien één van de samenstellende golf functies lobben volgens de x -as heeft (de $d_z^2-x^2$ orbitaal) en de andere componenten volgens de y -as (de $d_z^2-y^2$ orbitaal), heeft de resulterende d_z^2 orbitaal een torus van elektronendensiteit in het xy -vlak. Deze torus wordt soms niet op picturale voorstellingen getoond, vooral niet als er een poging wordt ondernomen om alle vijf d -orbitalen tegelijkertijd weer te geven. Nochtans is het belangrijk om dit xy -segment van de d_z^2 orbitaal niet te vergeten.



Figuur 3.5. Ruimtelijke schikking van de vijf d -orbitalen.



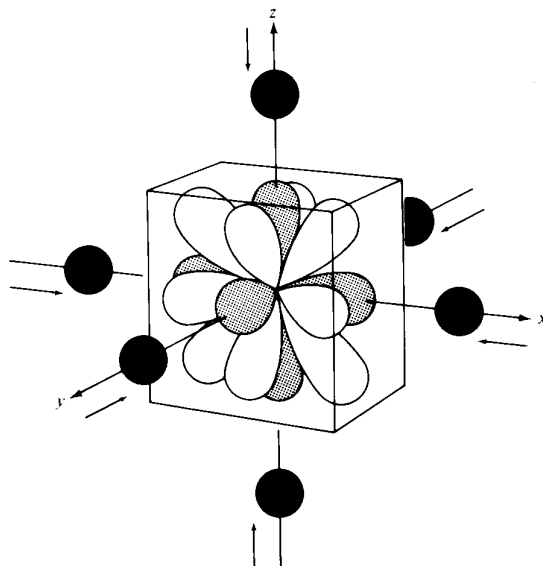
Figuur 3.6. Weergave van de d_z^2 orbitaal als een lineaire combinatie van de $d_{z^2-y^2}$ en $d_{z^2-x^2}$ orbitalen. Het d_z^2 label is een afgekorte schrijfwijze voor $d_{z^2-x^2-y^2}$.

De vijf d -orbitalen in een geïsoleerd metaalion in de gasfase zijn ontaard. Dit betekent dat onder deze omstandigheden de vijf d -orbitalen eenzelfde energie hebben. Als er een sferisch veld van negatieve ladingen rond het metaalion wordt geplaatst, blijven de vijf d -orbitalen ontaard, maar alle vijf zullen ze in energie stijgen omwille van de afstoting tussen het negatieve veld en de negatief geladen elektronen in de d -orbitalen. Als het elektrostatisch veld gevormd wordt door de invloed van werkelijke liganden (anionen of de negatieve uiteinden van dipolaire liganden zoals NH_3 of H_2O), is de symmetrie van het kristalveld lager dan sfeersymmetrisch en wordt de ontaarding van de d -orbitalen opgeheven. Het is deze opsplitsing van de energieën van de d -orbitalen en zijn gevolgen die het hart van de kristalveldtheorie vormen. We zullen hier enkel twee eenvoudige gevallen bespreken, zijnde octaëdrische en tetraëdrische complexen, maar de kristalveldtheorie is ook toepasbaar op complexen met een lagere symmetrie.

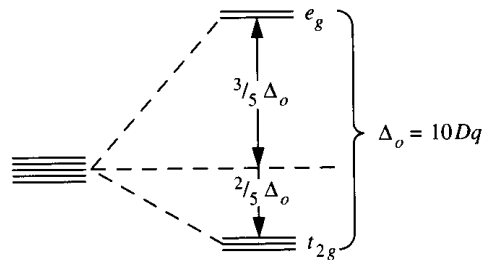
3.2.1. Kristalveldeffecten in octaëdrische complexen

Laat ons eerst het geval beschouwen van zes liganden die een octaëdrisch complex vormen. Voor de eenvoud veronderstellen we dat de liganden symmetrisch zijn gepositioneerd volgens de assen van een Cartesisch coördinatensysteem met het metaalion op de oorsprong (Figuur 3.7). Juist zoals in het geval van een sfeersymmetrisch kristalveld, liggen alle d -orbitalen ten opzichte van het vrije ion bij een hogere energie omwille van de elektrostatische afstoting tussen de negatieve ladingen. In een octaëdrisch kristalveld worden echter niet alle d -orbitalen op eenzelfde wijze beïnvloed. De orbitalen die met hun lobben volgens de assen van het coördinatensysteem gelegen zijn (de d_z^2 en $d_{x^2-y^2}$ orbitalen) worden

sterker afgestoten door de negatieve ladingen van de liganden dan de orbitalen die met hun lobben gericht zijn naar de ruimte tussen de assen (de d_{xy} -, d_{xz} - en d_{yz} -orbitalen). De d -orbitalen worden bijgevolg in een octaëdrisch kristalveld opgesplitst in twee groepen, waarbij de de d_z^2 - en $d_{x^2-y^2}$ -orbitalen bij een hogere energie dan de drie andere d -orbitalen liggen (Figuur 3.8). De verdeling in deze twee groepen komt van de symmetrie eigenschappen van de d -orbitalen in een octaëdrische omgeving (O_h symmetrie). In de groepentheorie wordt de drievoudig ontaarde set van orbitalen met het symmetrielabel t_{2g} aangeduid, terwijl de dubbel ontaarde set met e_g wordt aangeduid. De symmetrie-analyse kan ons echter niet vertellen welke van de twee sets van orbitalen de hoogste energie heeft. Om de relatieve orbitaalenergieën te kunnen bepalen, moet de aard van de interacties die aanleiding geven tot de opsplitsing worden beschouwd.



Figuur 3.7. Complete set van d -orbitalen in een octaëdrisch kristalveld dat door zes liganden wordt gevormd. De e_g -orbitalen zijn in het grijs aangeduid en de t_{2g} -orbitalen zijn wit. De torus van de d_z^2 -orbitaal is voor de duidelijkheid weggelaten.

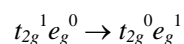


Figuur 3.8. Opsplitsing van de vijf d-orbitalen in een octaëdrisch kristalveld. De toestand weergegeven voor de ontaarde niveaus is deze van een hypothetisch sfeersymmetrisch kristalveld, waarbij de niveaus bij een hogere energie liggen dan de ontaarde niveaus in het vrije ion.

De mate waarin de e_g - en t_{2g} -orbitalen van elkaar gescheiden zijn in een octaëdrisch complex wordt aangeduid door Δ_o (het O subscript betekent octaëdrisch) of $10 Dq$ (Figuur 3.8). Meer inzicht in de aard van deze opsplitsing kan verkregen worden door de vorming van een complex als een tweestapsproces te beschouwen. In een eerste stap naderen de liganden het centrale metaalion, waarbij een hypothetisch sfeersymmetrisch veld wordt gevormd dat alle d -orbitalen op eenzelfde wijze afstoot. In een tweede stap voelen de orbitalen een octaëdrisch veld, waardoor de orbitaalontaarding wordt opgeheven. Bij de overgang van de eerste naar de tweede stap blijft het zwaartepunt van de orbitalen constant. Dit betekent dat de energie van alle orbitalen toeneemt door de afstoting van de naderende liganden in stap één, maar de herschikking van de liganden van een hypothetisch sfeersymmetrisch veld tot een octaëdrisch veld heeft geen invloed op de gemiddelde energie van de vijf d -orbitalen. Om een constant zwaartepunt te bewaren, is het nodig dat in de tweede stap de twee e_g -orbitalen verder worden afgestoten tot een energie van $0.6\Delta_o$, terwijl de drie t_{2g} -orbitalen worden gestabiliseerd voor een energetische waarde van $0.4\Delta_o$ (Figuur 3.8). De constantheid van het zwaartepunt is voor alle complexen geldig, ongeacht de geometrie en symmetrie.

Om een zekere voeling te krijgen met de grootteorde van Δ_o en te begrijpen hoe deze waarde kan gemeten worden, kunnen we het d^1 -complex $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ beschouwen. Dit complex ion komt voor in waterige oplossingen van titaan(III) en geeft de oplossing een paarse kleur. Het enige d -elektron in het complex zal plaats nemen in de beschikbare orbitaal met de laagste energie, d.w.z. in één van de drie ontaarde t_{2g} -orbitalen. De e_g -orbitalen blijven onbezet. De elektronische configuratie van $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ is bijgevolg $t_{2g}^1 e_g^0$. Het elektron in de t_{2g} -orbitaal kan naar een e_g -orbitaal worden gepromoveerd als het een foton met een

energie gelijk aan Δ_O absorbeert. Uit de golflengte van de geabsorbeerde elektromagnetische straling kan men bijgevolg afleiden hoe groot de energetische opsplitsing van de d -orbitalen in een octaëdrisch veld is. Deze geabsorbeerde elektromagnetische straling is typisch in het zichtbare gedeelte van het spectrum gelegen. De paarse kleur van het $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ complex wordt veroorzaakt door lichtabsorptie met een absorptiemaximum bij 493 nm (groen licht). De overgang kan voorgesteld worden als:



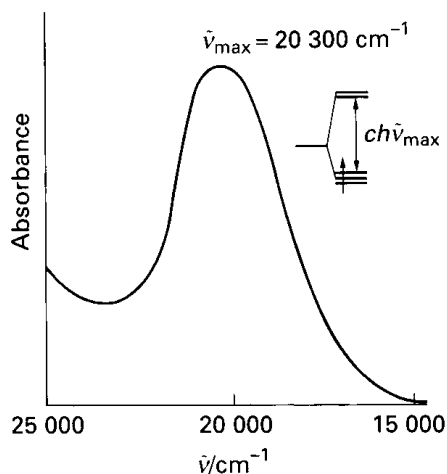
Het absorptiespectrum van $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ is in Figuur 3.9 weergegeven en toont aan dat deze overgang voorkomt bij een maximum bij 20300 cm^{-1} , wat overeenkomt met een energiewaarde van 243 kJ mol^{-1} voor Δ_O (merk op: $1000 \text{ cm}^{-1} = 11,96 \text{ kJ/mol}$ of $2,86 \text{ kcal/mol}$ of $0,124 \text{ eV}$). Ter vergelijking: het absorptiemaximum van ReF_6 (ook een d^1 systeem) is gelegen bij 32500 cm^{-1} , of 389 kJ mol^{-1} . Dit zijn typische waarden voor Δ_O en deze energiewaarden zijn van dezelfde grootteorde als de energie van een chemische binding. Een d^1 -systeem is het eenvoudigste geval omdat de waargenomen overgang in het absorptiespectrum direct het energieverval tussen de e_g - en t_{2g} -niveaus geeft. Voor de meer algemene d^n -systemen, moeten ook elektron-elektron interacties in rekening gebracht worden en de berekeningen worden hierbij ingewikkelder. Deze gevallen vallen buiten de doelstellingen van deze cursus.

In het geval van een d^1 -systeem zoals hierboven besproken, bezet het elektron een t_{2g} -orbitaal, die een energie heeft van $-0,4\Delta_O$ relatief ten opzichte van het zwaartepunt van de d -orbitalen. Men kan dus zeggen dat het complex met een bedrag van $-0,4\Delta_O$ gestabiliseerd is ten opzichte van het geval van een hypothetisch sfeersymmetrisch veld. Deze waarde wordt de *kristalveldstabiliseringsenergie (KVSE)* genoemd. De kristalveldstabiliseringsenergie kan gedefinieerd worden als de toename in bindingsenergie die veroorzaakt wordt door de preferentiële bezetting van de laagliggende d -orbitalen. Hierdoor wordt het systeem gestabiliseerd in vergelijking met een willekeurige opvulling van de d -orbitalen. We verwachten voor d^2 - en d^3 -metaalionen dat de elektronen de regels van Hund volgen en bijgevolg verschillende ontaarde t_{2g} -orbitalen bezetten en ongepaard blijven. De resulterende elektronische configuraties t_{2g}^2 en t_{2g}^3 zullen een kristalveldstabiliseringsenergie van respectievelijk $-0,8\Delta_O$ en $-1,2\Delta_O$ hebben. Wanneer een extra elektron wordt toegevoegd ter vorming van een d^4 -systeem, zijn er twee mogelijkheden: ofwel bezet het elektron een e_g -orbitaal met hogere energie, ofwel paart het elektron met een ander elektron in één van de t_{2g} -orbitalen. De elektronenconfiguratie die zal aangenomen worden is deze met de laagste energie en is afhankelijk van de relatieve waarden van Δ_O en P ,

waarbij P de energie is die noodzakelijk is om elektronenparing in een enkele orbitaal te veroorzaken (*paringsenergie*). Als $\Delta_O < P$ (de *zwakveld-toestand* of *high-spin-toestand*), zal het vierde elektron de e_g -orbitaal bezetten eerder dan dat het de prijs zal betalen om te kunnen paren met een elektron in de t_{2g} -orbitaal. De gevormde configuratie zal $t_{2g}^3 e_g^1$ zijn, met als kristalveldstabiliseringsenergie:

$$\text{KVSE} = (3 \times -0.4\Delta_O) + (1 \times +0.6\Delta_O) = -0.6\Delta_O$$

De toevoeging van een vijfde elektron aan een zwakveldcomplex geeft de configuratie $t_{2g}^3 e_g^2$ en een KVSE-waarde van nul. De twee elektronen in het energetisch ongunstige e_g -niveau compenseren exact de stabilisering die met het t_{2g} -niveau is geassocieerd (Figuur 3.10).



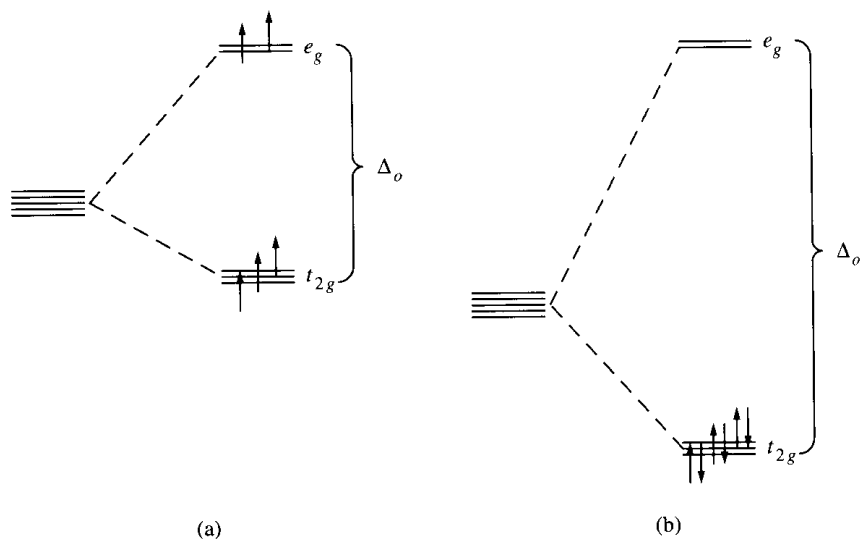
Figuur 3.9. Absorptiespectrum van een 0,1 M waterige oplossing van $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Als de opsplitsing van de d -orbitalen groot is ten opzichte van de paringsenergie ($\Delta_O > P$), is het voor de elektronen energetisch voordeliger om te paren in het t_{2g} -niveau eerder dan het energetisch ongunstige e_g -niveau te bezetten. Dit is de *sterkveld-toestand* of de *low-spin-toestand*. In sterkveldcomplexen blijft het e_g -niveau onbezet voor d^1 - tot d^6 -systemen (Figuur 3.10). Bijgevolg zal de kristalveldstabiliseringsenergie voor systemen met vier tot zeven d -elektronen groter zijn voor sterkveldcomplexen dan voor zwakveldcomplexen. Bijvoorbeeld, de *low-spin* configuratie voor een d^4 -systeem is t_{2g}^4 , wat leidt tot een kristalveldstabiliseringsenergie van $-1.6\Delta_O$, vergeleken met slechts $-0.6\Delta_O$ voor de *high-spin* configuratie. Een overzicht van de elektronenconfiguraties, kristalveldstabiliseringsenergieën

en aantal ongepaarde elektronen voor d^1 - tot d^{10} -systemen in zwakveld- en sterkveldsituaties wordt in Tabel 3.2 gegeven.

De (spin)paringsenergie is uit twee termen samengesteld. De eerste term is de *inherente Coulomb-repulsie* die moet overwonnen worden als twee elektronen gedwongen worden om eenzelfde orbitaal in te nemen. Er wordt een geleidelijke afname van deze bijdrage waargenomen als men van boven naar onder gaat in een gegeven groep van het periodiek systeem. De grotere, diffusere $4d$ - en $5d$ -orbitalen van de zware transitie-metalen zijn beter in staat om aan twee negatieve ladingen plaats te geven dan de kleinere $3d$ -orbitalen. Bijgevolg zijn $4d$ - en $5d$ -complexen bijna altijd *low-spin*. Een tweede van belang zijnde factor is het *verlies aan uitwisselingsenergie* dat optreedt als elektronen met parallelle spin gedwongen worden om een antiparallelle spinconfiguratie aan te nemen. Als twee elektronen zich in verschillende orbitalen bevinden ondervinden ze minder repulsie wanneer de spins parallel zijn dan wanneer de spins antiparallel zijn. Dit verschil in elektronenrepulsie wordt als de uitwisselingsenergie beschreven en wordt door spincorrelatie veroorzaakt. De spincorrelatie is een kwantummechanisch effect dat bepaalt dat twee elektronen in een orbitaal niet volledig onafhankelijk van elkaar kunnen bewegen. Twee elektronen met een tegengestelde spin nemen een kleiner volume in dan twee elektronen met parallelle spin, waardoor de elektronen met tegengestelde (antiparallelle) spin een sterke repulsie ondervinden. De uitwisselingsenergie voor een gegeven configuratie is evenredig met het aantal elektronen met parallelle spin. Elektronen stoten elkaar af. Als men met behulp van de klassieke elektrostatische theorie de Coulomb-afstoting zou berekenen tussen al deze elektronen zal men een grotere afstoting vinden dan de werkelijke waarde. Dit wordt veroorzaakt door de zogenaamde *spinrelatie*. Dit is een kwantummechanisch effect (zonder equivalent in de klassieke fysica) dat er voor zorgt dat elektronen met tegengestelde spinorientatie de neiging hebben om bij elkaar te komen en dat elektronen met eenzelfde spinorientatie uit elkaars buurt blijven. Door de natuurlijke neiging van elektronen met parallelle spin om uit elkaars buurt te blijven, zal de elektronrepulsie kleiner zijn dan wat men met de klassieke berekening vindt. De correctieterm die men in rekening moet brengen is de *uitwisselingsenergie*. Het is duidelijk dat hoe meer elektronen een parallelle spin hebben, hoe groter de correctie op de klassieke Coulomb-afstoting wordt en dus hoe groter de uitwisselingsenergie. Als men elektronen met parallelle spin dwingt om te paren, zal de correctieterm kleiner worden door verlies aan uitwisselingsenergie. De uitwisselingsenergie is ook de basis voor de eerste regel van Hund die stelt dat de grondtoestandsconfiguratie van een atoom deze is met de grootste spinmultipliciteit, d.w.z. deze met het grootste aantal ongepaarde elektronen. Hoe groter het verlies aan uitwisselingsenergie is, des te moeilijker wordt het om de elektronen te paren. Binnen een d -subschil wordt het grootste verlies aan uitwisselingsenergie verwacht wanneer de elektronen in een d^5 -configuratie gedwongen

worden om te paren. Bijgevolg vertonen d^5 -systemen (bijv. Mn^{2+} en Fe^{3+}) een sterke neiging om high-spin complexen te vormen. Een uitzondering is het $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ low-spin complex.



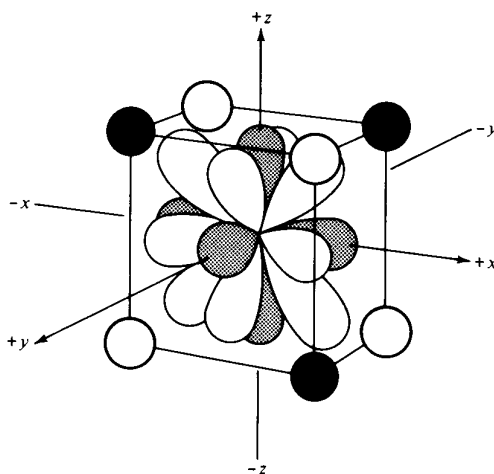
Figuur 3.10. Elektronenconfiguraties voor (a) een d^5 -systeem in een zwak octaëdrisch veld; (b) een d^6 -systeem in een sterk octaëdrisch veld

Tabel 3.2. Kristalveldeffecten in zwakke en sterke octaëdrische velden.

d^n	Zwak veld			Sterk veld		
	Configuratie	Ongepaarde elektronen	KVSE	Configuratie	Ongepaarde elektronen	KVSE
d^0	t_{2g}^0	0	0	t_{2g}^0	0	0
d^1	t_{2g}^1	1	$-0.4\Delta_o$	t_{2g}^1	1	$-0.4\Delta_o$
d^2	t_{2g}^2	2	$-0.8\Delta_o$	t_{2g}^2	2	$-0.8\Delta_o$
d^3	t_{2g}^3	3	$-1.2\Delta_o$	t_{2g}^3	3	$-1.2\Delta_o$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-0.6\Delta_o$	t_{2g}^4	2	$-1.6\Delta_o$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	0	t_{2g}^5	1	$-2.0\Delta_o$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-0.4\Delta_o$	t_{2g}^6	0	$-2.4\Delta_o$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-0.8\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-1.8\Delta_o$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-1.2\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-1.2\Delta_o$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-0.6\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-0.6\Delta_o$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0

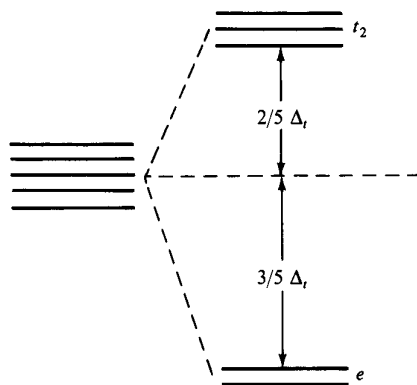
3.2.2 Kristalveldeffecten in tetraëdrische complexen

De tetraëdrische coördinatie is nauw verwant met de kubische coördinatie. Hoewel een kubische coördinatie maar zelden voor metaalcomplexen wordt waargenomen, is het een goed startpunt om het kristalveldopsplitsingspatroon van tetraëdrische ML_4 complexen af te leiden. Beschouw acht liganden die gericht zijn volgens de hoekpunten van een kubus en die het metaalion in het centrum van de kubus naderen (Figuur 3.11). Een kubisch complex behoort tot dezelfde symmetriepuntgroep als een octaëdrisch complex (O_h) zodat de vijf d -orbitalen in een kubische omgeving ook opsplitsen in twee sets van ontaarde orbitalen, t_{2g} en e_g . De liganden in een kubische omgeving naderen geen enkele van de d -orbitalen van het metaal direct, maar ze komen dichterbij de orbitalen die gericht zijn naar de ribben van de kubus (de d_{xy} -, d_{xz} - en d_{yz} -orbitalen) dan bij de orbitalen die gericht zijn naar het centrum van de kubische vlakken (de $d_{x^2-y^2}$ - en d_z^2 -orbitalen). Bijgevolg liggen de t_{2g} -orbitalen bij een hogere energie dan het zwaartepunt, terwijl de e_g -orbitalen ten opzichte van het zwaartepunt gestabiliseerd zijn. Bovendien blijft de zwaartepuntsregel geldig, zodat de bovenste niveaus 0.4Δ hoger liggen dan het zwaartepunt, terwijl de lagere niveaus 0.6Δ stabiel zijn. Hierdoor is het opsplitsingspatroon in een kubische symmetrie exact het omgekeerde van het opsplitsingspatroon in een octaëdrische symmetrie (wel met het verschil dat Δ in een kubische omgeving verschilt van Δ in een octaëdrische omgeving).



Figuur 3.11. Complete set van d -orbitalen in een kubisch veld. Elk van de twee sets van tetraëdrisch gerangschikte liganden (\circ of \bullet) zorgt voor een veld dat half zo sterk dan het kubische veld is.

Als vier liganden worden verwijderd van afwisselende hoekpunten van de kubus in Figuur 3.11, vormen de overblijvende liganden een tetraëder rond het metaalion. Het energieschema voor een tetraëdrische symmetrie (Figuur 3.12) is kwalitatief hetzelfde als deze voor een kubische symmetrie, maar de opsplitsing (Δ_T) is maar half zo groot omdat er maar de helft van de liganden aanwezig zijn. De labels van de twee sets van ontaarde orbitalen zijn consistent met hun symmetrie-eigenschappen in een tetraëdrische omgeving (T_d -symmetrie): t_2 voor de d_{xy} , d_{xz} , en d_{yz} orbitalen, en e voor de $d_{x^2-y^2}$ en d_z^2 orbitalen. Het g subscript dat werd gebruikt voor de octaëdrische en kubische velden wordt niet gebruikt bij een tetraëdrisch veld, omdat een tetraëder geen inversiecentrum heeft. De kristalveldopsplitsing in een tetraëdrisch veld is intrinsiek kleiner dan in een octaëdrisch veld, omdat er slechts tweederde van het aantal liganden van een octaëder in de tetraëder aanwezig zijn en omdat de liganden in de tetraëder minder directe effecten op de d -orbitalen hebben. Het puntladingsmodel voorspelt dat voor eenzelfde metaalion, dezelfde liganden en dezelfde metaal-ligandafstanden, $\Delta_T = -4/9\Delta_O$. Bijgevolg is de energetische opsplitsing van de d -orbitalen in een tetraëdrisch complex meestal niet groot genoeg om de elektronen tot paring te dwingen, zodat *low-spin* configuraties maar zelden voor tetraëdrische complexen worden waargenomen. Onder de voorwaarden die sterke kristalvelden begunstigen worden door de complexen boven een tetraëdrische geometrie eerder andere geometrieën verkozen.



Figuur 3.12. Opsplitsing van de d -orbitalen in een tetraëdrisch veld.

3.2.3 Factoren die de grootte van Δ beïnvloeden

Een aantal factoren hebben een invloed op de mate waarin de d -orbitalen door de omringende liganden worden opgesplitst. Representatieve waarden van Δ zijn voor een selectie aan metaalcomplexen in Tabel 3.3 weergegeven. Uitgaande van deze gegevens kunnen een aantal belangrijke variabelen en trends worden geïdentificeerd.

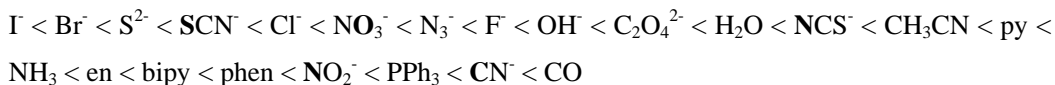
(1) *Oxidatietoestand van het metaalion.* De grootte van Δ neemt toe met toenemende ionische lading op het metaalion. Dit wordt in Tabel 3.3 geïllustreerd voor een aantal complexen waarin hetzelfde metaal en dezelfde liganden aanwezig zijn, maar met het metaal in een verschillende oxidatietoestand. Voorbeelden zijn $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\Delta_{\text{O}} = 19800 \text{ cm}^{-1}$) en $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\Delta_{\text{O}} = 28600 \text{ cm}^{-1}$). De variatie van Δ met het oxidatiegetal is een uiting van de kleinere straal van de sterker geladen ionen en de daarbijhorende kleinere metaal-ligandafstanden.

(2) *Aard van het metaalion.* Significante verschillen in Δ worden waargenomen voor analoge complexen binnen één verticale groep in het periodiek systeem. De trend is dat Δ als volgt toeneemt: $3d < 4d < 5d$. Deze trend geeft de sterkere binding weer van de meer geëxpandeerde $4d$ - en $5d$ -orbitalen in vergelijking met de compactere $3d$ -orbitalen. De Δ_{O} -waarden voor de octaëdrische complexen van de tweede transitietaalreeks ($4d$ -complexen) zijn ongeveer 50% groter dan deze van de eerste transitietaalreeks ($3d$ -complexen). De Δ_{O} -waarden van de complexen van de derde transitietaalreeks ($5d$ -complexen) zijn ongeveer 100% groter dan deze van de eerste reeks. Een belangrijk gevolg van deze trend is dat de $4d$ - en de $5d$ -complexen een veel grotere neiging hebben om *low-spin* te zijn dan de $3d$ -complexen.

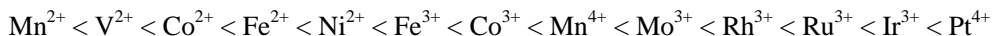
(3) *Aantal liganden en geometrie van de coördinatiesfeer.* We hebben reeds hogerop vermeld dat het puntladingsmodel voorspelt dat de Δ -waarde voor tetraëdrische complexen ongeveer 50% kleiner is dan de Δ -waarde in overeenkomstige octaëdrische complexen. Deze benaderende relatie wordt waargenomen voor VCl_4 en $[\text{VCl}_6]^{2-}$, evenals voor $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

(4) *Aard van de liganden.* De kristalveldopsplitsingsparameter Δ varieert systematisch met de aard van het ligand. De empirische aanwijzing voor deze trend was de waarneming door de Japanse chemicus *R. Tsuchida* dat er zekere regelmatigigheden in de absorptiespectra optreden als de liganden van een complex worden gevarieerd. Bijvoorbeeld, voor een reeks complexen van het type $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ met $\text{X} = \text{I}^-$, Br^- , Cl^- , H_2O , en NH_3 , variëren de kleuren van donkerpaars (voor $\text{X} = \text{I}^-$) over roze (voor $\text{X} = \text{Cl}^-$) tot geel (voor $\text{X} = \text{NH}_3$). Deze waarneming toont aan dat de energie van de laagste elektronische transitie (en daarom ook Δ_{O}) toeneemt als de liganden volgens bovenvermelde reeks worden gevarieerd. Deze variatie is een algemeen verschijnsel, omdat dezelfde volgorde van liganden wordt gevolgd, wat ook

de aard van het metaalion is. Tsuchida stelde op basis van deze waarnemingen voor om de liganden te rangschikken volgens een *spectrochemische reeks*, waarbij de leden zodanig worden geordend dat de transitie-energie toeneemt wanneer ze in een complex aanwezig zijn:



(Het donortoem van een ambidentaat ligand wordt vet gedrukt weergegeven). Zo duidt deze reeks bijvoorbeeld aan dat een hexacyano complex elektromagnetische straling van een veel hogere energie zal absorberen dan een hexachloro complex van hetzelfde metaal. Ook voor metalen kan een spectrochemische reeks worden opgesteld. Een gedeeltelijke reeks is:



De extreme waarden in de spectrochemische reeks voor liganden en metalen laten toe om op een betrouwbare manier te voorspellen of een bepaalde combinatie van een metaal en een ligand een zwakveld- of een sterkveldcomplex zullen vormen. Dus als zowel het metaal als het ligand rechts in de spectrochemische reeks staan, kan men er bijna zeker van zijn dat de combinatie tot de vorming van een sterkveldcomplex leidt. Als zowel metaal als ligand links in de spectrochemische reeks staan, kan men met een zekere betrouwbaarheid voorspellen dat het complex een zwakveldcomplex is. Wanneer echter intermediaire leden van beide reeksen worden gecombineerd, is het veel moeilijker om te voorspellen of het complex een sterkveld- of een zwakveldcomplex is. Het is vermeldenswaardig dat H₂O en halogeniden de neiging hebben om zwakveldcomplexen te vormen met de 3d-metalen, dat NH₃ vaak sterkveldcomplexen vormt en dat het CN⁻ ion bijna steeds sterkveldcomplexen vormt.

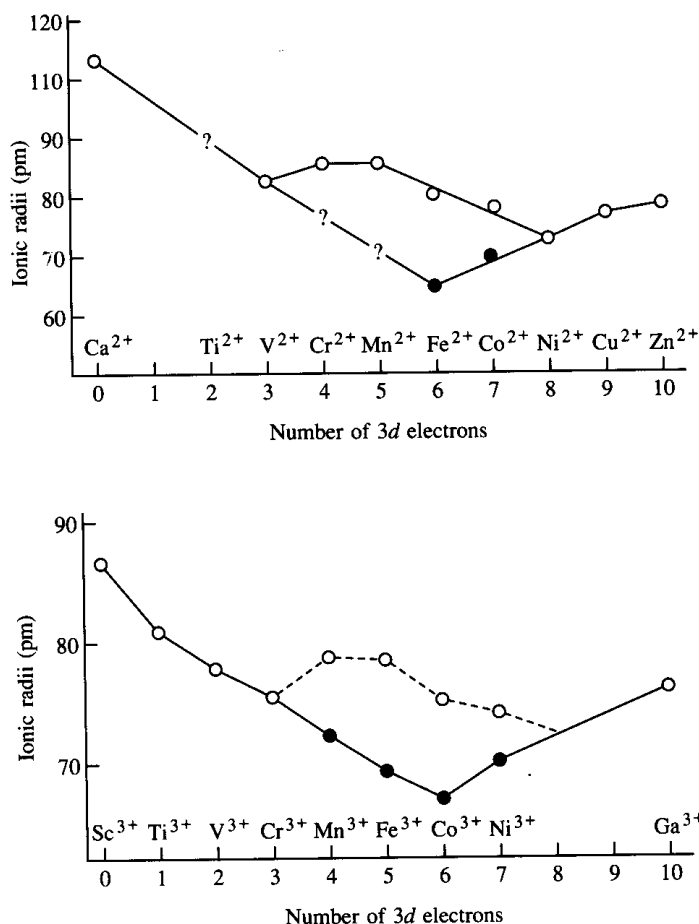
Hoewel de spectrochemische reeks en andere trends die in deze sectie worden beschreven toelaten om verschillen in absorptiespectra te rationaliseren en om bepaalde voorspellingen te doen, zijn ze moeilijk met de klassieke kristalveldtheorie te verklaren. Als de opsplitsing van de *d*-orbitalen enkel van het effect van puntladingen (ionen of dipolen) zou afhankelijk zijn, dan kan men verwachten dat anionische liganden het grootste effect zouden hebben. Maar de meeste anionische liganden liggen nu juist aan de linkerzijde van de spectrochemische reeks. Bovendien ligt OH⁻ lager dan het neutrale H₂O in de reeks, en veroorzaakt NH₃ een grotere opsplitsing dan H₂O, alhoewel de dipoolmomenten de omgekeerde volgorde hebben: μ(NH₃) = 4.90 × 10⁻³⁰ C m; μ(H₂O) = 6.17 × 10⁻³⁰ C m. De kristalveldtheorie is ook niet in staat om te voorspellen waarom in het geval van bepaalde sterkveldliganden (zoals CN⁻), Δ_O slechts weinig varieert voor analoge complexen binnen een bepaalde verticale groep.

Tabel 3.3. Waarden van Δ voor transitmetaalcomplexen.

Complex	Oxidatietoestand van metaal	Symmetrie	Δ (cm ⁻¹)
[VCl ₆] ²⁻	4	O _h	15400
VCl ₄	4	T _d	7900
[CrF ₆] ²⁻	4	O _h	22000
[CrF ₆] ³⁻	3	O _h	15060
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	17400
[Cr(en) ₃] ³⁺	3	O _h	22300
[Cr(CN) ₆] ³⁻	3	O _h	26600
[Mo(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	26000
[MnF ₆] ²⁻	4	O _h	21800
[TcF ₆] ²⁻	4	O _h	28400
[ReF ₆] ²⁻	4	O _h	32800
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	14000
[Fe(ox) ₃] ³⁻	3	O _h	14140
[Fe(CN) ₆] ³⁻	3	O _h	35000
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	2	O _h	32200
[Ru(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	28600
[Ru(ox) ₃] ³⁻	3	O _h	28700
[Ru(H ₂ O) ₆] ²⁺	2	O _h	19800
[Ru(CN) ₆] ⁴⁻	2	O _h	33800
[CoF ₆] ²⁻	4	O _h	20300
[CoF ₆] ³⁻	3	O _h	13100
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	3	O _h	22870
[Co(en) ₃] ³⁺	3	O _h	23160
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	2	O _h	9200
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	2	O _h	10200
[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	2	T _d	5900
[RhF ₆] ²⁻	4	O _h	20500
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	3	O _h	27200
[Rh(NH ₃) ₆] ³⁺	3	O _h	34100
[IrF ₆] ²⁻	4	O _h	27000
[Ir(NH ₃) ₆] ³⁺	3	O _h	41200

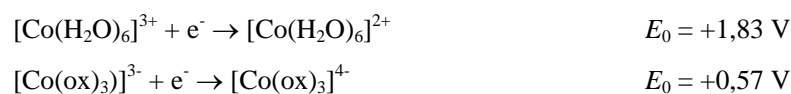
3.2.4 Toepassingen van de kristalveldtheorie

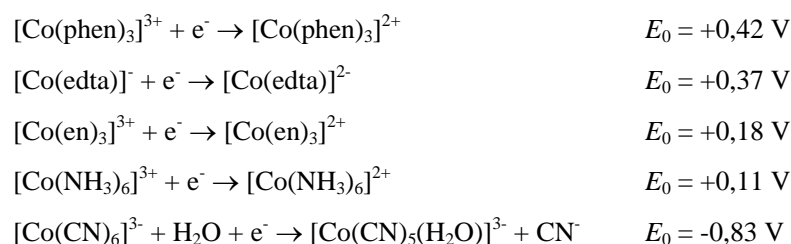
De kristalveldtheorie kan gebruikt worden om de waargenomen trend in de verandering van de grootte van de tweewaardige en driewaardige ionen van de 3d-transitiemetaalreeks te verklaren (Figuur 3.13). De d^0 -, *high-spin* d^5 - en d^{10} -ionen zijn alle sfeersymmetrisch en men kan een vloeiende lijn tekenen om de hypothetische stralen van de “bolvormige” transitiemetaalionen weer te geven. Men neemt echter waar dat de d^1 , d^2 en d^3 ionen een kleinere straal hebben dan wanneer hun elektronenverdeling sfeersymmetrisch zou zijn. Dit komt omdat de d -elektronen geplaatst zijn in de d_{xy} -, d_{xz} - en d_{yz} -orbitalen, waarbij ze de omringende anionen niet zo sterk afstoten als een sfeersymmetrische elektronenverdeling zou doen. Er zijn twee mogelijke ionstralen mogelijk voor een d^4 configuratie. Als het ion *high-spin* is, is er één elektron in de sterk afstotende d_z^2 en $d_{x^2-y^2}$ orbitalen, waardoor het metaalion relatief groot lijkt. Als het ion *low-spin* is, is het vierde ion nog op een zulke manier in een orbitaal geplaatst dat het de liganden efficiënt kan vermijden, waardoor de liganden dichterbij de metaalionkern kunnen komen en de ionstraal kleiner lijkt. De *low-spin* d^6 configuratie levert de kleinste ionen, of het nu over M^{2+} - of over M^{3+} -ionen gaat, omdat hierbij alle d -elektronen zich in de laagliggende orbitalen bevinden en tegelijkertijd de kernlading maximaal is. De ionstraal voor de d^7 - tot d^9 -configuraties kan met gelijkaardige argumenten worden verklaard. Merk op dat een zesgecoördineerd *high-spin* Fe^{3+} -ion groter is dan een *low-spin* Fe^{2+} -ion, alhoewel een Fe^{3+} -ion één elektron minder heeft dan een Fe^{2+} -ion. Onthoud ook dat *low-spin* complexen steeds een kleinere straal voor het metaalion vertonen dan *high-spin* complexen, omdat de ontvolking van de antibindende e_g -orbitaal in het *low-spin* complex leidt tot een versterking van de metaal-ligandbindingen.



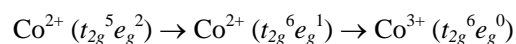
Figuur 3.13. Stralen van de tweewaardige ionen van Ca^{2+} tot Zn^{2+} (boven) en van de driewaardige ionen van Sc^{3+} tot Ga^{3+} (beneden) als een functie van het aantal d-elektronen. Low-spin complexen worden door een zwarte cirkel aangeduid.

De kristalveldtheorie kan ook gebruikt worden om de stabiliteit van bepaalde oxidatietoestanden te verklaren. Zo is in waterige oplossing Co^{3+} onstabiel en zal door water tot Co^{2+} worden gereduceerd. Hoewel er verschillende termen betrokken zijn in de uitdrukking van de redoxpotential van het redoxkoppel Co^{3+}/Co^{2+} , kan deze gezien worden als gerelateerd met de derde ionisatiepotentiaal van kobalt(III). Als er in de oplossing liganden aanwezig zijn die in de rechtse helft van de spectrochemische reeks staan (sterk veld liganden), dan is het kobalt(III) ion echter stabiel. In sommige gevallen is het zelfs moeilijk om de oxidatie van kobalt(II) tot kobalt(III) te vermijden. Voorbeelden van E_0 -waarden voor het Co^{3+}/Co^{2+} redoxkoppel in de aanwezigheid van verschillende typen van liganden zijn:





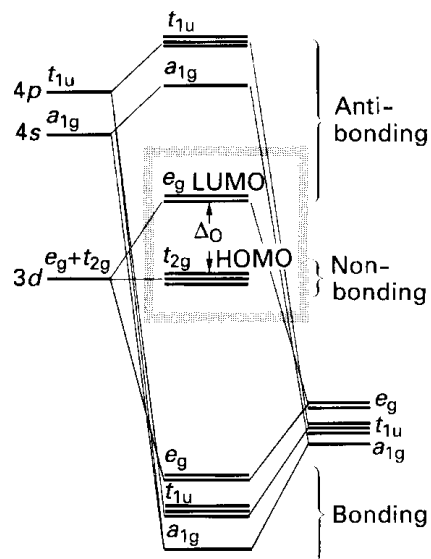
Merk op dat de orde van de liganden inderdaad bij benadering de spectrochemische reeks weergeeft en er bijgevolg voor Co^{3+} een toename van de kristalveldstabiliseringsenergie optreedt van het aquo- naar het cyano-complex. De oxidatie van kobalt(II) tot kobalt(III) resulteert in een verandering van *high-spin* naar *low-spin*. Men kan zich voorstellen dat de oxidatie in twee stappen verloopt, waarbij de eerste een herschikking van de elektronen is van een *high-spin* tot een *low-spin* configuratie, en waarbij de tweede stap de verwijdering van een elektron uit een e_g -orbitaal is ter vorming van kobalt(III):



Deze beschrijving betekent niet dat het proces in werkelijkheid op deze manier verloopt, maar men kan deze hypothetische sequentie wel gebruiken om de thermodynamica van de reactie te bepalen. De eerste stap (omzetting van een *high-spin* configuratie naar een *low-spin* configuratie) houdt de paring van elektronen in, en de energie die hiervoor vereist is wordt gedeeltelijk gecompenseerd door de bijkomende kristalveldstabiliseringsenergie van een *low-spin* configuratie ($-1,8\Delta_0$ versus $-0,8\Delta_0$). Des te sterker het veld, des te groter zal Δ_0 zijn. De tweede stap (de verwijdering van een elektron uit een e_g -orbitaal) is endotherm omwille van de hoge ionisatie-energie om van Co^{2+} naar Co^{3+} te gaan, maar de toename van de kristalveldstabiliseringsenergie (van $-1,8 \Delta_0$ tot $-2,4 \Delta_0$) maakt de ionisatie gemakkelijker. De oxidatie zal thermodynamisch meer begunstigd worden naarmate Δ_0 groter wordt. Een grotere Δ_0 betekent immers dat de ionisatie minder endotherm is omdat de energie van het elektron in de e_g -orbitaal reeds groter is en dat er een grotere CFSE is die de endotherme ionisatie kan compenseren. Men dient echter op te merken dat de kristalveldstabiliseringsenergie slechts één van de factoren is die een invloed op de redoxpotentiaal hebben. Zo kunnen ook entropie-effecten die geassocieerd zijn met chelaatringen belangrijk zijn, en deze zijn er grotendeels voor verantwoordelijk dat de orde van de liganden in de bovenstaande redoxreacties verschillen met de spectrochemische reeks vertoont. In elk geval is het mogelijk om de E_0 -waarde van een redoxkoppel te tunen door de aard van de liganden te variëren. Dit fenomeen is van groot belang in biologische systemen.

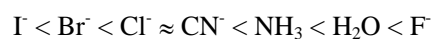
3.3 Ligandveldtheorie (LV-theorie)

Hoewel de kristalveldtheorie in staat is om een verrassend groot aantal experimentele gegevens over transitie-metaalcomplexen te verklaren en te rationaliseren, heeft deze theorie toch belangrijke beperkingen. Er bestaan vele experimentele en semi-theoretische argumenten tegen de veronderstelling dat de opsplitsing van de d -orbitalen het gevolg is van enkel elektrostatische effecten en dat de binding tussen het metaal en het ligand ionisch is zonder covalent karakter. De *ligandveldtheorie*, die een toepassing is van de *moleculaire-orbitaaltheorie* (MO-theorie) die gericht is op de d -orbitalen van het centrale metaalion, is beter in staat om de grootte van de Δ_O -waarden te verklaren. De strategie die hierbij gevolgd wordt om de moleculaire orbitalen van een metaalcomplex te beschrijven, is gelijkaardig aan deze die gevolgd wordt voor de beschrijving van de chemische binding in polyatomische moleculen: de valentie-orbitalen van het metaal en ligand worden gebruikt om symmetrie-aangepaste lineaire combinaties van de atomaire orbitalen te maken, en vervolgens wordt er een schatting gemaakt van de relatieve energieën van de moleculaire orbitalen (door te steunen op experimentele energetische waarden en op beschouwingen over de orbitaaloverlap). Een d -metaalion kan gebruik maken van negen orbitalen (één s -orbitaal, drie p -orbitalen en vijf d -orbitalen) om moleculaire orbitalen te vormen. Voor een complex met coördinatiegetal N (waarbij slechts N ligandorbitalen met een geschikte oriëntatie worden beschouwd), worden er N *bindende* en N *antibindende* orbitalen gevormd, terwijl $9-N$ d -orbitalen als ongebruikte *niet-bindende* orbitalen overblijven (Figuur 3.14). Het vullen van de N bindende en de $9-N$ niet-bindende orbitalen (maar geen van de antibindende orbitalen) vereist 9 elektronenparen. Deze vaststelling suggereert het bestaan van een 18-elektronenregel voor d -blokcomplexen, die analoog is met de octetregel van Lewis voor de hoofdgroep-elementen. Deze regel wordt gevolgd door vele van de stabiele diamagnetische d -blokcomplexen (die alle elektronen gepaard hebben). Hierbij horen de d^6 -complexen, zoals de kobalt(III)ammines, de metaalcarbonylverbindingen en vele organometaalverbindingen. Er bestaan echter veel meer uitzonderingen op de 18-elektronenregel dan op de octetregel van Lewis, aangezien sommige antibindende orbitalen gemakkelijk toegankelijk zijn en aangezien het verwijderen van elektronen uit niet-bindende orbitalen het metaalcomplex slechts in geringe mate destabiliseert. De HOMO (*highest occupied molecular orbital*) wordt gevormd door de hoogst bezette niet-bindende orbitaal, terwijl de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) de antibindende orbitaal met de laagste energie is. Een gedetailleerde theoretische behandeling van de ligandveldtheorie ligt buiten de doelstellingen van deze cursus, aangezien hiervoor een diepgaande kennis van groepentheorie vereist is.



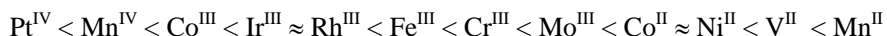
Figuur 3.14. Energieschema van de moleculaire orbitalen in een typisch octaëdrisch complex.

Een indirecte aanwijzing dat de elektronen worden verdeeld tussen de liganden en het centrale metaalion is van het *nefelauxetisch effect* afkomstig (“*nefelauxetisch*” betekent “*wolkvergrotend*”). Men neemt waar dat de afstoting tussen de elektronen kleiner is in een complex dan in het vrije metaalion. Op basis van gegevens die verkregen zijn uit de optische absorptiespectra van metaalcomplexen kan men afzonderlijke nefelauxetische reeksen voor de metaalionen en voor de liganden opstellen, waarbij de metaalionen of de liganden gerangschikt zijn volgens afnemende elektronenrepulsie (of toenemend nefelauxetisch effect). De waargenomen afname in elektronenrepulsie bij de vorming van een chemische binding is te wijten aan een effectieve toename van de afstand tussen de elektronen die resulteert wanneer de orbitalen van metaal en ligand tot grotere moleculaire orbitalen gecombineerd worden. De liganden die het meest effectief zijn in het delokaliseren van de *d*-elektronen vertonen de kleinste waarden voor de nefelauxetische parameter. Deze parameter beschrijft de mate waarin *d*-elektronen gedelokaliseerd zijn over de liganden van het complex. De *nefelauxetische reeks* ordent de liganden volgens toenemende waarden van de nefelauxetische parameter:



Deze reeks toont aan dat een jodideligand zorgt voor een grotere afname van de elektronenrepulsie in het metaalion dan een fluorideligand, een waarneming die in

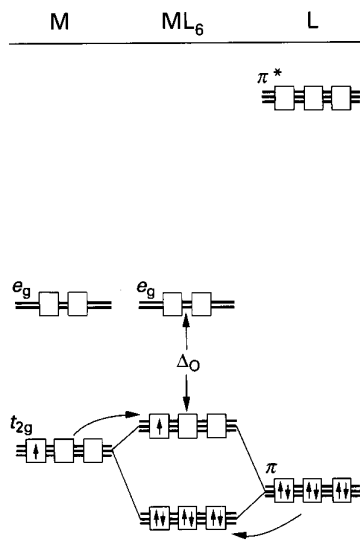
overeenstemming is met het grotere covalente karakter in jodocomplexen dan in de analoge fluorocomplexen. Een andere manier om de trend in de nefelaxetische reeks te rationaliseren is: hoe zachter het ligand, hoe kleiner de nefelaxetische parameter is. Merk op dat de liganden die links in de reeks staan (en dus de kleinste waarde voor de nefelaxetische parameter hebben) het grootste nefelaxetisch effect vertonen. Analooq aan de nefelaxetische reeks voor de liganden kan men een nefelaxetische reeks voor de transitie-metaalionen opstellen:



3.4 Pi-binding

Als de ligandorbitalen een lokale π -symmetrie vertonen ten opzichte van de metaal-ligand-as (zoals de twee p -orbitalen van een halogenideligand), kunnen deze ligand orbitalen moleculaire orbitalen van het π -type met de t_{2g} orbitalen vormen. Het effect van π -binding op de Δ_{O} -waarde hangt af van het feit of de π -liganden optreden als elektronendonoren dan wel als elektronenacceptoren.

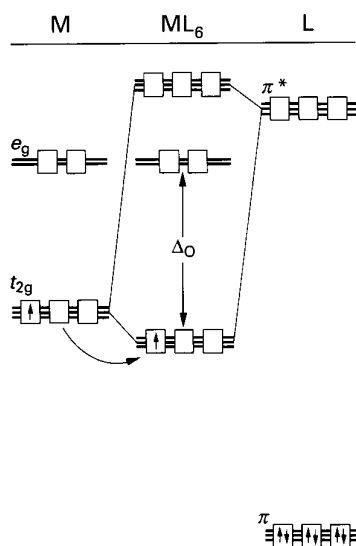
π -donorliganden zijn liganden die gevulde orbitalen met een lokale π -symmetrie hebben en die geen laagenergetische lege p - of π^* -orbitalen bezitten. Voorbeelden zijn F^- , Cl^- , Br^- , I^- , en H_2O . De gevulde p - of π -orbitalen van de liganden liggen lager in energie dan de d -orbitalen van het metaal. Wanneer ze moleculaire orbitalen met de t_{2g} d -orbitalen vormen, ligt de bindende combinatie lager in energie dan de ligandorbitalen en de antibindende combinatie ligt boven de d -orbitalen. De elektronen die door de *lone pairs* (π *lone pairs*) geleverd worden vullen de bindende moleculaire orbitalen volledig op, waardoor de d -elektronen de antibindende t_{2g} -orbitalen bezetten. Het netto effect is een vermindering van de ligandveldopsplitsing en een kleinere Δ_{O} -waarde, omdat de t_{2g} HOMO orbitalen antibindend worden (Figuur 3.15). De gecombineerde elektronenoverdracht via de σ - en π -bindingen van de liganden naar het metaal zorgt ervoor dat het metaal een grotere negatieve lading krijgt en dat de aantrekking tussen het metaal en de liganden kleiner wordt. Hierdoor is dit type van interactie energetisch minder gunstig.



Figuur 3.15. Effect van π -binding op de ligandveldsplittingsparameter. Liganden die als π -donoren optreden, doen Δ_O kleiner worden.

π -acceptorliganden hebben gevulde π -orbitalen op een energie die gewoonlijk lager is dan deze van de t_{2g} -orbitalen van het metaal, maar hebben bovendien ook nog lege π -orbitalen op een vrij lage energie. Deze π -acceptororbitalen zijn meestal lege antibindende orbitalen van het ligand (π^* -orbitalen van het ligand). Een typisch π -acceptorligand is CO. De π^* -orbitaal van CO heeft zijn grootste amplitude op het koolstofatoom en heeft de geschikte symmetrie om een overlap te vormen met de t_{2g} -orbitalen van het metaal. Daarentegen is de bindende π -orbitaal van CO grotendeels op het zuurstofatoom gelokaliseerd, omdat dit het meest elektronegatieve atoom in het molecuul is, en deze orbitaal niet beschikbaar is voor overlap met de d -orbitalen van het metaal. Hierdoor is het π -donorkarakter van CO zeer klein en is CO een bijna zuiver π -acceptorligand. Het antibindende karakter van de π -orbitalen van een π -zuurligand (een π -zuur ligand is een andere benaming voor een π -acceptorligand) is voldoende groot om deze hoger in energie dan de d -orbitalen van het metaal te plaatsen. Wanneer de π -orbitalen van het ligand moleculaire orbitalen vormen met de t_{2g} -orbitalen van het metaal, behouden de t_{2g} -orbitalen grotendeels hun metaalkarakter en leveren ze de grootste bijdrage tot de bindende moleculaire orbitalen. Deze bindende orbitalen liggen bij een energie die iets lager is dan deze van de t_{2g} -orbitalen zelf. Omdat de bindende moleculaire orbitalen met elektronen worden bezet en de HOMO vormen, heeft dit tot resultaat dat de Δ_O -waarde

groter wordt (Figuur 3.16). Een belangrijke energetische stabilisatie van het metaalcomplex kan het gevolg zijn van deze bijkomende π -binding. De π -binding waarbij elektronen van de d -orbitalen van het metaal naar het ligand worden overgedragen (*metaal-naar-ligand π binding*), noemt men ook π -terugbinding (*π back bonding*). Een deel van het stabiliserende effect van de π -terugbinding is het resultaat van de transfer van negatieve lading van het metaal weg. De positief geladen metaalionen accepteren immers elektronendensiteit van de liganden ter vorming van σ -bindingen. Hierdoor verwerft het metaal een grote negatieve lading. Wanneer de π -orbitalen gebruikt worden om een deel van deze lading terug naar de liganden over te dragen, wordt de algemene stabiliteit van het metaalcomplex verhoogd. De π -acceptorliganden zijn van groot belang in de organometaalchemie.

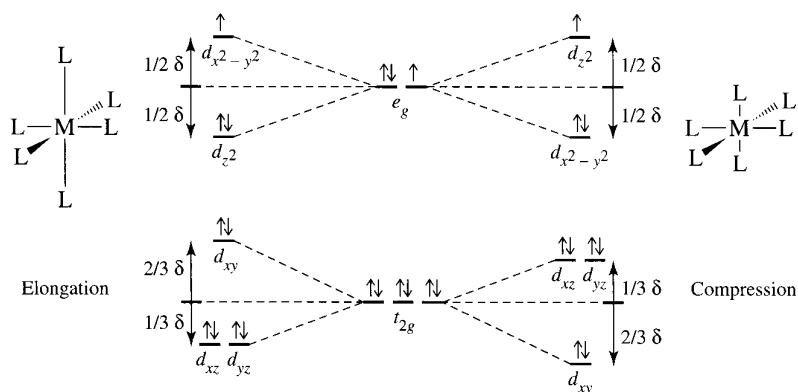


Figuur 3.16. Effect van π -binding op de ligandveldopsplitsingsparameter. Liganden die als π -acceptoren optreden, doen Δ_O groter worden.

In het algemeen zorgt een *ligand-naar-metaal π -binding* voor complexen met een lagere stabiliteit (o.w.v. de grotere negatieve lading op het metaal) en voor *high-spin* complexen (o.w.v. de kleinere Δ_O -waarde), terwijl een *metaal-naar-ligand π -binding* leidt tot stabielere complexen (o.w.v. de kleinere negatieve lading op het metaal) en voor *low-spin* complexen (o.w.v. de grotere Δ_O -waarde).

3.5 Jahn-Teller-effect

Het *Jahn-Teller-theorema* zegt dat er geen ongelijke bezetting kan zijn van orbitalen met gelijke energie, d.w.z. dat er geen ongelijke bezetting van ontaarde orbitalen kan zijn. Om zulke ongelijke orbitaalbezetting te vermijden, zal het molecuule zodanig vervormd worden dat het een lagere symmetrie aanneemt en dat de orbitalen niet langer ontaard zijn. Door deze vervorming en de invloed op de orbitaalenergieën, wordt de grondtoestand gestabiliseerd. De distorsie van het metaalcomplex om de orbitaalontaarding op te heffen, noemt men het *Jahn-Teller-effect* of de *Jahn-Teller-distorsie*. Zo zou een octaëdrisch koper(II)ion (een d^9 -systeem) zonder het Jahn-Teller-effect drie elektronen in de twee e_g -orbitalen hebben (midden van Figuur 3.17). Het Jahn-Teller-effect vereist dat de vorm van het complex lichtjes wordt aangepast, zodanig dat de energie van de orbitalen ook veranderd wordt. De resulterende distorsie is meestal een uitrekking volgens een bepaalde as, maar een samendrukking langs een as is ook mogelijk. Omdat de e_g -orbitalen in octaëdrische complexen naar de liganden toe zijn gericht, terwijl de t_{2g} -orbitalen naar de ruimte tussen de liganden zijn gericht, heeft de distorsie een groter effect op de e_g -orbitalen dan op de t_{2g} -orbitalen. Daarom wordt er een sterk Jahn-Teller-effect verwacht als de e_g -orbitalen ongelijk bezet zijn, terwijl een zwak Jahn-Teller-effect wordt verwacht als de t_{2g} -orbitalen ongelijk bezet zijn. Merk op dat het Jahn-Teller-effect niet in staat is om de wijze van distorsie te voorspellen, maar enkel om de onstabieleit van een bepaalde geometrie aan te duiden.



Figuur 3.17. Jahn-Teller-distorsie van een d^9 -complex.

Voorbeelden van uitgesproken Jahn-Teller-effecten worden waargenomen voor complexen van chroom(II) (d^4), *high-spin* mangaan(III) (d^4) en koper(II) (d^9). Nikkel(III)

(d^7) en *low-spin* kobalt(II) (d^7) zouden ook een Jahn-Teller-effect moeten vertonen, maar $[\text{NiF}_6]^{3-}$ is het enige gekende voorbeeld voor deze metaalionen. Het heeft een vervormde structuur die consistent is met het Jahn-Teller-theorema.

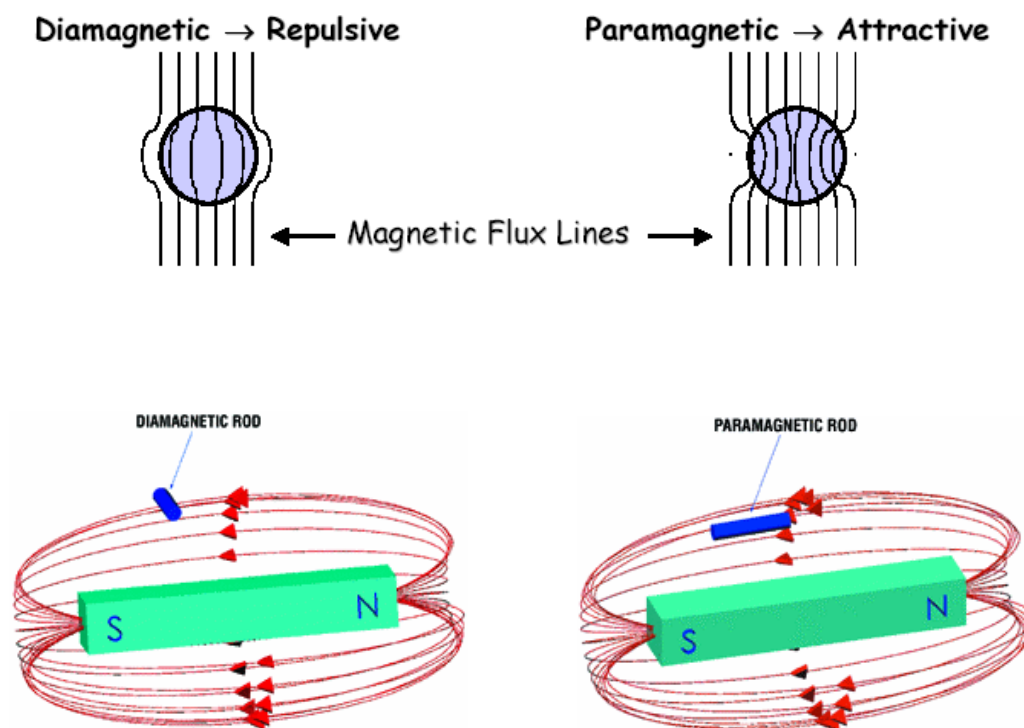
Complexen van koper(II) zijn de bekendste voorbeelden van complexen met een uitgesproken Jahn-Teller-effect. In de meeste gevallen is de vervorming van de coördinatiepolyeder een uitrekking van twee bindingen, maar in K_2CuF_4 heeft de verstoorde octaëder twee verkorte bindingen. De uitrekking van de bindingen heeft ook een invloed op de vormingsconstanten van metaalcomplexen in oplossing. Zo wordt bijvoorbeeld het $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ complex gemakkelijk gevormd in water als een verstoorde octaëder met twee watermoleculen op grotere afstanden van het koperatoom dan de ammoniakmoleculen, maar vloeibare ammoniak is vereist als solvent om het hexaminecomplex te vormen. De vormingsconstanten van deze reacties tonen aan dat het moeilijk is om het vijfde en zesde ammoniakmolecule aan het metaal te binden.

3.6 Magnetische eigenschappen van coördinatieverbindingen

Het experimenteel onderscheid tussen *high-spin* en *low-spin* complexen is gebaseerd op de bepaling van hun magnetische eigenschappen.

Verbindingen werden voor het eerst in 1845 door *Michael Faraday* als *diamagnetisch* of *paramagnetisch* geklasseerd, maar deze fenomenen konden pas vele jaren later op basis van de elektronische structuur van de materie verklaard worden. Wanneer een verbinding in een uitwendig magneetveld wordt geplaatst, wordt er in de materie een inwendige circulatie van elektronen geïnduceerd. Deze elektronencirculatie zorgt voor de inductie van een magneetveld waarbij de magnetische veldlijnen tegengesteld gericht zijn ten opzichte van deze van het uitwendige magneetveld. Men kan ook zeggen dat de circulatie van elektronen zorgt voor een *magnetisch moment* dat tegengesteld uitgericht is ten opzichte van het aangelegde uitwendige magneetveld. Dit is het *diamagnetische effect* en is afkomstig van de gepaarde elektronen in het staal. Aangezien alle verbindingen gepaarde elektronen bevatten, is diamagnetisme een universele eigenschap van de materie. Als een verbinding enkel gepaarde elektronen bevat, zal dit effect domineren. De verbinding wordt dan als diamagnetisch beschouwd. Een diamagnetische stof heeft de neiging om uit een niet-homogeen magneetveld gedrukt te worden. Een staafje van een diamagnetische stof opgehangen tussen de poolschoenen van een magneet zal zich loodrecht op de magnetische veldlijnen richten. Een uitgesproken diamagnetisch gedrag wordt voor bismut waargenomen (Figuur 3.18).

Het *paramagnetische effect* wordt veroorzaakt door ongepaarde elektronen in een staal. De spins en de orbitaalbeweging van deze elektronen zorgen voor het ontstaan van permanente moleculaire magnetische momenten die de neiging hebben om zich parallel met het aangelegde magneetveld uit te richten. Voor eenvoudige paramagnetische Werner-complexen zal de paramagnetische bijdrage steeds groter zijn dan de diamagnetische bijdrage, zodat de paramagnetische complexen een netto-aantrekking tot het magneetveld vertonen. In het geval van paramagnetische complexen met grote organische liganden, kan de diamagnetische bijdrage dominant worden. Het paramagnetisch effect kan enkel in de aanwezigheid van een uitwendig magneetveld waargenomen worden. Wanneer het uitwendig magneetveld wordt weggenomen, nemen de individuele magnetische momenten een willekeurige oriëntatie aan, zodat het bulkstaal geen totaal magnetisch moment meer heeft. Wanneer een magneetveld aanwezig is, ontstaat er een competitie tussen de neiging van de thermische agitatie om de magnetische momenten willekeurig uit te richten en de mogelijkheid van het magneetveld om de magnetische momenten tot uitrichting te dwingen. Bijgevolg zal de grootte van de paramagnetische effecten kleiner worden als de temperatuur stijgt. Het verschillend gedrag van diamagnetische en paramagnetische stoffen in een magneetveld wordt in Figuur 3.18 getoond.



Figuur 3.18. Gedrag van een diamagnetische staaf (links) en een paramagnetische staaf (rechts) in een magneetveld.

Wanneer een verbinding in een magneetveld wordt geplaatst, zal het magneetveld dat binnen het staal ontstaat, groter of kleiner zijn dan het aangelegde magneetveld, afhankelijk van het feit of de verbinding paramagnetisch of diamagnetisch is. Het verschil tussen de twee magneetvelden (ΔH) kan als volgt worden uitgedrukt:

$$\Delta H = B - H_0 \quad (3.1)$$

waarbij B het geïnduceerde magneetveld binnen het staal is en H_0 de sterkte van het uitwendige magneetveld is. ΔH zal negatief zijn ($B < H_0$) in het geval van een diamagnetische verbinding en positief ($B > H_0$) in het geval van een paramagnetische verbinding. Vaak wordt het verschil tussen het aangelegde veld en het in het staal geïnduceerde veld uitgedrukt in termen van I , de *intensiteit van de magnetisatie*, die overeenkomt met het magnetische moment per volume-eenheid:

$$4\pi I = B - H_0 \quad (3.2)$$

Zowel B als I zijn evenredig met de grootte van het uitwendig magneetveld. Deling van vergelijking (3.2) door H_0 geeft de verhoudingen I/H_0 en B/H_0 , die grotendeels constant voor een gegeven verbinding zijn. De term B/H_0 wordt de *magnetische permeabiliteit* genoemd en is de verhouding van de dichtheid van de magnetische krachtlijnen in de aanwezigheid van het staal tot de dichtheid van de magnetische krachtlijnen in de afwezigheid van het staal. Voor vacuüm is deze verhouding gelijk aan 1. De term I/H_0 is de *magnetische susceptibiliteit per volume-eenheid* of de *volume magnetische susceptibiliteit* (κ), die uitdrukt in welke mate een staal aan magnetisatie onderhevig is:

$$4\pi\kappa = \frac{B}{H_0} - 1 \quad (3.3)$$

κ is negatief voor een diamagnetisch staal en positief voor een paramagnetisch staal. De grootte die het meest frequent uitgaande van experimentele metingen wordt verkregen is de *specifieke magnetische susceptibiliteit* of de *massa magnetische susceptibiliteit*, χ_g . Deze is via de dichtheid ρ met de volume magnetische susceptibiliteit gerelateerd:

$$\chi_g = \frac{\kappa}{\rho} \quad (3.4)$$

Door de specifieke magnetische susceptibiliteit van een verbinding met zijn moleculaire massa M te vermenigvuldigen, verkrijgen we de *molare magnetische susceptibiliteit*, χ_M :

$$\chi_M = \chi_g \cdot M \quad (3.5)$$

De χ_M -waarde omvat het onderliggend diamagnetisme van de gepaarde elektronen, zodat het noodzakelijk is om de diamagnetische bijdrage χ_{dia} van χ_M af te trekken om de zuivere paramagnetische susceptibiliteit χ_{para} te verkrijgen:

$$\chi_{para} = \chi_M - \chi_{dia} \quad (3.6)$$

In een goede benadering kan χ_{dia} voor een gegeven verbinding verkregen worden als de som van bijdragen voor de samenstellende eenheden: atomen, ionen, bindingen, ... De basisveronderstelling dat het diamagnetisme met individuele atomen of eenheden geassocieerd is, blijkt geldig te zijn.

Als men beschikt over een gemeten waarde voor de paramagnetische susceptibiliteit, moet men deze waarde in verband brengen met *het magnetische moment* μ om directe toegang te hebben tot de waarde van het spin angulaire moment en het orbitaal angulaire moment van een transitie-metaal-atoom in een molecule. Herinner dat het magnetische moment μ van een voorwerp een vector is die de torsie τ die het voorwerp in het magnetische veld B ondervindt in verband brengt met het magnetische veld zelf : $\tau = \mu \times B$. Men kan aantonen dat:

$$\chi_{para} = \frac{N_A \mu^2}{3kT} = \frac{N_A^2 \mu^2}{3RT} \equiv \frac{C}{T} \quad (3.7)$$

waarbij N_A het getal van Avogadro ($= 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) is, k de constante van Boltzmann ($= R/N_A = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), R de universele gasconstante ($= 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) en C de *constante van Curie*. De constante van Curie is gelijk aan $\frac{N_A^2 \mu^2}{3R}$. De vergelijking $\chi = \frac{C}{T}$

staat bekend als de *wet van Curie*: de magnetische susceptibiliteit is omgekeerd evenredig met de absolute temperatuur. Verrassend genoeg wordt deze wet vrij goed gevolgd door vele vloeistoffen en vaste stoffen, en vooral dan door complexen uit de eerste transitiemetaalreeks (*3d*-complexen). Herschikking van vgl. (3.7) levert:

$$\mu = \frac{\sqrt{3RT\chi_{para}}}{N_A} \quad (3.8)$$

Het is nuttig om μ in Bohrmagneton eenheden uit te drukken. Het *Bohrmagneton* $\beta = eh/(4\pi m_e)$, is een natuurlijke eenheid om het magnetische moment in uit te drukken. Hierbij is e de elementaire lading ($= 1,602 \times 10^{-19}$ C), h is de constante van Planck ($= 6,626 \times 10^{-34}$ m² kg s⁻¹) en m_e is de rustmassa van het elektron ($= 0,911 \times 10^{-30}$ kg). Het magnetische moment is een geheel aantal maal β en is een fundamentele grootheid in de kwantumtheorie van het magnetisme. Het magnetische moment kan dus ook geschreven worden als $\mu = \mu_{eff} \beta$, waarbij μ_{eff} het effectief magnetisch moment is. We vinden dat

$$\mu_{eff} = \frac{\sqrt{3RT\chi_{para}}}{N_A \beta} \quad (3.9)$$

waarbij N_A het getal van Avogadro is en β het Bohrmagneton

Paramagnetisme ontstaat omdat elektronen zich als kleine magneetjes gedragen. Hoewel er geen direct bewijs is voor de rondtollende beweging van elektronen, zou een snel ronddraaiend geladen deeltje een *spin magnetisch moment* m_s genereren, en het is daarom populair om over de *elektronspin* te spreken. Van elektronen met $m_s = -1/2$ zegt men dat ze een negatieve spin hebben, terwijl men van deze met $m_s = +1/2$ zegt dat ze een positieve spin hebben. Het *totaal spin magnetische moment* wordt gekarakteriseerd door het *spinkwantumgetal* S dat gelijk is aan de maximale totale spin (som van de m_s waarden). Een geïsoleerd zuurstofatoom met elektronenconfiguratie $1s^2 2s^2 2p^4$ in zijn grondtoestand heeft één elektron in elk van twee $2p$ -orbitalen en een elektronenpaar in het derde $2p$ -orbitaal. De totale spin is $S = +1/2 + 1/2 + 1/2 - 1/2 = 1$. Het *totaal orbitaal angulaire moment* wordt gekarakteriseerd door het kwantumgetal L , waarbij L gelijk is aan het totaal van de m_l waarden. Dit resulteert in een bijkomend orbitaal magnetisch moment ($L = +1 + 0 - 1 + 1 = 1$ voor het zuurstofatoom) naast het spin magnetisch moment. De vectorsom van deze twee grootheden levert het *totaal magnetische moment* van het atoom of molecule.

Hoewel een gedetailleerde bepaling van de elektronische structuur beschouwing van het orbitaalmoment vereist, is voor de meeste complexen uit de eerste transitietaalreeks het *spin-enkel magnetische moment* μ_S voldoende, aangezien de orbitaalbijdrage tot het magnetische moment klein is. Men kan dus het spin-enkel magnetisch moment μ_S in plaats van het effectief magnetische moment μ_{eff} beschouwen:

$$\mu_S = g\sqrt{S(S+1)} \quad (3.10)$$

waarbij g de *Landé g-factor* is. Uitwendige velden van andere atomen of ionen zijn in staat om het orbitaal magnetische moment in deze complexen efficiënt te quenchen. Voor de zware transitietalen en de lanthaniden is de orbitaalbijdrage groter en moet deze in rekening worden gebracht. Aangezien men in hoofdzaak geïnteresseerd is in het aantal ongepaarde elektronen in een verbinding, en de mogelijke waarden van μ beduidend verschillen voor verschillende aantallen ongepaarde elektronen, zijn de fouten die men introduceert door enkel het spinmoment te beschouwen gewoonlijk niet groot genoeg om problemen te veroorzaken. Vanaf hier zullen we enkel nog het spinmoment beschouwen. Uitgedrukt in Bohrmagnetonwaarden, is de *Landé g-factor* gelijk aan 2.00023, en de waarde wordt vaak tot 2 afgerond. De vergelijking voor het spin-enkel moment μ_S wordt dan:

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{4S(S+1)} \quad (3.10)$$

Aangezien $S = 1/2, 1, 3/2, \dots$ voor $1, 2, 3, \dots$ ongepaarde elektronen, kan deze vergelijking ook worden geschreven als:

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \quad (3.11)$$

waarbij n het aantal ongepaarde elektronen is. Dit is de meest gebruikte vergelijking. Het paramagnetische moment van een metaalcomplex zal in de meeste gevallen toelaten om het aantal ongepaarde elektronen te bepalen, en om te zeggen of een complex *high-spin* of *low-spin* is. In Tabel 3.4 wordt de verandering van μ_S en μ_{S+L} als functie van n weergegeven, samen met een aantal experimentele waarden voor het magnetische moment.

Tabel 3.4. Berekende en experimentele magnetische momenten.

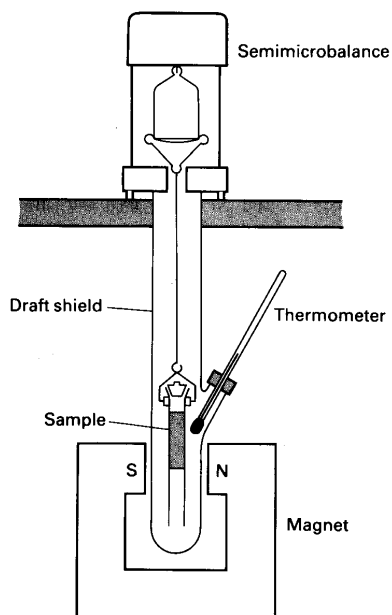
Ion	n	S	L	μ_S (in β)	μ_{S+L} (in β)	Waargenomen (in β)
V ⁴⁺	1	1/2	2	1.73	3.00	1.7-1.8
Cu ²⁺	1	1/2	2	1.73	3.00	1.7-2.2
V ³⁺	2	1	3	2.83	4.47	2.6-2.8
Ni ²⁺	2	1	3	2.83	4.47	2.8-4.0
Cr ³⁺	3	3/2	3	3.87	5.20	~3.8
Co ²⁺	3	3/2	3	3.87	5.20	4.1-5.2
Fe ²⁺	4	2	2	4.90	5.48	5.1-5.5
Co ³⁺	4	2	2	4.90	5.48	~5.4
Mn ²⁺	5	5/2	0	5.92	5.92	~5.9
Fe ³⁺	5	5/2	0	5.92	5.92	~5.9

Er bestaan een aantal methoden voor de experimentele meting van magnetische susceptibiliteiten. De twee meest gebruikte methoden zijn de methoden van *Gouy* en *Faraday*. Beide technieken zijn gebaseerd op de bepaling van de kracht die op het staal in een niet-homogeen magneetveld wordt uitgeoefend en beide methoden houden de bepaling van de massa van het staal in de aan- en afwezigheid van het magneetveld in. Bij de methode van Gouy wordt het staal in een lange kwartsbuis geplaatst en wordt het op zulk een manier in het magneetveld geplaatst dat het uiteinde van de staalbuis zich in een homogeen magneetveld bevindt (Figuur 3.19). Het bovenste gedeelte van het staal bevindt zich in een quasi-veldvrije zone. De kracht die op het staal wordt uitgeoefend is afhankelijk van het volume van het staal dat zich in het magneetveld bevindt. De gradiënt van het magneetveld (verandering van het magneetveld met de afstand) verandert over de lengte van het staal.

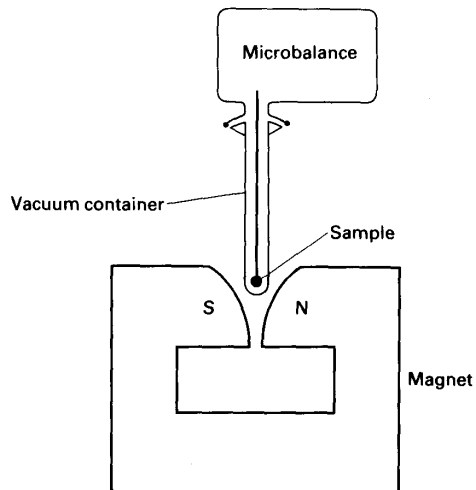
Bij de *methode van Faraday* hebben de poolschoenen van de magneet een speciale vorm zodat de magnetische veldgradiënt constant is over het volume ingenomen door het staal (Figuur 3.20). De methode van Faraday heeft twee duidelijke voordelen in vergelijking met de methode van Gouy. Vooreerst is er bij gebruik van een Faraday-balans veel minder staal vereist dan bij gebruik van een Gouy-balans: slechts enkele mg voor de Faraday-balans, en ongeveer 1 gram voor de Gouy-balans. Een tweede voordeel is dat de methode van Faraday direct de specifieke magnetische susceptibiliteit χ_g levert. De methode van Gouy levert de volume magnetische susceptibiliteit κ , die tot de specifieke susceptibiliteit moet omgerekend worden. De omzetting kan problematisch zijn, omdat deze een nauwkeurige waarde van de dichtheid vereist. De dichtheid is moeilijk te bepalen voor poedervormige

vaste stoffen, omdat de dichtheid afhankelijk is van de manier waarop het poeder in de staalhouder werd gepakt.

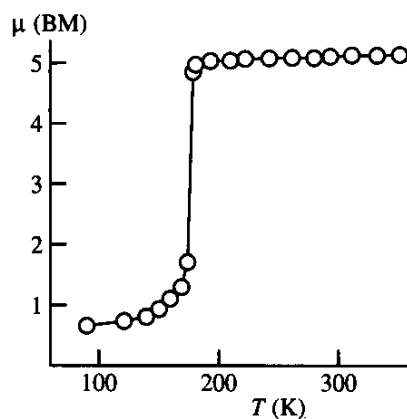
Zoals reeds hoger besproken kunnen een aantal transitiemetaalionen zowel *high-spin* als *low-spin* complexen vormen. Meting van de magnetische susceptibiliteit laat toe om experimenteel een verschil tussen beide vormen te maken. Door te steunen op de ligandveldtheorie, kunnen deze twee spinconfiguraties bij octaëdrische complexen verklaard worden in termen van de relatieve waarden van Δ_O en de paringsenergie (P). Voor *high-spin* complexen geldt $\Delta_O < P$, terwijl voor *low-spin* complexen $\Delta_O > P$ geldt. Voor complexen waarbij het energieverschil tussen Δ_O en P relatief klein is, bestaat de mogelijkheid dat de twee spintoestanden met elkaar in evenwicht voorkomen. Deze situatie komt bij het Fe^{2+} -ion voor. Aan de ene kant vormt dit ion *high-spin* paramagnetische complexen zoals $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($S = 2$) en *low-spin* diamagnetische complexen zoals $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$ ($S = 0$). Bij het complex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ komen de twee spintoestanden tegelijkertijd voor en de mate waarin één van de twee overheerst is afhankelijk van de temperatuur. In Figuur 3.21 wordt in een grafiek het magnetisch moment van deze verbinding als een functie van de temperatuur weergegeven. Bij hogere temperaturen is de waarde van het magnetische moment consistent met vier ongepaarde elektronen (*high-spin* toestand), terwijl er bij afkoeling van het complex een scherpe afname van het magnetische moment bij 175 K wordt waargenomen en de *low-spin* toestand dominant wordt. Zulk een scherpe transitie tussen twee spintoestanden is eerder uitzonderlijk; meestal vertoont de overgang een meer geleidelijk karakter. Het fenomeen waarbij een complex van de ene naar de andere spintoestand overgaat noemt men *spin crossover*.



Figuur 3.19. Gouy-balans.



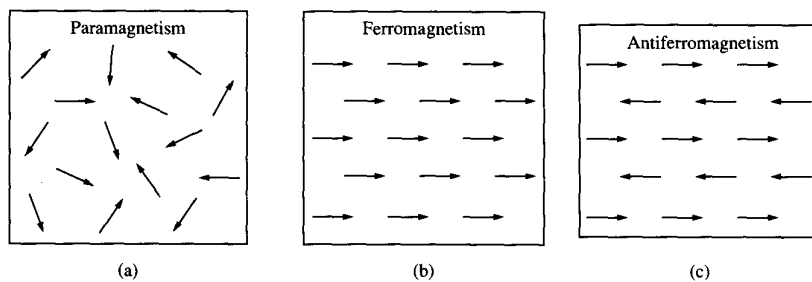
Figuur 3.20. Faraday-balans.



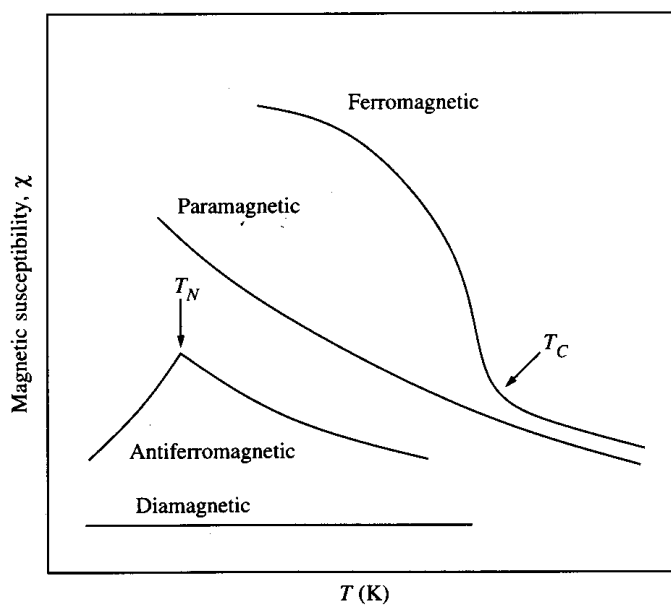
Figuur 3.21. Temperatuursafhankelijkheid van het magnetische moment van $[Fe(NCS)_2(phen)_2]$.

De wet van Curie die zegt dat de paramagnetische susceptibiliteit omgekeerd evenredig is met de absolute temperatuur, $\chi_{para} = \frac{C}{T}$ (vgl. (3.7)), wordt goed gevolgd door paramagnetische verbindingen die magnetisch verdund zijn, d.w.z. door verbindingen waarbij de paramagnetische centra goed van elkaar gescheiden zijn door diamagnetische atomen. In materialen die niet magnetisch verdund zijn, kunnen de ongepaarde spins op naburige atomen met elkaar koppelen. Dit fenomeen wordt *magnetische uitwisseling* genoemd. Als de

magnetische dipolen de neiging hebben om zich parallel uit te richten, zegt men dat de verbinding *ferromagnetisch* is. Ferromagnetische verbindingen vertonen een zeer sterke aantrekking door een uitwendig magneetveld. Doordat de spins van duizenden atomen zich parallel uitrichten, ontstaan er zgn. *magnetische domeinen*. Aangezien de verschillende domeinen een willekeurige oriëntatie ten opzichte van elkaar innemen, zal een ferromagnetisch materiaal onder normale omstandigheden zich niet als een magneet gedragen. Enkel onder bepaalde omstandigheden (bijvoorbeeld door een ferromagnetische verbinding eerst te verhitten en vervolgens in een sterk magneetveld af te koelen) worden de magnetische domeinen in eenzelfde richting uitgericht en krijgt men de vorming van een permanente magneet. Verhitting van een permanente magneet leidt tot het verlies aan magnetisch gedrag door de verstoring van de uitrichting van de magnetische domeinen. Als een verbinding de neiging heeft om een antiparallelle uitrichting van de gekoppelde spins aan te nemen, dan is de verbinding *antiferromagnetisch*. Antiferromagnetische verbindingen vertonen een zwakke aantrekking door een uitwendig magneetveld. Deze aantrekking is zwakker dan bij paramagnetische verbindingen. Een schematische representatie van de rangschikking van magnetische dipolen in paramagnetische, ferromagnetische en antiferromagnetische verbindingen is in Figuur 3.22 weergegeven. Merk op dat er voor een paramagnetische stof geen uitrichting van de spins optreedt in de afwezigheid van een uitwendig magneetveld. In elk materiaal dat magnetische uitwisseling vertoont, zal de neiging tot spinuitrichting in competitie treden met de neiging om een willekeurige oriëntatie aan te nemen door thermische agitatie. Beneden een bepaalde temperatuur zal de magnetische uitwisseling domineren boven de thermische agitatie. Deze kritische temperatuur noemt men de *Curie-temperatuur* (T_C) in het geval van ferromagnetische uitwisseling en de *Néel-temperatuur* (T_N) in het geval van antiferromagnetische uitwisseling. In Figuur 3.23 wordt de temperatuursafhankelijkheid van de magnetische susceptibiliteit weergegeven voor diamagnetische, paramagnetische, ferromagnetische en antiferromagnetische verbindingen. Hieruit is duidelijk dat de magnetische susceptibiliteit van een diamagnetische stof slechts een zeer beperkte temperatuursafhankelijkheid vertoont. Voor een paramagnetische stof is de afhankelijkheid $1/T$ (wet van Curie), terwijl voor ferromagnetische en antiferromagnetische stoffen de temperatuursafhankelijkheid van de magnetische susceptibiliteit complex is.



Figuur 3.22. Schematische waargave van de rangschikking van magnetische dipolen in (a) paramagnetische, (b) ferromagnetische en (c) antiferromagnetische verbindingen.



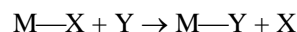
Figuur 3.23. Variatie van de magnetische susceptibiliteit met de temperatuur voor diamagnetische, paramagnetische, ferromagnetische en antiferromagnetische verbindingen.

4 Coördinatiechemie III: Reacties en Reactiemechanismen

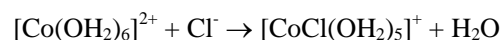
Reacties van coördinatieverbindingen kunnen onderverdeeld worden in *substitutiereacties* op het metaalcentrum, *redoxreacties* en *reacties van gecoördineerde liganden* die geen invloed hebben op de aanhechting van de liganden aan het metaalcentrum.

4.1 Substitutiereacties

Ligandsubstitutiereacties zijn reacties waarbij een bepaalde Lewisbase een andere Lewisbase vervangt in een adduct met een Lewiszuur:



Deze reacties omvatten ook complexvormingsreacties waarbij de *uitredende groep* (de base X die vervangen wordt) een solventmolecule is en de *intredende groep* (de base Y die de vervanging uitvoert) een ander ligand is. Een voorbeeld van zulk een reactie is:



Liganden andere dan de intredende en de uitredende groepen kunnen een belangrijke rol spelen in het regelen van de reactiesnelheid. Een *toeschouwend ligand* (*spectatorligand*) is een ligand dat in het complex aanwezig is, maar dat tijdens de reactie niet uitgedreven wordt.

4.1.1 Classificatie van reactiemechanismen

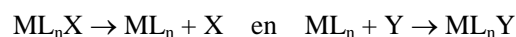
Het mechanisme van een reactie is een opeenvolging van elementaire stappen volgens dewelke een reactie plaatsgrijpt. Bij een kinetische analyse van een reactie bestudeert men eerst de invloed van de concentratie van de reagentia op de reactiesnelheid. Onderzoek van dit type leidt tot de bepaling van de snelheidsvergelijking, die de snelheid van verandering van de concentraties van reagentia en producten beschrijft. Bijvoorbeeld, de waarneming dat de snelheid van de vorming van $[Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+}$ uitgaande van $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ evenredig is met de concentratie van zowel NH_3 als $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ toont aan dat de reactie eerste orde is in elk van de twee reagentia, en dat de totale snelheidsvergelijking gegeven wordt door:

$$snelheid = k\{[Ni(OH_2)_6]^{2+}\}[NH_3]$$

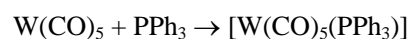
In eenvoudige reactiepaden domineert de traagste elementaire stap van de reactie de totale reactie en de totale reactiesnelheid. Dit is de zogenaamde *snelheidsbepalende stap*. In het algemeen dragen alle stappen van de reactie bij tot de snelheidsvergelijking en bepalen ze de totale reactiesnelheid.

Men onderscheidt drie reactietypes bij coördinatieverbindingen: (1) *dissociatieve*, (2) *associatieve* en (3) *uitwisselingsmechanismen*. De eerste twee reactietypes hebben een tweestapsmechanisme, waarbij er een intermediair wordt gevormd dat vervolgens in het product wordt omgezet. Het uitwisselingsmechanisme is een éénstapsmechanisme.

(1) Een *dissociatief mechanisme*, aangeduid met *D*, is een reactiesequentie waarbij er door het verlies van een uittredende groep X een intermediair met een kleiner coördinatiegetal dan het startproduct ML_nX wordt gevormd. Dit intermediair ML_n reageert dan verder met de intredende groep Y ter vorming van een nieuw complex ML_nY :

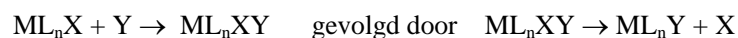


Hierbij is ML_n (het metaal met de toeschouwende liganden) een echt intermediair dat in principe kan afgezonderd worden. De M—X binding is volledig gebroken vooraleer de M—Y binding zich begint te vormen. Bijvoorbeeld, men heeft voorgesteld dat de substitutie van hexacarbonylwolfram (een d^6 , 18-elektronencomplex) door een fosfine plaatsgrijpt door dissociatie van CO van het complex:

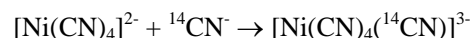


Onder de omstandigheden waarbij deze reactie gewoonlijk in het laboratorium wordt uitgevoerd, wordt het intermediair $W(CO)_5$ snel door een ethersolvent zoals tetrahydrofuran (thf) ingevangen ter vorming van $[W(CO)_5(thf)]$. Dit complex wordt op zijn beurt in het fosfineproduct omgezet, waarschijnlijk via een tweede dissociatief proces.

(2) Een *associatief mechanisme*, aangeduid met *A*, houdt een stap in waarbij er een intermediair met een groter coördinatiegetal dan het origineel complex wordt gevormd:



Ook hier kan in principe het intermediair ML_nXY afgezonderd worden. De $M—Y$ binding is volledig gevormd voordat de $M—X$ binding begint te breken. Een specifiek voorbeeld is de uitwisseling van $^{14}CN^-$ (een cyano ligand met een radioactief koolstof-14 atoom) in het vierkant-vlakke complex $[Ni(CN)_4]^{2-}$. De eerste stap is de coördinatie van het ligand aan het complex:

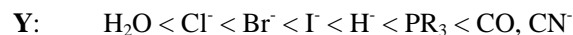


Vervolgens wordt een CN^- -ligand uitgestoten:



De radioactiviteit van koolstof-14 zorgt voor een mogelijkheid om het verloop van de reactie op te volgen. Het intermediair $[Ni(CN)_5]^{3-}$ heeft men kunnen detecteren en isoleren.

Het associatief mechanisme speelt een rol bij vele reacties van vierkant-vlakke platina(II)-, palladium(II)- en iridium(I)-complexen (d^8 -complexen). De snelheden van deze associatieve substitutiereacties volgen de volgende trend als functie van de aard van de intredende groep:



Goede intredende groepen (goede nucleofielen) zijn gewoonlijk slechte uittredende groepen (niet-labiel). Bijgevolg is de afhankelijkheid van de reactiesnelheid van de aard van de uittredende groep het omgekeerde van wat men voor de intredende groepen vindt:



(3) Een *uitwisselingsmechanisme*, aangeduid met *I* (naar de Engelse term *interchange*) kent slechts één enkele stap:

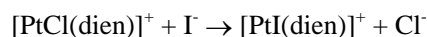


De intredende en de uittredende groep wordt in één stap uitgewisseld ter vorming van een geactiveerd complex. Er wordt geen echt intermediair gevormd. Het uitwisselingsmechanisme komt veel voor bij reacties van zesgecoördineerde complexen zoals $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$. Het

onderscheid tussen de *A* en *I* mechanismen is gebaseerd op het feit of het intermediair al dan niet lang genoeg blijft bestaan om het te kunnen detecteren.

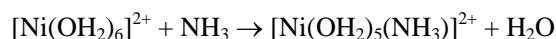
Het is nuttig om twee mechanismen voor de vorming van het geactiveerd complex te beschouwen, vooral als men te maken heeft met het uitwisselingsmechanisme. Als de snelheid voor de vorming van het geactiveerd complex sterk afhankelijk is van de aard van de intredende groep *Y*, kan men veronderstellen dat de intredende groep een chemische binding met het geactiveerd complex aangaat. Als de reactiesnelheid echter grotendeels onafhankelijk van *Y* is, moet de snelheid voor de vorming van het geactiveerd complex grotendeels bepaald worden door de snelheid waarmee de binding tussen het metaal en de uittreedende groep *X* verbroken wordt. Het onderscheid tussen reacties waarbij de reactiesnelheid sterk afhangt van de aard van de intredende groep en deze waarbij dit niet het geval is, heeft geleid tot de classificatie van reacties volgens het mechanisme waarlangs het geactiveerd complex wordt gevormd. Het activeringsproces kan *associatief* (*a*) of *dissociatief* (*d*) zijn.

Een *associatief geactiveerde reactie* is een reactie waarbij de reactiesnelheid gevoelig is voor de aard van de intredende groep. In een *associatieve uitwisselingsreactie* (*I_a* reactie) begint de *M—X* binding te breken vooraleer de *M—Y* binding volledig is gevormd, maar het vormen van bindingen is belangrijker dan het breken van bindingen. Voorbeelden van dit mechanisme worden gevonden bij de vierkant-vlakke complexen van platina(II), palladium(II) en goud(III) zoals



waarbij vervanging van I^- door Br^- leidt tot een daling van de snelheidsconstante met meer dan een grootteorde.

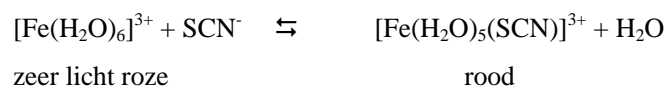
Een *dissociatief geactiveerde reactie* is een reactie waarbij de snelheid ongevoelig is voor veranderingen van de intredende groep. In een *dissociatieve uitwisselingsreactie* (*I_d* reactie) begint de *M—Y* binding te vormen vooraleer de *M—X* binding volledig gebroken is, maar het breken van bindingen is belangrijker dan het vormen van bindingen. De klasse omvat de klassieke voorbeelden van ligandsubstitutiereacties bij octaëdrische *d*-complexen, zoals



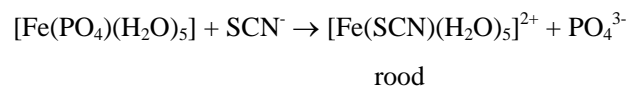
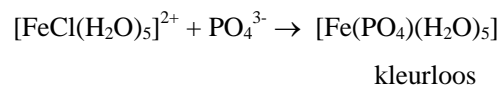
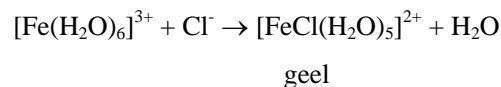
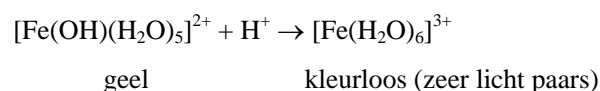
Vervanging van ammoniak door pyridine in deze reactie leidt tot een verandering van de reactiesnelheid met slechts enkele procenten.

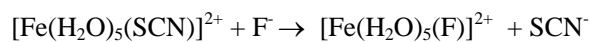
4.1.2 Inerte en labiele complexen

Vele reacties die gebruikt worden voor de synthese van coördinatiecomplexen vereisen de substitutie van een bepaald ligand door een ander. Dit is in het bijzonder het geval voor reacties die in waterige oplossing worden uitgevoerd, waarbij het metaalion voorkomt onder de vorm van aquacomplexen van het type $[M(H_2O)_m]^{n+}$. Sommige van de meer eenvoudige reacties geven aanleiding tot gekleurde reactieproducten die kunnen gebruikt worden om de metaalionen te identificeren:



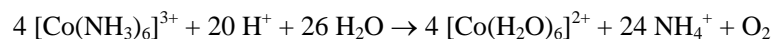
Deze reacties, evenals andere gelijkaardige reacties, verlopen zeer snel en vormen deeltjes die in staat zijn om snel verdere reacties te ondergaan. Toevoeging van achtereenvolgens HNO_3 (H^+), $NaCl$ (Cl^-), H_3PO_4 (PO_4^{3-}), $KSCN$ (SCN^-), en NaF (F^-) aan een oplossing van $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ toont dit zeer duidelijk aan. De startoplossing is geel, omwille van de aanwezigheid van $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ en andere gehydrolyseerde deeltjes die zowel watermoleculen als hydroxide-ionen bevatten. Hoewel de exacte samenstelling van de deeltjes die in deze reeks gevormd worden afhankelijk is van de ijzerconcentratie, kunnen de volgende representatieve reacties worden weergegeven:





kleurloos

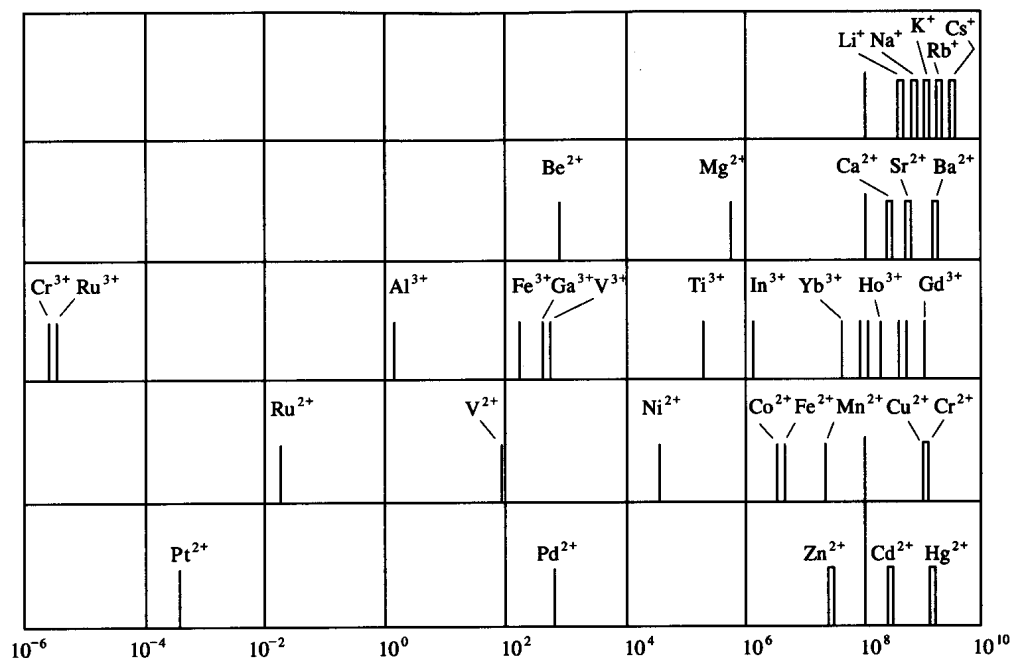
Verbindingen zoals deze die snel reageren noemt men *labiel*. In vele gevallen is de uitwisseling van het ene ligand door het andere reeds volledig van zodra de oplossingen gemengd zijn. Een criterium voor labiliteit is dat de halfwaardetijd van de reactie (de tijd nodig om de helft van het startproduct te laten wegreageren) bij 25 °C minder dan één minuut bedraagt. Verbindingen die trager reageren worden *inert* genoemd. Een inerte verbinding is niet inert in de gewone betekenis van dit woord, aangezien er wel degelijk een reactie kan plaats vinden. Men moet goed het onderscheid maken tussen stabiliteit en labiliteit van metaalcomplexen. De stabiliteit van een complex hangt af van het energieverval tussen de reactieproducten en de reagentia. Een stabiele verbinding zal een veel lagere energie hebben dan de mogelijke reactieproducten. *Stabiliteit is een thermodynamisch fenomeen*. De labiliteit van een verbinding hangt af van het energieverval tussen deze verbinding en het geactiveerde complex (transitietoestand). Als de activatie-energie groot is, zal de reactie traag verlopen. *Labiliteit is een kinetisch fenomeen*. Daarom spreekt men ook wel over *kinetisch labiele complexen* en over *kinetisch inerte complexen*. Labiliteit zegt iets over hoe snel de evenwichtstoestand kan bereikt worden. Een deeltje zoals $[\text{FeF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ is zeer stabiel (het heeft een zeer grote vormingsconstante), maar het is ook labiel. Daarentegen is het hexaamminekobalt(III)complex thermodynamisch onstabiel in zuur midden. Bij evenwicht wordt er een volledige omzetting van $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, NH_4^+ en O_2 waargenomen:



Men kan echter $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ gedurende dagen in een zure oplossing bij kamertemperatuur bewaren, zonder dat er enige ontbinding wordt waargenomen. De ontbindingssnelheid is zeer traag. De verbinding is dus onstabiel in zuur midden, maar is inert.

Werner bestudeerde kobalt(III)-, chroom(III)-, platina(II)- en platina(IV)-verbindingen omdat ze inert zijn en dus gemakkelijker konden gekarakteriseerd worden dan labiele verbindingen. Hoewel er uitzonderingen zijn kan men algemene regels geven voor de labiliteit of de inerteheid van een bepaald metaalion. Octaëdrische complexen met een grote ligandveldstabiliseringsenergie zijn meestal inert, vooral complexen met d^3 , *low-spin* d^4 , *low-spin* d^5 en *low-spin* d^6 elektronische configuraties. Voorbeelden zijn Cr^{3+} (d^3), Ru^{3+} (*low-spin* d^5), Co^{3+} (*low-spin* d^6), Rh^{3+} (*low-spin* d^6) en Ru^{2+} (*low-spin* d^6). Complexen met een d^8 -configuratie reageren meestal sneller, maar trager dan complexen met een d^0 , d^7 , d^9 of

d^{10} -configuratie. Complexen van d^8 -ionen zijn echter in veel gevallen geen octaëdrische, maar wel vierkant-vlakke complexen (zeker met sterkveldliganden) die vaak inert zijn. Verbindingen met andere elektronische configuraties hebben de neiging om labiel te zijn.



Figuur 4.1. Snelheidsconstanten voor de uitwisseling van water in gehydrateerde kationen (in s^{-1}).

Figuur 4.1 geeft grafisch de snelheidsconstanten weer voor de substitutie van watermoleculen in de eerste coördinatiefeer van octaëdrische aquacomplexen door andere liganden. De halfwaardetijden zijn omgekeerd evenredig met de snelheidsconstanten, zodat uit de figuur kan afgeleid worden dat de halfwaardetijden variëren tussen ruwweg 10^{-9} s en 10^5 s. De snelheidsconstanten vertonen een zeer grote variatie, maar toch zijn er patronen in de waarden te herkennen. Bijvoorbeeld, de aquacomplexen van groep 1 (alkalimetalen), groep 2 (aardalkalimetalen), groep 12 (zink, cadmium, kwik), de lanthanide-ionen en sommige 3d-metaalionen in lage oxidatietoestanden hebben halfwaardetijden die zo kort als nanoseconden zijn. Dit is bij benadering de tijd die een molecule nodig heeft om over een afstand van één moleculaire diameter in oplossing te diffunderen. Daarentegen hebben de zware d -metalen in een hoge oxidatietoestand zoals iridium(III) en platina(IV) halfwaardetijden die jaren bedragen bij 25 °C. Men verwacht in dit gebied van grote halfwaardetijden (lage uitwisselingsnelheden) ook het Co^{3+} -ion, maar het hexaaquakobalt(III) ion is niet stabiel in waterig milieu. Intermediaire halfwaardetijden worden ook waargenomen. Twee voorbeelden

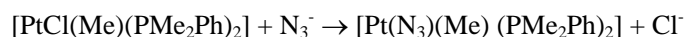
zijn $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ met een halfwaardetijd in de grootteorde van milliseconden en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, waarin water gedurende verscheidene minuten als ligand overleeft vooraleer het door een sterkere base vervangen wordt. Merk de grote verschillen op voor de snelheidsconstanten van Mg^{2+} en Ca^{2+} . Men denkt dat deze snelheidsverschillen een verklaring vormen voor het verschillend gedrag van deze metaalionen in enzymatische reacties.

4.1.3 Substitutiereacties in vierkant-vlakke complexen

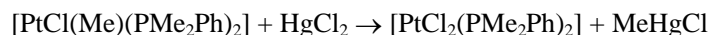
Complexen met een d^8 elektronische configuratie zijn gewoonlijk viervoudig gecoördineerd en hebben een vierkant-vlakke geometrie. Hierbij horen complexen van platina(II), palladium(II), nikkel(II) (soms tetraëdrisch, vaak octaëdrisch), iridium(I), rhodium(I), kobalt(I) en goud(III). Van alle d^8 -complexen waren vooral de platina(II)complexen populair bij de coördinatiechemisten die de kinetica van substitutiereacties hebben onderzocht. Complexen van platina(II) zijn interessant voor kinetische studies, omdat ze relatief eenvoudig te synthetiseren zijn, omdat ze stabiel zijn en omdat hun ligandsubstitutiereacties voldoende traag zijn om op een eenvoudige manier op te volgen. De reactiesnelheden voor complexen van platina(II), palladium(II) en nikkel(II) staan bij benadering in de verhoudingen $1:10^5:10^7$. Bovendien is de isomerisatie van minder stabiele platina(II)isomeren naar de thermodynamisch meest stabiele vormen een traag proces, wat de karakterisatie van de complexen ook vereenvoudigt.

Er bestaan verschillende reactiepaden waarbij een ligand een ander kan verplaatsen in een vierkant-vlak complex, met inbegrip van (1) *nucleofiele substitutie*, (2) *elektrofiële substitutie*, en (3) *oxidatieve additie*, gevolgd door (4) *reductieve eliminatie*. De eerste twee van deze processen zijn ook typische reacties in de organische chemie, terwijl oxidatieve additie en reductieve eliminatie typische reactietypes voor organometaalverbindingen zijn. Voorbeelden van deze verschillende reactietypes zijn:

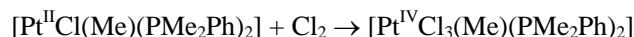
Nucleofiele substitutie:



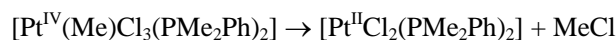
Elektrofiele substitutie:



Oxidatieve additie:



Reductieve eliminatie:

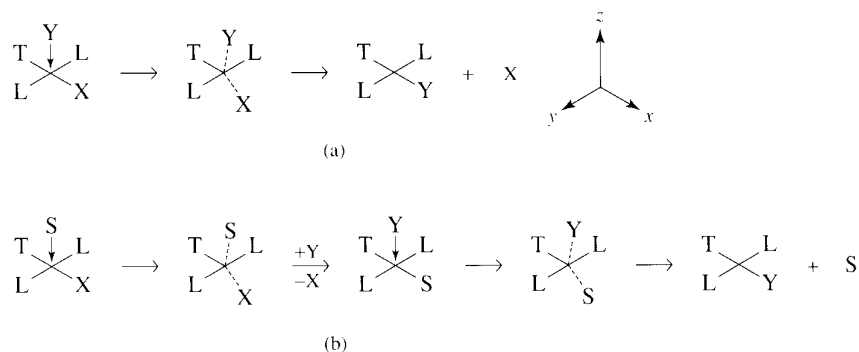


De reactieproducten van substitutiereacties van vierkant-vlakke complexen hebben dezelfde configuratie als de reactanten (*cis*-complexen behouden de *cis*-configuratie na reactie; *trans*-complexen behouden de *trans*-configuratie), met directe vervanging van het uittrekkende ligand door een nieuw ligand. Het wordt algemeen aanvaard dat de reacties van vierkant-vlakke complexen volgens een *associatief mechanisme* verlopen, maar er bestaat twijfel over de graad van associatie, en de reacties worden beschouwd als zijnde van het type I_a . De reactiesnelheden kunnen echter enorm verschillen en er kunnen verschillende producten worden gevormd, afhankelijk van de aard van de intredende en uittrekkende liganden. Substitutiereacties van vierkant-vlakke complexen hebben vaak snelheidsvergelijkingen met twee termen:

$$\text{snelheid} = k_1[\text{complex}] + k_2[\text{complex}][\text{Y}]$$

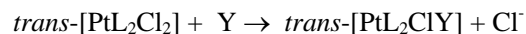
waarbij [complex] de concentratie van het metaalcomplex is en [Y] de concentratie van het intredende ligand. Beide reactiepaden (beide termen in de snelheidsvergelijking) worden als associatief beschouwd, ondanks de verschillen in de orde van de reactie. De k_2 -term is te verklaren met behulp van een associatief mechanisme, waarbij het intredende ligand en het reagerend complex een vijfvoudig gecoördineerde transitietoestand vormen. De aanvaarde verklaring voor de k_1 -term is een solvent-geassisteerde reactie, waarbij het solvent eerst een vijfvoudig gecoördineerde transitietoestand vormt, gevolgd door uitwisseling van X door Y, en waarbij tenslotte het solvent wordt uitgedreven. Men neemt aan dat de tweede stap van dit mechanisme (uitwisseling van X door Y) sneller is dan de coördinatie van het solvent. Aangezien de concentratie van het solvent groot is en tijdens de reactie niet verandert, is de

reactie volgens dit mechanisme een eerste-orderreactie voor het complex. Aangezien er veel reacties met platina(II)verbindingen onderzocht zijn geweest, zullen we de reactie over een vereenvoudigde manier voorstellen als $T-Pt-X + Y \rightarrow T-Pt-Y + X$, waarbij T een ligand is dat in *trans*-positie staat ten opzichte van het uitredende ligand X en het intredende ligand Y. Het vlak van het molecule is het *xy*-vlak en de as door T–Pt–X is de *x*-as. De twee andere liganden L zijn slechts van secundair belang. De twee associatieve mechanismen worden in Figuur 4.2 weergegeven.

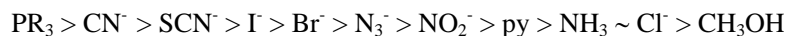


*Figuur 4.2. Uitwisselingsmechanisme in vierkant-vlakke complexen;
(a) directe substitutie door Y; (b) solvent-geassisteerde substitutie.*

De verschillen in reactiesnelheid als functie van het intredende ligand kunnen met behulp van deze mechanismen verklaard worden. Een sterke Lewisbase zal snel reageren, maar het hard-zacht karakter van de base heeft een nog groter effect. Platina(II) is een zacht Lewiszuur en zal dus eerder met zachte liganden reageren. De orde van ligandreactiviteit is ook afhankelijk van de aard van de andere liganden gebonden op het platina(II)centrum, maar de orde voor de reactie

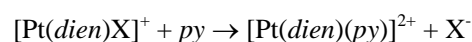


voor verschillende intredende groepen Y in methanol volgt de trend:



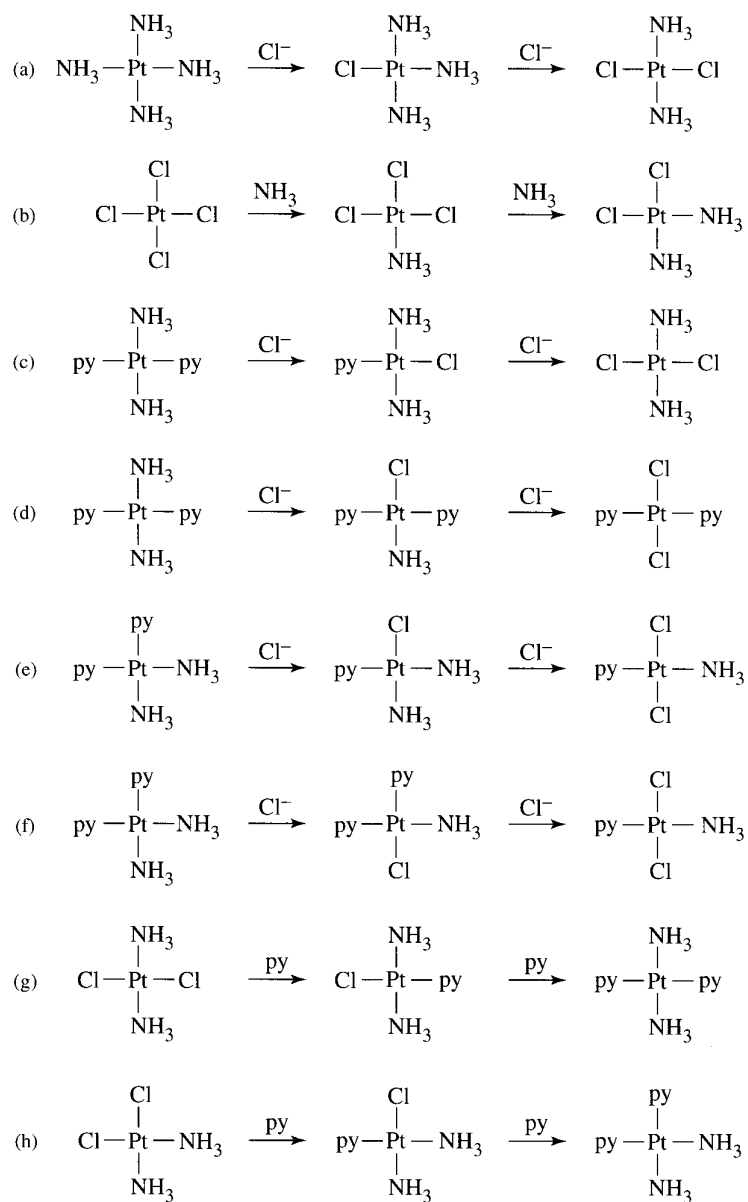
Een gelijkaardige trend, maar met enkele verschillen in het midden van de reeks werd gevonden voor reagerende complexen met andere liganden dan chloride voor T. De verhouding van de snelheidsconstanten voor de uitersten van de reeks is zeer groot, met $k(\text{PPh}_3)/k(\text{CH}_3\text{OH}) = 9 \times 10^8$. Omdat T en Y gelijkaardige posities in de transitietoestand innemen, kan men voorspellen dat ze gelijkaardige effecten op de reactiesnelheid hebben. Dit is ook het geval.

De uittredende groep X heeft ook een grote invloed op de reactiesnelheid. De orde van de liganden is bijna het omgekeerde van de hierboven gegeven reeks. Harde liganden zoals H_2O en NO_3^- worden gemakkelijk en snel uitgedreven. Zachte liganden met een aanzienlijk π -bindingskarakter zoals CN^- en NO_2^- zijn veel moeilijker uit te stoten. Voor de reactie



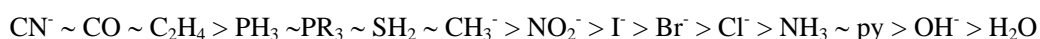
neemt de reactie snelheid met een factor 10^5 toe als men H_2O in plaats van CN^- of NO_2^- als de uittredende groep kiest. Het bindingsversterkende effect van een metaal-naar-ligand π -binding reduceert de reactiviteit van deze liganden aanzienlijk. Bovendien gebruikt de π -binding van de uittredende groep dezelfde orbitalen als de binding van de intredende groep. Deze twee effecten zorgen ervoor dat liganden die een metaal-naar-ligand π -binding hebben, trager uitgewisseld worden dan liganden die enkel een σ -binding of een ligand-naar-metaal π -binding vertonen. Goede uittredende groepen (groepen die gemakkelijk uitgestoten worden) vertonen weinig discriminatie tussen intredende groepen. Blijkbaar is de gemakkelijker waarmee de Pt—X binding wordt gebroken van groter belang dan de vorming van de Pt—Y binding. Anderzijds spelen de overige liganden L een belangrijkere rol in complexen met minder reactieve uittredende groepen; de zachtere L-liganden PEt_3 en AsEt_3 vertonen een groter selectief effect in vergelijking met de harde *dien* of *en* liganden.

In 1926 introduceerde de Russische chemicus *Chernyaev* het concept van het “*trans-effect*” in de platinachemie. Het *trans-effect* is de waarneming dat toeschouwende liganden (spectatorliganden) die in *trans*-positie ten opzichte van de uittredende groep staan een invloed op de substitutiesnelheid hebben. In reacties met vierkant-vlakke platina(II)verbindingen worden liganden in *trans*-positie ten opzichte van een chlorideligand gemakkelijker verplaatst dan deze in *trans* ten opzichte van liganden zoals ammoniak. Men zegt daarom dat chloride een sterker *trans-effect* vertoont dan ammoniak. In combinatie met het gegeven dat chloride zelf gemakkelijker verplaatst kan worden dan ammoniak, kan men het *trans-effect* gebruiken om verschillende isomeren van platina(II)verbindingen te synthetiseren. Dit wordt in Figuur 4.3 getoond.



Figuur 4.3. Stereochemie en het trans-effect in reacties van platina(II)complexen. De ladingen worden omwille van de duidelijkheid weggelaten. In reacties (a) tot (f), kan de eerste substitutie op om het even welke positie plaatsvinden, terwijl de tweede substitutie door het trans-effect wordt gecontroleerd. In reacties (g) en (h) worden beide substitutiereacties gecontroleerd door de labiliteit van het chloride.

In reactie (a) wordt nadat het eerste ammoniakmolecule is verplaatst, de tweede vervanging *trans* ten opzichte van het chloride uitgevoerd. In reactie (b) is de tweede substitutie *trans* ten opzichte van het chloride. Vervanging van ammoniak is mogelijk tijdens de tweede reactie, maar leidt tot hetzelfde reactieproduct als de eerste reactiestap. De eerste stap in reacties (c) tot (f) zijn mogelijke substituties, met bijna identieke waarschijnlijkheden voor substitutie van ammoniak of pyridine in om het even welke positie. De tweede stap in reacties (c) tot (f) is afhankelijk van het *trans*-effect van het chloride. De tweede stap in reacties (g) en (h) is afhankelijk van de relatieve labiliteit van het chloride. Door gebruik te maken van reacties zoals in Figuur 4.3 is weergegeven is het mogelijk om specifieke isomeren voor verschillende liganden te bereiden. Chernyaev en zijn medewerkers deden dit en door een brede waaier aan platina(II)verbindingen te synthetiseren waren ze in staat om de liganden volgens afnemend *trans*-effect te rangschikken:



Cyanide en koolstofmonoxide zijn zeer krachtige *trans*-richtende liganden, terwijl hydroxide en water zeer zwakke *trans*-richtende liganden zijn. Twee factoren zijn van belang om het *trans*-effect te verklaren: de verzwakking van de Pt–X binding en de stabilisering van de vijfgecoördineerde transitietoestand. Het *trans*-effect is kinetisch gecontroleerd, aangezien niet altijd het thermodynamisch meest stabiele isomeer wordt gevormd. Dit is duidelijk omdat het mogelijk is om afhankelijk van de reactieomstandigheden twee verschillende isomeren van een complex te vormen, terwijl slechts één van de complexen het meest stabiele in thermodynamische zin kan zijn.

De Pt–X binding wordt door de Pt–T binding beïnvloed, aangezien ze beide de p_x en $d_x^2-y^2$ orbitalen van platina gebruiken. Als de Pt–T binding sterk is, gebruikt deze het grootste gedeelte van de orbitalen en blijft er maar weinig over voor de Pt–X binding. Bijgevolg wordt de Pt–X binding zwakker en komt de grondtoestand (een bindende orbitaal) hoger in energie te liggen, wat leidt tot een kleinere activeringsenergie voor het breken van deze binding. De mate waarin een ligand de binding in *trans*-positie ten opzichte van zichzelf beïnvloedt, wordt de *trans*-invloed genoemd (niet te verwarren met het *trans*-effect). Dit grondtoestandseffect heeft in de eerste plaats invloed op de uittrekkende groep. Het is een thermodynamisch effect dat bijdraagt tot het totale kinetische resultaat door de grondtoestand van de reagentia te veranderen. Voor dit gedeelte van de verklaring voorspelt men dat de orde van het *trans*-effect deze is die gebaseerd is op de relatieve σ -donoreigenschappen van de liganden:



Deze orde is niet correct voor het *trans*-effect (zie boven), vooral niet voor CO en CN⁻ die een sterk *trans*-effect vertonen ondanks het feit dat ze geen sterke σ-donoren zijn. Om het *trans*-effect van liganden zoals CO en CN⁻ te verklaren moet men beschouwen hoe deze liganden de energie van de transitietoestand beïnvloeden, eerder dan de energie van de grondtoestand. Zowel CO als CN⁻ zijn goede π-acceptorliganden. Dit suggereert dat ze in staat zijn om op een efficiënte wijze elektronendichtheid, die zich op het metaal opstapelt ten gevolge van de toevoeging van het vijfde ligand, aan het metaal te onttrekken. De rangschikking van de liganden volgens hun π-accepterend vermogen is :



De hoge positie van CO, CN⁻ en C₂H₄ in deze lijst suggereert dat de toegenomen reactiesnelheden die voor deze liganden worden waargenomen in overeenstemming zijn met hun vermogen om de energie van de transitietoestand te verlagen door elektronendensiteit via metaal-naar-ligand π-binding op te nemen.

Door combinatie van de twee bovenstaande reeksen komt men dan tot de volgorde van de liganden volgens afnemend *trans*-effect. De liganden die het eerste in de reeks staan zijn de goede π-acceptoren, gevolgd door de sterke σ-donoren. De liganden die het verste in de reeks staan hebben geen sterke σ-donor- of π-acceptor-eigenschappen. Het *trans*-effect heeft een zeer grote invloed op de reactiesnelheid. De reactiesnelheden tussen complexen met sterke *trans*-effectliganden en deze zonder deze liganden kunnen met een factor tot 10⁶ verschillen.

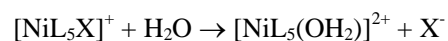
4.1.4 Substitutiereacties in octaëdrische complexen

De meeste substitutiereacties van octaëdrische complexen verlopen volgens een *dissociatief mechanisme*, waarbij het complex een ligand verliest ter vorming van een transitietoestand met een vijfgecoördineerde vierkante piramide als coördinatiepolyeder en het intredende ligand de lege coördinatieplaats inneemt ter vorming van een nieuw octaëdrisch complex.

Aanwijzing voor een dissociatief mechanisme komt van de waarneming dat de reactiesnelheid slechts in beperkte mate van de aard van het intredende ligand afhankelijk is. In vele gevallen zijn de snelheden voor *aquatie* (substitutie door water) of *anatie* (substitutie door een hydroxide-ion) vergelijkbaar. Als dissociatie de snelheidsbepalende stap is, dan heeft de intredende groep geen enkel effect op de substitutiesnelheid hebben. Een sterk

elektrostatistische aantrekking tussen het positief geladen metaalion en het negatief geladen ligand vertraagt de dissociatie. Sterische hinder in het begincomplex doet de snelheid van liganddissociatie toenemen. Wanneer de liganden in een complex sterische hinder ondervinden, zal verlies van één van de liganden gemakkelijker worden. Als de reactie volgens een *A* of een *I_a* mechanisme zou verlopen, bemoeilijkt sterische hinder het intreden van een bijkomend ligand, met een tragere reactie tot gevolg.

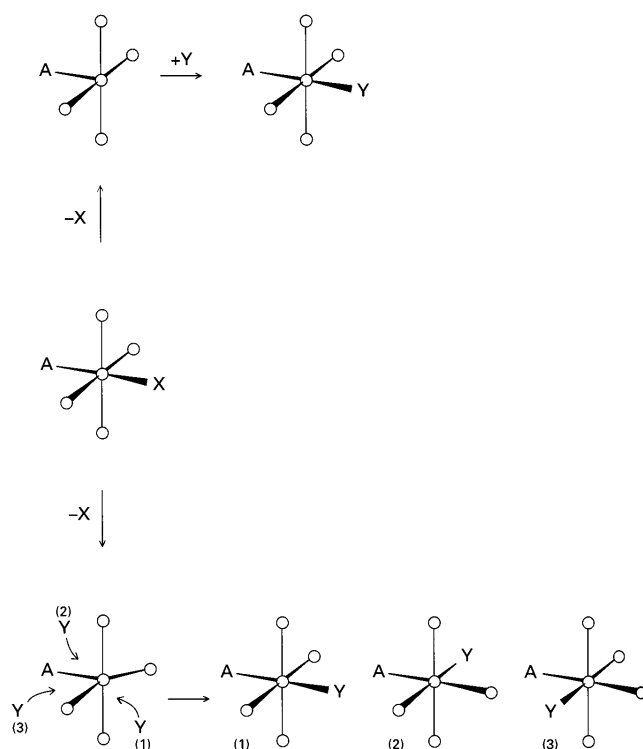
Liganden die in *cis*-positie staan ten opzichte van de uittredende groep hebben meestal niet-specifieke effecten op de snelheden. In octaëdrische kobalt(III)- of chroom(III)complexen beïnvloeden zowel liganden in *cis*- als *trans*-positie de substitutiesnelheid in overeenstemming met de sterkte van de bindingen die ze met het metaal vormen. Er bestaat geen significant *trans*-effect. Hydrolysereacties zoals



verlopen veel sneller als L gelijk aan NH₃ is dan wanneer L gelijk aan H₂O is. Het snelheidsverschil bedraagt ongeveer een factor 10⁴. Deze verschillen kunnen verklaard worden door het feit dat NH₃ een sterkere σ-base dan H₂O is, waardoor NH₃ de elektronendensiteit op het metaalion doet toenemen en bijgevolg het doorbreken van de M-X binding en het vormen van X⁻ wordt vergemakkelijkt. In het geactiveerd complex stabiliseert een goede σ-donor het lagere coördinatiegetal.

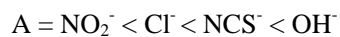
Tabel 4.1. Stereochemisch verloop van hydrolysereacties bij complexen van het type [CoAX(en)₂]⁺.

	A	X	Percentage aan <i>cis</i> in producten
<i>cis</i>	OH ⁻	Cl ⁻	100
	Cl ⁻	Cl ⁻	100
	NCS ⁻	Cl ⁻	100
	Cl ⁻	Br ⁻	100
<i>trans</i>	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	0
	NCS ⁻	Cl ⁻	60
	Cl ⁻	Cl ⁻	35
	OH ⁻	Cl ⁻	75



Figuur 4.4. Reactie via een tetragonaal-piramidaal complex (bovenste reactiepad) resulteert in behoud van de originele geometrie, terwijl reactie via een trigonaal-bipiramidaal complex (onderste reactiepad) tot isomerisatie leidt.

Klassieke voorbeelden van de stereochemie bij de substitutie in octaëdrische complexen worden bij de kobalt(III)complexen gevonden. In Tabel 4.1 worden data voor de hydrolyse van *cis*- en *trans*-[CoAX(en)₂] complexen gegeven, waarbij X de uittredende groep is (Cl⁻ of Br⁻) en A NO₂⁻, OH⁻, NCS⁻ of Cl⁻ is. De *cis*-complexen ondergaan geen isomerisatie als substitutie optreedt. De neiging van de *trans*-complexen om tot *cis*-complexen omgezet te worden neemt toe volgens:

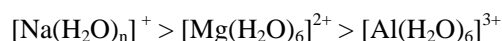


Deze volgorde kan verklaard worden door te steunen op een *I_d*-mechanisme en door te herkennen dat het vijfgecoördineerd metaalcentrum in het geactiveerd complex lijkt op één van de beide stabiele geometrieën voor vijfgecoördineerde complexen, namelijk de tetragonale piramide en de trigonale bipiramide. Zoals we in Figuur 4.4 kunnen waarnemen,

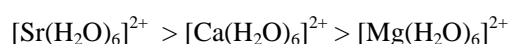
blijft bij reactie via een tetragonaal-piramidaal complex de originele geometrie behouden, terwijl bij reactie via een trigonaal-bipiramidaal complex isomerisatie kan optreden.

De snelheid van de substitutiereacties is afhankelijk van het feit of het metaalion kinetisch inert of kinetisch labiel is (zie 4.1.2). Andere effecten die een invloed hebben op de reactiesnelheden van octaëdrische complexen zijn:

- (1) Oxidatietoestand van het centrale metaalion. Metaalionen in hogere oxidatietoestanden ondergaan een tragere liganduitwisseling.



- (2) Ionstraal. Kleinere ionstralen leiden tot tragere uitwisselingssnelheden.

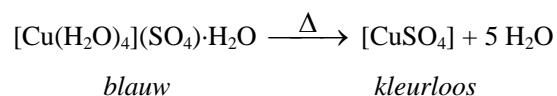


De beide effecten dragen bij tot een hogere elektrostatische interactie tussen het centrale metaalion en de aangehechte liganden. Een sterke aantrekking tussen de twee zal de reactie doen vertragen, aangezien aangenomen wordt dat dissociatie van een ligand van het complex vereist is om de reactie te doen opgaan.

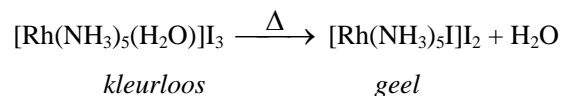
Sommige substitutiereacties bij octaëdrische complexen kunnen volgens een *associatief mechanisme* verlopen, maar dit type van reacties komt veel minder voor. De meeste voorbeelden vinden we bij de grote metaalionen (tweede en derde transitietaalreeks) of bij metaalionen met een klein aantal *d*-elektronen (de vroege leden van de transitietaalreeks). Meer ruimte voor aanval en een lage π^* -elektronendensiteit lijkt nucleofiele aanval gemakkelijker te maken en laat daarom activering via een associatief mechanisme toe.

4.1.5 Thermische dissociatiereacties

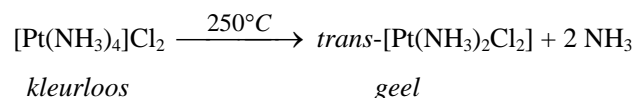
Een *thermische dissociatie* kan beschouwd worden als een substitutiereactie in de vaste toestand: vluchtige gecoördineerde liganden verdwijnen en hun plaats in de eerste coördinatiesfeer wordt ingenomen door de anionen uit de tweede coördinatiesfeer (de tegenionen). Typische liganden die door thermische dissociatie kunnen worden uitgedreven zijn H_2O , NH_3 , pyridine en ethyleendiamine. Een klassiek voorbeeld is de dehydratatie van koper(II)sulfaat pentahydraat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



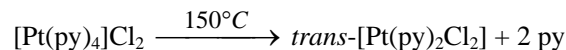
Thermische dissociatie kan soms gebruikt worden om halogeenammine-metaalcomplexen te maken:



Thermische dissociatie is een algemene methode om complexen van het type *trans*-[PtA₂X₂] te synthetiseren. Voorbeeld: de bereiding van *trans*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]:



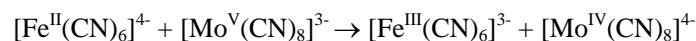
De corresponderende reactie voor het analoge pyridinesysteem vindt plaats bij een reactietemperatuur die ca. 100 °C lager ligt:



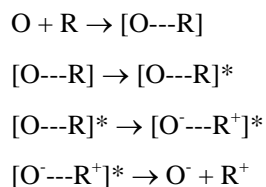
4.2 Elektrontransferreacties

Bij *elektrontransferreacties* (*redoxreacties*) treedt er een elektronuitwisseling of elektrontransfer op. Men zou kunnen veronderstellen dat er weinig te bestuderen valt aan de mechanismen van *elektrontransferreacties*, en dat het reductans en het oxidans steeds door een eenvoudige moleculaire botsing elektronen met elkaar uitwisselen. De redoxreacties in oplossing hebben echter een ingewikkeld reactiemechanisme, omdat de oxiderende en reducerende deeltjes vaak bestaan uit metaalionen die omringd zijn door een schil van liganden en solvaterende moleculen. Elektrontransferreacties met transitie-metaalcomplexen kunnen onderverdeeld worden in twee klassen, die men *outer sphere* reacties en *inner sphere* reacties noemt.

Bij een *outer sphere reactie* worden er geen bindingen gevormd of gebroken. Men kan aannemen dat de volgende reactie bij benadering door een eenvoudig botsingsmodel kan beschreven worden:

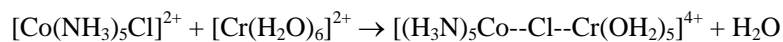


De reactiesnelheid van de redoxreactie is groter dan de uitwisselingsnelheid voor cyanideliganden voor elk van de reagerende deeltjes, zodat men het proces kan beschouwen als een elektronentransfer van een stabiel complex naar een ander stabiel complex zonder dat de Fe–CN of Mo–CN bindingen gebroken worden. Een *outer sphere* elektrontransfer kan als volgt worden voorgesteld:

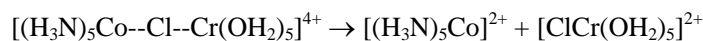


Vooreerst komen het *oxidans* (O) en het *reductans* (R) samen ter vorming van een precursorcomplex. Voordat de elektrontransfer kan plaats vinden, moet het precursorcomplex geactiveerd worden. Deze activering houdt onder andere een herschikking van de gebonden solventmoleculen en veranderingen in de metaal-ligandbindingsafstanden in. De laatste stap is dissociatie van het ionpaar in de product-ionen.

Het mechanisme van *inner sphere reacties* is ingewikkelder dan dit van *outer sphere* reacties, omdat er naast de elektrontransfer ook nog het breken en vormen van chemische bindingen optreedt. Een ligand dat een brug tussen twee metaalionen vormt is zeer nauw bij de elektrontransfer betrokken. Het klassieke voorbeeld van dit type van reactie is de reductie van kobalt(III) in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ door chroom(II) in $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Dit systeem werd gekozen omdat zowel kobalt(II) als chroom(II) kinetisch labiel zijn. Onder deze omstandigheden kan het chlooratoom stevig gebonden zijn aan het inerte kobalt(III)ion en tegelijkertijd een watermolecule verplaatsen van het labiele chroom(II)complex verplaatsen ter vorming van een brugvormig intermediair:



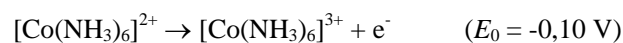
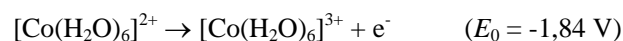
De redoxreactie vindt nu plaats in het tweekernig complex met vorming van een gereduceerd kobalt(II)ion en een geoxideerd chroom(III)ion. Het chroom(III)ion vormt een kinetisch inert chloroaquacomplex. Het kobalt(II)ion is echter labiel, zodat het intermediair complex dissocieert en het chlooratoom aan chroom gebonden blijft:



Het vijfgecoördineerde kobalt(II)deeltje neemt waarschijnlijk onmiddellijk een watermolecule uit zijn omgeving op om de lege zesde coördinatieplaats op te vullen en hydrolyseert

vervolgens snel tot $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Formeel gezien bestaan deze *inner sphere* reactie uit de transfer van een chlooratoom van kobalt naar chroom, waarbij de oxidatietoestand van kobalt daalt en deze van chroom stijgt. Het belang van de aard van het brugvormend ligand bij een *inner sphere* reactie wordt geïllustreerd door het feit dat de reductie van $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ongeveer 10^{10} maal sneller verloopt dan de reductie van $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Het gebonden ammoniak molecule heeft geen niet-bindende elektronenparen die aan een tweede metaalion gegeven kunnen worden. Daardoor kan de reductie van het hexammine complex niet via een *inner sphere* mechanisme plaats vinden. Als er geen liganden aanwezig zijn die een brug tussen twee metalen kunnen vormen, kan een *inner sphere* mechanisme steeds worden uitgesloten. Een tweede belangrijke eigenschap van een *inner sphere* reactie is dat deze niet sneller kan verlopen dan de uitwisselingssnelheid van het ligand in de afwezigheid van een redoxreactie, aangezien de uitwisseling van het brugvormend ligand een cruciaal onderdeel van het reactieproces is. Een elektrontransferreactie moet via een *outer sphere* mechanisme plaats vinden als de reactie sneller dan de liganduitwisseling verloopt.

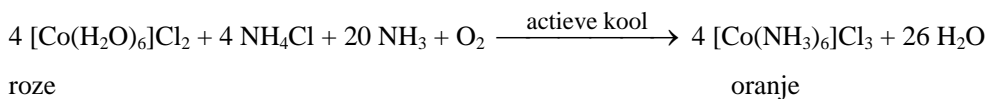
Regelmatig wordt ook bij de synthese van coördinatieverbindingen van redoxreacties gebruik gemaakt. Goede voorbeelden zijn de synthese van de kinetisch inerte kobalt(III)- en chroom(III)complexen. De meeste kobalt(III)complexen worden bereid uitgaande van een kobalt(II)zout, omdat de gewone oxidatietoestand van kobalt in eenvoudige zouten +II is. De oxidatietoestand +III is enkel stabiel in waterig milieu wanneer het kobaltion door bepaalde typen van liganden wordt gecoördineerd. Het complex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ zal water tot dizuurstof oxideren, terwijl anderzijds waterige oplossingen van kobalt(II) in de aanwezigheid van liganden zoals NH_3 , CN^- of NO_2^- door atmosferische zuurstof tot $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_6]$ complexen worden geoxideerd:



De grotere verandering van redoxpotentiaal door complexvorming is vooral te wijten aan het feit dat deze liganden voor een grotere Δ_o -waarde zorgen (grotere ligandveldopsplitsing). Dit bevordert de omzetting van *high-spin* d^7 kobalt(II)complexen tot *low-spin* d^6 kobalt(III) complexen. Deze laatste vertonen een grotere ligandveldstabilisering (zie ook 3.2.4). Een tweede reden waarom kobalt(II)zouten boven kobalt(III)zouten worden verkozen bij de synthese van kobalt(III)complexen, is omdat kobalt(II)zouten heel snel substitutiereacties ondergaan (Co^{2+} is kinetisch labiel), terwijl reacties van kobalt(III)complexen heel traag

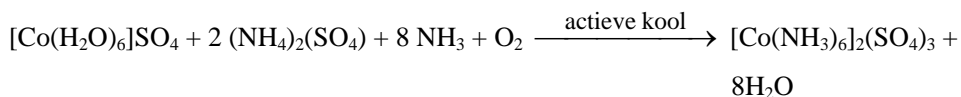
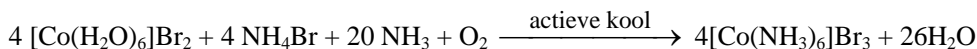
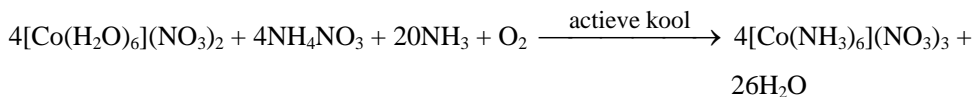
verlopen (Co^{3+} is kinetisch inert). De bereiding van kobalt(III)complexen verloopt via een snelle reactie tussen kobalt(II) en het ligand ter vorming van een kobalt(II)complex dat dan tot het corresponderende kobalt(III)complex wordt geoxideerd.

Voorbeeld: bereiding van hexamminekobalt(III)chloride

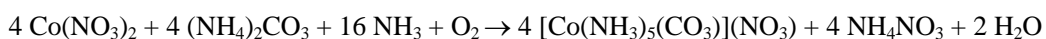


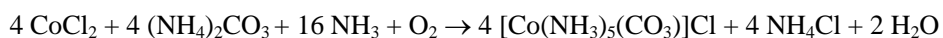
Hierbij levert het ammoniumchloride de vereiste chloride-tegenionen. Actieve kool (of houtskool) vervult de rol van katalysator. In de afwezigheid van actieve kool wordt een mengsel van $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ en $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ gevormd.

In bovenstaande reactie kan men $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vervangen door kobalt(II)zouten met andere tegen-ionen zoals nitraat, sulfaat of bromide. Men moet dan ook het ammoniumchloride vervangen door het overeenkomstige ammoniumzout.

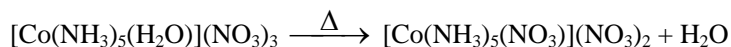
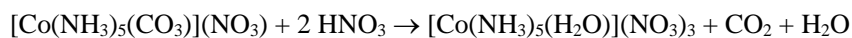


De $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ -complexen zijn de beginleden van een hele reeks complexen waarbij de zes ammoniakmoleculen stapsgewijs worden vervangen door andere neutrale moleculen of door anionen. Nochtans worden deze verbindingen niet verkregen uitgaande van $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, maar uitgaande van $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]\text{X}$. Deze complexen kunnen worden bereid door de kobalt(II)zouten CoX_2 te behandelen met ammoniumcarbonaat en ammoniak, gevolgd door oxidatie. Het is echter belangrijk dat bij deze synthese GEEN houtskool te gebruiken, omdat anders $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3$ wordt gevormd, eerder dan $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]\text{X}$:



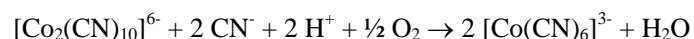


Door de pentamminecarbonatokobalt(III)zouten met een zuur te behandelen, ontstaat er onder vorming van CO_2 eerst het pentammineaquakobalt(III) complex, dat vervolgens door verhitting tot het overeenkomstige acidopentamminekobalt(III)zout kan worden geconverteerd:

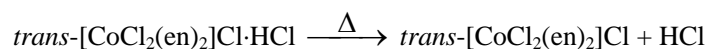
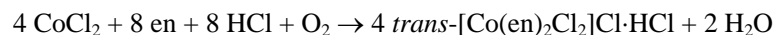


Deze methode is volledig algemeen en kan worden gebruikt voor de synthese van complexen waarbij één van de NH_3 -groepen uit het hexaamminekobalt(III) complex door een zuurrest wordt vervangen: nitraat, fluoride, chloride, bromide, jodide, sulfaat, thiocynaat, De acidopentamminekobalt(III)zouten hebben een karakteristieke kleur afhankelijk van het gecoördineerde atoom. Zo zijn complexen met een kobalt-zuurstofbinding roze tot rood, het fluorocomplex is roze, het chlorocomplex rood, het bromocomplex purper, het jodocomplex olijfgroen en het nitritocomplex oranje.

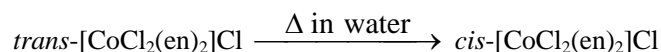
Kaliumhexacyanokobaltaat(III), $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, vormt men door een waterige oplossing van een kobalt(II)zout te oxideren met luchtzuurstof in de aanwezigheid van een overmaat KCN. Een intermediair deeltje is $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$:



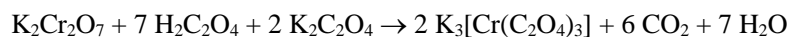
Van de anorganische complexen die kunnen geresolveerd worden in hun optische isomeren, is het *cis*-dichlorobis(ethyleendiamine)kobalt(III) chloride één van de meest bestudeerde en gemakkelijkst te bereiden complexen. Eerst wordt het *trans*-isomeer gemaakt:



Conversie tot de *cis*-vorm kan worden uitgevoerd door het $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2$ in water op te lossen en de oplossing op een stoombad droog te dampen. De niet-omgezette *trans*-vorm kan met een kleine hoeveelheid water worden gewegwassen.

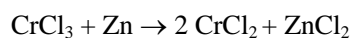


Ook chroom kan evenals kobalt stabiele complexen met de oxidatietoestand +III vormen. Chroom verschilt van kobalt in de zin dat het in de oxidatietoestanden +II, +III en +VI voorkomt (+II en +III voor kobalt) en door het feit dat chroom(III)zouten veel stabielier dan kobalt(III)zouten zijn. In veel gevallen is het echter meer aangewezen om te starten met chroomverbindingen in de oxidatietoestanden +II of +VI. Dat is vooral het geval als de synthese in waterige oplossing moet uitgevoerd worden, wegens het probleem van neerslagvorming van $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Een voorbeeld is het gebruik van kaliumdichromaat bij de synthese van chroom(III)complexen, vinden we bij de bereiding van $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wordt toegevoegd aan een oplossing die kaliumoxalaat en oxaalzuur bevat en de hieruit volgende reductie van chroom(VI) tot chroom(III) in de aanwezigheid van het oxalaat-ion resulteert in de vorming van het complex ion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dat uit de oplossing als $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kan gekristalliseerd worden.

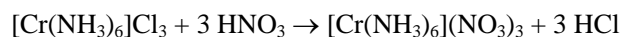


De corresponderende reactie met chroom(III)zouten is van geen preparatief belang, aangezien deze oplossingen het complex ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ of gelijkaardige ionen bevatten, die niet gemakkelijk een volledige substitutie ondergaan. Ligandverplaatsingsreacties van chroom(III) verlopen $10\times$ sneller dan deze van overeenkomstige kobalt(III)complexen. Toch zijn chroom(III) complexen nog voldoende kinetisch inert om complexen met een welgedefinieerde ligandschikking te verkrijgen. Anionische complexen komen bij chroom(III) veel meer voor dan bij kobalt(III), bijvoorbeeld $[\text{CrX}_6]^{3-}$, waarbij $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , SCN^- of CN^- . Een voorbeeld van een complex met een kleinere negatieve lading is het *zout van Reinecke*, $\text{trans-}(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, dat gebruikt wordt om grote anorganische of organische kationen uit oplossing neer te slaan.

Chroom(III)-complexen kunnen ook worden gemaakt vertrekkende vanuit het chroom(II)-ion, dat verkregen kan worden door een zure oplossing van een chroom(III)zout te reduceren met zinkamalgaam (*Jones-reductor*; Zn/Hg). CrCl_2 vormt een blauwe oplossing.

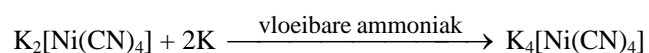


In tegenstelling tot de bereiding van $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ wordt er hier geen zuurstof door de oplossing geblazen. Als dit wel wordt gedaan, dan ontstaat het dinucleaire complex $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})]\text{Cl}_5$, dat door behandeling met een HCl-oplossing in $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ kan worden omgezet. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ kan in het corresponderende nitraat worden omgezet door reactie met geconcentreerd waterstofnitraat:



Veel minder voorkomend dan oxidatie van het metaalion is reductie van het centrale metaalion. Een reden is dat de gevormde verbindingen vaak zo gevoelig voor oxidatie zijn dat ze in een droge, inerte atmosfeer moeten worden gehanteerd. Nochtans kunnen op deze manier een reeks interessante verbindingen worden verkregen.

Voorbeeld:



De oxidatietoestand van nikkel in deze verbinding is nul. De verbinding wordt gemakkelijk geoxideerd in lucht en reduceert water tot waterstofgas.

In een aantal gevallen was het zelfs mogelijk om het centrale metaalion in een complex tot een negatieve oxidatietoestand te reduceren:



In de organometaalverbinding $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ is de oxidatietoestand van ijzer $-II$. De verbinding is stabiel in een waterige alkalische oplossing, maar is gevoelig voor oxidatie door luchtzuurstof.

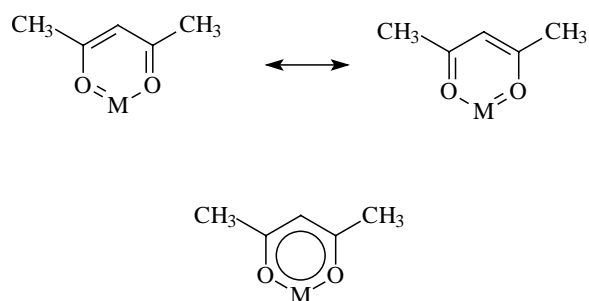
4.3 Reacties van gecoördineerde liganden

4.3.1 Elektrofile substitutiereacties

Metaalcomplexen van acetylaceton (2,4-pentaandion), Hacac, zijn een mooi voorbeeld om aan te tonen dat een ligand in een complex ook na complexvorming nog door een chemische reactie kan gemodificeerd worden. Vaak vertoont een molecule dat op een

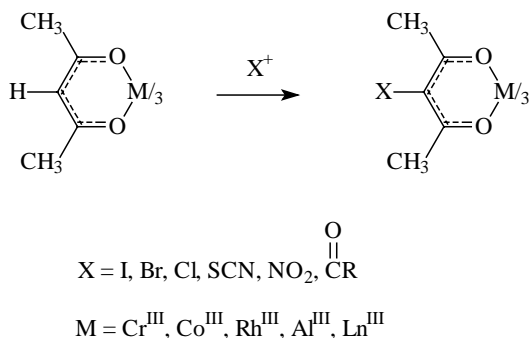
metaalion gecoördineerd is een chemisch gedrag dat qua reactiviteit en selectiviteit van dat van het niet-gecoördineerde molecule afwijkt. Dit is in de eerste plaats te wijten aan het polariserend vermogen van het metaalion.

De chelaatring gevormd tussen een acetylacetonaatligand en het centrale metaalion kan als *pseudo-aromatisch* worden beschouwd. Er wordt een zesring gevormd waarbij de binnenhoeken dicht bij 120° liggen en waarvoor resonantiehybriden kunnen worden geschreven (Figuur 4.5).



Figuur 4.5. Resonantiehybriden in acetylacetonaatcomplexen.

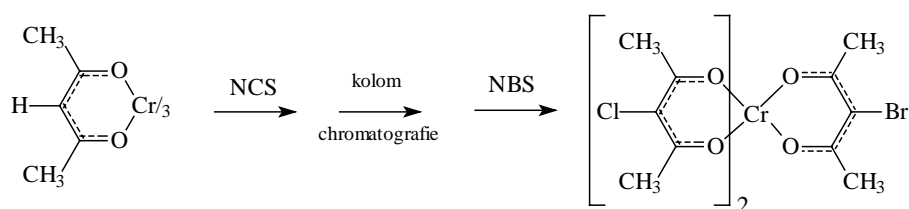
De chelaatringen van de acetylacetonaten en aanverwante verbindingen ondergaan vele reacties die typisch voor aromatische moleculen zijn. De α -waterstof van het β -diketon kan gesubstitueerd worden door een variëteit aan elektrofiële reagentia, zonder dat de chelaatringen worden gebroken. Voorbeelden zijn halogenering, nitreering, thiocyanering en Friedel-Crafts acylering (Figuur 4.6).



Figuur 4.6. Elektrofiële substitutiereacties bij acetylacetonaatcomplexen.

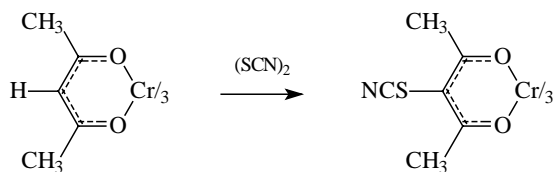
Aangezien metaalacetylacetonaten in zuur midden onstabiel zijn, moeten selectieve procedures worden gebruikt om de transformatie uit te voeren zonder dat de chelaatring wordt gedegradeerd. Daarom zijn de kinetisch inerte tris(acetylacetonato) complexen van kobalt(III), chroom(III) en rhodium(III) het meest onderzocht, hoewel men heeft gevonden dat chelaatcomplexen van koper(II), beryllium(II), aluminium(III) en de driewaardige lanthaniden ook sommige van deze reacties ondergaan. De reactiviteit is vaak van het metaalion afhankelijk. Zo zijn de rhodium(III)complexen heel bestendig tegen behandeling met zuren en basen of bij thermische behandeling. Anderzijds zijn kobalt(III)- en chroom(III)complexen veel reactiever t.o.v. elektrofile reagentia dan rhodium(III)complexen, in die mate dat verscheidene reacties die wel voor kobalt(III) en chroom(III) opgaan, niet lukken met rhodium(III). Bijna alle reductiemiddelen maken kobalt(III)complexen kapot, omdat er labiele kobalt(II)complexen worden gevormd. Reductiemiddelen zoals NaBH_4 of LiAlH_4 reduceren rhodium(III) in complexen snel tot rhodiummetaal. Daarentegen zijn chroom(III)complexen heel goed tegen reducerende stoffen bestand. De d^6 -complexen van rhodium(III) en kobalt(III) zijn diamagnetisch en laten zich gemakkelijk met ^1H en ^{13}C NMR onderzoeken, terwijl dit niet het geval is voor de sterk paramagnetische d^3 -complexen van chroom(III).

Chlorering, bromering en jodering kan het beste worden uitgevoerd met de overeenkomstige *N*-halosuccinimiden (*N*-chloorsuccinimide, NCS, of *N*-broomsuccinimide, NBS) in hete chloroform (Figuur 4.7). Een overmaat van het *N*-halosuccinimide levert hoge rendementen aan de trigealogeneerde chelaten die zich als zeer stabiele 1:1 solvaten met chloroform laten afzonderen. De methylgroepen van het acetylacetonaat reageren niet, zelfs niet onder drastische omstandigheden. De bromeringen kunnen sneller worden uitgevoerd dan de chloreringen en de joderingen. Zowel de chroom(III)- als de kobalt(III)complexen reageren veel sneller dan de rhodium(III)complexen. Wanneer het *N*-halosuccinimide in ondermaat wordt gebruikt, ontstaat er een mengsel van mono-, di- en trigesubstitueerde complexen die men chromatografisch kan scheiden. De onsymmetrisch gesubstitueerde complexen kan men gebruiken voor de synthese van een hele reeks van gemengde complexen (Figuur 4.7).



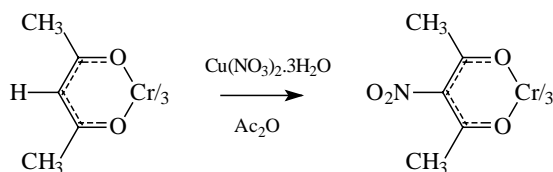
Figuur 4.7. Halogenering van tris(acetylacetonato)chroom(III).

Vreemd genoeg zijn de halogeengroepen van de gehalogeneerde complexen chemisch inert. Een aantal pogingen om deze chelaten te gebruiken bij nucleofiele substitutiereacties bleven zonder succes. Dit staat in groot contrast met de reactieve gehalogeneerde 1,3-diketonen. De gehalogeneerde complexen reageren ook niet met lithium of magnesium. De thiocyanogroep kan ingevoerd worden door reactie met thiocyanogeen $(\text{SCN})_2$ (Figuur 4.8)



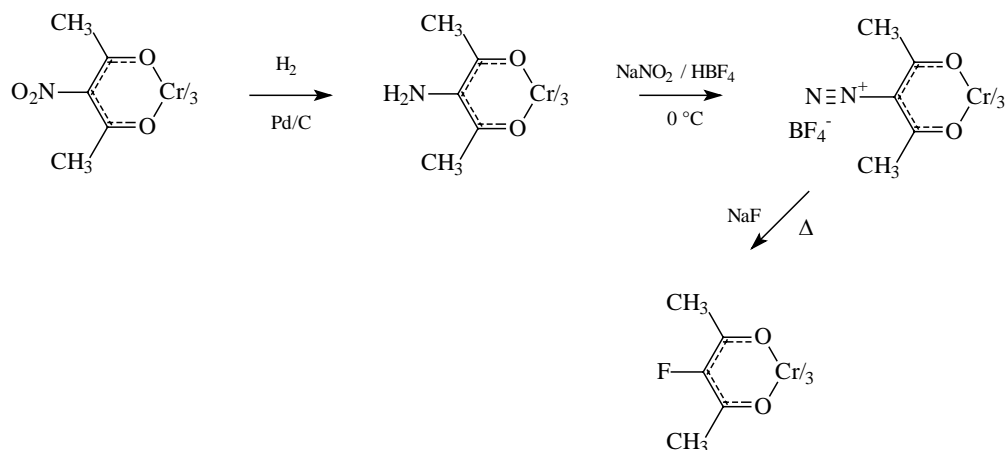
Figuur 4.8. Thiocyanering van tris(acetylacetonato)chroom(III)

Nitrering van de metaalacetylacetonaten kan niet met het klassieke nitreerzuur ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) worden uitgevoerd, omwille van de snelle ontbinding van de zuurgevoelige complexen. Goede rendementen worden behaald met een overmaat aan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in azijnzuuranhydride (Figuur 4.9). Bij een ondermaat aan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wordt er een mengsel van mono-, di- en trinitroverbindingen gevormd, maar dit mengsel kan men chromatografisch scheiden.



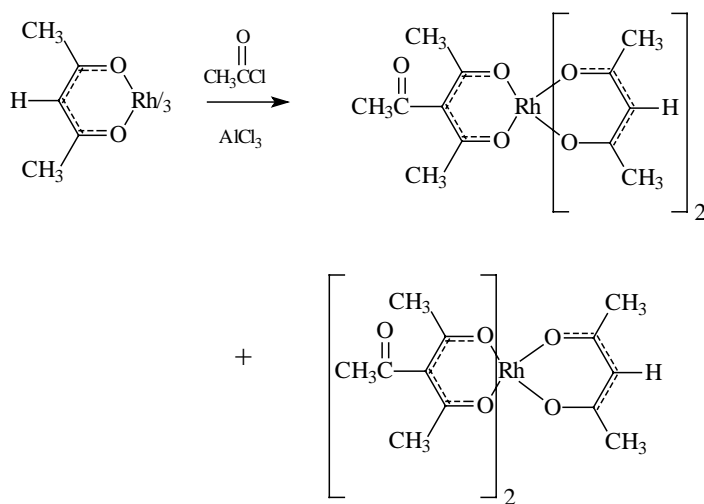
Figuur 4.9. Nitrering van tris(acetylacetonato)chroom(III).

De nitrogroepen van het Cr^{III} complex kunnen door katalytische reductie in aminogroepen worden omgezet. Deze reacties gaan niet als Co^{III} of Rh^{III} als centraal metaalion worden gebruikt, omwille van reductie van het metaalcentrum. De aminogroep is onstabiel in oplossing, zeker in aanwezigheid van luchtzuurstof. De aminogroep kan gediazoteerd worden en reactie met waterstoftetrafluoroboraat levert een stabiele droge vaste stof, het diazoniumtetrafluoroboraat. Pyrolyse van een mengsel van dit diazoniumtetrafluoroboraat en natriumfluoride geeft het gefluoreerd chelaat (Figuur 4.10). Meestal gaat deze volledige reactiesequentie enkel op voor één nitrogroep van de drie, niet voor alle drie.



Figuur 4.10. Fluorering van tris(acetylacetonato)chromium(III).

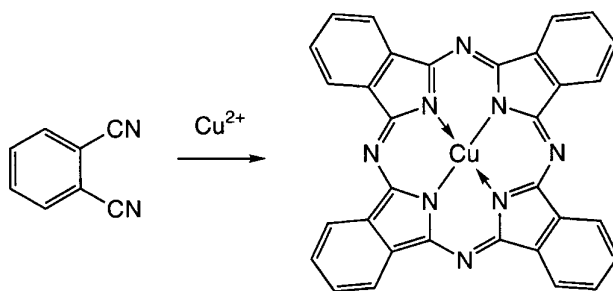
De Friedel-Crafts-acylering van acetylacetonaat kan onder zorgvuldig gecontroleerde omstandigheden worden uitgevoerd (Figuur 4.11). Als gevolg van de intramoleculaire deactivering door de acylgroepen, wordt meervoudige substitutie steeds langzamer, zodat er mengsels ontstaan. Tris(acetylacetonato)chromium(III) geeft mono-, di- en trigeacyleerd chelaat als men een mengsel van boortrifluoride-etheraat en azijnzuuranhydride als acyleringsmiddel gebruikt. Bij tris(acetylacetonato)kobalt(III) worden vooral mono- en digesubstitueerde verbindingen gevormd, terwijl tris(acetylacetonato)rhodium(III) niet reageert. Tris(acetylacetonato)rhodium(III) reageert wel met acetylchloride in de aanwezigheid van AlCl_3 als katalysator.



Figuur 4.11. Acylering van tris(acetylacetonato)rhodium(III).

4.3.2 Templaateffect

Een *condensatiereactie* is een reactie waarbij een binding wordt gevormd tussen twee moleculen en waarbij een klein molecule zoals water wordt geëlimineerd. Een metaalion zoals koper(II) kan gebruikt worden om een groep van liganden rond zich te assembleren en deze liganden kunnen dan met elkaar condensatiereacties ondergaan ter vorming van een macrocyclische ring. Dit fenomeen wordt het *templaateffect* (of *sjablooneffect*) genoemd en kan gebruikt worden om een rijke variëteit aan verschillende macrocyclische liganden te vormen. Een *templaatsynthese* is een synthese die bij een bepaalde stap in de reactiesequentie gebruik maakt van het templaateffect. Een voorbeeld is de synthese van *ftalocyanines*. Bij de synthese van koper(II)ftalocyanine worden eerst vier 1,2-dicyanobenzeenmoleculen aan een koper(II)ion gecoördineerd en deze 1,2-dicyanobenzeenmoleculen condenseren dan tot de macrocyclische ring (Figuur 4.12).

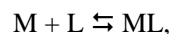


Figuur 4.12. Synthese van koper(II)ftalocyanine via een templaatsynthese.

4.4 Stabiliteit van coördinatieverbindingen

4.4.1 Stabiliteitsconstanten

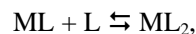
Wanneer er een complex wordt gevormd door de reactie



dan wordt de evenwichtsconstante K_1 van het complex met één ligand gegeven door:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}.$$

Als er een bijkomend ligand L aan ML gebonden wordt,



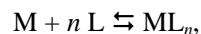
wordt de evenwichtsconstante van het complex met twee liganden L

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]}.$$

In het algemeen wordt de evenwichtsconstante voor de vorming van complex ML_n door binding van een ligand L aan complex ML_{n-1} gegeven door de vergelijking:

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}.$$

De evenwichtsconstanten K_1, K_2, \dots, K_n worden de *stapsgewijze vormingsconstanten* (of *individuele vormingsconstanten*) genoemd. Alternatief kan men de evenwichtsconstante voor de totale reactie



beschouwen als

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

β_n wordt de *n-de bruto-vormingsconstante* genoemd. β_n staat als volgt in relatie met de stapsgewijze vormingsconstanten K_1, K_2, \dots, K_n :

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n$$

of

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i$$

Het aantal bruto-vormingsconstanten is gelijk aan het aantal stapsgewijze vormingsconstanten:

$$\beta_1 = K_1; \quad \beta_2 = K_1 \times K_2; \quad \beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$$

Juist zoals andere evenwichtsconstanten, worden de stapsgewijze vormingsconstanten vaak logaritmisch als pK_n -waarden weergegeven:

$$pK_n = -\log(K_n)$$

In plaats van vormingsconstanten spreekt men vaak ook over *stabiliteitsconstanten*. De *dissociatieconstante* $K_n^{(d)}$ is de reciproke waarde van de vormingsconstante: $K_n^{(d)} = 1/K_n$.

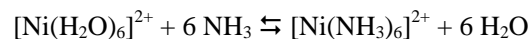
De grootte van de stapsgewijze vormingsconstanten neemt in de regel als volgt af:

$$K_1 > K_2 > \dots > K_n.$$

Deze volgorde kan men op basis van statistische overwegingen afleiden. Als men veronderstelt dat de waarschijnlijkheid voor de liganddissociatie in een complex $[ML_n]$ recht evenredig met n is en als men veronderstelt dat de waarschijnlijkheid om een bijkomend ligand op te nemen recht evenredig met $N-n$ is (waarbij N het maximaal aan M gecoördineerde liganden is), dan zijn de N op elkaar volgende vormingsconstanten $K_1, K_2, \dots, K_{N-1}, K_N$ evenredig met $N/1, (N-1)/2, \dots, (N-n+1)/n, (N-n)/(n+1), \dots, 2/(N-1), 1/N$. Voor de verhouding van de op elkaar volgende vormingsconstanten K_n en K_{n+1} geldt dan:

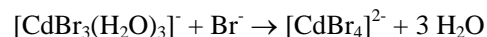
$$\frac{K_n}{K_{n+1}} = \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)n}$$

Deze verhouding is steeds > 1 , zodat $K_n > K_{n+1}$. De experimentele stapsgewijze vormingsconstanten voor de reactie:



zijn $K_1 = 525, K_2 = 148, K_3 = 46, K_4 = 13, K_5 = 4.7$ en $K_6 = 1.1$ (waarden in L/mol). Als de relatie $K_n > K_{n+1}$ niet geldig is, is dit een aanduiding voor een significante structurele verandering van het metaalcomplex. Zo vindt men bijvoorbeeld de volgende

vormingsconstanten voor de vorming van de bromocadmium(II)complexen: $K_1 = 1.56$, $K_2 = 0.54$, $K_3 = 0.06$, $K_4 = 0.37$, zodat $K_4 > K_3$. In de laatste reactiestap wordt het octaëdrische triaquatribromocomplex in een tetraëdrisch tetrabromocomplex omgezet:

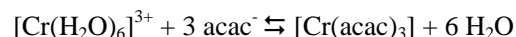


Door de vrijzetting van de drie watermoleculen is deze stap entropisch gunstig.

De vormingsconstanten K_n en β_n hebben steeds betrekking op de liganden zoals ze in het complex voorkomen. Zo hebben de vormingsconstanten van de acetylacetaatchroom(III)complexen in waterige oplossing geen betrekking op het experimenteel toegankelijk evenwicht:



maar op een evenwicht waarbij het ligand reeds onder anionische vorm voorkomt:



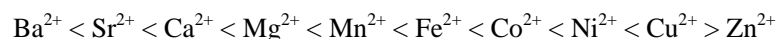
Om de vormingsconstante van $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ die met deze laatste vergelijking verbonden is te kunnen bepalen, moet men ook het protolyse-evenwicht van Hacac kennen (m.a.w. men moet ook de zuurconstante van Hacac kennen).

Als men de waarden van de n vormingsconstanten van een complex ML_n wil bepalen, heeft men $n + 2$ onafhankelijke concentratiebepalingen nodig (voor de bepaling van één vormingsconstante heeft men drie concentraties nodig). Deze kunnen verkregen worden door de concentraties van de n deeltjes ML , ML_2 , ..., ML_n en bovendien deze van M en L te bepalen. Aangezien de totale metaalconcentratie c_M en de totale ligandconcentratie c_L gekend zijn uit de experimentele omstandigheden, moeten we n bijkomende concentratiewaarden bepalen. Als men er zeker van is dat er slechts één complex met een gekende empirische formule wordt gevormd, dan is een concentratiemeting van ongecomplexeed M of L voldoende om de vormingsconstante te bepalen. Deze meting kan op verschillende manieren worden uitgevoerd, zoals met potentiometrie, polarografie, pH-meting (als de dissociatieconstante van HL gekend is) en met spectroscopische metingen. Voor het meer algemene geval waarbij er meer dan één vormingsconstante moet bepaald worden, is het

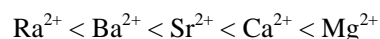
probleem ingewikkelder. Een gedetailleerde bespreking van de methoden om de vormingsconstanten te bepalen, ligt buiten de doelstellingen van deze cursus.

4.4.2 Stabiliteitscorrelaties

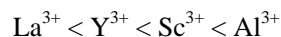
Als men de vormingsconstanten van de octaëdrische complexen van tweewaardige kationen rangschikt volgens toenemende waarde, dan vindt men de reeks:



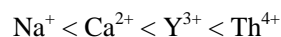
Deze stabiliteitsreeks noemt men de *Irving-Williams-reeks*. Als men ligandveldeffecten buiten beschouwing laat, dan geeft deze reeks de afname van de ionstraal van links naar rechts in het periodiek systeem weer. Beter kan men zeggen dat de stabiliteitsconstanten toenemen met toenemende *ionische potentiaal*, die gedefinieerd wordt als (formele lading)/(ionstraal). De ionische potentiaal is een maat voor de ladingsdichtheid. Dit betekent dat de trend in de vormingsconstanten hoofdzakelijk een elektrostatisch effect is. Het Zn^{2+} -ion heeft een gesloten *d*-schil (d^{10} elektronenconfiguratie), waardoor de kernlading beter afgeschermd is dan bij de tweewaardige kationen met onvolledig bezette *d*-schil. De toename van de vormingsconstanten volgens toenemende ionische potentiaal vindt men ook voor de alkali-ionen en de aardalkali-ionen:



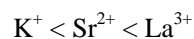
en ook voor de driewaardige ionen:



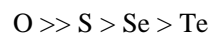
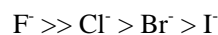
Voor ionen met een omzeggens identieke ionstraal, maar met verschillende ionlading nemen de vormingsconstanten toe met toenemende lading:



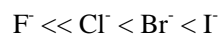
en



Als men Irving-Williams-reeksen voor verschillende ligandtypen vergelijkt, dan merkt men dat men de stabiliteitsconstanten niet enkel door effecten van ladingsdichtheid kan verklaren. Het concept van harde en zachte zuren en basen (HSAB-concept; zie 1.4) kan gebruikt worden om variaties in de vormingsconstanten tussen verschillende ligandtypen te verklaren. Voor de harde Lewiszuren is de volgorde van de stabiliteit van de complexen:

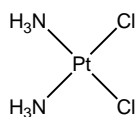


Hieruit kan men bijvoorbeeld afleiden dat voor een welbepaald hard metaalion, de fluorocomplexen veel stabielere zullen zijn dan de overeenkomstige chloro-, bromo- en jodocomplexen. Voor de zachte Lewiszuren is de volgorde van de stabiliteit van de complexen:



4.5 Cisplatin

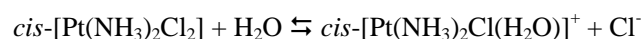
Cisplatin, *cis*-diamminedichloroplatina(II), wordt vaak het “penicilline onder de kankergeneesmiddelen” genoemd omdat het één van de meest voorgeschreven en efficiënte geneesmiddelen voor de behandeling van uiteenlopende kankertypes is (Figuur 4.13). In tegenstelling tot vele kankergeneesmiddelen die organische moleculen met een complexe structuur zijn, is cisplatin een anorganisch molecuul met een eenvoudige structuur. Bij de ontwikkeling en evaluatie van nieuwe kankergeneesmiddelen gebruiken onderzoekers cisplatin als een standaard waarmee alle nieuwe geneesmiddelen worden vergeleken. Cisplatin werd heel bekend omwille van zijn belangrijke rol bij de behandeling van de teelbalkanker van meervoudig Tour de France winnaar Lance Armstrong.



Figuur 4.13. Cisplatin.

Cisplatin werd voor het eerst in 1845 door *Michel Peyrone* gesynthetiseerd en deze verbinding wordt daarom ook het *chloride van Peyrone* genoemd. De structuur van cisplatin werd voor het eerst in 1893 door Alfred Werner opgehelderd. De verbinding bleef dan decennialang in de vergetelheid. Dit veranderde toen in het begin van de jaren 1960 *Barnett Rosenberg*, een professor in de biofysica en chemie aan Michigan State University (USA), begon met een reeks experimenten om het effect van elektrische stromen op de groei van bacteriën te meten. Hij verkreeg *Escherichia coli* bacteriën die 300× langer dan normaal waren. De behandeling had enkel verhinderd dat deze ééncellige organismen zich deelden, maar andere groeiprocessen bleven onverstoord waardoor de bacteriën zo lang konden worden. Rosenberg en zijn onderzoeksgroep konden bepalen dat dit effect niet aan elektrische velden te wijten was, maar aan een verbinding die was gevormd door reactie tussen de “inerte” platina-elektroden en componenten in die oplossing waarin de bacteriën zich bevonden. Deze verbinding werd later als cisplatin gedetermineerd. Het vermogen van cisplatin om de celdeling te verhinderen deed de groep van Rosenberg beslissen om cisplatin uit te testen tegen tumoren in muizen. Men vond dat deze verbinding heel efficiënt tegen tumoren was en in 1971 werden klinische studies gestart. Testen op patiënten gaven positieve resultaten, maar de voordelen van het geneesmiddel werden overschaduwed door neveneffecten zoals pijn in gewrichten, oorgesuis, gehoorverlies, algemene verzwakking, nierbeschadiging, aantasting van de zenuwbanen en vermindering van de hoeveelheid beenmerg. Eens de neveneffecten onder controle konden worden gehouden door toediening van bijkomende geneesmiddelen en de efficiëntie van cisplatin bij de behandeling van kanker werd bewezen, werd cisplatin in 1978 goedgekeurd door de Food & Drug Administration voor gebruik in de Verenigde Staten. Cisplatin werd onder licentie door Bristol-Myers Squibb in 1977 onder de benaming *Platinol* op de markt gebracht. Cisplatin interfereert met de groei van kankercellen, waardoor hun verspreiding in het lichaam wordt tegengegaan. Dit geneesmiddel wordt gebruikt voor de behandeling van vele types van kanker, maar het wordt het meest voorgeschreven voor teelbalkanker, blaaskanker, kanker van de eierstokken, longkanker en maagkanker. Het wordt intraveneus gedurende 1 tot 5 opeenvolgende dagen toegediend, gevolgd door een rustperiode van 2 tot 3 weken, waarna de behandeling indien nodig wordt herhaald.

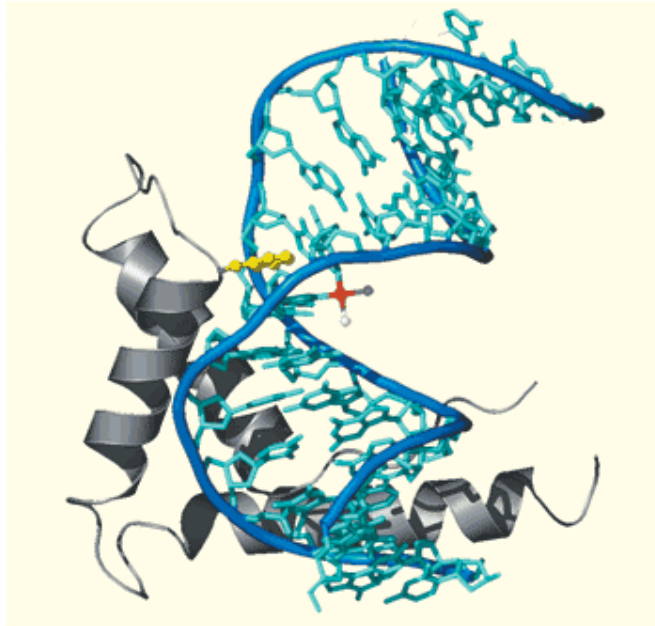
Hoewel het werkingsmechanisme van cisplatin nog niet volledig is opgehelderd, neemt men aan dat cisplatin kankercellen doodt door aan het DNA te binden en te interfereren met het herstelmechanisme van de cel, wat uiteindelijk tot celdood leidt. Maar niet elk platinacomplex dat met DNA kan interageren leidt tot cytotoxiciteit. Zo is het *trans*-isomeer van cisplatin niet efficiënt voor de behandeling van kankers. De verschillende geometrieën van deze isomeren resulteren in verschillende bindingswijzen met DNA. Cisplatin ondergaat hydrolyse binnen de cel, waardoor een hoogreactief geladen platinacomplex *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl(H₂O)]⁺ gevormd wordt:



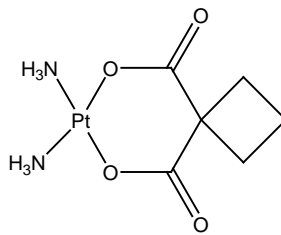
Cisplatin coördineert aan DNA vooral via bepaalde stikstofatomen van de DNA baseparen. Deze stikstofatomen (specifiek de N7 atomen van guanine of adenine) zijn vrij om met cisplatin te coördineren omdat ze geen waterstofbruggen met andere DNA basen vormen. Verdere hydrolyse verplaatst het overblijvende chlorideligand, en het platina kan aan een tweede nucleotidebase binden. Het cisplatin-DNA adduct wordt door een bepaald DNA herstelproteïne (*high mobility domain protein*) herkend en dit proteïne wordt heel stevig aan het complex gebonden (Figuur 4.14). Het adduct verstoort de stapeling van de nucleotidebasen, waardoor de DNA helix een gebogen structuur aanneemt. Het is belangrijk dat cisplatin op de juiste plaats hydrolyse ondergaat. Als het immers reeds in het bloed gehydrolyseerd wordt voordat het tot bij de chromosomen binnen in de cel geraakt, bestaat er een grote kans dat het met andere moleculen dan DNA zal reageren. Gelukkig is de chlorideconcentratie in het bloed ongeveer 0,1 mol/L waardoor het hydrolyse-evenwicht naar het chlorocomplex wordt teruggedrongen. Van zodra cisplatin doorheen de celmembraan dringt en in het cytoplasma terechtkomt, is de chlorideconcentratie van de omgeving slecht 4 mmol/L. Onder deze omstandigheden kan hydrolyse snel optreden en de daaropvolgende reactie van het gevormd hydrolyseproduct met het biologische doelmolecule (DNA) vindt dan ook snel plaats. Men denkt dat de neveneffecten van cisplatin te wijten zijn aan deactivering van enzymen door coördinatie van platina(II) aan thiolgroepen van de enzymen.

Hoewel cisplatin een efficiënt kankergeneesmiddel is, is er veel onderzoek uitgevoerd (en wordt er nog steeds onderzoek verricht) om tweede-generatie verbindingen met een lagere therapeutische dosis en minder neveneffecten te vinden. Het bekendste van deze verbindingen is *carboplatin* (Figuur 4.15), dat in 1989 onder de benaming *Paraplatin* in de USA op de markt werd gebracht voor de behandeling van vergevorderde kankers aan de eierstokken. Carboplatin of *cis*-diammine(1,1-cyclobutaandicarboxylato)platina(II) dankt zijn lagere toxiciteit aan het dicarboxylaatlignand, dat er voor zorgt dat carboplatin trager in toxische

derivaten wordt omgezet. Cisplatin en analoge verbindingen zijn de enige anorganische complexen die momenteel voor de behandeling van kanker worden gebruikt.



Figuur 4.14. Cisplatin-DNA adduct.



Figuur 4.15. Carboplatin

5 Hoofdgroeporganometaalverbindingen

Een *organometaalverbinding* bezit een min of meer sterk gepolariseerde binding tussen een koolstofatoom en een metaalatoom. Deze verbindingen RM zijn koolstofnucleofielen, aangezien ze een negatief gepolariseerd koolstofatoom en een positief gepolariseerd metaalatoom hebben: $R^{\delta-}M^{\delta+}$ (R staat voor een organische restgroep, M staat voor een metaal). Qua reactiviteit vertonen organometaalverbindingen overeenkomsten met *carbanionen*, alhoewel ze in de regel niet onder de vorm van carbanionen, maar als (gepolariseerde) covalente verbindingen voorkomen. In de organometaalchemie worden alle elementen met een elektronegativiteit kleiner dan koolstof (d.w.z. $\chi < 2,5$ op de Pauling-elektronegativiteitsschaal) tot de metalen gerekend. Door deze brede definitie worden in de organometaalchemie een aantal elementen, die binnen de klassieke anorganische chemie tot de metalloïden of niet-metalen worden gerekend, zoals boor, silicium, fosfor, arseen en seleen, toch als metalen beschouwd (Figuur 5.1).

	1																	18
	H																	He
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Fr	Ra	Ac															
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
				Th	Pa	U												

Figuur 5.1. Metalen in het periodiek systeem der elementen. Voor alle ingekaderde elementen geldt dat de Pauling-elektronegativiteit χ kleiner is dan die van koolstof ($\chi < 2,5$).

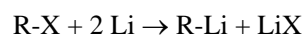
De grens tussen organometaalverbindingen en coördinatieverbindingen (Werner-complexen) is niet altijd even duidelijk. Cyanocomplexen zoals hexacyanoferraat(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, hebben metaal-koolstofbindingen, maar aangezien hun eigenschappen eerder op die van Werner-complexen dan op die van organometaalverbindingen lijken, worden cyanocomplexen niet als organometaalverbindingen beschouwd. Anderzijds worden de

carbonylcomplexen (met het met CN⁻ iso-elektronische ligand CO) wel tot de organometaalverbindingen gerekend. In dit hoofdstuk beschouwen we de organometaalverbindingen van de hoofdgroepel­ementen. Organometaalverbindingen van transitie­metaalelementen worden in Hoofdstuk 6 besproken.

5.1 Alkalimetalen

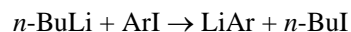
Organometaalcomplexen zijn bekend voor alle elementen uit de alkalimetaalreeks (met uitzondering van het zeer zeldzame francium). Van deze organometaalverbindingen vertonen deze van lithium het meest covalente karakter, de grootste stabiliteit en de kleinste reactiviteit. Er is een toenemende trend naar meer scheiding van de ionische ladingen en de vorming van meer reactieve carbanionen als men in de alkalimetaalreeks van lithium naar cesium daalt.

Alkyl- en arylorganolithiumverbindingen kunnen gemakkelijk uitgaande van metallisch lithium worden bereid. Een synthesemethode die gebaseerd is op reactie met een element in metaalvorm noemt men een *directe synthese*. De synthese van organolithiumverbindingen is één van de belangrijkste toepassingen van lithiummetaal. Omwille van de grote reactiviteit van lithiummetaal en organolithiumverbindingen moet men bij de synthese de aanwezigheid van lucht en vochtigheid vermijden en van een inerte atmosfeer gebruik maken. De inerte atmosfeer moet uit argon bestaan, en niet uit stikstof, omdat lithium met stikstof ter vorming van lithiumnitride, Li₃N, reageert. Lithiummetaal kan men direct met haloalkanen laten reageren in pentaan, hexaan of cyclohexaan:

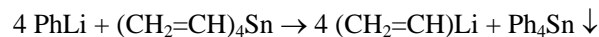


In het algemeen worden de chlooralkanen (alkylchlorides) verkozen. De drijvende kracht achter deze sterk exotherme reactie is de grote vormingsenthalpie van het gevormde lithiumzout LiX. Hoewel de reactie sterk exotherm is, is ze toch vaak traag. De reden is dat het hier gaat om een heterogene reactie, die aan het oppervlak van het lithiummetaal verloopt. De toestand van het metaaloppervlak, bijv. de aanwezigheid van een oxidelaag, heeft daarom een grote invloed op de reactiesnelheid. De directe synthese laat zich door toepassing van ultrasoongolven versnellen (activering van het oppervlak) en het gebruikte lithiummetaal moet ca. 1% natrium bevatten (zuiver lithiummetaal reageert veel langzamer). Bijna alle commercieel verkrijgbare organolithiumverbindingen (MeLi, *n*-BuLi, *s*-BuLi, *t*-BuLi, *n*-HexLi, PhLi) worden door directe synthese gemaakt. De methode is ook geschikt voor de synthese van metaalalkylverbindingen van elementen uit Groep 1. Aryllithiumverbindingen

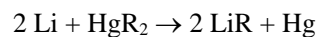
worden vaak bereid door metaalhalogeenuitwisseling tussen *n*-butyllithium en een aryljodide in diëthylether:



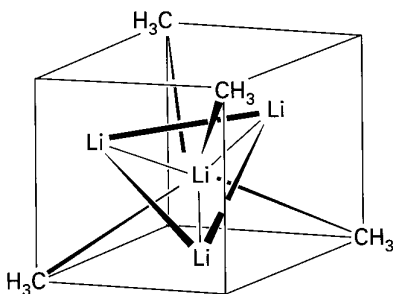
Transmetallering is de meest geschikte methode om vinyl-, allyl- en andere organolithiumverbindingen met onverzadigde groepen te synthetiseren:



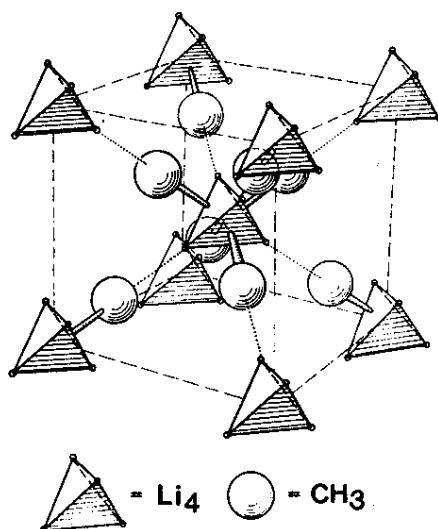
De drijvende kracht achter deze reactie is de neerslagvorming van Ph_4Sn . De reactie tussen een overmaat lithiumpmetaal en een organokwikverbinding is een nuttige alternatieve methode als de afscheiding van het product gewenst is in plaats van het verder voor synthesesetoeepassingen te gebruiken:



Een opmerkelijke eigenschap van organolithiumverbindingen is hun neiging om in oplossing en in de vaste toestand oligomere verbindingen te vormen. Alkylolithiumverbindingen zijn covalente verbindingen met ongewone tetramere en hexamere structuren. De structuur van methyllithium opgelost in niet-polaire solventen bestaat uit tetraëders van lithiatomen die op hun vier vlakken CH_3 -groepen dragen (Figuur 5.2). De kristalstructuur van methyllithium kan beschreven worden als een kubische dichtste bolstapeling van $(\text{LiCH}_3)_4$ -eenheden (Figuur 5.3).



Figuur 5.2. Moleculaire structuur van methyllithium.

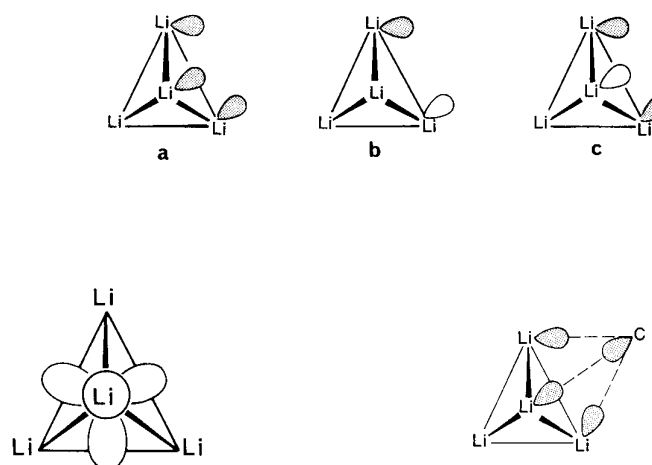


Figuur 5.3. Eénheidscel in de kristalstructuur van methyllithium.

De neiging van organolithiumverbindingen om in de vaste toestand en in oplossing te associëren is te wijten aan het feit dat het aantal valentie-elektronen in een enkel LiR molecule te klein is om alle beschikbare valentie-orbitalen van lithium te gebruiken voor *twee-centra, twee-elektronbindingen* ($2c,2e$). In de aggregaten van het type $(LiR)_n$ wordt dit gebrek aan elektronen door de vorming van *multicentrabindingen* gecompenseerd.

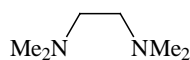
De binding in $Li_4(CH_3)_4$ kan het beste in termen van een set van gelocaliseerde moleculaire orbitalen beschreven worden (Figuur 5.4). Het Li_4 -skelet heeft vier Li sp^3 hybride-orbitalen per lithiatoom. De directionele eigenschappen van de vier valentie-orbitalen van lithium zijn zodanig dat één van de orbitalen axiaal is gericht (parallel met de drietallige as van de tetraëder en van het Li_4 -skelet wegwijzend), terwijl de drie andere tangentieel gericht zijn (wijzende naar de normalen van de driehoeksvlakken). Groepsorbitalen worden gevormd met drie tangentiële Li sp^3 -hybriden die vanuit de drie hoekpunten van een Li_3 -driehoek naar de methylgroepen wijzen. Een moleculaire orbitaal voor een vier-centra-binding wordt gevormd door de interactie van de Li_3 -groepsorbitaal met een C sp^3 -hybrideorbitaal van de CH_3 groep. Deze viercentra moleculaire orbitaal is bindend voor zowel de Li—C als de Li—Li binding, en kan beschreven worden als een *vier-centra twee-elektronbinding* ($4c,2e$). Er bevindt zich dus een sterk bindende vier-centra moleculaire orbitaal boven elk van de vier vlakken van de tetraëder. Deze vier moleculaire orbitalen worden gevuld met vier elektronenparen die geleverd worden door de vier lithiatomen en de vier methylgroepen. De bindende moleculaire orbitalen zijn volledig gevuld en de anti-

bindende moleculaire orbitalen zijn leeg. Het verschil in elektronegativiteit tussen lithium en koolstof komt tot uiting in het feit dat de elektronenparen in de (4c,2e)-binding zich dichterbij de koolstofatomen dan bij de lithiumatomen bevinden. De axiale Li sp^3 -orbitalen, die onbezet zijn in geïsoleerde $(LiCH_3)_4$ -moleculen, worden in de vaste toestand gebruikt voor de interactie met de methylgroepen van de naburige $(LiCH_3)_4$ -eenheden en in oplossing voor de coördinatie van σ -donoren (Lewisbasen).

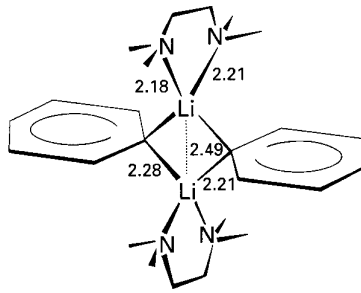


Figuur 5.4. Binding in $Li_4(CH_3)_4$.

Hoewel methyllithium in de vaste toestand en in oplossing als tetraëdrische clusters voorkomt, komen velen van de hogere homologen (butyllithium, ...) in oplossing voor als hexameren of als evenwichtsmengsels van aggregaten van verschillende grootte tot maximaal hexameren. Deze grotere aggregaten kunnen in stukken gebroken worden door sterke Lewisbasen, zoals chelerende amines. Bijvoorbeeld, de interactie van N,N,N',N' -tetramethylethyleendiamine (TMEDA; Figuur 5.5) met fenyllithium leidt tot de vorming van een complex waarin twee lithiumatomen door fenylgroepen worden overbrugd en waarbij elk lithiumaatom door het chelerende amine wordt gecoördineerd (Figuur 5.6).

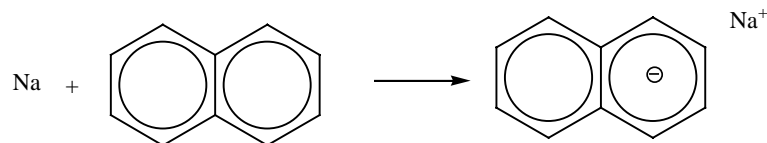


Figuur 5.5. Structuur van TMEDA.



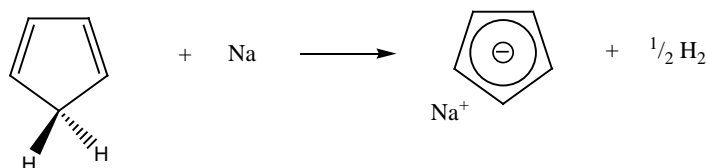
Figuur 5.6. Complex gevormd tussen fenyllithium en TMEDA.

Er bestaan ook organometaalverbindingen met een groter ionisch karakter waarbij het alkalimetaal is gecombineerd met polycyclische arenen die een elektron in hun π^* -orbitalen kunnen accepteren. Natriumnaftalide, $C_{10}H_8^-$, is een voorbeeld van een organometaalzout met een gedelokaliseerd radicaal anion. Zulke verbindingen kunnen bereid worden door de directe reactie van de aromatische verbinding (naftaleen, antraceen, fenantreen, bifenyl) met een alkalimetaal in een polair aprotisch solvent. Zo reageert naftaleen met natriummetaal ter vorming van een donkergroene oplossing van natriumnaftalide als het in tetrahydrofuran (THF) is opgelost:



Natriumnaftalide en gelijkaardige verbindingen zijn sterk reactieve reducerende stoffen. Ze worden vaak verkozen boven natriummetaal, omdat ze in tegenstelling tot natrium goed in ethersolventen oplosbaar zijn. De resulterende homogene reactie is sneller en gemakkelijker onder controle te houden dan de heterogene reactie tussen een component in oplossing en stukjes natriummetaal, die dan nog vaak bedekt zijn met een niet-reactieve oxidelaag of met een laag onoplosbaar reactieproduct. Een bijkomend voordeel van een reagens met een radicaal anion is dat door een geschikte keuze van de aromatische groep de redoxpotential van het reagens zodanig kan gekozen worden dat het voldoet aan de vereisten voor een bepaalde syntheseset.

Het vlakke aromatische cyclopentadiënie ion, $C_5H_5^-$, kan bereid worden door de reductieve splijting van een C-H binding in cyclopentadien met behulp van natriummetaal of natriumhydride:



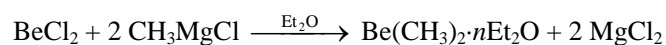
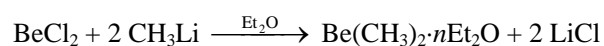
Het gevormde product, natriumcyclopentadiënie, is een belangrijk reagens in de organometaalsynthese. Het kan met een hele reeks halogenidezouten van *p*-blokelementen een metathesereactie ondergaan, waarbij er σ - of π -gebonden cyclopentadiënylverbindingen gevormd worden. Het is eveneens mogelijk om een brede waaier aan *d*-blokorganometaalverbindingen te synthetiseren.

5.2 Aardalkalimetalen

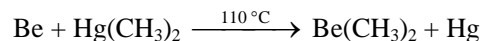
Organoberyllium- en organomagnesiumverbindingen hebben een aanzienlijk covalent karakter, terwijl de analoge verbindingen van de zwaardere aardalkalimetalen meer ionisch zijn. Organometaalverbindingen van calcium, strontium en barium zijn zeer reactief met de relatieve reactiviteiten in de volgorde $Ca < Sr < Ba$. Deze ionische organometaalverbindingen werden tot op heden nog niet grondig onderzocht.

5.2.1 Organoberylliumverbindingen

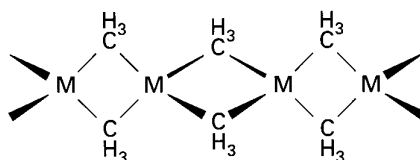
De dialkylberylliumverbindingen (BeR_2 , R = methyl, ethyl, *n*-propyl, isopropyl, ...) kunnen verkregen worden door alkylolithiumverbindingen of Grignardreagentia met $BeCl_2$ in diëthyletheroplossing te laten reageren, maar de producten zijn echter moeilijk vrij van diëthylethermoleculen te verkrijgen:



Wanneer zuivere vaste verbindingen in plaats van oplossingen vereist zijn, is de verhitting van berylliummetaal met een geschikte dialkylkwikverbinding een betere synthesemethode:

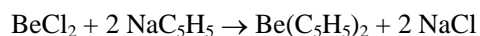


$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ is monomeer in de gasfase, maar het heeft in de vaste fase een polymeerstructuur. Elk metaalion wordt door twee (3c,2e)-bindingen met brugvormende methylgroepen verbonden (Figuur 5.7).

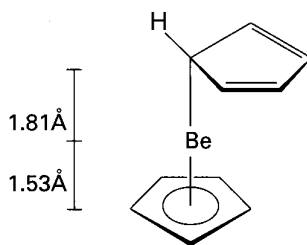


Figuur 5.7. Structuur van $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ en $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$.

Bis(cyclopentadiënyl)beryllium kan gemakkelijk gesynthetiseerd worden door een metathesereactie tussen een berylliumhalide en natriumcyclopentadiënide. Het C_5H_5^- ion wordt naar het meer elektronegatieve beryllium(II)centrum overgedragen:

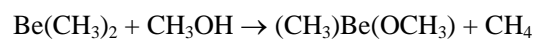


De verbinding $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (ook als Cp_2Be geschreven) heeft in de vaste toestand een gemengde $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$, $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ -coördinatie (Figuur 5.8): $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Be}$. In de organometaalchemie komt men het gebruik van het Griekse prefix η (*èta*) vaak tegen. Deze letter wordt vergezeld van een superscript (bijv. η^3). Dit prefix geeft het aantal atomen in een ligand dat direct met het metaalcentrum interageert weer, en dit aantal noemt men de *hapticiteit* van het ligand. Zo duidt het prefix η^1 in $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ erop dat de C_5H_5 -groep via slechts één koolstofatoom aan het metaal is verbonden. Men spreekt over een monohapto-binding. De notatie η^5 in $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ duidt aan dat alle vijf koolstofatomen van de cyclopentadiënering met het berylliummetaal verbonden zijn. Men spreekt over een pentahapto-binding.

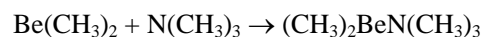


Figuur 5.8. Structuur van $Be(C_5H_5)_2$.

Eenvoudige organoberylliumverbindingen reageren met zuurstof, water en met zwakke Brønstedzuren:



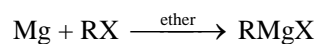
Dimethylberyllium vormt ook gemakkelijk complexen met Lewisbasen:



5.2.2 Organomagnesiumverbindingen

Elke student in de organische chemie kent organomagnesiumverbindingen als nuttige carbanionreagentia. De meest voorkomende organomagnesiumverbindingen zijn de alkylmagnesiumhalides of *Grignardreagentia*. *Victor Grignard* (1871-1935) toonde in 1900 aan dat magnesium met haloalkanen in droge diëthylether op kamertemperatuur reageert ter vorming van organomagnesiumverbindingen die in diëthylether oplosbaar zijn. Het gebruik van deze reagentia om zuren, alcoholen en koolwaterstoffen te synthetiseren vormde het onderwerp van zijn doctoraatsproefschrift aan de universiteit van Lyon in 1901. Na het behalen van zijn doctorstitel bleef Grignard deze verbindingen verder onderzoeken, en hij kreeg in 1912 de Nobelprijs Chemie voor dit onderzoek.

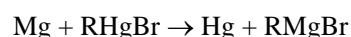
Grignardreagentia worden bereid door de directe reactie van een haloalkaan met magnesiummetaal:



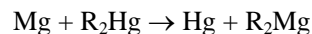
Omdat een oxideoppervlaktelaag op magnesiummetaal als een kinetische barrière optreedt, worden vaak enkele joodkristallen aan het reactiemengsel toegevoegd om de reactie te initiëren. De orde van reactiviteit van het haloalkaan RX is $I > Br > Cl$ voor X en alkyl $>$ aryl voor de R-groep. De meest gebruikte solventen zijn diëthylether (Et_2O) en tetrahydrofuran (THF). De directe synthese van organomagnesiumverbindingen kan men beschouwen als de insertie van magnesium in een koolstof-halogeenbinding. Deze insertie gaat gepaard met een verandering in de oxidatietoestand van magnesium van Mg^0 naar Mg^{2+} . Daarom kan deze reactie ook als een *oxidatieve insertie* of een *oxidatieve additie* beschouwd worden. Fluoralkanen reageren onder normale omstandigheden niet met magnesium. Magnesiumfluoride vormt normaliter een coating op magnesiummetaal, die het metaal tegen verdere inwerking van het fluoralkaan beschermt. Men kan echter fluoralkanen in de overeenkomstige Grignardreagentia omzetten door een hoogreactieve vorm van magnesium te gebruiken. Zulk een hoogreactieve vorm van magnesium is het *Rieke-magnesium*, dat men verkrijgt door reductie van magnesiumchloride met kalium.



Transmetallering met een geschikte organokwikverbinding is ook een nuttige methode voor de bereiding van Grignardreagentia:

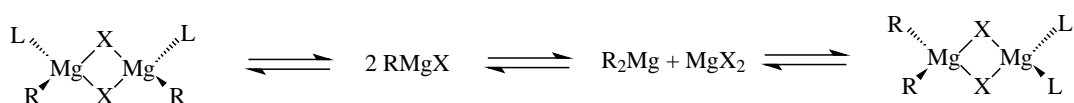


Een transmetalleringsreactie kan ook gebruikt worden om verbindingen van het type R_2Mg te synthetiseren:

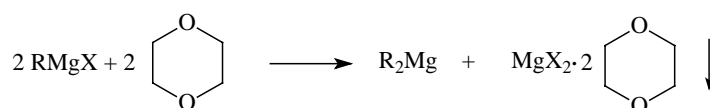


Hoewel in deze reacties organomagnesiumverbindingen als eenvoudige deeltjes worden voorgesteld is dit een oververeenvoudiging. Een tweevoudig gecoördineerd magnesiumatoom in R_2Mg wordt enkel waargenomen in de vaste toestand als de R-groepen zeer volumineus zijn, zoals in $Mg\{C(SiMe_3)_3\}_2$. Grignardreagentia zijn gewoonlijk gesolvateerd en kristalstructuren tonen aan dat het magnesiumcentrum onveranderlijk tetraëdrisch is, zoals in $EtMgBr \cdot 2Et_2O$. $Mg(CH_3)_2$ is een niet-vluchtige polymerevormige vaste stof, die onoplosbaar in koolwaterstoffen is en enkel matig oplosbaar in diëthylether. De structuur is erg gelijkend op deze van $Be(CH_3)_2$.

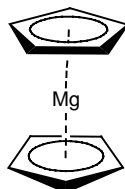
Oplossingen van Grignardreagentia bevatten meerdere deeltjes, waaronder RMgX , R_2Mg , MgX_2 en $\text{RMg}(\mu\text{-X})_2\text{MgR}$. De situatie wordt door solvatatie nog ingewikkelder. De ligging van de evenwichten is sterk afhankelijk van de concentratie, de temperatuur en het solvent. Het voorkomen van verschillende deeltjes van organomagnesiumverbindingen in oplossing staat bekend als het *Schlenk-evenwicht*:



L is een solventmolecule met σ -donoreigenschappen en is meestal een ether (THF of Et_2O). In Et_2O is RMgX het dominante deeltje. In THF komen bij kamertemperatuur zowel RMgX , R_2Mg als MgX_2 in aanzienlijke hoeveelheden voor, omdat THF door zijn hoger polariserend vermogen beter in staat is om MgX_2 te solvateren, zodat het evenwicht naar rechts verschuift. Toevoeging van 1,4-dioxaan doet een neerslag van $\text{MgX}_2(\text{dioxaan})_2$ ontstaan, waardoor het evenwicht heel sterk naar rechts wordt verschoven. Het filtraat kan ingedampt worden ter vorming van de dialkylmagnesiumverbinding R_2Mg .



De reactie tussen magnesiummetaal en cyclopentadien geeft Cp_2Mg . In vergelijking met de analoge berylliumverbinding, heeft Cp_2Mg twee η^5 -cyclopentadiënylliganden en is structureel op ferroceen gelijkend (Figuur 5.9). De verbinding wordt echter door water ontbonden, wat een aanwijzing is dat Cp_2Mg een significant ionisch karakter heeft.



Figuur 5.9. Structuur van $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

5.3 Zinkgroep

5.3.1 Zink

Organozinkverbindingen behoren niet de vroegst bekende organometaalverbindingen (het zout van Zeise werd in 1827 ontdekt), maar de ontdekking van de alkylzinkverbindingen in 1849 door Sir Edward Frankland wordt toch als het begin van de organometaalchemie beschouwd. Franklands studies leidden immers tot het gebruik van organometaalverbindingen als intermediaren of reagentia in de organische synthese, terwijl meting van de dampspanning van de alkylzinkverbindingen leidde tot Franklands suggestie dat ieder element het vermogen heeft om zich met een beperkt, maar welbepaald aantal andere elementen tot een molecuule te binden. Deze suggestie bleek van cruciaal belang voor de ontwikkeling van valentietheorie. De dialkylzinkverbindingen waren de eerste voorbeelden van moleculen met een σ -binding tussen een metaal en koolstof. Na 1900 werden de alkylzinkverbindingen in de organische synthese grotendeels door Grignardreagentia vervangen.

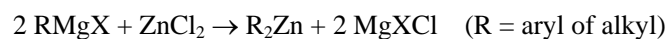
De twee belangrijkste klassen van organozinkverbindingen zijn de *diorganozinkverbindingen* R-Zn-R, waarbij R een alkyl- of een arylgroep is en de *organozinkhalides* R-Zn-X met X een halogeenatoom. Ze worden vooral door *directe synthese (oxidatieve additie)* verkregen door reactie tussen zinkmetaal en een organische halogeenverbinding. Zinkmetaal kan voor reactie worden geactiveerd door afzetting van een kleine hoeveelheid koper aan het oppervlak door omzetting van het zinkmetaal met een koper(II)zout, waarbij het reactieve *zink-koper-koppel*, afgekort als Zn(Cu), ontstaat. De reactie met halogeenverbindingen verloopt dan probleemloos, en voert tot organozinkhalogeniden die bij verwarming tot een diorganozinkverbinding en een zinkhalogenide disproportioneren:



De verbindingen van het type R-Zn-R of R₂Zn kan men ook bereiden door reactie van zink met een organokwikverbinding:



of door reactie van zink(II)chloride met een organolithium- of een organomagnesiumverbinding:



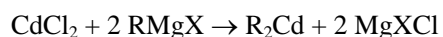
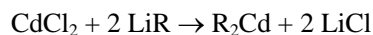
De dialkylzinkverbindingen zijn stabiele, distilleerbare vloeistoffen, maar ze zijn erg vatbaar voor aanval door luchtzuurstof. De verbindingen met een lage molecuulmassa zijn spontaan ontvlambaar (*pyrofoor*), waarbij een zinkoxiderook wordt gevormd. Hun reacties met water, alcoholen, ... zijn gelijkaardig met deze van Grignardreagentia, maar ze verlopen minder heftig. In tegenstelling tot Grignardreagentia reageren organozinkverbindingen echter niet met koolstofdioxide. Organozinkverbindingen zijn minder reactief dan organomagnesiumverbindingen, omdat zink minder elektropositief dan magnesium is. Dialkylzinkverbindingen reageren met water ter vorming van zink(II)hydroxide en alkanen. Daarom worden deze verbindingen gebruikt om oude boeken te beschermen tegen de geleidelijke ontbinding door resten zuur in het papier. Een vluchtige dialkylzinkverbinding kan de papierbladen grondig doordringen, waarbij het in contact met water basisch zink(II)hydroxide produceert dat het zuur neutraliseert en bijgevolg de verdere ontbinding stopt.

De metalen van Groep 12 (Zn, Cd, Hg) vormen lineaire moleculaire verbindingen, zoals $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ en $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. Deze zijn niet geassocieerd in de vaste fase, de vloeibare fase, de gasfase en niet in koolwaterstofoplossingen. De elementen van Groep 12 hebben twee valentie-elektronen. Het bestaan van de lineaire molecuulverbindingen toont aan dat deze elektronen worden gebruikt om gedelokaliseerde ($2c,2e$)-bindingen te vormen. In tegenstelling tot beryllium of magnesium, vervolledigen deze elementen hun valentieschil niet door associatie via alkylbruggen. Een andere eigenschap waarmee men rekening moet houden is dat dialkylzinkverbindingen slechts zwakke Lewiszuren zijn. De overeenkomstige organocadmiumverbindingen zijn nog minder zuur, en organokwikverbindingen vertonen geen Lewiszure eigenschappen tenzij onder bijzondere omstandigheden.

5.3.2 Cadmium

Organocadmiumverbindingen lijken, zowel wat betreft structuur als reactiviteit, erg op organozinkverbindingen. De reactiviteit van organocadmiumverbindingen is echter lager dan deze van de overeenkomstige organozinkverbindingen, omdat cadmium minder elektropositief dan zink is. Zo reageren organocadmiumverbindingen in tegenstelling tot organozinkverbindingen niet met ketonen. Organocadmiumverbindingen zijn niet pyrofoor, maar ze zijn veel toxischer dan organozinkverbindingen.

Organocadmiumverbindingen van het type R_2Cd (R = alkyl of aryl) worden bereid volgens gelijkaardige methoden als deze waarmee organozinkverbindingen worden verkregen:

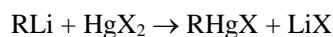
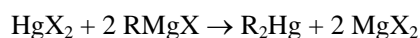
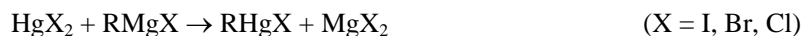


Organocadmiumverbindingen van het type $RCdX$ worden gevormd door reactie van een dialkylcadmiumverbinding met een cadmiumhalide (chloride, bromide of jodide) in THF:



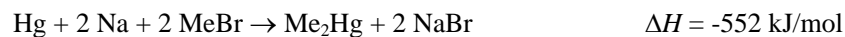
5.3.3 Kwik

Er is dankzij het intensief zoeken naar farmacologisch werkzame verbindingen in het verleden heel veel over organokwikverbindingen bekend geworden. Verbindingen van het type $PhHgOR$ hebben vroeger als fungiciden, antiseptica en bactericiden toepassingen gevonden. Door de inerte aard van de Hg-C binding ten opzichte van luchtzuurstof en water, waren organokwikverbindingen vanaf de begintijd van de organometaalchemie gemakkelijk toegankelijk. De eerste organokwikverbinding, dimethylkwik, werd in 1850 door Sir Edward Frankland bereid door joodmethaan in zonlicht op kwikmetaal te laten inwerken. Tegenwoordig zijn nog een aantal reacties met organokwikverbindingen voor de organische synthese van belang. De organokwikverbindingen zijn van de types $RHgX$ of R_2Hg . Ze worden gewoonlijk gemaakt door interactie tussen HgX_2 en een Grignard-reagens $RMgX$, of een organolithiumverbinding RLi .

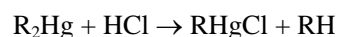


Deze reacties zijn in overeenstemming met beschouwingen over elektronegativiteit en chemische hardheid. Omwille van de gelijkaardige elektronegativiteit van kwik en koolstof is de Hg-C binding grotendeels covalent.

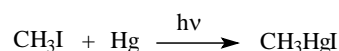
Er zijn nog andere methoden om Hg-C bindingen te verkrijgen, bijvoorbeeld door reactie van een aryl- of alkylhalogenide met kwikmetaal. Deze reacties tussen metallisch kwik en een halogeenverbinding zijn endotherm, ondanks de grote vormingswarmte van het gevormde kwik(II)halogenide HgX_2 . In deze gevallen kunnen we toch nog een directe synthesesmethode toepassen om aryl- of alkylkwikverbindingen te verkrijgen, als we gebruik maken van een natriumamalgaam (legering van kwik met natrium). De drijvende kracht is dan de exotherme vorming van het natriumhalide.



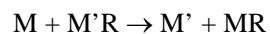
Bij gebruik van amalgamen verkrijgt men in de regel kwikverbindingen van het type R_2Hg . Door een organokwikverbinding R_2Hg te behandelen met een geconcentreerde HCl-oplossing kan één R-groep worden afgesplitst:



Methyl-, methyleen-, benzyl- en propargyljodiden reageren goed met kwik in de aanwezigheid van licht:



Dialkylkwikverbindingen zijn veelzijdige startproducten voor de synthese van vele organometaalverbindingen van metalen die elektropositiever dan kwik zijn, via *transmetallierungsreacties*. In een transmetallierungsreactie neemt een bepaald metaalatom in een molecule de plaats in van een ander metaalatom:



Deze reactie wordt begunstigd wanneer het metaal M hoger in de elektrochemische reeks staat dan M' (M' is typisch kwik), zodat de reactie analoog is met een eenvoudige anorganische reactie waarbij een metaalion door een ander metaal met een meer negatieve standaardredoxpotentiaal uit een waterige oplossing wordt verdreven. Een voorbeeld is de reactie tussen een waterige koper(II)sulfaatoplossing en een stuk zinkmetaal, wat resulteert in de afzetting van kopermetaal en het in oplossing gaan van zink. Bij transmetallierungsreacties

is M typisch Li, Zn, Al, Ga, Sn, Pb of Bi. De bruikbaarheid van organokwikverbindingen als transmetalleringreagentia is gebaseerd op de inherente zwakheid van de Hg-C binding.

Organokwikverbindingen hebben een slechte faam omwille van hun hoge toxiciteit. *Kwikvergiftiging* was reeds een probleem voor vroegere wetenschappers die vanaf de 17^{de} eeuw met grote hoeveelheden vloeibaar kwik in slecht geventileerde laboratoria werkten. Bekende geleerden zoals Isaac Newton and Michael Faraday hadden af te rekenen met de gevolgen van kwikvergiftiging. Deze vergiftiging kwam bij hen tot uiting in gedragsstoornissen (Newton) en geheugenproblemen (Faraday). Organokwikverbindingen zijn echter veel giftiger dan metallisch kwik. De giftigheid van organokwikverbindingen is vooral bekend geworden door de *Minimata-ramp* in Japan (1953-1960). Het incident kwam tot stand omdat kwik en kwikzouten uit een chemische fabriek in het water van de baai terecht kwamen en vandaar in de vissen die door de plaatselijke bevolking werden gegeten. Dit leidde tot hersenbeschadiging en de dood van vele inwoners van Minimata. Kwik dat in het milieu terecht komt als metaal (bijv. afkomstig van elektrolysecellen voor de productie van NaOH en Cl₂) of als kwikzout wordt door biologische methylering (door micro-organismen in sediment) tot het methylkwikion CH₃Hg⁺ of tot dimethylkwik (CH₃)₂Hg omgezet. Deze kwikverbindingen kunnen in de voedselketen terechtkomen, omdat ze gemakkelijk door celwanden kunnen heen dringen. In de cel gaan ze binden aan enzymen met thiolgroepen (sulfhydrylgroepen, -SH). Op deze manier worden thiolgroepen in enzymen geblokkeerd. Daarnaast is CH₃Hg⁺ in staat om DNA te denatureren en veroorzaakt het dus chromosoomschade.

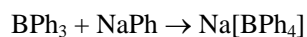
5.4 Boorgroep

5.4.1 Boor

Organoboorverbindingen van het type R₃B kunnen bereid worden door reactie van boortrifluoride etheraat met een Grignardreagens:

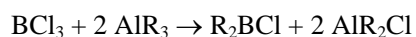


Trialkylboranen zijn monomeer en inert ten opzichte van water, maar ze zijn pyrofoor. De triarylbورانen zijn minder reactief. Hoewel trialkylboor- en triarylbورانverbindingen zwakke Lewiszuren zijn, leiden sterke carbanionreagentia tot de vorming van anionen van het type [BR₄]⁻. Het best bekende voorbeeld van deze anionen is het tetrafenylboraat-ion, waarbij R = C₆H₅ of Ph.



Dit volumineus anion hydrolyseert slechts heel traag in neutrale of basische waterige oplossingen en is nuttig voor het neerslaan van grote monopositieve kationen uit oplossing. Bijvoorbeeld, toevoeging van een waterige oplossing van Na[BPh₄] aan een oplossing die kaliumionen bevat, leidt tot de vorming van het onoplosbare K[BPh₄]. Deze neerslagreactie die gebruikt wordt voor de gravimetrische bepaling van kalium, is een voorbeeld van de beperkte oplosbaarheid van zouten met grote kationen en grote anionen in water.

Organohaloboorverbindingen zijn reactiever dan eenvoudige trialkylboorverbindingen. Een preparatieve methode is de reactie van boortrichloride met een stoichiometrische hoeveelheid van een alkylaluminiumverbinding in een koolwaterstofsolvent:

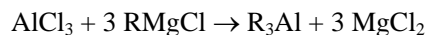
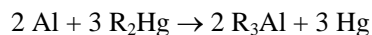


Een andere synthesesmethode is de reactie van een boortrihalide en een trialkylboraan in de aanwezigheid van diboraan (B₂H₆) als katalysator:



5.4.2 Aluminium

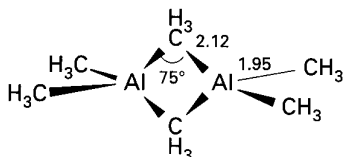
Alkylaluminiumverbindingen kunnen bereid worden door een transmetalleringreactie, of uitgaande van Grignardreagentia. Op industriële schaal wordt de directe synthese uit aluminiummetaal met een eindstandig alkeen en waterstofgas gebruikt.



Alkylaluminiumhydriden worden door het volgende reactietype verkregen:

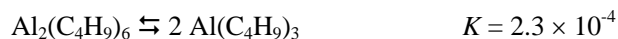


Deze verbindingen zijn onstabiel ten opzichte van lucht en water, maar ze zijn belangrijke katalysatoren voor de polymerisatie van alkenen of andere onverzadigde organische verbindingen (*Ziegler-Natta-katalysatoren*).

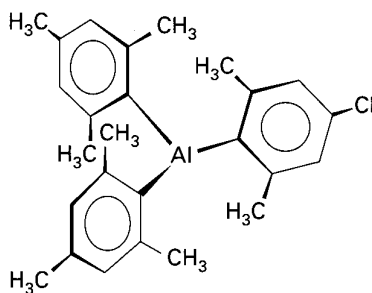


Figuur 5.10. Dimeerstructuur van trimethylaluminium

In tegenstelling tot de monomere R_3B -verbindingen, vormen trialkylaluminiumverbindingen dimeerstructuren (Figuur 5.10). Dit gedrag lijkt op dat van AlCl_3 , maar er zijn verschillen in de binding. De trialkylaluminiumverbindingen vormen $(3c,2e)$ -bindingen, en de hiervoor benodigde orbitalen worden geleverd door de twee aluminiumatomen en de brugvormende methylgroepen. Eén verklaring voor de verschillen in gedrag van R_3B en R_3Al verbindingen is het verschil in atoomgrootte: trialkylboorverbindingen zijn monomeer omwille van de sterische repulsie tussen de alkylgroepen in een gebrugde structuur. De sterische hinder is groter bij het kleinere booratom dan bij het grotere aluminiumatom. De atoomgrootte kan echter niet de enige factor zijn, aangezien $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ monomeer is, alhoewel gallium groter dan aluminium is. Een eigenschap van de alkylbrug in trialkylaluminiumverbindingen is de kleine Al-C-Al hoek, die slechts ongeveer 75° bedraagt. De zwakte van een $(3c,2e)$ -brug wordt aangeduid door de mate waarin trialkylaluminiumverbindingen in de zuivere vloeibare fase dissociëren. De dissociatiegraad neemt toe met de volumineusheid van de alkylgroep:



Bij aanwezigheid van zeer volumineuze groepen is de dissociatie omzeggens volledig. Bijvoorbeeld, trimesitylaluminium is een monomeer (Figuur 5.11). Deze voorbeelden tonen duidelijk aan hoe belangrijk sterische effecten zijn voor de structuur van alkylaluminiumverbindingen.

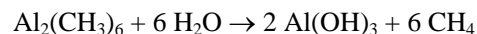


Figuur 5.11. Trimesitylaluminium

Alkylaluminiumverbindingen zijn zwakke Lewiszuren (harde zuren) en ze vormen complexen met ethers, amines en anionen. Alkylaluminiumverbindingen hebben een meer uitgesproken carbanionkarakter dan alkylboorverbindingen. Ze zijn zeer gevoelig voor water en zuurstof, en de meeste verbindingen zijn pyrofoor. Organoaluminiumverbindingen moeten bijgevolg steeds onder droge, inerte atmosfeer bewaard worden.

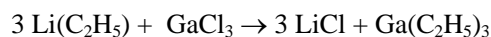
5.4.3 Gallium, indium en thallium

Er bestaat een opvallende afwisseling in de structuren van de alkylverbindingen van de eerste drie elementen van Groep 13. Trimethylboor is een monomeer met drievoudig gecoördineerde booratomen. Trimethylaluminium is een dimeer met viervoudig gecoördineerde aluminiumatomen. Alle volgende leden uit de homologe reeks (trimethylgallium, trimethylindium en trimethylthallium) zijn monomeer in oplossing en in de gasfase. Het carbanionkarakter, zoals duidelijk wordt uit de neiging om te hydrolyseren en om dubbele uitwisselingsreacties te ondergaan, vertoont de volgorde: Al > Ga > In > Tl. Zo worden alkylaluminiumverbindingen snel en volledig door water gehydrolyseerd:

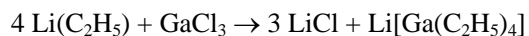


De hydrolyse van de analoge gallium-, indium- en thalliumverbindingen onder milde omstandigheden levert het $\text{M}(\text{CH}_3)_2^+$ ion, dat zelf gevoelig is voor hydrolyse onder zure omstandigheden en waarbij de hydrolysegevoeligheid de volgende volgorde vertoont: Ga > In > Tl.

Trialkylgalliumverbindingen kunnen gesynthetiseerd worden door de reactie van alkylolithiumverbindingen met gallium(III)chloride in een koolwaterstofsolvent (bijv. hexaan):



Trialkylgalliumverbindingen zijn milde Lewiszuren, zodat de bovenstaande metathesereactie in diëthylether het complex $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ levert. Een overmaat aan ethyllithium leidt tot de opname van een vierde alkylgroep door het galliumatoom ter vorming van een zout:



Alkylindium- en alkylthalliumverbindingen kunnen bereid worden door reacties die analoog zijn aan deze om alkylgalliumverbindingen te maken. Trimethylindium is monomeer in de gasfase en er is een zwakke associatie in de vaste fase. Gedeeltelijke hydrolyse van $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$ leidt tot het lineaire $[\text{CH}_3\text{TlCH}_3]^+$ ion, dat iso-elektronisch met $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ is.

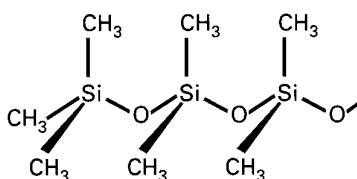
5.5 Siliciumgroep

5.5.1 Silicium

De chemie van organosiliciumverbindingen is al zeer uitgebreid onderzocht. Er kunnen vele oxo-gebrugde organosiliciumverbindingen worden gesynthetiseerd. Eén voorbeeld is hexamethyldisiloxaan $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Zoals het geval is met alle eenvoudige organosiliciumverbindingen, is deze verbinding bestand tegen vochtigheid en luchtzuurstof. Twee opvallende eigenschappen van deze verbinding zijn de zeer zwakke Lewisbasiciteit van het zuurstofatoom en de gemakkelijke vervorming van de $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bindingshoek. Deze eigenschappen worden verklaard aan de hand van een theoretisch model waarbij de eenzame elektronenparen (*lone pairs*) op het zuurstofatoom gedeeltelijk gedelokaliseerd zijn over de vacante σ^* -orbitalen of de *d*-orbitalen van silicium. Deze delokalisering vermindert de directionaliteit van de $\text{Si}-\text{O}$ enkelvoudige binding en hierdoor wordt de structuur flexibeler. Door de delokalisering heeft het zuurstofatoom verbonden aan een siliciumatoom ook een lage basiciteit, aangezien de elektronen die zuurstof nodig heeft om als een base op te treden gedeeltelijk van het zuurstofatoom zijn verwijderd.

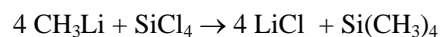
Polysiloxanen (ook *siliconen* genoemd) hebben een anorganische $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ruggengraat, met organische zijgroepen aan de viervoudig gecoördineerde siliciumatomen gehecht. Door de $-\text{Si}-\text{O}-$ ketenlengte, de zijgroepen en de mate van vernetting te variëren kunnen siliconen met een variëteit aan eigenschappen en samenstellingen verkregen worden. De eigenschappen van deze polymeren variëren van dunvloeibare hoogkokende vloeistoffen

tot vaste, flexibele hoogpolymeren. De vloeibare siliconen worden als smeeroilie gebruikt, terwijl de hoogpolymeren vele toepassingen hebben (siliconenslangen, afdichtingsmateriaal, smeeroliën, ...). Een ongewone eigenschap van siliconen is hun lage glastemperatuur, waardoor siliconen rubberachtig blijven tot zeer lage temperaturen. De oorsprong van deze lage glastemperatuur ligt in de flexibele aard van de —Si—O—Si— binding. Een andere goede eigenschap van siliconen is hun biocompatibiliteit, zodat ze voor medische implantaten (o.a. borstimplantaten) kunnen gebruikt worden. Het meest gebruikt polysiloxaan is het lineaire *polydimethylsiloxaan* (PDMS) (Figuur 5.12). Een andere belangrijke groep van polysiloxanen zijn de *siliconenharsen*, die bestaan uit vertakte en kooivormige oligosiloxanen, en waarbij er een belangrijke mate van vernetting aanwezig is.

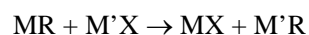


Figuur 5.12. Structuur van polydimethylsiloxaan

Een bruikbare methode om alkylgroepen te binden aan elementen van Groep 14 is door metathesereacties tussen chloriden van deze elementen en Grignard- of alkyllithiumreagentia:



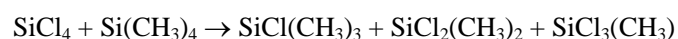
De metathesereactie van een organometaalverbinding MR en een binair halide M'X is de meest gebruikte synthesemethode in de organometaalchemie:



Deze reactie kan beschouwd worden als de uitwisseling van een formeel carbanion (R⁻) en een halide (X⁻). Metathese is een efficiënte manier om een groot aantal organometaalverbindingen te bereiden. De meeste gebruikte reagentia zijn alkyllithiumverbindingen, alkylmagnesiumverbindingen en de halogeniden van groepen 13, 14 en 15. De reactiviteit kan vaak voorspeld worden op basis van de elektronegativiteit van de betrokken atomen en op basis van interacties tussen harde en zachte zuren en basen. Koolwaterstofgroepen vormen sterkere covalente bindingen dan ionische bindingen,

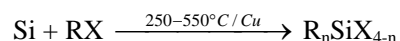
waardoor een koolwaterstofgroep (alkyl- of arylgroep) de neiging heeft om zich aan het meest elektronegatieve element te binden. Het halogeenatoom verkiest echter om meer ionische verbindingen te vormen met het meest elektropositieve element. Daarom zullen alkyl- of arylgroepen migreren van het meest elektropositieve naar het meest elektronegatieve element. Wanneer de elektronegativiteitswaarden van de centrale metaalatomen gelijkaardig zijn, dan zal de reactie meestal zodanig opgaan dat het zachtste metaalatom zich met de organische groep verbindt en het hardste metaalatom met het fluoride of chloride.

Metathesereacties waarbij de twee reactiepartners hetzelfde centrale metaalatom hebben worden vaak *herverdelingsreacties* genoemd. Zo ondergaan bijvoorbeeld siliciumtetrachloride en tetramethylsilicium (tetramethylsilaan) een herverdelingsreactie wanneer een mengsel van beide verbindingen wordt verhit. Er worden dan verscheidene chloormethylsilanen gevormd:



Sporen van Lewiszuren zoals AlCl_3 zijn efficiënte katalysatoren voor deze reactie. Men kan verwachten dat, aangezien er $\text{Si}-\text{Cl}$ en $\text{Si}-\text{CH}_3$ bindingen worden gebroken en hervormd, uitgaande van een initieel 1:1 mengsel van SiCl_4 en $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ een statistisch mengsel aan reactieproducten wordt gevormd: SiCl_4 , $\text{SiCl}_3(\text{CH}_3)$, $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$, $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_3$, en $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ in de verhouding 1:4:6:4:1. Subtiële aspecten van de chemische binding en sterische interacties leiden vaak tot niet-statistische mengsels.

De chemische industrie heeft grote hoeveelheden chloormethylsilanen nodig voor de synthese van siliconenrubbers en siliconenoliën, maar Grignardreagentia en alkylolithiumverbindingen zijn veel te duur om op zulke schaal te gebruiken. Chloormethylsilanen worden daarom technisch bereid via een direct syntheseproces uitgaande van elementair silicium en een alkyl- of een arylhalide in de aanwezigheid van koper als katalysator. De reactie is:



De experimentele omstandigheden worden gewoonlijk zodanig aangepast dat er vooral dialkyldichloorsilaan wordt gevormd. Deze relatief goedkope directe synthese heeft er voor gezorgd dat siliconen van dure laboratoriumcuriositeiten tot veelvuldig gebruikte materialen zijn geëvolueerd.

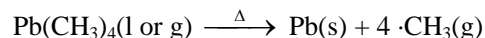
5.5.2 Germanium, tin en lood

Vele reacties van organogermanium-, organotin- en organoloodverbindingen zijn gelijkend op deze van organosiliciumverbindingen. Een verschil met de organosiliciumchemie is het bestaan van enkele germanium(II)-, tin(II)- en lood(II)verbindingen naast de vierwaardige. Een ander verschil met de organosiliciumverbindingen is de snelle afname van de M-C bindingssterkte wanneer men van silicium naar lood gaat. Organoloodverbindingen zijn zo onstabiel dat ze ontbinden als ze boven 100 °C worden verhit.

Organotinverbindingen worden in vele toepassingen gebruikt, gaande van warmtestabilisatoren voor PVC, over katalysatoren, agrochemicaliën (schimmelbestrijding, insectenbestrijding) tot scheepsverf die wordt gebruikt om de aangroei van algen en zeepokken op de scheepsromp te voorkomen (aangroeiwerende verf). In de scheepvaart zorgt aangroei van organismen op de scheepsromp voor verhoogde weerstand van het schip in het water en daardoor een groter brandstofverbruik en dus hogere kosten. Ondanks de wijdverbreide toepasbaarheid van organotinverbindingen, maakt men zich toch zorgen over hun toxiciteit, vooral dan over de gevaren voor zeeorganismen. Zo wordt er sinds de jaren 1980 een link gelegd tussen organotinverbindingen en geslachtsafwijkingen bij schelpdieren zoals oesters. De toxiciteit van organotinverbindingen neemt toe met toenemende graad van alkylering en neemt af met toenemende grootte van de substituenten. *Tributyltin* (TBT) heeft een slechte reputatie wat toxiciteit betreft. De grootste toxiciteit wordt echter waargenomen bij verbindingen die het Me_3Sn^+ -ion vrijzetten. Verbindingen van het type R_2SnX_2 die als stabilisator voor PVC worden gebruikt, hebben een lage toxiciteit. Men denkt dat deze verbindingen een stabiliserende invloed op PVC tijdens de verwerking hebben doordat ze de vrijzetting van HCl bij de thermische verwerking van PVC op 180°-200°C onderdrukken door de chlooratomen op de meest reactieve plaatsen in het polymeer door lange ketens te vervangen. Na de verwerking van het PVC, treden de organotinverbindingen ook als UV-stabilisatoren op, omwille van hun vermogen om radicalaire kettingreacties te laten stoppen. Een andere toepassing van organotinverbindingen is de vervaardiging van dunne SnO_2 coatings op glas. Deze worden aangebracht door het glas bij 400 à 500 °C met Me_2SnCl_2 te behandelen. Een SnO_2 coating op vensterglas aangebracht vermindert de warmteverliezen doorheen het vensterglas. Jaarlijks worden er wereldwijd ongeveer 20000 ton organotinverbindingen gebruikt.

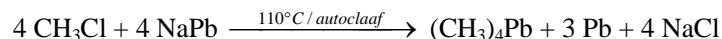
De eenvoudige organoloodverbindingen Me_4Pb (kpt. 110 °C/760 mbar) en Et_4Pb (kpt. 78 °C/ 10 mbar) zijn kleurloze, toxische vloeistoffen. Ph_4Pb (smpt. 223 °C) is een witte

kristallijne verbinding. Onder normale omstandigheden worden deze organoloodverbindingen niet aangetast door water, zuurstof of door licht. Bij verhitting worden ze gesplitst in lood, alkenen en waterstofgas. De thermische stabiliteit van R_4Pb neemt als volgt af: $R = Ph > Me > Et$. De thermolyse van tetramethyllood (Me_4Pb) zorgt voor de vorming van lood en methylradicalen:

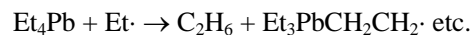
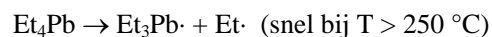


Tetraëthyllood (Et_4Pb) ondergaat een gelijkaardige reactie. Tetraëthyllood werd vroeger in een concentratie van ca. 0,1 vol.% aan benzine als *antiklop middel* toegevoegd. De *klopvastheid* van een brandstof slaat op de mate waarin die brandstof in een benzine-luchtmengsel kan worden samengeperst (met de daarbij behorende temperatuursverhoging) zonder tot ontbranding te komen. Deze spontane ontbranding die bij dieselmotoren juist gewenst is voor de goede werking, is bij benzinemotoren schadelijk en dus ongewenst, omdat het onvoorspelbare tijdstip van ontbranding zorgt voor een onregelmatige loop en op den duur voor schade aan de motor. De klopvastheid wordt meestal aangegeven door het *octaangetal*. Hoe hoger het octaangetal, hoe klopvaster de benzine. Het octaangetal van benzine wordt gemeten door de klopvastheid te vergelijken met een mengsel van het makkelijk ontbrandbare *n*-heptaan en het moeilijk ontbrandbare *iso*-octaan (2,2,4-trimethylpentaan). Hierbij geldt per definitie dat de klopvastheid van *n*-heptaan 0 en die van *iso*-octaan 100 is. Naarmate het octaangetal hoger is, ontbrandt het gecompriëerde benzine-luchtmengsel minder gemakkelijk spontaan. Klopvaste benzine laat daardoor een hogere compressie toe zonder spontaan te ontbranden en kan daarmee hogere motorvermogens leveren. Dit is speciaal van belang voor motoren met een turbocompressor.

Tetraëthyllood kan men als volgt bereiden:



De werking van Et_4Pb bestaat in het deactiveren van hydroperoxiden door PbO en in de beëindiging van radicalaire kettingreacties bij verbrandingsreacties door de producten gevormd door de homolyse van Et_4Pb :

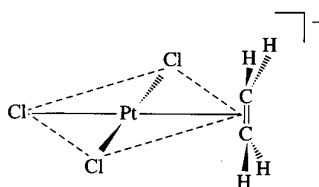


De beëindiging van de radicalaire kettingreacties vermindert de waarschijnlijkheid op een explosief verloop van de verbranding. Een ander additief dat aan de benzine werd toegevoegd, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, zet PbO om in vluchtige loodverbindingen die de verbrandingskamer konden verlaten. Om verdere verontreiniging van het milieu door giftige loodverbindingen te vermijden, werd het gebruik van organoloodverbindingen als brandstofadditieven in Europa vanaf 1990 geleidelijk verboden. De uitstoot van lood in het milieu leidde tot accumulatie van lood in het bloed van de bevolking. Bovendien deactiveert lood uitlaatkatalysatoren. Ondanks zeer intensieve onderzoeksinspanningen is er nog geen enkel alternatief gevonden dat een efficiënter antiklop middel dan tetraëthyllood is. Dit is toch wel een opmerkelijke vaststelling als men weet dat tetraëthyllood reeds in 1921 werd ontdekt. Een eerste vervangmiddel voor tetraëthyllood was benzeen. Tegenwoordig wordt vooral methyl-*tert*-butylether (MTBE) aan benzine toegevoegd. Hoewel het gebruik van MTBE niet onomstreden is, is MTBE toch minder schadelijk dan benzeen.

6 Organometaalchemie van d-blokelementen

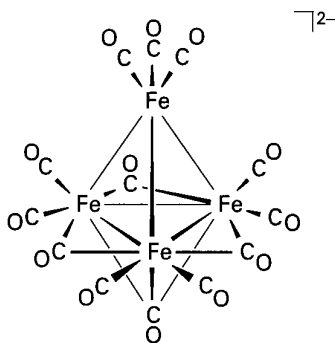
6.1 Historische achtergrond

De eerste organometaalverbinding die in de literatuur werd beschreven, werd in 1827 door de Deense apotheker William C. Zeise (1789-1847) ontdekt. Hij verkreeg gele naaldvormige kristallen nadat hij een mengsel van PtCl_4 en PtCl_2 in ethanol gedurende een tijdje had gerefluxeerd en daarop volgend de zwarte neerslag met KCl en HCl behandelde. Zeise bepaalde correct dat zijn geel product (later *zout van Zeise* genoemd) een etheengroep bevatte. Dit resultaat werd door andere chemici waaronder Justus von Liebig betwist, en werd pas aanvaard nadat K. Birnbaum in 1868 gedetailleerde bijkomende experimenten had uitgevoerd. De structuur van het zout van Zeise bleek heel moeilijk toegankelijk te zijn en het duurde nog 100 jaar vooraleer de kristalstructuur kon bepaald worden. Het zout van Zeise was het eerste voorbeeld van een verbinding waarin een organisch molecule door middel van zijn π -elektronen aan een metaal is gebonden. Het is een ionische verbinding met als formule $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$. De structuur van het anion is afgeleid van een vierkant vlak, waarbij drie chloorliganden drie hoekpunten van het vierkant bezetten en etheen het vierde hoekpunt, en waarbij etheen loodrecht op het vlak staat (Figuur 6.1).



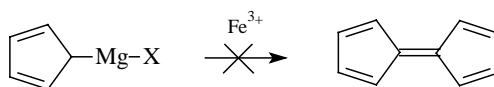
Figuur 6.1. Anion in het zout van Zeise

In 1890 bereidde Ludwig Mond tetracarbonylnikkel(0) $\text{Ni}(\text{CO})_4$, een verbinding die later van groot commercieel belang bleek te zijn voor de extractie en zuivering van nikkel. Andere metaalcarbonylverbindingen werden spoedig daarna verkregen. In het begin van de jaren 1930 synthetiseerde Walter Hieber in München een breed gamma aan metaalcarbonylclusters, waarbij er een aantal anionische clusters zoals $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ waren (Figuur 6.2).

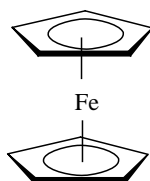
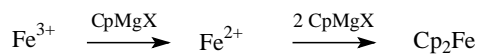


Figuur 6.2. Structuur van $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$.

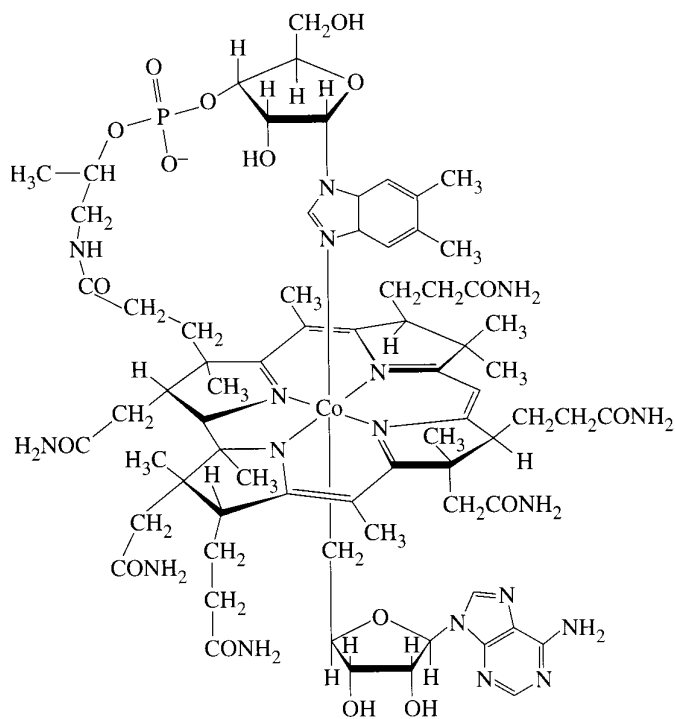
De organometaalchemie ontwikkelde zich traag van de ontdekking van het zout van Zeise in 1827 tot ongeveer 1950. Sommige organometaalverbindingen zoals de Grignardreagentia vonden toepassing in de organische synthese, maar er werden weinig systematische studies verricht op verbindingen met een metaal-koolstofbinding. In 1951 probeerden Kealy en Pauson om fulvaleen te synthetiseren door het Grignardreagens cyclopentadiënylmagnesiumbromide met ijzer(III)chloride te laten reageren in waterrij diëthylether als solvent.



De reactie leverde echter niet het gewenste fulvaleen, maar een oranje vaste stof met formule $(C_5H_5)_2Fe$, het *ferroceen*:



Het product bleek opmerkelijk stabiel te zijn. Het kan in lucht zonder ontbinding worden gesublimeerd en het was resistent tegen katalytische hydrogenering en Diels-Alderreacties. Een X-stralendiffractiestudie toonde in 1956 aan dat de structuur bestond uit een ijzeratoom dat tussen twee parallelle C_5H_5 -ringen was gesandwiched, maar de details van de structuur bleken controversieel te zijn. Een elektronendiffractiestudie van ferroceen in de gasfase toonde echter aan dat de twee ringen omzeggens geëclipseerd zijn. Recentere X-stralendiffractiestudies van ferroceen in de vaste toestand wijzen op het bestaan van verschillende kristallijne fasen, met een geëclipseerde conformatie bij 98 K, en met getwiste conformaties voor de kristallijne fasen bij hogere temperatuur. De ontdekking van de prototype sandwichverbinding ferroceen leidde snel tot de synthese van andere sandwichverbindingen en nieuwe typen van organometaalverbindingen. Daarom wordt wel eens gezegd dat de ontdekking van ferroceen het tijdvak van de moderne organometaalchemie inluide.



Figuur 6.3. Co-enzym B₁₂.

Een verbinding die als *co-enzym B₁₂* bekend staat, is de enige organometaalverbinding die in de natuur voorkomt (Figuur 6.3). Ze bevat een kobaltatoom in een corrine-ringstructuur en een kobalt-koolstof σ -binding. Van deze verbinding is geweten dat ze bescherming tegen bloedarmoede biedt en dat ze katalytische eigenschappen vertoont. Tijdens de afscheiding van *co-enzym B₁₂* uit natuurlijke grondstoffen, wordt de adenosinegroep gewoonlijk door een cyanidegroep vervangen. Hierbij ontstaat het *cyanocobalamine (vitamine B₁₂)*, de vorm die in de geneeskunde wordt toegepast.

6.2 Elektronentelling en de 18-elektronenregel

Het tellen van valentie-elektronen is een nuttig startpunt om de samenstelling en structuur van organometaalverbindingen te systematiseren. Het laat ook toe om te voorspellen of een organometaalverbinding al dan niet stabiel zal zijn. Bij vele metalen in hoofdgroeporganometaalverbindingen komt de elektronische structuur van de valentieschil overeen met de gesloten schil van een edelgas, namelijk acht valentie-elektronen (*octetregel van Lewis*). Een parallele situatie komt voor bij organotransitiemetaalcomplexen, namelijk de *18-elektronenregel* (ook wel *effectief-atoomgetal-regel* genoemd). Hierbij omringt het centrale metaalatoom in een complex zich met voldoende liganden om dezelfde elektronenconfiguratie als het volgende edelgas in de reeks te verwerven. Dit betekent dat het aantal valentie-elektronen van het metaal, vermeerderd met het aantal elektronen gegeven door de omringende liganden, gelijk moet zijn aan 18. Immers, de valentie-orbitalen zijn ns ($2 e^-$), np ($3 \times 2 = 6 e^-$), en $(n-1)d$ ($5 \times 2 = 10 e^-$), waarbij n het hoofdkwantumgetal is. We hebben dus 18 elektronen nodig om de valentie-orbitalen volledig met elektronen te vullen. Slechts een beperkt aantal metaal-ligand-combinaties zal resulteren in 18 valentie-elektronen. Metaalcomplexen die voldoen aan de 18-elektronenregel hebben een hoge stabiliteit. Deze stabiliteit is kinetisch van oorsprong, omdat een metaalcomplex dat volledig gebruik maakt van zijn valentie-orbitalen geen lege orbitalen van lage energie heeft, waarheen elektronen kunnen geëxciteerd worden om thermische ontbinding te initiëren of waarheen elektronen kunnen overgedragen worden in het geval van aanval door een nucleofiel.

Er bestaan twee conventies om elektronen te tellen in organometaalverbindingen: het *ionisch* en het *covalent model*. De twee methoden leveren dezelfde resultaten, op voorwaarde dat men strikt één van de twee modellen volgt. Ze verschillen enkel in de manier waarop de elektronen beschouwd worden als komende van het metaal of van het ligand. Neem de verbinding $\text{HMn}(\text{CO})_5$ als voorbeeld. We kunnen het covalent model volgen en zeggen dat het H-atoom een ligand is dat 1 elektron aan de chemische binding bijdraagt en gebonden is aan het $\text{Mn}(\text{CO})_5$ fragment met 17 elektronen. Als we anderzijds het ionisch model volgen, kunnen we argumenteren dat de verbinding afgeleid is van een hydrideligand H^- (2-

elektronendonoren) dat gecoördineerd is aan een kationisch fragment $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$ met 16 elektronen. De reden is dat H elektronegatiever dan Mn is en dat we dus bij splitsing van de binding tussen H en M de bindende elektronen formeel volledig aan H kunnen toekennen. Deze verschillende methoden om elektronen te tellen zijn eenvoudige modellen. Aangezien alle bindingen tussen ongelijke elementen zowel voor een deel ionisch als covalent zijn, geeft elk model slechts een deel van de werkelijkheid weer. Het covalente model is waarschijnlijk geschikter voor het overgrote deel van de transitie-metaalcomplexen met het metaalion in een lage oxidatietoestand (zoals het geval is in organometaalverbindingen) en met onverzadigde liganden. Anderzijds is het ionisch model geschikter voor complexen met het metaal in een hoge oxidatietoestand, en met liganden die vooral in coördinatieverbindingen voorkomen.

<u>Covalent model</u>		<u>Ionisch model</u>	
Mn	$7e^-$	Mn	$6e^-$
5CO	$10e^-$	5CO	$10e^-$
H	$1e^-$	H	$2e^-$
<hr/>		<hr/>	
$\text{HMn}(\text{CO})_5$	$18e^-$	$\text{HMn}(\text{CO})_5$	$18e^-$

De elektronentelling voor neutrale liganden is identiek in de twee methoden. Zo zijn fosfines en koolstofmonoxide steeds twee-elektronendonoren. De elektronentelling voor drie complexen met deze liganden, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, en $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$, is:

Cr	$6e^-$	Ni	$10e^-$	Fe	$8e^-$
6CO	$12e^-$	4PF ₃	$8e^-$	4CO	$8e^-$
				PPh ₃	$2e^-$
<hr/>		<hr/>		<hr/>	
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$18e^-$	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$	$18e^-$	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$	$18e^-$

De elektronen voor het metaalatom in elk van deze complexen zijn deze in de valentie *s*-orbitalen en *d*-orbitalen. Metalen met een oneven aantal elektronen kunnen niet aan de 18-elektronenregel voldoen door eenvoudige toevoeging van CO-liganden (of andere twee-elektronendonoren), omdat het resulterende deeltje steeds een oneven aantal elektronen zal hebben. Zo zijn $\text{Mn}(\text{CO})_5$ en $\text{Co}(\text{CO})_4$ beide 17-elektronendeeltjes, die in overeenstemming met de voorspellingen niet stabiel zijn. De overeenkomstige anionen, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ en $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, zijn stabiele deeltjes en ze voldoen aan de 18-elektronenregel:

Mn	7e ⁻	Co	9e ⁻
5CO	10e ⁻	4CO	8e ⁻
lading	1e ⁻	lading	1e ⁻
<hr/>		<hr/>	
[Mn(CO) ₅] ⁻	18e ⁻	[Co(CO) ₄] ⁻	18e ⁻

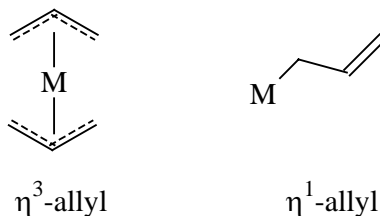
De elektronentelling wordt voor het covalente model weergegeven. Bij de telling volgens het ionisch model, moet bij anionische complexen ieder metaal als een M⁻-deeltje beschouwd worden en een extra elektron krijgen, zodat er met de totale lading geen rekening moet gehouden worden. Bij kationische organometaalcomplexen zoals CoCp₂⁺ moet het metaal als een M⁺-deeltje worden beschouwd.

De dimere deeltjes Mn₂(CO)₁₀ en Co₂(CO)₈, zijn ook stabiel. Als men veronderstelt dat elke verbinding een enkelvoudige metaal-metaalbinding (twee-elektronenbinding) heeft, geeft de elektronentelling een totaal van 18 elektronen voor elk metaalcentrum:

2Mn	14e ⁻	2Co	18e ⁻
10CO	20e ⁻	8CO	16e ⁻
Mn-Mn	2e ⁻	Co-Co	2e ⁻
<hr/>		<hr/>	
Mn ₂ (CO) ₁₀	36e ⁻	Co ₂ (CO) ₈	36e ⁻
	of 18e ⁻ /Mn		of 18e ⁻ /Co

In Tabel 6.1 wordt een overzicht gegeven van veel voorkomende liganden en het aantal elektronen dat ze tot de elektronentelling bijdragen in zowel het covalente model als in het ionische model. Het symbool L wordt vaak gebruikt om een neutraal ligand aan te duiden (CO, NH₃, C₂H₄, H₂), en onafhankelijk van het type binding (σ,π) draagt L in beide telschema's 2 elektronen bij. Het symbool X refereert naar liganden zoals H, Cl of Me, die in het covalente model een één-elektron donor X zijn en in het ionische model een twee-elektron donor X⁻. In het covalente model beschouwen we ze als een radicaal gebonden aan een neutraal metaalatom, terwijl we ze in het ionische model beschouwen als een X⁻-anion gebonden aan een M⁺-kation. De symboliek van L en X kan veralgemeend worden. Zo is benzeen te beschouwen als een combinatie van drie C=C liganden, en wordt daarom als een L₃-ligand aangeduid. De allylgroep kan beschouwd worden als een combinatie van een alkyl- en een C=C groep. De allylgroep kan echter op twee verschillende manieren aan een metaalatom binden: gebonden met de drie koolstofatomen als een LX-ligand, of gebonden

met een alkylkoolstof als een X ligand. In het eerste geval treedt de allylgroep op als een trihapto-ligand (η^3 -allyl) en in het tweede geval als een monohapto-ligand (η^1 -allyl).



Voor de elektronentelling van een complex $[MX_aL_b]^{c+}$ in het covalente model kan men gebruik maken van de volgende formule:

$$\text{aantal elektronen} = N + a + 2b - c$$

Hierbij is N het groepsnummer van het metaal (= kolom waarin het metaal staat in het periodiek systeem, waarbij de telling begint van links met 1 voor de alkalimetalen), a en b zijn het aantal liganden en c is de netto elektrische lading.

Tabel 6.1. Veel voorkomende liganden met hun elektronentelling

Ligand	Type	Covalent model	Ionisch model
Me, Cl, Ph, η^1 -allyl, NO (gebogen)	X	1e	2e
'lone pair' donoren: CO, NH ₃	L	2e	2e
π -gebonden donoren: C ₂ H ₄	L	2e	2e
σ -gebonden donoren: H ₂	L	2e	2e
NO (lineair)	(a)	3e	2e
η^3 -allyl	LX	3e	4e
η^4 -butadien	L ₂	4e	4e
η^5 -cyclopentadiënyl (η^5 -Cp)	L ₂ X	5e	6e
η^6 -benzeen	L ₃	6e	6e

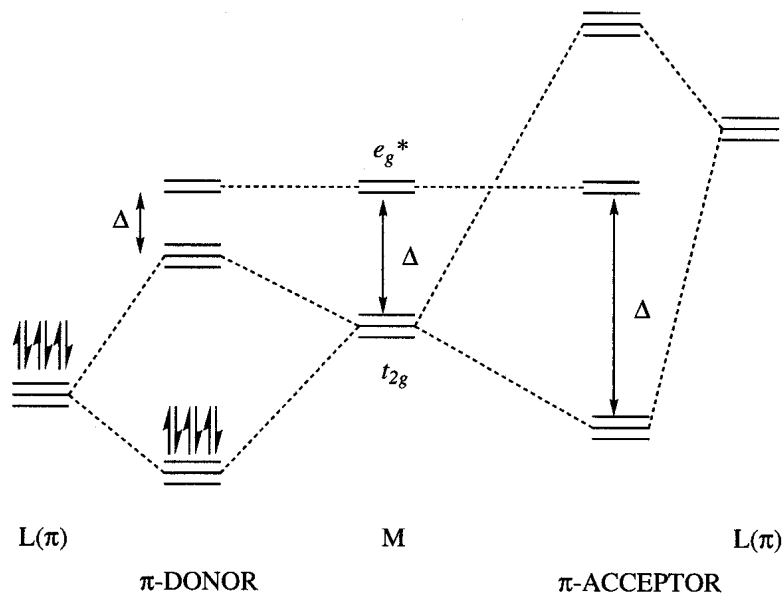
(a) Lineair NO wordt beschouwd als NO⁺ in het ionische model.

Wanneer we het ionische model gebruiken om elektronen te tellen, moeten we eerst de oxidatietoestand van het metaal bepalen. De *oxidatietoestand* is de elektrische lading die op het metaal achterblijft nadat de liganden zijn verwijderd, waarbij de bindende elektronenparen na breken van de M-L binding worden toegekend aan het meest elektronegatieve atoom. Wanneer de twee atomen dezelfde elektronegativiteit hebben, wordt aan elk atoom één elektron toegekend. In de praktijk kan de oxidatietoestand van een metaal M in een neutraal complex $[MX_aL_b]$ eenvoudig bepaald worden door het aantal X-liganden te tellen, d.w.z. dat de oxidatietoestand gelijk is aan a . Bijvoorbeeld Cp_2Fe heeft twee L_2X -liganden en kan dus voorgesteld worden als MX_2L_4 . Bijgevolg is de oxidatietoestand van Fe in deze verbinding $+2$. In een elektrisch geladen complex $[MX_aL_b]^{c+}$ wordt de oxidatietoestand van M gegeven door $a + c$. De oxidatietoestand van Fe in Cp_2Fe^+ is dus $+3$, en de oxidatietoestand van W in $[W(CO)_5]^{2-}$ is -2 . Eens we de oxidatietoestand hebben kunnen we onmiddellijk de corresponderende d^n -configuratie bepalen. Dit is eenvoudigweg het aantal d -elektronen dat aanwezig zou zijn in het vrije metaalion dat correspondeert met de oxidatietoestand die we hebben toegekend. Voor Cp_2Fe^+ is de oxidatietoestand Fe(III), wat overeenkomt met het Fe^{3+} ion. Het ijzeratoom dat tot groep 8 behoort heeft 8 d -elektronen, zodat het Fe^{3+} ion $8-3 = 5$ elektronen heeft. Cp_2Fe^+ is bijgevolg een d^5 -complex en Cp_2Fe een d^6 -complex. Op dezelfde manier vinden we dat $CoCp_2^+$ een d^6 -complex is, met het kobalt in de vorm van Co^{3+} . De twee Cp-liganden worden als Cp^- ionen verwijderd (aangezien C elektronegatiever dan Co is). Dat betekent dat $CoCp_2^+$ $6 + (2 \times 6) = 18$ valentie-elektronen heeft. Dit is hetzelfde resultaat als wat we vonden voor de telling in het covalente model. Algemeen is het aantal d -elektronen geleverd door het metaal gelijk aan $N - a - c$. Voor de elektronentelling voor een complex $[MX_aL_b]^{c+}$ geldt in het ionische model:

$$aantal\ elektronen = N - a - c + 2a + 2b = N + a + 2b - c$$

Aan de 18-elektronenregel wordt vooral voldaan door verbindingen met metalen in een lage oxidatietoestand en met liganden die zowel goede σ -donoren als π -acceptoren zijn. Een voorbeeld bij uitstek van een ligand dat een goede σ -donor en π -acceptor is, is koolstofmonoxide, CO. Bijna alle carbonylverbindingen voldoen aan de 18-elektronenregel. Hydridecomplexen volgen ook de 18-elektronenregel. Carbonyl- en hydridecomplexen kunnen aan de regel voldoen omdat ze kleine liganden zijn, die sterisch weinig veeleisend zijn. Door hun kleine afmetingen kunnen genoeg liganden aan het metaal binden om 18 elektronen te verkrijgen. Bovendien zijn deze liganden sterkveldliganden, zodat de Δ_O -waarde (10 Dq) groot is. Dat betekent dat de d^*_σ -orbitalen (e_g^* -orbitalen) die gevuld zouden worden als het molecule meer dan 18 valentie-elektronen zou hebben, een hoge energie hebben, en

bijgevolg slechte acceptoren zijn (Figuur 6.4). Anderzijds hebben de d_{π} -orbitalen (t_{2g} -orbitalen) die elektronen zouden moeten afgeven als het complex minder dan 18 valentie-elektronen heeft, een lage energie door π -terugbinding bij CO (of zeer sterke σ -binding bij H). Het d_{π} -niveau is een goede elektronenacceptor, en om stabiel te zijn moet het complex deze niveaus opgevuld houden. Anders zal het elektrofiel metaal met CO-groepen binden, of solventmoleculen totdat de 18-elektronenconfiguratie wordt bereikt.

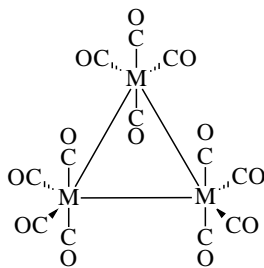


Figuur 6.4. Correlatiediagram dat aantoont hoe π -bindingsinteracties met een ligand de grootte van Δ_o in een octaëdrisch metaalcomplex kunnen veranderen. Lege, energetisch hooggelegen π -orbitalen van een ligand (π -acceptor) doen de grootte van Δ_o toenemen, terwijl gevulde energetisch laaggelegen π -orbitalen (π -donor) de opsplitsing doen afnemen.

De 18-elektronenregel wordt minder gevolgd door complexen met metalen in een hoge valentietoestand en met zwakveldliganden zoals OH⁻, H₂O en de halogeniden (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), door complexen met σ -bindende liganden zoals alkylgroepen en door complexen met onverzadigde liganden (Cp, benzeen). Zo is de structuur van de hexa-aquacomplexen [M(H₂O)₆]²⁺ (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) hetzelfde voor de verschillende metaalionen, en wordt bepaald door het feit dat zes watermoleculen goed rond het metaalion passen. H₂O heeft twee *lone pairs*, waarvan er één wordt gebruikt om een σ -binding te vormen met het metaal. Het andere *lone pair* kan optreden als een π -donor om elektronendensiteit naar het

metaal over te dragen, waardoor de Δ_0 -waarde kleiner wordt. H_2O is bijgevolg een zwak-veld ligand. Als Δ_0 klein is, is de neiging om een 18-elektronenconfiguratie aan te nemen ook klein, omdat het zo eenvoudig is om elektronen toe te voegen aan de laagliggende d^*_{σ} -orbitalen, of om elektronen te verwijderen uit de hooggelegen d_{π} -orbitalen. Om deze reden van π -binding wordt de 18-elektronenregel vaak niet gevolgd door de π -donorliganden (alkenen, arenen). De 18-elektronenregel wordt ook vaak geschonden door metaalcomplexen met een vierkant-vlakke coördinatie, zoals het *Vaska-complex* $trans\text{-IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (16 elektronen). Vierkant-vlakke complexen met 16 valentie-elektronen komen vooral voor bij de d^8 metaalcomplexen van de zware elementen van groepen 9 en 10, en dan vooral bij complexen van rhodium(I), iridium(I), palladium(II) en platina(II). De 18-elektronenregel is enkel toepasbaar op d -metaalcomplexen, niet op f -metaalcomplexen.

De 18-elektronenregel kan gebruikt worden om de structuur van nieuwe verbindingen te voorspellen. Zo vormen bijvoorbeeld zowel ruthenium- als osmiumcarbonylverbindingen met de empirische formule $M(\text{CO})_4$. Massaspectrometrie toont aan dat deze verbindingen trimeren zijn met stoechiometrie $M_3(\text{CO})_{12}$, terwijl uit de IR-spectra kan afgeleid worden dat er enkel eindstandige CO-groepen aanwezig zijn. Bijgevolg is de meest logische veronderstelling dat elk metaalatoom vier eindstandige CO-groepen draagt. Dat betekent dat we acht valentie-elektronen hebben voor elk metaal(0)atoom, plus acht valentie-elektronen geleverd door de vier eindstandige CO-groepen, wat leidt tot een totaal van zestien valentie-elektronen. Dat zijn twee elektronen te kort om aan de 18-elektronenregel te voldoen. Het probleem kan opgelost worden door twee enkelvoudige metaal-metaalbindingen in rekening te brengen. De uiteindelijke voorspelde structuur die aan alle voorwaarden voldoet is de vlakke driehoekige structuur. Dit werd bevestigd door X-stralendiffractie en vibratiespectroscopie.



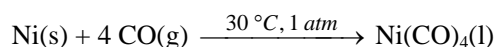
6.3 Metaalcarbonylverbindingen

Carbonylcomplexen zijn organometaalverbindingen met koolstofmonoxide (CO) als ligand. Homoleptische metaalcarbonylverbindingen (complexen waarbij alle liganden CO zijn) kunnen bereid worden voor de meeste van de transitie-metalen, behalve voor koper, zilver, goud en de zeldzame aarden. Carbonylverbindingen van palladium en platina zijn zo onstabiel dat ze enkel bij lage temperaturen bestaan. Drie belangrijke aspecten van carbonylverbindingen zijn: (1) Koolstofmonoxide wordt meestal niet als een sterke Lewisbase beschouwd, maar toch vormt het zeer sterke chemische bindingen met metalen in metaalcarbonylcomplexen; (2) De metalen zijn steeds in een lage oxidatietoestand aanwezig, meestal in de formele oxidatietoestand nul, maar soms ook in lage positieve of zelfs negatieve oxidatietoestanden; (3) De 18-elektronenregel wordt door de meeste complexen gevolgd.

6.3.1 Synthese van metaalcarbonylverbindingen

De twee belangrijkste synthesesmethoden voor binaire metaalcarbonylverbindingen zijn de directe combinatie van koolstofmonoxide met fijn verdeeld metaalpoeder, en de reductie van een metaalzout in de aanwezigheid van koolstofmonoxide onder hoge druk. Vele polymetallische carbonylverbindingen worden gesynthetiseerd uitgaande van monometallische carbonylverbindingen.

De directe synthese verloopt het best met nikkel. In fijn verdeelde toestand reageert nikkel met koolstofmonoxide bij 25 °C en normale druk, ter vorming van Ni(CO)₄.

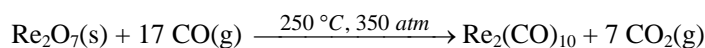
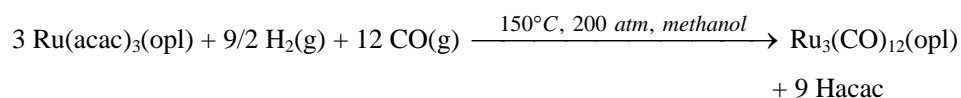
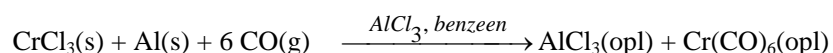


Koolstofmonoxide is zo reactief ten opzichte van nikkel, dat metaaloppervlakken bestaande uit nikkel in een paar minuten door dit gas worden geëet. De synthese van tetracarbonylnikkel(0) is nog steeds van groot industrieel belang voor de extractie en zuivering van nikkelmetaal (*Mond-procédé*; genoemd naar Ludwig Mond). Ni(CO)₄ kan immers thermisch bij 220 tot 250 °C tot zeer zuiver nikkel worden ontbonden.

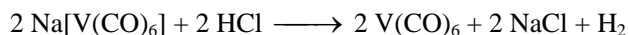
De carbonylverbindingen Cr(CO)₆, Fe(CO)₅ en Mo(CO)₆ zijn thermodynamisch stabiel dan Ni(CO)₄, maar ze worden trager gevormd. Daarom worden ze bij hoge druk en temperatuur gesynthetiseerd.



De directe methode is onpraktisch voor de bereiding van de meeste *d*-metaalcarbonylverbindingen, en hiervoor wordt meestal *reductieve carbonylering* toegepast. Dit is de reductie van een metaalzout of een metaalcomplex in de aanwezigheid van koolstofmonoxide. Verschillende reducerende stoffen kunnen gebruikt worden, gaande van actieve metalen zoals aluminium of natrium, tot alkylaluminium-verbindingen, waterstofgas of koolstofmonoxide zelf. Deze reacties worden vaak bij zeer hoge druk in dikwandige metalen autoclaven uitgevoerd.



Andere synthesesmethoden omvatten de fotolyse, pyrolyse of oxidatie van eenvoudige binaire metaalcarbonylverbindingen:

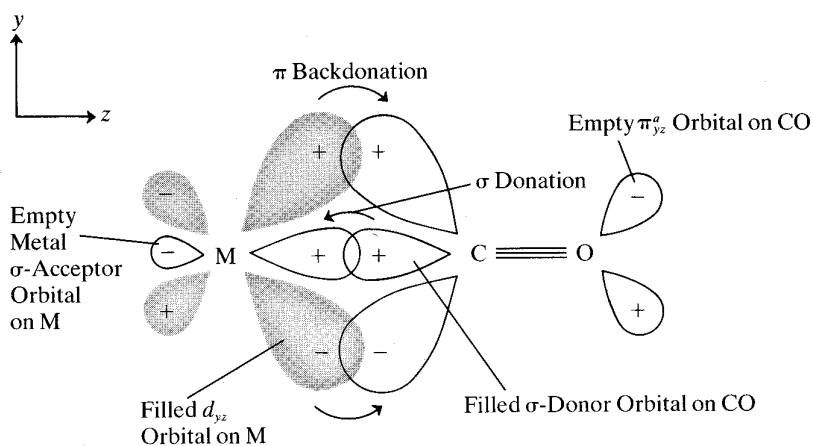


Vaak ontstaan op deze manier echter zeer complexe reactiemengsels.

6.3.2 Structuur en chemische binding

Koolstofmonoxide is een zeer typisch π -acceptorligand. De meest voorkomende bindingswijze is binding aan het metaalatoom via het koolstofatoom. Koolstofmonoxide is geen sterke Lewisbase. Het vormt onstabiele 1:1-adducten met het Lewiszuur BH_3 . Hoe is het dan te verklaren dat er zo vele stabiele metaalcarbonylverbindingen bestaan? Het antwoord is te vinden in de analyse van de metaal-CO binding.

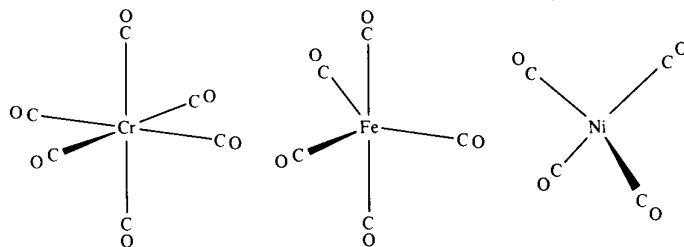
Twee eigenschappen van de moleculaire orbitalen van koolstofmonoxide vragen om bijzondere aandacht. Ten eerste, de hoogst gelegen bezette moleculaire orbitaal (HOMO) heeft zijn grootste lob op het koolstofatoom gelegen. Koolstofmonoxide voert via deze orbitaal, die met een elektronenpaar bezet is, zijn σ -donorfunctie uit, waarbij elektronendensiteit direct wordt gegeven aan een geschikte metaalorbitaal (zoals een lege d -orbitaal of een lege hybride orbitaal). Ten tweede heeft koolstofmonoxide ook twee lege π^* -orbitalen (de LUMO's). Deze hebben ook een grotere lob op koolstof dan op zuurstof. Een metaal met elektronen in een d -orbitaal met een geschikte symmetrie kan elektronendensiteit aan deze π^* -orbitalen geven. Deze σ -donor- en π -acceptorinteracties worden in Figuur 6.5 weergegeven. Er ontstaat een synergetisch effect. Koolstofmonoxide kan via een σ -orbitaal elektronendensiteit aan een metaalatom geven. Hoe groter echter de elektronendensiteit op het metaalatom wordt, des te efficiënter het metaalatom elektronendensiteit naar de π^* -orbitalen van CO kan transfereren. Het netto-effect is een sterke binding tussen het metaal en CO. Deze teruggave van elektronendensiteit van de gevulde d_{π} -orbitalen naar de lege π^* -orbitalen van CO leidt tot een toename van de bindingsorde van de metaal-koolstofbinding en tot een afname van de bindingsorde van de koolstof-zuurstofbinding. De mogelijkheid van koolstofmonoxide om elektronendichtheid over het metaal te delocaliseren verklaart waarom in carbonylcomplexen het metaal een oxidatietoestand nul kan hebben of zelfs in een negatieve oxidatietoestand kan voorkomen.



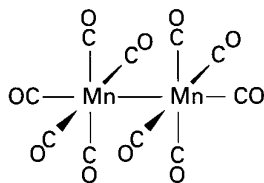
Figuur 6.5. σ en π M-CO bindingen in een metaalcarbonylcomplex met een eindstandige carbonylgroep.

De trends in de bindingslengte zijn in algemene overeenstemming met dit bindingsmodel. Sterke σ -donorliganden op een metaalcarbonyl (zoals fosfineliganden) of een formele negatieve lading op een metaalcarbonylanion resulteren in weinig langere CO-bindingslengten. Dit gedrag is consistent met het bindingsmodel omdat een toename in de elektronendensiteit op het metaalatom over de CO-liganden door bezetting van de π^* -orbitalen wordt gedelokaliseerd, waardoor de C-O binding wordt verzwakt. Koolstofmonoxide is een veelzijdig ligand, omdat het twee of drie metaalatomen kan overbruggen. Hoewel de beschrijving van de chemische bindingen in deze multimetaalverbindingen ingewikkelder is, blijven de concepten van σ -donor- en π -acceptorliganden nu ook bruikbaar.

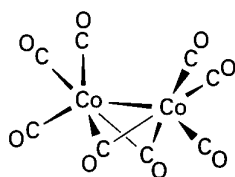
Metaalcarbonylverbindingen hebben in het algemeen een goed-gedefinieerde, eenvoudige, symmetrische structuur, waarbij de CO-liganden zo ver mogelijk uit elkaars buurt blijven, zoals de elektronenparen in de VSEPR-theorie (Figuur 6.6). $M(\text{CO})_6$ complexen ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) zijn octaëdrisch, pentacarbonylijzer(0), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ heeft de vorm van een trigonale bipiramide, en tetracarbonylnikkel(0), $\text{Ni}(\text{CO})_4$, is tetraëdrisch. Decacarbonyldimangaan(0), $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, bestaat uit twee vierkant-piramidale $\text{Mn}(\text{CO})_5$ groepen verbonden door een metaal-metaalbinding (Figuur 6.7). In octacarbonyldikobalt(0), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, is de metaal-metaalbinding door twee CO-groepen overbrugd (Figuur 6.8).



Figuur 6.6. Structuur van $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

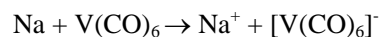


Figuur 6.7. Structuur van $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.



Figuur 6.8. Structuur van $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

De stoichiometrie van de carbonylcomplexen kan op een systematische wijze aan de hand van de 18-elektronenregel verklaard worden. Zoals hoger vermeld voldoen bijna alle carbonylcomplexen aan de 18-elektronenregel. De carbonylverbindingen van de elementen uit de vierde periode (*3d*-elementen) hebben voor de elementen van de groepen 6-10 afwisselend één en twee metaalatomen, en een afnemend aantal CO-groepen: $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en $\text{Ni}(\text{CO})_4$. De carbonylverbindingen met twee metaalatomen komen voor bij de elementen uit een oneven groep (Mn, Co), die een oneven aantal valentie-elektronen hebben en die bijgevolg dimeriseren ter vorming van metaal-metaalbindingen (M-M). De afname van het aantal CO-groepen over de periode is te verklaren door de vereiste van minder liganden om aan 18 valentie-elektronen te geraken. Een uitzondering op de 18-elektronenregel is $\text{V}(\text{CO})_6$ (17 elektronen). In tegenstelling tot de andere carbonylverbindingen is dit complex paramagnetisch. Mogelijk verhinderen sterische effecten de vorming van een dimeer met V-V bindingen. $\text{V}(\text{CO})_6$ is minder stabiel dan metaalcarbonylverbindingen die wel aan de 18-elektronenregel voldoen. De verbinding ontbindt reeds bij 70 °C. Het reageert ook met natrium, waarbij het een elektron kan opnemen ter vorming van een 18-elektronenanion:



De metalen uit de tweede en de derde transitie-metaalreeks vormen een aantal verbindingen analoog met deze van de metalen van de eerste transitie-metaalreeks. Voorbeelden zijn $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ en $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Er zijn echter ook duidelijke verschillen tussen de *3d*-elementen enerzijds en de *4d*- en *5d*-elementen anderzijds. Zo zijn bijvoorbeeld de binaire carbonylverbindingen van niobium en tantaal onbestaande, in tegenstelling tot die van vanadium. Terwijl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ stabiel is, komt $\text{Pd}(\text{CO})_4$ enkel bij lage temperaturen voor. De toenemende metaal-metaalbindingsterkten bij afdalen in een kolom van het periodiek systeem leiden tot een grotere stabiliteit van $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ en $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in vergelijking met de

mononucleaire $M(\text{CO})_5$ –eenheden in het geval van ijzer. Voor zowel ruthenium als osmium zijn de trinucleaire deeltjes de meest stabiele binaire carbonylverbindingen.

Sommige veelvoorkomende liganden zijn iso-elektronisch met CO en vertonen structurele en chemische parallellen met CO. Twee voorbeelden zijn CN^- en N_2 . Cyanide is een sterkere σ -donor en een weinig zwakkere π -acceptor dan koolstofmonoxide, maar het staat dicht bij CO in de spectrochemische reeks. In tegenstelling tot de meeste liganden, die zich binden aan metalen in een lage formele oxidatietoestand, bindt het cyanideligand zich gemakkelijk aan metalen in een hoge oxidatietoestand. Als een goede σ -donor interageert CN^- sterk met positief geladen metaalionen, als een zwakkere π -acceptor dan CO (grotendeels te wijten aan de negatieve lading van CN^-) is CN^- niet zo geschikt om metalen in een lage oxidatietoestand te stabiliseren. Daarom worden de cyanocomplexen vaker in de context van de klassieke coördinatiechemie bestudeerd, eerder dan van de organometaalchemie. Distikstof is een zwakkere σ -donor en π -acceptor dan koolstofmonoxide. N_2 -complexen genieten echter veel belangstelling, vooral als mogelijke intermediären in reactie die de natuurlijke processen van de stikstoffixering nabootsen.

6.3.3 Eigenschappen en reacties

Nikkel- en ijzercarbonylverbindingen zijn vloeistoffen bij kamertemperatuur en atmosferedruk, maar alle andere algemeen voorkomende carbonylverbindingen zijn vaste stoffen. Alle mononucleaire carbonylverbindingen (i.e. carbonylverbindingen met één metaalatom) zijn vluchtig; hun dampspanning bij kamertemperatuur varieert van ca. 350 mm Hg voor $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tot ca. 0,1 mm Hg voor $\text{W}(\text{CO})_6$. De grote vluchtigheid van $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in combinatie met zijn extreem hoge toxiciteit, maakt dat er bij manipulatie van deze verbinding bijzondere voorzorgsmaatregelen in acht moeten genomen worden. Hoewel de andere metaalcarbonylverbindingen minder toxisch lijken te zijn, moet men toch vermijden om hun dampen in te ademen of om ze in contact met de huid te laten komen.

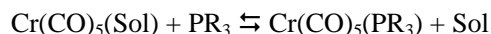
Aangezien de metaalcarbonylverbindingen apolair zijn, lossen alle mononucleaire en vele polynucleaire metaalcomplexen in koolwaterstofsolventen op. Een uitzondering is $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, dat een extreem lage dampspanning heeft en dat onoplosbaar is in solventen waarmee het niet reageert. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ en $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zijn wel oplosbaar in koolwaterstofsolventen en ze kunnen gemakkelijk worden gesublimeerd.

De meeste mononucleaire metaalcarbonylverbindingen zijn kleurloos of licht gekleurd. Polynucleaire metaalcarbonylverbindingen zijn gekleurd, en de intensiteit van de kleur neemt toe met het toenemend aantal metaalatomen. Bijvoorbeeld, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ is een vloeistof met een lichte strogele kleur, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ vormt goudgele vlokken, en $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ is een donkergroene verbinding die in de vaste toestand zwart lijkt. De kleuren van de polynucleaire

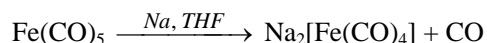
(= meerkernige) carbonylcomplexen zijn te wijten aan elektronische transitie tussen orbitalen die grotendeels gelokaliseerd op het metaalnetwerk zijn. Met de uitzondering van $V(CO)_6$ (17 valentie-elektronen; paramagnetisch) zijn alle binaire carbonylverbindingen diamagnetisch en beantwoorden ze aan de 18-elektronenregel.

De voornaamste reacties van het metaalcentrum van eenvoudige metaalcarbonylverbindingen zijn substitutie, condensatie in clusters, reductie en oxidatie. In bepaalde gevallen kan het CO-ligand zelf worden aangevallen door elektrofielen of nucleofielen.

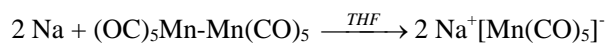
(1) *Substitutiereacties* vormen een synthesroute voor organometaalverbindingen met een variëteit aan andere liganden. De eenvoudigste voorbeelden houden de vervanging van koolstofmonoxide door een andere elektronenpaardonor, zoals een fosfine, in. Studies van de substitutie van koolstofmonoxide door een alkylfosfine in $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ en $Cr(CO)_6$ tonen aan dat deze reactie via een dissociatief mechanisme (D) plaatsvindt. In het D-mechanisme wordt er een intermediair met een lager coördinatiegetal, of meer waarschijnlijk een gesolvateerd intermediair zoals $[Cr(CO)_5(thf)]$, gevormd. Dit intermediair reageert vervolgens met de intredende groep in een bimoleculair proces:



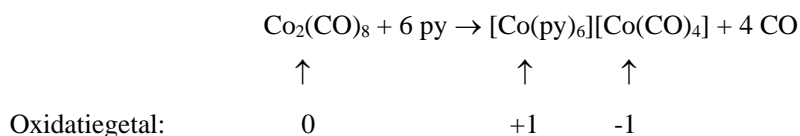
(2) De meeste metaalcarbonylverbindingen worden gereduceerd tot *metaalcarbonylanionen*. In monometallische carbonylverbindingen wordt twee-elektronenreductie over het algemeen vergezeld door het verlies van het twee-elektronendonorligand CO:



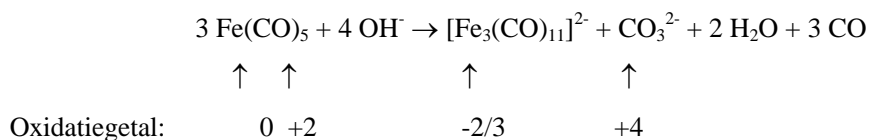
Het metaalcarbonylanion bevat ijzer in de oxidatietoestand -2, en het wordt snel door lucht geoxideerd. Polynucleaire carbonylverbindingen met M-M bindingen worden over het algemeen door sterk reducerende reagentia gesplitst. De 18-elektronenregel wordt gevolgd en er wordt een enkelvoudig negatief geladen éénkernig metaalcarbonylcomplex (metaalcarbonylaat) gevormd:



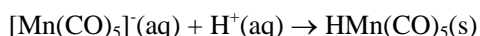
Sommige metaalcarbonylverbindingen disproportioneren in de aanwezigheid van sterk basische liganden, ter vorming van een door liganden omgeven kation en een metaalcarbonylanion. De drijvende kracht achter deze reactie is de stabiliteit van het metaalkation wanneer het door sterk basische liganden is omgeven. Octacarbonyldikobalt(0) is erg vatbaar voor dit type van reactie wanneer het wordt blootgesteld aan een sterke Lewisbase zoals pyridine (py):



Een CO-ligand kan ook geoxideerd worden in de aanwezigheid van de sterke nucleofiel OH⁻, met als resultaat de reductie van een metaalcentrum:



(3) Metaalcarbonylanionen kunnen geprotoneerd worden ter vorming van M-H bindingen:



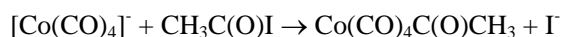
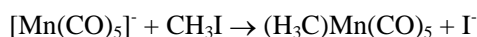
Hun affiniteiten voor protonen variëren sterk. Hoe negatiever het anion is, hoe hoger zijn Brønstedbasiciteit en hoe lager de zuurheid van het geconjugeerde zuur, zijnde het metaalcarbonylhydride, is. In Tabel 6.2 wordt een overzicht van de zuurconstanten van *d*-metaalhydriden gegeven. Merk op dat men M-H complexen van de *d*-metalen meestal *hydriden* noemt. Dit duidt erop dat een oxidatiegetal -1 kan toegekend worden aan een H-atoom gehecht aan een metaalatom. Hoewel het hydride-ion een zeer sterke base is, zijn de meeste hydriden van *d*-metalen zwakke Brønstedzuren. Deze vreemde situatie geeft het formele karakter van oxidatiegetallen weer. In sterk contrast met de waterstofverbindingen van de niet-metalen uit de *p*-groep, neemt de Brønstedzuurheid van M-H verbindingen af naarmate men in een groep daalt.

Tabel 6.2. Zuurconstanten van *d*-metaalhydriden in acetonitril bij 25 °C.

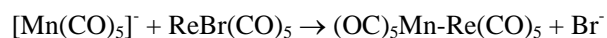
Hydride	pK _A (MH)
HCo(CO) ₄	8,3
H ₂ Fe(CO) ₄	11,4
HMn(CO) ₅	15,1
H ₂ Ru(CO) ₄	18,7
H ₂ Os(CO) ₄	20,8
HRe(CO) ₅	21,1

Neutrale metaalcarbonylverbindingen zoals Fe(CO)₅ kunnen geprotoneerd worden in luchtvrrije geconcentreerde zuren (te verkrijgen door stikstof- of argongas door het geconcentreerde zuur te borrelen). Verbindingen met metaal-metaal bindingen kunnen nog gemakkelijker geprotoneerd worden. De Brønstedzuurheid van metaalatomen met oxidatiegetal 0 is met de aanwezigheid van niet-bindende *d*-elektronen geassocieerd.

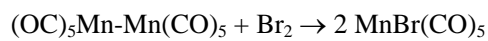
De metaalbasiciteit is bruikbaar in de synthese van een brede waaier van organometaalverbindingen. Bijvoorbeeld, alkyl- of acylgroepen kunnen aan metaalatomen worden gehecht door de reactie van een alkylhalogenide of een acylhalogenide met een anionische metaalcarbonylverbinding ter vorming van een M–C binding:



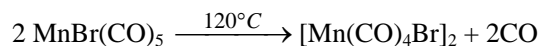
Een gelijkaardige reactie met organometaalhalogeniden kan gebruikt worden om M-M bindingen te vormen:



(4) Metaalcarbonylverbindingen zijn vatbaar voor oxidatie door lucht boven kamertemperatuur. Hoewel een ongecontroleerde oxidatie een metaaloxide en CO of CO₂ levert, zijn in de organometaalchemie de gecontroleerde oxidatiereacties van groter belang. Op deze manier kunnen halogeenderivaten van organometaalverbindingen worden verkregen. Eén van de eenvoudigste reacties is de oxidatieve splitsing van een M-M binding:



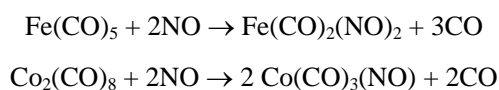
Het oxidatiegetal van mangaan verandert hierbij van 0 in +1. Wanneer aan het metaalatom een halogeenatoom wordt gehecht, gaat een deel van de elektronendensiteit van het metaalion verloren. Het gevormde product $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ heeft een lage thermische stabiliteit:



Gelijkaardige reacties treden ook op bij $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ of $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$. In plaats van Br_2 , kan ook Cl_2 of I_2 worden gebruikt. Reactie van $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (dat geen metaal-metaalbinding heeft) met een halogeen, levert een ijzer-carbonyldihalogenide:



(5) Stikstofmonoxide (NO) kan gemakkelijk worden geoxideerd tot het *nitrosylkation* NO^+ , dat isoelektronisch met koolstofmonoxide is. Als een ligand wordt de nitrosylgroep gewoonlijk als een drie-elektronendonator beschouwd. Er zijn slechts heel weinig complexen bekend die enkel het nitrosylligand bevatten (homoleptische nitrosylcomplexen), maar vele gemengde carbonyl-nitrosylcomplexen zijn beschreven. Deze kunnen gemakkelijk worden gevormd door verplaatsing van koolstofmonoxide in metaalcarbonylverbindingen door stikstofmonoxide:



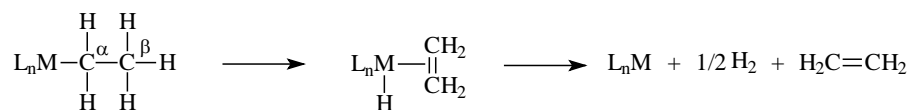
Metaalnitrosylcomplexen van dit type voldoen over het algemeen aan de 18-elektronenregel. Dit kan geïllustreerd worden aan de hand van de volgende isoelektronische reeks: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ en $\text{Cr}(\text{NO})_4$.

6.4 Sigma-gebonden transitietaalcomplexen

Enkelvoudige, dubbele en drievoudige bindingen tussen koolstof en niet-metalen zoals koolstof, stikstof en zuurstof hebben lange tijd een centrale positie in de organische chemie ingenomen. De chemie van de metaal-koolstofbindingen in verbindingen van de hoofdgroep-elementen zoals de Grignardreagentia werden op het einde van de 19^{de} eeuw en in het begin van de 20^{ste} eeuw voor het eerst onderzocht. Transitietaalverbindingen met een enkelvoudige, dubbele of drievoudige metaal-koolstofbinding zijn van een recentere datum.

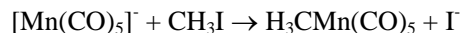
6.4.1 Alkylcomplexen

Gedurende vele jaren heerste er de mening dat transitietaalalkylverbindingen in tegenstelling tot de alkylverbindingen van de hoofdgroepmetalen thermisch onstabiel zijn. Deze gedachte was gebaseerd op het feit dat alle pogingen om verbindingen zoals diëthylzilver en diëthylkobalt te synthetiseren mislukt waren. Een binding tussen een koolstofatoom en een transitietaalatoom is echter niet minder sterk dan een binding tussen een koolstofatoom en een atoom van een hoofdgroepmetaal. Een verschil is echter dat bij de hoofdgroepmetalen de metaal-koolstofbinding minder stabiel wordt naarmate het metaal zwaarder wordt, terwijl dit bij de transitietalen juist omgekeerd is. De eerste studies op transitietaalalkylverbindingen richtten zich echter op de thermodynamisch minst stabiele alkylverbindingen, namelijk deze van de 3d-elementen. Er treden echter ook kinetische problemen op als men alkylverbindingen van de transitietalen probeert te vormen, omdat er verschillende manieren zijn waarop de metaalalkylverbindingen kunnen ontbonden worden. Eén van de belangrijkste routes is de *β-eliminatie* (ook *β-hydride-eliminatie* genoemd):

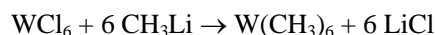


Deze reactie is het omgekeerde van een alkeeninsertie in een metaalwaterstofbinding. Het proces begint met de de-insertie van een alkyl ligand ter vorming van een metaalhydridoalkeencomplex, waaruit vervolgens een alkeen geëlimineerd wordt. Deze *β-eliminatiereactie* heeft de neiging om de hogere alkylverbindingen (met langere alkylketens) onstabiel te maken, en het grootste gedeelte van de bekende eenvoudige σ -alkylverbindingen hebben liganden zonder labiele β -waterstoffen, zoals CH_3 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (benzyl), $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ of $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

De synthese van transitie-metaalalkylverbindingen kan op verschillende manieren worden uitgevoerd. Een veel gebruikte methode haalt voordeel uit de nucleofiliciteit van een carbonylaatanion:



Een tweede benadering houdt een nucleofiele aanval op het metaal in. Dit kan waargenomen worden in de reactie van methyllithium met wolfram(VI)chloride:



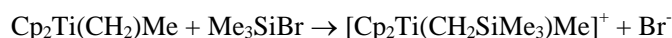
6.4.2 Carbeencomplexen

Complexen die een metaal-koolstof dubbele binding $\text{M}=\text{C}$ bevatten, worden *carbeencomplexen* genoemd. Carbeencomplexen zijn belangrijke intermediaren voor *olefine-metathesereacties*, die van groot industrieel belang zijn. De eerste carbeencomplexen werden in 1964 door *E.O. Fischer* (1918-2007) gesynthetiseerd. Tegenwoordig zijn er carbeencomplexen voor de meeste transitie-metalen bekend en voor een breed gamma aan liganden waaronder het prototype carbeen $:\text{CH}_2$. Het grootste gedeelte van deze verbindingen, waaronder deze die door Fischer werden gesynthetiseerd, bevatten één of meerdere sterk elektronegatieve heteroatomen zoals O, N of S die direct aan de carbeenkoolstof gebonden zijn. Deze verbindingen worden gewoonlijk *Fischer-carbeencomplexen* genoemd. Bij andere carbeencomplexen is er enkel koolstof en/of waterstof aan de carbeenkoolstof gebonden. Dit type van carbeencomplexen wordt soms *Schrock-carbeencomplexen* genoemd, maar vaker *alkylideencomplexen*.

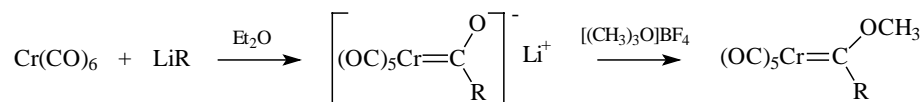
De dubbele binding in carbeencomplexen kan met de dubbele binding in alkenen vergeleken worden. In het geval van een carbeencomplex moet het metaal gebruik maken van een *d*-orbitaal (in plaats van een *p*-orbitaal zoals bij de alkenen) om een π -binding met koolstof te vormen. Een ander aspect dat van belang is bij carbeencomplexen is dat de carbeencomplexen met een elektronegatief atoom zoals O, N of S gebonden aan de carbeenkoolstof (zoals de Fischer-carbeencomplexen) stabiel zijn dan de complexen waarbij zulk een heteroatoom ontbreekt. Zo is bijvoorbeeld $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]$, met een zuurstof gebonden op de carbeenkoolstof, veel stabiel dan $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)]$. De Fischer-carbeencomplexen zijn stabiel omdat het elektronegatief atoom kan deelnemen aan de π -binding die een *d*-orbitaal op het metaal en een *p*-orbitaal op de koolstof inhoudt. Zulk

een gedelokaliseerd drie-atomensysteem geeft meer stabiliteit aan het bindende π -elektronenpaar dan een eenvoudige metaal-koolstof π -binding.

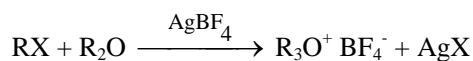
Carbenen van het Fischer-type worden gevormd met de middelste tot late transitie-metalen in lage oxidatietoestanden, zoals ijzer(0), kobalt(0) of molybdeen(0). Deze carbeencomplexen hebben π -acceptorliganden. De metaal d_{π} -orbitalen van de late d -blokmatalen hebben een veel lagere energie dan de p -orbitalen van het koolstofatoom. Bijgevolg is de elektronendichtheid van de laagst gelegen π -orbitaal grotendeels op het metaalatom gelokaliseerd, waardoor het metaalatom onderhevig is aan aanval door elektrofielen. Bovendien is de lege π -orbitaal grotendeels op het koolstofatoom gelokaliseerd, waardoor het koolstofatoom gevoelig voor aanval door nucleofielen wordt. Carbenen van het Schrock-type worden typisch gevormd door de vroege transitie-metalen in een hoge oxidatietoestand, zoals titaan(IV) of tantaal(V). Ze hebben geen π -acceptorliganden. De $M=C$ binding in Schrock-carbeencomplexen is gepolariseerd, met de negatieve lading op het koolstofatoom dat aan het metaalatom gebonden is (het α -koolstofatoom). Deze polarisatie is consistent met de lage elektronegativiteit van de metaalatomen in het linkse gedeelte van het d -blok. Het chemisch bewijs voor de hogere elektronendensiteit op het koolstofatoom is de reactie van het koolstofatoom gebonden aan het metaalatom met elektrofielen zoals Me_3SiBr :



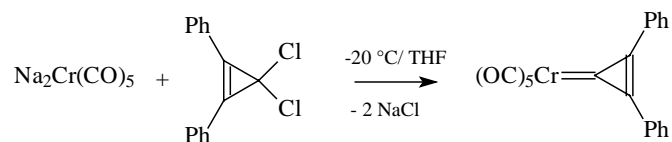
Er bestaan vele synthesesmethoden om carbeencomplexen te bereiden. Zo kunnen alkyllithiumverbindingen aan metaalcarbonylverbindingen worden geaddieerd, en dit intermediair kan men verder laten reageren met een oxonium-ion:



Hierbij is $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]^+$ een *oxonium-ion*. $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ noemt men het *reagens van Meerwein*. Oxonium-ionen worden gevormd door reactie tussen een haloalkaan en een ether, in de aanwezigheid van een zilverzout (bijv. AgBF_4):



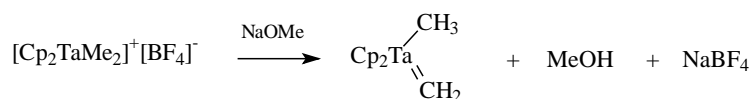
Metaalcarbonylverbindingen reageren met geminale dichloriden tot carbenen:



Vrije carbenen die door ontbinding van diazomethaan ontstaan, kunnen door andere organometaalverbindingen onder vorming van een carbeencomplex worden weggevangen:

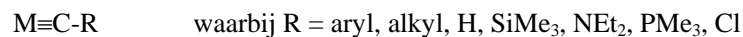


Tenslotte vermelden we de α -deprotonering van alkylgroepen die aan een metaal gebonden zijn:

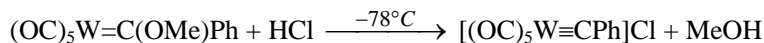


6.4.3 Carbyncomplexen

Carbyncomplexen hebben een drievoudige metaal-koolstofbinding, en ze vertonen met alkyneverbindingen overeenkomsten. Carbyncomplexen worden ook *alkylidynen* genoemd. Voorbeelden van carbyncomplexen zijn:



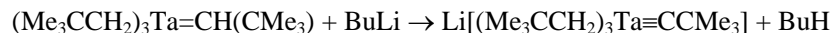
Een synthesemethode om carbyncomplexen te bereiden is de behandeling van een metaal-carbeencomplex met HCl:



Een andere synthesemethode is de reactie tussen een metaal-carbeencomplex en boortrifluoride:

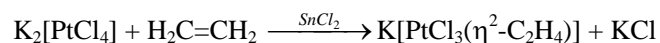


Deprotonering van een metaal-carbeencomplex met butyllithium kan het overeenkomstige metaal-carbynderivaat leveren:

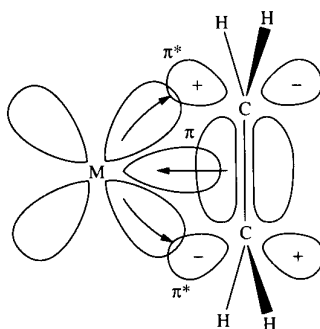


6.5 Alkeencomplexen

Een C=C π -binding kan optreden als een bron van elektronenparen bij complexvorming, zoals bijvoorbeeld bij het zout van Zeise. Dit complex kan bereid worden door etheen te borrelen door een waterige oplossing van tetrachloroplatinaat(II)ionen in de aanwezigheid van tin(II)chloride, dat helpt bij het verwijderen van chloride-ionen uit de coördinatiesfeer van platina(II):

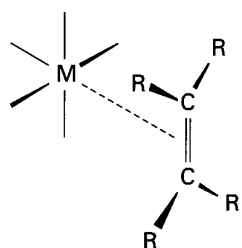


Eenvoudige alkeenliganden zijn dihapto twee-elektronendonoren omdat de gevulde π -orbitalen naar het metaalatom gericht zijn en op een σ -wijze elektronen geven naar correct geöriënteerde metaalorbitalen. Bovendien kunnen de π^* -orbitalen van het ligand elektronendensiteit opnemen van gevulde metaalorbitalen met een geschikte π -symmetrie. Deze beschrijving van de metaal-alkeenbinding in termen van het geven van elektronen vanuit gevulde bindende π -orbitalen en de gelijktijdige opname van elektronen in lege antibindende π^* -orbitalen noemt men het *Dewar-Chatt-Duncanson model* (Figuur 6.9).

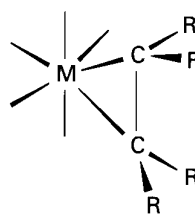


Figuur 6.9. Schematische weergave van π -coördinatie tussen een alkeenligand en een transitiemetaal

Het elektronendonor- en elektronenacceptorkarakter is in de meeste etheencomplexen van *d*-metalen goed in evenwicht, maar de mate waarin elektronen gegeven en opgenomen worden kan door het plaatsen van substituenten op het alkeen veranderd worden. Als er weinig elektronendensiteit van het metaalatom naar de alkeengroep wordt teruggegeven, zijn de substituenten op het alkeenligand in beperkte mate van het metaal weggebogen en is de C-C bindingslengte slechts weinig groter dan in het vrije alkeen (Figuur 6.10). In het geval van elektronenrijke metalen, of als er elektronenzuigende groepen op het alkeen staan, is de teruggave van elektronen groter. In dit geval zijn de substituenten op het alkeen sterk van het metaalatom weggebogen en benadert de C-C bindingslengte deze van een C-C enkelvoudige binding (Figuur 6.11).



Figuur 6.10



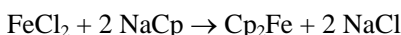
Figuur 6.11

6.6 Metallocenen

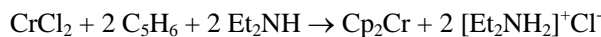
De organometaalchemie maakte een grote sprong vooruit in de vroege jaren 1950 toen de structuur van *ferroceen*, $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ of Cp_2Fe , werd opgehelderd. Voordien waren de enige bindingswijzen die men beschouwde de coördinatieve covalente binding (bijv. M-CO) en de covalente binding (bijv. M-CH_3). Het voorstel dat een metaal-ligandbinding ook kon gevormd worden tussen de orbitalen van ijzer en de π -orbitalen van de cyclopentadiënylringen was revolutionair. Ferroceen was de eerste van vele complexen, die later als *metallocenen* bekend werden. Deze benaming werd ingevoerd omdat de metallocenen reacties ondergaan die gelijkaardig zijn met deze van aromatische moleculen (arenen). Complexen waarbij het metaal zich bevindt tussen twee parallelle carbocyclische ringen worden om overduidelijke redenen “*sandwichverbindingen*” genoemd. Afhankelijk van de manier waarop de elektronen geteld worden, kan het cyclopentadiënylligand als een vijf-elektronendonor (covalent model) of als een zes-elektronendonor (ionisch model) beschouwd worden.

In het begin was de interesse in *metallocenen* vooral te danken aan de opmerkelijk hoge thermische stabiliteit (tot boven 500 °C) en hun aromatisch karakter. Het extreem luchtgevoelige $\text{Na}^+[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ (NaCp) reagens en TiCp zijn de meest gebruikte leveranciers voor de cyclopentadiënylgroep (Cp) in de organometaalchemie. Naast cyclopentadiënyl (Cp) is ook pentamethylcyclopentadiënyl $[\text{C}_5\text{Me}_5]^-$ (Cp*) een heel belangrijk ligand. Vaak zijn Cp*-complexen stabielere dan Cp-complexen. De klassieke synthemethoden voor de bereiding van neutrale metallocenen Cp_2M (en Cp^*_2M) zijn:

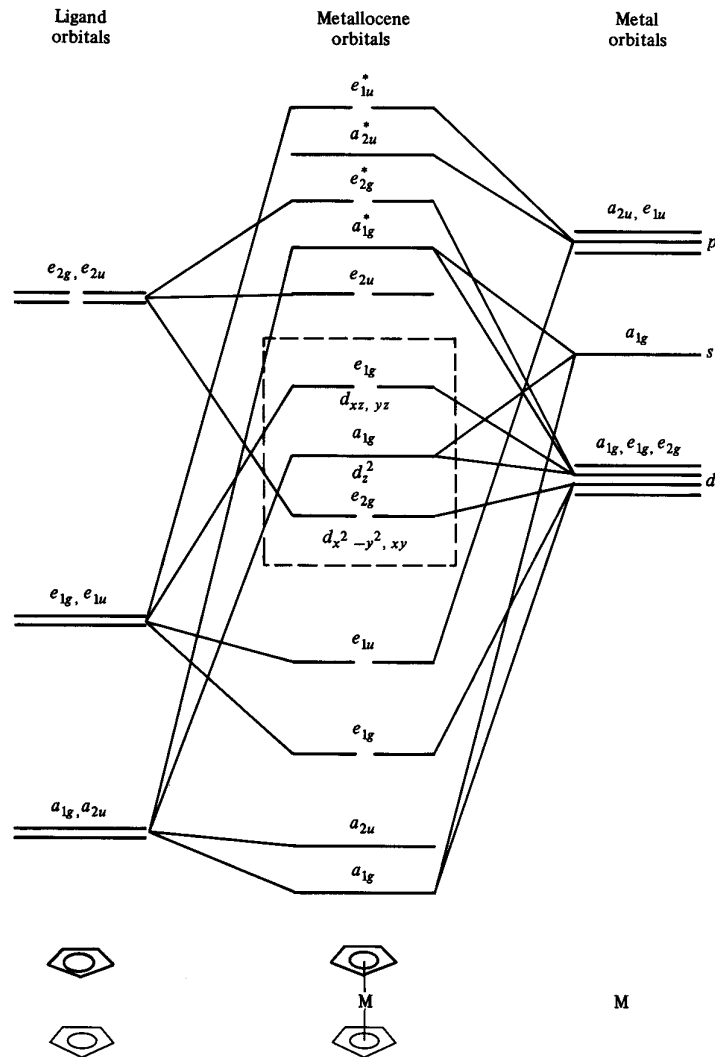
1. Behandeling van metaalhalogeniden met NaCp (of TiCp) in een THF oplossing:



2. Reactie van metaalhalogeniden met cyclopentadien in de aanwezigheid van een overmaat diëthylamine:



Er zijn voorbeelden bekend van neutrale Cp_2M moleculen voor alle elementen uit de eerste transitietaalreeks (3d-elementen). Behalve ferrocen zijn ze allemaal luchtgevoelig, paramagnetisch en voldoen ze niet aan de 18-elektronenregel. *Nikkeloceen*, Cp_2Ni , kan nog betrekkelijk eenvoudig in het labo worden bereid, maar met *chromaceen*, Cp_2Cr , moet men oppassen omwille van zijn pyrofoor karakter. *Titanoceen*, Cp_2Ti , is zeer reactief en pogingen om dit te maken leidden tot een ingewikkeld mengsel van reactieproducten; Cp^*_2Ti kan wel verkregen worden. Neutrale metallocenen vertonen een waaier aan kleuren: Cp_2V (paars), Cp_2Fe (oranje), Cp_2Ni (groen). Alle Cp_2M moleculen kunnen elektrochemisch tot $[\text{Cp}_2\text{M}]^+$ deeltjes worden geoxideerd. Zo kan kobaltoceen, $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, een 19-elektronendeeltje, gemakkelijk geoxideerd worden tot het kobaltocenium-ion, $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$, dat een 18-elektronendeeltje is. Het ferrocenium/ferrocen redoxkoppel $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+/\text{Cp}_2\text{Fe}$ ($E_0 = +0,3\text{V}$) wordt gebruikt als referentie bij elektrochemische reacties in organische solventen.

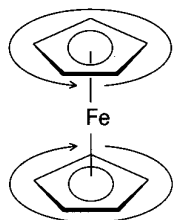


Figuur 6.12. Kwalitatief moleculair orbitaalschema van een metalloceen.

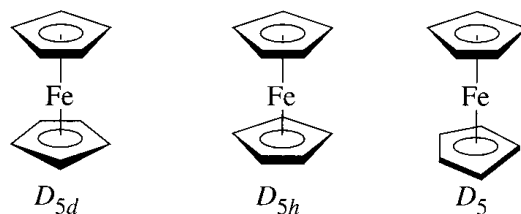
De chemische binding in ferrocen is moeilijk om theoretisch te beschrijven, maar er bestaat een belangrijke interactie tussen de bindende π -orbitalen van de cyclopentadiënylringen en de $3d_{xz}$ en $3d_{yz}$ atomaire orbitalen van ijzer. Bovendien treedt er een interactie op tussen de $4p$ atomaire orbitalen van ijzer en de π^* -orbitalen van de cyclopentadiënylringen. De grensorbitalen zijn sterk bindend noch sterk antibindend, waardoor er metallocenen kunnen voorkomen die van de 18-elektronenregel afwijken. In Figuur 6.12 wordt er een kwalitatief moleculair orbitaalschema van een metalloceen getoond.

De structuur van ferrocen in de vaste fase, die oorspronkelijk als gestaggerd werd beschreven, wordt nu als bijna volledig geëclipseerd beschouwd (met een rotatiehoek van 9° tussen de twee ringen). De zwaardere homologen ruthenocen en osmocen hebben een

gelijkaardige structuur. De geëclipseerde conformatie van ferroceen is ook gunstig in de gasfase. Aangezien de energiebarrière voor rotatie slechts 4 kJ/mol bedraagt, zijn de ringen omzeggens vrij om ten opzichte van elkaar te roteren. Bij kamertemperatuur kunnen de twee ringen in oplossing vrij snel ten opzichte van elkaar roteren. Dit type van fluxioneel proces noemt men *interne rotatie* (Figuur 6.13). De gestaggerde conformatie wordt in de vaste fase waargenomen voor Cp^*_2Fe (waarbij Cp^* = pentamethylcyclopentadiënyl), en is te wijten aan de sterische repulsie tussen de methylgroepen van de twee ringen. In Figuur 6.14 worden de verschillende conformaties van ferroceen getoond.



Figuur 6.13. *Interne rotatie van ferroceen.*

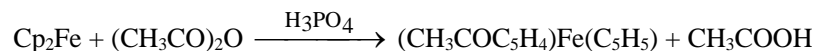


Figuur 6.14. *Conformaties van ferroceen: gestaggerd (links), geëclipseerd (midden) en een intermediaire conformatie (rechts).*

Er bestaan veel gemengde cyclopentadiënylcarbonylcomplexen zoals $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ en $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})_2]$. Het is interessant op te merken dat de metalen met een oneven atoomnummer (V, Mn, Co) monomeren vormen, terwijl de metalen met een even atoomnummer (Cr, Fe, Ni) dimeren vormen. Dit is verschillend met het gedrag van de eenvoudige carbonylverbindingen.

De cyclopentadiënylringen zijn meestal vlakke, symmetrische vijfhoeken, en ze vertonen typisch aromatisch karakter ten opzichte van reacties zoals acetylering, sulfonering, Over het algemeen zijn metallocenen reactiever dan benzeen ten opzichte van elektrofiële

reagentia, wat er op wijst dat de Cp-ringen geactiveerd zijn voor elektrofile aromatische substitutie. Zo ondergaat ferroceen bijvoorbeeld de Friedel-Crafts-acylering met azijnzuuranhydride, met fosforzuur als katalysator:

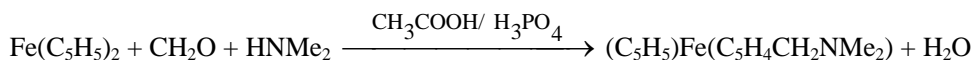


Acetylering van ferroceen desactiveert het molecule. Om een gediacetyleerd product te verkrijgen, zijn de gewone omstandigheden voor acetylering van een aromatische ring vereist (met AlCl_3):

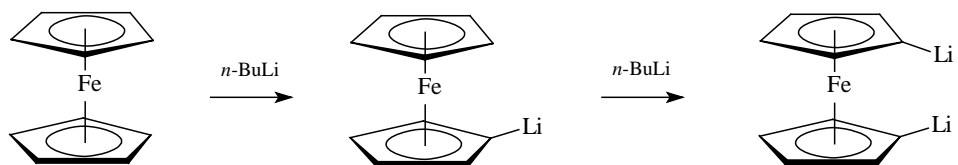


Bijna al het product is het 1,1'-isomeer (met de acetylgroepen op verschillende ringen). Het 1,2-isomeer is een onbeduidend bijproduct. Desactivering door acetylgroepen wordt verwacht in analogie met andere organische aromatische ringsystemen, zodat de zeer beperkte vorming van het 1,2-isomeer geen verrassing is. Interessant is wel dat voor de acetylering op de tweede ring extremere omstandigheden vereist zijn, wat er op wijst dat een aantal elektronische effecten via het ijzeratoom van de ene ring naar de andere worden overgedragen. Een bijkomend interessepunt is het voorkomen van slechts één isomeer voor $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)$, waaruit kan afgeleid worden dat de twee ringen ten opzichte van elkaar kunnen roteren.

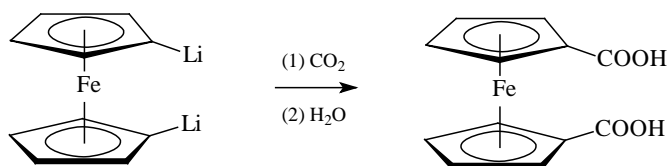
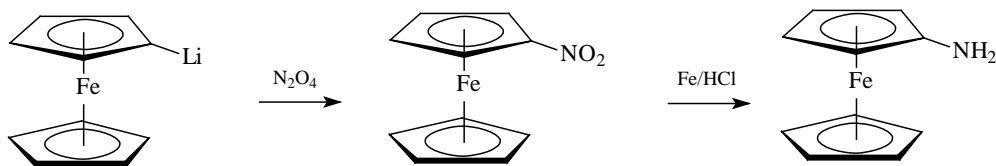
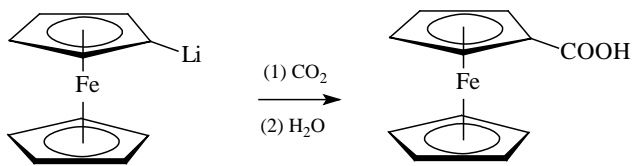
Ferroceen ondergaat condensatie met formaldehyde en amines (*Mannich-condensatie*). Ferroceen lijkt hierbij meer op reactieve aromaten zoals thiofeen of fenol, eerder dan op benzeen dat de Mannich-condensatie niet ondergaat.

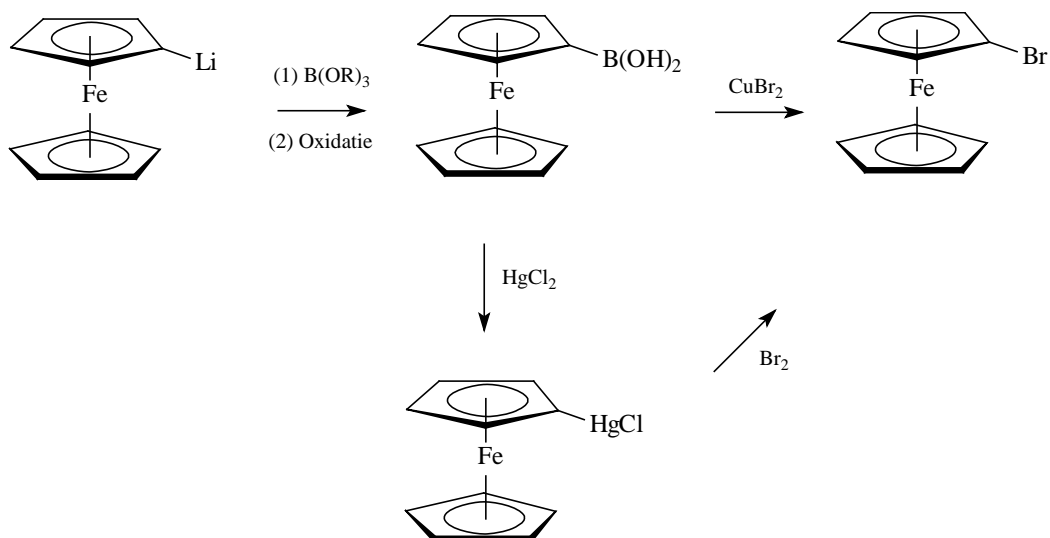


Andere typische reacties voor aromatische systemen, zoals nitrering en bromering kunnen niet op metallocenen worden uitgevoerd, omwille van de gevoeligheid van metallocenen voor oxidatie. Verscheidene derivaten van dit type zijn wel toegankelijk via een omweg, namelijk door voorafgaande metallering van de cyclopentadiënylring. Zoals fenyllithium uit benzeen kan worden gemaakt, is het ook mogelijk om analoge ferroceenderivaten te maken:

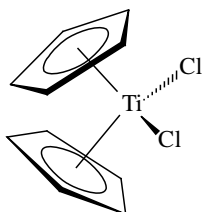


De mono- en digelithieerde derivaten zijn nuttige intermediairen in de synthese van een breed gamma aan ferrocenylderivaten. Typische voorbeelden zijn:

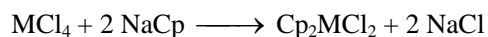




De grote reactiviteit van titaanoceen werd reeds hogerop vermeld. Een grote reactiviteit is typisch voor een aantal andere metalocenen van de vroege transitie-metalen, bijv. Cp_2Mo en Cp_2Nb . Bijgevolg is de metalloceenchemie van deze elementen nog maar beperkt ontwikkeld in vergelijking met deze van ferroceen. Verbindingen van het type Cp_2MX_2 , waarbij X een halogeen, een pseudohalogeen of een neutraal ligand is, zijn over het algemeen stabiel en vertonen een rijke en gevarieerde chemie. Deze verbindingen hebben een pseudo-tetraëdrische coördinatie, waarbij de centra van de Cp-ringen twee tetraëdrische posities innemen, zoals hieronder geïllustreerd voor Cp_2TiCl_2 .



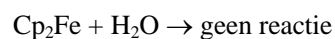
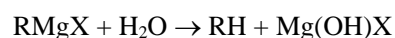
Vele Cp_2MX_2 verbindingen kunnen bereid worden door reactie van MX_4 met NaCp :



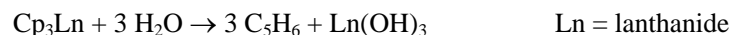
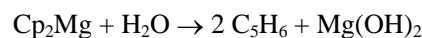
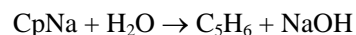
Eens het bestaan van verbindingen met twee Cp-ringen op een transitie-metaal bekend was, heeft men ook verbindingen kunnen maken die slechts één Cp-ring bevatten, bijvoorbeeld CpMn(CO)_3 en CpV(CO)_4 . Zulke verbindingen zijn toegankelijk door reactie van Cp_2M -verbindingen met koolstofmonoxidegas onder hoge druk. Ook hier kunnen de H-

atomen van de Cp-ring vervangen worden door methylgroepen (Cp*): Cp*Mn(CO)₃ en (η⁵-C₅H₄Me)Mn(CO)₃.

Metalloenen zoals Cp₂Cr, Cp₂Fe of Cp₂Co worden beschouwd als verbindingen met sterke covalente bindingen tussen het metaal en de Cp-ringen. Hoewel niet al deze metalloenen stabiel zijn ten opzichte van oxidatie, vertonen de Cp-ringen weinig neiging om van het metaal te dissociëren. De dissociatie-energie is erg hoog, bijvoorbeeld voor de reactie Cp₂Fe⁺ → CpFe⁺ + Cp bedraagt deze 641 kJ/mol. De bindingen tussen het metaal en de Cp-ringen hebben een zekere polariteit, maar de metalloenen reageren niet zoals polaire organometalen (bijv. Grignard-reagentia):

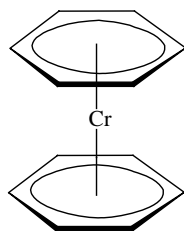


Daarentegen bestaan er wel verbindingen waarin zeer reactieve Cp-groepen voorkomen:

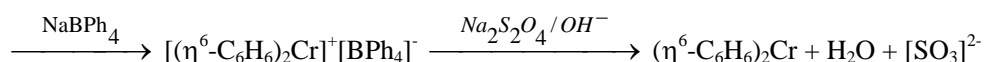
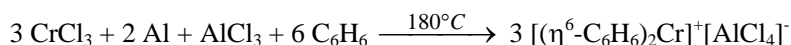


Deze ionische verbindingen worden als zoutachtige verbindingen beschouwd, en men noemt ze vaak *metaalcylopentadiënen*, eerder dan cyclopentadiënylcomplexen (maar het onderscheid is echter arbitrair). Zoals met alle polaire bindingen bestaat er geen duidelijk onderscheid tussen covalente en ionische binding. Dus, alhoewel lanthanideverbindingen meestal als ionisch worden beschouwd, hebben de bindingen toch een aanzienlijk covalent karakter.

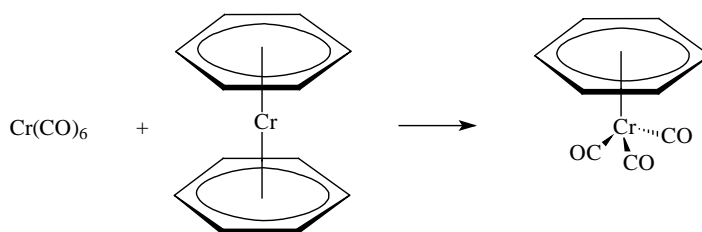
Benzeen en gesubstitueerde benzenen kunnen optreden als zes-elektronendonoren. Het best bekende voorbeeld is bis(η⁶-benzeen)chrom(0), dat voor het eerst werd gesynthetiseerd in 1919 door F. Hein door reactie tussen CrCl₃ en PhMgBr in diëthylether ('fencylchromverbindingen'), maar dat pas in 1954 werd gekarakteriseerd. De structuur van deze verbinding bestaat uit twee parallelle vlakke benzeenringen en doet denken aan de structuur van de metalloenen Cp₂M:



De verbinding kan gesynthetiseerd worden door reductie van CrCl_3 in de aanwezigheid van benzeen:

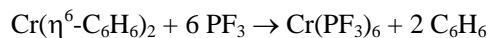


Het is ook mogelijk om verbindingen te synthetiseren die slechts één benzeenring bevatten:



De areencomplexen vertonen aromaticiteit en ondergaan reacties die voor zulke verbindingen kunnen verwacht worden. De elektrofile aromatische substitutie is op deze verbindingen niet uitvoerbaar, omdat het aanvallende elektrofiel tot oxidatie leidt, bijv. van chroom(0) naar chroom(I). Wel is lithiëring van de ringen met BuLi /TMEDA mogelijk, waarbij een mengsel van mono- en digelithieerde producten wordt verkregen. Alle neutrale bis(areen)metaalcomplexen met liganden die enkel uit koolwaterstoffen bestaan, zijn luchtgevoelig. Door substitutie van H-atomen op de benzeenring door elektronenzuigende groepen, vermindert de luchtgevoeligheid. Zo is $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2\text{Cr}$ luchtstabil.

De benzeenringen kunnen verwijderd worden door reactie met een reactiever ligand:



7 Katalyse

7.1 Algemene principes

Een thermodynamisch gunstige reactie verloopt soms zo traag bij matige temperaturen dat ze voor synthesedoelinden niet interessant is. Een temperatuurstoename kan de reactiesnelheid gevoelig doen stijgen, maar de energiekosten om de reactietemperatuur te verhogen zijn vaak te hoog om in een industriële omgeving op een economische wijze te verwezenlijken. Bovendien kunnen bij verhoogde temperaturen nevenreacties optreden, die leiden tot de vorming van ongewenste nevenproducten. Het gebruik van een katalysator is een attractievere benadering dan een temperatuursverhoging om de reactiesnelheid te doen toenemen. Een *katalysator* is een verbinding die de reactiesnelheid doet stijgen, maar die zelf tijdens de reactie niet wordt opgebruikt. In het geval van een omkeerbare reactie, verandert de katalysator de snelheid waarmee het chemisch evenwicht wordt bereikt. ***Een katalysator is echter niet in staat om de ligging van het evenwicht te beïnvloeden!*** Katalysatoren worden veel gebruikt in de chemische industrie, in het laboratorium, maar ook in de Natuur (*enzymen*).

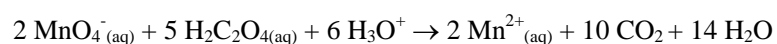
Katalysatoren worden als homogeen of heterogeen geklasseerd. Een *homogene katalysator* bevindt zich in dezelfde fase als de reagentia. Dit betekent meestal dat de katalysator als een opgeloste stof in een vloeibaar reactiemengsel aanwezig is. Een *heterogene katalysator* bevindt zich in een verschillende fase dan de reagentia. Hierbij gaat het meestal over een vaste katalysator in de aanwezigheid van vloeibare of gasvormige reagentia. Beide typen van katalysatoren hebben hun voor- en nadelen. Een belangrijk voordeel van een heterogene katalysator is de eenvoudige productscheiding. Bovendien zijn heterogene katalysatoren veel robuuster en hebben ze een langere levensduur dan homogene katalysatoren. Een nadeel van heterogene katalysatoren is hun lage chemische selectiviteit, waardoor er een mengsel van reactieproducten wordt gevormd. Heterogene katalysatoren werken vaak enkel bij hoge temperaturen en drukken, wat extra energie- en investeringskosten met zich meebrengt. Homogene katalysatoren zijn gekend omwille van hun excellente selectiviteit, zodat er weinig nevenproducten worden gevormd. Enzymen zijn voorbeelden bij uitstek van selectieve katalysatoren, omdat ze vaak uitsluitend één welbepaald substraat in één welbepaald reactieproduct kunnen omzetten. Homogene katalyseprocessen verlopen meestal bij lagere temperaturen en drukken dan heterogene katalyseprocessen. Vele homogene katalysatoren werken zeer goed bij kamertemperatuur en atmosferedruk. Dit komt omdat homogene katalysatoren een hogere activiteit dan heterogene katalysatoren vertonen. Homogene katalysatoren zijn te verkiezen voor exotherme, grootschalige industriële processen omdat de reactiewarmte eenvoudiger van een oplossing

dan van een vaste katalysator af te voeren is. Een belangrijk nadeel van een homogene katalysator is de moeilijkere afscheiding van de katalysator van de reactieproducten na de reactie.

De heterogene katalysatoren domineren de chemische en petrochemische industrie: meer dan 95% van alle chemische industriële processen maken gebruik van heterogene katalysatoren. Homogene katalysatoren worden vooral gebruikt als selectiviteit een kritische parameter is en als problemen met de scheiding van product en katalysator kunnen worden opgelost.

De term '*negatieve katalysator*' wordt soms gebruikt voor een verbinding die in staat is om een chemische reactie te vertragen. Een negatieve katalysator wordt ook *inhibitor* genoemd. Een *promotor* versnelt een katalytisch proces, maar is zelf geen katalysator. *Katalysatorgiften* zijn verbindingen die de werking van een katalysator tegenwerken of zelfs volledig teniet doen. Een bekend voorbeeld is lood dat de werking van een driewegkatalysator in auto's verstoort. De term katalysator is van toepassing op zowel de *katalysatorprecursoren* als op het *katalytisch actieve deeltje* zelf. Een katalysatorprecursor is een verbinding die aan het reactiemengsel wordt toevoegd, maar die eerst een ligand zoals CO of PPh₃ moet afsplitsen, voordat het katalytisch actieve deeltje (de eigenlijke katalysator) wordt gevormd.

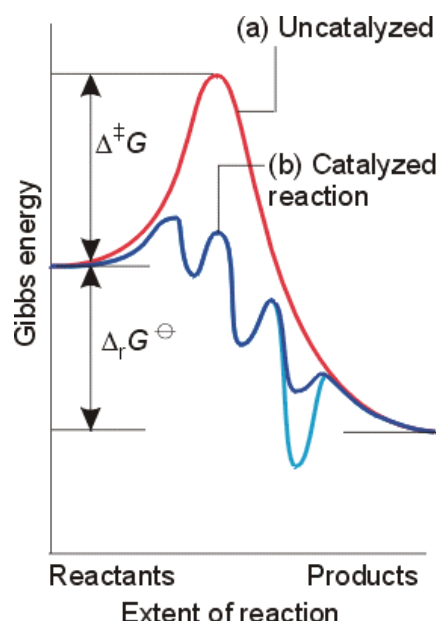
De term *autokatalyse* wordt gebruikt om een katalytische reactie aan te duiden waarbij één van de reactieproducten in staat is om de reactie te katalyseren. Zo katalyseert het mangaan(II)-ion dat gevormd wordt tijdens de reactie tussen oxaalzuur en kaliumpermangaat in waterige oplossing de voorwaartse reactie, zijnde de ontbinding van het oxaalzuur:



Het autokatalytisch effect wordt duidelijk uit de waarneming dat de aanvankelijk vrij trage ontkleuring van het permanganaat steeds sneller verloopt. Als er bij de start van de reactie Mn²⁺ aan het reactiemengsel wordt toegevoegd, dan verloopt de reactie reeds snel vanaf het begin.

Een katalysator functioneert door de reactie toe te laten om een verschillend reactiepad dan de niet-gekatalyseerde reactie te volgen. Als de activeringsenergie wordt verlaagd, dan verloopt de reactie sneller. In Figuur 7.1 wordt op een schematische wijze het reactieprofiel van een reactie met katalysator en van een reactie zonder katalysator weergegeven. Het profiel van de Gibbs vrije energie G van een gekatalyseerde reactie vertoont geen hoge pieken of diepe putten. Merk op dat de algemene verandering van de Gibbs vrije energie voor de beide energieprofielen hetzelfde is. Een katalysator beïnvloedt de Gibbs vrije energie van de totale reactie niet, omdat $G = H - TS$ een toestandsfunctie is. Dit betekent dat G enkel afhankelijk is van de huidige toestand van het systeem en niet van de

manier waarop die toestand werd bereikt. Reacties die thermodynamisch ongunstig zijn, kunnen niet met behulp van een katalysator gunstig worden gemaakt. Zoals reeds hogerop werd vermeld, is een katalysator niet in staat om de ligging van het evenwicht te veranderen. Een katalysator kan enkel de snelheid waarmee het evenwicht wordt bereikt, beïnvloeden. Bij omkeerbare reacties worden de heenwaartse en terugwaartse reacties op éénzelfde mate versneld. In het geval van negatieve katalyse heeft de gekatalyseerde reactie een hogere activeringsenergie dan de niet-gekatalyseerde reactie.



Figuur 7.1. Schematische voorstelling van het energieprofiel van een gekatalyseerde en een niet-gekatalyseerde reactie.

Een katalyseproces bestaat uit een cyclus van reacties die de reagentia verbruiken, de producten vormen en het katalytisch deeltje regenereren. Een *katalysecyclus* (of *katalytische cyclus*) bestaat uit een reeks van stoichiometrische (vaak reversibele) reacties die een gesloten lus vormen. Een katalysator moet kunnen geregenereerd worden zodat deze meerdere keren aan de reactiecyclus kan deelnemen. De intermediären mogen enkel een korte levensduur hebben om de katalysecyclus efficiënt te maken. Het is belangrijk dat stabiele, niet-labele intermediären in de katalysecyclus afwezig zijn. De vrijgave van de reactieproducten moet een thermodynamisch gunstig proces zijn. Als er een stabiel complex tussen het product en de katalysator zou gevormd worden, is dit complex het eindproduct en valt de katalysecyclus stil. Onzuiverheden kunnen heel stevig aan de katalytisch actieve sites binden en als katalysatorgiften optreden. Katalytische cycli zijn beter onderzocht voor homogene dan voor

heterogene katalysatoren, omdat de homogene katalyseprocessen zich gemakkelijker tot een diepgaand wetenschappelijk onderzoek van de chemische en mechanistische aspecten lenen.

Een reactie wordt gewoonlijk niet door een uniek katalytisch actief deeltje gekatalyseerd en daarom moeten een aantal factoren beschouwd worden als men de meest effectieve katalysator wil kiezen, zeker in het geval van een commercieel proces. Bovendien is het veranderen van katalysator in een chemische fabriek die reeds in werking is een zeer dure ingreep (vooral als er een nieuwe installatie moet ontworpen worden) en de aanpassingen moeten financieel lonend zijn. Losstaande van de aanpassingen in de reactieomstandigheden die het gebruik van een katalysator met zich meebrengt (bijv. aanpassingen in druk en temperatuur), moeten nog andere factoren beschouwd worden: (1) de vereiste concentratie van de katalysator; (2) de katalytische omzetting; (3) de selectiviteit van de katalysator voor de vorming van het gewenste product; (4) hoe vaak de katalysator moet worden vervangen.

Een *omzetting* (*turnover*, *TO*) is het volledig doorlopen van de lus van een katalytisch proces, waarbij typisch één equivalent reagens wordt omgezet in één equivalent product (per equivalent katalysator). De *activiteit* van een katalysator wordt door het *omzettingsgetal* (*turnover number*, *TON*) uitgedrukt. Het omzettingsgetal is het aantal mol product dat per mol katalysator kan gevormd worden voordat de katalysator gedeactiveerd geraakt. Men kan ook zeggen dat het omzettingsgetal het aantal maal is dat de katalytische cyclus wordt doorlopen vooraleer de katalysator gedeactiveerd wordt. Een ideale katalysator heeft een oneindig groot omzettingsgetal wat betekent dat de katalysator nooit opgebruikt wordt. In de praktijk variëren de omzettingsgetallen van 100 tot meer dan 10^{10} . De efficiëntie van een katalysator wordt door de *omzettingsfrequentie* (*turnover frequency*, *TOF*) uitgedrukt. De omzettingsfrequentie is de katalytische omzetting per tijdseenheid: het aantal mol product dat per mol katalysator per tijdseenheid wordt gevormd. Alternatief kan men zeggen dat de omzettingsfrequentie het aantal maal is dat de katalysecyclus per tijdseenheid wordt doorlopen (waarbij de tijdseenheid 1 seconde, 1 minuut of 1 uur kan zijn). De omzettingsfrequentie wordt bepaald door het aantal mol gevormd product te nemen, dit getal te delen door het aantal mol katalysator, en door tenslotte dit resultaat te delen door de tijd die nodig was om de gegeven hoeveelheid product te vormen. Merk op dat de snelheid van een katalytische reactie het hoogste is bij het begin van de reactie wanneer de concentratie van de reagentia het grootste is en dat de snelheid daalt naarmate de reagentia worden opgebruikt. Hierdoor zal de omzettingsfrequentie tijdens het verloop van het katalytisch proces dalen. De omzettingsfrequentie is daarom niet zo geschikt om katalytische batchprocessen te beschrijven en wordt vooral gebruikt voor continue katalytische processen die in doorstroomreactoren worden uitgevoerd (en waarbij de concentratie van de reagentia constant blijft). Men wenst natuurlijk dat zowel het omzettingsgetal als de omzettingsfrequentie zo

groot mogelijk zijn. Chemici die fundamenteel onderzoek op katalyseprocessen verrichten, geven vaak enkel het omzettingsgetal weer als de katalysator erg traag werkt (omdat ze niet in verlegenheid willen gebracht worden door zeer lage omzettingsfrequenties weer te geven) of als de katalysator snel ontbonden wordt. Industriële chemici zijn zowel in het omzettingsgetal als in de omzettingsfrequentie geïnteresseerd. Grote omzettingsgetallen (bijv. tussen 10^6 en 10^{10}) duiden op een stabiele katalysator met een lange levensduur.

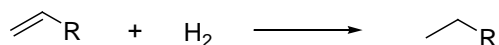
Een afgeleide SI-eenheid voor katalytische activiteit is de *katal*. De katal wordt uitgedrukt in aantal mol per seconde (mol/s) en vindt vooral toepassing in de enzymologie. Deze eenheid wordt niet gebruikt om de reactiesnelheid, maar om de hoeveelheid katalysator uit te drukken. Zo is bijvoorbeeld één katal aan trypsine de hoeveelheid trypsine die één mol peptidebindingen per seconde breekt.

Hoewel de toename van de reactiesnelheid in een gekatalyseerde reactie belangrijk is, zijn ook de selectiviteit en de levensduur van de katalysator van groot belang. Men wenst een katalysator die een minimum aan nevenproducten produceert en die een lange levensduur heeft. Een *selectieve katalysator* levert bijna uitsluitend het gewenste eindproduct en slechts kleine hoeveelheden nevenproducten. Bijvoorbeeld, als metallisch zilver wordt gebruikt voor de oxidatie van etheen met zuurstof ter vorming van ethyleenoxide, wordt deze reactie vergezeld door de thermodynamisch gunstige, maar ongewenste vorming van koolstofdioxide en water. Dit gebrek aan selectiviteit verhoogt het verbruik van etheen, zodat men nog steeds zoekt naar selectievere katalysatoren voor de synthese van ethyleenoxide. Enkel in het geval van heel eenvoudige anorganische reacties, waarbij er in essentie slechts één thermodynamisch product kan gevormd worden, zoals bij de synthese van NH_3 uit N_2 en H_2 , speelt het probleem van selectiviteit een onbeduidende rol. Een katalysator kan echter vernietigd of gedeactiveerd worden door nevenreacties of door de aanwezigheid van kleine hoeveelheden aan onzuiverheden in de startproducten. Zo worden bijvoorbeeld veel katalysatoren voor de polymerisatie van alkenen door zuurstofgas vernietigd. Daarom mag bij de synthese van polyetheen of polypropreen de concentratie van zuurstof in de toevoer van etheen en propreen slechts enkele delen per miljard (enkele ppb) bedragen. Sommige katalysatoren kunnen vrij eenvoudig worden geregenereerd. De metaalkatalysatoren op inerte drager die gebruikt worden voor de katalytische omzetting van koolwaterstoffen tot benzine met een hoog octaangehalte worden op den duur bedekt met een laag koolstof omdat de katalytische reacties vergezeld zijn door een kleine fractie aan dehydrogeneringsreacties. De heterogene katalysator kan van tijd tot tijd worden geregenereerd door het katalytisch proces te onderbreken en door vastgekoekte koolstof af te branden.

7.2 Homogene katalyseprocessen

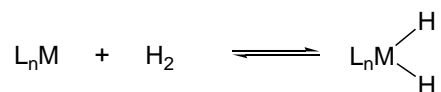
7.2.1 Hydrogenering van alkenen

Hydrogenering is de additie van H₂ aan een meervoudige binding (C=C, C≡C, C=O, C=N, C≡N, N=O, N=N, N≡N, enz.) met reductie van de bindingsorde tot gevolg. Het meest algemene en eenvoudigste type van hydrogenering is de reductie van een C=C dubbele binding van een alkeen ter vorming van een alkaan:



Deze reactie is thermodynamisch gunstig ($\Delta_r G^\ominus = -101 \text{ kJ mol}^{-1}$ voor de omzetting van etheen tot ethaan), maar de reactiesnelheid is verwaarloosbaar traag onder normale omstandigheden in de afwezigheid van een katalysator. Een transitie-metaalkatalysator kan op drie verschillende manieren H₂ activeren in katalytische reacties:

Oxidatieve additie:



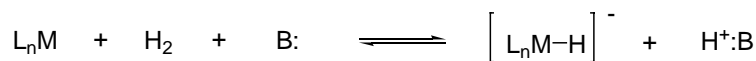
Oxidatieve additie is de meest algemene methode om H₂ te activeren op een metaal met *d*-elektronen (*d*² of hoger). Het metaalcentrum heeft typisch een lege coördinatieplaats nodig om eerst H₂ te binden vooraleer dat de oxidatieve additie kan plaats vinden. Er treedt een verandering in de oxidatietoestand van het metaalcentrum op.

Hydrogenolyse:



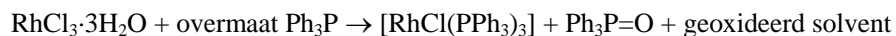
Hydrogenolyse is de enige manier waarop transitie-metalen met een *d*⁰-configuratie H₂ kunnen activeren. Juist zoals bij oxidatieve additie, moet het metaalcentrum beschikken over een lege orbitaal om H₂ te binden en over een anionisch ligand (bijv. een alkyl of een halide) dat door protonering kan afgesplitst worden. Er treedt geen verandering in de oxidatietoestand van het metaalcentrum op.

Heterolytische splitsing:



Heterolytische splitsing is in vele opzichten gelijkaardig aan hydrogenolyse, behalve dat het gevormde proton niet direct reageert met een anionisch ligand dat aan het metaalatom gebonden is, maar met een base die het proton terug naar het metaalcentrum moet transfereren om de katalytische cyclus rond te maken. Ruthenium(II) is het meest voorkomende metaalcentrum dat gebruik maakt van heterolytische splitsing als mechanisme. De oxidatietoestand van het metaal verandert niet.

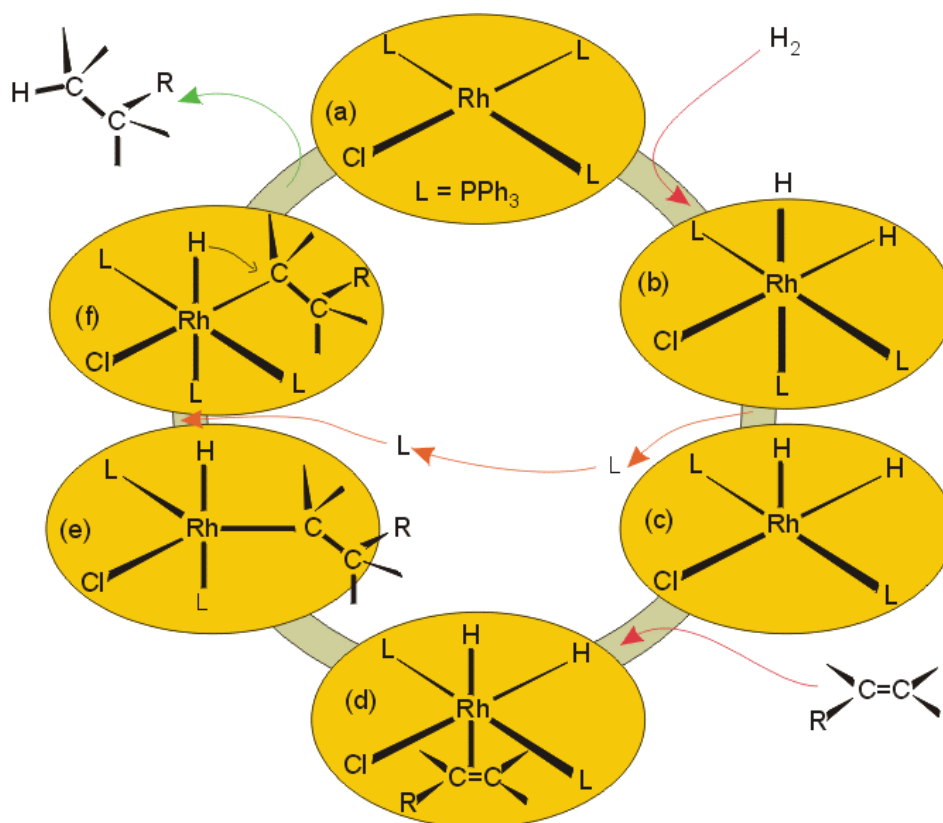
Eén van de best bestudeerde katalysatoren voor hydrogeneringsreacties is het rhodium(I)complex chlorotris(trifenylfosfine)rhodium(I), $[RhCl(PPh_3)_3]$, dat vaak de “*Wilkinson-katalysator*” wordt genoemd. Deze zeer actieve hydrogeneringskatalysator werd in 1964 door de Nobelprijswinnaar *Sir Geoffrey Wilkinson* (1921-1996) ontdekt. Het complex kan eenvoudig bereid worden door reactie van rhodium(III)chloride trihydraat met een overmaat trifenylfosfine in ethanol:



$[RhCl(PPh_3)_3]$ is in feite slechts een katalysatorprecursor, waaruit het katalytisch actieve deeltje wordt gevormd. In de dominante katalytische cyclus (Figuur 7.2) voor de hydrogenering van alkenen met de Wilkinson-katalysator wordt eerst door oxidatieve additie van H_2 aan het 16-elektroncomplex $[RhCl(PPh_3)_3]$ (a) een hydridocomplex met 18 elektronen (b) gevormd. Dissociatie van een fosfineligand van (b) in oplossing resulteren in de vorming van een coördinatief onverzadigd complex (c), dat vervolgens een complex met het alkeen (d) vormt. Hydridetransfer van het rhodiumatoom in (d) naar het gecoördineerd alkeen geeft een transiënt alkylcomplex met 16 elektronen (e). Dit complex neemt een fosfineligand op ter vorming van complex (f), en hydridetransfer naar het koolstofatoom resulteert in reductieve eliminatie van het alkaan en in de vorming van complex (a), zodat de katalytische cyclus kan herhaald worden. In een parallelle, maar tragere katalytische cyclus (die niet wordt weergegeven), wordt de volgorde van additie van H_2 en het alkeen omgekeerd.

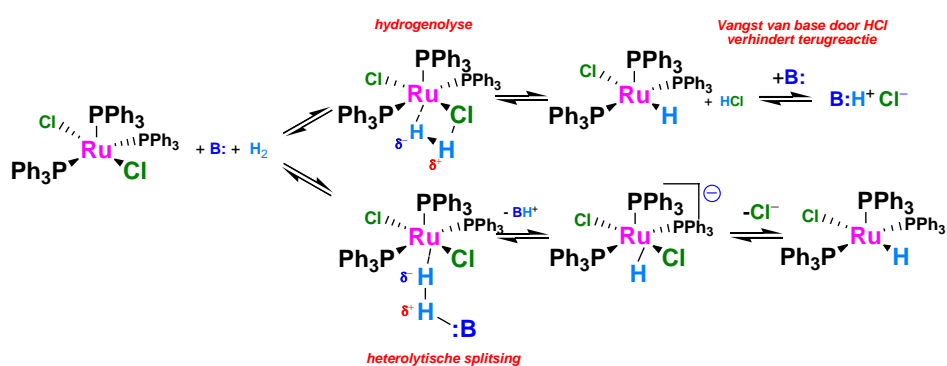
De Wikinson-katalysator is zeer gevoelig voor de aard van het fosfineligand en het alkeensubstraat. Analoge complexen met alkylfosfineliganden zijn niet actief, waarschijnlijk omdat deze liganden sterker aan het metaal gebonden zijn en niet gemakkelijk dissociëren.

Ook het alkeen moet een geschikte structuur hebben: zowel sterisch sterk gehinderde alkenen als het sterisch niet-gehinderd etheen worden niet door de Wilkinson-katalysator gehydrogeneerd. Men vermoedt dat de sterisch gehinderde alkenen niet coördineren en dat etheen met rhodium een stabiel complex vormt, dat niet meer verder kan reageren. De Wilkinson-katalysator kan voor het hydrogeneren van vele typen van alkenen bij partiële waterstofdrukken rond 1 atmosfeer of minder toegepast worden. Eindstandige dubbele bindingen worden veel sneller gehydrogeneerd dan interne dubbele bindingen, omwille van de kleinere sterische hinder bij de eindstandige dubbele bindingen. De additie van H₂ is stereochemisch een *cis*-additie. De katalysator is compatibel met verschillende functionele groepen (ketonen, esters, carbonzuren, nitrilen, nitrogroepen en etherfuncties).

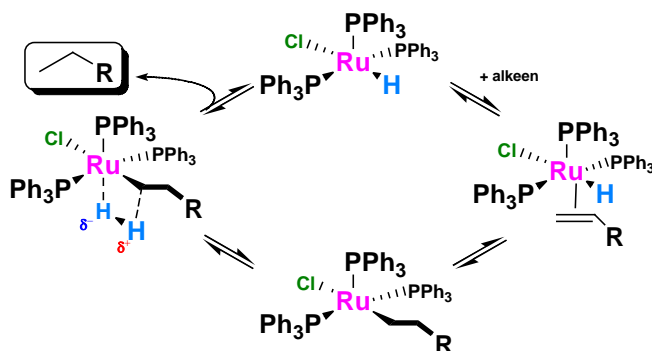


Figuur 7.2. Katalytische cyclus voor de hydrogenering van alkenen met de Wilkinson-katalysator

Ruthenium heeft een sterke neiging tot heterolytische activering van H₂ eerder dan tot oxidatieve additie ter vorming van een metaaldihydride. Dit kan gebeuren via de mechanismen van hydrogenolyse of heterolytische splitsing. Complexvorming van diwaterstof met het metaal leidt tot een afname van het σ -bindingskarakter van de H-H binding. Deze verzwakking van de binding zorgt voor een partieel positieve lading op het waterstofatoom dat niet aan het rutheniumatoom gebonden is, waardoor dit zuurder wordt en gemakkelijker door een base kan opgenomen worden. Zowel de hydrogenolyse als de heterolytische splitsing geven hetzelfde katalytisch actieve deeltje (Figuur 7.3). De katalytische cyclus zelf wordt in Figuur 7.4 getoond. Merk op dat de oxidatietoestand van ruthenium tijdens het doorlopen van de katalytische cyclus onveranderd blijft.



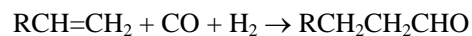
Figuur 7.3. Vorming van het katalytisch actieve deeltje bij de hydrogenering met ruthenium(II)complexen.



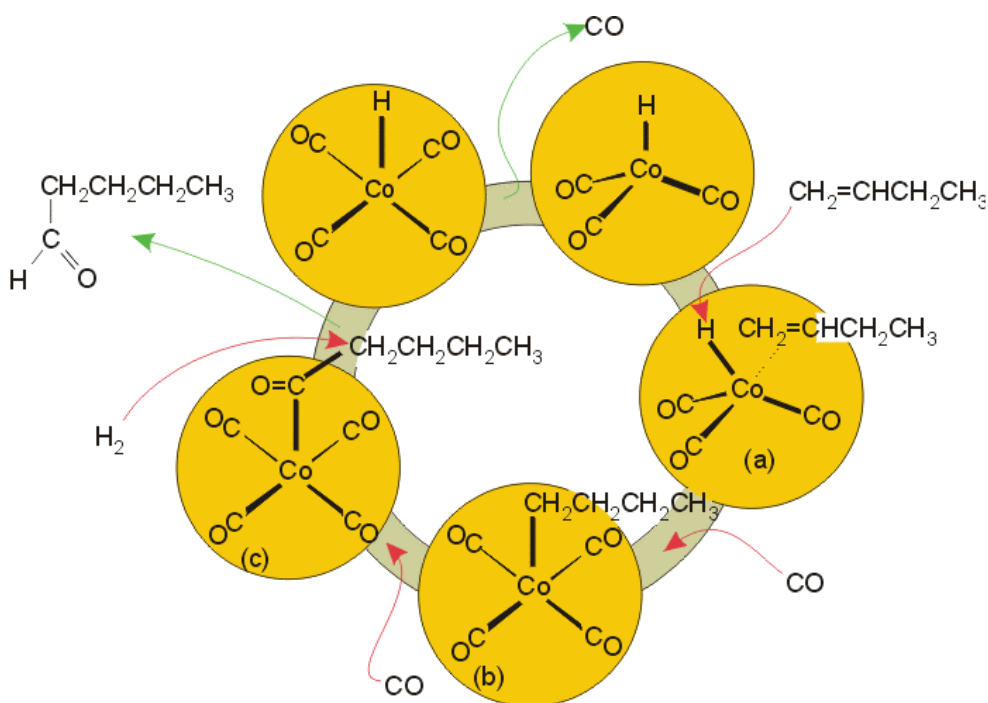
Figuur 7.4. Katalytische cyclus voor de hydrogenering van alkenen met ruthenium(II)complexen

7.2.2 Hydroformylering

Hydroformylering is het belangrijkste homogene katalyseproces dat op industriële schaal wordt toegepast. In een *hydroformyleringsreactie* reageren een alkeen, CO en H₂ ter vorming van een aldehyde dat één koolstofatoom meer bevat dan het oorspronkelijke alkeen:

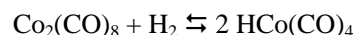


Aldehyden die door hydroformylering worden geproduceerd worden vaak gereduceerd tot alcoholen die worden gebruikt als solvent, als weekmakers in plastics (vooral in PVC) en voor de synthese van detergents. Ook worden de aldehyden geoxideerd tot carbonzuren. Hydroformyleringen worden op een gigantische schaal uitgevoerd, en zorgen jaarlijks voor de productie van miljoenen tonnen aan chemicaliën. De omzetting van propyleen in butyraldehyde is commercieel het belangrijkste proces.



Figuur 7.5. Katalytische cyclus van een hydroformyleringsreactie met een kobaltkatalysator.

De hydroformylering werd in 1938 ontdekt door Otto Roelen tijdens een onderzoek naar de oorsprong van zuurstofhoudende producten die gevormd werden tijdens Fischer-Tropschreacties met kobaltkatalysatoren. Roelens waarneming dat etheen, CO en H₂ in propanal werden omgezet vormde het begin van de hydroformyleringschemie. De term “hydroformylering” is afgeleid van de gedachte dat het gevormde product het resultaat was van de additie van een waterstofatoom en een formylgroep aan een dubbele binding van een alkeen. Hoewel mechanistische studies een ander mechanisme hebben aangetoond, heeft men toch de benaming “hydroformylering” behouden. Een minder gebruikte, maar een geschiktere benaming is *hydrocarbonylering*. Katalysatoren op basis van kobalt werden eerst toegepast en ze bleven de belangrijkste tot de jaren 1970, waarna ze door rhodiumhoudende katalysatoren werden verdrongen. Een typische katalysator is octacarbonyldikobalt, Co₂(CO)₈. Deze verbinding wordt sinds de Tweede Wereldoorlog voor hydroformyleringsreacties gebruikt. In het voorgestelde mechanisme (Figuur 7.5) wordt er een pré-evenwicht ingesteld, waarbij octacarbonyldikobalt met waterstof reageert bij hoge druk (100-400 atm) en hoge temperatuur (100-200 °C) ter vorming van het tetracarbonylhydridokobaltcomplex:



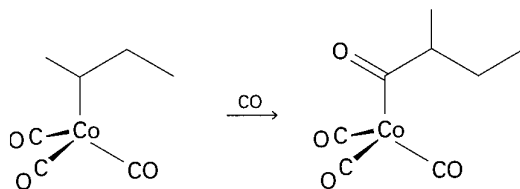
Dit complex verliest een CO-molecule ter vorming van het coördinatief onverzadigde complex HCo(CO)₃:



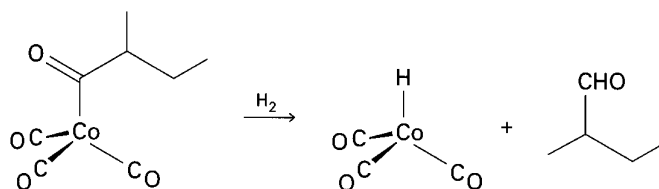
Men vermoedt dat HCo(CO)₃ coördineert aan een alkeen, ter vorming van product (a) in de katalytische cyclus, dat vervolgens een insertiereactie met het gecoördineerde hydridoligand ondergaat. Het product dat bij deze stap wordt gevormd is een normaal alkaancomplex (b). In de aanwezigheid van CO onder hoge druk, ondergaat complex (b) een migratorische insertie ter vorming van een acylcomplex (c). Het aldehyde kan gevormd worden door aanval van H₂ (zoals aangeduid in Figuur 7.5) ofwel door aanval van het sterk zure complex HCo(CO)₄ ter vorming van een aldehyde en regeneratie van het coördinatief onverzadigde HCo(CO)₃. De reden waarom de reactie met kobaltkatalysatoren bij hoge partieldrukken aan CO moet uitgevoerd worden, is dat anders HCo(CO)₄ thermisch ontbindt ter vorming van kobaltmetaal. De partieldruk aan CO die vereist is om de thermische ontbinding van HCo(CO)₄ te onderdrukken neemt exponentieel met stijgende temperatuur toe.

Twee belangrijke nevenreacties die hierbij kunnen optreden zijn de hydrogenering van het aldehyde tot een alcohol en de isomerisatie van het alkeen (die ook door HCo(CO)₃

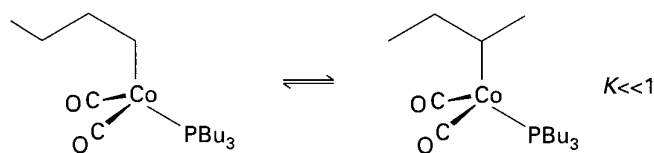
wordt gekatalyseerd). De isomerisatie van het alkeen resulteert in de vorming van een vertakt aldehyde. Dit product kan gevormd worden wanneer de isomerisatie door de insertie van CO wordt gevolgd:



Door hydrogenering wordt vervolgens een vertakt aldehyde gevormd:



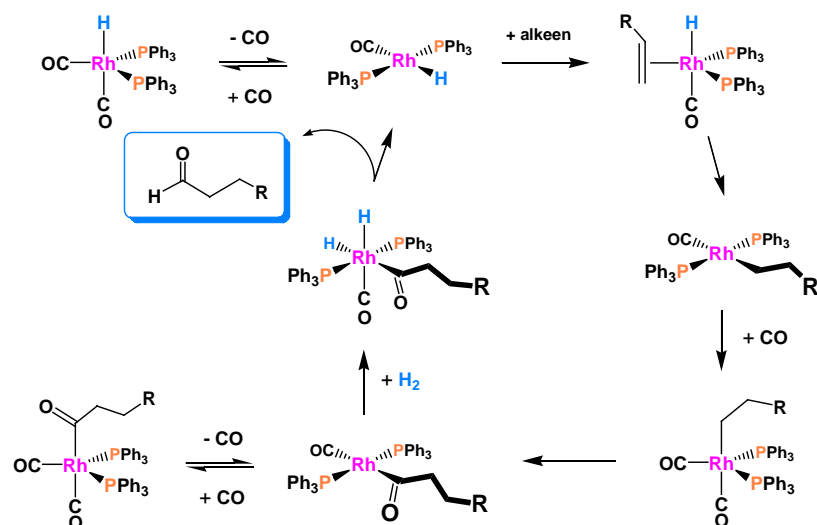
De nevenreactie waarbij het aldehyde wordt gehydrogeneerd wordt niet als een nadelige reactie beschouwd, omdat het aldehyde tijdens een volgende stap meestal toch tot een alcohol wordt gehydrogeneerd. Omdat de hydrogenering van het aldehyde een bijkomende hoeveelheid H_2 verbruikt, worden $H_2:CO$ verhoudingen groter dan 1:1 gebruikt (een typische verhouding is 3:2). Voor de bereiding van bio-afbrekbare detergents zijn lineaire aldehyden vereist, zodat in dat geval de isomerisatie moet onderdrukt worden. Dit kan gebeuren door te werken met een andere katalysator, zoals $[HCo(CO)_3PBU_3]$. Men heeft ontdekt dat door toevoeging van een alkylfosfine aan het reactiemengsel vooral het lineair aldehyde wordt gevormd. Een verklaring is dat vervanging van CO door een volumineuzer ligand de vorming van sterisch gehinderde 2-alkenen terugdringt:



Kobaltkatalysatoren gemodificeerd door fosfineliganden worden door Shell toegepast. De nevenreacties worden ook beïnvloed door de partieldruk van CO. Bij hoge partieldrukken wordt de isomerisatiereactie onderdrukt en stijgt de verhouding lineair/vertakt aldehyde in het eindproduct. Hoge partieldrukken van CO doen echter de hydroformyleringsreactie vertragen.

Een voordeel van katalysatoren van het type $\text{HCo}(\text{CO})_4$ is dat scheiding en herwinning van de katalysator goed op het punt is gesteld. BASF oxideert $\text{HCo}(\text{CO})_4$ met O_2 ter vorming van wateroplosbare kobalt(II)zouten die uit de productstroom kunnen geëxtraheerd worden. Deze kobalt(II)zouten worden gerecycleerd en met een mengsel van H_2 en CO gereduceerd zodat $\text{HCo}(\text{CO})_4$ wordt hervormd. Exxon Mobil gebruikt een waterige NaOH oplossing om $\text{HCo}(\text{CO})_4$ na katalyse te deprotoneren ter vorming van $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, dat naar een waterige oplossing kan geëxtraheerd worden. De actieve katalysator $\text{HCo}(\text{CO})_4$ kan terug verkregen worden door gebruik van H_2SO_4 en H_2/CO .

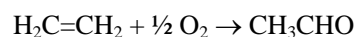
Rhodiumfosfinecomplexen zijn 10^3 tot 10^4 maal actiever dan kobaltcomplexen. Men heeft de Wilkinson-katalysator $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ uitgetest voor hydroformyleringsreacties, maar men heeft snel ontdekt dat halides de hydroformylering inhiberen. Daarom worden rhodiumhoudende katalysatoren voor hydroformyleringen bereid uitgaande van $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ of $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (*acac* = acetylacetaat) als startproducten. Het tegenwoordig aanvaarde mechanisme voor hydroformyleringen met rhodiumkatalysatoren wordt in Figuur 7.6 getoond. Wilkinson nam waar dat $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ heel selectief is voor de vorming van aldehyden (geen vorming van alcohol, geen alkeen hydrogenering of isomerisatie) en dat de verhouding tussen lineaire en vertakte aldehyden waarden rond 20:1 bereikt voor een waaier aan 1-alkenen onder zeer milde omstandigheden ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm totaal druk aan 1:1 H_2/CO). Bij hogere temperaturen neemt de reactiesnelheid toe, maar de regioselectiviteit daalt (9:1 bij $50\text{ }^\circ\text{C}$). Bij drukken tussen 80 en 100 atm aan H_2/CO daalt de verhouding van lineair tot vertakt aldehyde tot slechts 3:1. Omdat de rhodiumkatalysatoren vooral zorgen voor lineaire aldehyden worden ze ondanks hun hoge kostprijs vaak gebruikt in industriële katalyseprocessen.



Figuur 7.6. Mechanisme van hydroformyleringen met rhodiumhoudende katalysatoren.

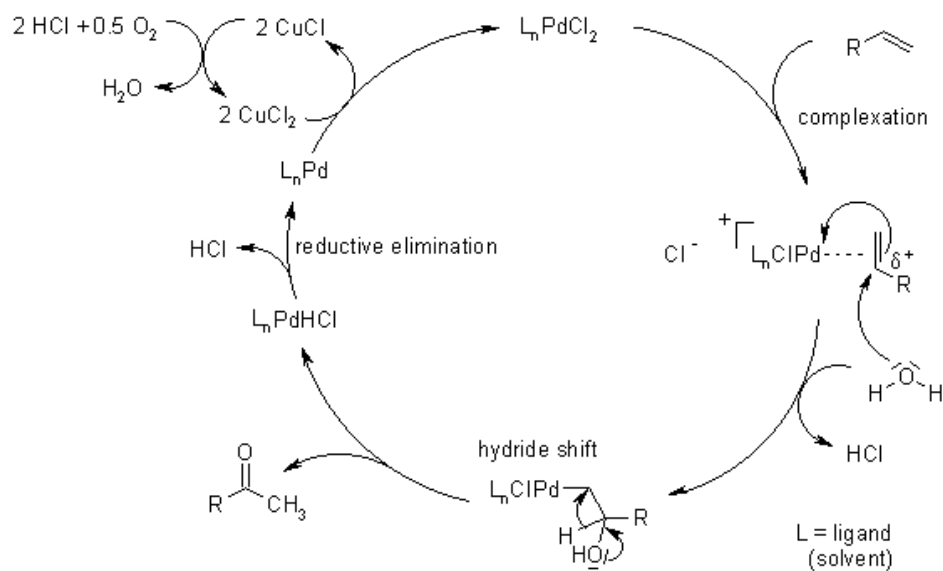
7.2.3 Oxidatie van alkenen via het Wacker-proces

Evenals de hydroformylering is het Wacker-proces een industrieel proces dat gebruikt wordt voor de synthese van carbonylverbindingen. Het verschil is dat de hydroformyleringsreactie leidt tot verlenging van de alkylketen met één koolstofatoom, terwijl bij het Wacker-proces geen ketenverlenging optreedt. Bovendien is hydroformylering gebaseerd op rhodiumkatalysatoren en het Wacker-proces op palladiumkatalysatoren. Het *Wacker-proces* (dat ook het *Hoechst-Wacker-proces* wordt genoemd) is de oxidatie van etheen tot acetaldehyde met zuurstofgas:



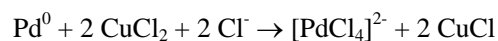
De ontwikkeling van dit proces door het Wacker Consortium für Elektrochemische Industrie in de late jaren 1950s en de introductie ervan op de markt in 1960 markeerde het begin van het tijdperk waarbij chemicaliën werden geproduceerd uitgaande van aardolie als basisgrondstof. Het was ook het eerste industriële proces dat gebruik maakte van organopalladiumreacties. Etheen en andere alkenen, die grondstoffen zijn voor het Wacker-proces evenals voor de bereiding van vele andere petrochemicaliën worden verkregen door thermisch of katalytisch kraken van verzadigde koolwaterstoffen. Acetaldehyde kan gemakkelijk tot azijnzuur worden geoxideerd, waardoor het Wacker-proces vroeger een belangrijk industrieel proces om azijnzuur te bereiden was (het is nu grotendeels vervangen door het Monsanto-azijnzuurproces en het Cativa-proces, zie 7.2.4). Hoewel het Wacker-

proces niet langer van groot industrieel belang is, heeft het katalytisch proces enkele mechanistische eigenschappen die het vermelden zeker waard zijn. De katalytische cyclus wordt in Figuur 7.7 getoond. In de eerste stap van de Wacker-oxidatie vindt een complexvorming van het etheen aan de palladium(II)katalysator plaats. Door een nucleofiele aanval van een watermolecule en afsplitsing van HCl wordt er een organopalladiumverbinding gevormd. Een hydrideshift leidt tot een keton als product. Het waterstofatoom wordt hierbij direct op het palladiumatoom gebonden. Door reductieve eliminatie wordt er HCl afgesplitst en ontstaat palladium in oxidatietoestand 0. Palladium(0) wordt door koper(II) terug tot palladium(II) geoxideerd en er worden chlorideliganden aan het palladium gebonden.



Figuur 7.7. Katalytische cyclus van het Wacker-proces.

De katalysecyclus kan in drie reacties worden opgesplitst:

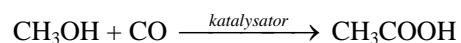


De eerste reactie vereist stoichiometrische hoeveelheden palladium, en zou omwille van de hoge kostprijs van palladium van geen industrieel belang zijn, ware het niet dat in de aanwezigheid van CuCl_2 palladiummetaal terug naar Pd^{2+} kan geoxideerd worden voordat palladium uit het reactiemengsel neerslaat. Het gevormde CuCl is luchtgevoelig en kan door moleculaire zuurstof terug tot CuCl_2 worden geoxideerd. Hierdoor ontstaat een katalytisch proces.

Het Wacker-proces wordt uitgevoerd in een batchreactor bij temperaturen van 50 tot 130 °C, en bij drukken van 3 tot 10 atmosfeer. De regeneratie van koper(II)chloride vindt in een afzonderlijke reactor plaats. Het proces was vroeger van belang omwille van de goedkope beschikbaarheid van ethyleen (etheen). Door het Wacker-proces kan ook propyleen (propeen) in aceton worden omgezet. Deze reactie wordt uitgevoerd bij 110-120 °C en bij drukken van 10-14 atm.

7.2.4 Synthese van azijnzuur

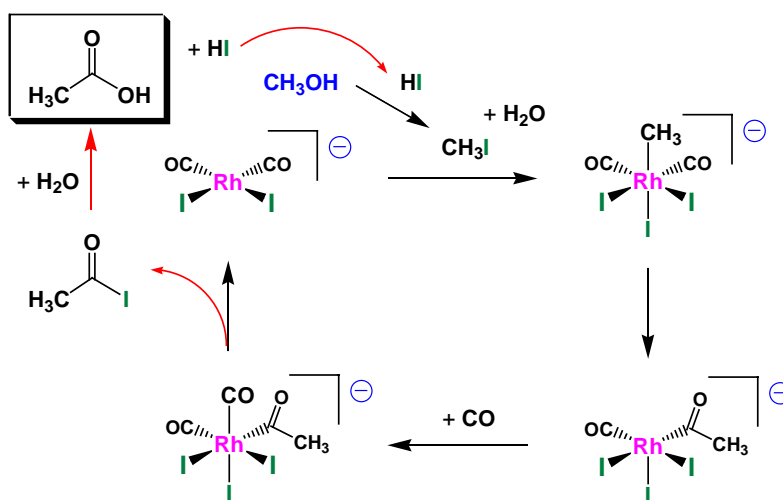
Azijnzuur is een belangrijk industrieel tussenproduct dat vele toepassingen kent. De wereldwijde vraag bedraagt jaarlijks ongeveer 6 miljoen ton. Azijnzuur wordt bij voorkeur bereid door de carbonylering van methanol via een homogeen katalyseproces.



Tot 1970 werd de reactie met behulp van kobaltkatalysatoren door BASF uitgevoerd, maar dit proces vereiste vrij drastische reactieomstandigheden (500-700 atm, 230 °C). In 1970 commercialiseerde Monsanto een proces dat op een rhodiumkatalysator gebaseerd is, en dat bekend werd als het *Monsanto-azijnzuurproces*. Dit proces werd in de late jaren 1960 door James Roth bij Monsanto ontwikkeld. In 1986 verkocht Monsanto de rechten op het azijnzuurproces aan BP Chemicals, maar het proces bleef bekend onder de benaming van het azijnzuurproces van Monsanto. In 1999 werd een nieuw, efficiënter proces door BP Chemicals openbaar gemaakt. Dit proces is het *Cativa-proces* dat op een iridiumkatalysator is gebaseerd.

Juist zoals bij de hydroformylering zijn rhodiumkatalysatoren 10^3 tot 10^4 maal reactiever dan kobaltkatalysatoren, zodat er bij veel lagere drukken (30-40 atm) en lagere temperatuur (180 °C) kan gewerkt worden. Bovendien zijn rhodiumkatalysatoren zeer selectief voor de vorming van azijnzuur; er worden slechts weinig nevenproducten zoals methaan, ethanol of acetaldehyde gevormd. Het mechanisme van het azijnzuurproces van Monsanto wordt in Figuur 7.8. weergegeven. Het proces is ongewoon omdat het uit twee gekoppelde katalytische cycli bestaat, met HI als een eerste katalysator en $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ als

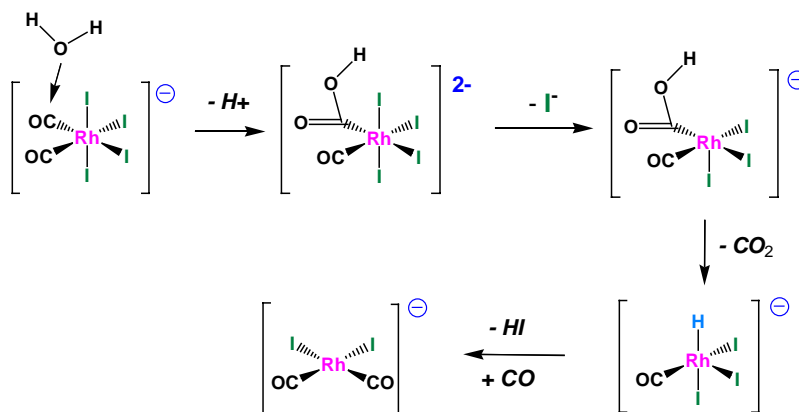
een tweede katalysator. HI katalyseert de omzetting van methanol tot methyljodide (joodmethaan) en water bij het begin van de rhodiumgekatalyseerde carbonyleringsreactie, gevolgd door de regeneratie van HI door de hydrolyse van acetyljodide op het einde van de rhodiumcyclus. De rhodiumkatalysator carbonyleert methyljodide ter vorming van acetyljodide. De reactie is onafhankelijk van de CO-druk en is eerste orde in zowel het rhodiumcomplex als in methyljodide. De snelheidsbepalende stap is de oxidatieve additie van methyljodide aan de $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ -katalysator. Bijgevolg is de vorming van methyljodide uit methanol, gekatalyseerd door HI, van kritisch belang. Jodideliganden worden als belangrijk beschouwd voor deze reactie omwille van de door HI gekatalyseerde omzetting van methanol tot methyljodide, en hun relatief goede donoreigenschappen ten opzichte van het rhodiummetaalcentrum. De negatieve lading op de $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ -katalysator is waarschijnlijk van belang om de oxidatieve additie van methyljodide aan het rhodiumatoom te assisteren. Het gealkyleerd deeltje $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)\text{I}_3]^-$ is zeer reactief ten opzichte van CO-insertie. Hierbij wordt het acylcomplex gevormd. Het viervoudig gecoördineerde $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ is een 16-elektronencomplex, terwijl het zesvoudige gecoördineerde octaëdrische $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)\text{I}_3]^-$ een 18-elektronencomplex is. Rhodium gaat in de katalysecyclus heen en weer tussen oxidatietoestanden +I en +III. De reactie kan geïnitieerd worden door om het even welk rhodium(III)zout zoals rhodium(III)chloride, RhCl_3 , en een bron van jood. De twee componenten combineren met CO ter vorming van de actieve katalysator $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$.



Figuur 7.8. Mechanisme van het Monsanto-azijnzuurproces.

Eén van de problemen met het originele Monsanto-proces is dat er vrij grote hoeveelheden water vereist zijn om H_2 te produceren in de reactor via de watergasshifreactie

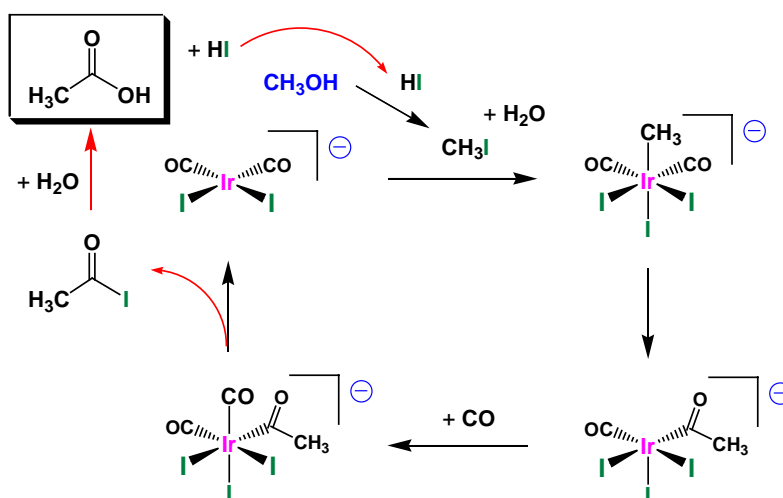
(zie verder). Water en H_2 zijn vereist om te reageren met neergeslagen RhI_3 en niet-actief $[RhI_4(CO)_2]^-$, dat door nevenreacties wordt gevormd, om de actieve rhodium(I)katalysator te vormen. De reactie van water met niet-actief $[RhI_4(CO)_2]^-$ ter vorming van de actieve rhodiumkatalysator $[RhI_2(CO)_2]^-$ is in Figuur 7.9 weergegeven. De vereiste grote hoeveelheden water doen ook de benodigde hoeveelheden aan corrosief HI toenemen, wat dan weer technische problemen met de chemische installaties oplevert. De grotere hoeveelheden water zorgen eveneens voor hogere energiekosten bij de scheiding van het water en azijnzuur door destillatie. De activering van niet-actieve rhodiumcomplexen met water is een weinig efficiënt proces dat zorgt voor grote hoeveelheden van niet-actief rhodium in de reactor. Dit is een groot probleem, gezien de hoge kostprijs van rhodiummetaal. Later werd door Calanese ontdekt dat eenvoudige toevoeging van lithiumjodide aan het reactiemengsel de vereiste hoeveelheden water en waterstofjodide drastisch gereduceerd worden. Toegevoegd LiI leidde tot een grotere stabiliteit van de rhodiumkatalysator doordat de nevenreacties waardoor de niet-actieve rhodiumcomplexen werden gevormd, konden beperkt worden. Bovendien werd er door toevoeging van LiI het katalytisch zeer actieve dianionisch complex $[RhI_3(CO)_2]^{2-}$ gevormd. De modificatie via toevoeging van LiI was niet door het oorspronkelijke octrooi van Monsanto beschermd en werd door Calanese gepatenteerd.



Figuur 7.9. Reactie van water met $[RhI_4(CO)_2]^-$ ter vorming van $[RhI_2(CO)_2]^-$

In 1986 verwerf BP Chemicals de rechten op het gebruik van het azijnzuurproces van Monsanto. Verdere ontwikkeling naar de vervanging van rhodium door iridium leidde tot de ontwikkeling van het *Cativa-proces*, dat in 1999 met veel publiciteit werd aangekondigd.

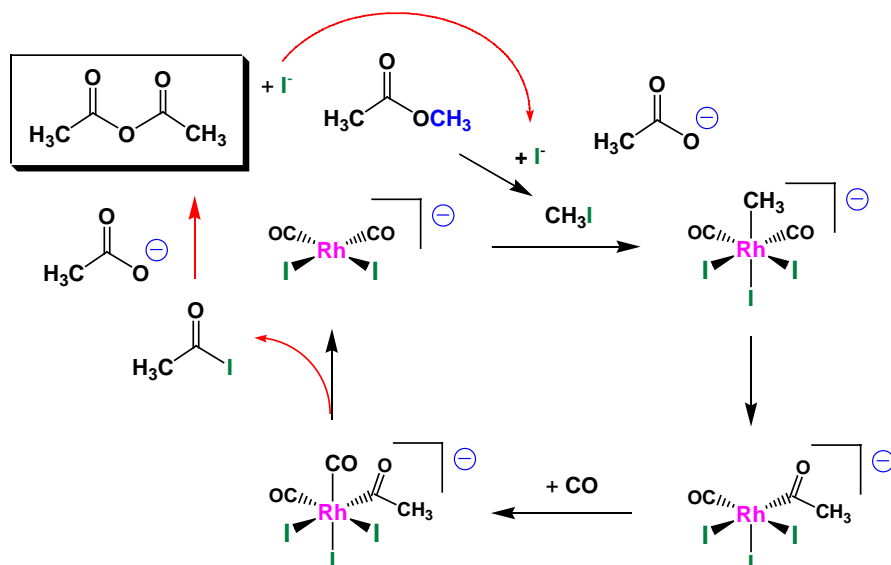
Het mechanisme van de door iridium gekatalyzeerde reactie verschilt gedeeltelijk van deze van de door rhodium gekatalyzeerde reactie (Figuur 7.10). De belangrijkste verschillen zijn: (1) De snelheidsbepalende stap voor iridium is de migratorische insertie. De oxidatieve additie van CH_3I is sneller voor iridium omwille van zijn lagere elektronegativiteit; (2) De sterkere iridium-ligandbindingen vertragen de migratorische insertie en de reductieve eliminatie; (3) Met iridium treden minder nevenreacties op ter vorming van niet-actieve M(III) deeltjes. Deze verschillen laten toe om te werken met kleinere hoeveelheden water. Bovendien is iridiummetaal goedkoper dan rhodiummetaal. BP Chemicals vond echter dat een modificerende verbinding vereist is om een jodideligand te verwijderen om elektronenarmere (meer onverzadigde) complexen te vormen die de migratorische insertie van CO naar methyl en de uiteindelijke reductieve eliminatie van het acetyljodide begunstigen. Toegevoegd $[\text{RuI}_2(\text{CO})_3]$ verwijdert op een reversibele manier een jodideligand van het $[\text{Ir}_3(\text{CH}_3)(\text{CO})_2]^-$ complex om de snelheid van de migratorische insertie van CO naar de methylgroep te versnellen.



Figuur 7.10. Mechanisme van het Cativa-proces.

Een proces dat erg analoog is aan het Monsanto-azijnzuurproces is het *azijnzuuranhydrideproces* van *Eastman Chemicals*, waarbij methylacetaat tot azijnzuuranhydride wordt gecarbonyleerd (Figuur 7.11). Het enige verschil met het Monsanto-proces is dat het startproduct verschillend is: methylacetaat in plaats van methanol. Dit startproduct was echter niet vermeld in het originele octrooi van Monsanto, waardoor Eastman Chemicals niets aan Monsanto hoefde te betalen. Eastman vond ook dat het gebruik

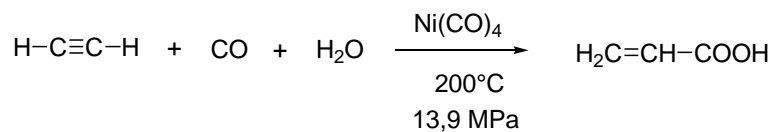
van lithiumacetaat (in plaats van LiI) het gebruik van water geheel kon vermijden, wat heel belangrijk is voor de bereiding van het watergevoelig azijnzuuranhydride.



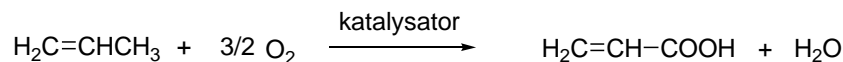
Figuur 7.11. Mechanisme van het azijnzuuranhydrideproces van Eastman Chemicals.

7.2.5 Reppe-carbonylering

Het Reppe-carbonyleringsproces werd door Walter Reppe in de jaren 1930 bij BASF ontwikkeld. In het eerste industrieel toegepaste Repper-carbonyleringsproces werden acetyleen, koolstofmonoxide en water tot acrylzuur omgezet, met $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als katalysator (BASF, 1956):



Er worden drie reagentia gecombineerd: een onverzadigde verbinding (alkeen, geconjugeerd dieen of alkyn), een carbonylbron (vaak CO) en een verbinding met een zure waterstof (zoals water, een alcohol of een carbonzuur). Op industriële schaal wordt het Reppe-proces nog maar weinig toegepast voor de synthese van acrylzuur omdat $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zeer giftig is en omdat acetyleen een dure grondstof is. Tegenwoordig wordt acrylzuur vooral door de oxidatie van propaan verkregen:

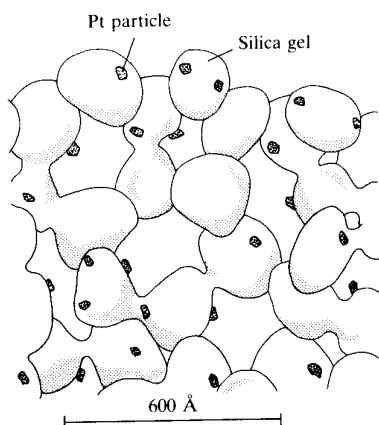


7.3 Heterogene katalyse

Heterogene katalyse wordt zeer vaak in de chemische industrie toegepast. Een aantrekkelijke eigenschap is dat vele vaste katalysatoren robuust zijn bij hoge temperaturen, waardoor ze onder sterk uiteenlopende werkingscondities actief zijn. Een andere belangrijke reden voor hun wijdverspreid gebruik is dat er geen extra stappen vereist zijn om de katalysator van de producten te scheiden. In een typisch katalytisch proces komen de gasvormige of vloeibare reagentia een buisvormige reactor aan één kant binnen, passeren over het katalysatorbed, en de producten kunnen aan het andere uiteinde van de reactor worden verzameld.

7.3.1 Aard van heterogene katalysatoren

Heterogene katalysatoren zijn materialen met een grote *specifieke oppervlakte* (= oppervlakte per gewichtseenheid), die één of meerdere fasen bevatten, en die werkzaam zijn bij 1 atmosfeer of bij hogere drukken. Wanneer de katalysator uit slechts één fase bestaat, spreekt men over een *uniforme katalysator*. Een voorbeeld is de zeoliet ZSM-5, die kanalen bevat waardoor de moleculen kunnen diffunderen. Vaker worden echter *multifasekatalysatoren* gebruikt. Deze bestaan uit een materiaal met een grote specifieke oppervlakte die als drager dienst doet en waarop een actieve katalysator is afgezet (Figuur 7.12).

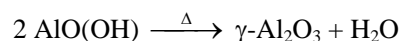


Figuur 7.12. Schematische voorstelling van een multifasekatalysator bestaande uit metaaldeeltjes afgezet op een silicadrager.

7.3.1.1 Specifieke oppervlakte en porositeit

Een gewone compacte vaste stof is ongeschikt als katalysator, omdat zijn specifieke oppervlakte vrij klein is. Bijgevolg is α -alumina, een compacte vaste stof met een lage specifieke oppervlakte, een veel slechtere katalysatordrager dan het microkristallijne γ -alumina, dat kan bereid worden met een kleine korrelgrootte en dus een grote specifieke oppervlakte. Deze grote specifieke oppervlakte is afkomstig van zeer kleine, maar met elkaar verbonden deeltjes zoals deze getoond in Figuur 7.12. Een gram van een typische katalysator heeft een inwendige oppervlakte die gelijk is aan de oppervlakte van een tennisveld! Om dezelfde reden wordt kwarts niet als een drager voor heterogene katalysatoren gebruikt, maar de vorm van SiO_2 met een grote specifieke oppervlakte, *silicagel*, wordt veel als katalysatordrager toegepast.

Zowel γ -alumina als silicagel zijn metastabiele materialen, maar onder normale omstandigheden worden ze niet in de stabielere fasen (α -alumina en α -kwarts) omgezet. De bereiding van γ -alumina houdt de dehydratatie van een aluminiumoxidehydroxide door verhitting in:

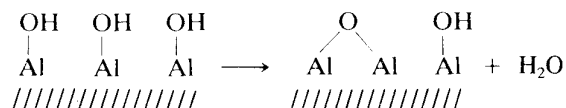


Op een gelijkaardige manier wordt silicagel bereid door aanzuren van silicaten ter vorming van $\text{Si}(\text{OH})_4$, dat gemakkelijk een gehydrateerde gel vormt waarvan het grootste gedeelte van het geadsorbeerde water door matige verhitting kan worden uitgedreven.

7.3.1.2 Zure en basische sites aan oppervlakken

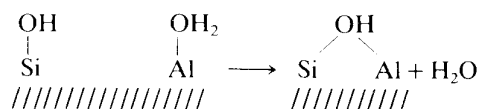
Sommige van de belangrijkste reactietypen die steunen op de Lewis- of Brønstedzuurheid van anorganische stoffen vinden op vaste oppervlakken plaats. Zo worden bijvoorbeeld *oppervlaktezuren*, dit zijn vaste stoffen met een zeer grote specifieke oppervlakte en Lewiszure sites, gebruikt als katalysator voor de dehydratatie van alcoholen of de isomerisatie van alkenen.

Als γ -alumina (Al_2O_3) aan de luchtvochtigheid wordt blootgesteld, is zijn oppervlak bedekt met geadsorbeerde watermoleculen. Dehydratatie tussen 100 en 150 °C leidt tot de desorptie van water, maar aan het oppervlak blijven OH-groepen over. Deze treden als zwakke Brønstedzuren op. Bij verhitting tot hogere temperaturen condenseren naburige OH-groepen met elkaar. Hierbij worden er meer watermoleculen vrijgesteld en worden er Lewiszure Al^{3+} -sites en Lewisbasische O^{2-} -sites gevormd:



Dit zuur-basepaar wordt tegelijkertijd gevormd, maar de Lewiszure sites zijn belangrijker voor katalyse. De rigiditeit van het oppervlak zorgt ervoor dat de sterke Lewiszure en Lewisbasische sites naast elkaar kunnen bestaan. In oplossing zouden Lewiszuren en -basen onmiddellijk met elkaar complexen vormen.

In tegenstelling tot alumina, vertonen *aluminosilicaten* een sterke Brønstedzuurheid. De vorming van het oppervlak van aluminosilicaten kan ontstaan gedacht worden door de condensatie van $\text{Si}(\text{OH})_4$ -eenheden met $(\text{H}_2\text{O})\text{Al}(\text{OH})_3$ -eenheden:



Hierbij wordt er een sterk Brønstedzuur gevormd op de site waar het proton weerhouden wordt om de kleinere positieve lading van het Al^{3+} -ion t.o.v. het Si^{4+} -ion in evenwicht te brengen. De Brønstedzuurheid van een aluminosilicaat kan even sterk zijn als deze van geconcentreerd H_2SO_4 . Als de OH-groepen aan het oppervlak van een aluminosilicaat door verhitting worden verwijderd, vertonen de aluminosilicaten sterke Lewiszure sites.

Silica-oppervlakken vormen niet gemakkelijk Lewiszure sites omdat de OH-groepen stevig aan de oppervlakte van SiO_2 -derivaten worden vastgehouden. Bijgevolg is de Brønstedzuurheid dominant. De Brønstedzuurheid van silica-oppervlakken is echter slechts matig sterk, en vergelijkbaar met de zuurheid van azijnzuur.

7.3.1.3 Metaalsites aan oppervlakken

Metaaldeeltjes worden vaak op dragers afgezet om katalysatoren te vormen. Zo worden platina-reniumlegeringen over het oppervlak van γ -aluminadeeltjes fijn verdeeld om als katalysator voor de omvorming van koolwaterstoffen gebruikt te worden. Fijnverdeelde platina-rhodiumlegeringen op een γ -aluminadrager worden gebruikt als katalysator in de uitlaat van auto's om de combinatie van O_2 met CO en koolwaterstoffen tot CO_2 en de omzetting van stikstofoxiden tot stikstof te promoten. Ongeveer 40% van de atomen van een metaaldeeltje met een diameter van 25 Å op een drager bevinden zich op aan het

deeltjesoppervlak en de deeltjes worden door hun fysieke scheiding op de drager beschermd tegen het aan elkaar klitten. Deze grote fractie van blootgestelde metaal-atomen is een groot voordeel voor deze kleine deeltjes op drager, en zeker voor dure metalen zoals platina en rhodium. De metaal-atomen aan het oppervlak van metaaldeeltjes zijn in staat om bindingen zoals M-CO, M-CH₂, M-H en M-O te vormen.

7.3.2 Katalysestappen

Er bestaan heel wat gelijkenissen tussen de individuele reactiestappen die voorkomen bij heterogene en homogene katalyseprocessen.

7.3.2.1 Chemisorptie en -desorptie

De adsorptie van moleculen aan oppervlakken zorgt vaak voor activering van deze moleculen, net zoals moleculen kunnen geactiveerd worden door coördinatie aan een metaal-atoom. De desorptie van productmoleculen bij heterogene katalyse die noodzakelijk is om de actieve sites terug vrij te maken, is analoog met de dissociatie van een complex bij homogene katalyse.

Voor gebruik moet een heterogene katalysator eerst worden geactiveerd. Onder het begrip “*activatie*” gaan echter veel processen schuil. Het kan gaan om de desorptie van aan het oppervlak geadsorbeerde moleculen zoals watermoleculen, zoals bij de dehydratatie van γ -alumina. In andere gevallen gaat het over de vorming van de actieve site door een chemische reactie zoals bij de reductie van metaaloxidedeeltjes tot reactieve metaaldeeltjes.

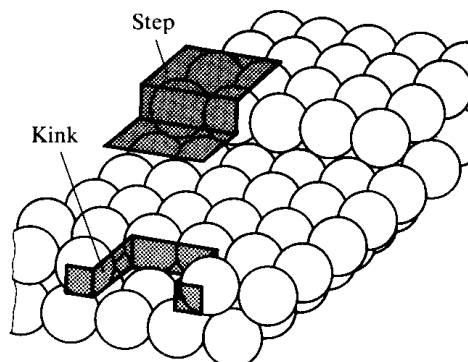
Een geactiveerd oppervlak kan gekarakteriseerd worden door de adsorptie van verschillende inerte en reactieve gassen. De adsorptie kan ofwel *fysisorptie* zijn, waarbij er geen nieuwe chemische binding wordt gevormd, ofwel *chemisorptie*, waarbij er chemische bindingen tussen het substraat en het oppervlak worden gevormd. De fysisorptie van gassen zoals stikstof bij lage temperatuur is nuttig om de totale oppervlakte van een vaste stof te bepalen, terwijl chemisorptie wordt gebruikt om het aantal blootgestelde actieve sites te bepalen. Zo kan via de dissociatieve chemisorptie van H₂ door platinadeeltjes op een drager het aantal aan het oppervlak liggende platina-atomen worden gemeten.

De interactie van kleine moleculen met metaaloppervlakken is gelijkaardig met de interactie van deze moleculen met metaalcomplexen in een lage oxidatietoestand. Een groot aantal metalen zijn in staat om door chemisorptie CO-moleculen aan hun oppervlak te binden, maar heel wat minder metalen zijn in staat om N₂-moleculen door chemisorptie te binden, net zoals er heel wat meer metalen in staat zijn om carbonylcomplexen dan distikstofcomplexen te vormen. Bovendien komen aan metaaloppervlakken zowel eindstandige als brugvormende

CO-moleculen voor, analoog met wat bij metaalcarbonylcomplexen voorkomt. De dissociatieve chemisorptie van H_2 is analoog met de oxidatieve additie van H_2 aan organometaalverbindingen.

Hoewel adsorptie noodzakelijk is om een heterogeen katalyseproces te laten verlopen, mag de adsorptie echter niet te sterk zijn. Anders worden de actieve sites blijvend geblokkeerd en kan er geen verdere reactie meer optreden. Deze factor is de reden waarom slechts een beperkt aantal metalen efficiënte katalysatoren zijn.

De actieve sites van heterogene katalysatoren zijn niet allen structureel gelijkaardig. Zo komen verschillende types van sites voor op het oppervlak van laag-kristallijne vaste stoffen zoals γ -alumina of een niet-kristallijne vaste stof zoals silicagel. Zelfs kristallijne metaaldeeltjes zijn niet uniform. Bij een kristallijne vaste stof komen aan het oppervlak meer dan één type van kristallografische vlakken voor, en elk van deze kristallografische vlakken heeft een eigen dichtheid van atomen aan het oppervlak. Bovendien vertonen kristaloppervlakken vaak onregelmatigheden zoals treden of kronkels (Figuur 7.13).



Figuur 7.13. Schematische voorstelling van onregelmatigheden bij kristaloppervlakken zoals treden en kronkels.

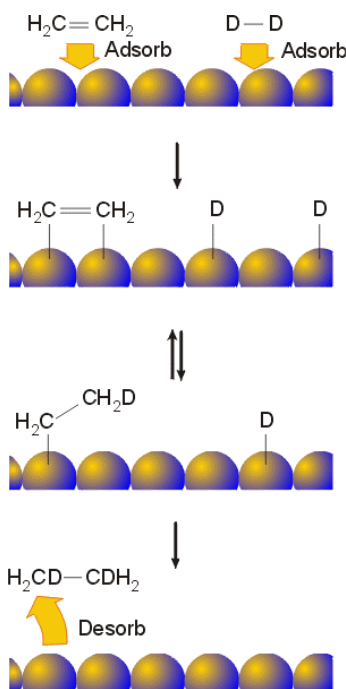
7.3.2.2 Migratie aan het oppervlak

Er zijn heel wat aanwijzingen dat moleculen of atomen die door chemisorptie aan een oppervlak zijn gebonden, zich door diffusie over dit oppervlak kunnen verplaatsen. Zo is het bekend dat geadsorbeerde H-atomen en CO-moleculen zich over het oppervlak van metaaldeeltjes kunnen bewegen. Deze mobiliteit is belangrijk voor katalytische reacties, omdat het toelaat dat atomen of moleculen elkaar naderen.

7.3.3 Hydrogenering van alkenen

Een mijlpaal in de heterogene katalyse was de waarneming door *Paul Sabatier* in 1900 dat nikkel de hydrogenering van alkenen katalyseert. De ontdekking gebeurde bij toeval, aangezien Sabatier probeerde om $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ te synthetiseren in analogie met de synthese van $\text{Ni}(\text{CO})_4$ door Mond. Wanneer hij echter etheen over nikkel leidde, detecteerde hij ethaan. Zijn nieuwsgierigheid werd aangewakkerd. Nadat Sabatier waterstofgas met etheen mengde, verkreeg hij ethaan in een goede opbrengst. Kort hierna werden al de eerste industriële toepassingen ontwikkeld.

Men denkt dat de hydrogenering van alkenen op dragergebonden metaaldeeltjes op een gelijkaardige manier verloopt als met metaalcomplexen. Zoals in Figuur 7.14 voorgesteld, worden H_2 -moleculen die door chemisorptie zijn gebonden eerst dissociatief ontbonden. De H-atomen migreren vervolgens naar een geadsorbeerd etheemolecule, waarbij ze een aan het oppervlak gebonden alkylgroep vormen en tenslotte een verzadigde koolwaterstof. Wanneer etheen met D_2 wordt gehydrogeneerd op platina, toont het eenvoudig mechanisme uit Figuur 7.14 aan dat het product $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{D}$ moet zijn. Er wordt echter een hele waaier aan $\text{C}_2\text{H}_n\text{D}_{6-n}$ ethaanmoleculen waargenomen. Daarom wordt de centrale stap in Figuur 7.14 als omkeerbaar geschreven. De snelheid van de omgekeerde reactie is groter dan de snelheid waarmee het ethaanmolecule wordt gevormd. Het ethaanmolecule wordt in de laatste stap gedesorbeerd.



Figuur 7.14. Schematische voorstelling van de hydrogenering van etheen met deuterium op een metaaloppervlak.

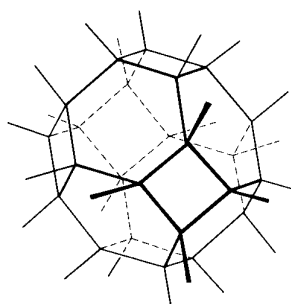
7.3.4 Zeolieten

Zeolieten zijn voorbeelden van uniforme katalysatoren. Zeolieten zijn een subklasse van zogenaamde “*moleculaire zeven*”. Deze kristallijne aluminosilicaten hebben open structuren met openingen van moleculaire afmetingen. Omdat de holten door de kristalstructuur worden bepaald, zijn ze zeer regelmatig en met goed-gedefinieerde afmetingen. De openingen tot deze holten verschillen van type tot type zeoliet, maar de kleinste openingen in de kristalstructuur zijn typisch tussen 3 en 10 Å. Zeolieten zijn in staat om moleculen te absorberen die klein genoeg zijn om door de openingen naar binnen te diffunderen, maar grotere moleculen worden uitgesloten. Hierdoor kunnen zeolieten of moleculaire zeven in het algemeen gebruikt worden om moleculen van verschillende groottes te scheiden. Deze selectiviteit, in combinatie met de katalytische sites binnen in de holtes, zorgen voor een mogelijke controle van katalytische processen die onmogelijk is bij silicagel of γ -alumina, waarbij de moleculen gevangen zitten in de onregelmatige gaten tussen de kleine vaste deeltjes. Zeolieten worden gebruikt voor vorm-selectieve heterogene katalyse. Heterogene katalyseprocessen op basis van zeolieten zijn van groot belang in de petrochemie.

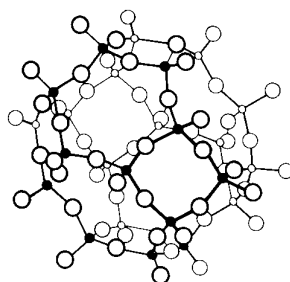
Naast de in de Natuur voorkomende zeolieten bestaan er heel wat synthetische zeolieten met specifieke holtegroottes en met specifieke chemische eigenschappen binnen in de holtes. Deze synthetische zeolieten kunnen soms bij atmosferische druk worden gesynthetiseerd, maar vaker worden ze gemaakt bij hoge drukken in een autoclaaf. De open structuren schijnen zich in het reactiemengsel te vormen rond gehydrateerde kationen of andere grote kationen zoals kwaternaire ammoniumionen, R_4N^+ . Zo kan bijvoorbeeld een zeoliet worden verkregen door colloïdale silica met een waterige oplossing van tetrapropylammoniumhydroxide te verhitten bij temperaturen tussen 100 en 200 °C in een autoclaaf. Dit microkristallijn product, dat de typische samenstelling $\{[N(C_3H_7)_4][OH]\}(SiO_2)_{48}$ heeft, kan in een zeoliet worden omgezet door het organische materiaal van het kwaternaire ammoniumion bij 500 °C in lucht weg te branden. Aluminosilicaten worden gemaakt door alumina met een grote specifieke oppervlakte aan het mengsel met de startreagentia toe te voegen.

Een brede waaier aan zeolieten met variërende groottes van de holten en van de openingen tot de holtes kunnen verkregen worden. Hun structuren zijn gebaseerd op de MO_4 -eenheden die bij benadering tetraëdrisch zijn, met vooral SiO_4 - en AlO_4 -eenheden. Omdat zeolietstructuren vaak zeer vele van deze tetraëdrische bouwstenen bevatten, heeft men de gewoonte om de polyedrische voorstelling achterwege te laten ten voordele van een grafische voorstelling die de nadruk legt op de posities van de silicium- en de aluminiumatomen. In deze voorstelling liggen de Si- en Al-atomen op het snijpunt van vier lijnsegmenten en een brug gevormd door een O-atoom ligt op het lijnsegment. Het voordeel van de

netwerkvoorstelling is dat het een duidelijk beeld geeft van de holtes (kooien) en de kanalen binnen in de zeoliet (Figuren 7.15-7.16).

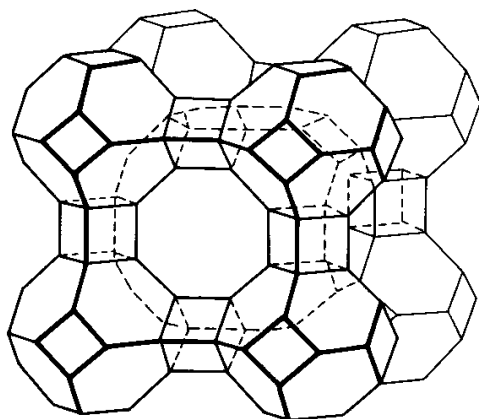


Figuur 7.15. Netwerkvoorstelling van een getrunkeerde octaëder. De trunkatie werd loodrecht op de viertallige assen van de octaëder uitgevoerd.



Figuur 7.16. Positie van de atomen in de netwerkvoorstelling van een zeolietstructuur.

Een belangrijke klasse van zeolieten is op de *sodalietkooi* gebaseerd. Deze kooi bestaat uit een getrunkeerde octaëder (Figuur 7.15). Een getrunkeerde octaëder wordt gevormd door elk hoekpunt van een octaëder af te snijden. Deze trunkatie laat vierkante vlakken achter op de plaats van de hoekpunten en de driehoeksvlakken van de octaëder worden in regelmatige zeshoeken omgezet. De verbinding staat bekend als “*zeoliet type A*” en bestaat uit sodalietkooien die met elkaar verbonden zijn door middel van O-bruggen tussen de vierkantsvlakken (Figuur 7.16). Acht van zulke sodalietkooien zijn geschikt volgens een kubisch patroon. Hierbij wordt er een grote centrale holte gevormd, die men de α -kooi noemt. De α -kooien delen achthoekige vlakken, met een open diameter van 4,20 Å. Bijgevolg kunnen water of andere kleine moleculen door de achthoekige vlakken diffunderen en de centrale holte vullen. De achthoekige vlakken zijn echter te klein om moleculen met een van der Waals diameter van meer dan 4,20 Å door te laten.



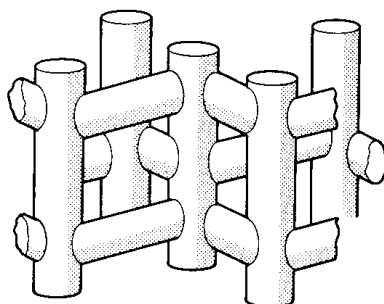
Figuur 7.16. Netwerkvoorstelling van een type-A zeoliet. Merk de sodalietkooien (getrunceerde octaëders), de kleine kubische holten tussen de sodalietkooien en de centrale superholte op.

De lading van een aluminosilicaatzeoliet wordt geneutraliseerd door kationen die zich binnenin de holtes bevinden. In een type A zeoliet, zijn natriumionen aanwezig en de formule van de zeoliet is $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Een groot aantal andere ionen, met inbegrip van *d*-blok metaalionen en ammoniumionen kunnen door middel van ionenuitwisseling in de zeoliet worden gebracht. Zeolieten worden daarom ook gebruikt om water te ontharden en als component voor waspoeders om twee- en driewaardige metaalionen te verwijderen die de efficiëntie van het detergent doen dalen.

Bovenop de controle van de eigenschappen door selectie van een zeoliet met een geschikte grootte van de centrale holte en de toegang tot de holte, kan een zeoliet geselecteerd worden op basis van zijn affiniteit voor polaire en niet-polaire moleculen. Aluminosilicaatzeolieten bevatten altijd ladingscompenserende ionen en hebben een grote affiniteit voor polaire moleculen zoals H_2O of NH_3 . Daarentegen hebben de zeolieten die voor een groot gedeelte uit zuiver silica bestaan geen netto elektrische lading en ze zijn niet-polair en zelfs in zekere mate hydrofoob. Een andere groep van hydrofobe zeolieten is gebaseerd op het aluminiumfosfaatnetwerk. Aangezien AlPO_4 isoelektronisch met Si_2O_4 is, is het netwerk overeenkomstig niet geladen.

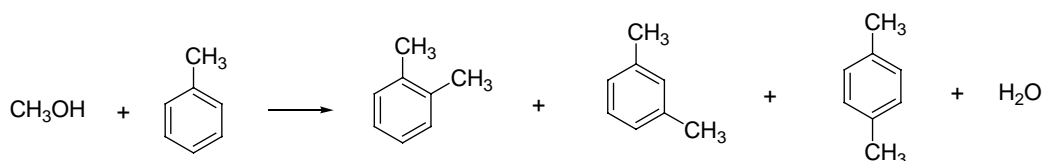
ZSM-5 is een synthetische aluminosilicaatzeoliet met een hoog siliciumgehalte en een heel laag aluminiumgehalte. De formule van ZSM-5 is $\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. De zeoliet was ontwikkeld als katalysator in de onderzoekslaboratoria van Mobil Oil; de initialen staan voor *Zeolite Socony-Mobil*. ZSM-5 bestaat een driedimensionaal netwerk van elkaar snijdende kanalen (Figuur 7.17). ZSM-5 is een heel poreus materiaal en het heeft een in

elkaar lopende tweedimensionale poriënstructuur. De zeoliet heeft twee types van poriën, die elk door 10-ledige zuurstofhoudende ringen worden gevormd. Een eerste type van poriën is langwerpiger met een doorsnede van 5,1 bij 5,6 Å. Het tweede type van poriën snijdt de langwerpige poriën onder rechte hoeken in een zigzagpatroon en deze poriën hebben een doorsnede van 5,4 bij 5,6 Å. Het eerste type van poriën heeft bijgevolg een ellipsvormige doorsnede, terwijl het tweede type van poriën meer cirkelvormig is. Zoals ook het geval is met andere aluminosilicaatkatalysatoren, vertonen de aluminiumsites van ZSM-5 grote Lewiszuurheid.

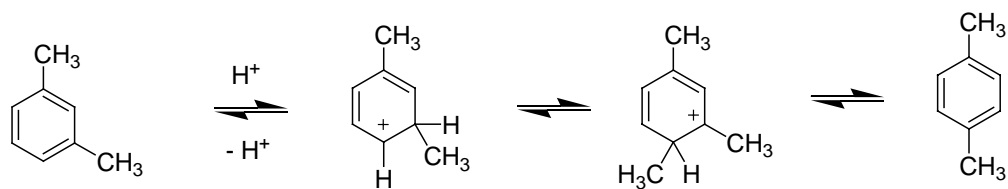


Figuur 7.17. De structuur van de zeoliet ZSM-5 bestaat uit elkaar snijdende kanalen die door de kristalstructuur bepaald worden. De buizen in dit diagram geven de driedimensionale structuur van de kanalen weer.

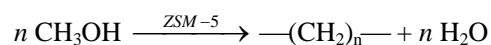
De ZSM-5 zeoliet wordt als katalysator gebruikt in de petrochemie voor de omvorming van koolwaterstoffen, bijvoorbeeld bij de synthese van *para*-xyleen (1,4-dimethylbenzeen). Verschillende isomeren van xyleen worden gevormd tijdens de alkyleringsreactie tussen toluen en methanol:



De diffusiesnelheid doorheen de kanalen van de zeoliet is verschillend voor de drie isomeren. De diffusiesnelheid is het grootst voor *para*-xyleen. De twee andere isomeren, *meta*-xyleen en *ortho*-xyleen, hebben meer moeite om door de poriën van de zeoliet te geraken dan *para*-xyleen en diffunderen daarom trager door de zeoliet. Hierdoor is er voldoende tijd om de twee isomeren in *para*-xyleen om te zetten. Bovendien is de oriëntatie van de intermediairen in de zeoliet zodanig dat de vorming van *para*-xyleen wordt begunstigd. De zure sites in de zeoliet promoten de vorming van carbokationen. De isomerisatie van *meta*-xyleen tot *para*-xyleen verloopt volgens de volgende reactiestappen:



Mobil heeft een methode ontwikkeld om methanol in benzine met een hoog octaangehalte om te zetten: het *MTG-proces* (*methanol-to-gasoline process*). Deze methode maakt gebruik van ZSM-5 als katalysator. De details van het reactiemechanisme zijn nog niet heel duidelijk, maar de totale reactie kan als volgt worden geschreven:

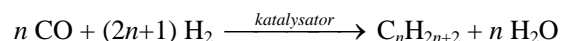


Men neemt aan dat er in de ZSM-5 gekatalyseerde omzetting van methanol in benzine drie essentiële stappen optreden: ethervorming, initiële C-C bindingsvorming en aromatisering door H-transfer. In een eerste stap wordt methanol door dehydratatie in dimethylether omgezet. In volgende stappen wordt dimethylether in koolwaterstoffen omgezet, waarbij er eerst lichtere alkenen ontstaan die geleidelijk tot alkanen en aromatische koolwaterstoffen worden gevormd. De ZSM-5 katalysator is uniek omwille van zijn poriëngrootte, die gelegen is tussen deze van de grootste en de kleinste zeolieten, en omwille van de met elkaar verbonden kanalen. De poriëngrootte is juist geschikt voor « benzinemoleculen ». De insertie van de methyleengroepen blijft verdergaan tot het molecule zo groot wordt dat het de holte waarin het zich bevindt volledig opvult. Hierdoor stopt de groei van het molecule plots bij de C_{10} -verbinding, en er worden slechts zeer weinig moleculen met meer dan 10 koolstofatomen gevormd. Dit is een zeer efficiënt proces: meer dan 99% van de methanolmoleculen worden wordt bij een eerste passage over de zeoliet omgezet, en 75% van de gevormde moleculen

hebben een moleculaire massa die hen voor gebruik als benzine geschikt maakt (i.e. moleculen met meer dan 5 koolstofatomen).

7.3.5 Fischer-Tropsch-proces

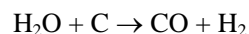
Het oudste proces om synthetische benzine te bereiden is het *Fischer-Tropsch-proces* dat in 1923 werd ontwikkeld. Via het proces wordt *synthesegas* (zie 7.3.6) in koolwaterstoffen omgezet. Aangezien synthesegas uitgaande van steenkool kan verkregen worden, is het Fischer-Tropsch-proces in feit een methode om steenkool in benzine om te zetten. Duitsland maakte tijdens de Tweede Wereldoorlog gebruik van synthetische benzine die via het Fischer-Tropsch-proces was verkregen. *South African Synthetic Oil Limited* (SASOL) heeft momenteel verscheidene fabrieken die volgens het Fischer-Tropsch-proces functioneren in werking. De algemene reactie van het Fischer-Tropsch-proces is:



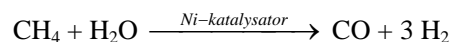
Alcoholen en alkenen zijn ook primair gevormde reactieproducten, maar ze worden niet in bovenstaande vereenvoudigde reactieschema weergegeven. Het reactiemechanisme is heel gecompliceerd en alle details zijn nog niet bekend. De reactie kan gezien worden als een reductieve polymerisatie van koolstofmonoxide met waterstofgas als reductans. Vele heterogene katalysatoren zoals metallisch ijzer of kobalt op γ -alumina zijn in staat om het proces te katalyseren. Men veronderstelt dat koolstofmonoxide op het katalytisch oppervlak dissocieert ter vorming van carbiden en dat deze carbiden vervolgens worden gehydrogeneerd ter vorming van aan het oppervlak gelegen carbenen (CH_2). Carbeeninsertie in de metaalwaterstofbinding geeft een methylgroep die tijdens de propagatiestap carbeeninsertie kan ondergaan. De koolwaterstoffen die tijdens het Fischer-Tropsch-proces worden gevormd vertonen een grotere spreiding van moleculaire massa's dan de producten die via het MTG-proces van Mobil worden verkregen. Zo worden er ook smeeroliën gevormd. Daarom moet men de productstroom van het Fischer-Tropsch-proces nog aan een kraakproces of omvormingsproces onderwerpen om de opbrengst aan benzine te maximaliseren.

7.3.6 Synthesegas

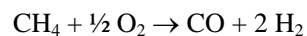
Synthesegas is een mengsel van H_2 en CO dat ook *syngas* wordt genoemd. Synthesegas wordt gebruikt als startproduct in heel wat industriële processen. Voorbeelden zijn het hydroformyleringsproces om alkenen in alcoholen en aldehyden om te zetten, de synthese van methanol uitgaande van methaan, het Monsanto-proces om methanol in azijnzuur om te zetten en het Fischer-Tropsch-proces. Synthesegas wordt ook gebruikt als waterstofbron voor de ammoniaksynthese (Haber-Bosch-proces). Het eerste H_2/CO -mengsel van commercieel belang werd verkregen door de reactie van stoom met roodgloeiende cokes:



Omwille van zijn oorsprong, stond dit mengsel als *watergas* bekend. In de 19de eeuw werd watergas vaak voor binnenhuisverlichting met gaslampen gebruikt, maar dit was niet zonder gevaar omwille van de extreme giftigheid van koolstofmonoxide. Tegenwoordig wordt synthesegas gewoonlijk geproduceerd uitgaande van methaan afkomstig van aardgas, eerder dan uitgaande van steenkool. Bij matige drukken (10-20 atm) en hoge temperaturen (rond 850 °C) reageert methaan met stoom over een nikkelkatalysator ter vorming van synthesegas:

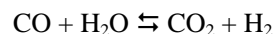


Deze reactie is endotherm. Methaan kan ook gedeeltelijke oxidatie met zuurstofgas ondergaan:



Deze reactie is exotherm en de vrijgezette warmte kan gebruikt worden om de endotherme reactie tussen methaan en water te laten verlopen.

De verhouding tussen waterstof en koolstofmonoxide in watergas kan veranderd worden met de *watergasshiftreactie*, die door verschillende types van heterogene en homogene katalysatoren gekatalyseerd wordt:



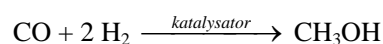
Er zijn redenen waarom men de waterstofgasconcentratie wenst te veranderen. Ten eerste is waterstofgas een veelzijdigere grondstof voor de chemische industrie dan watergas. Ten tweede, aangezien kleine organische moleculen ruwweg vier keer zoveel waterstofatomen dan

koolstofatomen bevatten, is een gasmengsel met een H₂/CO-verhouding van 2:1 een goed industrieel startproduct om organische moleculen te synthetiseren.

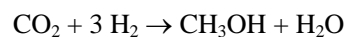
Er bestaat veel belangstelling om het proces met homogene katalysatoren te laten verlopen. Metaalcarbonylverbindingen zoals [HFe(CO)₄]⁻, [Rh(CO)₂I₂]⁻ en [Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺ zijn efficiënte homogene katalysatoren voor de watergasshiftreactie, alhoewel de details van het reactiemechanisme nog niet bekend zijn.

7.3.8 Methanolsynthese

Industrieel wordt methanol gesynthetiseerd door reactie van koolstofmonoxide en waterstof. Synthesegas is leverancier van beide startproducten en de watergasshiftreactie wordt gebruikt om een mengsel met de geschikte H₂/CO-verhouding voor methanolsynthese te verkrijgen (zie 7.3.7). De meest gebruikte katalysator voor de synthese van methanol is een mengsel van koper, zinkoxide en alumina. Deze katalysator werd voor het eerst toegepast door ICI in 1966. Bij een druk tussen 50 en 100 atm en een temperatuur van 250 °C kan het met een hoge selectiviteit de vorming van methanol uitgaande van koolstofmonoxide en waterstof katalyseren:



Merk op dat de productie van synthesegas door de reactie van methaan met water 3 mol waterstofgas produceert voor elke mol van koolstofmonoxide, terwijl de methanolsynthese slechts 2 mol waterstofgas voor elke mol koolstofmonoxide verbruikt. Er is dus in het synthesegasmengsel te veel waterstofgas aanwezig. In plaats van de mengverhouding van waterstofgas en koolstofmonoxide via de watergasshiftreactie aan te passen, kan men ook koolstofdioxide in de reactor injecteren. Dit koolstofdioxide zal met de overmaat waterstofgas reageren ter vorming van methanol:

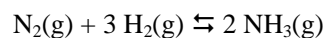


Methanol is een basisgrondstof voor vele belangrijke industriële processen, zoals het Monsanto-proces waarbij methanol tot azijnzuur wordt geoxideerd (zie 7.2.4).

7.3.8 Ammoniaksynthese

Het *Haber-Bosch-proces* maakt de directe synthese van ammoniak uitgaande van stikstofgas en waterstofgas mogelijk. Het is het meest economische stikstoffixeringsproces dat heden ten dage bekend is. Ammoniak is een belangrijke grondstof voor de chemische industrie waaruit een reeks belangrijke chemicaliën zoals salpeterzuur en ammoniumnitraat kan verkregen worden. Rond 1909 stelde de Duitse chemicus *Fritz Haber* vast dat stikstofgas uit de lucht kon reageren met waterstofgas tot ammoniak onder extreem hoge drukken en bij matige temperaturen in de aanwezigheid van een actieve katalysator. Deze reactie werd op industriële schaal mogelijk gemaakt door de chemisch ingenieur *Carl Bosch* (van BASF), en het resulterende proces staat bekend als *Haber-Bosch-proces* of het *ammoniaksyntheseprocess*. De eerste fabrieken die het Haber Bosch proces toepasten kwamen net voor het begin van de Eerste Wereldoorlog in productie. Na 1918 werden in vele andere landen gelijkaardige fabrieken gebouwd. Het Haber-Bosch-proces is één van de meest grootschalige en belangrijkste processen die momenteel in de chemische industrie worden toegepast. Het Haber-Bosch-proces levert een groot gedeelte van de gebonden stikstof die voor de bemesting in de landbouw vereist is.

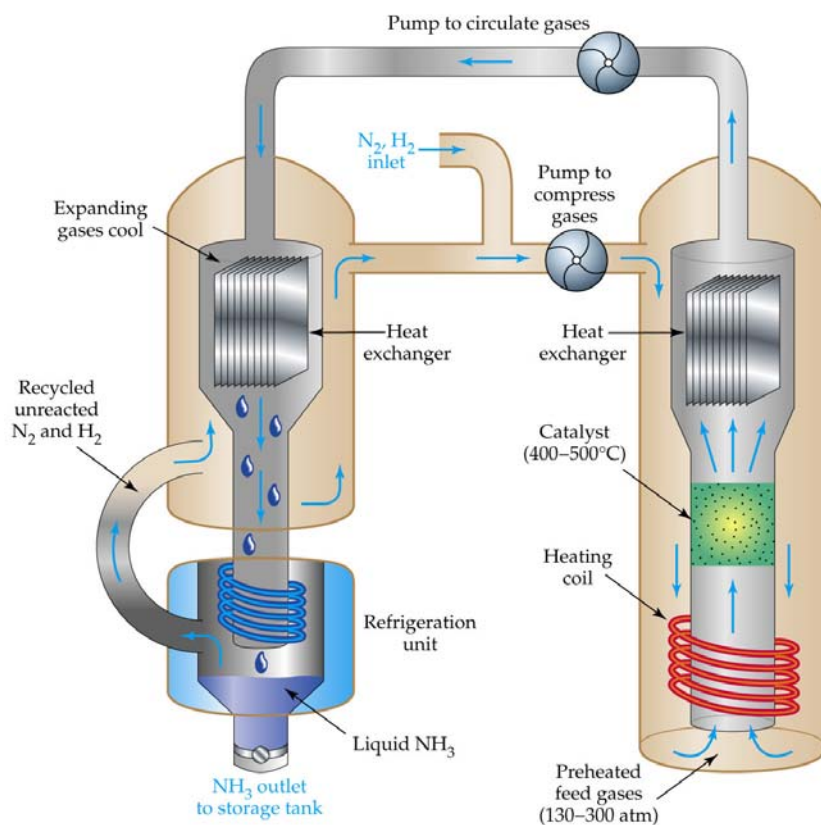
Stikstofgas wordt aan de lucht onttrokken en synthese gas is de bron van waterstofgas. Men laat stikstofgas en waterstofgas over een ijzerkatalysator reageren bij een druk van ca. 200 atm en een temperatuur van ca. 450 °C (Figuur 7.18):



De reactie tussen stikstof en waterstof is omkeerbaar, wat betekent dat bovenstaande reactie zowel in de voorwaartse als in de terugwaartse richting kan verlopen, naargelang de omstandigheden. De voorwaartse reactie is exotherm, waardoor ze warmte laat vrijkomen en bij lagere temperaturen wordt begunstigd. Een temperatuurstoename drijft de reactie in omgekeerde richting, wat een nadeel is als men ammoniak wil verkrijgen. Een temperatuursdaling doet echter ook de reactiesnelheid dalen en dit wenst men evenmin. Daarom moet de temperatuur zodanig gekozen worden dat de voorwaartse reactie tegen een redelijke snelheid opgaat, maar dat tegelijkertijd de snelheid van de terugwaartse reactie niet te groot wordt. Hoge drukken begunstigen de vorming van ammoniak (voorwaartse reactie), omdat er in de reactievergelijking minder moleculen in het rechterlid dan in het linkerlid van de reactie staan. Men zal daarom de ammoniaksynthese bij een zo hoog mogelijke druk als economisch haalbaar uitvoeren (hogedrukinstallaties zijn echter zeer duur). De katalysator heeft geen invloed op de ligging van het evenwicht, maar doet wel de reactiesnelheid

toenemen. Dit laat toe om de ammoniaksynthese bij lagere temperaturen uit te voeren, wat zoals hoger vermeld de vorming van ammoniak ten goede komt.

De eerste Haber-Bosch installaties gebruikten katalysatoren die op osmium of op uranium waren gebaseerd, omdat deze elementen de actiefste katalysatoren leverden. Tegenwoordig worden bijna uitsluitend veel goedkopere ijzerkatalysatoren gebruikt. De ijzerkatalysator wordt bereid door het ijzeroxide magnetiet (Fe_3O_4) bloot te stellen aan heet waterstofgas. Hierbij wordt een deel van het magnetiet tot metallisch ijzer gereduceerd en een deel van de zuurstof verwijderd. De katalysator behoudt echter tijdens de reductie zijn bulkvolume, zodat er een erg poreus materiaal wordt gevormd. De grote specifieke oppervlakte draagt bij tot de efficiëntie van de katalysator. Daarnaast bevat de katalysator een aantal andere componenten zoals calciumoxiden en aluminiumoxiden, die dienen als drager voor de poreuze ijzerkatalysator en die er voor zorgen dat de katalysator zijn grote specifieke oppervlakte onder de procesomstandigheden kan behouden. De katalysator bevat ook kalium, met als functie het verhogen van de elektronendichtheid van de katalysator, waardoor de activiteit van de katalysator groter wordt.



Figuur 7.18. Haber-Bosch-proces.

Uitgebreide studies naar het mechanisme van de ammoniaksynthese duiden aan dat de snelheidsbepalende stap onder normale procesomstandigheden de dissociatie van N_2 op het katalysatoroppervlak is. De N_2 -moleculen worden door chemisorptie op het katalysatoroppervlak gebonden. Het tweede reagens, H_2 , ondergaat veel gemakkelijker dissociatie op het metaaloppervlak. Een reeks van insertiereacties tussen de geadsorbeerde deeltjes leidt tot de vorming van NH_3 . Ammoniak wordt als een gas gevormd, maar het wordt vloeibaar bij koeling in de condensator bij de hoge procesdrukken. Bijgevolg wordt ammoniak als een vloeistof uit de procescyclus onttrokken. Het stikstofgas en waterstofgas dat niet weggereageerd is, wordt terug naar de reactor geleid.

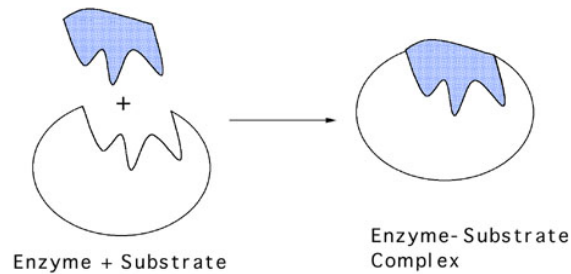
7.4 Katalyse door enzymen

Bijna alle chemische reacties in biologische systemen worden gekatalyseerd door macromoleculen, die men *enzymen* noemt. Sommige van deze reacties zoals de hydratatie van koolstofdioxide zijn eenvoudig. Andere zoals de replicatie van een geheel chromosoom zijn zeer ingewikkeld. Enzymen vertonen een zeer grote katalytische activiteit. Ze verhogen de reactiesnelheid vaak met een miljoenvoud of meer. *In vivo* treden chemische transformaties zelden tegen een waarneembare snelheid op als er geen enzym aanwezig is. Er zijn vele duizenden enzymen bekend. Een opmerkelijke vaststelling is dat bijna alle enzymen proteïnen zijn.

De structurele basiseenheden van *proteïnen* zijn aminozuren. Een α -aminozuur bestaat uit een aminogroep (NH_2), een carbonzuurgroep ($COOH$), een waterstofatoom en een bepaalde *R*-groep die gebonden zijn aan het α -koolstofatoom, dit is het koolstofatoom naast de carbonzuurgroep. De *R*-groep wordt vaak zijketen genoemd. In natuurlijke proteïnen komen 20 verschillende aminozuren voor, waarbij de zijketen varieert qua grootte, vorm, lading, mogelijkheid tot waterstofbrugvorming en chemische reactiviteit. Alle proteïnen in alle levende organismen, gaande van bacteriën tot mensen, zijn samengesteld uit deze set van slechts 20 aminozuren. Aangezien het α -koolstofatoom vier verschillende substituenten draagt, vertonen α -aminozuren optische activiteit. De twee spiegelbeeldvormen worden *L*-isomeer en *D*-isomeer genoemd. Enkel *L*-aminozuren komen in proteïnen voor.

In proteïnen is de α -carbonzuurgroep van een bepaald aminozuur via een *peptidebinding* met de α -aminogroep van een ander aminozuur verbonden. Vele aminozuren worden door peptidebindingen tot een niet-vertakte *polypeptideketen* verbonden. Een aminozeleenheid in een polypeptideketen wordt een *residu* genoemd. De meeste in de Natuur voorkomende polypeptideketens betreffen tussen 50 en 2000 aminozuren. Aangezien

de gemiddelde molecuulmassa van een aminozuur 110 g/mol bedraagt, is de molecuulmassa van de meeste polypeptideketens tussen 5500 en 220000 g/mol gelegen. Proteïnen hebben een goed-gedefinieerde driedimensionale structuur. Een ontronde of een willekeurig opgevouwen polypeptideketen vertoont geen biologische activiteit. Een proteïne dankt zijn functionaliteit aan zijn *conformatie*, wat de driedimensionale schikking van de atomen in een structuur is.



Figuur 7.19. Schematische voorstelling van het sleutel-slotmodel. Het substraat heeft een zodanige vorm zodat het exact past in de actieve site van het enzym, en er een enzym-substraatcomplex kan gevormd worden.

De eerste stap bij de werking van een proteïne is het binden van een ander molecule. Proteïnen zijn een klasse van macromoleculen die uniek zijn door hun vermogen om welbepaalde moleculen te herkennen en ermee te interageren. Deze herkenning en interactie is mogelijk omdat het proteïne oppervlakken en holten heeft met een vorm die complementair is aan de vorm van de substraatmoleculen (*sleutel-slotmodel*, zie Figuur 7.19). Door de grote variëteit aan zijketens op deze oppervlakken en in deze holten is het proteïne in staat om waterstofbruggen, elektrostatische bindingen en van der Waalsbindingen met andere moleculen aan te gaan. Bovendien kan de sterkte en de duur van deze interacties nauwkeurig worden gecontroleerd. Volgens het sleutel-slotmodel hebben de aminozuren die de actieve site van het proteïne vormen een vorm die exact complementair is aan de vorm van het substraat. Het substraat past in de actieve site zoals een sleutel in een overeenkomstig slot past. Dit model is heel nuttig om een visuele voorstelling te maken van de vorming van het enzym-substraatcomplex, wat een essentiële stap is in het katalyseproces van biochemische reacties. In werkelijkheid verschilt de vorm van de actieve site van vele enzymen in de vrije toestand echter van de complementaire vorm van het substraat. Als het substraat aan het enzym gebonden wordt, verandert de vorm van de actieve site zodanig dat deze wel complementair wordt aan deze van het substraat. Dit is het *geïnduceerde-fit-model*. Tegenwoordig wordt dit model vaak gebruikt om het substraatbindingsgedrag van vele verschillende enzymen te beschrijven. *Het katalytisch vermogen van enzymen is te danken*

aan hun vermogen om substraatmoleculen in juiste oriëntaties te binden en om de transitietoestanden tijdens het breken en vormen van nieuwe chemische bindingen te stabiliseren.

Ongeveer 30% van de enzymen hebben een metaalion in hun actieve site. Deze *metalloenzymen* katalyseren een grote variëteit aan reacties, gaande van zuurgekatalyseerde hydrolysereacties (uitgevoerd door *hydrolasen*), redoxreacties (uitgevoerd door *oxidasen*, *oxygenasen* en *nitrogenasen*) en vorming en omlegging van koolstof-koolstofbindingen (*synthethasen* en *isomerasen*). Een metalloenzyme kan optreden als een zure katalysator omwille van de Lewiszuurheid van het metaal of omwille van de Brønstedzuurheid van het ligand dat aan het metaalcentrum gecoördineerd is. Een metaalion in een metalloenzyme kan een rol vervullen die niet mogelijk is als het metaalion deel uitmaakt van een klein complex in oplossing. Zo kan de actieve site van een enzyme op een zodanige manier van de omgeving zijn afgeschermd dat hydratatie van het metaalion niet meer mogelijk is. Vele enzymen worden in hun werking *geassisteerd* door metaalionen zoals Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} en Mn^{2+} . In deze enzymen vertonen de metaalionen een actieve rol in de katalytische cyclus. Andere enzymen worden geactiveerd door metaalionen zoals Na^+ , K^+ , Ca^{2+} of Mg^{2+} . Bij *activering* wordt de vorm van het enzyme aangepast, maar het metaalion vervult geen actieve rol in de katalytische cyclus.

7.4.1 Enzymen die gebruik maken van zure katalyse

Het Zn^{2+} -ion is een heel algemeen Lewiszuur in biochemische processen, en het is daarom interessant om na te gaan waarom de natuur gebruik maakt van Zn^{2+} , eerder dan van andere kleine tweewaardige ionen zoals Mg^{2+} of Cu^{2+} . Een verschilpunt tussen deze ionen is dat Zn^{2+} een zachter Lewiszuur dan Mg^{2+} is, zodat Zn^{2+} beter in staat is om te binden aan de N-donoratomen van biomoleculen. Het Cu^{2+} -ion is eveneens een zacht ion. In tegenstelling tot zink, heeft koper ook een gemakkelijk toegankelijke oxidatietoestand +1, waardoor er redoxreacties mogelijk zijn die het biochemisch gedrag van Cu^{2+} gecompliceerder maken. Een ander punt is dat katalyse meestal een herschikking van atomen inhoudt. Dit maakt dat voor snelle reacties metaalionen vereist zijn die weliswaar de liganden structureel kunnen beïnvloeden, maar die toch liganden snel kunnen binden en weer loslaten. Zn^{2+} -complexen zijn labielier dan de overeenkomstige complexen van Mg^{2+} en Ni^{2+} . Bovendien zijn geometrische herschikkingen van de liganden gemakkelijk te verwezenlijken in Zn^{2+} -complexen, maar niet in de overeenkomstige Mg^{2+} - of Cu^{2+} -complexen. Het enige ion dat voldoende op Zn^{2+} lijkt om voor gebruik in biochemische systemen met Zn^{2+} in competitie te treden, is Cd^{2+} . Cadmium is echter een veel zeldzamer element dan zink en is bijgevolg veel

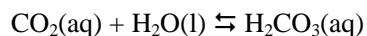
minder beschikbaar voor incorporatie in enzymen dan zink. De unieke eigenschappen van zink worden in Tabel 7.1 samengevat.

Tabel 7.1. Speciale eigenschappen van zink

-
1. Meer beschikbaar dan Ni, Cd, Fe, Cu
 2. Vormt stabielere complexen dan Mn^{2+} en Fe^{2+}
 3. Vertoont snellere liganduitwisseling dan Ni^{2+} en Mg^{2+}
 4. Niet redox-actief, in tegenstelling tot Cu^{2+} en Fe^{2+}
 5. Meer flexibelere coördinatie dan Ni^{2+} en Mg^{2+}
 6. Sterk Lewiszuur. Onder de M^{2+} -ionen, is enkel Cu^{2+} sterker.
-

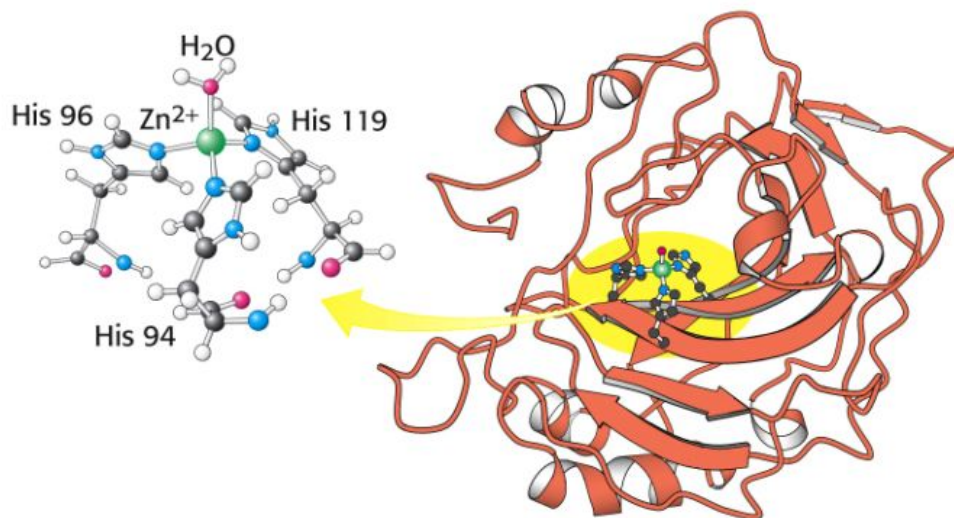
7.4.1.1 Koolzuuranhydrase

Het zink(II)-houdende enzyme *koolzuuranhydrase* is een goed gekarakteriseerd en representatief voor een familie van belangrijke hydrolasen (Figuur 7.20). *Koolzuuranhydrase* is een enzyme uit een set van hydrolytische enzymen. De twee andere zijn *carboxypeptidase*, dat zorgt voor de afsplitsing van aminozuren van proteïnen, en *alkalisch fosfatase*, dat een enzyme voor de fosfaatesterhydrolyse is. Koolzuuranhydrase komt voor onder de vorm van iso-enzymen, die genetisch verschillende vormen zijn, en ze worden door de Romeinse cijfers I-VII aangeduid. Koolzuuranhydrase heeft als eenvoudige, maar belangrijke functie om de hydratatie en dehydratatie van koolstofdioxide te katalyseren:

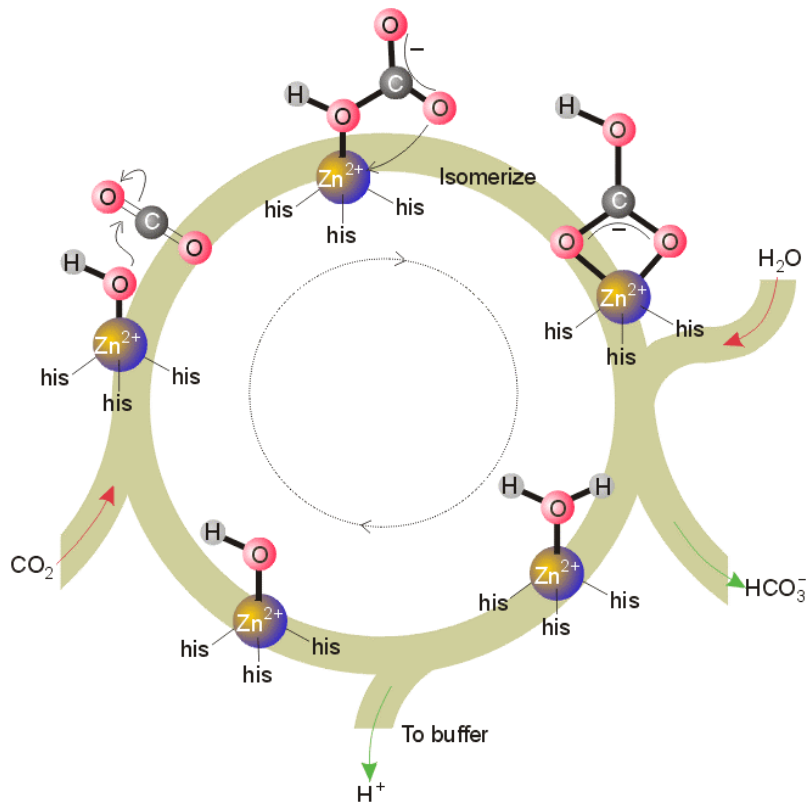


Koolzuuranhydrase wordt gebruikt om de pH in de nieren te regelen tijdens de filtratie van urine uit het serum. Koolzuuranhydrase is een enzyme met een zeer grote katalytische activiteit: het enzyme versnelt de hydratatie en dehydratatie van koolstofdioxide met een factor van meer dan één miljoen. Een deel van deze grote katalytische activiteit is te verklaren door de actie van een Zn^{2+} -ion dat gecoördineerd is aan de imidazoolgroepen van de histidine-residu's in het enzyme. Het Zn^{2+} -ion is vier-gecoördineerd, waarbij de liganden de imidazoolstikstoffen van drie histidinegroepen zijn en het vierde ligand een watermolecule of een hydroxide-ion. Het Zn^{2+} -ion is gelokaliseerd onderaan een diepe kloof, ongeveer 15 Å onder het oppervlak van het enzyme. In de nabijheid van de zinksite bevindt zich een groep van aminozuurzijgroepen die in staat zijn om koolstofdioxide te herkennen en te binden. De

snelheden van de voorwaartse en de terugwaartse reactie van de CO_2 -hydratatie nemen toe als de pH stijgt. Deze waarneming leidde tot het voorstel dat het watermolecule dat aan het Zn^{2+} -ion gebonden is, snel in een hydroxide-ion wordt omgezet, en dit hydroxide-ion bevindt zich in een geschikte positie om het naburig gebonden koolstofdioxidemolecule aan te vallen. Het Zn^{2+} -ion helpt mee om het CO_2 -molecule in de juiste positie te brengen en zorgt voor een zeer grote plaatselijke concentratie aan OH^- -ionen, die dienen als nucleofiel ten opzichte van CO_2 . De mechanistische cyclus wordt in Figuur 7.21 getoond. De cyclus start met de aanval van het koolstofatoom van CO_2 door het OH^- -ligand dat aan Zn^{2+} gebonden is. Er wordt een transitietoestand met een vijf-gecoördineerd Zn^{2+} -ion gevormd. Hierbij coördineert een zuurstofatoom van HCO_3^- aan het Zn^{2+} -ion. Na omlegging wordt het HCO_3^- -ligand door H_2O verplaatst. Deprotonering van het aan het Zn^{2+} -ion gecoördineerde H_2O -molecule regeneert het OH^- -ligand, dat vervolgens een ander CO_2 -molecule kan aanvallen. De katalytische cyclus kan dan opnieuw doorlopen worden. In het katalytische proces wordt een proton gegenereerd dat kan gebruikt worden om de pH te regelen tijdens de werking van de nieren.



Figuur 7.20. Structuur van koolzuuranhydrase (rechts) en de coördinatie van het Zn^{2+} -ion in zijn actieve site (links).



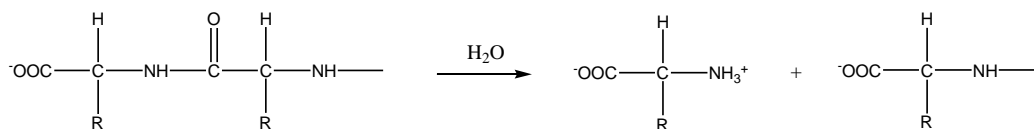
Figuur 7.21. Katalytisch mechanisme van koolzuuranhydrase.

Koolzuuranhydrase is zoals andere enzymen een actieve katalysator omdat het in staat is om de reagentia in elkaars nabijheid te brengen en hun relatieve oriëntatie te optimaliseren. Een ander hulpmiddel dat vaak in katalytische cycli wordt teruggevonden is het gebruik van geladen groepen of metaalionen om de substraatmoleculen te polariseren en om transitietoestanden te stabiliseren. Sommige enzymen zijn in staat om covalente bindingen met substraatmoleculen te vormen.

7.4.1.2. Carboxypeptidasen

De cel maakt gebruik van een hydrolysereactie om een proteïne tot zijn samenstellende aminozuren af te breken. Een proteïne reageert met een watermolecule ter vorming van een aminozuur en een nieuw, kleiner proteïne. Het enzyme *carboxypeptidase A* wordt door de alvleesklier (pancreas) afgescheiden en wordt gebruikt om de hydrolyse van proteïnen te versnellen. Dit enzyme is een tweede voorbeeld van een zinkhoudend enzyme.

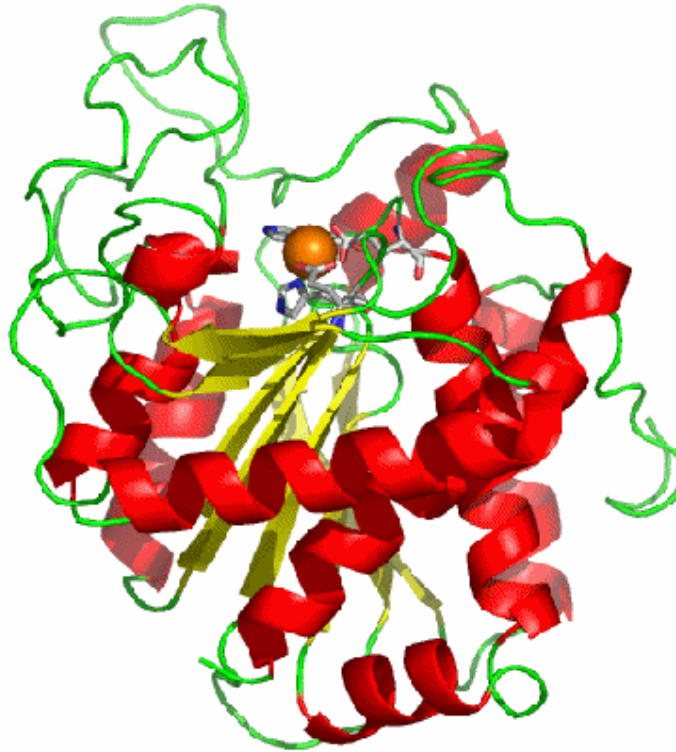
De functie van carboxypeptidase is de katalytische hydrolyse van een peptidebinding die zich bevindt naast het C-uiteinde van een polypeptideketen:



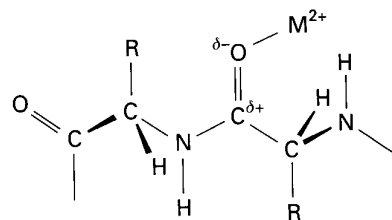
Deze reactie verloopt het vlotst als de R-groep van het C-eindstandig aminozuur een volumineuze alifatische of een aromatische zijketen is. Een goed bestudeerd voorbeeld is *carboxypeptidase A* uit de alvleesklier van runderen (*bovine pancreatic carboxypeptidase A*), dat samengesteld is uit 307 aminozuren in een enkelvoudige polypeptideketen die één Zn^{2+} -ion per molecule bindt. Het wordt een *carboxy*-peptidase genoemd, omdat de belangrijkste groep voor het katalyseproces de carboxylaatgroep van een glutaminezuur is. Het is een *exo*-peptidase, wat betekent dat het de C-eindstandige aminozuren van een proteïne hydrolyseert.

In Figuur 7.22 wordt de structuur van het carboxypeptidase A schematisch weergegeven. Het enzyme neemt een compacte, globulaire vorm aan, die gebieden met zowel α -helices als β -platen bevat. De globulaire vorm bevat echter ook een holte waarin het substraat past. Dit gebied is de actieve site van het enzyme. Het Zn^{2+} -ion bevindt zich op de bodem van een holte die open is naar het oppervlak van het enzyme toe. Het Zn^{2+} -ion is viergecoördineerd. De vier donoratomen van de liganden komen van twee histidineresidu's van het proteïne (His-69 en His-196), van een glutaminezuurresidu (Gly-72) dat via een zuurstofatoom coördineert, en van een watermolecule. De getallen duiden de specifieke aminozuren in de polypeptideketen aan, waarbij de nummering start van het N-uiteinde. De coördinatiepolyeder van het Zn^{2+} -ion is een verstoorde tetraëder. Een tweede watermolecule vult de enzymeholte die zich op ca. 3,50 Å van het Zn^{2+} -ion bevindt. Carboxypeptidase A illustreert het geïnduceerde-fit-model mooi, omdat de geometrie van de actieve site aanzienlijk verandert als het substraat gebonden wordt. Als het proteïnesubstraat zich aan het carboxypeptidase bindt, sluit de actieve site zich rond het proteïne. Structurele gegevens wijzen op een aanzienlijke verplaatsing van het tyrosine-residu 248 naar de actieve site tijdens het binden van het substraat. Zoals reeds boven vermeld treedt de hydrolyse van de peptidebinding bij voorkeur op als het eindstandige aminozuurresidu een aromatische of een volumineuze alifatische groep bevat. Het Zn^{2+} -ion dat stevig in de nabijheid van de actieve site aan het enzyme is gebonden, helpt bij de hydrolyse. Juist zoals bij het beter gekarakteriseerde koolzuuranhydrase, zorgt coördinatie van watermoleculen aan het Zn^{2+} -ion voor een sneller evenwicht tussen H_2O en het nucleofiel OH^- . Daarnaast doet het Zn^{2+} -ion ook

dient als Lewiszuurkatalysator door coördinatie aan de carbonylgroep van de peptidebinding. Hierdoor wordt de elektronendichtheid van het koolstofatoom verlaagd en wordt het koolstofatoom gevoeliger voor aanval door OH-ionen en zal hydrolyse worden gepromoot (Figuur 7.23).



Figuur 7.22. Structuur van carboxypeptidase A uit de alvelesklier van het rund.

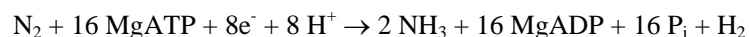


Figuur 7.23. Coördinatie van een zinkion aan de carbonylgroep van een peptidebinding. Dit resulteert in een verlaging van de elektronendichtheid van het koolstofatoom van de carbonylgroep.

7.4.2 Biologische stikstoffixering

De groei en reproductie van vele organismen wordt beperkt door de beschikbaarheid van opneembaar stikstof, die op zijn beurt beperkt wordt door de mogelijkheden van de organismen om verschillende vormen van stikstof te gebruiken. Alle organismen zijn in staat om ammoniak (NH_3) om te zetten naar organische stikstofverbindingen, zijnde verbindingen met koolstof-stikstofbindingen. Een beperkter aantal organismen zijn in staat om ammoniak te synthetiseren uit de veel ruimer beschikbare vormen van anorganische stikstof, namelijk distikstof (N_2) en nitraationen (NO_3^-). De reductie van distikstof tot ammoniak noemt men de *biologische stikstoffixering*. Hoewel distikstofgas ongeveer 80% van de atmosfeer van de aarde vormt, zijn slechts enkele organismen in staat om distikstof tot ammoniak te reduceren: vrij in de bodem levende micro-organismen zoals *Klebsiella* en *Azotobacter*, cyanobacteriën (blauwgroene algen), en symbiotische nodules op de wortels van groenten zoals bonen en erwten die geïnfecteerd zijn door bepaalde bacteriën van het genus *Rhizobium*. Men schat dat de jaarlijkse door micro-organismen gefixeerde hoeveelheid distikstof 2×10^{11} kg bedraagt.

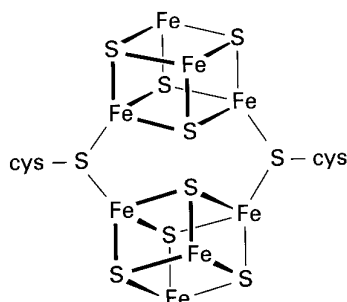
De drievoudige $\text{N}\equiv\text{N}$ binding heeft een bindingsenergie van 940 kJ/mol en is heel bestendig tegen chemische aanval. Antoine Lavoisier heeft destijds stikstof "azote", wat betekent "zonder leven", genoemd omdat stikstof weinig reactief is en de verbranding niet onderhoudt. Het industrieel proces voor de stikstoffixering werd op punt gesteld door de Duitse chemicus Fritz Haber en de Duitse chemisch ingenieur Carl Bosch (het *Haber-Bosch-proces*, zie hoger). Omdat er in de biosfeer geen hoge drukken en temperaturen voorkomen, heeft de natuur een totaal verschillende en meer ingewikkelde route ontwikkeld om ammoniak te synthetiseren. De reductiehalfreactie kan als volgt worden voorgesteld:



Hierbij is P_i anorganisch fosfaat. Hoewel we een in evenwicht gebrachte reactievergelijking schrijven, is het juiste aantal ATP-moleculen dat bij de reactie betrokken is, nog niet bekend. In elk geval is een grote hoeveelheid vereist. De ATP-moleculen worden aangemaakt via energierijke reactiepaden binnenin de organismen, vooral via het koolhydraat-katabolisme. De elektronen die vereist zijn voor de reductie van distikstof worden verkregen via elektronendragers op lage potentiaal, *ferredoxine* of *flavodoxine*. Waterstofgas is een nevenproduct van de stikstofreductie. Sommige stikstoffixerende organismen zijn in staat om deze waterstof te recycleren, waarbij ze bijkomende elektronen voor de stikstofreductie genereren. Dit proces is waarschijnlijk veel minder efficiënt dan het industriële Haber-Bosch-proces, omdat het organisme veel energie nodig heeft om waterstofgas te produceren en om

het sterk reducerende biologisch systeem van de zuurstof in de atmosfeer af te schermen. Het aantrekkelijke van het biologische proces is echter dat het bij kamertemperatuur en bij normale atmosferedruk kan plaats vinden.

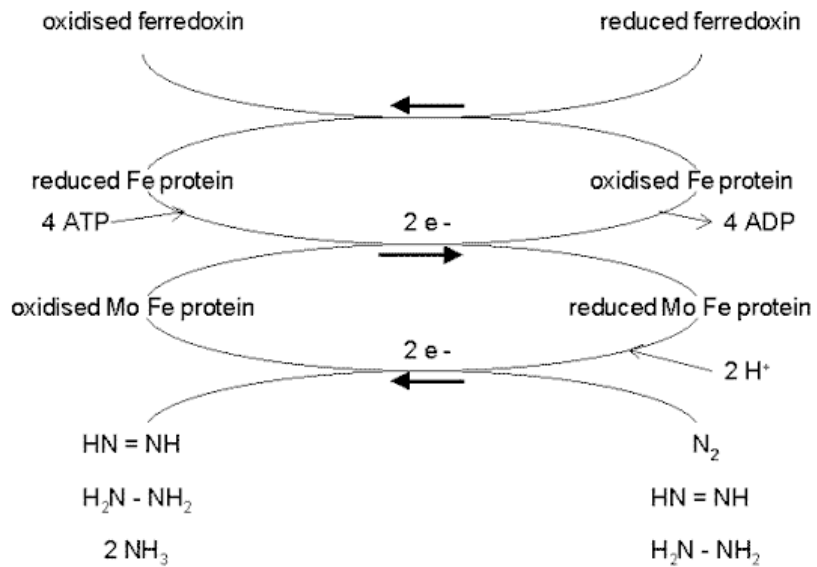
Het is niet verwonderlijk dat het biologische proces voor de stikstoffixering van een complex enzyme gebruik moet maken. Het *nitrogenase-complex*, dat dit proces uitvoert, bestaat uit twee proteïnen: een *reductase* (*nitrogenase reductase*) dat zorgt voor elektronen met een sterk reducerend vermogen, en een *nitrogenase*, dat gebruik maakt van de elektronen om N_2 tot NH_4^+ te reduceren. Het reductase transfereert elektronen van ferredoxine naar nitrogenase. Het nitrogenase-complex voert de reactie onder essentieel anaërobe omstandigheden uit in waterige oplossing waar protonen beschikbaar zijn. Het probleem dat het enzyme moet oplossen is de grote inertie van de driedubbele $N\equiv N$ binding. De details van het proces zijn nog steeds niet bekend. Het is wel geweten dat nitrogenase gebruik maakt van een ijzer-zwavel-proteïne en een molybdeen-ijzer-zwavel-proteïne. Men heeft de structuur kunnen bepalen van de $MoFe_7S_8$ -cofactor en van een geassocieerde cluster die twee Fe_4S_4 -clusters bevat die door zwavelbruggen van cysteïneresidu's verbonden zijn (Figuur 7.24). Dit type van cluster komt vaak voor in elektrontransfersystemen en blijft intact tijdens de opeenvolgende elektrontransferreacties.



Figuur 7.24. Structuur van een ijzer-zwavelcluster in het nitrogenase-complex.

Men vermoedt dat in het nitrogenase-complex de reactiesequentie voorkomt die getoond wordt in Figuur 7.25. De reacties treden op terwijl distikstof aan het nitrogenase-complex gebonden is. Het ijzerhoudend proteïne wordt eerst gereduceerd door de elektronen die door ferredoxine gegeven worden. Vervolgens bindt het gereduceerde ijzerproteïne ATP en reduceert het het molybdeen-ijzerproteïne, dat elektronen aan N_2 geeft. Hierbij wordt er $HN=NH$ gevormd. In twee verdere cycli van het proces (die elk elektronen gegeven door

ferredoxine nodig hebben), wordt $\text{HN}=\text{NH}$ tot $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ gereduceerd, en $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ wordt tot 2NH_3 gereduceerd. Tenslotte wordt NH_3 tot NH_4^+ geprotoneerd.



Figuur 7.25. Chemische reacties die optreden tijdens het biologische stikstoffixeringsproces waarbij distikstof tot ammoniak wordt gereduceerd. NH_3 wordt tot NH_4^+ geprotoneerd.

8 Naamgeving

8.1 Definities

In de oorspronkelijke betekenis werd de term ‘*coördinatieverbinding*’ gebruikt voor moleculen of ionen waarin een atoom A voorkomt, omringd door atomen B of groepen C in een groter aantal dan overeenkomt met de stoichiometrische valentie (het oxidatiegetal van atoom A). Het is echter gebleken dat de nomenclatuur die voor deze verbindingen binnen het kader van deze enge definitie door de IUPAC werd uitgewerkt, voor een veel grotere groep verbindingen kan worden aangewend. Daartoe dient de beperking ‘... in een groter aantal dan overeenkomt met de stoichiometrische valentie (het oxidatiegetal) van atoom A’ te worden geschrapt. Ten behoeve van de nomenclatuur kan dus iedere verbinding, gevormd door toevoeging van één of meer ionen en/of moleculen aan één of meer ionen en/of moleculen als een coördinatieverbinding te worden opgevat.

Het atoom A heet het *centrale atoom* en alle atomen die direct met het centrale atoom zijn verbonden, heten *coördinerende atomen*. Elk centraal atoom heeft een karakteristiek *coördinatiegetal* dat gelijk is aan het aantal atomen dat direct met het centrale atoom verbonden is. Kristallografen definiëren het coördinatiegetal van een atoom of een ion in een rooster als het aantal dichtstbijzijnde burens van het desbetreffende atoom of ion. De atomen B en de groepen C heten *liganden*. Een groep die meer dan één potentieel coördinerend atoom bevat, heet een *meertandig (polydentaat)* ligand. Het aantal potentieel coördinerende atomen wordt aangegeven met de termen *ééntandig (monodentaat)*, *tweeëntandig (bidentaata)*, ... Een *chelaat* bevat een ligand dat aan eenzelfde centraal atoom is gebonden door middel van twee of meer coördinerende atomen. Een *bruggroep* of een *brugatoom* daarentegen is een ligand dat aan meer dan één centraal atoom is gebonden. Het samenstel van één of meer centrale atomen en hun liganden is een *coördinatie-eenheid*, die zowel een ongeladen molecule als een kation of anion kan zijn. In plaats van coördinatie-eenheid, spreekt men ook wel over *(metaal)complex*. Een *meerkernige eenheid* bevat meer dan één centraal atoom. Het aantal atomen wordt met de termen *éénkernig*, *tweekernig*, *veelkernig*, ... aangeduid. De *coördinatiesfeer* van een complex bestaat uit de liganden die direct aan het centraal atoom zijn gebonden.

Het belangrijkste verschil tussen een coördinatieverbinding en een organometaalverbinding is dat er in een coördinatieverbinding geen directe metaal-koolstofverbinding aanwezig is, terwijl dit bij een organometaalverbinding wel het geval is. Een belangrijke uitzondering zijn de cyanocomplexen, die wel als coördinatieverbindingen worden beschouwd. Dit in tegenstelling tot de carbonylverbindingen (met CO als ligand) die typische organometaalverbindingen zijn.

8.2 Formules en namen van coördinatieverbindingen; algemeenheden

Behalve in structuurformules dient in *formules* het symbool van het centrale atoom (of der centrale atomen) voorop te worden geplaatst, gevolgd door eerst de geladen en dan de neutrale liganden. *De formule van het gehele complexe ion wordt tussen vierkante haakjes geplaatst.* Bij meerdere geladen en neutrale liganden geldt voor elke categorie een alfabetische volgorde voor de symbolen van het donoraatoom van het ligand.

In *namen* komt het centrale atoom (atomen) altijd na de liganden. Liganden worden steeds in alfabetische volgorde genoemd, ongeacht het aantal van elk van de liganden. De naam van het ligand wordt als een eenheid beschouwd. Dit wil zeggen dat diammine onder de 'a' wordt genoemd, terwijl dimethylamine onder de 'd' wordt gerangschikt. Anionen krijgen steeds de uitgang '-aat'. Kationen en neutrale moleculen krijgen geen uitgang.

In de volledige naam van de coördinatie-eenheid worden twee soorten *multiplicatieve voorvoegsels* gebruikt, enerzijds mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa, nona (ennea), deca, undeca (hendeca), dodeca ... afgeleid van de Griekse hoofdtelwoorden (te gebruiken in eenvoudige namen), en anderzijds bis, tris, tetrakis, pentakis, ... afgeleid van de bijwoordelijk gebruikte Griekse telwoorden, te gebruiken in gecompliceerde uitdrukkingen of om verwarring te voorkomen.

In de anorganische chemie wordt veelvuldig het begrip *oxidatiegetal* gebruikt. Het oxidatiegetal is een empirisch begrip. Het is geen synoniem van het aantal bindingen dat een atoom heeft aangegaan. Het oxidatiegetal van een element in een chemische eenheid is de lading die formeel aanwezig zou zijn op een atoom van het element, indien de elektronen in elke binding die het atoom heeft aangegaan, toegekend worden aan het meest elektronegatieve atoom van de binding. Aangenomen wordt dat waterstof in een binding met een niet-metaal als positief geladen wordt beschouwd. Als element hebben atomen een oxidatiegetal gelijk aan nul, en een binding tussen atomen van hetzelfde element verandert het oxidatiegetal niet.

Voorbeelden:

	Oxidatiegetal	
MnO_4^- = één Mn^{7+} -ion en vier O^{2-} -ionen	Mn = VII	O = -II
ClO^- = één Cl^+ -ion en een O^{2-} -ion	Cl = I	O = -II
CH_4 = één C^4+ -ion en vier H^+ -ionen	C = -IV	H = I
AlH_4^- = één Al^{3+} -ion en vier H^- -ionen	Al = III	H = -I
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ = één Pt^{2+} -ion, twee Cl^- -ionen en twee (ongeladen) NH_3 -moleculen	Pt = II	Cl = -I

	Oxidatiegetal
[Ni(CO) ₄] = één (ongeladen) Ni-atoom en vier (ongeladen) CO-moleculen	Ni = 0
[Mn ₂ (CO) ₁₀] = twee (ongeladen) Mn-atomen en tien (ongeladen) CO-moleculen	Mn = 0

Informatie over het oxidatiegetal kan verschaft worden door het noemen van het *Stock-getal* (formele lading op het centrale atoom, dus oxidatiegetal) of door de aanduiding van het *Ewens-Bassett-getal* (lading op het gehele ion). Bij gebruik van Ewens-Bassett-getallen wordt nul niet gebruikt. De verhouding van de bestanddelen kan met behulp van multiplicatieve voorvoegsels worden aangeduid.

Voorbeelden:

K ₃ [Fe(CN) ₆]	kaliumhexacyanoferraat(III)
	kaliumhexacyanoferraat(3-)
	trikalium-hexacyanoferraat
K ₄ [Fe(CN) ₆]	kaliumhexacyanoferraat(II)
	kaliumhexacyanoferraat(4-)
	tetrakalium-hexacyanoferraat

8.3 Naamvorming bij liganden

De namen van negatief geladen liganden eindigen op -o. Dit geldt zowel voor anorganische als voor organische liganden. In het algemeen zal de naam van het ion eindigend op -ide, -iet, of -aat ook eindigen op -o, wat resulteert in respectievelijk -ido, -ieto, en -ato. Negatief geladen liganden afgeleid van organische verbindingen door verlies van een proton krijgen de uitgang -ato. Uitzonderingen zijn de hierboven besproken verbindingen zoals methylsulfiato, dimethylamido of aceetamido. De namen van de liganden die op -ato eindigen zet men tussen haakjes, ongeacht of ze al dan niet gesubstitueerd zijn, bijvoorbeeld (benzoato) of (*p*-chlorofenolato). Is er echter geen protonverlies, dan wordt het ligand als neutraal beschouwd en wordt de naam van de organische verbinding onveranderd overgenomen. Wanneer een neutrale organische verbinding liganden met verschillende ladingen vormt door verlies van een verschillend aantal protonen, dan dient de lading tussen haakjes aangeduid te worden achter de naam van het ligand.

Voorbeelden:



De naam van een gecoördineerd molecule wordt meestal ongewijzigd gebruikt. Water en ammoniak als liganden worden aangeduid door resp. 'aqua' (vroeger 'aquo') en 'ammine'. De groepen NO en CO worden wanneer zij rechtstreeks aan het metaalatom gebonden zijn, resp. nitrosyl en carbonyl genoemd. Bij de berekening van het oxidatiegetal worden zij als neutraal opgevat. Behalve aqua, ammine, nitrosyl en carbonyl worden de namen van de neutrale liganden tussen haakjes geplaatst. De naam van gecoördineerde kationen wordt ongewijzigd gebruikt, zolang hierdoor geen verwarring kan ontstaan.

Tabel A.1 Naamgeving bij negatief geladen liganden

Formule	Ion	Ligand
F ⁻	fluoride	fluoro
Cl ⁻	chloride	chloro
Br ⁻	bromide	bromo
I ⁻	jodide	jodo
O ²⁻	oxide	oxo
H ⁻	hydride	hydrido of hydro*
OH ⁻	hydroxide	hydroxo
O ₂ ²⁻	peroxide	peroxo**
HO ₂ ⁻	waterstofperoxide	waterstofperoxo
S ²⁻	sulfide	thio
S ₂ ²⁻	disulfide	disulfido
HS ⁻	waterstofsulfide	waterstofsulfido of mercapto
CO ₃ ²⁻	carbonaat	carbonato
SO ₄ ²⁻	sulfaat	sulfato
NO ₃ ⁻	nitraat	nitrato
NO ₂ ⁻	nitriet	nitrito
N ₃ ⁻	azide	azido of nitrido
CN ⁻	cyanide	cyano
CH ₃ O ⁻	methoxide of methanolaat	methoxo** of methanolato
CH ₃ S ⁻	methaanthiolaat	methylthio
CH ₃ COO ⁻	acetaat	acetato
CH ₃ OSOO ⁻	methylsulfiet	methylsulfieto
(CH ₃) ₂ N ⁻	dimethylamide	dimethylamido
CH ₃ CONH ⁻	aceetamide	aceetamido

* Naast hydrido wordt soms ook hydro gebruikt om H⁻ in coördinatieverbindingen aan te duiden. Hydro dient eigenlijk tot boorverbindingen beperkt te blijven.

** In de organische nomenclatuur worden de namen peroxy en methoxy gebruikt. Dit is echter niet toegestaan in de anorganische nomenclatuur.

Voorbeelden:

$\text{Na}[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$	natriumtetranitratoboraat(1-) natriumtetranitratoboraat(III)
$\text{K}_2[\text{OsCl}_5\text{N}]$	dikalium-pentachloronitridoosmaat(2-) dikalium-pentachloronitridoosmaat(VI)
$[\text{CoN}_3(\text{NH}_3)_5](\text{SO}_4)$	pentaammineazidokobalt(2+)sulfaat pentaamineazidokobalt(III)sulfaat
$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	trinatrium-bis(thiosulfato)argentaat(3-) trinatrium-bis(thiosulfato)argentaat(I)
$[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$	tetraamminebis(waterstofsulfieto)ruthenium tetraamminebis(waterstofsulfieto)ruthenium(II)
$(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$	ammonium-diamminetetrakis(isothiocyano)chromaat(1-) ammonium-diamminetetrakis(isothiocyano)chromaat(III)
$\text{K}[\text{AgF}_4]$	kaliumtetrafluoroargentaat(1-) kaliumtetrafluoroargentaat(III)
$\text{Ba}[\text{BeF}_4]_2$	bariumbis[tetrafluoroberyllaat(1-)] bariumbis[tetrafluoroberyllaat(III)]
$\text{Cs}[\text{ICl}_4]$	cesiumtetrachlorojodaat(1-) cesiumtetrachlorojodaat(III)
$\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$	kaliumtetrahydroxouraat(1-) kaliumtetrahydroxouraat(III)
$\text{K}[\text{CrF}_4\text{O}]$	kaliumtetrafluorooxochromaat(1-) kaliumtetrafluorooxochromaat(V)
$\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CN})_2\text{O}_2(\text{O}_2)(\text{NH}_3)]$	dikalium-amminedicyanodioxoperoxochromaat(2-) dikalium-amminedicyanodioxoperoxochromaat(VI)

$[\text{AsS}_4]^{3-}$	tetrathioarsenaat(3-)-ion tetrathioarsenaat(V)-ion
$\text{K}[\text{AuS}(\text{S}_2)]$	kalium(disulfido)thioauraat(1-) kalium(disulfido)thioauraat(III)
$[\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]$	dichlorobis(methylamino)koper dichlorobis(methylamino)koper(II)
$[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_4]$	tetrakis(pyridine)platina(2+)-tetrachloroplatinaat(2-) tetrakis(pyridine)platina(II)-tetrachloroplatinaat(II)
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$	tris(2,2'-bipyridine)ijzer(II)chloride
$[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$	tris(ethyleen)diaminekobalt(III)sulfaat
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$	kalium-trichloro(ethyleen)platinaat(II) kaliumtrichloromonoethyleenplatinaat(II)
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_6]$	hexakis(fenylisocyanide)chrom(0)
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$	pentaamine(distikstof)ruthenium(II)chloride
$[\text{CoH}(\text{N}_2)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_3]$	(distikstof)hydridotris(trifenylfosfine)kobalt(II)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	hexaaquachroom(III)chloride hexaaquachroomtrichloride
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	pentaaquahydroxoaluminium(III)-ion
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{SO}_4)$	hexaminekobalt(III)chloridesulfaat
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	pentaaminechlorokobalt(III)chloride
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$	dinatrium-pentacyanonitrosylferraat(III)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})]$	trikalium-carbonylpentacyanoferraat(II)

$K[Co(CN)(CO)_2(NO)]$ kalium-dicarbonylcyanonitrosylkobaltaat(0)

$Na[Co(CO)_4]$ natriumtetracarbonylkobaltaat(-I)

$[Ni(CO)_2(Ph_3P)_2]$ dicarbonylbis(trifenylfosfine)nikkel(0)

$[Fe(en)_3][Fe(CO)_4]$ tris(ethyleendiamine)ijzer(II)-tetracarbonylferraat(-II)

Een aantal triviale vormen van namen van veelvoorkomende liganden blijven in gebruik zoals oxine, acetylaceton, dipyridyl, ..., in plaats van 8-hydroxychinoline (8-hydroxyquinoline), 2,4-pentaandion, 2,2'-bipyridine, ...

Tabel A.2: '-aat'-namen van metalen

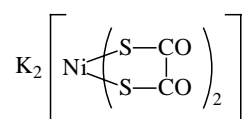
Metaal	'-aat'-naam
titaan	titanaat
vanadium	vanadaat
chroom	chromaat
mangaan	manganaat
ijzer	ferraat
kobalt	kobaltaat
nikkel	nikkelaat
koper	cupraat
zink	zinkaat
zilver	argentaat
goud	auraat
kwik	mercuraat
tin	stannaat
lood	plumbaar
scandium	scandaat
yttrium	yttraat
lanthaan	lanthanaat
cerium	ceraat
praseodymium	praseodymaat
neodymium	neodymaat
promethium	promethaat
samarium	samaraat
europium	europaat
gadolinium	gadolinaat
terbium	terbaar
dysprosium	dysprosaat
holmium	holmaat
erbium	erbaar
thulium	thulaat
ytterbium	ytterbaar
lutetium	lutetaat

8.4 Verschillende bindingswijzen van liganden

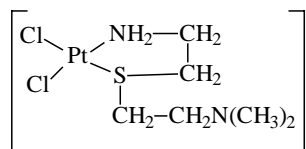
Wanneer een ligand door verschillende atomen aan het centrale atoom gebonden kan zijn, wordt het atoom of de atomen waardoor de binding geschiedt, aangeduid door het symbool van het desbetreffende element of de symbolen van de desbetreffende elementen achter de naam van het ligand toe te voegen, en wel cursief gedrukt en met een koppelteken. Zo kan het dithiooxalaat anion door S of O gebonden zijn, wat onderscheiden wordt door dithiooxalato-*S,S'* en dithiooxalato-*O,O'*. In sommige gevallen zijn verschillende namen in gebruik voor de verschillende hechtingswijzen, zoals bijvoorbeeld:

cyano (—CN) en isocyano (CN—)
 cyanato (—OCN) en isocyanato (OCN—)
 thiocyanato (—SCN) en isothiocyano (SCN—)
 nitro (—NO₂) en nitrieto (—ONO)

Als de hechtingsplaats niet bekend is, moeten de benamingen cyano, cyanato, thiocyanato en nitrito worden gebruikt. Men noemt liganden die via verschillend atomen aan het centrale atoom kunnen binden, *ambidentaatliganden*.



dikalium-bis(dithiooxalato-*S,S'*)nikkelaat(II)



dichloro[*N,N*-dimethyl-2,2'-thiobis(ethylamine)-*S,N'*]platina(II)

Men kan de Griekse letter κ (kappa) voor de gecoördineerde atomen plaatsen. Hoewel men normalerwijze thiocyanato-*N* schrijft om (—NCS)- aan te duiden, mag men ook thiocyanato-κ*N* schrijven. Op analoge wijze kan men isothiocyano-κ*S* schrijven voor (NCS—).

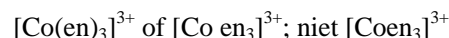
8.5 Afkortingen

In de literatuur over coördinatieverbindingen worden afkortingen voor liganden heel veel gebruikt, vooral in formules. Regels voor het gebruik van afkortingen zijn:

1. Afkortingen mogen geen aanleiding geven tot verwarring met erkende afkortingen van organische radicalen: Me, methyl; Et, ethyl; Ph, fenyyl;
2. Afkortingen van liganden moeten in kleine letters worden geformuleerd, zoals en, pn, tren, bipy, tenzij een ioniseerbare waterstof aanwezig is. Men gebruikt de hoofdletter L voor ligand en de hoofdletter M voor metaal in het algemeen.
3. Afkortingen mogen geen koppelteken bevatten, bijvoorbeeld fen en niet *o*-fen voor *o*-fenantroline (of 1,10-fenantroline).
4. De neutrale verbinding en het daarvan afgeleide ion moeten ondubbelzinnig worden onderscheiden:

Hacac	acetylaceton
acac	acetylacetonato
H ₂ dmg	dimethylglyoxim
Hdmg	dimethylglyoximato(1-)
dmg	dimethylglyoximato(2-)
H ₄ edta	ethyleendiaminetetraazijnzuur

5. Bij het opstellen van afkortingen moet voorkomen worden dat er verwarring ontstaat met elementsymbolen. Afkortingen moeten gescheiden worden van de symbolen of ingesloten worden tussen ronde haakjes:



6. Afkortingen van moleculen of van ionen die gecombineerd worden met de gewoonlijk gebruikte symbolen voor organische groepen (zoals Meacac voor 3-methyl-2,4-pentaandion) moeten vermeden worden.
7. Veel gebruikte afkortingen zijn:

Hacac	acetylaceton; 2,4-pentaandion
H ₂ dmg	dimethylglyoxim
H ₄ edta	ethyleendiaminetetraazijnzuur
H ₂ ox	oxaalzuur
bipy	2,2'-bipyridine of 2,2'-bipyridyl
diars	<i>o</i> -fenyleenbis(dimethylarsine)
dien	diëthyleentriamine, H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂
dmf	<i>N,N</i> -dimethylformamide, HCON(CH ₃) ₂
dmsO	dimethylsulfoxide, (CH ₃) ₂ SO
en	ethyleendiamine, H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂

fen	1,10-fenantroline
hmpa	hexamethylfosforzuurtriamide, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$
pn	1,2-propaandiamine, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$
py	pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
thf	tetrahydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
tren, tris	tris(2-aminoethyl)amine, $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$
trien	triëthyleentetraamine, $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_2$
ur	ureum, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$

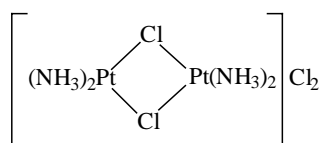
8.6 Verbindingen met brugatomen of bruggroepen

Een bruggroep wordt aangeduid door toevoeging van de Griekse letter μ (mu), onmiddellijk voorafgaande aan de naam van de groep en gescheiden van de rest van de naam door gebruik te maken van koppeltokens. Twee of meer bruggroepen van dezelfde soort worden aangeduid met di- μ , enz. De bruggroepen worden alfabetisch gerangschikt met de overige liganden, tenzij de symmetrie van het molecuul het gebruik van eenvoudigere namen toestaat door het gebruik van multiplicatieve voorvoegsels. Indien in een verbinding een ligand als brugligand en als niet-brugligand optreedt, wordt het brugligand het eerst genoemd. Bruggroepen tussen twee centrale atomen zijn als volgt te onderscheiden: (1) de twee centrale atomen zijn gebonden aan hetzelfde atoom van de bruggroep; (2) de twee centrale atomen zijn gebonden aan verschillende atomen van de bruggroep. In het eerste geval is het vaak gewenst het brugatoom aan te duiden. Dit kan door toevoeging van het symbool van het atoom (cursief) aan het eind van de naam van het ligand. In het tweede geval dienen alle coördinerende atomen te worden aangeduid. Indien het aantal centrale atomen verbonden door een bruggroep meer dan twee bedraagt, moet het aantal aangegeven worden door een numerieke index bij μ (μ_3 , μ_4 , enz.).

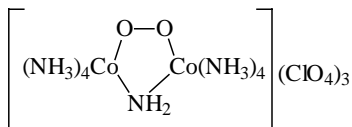
Voorbeelden:



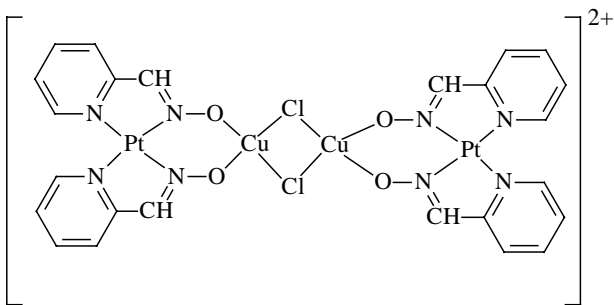
tri- μ -carbonyl-bis(tricarbonylijzer)



di- μ -chlorobis[diammineplatina(II)]chloride

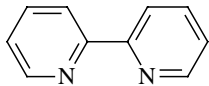
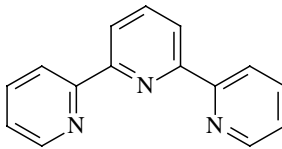
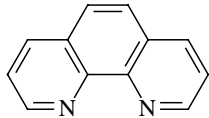
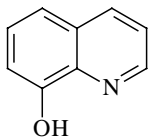


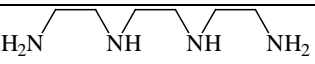
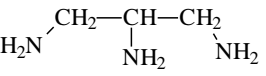
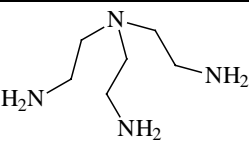
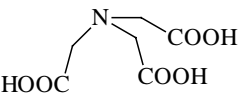
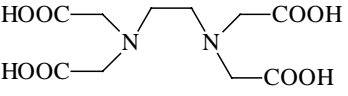


μ -amino- μ -peroxo-*O,O'*-bis[tetraaminekobalt(III)]perchloraat



di- μ -chloro-bis{[bis(2-pyridinecarbaldehyd-oximato-*N,N'*)platina-*O,O'*]koper}(2+)-ion

Tabel A.3: Overzicht van veel voorkomende polydentaatliganden.

Naam	Afkorting	Structuur
acetylaceton	Hacac	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$
2,2'-bipyridine	bpy of bipy	
2,2',6',2''-terpyridine	terpy	
1,10-fenantroline	phen (of pen)	
8-hydroxyquinoline	HQ	
ethyleendiamine	en	
diëthyleentriamine	dien	
triëthyleentetramine	trien	
1,2,3-triaminopropaan	tap	
tris(2-aminoethyl)amine	tren	
nitrilotriazijnzuur	H ₃ nta	
ethyleendiaminetetra- azijnzuur	H ₄ edta	

diëthyleentriamine- pentaazijnzuur	H ₅ dtpa	
oxaalzuur	H ₂ ox	
1,2- fenyleenbis(dimethylarsine)	diars	
dimethylglyoxim	H ₂ dmg	
glycine	Hgly	

Tabel A.4: Naam van de chemische elementen

Z	Symbol	Nederlandstalige naam	Engelstalige naam
1	H	waterstof	<i>hydrogen</i>
2	He	helium	helium
3	Li	lithium	lithium
4	Be	beryllium	beryllium
5	B	boor	<i>boron</i>
6	C	koolstof	<i>carbon</i>
7	N	stikstof	<i>nitrogen</i>
8	O	zuurstof	<i>oxygen</i>
9	F	fluor	<i>fluorine</i>
10	Ne	neon	neon
11	Na	natrium	<i>sodium</i>
12	Mg	magnesium	magnesium
13	Al	aluminium	aluminium/aluminum
14	Si	silicium	silicium/silicon
15	P	fosfor	<i>phosphorus</i>
16	S	zwavel	<i>sulfur</i>
17	Cl	chloor	<i>chlorine</i>
18	Ar	argon	argon
19	K	kalium	<i>potassium</i>
20	Ca	calcium	calcium
21	Sc	scandium	scandium
22	Ti	titaan	<i>titanium</i>
23	V	vanadium	vanadium
24	Cr	chroom	<i>chromium</i>
25	Mn	mangaan	<i>manganese</i>
26	Fe	ijzer	<i>iron</i>
27	Co	kobalt	<i>cobalt</i>
28	Ni	nikkel	<i>nickel</i>
29	Cu	koper	<i>copper</i>
30	Zn	zink	<i>zinc</i>
31	Ga	gallium	gallium
32	Ge	germanium	germanium
33	As	arsen	arsenic

34	Se	seleen	<i>selenium</i>
35	Br	broom	<i>bromine</i>
36	Kr	krypton	krypton
37	Rb	rubidium	rubidium
38	Sr	strontium	strontium
39	Y	yttrium	yttrium
40	Zr	zirkonium	<i>zirconium</i>
41	Nb	niobium	niobium
42	Mo	molybdeen	<i>molybdenum</i>
43	Tc	technetium	technetium
44	Ru	ruthenium	ruthenium
45	Rh	rhodium	rhodium
46	Pd	palladium	palladium
47	Ag	zilver	<i>silver</i>
48	Cd	cadmium	cadmium
49	In	indium	indium
50	Sn	tin	tin
51	Sb	antimoon	<i>antimony</i>
52	Te	telluur	<i>tellurium</i>
53	I	jood	<i>iodine</i>
54	Xe	xenon	xenon
55	Cs	cesium	<i>caesium/cesium</i>
56	Ba	barium	barium
57	La	lanthaan	<i>lanthanum</i>
58	Ce	cerium	cerium
59	Pr	praseodymium	praseodymium
60	Nd	neodymium	neodymium
61	Pm	promethium	promethium
62	Sm	samarium	samarium
63	Eu	europium	europium
64	Gd	gadolinium	gadolinium
65	Tb	terbium	terbium
66	Dy	dysprosium	dysprosium
67	Ho	holmium	holmium
68	Er	erbium	erbium
69	Tm	thulium	thulium

70	Yb	ytterbium	ytterbium
71	Lu	lutetium	lutetium
72	Hf	hafnium	hafnium
73	Ta	tantaal	<i>tantalum</i>
74	W	wolfraam	<i>tungsten</i>
75	Re	renium	<i>rhenium</i>
76	Os	osmium	osmium
77	Ir	iridium	iridium
78	Pt	platina	<i>platinum</i>
79	Au	goud	<i>gold</i>
80	Hg	kwik	<i>mercury</i>
81	Tl	thallium	thallium
82	Pb	lood	<i>lead</i>
83	Bi	bismut	<i>bismuth</i>
84	Po	polonium	polonium
85	At	astaat	<i>astatine</i>
86	Rn	radon	radon
87	Fr	francium	francium
88	Ra	radium	radium
89	Ac	actinium	actinium
90	Th	thorium	thorium
91	Pa	protactinium	protactinium
92	U	uraan	<i>uranium</i>
93	Np	neptunium	neptunium
94	Pu	plutonium	plutonium
95	Am	americium	americium
96	Cm	curium	curium
97	Bk	berkelium	berkelium
98	Cf	californium	californium
99	Es	einsteinium	einsteinium
100	Fm	fermium	fermium
101	Md	mendelevium	mendelevium
102	No	nobelium	nobelium
103	Lr	lawrencium	lawrencium
104	Rf	rutherfordium	rutherfordium
105	Db	dubnium	dubnium

106	Sg	seaborgium	seaborgium
107	Bh	bohrium	bohrium
108	Hs	hassium	hassium
109	Mt	meitnerium	meitnerium
110	Ds	darmstadtium	darmstadtium
111	Rg	roentgenium	roentgenium

Periodiek Systeem

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub																				
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

9 Bronvermelding

De cursustekst werd samengesteld op basis van de volgende boeken:

Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F., *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, 4th Edition (Oxford University Press, 2006).

de Bolster, M. W. G.; Herman, M.; Jennen, J. J.; e.a., *Regels voor de nomenclatuur van de anorganische chemie* (Nederlandstalige bewerking van *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Definitive Rules 1970) (Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging, 's Gravenhage, 1983) (Red Book).

Elschenbroich, C.; Salzer, A., *Organometallics: A Concise Introduction*, 2nd Edition (VCH, Weinheim, 1992).

Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry* (Pearson, Harlow, 2001).

Huheey, J. F.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition (Harper-Collins College Publishers, New York, 1993)

Kettle, S. F. A., *Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach* (Spektrum, Oxford, 1996).

Miessler, G. L., Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*, 2nd Edition (Prentice Hall, Upper Saddle River, 1999)

Shriver, D.F.; Atkins, P.W., Langford, C.H. *Inorganic Chemistry*, 1st Edition (Oxford University Press, 1990).

Shriver, D.F.; Atkins, P.W., *Inorganic Chemistry*, 3rd Edition (Oxford University Press, 1999).