

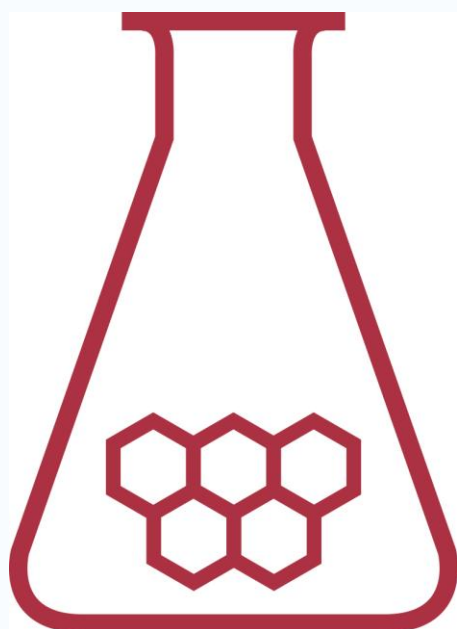
31^e NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

Vrije Universiteit

Amsterdam

3 - 10 juni 2010

Theorieboek



ALGEMENE CHEMIE
FYSISCHE CHEMIE
ORGANISCHE CHEMIE
KWANTUMCHEMIE
MACROMOLECULEN
INSTRUMENTELE ANALYSE

vrije Universiteit amsterdam



© Instituut voor Leerplanontwikkeling, Enschede 2010

Uitsluitend voor intern gebruik is het scholen toegestaan teksten/materiaal uit deze publicatie te kopiëren

Samenstelling
Stichting Scheikundeolympiade
drs. P.A.M. de Groot
Gemeentelijk Gymnasium Hilversum

Druk Instituut voor Leerplanontwikkeling SLO
Datum: Enschede, februari 2010
Kenmerk: KC\523004\D\01-015
Oplaag: 100 ex

1. ALGEMENE CHEMIE	5
1.1. LEWISFORMULES EN VSEPR.....	7
1.1.1. Lewisformule	7
1.1.2. VSEPR	8
1.2. KWANTUMTHEORIE (GOLFMCHANICA).....	10
1.2.1. Inleiding.....	10
1.2.2. Enkele principes van de kwantummechanica.....	10
1.2.3. Atoomorbitalen	15
1.2.4. Superpositiebeginsel.....	20
1.3. KRISTALVELDTHEORIE	29
1.3.1. De effecten van liganden op d-elektronen.....	29
1.3.2. De elektronenstructuur van meer-elektroncomplexen	31
1.4. BOLSTAPELINGEN.....	33
1.4.1. Inleiding.....	33
1.4.2. Kristalstructuur	33
1.4.3. Gaten in dichtste stapelingen.....	35
1.4.4. Metalen	36
2. FYSISCH CHEMIE	37
2.1. SAMENGESTELDE EVENWICHTEN	39
2.1.1. Algemeen	39
2.1.2. Meerbasische zuren I.....	39
2.1.3. Meerbasische zuren II.....	40
2.1.4. Metaalcomplexen.....	44
2.2. THERMODYNAMICA.....	46
2.2.1. Enthalpie.....	46
2.2.2. Entropie	46
2.2.3. Gibbsenergie.....	46
2.2.4. Evenwichtsconstante.....	47
2.2.5. Ellinghamdiagram	48
2.3. GASWET EN KINETISCHE GASTHEORIE	50
2.3.1. Algemene gaswet	50
2.3.2. Kinetische gastheorie – kwantitatief.....	51
2.3.3. Kinetische gastheorie - conclusies.....	52
2.3.4. Elektrische arbeid.....	52
2.4. KINETIEK.....	53
2.4.1. Snelheidsvergelijkingen	53
2.4.2. Steady-state model.....	54
2.4.3. Michaelis Menten.....	55
2.4.4. Vergelijking van Arrhenius.....	56
2.4.5. Methoden van snelheidsmeting.....	57
3. ORGANISCHE CHEMIE	59
3.1. NAAMGEVING	61
3.1.1. Alkanen en derivaten	61
3.1.2. Alkenen en derivaten.....	61
3.1.3. Overige	62
3.2. STEREO-ISOMERIE	64
3.2.1. Overzicht stereo-isomerie	64
3.2.2. Conformatie-isomeren/conformereren.....	65
3.2.3. Prioriteitenregel	66
3.2.4. Fischerprojectie.....	66
3.2.5. Starre systemen.....	67
3.2.6. Optische isomerie	68
3.3. REACTIEMECHANISMEN	70
3.3.1. Substitutie, nucleofiel.....	70
3.3.2. Substitutie bij aromaten, elektrofiel en nucleofiel	71
3.3.3. Substitutie, radicaal.....	73
3.3.4. Eliminatie.....	73

3.3.5.	Additie, elektrofiel en radicaal	74
3.3.6.	Hoe maak je elektrofielen geschikt voor S_E2 ?	75
3.4.	REACTIES, CONCREET	76
3.4.1.	Reacties van carbonylverbindingen	76
3.4.2.	Nucleofiele addities	76
3.4.3.	Dehydratatie van alkanolen	77
4.	MACROMOLECULEN	79
4.1.	TERPENEN	81
4.2.	KOOLHYDRATEN	71
4.2.1.	Inleiding	71
4.2.2.	Structuurkenmerken	71
4.2.3.	Kiliani-Fischer synthese	72
4.2.4.	Ringvorming	73
4.2.5.	Glycosiden	77
4.2.6.	Glycoproteïnen	80
4.2.7.	Glycolipiden	80
4.2.8.	Nucleïnezuren	80
4.2.9.	Reacties van monosachariden	80
4.2.10.	Monosachariden	81
5.	INSTRUMENTELE ANALYSE	83
5.1.	INSTRUMENTELE ANALYSE	85
5.1.1.	Spectrometrie, algemeen	85
5.1.2.	Spectroscopische technieken en eenheden	86
5.2.	UV/VIS-SPECTROMETRIE	89
5.2.1.	De mogelijke elektronenovergangen in een molecuul	89
5.2.2.	Wet van Lambert-Beer	90
5.3.	NMR-SPECTROMETRIE	93
5.3.1.	Inleiding	93
5.3.2.	Chemische verschuiving	94
5.3.3.	Spin-spinkoppeling	95
5.3.4.	Piekoppervlak	96
5.3.5.	Kernspinresonantie van ^{13}C (^{13}C -NMR)	96
5.4.	RAMANSPECTROSCOPIE	97
5.4.1.	Ramanspectroscopie op moleculaire schaal bekeken	97
5.4.2.	Varianten van Ramanspectroscopie	99
5.4.3.	Historisch overzicht	100
5.4.4.	Toepassingen	101

1. Algemene Chemie

1.1. Lewisformules en VSEPR

Een Lewisformule (elektronenformule) geeft de verdeling van alle valentie-elektronen in een deeltje weer. Bindende paren worden meestal met een streepje aangegeven en niet-bindende met puntjes.

1.1.1. Lewisformule

Tel het totaal aantal valentie-elektronen (a).

Tel het totale tekort aan elektronen (b), dus het totale aantal elektronen dat nog nodig is voor een edelgasconfiguratie rond elk atoom. Dit tekort is het aantal elektronen in bindende elektronenparen. Het verschil tussen (a) en (b) is het aantal elektronen in niet-bindende elektronenparen.

Reken per atoom de formele lading uit. Deze formele lading vind je door per atoom het netto aantal valentie-elektronen te tellen (= aantal bindende elektronenparen $\times$ 1 + aantal niet-bindende elektronenparen $\times$ 2). De formele lading is dan gelijk aan:

het aantal valentie-elektronen in het ongebonden atoom minus dit netto aantal.

Probeer deze formele ladingen zo klein mogelijk te houden door verschuiven van een of meer elektronenparen. Houd hierbij rekening met het feit dat atomen vanaf de 3^e periode in het periodiek systeem (in het bijzonder P en S) meer dan vier elektronenparen om zich heen mogen hebben. B heeft dikwijls maar drie elektronenparen.

Het centrale atoom is meestal het minst elektronegatief: de meest-elektronegatieve atomen (en de atomen met maar een binding) zitten dus aan de buitenkant.

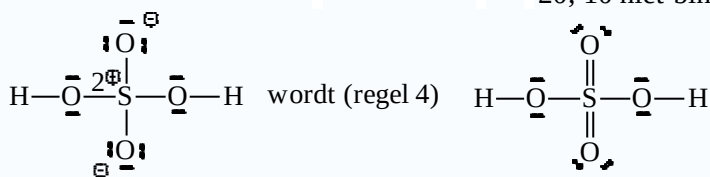
Voorbeelden



totaal valentie-elektronen: $2 \cdot 1 + 5 \cdot 6 = 32$

tekort aan val.elektronen: $2 \cdot 1 + 5 \cdot 2 = 12$; 6 bindende paren

20; 10 niet-bindende paren

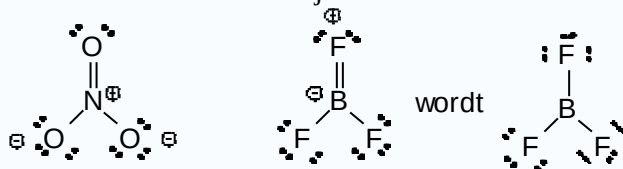


totaal valentie-elektronen: $5 + 3 \cdot 6 + 1 = 24$

tekort aan val.elektronen: $3 + 3 \cdot 2 - 1 = 8$; 4 bindende paren

16; 8 niet-bindende paren

Bij nitraat is er geen herschikking van elektronenparen mogelijk om kleinere formele ladingen te krijgen. Wel kun je nog twee andere gelijkwaardige elektronenformules tekenen. De werkelijke structuur ligt midden tussen deze grensstructuren; men spreekt van *mesomerie*. Drie paren elektronen hebben in de grensstructuren geen vaste plaats. Ze zijn *gedelokaliseerd*. Alle NO-bindingen zijn gelijkwaardig met een bindingsgetal van 4/3. Het bindingsgetal is het aantal bindende elektronenparen van een atoom in een deeltje.



totaal valentie-elektronen: $3 + 3 \cdot 7 = 24$

tekort aan val.elektronen: $5 + 3 \cdot 1 = 8$; 4 bindende

16; 8 niet-bindende paren

Herschikken levert hier een centraal B-atoom met slechts drie bindingen.

1.1.2. VSEPR

De afstoting tussen de elektronenparen in de valentieschil (valence shell elektron pair repulsion), VSEPR draagt bij tot de ruimtelijke vorm, de geometrie van een atoom.

1.1.2.1. Geometrie van een atoom

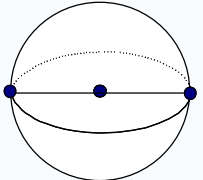
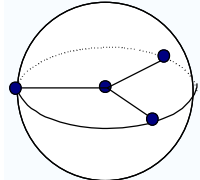
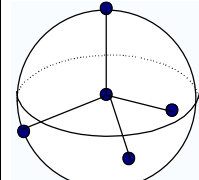
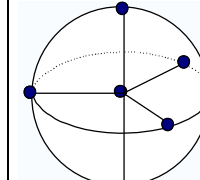
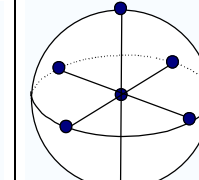
Zorg voor een minimale afstoting tussen de paren elektronen (bindend- en niet-bindend).

Het aantal elektronenrichtingen rond elk atoom levert de juiste geometrie. (Tabel 1 en figuur 1). Elke afzonderlijke binding of niet-bindend paar vormt een richting.

Tabel 1 Aantal elektronenrichtingen en hybridisatie/geometrie

omringing	hoek	hybridisatie	basisgeometrie,
2	180	sp	lineair
3	120	sp ²	trigonaal
4	109,5	sp ³	tetraëdrisch
4	90	dsp ²	vierkant
5	90,120	dsp ³	trigonaal bipyramidaal
6	90	d ² sp ³	octaëdrisch
7	90,108	d ³ sp ³	pentagonaal bipyramidaal

figuur 1 Omringing en ruimtelijkheid

				
lineair	trigonaal	tetraëdrisch	trigonaal bipyramidaal	octaëdrisch
180°	120°	109,5°	90°, 120° en 180°	90° en 180°

Er treedt soms een verstoring op van de ideale geometrie.

Niet alle elektronenrichtingen nemen evenveel ruimte in:

niet-bindend elektronenpaar > 3-voudige- > 2-voudige- > enkele binding

De dikste elektronenwolken gaan op de royaalste plaatsen zitten. Bv. niet-bindend paar of meervoudige bindingen in t.b.p. op equatoriale positie. Elektronegatieve substituenten (met dunne elektronenwolk) hebben een voorkeur voor een axiale positie. Bij een octaëdrische omringing komen twee niet-bindende elektronenparen in een transpositie.

Grotere elektronegativiteit van de liganden zorgt voor versmalling van de elektronenwolken bij het centrale atoom, waardoor de onderlinge afstoting minder wordt en de bindingshoek dus kleiner:

FNF-hoek in NF₃ < HNH-hoek in NH₃

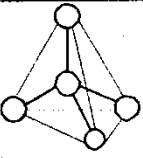
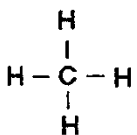
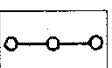
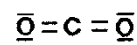
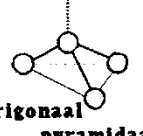
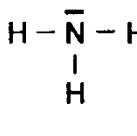
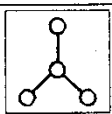
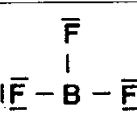
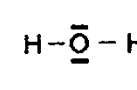
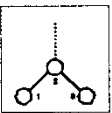
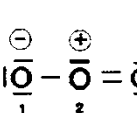
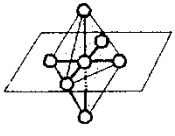
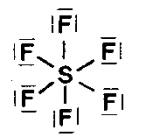
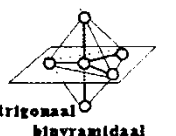
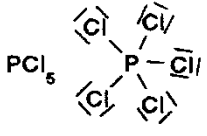
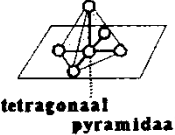
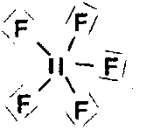
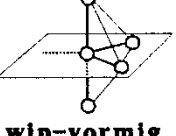
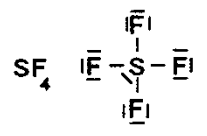
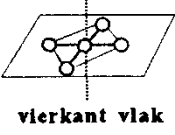
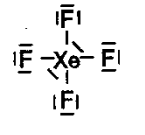
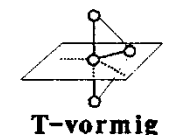
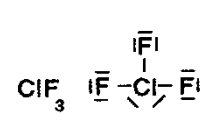
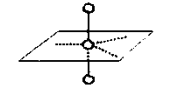
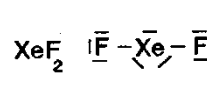
Hoe groter het centrale atoom, des te minder onderlinge afstoting: HPH-hoek in PH₃ < HNH-hoek in NH₃.

Voor de geometrie van een molecuul kijken we alleen naar de geometrie van de bindende elektronenparen, dus naar de onderlinge posities van de atomen (kernen).

1.1.2.2. Geometrie van een molecuul

Een overzicht van alle mogelijke molecuulgeometrieën vind je in figuur 2.

figuur 2 Overzicht ruimtelijke vormen

Geometrie van moleculen <i>Fig.5.11</i> O = omringing LP = lone pair (vervolg)					Geometrie van moleculen <i>Fig.5.11</i> O = omringing LP = lone pair (—)				
O	LP	vorm	voorbeeld		O	LP	vorm	voorbeeld	
			verb.	lewisstructuur				verb.	lewisstructuur
4	0	 tetraëdrisch	CH ₄		2	0	 lineair	CO ₂	
4	1	 trigonaal pyramidaal	NH ₃		3	0	 trigonaal vlak	BF ₃	
4	2	 gehoekt	H ₂ O		3	1	 gehoekt	O ₃	
6	0	 octaëdrisch	SF ₆		5	0	 trigonaal bipyramidaal	PCl ₅	
6	1	 tetragonaal pyramidaal	IF ₅		5	1	 wip-vormig	SF ₄	
6	2	 vierkant vlak	XeF ₄		5	2	 T-vormig	ClF ₃	
					5	3	 lineair	XeF ₂	

1.2. Kwantumtheorie (golfmecanica)

1.2.1. Inleiding

Golven manifesteren zich soms als deeltjes; de straling van een zwart lichaam en het foto-elektrisch effect kunnen bijvoorbeeld alleen verklaard worden als men aanneemt dat licht (een elektromagnetische golf) uit kleine massaloze deeltjes (fotonen) bestaat.

En deeltjes manifesteren zich soms als golven; verstrooiing van elektronen in een elektronenmicroscopie wijst op het golfkarakter van deeltjes.

Deeltjes- en golftheorie geven beide dus maar één facet van de gecompliceerde werkelijkheid weer. In de kwantum- of golfmecanica beschrijft men deeltjes (vooral elektronen) met behulp van een golftheorie. Men spreekt dan bijvoorbeeld van een *elektrongolf*.

Een elektrongolf kan beschreven worden door middel van een *golffunctie*. In zo'n golfvergelijking komen wiskundige parameters voor die slechts bepaalde (discrete) waarden kunnen aannemen, de *kwantumgetallen*; vandaar kwantummechanica.

Elektrongolven zijn staande golven die zich vanuit de kern in alle richtingen uitstrekken. Zo'n staande golf ψ heeft op een bepaalde plaats (x,y,z) in de ruimte steeds dezelfde amplitude, $\psi(x,y,z)$. Deze amplitude heeft geen fysische betekenis; wel het kwadraat ervan, ψ^2 , dat evenredig is met de *energiedichtheid* (intensiteit) van de elektrongolf. Hoe groter de energiedichtheid des te sterker is de elektrongolf voelbaar (analogie in Bohrmodel: $\psi^2 d\tau$ is evenredig met de kans het elektron in een volume-elementje $d\tau$ aan te treffen).

Het weergeven van elektrongolven is erg lastig. Meestal tekent men in plaats van de elektrongolf de ruimtelijke figuur waarbinnen 90% van de totale energie van een elektrongolf is opgesloten: het *orbitaal*.

Elk neutraal atoom met atoomnummer Z heeft Z elektronen in de elektronenwolk. De totale negatieve lading hiervan is gelijk aan die van de positieve lading in de kern.

De elektronen worden elektrostatisch tot de kern aangetrokken. Een complicerende factor is dat in *meer-elektronsystemen* (systemen die meer dan een elektron hebben) de elektronen elkaar afstoten met een sterkte die vergelijkbaar is met die van de elektron-kernaantrekking. Het lijkt daarom zinvol om de atoomstructuur in twee stappen te beschrijven.

Eerst kijken we naar waterstofachtige systemen die zoals waterstof slechts één elektron hebben en dus vrij zijn van complicerende elektron-elektronafstotingen. Waterstofachtige systemen kunnen ionen zijn zoals He^+ en C^{5+} maar ook waterstof zelf. Vervolgens gebruiken we de ideeën over deze systemen om een benaderde beschrijving van de structuur van meer-elektronsystemen te construeren.

Omdat de elektronenstructuur van atomen in kwantummechanische termen moeten worden uitgedrukt, volgt hier een overzicht van enkele concepten van deze theorie.

1.2.2. Enkele principes van de kwantummechanica

Een grondbeginsel van de kwantummechanica is dat materie golfeigenschappen vertoont. Deze eigenschap van de materie maakt het noodzakelijk een deeltje, zoals een elektron in een atoom, te beschrijven met een golffunctie ψ . Dit is een wiskundige functie van de plaatscoördinaten, x , y en z en van de tijd t . Een golffunctie beschrijft de verdeling van elektronen in atomen en staat dus centraal bij het interpreteren van de eigenschappen van een atoom en de verbindingen die ze vormen.

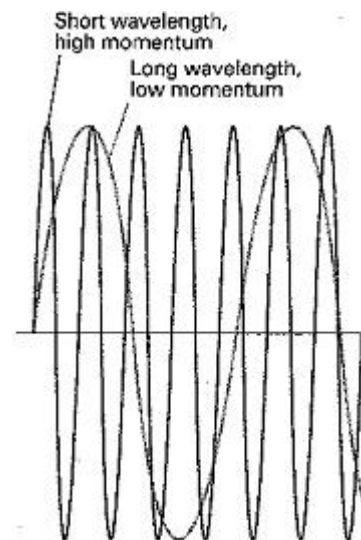
1.2.2.1. De De Broglie-relatie en de kinetische energie

In 1924 deed de Franse fysicus Louis de Broglie (spreek uit: debruije) de radicale veronderstelling dat een deeltje geassocieerd is met een golf (golffunctie). Hij beweerde dat de golflengte λ van de golf (zijn piek-piekafstand) omgekeerd evenredig is met het moment p van het deeltje (massa $\times$ snelheid):

De Broglie-betrekking
$$p = \frac{h}{\lambda}$$

De constante h is de constante van Planck, een fundamentele constante met de waarde $6,626 \times 10^{-34}$ J s. Deze constante was al eerder door Max Planck geïntroduceerd in de beschrijving van elektromagnetische straling.

De De Broglie-betrekking laat zien dat hoe groter het moment van een deeltje, hoe kleiner de golflengte van zijn golf functie. De betrekking is bevestigd doordat snel bewegende elektronen verstrooiing vertonen, wat een typisch golfverschijnsel is. De details van de patronen die bij verstrooiing van elektronenstralen te zien zijn, zijn in overeenstemming met de golflengte die door de De Broglie-betrekking voorspeld worden. Dit besef dat materie golfachtige eigenschappen heeft, is toegepast in de elektronverstrooiingstechniek. Hierbij wordt een potentiaalverschil van 40 KV gebruikt om elektronen te versnellen tot een snelheid waarbij ze een golflengte hebben van $0,05 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) oftewel 5 pm. Het verstrooiingspatroon dat ontstaat als de bundel een gasmonster passeert of gereflecteerd wordt via een oppervlak wordt geanalyseerd om bindingsafstanden en bindingshoeken te bepalen.



1.2.2.2. Het onzekerheidsprincipe

Door het golfkarakter van de materie is het onmogelijk om tegelijkertijd de exacte plaats x en het exacte moment p van een deeltje vast te stellen. Dit wordt weergegeven door de Heisenberg-

onzekerheidsrelatie $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$, waarin Δx de onzekerheid in plaats is, Δp de onzekerheid in impuls

en $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Een van de belangrijke consequenties hiervan voor de chemie is dat het golfkarakter niet

strookt met de beschrijving van elektronen in precieze banen rond een kern.

Zo'n planeetmodel was geopperd door Ernest Rutherford, die als eerste de atoomkern ontdekte, en gebruikt door Niels Bohr als basis voor een kwantitatief model voor het waterstofatoom. Wil een baan een betekenisvol concept zijn, is het noodzakelijk op elk ogenblik plaats en moment van een elektron te kennen. Het baanconcept werkt voor massieve objecten zoals planeten omdat we hun positie en moment niet zo nauwkeurig hoeven vast te stellen dat het onzekerheidsprincipe een rol gaat spelen.

1.2.2.3. De Schrödingervergelijking

Het revolutionaire (en toen onbegrepen) concept van de Broglie –een deeltje met een golflengte– bracht de Oostenrijkse fysicus Erwin Schrödinger ertoe een vergelijking (in 1926) te formuleren die na oplossing de werkelijke golf functie weergeeft.

Als de Schrödingervergelijking wordt opgelost voor een vrij deeltje (zoals een elektron in een bundel), vindt men dat de golf functie een golflengte heeft die overeenstemt met de De Brogliebetrekking en dat er voor elke golflengte oplossingen zijn van de vergelijking. Als de vergelijking echter opgelost wordt voor een deeltje dat in een kleine ruimte opgesloten wordt of dat gebonden is aan een aantrekkend centrum (zoals een elektron in een atoom), dan vindt men slechts aanvaardbare oplossingen bij bepaalde energieën. Dat betekent dat de energie van zo'n deeltjes gekwantiseerd is ofwel beperkt tot discrete waarden. Later zien we dat sommige andere eigenschappen (bijvoorbeeld het hoekmoment) ook gekwantiseerd zijn. Deze kwantisering van fysische grootheden is van zeer diepgaand belang in de chemie want zij zorgt ervoor dat atomen en moleculen stabiel zijn en bepaalt ook de te vormen bindingen.

De Schrödingervergelijking staat centraal in de bespreking van elektronen, atomen en moleculen. Hoewel het niet nodig is de vergelijking expliciet op te lossen, is het toch handig na te gaan hoe de oplossingen eruit zien. Voor het eenvoudige geval van een deeltje met massa m dat beweegt in een één-dimensionale ruimte met een potentiële energie V , luidt de vergelijking:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

Hierin is $\hbar = h/2\pi$. Hoewel deze vergelijking misschien het best beschouwd kan worden als een fundamenteel postulaat, kan de vorm ervan enigszins gemotiveerd worden door op te merken dat de eerste term, evenredig met $\frac{d^2\psi}{dx^2}$, in wezen de kinetische energie van het elektron is. De vergelijking drukt eigenlijk alleen maar in kwantummechanische termen uit dat de totale energie E de som is van de kinetische energie E_{kin} en de potentiële energie V .

1.2.2.4. Kwantisering

Een eenvoudige illustratie van hoe energiekwantisering volgt uit de Schrödingervergelijking verkrijgt men door een deeltje in een doos te beschouwen: een deeltje opgesloten in een ééndimensionaal gebied van constante potentiële energie tussen ondoordringbare wanden. Een mogelijke golffunctie van dit systeem lijkt erg veel op de mogelijke toestanden van een trillende vioolsnaar: de uitwijking moet nul zijn bij de wanden en tussen de wanden is er een staande golf met een heel aantal halve golflengten. Om een heel aantal halve golflengten te laten passen moet de golflengte van de golffunctie voldoen aan $n \times \frac{1}{2} \lambda = L$, waarin n een heel getal is en L de lengte van de doos. Aanvaardbare oplossingen van de Schrödingervergelijking voor het deeltje in een doos zijn golven met een golflengte $\lambda = 2L/n$. Golven van dit soort hebben de wiskundige vorm

$$\psi = \sin \frac{2\pi x}{\lambda} = \sin \frac{n\pi x}{L} \quad \text{met } n = 1, 2, \dots$$

Het getal n is een voorbeeld van een kwantumgetal, een heel getal dat de golffunctie kenmerkt. We zullen zo zien dat n ook de toegestane waarden bepaalt van sommige eigenschappen van het systeem. Voor deze ééndimensionale functie hebben we slechts één kwantumgetal nodig om de golffunctie te specificeren..

De golffunctie met $n = 1$ neemt af tot 0 bij de randen van de doos (bij $x = 0$ en $x = L$) en is positief overal binnen de doos. De golffunctie met $n = 2$ is positief voor $0 < x < \frac{1}{2}L$, gaat door nul midden in de doos en is negatief voor $\frac{1}{2}L < x < L$.

Een punt waarbij de golffunctie door nul gaat (dit verschilt van alleen maar nul naderen) wordt een knoop genoemd. De golffunctie met $n = 1$ heeft dus geen knopen en die met $n = 2$ heeft een knoop. Voor $n = 3$ zijn er twee knopen en voor $n = 4$ drie.

De toegestane energieën voor het deeltje worden gegeven door

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Het kwantumgetal n is dus niet alleen een label voor de golffunctie, maar bepaalt ook de toegestane energieën van het systeem.

Twee kenmerken van een deeltje in een doos, die ook terugkomen bij meer ingewikkelde atomen en moleculen zijn:

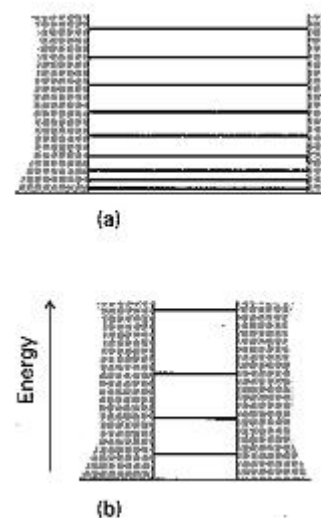
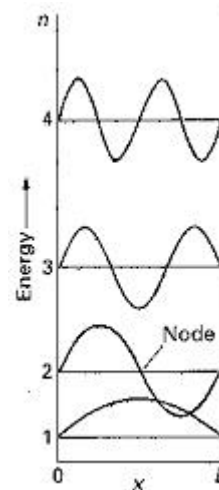
- Als het aantal knopen toeneemt, neemt ook de energie toe.
- Hoe groter het systeem, hoe dichter de energieniveaus bij elkaar komen.

Ter illustratie van het eerste punt: de golffunctie ψ_n van een deeltje in een doos heeft $n - 1$ knopen en zijn energie is evenredig met n^2 .

Ter illustratie van het tweede punt: de grootte van een doos wordt uitgedrukt door de lengte van de doos L en de onderlinge afstand tussen twee opeenvolgende energieniveaus met kwantumgetallen $n + 1$ en n is

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2}$$

We zien dat de onderlinge afstand kleiner wordt als L toeneemt. Op een dergelijke wijze gedragen de energieniveaus van atomen en moleculen zich ook; ze komen dichter bij elkaar liggen als de afmetingen van het systeem toenemen. Een klein He-atoom heeft bijvoorbeeld grote



afstanden tussen de energieniveaus en is daardoor inert t.o.v. zijn omgeving: het vormt geen verbindingen. Een groot xenonatoom aan de andere kant heeft kleine afstanden en reageert voldoende sterk met zijn omgeving om verscheidene verbindingen te kunnen vormen.

1.2.2.5. Overgangen

De kwantisering van energie wordt experimenteel bevestigd door de waarneming dat atomen elektromagnetische straling met discrete frequenties absorberen en uitzenden. Deze waarneming wordt verklaard doordat elektromagnetische straling met frequentie ν bestaat uit een stroom deeltjes, fotonen genaamd, elk met een energie $h\nu$.

- Hoe hoger de frequentie van het licht, des te energierijker de fotonen.
- Hoe groter de intensiteit van het licht, des te groter het aantal fotonen in de bundel.

De energie van een atoom of molecuul neemt toe of af met $h\nu$ als het een foton met frequentie ν absorbeert of uitzendt. Dit wordt uitgedrukt in de Bohr-frequentievoorwaarde die stelt dat bij een energieverandering ΔE van het atoom of molecuul de frequentie van het geabsorbeerde of uitgezonden licht moet voldoen aan $\Delta E = h\nu$.

Omdat de energie van een gebonden systeem, zoals een atoom of molecuul, gekwantiseerd is, zijn slechts bepaalde energieovergangen ΔE mogelijk. Dus komen slechts bepaalde waarden van ν voor in geabsorbeerd of uitgezonden licht. Overgangen tussen ver uit elkaar gelegen energieniveaus zenden straling uit (of absorberen die) met een hoge frequentie en een kleine golflengte ($\lambda = \frac{c}{\nu}$).

Dicht bij elkaar gelegen niveaus geven straling met een lage frequentie en een lange golflengte. Als de golflengte van de straling ligt in het 400 tot 800 nm gebied zien we dat als zichtbaar licht.

Omdat de eigenschappen van het licht –vooral zijn frequentie– een belangrijke bron van informatie is omtrent energieniveaus, is het gebruikelijk de energieniveaus zelf uit te drukken in termen van hoeveelheden en eenheden die gewoonlijk gebruikt worden voor stralingseigenschappen. De meest gebruikte grootheid is het golfgetal $\tilde{\nu}$:

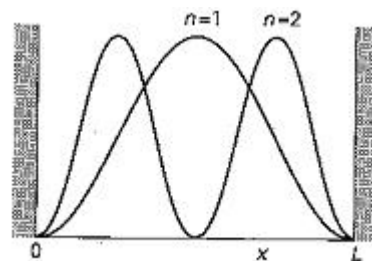
$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$. De eenheid van het golfgetal is $\frac{1}{\text{lengte}}$ (gewoonlijk cm^{-1}). Het golfgetal in cm^{-1} kan

worden gezien als het aantal golflengten van de straling die passen in 1 cm, dus hoe korter de golflengte (hoe hoger de frequentie), hoe hoger het golfgetal. Infraroodspectrometers ter bestudering van moleculaire vibraties werken in het golfgetalgebied 200 tot 4000 cm^{-1} . Golfgetallen van zichtbaar licht liggen rond $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$; die van ultraviolet licht liggen bij 10^5 cm^{-1} . In termen van het golfgetal luidt de Bohr frequentievoorwaarde $\Delta E = hc\tilde{\nu}$

1.2.2.6. De Born-interpretatie

De Broglie wist niet echt wat hij bedoelde met de ‘golf’ die ‘geassocieerd’ is met een deeltje. Een beter begrip leverde de Duitse fysicus Max Born. Hij stelde dat het kwadraat ψ^2 van de golf functie evenredig is met de waarschijnlijkheid om een deeltje aan te treffen in een oneindig kleine ruimte. Volgens de Born-interpretatie is er een grote kans een deeltje aan te treffen als ψ^2 groot is en je zult het deeltje niet vinden als ψ^2 nul is. De grootheid ψ^2 wordt de kansdichtheid van het deeltje genoemd.

De figuur laat de kansdichtheid zien voor de twee laagste toestanden van een deeltje in een doos. We zien dat het midden van de doos het meest waarschijnlijke gebied is om een deeltje aan te treffen met toestand $n = 1$, bij $n = 2$ zijn dat de gebieden aan weerszijden van het midden en in een oneindig klein gebiedje in het midden van de doos is er een kans van 0 om het deeltje aan te treffen.



Een nauwkeurige interpretatie van ψ wordt uitgedrukt in termen van het volume-element $d\tau$, een oneindig kleine ruimte (zoals een zeer klein gebiedje van een atoom). Als we de waarschijnlijkheid willen weten dat een elektron gevonden wordt in een volume-element $d\tau$ op een bepaald punt, dan gaan we na wat de kansdichtheid ψ^2 in dat punt is en vermenigvuldigen die met de grootte van het

volume-element. Zo verkrijgt men $\psi^2 d\tau$ (deze werkwijze is dezelfde als het berekenen van de massa van een stukje vaste stof door vermenigvuldiging van de dichtheid ervan met het volume van het betreffende stukje). De totale waarschijnlijkheid het elektron ergens in de ruimte te vinden is de som (integraal) van de kansen om het aan te treffen in alle volume-elementjes waaruit die ruimte opgebouwd gedacht kan worden. De kans om ergens te zijn is 1 (een deeltje is zeker ergens), zodat een golf functie moet voldoen aan:

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

Golf functies die aan deze voorwaarde voldoen, noemt men genormaliseerd. De Born-interpretatie is alleen geldig voor genormaliseerde golf functies.

Een heel belangrijke conclusie uit dit betoog is dat de kwantummechanica nadruk legt op de kans een deeltje in een bepaald gebied aan te treffen en niet de juiste plaats ervan aangeeft. Zij neemt dus afstand van het klassieke denkbeeld van een baan.

1.2.2.7. Het teken van een golf functie

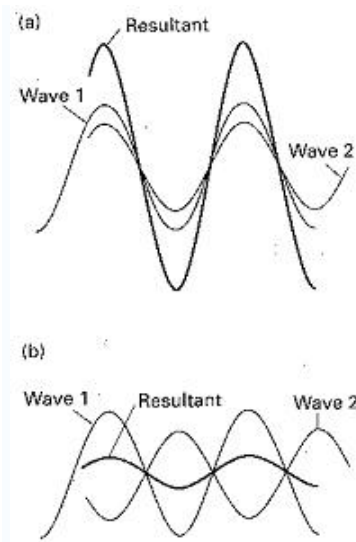
Zoals andere golven, hebben golf functies gebieden met positieve of negatieve amplitude. In tegenstelling tot watergolven, waarbij een positieve uitwijking van de golf een golftop voorstelt en een negatieve een golfdal, hebben de tekens hier geen directe fysische betekenis. Een positief gebied in de golf functie betekent dus niet dat er een grotere kans is het deeltje aan te treffen. De Born-interpretatie geeft met zijn nadruk op het kwadraat van ψ al aan dat de golf functie zelf geen fysische betekenis heeft. Bij de interpretatie van een golf functie moeten we op zijn grootte letten en niet op het teken ervan. Bij het deeltje in de doos is de golf functie met $n = 2$ positief links in de doos en negatief rechts, maar de kansdichtheid is links en rechts van het midden gelijk. Golf functies van elektronen in atomen hebben ook positieve en negatieve gebieden, maar ook hier is de trefkans voor een elektron onafhankelijk van het teken van de golf functie.

Het teken van de golf functie mag evenwel niet genegeerd worden. Bij het uitvoeren van berekeningen is dit teken van cruciaal belang en alleen als we zoeken naar een fysische interpretatie nemen we het kwadraat van de golf functie en raken daarbij de betekenis van het teken kwijt. Het teken van de golf functie is vooral van belang als twee golven dezelfde ruimte delen. Een positief deel van de ene golf wordt dan opgeteld bij een positief deel van de andere golf waardoor een versterkte golf functie ontstaat. Dit noemt men constructieve (positieve) interferentie (fig. 1a). Het betekent dat waar de golf functies overlappen er een aanzienlijk grotere kans is de deeltjes, beschreven door de golf functies, aan te treffen. Dit aspect van golf functies is van groot belang bij het verklaren van de chemische binding. Positieve en negatieve gedeelten kunnen elkaar uitdoven. Deze destructieve (negatieve) interferentie verkleint de kans deeltjes aan te treffen aanzienlijk (fig. 1b).

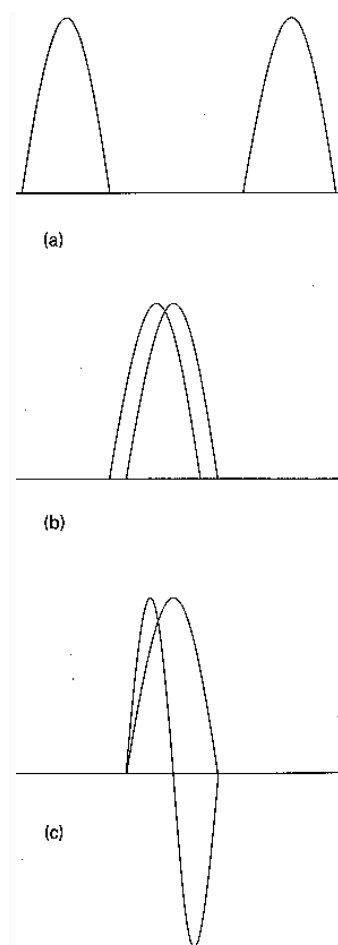
De mate waarin twee golf functies ψ_1 en ψ_2 met elkaar interfereren wordt gemeten door de overlapintegraal, gedefinieerd als

$$S = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau$$

Als twee golf functies ruimtelijk ver van elkaar gescheiden zijn (fig. figuur 4a, bijvoorbeeld als ze deeltjes beschrijven in verschillende dozen), dan is $S = 0$ omdat de ene functie groot is waar



figuur 3



figuur 4

de andere klein is; dan is hun product overal klein. Als de twee golf functies erg op elkaar lijken en hetzelfde teken hebben in het gebied dat ze delen (fig. figuur 4b), nadert S tot 1 (deze waarde verkrijgt je als twee identieke golven samenvallen). Als twee golf functies constructief interfereren in het ene gebied, maar destructief in het andere (fig. figuur 4c), dan zal S vrijwel 0 zijn. Een voorbeeld hiervan is de overlap integraal tussen de $n = 1$ en $n = 2$ golf functies van een deeltje in een doos. Twee golf functies die een overlap hebben van 0 (zoals deze twee golf functies) noemt men orthogonaal. De waarde van de overlap integraal S is een maat voor de overeenkomst tussen twee golf functies. $S \approx 1$ geeft een grote overeenkomst aan en bij

$S \approx 0$ is de overeenkomst slecht (orthogonaal).

Meestal is het niet nodig het absolute teken van een golf functie te weten, maar wel de relatieve tekens van twee golf functies of van verschillende gebieden in een golf functie, vooral bij het bepalen van de mate van overlap. Gebieden met tegengesteld teken worden meestal met donker en lichte schaduw aangegeven.

1.2.3. Atoomorbitalen

De golf functies van een elektron in een atoom heten atoomorbitalen (een orbitaal is eigenlijk de omhullingsfiguur waarbinnen 90% van de energie van een elektrongolf zit opgesloten).

Waterstofachtige atoomorbitalen spelen een centrale rol in de anorganische chemie. Hun vorm en betekenis bespreken we hieronder.

1.2.3.1. Hoofdkwantumgetal en energie

We beschouwen de Schrödingervergelijking van een waterstofachtig atoom met een positieve kern met atoomnummer Z en lading Ze en één gebonden elektron (met lading $-e$). De potentiële energie van een elektron op afstand r van de kern is

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

waarin ϵ_0 een fundamentele constante is, de diëlektrische constante in vacuüm, met de waarde $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$. Deze uitdrukking heet de Coulomb potentiële energie. De Schrödingervergelijking voor dit driedimensionaal systeem is

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V\psi = E\psi$$

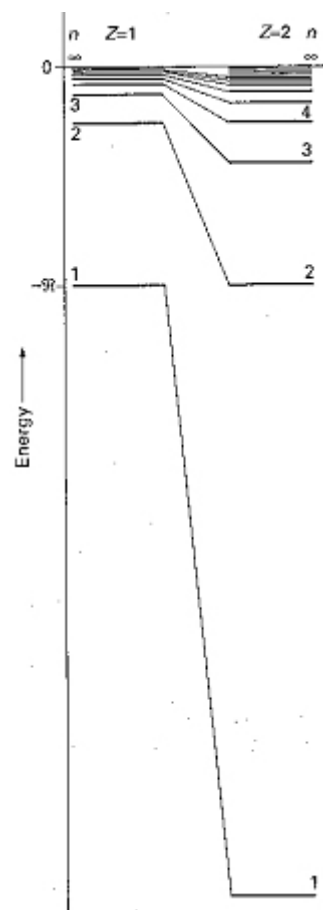
Hierin is V de bovenvermelde potentiële energie. Het is belangrijk om eraan te denken dat de hieronder verkregen oplossingen horen bij de 'centrosymmetrische' Coulomb potentiaal.

Precies zoals er slechts bepaalde oplossingen zijn voor het deeltje in een doos, zo zijn er ook bepaalde aanvaardbare oplossingen van de Schrödingervergelijking voor een waterstofachtig atoom. Omdat het enkele elektron van zo'n atoom een driedimensionale ruimte beslaat, moeten de oplossingen met drie kwantumgetallen aangeduid worden om ze volledig te specificeren. Deze kwantumgetallen worden aangegeven met n , l en m_l . De toegestane energieën van een waterstofachtig atoom worden enkel bepaald door het hoofdkwantumgetal n en worden gegeven door

$$E = -\frac{hc\mathfrak{R}}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

De energie is nul als elektron en kern zich stationair op verre afstand van elkaar bevinden; de constante $\mathfrak{R}$ is een verzameling van fundamentele constanten, de Rydbergconstante genaamd

$$\mathfrak{R} = \frac{m_e e^4}{8h^3 c \epsilon_0^2} \quad \text{met numerieke waarde } 1,097 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}.$$



Dat komt overeen met een energie van 13,6 eV. De $1/n^2$ afhankelijkheid van de energie zorgt voor een snel naar elkaar toekomen van energieniveaus bij hoge (minder negatieve) energieën. Het nulpunt van energie, bij $n = \infty$, komt overeen met een oneindige afstand tussen een stationaire kern en elektron en dus met ionisatie van het atoom. Boven deze energie is het elektron ongebonden en kan zich met een bepaalde energie verplaatsen. In een waterstofachtig atoom hebben alle orbitalen met dezelfde waarde van n dezelfde energie; men noemt ze dan ontaard. Het hoofdkwantumgetal bepaalt dus een reeks van hoofdschillen binnen het atoom, ofwel sets van orbitalen met dezelfde waarde van n en dus (in een waterstofachtig atoom) met dezelfde energie.

1.2.3.2. Nevenkwantumgetal en magnetisch kwantumgetal

De orbitalen behorend bij dezelfde hoofdschil (alle orbitalen met een gegeven waarde van n) worden onderverdeeld in subschillen. Elke subschil van een hoofdschil wordt gekenmerkt door een kwantumgetal l , het orbitaal hoekmomentkwantumgetal (nevenkwantumgetal) genaamd. Voor een gegeven hoofdkwantumgetal n kan het nevenkwantumgetal l de waarden $l = 0, 1, \dots, n - 1$. Dit levert n verschillende waarden in totaal. Zo bestaat de schil met $n = 2$ uit twee subschillen, een met $l = 0$ en de andere met $l = 1$. Gewoonlijk duidt men elke subschil met een letter aan:

l: 0 1 2 3 4 ...
s p d f g ...

(de aanduidingen zijn ontleend aan de spectrometrie: s(harp), p(rinciple), d(iffuse), f(undamental), verder alfabetisch)

Hieruit volgt dat er slechts een subschil (s) is in de hoofdschil met $n = 1$, twee subschillen in de schil met $n = 2$ (s en p), drie in de schil met $n = 3$ (s, p, en d), vier als $n = 4$ (s, p, d, en f), enzovoorts. Voor de meeste toepassingen in de scheikunde hoeven we alleen maar s, p, d, en f-subschillen te beschouwen.

Een subschil met kwantumgetal l bestaat uit $2l + 1$ aparte orbitalen met elk zijn eigen magnetisch kwantumgetal m_l dat $2l + 1$ waarden aanneemt: $m_l = l, l - 1, l - 2, \dots, -l$

Zo bestaat een d-subschil van een atoom uit vijf afzonderlijke atoomorbitalen die de volgende waarden van m_l hebben: $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$

Conclusie:

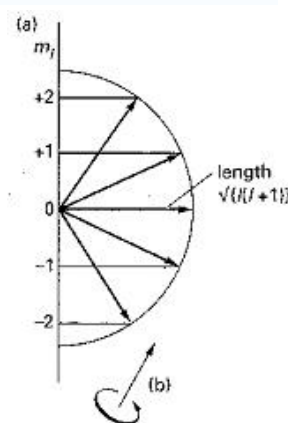
- er is slechts één orbitaal in een s-subschil ($l = 0$), deze heeft $m_l = 0$; deze orbitaal heet een s-orbitaal.
- er zijn drie orbitalen in een p-subschil ($l = 1$) met kwantumgetallen $m_l = +1, 0$ en -1 ; deze worden p-orbitalen genoemd.
- de vijf orbitalen van een d-subschil ($l = 2$) heten d-orbitalen, enzovoorts.

1.2.3.3. Hoekmoment en magnetisch kwantumgetal

In een centrosymmetrisch systeem (zoals een waterstofachtig atoom) is het hoekmoment -een maat voor het moment van een deeltje dat rond de centrale kern beweegt- gekwantiseerd. De grootte van het orbitaal hoekmoment is beperkt tot de waarden $\sqrt{l(l+1)} \times \hbar$.

Deze uitdrukking laat zien dat een elektron in een s-orbitaal (met $l = 0$) een orbitaalhoekmoment rond de kern heeft van 0. Als l toeneemt van subschil naar subschil, neemt het orbitaalhoekmoment ook toe, een elektron in een d-orbitaal heeft een hoger orbitaalhoekmoment dan een elektron in een p-orbitaal. Het hoekmoment speelt een belangrijke rol in het bepalen van de vorm van het orbitaal dicht bij de kern, omdat een elektron met een hoekmoment de kern niet heel dicht kan naderen vanwege het sterk centrifugale effect van dat hoekmoment. Een s-elektron daarentegen met zijn hoekmoment van nul ondervindt geen centrifugale kracht en kan de kern zeer dicht naderen. Dit verschil in orbitalen bepaalt grotendeels de structuur van het periodiek systeem.

Bij het oplossen van de Schrödingervergelijking blijkt dat het hoekmoment slechts bepaalde waarden rond een aangewezen as kan hebben. Als de grootte van het hoekmoment wordt weergegeven door een vector met lengte $\sqrt{l(l+1)}$ eenheden, dan zijn de enig mogelijke waarden die de vector rond een geselecteerde as kan hebben (bijvoorbeeld een as gedefinieerd door een aangelegd magnetisch veld) m_l



eenheden. De beperking van de oriëntatie van het hoekmoment tot bepaalde waarden is weer een ander voorbeeld van kwantisering en wordt vaak ruimtekantisering genoemd.

1.2.3.4. Elektronspin en spinquantumgetal

Bovenop de drie quantumgetallen die nodig zijn om de ruimtelijke verdeling van een elektron in een waterstofachtig atoom te specificeren, zijn er twee extra quantumgetallen nodig om de toestand van een elektron volledig te definiëren. Deze extra quantumgetallen hebben betrekking op het intrinsieke hoekmoment van een elektron, zijn spin. Deze suggestieve naam gaat ervan uit dat een elektron nog een tweede hoekmoment heeft als gevolg van een intrinsieke draaibeweging, zoals bij een planeet die dagelijks om zijn eigen as draait, maar ook jaarlijks zijn baan beschrijft om de zon. Spin is echter een zuiver kwantummechanische eigenschap en verschilt aanzienlijk van zijn klassieke naamgenoot. Hoewel (zoals bij het orbitaal hoekmoment) het spinhoekmoment wordt gegeven door een quantumgetal s en een grootte $\sqrt{s(s+1)} \times \hbar$ heeft, is de waarde van s voor een elektron onveranderlijk $\frac{1}{2}$. Elektronspin is analoog aan elektronlading en massa: ze heeft een waarde karakteristiek voor het deeltje en kan niet veranderd worden. Zoals het orbitaalhoekmoment kan de spin van een elektron slechts bepaalde oriëntaties ten opzichte van een vastgelegde as aannemen. Voor de elektronspin zijn er maar twee oriëntaties toegestaan. Ze worden onderscheiden door het quantumgetal m_s dat slechts de waarden $+\frac{1}{2}$ en $-\frac{1}{2}$ kan aannemen. Deze twee spintoestanden van het elektron, die klassiek kunnen worden geïnterpreteerd als een draaiing van het elektron rond zijn as met de klok mee of er tegen in, worden meestal voorgesteld door de twee pijlen $\uparrow$ ('spin up') en $\downarrow$ ('spin down'). Omdat de spintoestand van een elektron moet worden gespecificeerd om de toestand van het atoom volledig aan te geven, zegt men gewoonlijk dat de toestand van een elektron in een waterstofachtig atoom wordt gekarakteriseerd door vier quantumgetallen, namelijk n , l , m_l , en m_s (het vijfde quantumgetal s ligt vast op $\frac{1}{2}$).

1.2.3.5. Orbitaal en quantumgetal

Orbitalen kunnen volledig beschreven worden aan de hand van drie quantumgetallen: n , l en m_l . Het vierde quantumgetal m_s zegt dus niets over de orbitaal en heeft in de kwantummechanica geen fysische betekenis. Tabel 2 geeft een overzicht van de quantumgetallen.

Tabel 2

naam	symbool	voorwaarden	betekenis
hoofd-	n	$1, 2, 3, \dots$	grootte orbitaal
neven-	l	$0, 1, 2, \dots \quad l < n$	vorm orbitaal
magnetisch	m_l	$\dots, -1, 0, 1, \dots \quad m_l \leq l$	oriëntatie orbitaal
spin-	m_s	$m_s = \pm \frac{1}{2}$	toebeweging elektron

Volgens het *uitsluitingsprincipe van Pauli* mogen in één atoom nooit twee elektrongolven voorkomen die met dezelfde reeks van vier quantumgetallen kunnen worden beschreven. Dus elke elektrongolf binnen één atoom heeft een andere reeks van vier quantumgetallen. Zoals eerder al gezegd geeft men het nevenquantumgetal l vaak aan met een notatie die ontleend is aan de spectroscopie. (Tabel 4). Bovenstaande voorwaarden leiden dan tot de quantumgetalcombinaties voor elektrongolven in een atoom (Tabel 3).

Tabel 3 Kwantumgetallen 1) per subschil 2) per hoofdschil

n	l	m _l	m _s	1)	2)		
1	0	0	±½		2		
2	0	0	±½	2	8		
	1	-1	±½	6			
		0	±½				
		1	±½				
3	0	0	±½	2	18		
	1	-1	±½	6			
		0	±½				
		1	±½				
		2	-2			±½	10
			-1			±½	
			0			±½	
			1			±½	
		2	±½				

Tabel 4 Aanduiding l

l	notatie
0	s(harp)
1	p(rinciple)
2	d(iffuse)
3	f(undamental)
4...etc	g...etc

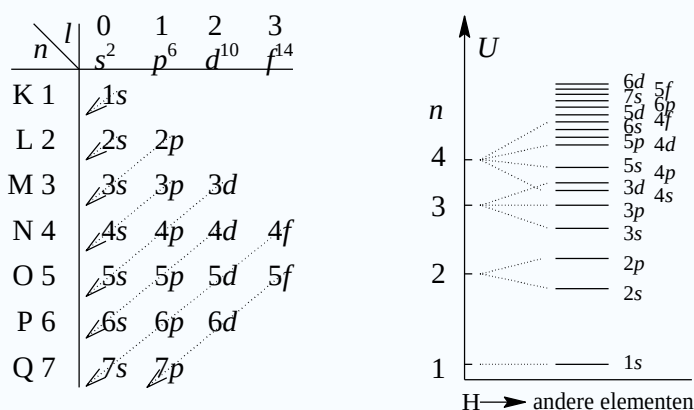
In plaats van het magnetisch kwantumgetal noteert men vaak een index waarmee de ruimtelijke oriëntatie van de orbitaal aangegeven wordt (Hoofdschil $n = 2$ is bijvoorbeeld opgebouwd uit 2 subschillen ($l = 0$ of 1)). De p -subschil bestaat uit drie orbitalen met een eigen oriëntatie: $2p_x$, $2p_y$ en $2p_z$. Zo heten de 5 orbitalen met $n = 3$ en $l = 2$: $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$ en $3d_{z^2}$.

1.2.3.6. Orbitaal en energie

Volgens Pauli kunnen er in elk orbitaal maar 2 elektrongolven zitten: één met $m_s = +\frac{1}{2}$ en één met $m_s = -\frac{1}{2}$.

De energie van de elektrongolf wordt voornamelijk bepaald door n (grotere orbitaal $\Rightarrow$ grotere gemiddelde afstand tussen elektrongolf en kern $\Rightarrow$ minder negatieve potentiële energie) en in mindere mate door l (bij een zelfde n hebben de elektrongolven in een orbitaal met grotere l een groter baanimpulsmoment $\Rightarrow$ grotere kinetische energie ten gevolge van de baanbeweging). Combinatie van beide invloeden leidt tot de rangschikking in figuur 5 of zoals hieronder is aangegeven.

figuur 5 Orbitaal en potentële energie



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$$

De orbitalen, gerangschikt naar toenemend energieniveau; het getal rechts boven elk nevenkwantumgetal geeft het maximale aantal elektronen per subschil, rechts onder het totaal aantal elektronen in het atoom (bij volle subschil).

1.2.3.7. Orbitaal en vorm

Een orbitaal is (zie boven) een afgebakende zone binnen een atoom die 90% van de 'elektronenwolk' van een elektron in het geïsoleerde atoom omvat. Het is het trefkansgebied van een elektron binnen de grenzen van het atoom; anders gezegd, buiten het orbitaal is de trefkans nagenoeg 0 ($< 10\%$). In de klassieke kijk op atomen beschrijven de elektronen banen rond de kern. De naam orbitaal (ruwweg betekent het ronde baan) doet aan dit model denken. Uit de kwantummechanica leren we echter dat we de posities van de elektronen beter kunnen worden beschreven als kansverdelingen die mogelijk in de tijd variëren. Deze elektron-kansverdelingen (golffuncties genoemd) kunnen moeilijk in beeld worden gebracht: ze vormen zelfs als ze niet in de tijd variëren een driedimensionale functie. Een mogelijke weergave is een stippendiagram waarin een grote kans om het elektron aan te treffen

wordt aangeduid met een grote stipdichtheid. In een platte representatie is zo'n diagram niet erg duidelijk.

Veel duidelijker is het om contourvlakken te maken die zo zijn gemaakt dat ze een zo klein mogelijk volume omsluiten dat 90% van de kansverdeling van de elektronenwolk omvat: deze vlakken omhullen het orbitaal.

Orbitalen zijn er in verschillende vormen, en met verschillende energieniveaus. De vormen worden aangeduid met letters en de energieniveaus (schilnummers) met een cijfer dat voor de letter wordt geplaatst.

s

De eenvoudigste orbitaal is een 's'-orbitaal. Deze is bolvormig.

De golf functie van de laagste s-orbitaal, de 1s, heeft overal hetzelfde teken, en daardoor is de orbitaal helemaal aaneengesloten. De grootste dichtheid van de kansverdeling ligt op de kern van het atoom (daar waar in de klassieke mechanica het elektron beslist niet kon komen), en de kans neemt af hoe verder we van de kern af komen.

De 2s en hogere golf functies hebben knoopvlakken: vlakken waar de golf functie door nul gaat. De knoopvlakken van de 2s, 3s enzovoorts zijn concentrische boloppervlakken. De kansverdeling van de elektronen is op die vlakken nul, het elektron kan alleen aan weerszijden van zo'n vlak worden aangetroffen. Aangezien het elektron niet in zo'n vlak kan komen, kan het alleen van de ene naar de andere kant 'tunnelen'.

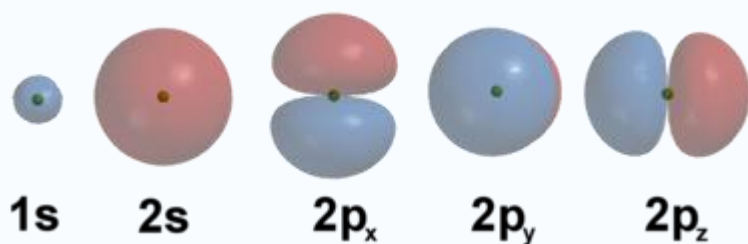
p

De eerstvolgende vorm is de p-orbitaal. Deze vertoont een haltervorm, waarvan het knooppunt samenvalt met de atoomkern. De laagste p orbitaal is een 2p, dat dus 1 knoopvlak moet hebben. Het knoopvlak loopt midden tussen de twee armen van de halter. De drie mogelijke p-orbitalen van eenzelfde subniveau oriënteren zich in de ruimte volgens drie loodrecht op elkaar staande richtingen: p_x langs de x-as, p_y langs de y-as en p_z langs de z-as

Hogere p orbitalen (3p, 4p,...) hebben naast het knoopvlak tussen de halters ook nog knoopvlakken zoals de hogere s orbitalen, in de vorm van een bolschil.

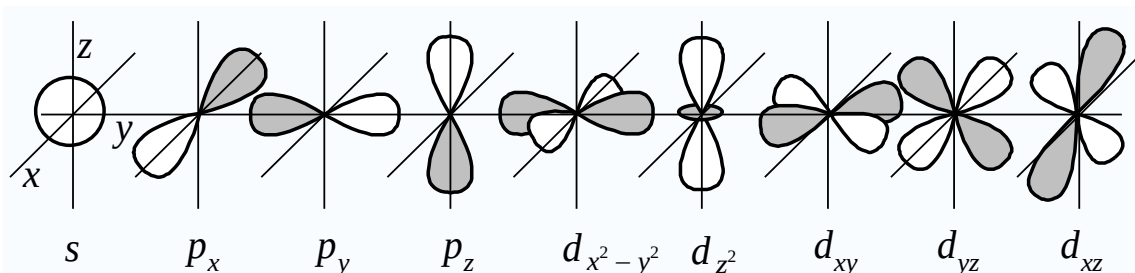
d, f, g, h...

De d-, f-, en hogere orbitalen vertonen meer en meer ingewikkelde vormen, en beginnen met 2, 3, en meer knoopvlakken.

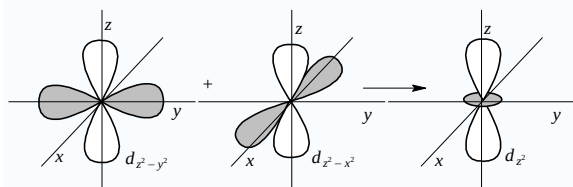


De vorm van de verschillende orbitalen

Een s-orbitaal heeft dus een bolvorm, een p-orbitaal een haltervorm en een d-orbitaal een 'klaverblad' vorm (figuur 6). In de orbitaal geeft men vaak met + of - aan waar de amplitude van de elektrongolf positief of negatief is. Als de elektrongolf, zoals hier, bij één atoom hoort, noemt men het orbitaal een *atoomorbitaal* (A.O.). In figuur 7 zie je dat $3d_{z^2}$ in feite een combinatie is van $3d_{z^2-x^2}$ en $3d_{z^2-y^2}$ (zie ook figuur 6).



figuur 6 Atoomorbitalen: s-, p-, en d



figuur 7 Een lineaire combinatie van d-orbitalen

1.2.4. Superpositiebeginsel

1.2.4.1. Inleiding

Heel belangrijk in de orbitaaltheorie is dat atoomorbitalen wiskundig gezegd orthogonaal zijn. Dat wil zeggen dat als het product van de golf functies van twee verschillende orbitalen f_1 en f_2 over de ruimte wordt geïntegreerd, deze integraal precies nul is: $\int_{\bar{x}} f_1(\bar{x}) \cdot f_2(\bar{x}) d\bar{x} = 0$

Verder geldt dat elke continue functie van de ruimtecoördinaat $\bar{x}$ kan worden geschreven als een lineaire combinatie (een superpositie) van een oneindige reeks orbitalen; dit noemt men het superpositiebeginsel: als een kwantumsysteem zich bevindt in toestanden 1 en 2, beschreven door de golf functies ψ_1 en ψ_2 , dan bevindt het zich ook in een mengtoestand met de golf functie $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$. Hierin zijn c_1 en c_2 factoren die de bijdrage van toestanden 1 en 2 aan de mengtoestand geven.

In een mengtoestand komt het kwantumsysteem tegelijkertijd in de beide zuivere toestanden voor. Als je een meting verricht aan zo'n mengtoestand brengt deze meting het systeem in één van de zuivere toestanden: we kunnen nooit de specifieke eindtoestand voorspellen; die wordt bepaald door de waarschijnlijkheidswetten. De waarschijnlijkheid van elke eindtoestand na meting is evenredig met het kwadraat van de absolute waarde van de bijbehorende factor: $p_1 \sim |c_1|^2$, $p_2 \sim |c_2|^2$. De waarschijnlijkheid om het systeem aan te treffen in beide toestanden is natuurlijk gelijk aan 1: $p_1 + p_2 = 1$.

Van deze eigenschappen van orbitaalfuncties wordt bij het maken van kwantummechanische berekeningen veelvuldig gebruikgemaakt.

1.2.4.2. Hybridisatie

Hybridisatie is het mengen van orbitalen van één atoom. Hybridisatie wordt gebruikt in de atoomfysica om de vorming van chemische bindingen te verklaren.

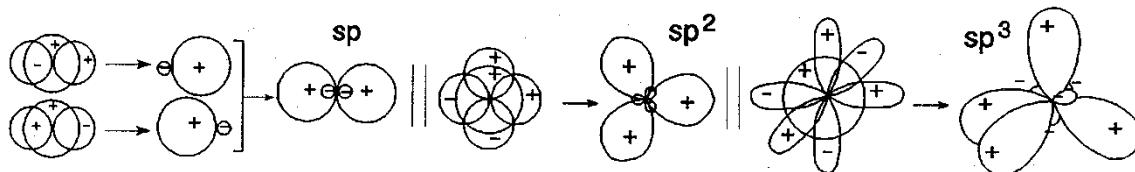
Chemische bindingen (zogenaamde *covalente bindingen*) tussen atomen kunnen worden gevormd wanneer twee atomen die vlak bij elkaar liggen twee energiegunstige orbitalen hebben en overlap geven, met twee elektronen in totaal.

De oorspronkelijke atoomorbitalen zijn meestal niet geschikt om bij binding goed te overlappen. Alleen in het H_2 molecuul is het simpel mogelijk om de twee atoomorbitalen (de 1s orbitalen van beide atomen) met elkaar te laten overlappen. Voor de hogere elementen spelen vrijwel altijd mengsels (wiskundig gezien *lineaire combinaties*) van de atoomorbitalen een rol. Het maken van deze combinaties wordt *hybridiseren* genoemd.

Dus, als twee of meer elektrongolven van hetzelfde atoom vrijwel dezelfde potentiële energie hebben, kunnen deze ook interfereren. Men noemt dit verschijnsel *hybridisatie*. Dit levert evenveel hybridegolven (hybride = bastaard). Bij deze hybridegolven horen weer *hybrideorbitalen*.

Hybrideorbitalen zijn onderling volkomen gelijk (alleen de ruimtelijke oriëntatie verschilt). Deze vorm van interferentie treedt pas op als twee of meer atomen elkaar naderen; uiteindelijke energiewinst wordt verkregen doordat de atomen ten opzichte van elkaar een gunstigere positie kunnen innemen. De eenvoudigste combinaties (superposities) worden verkregen uit de *s*- en *p*-orbitalen in de valentieschil van één atoom. De combinaties hebben specifieke rangschikkingen die afhangen van het type menging (zie fig.):

- Wanneer het *s* orbitaal mengt met één enkele *p* orbitaal, worden 2 *sp* orbitalen gevormd (één naar links en één naar rechts), en blijven er loodrecht daarop 2 *p* orbitalen over.
- Wanneer het *s* orbitaal mengt met twee *p* orbitalen, worden 3 *sp*² orbitalen gevormd (onder 120° in een vlak), en blijft er loodrecht op dat vlak 1 *p* orbitaal over.
- Wanneer het *s* orbitaal mengt met drie *p* orbitalen, worden 4 *sp*³ orbitalen gevormd alsof het atoom het midden vormt van een tetraëder met de hybrideorbitalen wijzend naar de vier punten.

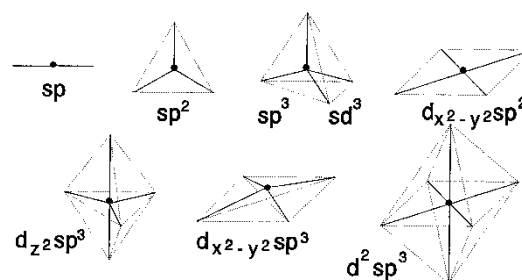


hybridisatie

- Tijdens hybridiseren blijft het aantal orbitalen constant. In elk hybrideorbitaal passen maximaal twee elektrongolven.
- Het kleine lobje van een hybrideorbitaal wordt meestal verwaarloosd.

Tabel 5 verband tussen aantal elektronenpaarrichtingen *, hybridisatie en geometrie

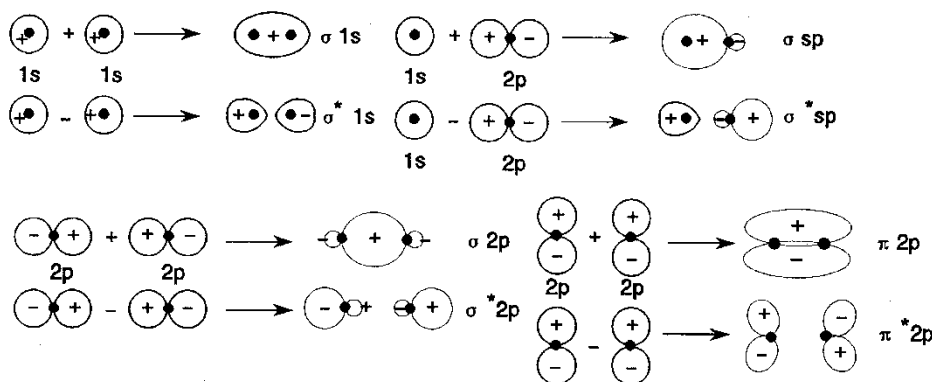
*	hybridisatie	geometrie
2	<i>sp</i>	lineair
3	<i>sp</i> ²	trigonaal
4	<i>sp</i> ³ of <i>sd</i> ³ (<i>d</i> _{xy} , <i>d</i> _{xz} , <i>d</i> _{yz})	tetraëdrisch
	<i>dsp</i> ²	vlakke 4-omringing
5	<i>dsp</i> ³	trigonale bipiramide
	<i>dsp</i> ³	tetragonale piramide
6	<i>d</i> ² <i>sp</i> ³	octaëdrisch



geometrie

1.2.4.3. Atoombinding en M.O.

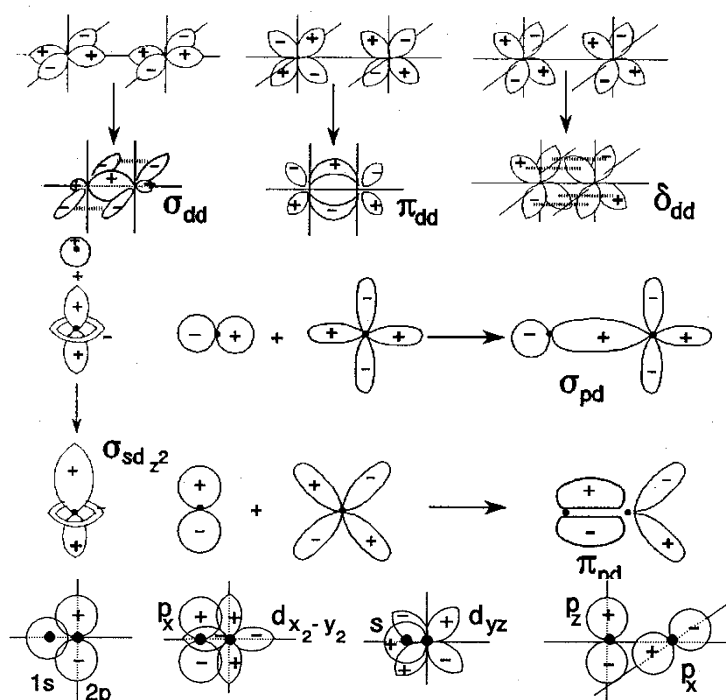
Zoals eerder opgemerkt: twee golven die tegelijkertijd op één plaats werkzaam zijn, ondervinden *interferentie*. De golven kunnen elkaar versterken of verzwakken. Positieve interferentie van elektrongolven op naast elkaar gelegen atomen levert een interferentiegolf die tussen de atoomkernen een grote amplitude heeft (wat leidt tot een grote energiedichtheid); de elektrongolf trekt dan beide atoomkernen naar elkaar toe. Men noemt het bijbehorende orbitaal, dat nu twee atoomkernen insluit, een *bindend molecuulorbitaal* (B.M.O.). Door negatieve interferentie zal de elektrongolf tussen de atoomkernen juist een kleine amplitude hebben. Dit leidt tot een orbitaal waarin men de grootste energiedichtheid juist aan weerszijden van de atoomkernen aantreft: het *antibindende molecuulorbitaal* (A.B.M.O.; vaak met * aangeduid). Een B.M.O. heeft een lagere potentiële energie dan de atoomorbitalen (A.O.'s) waaruit hij gevormd is: de elektrongolven worden nl. door twee atoomkernen aangetrokken. Een A.B.M.O. heeft een hogere energie (de beide lobben van dit orbitaal liggen niet mooi symmetrisch rond beide atoomkernen). De energiewinst van een B.M.O. ten opzichte van het oorspronkelijke A.O. is ongeveer gelijk aan het energieverlies van een A.B.M.O.



Atoomorbitalen die bolsymmetrisch zijn (*s*-orbitalen) vormen M.O.'s die *rotatiesymmetrisch* zijn ten opzichte van de bindingsas. Men geeft deze molecuulorbitalen aan met σ en σ^* . *p*-Orbitalen kunnen elkaar op twee manieren naderen, nl. kop aan kop (levert σ -M.O.'s) of zijdelings (levert π -M.O.'s). De zijdelingse nadering geeft minder interferentie waardoor de energiewinst respectievelijk het energieverlies minder groot is dan bij σ . *d*-Orbitalen geven drie mogelijkheden (die respectievelijk leiden tot σ - π - en δ -M.O.'s.).

N.B.M.O.'s

Als twee orbitalen met een verschillende symmetrie elkaar overlappen, is er geen verandering van potentiële energie; de overlapintegraal is dan 0. Men spreekt dan van een *niet-bindend molecuul orbitaal* (N.B.M.O.), aangeduid met *n*.



Samengevat: Het optellen en aftrekken van de elektrongolven (superpositie) van naast elkaar gelegen atomen waardoor nieuwe interferentiegolven verkregen worden, leidt tot omzetting van A.O.'s in hetzelfde aantal M.O.'s (de wet van behoud van orbitalen); M.O.'s zijn *lineaire combinaties van A.O.'s* (L.C.A.O.). Binding is een gevolg van de *overlap* (de gemeenschappelijke ruimte ofwel doorsnede) van A.O.'s. Alleen de elektrongolven in de valentieschil komen voldoende dicht bij elkaar om te kunnen interfereren en zo M.O.'s te vormen. Orbitalen in de atoomrump blijven A.O.'s.

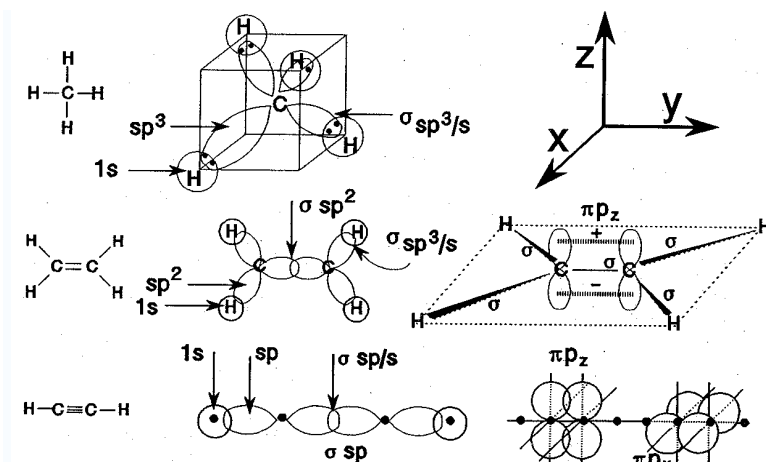
Een (gevolgd) B.M.O. levert energiewinst, een (gevolgd) A.B.M.O. energieverlies.

Maximaal 2 elektrongolven met tegengestelde spin per M.O. (Pauli); eerst de laagste energieniveau's vullen (*Aufbauprincipe*); bij orbitalen met dezelfde energie is de elektronenconfiguratie met de meeste ongepaarde elektrongolven het meest stabiel (*regel van Hund*).

Conclusie: twee orbitalen (zuivere of hybride atoomorbitalen) met een overeenkomstige symmetrie en ongeveer dezelfde energie, die in naast elkaar liggende atomen liggen, kunnen tot een binding leiden. Door vervorming en overlapping van de oorspronkelijke atoomorbitalen wordt een molecuulorbitaal gevormd. Er kunnen zelfs meerdere molecuulorbitalen tussen hetzelfde paar atomen worden gevormd: een meervoudige binding. De eerste binding tussen twee atomen wordt een σ -binding genoemd. Een σ -binding wordt gekenmerkt door een overlapzone met de grootste elektronendichtheid gesitueerd op de bindingslijn tussen de twee atomen. Dit gebeurt wanneer de orbitalen naar elkaar 'toewijzen'. Er is rotatiesymmetrie om de bindingsas en de overlap tussen de orbitalen blijft bij rotatie bestaan.

Indien er meer dan één binding is tussen twee atomen (bijvoorbeeld in C_2H_4 en N_2) overlappen de orbitalen die daarvoor verantwoordelijk zijn aan twee kanten van de bindingsas (boven en onder het vlak, of voor en achter het vlak). Deze bindingen worden π -bindingen genoemd. Er is geen rotatievrijheid meer (draaien om de binding zou de overlap tussen de orbitalen verminderen).

π -bindingen worden meestal gevormd door ongehybridiseerde p-orbitalen op de twee atomen. Als 2 atomen dus één dubbele binding vormen, zal de rest van de orbitalen (één s- en twee p-orbitalen) tot 3 sp^2 hybridiseren. Een ander voorbeeld: als een atoom twee dubbele bindingen vormt, blijven er één s en één p (bijvoorbeeld p_x) orbitaal over om twee sp -orbitalen te vormen. Deze wijzen respectievelijk naar links en naar rechts. Eén van de overblijvende p-orbitalen (bijvoorbeeld p_z) vormt een π -binding 'boven en onder' met een tweede atoom, en de ander (p_y) 'voor en achter' met een derde atoom.

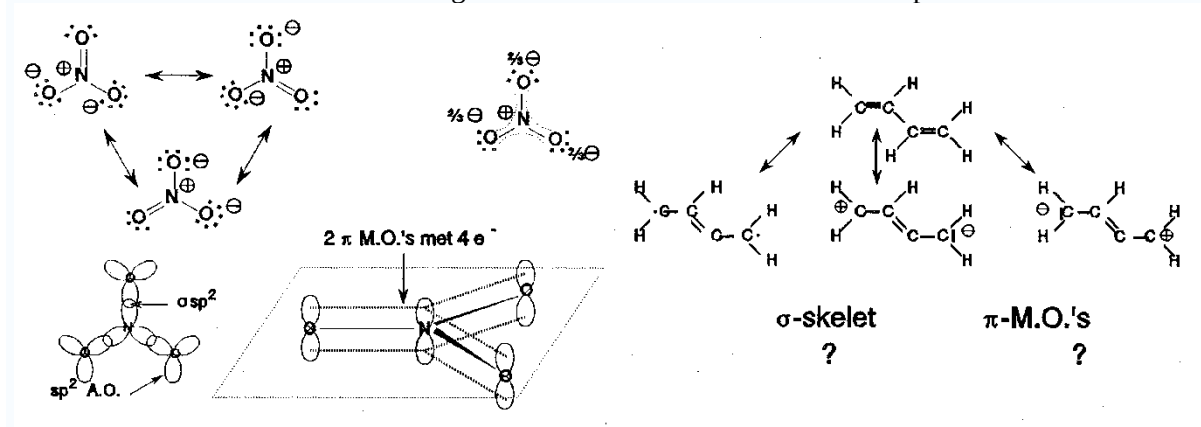


hybridisatie bij koolwaterstoffen

Nauwkeuriger geformuleerd: binding tussen atomen is een *overlap* tussen al of niet gehybridiseerde orbitalen. Bij zo'n overlap wordt ook weer een B.M.O en A.B.M.O. gevormd. Omdat de A.B.M.O. een hogere potentiële energie heeft zal deze vrijwel nooit gevuld zijn. Voor het gemak laat men dus de A.B.M.O. meestal weg (zie fig.).

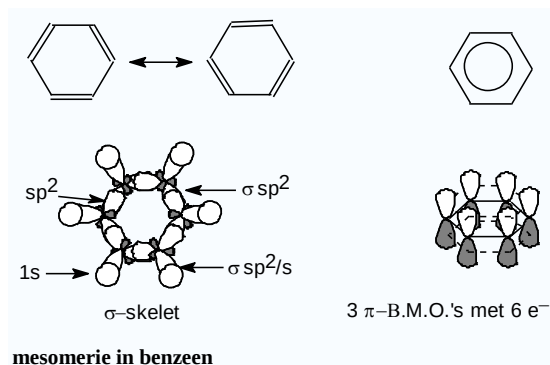
1.2.4.4. Delokalisatie/mesomerie

Bij zijdelingse overlap van de p-orbitalen van twee atomen ontstaat een π - en een π^* -M.O. Meestal zal alleen π gevuld zijn vanwege zijn lagere potentiële energie. Bij zijdelingse overlap van de p-orbitalen van n atomen ontstaan n π -M.O.'s (B.M.O.'s, A.B.M.O.'s en N.B.M.O.'s). In het algemeen zullen alleen de B.M.O.'s gevuld zijn. Ter vereenvoudiging tekent men bij zo'n n-centrumbinding één combinatie-B.M.O., die dus nu meer dan twee elektronen kan bevatten. De elektrongolven van zo'n binding worden aangetrokken tot n atoomkernen en hebben dus een lage potentiële energie. Deze elektrongolven zijn niet plaatsgebonden en dus *gedelokaliseerd*. Bij het tekenen van Lewisstructuren zijn er meerdere mogelijkheden, *grensstructuren*. De werkelijke structuur is een (gewogen) gemiddelde van alle grensstructuren. Men spreekt dan van *mesomerie* (lett. midden tussen de delen). De energiewinst ten gevolge van delokalisatie heet dan ook *mesomerie-energie* (delokalisatie- of resonantie-energie). De p-orbitalen van deze n atomen moeten wel zijdelings kunnen overlappen, waardoor alleen in een vlak molecuulgedeelte delokalisatie/mesomerie kan optreden.



mesomerie in nitraat en butadiëen

Benzeen vormt een aromatisch systeem. De mesomerie-energie van een aromatisch systeem is bijzonder groot. Een aromatisch systeem is een vlak cyclisch systeem, waarin $(4n + 2)$ π -elektronen over de hele ring gedelokaliseerd zijn: regel van . HückelAndere voorbeelden van aromatische systemen staan in de fig.



1.2.4.5. LCAO-methode

LCAO betekent lineaire combinatie van AO's: een methode voor het berekenen van MO's. Lineair combineren betekent optellen en aftrekken (superpositie) van de golffuncties in de orbitalen: een van de technieken in de kwantumchemie voor het berekenen van MO's. In de kwantummechanica worden elektronenconfiguraties van atomen golffuncties genoemd. In wiskundige zin zijn deze golffuncties de basisset functies, die de elektronen van een bepaald atoom beschrijven. Bij chemische reacties worden deze orbitaalgolffuncties gewijzigd, dat wil zeggen de vorm van de elektronenwolk wordt gewijzigd, afhankelijk van welke atomen betrokken zijn bij de chemische binding. De LCAO-methode is in 1929 geïntroduceerd door Sir John Lennard-Jones met de beschrijving van de binding bij tweetomige moleculen van de eerste hoofdperiode van het periodiek systeem, maar was al eerder door Linus Pauling gebruikt voor H_2^+ .

Wiskundig beschreven:

$$\varphi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + c_{3i}\chi_3 + \dots + c_{ni}\chi_n$$

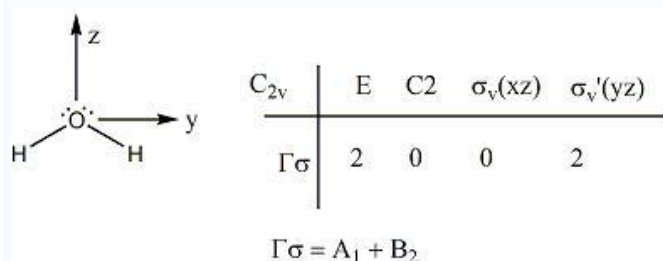
of

$$\varphi_i = \sum_r c_{ri}\chi_r$$

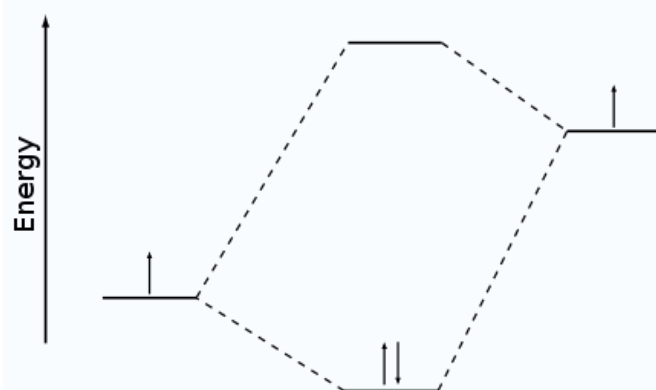
waarin φ_i (phi) een MO is, gegeven als de som van n AO's χ_r (chi), elk vermenigvuldigd met een overeenkomstige coëfficiënt c_{ri} . De coëfficiënten, zijn de gewichtsfactoren van de bijdragen van de n AO's aan de MO. De Hartree-Fock-procedure wordt gebruikt om de coëfficiënten te bepalen van elke term.

De orbitalen worden dus uitgedrukt als lineaire combinaties van basisfuncties en de basisfuncties zijn één-elektronfuncties rond de kernen van de afzonderlijke atomen van het molecuul. De gebruikte AO's zijn meestal die van waterstofachtige atomen omdat die analytisch bekend zijn, d.w.z. Slatertype orbitalen, maar andere opties zijn mogelijk, zoals Gaussfuncties van de standaard basissets.

Een voor hun doel geschikte set coëfficiënten van de lineaire combinaties wordt bepaald door minimalisering van de totale energie van het systeem. Deze kwantitatieve benadering heet Hartree-Fock-methode. Sinds de ontwikkeling van de computationele chemie, wordt de LCAO methode vrijwel niet meer gebruikt voor een werkelijke optimalisatie van de golffunctie maar voor een kwalitatieve discussie, nuttig voor het voorspellen en de onderbouwing van de resultaten die via moderne rekenmethoden verkregen zijn. In dit geval worden de vorm van de MO's en hun respectieve energie in benadering afgeleid uit vergelijking van de energieën van de AO's van de afzonderlijke atomen (of van de molecuulfragmenten) en toepassing van sommige procedures die niveau-afstoting etc. genoemd worden. De grafieken die deze discussie moeten ondersteunen worden correlatiediagrammen genoemd. De vereiste AO-energieën kunnen afkomstig zijn van berekeningen of rechtstreeks vanuit het experiment via het theorema van Koopmans. Dit gebeurt met behulp van de symmetrie van de moleculen en de orbitalen die betrokken zijn bij de binding. De eerste stap in dit proces is een puntgroep toewijzen aan het molecuul. Een bekend voorbeeld is water met C_{2v} symmetrie. En vervolgens wordt een herleidbare voorstelling van de binding bepaald zoals hierna voor water aangegeven:



Elke bewerking in de puntgroep wordt op het molecuul uitgevoerd. Het aantal bindingen die niet verplaatst zijn is het karakter van die bewerking. Deze herleidbare/reduceerbare voorstelling wordt ontleed tot een som van onherleidbare voorstellingen. Deze onherleidbare voorstellingen komen overeen met de symmetrie van de betrokken orbitalen. MO diagrammen bieden een eenvoudige kwalitatieve LCAO procedure.



Kwantitatieve theorieën zijn de Hückelmethode, de uitgebreide Hückelmethode en de Pariser-Parr-Pople-methode.

1.2.4.6. Hückelmethode

De Hückelmethode of Hückel-MO-methode (HMO) voorgesteld door Erich Hückel in 1930, is een manier om MO's te vinden middels een heel eenvoudige lineaire combinatie van AO's (LCAO MO) voor de bepaling van de energieën van MO's van π -elektronen in geconjugeerde koolwaterstof systemen, zoals etheen, benzeen en butadieen. Dit is de theoretische grondslag voor de Hückelregel. De uitgebreide Hückelmethode, ontwikkeld door Roald Hoffmann is de basis van de Woodward-Hoffmann-regels Deze is later uitgebreid tot geconjugeerde ringsystemen met heteroatomen (andere atomen dan koolstof), zoals pyridine, pyrrool en furaan Het is een zeer krachtig pedagogisch hulpmiddel en details ervan zijn opgenomen in veel schoolboeken chemie.

1.2.4.7. Kenmerken van Hückel

De methode heeft verschillende kenmerken:

- hij beperkt zich tot geconjugeerd koolwaterstoffen
- alleen π -elektron MO's zijn opgenomen omdat deze de algemene eigenschappen van deze moleculen bepalen en de σ -elektronen worden genegeerd. Dit wordt σ - π -scheidbaarheid genoemd.
- De methode gebruikt als invoer de LCAO MO methode, de Schrödingervergelijking en vereenvoudigingen die zijn gebaseerd op symmetrie van de orbitalen. De methode gebruikt geen fysische constanten.
- De methode voorspelt hoeveel energieniveaus er zijn in een bepaalde molecuul, welke niveaus ontaard zijn en het drukt de MO-energie uit als de som van twee andere energitermen: α , de energie van een elektron in een 2p orbitaal en β , een interactie-energie tussen twee p orbitalen die nog niet bekend zijn, maar in belangrijke mate onafhankelijk van het molecuul zijn geworden. Bovendien maakt hij een berekening mogelijk van de ladingsdichtheid voor elke atoom in het π -systeem, het bindingsgetal tussen elk tweetal atomen en het totale molecuuldipoolmoment.

1.2.4.8. Resultaten van Hückel

De resultaten voor enkele eenvoudige moleculen staan in onderstaande tabel:

molecuul	energie	grensorbitaal	HOMO - LUMO energiekloof
etheen	$E_1 = \alpha - \beta$	LUMO	-2β
	$E_2 = \alpha + \beta$	HOMO	
butadieen	$E_1 = \alpha + 1.62\beta$		
	$E_2 = \alpha + 0.62\beta$	HOMO	-1.24β
	$E_3 = \alpha - 0.62\beta$	LUMO	
	$E_4 = \alpha - 1.62\beta$		
benzeen	$E_1 = \alpha + 2\beta$		
	$E_2 = \alpha + \beta$		
	$E_3 = \alpha + \beta$	HOMO	-2β
	$E_4 = \alpha - \beta$	LUMO	
	$E_5 = \alpha - \beta$		
	$E_6 = \alpha - 2\beta$		
cyclobutadieen	$E_1 = \alpha + 2\beta$		
	$E_2 = \alpha$	SOMO	0
	$E_3 = \alpha$	SOMO	
	$E_4 = \alpha - 2\beta$		

Hückelmethode geeft laagste energie indien α en β allebei een negatieve waarde hebben

De theorie voorspelt twee energieniveaus voor etheen waarbij de twee π -elektronen de lage-energie HOMO vullen en de hoge-energie LUMO leeg blijft. In butadieen komen de 4 π -elektronen in de 2 lage energie MO's van in totaal 4 en voor benzeen voorspelt de theorie 6 energieniveaus waarvan er twee ontaard zijn.

Voor lineaire en cyclische systemen (met n atomen) bestaan algemene oplossingen:

Lineair: $E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{(n+1)}$

Cyclisch: $E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{n}$

Veel voorspellingen zijn experimenteel geverifieerd:

- er is met UV/VIS-spectroscopie vastgesteld dat de HOMO - LUMO kloof in termen van de β -constante rechtstreeks correspondeert met de respectieve elektronovergangen in het molecuul.
- Voor lineaire polyenen wordt de energiekloof gegeven als: $\Delta E = -4\beta \sin \frac{\pi}{2(n+1)}$
Hieruit kan een waarde voor β worden verkregen tussen -250 en -290 kJ/mol.
- De voorspelde MO-energieën zoals geopperd door de Koopmansstelling stemmen overeen met foto-elektron infraroodspectroscopie.
- De Hückel delokalisatie-energie klopt met de experimentele verbrandingswarmte. Deze energie wordt gedefinieerd als het verschil tussen de totale voorspelde π -energie (in benzeen 8β) en een hypothetische π -energie waarbij alle etheeneenheden elk afzonderlijke een bijdrage van 2β geven (benzeen $3 \times 2\beta = 6\beta$).

Moleculen waarvan de MO's in paren voorkomen waarvan alleen het teken verschilt (bijvoorbeeld $\alpha +/\beta$) worden alternerende koolwaterstoffen genoemd en hebben gewoonlijk kleine molecuul-dipoolmomenten. Dit in tegenstelling tot niet-alternerende koolwaterstoffen zoals azuleen en fulveen die grote dipoolmomenten hebben. De Hückeltheorie is nauwkeuriger voor alternerende koolwaterstoffen.

Voor cyclobutadien voorspelt de theorie dat de twee hoge-energie-elektronen twee ontaarde MO's bezetten die niet stabiel of instabiel zijn. Het vierkante molecuul zou dus een zeer reactief triplet diradicaal zijn (de grondtoestand is in werkelijkheid rechthoekig zonder ontaarde orbitalen). In feite hebben alle cyclische geconjugeerde koolwaterstoffen met in totaal $4n$ π -elektronen dit MO-patroon gemeen en volgt hieruit de basisregel van Hückel.

1.2.4.9. Wiskunde achter de Hückelmethode

De Hückelmethode kan worden afgeleid van de Ritzmethode met enkele verdere veronderstellingen over de overlap S en de Hamiltoniaan H .

Men gaat ervan uit dat de overlapmatrix S de eenheidsmatrix is. Dit betekent dat de overlap tussen de orbitalen wordt verwaarloosd en de orbitalen orthogonaal zouden zijn. Het algemene eigenwaarde-probleem van de methode Ritz verandert dan in een eigenwaarde-probleem. De Hamiltoniaanse matrix $H = (H_{ij})$ wordt op de volgende manier van parameters voorzien: $H_{ii} = \alpha$ voor C-atomen en $\alpha = +h_A \beta$ voor andere atomen A.

$H_{ij} = \beta$ als twee C-atomen naast elkaar liggen en $k_{AB} \beta$ voor andere buuratomen A en B.

$H_{ij} = 0$ in elk ander geval

De orbitalen zijn de eigenvectoren en de energieën de eigenwaarden van de Hamiltoniaanse matrix. Indien de stof een zuivere koolwaterstof is kan het probleem worden opgelost zonder kennis van de parameters. Voor hetero-atoomsystemen, zoals pyridine, moeten waarden van h_A en k_{AB} worden opgegeven.

1.2.4.10. Hückeloplossing voor etheen

In de Hückelbenadering van etheen is de MO (ψ) een lineaire combinatie van de koolstof 2p AO's (ϕ_{at}) met hun coëfficiënten c :

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

deze vergelijking wordt in de Schrödingervergelijking gesubstitueerd:

$$H\psi = E\psi$$

met de Hamiltoniaan H en E de energie die overeenkomt met de MO. Dit geeft:

$$Hc_1\phi_1 + Hc_2\phi_2 = Ec_1\phi_1 + Ec_2\phi_2$$

deze vergelijking wordt vermenigvuldigd met ϕ_1 en geïntegreerd; dit geeft de vergelijking:

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{21} - ES_{12}) = 0$$

dezelfde vergelijking wordt vermenigvuldigd met ϕ_2 en geïntegreerd; dit geeft de vergelijking:

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0$$

waarin:

$$H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j dv \quad S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dv$$

Alle diagonale Hamiltoniaanintegralen H_{ii} worden coulombintegralen genoemd en die van het type H_{ij} , waarbij atomen i en j gebonden zijn, worden resonantie-integralen genoemd. De Hückelmethode neemt aan dat alle overlapintegralen nul zijn en alle niet-nul resonantie-integralen gelijk zijn.

Resonantie-integraal H_{ij} is niet gelijk aan nul wanneer de atomen i en j gebonden zijn.

Andere hypothesen zijn dat de overlapintegraal tussen de twee AO's 0 is

$$S_{11} = S_{22} = 1$$

$$S_{12} = 0$$

Dit leidt tot deze twee homogene vergelijkingen:

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0$$

met in totaal vijf variabelen. Dit stelsel vergelijkingen omzetten naar de matrixnotatie levert:

$$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0$$

de triviale oplossing is dat beide golf functiecoëfficiënten c gelijk zijn aan nul, wat onbruikbaar is, zodat de andere (niet-triviale) oplossing is:

$$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{bmatrix} = 0$$

Dit kan opgelost worden door de determinant uit te schrijven:

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$(\alpha - E)^2 = \beta^2$$

$$\alpha - E = \pm \beta$$

of

$$E = \alpha \pm \beta$$

en

$$\Psi = c_1(\phi_1 \pm \phi_2)$$

Na normaliseren levert dit de coëfficiënten:

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

De constante β in de energieterm is negatief; $\alpha + \beta$ is dus de laagste energie, overeenkomend met de HOMO en $\alpha - \beta$ geeft de LUMO-energie.

1.2.4.11. HOMO/LUMO

HOMO en LUMO zijn respectievelijk acroniemen voor Highest Occupied MO (hoogst bezette) en Lowest Unoccupied MO (laagst onbezette/lege). Het energieverschil tussen HOMO en LUMO noemt men de bandkloof/bandgap die soms kan dienen als maat waarin het molecuul aangeslagen kan worden (geëxciteerd): hoe kleiner dit energieverschil, des te gemakkelijker het molecuul in een aangeslagen toestand kan komen.

Het HOMO-niveau is voor organische halfgeleiders en kwantumstippen wat de valentieband is voor anorganische halfgeleiders. Dezelfde analogie bestaat tussen het LUMO niveau en de geleidingsband. Het energieverschil tussen het HOMO- en LUMO-niveau is dan de bandkloofenergie.

Als het molecuul een dimeer of een aggregaat vormt, induceert de nabijheid van de orbitalen van de verschillende moleculen een splitsing van het HOMO en LUMO energieniveau. Deze splitsing geeft vibratiesubniveaus die elk hun eigen, enigszins van elkaar verschillende energie hebben. Er zijn evenveel vibratiesubniveaus als er moleculen interactie hebben. Als er voldoende moleculen elkaar beïnvloeden (bv. in een aggregaat), wordt het aantal subniveaus groot genoeg om te worden opgevat als een continuüm in plaats van afzonderlijke niveaus. Wij zien dan geen energieniveaus meer, maar energiebanden.

Identificatie van het HOMO en het LUMO

Ter identificatie van het HOMO en het LUMO van een bepaald molecuul kan men: alle MO's nagaan en vullen met de beschikbare elektronen of een algemene volgorde van orbitalen gebruiken met als benadering valentiebinding voor σ type lone-pair-orbitalen en MO's voor π -systemen

De algemene volgorde van de MO's (van hoogste energie naar de laagste energie):

- σ^* - vrijwel nooit bezet in de grondtoestand
- π^* - zelden bezet in de grondtoestand
- n - niet-bindend (i.e. lone pairs)
- π - altijd bezet in verbindingen met meervoudige bindingen (π -binding)
- σ - ten minste één bezet in alle moleculen (σ -binding)
- a - een lege orbitaal

De aanwezige soorten elektronen worden geïdentificeerd door middel van Lewisstructuren. Hoewel dit algemene systeem in de meeste gevallen het juiste HOMO en LUMO zal toewijzen, zijn er uitzonderingen op deze indeling. Voor resonanties in het systeem moet rekening worden gehouden met het hele π -systeem.

1.3. Kristalveldtheorie

figuur 8

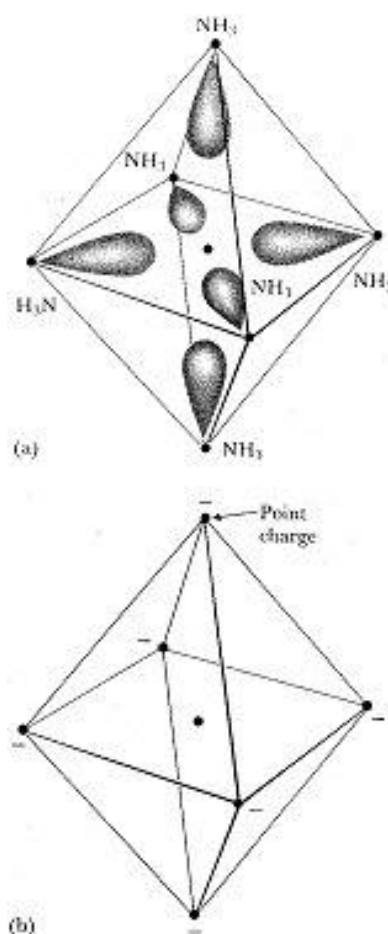
De meest opvallende fysische eigenschappen van coördinatieverbindingen zijn hun kleur en magnetisme. Deze eigenschappen en sommige stabiliteitsverschillen kunnen verklaard worden met de kristalveldtheorie. Deze theorie is oorspronkelijk bedacht om de kleuren van vaste stoffen te verklaren –vooral van robijn, waarin Cr^{3+} verantwoordelijk is voor de kleur. Een vollediger versie van de theorie wordt de ligandveldtheorie genoemd, maar hier volgt een beschrijving van de eenvoudiger versie.

1.3.1. De effecten van liganden op d-elektronen

In de kristalveldtheorie wordt elke ligandplaats voorgesteld als een negatieve puntlading. De elektronenstructuur van het complex wordt dan uitgedrukt in termen van elektrostatistische interacties –het veld– tussen deze puntladingen en de elektronen en de kern van het centrale metaalion. We kijken eerst naar een complex met maar een d-elektron, zoals $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, waarin de elektronenconfiguratie van Ti^{3+} is $[\text{Ar}]3d^1$; daarna bespreken we complexen met meerdere d-elektronen.

1.3.1.1. De ligandveldsplitsing

Omdat het centrale ion van een complex gewoonlijk een positieve lading heeft, worden de negatieve ladingen die de niet-bindende elektronenparen van de liganden voorstellen er naartoe getrokken. Deze aantrekking leidt tot een energiedaling en is een belangrijke factor bij de stabiliteit van het complex. De stabiliteit van het $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -ion kan bijvoorbeeld grotendeels toegeschreven worden aan de sterke aantrekking tussen het Ti^{3+} ion en de negatieve ladingen die een niet-bindend paar op elk van de zes H_2O -liganden voorstellen. Als we de structuur van het $\text{Ti}(\text{III})$ -complex nauwkeuriger bekijken, moeten we beseffen dat het enkele 3d-elektron, afhankelijk van welk d-orbitaal het bezet, anders wordt beïnvloed door de ligandpuntladingen. De kristalveldtheorie beschrijft het effect van de liganden op de d-orbitalen van het metaalion en geeft een samenhangende theorie over de kleur, de magnetische eigenschappen, en de stabiliteit van complexen.

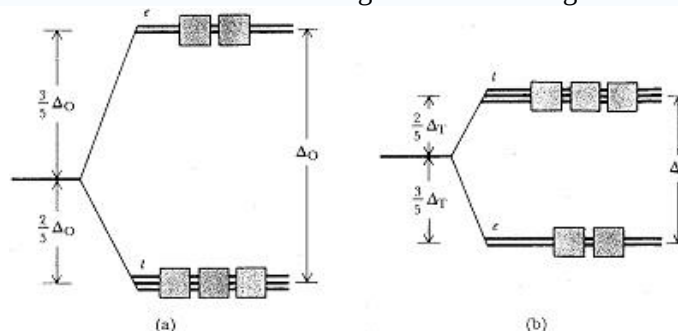


figuur 9

In een octaëdrisch complex zoals $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ liggen de zes bindingsplaatsen (voorgesteld door puntladingen) aan weerszijden van het centrale metaalion langs de x, y, en z-as (figuur 8). Uit de tekening van de d-orbitalen in figuur 9 blijkt dat drie van de orbitalen (d_{xy} , d_{yz} en d_{xz}) hun lobben hebben gericht tussen de puntladingen in. Deze drie d-orbitalen worden in de kristalveldtheorie de *t*-orbitalen genoemd. De andere twee d-orbitalen (d_{z^2} en $d_{x^2-y^2}$) zijn gericht naar de puntladingen toe. Deze twee orbitalen worden *e*-orbitalen genoemd. Vanwege hun

andere oriëntatie worden elektronen in *t*-orbitalen minder afgestoten door de negatieve puntladingen van de liganden dan elektronen in *e*-orbitalen.

figuur 10



Dit vind je terug in het energiediagram van figuur 10a. Het energieverschil tussen de twee orbitaalgroepen wordt de ligandveldsplittingsenergie Δ_O (O

betekent octaëdrisch) genoemd en bedraagt gewoonlijk ongeveer 10% van de totale interactie-energie van centraal ion met de liganden.. De t -orbitalen liggen op een energieniveau $\frac{2}{5} \Delta_o$ onder het gemiddelde energieniveau van de d -orbitalen (de energie die het elektron zou hebben als je de ruimtelijke gerichtheid van de orbitalen zou verwaarlozen), en de e -orbitalen liggen op een niveau $\frac{3}{5} \Delta_o$ boven het gemiddelde. In de grondtoestand van het $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -complex zal het elektron vanwege de lagere energie liever in een t -orbitaal gaan zitten dan in een e -orbitaal; de elektronconfiguratie van het complex is t^1 . Deze configuratie kan door het volgende blokdiagram voorgesteld worden:

In een tetraëdrisch complex wijzen de drie t -orbitalen gerichter naar de liganden dan de twee e -orbitalen. Bijgevolg hebben de t -orbitalen in een tetraëdrisch complex een hogere energie dan de e -orbitalen (figuur 10b). De ligandveldsplittingsenergie Δ_T (T staat voor tetraëdrisch) is over het algemeen kleiner dan in een octaëdrisch complex (gewoonlijk is $\Delta_T \approx \frac{4}{9} \Delta_o$) omdat de d -orbitalen niet zo nauwkeurig naar de liganden toe wijzen en omdat er minder liganden voor de afstoting zijn. Lichtabsorptie door d^1 complexen

figuur 11

Het t -elektron van het $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ complex kan aangeslagen worden naar een van de e -orbitalen als het een foton absorbeert met energie Δ_o (figuur 11). Omdat een foton energie $h\nu$ heeft, waarin h de constante van Planck is en ν de frequentie, wordt het geabsorbeerd als de frequentie voldoet aan de betrekking $\Delta_o = h\nu$. De frequentie ν en de golflengte λ van licht zijn gerelateerd volgens $\nu = c/\lambda$, waarin c de lichtsnelheid is. De volgende betrekking geldt nu tussen de geabsorbeerde golflengte en de ligandveldsplittingsenergie

$$\Delta_o = \frac{hc}{\lambda}$$

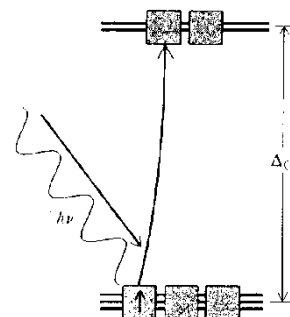
Dat wil zeggen, hoe groter de opsplitsing des te korter de golflengte van het door het complex geabsorbeerde licht. Een $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ complex absorbeert bijvoorbeeld licht van golflengte 510 nm.

$$\Delta_o = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \frac{\text{J s}}{\text{foton}} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{510 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3,895 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{foton}}$$

Vermenigvuldigen met de constante van Avogadro geeft

$$\Delta_o = 3,895 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{foton}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{foton}}{\text{mol}} = 2,35 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 235 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Deze energie is ongeveer 10% van de totale bindingsenergie tussen het Ti^{3+} -ion en zijn H_2O -liganden.

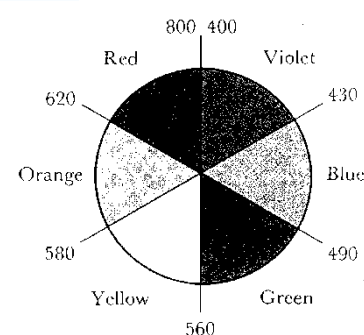


1.3.1.2. De spectrochemische reeks

De golflengte van het geabsorbeerde licht kan gebruikt worden om de ligandveldsplittingsenergie in een serie verschillende complexen te bepalen. De liganden kunnen in een spectrochemische reeks gerangschikt worden naar de Δ_o die ze veroorzaken (tabel 6). Het is handig alle liganden in de reeks onder de horizontale lijn zwak-veldliganden te noemen, en die erboven sterk-veldliganden. Elk metaalioncomplex heeft met zwak-veldliganden een kleinere Δ_o dan met sterk-veldliganden. Een complex met zwak-veldliganden absorbeert dus bij langere golflengte dan een complex met sterk-veldliganden. Als we de twee complexen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vergelijken, merken we op dat cyanide een sterker ligand is dan H_2O , waardoor het eerste complex een grotere Δ_o heeft dan het tweede en dus absorbeert het cyanidecomplex bij kortere golflengte dan het aquocomplex.

1.3.1.3. Het effect van liganden op de kleur

Wit licht is elektromagnetische straling waarin alle golflengten tussen ongeveer 400 nm (violet) en 800 nm (rood) voorkomen. Als enkele golflengten verwijderd worden uit een witte lichtbundel (doordat de lichtbundel door een monster valt dat sommige golflengten absorbeert) is het doorgevallede licht niet meer wit. Als rood licht wordt geabsorbeerd uit wit licht, is het licht dat overblijft groen. Als groen verwijderd wordt, lijkt het licht rood. We zeggen dat de kleuren rood en groen elkaars complementaire kleuren zijn: als de ene kleur verwijderd wordt uit wit licht, krijgt dit de andere kleur. De complementaire kleuren staan in de kleurenschijf van figuur 12.



figuur 12

Als een stof blauw lijkt (een koper(II)sulfaatoplossing bijvoorbeeld) absorbeert hij oranje (620 nm) licht. Omgekeerd kunnen we uit de golflengte van het geabsorbeerde licht afleiden welke kleur de stof heeft. Omdat $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 510 nm-licht (groen) absorbeert, lijkt het complex paars. Het is echter belangrijk te beseffen dat de kleur van een verbinding een heel subtiel effect is en zulke voorspellingen kunnen misleidend zijn. Eén moeilijkheid is dat verbindingen in een breed golflengtegebied of in enkele golflengtegebieden licht absorberen. Bladgroen absorbeert bijvoorbeeld zowel rood als blauw licht, waardoor alleen de golflengten in de nabijheid van groen door de vegetatie gereflecteerd worden. De volgende uiteenzetting is een zeer vereenvoudigde versie van wat werkelijk plaatsvindt.

Omdat zwakke-veldliganden een kleine opsplitsing geven zullen complexen ervan straling absorberen van lage-energie/met lange golflengten. Lange golflengten corresponderen met rood licht; dus in eerste benadering zullen deze complexen groenige kleuren aannemen. Zo zullen complexen met sterke-veldliganden oranjegele kleuren hebben. Dit vormt deels een verklaring voor het feit dat toevoeging van ammonia aan een koper(II)sulfaatoplossing een kleurverandering geeft van blauw naar violet –het sterk-veldligand NH_3 verdringt het zwak-veldligand water, waardoor de absorptie verschuift naar hogere energie/kortere golflengte, van oranje naar geel.

1.3.2. De elektronenstructuur van meer-elektroncomplexen

De elektronenconfiguratie van d^n -complexen –complexen met n elektronen in de d -orbitalen van het centrale metaal– volgt uit de regels van het Aufbauprinциpe. Er zijn drie t -orbitalen. Volgens het Pauli-uitsluitingsprincipe kunnen er maximaal 6 t -elektronen zijn in een complex (maximaal twee per orbitaal). In de twee e -orbitalen kunnen maximaal vier e -elektronen. We willen n elektronen stoppen in de t - en e -orbitalen zodat de totale energie zo laag mogelijk is. We gebruiken het energiediagram van figuur 10a voor octaëdrische en dat van figuur 10b voor tetraëdrische complexen als hulpmiddel. De veel voorkomende vlakke vieromringing heeft een iets ingewikkelder diagram en dat bespreken we hier niet.

tabel 6

sterk-veldliganden
CN^- , CO
NO_2^-
en
NH_3
H_2O
ox
OH^-
F^-
SCN^- , Cl^-
Br^-
I^-
zwak-veldliganden

1.3.2.1. hoog- en laagspincomplexen

Bij d^1 - tot en met d^3 -octaëdrische complexen gaat elk elektron in een afzonderlijke t -orbitaal zitten met parallelle spin (volgens de regel van Hund). Een probleem is er met d^4 -octaëdrische complexen. Het vierde elektron kan in een t -orbitaal gaan zitten die al half bezet is en ondervindt dan afstoting van het andere elektron. Het zou ook deze sterke afstoting kunnen voorkomen door in een lege e -orbitaal te gaan zitten. Hierbij ontstaat een t^3e^1 -configuratie. Dan ondervindt het elektron echter meer afstoting van de



liganden. De uiteindelijke configuratie is natuurlijk die met de laagste totaalenergie. Als Δ_o groot is (sterk-veldliganden) en er dus een grote afstoting plaatsvindt door de liganden, geeft t^4 de laagste energie.

Als Δ_o klein is (zwak-veldliganden) zal er een t^3e^1 -configuratie komen.

Voorbeeld: De elektronenconfiguratie van een d^5 -complex

Voorspel de elektronenconfiguratie van een octaëdrisch d^5 -complex met (a) sterk-veldliganden en (b) zwak-veldliganden, en geef in beide gevallen het aantal ongepaarde elektronen.

aanpak: We moeten nagaan of de laagste energie verkregen wordt met alle elektronen in de t -orbitalen waarbij er sterke elektron-elektronafstoting plaatsvindt, ofwel met enkele elektronen in een e -orbitaal.

Als de opsplitsing Δ_o groot is, kan de laagste energie verkregen worden door de t -orbitalen te bezetten ondanks de sterke elektron-elektronafstoting. Bij een kleine Δ_o zullen er ook elektronen in een e -orbitaal gaan zitten.

oplossing: (a) In het sterk-veldgeval komen alle elektronen in de t -orbitalen, sommige gepaard

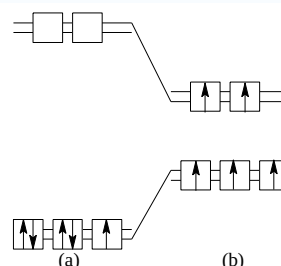
Er is een ongepaard elektron.

(b) In het zwak-veldgeval bezetten de vijf elektronen alle vijf orbitalen zonder paring. Er zijn vijf ongepaarde elektronen.



figuur 13

In tabel 2 staan de voorspelde configuraties voor d^1 - tot d^{10} -complexen. Merk op dat er verschillende mogelijke configuraties zijn voor de d^4 tot d^7 octaëdrische complexen. In tetraëdrische complexen is het ligandveld altijd te zwak om iets anders dan een zwak-veldgeval te kunnen geven. Er is dan geen noodzaak om een alternatieve configuratie te bekijken. Een d^n -complex met het maximum aantal ongepaarde elektronen noemt men een hoog-spincomplex, dat met een minimum aantal ongepaarde elektronen een laag-spincomplex. Tetraëdrische complexen zijn altijd hoog-spin. Voor octaëdrische complexen kunnen we, als er alternatieve configuraties zijn, voorspellen of een complex hoog- of laag-spin zal zijn door te kijken waar de liganden in de spectrochemische reeks staan. Bij sterk-veldliganden verwachten we een laag-spincomplex en omgekeerd (figuur 13).



tabel 2

aantal d-elektronen	configuratie in: octaëdrische complexen		tetraëdrische complexen
d^1		t^1	e^1
d^2		t^2	e^2
d^3		t^3	e^2t^1
	laag-spin	hoog-spin	
d^4	t^4	t^3e^1	e^2t^2
d^5	t^5	t^3e^2	e^2t^3
d^6	t^6	t^4e^2	e^3t^3
d^7	t^6e^1	t^5e^2	e^4t^3
d^8			e^4t^4
d^9			e^4t^5
d^{10}			e^4t^6

1.4. Bolstapelingen

1.4.1. Inleiding

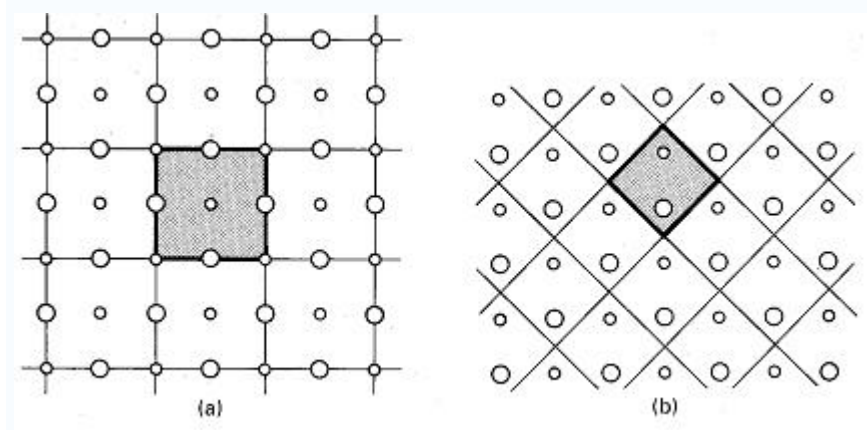
De thermodynamisch meest stabiele stapelingen die atomen en ionen in vaste stoffen aannemen, hebben bij de heersende druk en temperatuur een minimale *Gibbs vrije-energie* (zie pagina 46). In het algemeen is het moeilijk de Gibbs vrije-energie te berekenen, maar voor ionaire vaste stoffen is het mogelijk de bijdragen te analyseren in termen van de elektrostatistische interacties tussen de ionen. Deels ligt het probleem bij deze analyse in het feit dat de krachten die de ene structuur bevorderen ten opzichte van de andere zo nauwkeurig in balans zijn. Ten gevolge hiervan zijn veel kristallijne vaste stoffen *polymorf*: ze komen voor in verschillende kristalvormen. Zulke verbindingen ondergaan faseovergangen naar andere structuren als de temperatuur of druk wordt veranderd. Polymorfie komt bij elk type vaste stof voor, niet alleen bij ionaire stoffen. Voorbeelden van polymorfie zijn de witte en rode vorm van het element fosfor en de calciet- en aragonietfase van calciumcarbonaat.

1.4.2. Kristalstructuur

Onze eerste taak is het ontwikkelen van een begrippenkader nodig voor de beschrijving van een *kristalstructuur*. We dienen ook methoden te ontwikkelen om eenvoudige modellen van zo'n regelmatige stapeling, een *kristalrooster* te maken.

1.4.2.1. Kristalroosters

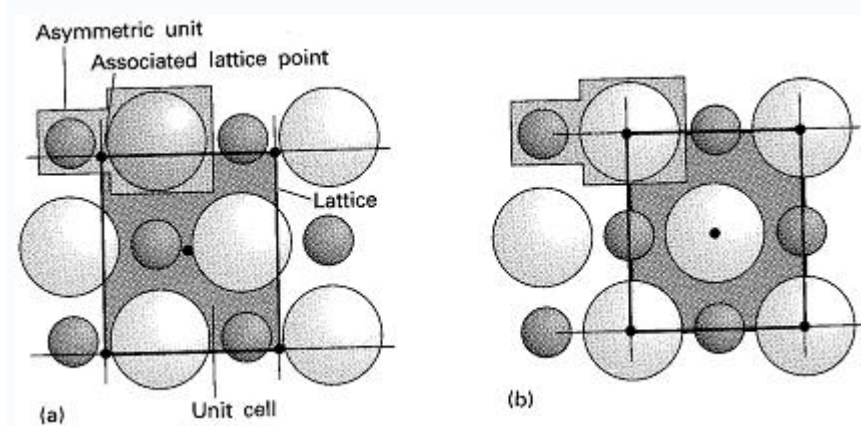
De structuur van een kristallijne vaste stof kan men het beste bespreken in termen van de eenheidscel. Een *eenheidscel* is een stukje van het kristal dat door herhaaldelijk stapelen het hele kristal oplevert (figuur 14). De gestapelde cellen kunnen uit elkaar verkregen worden door eenvoudige translatie. Dat wil zeggen dat alle cellen in het hele kristal door verplaatsing zonder rotatie, reflectie of inversie uit elkaar verkregen kunnen worden. Er is een scala aan mogelijkheden bij het kiezen van een eenheidscel, zoals het tweedimensionale voorbeeld laat zien, maar in het algemeen verdient het de voorkeur een cel te kiezen die beschikt over alle symmetrie-elementen van de rangschikking van de atomen. Zo verdient de eenheidscel in a die de viervoudige rotatieas van de eenheidscel laat zien en de verschillende spiegelvlakken, de voorkeur boven b, die slechts een enkel spiegelvlak bezit.



figuur 14 Van eenheidscel naar kristalcel

Het patroon van atomen, ionen of moleculen in een kristal wordt voorgesteld door een reeks punten, *rooster* genoemd. De roosterpunten hoeven niet noodzakelijk in de kernen van de atomen te liggen, maar ze geven een gemeenschappelijke positie van een *asymmetrische eenheid*, 'het atoom, ion, molecuul of groep ionen of moleculen' aan waaruit het feitelijke kristal is opgebouwd. Elk punt in het rooster geeft de positie van een paar ionen M^+ en X^- aan (de asymmetrische eenheid). Het punt kan echter liggen op het kation, op het anion of op elk willekeurige positie ten opzichte van een van beide. De relatieve positie van dit punt is volstrekt willekeurig, maar – eenmaal gekozen – ligt deze vast voor het hele kristal.

figuur 15 Roosterpunten: onderlinge posities van asymmetrische eenheid.

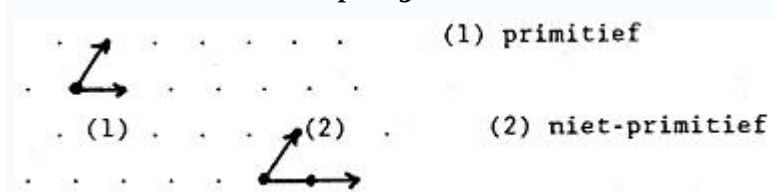


De eenheidscel wordt gevormd door de roosterpunten met rechte lijnen te verbinden (figuur 15). Dit kan ook op een willekeurige manier, als het hele kristal maar opgebouwd kan worden uit eenvoudige translaties van de eenheidscel. In de praktijk zijn er echter afspraken gemaakt die de keuze wat systematischer maken.

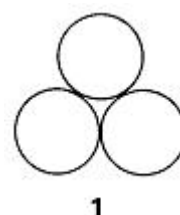
1.4.2.2. Bolstapelingen

De structuren van veel vaste stoffen kunnen beschreven worden in termen van stapelingen van bollen die de atomen of ionen voorstellen. Metalen zijn in dit opzicht heel erg simpel omdat (voor elementaire metalen zoals natrium en ijzer) alle atomen identiek zijn. De vaste stof kan men dan opgebouwd denken uit bollen van dezelfde afmetingen. Veelal kunnen de atomen zo dicht gestapeld worden als de geometrie toelaat: zo'n dichtste stapeling treedt op als er geen specifieke bindende krachten zijn die bijzondere plaatselijke rangschikkingen bevoordelen. Metalen vormen daarom vaak een *dichtste stapeling*, een structuur met het minste verlies aan ruimte en met het geometrisch maximale aantal burens. Dichtste stapelingen zijn gewoonlijk ook uitgangspunt bij het bespreken van andere stoffen dan metalen en we zullen ze daarom op een algemene manier introduceren. Het *omringingsgetal* (coordination number, C.N.) van een atoom is het aantal directe burens van dat atoom in het rooster. Het omringingsgetal is vaak groot (dikwijls 8 of 12) bij metalen, gemiddeld (4 tot 8) bij ionaire vaste stoffen en klein voor moleculaire vaste stoffen (1 tot 6). Deze variatie vindt men tot op zekere hoogte terug in de dichtheden van deze drie soorten vaste stof. Hierbij hebben de stoffen met het hoogste omringingsgetal de grootste dichtheid. Men neemt aan (maar het is nog niet experimenteel bewezen) dat alle elementen metalen worden als men de atomen ervan onder zeer hoge druk in een dichtste stapeling dwingt.

1.4.2.3. De dichtste-bolstapelingen



figuur 16 Translatievectoren

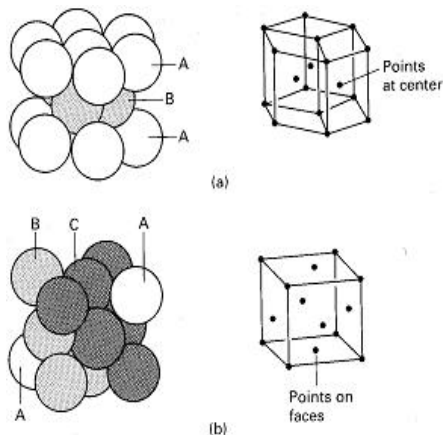


Dichtste stapelingen van identieke bollen verkrijgt men door dichtst-gepakte lagen op elkaar te stapelen. De beginstructuur wordt gevormd door een bol te plaatsen in de inkeping tussen twee elkaar rakende bollen; hierbij ontstaat een gelijkzijdige driehoek. (1). De hele laag wordt dan gevormd door steeds nieuwe bollen te leggen in de inkepingen tussen de bollen die er al liggen. Een volledige dichtst-gestapelde laag bestaat uit bollen die elk in contact staan met zes naaste burens. Bij deze ordening liggen de middelpunten van de witte bollen in een (plat) vlak. Deze middelpunten vormen dan een patroon van aaneensluitende gelijkzijdige driehoeken (zie de witte bollen in figuur 18). Zo'n laag is een tweevoudig periodieke structuur en moet dus gekenmerkt zijn door twee *translatievectoren*. In figuur 16 zijn translatievectoren voor een primitieve en een niet-primitieve cel aangegeven.

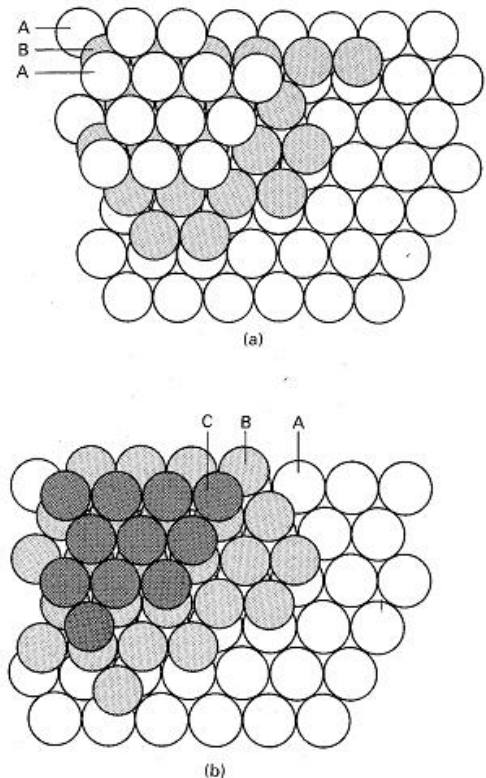
De tweede laag wordt gevormd door bollen in de holten van de eerste laag te plaatsen. De derde laag kan op twee mogelijke manieren neergelegd worden. Hierbij ontstaan twee *polytypen*, structuren die in twee dimensies hetzelfde zijn (in dit geval in de vlakken) maar verschillend in de derde dimensie. Bij elk polytype is het omringingsgetal 12. (Later zullen we zien dat er veel verschillende soorten polytypen gevormd kunnen worden; de hier beschreven soorten zijn daarvan heel belangrijke bijzondere gevallen.)

In één zo'n polytype liggen de bollen van de derde laag recht boven de bollen van de eerste laag.

Dit ABAB...patroon van lagen levert een rooster met een hexagonale eenheidscel. Men noemt het *hexagonaal dichtst-gestapeld* (hcp, figuur 17a en figuur 18a). In het andere polytype worden de bollen van de derde laag gestapeld boven



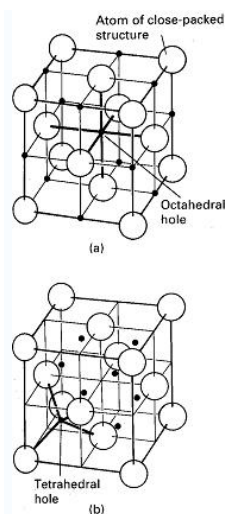
figuur 17 Hexagonale en kubische eenheidscel



figuur 18 De dichtste stapelingen, hexagonaal en kubisch

de *holten* in de eerste laag. De tweede laag bedekt zo de helft van de holtes in de eerste laag en de derde de resterende helft. Deze rangschikking resulteert in een ABCABC-patroon en komt overeen met een vlakgecentreerde kubische eenheidscel. Men noemt de kristalstructuur *kubisch dichtst-gestapeld* (ccp, figuur 17b en figuur 18b) of nauwkeuriger *vlak-gecentreerd kubisch* (fcc; de herkomst van deze naam zal spoedig duidelijk zijn).

1.4.3. Gaten in dichtste stapelingen

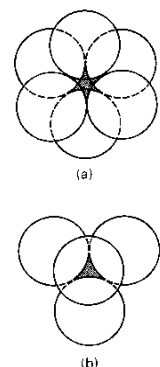


figuur 19 Octa- en tetraëderholtes in kubische eenheidscel

In een dichtste stapeling van harde bollen komen twee soorten *gaten/holten* (onbezette ruimten) voor. De ruimte die door de gaten voorges teld wordt is in een echte vaste stof niet leeg omdat de elektronendichtheid niet abrupt eindigt zoals het harde bollenmodel suggereert. Het soort gat en de verdeling ervan is heel belangrijk omdat men veel structuren, inclusief die van sommige legeringen en vele ionaire verbindingen, opgebouwd kan denken als een dichtste stapeling waarbij extra atomen of ionen sommige gaten bezetten.

figuur 20 octa- en tetraëderholte

Een zo'n gat is een *octaëderholte* (gearceerd in figuur 7a). Deze holte ligt tussen twee vlakke driehoeken die, gedraaid onder een hoek van 60° t.o.v. elkaar, in naast elkaar gelegen vlakken liggen. Als er in het kristal N atomen zijn, zijn er N octaëderholtes. Deze holtes zijn in een fcc-rooster verdeeld als in figuur 85a. Deze tekening laat ook zien dat de holte een octaëdrische symmetrie heeft (in de zin dat ze omgeven wordt door zes aangrenzende roosterpunten in een octaëdrische rangschikking). Als elke harde bol een straal r heeft, dan kan elke octaëderholte een andere harde



bol herbergen met een straal niet groter dan $0,41r$ (nl. $(\sqrt{2} - 1) \cdot r$).

Een *tetraëderholte* (T, gearceerd in figuur 9b) wordt gevormd door een vlakke driehoek van elkaar rakende bollen, waarbij een vierde bol als een deksel ligt op de holte tussen deze drie bollen. De top van de tetraëder kan in het kristal naar boven (T^+) gericht zijn of naar beneden (T^-). Er zijn N tetraëderholtes van elk type (dus in totaal $2N$ tetraëderholtes). In een model waarbij de atomen als harde bollen weergegeven worden kunnen deze tetraëderholtes slechts andere atomen herbergen met een straal niet groter dan $0,225r$. In figuur 85b worden de posities van de tetraëderholtes in een fcc-rooster aangegeven. Uit de tekening blijkt dat elke holte vier aanliggende roosterpunten heeft in een tetraëdrische rangschikking. Grotere bollen passen slechts in deze holtes als de oorspronkelijke structuur iets opgerekt wordt.

1.4.4. Metalen

Uit *röntgenonderzoek* blijkt dat vele metalen een dichtst-gestapelde structuur hebben. Dit is logisch als we veronderstellen dat metalen maar weinig neiging tot covalentie hebben in een bepaalde richting. Deze geringe ruimtelijke voorkeur resulteert in een zeer efficiënte manier van stapelen, met hoge omringingsgetallen. Metalen hebben dan ook vaak hoge dichtheden. Bij de elementen laag in het *d*-blok (in de buurt van iridium en osmium) horen de vaste stoffen met de grootste dichtheid onder normale omstandigheden. De geringe ruimtelijke voorkeur zorgt ook voor het optreden van polymorfie onder verschillende omstandigheden van druk en temperatuur. IJzer vertoont bijvoorbeeld bij verhitting vele faseovergangen van vast naar vast waarbij de pakking van de atomen steeds anders is, in het algemeen (maar niet altijd) met de dichtst-gestapelde fase bij lagere temperatuur en de minder dichte bij hogere temperatuur.

1.4.4.1. Metallische elementen

De structuur van metalen is betrekkelijk eenvoudig te beschrijven omdat alle atomen van een gegeven element voorgesteld kunnen worden met bollen van dezelfde grootte. Niettemin vertonen metalen ook hun eigenaardigheden, want een verscheidenheid aan polytypen met dichtst-gestapelde structuren kan gevormd worden, en niet alle metalen hebben een dichtst-gestapelde structuur.

Tabel 7 Kristalstructuren van enkele metallische elementen bij 25 °C en 1 bar

kristalstructuur	element
hexagonaal, dichtst-gestapeld (hcp)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
kubisch, dichtst-gestapeld (fcc)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
kubisch, lichaamsgecentreerd (bcc)	Ba, Cr, Fe, W, alkalimetalen
primitief kubisch (cubic-P)	Po

1.4.4.2. Dichtst-gestapelde metalen

Welk dichtst-gestapeld polytype – hcp of fcc – een metaal aanneemt, hangt af van de eigenschappen van de elementen, de interactie van de atomen met burens verderop en het geringe effect van de ruimtelijk oriëntatie van de atoomorbitalen. Een dichtste stapeling hoeft niet ofwel de regelmatige ABAB... of ABCABC... te zijn, want deze twee gewone polytypes zijn slechts twee van de vele mogelijkheden. Een eindeloze rij van polytypes kan in feite voorkomen, want de vlakken kunnen op complexere wijze gestapeld worden. Kobalt is een voorbeeld van een meer complex polytype. Boven 500 °C heeft kobalt de fcc-structuur, maar bij afkoeling vindt er een faseovergang plaats. De metastabiele toestand die dan ontstaat is een willekeurig gestapelde structuur (ABACBABABC...) van dichtst-gepakte lagen. In sommige kobaltmonsters (maar bijvoorbeeld ook bij SiC) is het polytype niet willekeurig, want de volgorde van vlakken herhaalt zich na een paar honderd lagen. Het is moeilijk dit gedrag te verklaren in termen van valentiekrachten. De herhaling na lange tijd kan een gevolg zijn van een spiraalsgewijze groei van het kristal die verscheidene honderden omwentelingen vereist voordat het stapelingspatroon herhaalt.

2. Fysische Chemie

2

**F
y
s
i
s
c
h
e

C
h
e
m
i
e**

2.1. Samengestelde evenwichten

2.1.1. Algemeen

Voor het rekenen met samengestelde (zuur-base-) evenwichten is het volgende nodig:

- zuurconstante K_z van alle aanwezige protolyten (stoffen betrokken bij een protonoverdracht)
- evenwichtsconstante van water: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
- *massabalans*: som van alle concentraties van een bepaald elektrolyt

b.v. 0,5 M H_3PO_4

$$0,5 = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

- *ladingbalans*: een elektrolytoplossing is in zijn geheel neutraal

b.v. in een fosforzuuroplossing: totaal aantal positieve ladingen is totaal aantal negatieve ladingen.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

Als je evenveel (onafhankelijke) vergelijkingen hebt als onbekenden, los je dit stelsel vergelijkingen op met de 'kunst van het verwaarlozen'.

Een term is *verwaarloosbaar* t.o.v. een andere term als $\frac{\text{term1}}{\text{term2}} < 0,01(0,05)$

2.1.2. Meerbasische zuren I

2.1.2.1. pH -afhankelijkheid van de oplosbaarheid van sulfiden.

voorbeeld 1

Gegeven: 0,10 M verzadigde waterige oplossing van H_2S (25 °C en 1,0 atm)
opstellen vergelijkingen

- $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ $K_{z1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 3,0 \cdot 10^{-7}$
- $\text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ $K_{z2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,2 \cdot 10^{-13}$
- $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$
- $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = 0,10$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

vereenvoudigen:

de oplossing is zuur: $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \gg [\text{OH}^-]$; dus $[\text{OH}^-] = 0$ in de ladingbalans

K_{z2} is zeer klein ($\approx 10^{-13}$); er wordt dus vrijwel geen S^{2-} gevormd;

de ladingbalans wordt: $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HS}^-]$

de massabalans wordt: $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}$

K_{z1} is ook klein ($\approx 10^{-7}$) $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{H}_2\text{S}] \Rightarrow [\text{H}_2\text{S}] \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}$

Uit K_{z1} en K_{z2} kunnen $[\text{HS}^-]$ en $[\text{S}^{2-}]$ berekend worden.

$$K_{z1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,10} = 3,0 \cdot 10^{-7}; \text{ dus:}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{z2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = [\text{S}^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-13}$$

voorbeeld 2

Dezelfde oplossing uit voorbeeld 1 met 0,25 M HCl -oplossing

Hetzelfde blijft: $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$

maar: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (HCl is volledig gedissociëerd)

Uit K_{z1} en K_{z2} volgt:

$$[\text{HS}^-] = \frac{K_{z1} \times [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{z2} \times [\text{HS}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 4,8 \cdot 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$$

2.1.3. Meerbasische zuren II

2.1.3.1. Titratie van een meerbasisch zuur

1 algemeen:

Bij titratie van een willekeurig meerbasisch zuur (b.v. een driebasisch zuur H_3Z) met een base worden in al of niet gescheiden stappen de verschillende protonen van dit zuur verwijderd:



Tijdens de titratie stijgt de pH en daarom hoort bij elke pH waarde een bepaalde ionensamenstelling van de oplossing. Voordat we de titratiekromme gaan berekenen, kijken we eerst naar de samenstelling van de oplossing als functie van de pH: een *distributediagram*. Zo'n diagram laat zien hoe bij een gegeven pH (b.v. in een gebufferde oplossing) de oplossing eruit ziet. Kijken we bijvoorbeeld naar een vierwaardig zuur als EDTA, dat we aangeven als H_4Y , dan blijkt dat bij $pH = 2$ de vormen H_4Y , H_3Y^- en H_2Y^{2-} voorkomen, terwijl HY^{3-} en Y^{4-} nauwelijks worden aangetroffen. Dat is belangrijke informatie omdat uitsluitend Y^{4-} met metaalionen kan complexeren (zie pagina 44).

2 het distributediagram:

Voor een driebasisch zuur kunnen we de diverse zuurcomponenten als *fracties* van de totaal ingebrachte hoeveelheid zuur definiëren:

$$\alpha_3 = \frac{[H_3Z]}{c_{\text{zuur}}}; \quad \alpha_2 = \frac{[H_2Z^-]}{c_{\text{zuur}}}; \quad \alpha_1 = \frac{[HZ^{2-}]}{c_{\text{zuur}}}; \quad \alpha_0 = \frac{[Z^{3-}]}{c_{\text{zuur}}}$$

Op grond van de massabalans geldt: $\alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_0 = 1$

Met behulp van de evenwichtsvergelijkingen (1) t/m (3) kunnen we nu alle fracties als functie van α_3 en H^+ uitdrukken:

$$\alpha_2 = \frac{[H_2Z^-]}{c_{\text{zuur}}} = \frac{[H_3Z]}{c_{\text{zuur}}} \cdot \frac{[H_2Z^-]}{[H_3Z]} = \alpha_3 \cdot \frac{K_1}{[H^+]} \quad (4)$$

en op overeenkomstige wijze:

$$\alpha_1 = \alpha_2 \cdot \frac{K_2}{[H^+]} = \alpha_3 \cdot \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \quad (5)$$

$$\alpha_0 = \alpha_1 \cdot \frac{K_3}{[H^+]} = \alpha_3 \cdot \frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3} \quad (6)$$

Bovendien is $1/\alpha_3$ uit te drukken als functie van $[H^+]$:

$$\frac{1}{\alpha_3} = \frac{c_{\text{zuur}}}{[H_3Z]}$$

Invullen van:

$$c_{\text{zuur}} = [\text{H}_3\text{Z}] + [\text{H}_2\text{Z}^-] + [\text{HZ}^{2-}] + [\text{Z}^{3-}] \text{ geeft: } \frac{1}{\alpha_3} = 1 + \frac{[\text{H}_2\text{Z}^-]}{[\text{H}_3\text{Z}]} + \frac{[\text{HZ}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Z}]} + \frac{[\text{Z}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{Z}]}$$

Hieruit volgt met behulp van de vergelijkingen (1) t/m (3):

$$\frac{1}{\alpha_3} = 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3} \quad (7)$$

Ook voor $1/\alpha_2$, $1/\alpha_1$, $1/\alpha_0$ zijn met behulp van deze vergelijking voor $1/\alpha_3$ en de vergelijkingen (4) t/m (6) uitdrukkingen als functie van $[\text{H}^+]$ te geven:

$$\frac{1}{\alpha_2} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2 K_3}{[\text{H}^+]^2} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\alpha_1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 + \frac{K_3}{[\text{H}^+]} \quad (9)$$

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + 1 \quad (10)$$

We kunnen dus nu de samenstelling van de oplossing weergeven als functie van de pH. Natuurlijk ligt het maximum van α_3 (dus van $[\text{H}_3\text{Z}]$) bij zo laag mogelijke pH en het maximum van α_0 (dus van $[\text{Z}^{3-}]$) bij zo hoog mogelijke pH. Het lijkt echter moeilijker in te zien bij welke pH waarden de andere soorten deeltjes een rol spelen. Dit laatste blijkt toch vrij eenvoudig te zijn.

a) Herschrijven van vergelijking (4) geeft:

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_3} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{Voor } \alpha_2 = \alpha_3 \text{ geldt dus: } \frac{K_1}{[\text{H}^+]} = 1 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_1$$

Op overeenkomstige wijze volgt uit de vergelijkingen (5) en (6) voor $\alpha_1 = \alpha_2$: $\text{pH} = \text{p}K_2$ en voor $\alpha_0 = \alpha_1 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_3$

b) Vergelijking (8) geeft $1/\alpha_2$ als functie van $[\text{H}^+]$. Voor een maximum in α_2 moet dus een minimum in $1/\alpha_2$ als functie van $[\text{H}^+]$ ontstaan. Dan moet gelden:

$$\frac{d\left(\frac{1}{\alpha_2}\right)}{d[\text{H}^+]} = \frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} - \frac{2K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3}$$

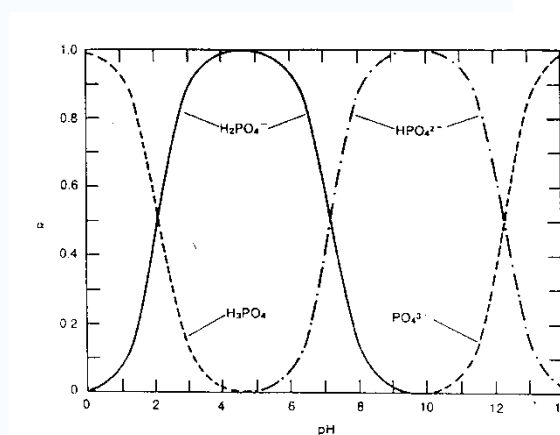
Als de derde term uit het rechterlid van deze vergelijking verwaarloosbaar is wordt α_2 maximaal als:

$$\frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} = 0 \quad \text{en dus bij: } \text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$$

Op overeenkomstige wijze kan uit vergelijking (9) berekend worden dat α_1 maximaal is als:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2}$$

In figuur 21 is het op deze manier verkregen distributiediagram voor H_3PO_4 ($\text{p}K_1 = 2,23$; $\text{p}K_2 = 7,21$ en $\text{p}K_3 = 12,32$) weergegeven.



figuur 21 Distributiediagram van fosforzuur

Uit dit distributiediagram kan afgelezen worden dat er pH gebieden bestaan waar, bij benadering, slechts één soort deeltjes wordt aangetroffen, terwijl nooit meer dan twee soorten tegelijk aanwezig

zijn. Daaruit blijkt dat de verschillende ionisatiestappen van H_3PO_4 onafhankelijk getitreerd kunnen worden. Niet voor alle meerbasische zuren is dit het geval. Soms kunnen wel drie, of zelfs vier, soorten deeltjes tegelijk aanwezig zijn, afhankelijk van de waarden van de diverse zuurconstanten. Als we voor een willekeurig driebasisch zuur H_3Z de eerste en de tweede ionisatiestap tot op 1 % willen scheiden, dan moet gelden:

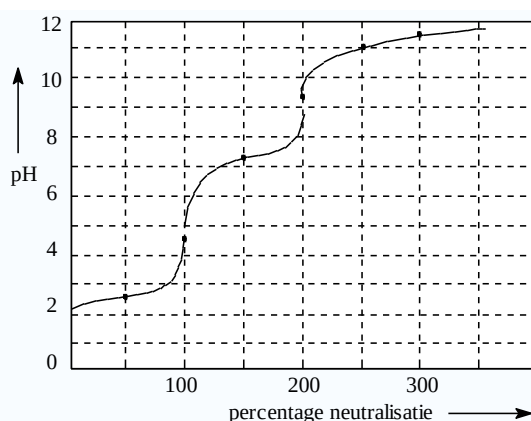
$$\frac{[\text{H}_3\text{Z}]}{[\text{H}_2\text{Z}^-]} \leq 10^{-3} \quad (11) \quad \text{en gelijktijdig:} \quad \frac{[\text{H}_2\text{Z}^-]}{[\text{HZ}^{2-}]} \geq 10^3 \quad (12)$$

Hieruit volgt dat:

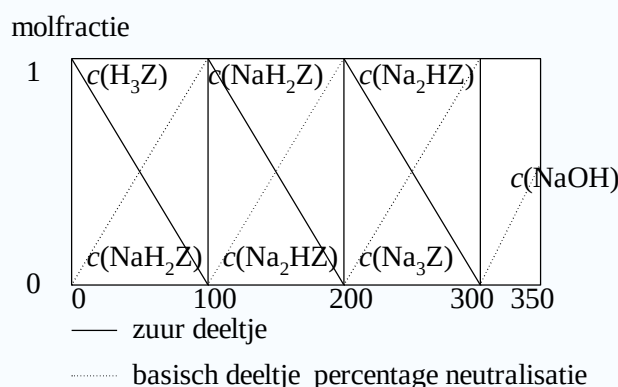
$$\frac{[\text{H}_2\text{Z}^-]}{[\text{H}_3\text{Z}]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{Z}^-]}{[\text{HZ}^{2-}]} = \frac{K_1}{K_2} \geq 10^6$$

Scheiden van beide ionisatiestappen tot op 1 % is dus mogelijk als: $K_1 \geq 10^6 \cdot K_2$

3 titratie van een driebasisch zuur met NaOH



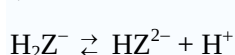
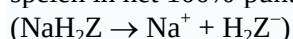
figuur 23 titratie van fosforzuur



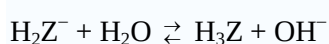
figuur 22 titratieschema

Als we aannemen dat aan de voorwaarde voldaan is dat de verschillende ionisatiestappen voldoende gescheiden zijn ($K_1 \geq 10^6 \cdot K_2$ en $K_2 \geq 10^6 \cdot K_3$), kunnen we bij het berekenen van de titratiekromme (figuur 23) van een driebasisch zuur de verschillende neutralisatiestappen als volledig op zichzelf staand beschouwen. Schematisch worden dan de stadia doorlopen zoals weergegeven in figuur 22. Bij 0% neutralisatie gaat het dan uitsluitend om de dissociatie van het éénbasische zwakke zuur H_3Z , bij 300% om de hydrolyse van het zout Na_3Z met hydrolyseconstante K_w/K_3 en bij > 300% om de sterke base NaOH.

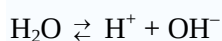
In de tussenliggende gebieden gaat het om bufferoplossingen van de zuren H_3Z , NaH_2Z en Na_2HZ , zodat in eerste benadering bij 50% geldt $\text{pH} = \text{p}K_1$, bij 150% $\text{pH} = \text{p}K_2$ en bij 250% $\text{pH} = \text{p}K_3$. Bijzondere aandacht verdienen de punten 100% en 200%, omdat NaH_2Z en Na_2HZ niet alleen hydrolyseren (waarbij ze zich als base gedragen), maar ook een proton afsplitsen (zuur gedrag). Zo spelen in het 100%-punt de volgende reactievergelijkingen een rol:



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HZ}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Z}^-]}$$



$$\frac{K_w}{K_1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{Z}]}{[\text{H}_2\text{Z}^-]}$$



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

ladingbalans

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{Z}^-] + 2[\text{HZ}^{2-}]$$

massabalans 1

$$c_{\text{zout}} = [\text{Na}^+]$$

massabalans 2

$$c_{\text{zuur}} = [\text{H}_3\text{Z}] + [\text{H}_2\text{Z}^-] + [\text{HZ}^{2-}]$$

Indien we er echter vanuit gaan dat in het 100% punt geldt dat de fractie H_2Z^- maximaal zal zijn (maximum voor α_2 ($\alpha_2 = [H_2Z^-]/c_{\text{zuur}}$)), dan blijkt dat voor de pH in het 100% punt zal gelden:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

Opmerkelijk is dat de pH voor 100% neutralisatie exact de gemiddelde waarde heeft van de pH waarden voor 50 en 150% neutralisatie. $pH_{50\%}$ en $pH_{150\%}$ liggen dus symmetrisch t.o.v. $pH_{100\%}$ (in eerste benadering). Voor 200% kan op analoge wijze worden afgeleid: $pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2}$

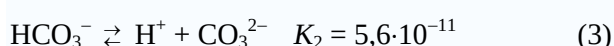
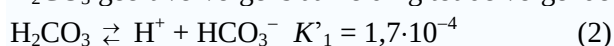
De derde sprong in de titratiecurve is niet of nauwelijks zichtbaar als de pK_3 te groot is (≥ 10). In dat geval komt de enige informatie die over K_3 verkregen kan worden uit de pH bij 200% neutralisatie. geeft de titratiekromme weer voor de titratie van 0,5 M H_3PO_4 oplossing.

2.1.3.2. de rol van koolzuur bij titraties

Koolstofdioxide lost enigszins op in water, waarna H_2CO_3 ontstaat: $H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3$

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} = 2,6 \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

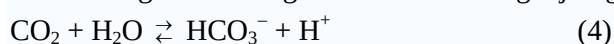
H_2CO_3 geeft vervolgens aanleiding tot de volgende evenwichten:



Combinatie van vergelijking (1) en (2) geeft:

$$K_1 = K'_1 K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4,4 \cdot 10^{-7}$$

We vervangen daarom gemakshalve de vergelijkingen (1) en (2) door:

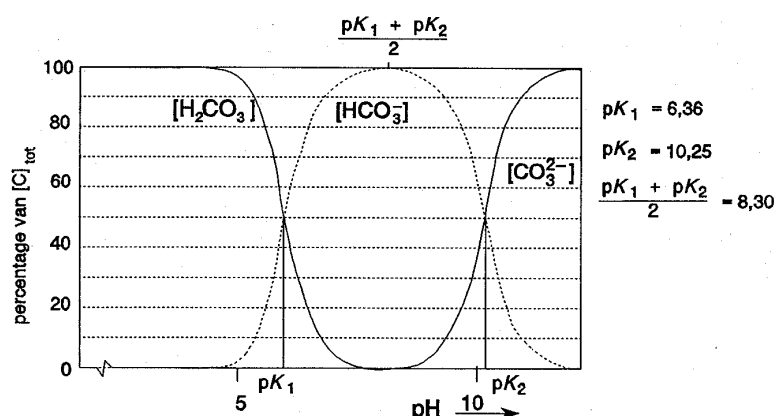


Koolstofdioxide gedraagt zich, opgelost in water, dus als een zuur en kan daardoor storend werken bij titraties. Onder normale omstandigheden is de concentratie CO_2 in een oplossing ongeveer $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en in een met CO_2 verzadigde oplossing zelfs $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, zodat vrij grote fouten kunnen ontstaan als H_2CO_3 bij een titratie als storende factor optreedt. Om na te gaan bij welke pH van de te titreren oplossing of de titervloeistof koolzuur mogelijk een storende rol speelt, kunnen we de fracties van de verschillende soorten deeltjes in de vergelijkingen (4) en (3) schrijven als:

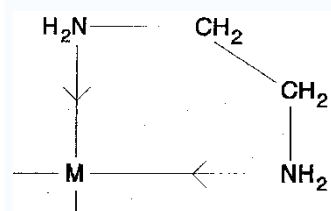
$$\alpha_2 = \frac{[CO_2]}{c_{\text{koolstofdioxide}}}; \alpha_1 = \frac{[HCO_3^-]}{c_{\text{koolstofdioxide}}}; \alpha_0 = \frac{[CO_3^{2-}]}{c_{\text{koolstofdioxide}}}$$

figuur 24 Distributiediagram van koolzuur

Nu kan voor de verschillende fracties een distributiediagram verkregen worden (figuur 24). Uit het distributiediagram kunnen we aflezen dat voor $pH \leq pK_1$ ($pK_1 = 6,36$) hoofdzakelijk koolzuur in niet-geïoniseerde vorm (0,3% H_2CO_3 en 99,7% CO_2) in oplossing aanwezig is. Voor $pH \geq pK_2$ ($pK_2 = 10,25$) kunnen we aflezen dat hoofdzakelijk CO_3^{2-} in oplossing aanwezig is, terwijl voor $pK_1 \leq pH \leq pK_2$ hoofdzakelijk HCO_3^- in oplossing aanwezig is.

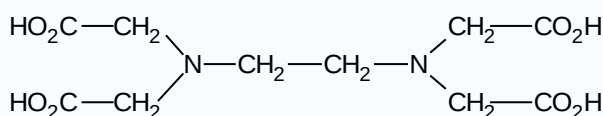


2.1.4. Metaalcomplexen



figuur 25 Complex met ethaandiamine

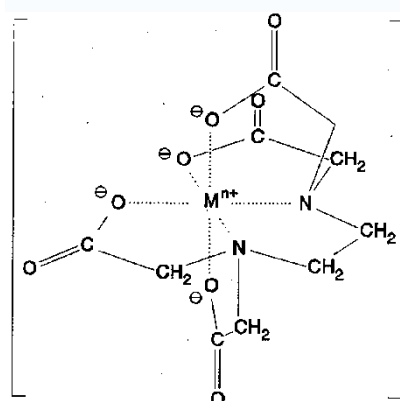
In het algemeen zal een metaalion met een *monodentaat* ligand, d.w.z. met een ligand dat slechts één elektronenpaar voor een complexbinding ter beschikking heeft, meerdere complexen kunnen vormen die qua stabiliteit niet ver uiteenliggen.



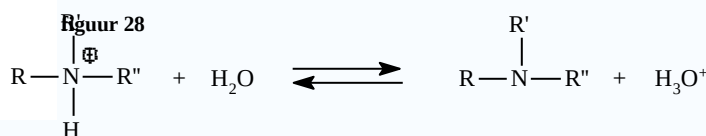
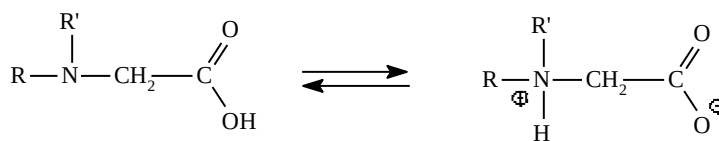
figuur 26 EDTA

Zo zijn van Ni^{2+} en NH_3 de structuren $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, ..., $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ bekend; voegt men bepaalde concentraties van Ni^{2+} en NH_3 bij elkaar, dan zullen gezien het geringe verschil in stabiliteit, verschillende van deze structuren gelijktijdig in de oplossing voorkomen. De complexvormingsreactie van Ni^{2+} en NH_3 is dus bepaald niet éénvoudig te noemen. Op basis van die reactie is een titratie dus nauwelijks uitvoerbaar. Elk ligand stelt hier slechts één elektronenpaar ter beschikking van Ni^{2+} , dat 6 *coördinatieplaatsen* heeft. Polydentate liganden geven eenduidiger complexen. Dit soort liganden heeft per deeltje meer elektronenparen beschikbaar voor complexvorming, die het centrale ion zonder sterische problemen octaëdrisch of tetraëdrisch kunnen omringen. Een voorbeeld van een bidentaat is 1,2-ethaandiamine (ethyleendiamine, figuur 25). Bij dit ligand kunnen beide stikstofatomen een coördinatieve binding met het metaalion aangaan, vanwege de ethyleenbrug. Methaan- en propaandiamine zijn als bidentaat veel minder geschikt. Een zeer bekend ligand dat zorgt voor een octaëdrische omringing is EDTA (ethaandiaminetetraazijnzuur, figuur 26).

figuur 27 Zestendig complex met EDTA



Dit is een vierwaardig zuur, dat in volledig gedissocieerde vorm als hexadentaat kan optreden, figuur 27.

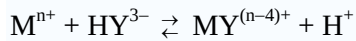


figuur 28

De complexvorming met EDTA is dus pH afhankelijk. Geven we EDTA weer als H_4Y , dan is dus alleen Y^{4-} geschikt voor complexvorming. H_4Y heeft in water bij kamertemperatuur de volgende pK_z waarden: $\text{pK}_1 = 2,0$; $\text{pK}_2 = 2,7$; $\text{pK}_3 = 6,2$; $\text{pK}_4 = 10,3$.

De eerste twee tamelijk lage waarden komen overeen met een dissociatie van een relatief sterk carbonzuur. De laatste twee (met name pK_4) zijn onverwacht hoog, misschien door een zwitterionstructuur met een geprotoneerd stikstofatoom (figuur 28). De zuurconstante heeft dan

betrekking op het evenwicht in figuur 29). Het distributiedigram van EDTA (figuur 30) is nu eenvoudig samen te stellen. Bij een gebufferde oplossing met $\text{pH} \approx 8,5$ met voornamelijk HY^{3-} wordt het complex gevormd volgens:



Voor de dissociatieconstante geldt dan: $K_{\text{diss}}(\text{pH} = 8,5) = \frac{K_{\text{diss}}}{K_4}$

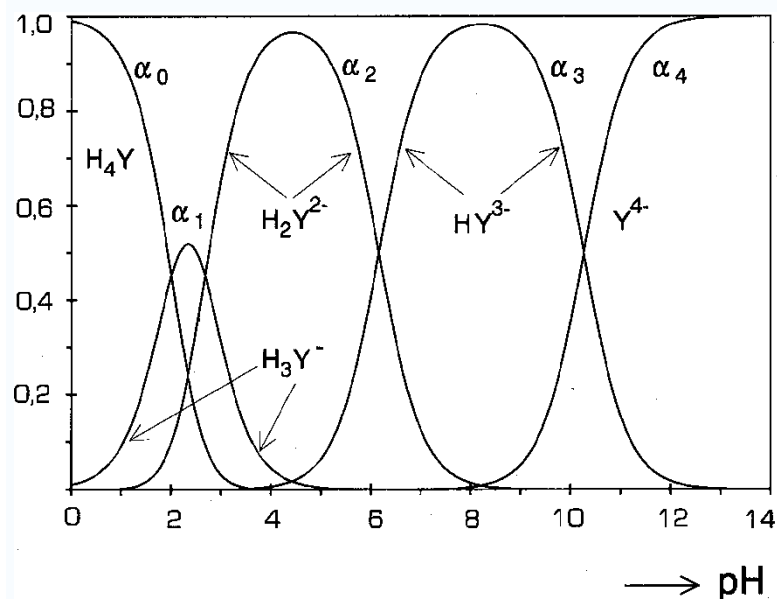
K_{diss} heeft betrekking op $\text{MY}^{(n-4)+} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + \text{Y}^{4-}$

Bij een gebufferde oplossing met $\text{pH} \approx 4,5$ is voornamelijk H_2Y^{2-} aanwezig en geldt:

$$K_{\text{diss}}(\text{pH} = 4,5) = \frac{K_{\text{diss}}}{K_3 K_4}$$

Het gebruik van een gebufferde oplossing bij de complexvorming met EDTA is belangrijk vanwege het vrijkomen van H^+ .

EDTA complexeert met zeer veel metaalionen. Vaak werkt men bij zo laag mogelijke pH om vorming van ongewenste metaalhydroxiden tegen te gaan.



figuur 30 Distributiedigram van EDTA

2.2. Thermodynamica

2.2.1. Enthalpie

Volgens de eerste hoofdwet van de thermodynamica geldt $\Delta U = q + w$ of in woorden: de verandering van de inwendige energie van een systeem is gelijk aan de hoeveelheid warmte die aan het systeem wordt overgedragen plus de op de het systeem verrichte arbeid. Bij volumearbeid geldt $\Delta w = -p\Delta V$. Hierin is ΔV de volumeverandering van het systeem: als de volumearbeid positief is, wordt het systeemvolume kleiner. Bij een proces waarbij de druk constant wordt gehouden – bijvoorbeeld in een reageerbuis – geldt: $\Delta q = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV) = \Delta H$ (want $V\Delta p = 0$). De toestandsgrrootheid H noemt men de *enthalpie*.

De verandering van de enthalpie bij een chemische reactie wordt de *reactie-enthalpie* genoemd. De grootte ervan wordt uitgedrukt in J mol^{-1} en is afhankelijk van de temperatuur en, in mindere mate, de druk.

De standaard reactie-enthalpie $\Delta_r H^\circ$ heeft betrekking op de reactie bij standaarddruk p° , waarvan de internationaal overeengekomen waarde 1 bar (10^5 Pa) bedraagt (vroeger 1 atm = 101325 Pa) en standaardtemperatuur 25 °C (298,15 K).

Met de wet van Hess kunnen verbanden tussen de reactie-enthalpieën worden gelegd. Daarom is het zinvol van elke verbinding de standaardvormingsenthalpie $\Delta_f H^\circ$ (ook wel met H° aangeduid) te kennen. Dit is de enthalpieverandering bij de vorming van 1 mol van een verbinding uit de elementen in hun referentietoestand (temperatuur is 25 °C en druk is 1 bar).

Voor een chemische reactie: reactanten $\rightarrow$ producten geldt:

$$\Delta_r H^\circ = -H^\circ_{\text{reactanten}} + H^\circ_{\text{producten}}$$

$H^\circ_{\text{reactanten}}$ is de som van de vormingsenthalpieën van alle reactanten ofwel: $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$

Hierin is i elke aan de reactie deelnemende stof is en ν_i de erbij horende stoichiometrische coëfficiënt (> 0 voor producten, < 0 voor reactanten).

voorbeeld: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -0,924 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

2.2.2. Entropie

De grootte van de *entropie* S (dS wordt gedefinieerd als $\frac{dq}{T}$) van een stof kan experimenteel worden

bepaald en hangt af van temperatuur en druk. De entropie bij p° en 25 °C wordt de standaard- (of absolute) entropie S° genoemd. De verandering van de entropie bij een chemische reactie wordt gegeven door:

$$\Delta_r S^\circ = -S^\circ_{\text{reactanten}} + S^\circ_{\text{producten}} \text{ ofwel:}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ(i)$$

voorbeeld: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

$$\Delta_r S^\circ = -S^\circ(\text{N}_2) - 3S^\circ(\text{H}_2) + 2S^\circ(\text{NH}_3) = -191 - 3 \cdot 131 + 2 \cdot 193 = -198 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

2.2.3. Gibbsenergie

Een belangrijke grootheid bij chemische reacties is de *Gibbs energie* G , ook wel de vrije energie of de vrije enthalpie genoemd. Bij constante temperatuur kunnen $\Delta_r G$ en $\Delta_r G^\circ$ worden berekend.

ΔG = verandering van Gibbs energie (gedeelte van de energie dat kan worden omgezet in arbeid)

Bij benadering geldt ook: $\Delta_r G(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T\Delta_r S^\circ(298)$

Met andere woorden in een niet al te groot temperatuurgebied zijn $\Delta_r H^\circ$ en $\Delta_r S^\circ$ constant en dus tamelijk onafhankelijk van de temperatuur.

voorbeeld: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

$$\Delta_r G(400 \text{ K}) = -0,924 \cdot 10^5 - 400 \cdot -198 = -1,32 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

2.2.4. Evenwichtsconstante

Voor een component i in een systeem geldt:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \text{ ofwel } g_i = g_i^\circ + RT \ln a_i$$

$\mu_i = g_i = G$ per mol i : de *chemische potentiaal*

a_i is de activiteit van component i .

De activiteit of effectieve concentratie is een dimensieloze grootheid die afhankelijk is van de concentratie van de desbetreffende stof. Het verband met de concentratie wordt gegeven door de activiteitscoëfficiënt γ . Deze laatste is gedefinieerd door $a = \gamma(c/c^\circ)$ met $c^\circ \equiv 1 \text{ mol dm}^{-3}$. De activiteitscoëfficiënt van een opgeloste stof is afhankelijk van de concentratie, het soort oplosmiddel en uiteraard de druk en temperatuur.

Toepassen op de reactie $aA + bB \rightleftharpoons pP + qQ$

$\Delta_r G = \sum_i \nu_i g(i)$; dit levert na enig herschrijven:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_P^p \cdot a_Q^q}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Bij het verloop van veel chemische reacties gaat de waarde van G door een minimum. Dan is er sprake van een chemisch evenwicht en $\Delta_r G = 0$

$$(\Rightarrow \Delta_r H - T_{\text{ev}} \Delta_r S = 0 \Rightarrow \Delta_r S = \frac{\Delta_r H}{T_{\text{ev}}})$$

Bij chemisch evenwicht geldt dus: $\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{a_{P,e}^p \cdot a_{Q,e}^q}{a_{A,e}^a \cdot a_{B,e}^b} = -RT \ln K$

Hierin is K de thermodynamische evenwichtsconstante. Deze kan geschreven worden als:

$$K = \frac{c_{P,e}^p \cdot c_{Q,e}^q}{c_{A,e}^a \cdot c_{B,e}^b} \left(c^\circ \right)^{-\nu_{\text{tot}}} \cdot \frac{\gamma_{P,e}^p \cdot \gamma_{Q,e}^q}{\gamma_{A,e}^a \cdot \gamma_{B,e}^b}; \quad \nu_{\text{tot}} = \sum_i \nu_i = p + q - a - b$$

c° is referentieconcentratie (vaak 1 mol L^{-1}).

Het eerste lid aan de rechterzijde van de vergelijking (de concentratiebreuk) wordt in de praktijk gebruikt als (meestal niet dimensieloze) concentratie evenwichtsconstante K_c .

Voor verdunde oplossingen van niet-elektrolyten is γ gelijk aan 1. Bij elektrolyten is dit pas het geval bij uiterst lage concentraties.

Indien $\gamma = 1$ wordt a gelijk aan de dimensieloze concentratie c/c° .

Bij gasreacties gebruikt men in plaats van de activiteit a de eveneens dimensieloze grootheid p_i/p° ; hierin is p_i de partiële druk van component i en p° de referentiedruk (vaak 1 bar).

Een analoge afleiding levert dan:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{(p_{P,e}/p^\circ)^p \cdot (p_{Q,e}/p^\circ)^q}{(p_{A,e}/p^\circ)^a \cdot (p_{B,e}/p^\circ)^b} = -RT \ln K$$

K is de evenwichtsconstante, uitgedrukt in de partiële drukken bij evenwicht $p_{A,e}$ etc. Het is weer een dimensieloze grootheid, die afhankelijk is van de gekozen standaarddruk p° .

Vaak wordt p° in deze betrekking weggelaten. Men werkt dan met de meestal niet dimensieloze evenwichtsconstante K_p (zie onder).

De (thermodynamische) evenwichtsconstante K en de (praktische) evenwichtsconstante K_p zijn aan elkaar gerelateerd via:

$$K = K_p (p^\circ)^{-\nu_{\text{tot}}}; \quad \nu_{\text{tot}} = \sum_i \nu_i$$

Als $\Delta_r G^\circ \approx 0$ (mogelijk als het teken van $\Delta_r H$ en $\Delta_r S$ hetzelfde is) leidt dit vaak tot evenwicht.

Als $\Delta_r G^\circ < 0$ ($\Delta_r H < 0$ en $\Delta_r S > 0$) aflopende reactie (beter: de reactie *kan* spontaan verlopen; de thermodynamica doet geen uitspraak over de reactiesnelheid)

Als $\Delta_r G^\circ > 0$ ($\Delta_r H > 0$ en $\Delta_r S < 0$) géén spontane reactie

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K \text{ kan geschreven worden als } \Delta_r S^\circ - \frac{\Delta_r H^\circ}{T} = \Delta_r S_{\text{tot}} = R \ln K$$

voorbeeld: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

$$R \ln K(400 \text{ K}) = -198 + \frac{0,924 \cdot 10^5}{400} = 33,0 \Rightarrow K = 53,0$$

2.2.4.1. verband tussen K_c en K_p

Voor een homogeen evenwicht $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons p \text{ P} + q \text{ Q}$ geldt:

$$\text{De (concentratie)evenwichtsconstante } K_c = \frac{[\text{P}]_e^p \cdot [\text{Q}]_e^q}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b}$$

Bij gasreacties wordt ook vaak de (druk)evenwichtsconstante $K_p = \frac{p_{\text{P},e}^p \cdot p_{\text{Q},e}^q}{p_{\text{A},e}^a \cdot p_{\text{B},e}^b}$ gebruikt.

Er is een verband tussen K_c en K_p :

$$\text{Voor ideale gassen geldt: } pV = nRT \Rightarrow p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

p_i = partiële druk van gas i ; c_i = concentratie van gas i

$$K_p = \frac{p_{\text{P}}^p \cdot p_{\text{Q}}^q}{p_{\text{A}}^a \cdot p_{\text{B}}^b} = \frac{[\text{P}]^p [\text{Q}]^q}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \cdot \frac{(RT)^{p+q}}{(RT)^{a+b}} \Rightarrow K_p = K_c \cdot (RT)^{\nu_{\text{tot}}} \text{ waarin } \nu_{\text{tot}} = \sum_i \nu_i$$

In plaats van de molariteit c in mol L^{-1} wordt in de fysische chemie vaak de *molaliteit* m in mol kg^{-1} gebruikt; de hoeveelheid opgeloste stof *per kg oplosmiddel*. Het voordeel van deze maat voor de concentratie is de onafhankelijkheid van de temperatuur.

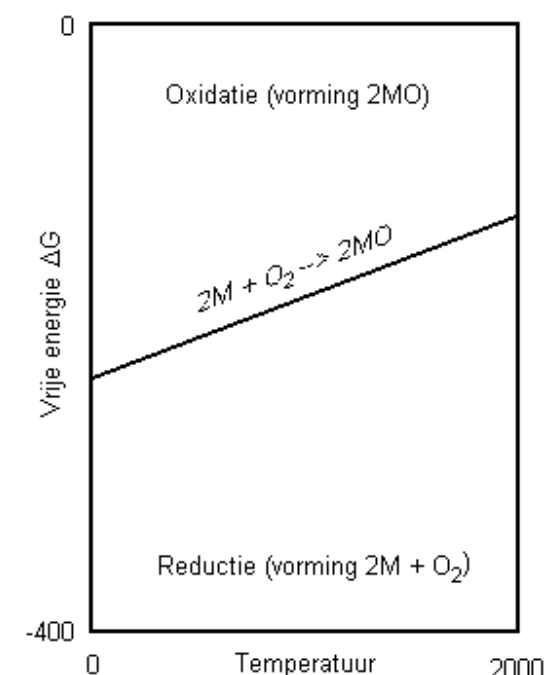
2.2.5. Ellinghamdiagram

Een **Ellinghamdiagram** is een grafiek waarin ΔG (de vrije energie) die bij een bepaalde chemische reactie vrijkomt, wordt uitgezet tegen T (de temperatuur). Het diagram wordt gebruikt om de temperaturen af te lezen waarbij metalen stabiel zijn, en bij welke temperaturen ze spontaan oxideren. Het Ellinghamdiagram is vernoemd naar zijn geestelijk vader H.J.T. Ellingham.

De lijn in het diagram geeft aan op welk punt er een evenwicht is van de chemische reactie. Wanneer deze lijn erg laag ligt (ofwel de vrije energie is erg negatief), dan betekent dit dat de oxiden die ontstaan (moleculen die bestaan uit zuurstof en metaal) makkelijk gevormd worden en erg stabiel zijn. Bij titanium en magnesium ligt deze lijn bijvoorbeeld erg laag: ze reageren heel gemakkelijk wanneer ze in aanraking komen met zuurstof. Zelfs bij hogere temperaturen zijn deze oxiden nog stabiel en het is lastig om deze oxiden weer te reduceren tot metaal en zuurstof.

Wanneer de lijn in het Ellinghamdiagram hoog ligt, betekent dit niet automatisch dat het metaal zelf erg stabiel is. Het betekent wel dat eventuele oxiden veel eenvoudiger te reduceren zijn tot metaal en zuurstof. Voorbeelden zijn bijvoorbeeld koper en ijzer. Voorbeelden van metalen waarbij de lijn min of meer in het midden ligt, zijn chroom en mangaan.

Ellinghamdiagrammen worden gebruikt bij de productie van ijzer, staal en non-ferrometalen. Een

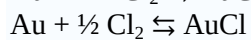
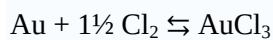


Figuur 31 Ellinghamdiagram

ander gebruik is te bepalen welk product stabiel is onder bepaalde omstandigheden als er meer dan één oxidatieproduct mogelijk is.

Er kunnen ook diagrammen voor reacties met andere gassen dan zuurstof worden getekend, bijvoorbeeld voor de vorming van sulfiden of chloriden.

Bij de reactie van goud met chloor kunnen twee chloriden gevormd worden:



Door bij dezelfde chloordampdruk de lijnen voor beide verbindingen uit te zetten is het mogelijk gebleken temperaturen zo te kiezen dat er kristalgroei van AuCl plaats vond. Dit maakte het mogelijk de kristalstructuur van deze verbindingen te bepalen.

2.3. Gaswet en kinetische gastheorie

De kinetische gastheorie tracht macroscopische eigenschappen van gassen, zoals druk, temperatuur, en volume te verklaren vanuit de samenstelling en de bewegingen van gasmoleculen. In wezen veronderstelt de theorie dat druk niet het resultaat is van een statische afstoting tussen moleculen, zoals Isaac Newton vermoedde, maar van botsingen van rondbewegende moleculen.

2.3.1. Algemene gaswet

De algemene gaswet, ook wel ideale gaswet of Wet van Boyle-Gay-Lussac genoemd, beschrijft het gedrag van ideale gassen onder invloed van druk, volume, temperatuur en aantal deeltjes en luidt:

$$pV = nRT$$

Daarin is:

p de druk in Pa (N/m^2)

V het volume in m^3

n de hoeveelheid gas in mol

R de gasconstante ($8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ of $0,082057 \text{ L atm/mol K}$)

T de absolute temperatuur in K

Uit de algemene gaswet kunnen de volgende wetten worden afgeleid:

de wet van Boyle, die de relatie tussen volume en druk beschrijft bij constante temperatuur

(pV is constant)

de druk wet van Gay-Lussac, die de relatie tussen temperatuur en druk beschrijft bij constant volume

($\frac{p}{T}$ is constant)

de relatie tussen druk en aantal deeltjes ($\frac{p}{n}$ is constant) als de verhouding van het volume tot de temperatuur constant is.

Geen enkel bestaand gas voldoet geheel aan de algemene gaswetten omdat:

de moleculen zelf een volume innemen, dat bij (zeer) hoge druk niet te verwaarlozen is;

de moleculen krachten op elkaar uitoefenen, die bij (zeer) lage T niet meer te verwaarlozen zijn.

2.3.1.1. Ideaal gas

Een ideaal gas is een theoretisch gas, waarvan de moleculen geen volume innemen en geen invloed op elkaar uitoefenen. Dit gas voldoet aan de algemene gaswet.

2.3.1.2. Praktische toepassing

Ondanks het feit dat ideale gassen niet bestaan, heeft de algemene gaswet wel nut als eerste benadering. Bij lage of matige drukken is deze benadering beter dan bij hoge druk. Als men de algemene gaswet bijvoorbeeld toepast op lucht bij atmosferische druk en kamertemperatuur, zal de fout niet meer dan een fractie van een procent bedragen.

2.3.1.3. Niet ideaal gas

Vanderwaalsformule

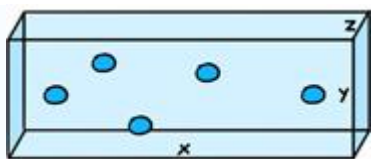
Een voorbeeld van een empirische formule met de kritieke temperatuur als parameter is de zogenaamde van-der-Waalsvergelijking. Deze vergelijking geeft het verband aan tussen druk (p), molair volume (V) en temperatuur (T) voor een groot aantal niet-ideale gassen

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

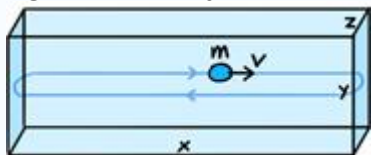
Voor een zeer groot aantal stoffen blijkt de vanderWaals-vergelijking goed te werken wanneer a en b op de volgende manier van de kritieke temperatuur (T_{kr}) en druk (p_{kr}) afhangen:

$$a = \frac{17R^2T_{kr}^2}{64p_{kr}} \quad (2) \qquad b = \frac{RT_{kr}}{8p_{kr}} \quad (3)$$

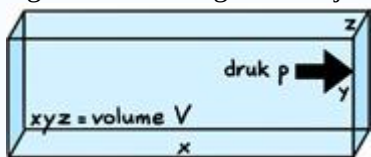
2.3.2. Kinetische gastheorie – kwantitatief



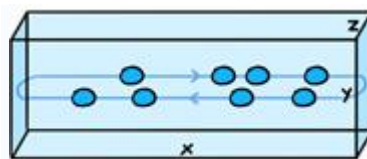
Figuur 10a. Deeltjes in volume xyz



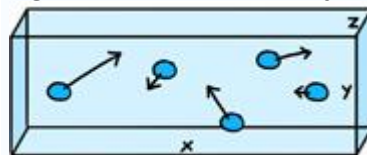
Figuur 10b. Bewegend deeltje



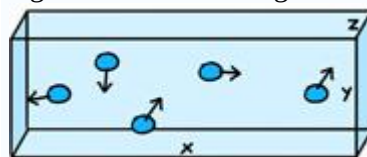
Figuur 10c. Druk op een wand



Figuur 10d. Meerdere deeltjes



Figuur 10e. Willekeurige snelheid



Figuur 10f. Willekeurige richting

Opgave 10. Opbouw van de kwantitatieve kinetische gastheorie

Om een kwantitatieve afleiding te kunnen maken, moeten we de zaken wel wat formeler aanpakken. We gaan uit van een groot aantal deeltjes – zeg N in totaal – dat opgesloten zit in een rechthoekig volume $V = xyz$ (figuur 1). Botsingen tussen deeltjes onderling, en van een deeltje met de wanden zijn *volledig elastisch*. Dat wil zeggen dat er geen kinetische energie verloren gaat. Om het rekenwerk te vereenvoudigen gaan we er ten slotte vanuit dat de deeltjes *puntvormig* zijn.

Allereerst bekijken we slechts één deeltje dat horizontaal heen en weer beweegt. Zijn massa is m en zijn snelheid is v (figuur 2). Eenvoudig is in te zien dat een deeltje heen en weer beweegt in een tijd $\Delta t = 2x/v$. De tijd tussen twee botsingen met de rechterwand is dus ook gelijk aan $\Delta t = 2x/v$.

Bij zo'n botsing verandert de snelheid van het deeltje telkens van $+v$ naar $-v$. Een totale snelheidsverandering van $\Delta v = 2v$ dus. Maar wacht eens... snelheidsverandering? Dat betekent dat er een versnelling is! En waar versnelling is, is kracht: $F = ma$. Omdat $a = \Delta v / \Delta t$ betekent dit dat een deeltje bij een botsing met de wand een kracht uitoefent van:

$$F = m \frac{\Delta v}{\Delta t} = m \frac{2v}{2x/v} = \frac{mv^2}{x}$$

Deze kracht wordt verspreid over een wand met oppervlakte $A = yz$ en dus is er een druk van (zie ook figuur 3):

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mv^2/x}{yz} = \frac{mv^2}{xyz} = \frac{mv^2}{V}$$

Je ziet, de wet van Boyle krijgt langzaam maar gestalte. Maar we zijn er nog niet! Tot nu toe hebben we namelijk slechts één deeltje in de x -richting bekeken. Laten we het aantal deeltjes toenemen tot N , dan zal de druk ook N keer zo groot worden (figuur 4). En laten we de deeltjes in willekeurige richtingen bewegen, dan zal *gemiddeld* $1/3$ van deze deeltjes in de x -richting bewegen (figuur 5). De druk wordt daardoor $1/3$ keer zo groot, en we krijgen als resultaat:

$$p = \frac{1}{3} N \frac{mv^2}{V}$$

Tot slot laten we de deeltjes met *willekeurige* snelheden bewegen (figuur 6). Dit verandert uiterlijk weinig aan de vergelijking, alleen dat we nu de *gemiddelde* (kwadratische) snelheid gebruiken:

$$p = \frac{1}{3} N \frac{m\langle v^2 \rangle}{V}$$

Deze laatste vergelijking schrijven we meestal als
Kinetische gastheorie: $pV = (2/3) N \langle E_{\text{kin}} \rangle$

Symbolen: p staat voor de druk in Pa, V staat voor het volume in m^3 , N is het aantal deeltjes in dat volume en $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ de gemiddelde kinetische energie van die deeltjes in J.

Doel: de kinetische gastheorie geeft weer hoe druk en volume van een gas afhangen van het aantal gasdeeltjes en de gemiddelde kinetische energie van die deeltjes.

2.3.3. Kinetische gastheorie - conclusies

Met het symbool $\langle \rangle$ geven we een gemiddelde aan. In het geval van de kinetische gastheorie het gemiddelde van de kwadratische snelheid $\langle v^2 \rangle$. Let op dat $\langle v^2 \rangle$ **niet** hetzelfde is als $\langle v \rangle^2$, het kwadraat van de gemiddelde snelheid! We nemen *eerst* het kwadraat van de snelheden en *daarna* het gemiddelde, niet andersom.¹

Dit betekent ook dat we bij het uitrekenen van $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ **niet** de gemiddelde snelheid vinden, maar een grootheid die in het Engels *root-mean-square velocity* heet: de wortel uit het gemiddelde van de kwadraten van de snelheden. In het Nederlands spreken we wel van de ‘middelbare snelheid’. Dat was stevig rekenwerk. Maar het resultaat mag er zijn! We hebben, door een gas te beschouwen als een verzameling door elkaar heen bewegende deeltjes, laten zien dat het product pV inderdaad constant is. Tenminste, als aan twee voorwaarden wordt voldaan:

1. Het aantal gasdeeltjes in het volume blijft gelijk.
2. De gemiddelde kinetische energie van de gasdeeltjes blijft gelijk.

2.3.4. Elektrische arbeid

Op een systeem verrichte elektrische arbeid is gelijk aan het product van lading en het doorlopen potentiaalverschil: $w = q \cdot \Delta V$

Een elektrochemische cel is een systeem dat *zelf* elektrische arbeid verricht. Ten gevolge daarvan daalt de Gibbs energie (vrije enthalpie) van dat systeem $\Rightarrow \Delta_r G = -q \cdot \Delta V$

Bij overdracht van n mol elementairladingen over een potentiaalverschil ΔV geldt:

$$\Delta_r G = -n \cdot N \cdot e \cdot \Delta V = -n \cdot F \cdot \Delta V$$

Hierin is F het getal van Faraday.

Dezelfde relatie kan ook via de vergelijking van Nernst worden afgeleid.

$$V_{\text{red/ox}} = V_{\text{red/ox}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$$\text{Bij evenwicht geldt: } V_{\text{red1/ox1}} = V_{\text{red2/ox2}} \Rightarrow V_{\text{red1/ox1}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox1}}}{a_{\text{red1}}} = V_{\text{red2/ox2}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox2}}}{a_{\text{red2}}}$$

$$\text{Na enig herschrijven levert dit: } \frac{RT}{nF} \ln K = \Delta V^0$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF \Delta V^0$$

¹ Een simpel voorbeeldje: het gemiddelde van 2 en 4 is 3. Gekwadrateerd levert dat 9 op. Het gemiddelde van 22 en 42 is juist 10. De volgorde ‘kwadrateren – gemiddelde nemen’ maakt dus wel degelijk uit!

2.4. Kinetiek

2.4.1. Snelheidsvergelijkingen

De snelheid s van een chemische reactie kan men experimenteel bepalen. Deze hangt af van de concentratie van de reactanten. Indien de snelheidsvergelijking voor de reactie $A \rightarrow P$ is:

$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$ spreken we van een eerste ordereactie. Indien $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$ is de reactie van de tweede orde.

Binas 36 geeft ook het algemene geval $\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \cdot [B]$

De orde van een reactie is gelijk aan de som van de exponenten in de snelheidsvergelijking. In de snelheidsvergelijkingen is k de reactieconstante.

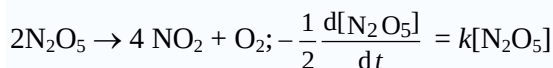
2.4.1.1. 1^e orde reactie

Integratie van een eerste-orde snelheidsvergelijking geeft $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$ waarbij $[A]_0$ en $[A]_t$ de concentraties van reactant A zijn op de tijdstippen 0 en t . (afleiding zie onder)

De waarde van k wordt gegeven door de helling van de rechte lijn in een plot van $\ln[A]_t$ tegen t , zie figuur 32.

Het tijdstip waarop $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$ wordt de *halveringstijd* t_2 van de reactie genoemd.

Hieruit is k te berekenen via: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (zie de afleiding hieronder); t_2 is onafhankelijk van de beginconcentratie $[A]_0$. Diverse chemische reacties vertonen een eerst-orde verloop.



Ook het radioactieve verval van instabiele atoomkernen gaat volgens een eerst-orde snelheidsvergelijking. Hierbij wordt de snelheid meestal uitgedrukt in het aantal deeltjes dat per tijdseenheid desintegreert (eenheid becquerel $\text{Bq} = \text{s}^{-1}$), zodat $N_t = N_0 e^{-kt}$. N_0 en N_t zijn de aantallen atomen op de tijdstippen 0 en t . De variatie in halveringstijden/halveringstijden bij radioactief verval is enorm groot.

afleiding

De reactiesnelheid s na t seconden is: $s = \frac{-d[A]_t}{dt} = k[A]_t$ ofwel: $\frac{-d[A]_t}{[A]_t} = k dt$

integreren: $-\ln [A]_t = kt + \text{constante}$

randvoorwaarde: als $t = 0$ dan is $[A]_t = [A]_0 \Rightarrow \text{constante} = -\ln [A]_0 \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \Rightarrow$

Bij $t = t_{1/2}$ is $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0 \Rightarrow$ dus $\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \ln 2 = kt_{1/2}$

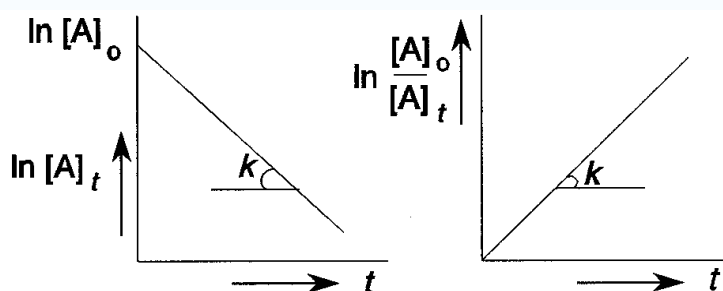
2.4.1.2. 2^e orde reactie

Voor een tweede-orde reactie geldt: $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$ en $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ (afleiding zie onder, zie Binas

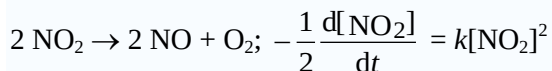
voor het algemene geval)

Hier levert een plot van $1/[A]_t$ tegen t een rechte lijn op met helling k en is de halveringstijd afhankelijk van de beginconcentratie.

figuur 32 1^e orde reactie



voorbeeld



afleiding

$$s = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]; \text{stel: } [A]_0 = [B]_0;$$

$$\text{dan geldt: } -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2; -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt; \int_0^{t_1} -\frac{1}{[A]^2} d[A] = \int_0^{t_1} k dt; \left[\frac{1}{[A]} \right]_0^{t_1} = [kt]_0^{t_1}$$

2.4.2. Steady-state model

De meeste chemische reacties zijn opgebouwd uit een aantal deel- of elementaire reacties. Samen vormen deze het reactiemechanisme. In dit mechanisme kunnen tussenproducten voorkomen die na hun ontstaan direct doorreageren tot een ander tussenproduct of tot (één van de) eindproduct(en). Kort na het begin van de reactie ontstaat een stationaire situatie, waarbij de snelheid waarmee een bepaald tussenproduct wordt gevormd even groot is als die van verder reageren. De concentratie ervan blijft

dan constant en: $\frac{d[\text{tussenproduct}]}{dt} = 0$.

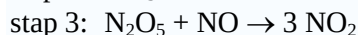
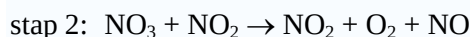
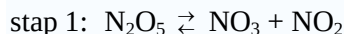
Met behulp van deze 'steady-state' benadering kunnen ingewikkelde reactiemechanismen worden geanalyseerd en reactiesnelheidsvergelijkingen worden afgeleid. Dikwijls blijkt dan de experimenteel bepaalde reactieconstante te zijn opgebouwd uit een aantal termen die de reactieconstanten van de deelreacties bevatten.

voorbeeld

De thermische ontleding van N_2O_5 in de gasfase (zie) verloopt volgens een eerste orde

$$\text{snelheidsvergelijking: } -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_{\text{exp}} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Het reactiemechanisme is:



$$\text{Nu is: } -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

Voor het reactieve tussenproduct NO_3 geldt:

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] = 0 \text{ zodat: } [\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2]}$$

$$\text{Voor NO geldt: } \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] = 0, \text{ waardoor:}$$

$$k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$$

Combinatie met de eerste vergelijking levert:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + (k_2 - k_{-1}) \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1} + k_2} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5] \text{ zodat: } k_{\text{exp}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}$$

De activeringsenergie voor terugreactie 1 is veel kleiner dan die voor stap 2. Daardoor verloopt de

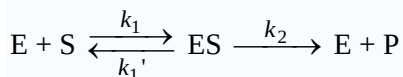
terugreactie in stap 1 veel sneller dan stap 2 en is $k_{-1} \gg k_2$, waardoor: $k_{\text{exp}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$

k_1 en k_{-1} horen bij dezelfde reactie: de eerste bij de heengaande deelreactie, de tweede bij de teruggaande. De snelheid van de heengaande reactie is gelijk aan $k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$, die van de teruggaande: $k_{-1}[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$. In een evenwichtssituatie zijn deze gelijk, zodat:

$$\frac{[\text{NO}_3][\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c \text{ en } k_{\text{exp}} = K_c k_2$$

2.4.3. Michaelis Menten

Een ander voorbeeld van een reactie waarbij een intermediair gevormd wordt is de werking van een enzym volgens het Michaelis-Menten mechanisme. De snelheid van een enzym-gecatalyseerde reactie waarin een substraat S wordt omgezet in een product P hangt af van de enzymconcentratie (en de eventuele aanwezigheid van een inhibitor), zelfs als het enzym daarbij geen netto-verandering ondergaat. Het mechanisme verloopt als volgt (zie ook de figuur rechts onder).



Het enzym heeft zo'n grote omzetsnelheid ($\approx 10^6$ moleculen s^{-1}) dat je kunt aannemen dat het gevormde enzym-substraatcomplex ogenblikkelijk weer omgezet wordt: $\frac{d[ES]}{dt} = 0$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_1'[ES] - k_2[ES]$$

Verder geldt: $[E]_0 = [E] + [ES]$

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] - k_1'[ES] - k_2[ES] = 0 \Rightarrow$$

$$[ES](k_1' + k_2 + k_1[S]) = k_1[E]_0[S] \Rightarrow [ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1' + k_2 + k_1[S]}$$

$$s = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_1' + k_2 + k_1 [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_1' + k_2}{k_1} + [S]}$$

Dit kun je schrijven als $\frac{V[S]}{K_M + [S]}$ (Michaelis Menten)

waarin $V = k_2[E]_0$ en $K_M = \frac{k_1' + k_2}{k_1}$

Als $[S] \gg K_M$ geldt: $s = V$ (nulde orde)

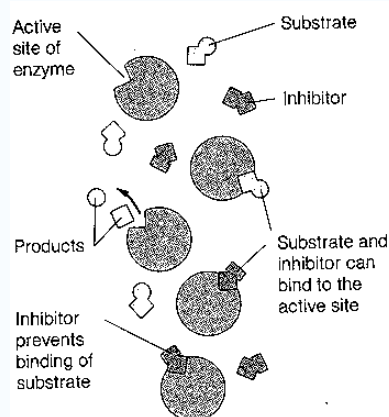
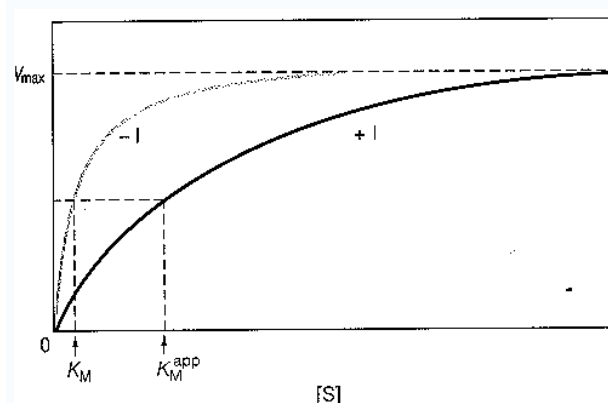
Als $[S] \ll K_M$ geldt $s = \frac{V}{K_M} [S]$ (eerste orde)

V = grenssnelheid voor $[S] \rightarrow \infty$ is $V_{\max}$ in de grafiek links; – I is zonder inhibitor, + I is met inhibitor.

K_M is de $[S]$ waarvoor geldt $s = \frac{V}{2}$ (notatie $[S]_{K_M}$)

want invullen in Michaelis Menten levert dan:

$$\frac{V}{2} = \frac{V[S]_{K_M}}{K_M + [S]_{K_M}} \Rightarrow K_M + [S]_{K_M} = 2[S]_{K_M} \Rightarrow K_M = [S]_{K_M}$$

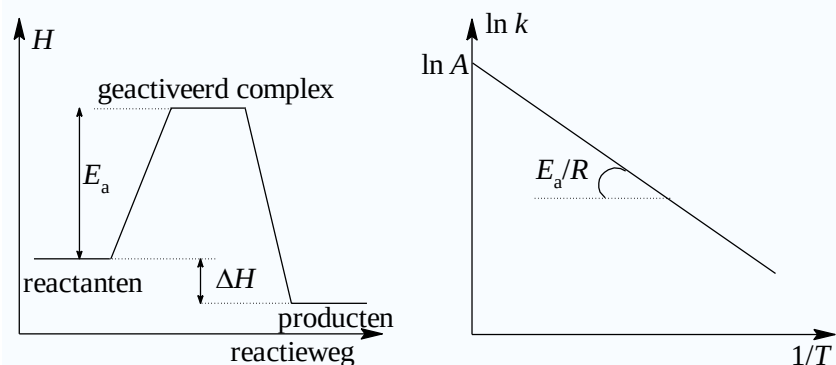


2.4.4. Vergelijking van Arrhenius

De grootte van een reactieconstante is in hoge mate afhankelijk van de temperatuur. Het verband wordt gegeven door de Arrheniusvergelijking:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Hierbij is E_a de activeringsenergie van de reactie in kJ mol^{-1} , R de gasconstante in J (mol K)^{-1} , en T de absolute temperatuur in K. In deze vergelijking is: A

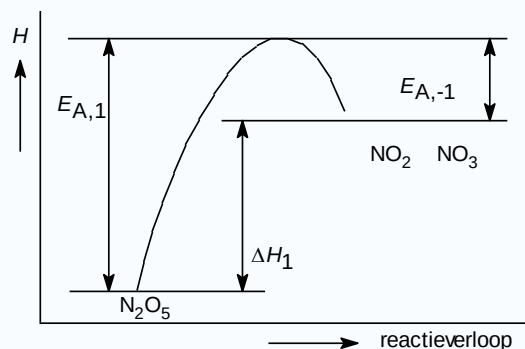


figuur 33 Bepaling reactieconstante

de frequentiefactor (een maat voor het totaal aantal botsingen tussen de moleculen) en $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ is de

fractie gunstige botsingen dus $Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$ is het aantal botsingen dat als resultaat het te vormen product heeft.

Deze activeringsenergie kan bepaald worden door k bij verschillende temperaturen te bepalen en $\ln k$ te plotten tegen $\frac{1}{T}$ (figuur 33), want $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$



figuur 34 Experimentele activeringsenergie

Ook geldt: $E_a = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}$ want:

$$\ln k_{T_1} - \ln k_{T_2} = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} - (\ln A - \frac{E_a}{RT_2}) \Rightarrow \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

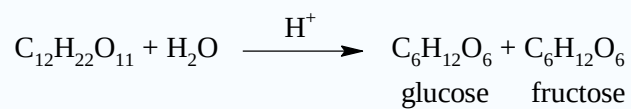
Bij ingewikkelde reactiemechanismen volgt de temperatuurafhankelijkheid van k_{exp} vaak niet meer uit de Arrheniusvergelijking.

Deze vergelijking geldt wel voor de afzonderlijke deelreacties, omdat dit elementaire reacties zijn. Afhankelijk van het reactiemechanisme is de Arrheniusvergelijking in sommige gevallen echter ook voor de overall reactieconstante toepasbaar.

In overeenstemming met de experimentele resultaten kan men bij de bovengenoemde thermische ontleding van N_2O_5 de temperatuurafhankelijkheid van k_{exp} met een Arrheniusvergelijking beschrijven, waarbij $E_{a,\text{exp}} = E_{A,1} - E_{A,B1} + E_{A,2} = \Delta H_1 + E_{A,2}$ (figuur 34)

2.4.5. Methoden van snelheidsmeting

1. Titrimetrie: hydrolyse van ethylacetaat $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Het gevormde azijnzuur kan getitreerd worden met loog
2. Manometrie (meten van drukveranderingen): $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$
3. Dilatometrie (meten van volumeveranderingen)
4. Volumetrie (meten van de geproduceerde hoeveelheid gas): $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$
5. Polarimetrie (meten van de optische rotatie): hydrolyse van sacharose



6. Colorimetrie (meten van de lichtabsorptie)

3. Organische Chemie

3.1. Naamgeving

3.1.1. Alkanen en derivaten

Zoek de langste keten van koolstofatomen in het molecuul en benoem die.

Benoem alle groepen die aan deze langste keten gehecht zijn als alkylsubstituenten.

Nummer de koolstofatomen van de langste keten te beginnen met het uiteinde dat het dichtst bij de substituent ligt. (Bij drie of meer substituenten zó nummeren dat het eerste optredende verschil zo laag mogelijk is.)

Rangschik alle substituenten in alfabetische volgorde (elk voorafgegaan door het nummer van de koolstof waar de tak aan vastzit en een liggend streepje). Voeg dan de stamnaam toe. Bij meer substituenten van een soort aan de naam ervan vooraf laten gaan di, tri, tetra, etc. Plaatsnummers gescheiden door komma. Prefixen (maar ook sec, tert) mogen niet gealfabetiseerd worden (behalve als deze deel uitmaken van een ingewikkelde substituentnaam). Bij vaker voorkomen van zelfde soort complexe substituent (omsloten door haakjes) prefixen bis, tris, tetrakis, etc. gebruiken.

Koolstof 1 in substituent is de koolstof aan de stam. Prefix cyclo voor ringvormige structuren.

Bij monogesubstitueerde ringstructuren is de koolstof met de tak nummer 1. Anders laagst mogelijke nummeringvolgorde (eventueel alfabetisch). Radicalen van cycloalkanen heten cycloalkylradicalen.

Grote ringen hebben voorrang (voorbeeld: cyclobutylcyclohexaan). *Cis/trans* in ring.

halogeen wordt beschouwd als substituent aan het alkaanskelet. Eerste substituent zo laag mogelijk genummerd, alfabetische volgorde. (voorbeeld: 5-butyl-3-chloor-2,2,3-trimethyldecaan).

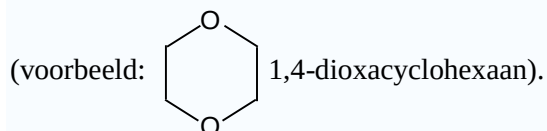
Halogeensubstituenten worden dus op dezelfde manier behandeld als alkylsubstituenten.

alcohol is derivaat van alkaan. Functionele groep wordt aangeduid met -ol achter stamnaam. Bij ingewikkelde, vertakte structuren is de stam de langste keten die de -OH substituent bevat (niet noodzakelijk de langste koolstofketen). Nummering beginnend zo dicht mogelijk bij -OH.

Naam van andere substituenten als voorvoegsel. Bij cycloalkanolen is koolstof met -OH nr. 1.

OH als substituent heet hydroxy.

ether is alkaan met alkoxysubstituent (de kleinste). Cyclische ethers worden beschouwd als cycloalkanen waarbij een of meer C-atomen door hetero-atomen (niet C,H) vervangen zijn



3.1.2. Alkenen en derivaten

Stam is de langste keten inclusief de dubbele binding (functionele groep).

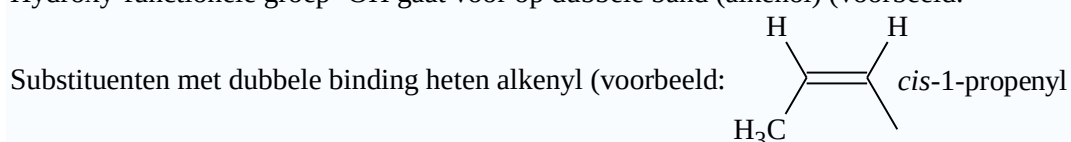
Plaats van dubbele binding aangeven vanaf dichtstbijzijnde uiteinde. (Bij cycloalkenen bepaalt de dubbele binding posities 1 en 2. Dubbele binding isomeren (voorbeeld 1-buteen is terminaal en 2-buteen is intern)

Substituent met positie als voorvoegsel aan alkeen naam (zo laag mogelijke nummering bij symmetrische alkeenstam)

cis-trans regel (pag. 66). In grotere ringstructuren is *trans* isomeer mogelijk

Meer ingewikkelde systemen volgen het *E/Z* systeem (bij drie of meer verschillende substituenten aan de dubbele binding) volgens prioriteitsregels (zie ook *R/S*).

Hydroxy-functionele groep -OH gaat voor op dubbele band (alkenol) (voorbeeld:



voorbeeld: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ 3-(ethenyloxy)-1-propeen (allylvinylether)

bij een drievoudige binding $\equiv$ komt uitgang yn in plaats van de uitgang voor de dubbele binding = een; substituent met drievoudige band heet alkynyl

voorbeeld: 2-propyn-1-ol $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ en 2-propynylcyclopropan

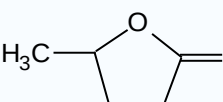
Een koolwaterstof met zowel een dubbele als een drievoudige binding heet alkenyn. Nummering begint vanaf het uiteinde zo dicht mogelijk bij een van de functionele groepen. Liggen deze beide even ver weg dan gaat de dubbele binding -een voor. Alkynen met een OH-groep heten alkynolen (OH bepaalt de nummering)

voorbeeld $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
1-penteen-4-yn 5-hexyn-2-ol

3.1.3. Overige

3.1.3.1. anhydriden

esters alkylalkanoaat; -COOR als substituent: alkoxycarbonyl
cyclische ester lacton (oxa-2-cycloalkanon)

voorbeeld:  5-methyl-oxa-2-cyclopentanon

amides alkaanamide

bij cyclische structuren: -carboxamide N- en N,N-
cyclische amide: lactam (aza-2-cycloalkanon)

voorbeeld

3.1.3.2. amines

alkaanamines (amino als substituent) alkylamines

3.1.3.3. allerlei

aromatische alcoholen en ethers

OH-gesubstitueerd areen heet fenol (benzenol)

hydroxybenzeencarbonzuur/hydroxybenzeensulfonzuur

fenylethers alkoxybenzenen $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ fenoxy

koolhydraat o.a. suikers, sachariden (mono, di, tri, etc.)

aldose

aldotriose

ketose

ketotetrose etc.

hetero-ringen

O oxa

S thia

P fosfa

N aza



pyrrool



furan



thiofeen



pyridine

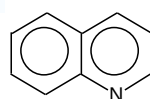
onverzadigde ringstructuren

benzeen als stamnaam met substituent als voorvoegsel;

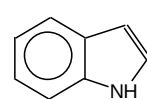
substituenten in alfabetische volgorde

algemene naam voor gesubstitueerde benzenen is areen

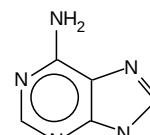
areen als substituent heet aryl



chinoline



indool



adenine

benzeen als substituent: fenyl; fenylmethyl
is benzyl

aldehyden/ketonen

naamgeving al volgt ol

aldehyden die niet gemakkelijk naar

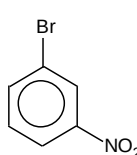
alkanen vernoemd kunnen worden heten

carbaldehyden

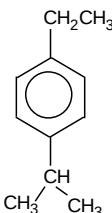
carbonyl-C krijgt laagste nummer in keten

(ongeacht OH, C=C, C≡C)

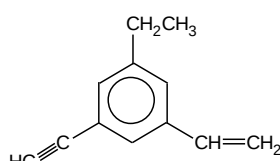
aromatische ketonen; arylgesubstitueerde
alkanonen



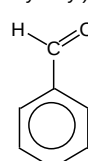
1-broom-3-nitrobenzeen



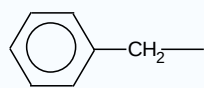
1-ethyl-4-(1-methylethyl)benzeen



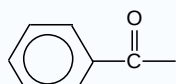
1-ethenyl-3-ethyl-5-ethynylbenzeen



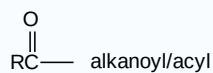
benzeencarbaldehyde (benzaldehyde)



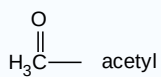
fenylmethyl/benzyl



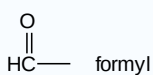
fenon (maar karakteristieke C hoort bij stam)



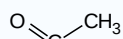
alkanoyl/acyl



acetyl



formyl



acetofenon



4-formylcyclohexaancarbonzuur



carbonsuren

Neem zoveel mogelijk karakteristieke groepen op in stamnaam

Bij cyclische/aromatische structuren gebruikt men -carbonzuur

dizuren

oxaalzuur

malonzuur

barnsteenzuur

glutaarzuur

adipinezuur

maleïnezuur

fumaarzuur

3.2. Stereo-isomerie

3.2.1. Overzicht stereo-isomerie

isomeren—	structuur- of constitutionele	vb. C_2H_5OH , CH_3OCH_3	deze isomeren hebben andere atoombindingen
		syn/anti conformeren	‘draai’ isomeren kunnen zonder breken van binding in elkaar overgaan; geen echte isomeren
	* stereo *	<i>E/Z</i> of <i>cis/trans</i> of geometrische	bij alkenen en cyclische verbindingen
		<i>exo/endo</i>	bij gebrugde ringsystemen
		R/S	hebben een of meer asymmetrische centra of missen een inwendig spiegelvlak
	** of —	enantiomeren	optische antipoden of spiegelbeeldisomeren
		diastereomeren	alle andere stereo-isomeren
* niet-rigide indeling: er is tussen de verschillende categorieën een overlap mogelijk ** rigide indeling: deze twee categorieën sluiten elkaar uit			

verdere opmerkingen t.a.v. stereo-isomerie bij moleculen met meerdere asymmetrische centra:
 een *mesoverbinding* is een molecuul met meerdere asymmetrische centra dat niet optisch actief is door inwendige symmetrie
 epimeren zijn moleculen met meerdere asymmetrische centra die slechts op één asymmetrisch centrum van configuratie verschillen
 anomeren zijn epimeren die via een tautomere omlegging in elkaar kunnen overgaan: bijv. α -D-glucose en β -D-glucose

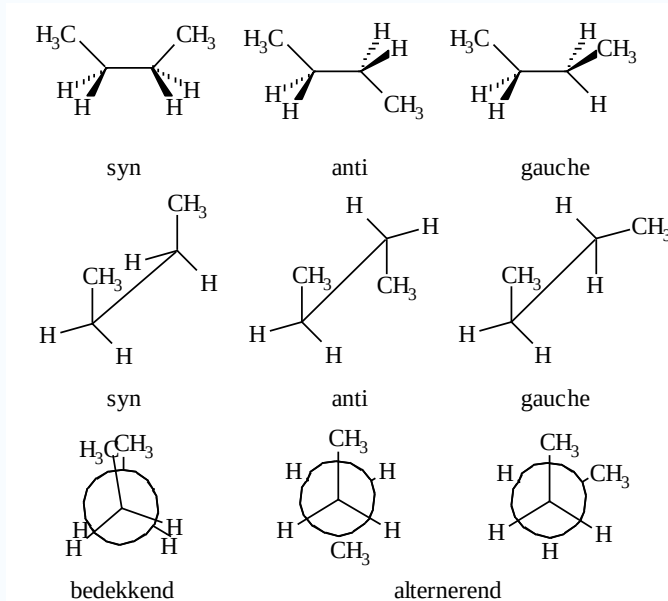
3.2.2. Conformatie-isomeren/conformeren

3.2.2.1. *syn/anti/gauche*

bij alifatische verbindingen (figuur 35)
geen echte isomeren; bij draaiing breekt
geen enkele binding

bedekkend: gezien langs de bindingsas
liggen de substituenten op voorste en
achterste atoom achter elkaar,
alternerend: gezien langs de bindingsas
liggen de substituenten op voorste en
achterste atoom onder een hoek van 60°

figuur 35 Benamingen van conformaties



figuur 36 Conformities van cyclohexaan

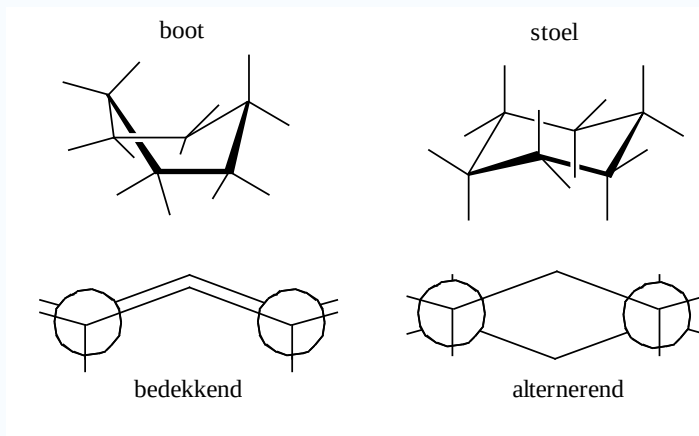
3.2.2.2. *stoel/boot*

bij 6-ringverbindingen (
figuur 36)

de conformatie wordt bepaald door:

- ringspanning
- sterische interacties

bij 5-ringverbindingen envelopconformatie



figuur 37 Axiaal en equatoriaal

3.2.2.3. *1,3-diaxiale interactie*

(

figuur 37)

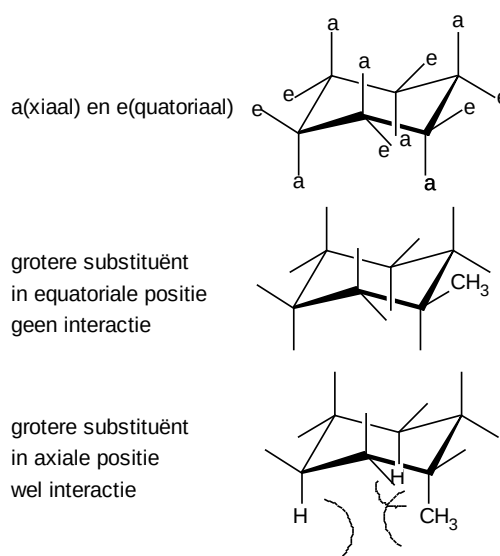
equatoriaal: ligging in het molecuulvlak

axiaal: ligging loodrecht op molecuulvlak

bij overgang stoel naar boot gaat equatoriaal over in
axiaal

equatoriaal gunstigst voor substituenten (weinig sterische
interactie)

1,3-diaxiale interacties zijn ongunstig



3.2.3. Prioriteitenregel

figuur 38 Prioriteitenregel

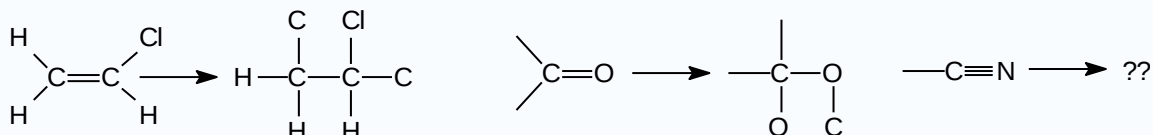
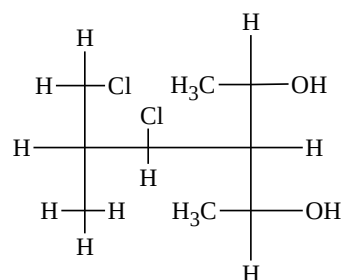
Bij *E/Z* en *R/S*-isomeren

Het atoom dat grenst aan het chirale centrum (bij *R/S*) of aan het atoom met de dubbele binding (bij *E/Z*) met het hoogste atoomnummer heeft de hoogste prioriteit (bij isotopen het hoogste massagetal);

$\text{Br} > \text{Cl} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{T} > \text{D} > \text{H} > \text{niet-bindend elektronenpaar}$

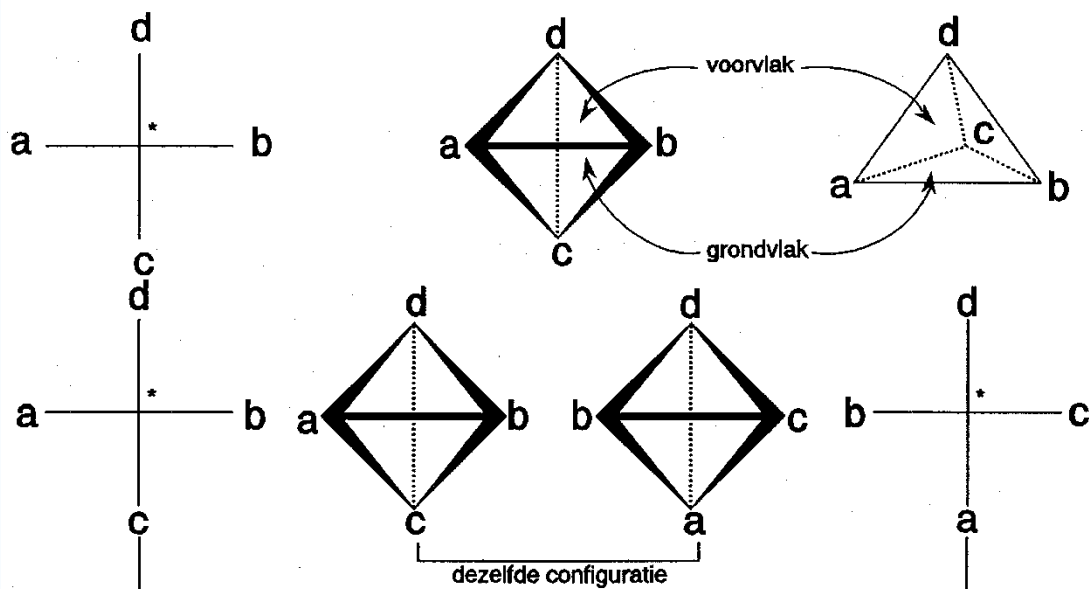
Bij gelijke atomen directe buuratomen vergelijken waarbij het eerste optredende verschil maatgevend is (figuur 38)

Meervoudige bindingen naar een atoom tellen als een overeenkomstig aantal enkelvoudige bindingen naar atomen van hetzelfde soort (figuur 39)



figuur 39 Prioriteitenregel en dubbele bindingen

3.2.4. Fischerprojectie



figuur 40 Fischerprojectie

Horizontale substituenten komen naar je toe; verticale wijken van je vandaan

Bij voorkeur de langste C-keten verticaal en het laagste plaatsnummer boven

Je kunt een Fischerprojectie bij een willekeurige substituent beetpakken en de andere substituenten cyclisch doordraaien. De ene substituent vormt namelijk de top van een tetraëder, de andere drie samen het grondvlak (figuur 40).

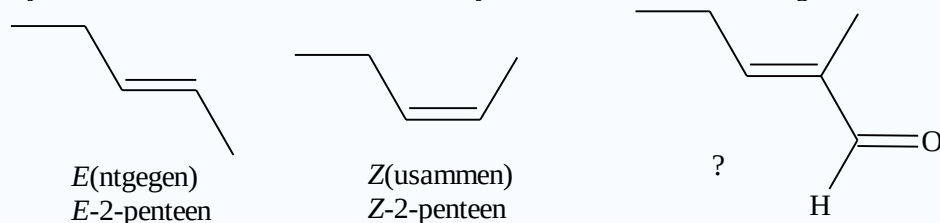
3.2.5. Starre systemen

3.2.5.1. E/Z

Bij dubbele binding (figuur 41)

Z betekent dat op beide atomen van de dubbele binding de substituenten met de hoogste prioriteit naast elkaar zitten

Bij E zitten de substituenten aan weerszijden van de dubbele binding



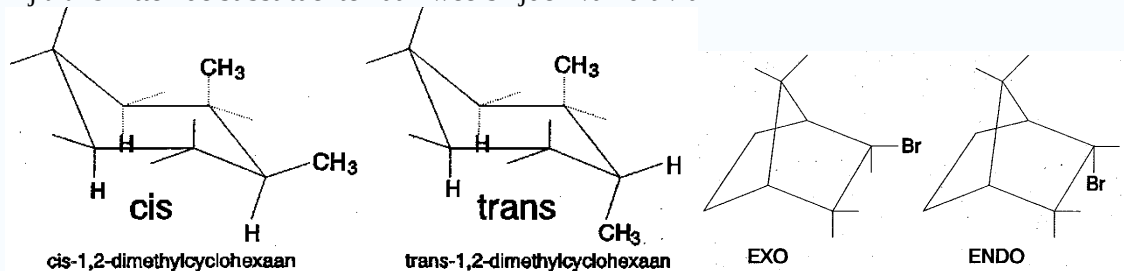
figuur 41 Dubbele bindingen Z en E

3.2.5.2. cis/trans

In ringstructuur (figuur 42)

cis betekent beide gesubstitueerde atomen hebben de substituenten met de hoogste prioriteit aan dezelfde zijde van het ringvlak

Bij trans zitten de substituenten aan weerszijden van dit vlak



figuur 42 Ringstructuren *cis* en *trans* figuur 43 Gebrugde ringsystemen *exo* en *endo*

3.2.5.3. endo/exo

In gebrugde ringsystemen (figuur 43)

exo-1-broombicyclo[2,2,1]heptaan en endo-1-broombicyclo[2,2,1]heptaan

exo = zelfde kant als de kortste brug; substituent equatoriaal (steekt naar buiten)

endo = van deze brug vandaan; substituent axiaal

figuur 44 Steroïden α en β

3.2.5.4. α en β

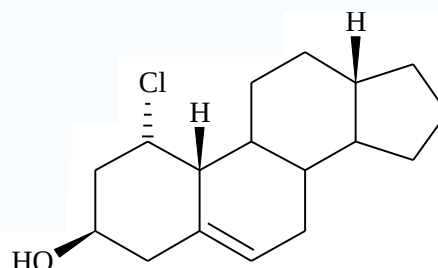
Bij steroïden (figuur 44)

met R = $\text{CHCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ heet het molecuul hiernaast

α -1-chloorcholesterol

α = substituent onder het ringvlak

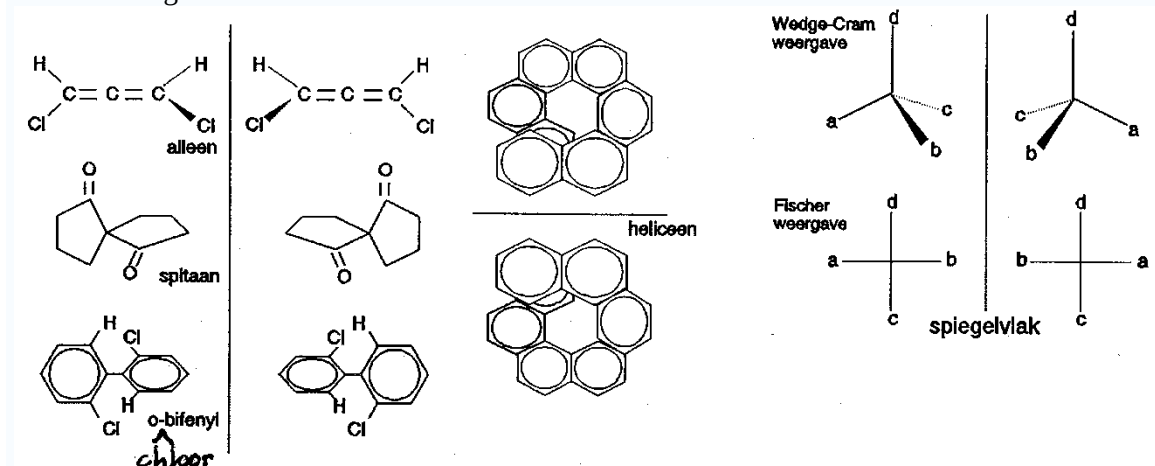
β = substituent boven het ringvlak



3.2.6. Optische isomerie

3.2.6.1. Algemeen

een molecuul is optisch actief (chiraal) als het door rotatie niet in dekking te brengen is met zijn spiegelbeeld (enantiomeer of optische antipode)
in figuur 45 zijn verschillende mogelijkheden voor chiraliteit gegeven
meestal heeft een chiraal molecuul een sterisch (chiraal of asymmetrisch) centrum (een atoom met vier verschillende substituenten). In de figuur staan de twee enantiomeren in de Wedge-Cram- en in de Fischer-weergave



figuur 45 Chirale moleculen

3.2.6.2. R/S-nomenclatuur (Cahn-Ingold-Prelog)

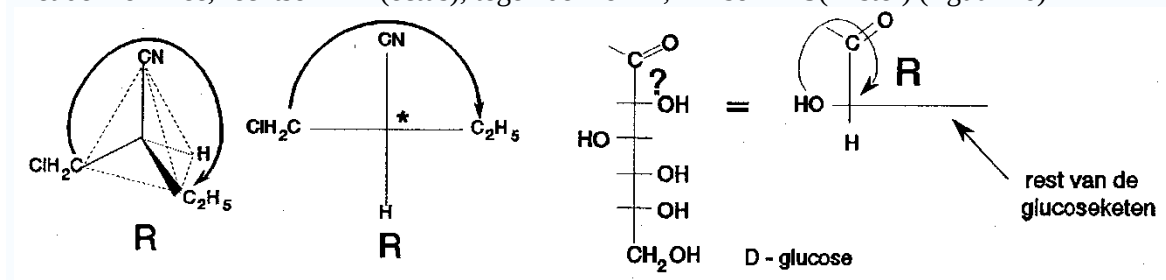
In één molecuul zijn meerdere chirale centra mogelijk. Elk afzonderlijk chiraal centrum wordt met *R* of *S* aangeduid:

Ken prioriteiten toe aan de substituenten.

Draai de laagste prioriteit naar achter (in Fischerprojectie naar onder).

Ga bij de overige substituenten van de hoogste, via de middelste naar de laagste prioriteit:

Met de klok mee, rechtsom = *R*(ectus); tegen de klok in, linksom = *S*(inister) (figuur 46)



figuur 46 R/S-nomenclatuur

Laat zien: D-glucose = (2*R*,3*S*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal.

3.2.6.3. Moleculen met twee chirale centra

enkele bijzondere gevallen

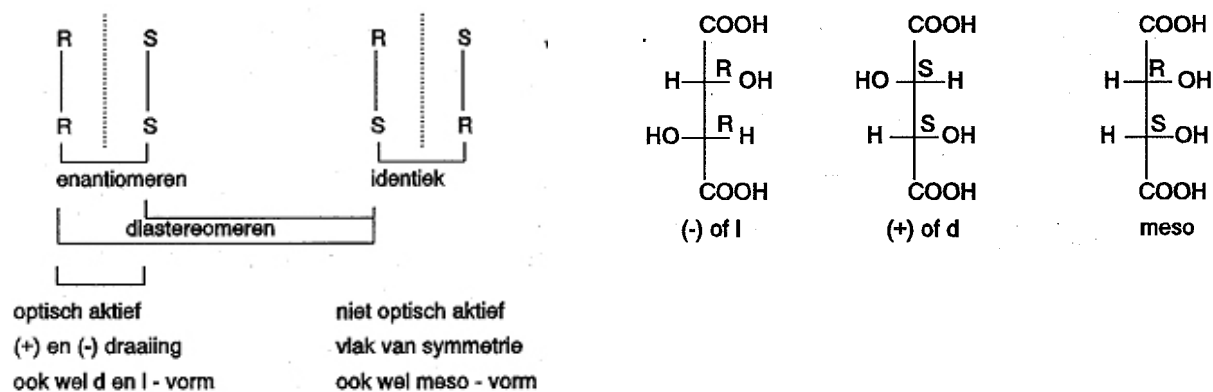
meso

bij moleculen met twee sterische centra met drie gelijke substituenten

meso = niet optisch actieve verbinding met chirale centra

één meso-vorm (niet chiraal) in figuur 47 en figuur 48; twee meso in Figuur 49

figuur 47 Wijnsteenzuur

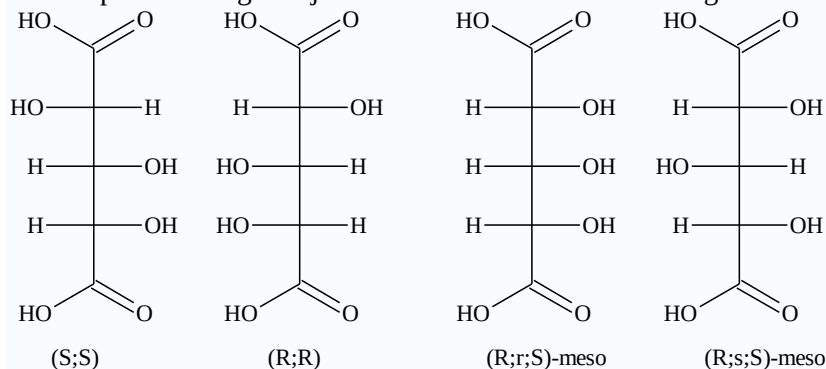


figuur 48 Twee chirale centra

pseudo-asymmetrisch centrum

Figuur 49 geeft het bijzondere geval van een molecuul waarbij het middelste koolstofatoom in het inwendige spiegelvlak ligt en vier verschillende substituenten heeft –H, OH en de twee enantiomere substituenten–. Men noemt dit atoom pseudo-asymmetrisch en geeft de configuratie ervan aan met *r* of *s*. Dit molecuul kent dus twee meso-vormen.

- Extra prioriteitsregel: bij twee enantiomere substituenten gaat *R* voor *S*.



Figuur 49 Pseudo-asymmetrisch centrum

3.3. Reactiemechanismen

3.3.1. Substitutie, nucleofiel

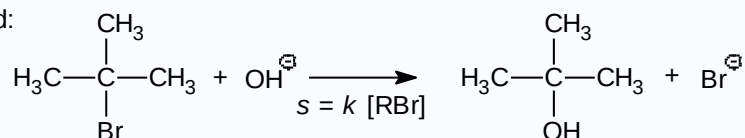
3.3.1.1. S_N1

substitutie: atoom- of atoomgroep wordt vervangen door ander atoom of atoomgroep

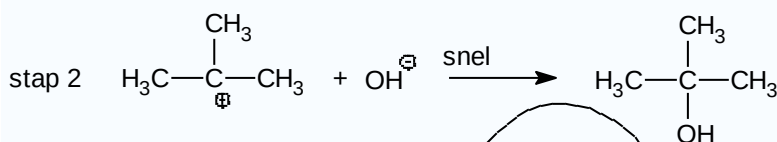
nucleofiel: aanvallende deeltje heeft een niet-bindend elektronenpaar dat graag een binding wil aangaan met een atoom dat een elektronentekort heeft. Het nucleofiel is dus een Lewisbase.

1 duidt op de reactieorde (de som van de exponenten in de snelheidsvergelijking). Deze reactie is van de eerste orde.

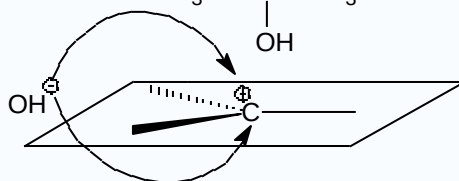
voorbeeld:



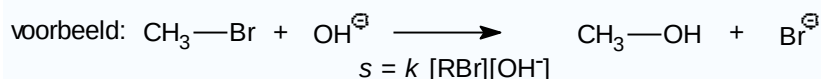
mechanisme:



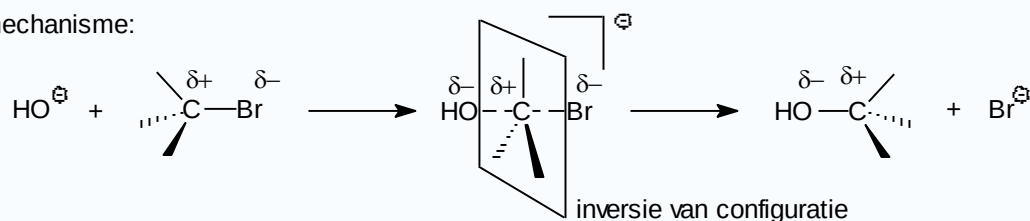
racemisatie door vlakke structuur



3.3.1.2. S_N2



mechanisme:



3.3.1.3. Competitie bij nucleofiele substitutie

karacteristieke koolstof is het koolstofatoom met de karakteristieke groep als de karakteristieke koolstof één, twee of drie alkyl/arylgroepen gebonden heeft, noemen we hem primair, secundair of tertiair

bij S_N1 is stabilisatie van het carbokation door *elektronenstuwend* alkyl/arylgroepen heel belangrijk

bij S_N2 is er geen elektronenstuwend of -zuigend effect van de substituenten, maar spelen de *sterische* effecten wel een belangrijke rol

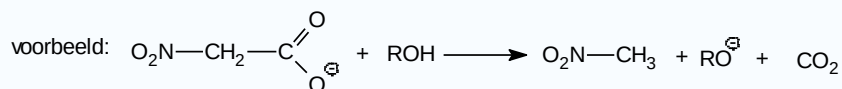
reactiviteit van R-X neemt bij S_N1 toe van primair naar tertiair, die van S_N2 juist af. Er is een minimum reactiviteit bij secundaire koolstofatomen

3.3.1.4. Substitutie, elektrofiel

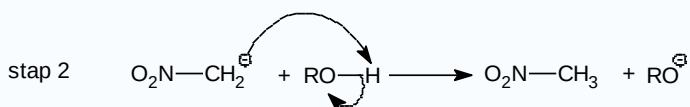
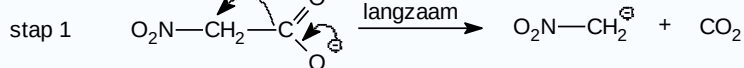
S_E1

het aanvallende deeltje heeft een elektronentekort (Lewiszuur)

de reactie is van de eerste orde; er is slechts een deeltje betrokken bij de langzaamste stap

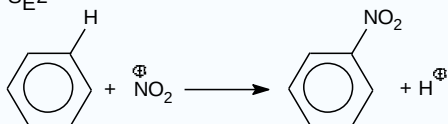


mechanisme:

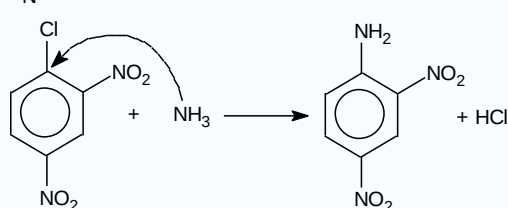


3.3.2. Substitutie bij aromaten, elektrofiel en nucleofiel

S_E2

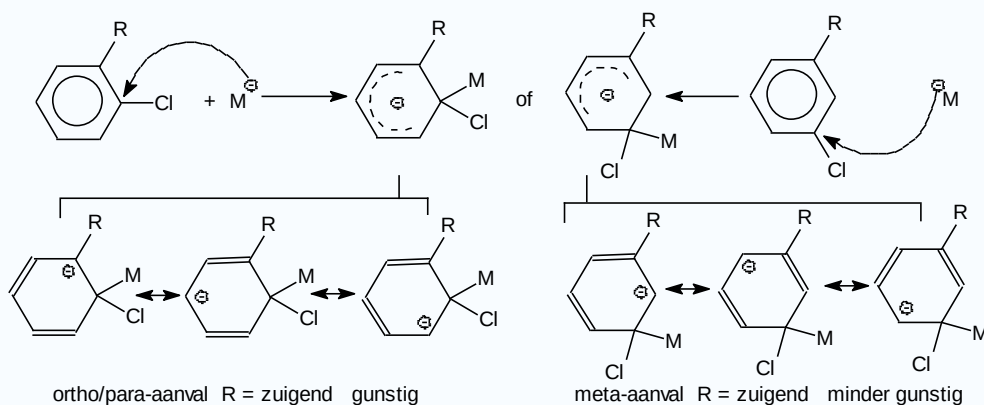


S_N2

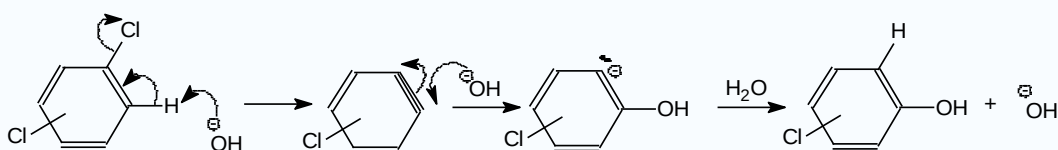


3.3.2.1. Oriëntatie bij S_N2Ar

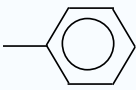
te verklaren door te kijken naar de meest gunstige *overgangstoestand*



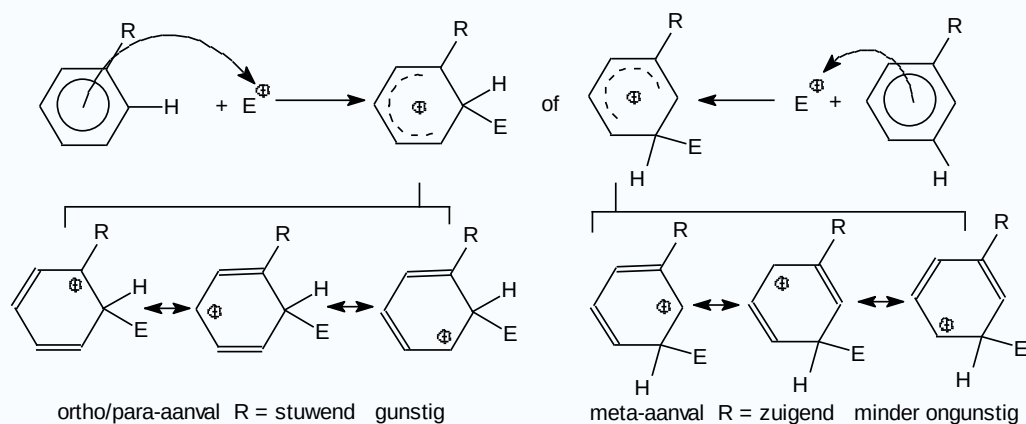
Het getoonde mechanisme verloopt via additie/eliminatie AE. Dit komt voor bij elektronenzuigende substituenten. Een tweede mechanisme via eliminatie/additie EA heeft benzyn (dehydrobenzeen) als intermediair



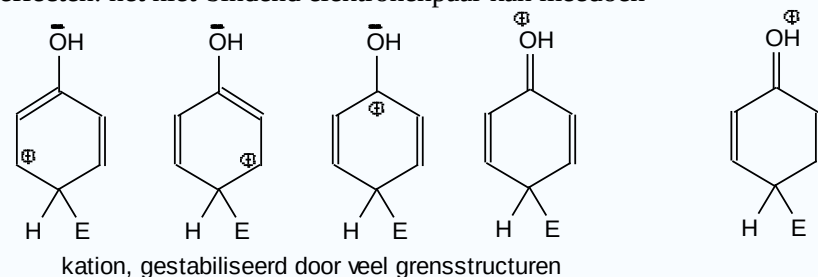
3.3.2.2. Oriëntatie bij S_E2Ar

—NH ₂ —NHR —NR ₂	↑ elektronenstuwende groepen meestal d.m.v. mesomerie
—OH —OR	
—OCH ₃	
—NHCOCH ₃	toenemende elektronenstuwende werking
	al deze groepen zijn ortho/para-richtend en activerend
—CH ₃	
—N ⁺ (CH ₃) ₃	↑ elektronenzuigende groepen d.m.v. mesomerie of mesomerie
—NO ₂	
—CN	
—SO ₃ H	toenemende elektronenzuigende werking
—COOH	
—CHO	al deze groepen zijn meta-richtend en desactiverend
—COR	
—X (halogenide)	ortho/pararichtend door mesomerie, maar desactiverend door inductie

te verklaren door te kijken naar de meest gunstige *overgangstoestand*



De sterke stuwning van —NH₂, —NHR, —NR₂, —OH en —OR kan worden verklaard door *mesomere* effecten: het niet-bindend elektronenpaar kan meedoen



de OH-groep zelf is inductief zuigend (zuurstof is elektronegatiever dan koolstof), maar het mesomere effect is veel belangrijker

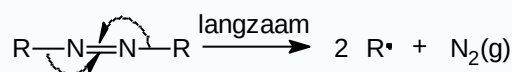
hetzelfde effect zorgt ervoor dat halogenen toch ortho/pararichters zijn, ondanks de grote elektronegativiteit.

3.3.3. Substitutie, radicaal

radicaalreactie wordt ook wel homolytische reactie genoemd

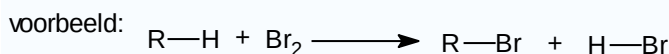
wordt algemeen gevonden bij azo- of peroxideverbindingen die onder invloed van temperatuur of van een reductor ontleden

S_R1

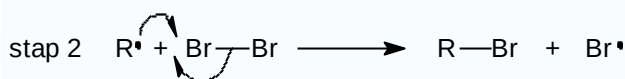
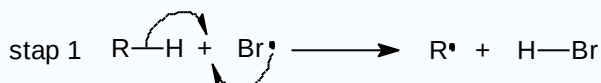


S_R2

halogenering onder invloed van licht



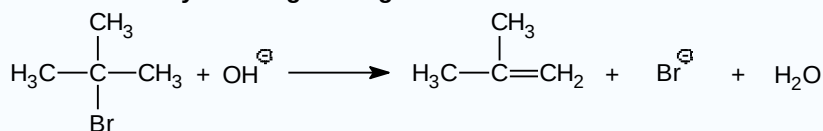
mechanisme:



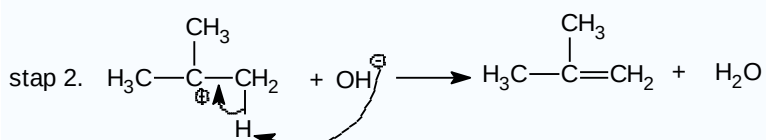
3.3.4. Eliminatie

E1

voorbeeld: dehydrohalogenering



mechanisme

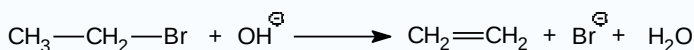


vergelijk S_N1 mechanisme

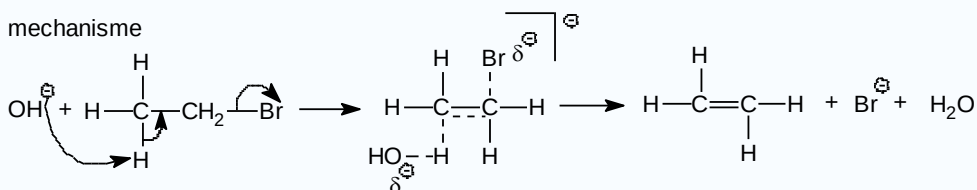
belangrijk is de stabiliteit van het carbokation: 3° > 2° > 1° koolstofatoom

E₂

voorbeeld: dehydrohalogenering



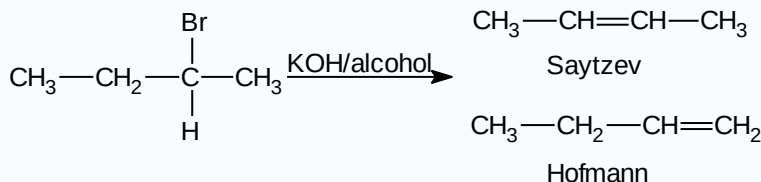
mechanisme



vergelijk met S_N2 mechanisme.

3.3.4.1. Competitie bij eliminatie

bij E₁ is de stabilisatie van het carbokation door substituenten erg belangrijk (zie ook: S_N1)
 E₂ kan twee soorten reactieproducten opleveren. Het mechanisme kan *thermodynamisch* bepaald zijn (Saytzeff-mechanisme): er ontstaan dan de meest stabiele reactieproducten, dus het meest gesubstitueerde alkeen. Ofwel *kinetisch* bepaald: dan ontstaat de snelst te vormen verbinding (Hofmann-mechanisme): het minst gesubstitueerde alkeen met weinig sterische hindering ontstaat. bij E₁ neemt de reactiviteit van RX toe van primaire naar tertiair; bij E₂ neemt deze af.



de aard van de overgangstoestand is erg belangrijk

3.3.4.2. Stereochemie van de eliminatie

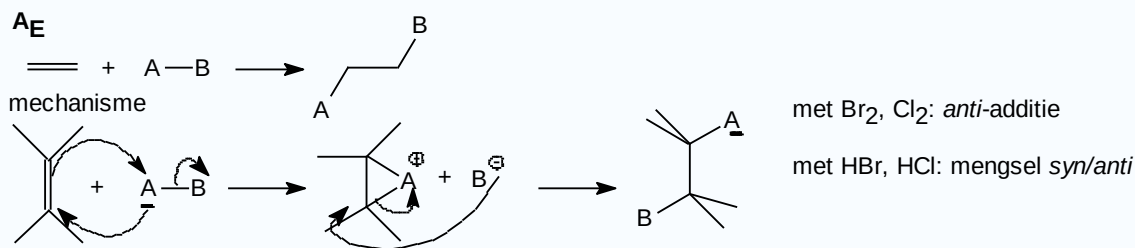
E₁ niet stereospecifiek vanwege vlak intermediair

E₂ wel stereospecifiek

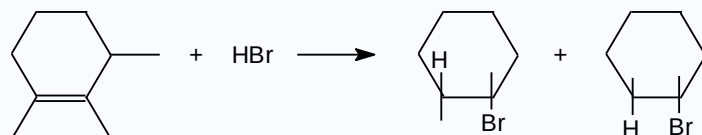
spiegelbeelden (enantiomeren/optische antipoden) leveren hetzelfde stereo-isomeer

diastereomeren leveren verschillende stereo-isomeren

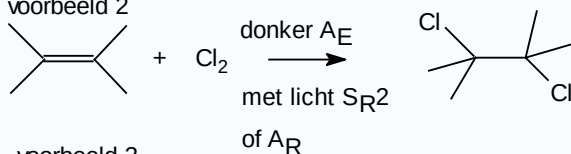
3.3.5. Additie, elektrofiel en radicaal



voorbeeld 1

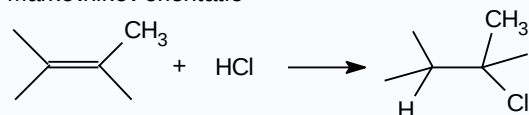


voorbeeld 2



voorbeeld 3

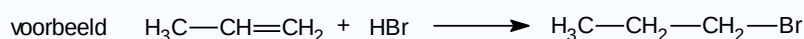
Markovnikov-oriëntatie



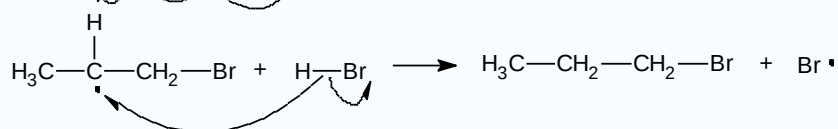
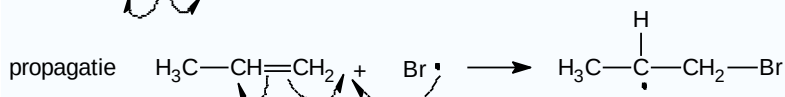
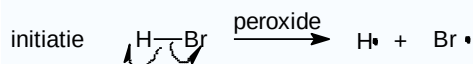
Markovnikov: proton addeert aan de koolstof met de meeste protonen.

anti-Markovnikov: komt voor in speciale gevallen, zoals bij de additie van HCl in aanwezigheid van per oxiden.

AR radicaal-ketting additie

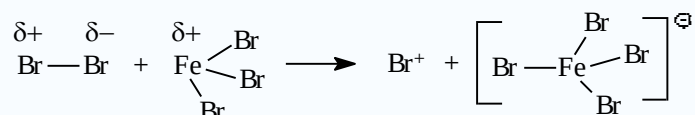


mechanisme

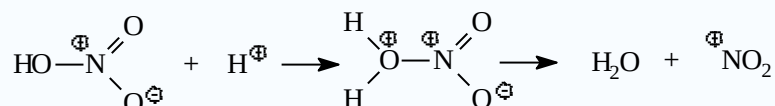


3.3.6. Hoe maak je elektrofielen geschikt voor $\text{S}_{\text{E}}2$?

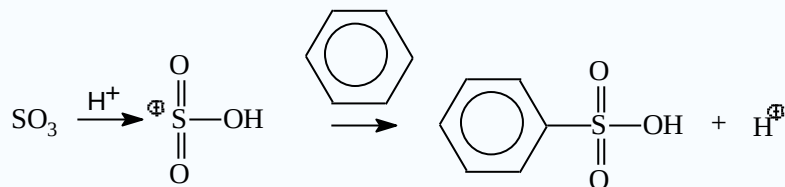
Halogenering: Br_2 en Cl_2 worden geactiveerd met FeBr_3 en FeCl_3



Nitrering: HNO_3 wordt reactiever door H_2SO_4

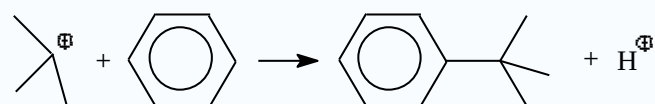
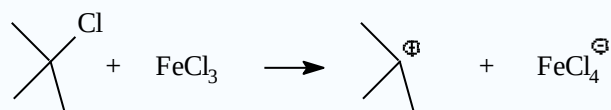


Sulfonering: SO_3 activeren met H_2SO_4

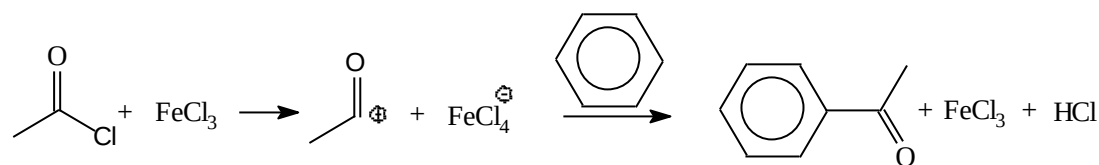


Friedel-Craftsreactie

Alkylering: Het is ook mogelijk om secundaire en tertiaire halogeenalkanen te activeren.



Acylering. Dezelfde methode is te gebruiken voor zuurhalogeniden

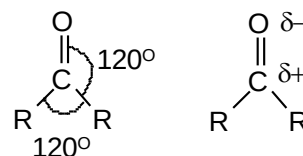


3.4. Reacties, concreet

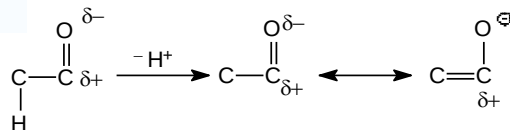
3.4.1. Reacties van carbonylverbindingen

De carbonylgroep $C=O$ komt in heel veel verschillende soorten organische verbindingen voor. Deze structuureenheid is een wezenlijk onderdeel van bijvoorbeeld aldehyden, ketonen, carboxzuren, esters, zuurchloriden, amides, lactonen, anhydriden enz.

Carbonylverbindingen hebben een vlakke structuur en de hoeken tussen de gebonden groepen zijn 120° of dicht daarbij. We hebben te maken met een heteronucleaire dubbele binding en omdat de elektronegativiteit van de elementen C en O verschilt, zal de binding polair zijn. De elektronegativiteit van zuurstof is behoorlijk veel groter dan die van koolstof. Koolstof wordt dus δ^+ en zuurstof δ^- . Het dipoolmoment van aldehyden en ketonen ligt in het gebied van 2,3 – 2,8 D. Dit laat zien dat de $C=O$ binding behoorlijk polair is.



Het is deze polarisatie die heel veel van de chemie van de carbonylverbindingen bepaalt. Het is duidelijk dat het negatief geladen zuurstofatoom zal reageren met elektrofiële deeltjes zoals H^+ of $AlCl_3$. Het positief



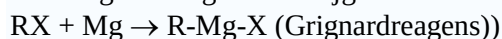
geladen koolstofatoom zal reacties aangaan met nucleofielen zoals OH^- , R^- en NH_3 . We kunnen de $C=O$ groep ook beschouwen als een elektronenzuigende groep. Dit betekent dat deze groep carboanionen kan stabiliseren. De negatieve lading wordt verder gestabiliseerd door mesomerie zoals in het carbonaation.

3.4.2. Nucleofiele addities

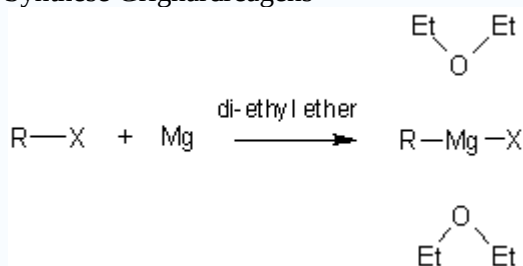
3.4.2.1. Grignardreacties

Met een grignardreactie kan men een carbonyl ($C=O$) omzetten in een alcohol. Daartoe zal eerst een grignardreagens gemaakt moeten worden. Hierna kan men met de daadwerkelijke omzetting beginnen. De grignardreactie kan op een aantal verschillende verbindingen met een $C=O$ groep toegepast worden. Denk hierbij aan een aldehyde, keton, epoxide en een ester. Hieronder staan alle mechanismen (eigenlijk komt het steeds op hetzelfde neer, maar voor de volledigheid worden ze toch maar vermeldt).

Het Grignardreagens verkrijgt men door reactie van halogeenaalkaan met magnesium.



Synthese Grignardreagens

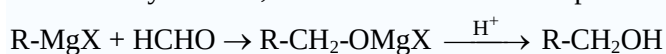


Door de binding van magnesium wordt de alkylgroep van elektrofiel een nucleofiel (ompoling). Deze nucleofiele alkylgroep kan dan bijvoorbeeld regeren met:

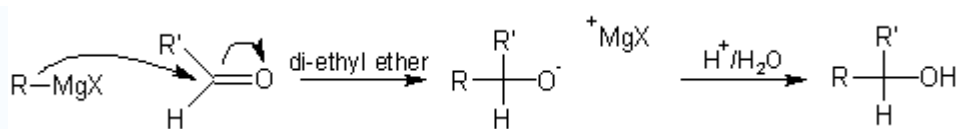
positief H in H_2O onder vorming van een alkaan: $R-MgX + H_2O \rightarrow RH + Mg(OH)X$

C in CO_2 onder vorming van een alkaanzuur: $R-MgX + CO_2 \rightarrow R-COOMgX \xrightarrow{H^+} R-COOH$

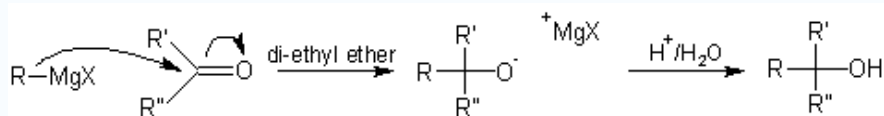
C in carbonyl $HCHO$, $RCHO$ of $RCOR'$ tot een primaire, secundaire of tertiaire alcohol, bijv:



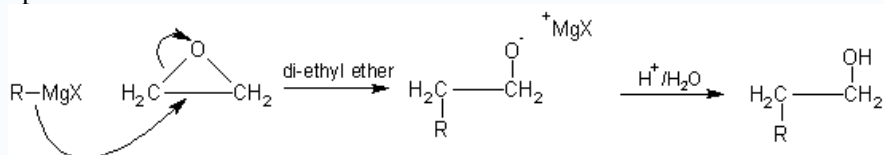
Aldehyd



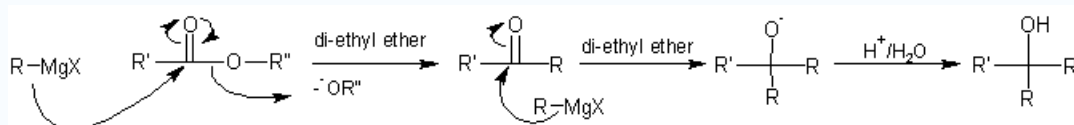
Keton



Epoxide



Ester



3.4.3. Dehydratatie van alkanolen

Zuren protoneren de alcoholgroep, waarna water wordt afgesplitst. De snelheid van waterafplitsing neemt toe van primaire alcohol naar tertiaire alcohol, omdat een stabielere carbokation gevormd wordt.

Tabel 8 Stabiliteit carbokation en snelheid dehydratatie

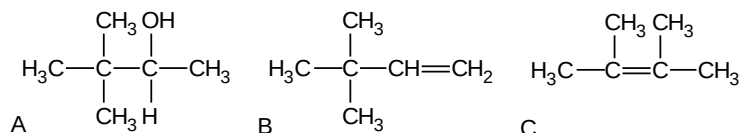
snelheid van waterafplitsing →

stabiliteit van het gevormde carbokation

primaire OH < secundaire OH < tertiaire OH

RCH₂-OH < R₂CH-OH < R₃C-OH

Als een alkanol onder invloed van een zuur water heeft afgesplitst, dan blijft een primaire, secundaire of tertiaire carbokation over. Van deze carbokationen is de stabiliteit verschillend (Tabel 8). Het ontstane



carbokation reageert verder door afsplitsing van een proton. Dit leidt tot de vorming van een alkeen. Bij behandeling van primaire en secundaire alkanolen met zuur ontstaan vaak bijproducten, omdat de gevormde primaire en secundaire carbokationen minder stabiel zijn dan de tertiaire. Door hydrideverschuiving ontstaat een zo stabiel mogelijk carbokation.

Bij behandeling van 3,3-dimethyl-2-butanol (A) met zuur wordt geen 3,3-dimethyl-2-buteen (B), maar 2,3-dimethyl-2-buteen (C) gevormd. De vorming van dit product kan alleen verklaard worden door aan te nemen dat er in het secundaire carbokation dat ontstaan is na afsplitsing van water een methylgroep verhuist. Dit leidt tot een stabielere tertiaire carbokation. Ook de afsplitsing van het proton verloopt volgens een bepaald patroon:

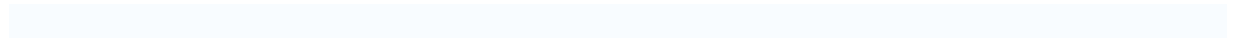


Uit de resultaten van additiereacties van zuren aan dubbele bindingen heeft Markovnikov zijn zogenaamde Markovnikovregel opgesteld: additie van HX aan een asymmetrische dubbele binding heeft tot gevolg dat het proton van HX verhuist naar het koolstofatoom met de meeste protonen. Er ontstaat zo een stabielere carbokation, dat afgevangen wordt door in de oplossing aanwezige nucleofielen, zoals X⁻. Zijn er meerdere nucleofielen aanwezig (Cl⁻, Br⁻, etc.) dan zullen naast broomalkanen ook chlooralkanen gevormd worden. Additie van HX, Cl₂, Br₂, HOCl, etc. gaat op deze manier.

4. Macromoleculen

4

**M
a
c
r
o
m
o
l
e
c
u
l
e
n**



4.1. Terpenen

De terpenen zijn een van de meest voorkomende soorten natuurproducten: de grootste groep plantenstoffen; er zijn inmiddels 36.000 verschillende structuren bekend. Terpenen hebben diverse, zeer uiteenlopende, functies in planten, maar in levensmiddelen zijn ze vooral van betekenis vanwege de geur. Het aroma van vele planten, zoals citrusvruchten, kaneel en vele andere kruiden en specerijen, wordt bepaald door diverse terpenen.

Terpenen zijn een klasse organische moleculen afgeleid van isopreen. Ze worden in veel planten, vooral coniferen, geproduceerd, maar kunnen ook in enkele zeldzame gevallen van dierlijke oorsprong zijn.

Natuurlijke terpenen kunnen tal van biologische functies hebben.

In 2006 werd in de plant keizerskroon een terpeen ontdekt waarmee mollen kunnen worden afgeschrikt, 3-methylbut-2-een-1-thiol.

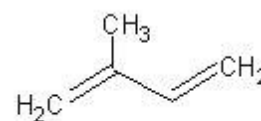
Rupsen van pages (vlindersoort) hebben een gevorkt orgaan (osmeterium) dat bij gevaar snel wordt uitgestoken en terpenen afscheidt, om zo vijanden te verjagen met de stank.

Veel voorkomende terpenen en terpenoïden zijn limoneen en citral (beide in citrusvruchten), camphor (kamfer), pineen (dennengeur), eugenol (kruidnagelen), anethool (anijs, venkel), thymol (tijm, oregano), geraniol (roos) and menthol.

Terpenen zijn een belangrijk onderdeel van de essentiële oliën van planten en werden derhalve al in het oude Egypte toegepast, o.a. voor religieuze doeleinden. Kamfer werd in Europa in de 11^e eeuw door de Arabieren uit het Verre Oosten geïntroduceerd.

Het proces om essentiële olie te winnen door extractie met vet, was in de Middeleeuwen al bekend, zowel in het Westen als in China. In de 12^e eeuw beschreef Arnaud de Villanosa de distillatie van olie uit rozemarijn en salie. Hij noemde zijn extracten " *oleum mirabile* ". In 1592 werden in de Neurenbergse editie van de " *Dispensatorium valerii cordi* " meer dan 60 essentiële oliën beschreven.

Scheikundig vormen terpenen een groep van moleculen die zijn opgebouwd uit een bepaald aantal isopreeneenheden. Isopreen, methylbut-1,3-dien, ook wel hemiterpeen genaamd, is een bouwsteen van 5 koolstofatomen, zie bijgaande figuur.



Isoprene

Mono-, sesqui-, di-, en sesterpenen zijn opgebouwd uit kop-staart gebonden isopreen eenheden. De triterpenen en carotenoïden (tetraterpenen) bevatten respectievelijk twee C15- of C20-eenheden die kop-kop met elkaar zijn verbonden.

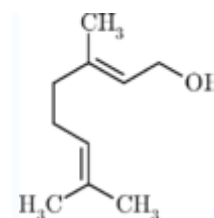
De basisterpenen zijn koolwaterstoffen (bevatten alleen koolstof en waterstof). Er bestaan echter vele afgeleide verbindingen met alcohol-, aldehyd- of ketongroepen. Deze afgeleide verbindingen worden terpenoïden genoemd.

De mono- en sesquiterpenen zijn de voornaamste bestanddelen van essentiële oliën, terwijl de hogere terpenen vooral gevonden worden in balsem, hars, was en rubber.

Isopreen is niet de eigenlijke biochemische precursor van de terpenen. De natuur gebruikt isopentenylpyrofosfaat (IPP). Deze biologische stof wordt gevormd uit azijnzuur. Azijnzuur ondergaat zo omzettingen via lanosterol (een triterpeen) tot de menselijke steroïdhormonen.

Een voorbeeld van een terpeen is myrceen; het wordt geïsoleerd uit laurierbladeren en is de grondstof voor de bereiding van verschillende geurstoffen, o.a. geraniol (dat naar rozen ruikt).

De naamgeving en classificatie van terpenen is gebaseerd op het aantal isopreeneenheden in het basis molecuulskelet:



geraniol, een monoterpene

terpeen	aantal isopreeneenheden	aantal koolstofatomen	voorbeeld
hemi- ($\frac{1}{2}$)	1	5	isopreen
mono-	2	10	sabineen
sesqui- ($1\frac{1}{2}$)	3	15	carofylleen
di-	4	20	sclareol, ergosterol, vitamine D2, gibberelinezuren: groeiregulatoren
ses- ($2\frac{1}{2}$)	5	25	
tri-	6	30	steroïden
carotenoïde	8	40	caroteen(bijv. β -caroteen uit wortel en lycopene, de rode kleurstof in tomaten)
rubber	> 100	> 500	

4.2. Koolhydraten

4.2.1. Inleiding

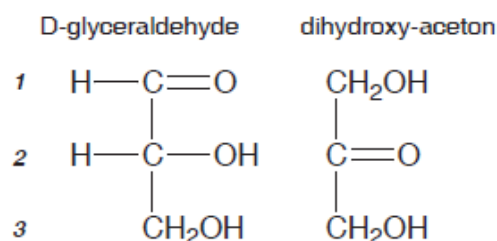
Koolhydraten komen in de natuur wijdverbreid voor. Ze zijn voor levende organismen onmisbaar. Uit het dagelijks leven kennen we koolhydraten in verschillende vormen zoals riet- of bietsuiker, hout, katoen of papier. De biosynthese vindt plaats door groene plantendelen onder invloed van zonlicht uit CO_2 en H_2O : de fotosynthese. Daarbij wordt in eerste instantie *glucose* gevormd. Door verdere omzettingen in plant en dier ontstaat een grote variëteit aan koolhydraatstructuren. Als geheel bedraagt het aandeel van koolhydraten in de 'biomassa' (de massa van het totaal aan levende organismen op aarde) meer dan 50%.

Koolhydraten zijn voor levende organismen belangrijk als (reserve-)voedsel en als elementaire bouwstenen van - bijvoorbeeld - celwanden. Naast deze functies spelen koolhydraten nog op andere plaatsen een belangrijke rol: bepaalde koolhydraatstructuren die aan het oppervlak van cellen voorkomen maken het mogelijk dat cellen elkaar herkennen. Koolhydraten kunnen met andere groepen van verbindingen, zoals eiwitten en lipiden complexe nieuwe verbindingen vormen: *glycoproteïnen* en *glycolipiden*. Glycoproteïnen hebben een belangrijke functie als antigene determinanten, zoals dat tot uitdrukking komt in de verschillen tussen de bloedgroepen A, B, AB of O.

4.2.2. Structuurkenmerken

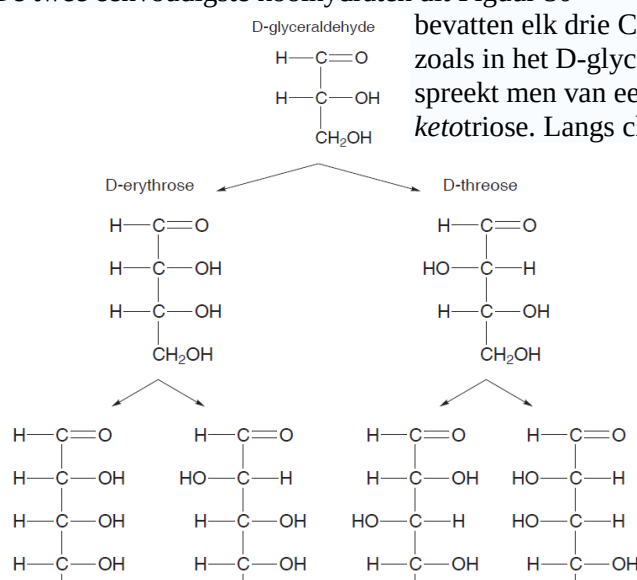
De naam 'koolhydraten' is afkomstig van de bruto-formule van een groot aantal van deze verbindingen: $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$; deze formule suggereert dat het hier een hydraat betreft van het element koolstof. Het structuuronderzoek heeft inmiddels duidelijk aangetoond dat dit onjuist is; niettemin wordt de term 'koolhydraat' gehandhaafd. Koolhydraten moeten chemisch omschreven worden als polyhydroxyaldehyden of -ketonen. Eenvoudige voorbeelden van koolhydraten zijn het D-glyceraldehyd en het dihydroxyaceton (Figuur 50).

De twee eenvoudigste koolhydraten uit Figuur 50



Figuur 50 Eenvoudigste koolhydraten: D-glyceraldehyd en dihydroxyaceton; merk op dat het D-glyceraldehyd een asymmetrisch C-atoom bevat. De nummering van de C-atomen is cursief aangegeven.

bevatten elk drie C-atomen en behoren daarom tot de *triosen*. Is er, zoals in het D-glyceraldehyde, een aldehyde-groep aanwezig dan spreekt men van een *aldotriose*. Het dihydroxyaceton is een *ketotriose*. Langs chemische of biochemische weg kunnen uit



Figuur 51 Ketenverlenging van triose tot tetrosen en pentosen. Na ketenverlenging ontstaat steeds een epimerenpaar.

triosen hogere homologen worden gevormd: tetrosen (4 C-atomen), pentosen (5 C-atomen) en hexosen (6 C-atomen). Ieder van deze homologe reeksen kent weer de onderverdeling in *aldosen* en *ketosen*. Voorbeeld: door *ketenverlenging* kan men uit het

D-glyceraldehyd achtereenvolgens synthetiseren:

1. Een mengsel van twee tetrosen, het D-erythrose en het D-threose. Deze twee tetrosen verschillen slechts in de configuraties rond één C-atoom, in dit geval C-2. Dergelijke stereo-isomeren worden *epimeren* genoemd.

2. Uit ieder van deze twee epimeren kan men weer twee epimeren maken, nu met vijf C-atomen: uit D-erythrose ontstaan dan D-ribose en D-arabinose, terwijl uit D-threose het D-xylose en het D-lyxose kunnen worden gevormd.

In alle gevallen hebben we te maken met suikers behorend tot de D-reeks omdat in de Fischerprojectie van het uitgangsmateriaal, D-glyceraldehyde, het hoogst genummerde asymmetrische C-atoom de D-configuratie heeft. Deze mogelijkheden zijn samengevat in Figuur 51.

Koolhydraten worden ook vaak aangeduid als 'sachariden' en vervolgens onderverdeeld in: *Monosachariden*; de kleinste bouwstenen zoals de hierboven beschreven structuren. Monosachariden zijn niet hydrolyseerbaar. Voorbeelden: D-ribose, D-glucose.

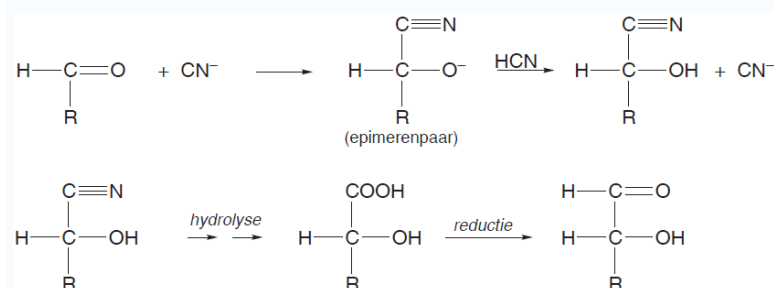
Oligosachariden; grotere moleculen, bestaande uit een klein aantal (2 - 10) monosachariden.

Voorbeelden: sucrose, maltose (beide disachariden)

Polysachariden; macromoleculaire structuren bestaande uit meer dan tien monosacharide-eenheden.

Voorbeelden: zetmeel, cellulose (beide glucosepolymeren, echter met geheel verschillende eigenschappen).

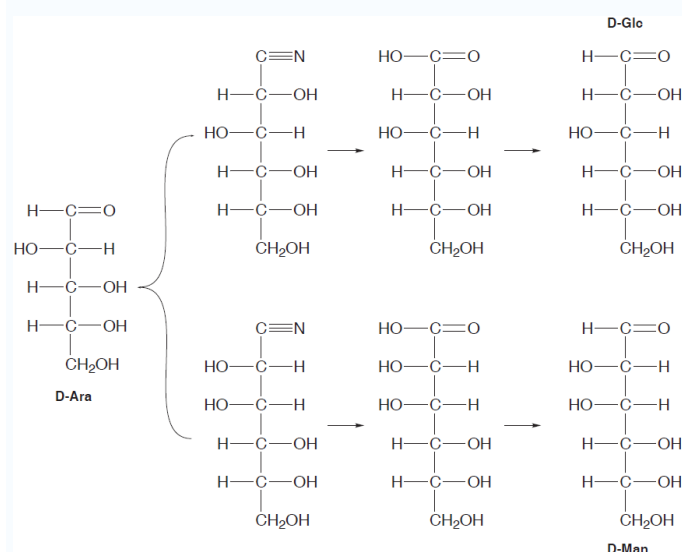
4.2.3. Kiliani-Fischer synthese



Figuur 52 Overzicht van de stappen die nodig zijn voor de ketenverlenging van een willekeurige aldose. De reductiestap kan worden uitgevoerd met Na-amalgaam of met NaBH_4 .

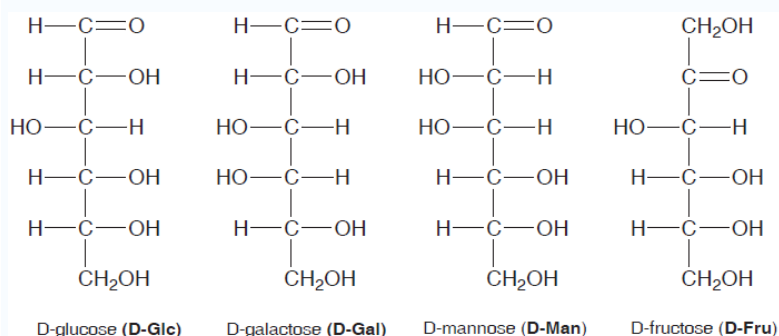
De hiervoor beschreven ketenverlenging wordt in de praktijk in een aantal afzonderlijke stappen uitgevoerd. Als voorbeeld kiezen we de synthese van D-glucose en D-mannose (hexose-epimeren) uit de aldopentose D-arabinose.

De eerste stap is de additie van HCN aan de (vlakke) aldehyde-groep (Figuur 52). Het nucleofiele CN^- reageert met het gedeeltelijk positief geladen C-atoom. Een H^+ van een tweede molecuul HCN addeert aan de negatief geladen O. De tweede stap is de volledige hydrolyse van de CN-groep tot een carboxylgroep. Aangezien suikers een aldehydfunctie hebben zal de gevormde carboxylgroep, als laatste stap, nog moeten worden gereduceerd. Er ontstaan twee epimeren (Figuur 52) omdat geen voorkeur bestaat voor de wijze waarop de CN^- -groep het C-atoom van de vlakke aldehydgroep benadert. In het voorbeeld (Figuur 53) leidt dit tot de vorming van D-glucose en D-mannose uit D-arabinose.



Figuur 53 Kiliani-Fischer synthese van de hexose-epimeren D-glucose en D-mannose uit de pentose D-arabinose.

Naast D-glucose en D-mannose zijn er twee andere hexosen die in levende organismen een belangrijke rol spelen: D-galactose en de keto-hexose D-fructose (Figuur 54).



Figuur 54 Fischer-projecties van de open-keten vormen van de meest voorkomende hexosen.

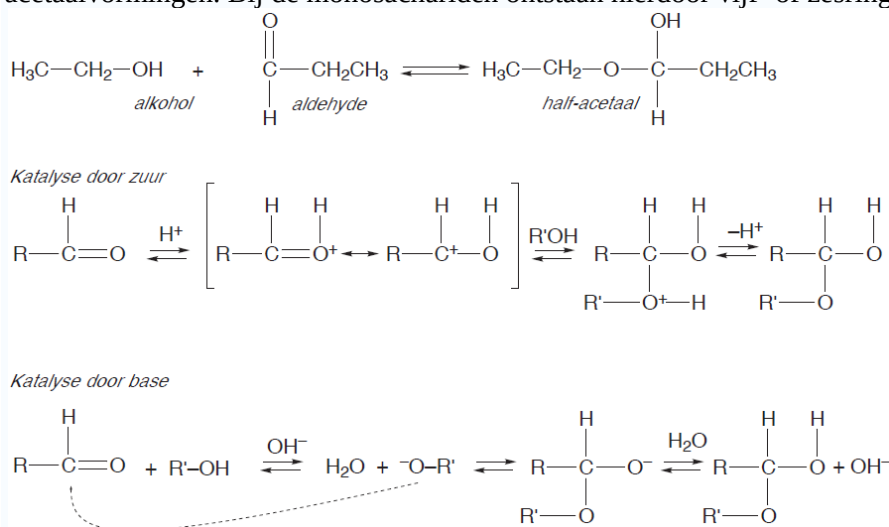
4.2.4. Ringvorming

In werkelijkheid komen pentosen en hexosen slechts voor een klein deel voor in de ‘open-keten’ vorm met een vrije aldehyd- of ketogroep. Ze gaan in oplossing spontaan over in *cyclische* structuren waarbij de carbonylgroep betrokken is: de halfacetaalvorm (uit aldosen) en de halfketaalvorm (uit ketosen).

4.2.4.1. Acetaalvorming

Een acetaal ontstaat in twee stappen: de eerste stap is de *halfacetaalvorming*. Dit is een additiereactie tussen alcohol en een aldehyd, zoals hieronder is weergegeven (Figuur 55). De reactie kan worden gekatalyseerd door zuur óf base; in beide gevallen ligt het evenwicht *links*, de opbrengst aan halfacetaal is dus vrij gering.

Bij suikers komt in één molecuul zowel een carbonylgroep als een hydroxylgroep voor, waardoor suikers *intramoleculair* half-acetalen of -ketalen kunnen vormen. Het feit dat de reactieve groepen in één molecuul voorkomen heeft ook tot gevolg dat het evenwicht veel gunstiger ligt dan bij andere acetaalvormingen. Bij de monosachariden ontstaan hierdoor vijf- of zesringen.

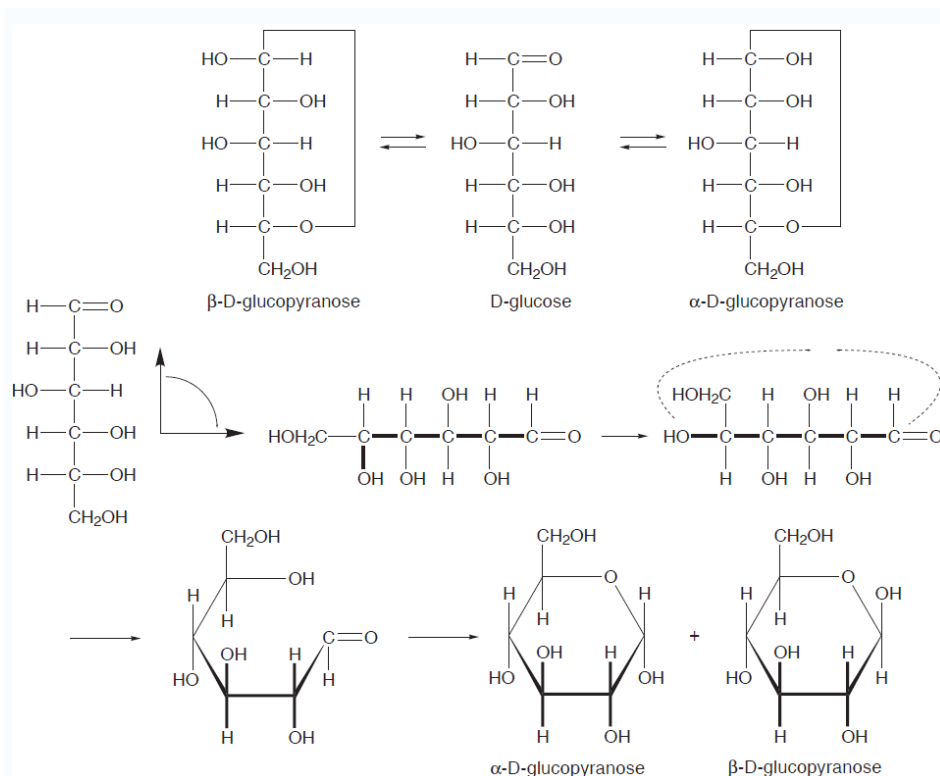


Figuur 55 Voorbeeld en mechanisme van de halfacetaalvorming uit alcohol en aldehyd. Additiereactie.

Als voorbeeld kiezen we de cyclisatie (halfacetaalvorming) van D-glucose tot een zesring (Figuur 56). Deze ringsluiting brengt een aantal belangrijke veranderingen met zich mee:

De aldehydgroep is direct bij de cyclisatie betrokken; het C-atoom was oorspronkelijk sp^2 -gehybridiseerd (vlak) en na de cyclisatie is het sp^3 -gehybridiseerd (tetraëder).

In de ringvorm is C-1 *asymmetrisch* geworden. Dit koolstofatoom wordt het *anomere* koolstofatoom genoemd, en het verschijnsel *anomerie* (een bijzonder geval van epimerie).



Figuur 56 Intramoleculaire halfacetaalvorming bij monosachariden, hier weergegeven bij D-glucose. Naast de hier weergegeven pyranosevormen zijn ook twee furanosevormen mogelijk.

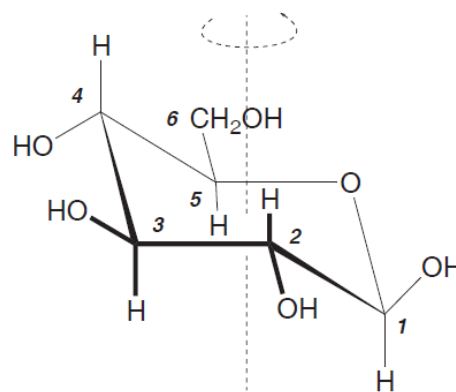
Uit de mechanismen van de halfacetaalvorming (Figuur 55) is direct af te leiden dat de additie van de alcoholgroep aan de vlakke aldehydgroep kan leiden tot twee spiegelbeeldige stereoconfiguraties van het halfacetaalmolecuul. Dit geldt ook voor de halfacetaalvorming bij suikers. De twee anomere vormen worden met α en β aangeduid. In het voorbeeld van Figuur 56 leidt dit tot α - en β -D-glucopyranose.

In Figuur 57 is de *conformatieformule* getekend van β -D-glucose. Evenals we bij cyclohexaan hebben gezien, is hier sprake van twee typen bindingen aan de ring: Bindingen evenwijdig aan een verticale rotatieas door het molecuul: de *axiale* bindingen.

Bindingen die vrijwel in het vlak van de zesring liggen: de *equatoriale* bindingen.

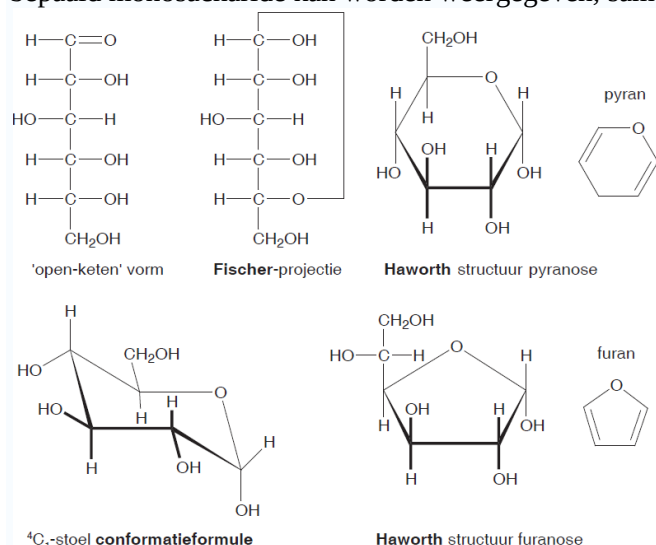
Bij de cyclisatie tot een zesring zoals in het hier gegeven voorbeeld, zijn C-1 en C-5 betrokken. De ring bevat ook een zuurstof-atoom. Het geheel is daardoor structureel verwant met *pyran*. Bij cyclisatie tot een vijfring zijn C-1 en C-4 betrokken. Deze ringstructuur is afgeleid te denken van *furan* (Figuur 58). De verwantschap met respectievelijk pyran en furan heeft de volgende consequenties voor de suikernomenclatuur: monosachariden met een zesringvorm worden *pyranosen* genoemd en monosachariden met een vijfringvorm worden *furanosen* genoemd.

Merk op dat in β -D-glucose alle H-atomen axiaal zijn gebonden; omklappen van de ene stoelconformatie naar een andere zoals dat bij cyclohexaan mogelijk is, zal in het geval van β -D-glucose relatief veel energie kosten omdat dan alle OH-groepen axiaal staan. Deze zijn groot vergeleken met H-atomen en zullen dus bij voorkeur equatoriale posities innemen, waardoor ze zo ver mogelijk van elkaar zijn verwijderd. In principe kan de suikerring ook in een bootvorm voorkomen; deze is 24 kJ/mol minder stabiel. De zes- en de vijfringen van monosachariden zijn *niet vlak*, zoals de

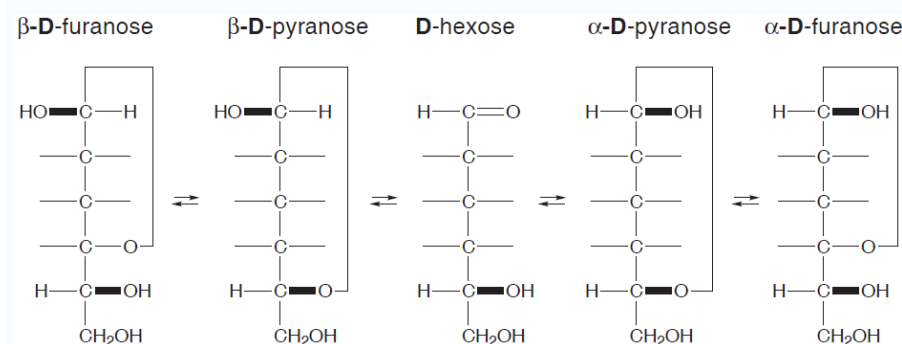


Figuur 57 Conformatieformule van β -D-glucopyranose; hier de 4C_1 -stoel (C-4 linksboven, C-1 rechtsonder). Bij β -D-glucose zijn alle H-atomen axiaal gebonden en staan alle OH-groepen van de ring equatoriaal.

Haworth structuren wellicht suggereren. In Figuur 58 is een aantal gebruikelijke vormen waarmee een bepaald monosacharide kan worden weergegeven, samengevat.

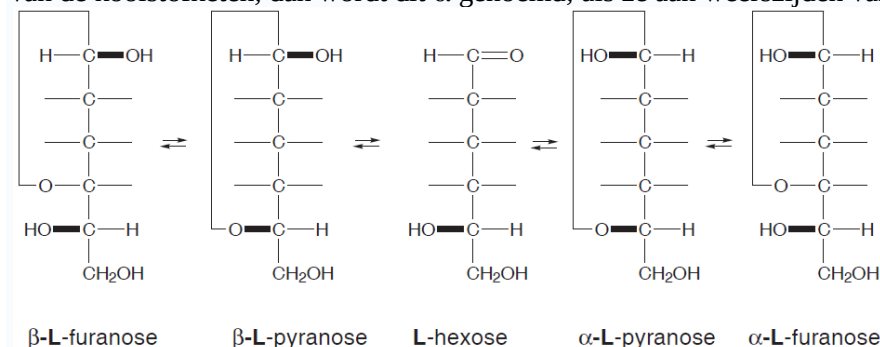


Figuur 58 Formules voor α -D-glucose. Furan en pyran als basis voor de namen van monosachariden.



Bij een willekeurig monosacharide, bijvoorbeeld een hexose zoals hier afgebeeld, spreken we van een **D**-vorm als in de Fischer-projectie de OH-groep aan het hoogst genummerde asymmetrische C-atoom naar rechts wijst. Dat is hierboven C-5. Hieronder wijst de OH-groep aan C-5 steeds naar links, dus is het een **L**-hexose. Bij de *ringvorming* ontstaan α - en β -anomeren; hier zijn de pyranose- en de furanose-vormen weergegeven. De aanduidingen α - en β - hebben betrekking op de stand van de vetgedrukte

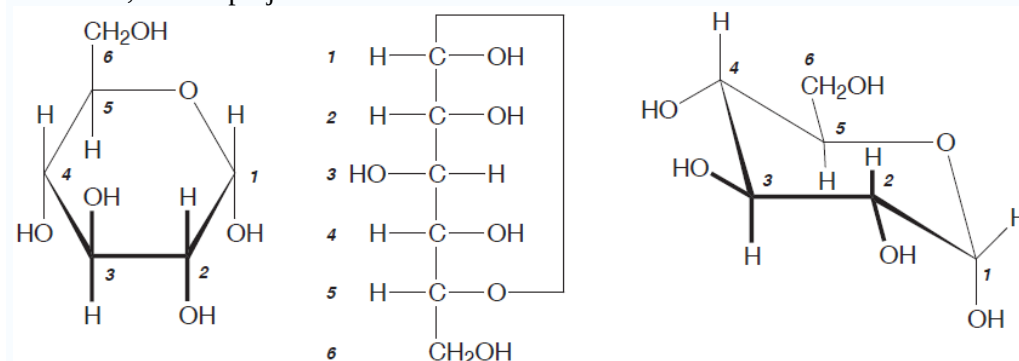
C-O-bindingen *ten opzichte van de koolstofketen* in de Fischerprojecties. Zitten ze aan dezelfde kant van de koolstofketen, dan wordt dit α genoemd; als ze aan weerszijden van de C-keten zitten β .



We onderscheiden daarbij de Haworth structuren voor de pyranose- en de furanosevormen, de conformatieformule (hier in de 4C_1 -stoelvorm; let op de analogie met cyclohexaan), en een Fischerprojectie, waarin de cyclische structuur ook is aangegeven. Bij de laatste formule valt onmiddellijk op dat de binding tussen C-1 en C-5 via het O-atoom een onnatuurlijke lengte heeft. Een dergelijke formule is dan ook ver verwijderd van de werkelijke driedimensionale vorm van een

monosacharide. De ruimtelijke vorm van monosacharidemoleculen wordt het dichtst benaderd door de conformatieformules. De Haworth structuren worden daarnaast ook veel gebruikt.

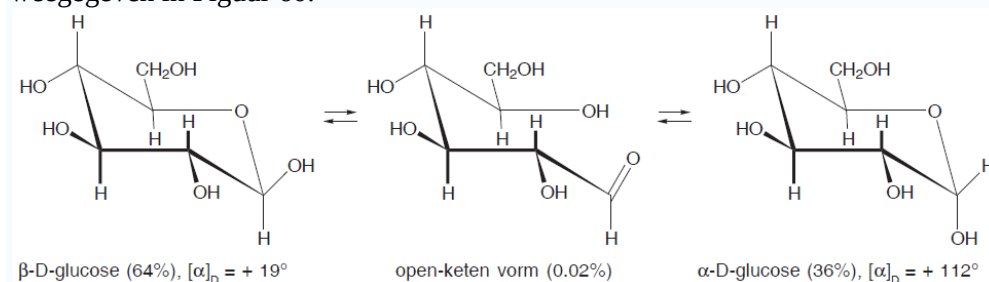
De OH-groep aan het anomere C-atoom kan, zoals reeds opgemerkt, twee posities innemen die we aanduiden met α of β . We hebben te maken met een α -anomeer als, bij de D-reeks, de OH-groep aan C-1 in de Fischerprojectie naar rechts is geprojecteerd (zie de Fischerprojectie van α -D-glucopyranose in Figuur 58 en het kader hierboven). Het gebruik van verschillende typen formules voor één bepaalde suiker kan aanvankelijk verwarrend werken. In Figuur 59 is het verband aangegeven tussen Haworth structuren, Fischerprojecties en conformatieformules.



Figuur 59 Relatie tussen Haworth structuur, conformatie-formule en Fischerprojectie van α -D-glucopyranose.

4.2.4.2. Mutarotatie

Wanneer zuiver β -D-glucopyranose in oplossing wordt gebracht stelt zich het evenwicht in zoals weergegeven in Figuur 60.



Figuur 60 Mutarotatie van D-glucose.

De zuivere α -, β - en open-keten vormen hebben een verschillende optische draaiing. Dit wordt veroorzaakt door de verschillen in de ruimtelijke bouw van deze moleculen. Immers, α -D-glucose heeft in totaal vijf asymmetrische C-atomen, evenals β -D-glucose, maar de verschillende symmetrie aan C-1 (α of β) heeft een verschil in optische draaiing tot gevolg. De open-keten vorm verschilt op zijn beurt van de twee cyclische vormen, omdat hierin slechts vier asymmetrische C-atomen voorkomen. Gedurende het instellen van het evenwicht zien we dat de beginwaarde van de draaiing ($+19^\circ$, de draaiing wordt aangegeven met $[\alpha]_D$) geleidelijk verandert naar een constante waarde van $52,5^\circ$ zodra het evenwicht is bereikt. De α - en de β -vormen gaan in elkaar over via de open-keten vorm. Strikt genomen maken ook furanosevormen deel uit van het evenwicht. In dit geval spelen deze echter geen rol van betekenis.

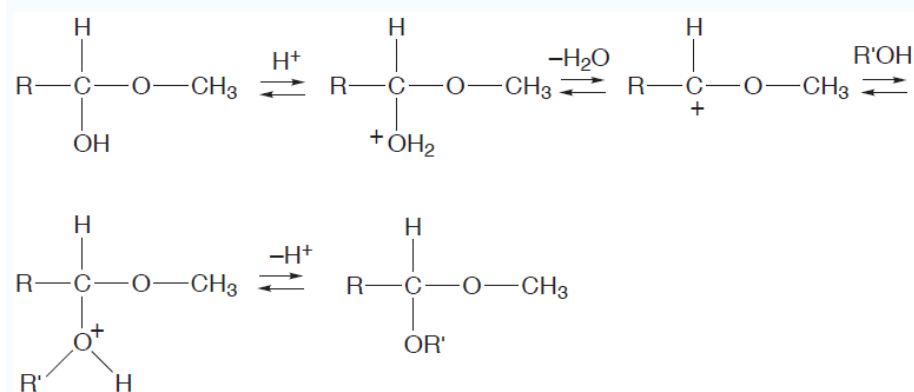
Omdat de verschillende glucose-vormen een normaal chemisch evenwicht vormen bereiken we dezelfde eindwaarde voor de optische draaiing als we uitgaan van zuiver α -D-glucose. Merk ook op dat het evenwichtsmengsel voor het grootste deel bestaat uit β -D-glucose. Dit wijst op de gunstiger energiebalans bij de vorming van β -D-glucose uit de open-keten structuur. Het α -D-glucose heeft één axiale OH-groep (aan het anomere C-atoom); deze relatief ongunstige positie heeft dus directe gevolgen voor de kwantitatieve samenstelling van het evenwichtsmengsel.

4.2.4.3. Reducerend vermogen van een suiker

In Figuur 60 is onder meer aangegeven dat het aandeel van de open-keten structuur in het geheel van het evenwichtsmengsel zeer gering is. Desondanks is deze kleine hoeveelheid van de aldehydvorm verantwoordelijk voor het *reducerend vermogen* van een suiker. Dit kan worden aangetoond door de suikeroplossing te laten reageren met een ammoniakale zilveroplossing ($\text{Ag}[\text{NH}_3]_2^+$), waarbij metallisch zilver als een zilverspiegel neerslaat.

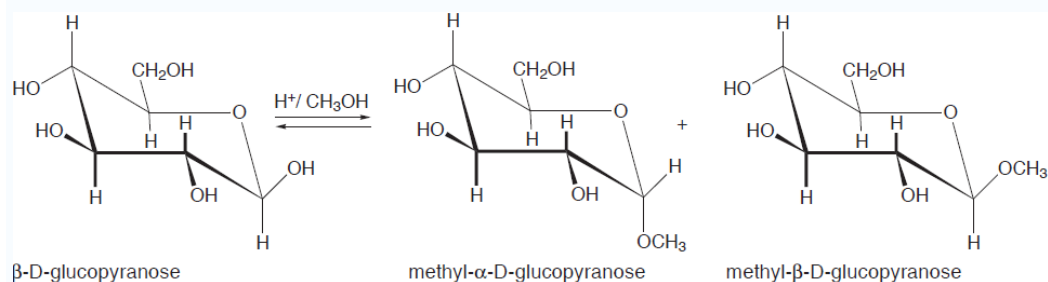
4.2.5. Glycosiden

Halfacetalen kunnen met een tweede molecuul van een alcohol, *onder afsplitsing van een molecuul water*, reageren tot een acetaal. De reactie kan alleen worden gekatalyseerd door zuur. In Figuur 61 is deze reactie en het mechanisme ervan schematisch weergegeven. Monosachariden vertonen deze reactie ook: de algemene benaming van de acetalen die op deze manier worden gevormd is: *glycosiden*. Het onderstaande voorbeeld laat de vorming zien van α - en β -methylglycosides uit β -D-glucopyranose en methanol onder invloed van zuur (Figuur 62). Omdat bij deze reactie *glucose* betrokken is, heten de reactieproducten *glucosiden*.



Figuur 61 Acetaalvorming door waterafplitsing uit halfacetaal en alcohol wordt gekatalyseerd door zuur.

De aldus geïntroduceerde methylgroep wordt het *aglycon* ('niet-suiker' bestanddeel) genoemd. Het feit dat twee anomere glycosiden worden gevormd is een gevolg van het intermediaire carbokation (zie Figuur 61) en *niet* van een evenwichtsinstelling na de vorming van glycosiden. Dit laatste is ook af te leiden uit het *ontbreken van mutarotatie* bij pyranosiden en furanosiden.

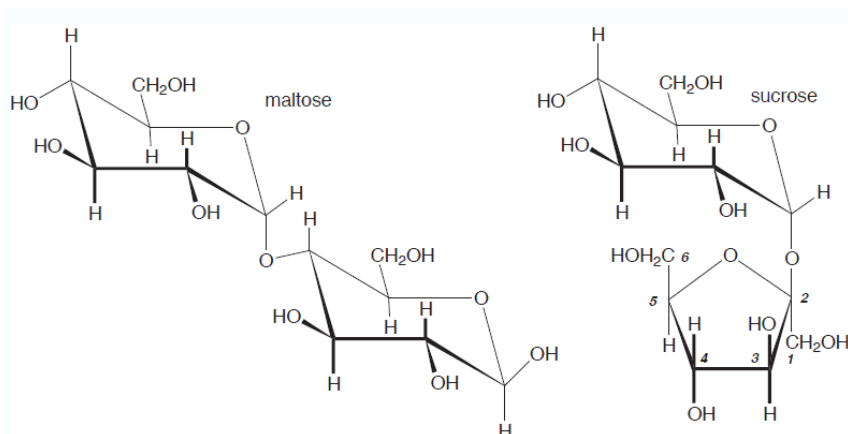


Figuur 62 Zuur-gekatalyseerde vorming van α - en β -methylglucosides uit β -D-glucose en methanol. Er ontstaat een mengsel van α - en β -vormen omdat het vlakke carbokation (C-1) als intermediair optreedt.

Disachariden

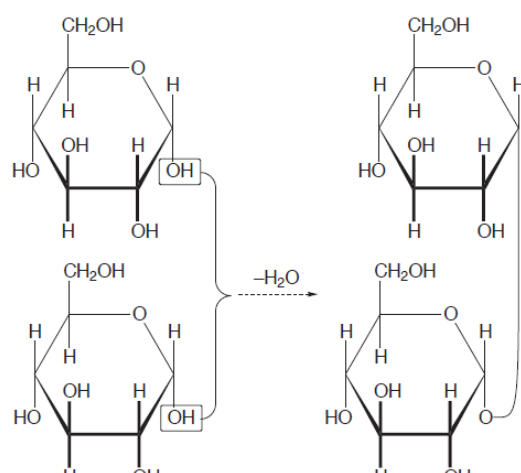
Disachariden zijn bijzondere glycosiden: in plaats van het methanol, zoals in Figuur 62, wordt een ander monosacharide als 'aglycon' ingevoerd. We zullen een aantal belangrijke en veel voorkomende disachariden bespreken:

- *sucrose* (sacharose, riet- of bietsuiker), ontstaan door koppeling van α -D-glucose via een O-brug met C-2 van β -D-fructose en
- *maltose*, bestaande uit α -D-glucose dat via een 1 $\rightarrow$ 4 binding verbonden is met een tweede molecuul α -D-glucose (Figuur 63).



Figuur 63 Structuren van sucrose en maltose; de cursieve cijfers geven de nummering van de C-atomen van β -D-fructofuranose aan. Maltose is reducerend, sucrose niet.

Er is een opvallend chemisch onderscheid tussen sucrose en maltose. Bij sucrose is de koppeling tussen de twee monosachariden tot stand gekomen via de koolstofatomen die oorspronkelijk deel waren van de halfacetaalgroepen van respectievelijk glucose en fructose, de anomere C-atomen. Door de glycosidevorming is in dit geval de mogelijkheid tot het vormen van een open-keten structuur *geblokkeerd*. Dit betekent dat sucrose een *niet-reducerend* disacharide is, in tegenstelling tot maltose dat nog een intacte halfacetaalgroep bezit. Een tweede voorbeeld van een niet-reducerend disacharide is het bij insecten zeer belangrijke *trehalose*, bestaande uit twee α -D-glucose-residuen, waarvan de beide C-1 atomen via een O-brug zijn verbonden (Figuur 64).



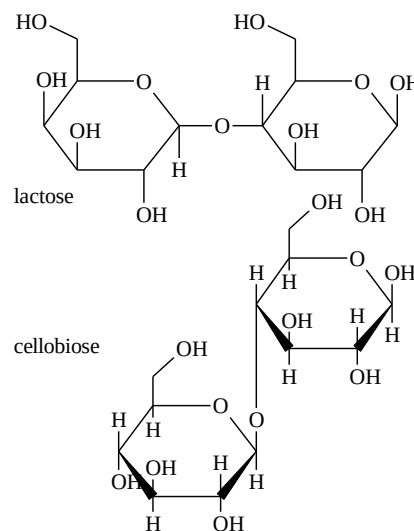
Figuur 64 Vorming van trehalose: twee moleculen α (1 $\rightarrow$ 1') gebonden D-glucose, een niet-reducerend disacharide.

In Fig Figuur 65 zijn nog twee belangrijke natuurlijke disachariden weergegeven: *lactose* en *cellobiose*. In beide gevallen zijn de monosachariden verbonden door een β (1 $\rightarrow$ 4)-binding.

Zowel lactose als cellobiose bezitten *reducerend vermogen*, dankzij de niet-geblokkeerde halfacetaalgroep van een glucose-residu in beide disachariden. Zodra enkele monosachariden zijn gekoppeld tot di- of oligo-sachariden ontstaan nieuwe vragen met betrekking tot de structuur:

- Welke monosachariden zijn aanwezig?
- Op welke wijze zijn de monosachariden met elkaar verbonden?
- Welke ringgrootte heeft elk van de beide monosachariden?
- Welke ringconformaties hebben de monosachariden?
- Heeft een eventueel aanwezig reducerend monosacharide de α - of de β -configuratie?

Door gebruik te maken van enkele spectroscopische technieken (in het bijzonder massaspectrometrie, MS en kernspinresonantie spectroscopie, NMR) kan in betrekkelijk korte tijd een gedetailleerd antwoord op deze vragen worden verkregen. Daarnaast wordt eveneens gebruik gemaakt van 'natte' chemische analysetechnieken. Een uitvoerige bespreking van analysetechnieken moet hier achterwege blijven.

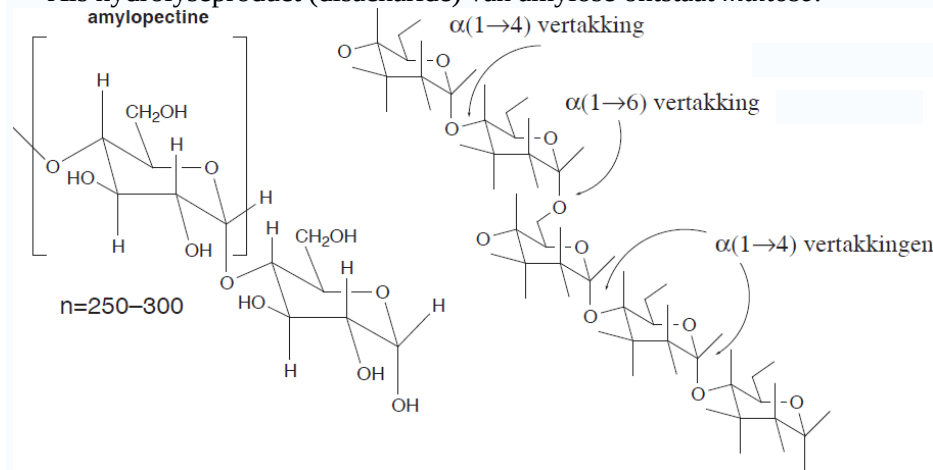


Figuur 65 Reducerende disachariden: lactose of β -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glc en cellobiose of: β -D-Glc-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glc

Polysachariden

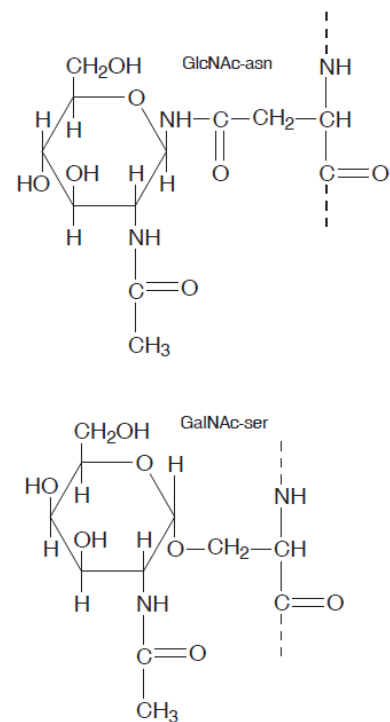
We zullen enkele natuurlijke polysachariden bespreken, die uitsluitend uit glucose-eenheden zijn opgebouwd.

1. *Zetmeel*, een plantaardig polysacharide, bestaat uit twee hoofdcomponenten: het *amylose* en het *amylopectine*. Amylose is het oplosbare deel, en heeft door de vele $\alpha(1\rightarrow4)$ -bindingen een helixvormige structuur. Het bekende blauwe complex met jodium ontstaat doordat het jodium wordt 'ingevangen' in deze helix. Het amylopectine heeft ook voornamelijk $\alpha(1\rightarrow4)$ -bindingen, maar vertakt zich gemiddeld na iedere 25 glucose-eenheden via een $\alpha(1\rightarrow6)$ -binding (Figuur 66). Als hydrolyseproduct (disacharide) van amylose ontstaat *maltose*.



Figuur 66 Structuren van zetmeelcomponenten; de bouwsteen is het disacharide maltose

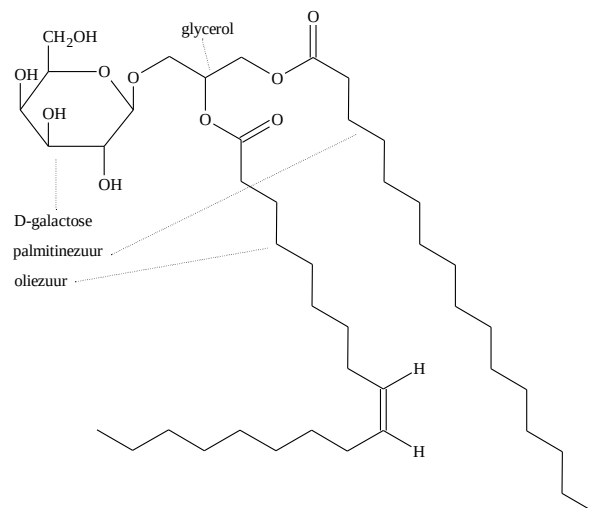
2. *Glycogeen*, het dierlijke zetmeel. Dit lijkt erg veel op het amylopectine, maar is meer vertakt en het heeft een hogere molmassa.
3. *Cellulose* is een onvertakt polysacharide van plantaardige oorsprong, opgebouwd uit *cellobiose*-eenheden die onderling $\beta(1\rightarrow4)$ zijn gebonden. Cellulose wordt *niet* verteerd door het menselijk organisme omdat dit geen enzymen bezit die $\beta(1\rightarrow4)$ -bindingen tussen twee Glc-residuen kunnen hydrolyseren. *Katoen* bestaat voor 98% uit cellulose; de langgerekte moleculen (vanwege de $\beta(1\rightarrow4)$ -bindingen) hebben een vezelachtige structuur tot gevolg.



Figuur 67 Strukturelementen van glycoproteïnen: koppeling van N-acetylgalactosamine met serine (GalNAc-ser, O-glycosidische binding) en van N-acetylglucosamine met asparagine (GlcNAc-asn, N-glycosidische binding).

4.2.6. Glycoproteïnen

Glycoproteïnen zijn belangrijke natuurlijke verbindingen (voorbeeld: bloedgroepsstoffen) waar covalente bindingen tussen het eiwitgedeelte en een suikergedeelte in één molecuul voorkomen. De koppeling tussen die twee delen kan tot stand zijn gekomen zoals hieronder is weergegeven: tussen de *N*-geacetylerde aminosuiker galactosamine en het aminozuur serine. De koppeling vindt dan plaats via een O-atoom (Figuur 68). Een tweede mogelijkheid is de koppeling via het N-atoom van de amide-groep van asparagine (Figuur 68) met *N*-acetylglucosamine.



Figuur 68 Een glycolipid. D-galactose is via een acetaalbinding gebonden aan C-1 van glycerol. Aan C-2 en C-3 van glycerol zijn via esterbindingen twee vetzuren (resp. oliezuur en palmitinezuur) gebonden.

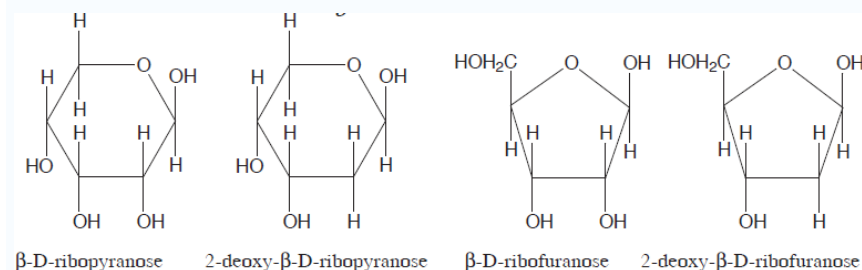
4.2.7. Glycolipiden

Vooral in planten en micro-organismen komen complexe moleculen voor die zowel een polair suiker- als een apolair lipidedeel bevatten. Een voorbeeld is het monogalactosyl diacylglycerol (Figuur 67). Het is opgebouwd uit D-galactose, glycerol en twee vetzuurresiduen.

4.2.8. Nucleïnezuren

Een laatste categorie biologisch belangrijke glycosiden vormen de nucleïnezuren. De pentosen β -D-ribose en 2-deoxy- β -D-ribose (Figuur 69) zijn *N*-glycosidisch gebonden aan stikstofhoudende basen, zoals cytosine. In de figuur zijn de pyranose- en de furanose-vormen van β -D-ribose en 2-deoxy- β -D-ribose weergegeven.

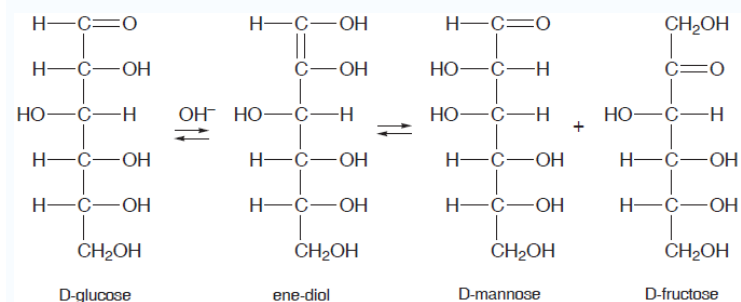
☞ In RNA en DNA komen deze suikers in de furanosevorm voor.



Figuur 69 Pyranose- en furanose-vormen van β -D-ribose en 2-deoxy- β -D-ribose.

4.2.9. Reacties van monosachariden

4.2.9.1. Tautomerie



Figuur 70 Base-gekatalyseerde 'Lobry de Bruyn/ Alberda van Ekenstein'-omlegging.

D-glucose vertoont *keto-enol tautomerie*. Dit leidt, onder invloed van verdunde base, tot een mengsel van producten. Het geheel wordt aangeduid, naar de namen van de ontdekkers, met 'Lobry de Bruyn / Alberda van Ekenstein'- omlegging. De bijzondere enolvorm, die hierbij ontstaat heeft twee

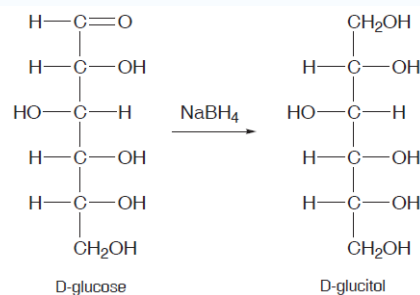
hydroxylgroepen en wordt daarom een ‘enediol’-groep genoemd. Op deze wijze ontstaat uit D-glucose een mengsel van D-glucose, D-fructose en D-mannose (Figuur 70).

4.2.9.2. Reductie

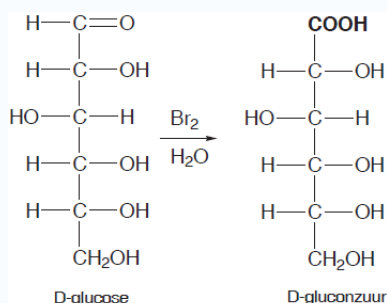
De carbonylgroep van een aldose kan met NaBH_4 , of door katalytisch hydrogeneren, worden omgezet in een hydroxylgroep (Figuur 71). Wanneer alle functionele groepen van een monosacharide uitsluitend hydroxylgroepen zijn, noemen we dit een *alditol*. Sorbitol is dus een alditol.

4.2.9.3. Oxidatie

Onder relatief *milde* omstandigheden kunnen aldosen worden geoxideerd tot *glyconzuren*. Hierbij wordt de aldehyde-groep omgezet in een carboxylgroep. Een tweede type oxidatieproducten ontstaat uit aldosen door oxidatie met salpeterzuur (HNO_3): er worden dizuren gevormd, de *glycaarzuren*. Een ander, natuurlijk voorkomend, oxidatieproduct van D-glucose is een *uronzuur*: D-glucuronzuur. Deze reacties en structuren zijn samengevat in Figuur 72.



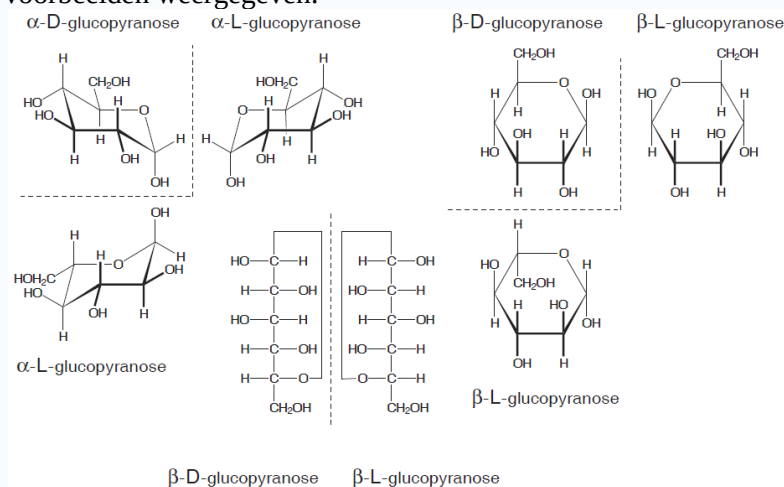
Figuur 71 Reductie van D-glucose tot D-glucitol (sorbitol).



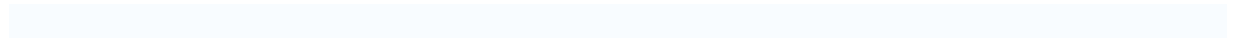
Figuur 72 Oxidaties en oxidatieproducten van enkele monosachariden

4.2.10. Monosachariden

In het voorafgaande zijn voornamelijk suikers aan de orde geweest behorend tot de D-reeks: monosachariden waarvan het hoogst genummerde asymmetrische C-atoom in de Fischer-projectie aan de rechterzijde wordt getekend. De overeenkomstige L-monosachariden zijn het spiegelbeeld van de moleculen van de D-reeks. Merk op dat daarmee de configuraties van alle asymmetrische centra veranderen, maar dat aan de α - en β -toekenningen niets verandert. Dat betekent bijvoorbeeld dat α -D-mannose bij spiegeling overgaat in α -L-mannose. In Figuur 73 zijn nog enkele andere voorbeelden weergegeven.



Figuur 73 Relatie tussen D- en L-monosachariden; een stippellijn geeft een spiegelvlak aan.



5. Instrumentele Analyse

5.1. Instrumentele analyse

5.1.1. Spectrometrie, algemeen

interacties

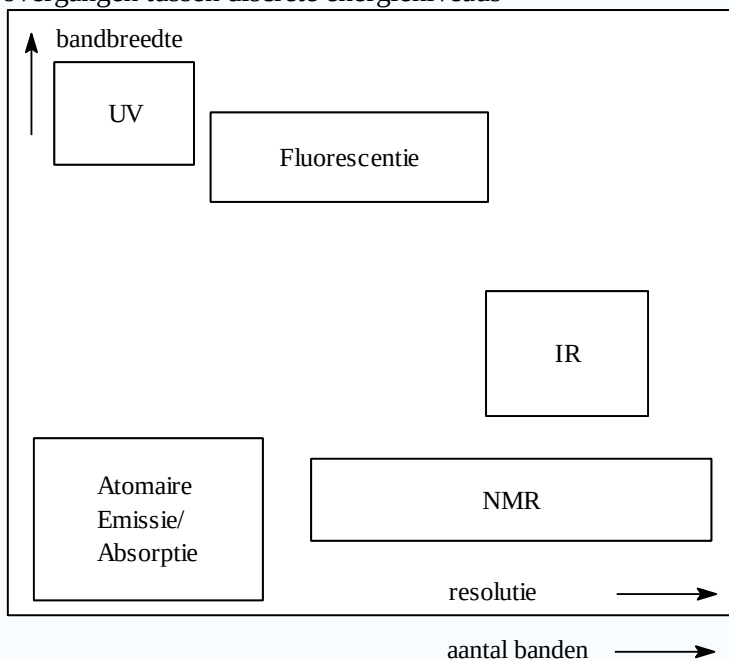
absorptie:	transmissie reflectie
fluorescentie emissie:	vlam chemoluminescentie

toepassingen

microscopie
kwalitatieve analyse (bijv. vlammen)

gekwantiseerd

overgangen tussen discrete energieniveaus



figuur 74 Eigenschappen spectra bij verschillende technieken

- bandbreedte geeft aan hoe breed het golflengtegebied is van een bepaalde spectrometrische techniek.
- resolutie geeft het oplossend vermogen aan van de techniek. M.a.w. welke golflengteverschillen nog te onderscheiden zijn (figuur 74).

reproduceerbaar

- absorptie (golflengte, energie) voor de kwalitatieve analyse (interpretatie, gegevensbestanden)
- absorptie (intensiteit) voor de kwantitatieve analyse

“Spectroscopists do it with frequency and intensity”

5.1.2. Spectroscopische technieken en eenheden

Tabel 9 Overzicht spectroscopische technieken

λ/m	gebied	techniek	afkortingen in de spectroscopie
10^0	radio	NMR, NQR	AAS atomaire absorptie spectrometrie
10^{-1}			ESCA electron spectroscopy for chemical analysis
10^{-2}	MW	ESR	ESR electron spin resonance
10^{-3}		rotatie	EPR electron paramagnetic resonance (ESR)
10^{-4}	FIR	vibratie	FIR far infra red
10^{-5}			MW micro wave
10^{-6}	NIR		NIR near infra red
10^{-7}	VIS/UV	AAS,UV/VIS,Raman	NMR nuclear magnetic resonance
10^{-8}	VACUÛM	fluor- /fosforescentie	NQR nuclear quadrupole resonance
10^{-9}	UV	UPS	UPS ultraviolet photoelectron spectroscopy
10^{-10}	X-straal	XPS, ESCA	UV ultraviolet
10^{-11}			VIS visual
10^{-12}			XPS X-ray photoelectron spectroscopy (vgl. ESCA)
10^{-13}	Y-straal	Mössbauer	X-ray röntgenstraling
			Y-ray γ -straling

5.1.2.1. Enkele veel gebruikte eenheden

De karakteristieke grootheden van elektromagnetische straling kunnen zeer uiteenlopende waarden aannemen (Tabel 10). Aangezien in de dagelijkse praktijk bij voorkeur gebruik gemaakt wordt van eenvoudige gehele getallen, worden er in de diverse gebieden van het elektromagnetische spectrum verschillende eenheden gebruikt:

Golflengte: dimensie: meter

De golflengte wordt uitgedrukt in onderdelen of veelvouden van de meter. Hiervoor worden voorvoegsels gebruikt.

$1 \mu\text{m}$ (1 micron) = 10^{-6} m; gebruikt in de IR-spectroscopie.

1 nm (1 nanometer) = 10^{-9} m; Gebruikt in de UV/Vis-spectroscopie.

Zeer kleine golflengten worden nog dikwijls uitgedrukt in de eenheid Ångström.

$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$; gebruikt in röntgenspectroscopie.

Frequentie: dimensie: $\text{Hz} (\text{s}^{-1})$; gebruikt in kernspinresonantie, gewoonlijk uitgedrukt in MHz.

Golfgetal: dimensie: m^{-1} ; meestal wordt gebruikt cm^{-1} ; gebruikt in IR-spectroscopie; de meest karakteristieke banden liggen tussen 4000 en 500 cm^{-1} .

Energie: In het SI-stelsel worden energieën uitgedrukt in Joules. Voor de energieën van fotonen levert dit zeer kleine getalwaarden op. Daarom worden in de spectrometrie andere eenheden gebruikt.

Voor e.m. stralen met een zeer kleine golflengte wordt de elektronvolt als energiemaat gebruikt. Deze eenheid is gedefiniëerd als de energie van een elektron dat een potentiaalverschil van één Volt heeft doorlopen. Daar de lading van een elektron $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$ geldt

$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ CV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

In de kernspinresonantie worden de kwanta gekarakteriseerd door hun frequentie ν , gewoonlijk uitgedrukt in MHz.

Voor het infrarode gebied wordt vaak het golfgetal σ als energiemaat gebruikt. De meest karakteristieke absorptiebanden in het IR-spectrum liggen tussen 4000 en 500 cm^{-1} .

In de literatuur worden verschillende eenheden door elkaar gebruikt. Zo wordt de energie van elektronen in atomen en moleculen dikwijls opgegeven in cm^{-1} ($1,24 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \div 1 \text{ eV}$, zie ook Formule 1)

Uit de spectrometrie blijkt dat de energiebijdragen ten gevolge van de elektronenbeweging, vibraties en rotaties en van elektron- en spinoriëntaties aan de totale energie van het molecuul gekwantiseerd zijn. Dit wordt adequaat beschreven met de kwantummechanica. De frequentie waarbij absorptie of emissie plaatsvindt wordt bepaald door het energieverval tussen de betreffende energietoestanden E_0 en E_1 :

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\sigma \quad \text{Formule 1}$$

Als gevolg van absorptie of emissie van straling vinden veranderingen in de moleculen plaats. In Tabel 10 is een indeling van het elektromagnetische spectrum gegeven. Hierin zijn vermeld: de golflengte, de frequentie, het golfgetal en de energie van de straling, alsmede de aard van de overgangen die door de betreffende straling worden veroorzaakt.

5.1.2.2. Indeling elektromagnetisch spectrum

Tabel 10 Indeling van het elektromagnetisch spectrum

λ (m)	ν (Hz)	σ (cm^{-1})	E (eV)	gebied	bijbehorend fysisch proces
10^{-12}	$3 \cdot 10^{20}$	10^{10}	10^6	γ -stralen	
10^{-10}	$3 \cdot 10^{18}$	10^8	10^4	----- röntgenstralen	----- overgangen van binnenelektronen in atomen
10^{-8}	$3 \cdot 10^{16}$	10^6	10^2	----- vacuüm-UV/UV/zichtbaar	----- overgangen van valentie- en bindings elektronen
10^{-6}	$3 \cdot 10^{14}$	10^4	1	----- nabije IR, IR	----- vibraties in moleculen
10^{-4}	$3 \cdot 10^{12}$	10^2	10^{-2}	----- verre IR/microgolven	----- rotatie in moleculen
10^{-2}	$3 \cdot 10^{10}$	1	10^{-4}	----- micro-/radiogolven	----- instelling van elektronspin in magneetveld
1	$3 \cdot 10^8$	10^{-2}	10^{-6}	----- radiogolven	----- instelling van kernspin in magneetveld
10^2	$3 \cdot 10^6$	10^{-4}			

5.1.2.3. De wisselwerking van straling en materie

De energie van atomen en moleculen is gekwantiseerd, niet alle energiewaarden kunnen worden aangenomen, er is slechts een discrete serie mogelijk. De rotatie van een molecuul rondom zijn as kan niet met alle snelheden plaats vinden, er zijn slechts een aantal, van de aard en bouw van het molecuul afhankelijke waarden te realiseren voor de omwentelingssnelheden. Ook de vibratie van molecuulgedeelten t.o.v. elkaar en de beweging en positie van de elektronen zijn gekwantiseerd. De rotatie-energie, de vibratie-energie en de elektronenenergie hebben dus een reeks separate niveau's. Bij elk elektronenenergieniveau van een molecuul behoort een aantal vibratieniveau's, waarbij het energieverval tussen deze vibratieniveau's 10 tot 100 maal kleiner is dan het energieverval tussen twee opeenvolgende elektronenniveau's. Evenzo behoort bij elk vibratieniveau weer een aantal rotatieniveau's, waarvan het energieverval 100 tot 1000 maal kleiner is dan die tussen twee opeenvolgende vibratieniveau's (zie figuur 75). Bij verandering in bijv. de rotatietoestand, die dus alleen sprongsgewijs kan optreden wordt energie opgenomen of afgegeven. Dit kan gebeuren door absorptie of emissie van straling, waarbij het energieverval tussen de begin- en eindtoestand van het molecuul correspondeert met de energie van het geabsorbeerde of geëmitteerde kwant:

$$\Delta E_{\text{rotatie}} = h\nu \quad \text{Formule 2}$$

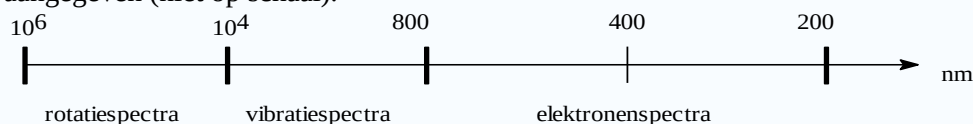
Het is dus mogelijk om door middel van het meten van de frequentie van de geabsorbeerde of geëmitteerde straling de energieverval tussen de verschillende rotatietoestanden te bepalen. Uiteraard kunnen we hetzelfde doen voor de vibratie- en elektronentoestanden.

Een grafisch verband tussen de intensiteit van de emissie of absorptie en de frequentie (of golflengte) van de straling duiden we aan met de term *spectrum* (figuur 83 geeft een voorbeeld van zo'n spectrum). De plaats van de lijnen of banden in het spectrum d.w.z. de frequenties waarbij absorptie of

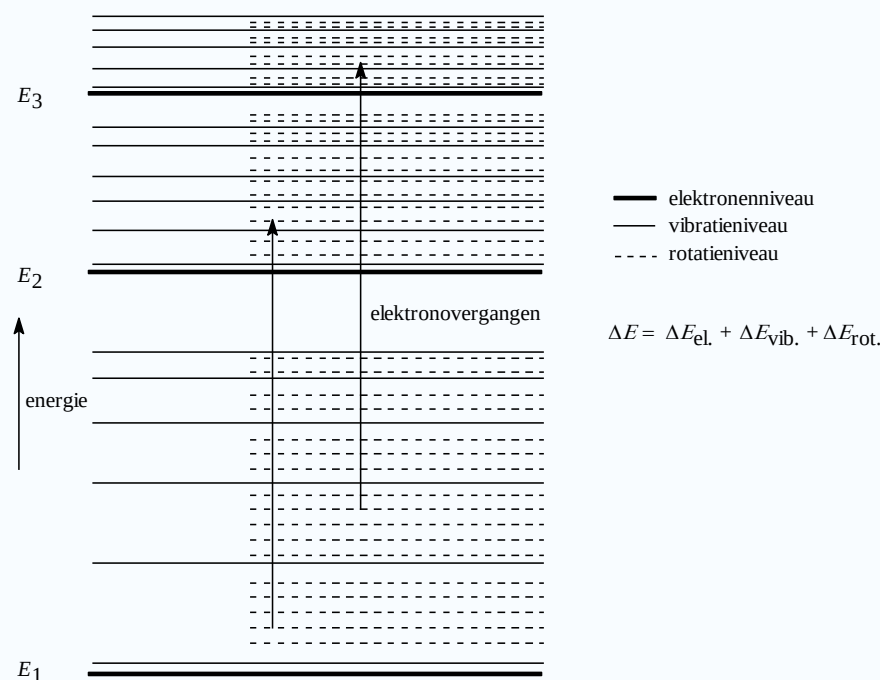
emissie optreedt, heeft iets te maken met de aard van de moleculen. De hoogte van de lijnen of banden in het spectrum geeft aan in welke mate er absorptie of emissie optreedt. Dit houdt o.a. verband met het aantal moleculen dat aan de absorptie of emissie bijdraagt en hoe groot de bijdrage per verbinding is.

De spectra van moleculen bestaan in principe uit lijnen, die echter om allerlei redenen verbreed kunnen zijn. Deze verbreding is in het algemeen des te sterker naarmate de moleculen minder onafhankelijk zijn. Dit is bijv. het geval in de vloeibare en vaste fase of in oplossingen.

De rotatie-, vibratie- en elektronenspectra liggen resp. in het verre infrarode gebied, het infrarode gebied en het zichtbare/ultraviolette gebied. In figuur 75 zijn de bijbehorende golflengtegebieden aangegeven (niet op schaal).



figuur 75 Golflengtegebieden



figuur 76 Enkele energieniveau's van een molecuul

Daar de energieën gekwantiseerd zijn kunnen de elektronen-, de vibratie- en rotatie-energie slechts met bepaalde (discrete) hoeveelheden toe- of afnemen (figuur 76). Van de overgangen tussen de verschillende energieniveaus zijn er een aantal toegestaan, maar ook een aantal, op grond van theoretische verbodsregels, verboden.

Voor de overgangsenergie ΔE geldt:

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{elektron}} + \Delta E_{\text{vibr}} + \Delta E_{\text{rot}}, \text{ waarin } \Delta E_{\text{elektron}} \gg \Delta E_{\text{vibr}} \gg \Delta E_{\text{rot}} \quad \text{Formule 3}$$

5.2. UV/VIS-spectrometrie

In de elektronenspectroscopie gaat het om overgangen tussen verschillende elektronentoestanden van de moleculen; de spectra liggen in het zichtbare en in het ultraviolette golflengtegebied. Als lichtbronnen worden vaak een wolframbandlamp en een waterstoflamp gebruikt. Daar glas ultraviolette straling absorbeert is het noodzakelijk bij metingen in het ultraviolette gebied een prisma en cuvetten van kwarts te gebruiken. De detector is een fotomultiplicator.

De elektronenspectra van moleculen bestaan in het algemeen uit banden (figuur 77). Dit moet worden toegeschreven aan de vibratie- en rotatieovergangen die tegelijk met de elektronenovergangen optreden (zie figuur 76).

5.2.1. De mogelijke elektronenovergangen in een molecuul

In een molecuul kunnen de valentie-elektronen in de volgende groepen ingedeeld worden:

σ (sigma) elektronen, betrokken bij alle covalente bindingen.

n-elektronen, de zgn. niet-bindende (non-bonding) elektronen in bijv. zuurstof-, stikstof- en zwavelatomen.

π -elektronen, welke deel uitmaken van dubbele en drievoudige bindingen (o.a. in alkenen, alkynen) en van bindingen in aromaten.

Voor een elektronenovergang geldt dat de overgang van σ - en π -elektronen van grond- naar aangeslagen toestand gepaard gaat met verzwakking van het bindend karakter. De banen waarin zich de aangeslagen elektronen bevinden worden wel aangeduid als antibindende (antibonding) orbitals. Een aangeslagen toestand wordt met een * aangegeven.

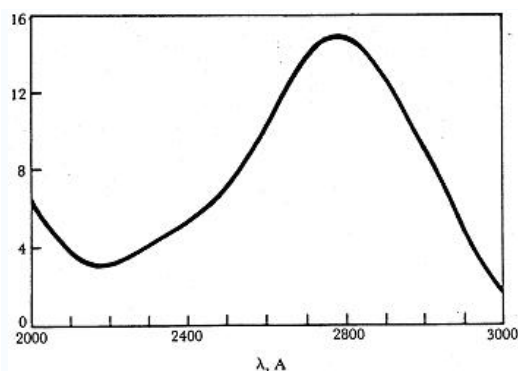
De overgang $\sigma \rightarrow \sigma^*$ kost veel energie; alle elektronen maken deel uit van een enkelvoudige binding. Alleen straling van zeer korte golflengte kan zo'n overgang bewerkstelligen. Bij alkanen bijvoorbeeld liggen de eerste banden in het verre UV bij circa 160 nm. Het zal duidelijk zijn dat verzadigde koolwaterstoffen in het nabije UV transparant zijn.

De $\pi \rightarrow \pi^*$ overgang ligt meestal in het nabije UV en treedt alleen op als er dubbele of drievoudige bindingen in het molecuul zitten. De bindingsenergie van een C–C binding is -346 kJ mol^{-1} , van een C=C binding -596 kJ mol^{-1} . Het is duidelijk dat de binding door de π -elektronen niet zo sterk is als die van de σ -elektronen. Dit betekent dat de verbindingen met een dubbele binding bij geringere energie, dus grotere golflengte zullen absorberen. In overeenstemming hiermee vinden we dat de eerste band van etheen (180 nm) in vergelijking met die in ethaan (160 nm) naar het zichtbare gebied is verschoven.

Indien twee dubbele bindingen gescheiden worden door één enkele binding spreken we van geconjugeerde dubbele bindingen. Door de interactie van deze bindingen – meer bewegingsvrijheid, grotere delocalisatie voor de π -elektronen – wordt ΔE voor $\pi \rightarrow \pi^*$ kleiner en de absorptie verschuift naar grotere golflengte. Dit effect is duidelijk te zien in Tabel 11. Al deze overgangen, uitgezonderd bij ethaan, zijn afkomstig van de π -elektronen.

Tabel 11 Effect van conjugatie

molecuul	ligging van elektronenband in nm
ethaan	160
etheen	180
butadiëen	210
benzeen	250
naftaleen	320
anthraceen	360



figuur 77 Het UV-spectrum van acetone

Tabel 12 Elektronovergangen in eenvoudige organische moleculen

verbinding	$\lambda_{\max}, \text{\AA}$	$\epsilon_{\max}$	oplosmiddel
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	2800	15	cyclohexaan
	1900	1100	
	1560	sterk	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1620	10000	damp
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2170	20900	hexaan
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2270	22500	hexaan
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1850	20000	alcohol
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	1865	450	cyclohexaan
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}(\text{CH}_3)$	3240	24	alcohol
	2190	3600	
CH_4	1219	sterk	damp
CH_3-CH_3	1350	sterk	damp
CH_3-Cl	1725	zwak	damp
CH_3-Br	2040	200	damp
CH_3-I	2575	365	pentaan
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{H}$	1835	150	damp
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	1838	2520	damp
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	2273	900	damp

figuur 78 Lambert-Beer

5.2.2. Wet van Lambert-Beer

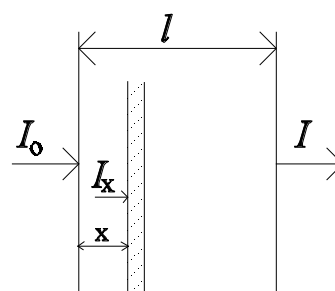
Uit de straling die een stof absorbeert kunnen we gegevens verkrijgen over de aard en de hoeveelheid van de aanwezige stof. De intensiteit van een stralingsbundel zal bij het passeren van de stof in het algemeen verminderen, zelfs na verrekenen van de stralingsverliezen door reflectie of verstrooiing. Een gedeelte van de energie van de invallende straling wordt geabsorbeerd. De golflengte verandert bij het absorptieverschijnsel niet, slechts de intensiteit neemt af; hiervoor geldt de wet van Lambert-Beer. De wet van Lambert-Beer kan eenvoudig worden afgeleid uit de empirische wetten geformuleerd door resp. Lambert en Beer.

Wet van Lambert: de fractie van het opvallende licht dat geabsorbeerd wordt, is onafhankelijk van de intensiteit van het opvallende licht.

Wet van Beer: de absorptie is recht evenredig met het aantal absorberende moleculen.

We beschouwen nu een cuvet met optische weglengte l (cm) gevuld met de monsteroplossing, waarop loodrecht een lichtbundel valt met intensiteit I_0 (figuur 78)

De afname van de lichtintensiteit $-dI_x$ ter plaatse van een dun laagje dx in de cuvet op een afstand x van de voorzijde zal evenredig zijn met de lichtintensiteit van de opvallende straling I_x , met dx en met de concentratie c van de absorberende stof zodat



$$-dI_x = kI_x c dx \text{ of } -\frac{dI_x}{I_x} = kcdx \quad \text{Formule 4}$$

k is een constante, die afhangt van de absorberende stof en de golflengte van de straling. Integratie over de totale weglengte l en tussen de grenswaarden I_0 ($x = 0$) en I ($x = l$), de intensiteit van resp. de in- en uitgaande bundel, geeft

$$I = I_0 e^{-kcl} = I_0 10^{-0,4343kcl} = I_0 10^{-\epsilon cl} \quad \text{Formule 5}$$

Hierin is ϵ de molaire extinctiecoëfficiënt, die de dimensie van $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ heeft als c wordt uitgedrukt in mol L^{-1} en l in cm .

Per definitie geldt:

$$E = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad \text{Formule 6}$$

Hierin is $T = \frac{I}{I_0}$ de transmissie met waarden van 0–1 of van 0–100 (in procenten); E is de extinctie.

De meest gebruikelijke vorm van de wet van Lambert-Beer wordt dan: $E = \epsilon cl$

De extinctie E (in de Engelse literatuur aangeduid met A van absorbance) is dus recht evenredig met de concentratie. Voor de kwantitatieve analyse is dit een voordeel, omdat ijklijnen lineair zullen zijn. De detectoren reageren echter in eerste instantie op de lichtintensiteit I en leveren derhalve de transmissie. Strikt genomen geldt voor c de concentratie van de absorberende moleculen in de grondtoestand. Daar bij kamertemperatuur hogere elektronenniveaus nauwelijks bezet zijn mag voor c de totale concentratie genomen worden.

De molaire extinctiecoëfficiënt ϵ bepaalt de mate van absorptie; deze grootheid is gekoppeld aan de overgangswaarschijnlijkheid van de beschouwde elektronenovergang. In de praktijk zijn de getalwaarden voor ϵ : $10 - 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Lage ϵ -waarden komen voor bij ‘verboden’ overgangen. De wet van Lambert-Beer geldt alleen exact als aan de volgende twee voorwaarden is voldaan:

- de gebruikte straling moet monochromatisch zijn
- er mag geen interactie zijn tussen de opgeloste moleculen.

Aan geen van beide voorwaarden kan geheel worden voldaan. Niettemin is het in zeer veel gevallen mogelijk (althans in het UV en zichtbare deel van het elektromagnetische spectrum) de gebruikte straling zó monochromatisch en de gebruikte oplossing zó verdund te maken dat geen waarneembare afwijkingen optreden. Overigens kunnen in de gevallen dat wél waarneembare afwijkingen optreden juist uit die afwijkingen van de wet van Lambert-Beer vaak conclusies getrokken worden met name betreffende interactieverschijnselen tussen de opgeloste moleculen.

5.2.2.1. Eén-component analyse, colorimetrisch

De concentratie van de verbinding in oplossing kunnen we bepalen door gebruik te maken van de wet van Lambert-Beer. We moeten bij een bepaalde golflengte de extinctie van de oplossing meten. De moleculaire extinctiecoëfficiënt van de verbinding moet bij diezelfde golflengte en in hetzelfde oplosmiddel bekend zijn. De concentratie is dan te berekenen.

Deze rekenmethode is alleen dan gerechtvaardigd als we er zeker van zijn dat de wet van Lambert-Beer bij de te bepalen concentratie geldig is. Dit kunnen we nagaan door de oplossing te verdunnen en te controleren of de extinctie evenredig aan de concentratie is afgenomen.

5.2.2.2. Multi-component analyse

Bij de kwantitatieve analyse van een mengsel van N componenten maken we gebruik van het feit dat de wet van Lambert-Beer een additiviteitswet is:

$$E = \epsilon_1 c_1 l + \epsilon_2 c_2 l + \epsilon_3 c_3 l + \dots + \epsilon_N c_N l \quad \text{Formule 7}$$

Als er N componenten zijn, dus N onbekende concentraties, dan moeten we de extinctie van het mengsel bij N golflengten bepalen. Dan hebben we N vergelijkingen met N onbekende concentraties, die met een computer zijn op te lossen, als tenminste de moleculaire extinctiecoëfficiënten van de N onbekende verbindingen bij de N gebruikte golflengten bekend zijn.

5.2.2.3. Bepaling dissociatieconstanten van zuren en basen

De dissociatie van een zuur in water kan worden geschreven als



De evenwichtsconstante in verdunde oplossingen is gelijk aan:

$$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}; \text{ hieruit volgt dat } \text{p}K_z = \text{pH} + \log \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \quad \text{Formule 8}$$

Om de $\text{p}K_z$ te kunnen berekenen moeten we drie spectra (Figuur 79) opnemen, en wel:

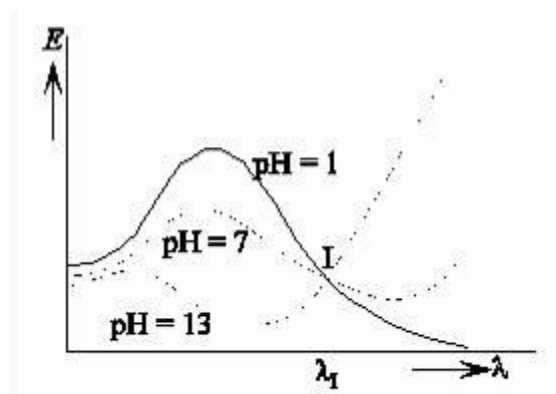
Spectrum 1 van een oplossing van het zuur in een buffer van bekende pH (deze pH waarde moet niet te veel verschillen van de $\text{p}K_z$).

Spectrum 2 van een oplossing waarvan de pH zo veel kleiner is dan de $\text{p}K_z$, dat in de oplossing vrijwel uitsluitend HB aanwezig is.

Spectrum 3 van een oplossing waarvan de pH zo veel groter is dan de $\text{p}K_z$, dat in de oplossing vrijwel uitsluitend B^- aanwezig is.

Uit de spectra 2 en 3 bij pH = 1 en pH = 13

(fig 70) kunnen we de molaire extinctiecoëfficiënten bepalen van het zuur (HB) en de geconjugeerde base (B^-), bij twee golflengten, die niet willekeurig zijn te kiezen; het zijn de golflengten in de absorptiemaxima van HB resp. B^- . Bij dezelfde twee golflengten bepalen we de extincties van oplossing waarin zowel HB als B^- aanwezig zijn (spectrum 1). Met behulp van de wet van Lambert-Beer voor een mengsel kunnen we nu uit twee vergelijkingen de twee onbekenden, namelijk de concentraties van HB en van B^- in deze oplossing, berekenen. De logaritme van het quotiënt van deze twee concentraties opgeteld bij de pH van de oplossing levert de waarde van $\text{p}K_a$. Het spreekt vanzelf dat de hier besproken methode alleen toepasbaar is als de verbinding in het ultraviolette of zichtbare gebied een absorptie vertoont en als de absorptie van zuur en geconjugeerde base van elkaar verschillen, zodat



Figuur 79 Absorptiespectra van HIn

$$E = \varepsilon_{\text{HIn}}cl + (\varepsilon_{\text{In}^-} - \varepsilon_{\text{HIn}})\alpha cl \quad \text{Formule 9}$$

Wanneer $\varepsilon_{\text{In}^-} = \varepsilon_{\text{HIn}}$ gaat Formule 11 over in $E = \varepsilon_{\text{HIn}}cl$

5.3. NMR-spectrometrie

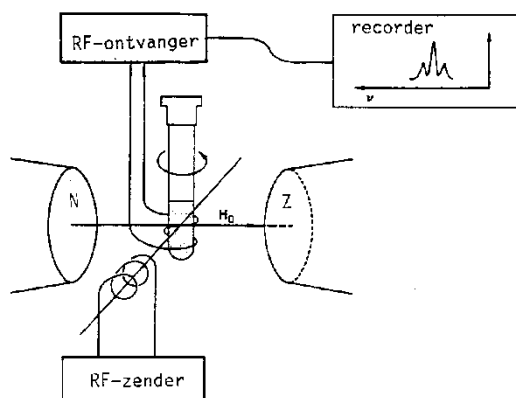
5.3.1. Inleiding

Protonen en neutronen draaien om een inwendige as (spin). Omdat een proton (waterstofkern) een (positieve) lading heeft, veroorzaakt deze spin een magnetisch moment langs deze as; dat wil zeggen dat een waterstofatoom zich gedraagt als een klein magneetje. Deze eigenschap werd door Pauli in 1924 gepostuleerd. Pas in 1946 echter waren Bloch in Stanford en Purcell in Harvard onafhankelijk van elkaar in staat deze eigenschap experimenteel te bewijzen. Niet alleen waterstof, maar alle kernen met een oneven aantal kerndeeltjes (neutronen en/of protonen) hebben een magnetisch moment (Tabel 13).

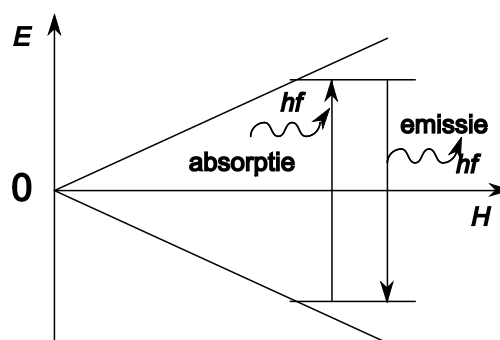
Tabel 13 Magnetisch moment van kernen

kern	voorkomen %	protonen	neutronen	magnetisch
^1H	99,984	↑		ja
^2H	0,016	↑	↑	ja
^4He	100	↑↓	↑↓	nee
^{10}B	19,61	2↑↓+↑	2↑↓+↑	ja
^{11}B	80,39	2↑↓+↑	3↑↓	ja
^{12}C	98,89	3↑↓	3↑↓	nee
^{13}C	1,11	3↑↓	3↑↓+↑	ja
^{14}N	99,64	3↑↓+↑	3↑↓+↑	ja
^{15}N	0,36	3↑↓+↑	4↑↓	ja
^{16}O	99,76	4↑↓	4↑↓	nee
^{19}F	100	4↑↓+↑	5↑↓	ja
^{31}P	100	7↑↓+↑	8↑↓	ja
^{32}S	95,06	8↑↓	8↑↓	nee

De atoomsoorten waterstof en koolstof komen het meest voor in organische moleculen. Omdat het belangrijkste koolstofatoom niet magnetisch is, beperken we onze aandacht tot het magnetisch gedrag van de waterstofkernen.



figuur 80 Schema van een NMR spectrometer



figuur 81 Resonantie vs veldsterkte

Het 'protonmagneetje' kan in een uitwendig magnetisch veld maar twee oriëntaties (figuur 81) hebben: gericht met het uitwendige veld mee (stabiële toestand) of er tegen in (onstabiële toestand). In een NMR apparaat wordt een monster (dat waterstof bevat) bestraald met elektromagnetische straling van een (radio)frequentie die overeenkomt met het energieverval tussen deze twee toestanden (figuur 80).

5.3.2. Chemische verschuiving

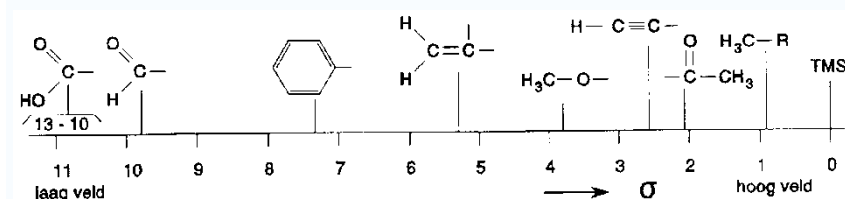
Niet alle waterstofatomen absorberen straling van exact dezelfde frequentie. Dat komt omdat het proton een effectief magnetisch veld H voelt. En dit effectieve magneetveld is niet exact gelijk aan het uitwendige veld H_0 . De effectieve veldsterkte die een proton voelt hangt af van zijn omgeving, onder meer van de elektronendichtheid bij het proton en de aanwezigheid van andere protonen in de directe omgeving. Bij een gegeven radiofrequentie absorberen alle protonen bij *dezelfde effectieve* veldsterkte, maar ze absorberen bij *verschillende aangelegde* veldsterkte.

Als een molecuul in een magnetisch veld geplaatst wordt –zoals bij het maken van een NMR-spectrum– gaan zijn elektronen rondcirkelen en deze veroorzaken een geïnduceerd magnetisch veld. Als het geïnduceerde magnetische veld is gericht tegen het aangelegde veld (dit is het geval als de elektronen om het proton zelf cirkelen) wordt de effectieve veldsterkte kleiner. Men zegt in dat geval dat het proton wordt afgeschermd (shielded); het absorbeert dan bij een sterker aangelegd veld (hoger veld). Cirkelen van (vooral π -)elektronen rond kernen in de buurt veroorzaakt (afhankelijk van de oriëntatie van deze π -elektronen ten opzichte van de H-kernen) een versterking (deshielding; bijvoorbeeld bij benzeenringen) of een verzwakking (shielding; bijvoorbeeld bij ethyn) van de effectieve veldsterkte. Hierdoor verschuift de absorptie naar een respectievelijk lager en hoger veld. De chemische verschuiving σ wordt gedefinieerd in ppm –miljoenste delen van het aangelegde veld H_0 (vaak 60 MHz).

$$\sigma = \frac{\text{waargenomen verschuiving (Hz)} \cdot 10^6}{60 \cdot 10^6}$$

Als referentie neemt men tetramethylsilaan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ met $\sigma = 0,0$. Vanwege de geringe elektronegativiteit van silicium is de afscherming van zijn protonen groter dan in de meeste andere moleculen: een grotere * betekent dus een grotere verschuiving naar laag veld. Meestal ligt σ tussen 0 en 10.

Voorbeeld 1: Protonen in een methylgroep hebben een kleinere chemische verschuiving dan protonen in een fenylgroep; de elektronen in een methylgroep (met enkelvoudige bindingen) rond de H-kernen zelf schermen af (maar minder dan bij TMS), terwijl de π -elektronen in de fenylgroep (met dubbele bindingen) rond de kernen in de buurt het effectief magnetisch veld juist versterken.



figuur 82 Overzicht van σ -waarden

Voorbeeld 2: Doordat zuurstof elektronegatiever is dan koolstof zal de elektronendichtheid van het proton in -OH bindingen kleiner zijn dan van een proton in C-H-bindingen. Het proton in C-H-bindingen wordt daardoor meer afgeschermd van het magneetveld en zal bij een hoger veld energie opnemen (resoneren) dan het -OH proton.

Tabel 14 Karakteristieke waarden van de chemische verschuiving σ

karakteristieke σ - (chemische verschuiving) waarden (verdunde oplossing in chloroform)					
soort proton ^a	chemische verschuiving ^b		soort proton ^a	chemische verschuiving ^b	
	ppm	Hz ^c		ppm	Hz ^c
R-CH ₃	0,9	54	RCO-CH ₃	2,3	126
R-CH ₂ -R	1,3	78	R-CH ₂ -Cl	3,7	220
R ₃ CH	2,0	120	R-CH ₂ -Br	3,5	210
R ₂ C=CH ₂	≈5,0	300	R-CH ₂ -I	3,2	190
R ₂ C=CHR	≈5,3	320	R-CH(-Cl) ₂ ^d	5,8	350
C ₆ H ₅ -H	7,3	440	R-O-CH ₃	3,8	220
RC≡CH	2,5	150	(R-O-) ₂ CH ₂ ^d	5,3	320
R ₂ C=CRCH ₃	≈1,8	108	RCO-H	9,7	580
C ₆ H ₅ -CH ₃	2,3	140	R-O-H	≈5 ^e	300 ^e
C ₆ H ₅ -OH	≈7 ^e	420 ^e	RCO-OH	≈11 ^e	660 ^e

^a Het proton dat resonanceert is dik aangegeven. Groep R is een verzadigde koolwaterstofketen.

^b Ten opzichte van tetramethylsilaan (= 0,00 ppm).

^c Spectrometerfrequentie is 60 MHz.

^d Merk op dat de verschuiving veroorzaakt door twee chlooratomen of twee RO-groepen weliswaar groter is dan die van één atoom of atoomgroep, maar zeker niet tweemaal zo groot.

^e Afhankelijk van het oplosmiddel, de concentratie en de temperatuur.

Binnen een groep (bijvoorbeeld een methylgroep) zijn de protonen equivalent. Ze hebben dan ook dezelfde chemische verschuiving. Het aantal signalen geeft aan hoeveel verschillende ‘soorten’ protonen er zijn. De positie van de signalen geeft informatie over de elektronenomgeving van elk soort proton. Ethanol heeft drie verschillende soorten protonen: die van de CH₃-, de CH₂- en de OH-groep. Dit geeft drie lijnen in het NMR spectrum van ethanol.

Belangrijk: de exacte positie is afhankelijk van de aard van de buuratomen!

5.3.3. Spin-spin koppeling

Bij NMR-instrumenten met een hoog oplossend vermogen blijken de pieken fijnstructuur te vertonen. Dit wordt veroorzaakt doordat het effectieve veld van kern A beïnvloed wordt door de spins van naburige kernen B. Een verschil in spinoriëntatie veroorzaakt een klein verschil in effectieve veldsterkte en dus ook in de positie van het signaal. Het effectieve veld dat een proton ‘voelt’ wordt groter en kleiner door het magnetische veld dat door de omringende protonen wordt veroorzaakt (Tabel 15). De opsplitsing van een signaal in meerdere pieken zegt iets over de omgeving van een proton met betrekking tot andere naburige protonen. Het patroon van een piek geeft informatie over het aantal buurkernen.

Zo blijkt in het NMR-spectrum van ethanol bij toenemend oplossend vermogen de CH₃-lijn en de CH₂ lijn een fijnere structuur te bezitten. De CH₃-lijn vormt een triplet en de CH₂-lijn een kwartet. Dit effect staat bekend als spin-spin koppeling. Het OH-proton laat geen meervoudige lijn zien omdat het zeer snel uitwisselt met het oplosmiddel.

Tabel 15 Multipliciteit ten gevolge van spin-spin koppeling

totale spin	CH ₂ -protonen	totale spin	CH ₃ -protonen
+1	↑↑	+3/2	↑↑↑
0	↑↓ ↓↑	+1/2	↑↑↑ ↑↓ ↓↑↑
-1	↓↓	-1/2	↑↓↓ ↓↑ ↓↓↑
		-3/2	↓↓↓

5.3.4. Piekoppervlak

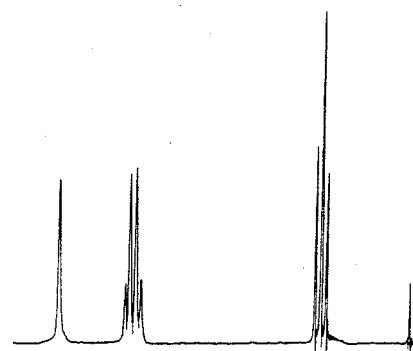
De intensiteit van de signalen geeft aan hoeveel protonen van elk soort (equivalente protonen) er zijn. Het oppervlak van een piek is evenredig met het aantal equivalente protonen.

Equivalente protonen zijn protonen met dezelfde chemische omgeving; als je in elk van twee moleculen van een stof in gedachte een willekeurig proton vervangt door een ander atoom Z en je krijgt daarbij hetzelfde product (of een enantiomeer), dan was er sprake van equivalente protonen.

Door de *verhouding* van de integralen te bepalen is ook de *verhouding* van de aantallen equivalente protonen te bepalen. Als het totale aantal protonen bekend is (bijvoorbeeld via massaspectrometrie), dan kunnen de absolute aantallen berekend worden.

Bovenstaande leidt tot het bijgaande piekenpatroon bij ethanol. Elk proton in CH₂ 'voelt' vier verschillende spinrangschikkingen van CH₃ en elk proton in CH₃ 'voelt' drie verschillende spinrangschikkingen van CH₂.

De piekhoogten verhouden zich volgens een binomiale verdeling. Dit geeft het volgende opsplitsingsschema.



figuur 83 NMR-spectrum van ethanol

verhouding piekhoogten	aantal buren
1	0
1 1	1
1 2 1	2
1 3 3 1	3
1 4 6 4 1	4
1 5 10 10 5 1	5

1:3:3:1 1:2:1
-OH -CH₂ -CH₃ TMS
laag veld hoog veld

Samengevat:

Een set van n equivalente protonen splitst een NMR signaal op in een n+1 multiplet

Equivalente atomen splitsen zelf niet op

Bij *paren* multipletten (die horen bij naast elkaar gelegen -vicinale- waterstofkernen) zijn de binnenste pieken - de pieken dicht bij het andere, gekoppelde multiplet- groter dan de buitenste.

De patronen kunnen veranderen met de meetcondities: bij hogere temperatuur kunnen bijvoorbeeld door opheffen van beperkte draaibaarheid H-kernen equivalent worden.

5.3.5. Kernspinresonantie van ¹³C (¹³C-NMR)

NMR-spectroscopie is niet beperkt tot enkel protonen. Elk willekeurig element met een kernspin (¹³C, ¹⁷O, ¹⁹F, ³¹P en vele anderen) geeft een NMR-signaal.

Koolstof-13 met een abundantie (natuurlijk voorkomen) van 1,1% heeft een kernspin $I = \frac{1}{2}$ is voldoende aanwezig om met de moderne technologie van groot nut te zijn. Aangezien koolstof het centrale element in de organische chemie is, speelt ¹³C-NMR een belangrijke rol in het bepalen van de structuur van onbekende organische moleculen en de studie van organische reacties en processen.

De achterliggende idee en theorie van ¹³C-NMR is het zelfde als van ¹H-NMR, zodat het oplossen van de structuren van onbekende organische verbindingen geen problemen zal opleveren.

Met name verstrekt het ¹³C-NMR-spectrum van een organische verbinding informatie betreffende: het aantal soorten koolstof in het molecuul

de elektronische omgeving van de verschillende soorten koolstof

het aantal 'buren' dat een koolstof heeft (opsplitsing)

Bij vergelijken van ¹³C-NMR met ¹H-NMR zijn de belangrijkste verschillen in de spectra:

Geen integralen (aantal koolstofatomen)

Breed resonantiespectrum (0-200 ppm) van resonanties voor normale koolstofatomen (typisch breedte voor protonen: 1-10 ppm)

5.4. Ramanspectroscopie

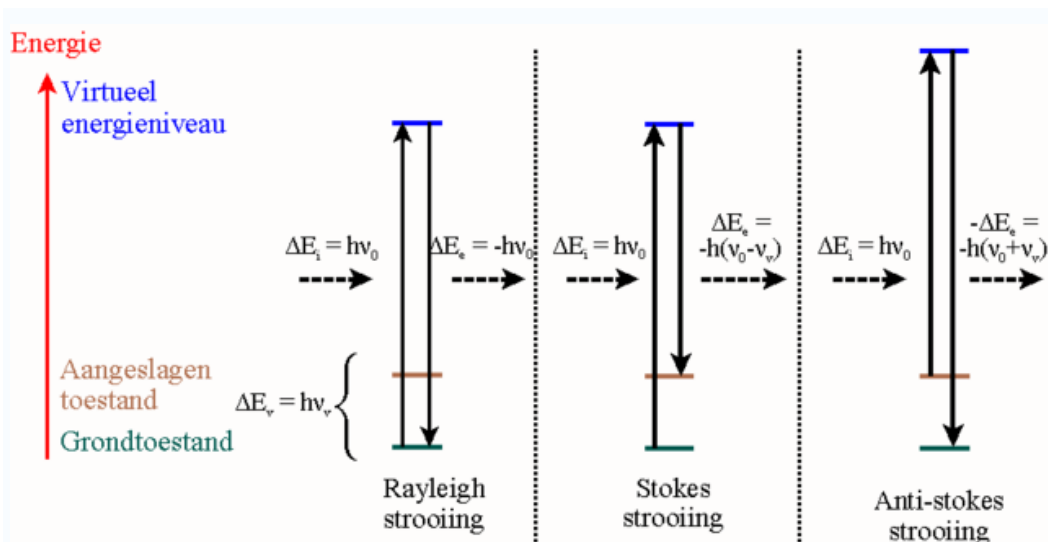
Ramanspectroscopie is een spectroscopische techniek die gebruikt wordt in vele domeinen, waaronder de vastestoffysica en de scheikunde, om vibraties en rotaties in een systeem te bestuderen. Een alternatief voor Ramanspectroscopie wordt geboden door infraroodspectroscopie (IR). Beide spectroscopische technieken geven een signaal waarmee de verschillen in energieniveaus van de vibraties en rotaties gemeten worden. Echter, daar waar IR-spectroscopie gebaseerd is op de absorptie van infraroodlicht, is Ramanspectroscopie gebaseerd op inelastische strooiing ofwel Raman-strooiing van monochromatisch licht. Doordat Raman- en infraroodspectroscopie gebaseerd zijn op verschillende effecten is de informatie complementair: sommige trillingen waarvoor de infraroodspectroscopie geen informatie kan geven vanwege symmetrie, kunnen in Ramanspectroscopie wel worden gezien, en andersom. Om de trillingswijzen van een ingewikkeld molecuul goed te begrijpen is het dus aan te bevelen beide technieken toe te passen en te vergelijken. Bij Ramanspectroscopie wordt een laser als lichtbron gebruikt in het zichtbaar licht, ultraviolet of nabij-infrarood.

Inelastische strooiing van licht vormt de basis van Ramanspectroscopie. Deze inelastische strooiing is een fysisch effect waarbij het licht een energieverschuiving ondergaat tijdens het strooien. Dit effect noemt men het *Ramaneffect*, naar de ontdekker, de Indische wetenschapper Sir Chandrasekhara Venkata Raman. Mijnheer Raman ontdekte het effect in 1928 en won hiervoor de Nobelprijs voor de Natuurkunde in 1930. Pas na de ontwikkeling van de laser werd Ramanspectroscopie populair.

De grootteorde van de energieën die voor Ramanspectroscopie een rol spelen zijn gelijk aan deze die in de infraroodspectroscopie worden gebruikt. Ook de eenheid *reciproke centimeters* of *golftallen* wordt in beide velden gebruikt om de energie aan te geven. Deze eenheid geeft het aantal golven weer en loopt van ongeveer 150 cm^{-1} tot 4000 cm^{-1} , hoewel het gebied onder 1850 cm^{-1} het meest gebruikt wordt. De effectief gebruikte energieën verschillen van toestel tot toestel en soms zelfs van experiment tot experiment.

5.4.1. Ramanspectroscopie op moleculaire schaal bekeken

Moleculen kunnen beschouwd worden als grote positieve kernen waaromheen zich een ijle en vervormbare elektronenwolk bevindt. De atomen binnen de moleculen zijn niet gebonden aan vaste posities en zullen vibreren, roteren en over elkaar schuiven. De vibraties en rotaties vervormen de elektronenwolk van het systeem. Licht is een vorm van elektromagnetische straling en bevat behalve een magnetische component ook een elektrische component. Aangezien dit elektrische veld oscilleert, zal het ingestuurde laserlicht de elektronenwolk van de moleculen periodiek vervormen. Doordat zowel de moleculaire vibraties als het elektrische veld van het licht, de elektronenwolk periodiek vervormen, kunnen beide interageren. Indien de polariseerbaarheid van het belichte molecuul verandert tijdens een vibratiebeweging kan er energie tussen het molecuul en het licht uitgewisseld worden. Deze hoeveelheid energie die uitgewisseld wordt, komt perfect overeen met het verschil in energie tussen twee vibratie-energieniveaus in het molecuul. Wanneer er geen energie-uitwisseling optreedt en het uittredende licht dus dezelfde energie heeft als het invallende licht, spreekt men van Rayleighstrooiing. Als het molecuul echter energie opneemt ten opzichte van de binnentredende bundel spreekt men van Stokesstrooiing, terwijl energieafgifte door het molecuul anti-Stokesstrooiing genoemd wordt.



Figuur 84 Verschillende vormen van strooiing van visueel licht: Rayleighverstrooiing (geen energie-uitwisseling, elastische strooiing), Stokesstrooiing (energieopname door het molecuul) en anti-Stokesstrooiing (energieafgifte door het molecuul)

Rayleighstraling is zeer intens; de Stokesstraling is intenser dan de anti-Stokesstraling. Deze energie-uitwisseling geeft informatie over de bindingen in de moleculen, net als infraroodspectroscopie. Deze energieverschillen worden experimenteel gemeten door het verschil van de energie van het uitgezonden foton te meten met de energie van de ingestuurde fotonen. De waarde van het gemeten energieverschil is echter onafhankelijk van het feit of het gaat om opname of afgifte van de energie (enkel afhankelijk van de vibraties van de bestudeerde moleculen). Hierdoor zal het Ramanspectrum symmetrisch zijn ten opzichte van de Rayleighband. De intensiteiten van de banden zijn echter evenredig met het aantal bestraalde moleculen in de begintoestand. Uit de Maxwell-Boltzmannverdeling volgt dat er altijd meer moleculen zich in een lagere energietoestand bevinden dan in een hogere energietoestand (afwijkingen kunnen optreden als de ontleding van de hogere energietoestand groter is, of bij populatie-inversie, zoals wordt gebruikt in lasers). Het gevolg is dat de intensiteit van het Stokespectrum groter is (bekijk de energie van de vibratieniveaus bij het begin en

einde): $\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta E_v}{kT}}$

met:

N_0 : het aantal atomen in de grondtoestand

N_1 : het aantal atomen in de aangeslagen toestand

g_0 : de degeneratie in de grondtoestand (aantal orbitalen met dezelfde energie)

g_1 : de degeneratie in de aangeslagen toestand

ΔE_v : de grootte van het energieverschil tussen de beschouwde energieniveaus

k : de boltzmanconstante

T : de temperatuur in Kelvin

De mate waarin men de elektronenwolk kan vervormen noemt men de polariseerbaarheid: hoe groter de polariseerbaarheid, hoe gemakkelijker interactie tussen de moleculen en licht optreedt en hoe sterker het *Ramaneffect*.

5.4.1.1. Instrumentarium

In een typisch experiment wordt een monster bestraald met een laser. Echter, elke optische component van de spectrometer heeft een Ramanspectrum (al worden deze bij de productie van de spectrometer zo gekozen dat de Ramanspectra van de optische componenten zo klein mogelijk zijn). Daarom wordt net voor de bestraling van het monster de gewenste lasergolflengte gefilterd van reeds opgetreden Ramanstrooiing en van eventuele andere aanwezige lasergolflengten. Deze filtering wordt uitgevoerd met een speciale monochromator en meer recentelijk met zogenaamde notch filters.

Het licht dat vervolgens door het monster verstrooid wordt, wordt opgevangen met behulp van een grote lens. Het licht kan onder verschillende hoeken worden opgevangen, bijvoorbeeld onder een hoek van 90° of 180° (backscatteringgeometrie). Bij backscatteringgeometrie wordt het verstrooide licht

opgevangen door dezelfde lens die het laserlicht op het monster focuseert. Via een speciale spiegel wordt het ingestuurde licht dan gescheiden van het verstrooide licht.

Het *Ramaneffect* is echter een inherent zwak effect. Slechts 1 op 10^6 tot 1 op 10^8 ingestuurde fotonen zal een energieverschuiving ondergaan. Hierdoor heeft het overgrote deel van het opgevangen licht nog steeds dezelfde energie als het ingestuurde licht en bevat dus geen informatie. Door deze grote hoeveelheid oninteressante fotonen bestaat het gevaar dat de detector reeds verzadigd wordt voordat een signaal gemeten kan worden. Daarom verwijdert een zogenaamde band-reject-filter de golflengten dicht bij de lasergolflengte, het signaal dat wordt veroorzaakt door elastische strooiing. De overgebleven golflengten (veel zwakkere signalen) worden via een tralie (ook rooster genoemd) gescheiden en op een detector opgevangen.

De scheiding van de oninteressante elastische en de veel zwakkere inelastische stroostraling was vroeger het grootste probleem van de Ramanspectroscopie. Dit speelt vooral wanneer men naar kleine verschuivingen van minder dan 200 cm^{-1} op zoek is. Vaak worden hiervoor holografische tralies gebruikt, en een aantal opeenvolgende dispersiestappen. Men moest het licht niet eenmaal maar soms wel driemaal door een monochromator sturen en er voor zorgen dat het instrument zo is uitgelijnd dat de elastisch verstrooide Rayleighstraling de uiterst gevoelige detector niet bereikt. Men kan dit probleem goed vergelijken met het observeren van de corona van de zon. Dat werkt het beste bij een totale zonsverduistering, wanneer het directe zonlicht dat vele malen sterker is dan dat van de corona, geblokkeerd wordt door de maan. Technologische vernieuwingen in rooster en detector zorgden ervoor dat een dergelijke optiek niet meer nodig blijkt, waardoor Ramanspectrometers kleiner en handelbaarder werden. Een rooster scheidt het licht nu in de verschillende golflengte waaruit het bestaat die allen gezamenlijk op een CCD-detector opgevangen en geanalyseerd worden.

Net als bij IR-spectroscopie is het vaak niet nodig om alle details van het spectrum te begrijpen om toch van het spectrum nuttig gebruik te kunnen maken. Vaak gebruikt men het spectrum bijvoorbeeld om te identificeren wat voor soort functionele groepen het (onbekende) molecuul bezit.

Ramanspectroscopie wordt dan ook vaak voor dit soort analytische doeleinden toegepast.

5.4.1.2. *Typische opzet*

Tegenwoordig hebben veel Ramanspectrometers een diodelaser en wordt het laserlicht via glasvezels getransporteerd. De toestellen zijn veelal modulair, maar in een typische opzet van het toestel volgt het licht een weg via:

- laser
- eventueel filter om verschillende niet gewenste modi te verwijderen (om enkel monochromatisch laserlicht over te houden als dit niet het geval was)
- koppeling van het licht in een glasvezel (excitatievezel)
- lenzensysteem met notch-filter om Ramanstrooiing van excitatievezel te verwijderen
- lens om het licht te focuseren met het monster
- interactie van het licht met het monster
- verstrooide licht wordt opgevangen door de spectrometer (dikwijls door dezelfde lens als degene die het licht op het monster bracht, = backscatteringgeometrie)
- band-reject-filter: verwijderen van de intense Rayleigh straling
- koppeling om het laserlicht via een glasvezel naar een glasvezel
- transport door collectievezel naar detector
- dispersie van het verstrooide licht, ontleden in de verschillende golflengten
- detectie van het licht (meestal CCD-detector)

5.4.2. **Varianten van Ramanspectroscopie**

Van Ramanspectroscopie zijn er verschillende varianten ontwikkeld. Deze technieken hebben alle hun eigen karakteristieken en werden ontwikkeld met het oog op een hoger Ramansignaal ten opzichte van dispersieve Raman toestellen of FT-Raman (FT: Fouriertransformatie) toestellen.

5.4.2.1. Resonantie Ramanspectroscopie

Anders dan bij IR is de bron in het algemeen monochromatisch, namelijk een laser bundel met een vaste golflengte. Dat betekent dat men deze golflengte tot op zekere hoogte kan kiezen. Een andere laser geeft een andere (vaste) golflengte. Echter, kwaliteitsvolle, degelijke en betrouwbare lasers met met een willekeurig instelbare golflengte bestaan nog niet. Lasers met een regelbare golflengte bestaan wel, zoals kleurstoflasers en OPO/OPA systemen maar zij zijn vaak erg onderhoudsintensief, en/of hebben een lage, dikwijls instabiele, lichtopbrengst.

De keuze van een andere golflengte kan tot drastische verandering in het Ramanspectrum leiden, vooral als men een golflengte kiest die geabsorbeerd wordt door het monster. Dit is het geval wanneer de energie van de invallende lichtbundel ongeveer overeenkomt met het energieverval tussen twee elektronische energieniveaus in de bestraalde molecule. Men spreekt dan van *Resonantie Ramanspectroscopie*. In deze techniek worden een beperkt aantal trillingswijzen veel intenser in het spectrum, vooral als zij van atomen komen die ook bij het absorptieproces betrokken zijn.

5.4.2.2. SERS (Surface Enhanced Raman Scattering)

In de jaren 1970 is min of meer bij toeval ontdekt dat wanneer moleculen geadsorbeerd worden op een ruwe drager van zilver of goud (enige andere metalen vertonen dit effect in mindere mate), er een enorme versterking van het Ramansignaal plaats vindt. Dit betekent dat de gevoeligheid van de techniek een grote stap voorwaarts maakte, maar tegenwoordig is het nog steeds niet duidelijk hoe het 'magische' zilvereffect precies werkt. Wel is duidelijk dat er waarschijnlijk twee factoren zijn. Ten eerste hebben zilver en goud iets gemeen: zij zijn bijzonder goede geleiders die een plasmafrequentie hebben in het nabij ultraviolette of zichtbare gebied. De voornaamste bijdrage tot de versterking komt waarschijnlijk van een (dankzij de ruwheid) gelokaliseerde plasmonresonantie, waardoor als het ware het foton enige tijd opgebotteld wordt. Voor een molecuul in die bottel wordt de kans tot het ondergaan van een Ramanproces daardoor vele malen groter. Een tweede bijdrage komt mogelijk van de chemisorptie van een molecuul aan het zilver oppervlak waardoor de elektronentoestanden van het molecuul zich vermengen met die van het zilver. SERS kan ook gecombineerd worden met het effect van resonantie, en hiermee ontstaat *SERRS (Surface Enhanced Resonance Raman Scattering)*. Indien de intensiteitsverhogende effecten van beide technieken worden gecombineerd, is hiermee zelfs detectie van één enkel molecuul met behulp van Ramanspectroscopie mogelijk geworden.

5.4.3. Historisch overzicht

Het **Ramaneffect** werd door de Oostenrijkse natuurkundige Adolf Gustav Smekal in 1923 voorspeld, en voor het eerst in de praktijk waargenomen door de Indische wetenschapper Sir Chandrasekhara Venkata Raman in 1928. Hij deed deze ontdekking met behulp van gefilterd zonlicht omdat er in de jaren 1920 nog geen monochromatische lichtbronnen bestonden. Raman gebruikte daarom een kleurenfilter als monochromator en het menselijk oog als detector. De eerste experimenten werden uitgevoerd door visuele observatie van gefocusseerd zonlicht. Veel later werden Ramanspectra verkregen met een kwikboog als lichtbron en geregistreerd op fotografische film. Door de atoomemissielijnen van kwik te gebruiken werd voor het eerst gebruikgemaakt van echt monochromatisch licht en was dan ook een veel beter signaal meetbaar.

Ramanspectroscopie werd een gespecialiseerde nichetechniek in de jaren 1940. Infraroodspectroscopie, dat vergelijkbare informatie oplevert, was toen veel toegankelijker (en goedkoper). De uitvinding van fotomultipliers zorgde daarentegen voor een verbeterde nauwkeurigheid en gebruiksgemak van Ramanspectrometers. Daarna werden de eerste commerciële Ramanspectrometers geïntroduceerd in 1953. Lasers die een veel beter rendement hadden, vervingen de kwikboog als lichtbron in de jaren 1960. In de jaren 1970 werd Ramanmicroscopie geïntroduceerd. Bij deze techniek wordt het laserlicht op een speciale manier door een microscoop geleid en kan men via de objectieven van de microscoop visueel zien welk oppervlak men bemonstert. Door gebruik te maken van een confocaal lenzensysteem werd het mogelijk om oppervlakken kleiner dan $1\ \mu\text{m}^2$ en volumes kleiner dan $1\ \mu\text{m}^3$ te analyseren. Halverwege de jaren 1980 waren er enkele onafhankelijke ontwikkelingen die de productie en kwaliteit van de componenten van Ramanspectrometers ten goede kwamen. Door die enorme instrumentele vooruitgang kunnen Ramanspectra veel sneller opgenomen

worden en zijn de toestellen tevens compacter en nauwkeuriger geworden. Hierdoor zijn meer veeleisende toepassingen mogelijk geworden.

5.4.4. Toepassingen

Ramanspectroscopie kan gebruikt worden om de structuur van moleculen op te helderen of de samenstelling van een mengsel te achterhalen. Verder wordt de techniek in de scheikunde veel gebruikt als aanvulling op en volwaardig alternatief van infraroodspectroscopie voor de analyse van mengsels. Zeker in combinatie met chemometrie wordt Ramanspectroscopie een krachtige techniek voor productherkenning en analyse van de samenstelling.

5.4.4.1. Toepassingen in het onderzoek

Sinds begin jaren 1980 is er enorme vooruitgang in het instrumentarium. Er wordt dan ook steeds meer onderzoek gedaan om Ramanspectroscopie te gebruiken om de herkomst van kunstvoorwerpen te achterhalen en als snelle analysemethode voor biologische materialen in de farmacie en microbiologie. Typische voorbeelden van dergelijke recente onderzoeksprojecten zijn de herkenning van bijvoorbeeld prostaatkanker of van een soort micro-organismen.

In de vastestoffysica wordt Ramanspectroscopie gebruikt om materialen te karakteriseren. Bovendien kan men ook de temperatuur van een monster of de oriëntatie bepalen.

Net zoals in losse moleculen, zijn er in vaste stoffen karakteristieke fononen die het monster kunnen helpen identificeren. Ook kan met behulp van Ramanspectroscopie een beeld worden gevormd van andere laagfrequente modes in de vaste stof, zoals plasmonen, magnonen en aangeslagen supergeleidende toestanden.

Ramanstrooiing door een kristal geeft informatie over de oriëntatie van het kristal. De richting van de polarisatie van de Ramanstrooiing kan samen met de kristalstructuur worden gebruikt om de richting van het kristal vast te leggen.

Ramanspectroscopie wordt gebruikt voor de eiwitanalyse omdat de frequentie van de amidebanden informatie geeft over aanwezigheid en hoeveelheid van structurele elementen zoals de α -helix en β -plaat.

5.4.4.2. Toepassingen in de industrie

De grote doorbraak in onderzoekstoepassingen trad zo'n 10 à 15 jaar geleden op. Omdat de ontwikkeling van een theoretisch onderzoek in een commerciële toepassing gemiddeld zo'n 15 jaar duurt, is men in de industrie recent begonnen op tamelijk grote schaal Ramanspectroscopie te gebruiken. Zo wordt Ramanspectroscopie bijvoorbeeld gebruikt bij de industriële scheiding van plastic. Dit is immers noodzakelijk voor eventuele hergebruik.

Verder maakt men in de industrie gebruik van de backscatteringgeometrie om via een transparant venster reacties te volgen in een reactorvat. Zo kunnen gevaarlijke bereidingen toch in een gesloten ruimte plaatsvinden, terwijl men via Ramanspectroscopie de reacties volgt en kan bijsturen (door verwarming, afkoeling, roeren, ...).

Bovendien kan men het gehalte droge stof en vet bepalen in kaas. Vroeger was deze analyse niet alleen tijdrovend, maar waren ook verscheidene chemicaliën, waaronder zwavelzuur nodig.

Uit het bovenstaande volgt dan ook dat Ramanspectroscopie niet alleen kan zorgen voor toenemende productkwaliteit en snelheid, maar ook voor een daling in chemicaliëngebruik. De industriële toepassing van Ramanspectroscopie draagt op dergelijke wijze bij tot een verbetering van het milieu.

Register

- absorbance, 92
- absorptie, 85, 87
- acetaal
 - half-, 73
- activiteit, 46
- acylering, 72
- additie
 - A_E, 71
 - A_R, 71
- additiviteitswet, 92
- afstotingen
 - elektron-elektron-, 9
- alditol, 81
- aldose, 71
- alkaanskelet, 58
- alkylering, 72
- alternerend, 25
- analyse
 - instrumentele, 85
 - kwalitatieve, 85
 - kwantitatieve, 85
- anion, 32
- anomeer, 61, 73
- anti
 - bindend, 89
- arbeid, 45
 - elektrische, 51
 - volume-, 45
- aromaat, 68
- Arrheniusvergelijking, 55
- asymmetrisch, 61, 65, 74, 76
 - pseudo-, 66
- asymmetrische eenheid, 32
- atoom
 - hetero-, 26
- atoomnummer, 63
- axiaal, 62, 74
- axiale positie, 7
- baanconcept, 10
- bandbreedte, 85
- bandkloof, 27
- band-reject-filter, 100
- becquerel, 52
- bidentaats, 43
- bindend, 89
- binding
 - coördinatie, 43
- bindings-
 - getal, 6
 - hoek, 7
- bindingsgetal, 24
- Bohr, 10
- bolstapeling, 33
 - dichtste, 33
- bootvorm, 74
- Born, 12
 - interpretatie, 12
- bufferoplossing, 41
- carbo
 - anion, 73
 - kation, 67, 74
 - kation, stabiliteit, 70
- carbonyl-
 - verbinding, 73
- CCD-detector, 100
- cel
 - elektrochemische, 51
 - niet-primitieve, 33
 - primitieve, 33
- cellobiose, 78
- centrum
 - asymmetrisch, 61
- chemische
 - potentiaal, 46
 - verschuiving, 95
- chiraal, 65
 - centrum, 63
- chiraliteit, 65
- cis/trans, 58
- coëfficiënt
 - activiteits-, 46
- coëfficiënten, 23
- competitie, 71
- complementaire kleuren, 30
- complex, 28
 - binding, 43
 - enzym-substraat-, 54
- component, 46
- concentratie
 - breuk, 46
 - effectieve, 46
 - referentie-, 46
- configuratie, 61, 66
- conformeer, 62
 - stoel/boot, 62
 - syn/anti/gauche, 62
- conjugatie, 89
- constante
 - diëlektrische, 14
 - dissociatie, 44
 - evenwichts-, 46
 - gas-, 55
 - van Planck, 10
- coördinatieplaats, 43
- coulomb
 - integraal, 26
- cuvet, 91
- deeltje
 - in een doos, 11
- dehydratatie, 74
- delokalisatie, 22
- derivaat, 58
- desintegratie, 52
- diastereomeer, 61
- dichtheid
 - kans-, 12
- dimensieloos, 46
- diodelaser, 100
- dipoolmoment, 24
- discreet, 88
- distributediagram, 39, 42
- druk
 - partiaal-, 46
 - partiele, 47
 - referentie-, 46
 - standaard-, 45
- E/Z, 58
- EDTA, 43
- eenheidscel, 32
- eerst-orde
 - verloop, 52
- eigenwaarde, 26
- elektrofiel, 68
- elektronegatief, 69
- elektronegativiteit, 73
- elektronen
 - spectra, 88
 - formule, 6
 - microscop, 9
 - overgang, 89
 - richtingen, 7
 - stuwend, 67
 - tekort, 67, 68
 - toestand, 88, 89
 - zuigend, 67, 68, 73
- elektronengolf, 9
- eliminatie, 68, 70
- Ellinghamdiagram, 47
- emissie, 87
- enantiomeer, 61, 65
- endo/exo, 64
- energie, 86
 - activerings-, 53, 55
 - Coulomb potentiële, 14
 - delokalisatie-, 22
 - diagram, 28
 - dichtheid, 9
 - Gibbs-, 45
 - interactie-, 24
 - inwendige, 45
 - kloof, 25
 - ligandveldsplittings-, 28
 - niveau, 11, 88
 - overgangs-, 88
 - potentiële, 10
 - resonantie-, 22
 - vrije, 45
- enthalpie, 45
 - reactie-, 45
 - vormings-, 45
 - vrije, 45, 51
- entropie, 45
- enzym, 54
- epimeer, 61
- equatoriaal, 62, 74
- evenwicht
 - chemisch, 46
 - homogeen, 47
 - samengesteld, 38
- evenwichtsconstante, 38
- extinctie, 92
 - coëfficiënt, 92
- extinctiecoëfficiënt molaire, 91
- Faraday
 - getal van, 51
- fase
 - overgang, 35
- Fischer
 - projectie, 63, 75
- formele lading, 6
- formule
 - Vanderwaals-, 49
- foto-elektrisch effect, 9
- Fouriertransformatie, 100
- fractie, 39
- frequentie, 86
 - factor, 55
 - voorwaarde, 12
- Friedel-Crafts
 - reactie, 72
- functies
 - Gauss-, 23
- functionele groep, 58
- fulaan, 74
- gas
 - ideaal, 49
- gaswet
 - algemene, 49
 - ideale, 49

geconjugerd, 89	constructief/destructief, 13	-notatie, 26
gedelokaliseerd, 6	positief/negatief, 13	Maxwell-Boltzmann-distributie, 99
gekwantiseerd, 15	intermediair, 68	mechanisme
geometrie, 7, 20	ionisatie	E ₁ , 70
lineair, 20	-stap, 41	E ₂ , 70
octaëdrisch, 20	isomeer	Hofmann-, 71
tetraëdrisch, 20	<i>cis/trans</i> -, 61	Michaelis-Menten-, 54
tetragonale piramide, 20	conformatie-, 62	reactie-, 55
trigonaal, 20	constitutieel, 61	Saytzeff-, 71
trigonale bipiramide, 20	E/Z, 63	S _E 2, 72
vlakke 4-omringing, 20	exo/endo, 61	S _N 1, 70
gestapeld	geometrisch, 61	S _N 2, 70
hexagonaal dichtst-, 34	R/S, 63	meerbasisch, 39
Gibbs	structuur-, 61	mengtoestand, 19
vrije-energie, 22	isomerie	meso, 66
glycolipide, 71	optische, 65	-verbinding, 61
glycoproteïne, 71	stereo-, 61	mesomeer effect, 69
glycoside, 77	isopentenylpyrofosfaat, 77	mesomerie, 6, 22, 73
golf	isopreen, 77	methode
-functie, 9	isotoop, 63	van Hückel, 24
-getal, 86	kansdichtheid, 12	metrie
-lengte, 86	karakteristieke koolstof, 67	colori-, 56
-lengtegebied, 85, 88, 89	kation, 32	dilato-, 56
-mechanica, 9	kernspinresonantie, 86	mano-, 56
staande, 9	ketaal	polari-, 56
-theorie, 9	half-, 73	spectro-, 85
golffunctie	ketose, 71	volu-, 56
teken van, 13	kinetiek, 52	molaliteit, 47
golffuncties, 23	knoopvlak, 18	molariteit, 47
orbitaal-, 23	koolhydraat, 71	molecuulorbitaal
golfgetal, 98	kristal	antibindend, 20
Grignard	-rooster, 32	B.M.O./A.B.M.O., 20
-reactie, 73	-structuur, 32	bindend, 20
-reagens, 73	-veldtheorie, 28	monochromatisch, 92
groep	kubisch	monochromator, 99
karakteristieke, 60	dichtst-gestapeld, 35	monodentaat, 43
grootheid	primitief, 35	multiplet, 97
dimensieloze, 46	vlak gecentreerd, 34	multipliciteit, 96
halogenering, 72	kwantisering, 87	mutarotatie, 77
halveringstijd, 52	kwantumgetal	naam
Hamiltoniaan, 26	-combinaties, 16	areen, 59
Hartree-Fock, 23	hoofd-, 14	aryl, 59
Haworth, 75	magnetisch, 14	benzyl, 59
hoekmoment, 15	neven-, 14	fenyl, 59
holte, 34	spin-, 14	prefix, 58
octaëder-, 34	kwantumgetallen, 9	stam-, 58
tetraëder-, 35	ladingbalans, 38	substituent-, 58
HOMO, 27	LCAO, 23	naamgeving
homolytisch, 70	Lewis	<i>cis/trans</i> , 58
hoofdwet	-base, 67	E/Z, 58
eerste, 45	-formule, 6	<i>endo/exo</i> , 64
Hückel, 23	-zuur, 68	koolstofverbindingen, 58
Hückel,	lichaam	R/S, 58, 65
Erich, 24	zwart, 9	Nernstvergelijking, 51
Hückelregel, 24	lichtintensiteit, 91	nitriding, 72
Hund, 31	ligand, 28, 43	NMR, 97
regel van, 21	polydentaat, 43	¹³ C-, 97
hybrideorbitaal, 20	-veldtheorie, 28	¹ H-, 97
sp ² , sp ³ , 20	lone pairs, 27	notch filter, 99
hybridisatie, 19	LUMO, 27	nucleïnezuur, 80
hydrideverschuiving, 74	M.O.	nucleofiel, 67, 68
hydrolyse, 41, 56	σ, π, δ, 21	omlegging
ijklijn, 92	magnetisch	tautomere, 61
impulsmoment, 10	moment, 94	ompoling, 73
inhibitor, 54	magnetisch gedrag, 94	omringing
integraal	Markovnikov, 71	octaëdrische, 43
Hamiltoniaan-, 26	anti-, 71	omringingsgetal, 33, 34
overlap-, 26	massa	ontaard, 25
resonantie-, 26	-balans, 38	onzekerheids-
intensiteit, 9, 85	-getal, 63	relatie, 10
interferentie	matrix, 26	open-keten, 76

oplosbaarheid, 38
 oplozend vermogen, 85, 96
 optisch actief, 65
 optische antipode, 65
 optische draaiing, 76
 orbitaal
 aatom-, 14
 e/t, 28
 molecuul-, 20
 s,p,d,f, 18
 orthogonaal, 19, 26
 overgangstoestand, 68, 69
 overlap, 14
 -integraal, 21
 zijdelingse, 22
 Pauli, 17
 piek
 -hoogte, 97
 -oppervlak, 97
 poly
 -morf, 32
 -morfie, 32, 35
 -type, 34
 polytype, 35
 precursor, 77
 primair, 67, 71, 74
 principe
 Aufbau-, 21
 prioriteit
 R/S, 65
 -regel, 66
 projectie
 Fischer-, 65
 Wedge-Cram-, 65
 protolyt, 38
 protonmagneetje, 94
 puntgroep, 24
 pyran, 74
 R/S, 58
 radicaal, 70
 Ramaneffect, 98
 Rayleigh
 -band, 99
 Rayleighstrooiing, 98
 reactie
 -constante, 52
 eerste orde-, 52, 67
 gas-, 47
 Grignard-, 73
 homolytische, 70
 -mechanisme, 55, 67
 nulde orde-, 54
 -orde, 67
 radicaal-, 70
 tweede-orde, 52
 tweede-orde-, 52
 reactiviteit, 67, 71
 reagens
 Grignard-, 73
 reductor, 70
 referentie, 95
 regel
 cis-trans-, 58
 Markovnikov-, 74
 prioriteit-, 58, 63
 van Hückel, 23, 24
 van Hund, 31
 verbods-, 88
 relatie
 De Broglie-, 9
 reproduceerbaar, 85

resolutie, 85
 resonantie, 27
 resonantiespectrum, 97
 richter
 meta-, 69
 ortho/para-, 69
 ringspanning, 62
 röntgen
 -onderzoek, 35
 rooster, 32
 -punt, 33
 root-mean-square, 51
 rotatie, 87
 as, 32
 Rutherford, 10
 sachariden, 72
 schil
 hoofd-, 15
 sub-, 15
 Schrödinger, 10
 secundair, 67, 74
 snelheid
 grens-, 54
 middelbare, 51
 snelheids-
 meting, 56
 vergelijking, 52, 53, 67
 spectrochemische reeks, 30
 spectrometrie, 85
 NMR-, 94
 UV/VIS-, 89
 spectroscopie
 NMR-, 97
 Raman-, 98
 spectroscopische
 technieken, 86
 spectrum
 elektromagnetisch, 87
 spiegel
 -beeld, 65
 -vlak, 32
 spin
 hoog/laag, 31
 -spinkoppeling, 96
 up, down, 16
 stamnaam, 58
 stap
 langzaamste, 68
 stapeling
 kubisch, lichaamsgecentreerd, 35
 kubische dichtste, 34
 stapelingspatroon, 35
 steady-state, 53
 stereo
 -centrum, 66
 -isomeer, 71
 -isomerie, 61
 -specifiek, 71
 sterisch
 effect, 67
 sterische
 hinderend, 71
 interactie, 62
 steroïd, 64
 steroïdhormonen, 77
 stoelconformatie, 74
 stoichiometrie, 45
 Stokes
 -spectrum, 99
 Stokesstrooiing, 98
 strooiing,

(in)elastische, 98
 structuur
 ring-, 64
 zwitterion-, 43
 subschil
 s,p,d,f, 15
 substituent, 58
 substitutie, 67, 68
 sulfonering, 72
 superpositie, 20, 23
 -beginsel, 19
 symmetrie, 23, 32
 symmetrisch
 bol-, 21
 rotatie-, 21
 systeem
 aromatisch, 23
 meer-elektron, 9
 star, 64
 waterstofachtig, 9
 tautomerie
 keto-enol-, 80
 temperatuur
 standaard-, 45
 terpeen, 77
terpenoïde, 77
 tertiair, 67, 71, 74
 theorie
 kinetische gas-, 49, 50, 51
 kristalveld-, 28
 ligandveld-, 28
 thermodynamisch, 46
 tijd
 halverings-, 52
 titervloeistof, 42
 titratie
 -curve, 42
 toestand
 stationaire, 53
 toestandsgraad, 45
 translatie
 -vectoren, 33
 transmissie, 92
 uronzuur, 81
 Vanderwaals
 -formule, 49
 Vanderwaalsformule, 49
 veld
 zwak/sterk, 31
 veldsterkte
 effectieve, 95
 velocity
 root-mean-square, 51
 vergelijking
 Nernst-, 51
 Schrödinger-, 10
 snaar-, 11
 van Arrhenius, 55
van der Waals, 49
 van der Waals-, 49
 verstrooiingspatroon, 10
 verwaarloosbaar, 38
 vibratie, 87
 -subniveau, 27
 volumearbeid, 45
 VSEPR, 7
 wet
 van Hess, 45
 van Lambert-Beer, 91

