

...spectra
...omen met
...npleksen
...type
- C₆ H₄ - CH - NH₂ 4
R

tot het verkrijgen van de graad van Doctor in de Landbouwkundige Wetenschappen,
op gezag van de Rector, Prof. Dr. ir. A. G. BAPTIST

PROEFSCHRIFT

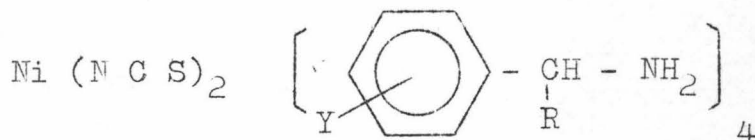
Promotoren : Prof. Dr. ALDERWEIRELDT
Prof. Dr. SCHAMP



door
IR. R. LEYSE

DE. 27

S T U D I E V A N D E I N F R A R O O D
S P E C T R A V A N D E K L A T R A T E N
B E K O M E N M E T C O O R D I N A T I E -
C O M P L E K S E N V A N H E T T Y P E



P r o e f s c h r i f t

tot het verkrijgen van de graad van Doctor in de
Landbouwkundige Wetenschappen, op gezag van
de Rector, Prof. Dr. ir. A.G. BAPTIST

Promotoren: Prof. Dr. ALDERWEIRELDT
Prof. Dr. SCHAMP.

R.F.L.W. Gent
Bibliotheek

UNIVERSITEITS
BIBLIOTHEEK
GENT



000011293168

door

ir. R. LEYSEN

V O O R W O O R D .

Bij het besluiten van dit werk gaan mijn gevoelens van dank naar allen die, hetzij door rechtstreekse medewerking, hetzij door aanmoediging en morele steun, hebben bijgedragen tot de verwezenlijking ervan.

Bijzondere erkentelijkheid ben ik verschuldigd aan de Directies van Labofina S.A. en van Bayer N.V., aan Labofina omdat mij daar het materiaal ter beschikking gesteld werd en aan Bayer omdat ik er de toelating bekwam een gedeelte van mijn tijd te gebruiken voor de beëindiging van dit werk.

Ook houd ik eraan in het bijzonder mijn promotoren, Professor Dr. Alderweireldt en Professor Dr. Schamp, te bedanken voor hun daadwerkelijke hulp bij het ontwikkelen van het onderwerp, evenals Professor Van den Hende voor de bereidwilligheid waarmee hij, als eerste, mijn candidatuur voor het doctoraat voordroeg.

Gent, 25 januari 1967.

Ir. R. Leysen.

I N L E I D I N G.

a) Bibliografisch en historisch overzicht.

De term klatraat werd in 1948 ingevoerd door POWELL (86) om zekere omsluitingsprodukten te karakteriseren waarbij een vreemde molecule ingesloten wordt in de openingen van andere moleculen of van een kristalrooster. MANDELCORN (69) geeft als bepaling van een klatraat: een vaste stof, meestal bestaande uit twee moleculaire gedeelten die scheikundig niet met elkaar reageerden. Een der componenten (gast) mag vast, vloeibaar of gasvormig zijn en wordt vastgehouden of omsloten in de kooien ontstaan in het kristalrooster van de andere component (gastheer). Op deze manier kunnen aanzienlijke hoeveelheden vluchtige stoffen of reagerende produkten gemakkelijk als vaste stoffen behandeld worden. De geklatrateerde component kan vrijgemaakt worden door verwarming, oplossing of zelfs door verpulveren.

Uit de studie van HANOTIER (51) bleek dat naast de geometrische vorm van de kooien en het volume van de gastmolecule ook de elektronische structuur van groot belang is. Hierbij kan de vraag gesteld worden welke wisselwerking er bestaat tussen gast en gastheer.

Velerlei typen van klatraten zijn reeds gekend en bestudeerd. Daar het onmogelijk is hier een volledig overzicht te geven, worden enkele werken vermeld die een algemeen beeld geven van de reeds gemaakte studies: CRAMER (23), MANDELCORN (69), MICHILS (74) en HAGAN (50).

Op enkele klatraattypen zal nochtans dieper ingegaan worden omdat ze min of meer in verband staan met de door ons bestudeerde klatraten of, omdat zij een mogelijke interpretatie van de optredende interacties kunnen vergemakkelijken.

BENGEN (10) merkte op dat ureumkristallen uit een mengsel van koolwaterstoffen de paraffinische met een rechte keten selectief absorbeerden. De gevormde klatraatkristallen konden eenvoudig door filtratie verwijderd worden. De structuurstudie bracht aan het licht dat de kristalvorm van ureum hierbij veranderde van tetragonaal tot hexagonaal, waardoor kanalen ontstonden van ongeveer 5 Angström doormeter waarin de rechtlijnige koolwaterstoffen zich laten insluiten. De complexen van ureum vonden reeds een industriële toepassing (40). De infrarood spectra van de ureumklatraten met verschillende gastmoleculen werden opgenomen door BARLOW en CORISCH (5) en FISCHER en McDOWELL (41). Bij het vergelijken van de spectra van het klatraat met verschillende gasten werden slechts kleine verschillen waargenomen: dit wijst op nagenoeg dezelfde structuur. De kleine verschillen tussen ureum en een klatraat zijn te wijten aan de gewijzigde kristalvorm. De afstand C - N zou iets kleiner zijn in het complex (1,33 Å) dan in ureum (1,37 Å) terwijl tevens andere hoekwaarden waargenomen werden voor de binding C - N - H ... O. Waterstofbrugvorming is tevens sterker in het klatraat dan in de vrije molecule: hieraan dankt het klatraat zijn stabiliteit.

Ook thioureum vormt kanalen, maar met een grotere diameter (ongeveer 7 Å) waardoor een zekere selectiviteit voor niet rechtlijnige koolwaterstoffen ontstaat.

Klatraten met als gastheer hydrochinon werden bekomen met de volgende gasten: koolstofmonoxide (79), argon, krypton (87), xenon (88), stikstof (36), methanol (86), zwavelwaterstofzuur, chloorwaterstofzuur, broomwaterstofzuur, mierenzuur, acetyleen e.a. (89). De klatraten met argon zijn volledig stabiel aan de lucht bij kamertemperatuur en de dampspanning is onbeduidend. En toch wordt uit de kristallen, wanneer ze opgelost worden in methanol, een volume aan argon vrijgesteld dat 80 maal groter is dan het volume van deze kristallen. Door waterstofbrugvorming zijn de hydrochinon moleculen aan elkaar gekoppeld maar de

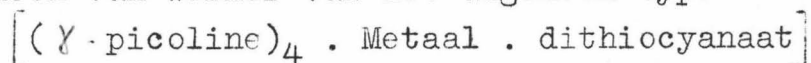
omsluiting van de gast zou enkel mechanisch zijn (91). Telkens is de samenstelling 3 mols chinon voor 1 mol gast.

Ook water kan optreden als gast voor verschillende gassen: deze stoffen zijn meer bekend onder de naam gashydraten. VON STACKELBERG en JAHNS (102) bepaalden de structuur van verschillende van deze klatraten. Met de edelgassen, chloroform of lichte koolwaterstoffen bekomt men vaste hydraten (6). Interessant is hier de hypothese van PAULING (80) aangaande de narcose: microkristallijne hydraten zouden gevormd worden in het hersenvocht tussen water en chloroform, methyleenchloride, koolstofmonoxide ...

Onlangs werden klatraten van fenol met verschillende gasten (HCl, SO₂, CO₂, CH₃Br ...) besproken door VON STACKELBERG, HOVERATH en SCHERINGER (103). 12 fenolmoleculen zouden in een fenolklatraat een grote en een kleine holte vormen. Het aantal geklatrateerde moleculen hangt af van hun grootte.

Monoammine nikkel (II) cyanide gaf het ontstaan aan verschillende interessante klatraten met benzeen, thiofeen, furaaan, pyrrool, aniline of fenol (90) (93). In aanwezigheid van de gast kristalliseert een klatraat uit, waarbij nikkelcyanide vlakken vormt waarop de ammoniamoleculen loodrecht staan. Tussen twee lagen nikkelcyanide en de gecoördineerde ammoniamoleculen ontstaan alzo holten waarin de gastmoleculen ingesloten worden. Dit klatraat werd reeds gebruikt om benzeen te bekomen van grote zuiverheid (38) of om benzeen uit petroleumfracties af te scheiden (58). Voor het klatraat met benzeen werd een volledige structuurbepaling uitgevoerd door RAYNER en POWELL (93): de benzeenmolecule is in contact met de andere atomen op Van der Waals-afstanden en is dus niet scheikundig gebonden. Het enige dat hier telt is de grootte van de gastmolecule: xylenen bijvoorbeeld, worden niet geklatrateerd.

In 1957 werden verschillende klatraten beschreven door SCHAEFFER en zijn medewerkers (97) en WILLIAMS (106) bekomen met complexen van Werner van het algemeen type



Deze vertoonden een selectiviteit voor paragesubstitueerde benzeenderivaten waardoor het mogelijk werd para-xyleen te scheiden uit een mengsel van de drie isomeren (21) (33) (94). Op de structuur van deze klatraten zal later dieper op ingegaan worden.

De algemene formule van de nieuwe Wernercomplexen die aromatische produkten klatrateren is



De reeks stoffen die kan geklatrateerd worden met deze complexen is praktisch oneindig groot: voor praktisch alle aromatische substitutieisomeren kan een amine van het bovenstaand type gevonden worden dat selectief één der isomeren zeer sterk aantrekt. Dit is niet alleen waar voor aromatische koolwaterstoffen maar tevens voor stoffen zoals gehalogeneerde aromatische produkten, nitrotoluenen, cresolen ... Vroeger werd de ruimte die een molecule inneemt als beperkend geacht (26) maar voor stoffen van de aard van de di-isopropylbenzenen werden nu ook aminen gevonden die ze kunnen klatrateren. Als enige beperking blijft de eis dat minstens één aromatische ring moet aanwezig zijn in de gastmolecule.

b) Mogelijkheden van klatraten in de industrie en de landbouw.

Alhoewel het procédé van de klatratering nog zeer recent is, bestaan er reeds verschillende industriële toepassingen die ontegensprekelijk het belang van dit procédé bewijzen. De eerste resultaten zijn hoopvol en wijzen op mogelijkheden waar distillatie, kristallisatie, vloeistof-vloeistofextractie, chromatografische scheiding en andere min of meer klassieke scheidingstechnieken faalden.

Ureum klatrateert uit een mengsel van koolwaterstoffen

selectief de rechtlijnige alkanen. Deze eigenschap laat toe smeeroliën en gasolie te "deparaffineren" waardoor het stolpunt merkkelijk verbeterd wordt. Verscheidene industriële installaties zijn hiervan bekend (15) (48). Afscheiden van 8 % n-paraffinen uit benzine verhoogt het octaangetal met 11 tot 12 eenheden. Een andere toepassing van de ureumklatraten is het bereiden van koolwaterstoffen onder zuivere vorm: de installatie van BAILEY (4) levert 320 l koolwaterstoffen per dag. Dit mengsel wordt door distillatie in zijn verschillende componenten gescheiden.

Een andere, zeer speciale toepassing is het "opbergen" van radioactief krypton K^{85} in hydrochinonklatraten. CHLECK en ZIEGLER (19) (20) bekwamen zo een zeer veilige β -stralenbron.

Hydraatvorming met verschillende gassen kan gebruikt worden om zeewater om te zetten tot drinkbaar water. Het gas combineert onder bepaalde druk en bij een bepaalde temperatuur met het water uit zeewater en vormt een zoutvrij hydraatkristal dat kan worden afgescheiden en gewassen. Bij ontbinding van de kristallen ontstaat drinkbaar water en een gas. Verschillende gassen kunnen gebruikt worden: stikstof, natuurlijk gas, chloormethaan, CO_2 , fluormethaan (44), ethaan (32) en andere koolwaterstoffen (12). Er werd reeds vooropgesteld dat het mogelijk zou zijn 4.000.000 l drinkwater per dag te produceren tegen minder dan 7 F per 1000 l. Reeds werd een installatie beschreven waarmee het mogelijk zou zijn ongeveer 20.000.000 l drinkbaar water per dag te produceren uitgaande van zeewater. Deze techniek gebruikt minder energie dan het gekende vriesprocédé (104).

JONES en FAY (58) gebruikten het klatraat gevormd tussen monoamine nikkel (II) cyanide en benzeen om dit laatste uit een mengsel van koolwaterstoffen af te scheiden: de zuiverheid van het afgezonderde benzeen was uitstekend.

De vorming van klatraten tussen Werner-complexen van heterocyclische stikstofbasen of gesubstitueerde benzylaminen

en aromatische verbindingen is een der meest recente verwezenlijkingen wat betreft deze scheidingstechnieken (94) (95) (96) (26) (27) (28) (29) (52).

De grootste toekomstmogelijkheid van deze scheidingstechniek berust op de mogelijkheid van het afzonderen van uitgangskomponenten voor verschillende industriële belangrijke producten uit goedkope grondstoffen als daar zijn koolteer en petroleum. In "reforming" benzine vindt men gewoonlijk tussen 40 en 65 % aromatische koolwaterstoffen; in de distillatiefractie van 130 tot 150 °C stijgt dit tot 50 à 70 %. Verdere scheiding van de isomere aromatische koolwaterstoffen met acht koolstofatomen vraagt echter andere technieken en hier schijnt de klatratering een der belangrijkste te worden. Het groot belang van de isomere aromatische koolwaterstoffen met 8 koolstofatomen is duidelijk bij het inzien van figuur 1.

Niettegenstaande de hoge prijs van het nikkelcomplex werkt op dit ogenblik in Cosden Petroleum Corporation in California een industriële installatie, die uit een mengsel van meta en para-xyleen, para-xyleen selectief klatrateert, met behulp van het complex $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(4\text{-methylpyridine})_4]$. Zij produceren hiermede jaarlijks 2250 ton meta-xyleen, uitgangskomponent voor isoftaalzuur, dat op zijn beurt een grondstof is voor verschillende polymeren (1).

De complexen bekomen met gesubstitueerde benzylaminen breiden de scheidingsmogelijkheden nog verder uit: op dit ogenblik werden met succes reeds scheidingen uitgevoerd op xylenen, diethylbenzenen, cymenen, ethyltoluenen, di-isopropylbenzenen enz. Ook dialkylnaftalenen, grondstof voor nieuwe kunststoffen, kunnen gescheiden worden. Een halftechnische installatie werd in Labofina gebouwd voor het scheiden van ortho-cymeen uit het synthetisch produkt van de katalytische alkylation van toluen met propyleen (29). Dit mengsel kan tot 43 % van het ortho isomeer bevatten. Als complex werd $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\alpha\text{-methylbenzylamine})_4]$ uitgekozen. Het bekomen cymeen is vrij van het

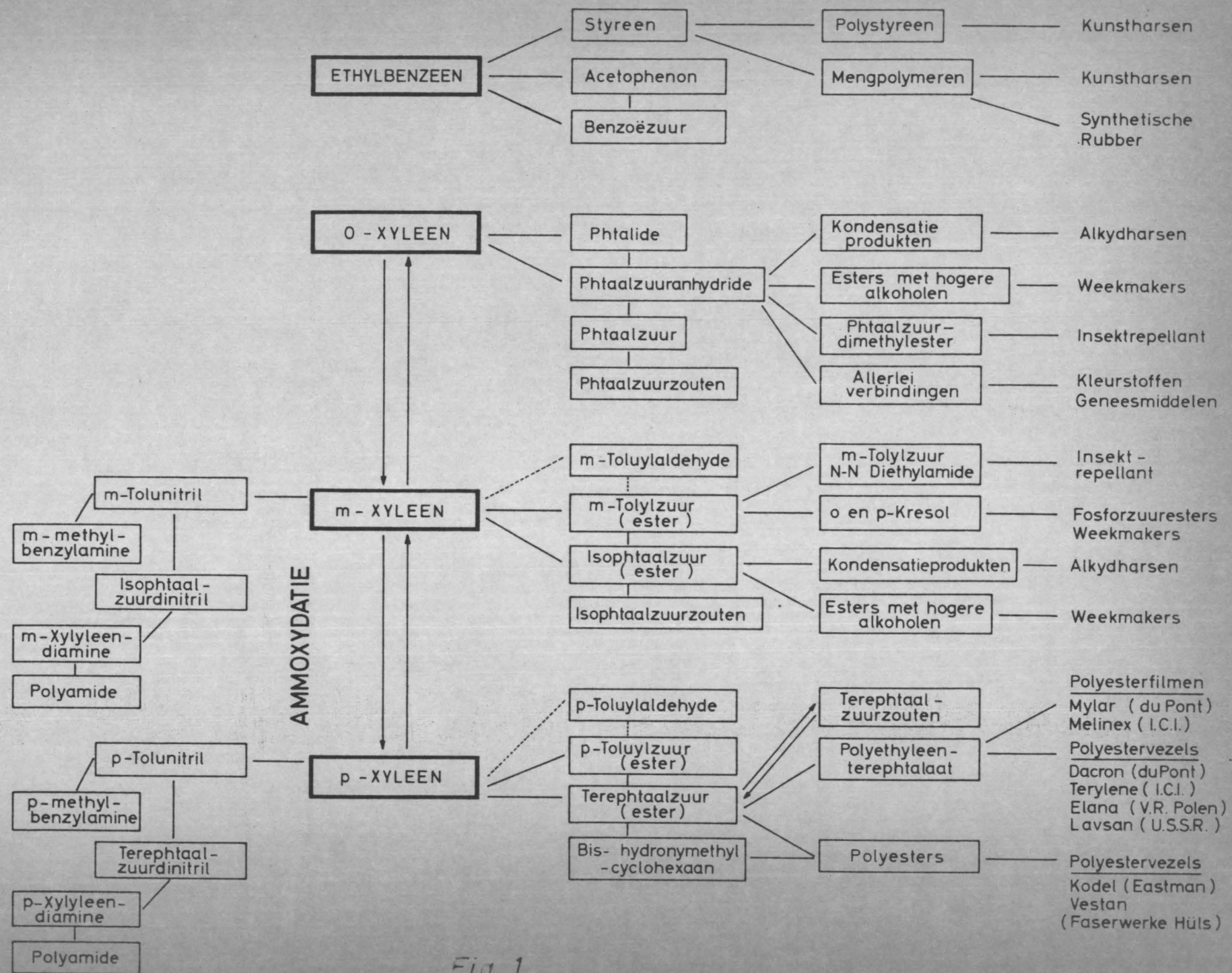


Fig. 1

para isomeer en bevat na één klatratering 92 % ortho isomeer. Na een tweede klatratering komt men tot ortho-cymeen dat 99 % zuiver is. De grote vooruitgang van dit procédé ten opzichte van de laboratoriumtechnieken is dat het kompleks telkens gere-geneereerd wordt, waardoor de kostprijs aanzienlijk verlaagd wordt.

Klatratering kan ook toegepast worden om zuivere produkten te bekomen op een zeer economische manier: zuivere broomtolueen isomeren kosten 10 maal meer dan het mengsel van de drie isomeren, juist omdat ze zeer moeilijk te scheiden zijn. Meestal worden zij gesynthetiseerd uit zuivere toluïdinen die zelf reeds kostbaar zijn. Klatratering op het mengsel van de isomeren bekomen door directe bromering van toluen - een goedkoop procédé - geeft met het kompleks $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{m-bromo-}\alpha\text{-ethylbenzylamine})_4]$ een produkt met minstens 95 % ortho-bromotolueen. Een tweede klatratering geeft een produkt met 98 tot 100 % zuiverheid (28). Ook andere aromatische koolwaterstoffen zoals ortho-cymeen, ortho-ethylisopropylbenzeen en ortho-cyclohexyltolueen, werden reeds in zuivere vorm afgezonderd.

Ook vanuit landbouwkundig standpunt zijn er interessante mogelijkheden te voorzien met het klatrateringsproces. Het is bijvoorbeeld geweten dat ortho-xyleen, gemakkelijk af te zonde-ren uit het mengsel van de drie isomeren, het uitgangsprодукt is voor dimethylftalaat (mosquitorepellant), di-n-butylftalaat (insektrepellant), dioctylftalaat (acaricide en belangrijk oplosmiddel voor parathion) en 3.6-dinitro-ortho-xyleen. Meta-xyleen, eveneens zuiver te verkrijgen door klatratering, is het uitgangsprодукt voor ~~α~~-chloor-m-xyleen (fumigant) en 2,4 di-chloor-meta-xyleen (insektrepellant). Ook de isomeren van dichloorbenzeen zijn te scheiden door klatratering: ortho-dichloorbenzeen wordt gebruikt als termietcontrole terwijl para-dichloorbenzeen rechtstreeks gebruikt wordt tegen de kledermot (beter dan naftaleen).

Wij zijn er ons van bewust dat deze voorbeelden niet een onmiddellijk belang van deze scheidingstechniek doen naar voren treden. Men mag echter niet uit het oog verliezen dat deze methode volledig nieuw is. Hetgeen nu reeds vaststaat is, dat deze techniek in de toekomst zal worden toegepast vooral voor het bekomen van zuivere uitgangsprодукten voor syntheses die op het huidig oogenblik onmogelijk uit te voeren zijn met een economisch verantwoord rendement wegens het ontbreken van de geschikte uitgangsprодукten.

D O E L V A N H E T W E R K .

De huidige kennis aangaande de klatraten berust grotendeels op empirische gegevens. Deze gegevens, alhoewel zeer nuttig, laten niet toe alle vastgestelde feiten op een volledig verantwoorde manier te verklaren: men kan enkel trachten in de massa experimentele gegevens een algemene lijn te vinden.

Het is tot nu toe nog altijd onmogelijk de selectiviteit van een complex ten opzichte van een bepaald isomeer, of de stabiliteit van een klatraat te voorspellen op basis van deze experimentele gegevens. Uit de grote massa proefnemingen die tot op heden in Labofina (26) (27) (28) (29) (52) uitgevoerd werden is het wel mogelijk enkele besluiten te treffen, maar er blijven nog veel problemen bestaan.

Een zeer volledige studie van het probleem, vanuit preparatief standpunt, zowel aangaande de verschillende bereidings-technieken als betreffende de verschillende scheidingsmogelijkheden, werd uitgevoerd door HANOTIER (51). Hierin werden een massa experimentele gegevens verwerkt met het oog op de interpretatie van

- a. de eisen waaraan het amine en de te klatrateren molecule moeten voldoen.
- b. de selectiviteit.
- c. de structuur van de klatraten.
- d. de wisselwerking tussen het complex en de geklatrateerde molecule.

In het kader van dit werk paste echter geen diepgaande theoretische studie.

De interpretatie van de experimenten wordt echter in het algemeen vergemakkelijkt door meer fundamentele studies betreffende de structuur van de klatraten.

Welke methoden kan men toepassen om de structuur van de

klatraten te bestuderen? Bestudering van de absorptiespectra in het ultraviolet licht scheen zeer interessant om eventuele interacties tussen de π -elektronen van de aromatische ringen van gast en gastheer vast te stellen. Men was echter verplicht in zeer verdunde oplossingen te werken waardoor de klatraten ontbonden werden in beide componenten, terwijl het kompleks met vier base-moleculen zeer dikwijls verder ontbond in het kompleks met twee base-moleculen en twee moleculen vrij amine. Deze moeilijkheden sluiten tevens alle andere methoden uit die een oplossing van het produkt vereisen, zoals daar zijn Ramanspectroscopie en magnetische kernresonantie. Absorptiespectra opnemen van produkten onder vaste vorm met deze verschillende technieken is technisch zeer moeilijk uit te voeren.

Daartegenover staat de studie van de absorptiespectra in het infrarood licht; deze techniek is zowel geschikt voor de opname van spectra van produkten onder gasvormige, vloeibare of vaste toestand. De structuuranalyse met X-stralen is natuurlijk de meest geschikte methode voor vaste produkten. Deze techniek wordt echter eerst rendabel wanneer men beschikt over een elektronische rekenmachine die de ingewikkelde berekeningen in een aanneembare tijd uitwerkt. Hieruit blijkt dat deze techniek zeer speciaal gevormd personeel vereist met een meer fysische en mathematische vorming. In Labofina (25) wordt op dit ogenblik een studie gemaakt met behulp van X-stralen diffractie op de hier bestudeerde Werner kompleksen. De klatraten echter zijn zeer ingewikkeld en een volledige structuurbepaling zal niet zo vlug gemaakt worden.

De studie van de infrarood absorptiespectra is dus voor scheikundigen praktisch de best bruikbare methode. Uit de interacties van het infrarood licht met de trillingen in de moleculen zijn belangrijke inlichtingen te halen. De meest belangrijke regel is de additiviteit: een spectrum van een mengsel bestaat uit de som van de spectra van de componenten indien deze componenten onafhankelijk blijven bestaan in het mengsel. Afwijkingen

van deze additiviteitsregel wijzen op interacties van verschillende aard: waterstofbrugvorming, π -complexvorming, chemische reactie, verhinderend of beïnvloedend van een bepaalde trilling. Uit de vorm van de afwijking kan men afleiden welke veranderingen van chemische binding optreden of welke trillingen stereochemisch gehinderd worden. Deze inlichtingen zijn nu van groot belang voor het bestuderen van de structuur van de klatraten en hun selectiviteit ten opzichte van bepaalde isomeren van aromatische koolwaterstoffen. Daarom is het ook noodzakelijk de absorptiespectra werkelijk in detail te bestuderen en te trachten zoveel mogelijk absorptiebanden te identificeren. Hierbij scheen het ons logisch de vorming van de klatraten als het ware te volgen door de afzonderlijke stappen achtereenvolgens te onderzoeken. Daardoor ontstonden de volgende hoofdstukken:

- studie van de spectra van de aminen.
- studie van de spectra van de complexen met twee basemoleculen.
- studie van de spectra van de complexen met vier basemoleculen.
- studie van de spectra van de klatraten.

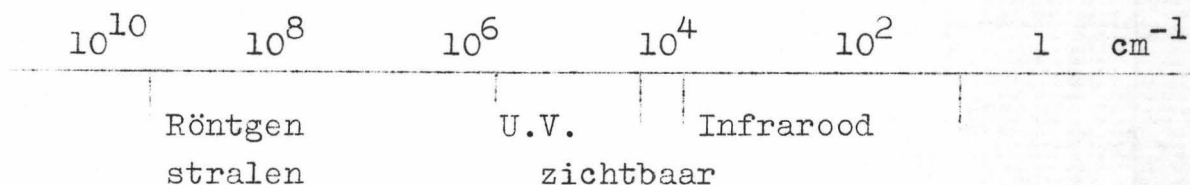
Alhoewel tot de volledige structuurbepaling van de complexen en de klatraten andere studies naast het infrarood onderzoek moeten ondernomen worden hopen wij toch bij te dragen tot de oplossing van dit probleem. Een volledige kennis van de fenomenen die zich afspelen tijdens een klatratering kan nieuwe wegen openen.

Alvorens de bespreking van de verschillende spectra van de componenten aan te vatten is het noodzakelijk de theorie te overlopen die aan de basis ligt van de absorptie van bepaalde frequenties van het infrarood licht door de trillingen van de moleculen: deze kennis is noodzakelijk om later de frequentieverschuivingen en de intensiteitsveranderingen van zekere absorptiebanden in de spectra van de complexen en de klatraten beter te kunnen bespreken.

THEORETISCHE GRONDSLAGEN.

A. Wisselwerking tussen het infrarood licht en de trillingen van de moleculen.

De wisselwerking tussen het infrarood licht en de vibraties en rotaties van de moleculen rond hun evenwichtspunt geeft zeer interessante inlichtingen aangaande de opbouw van de moleculen. Het infrarood licht strekt zich uit van ongeveer 10^4 tot 10 cm^{-1} in het elektromagnetische spectrum.

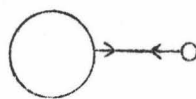


De trillingen die het infrarood licht met frequentie van 5000 tot 650 cm^{-1} absorbeerden zijn vooral de valentietrillingen en de deformatietrillingen. De figuur 2 geeft de voornaamste vormen van trillingen weer met hun (meestal engelse) benaming. De beweging van de atomen wordt aangegeven met pijltjes wanneer de trilling plaats heeft in het vlak van de molecule, of met + of - indien de atomen uit het vlak van de molecule trillen. De rotatietrillingen absorberen het ver infrarood licht ($< 650 \text{ cm}^{-1}$). De wisselwerking tussen straling en trilling is nu enkel mogelijk wanneer de trilling een dipoolmomentverandering tot gevolg heeft. Zulke trillingen noemt men infrarood-actief en enkel deze trillingen geven het ontstaan aan absorptiebanden in het infrarood spectrum. In het Ramanspectrum daarentegen vindt men, naast de trillingen die een dipoolmomentsverandering doen ontstaan, ook de absorptiebanden ontstaan als gevolg van trillingen die geen dipoolmomentsverandering vertonen.

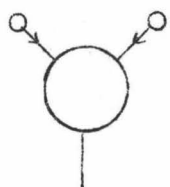
Een molecule met n atomen bezit $3n - 6$ ($3n - 5$ voor een lineaire molecule) vrijheidsgraden; de beweging van het geheel kan ontbonden worden in $3n - 6$ normale trillingsmanieren met

VALENTIETRILLINGEN
(Stretching)

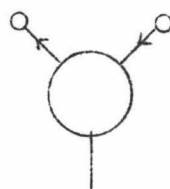
A X



A X₂

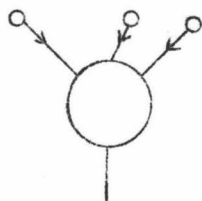


symm.

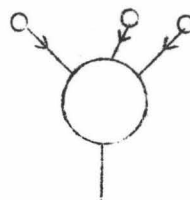


asymm.

A X₃



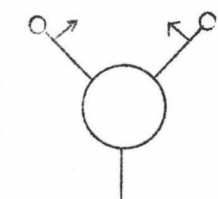
symm.



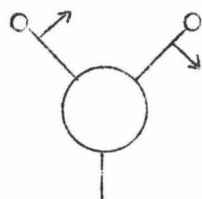
asymm.

DEFORMATIETRILLINGEN

(bending)

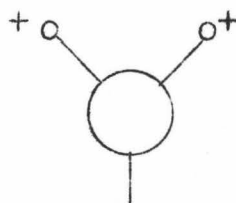


scissoring

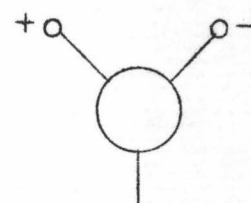


rocking

A X₂

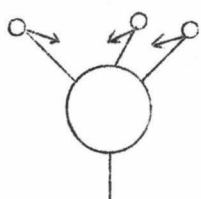


wagging

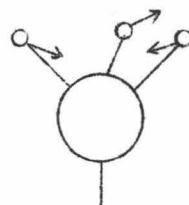


twisting

A X₃



symm.



asymm.

dewelke evenveel fundamentele frequenties overeenstemmen. Deze frequenties worden bij benadering bepaald door de massa van de atomen en de bindingskrachten.

Naast de normale absorptiebanden overeenstemmend met de fundamentele trillingen neemt men andere banden waar met lagere intensiteit: dit zijn de overtonen (geheel veelvoud van de fundamentele frequenties) en de combinatiebanden (som of verschil van de fundamentele frequenties).

Voor een tweeatomige molecule wordt een trilling bepaald door de formule

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{red}}}} \quad \text{waarin}$$

f = frequentie

k = krachtsconstante van de binding

m_{red} = gereduceerde massa of

$$\frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

Een valentietrilling van een tweeatomige molecule kan enkel beïnvloed worden door de krachtsconstante, die op haar beurt kan beïnvloed worden door b.v. de fase waarin de molecule zich bevindt (gasvormig, vloeibaar, vast, in verdunde of geconcentreerde oplossing).

Men is dus verplicht rekening te houden met deze invloeden: er is een kracht k' waarmee de bindingsconstante k vermeerderd of vermindert. De formule wordt

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k \pm k'}{m_{\text{red}}}}$$

Bij meeratomige moleculen is de toestand veel ingewikkelder: daar kan de frequentie van een trilling van een identische tweeatomige groep sterk veranderen naargelang deze groep zich in een andere molecule bevindt; voor de C = O valentietrilling

b.v. heeft het golfgetal de volgende waarden:

Acyclische ketonen	1725 - 1700 cm^{-1}
Aryl ketonen	1700 - 1680 cm^{-1}
Verzadigde alifatische zuren (dimeer)	1725 - 1700 cm^{-1}
Verzadigde alifatische esters	1750 - 1735 cm^{-1}

Echter niet alleen de onmiddellijk omringende atomen spelen een grote rol, maar ook de kristalvorm kan een spectrum zeer sterk beïnvloeden: dit wordt zeer duidelijk aangetoond door de spectra van de alfa en beta vormen van de koper-ftalocyaninen (59).

Uit de formule voor tweeatomige moleculen wordt voor een bepaalde trilling tussen twee atomen A en B tevens afgeleid dat bij uitwisseling van het atoom B voor een zwaarder atoom, een verschuiving zal optreden van het golfgetal naar lagere waarden:

C - F	1400 - 1000 cm^{-1}
C - Cl	800 - 600 cm^{-1}
C - Br	600 - 500 cm^{-1}
C - I	\pm 500 cm^{-1}

Uit het voorgaande kunnen we afleiden dat het spectrum zeer waardevolle inlichtingen kan geven betreffende de structuur van een bepaald produkt en nog meer betreffende de beïnvloeding van twee componenten die met elkaar in contact werden gebracht: wanneer het infrarood spectrum van een mengsel van verschillende componenten opgenomen wordt zal uit dit spectrum onmiddellijk blijken of de componenten van het mengsel met elkaar reageerden, mekaar beïnvloeden of volledig onafhankelijk naast mekaar blijven bestaan. In het laatste geval zal het spectrum volledig additief zijn d.w.z. de absorptiebanden van beide componenten zullen allen terug gevonden worden in het spectrum van het mengsel. Anderzijds kan men dus ook besluiten, wanneer de additiviteitsregel niet geldt, dat de componenten van het mengsel niet onafhankelijk naast mekaar bleven bestaan.

Het is daarom van belang zoveel mogelijk trillingen te kennen van de verschillende componenten die in de klatraatvorming een rol spelen. Daaraan zijn de volgende bladzijden gewijd.

B. Theoretische studie van de trillingsvormen in aromatische produkten.

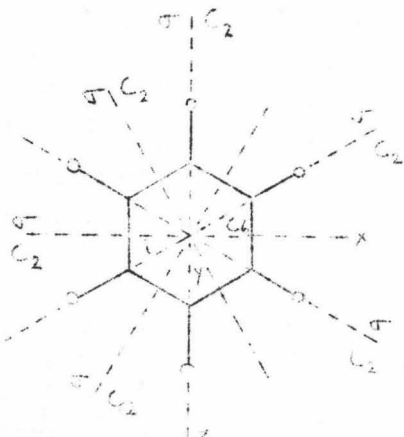
Teneinde bij de verdere bespreking volledig gebruik te kunnen maken van de symmetrieeigenschappen van de verschillende trillingen, zou het zeer nuttig zijn een meer theoretisch overzicht te geven van de verschillende trillingsvormen die kunnen optreden in aromatische kernen. Hiervoor worden vooraf enkele begrippen en bepalingen vastgelegd die bij de verdere ontwikkeling van het probleem onmisbaar zijn.

Wanneer de trillingen van een ingewikkelde molecule, zoals een gesubstitueerde aromatische kern, bestudeerd worden, worden de substituenten als punten beschouwd. De starre molecule bezit verschillende symmetrieeigenschappen die aanleiding geven tot een bepaalde symmetrieklasse (11). Deze starre molecule is echter slechts een evenwichtstoestand waarrond de trillingen optreden. Het aantal fundamentele trillingen stemt overeen met het aantal vrijheidsgraden van de molecule, waarbij de substituent van de aromatische kern als één atoom beschouwd wordt.

De trillingen worden onderverdeeld in verschillende klassen, die met bepaalde symbolen aangeduid worden, naargelang de symmetrieeigenschappen van de trilling ten opzichte van de essentiële symmetrieelementen van de molecule. Onder essentiële symmetrieelementen verstaat men diegene die noodzakelijkerwijze een ander symmetrieelement doen ontstaan; zo is een tweetallige symmetrieas het gevolg van twee symmetrievlakken die loodrecht op elkaar staan en een symmetriecentrum het gevolg van drie symmetrievlakken die loodrecht op elkaar staan. Het aantal trillingen in elke van deze symmetrieklassen is berekend geworden en werd in tabellen bijeen gebracht (55).

In het kort worden hierna enkele speciale gevallen besproken van aromatische produkten die in de loop van het onderzoek voorkomen.

1) Benzeen.



Volgens de moderne valentie-theorie zijn al de C - C bindingen van benzeen gelijkwaardig; benzeen bezit dus een zestallige draaias. Daarbij komen nog

- 1 symmetriecentrum
- 6 tweetallige draaiassen
- 7 symmetrievlakken

Benzeen behoort dus tot de symmetrieklasse D_{6h} .

HERZBERG (55) geeft aan hoeveel trillingen er in de verschillende symmetrieklassen bestaan. Voor de klasse D_{6h} is dit

2 A_{1g}	0 A_{1u}	1 A_{2g}	1 A_{2u}	0 B_{1g}	2 B_{1u}
2 B_{2g}	2 B_{2u}	1 E_{1g}	3 E_{1u}	4 E_{2g}	2 E_{2u}

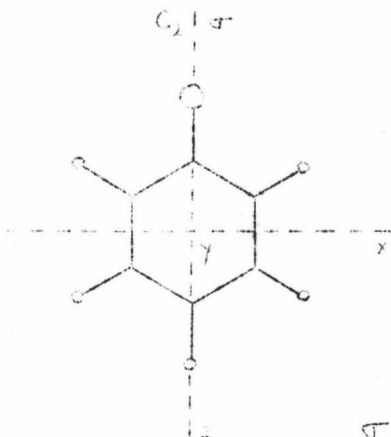
Er zijn dus 20 fundamentele absorptiebanden: 10 niet gedegeneerde en 10 ontaarde. Hiervan zijn er slechts vier infrarood actief waarvan een niet en drie wel gedegeneerde.

A duidt de trillingen aan die symmetrisch of antisymmetrisch zijn ten opzichte van de symmetrievlakken en dus symmetrisch ten opzichte van de hoogstwaardige symmetrieas. B daarentegen duidt trillingen aan die slechts symmetrisch zijn ten opzichte van 1 symmetrievlak en antisymmetrisch ten opzichte van andere en daardoor antisymmetrisch ten opzichte van de symmetrieas. 1 en 2 duiden respectievelijk de trillingen aan die symmetrisch of antisymmetrisch zijn ten opzichte van het vlak van de molecule (σ_{xz}). g duidt de trillingen aan die symmetrisch zijn ten opzichte van het symmetriecentrum terwijl u de antisymmetrische trillingen aangeeft. E zijn de ontaarde trillingen:

hierbij hebben verschillende trillingen dezelfde frequentie.

2) Monogesubstitueerde aromatische kernen.

Als symmetrielementen worden hier onderscheiden:



2 symmetrievlakken

1 tweetallige draaias

Dit zijn de kenmerken van de symmetrieklasse C_{2v} . Het aantal trillingen in de verschillende symmetrieklassen is

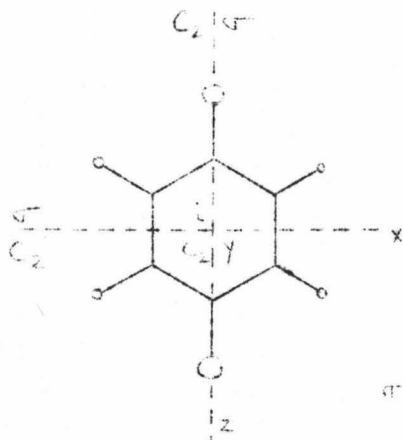
11 A_1 10 B_1

3 A_2 6 B_2

Vermits de klasse A_2 inactief is in het infrarood worden voor de monogesubstitueerde aromatische verbindingen 27 fundamentele frequenties teruggevonden.

3) Para-gesubstitueerde aromatische structuren.

a) Twee identische substituenten.



Als symmetrieeigenschappen worden hier gevonden

3 symmetrievlakken

3 tweetallige draaiassen

1 symmetriecentrum

hetgeen overeenstemt met de symmetrieklasse D_{2h} of V_h . Het aantal trillingen in de verschillende symmetrieklassen is

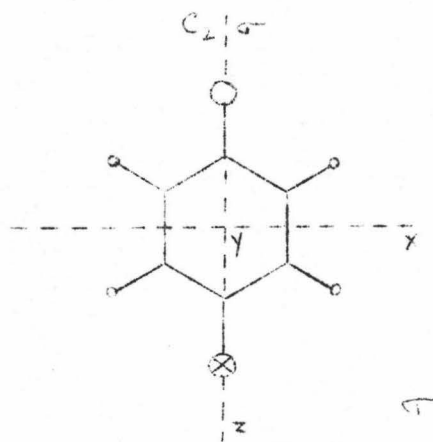
6 A_g 5 B_{1g} 1 B_{2g} 3 B_{3g} 2 A_u 3 B_{1u} 5 B_{2u} 5 B_{3u}

De classificatie A , B_1 , B_2 , B_3 wordt gebruikt als niet kan uitgemaakt worden welke symmetrieas de bijzonderste is.

Vermits alleen de klassen B_{1u} , B_{2u} en B_{3u} trillingen vertegenwoordigen die zichtbare absorptiebanden geven in het infrarood licht worden 13 fundamentele trillingen teruggevonden in

het spectrum van deze produkten.

b) Twee verschillende substituenten.



Deze moleculesoort behoort tot de symmetrieklasse C_{2v} vermits de volgende symmetrieeigenschappen gevonden worden:

2 symmetrievlakken

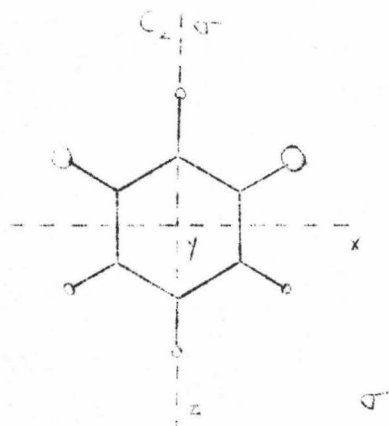
1 tweetallige symmetrieas

Het aantal fundamentele trillingen in de verschillende klassen bedraagt

11 A_1 3 A_2 10 B_1 6 B_2

De klasse A_2 is inactief in het infrarood zodat 27 fundamentele trillingen gevonden worden.

4) Meta-gesubstitueerde aromatische structuren (met twee identische substituenten).



Deze moleculesoort behoort tot de symmetrieklasse C_{2v} met als symmetrieeigenschappen

2 symmetrievlakken

1 tweetallige symmetrieas

In de verschillende symmetrieklassen zijn de volgende fundamentele trillingen te vinden:

11 A_1 3 A_2 10 B_1 6 B_2

De klasse A_2 is inactief in het infrarood licht zodat 27 fundamentele trillingen moeten gevonden worden.

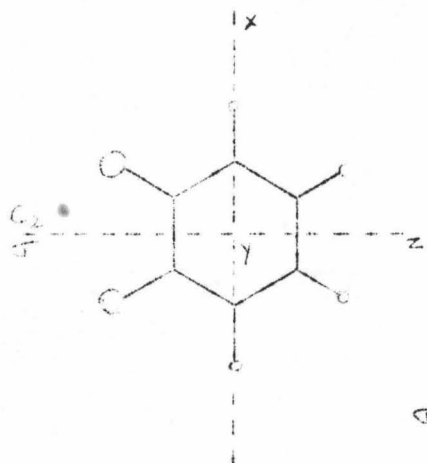
5) Ortho-gesubstitueerde aromatische structuren (met twee identische substituenten).

Vermits in deze moleculesoort

2 symmetrievlakken en

1 tweetallige symmetrieas

gevonden worden behoort deze tot de symmetrieklasse C_{2v} .



In de verschillende symmetrieklassen bestaat het volgende aantal trillingen

$$11 A_1 \quad 5 A_2 \quad 10 B_1 \quad 4 B_2$$

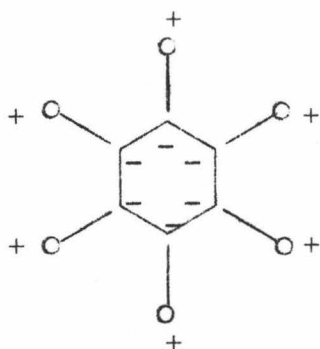
In het infrarood spectrum moeten hiervan 25 fundamentele absorpties teruggevonden worden vermits de klasse A_2 inactief is.

In de hierna volgende figuur 3 werden de trillingen voorgesteld die voor de verdere studie van bijzonder belang zijn. Deze trillingen zijn de C - H vervormingstrillingen uit het vlak van de aromatische ring. Deze trillingen doen de zogenaamde "umbrella" band (γ C - H) ontstaan die zeer karakteristiek is voor het bepalen van de substitutieaard van de aromatische kern. Op deze tekening werd aangeduid

- de symmetrieklasse van de trilling
- het spectraal domein waarin de overeenkomende absorptieband zal te vinden zijn.

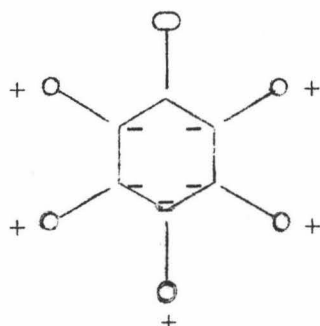
Het zijn tevens deze trillingen die de absorptiebanden met de hoogste intensiteit doen ontstaan. Deze absorptiebanden zullen daarom de meest interessante inlichtingen geven.

Benzeen



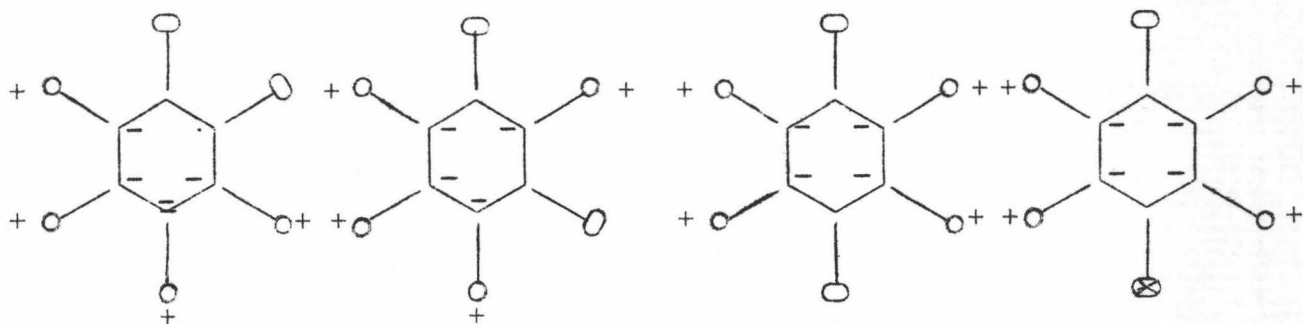
A_{2u}
 671 cm^{-1}

Monogesubstitueerde aromatische kernen



B_2
 $\pm 751 \text{ cm}^{-1}$

Digesubstitueerde aromatische kernen.



B_2
 $\pm 751 \text{ cm}^{-1}$

B_2
 $\pm 782 \text{ cm}^{-1}$

B_{1u}
 $\pm 817 \text{ cm}^{-1}$

B_2
 $\pm 817 \text{ cm}^{-1}$

FIG. 3

C - H VERVORMINGSTRILLINGEN UIT HET VLAK VAN DE AROMATIGSCHE RING.

E X P E R I M E N T E E L G E D E E L T E .

1. Opname van de spectra.

Het apparaat waarop de spectra opgenomen werden is een Perkin-Elmer 21; dit is een tweestraaltoestel werkend volgens het optisch-nul principe. Het spectraal gebied is van 2 tot 15,5 microns (5000 tot 645 cm^{-1}). De spectra werden opgenomen lineair in golflengte.

De Nernst-bron 1 wordt elektrisch gestart aangezien zij een negatieve weerstandscoefficient heeft. De stroomsterkte die de temperatuur van de staaf op ongeveer $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ behoudt is 0,3 A. De stralengang verloopt volgens fig. 4. De monochromator is van het type Littrow. De spleetbreedte, die de resolutie bepaalt, wordt automatisch geregeld in functie van de golflengte waardoor een optimale verhouding tussen de resolutie enerzijds en de energie van het signaal en het ruisniveau anderzijds bekomen wordt. Het prisma 6 bestaat uit natriumchloride en is gelijkzijdig. Het draaien van de Littrow-spiegel 7 doet het volledig spectrum voorbij de uitgangsspleet van de monochromator verlopen. De golflengte werd juist ingesteld met behulp van de golflengten van CO_2 , H_2O en polystyreen. De reproduceerbaarheid van de golflengte is 0,02 micron, hetgeen overeenstemt met 22 cm^{-1} rond 3μ (3333 cm^{-1}), 6 cm^{-1} rond 6μ (1667 cm^{-1}) en 2 cm^{-1} rond 10μ (1000 cm^{-1}). Als detector heeft men in dit apparaat een thermokoppel 9 ingebouwd.

Wanneer verschil in lichtintensiteit optreedt tussen de beide stralenbundels, ontvangt de detector een wisselstroomsignaal aangezien hij, als gevolg van de draaiende spiegel 4, elke stralengang afzonderlijk en beurtelings ontvangt. Dit wisselstroomsignaal is gemakkelijk elektronisch te versterken. Deze opstelling heeft als voornaamste gevolg dat de eigenabsorp-

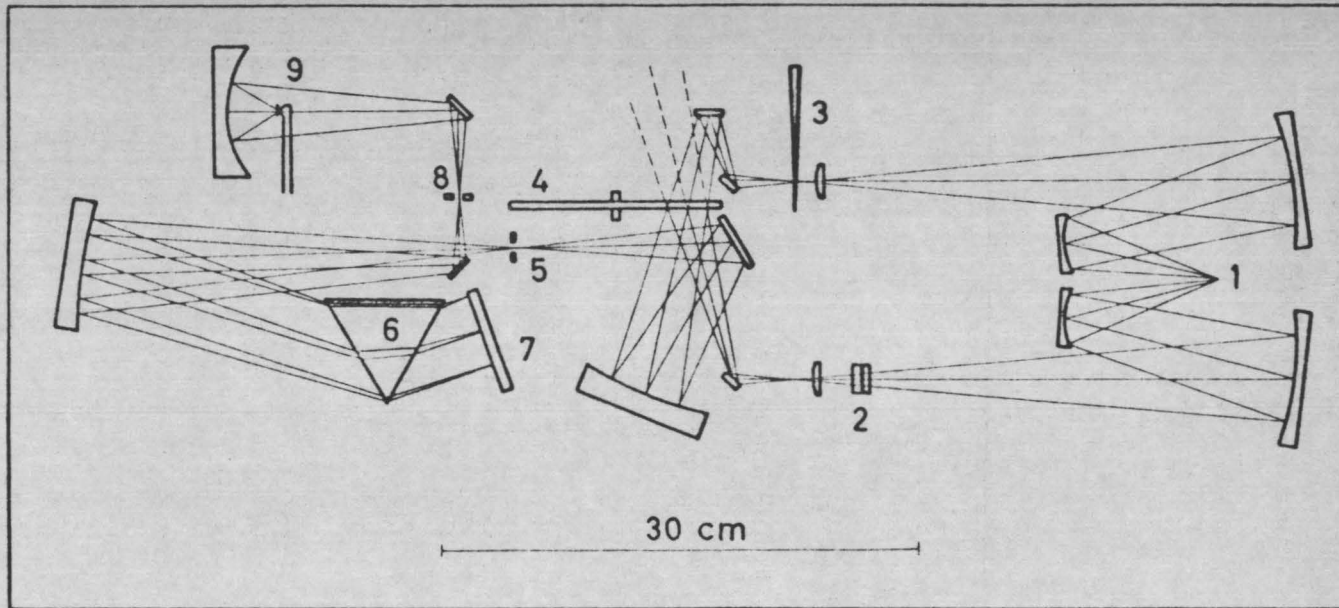


FIG. 4

OPTIEK VAN DE PERKIN-ELMER 21 SPEKTROGRAAF

- | | |
|---|-------------------------|
| 1 | NERNST |
| 2 | TE ONTLEDEN MONSTER |
| 3 | KOMPENSATIEWIG |
| 4 | DRAAIENDE SEKTORSPIEGEL |
| 5 | INGANGSSPLEET |
| 6 | NaCl PRISMA |
| 7 | LITTROW SPIEGEL |
| 8 | UITGANGSSPLEET |
| 9 | DETEKTOR (TERMOKOPPEL) |

ties van lucht, te wijten aan CO_2 en waterdamp, gecompenseerd worden: de samenstelling van de lucht is immers voor beide stralengangen identisch zodat geen verschil in lichtintensiteit tussen beide stralenbundels optreedt. Hierdoor bekomt men een volkomen vlakke basislijn. Via de versterking wordt de optische kam 3 aangedreven tot wanneer de intensiteit van beide stralengangen terug identisch is. De pen van het schrijftoestel is aan deze kam gekoppeld en registreert alzo het spectrum. De snelheid van opname kan tussen bepaalde grenzen continu geregeld worden. Ze werd ingesteld op ongeveer 1 min. per micron. Een automatische snelheidsdemping treedt op bij het registreren van sterke absorptiebanden. Ook de abscis-schaal kan veranderd worden; deze werd ingesteld op 5 cm per micron.

De spectra van de aminen werden opgenomen met het produkt tussen twee NaCl platen; de filmdikte is ongeveer 25μ . Deze filmdikte wordt bepaald door een gecalibreerde loden ring. De complexen daarentegen werden gemengd met nujol (paraffinische olie die enkel absorbeert bij $3,4 \mu$ - $6,9 \mu$ - $7,3 \mu$ en $13,9 \mu$) in een agaadmortier en zeer intens fijngestampt tot een dikke homogene brij, teneinde het Christianseneffect te vermijden. Dezelfde techniek werd toegepast voor de klatraten. Hierbij moest men echter opletten voor ontbinding, daarom kon men het Christianseneffect niet vermijden. Van de klatraten werd eerst de opname van 11μ (910 cm^{-1}) tot $15,5 \mu$ (645 cm^{-1}) gemaakt, dit wegens de korte tijd waarin de meeste klatraten in de nujol-pasta stabiel zijn. Deze vastgestelde instabiliteit van de klatraten verhinderde een vergelijkende studie van de intensiteiten van de verschillende absorptiebanden. Complexen noch klatraten konden opgenomen worden in KBr "pellets", techniek die tegenwoordig algemeen voor vaste produkten aangewend wordt. Kleine verschillen werden waargenomen ten opzichte van het spectrum in nujol-pasta, vooral ontdubbeling van absorptiebanden, terwijl natuurlijk ook, ingeval van klatraten, een gedeelte van het

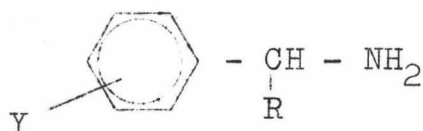
geklatrateerd produkt uit het kristalrooster verdwijnt aangezien bij deze techniek het mengsel KBr-produkt in het luchtledige samengeperst wordt tot een doorschijnend plaatje.

2. Bereidingen.

Het uitgebreid onderzoek naar de klatraterende eigenschappen van de complexen van Werner uitgevoerd door DE RADZITZKY en medewerkers (26) (27) (28) (29) heeft ons toegelaten een studie te maken van de infrarood spectra van de aminen, complexen met twee of vier base-moleculen en de klatraten.

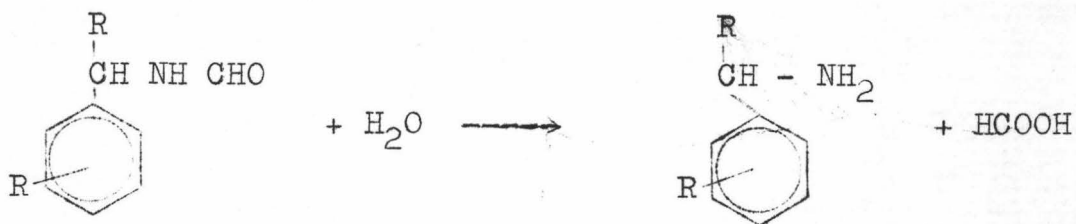
- Bereiding van de aminen.

De aminen in de bestudeerde klatraten zijn van het type



waarin R een alkylgroep is of een waterstofatoom terwijl Y zowel op de ortho, meta of para plaats kan staan ten opzichte van de ethylamine-groep en tevens van verschillende natuur kan zijn (waterstofatoom, alkylgroepen, halogenen, nitrogroep, fenylgroep ...). Voor monogesubstitueerde aminen moet R een alkylgroep zijn: benzylamine geeft geen klatraten. De bereiding werd besproken door DE ROOCKER en DE RADZITZKY (30) (31). De meeste van deze aminen werden bereid door een gewijzigde Leuckart reactie (77) tussen een keton en ammoniumformiaat. De Leuckart reactie berust op een reductieve alkylering van NH_3 of primaire of secondaire aminen door een aldehyde of keton. Het reactieschema is





- Bereiding van de Werner complexen.

De oplossing van $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ wordt bereid uitgaande van $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en KSCN . Hierna wordt eerst heptaan toegevoegd en onder roeren het amine (licht in overmaat). Na korte tijd slaat het complex neer. De hoeveelheid amine bepaalt het complex dat men zal bekomen: dit met twee basemoleculen of dit met vier basemoleculen. Voor details verwijzen we naar DE RADZITZKY en HANOTIER (26) (27) (28) (29).

- Bereiding van de klatraten.

Verschillende technieken kunnen gebruikt worden:

1) Contact of suspensie-proces.

Het vooraf gevormd complex met vier base-moleculen wordt in contact gebracht met de te klatrateren stof in heptaanoplossing. Deze techniek werd gebruikt door SCHAEFFER (97).

Met deze methode was men tamelijk beperkt: men stelde vast dat wanneer de te klatrateren stoffen aanwezig waren tijdens de vorming van het complex, een veel groter aantal scheidingen uitgevoerd konden worden. Dit werd toegepast in de volgende technieken:

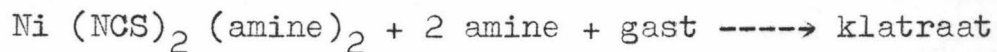
2) Titratiemethode.

Hierbij titreert men een waterige oplossing van $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ met het amine, opgelost in het te klatrateren mengsel. Men zou zich kunnen voorstellen dat de openingen in het kristalrooster niet kunnen bezet worden door diffusie van de moleculen, terwijl met deze methode de kooi als het ware rond de aromatische producten gebouwd wordt.

3) Toevoegen van amine.

Het grote nadeel van de titratiemethode was de aanwezigheid van water. Dit vormt immers coördinatiecomplexen met het Ni-ion

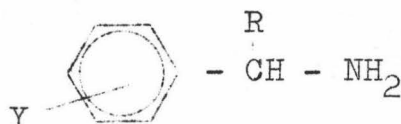
terwijl de complexen ontbonden worden met vorming van $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Daarom werd aan de suspensie van het complex met twee basemoleculen in het te klatrateren mengsel vrij amine toegevoegd waardoor de volgende reactie plaats grijpt:



Voor details en voorbeelden wordt eveneens verwezen naar de publicaties van DE RADZITZKY en HANOTIER (26) (27) (28) (29) (30).

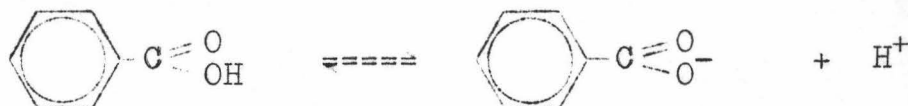
S T U D I E V A N D E A B S O R P T I E S P E C T R A
V A N D E A M I N E N .

De algemene vorm van de aminen die nieuwe klatraten gaven was



Een studie van de verschillende mogelijkheden werd uitgevoerd door HANOTIER (51). De spectra van de meeste van deze aminen werden gepubliceerd (63) (64), maar enkele hiervan verdienen toch onze bijzondere aandacht daar zij als basis dienen in dit werk: α -methylbenzylamine, para-methyl- α -methylbenzylamine en para-broom- α -methylbenzylamine. In de loop van deze studie zullen respectievelijk de volgende afkortingen gebruikt worden: α -MeB, p-Me- α -MeB en p-Br- α -MeB.

α -MeB is het eenvoudigste amine uit de reeks van nieuwe aminen waarvan de Werner-complexen klatraten geven. Hierbij namen we p-Me- α -MeB en p-Br- α -MeB omdat deze beide aminen een substituent dragen op de para-plaats ten opzichte van de ethylaminegroep. Die beide substituenten nemen ongeveer hetzelfde volume in terwijl hun elektronische eigenschappen volledig verschillen: de methylgroep is immers elektronendonor terwijl het broomatom elektronenacceptor is. De constante van Hammett σ staat in verband met de invloed van een substituent op de elektronische eigenschappen van de kern. De bepaling van deze constante berust op de invloed die een substituent heeft op de ionisatie van benzoëzuur



met een evenwichtsconstante K_0 . Het invoeren van een substituent in para of meta plaats van de carbonylgroep zal deze evenwichtsconstante beïnvloeden: de waarde van K kan groter of kleiner

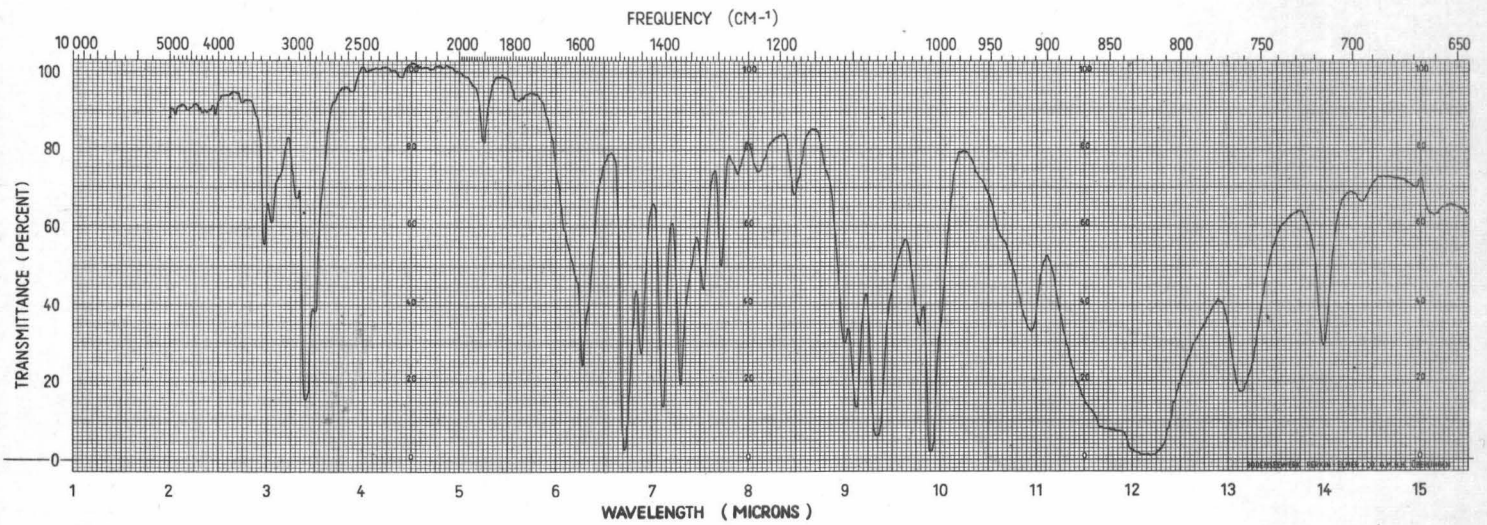
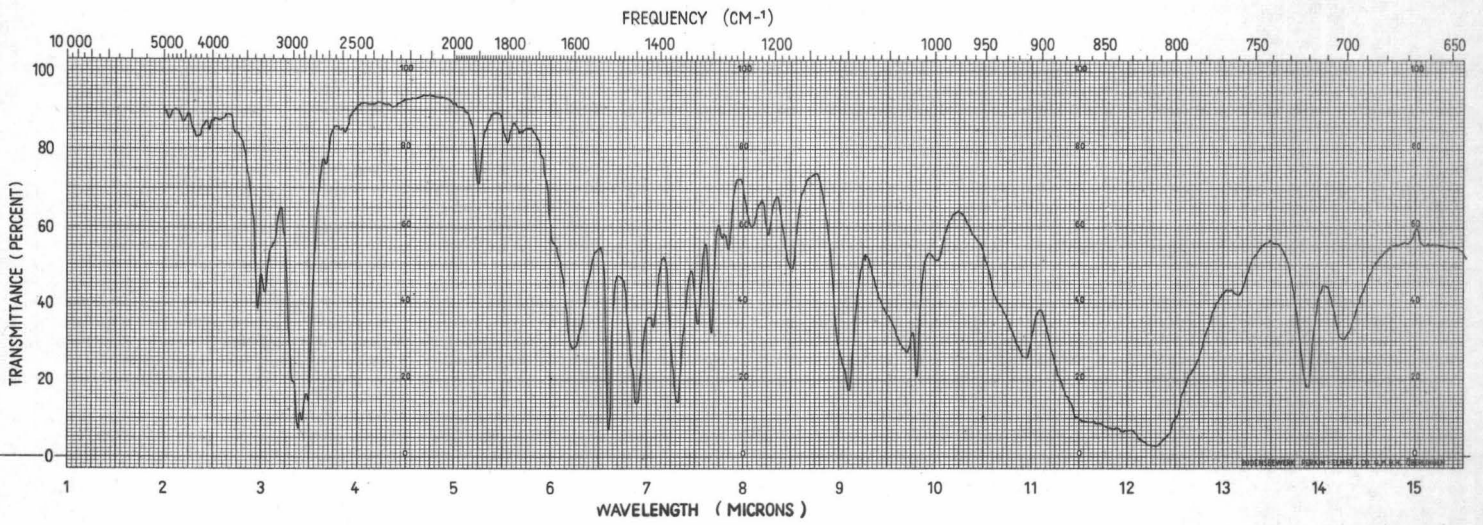
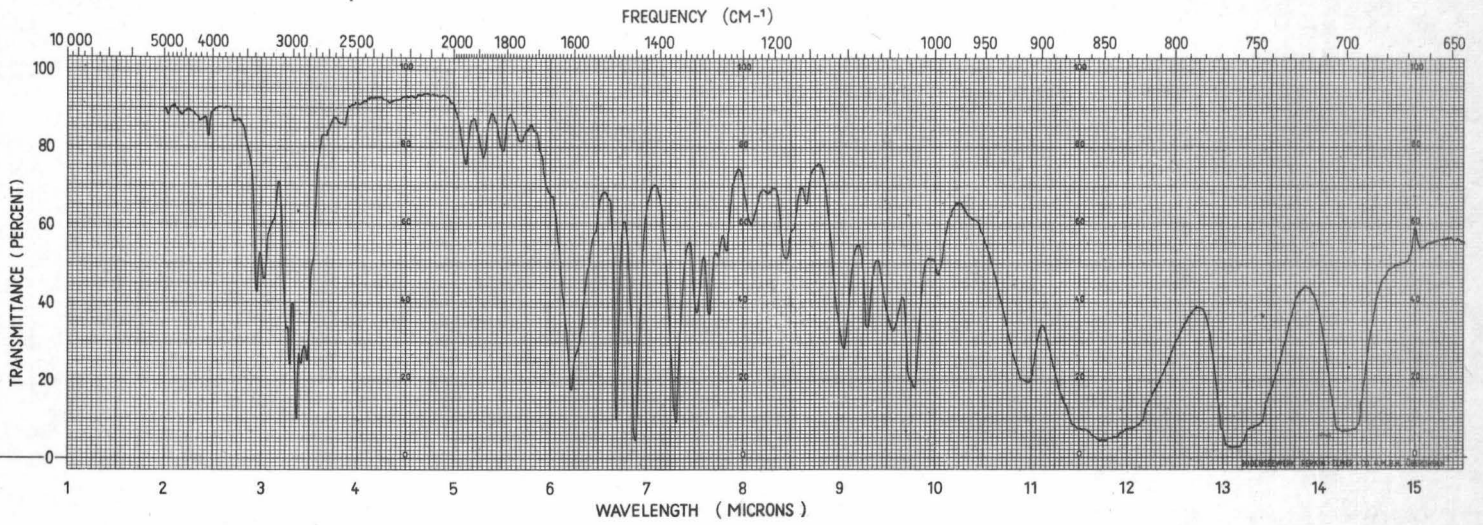


Fig.5

worden dan K_o naargelang de substituent een elektronendonor of elektronenacceptor is. De constante van Hammett, bepaald als $\sigma = \log K_o / K$ is positief indien de substituent een elektronenacceptor is en negatief in het omgekeerde geval. Alhoewel theoretisch bepaald op benzoëzuurderivaten geeft deze constante echter een algemene kijk op de reactiviteit van substituenten op para of meta plaats van een bepaalde groep. Voor een substituent op de ortho-plaats komt de sterische hindering bijkomstige invloeden uitoefenen. Naargelang de substitutie spreekt men van σ_p of σ_m ; de substituent staat dan respectievelijk op de para of de meta plaats.

De constante van Hammett σ_p is voor beide substituenten (72)

methyl	- 0,170
H	0
broom	+ 0,232

De keuze van deze drie aminen zou het mogelijk moeten maken zowel de invloed van het volume als van de elektronische structuur op de klatraatvorming te onderzoeken.

De absorptiebanden die voorkomen in de spectra van de drie genoemde aminen (fig. 5) worden hier in het kort besproken.

1) De N-H valentietrilling.

In het spectraal gebied rond 3300 cm^{-1} worden in alle primaire aminen twee specifieke banden gevonden met nagenoeg dezelfde intensiteit. De eerste ($3390\text{-}3344 \text{ cm}^{-1}$) is het gevolg van de antisymmetrische trilling terwijl de tweede ontstaan is als gevolg van de symmetrische ($3300\text{-}3257 \text{ cm}^{-1}$). De schematische voorstelling van beide trillingen is gegeven in fig. 2.

BELLAMY en WILLIAMS (9) stelden een vergelijking op waardoor de symmetrische (λ_s) uit de antisymmetrische (λ_a) trilling kon afgeleid worden:

$$\lambda_s = 345,5 + 0,876 \lambda_a$$

Deze vergelijking gaat op voor aminen in verdunde oplossingen waardoor de NH_2 - groepen vrij zijn en ook wanneer de beide N-H gedeelten op gelijke manier gebonden zijn.

In tabel I werd de formule toegepast op de absorptiebanden van de zuivere aminen. De waarden zijn bekomen op het hierboven beschreven toestel, de Perkin Elmer 21. Aangezien een verschil van $0,01 \mu$ in dit gebied overeenkomt met 11 cm^{-1} is de meetnauwkeurigheid niet ideaal.

Tabel I

De NH valentietrillingen van de zuivere aminen.

	λ_a gevonden	λ_s gevonden	λ_s berekend
α -MeB	3384 cm^{-1}	3300 cm^{-1}	3310 cm^{-1}
p-Me- α -MeB	3367 cm^{-1}	3289 cm^{-1}	3295 cm^{-1}
p-Br- α -MeB	3356 cm^{-1}	3279 cm^{-1}	3285 cm^{-1}

De overeenkomst tussen de gevonden en de berekende λ_s wijst er op dat de beide N-H gedeelten ... op gelijkwaardige manier gebonden zijn ofwel dat er geen waterstofbrugvorming optreedt.

Hetgeen ons ook interesseert is de bindingshoek H-N-H.

Deze kan berekend worden volgens de methode van MASON (70)

$$4 \pi^2 \nu_s'^2 c^2 = k \left(\frac{1}{m_H} + \frac{1 + \cos \theta}{m_N} \right)$$

$$4 \pi^2 \nu_a'^2 c^2 = k \left(\frac{1}{m_H} + \frac{1 - \cos \theta}{m_N} \right)$$

waarin

θ = H-N-H bindingshoek

k = N-H stretching bindingsconstante

ν_s' = symmetrische stretching frequentie in cm^{-1}

ν_a' = antisymmetrische stretching frequentie in cm^{-1}

m_H = de massa van het waterstofatoom

m_N = de massa van het stikstofatoom

c = lichtsnelheid

Uit deze vergelijkingen wordt afgeleid dat

$$\frac{\sqrt{s}^2}{\sqrt{a}^2} = \frac{\frac{1}{m_H} + \frac{1 + \cos \theta}{m_N}}{\frac{1}{m_H} + \frac{1 - \cos \theta}{m_N}}$$

$$\frac{\sqrt{s}^2}{m_H} + \frac{\sqrt{s}^2}{m_N} - \frac{\sqrt{s}^2 \cdot \cos \theta}{m_N} = \frac{\sqrt{a}^2}{m_H} + \frac{\sqrt{a}^2}{m_N} + \frac{\sqrt{a}^2 \cdot \cos \theta}{m_N}$$

$$\frac{\sqrt{s}^2}{m_H} + \frac{\sqrt{s}^2}{m_N} - \frac{\sqrt{s}^2}{m_H} - \frac{\sqrt{s}^2}{m_N} = \frac{\cos \theta (\sqrt{a}^2 + \sqrt{s}^2)}{m_N}$$

$$\cos \theta = \frac{\frac{\sqrt{s}^2}{m_H} + \frac{\sqrt{s}^2}{m_N} - \frac{\sqrt{a}^2}{m_H} - \frac{\sqrt{a}^2}{m_N}}{\frac{\sqrt{a}^2 + \sqrt{s}^2}{m_N}}$$

Vermits $m_N = \frac{14,008 \cdot m_H}{1,008}$ wordt dit

$$\cos \theta = \frac{\frac{\sqrt{s}^2}{m_H} + \frac{\sqrt{s}^2 \cdot 1,008}{14,008 \cdot m_H} - \frac{\sqrt{a}^2}{m_H} - \frac{\sqrt{a}^2 \cdot 1,008}{14,008 \cdot m_H}}{\frac{(\sqrt{a}^2 + \sqrt{s}^2) \cdot 1,008}{14,008 \cdot m_H}}$$

$$\cos \theta = \frac{\sqrt{s}^2 + 0,07196 \sqrt{s}^2 - \sqrt{a}^2 - 0,07196 \sqrt{a}^2}{0,07196 (\sqrt{a}^2 + \sqrt{s}^2)}$$

Dit geeft voor

\angle -MeB	111° 1'
p-Me- α -MeB	110° 34'
p-Br- α -MeB	110° 46'

Al deze theoretische beschouwingen hebben slechts zin voor zover de algemeen geldende theorie aangaande de NH stretching frequenties

juist is: de twee waargenomen banden rond 3333 cm^{-1} zijn ontstaan uit de antisymmetrische en de symmetrische N-H stretching frequenties.

Aan deze algemeen aangenomen theorie wordt nochtans getwijfeld door WOLFF (107). Volgens deze auteur worden voor methyamine onder hoog scheidingsvermogen (Lijf prisma) 4 absorptiebanden waargenomen:

- 3400 cm^{-1} antisymmetrische N-H stretching
- 3340 cm^{-1} symmetrische N-H stretching (monomere vorm)
- 3290 cm^{-1} symmetrische N-H stretching (cyclisch condensaat)
- 3200 cm^{-1} symmetrische N-H stretching (lineair condensaat)

De twee meest intense banden zijn deze van 3400 cm^{-1} en 3290 cm^{-1} . Dit zijn juist de banden die waargenomen worden in de spectra van de bestudeerde aminen. De symmetrische N-H stretching zou dus in werkelijkheid niet deze zijn van de monomere vorm, maar deze van een intermoleculair gebonden condensaat. De symmetrische N-H stretching kan enkel waargenomen worden in zeer verdunde oplossingen.

Bij nauwkeurig toezien kan langs de lage frequentiezijde (ongeveer 3200 cm^{-1}) een buiging waargenomen worden in de spectra. Deze kan overeen stemmen met de tweede N-H stretching frequentie van een gecondenseerde vorm. LEBAS, GARRIGOU-LAGRANGE en JOSIEN (60) vermelden dat deze band de overtoon zou zijn van de N-H vervormingstrilling gevonden rond 1620 cm^{-1} . De band gevonden nabij 3200 cm^{-1} is geen overtoon volgens WOLFF (107).

Om dit probleem te belichten schein het noodzakelijk de spectra van de aminen in oplossing bij verschillende concentraties te bestuderen. Bij verder gaande verdunning werd steeds een cel met grotere dikte genomen terwijl gecompenseerd werd in de referentiestraal voor het oplosmiddel met een cel met regelbare dikte. Hierbij werd een moeilijkheid ontroet: ondanks het gebruik van koolstoftetrachloride gedroogd en ontgast met behulp van het apparaat van SCHUPP en MECKE (98) vormde zich een neerslag dat bleek het chloorhydraat van het amine te zijn.

Waarschijnlijk is dit te wijten aan een fotochemische reactie (108). Een andere moeilijkheid is het niet optimale scheidingsvermogen van de Perkin-Elmer 21 uitgerust met een NaCl prisma in dit spectraal gebied, zodat de waargenomen frequenties niet als volledig juist mogen aangenomen worden. In tabel II zijn de bekomen waarden weergegeven in cm^{-1} . De spectra toonden aan dat de band nabij 3200 cm^{-1} vermindert in intensiteit bij verdunning. Dit is een aanwijzing dat deze band niet het gevolg is van de overtoon van de NH_2 - vervormingstrilling nabij 1600 cm^{-1} .

Tabel II

De stretching frequenties voor en na verdunning

	onverdund	0,025 M
α -MeB	3384	3407
	3300	3333
p-Me- α -MeB	3367	3401
	3289	3328
p-Br- α -MeB	3356	3390
	3279	3317

Beide absorptiebanden, de antisymmetrische en de symmetrische N-H stretching frequentie, verschuiven bij verdunning naar hogere frequenties. Dit is in tegenspraak met de vaststellingen van WOLFF(107) voor methylamine; de antisymmetrische NH-valentietrilling is daar zeer stabiel wat betreft het golfgetal. Er moet echter wel aangenomen worden dat de vastgestelde frequenties bij grote verdunning de juiste waarden beter benaderen. De aminen zijn dan volledig vrij, terwijl in zuivere vorm ongetwijfeld waterstofbruggen bestaan.

De berekeningen van de hoekwaarde en de vergelijking van BELLAMY en WILLIAMS (9) moeten dus herhaald worden. In tabel III worden de waarden weergegeven voor beide stretching frequenties in cm^{-1} .

Tabel III

De NH-valentietrillingen van de aminen in verdunde oplossing

	λ_a gevonden	λ_s gevonden	λ_s berekend
χ -MeB	3407	3333	3330
p-Me- χ -MeB	3401	3328	3325
p-Br- χ -MeB	3390	3317	3315

De gevonden waarden komen nog beter overeen met de berekende.

Voor de hoekwaarden worden de volgende waarden bekomen:

χ -MeB	109° 5'
p-Me- χ -MeB	108° 51'
p-Br- χ -MeB	108° 55'

2) De NH_2 - vervormingstrilling.

Over het domein waarin deze absorptie zich uit zijn de meeste auteurs het eens. BELLAMY (8) geeft in zijn referentiewerk als uiterste grenzen 1650 tot 1590 cm^{-1} . Op dezelfde plaats bevindt zich echter ook een karakteristieke absorptieband van de aromatische ring: de C-C stretching frequentie rond 1600 cm^{-1} .

Vermits een vervormingstrilling sterk beïnvloed wordt door bindingen, zijn verschuivingen in dit gebied voor de overeenkomstige absorptieband in de spectra van de complexen te verwachten. Deze verschuivingen zullen later besproken worden.

3) De C-N stretching.

De absorptieband overeenstemmend met deze trilling kan niet aangeduid worden: de intensiteit is waarschijnlijk zeer laag. Daarbij komt dat de bestudeerde aminen noch zuiver aromatisch noch zuiver alifatisch zijn: waarschijnlijk wordt de trilling van de op zichzelf alifatische groep beïnvloed door de nabije aromatische kern zodat de geldende grenzen wellicht te herzien zijn. Voor primaire aromatische aminen geeft BELLAMY (8) het gebied 1340 tot 1250 cm^{-1} aan terwijl voor primaire alifatische de grenswaarden 1220 tot 1042 cm^{-1} gelden met een tweede absorptieband rond 1410 cm^{-1} . Tevens vallen in dit gebied de meer

intense C - H vervormingstrillingen van de ring in het vlak van de ring.

4) De waterstofbrugvorming.

De mogelijkheid tot waterstofbrugvorming is niet denkbeeldig. Volgens FREYMANN (42) zou een interactie zich uiten door verschuivingen van absorptiebanden of zelfs door het ontstaan van volledig nieuwe banden. BELLAMY (8) vermeldt dat de meeste primaire aminen een brede absorptieband vertonen in het gebied van 900 tot 650 cm^{-1} die van vorm en frequentie verandert wanneer we het amine oplossen in een inert oplosmiddel. Hij veronderstelt dat deze band zeer nauw verbonden is met waterstofbrugvorming.

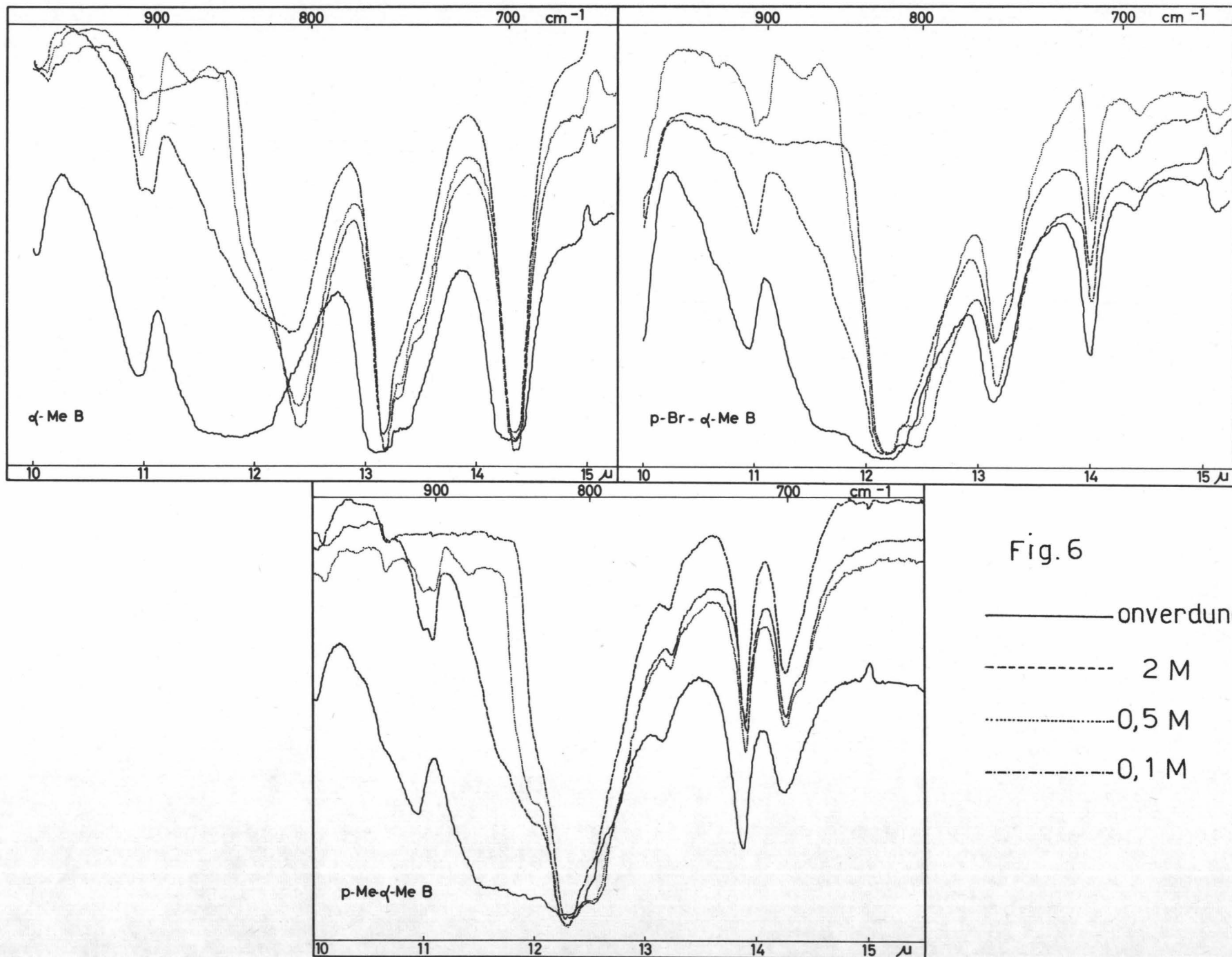
De spectra van de bestudeerde aminen in oplossing in cyclohexaan, tonen zeer duidelijk een evolutie aan (fig. 6).

Voor α -MeB ontstaat bij groter wordende verdunning een absorptieband nabij 806 cm^{-1} terwijl tegelijkertijd de brede absorptieband tussen 870 en 833 cm^{-1} eerst verschuift en verder zelfs totaal verdwijnt. De band van 806 cm^{-1} kan niet uitgelegd worden met één van de fundamentele frequenties van de aromatische ring.

Voor p-Me- α -MeB is de ontwikkeling nagenoeg identisch: bij verdunning verdwijnt de brede band nabij 850 cm^{-1} en er ontstaat op 798 cm^{-1} een nieuwe band.

Bij p-Br- α -MeB ontstaat een nieuwe band (803 cm^{-1}) terwijl de band toegeschreven aan de waterstofbrugvorming verdwijnt (858 cm^{-1}).

Het is merkwaardig dat voor de drie aminen een nieuwe band ontstaat op nagenoeg dezelfde plaats hetgeen een aanwijzing is om deze band niet toe te schrijven aan een fundamentele trilling van de aromatische ring. De trillingen van de aromatische ring zijn in dit spectraal gebied immers zeer verschillend voor monogesubstitueerde en para-gesubstitueerde producten. In het overigens uitstekend overzicht aangaande de waterstofbrugvorming door CANNON (14) is hierover geen enkele aanduiding te vinden.



Het is mogelijk dat deze band ontstaat als gevolg van de NH_2 - rocking frequentie (fig. 2)

5) Trillingen van de aromatische ring.

Zoals vooraf werd vermeld, worden in het infrarood spectrum van een monogesubstitueerde molecule en van een paragesubstitueerde molecule met twee verschillende substituenten 27 fundamentele absorptiebanden, ontstaan als gevolg van trillingen van de aromatische ring, teruggevonden. Hiervan vallen er enkele buiten het bestudeerde gebied van het spectrum ($< 650 \text{ cm}^{-1}$) maar het grootste gedeelte wordt toch teruggevonden in het spectrum van 5000 tot 650 cm^{-1} . Het is ook van belang rekening te houden met de ontaarde trillingen die op hetzelfde golfgetal een absorptieband geven.

Hetgeen voorafging laat toe een bijna volledige interpretatie te maken van de spectra van de drie bestudeerde aminen. De voorgestelde toeschrijvingen werden samengebracht in de tabellen IV, V en VI. Voor sommige absorptiebanden was de toekenning eerder tentatief ofwel omdat er meerdere mogelijkheden waren ofwel omdat men over te weinig gegevens beschikte. Andere absorptiebanden konden niet geïdentificeerd worden; deze zijn echter meestal van kleine intensiteit.

T A B E L IV

Frequenties en mogelijke trillingen van α -methylbenzylamine.

4082	
3384	antisymmetrische NH stretching
3300	symmetrische NH stretching (gecondenseerde vorm)
3067	3030 2967 2924 2874 C - H stretching
1949	1887 1815 1754 overtonen
1608	C - C stretching van de aromatische ring + NH ₂ vervorming
1493	C - C stretching van de aromatische ring
1451	C - C stretching van de aromatische ring + antisymmetrische CH ₃ bending
1368	symmetrische CH ₃ bending
1330	C - C stretching van de aromatische ring of combinatieband (699 + absorptieband uit ver infrarood).
1307	
1290	CH ₂ wagging
1277	
1236	C-H vervorming in het vlak van de ring
1211	
1183	C - H vervorming in het vlak van de ring
1155	C - H vervorming in het vlak van de ring
--	C - N stretching (shoulder)
1105	
1075	CH ₃ rocking of C-H vervorming in het vlak van de ring
1046	
1021	C - H vervorming in het vlak van de ring
997	ring breathing
912	C - H vervorming uit het vlak van de ring
851	waterstofbrugvorming van de aminogroep
769	C - H vervorming uit het vlak van de ring
699	C - C ringvervorming uit het vlak van de ring

T A B E L V

Frequenties en mogelijke trillingen van p-methyl- α -methylbenzylamine.

4065	
3367	antisymmetrische NH stretching
3289	symmetrische NH stretching (gecondenseerde vorm)
3003	2950 2915 2857 C - H stretching
1905	1802 overtonen
1603	C - C stretching van de aromatische ring + NH ₂ vervorming
1513	C - C stretching van de aromatische ring
1449	C - C stretching van de aromatische ring + antisymmetrische CH ₃ bending
1414	
1364	symmetrische CH ₃ bending
1328	
1304	
1284	
1274	
1235	
1211	
1175	C - H vervorming in het vlak van de ring
--	C - N stretching (shoulder)
1099	C - N vervorming in het vlak van de ring
1030	rocking CH ₃
1019	C - H vervorming in het vlak van de ring
998	ring breathing
913	
851	waterstofbrugvorming van de aminogroep
813	C - H vervorming uit het vlak van de ring
760	
720	
702	

T A B E L VI

Frequenties en mogelijke trillingen van p-broom- α -methylbenzylamine.

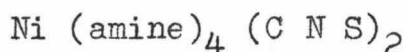
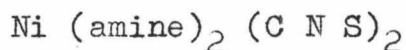
4049	
3356	antisymmetrische NH stretching
3279	symmetrische NH stretching (gecondenseerde vorm)
3021	2941 2857 C - H stretching
1905	1785 overtonen
1592	C - C stretching van de aromatische ring + NH ₂ vervorming
1488	
1451	C - C stretching van de aromatische ring + antisymmetrische CH ₃ bending
1404	
1370	symmetrische CH ₃ bending
1326	
1295	
1267	
1235	
1178	C - H vervorming in het vlak van de ring
1110	C - N stretching
1095	C - H vervorming in het vlak van de ring
1070	
1021	C - H vervorming in het vlak van de ring
1010	ring breathing
913	
851	waterstofbrugvorming van de aminogroep
820	C - H vervorming uit het vlak van de ring
761	
715	
694	
660	C - Br stretching

S T U D I E V A N D E A B S O R P T I E S P E C T R A
V A N D E C O M P L E K S E N

Alhoewel WERNER (105) in 1891 niet beschikte over de gegevens die op dit ogenblik beschikbaar zijn, kon hij toch reeds een vrij volledige uitleg geven aan de ingewikkelde verschijnselen in de komplekse verbindingen. Bij het beschouwen van de eigenschappen van zulke verbindingen kwam het oude valentiebegrip in het gedrang en men moest besluiten tot een nieuwe vorm van binding. Hij nam echter aan dat er gelijkwaardigheid bestaat in de structuur van de verschillende valenties, alhoewel de natuur verschilt. Hij voerde het bestaan in van primaire en secundaire valenties die meestal overeenstemmen met ionische en covalente bindingen.

Volgens WERNER (105) zijn de complexen verbindingen gevormd door vereniging van twee metallische zouten of van een zout en een organische of minerale molecule, en waarin ten gevolge van een gepaste hergroepering van de atomen, atoomgroepen of moleculen alle of een gedeelte van de oorspronkelijke eigenschappen zijn verloren gegaan.

De bestudeerde complexen behoren tot het type dipoolcomplexen: het nikkelatoom oriënteert de neutrale aminemoleculen en trekt ze aan in de coördinatiesfeer, omdat de aminen een sterk dipoolkarakter bezitten. Het nieuwe complex heeft een coördinatiegetal van vier of zes. Ze kunnen voorgesteld worden als



naargelang het complex met twee of met vier base-moleculen beschouwd wordt.

Aangezien de thiocynaatgroep als elektronendonor kan optreden zowel met het stikstofatoom als met het zwavelatoom bestaan er verschillende mogelijkheden. De produkten afgeleid van thiocyaanzuur of isothiocyaanzuur kunnen onderverdeeld worden in vier hoofdgroepen:

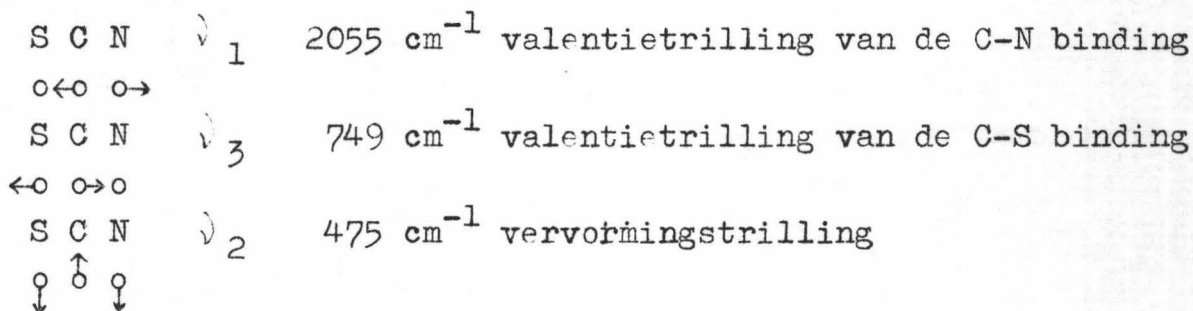
- Ionische verbindingen zoals K S C N (109)
- Thiocyanaatcomplexen waarbij de coördinatiebinding het centraal metaalatom M verbindt met de zwavel van de thiocyanaatgroep

$$M - S C N \quad \text{bv} \quad K_2 Hg (S C N)_4 \quad (109)$$
- Isothiocyanaatcomplexen met een coördinatiebinding metaal M - stikstof: M - N C S

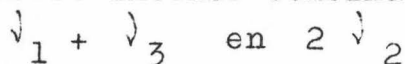
$$\text{bv} \quad K_2 Zn (N C S) \cdot 4 H_2O \quad (57)$$
- De thiocyanaatgroep kan eveneens een brug vormen tussen twee metaalionen: M - S C N - M

$$\text{bv.} \quad - Ag - S C N - Ag - \quad (68)$$

Het infrarood spectrum kan nuttige inlichtingen leveren aangaande de structuur van de thiocyanaatcomplexen. De fundamentele trillingen van het "vrije" S C N⁻ ion zijn volgens TRAMER (100)



De meest intense combinatiebanden zijn



Bij thiocyanaten (M - S C N) is de frequentievermeerdering van $\downarrow_1 = + 50$ tot $+ 70 \text{ cm}^{-1}$ terwijl $\Delta \downarrow_3 = - 20$ tot $- 55 \text{ cm}^{-1}$ is. Bij isothiocyanaten (M - N C S) is de verhoging van \downarrow_1 minder groot ($\Delta \downarrow_1 = + 30$ tot $+ 40 \text{ cm}^{-1}$) terwijl \downarrow_3 toeneemt met $+ 60$ tot $+ 90 \text{ cm}^{-1}$. Brugvorming doet \downarrow_1 vermeerderen met $+ 70$ tot $+ 120 \text{ cm}^{-1}$ en \downarrow_3 verandert van $- 20$ tot $+ 50 \text{ cm}^{-1}$.

Bij zuiver ionische verbindingen zijn er bijna geen wijzigingen.

Andere auteurs kwamen tot overeenkomende besluiten. LIEBER, RAO en RAMACHANDRAN (66) vonden de C \equiv N valentietrilling bij hogere waarden voor organische thiocyanaten (ongeveer 2140 cm^{-1}) dan voor organische isothiocyanaten ($2060 - 2105 \text{ cm}^{-1}$). CHATT en DUNCANSON (16) bestudeerden een reeks thiocyanaatcomplexen

van platina en paladium. Zij besloten dat bij brugvorming de $C \equiv N$ valentietrilling ongeveer 30 tot 80 cm^{-1} hoger ligt voor een terminale S C N groep:

2100 - 2120 cm^{-1} voor terminale S C N groep

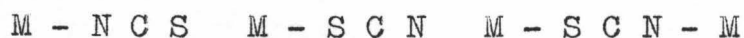
2150 - 2182 cm^{-1} bij brugvorming

Voor cyaniden vonden DOWS, HAIM en WILMARTH (34)

2135 \pm 15 cm^{-1} terminale $C \equiv N$ groep

\pm 2200 cm^{-1} bij brugvorming

Uit al deze vaststellingen wordt de volgende reeks afgeleid wat betreft de plaats van de $C \equiv N$ valentietrilling



Over het algemeen is het echter moeilijk te voorspellen welk de frequentie zal zijn in een coördinatiecomplex, daar het niet alleen van belang is te weten of men te doen heeft met thiocyanaten, isothiocyanaten of met brugvorming, men moet tevens rekening houden met (75)

- het coördinatietal van het complex
- de ruimteschikking van het complex
- de hoek tussen metaal en thiocyanaatgroep
- de valentie van het metaal-ion

Sommige auteurs hechten meer belang aan de C - S valentietrilling. LEWIS, NYHOLM en SMITH (62) vinden deze band rond 700 cm^{-1} voor M - S C N en rond 800 cm^{-1} voor M - N C S verbindingen. TURCO en PECILE (101) geven ongeveer dezelfde grenzen

M - S C N tussen 690 en 720 cm^{-1}

M - N C S tussen 780 en 820 cm^{-1}

De S - C valentietrilling geeft echter een absorptieband met lage intensiteit zodat het praktisch onmogelijk is de plaats van deze band nauwkeurig te bepalen en dus besluiten te trekken aangaande de structuur van het complex.

De trillingen die optreden in coördinatiecomplexen zijn zeer talrijk. Hierbij is bekend dat alle energieovergangen niet continu maar sprongsgewijs zijn: de energie overgangen zijn gequantiseerd. De potentiaalveranderingen uiteten zich in de absorptiespectra en geven daar zeer waardevolle inlichtingen aan-

gaande de moleculaire structuur. Twee vormen van trillingen kunnen en moeten onderscheiden worden: de groepstrillingen en de skelettrillingen. Het verschil tussen deze twee soorten trillingen is verantwoord: er is inderdaad een typisch verschil in de grootteorde van de frequenties: de groepstrillingen hebben een frequentie boven 800 cm^{-1} terwijl de skelettrillingen absorptiebanden vertonen beneden 600 cm^{-1} . De gebruikte infrarood spectrofotometer nam alleen de spectra op in het gebied van 4000 cm^{-1} tot 645 cm^{-1} zodat essentieel slechts de groepstrillingen zullen bestudeerd worden.

De symmetrie van het geheel zal bepaald worden door de symmetrie van de gecoördineerde groepen, door de manier waarop ze gebonden zijn en door hun schikking in het skelet (71). Terwijl voor tweewaardige groepen (bv ethyleendiamine) de schikking van de coördinatiegroep vast bepaald is, is deze voor eenwaardige groepen (bv ammoniak en de hier bestudeerde aminen) soms af te leiden uit theoretische beschouwingen. Voor de amminen of ammoniakaten valt de drievoudige as van de ammoniakmolecule samen met de richting van de binding M - N. Beschouwingen over sterische hindering en interacties van atomen onderling geven een inlichting betreffende de ruimtelijke schikking van de groepen onderling.

A) Nikkelthiocyanaat.

De elektronenstructuur van het nikkel (II) ion is

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓	— — —

ofwel

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓	—	— — — —

Voor Ni (SCN)₂ worden de volgende absorptiebanden gevonden:

↓	1	2153 cm^{-1}
2 ↓	2	916 cm^{-1}
↓	3	766 cm^{-1}

Uit hetgeen voorafging en vooral uit de gegevens van TRAMER (100) mag besloten worden dat brugvorming optreedt. Waarschijnlijk raakt elk nikkelatoom in één vlak aan twee stikstofatomen en aan twee zwavelatomen van de N C S groep: deze vormen als het ware werkelijk bruggen tussen de verschillende nikkelatomen.

B) Complex met twee base-moleculen.

Het eerste punt dat behandeld moet worden is het coördinatiegetal, aangezien dit het volledig skelet bepaalt. De hier bestudeerde complexen kunnen een coördinatiegetal van vier of van zes hebben. Voor deze met een coördinatiegetal van vier kan men gemakkelijk twee ruimtelijke schikkingen voorstellen: een tetraëdrische en een volledig vlakke. Een coördinatiegetal van zes leidt tot een octaëdrische schikking rond het nikkel atoom.

De vlakke complexen zijn diamagnetisch en hebben een structuur $d s p^2$ terwijl de tetraëdrische paramagnetisch zijn met een structuur $s p^3$.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
planair	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓
tetraëdrisch	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

In deze voorstelling van de elektronenstructuur zijn de omliggende elektronen de bijdragen van de anionen en van de liganden. De gewone manier om deze complexen te onderscheiden is de balans van GOUY: wanneer een paramagnetisch complex in een magnetisch veld gebracht wordt, wordt dit er in getrokken terwijl een diamagnetisch complex er uit gestoten wordt. Bij onbeschikbaarheid van dit apparaat kan men voortgaan op de kleur van het complex (73) (67): de meeste paramagnetische complexen zijn groen of blauw terwijl de diamagnetische van hevig rood over roodbruin tot geel gekleurd kunnen zijn. Hieruit wordt afgeleid dat de complexen met twee base-moleculen tetraëdrisch zijn en dus paramagnetisch.

Uit de plaats van de $C \equiv N$ valentieabsorptie in de complexen met twee base-moleculen (fig. 7) moet besloten worden

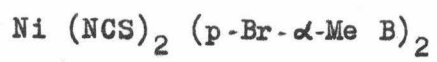
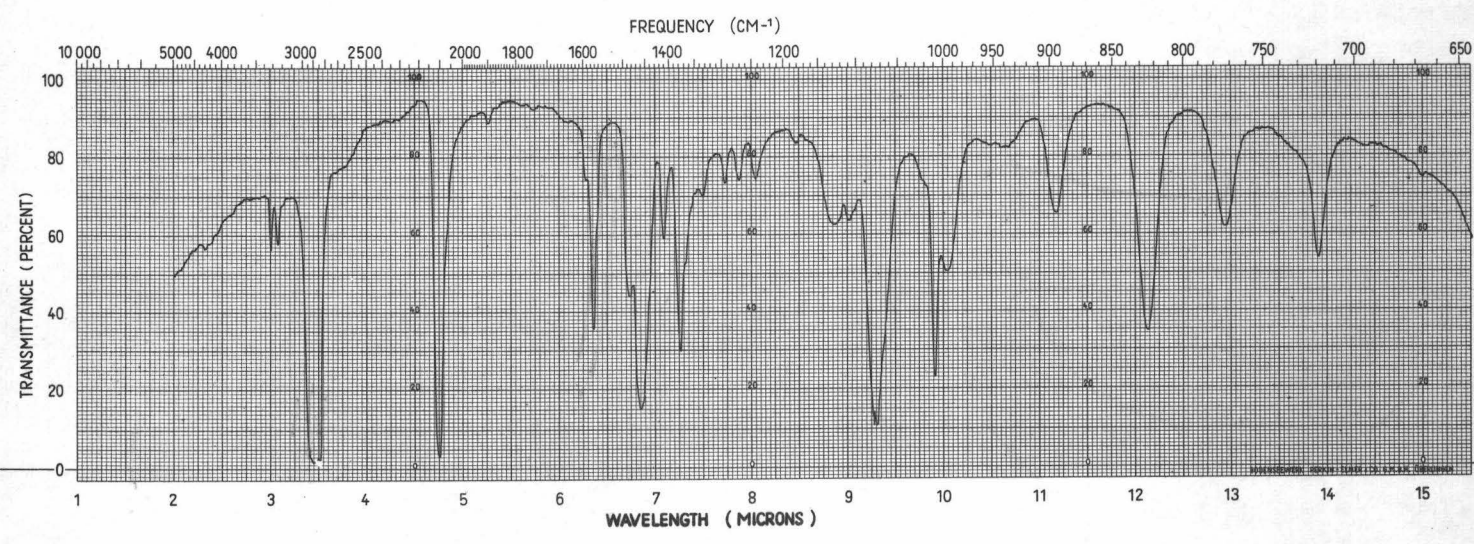
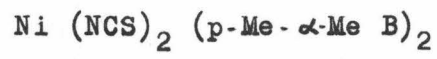
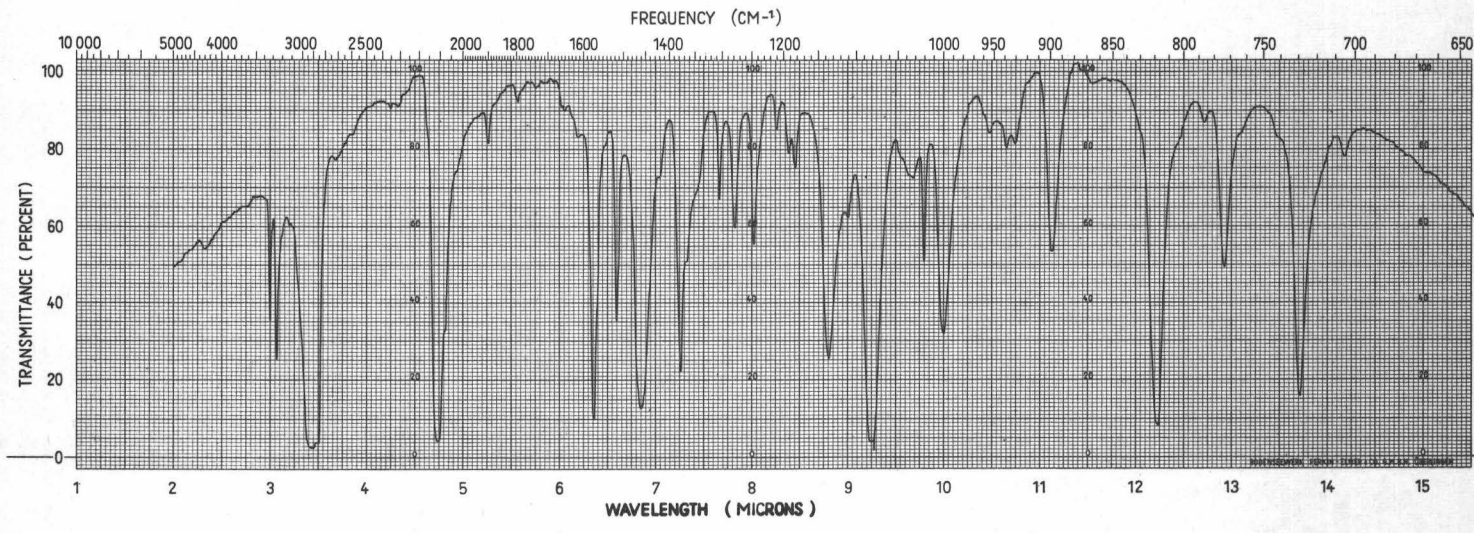
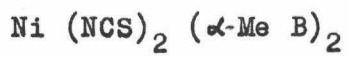
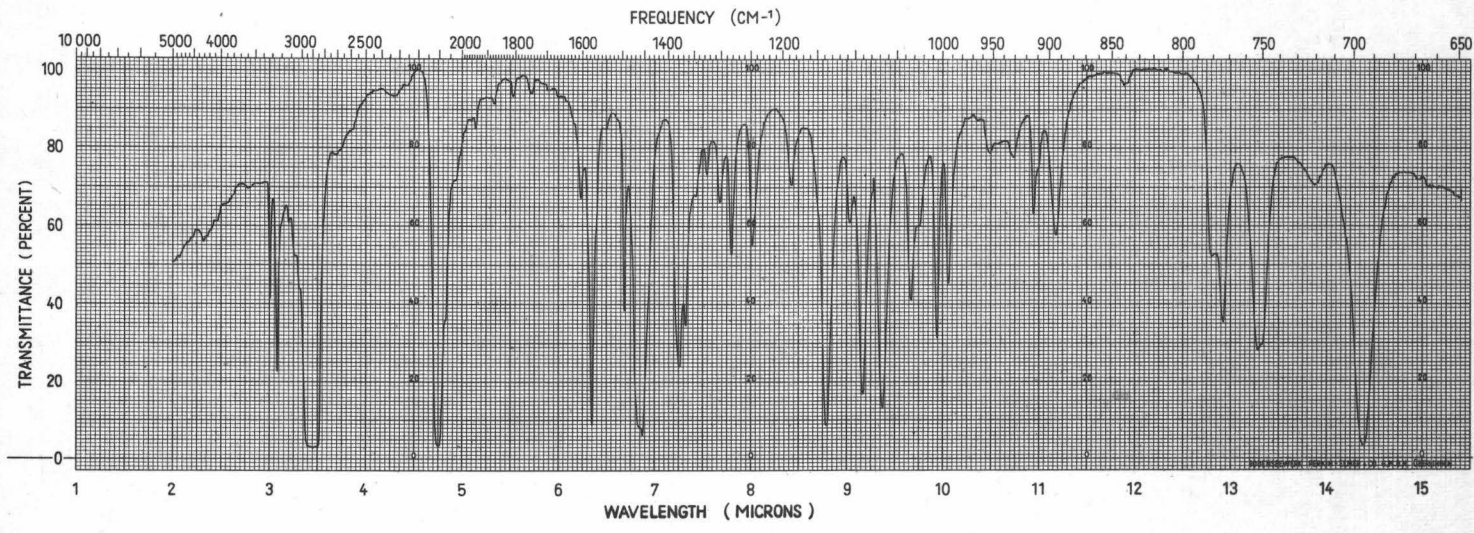
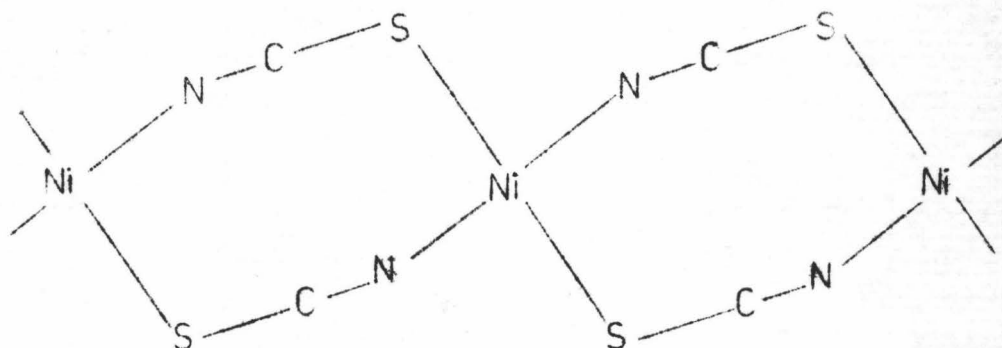


Fig. 7

tot een terminale - S C N groep varmits deze band gevonden wordt rond 2105 cm^{-1} . Volgens PORAI-KOSHITS (82) is een tetraëdrische coördinatie echter absoluut niet kenmerkend voor Ni^{++} [alhoewel zulke complexen bekend zijn zoals bv dibromo-bis-2-methylpyridine-nikkel (II) (45)] : de meeste complexen hebben een coördinatiegetal van 6 met een octaëdrische schikking, en varmits Ni^{++} complexen isomorf zijn met de overeenkomende Co^{++} complexen [dit werd bewezen voor $\text{Co} (\text{pyridine})_2 \text{Cl}_2$ en $\text{Ni} (\text{pyridine})_2 \text{Cl}_2$ door PORAI-KOSHITS, ATOVMYAN en TISHCHENKO (85)] wordt een coördinatiegetal van zes aangenomen waarin de S C N groepen weer brug vormen tussen twee Ni-ionen, alhoewel de plaats van de $\text{C} \equiv \text{N}$ valentieabsorptieband hier niet met overeenstemt. Hier mag niet uit het oog verloren worden dat verschillende complexen met gekende structuur een $\text{C} \equiv \text{N}$ valentieabsorptieband geven die niet overeenkomt met de limieten gegeven door TRAMER (100). MITCHELL en WILLIAMS (75) vonden de $\text{C} \equiv \text{N}$ band voor $\text{Co} (\text{pyridine})_2 (\text{N C S})_2$ op 2088 cm^{-1} en voor $\text{Cu} (\text{pyridine})_2 (\text{N C S})_2$ op 2096 cm^{-1}

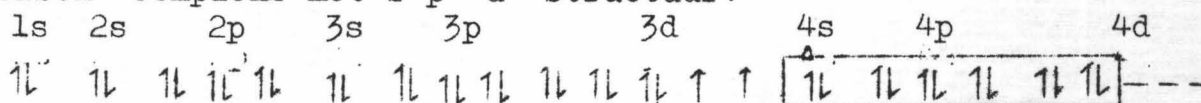
Van deze complexen werd de structuur bepaald door PORAI-KOSHITS (83): in beide gevallen werd brugvorming gevonden, alhoewel de plaats van de $\text{C} \equiv \text{N}$ valentieabsorptieband hier absoluut mee in tegenspraak is. De gecoördineerde aminemolecule zou dus de $\text{C} \equiv \text{N}$ binding beïnvloeden, en de limieten opgegeven door de verschillende auteurs zouden alleen maar gelden in bepaalde reeksen waarin slechts één factor verschillend is.

Voor de complexen van de vorm $(\text{pyridine})_2 (\text{N C S})_2 \text{ M}$ waarin M ofwel Co ofwel Cu is, bepaalde PORAI-KOSHITS de structuur (83): loodrecht op het vlak gevormd door het metaal-ion en de S C N groepen komen de pyridinemoleculen waarvan de N-atomen het coördinatiegetal vervolledigen tot 6. Uit deze studie bleek nog het volgende: de N C S groepen zijn lineair; de binding Co - N vormt een hoek van 160° met de N C S groep terwijl voor de hoek Co - S met de N C S groep een hoek van 104° wordt waargenomen. Voor $\text{Ni} (\text{S C N})_2$ zou dit de volgende structuur geven:



Loodrecht daarop zouden zich dan de aminemoleculen komen vestigen voor de vorming van het kompleks met twee base-moleculen.

Er moet dus besloten worden tot een octaëdrisch paramagnetisch kompleks met $s p^3 d^2$ structuur:



De plaats van de C - S valentietrillingsband zou dit kunnen bevestigen maar deze valt in het gebied van de C - H trillingen uit het vlak van de aromatische ring van het amine waardoor zijn plaatsbepaling moeilijk is. Een mogelijke interpretatie zou kunnen zijn:

$^+ C_2$	α -MeB	774 cm^{-1}
C_2	p-Me- α -MeB	773 cm^{-1}
C_2	p-Br- α -MeB	773 cm^{-1}

hetgeen noch met een isothiocyanaatgroep noch met een thiocyaanaatgroep overeenstemt. De plaats van de C - S stretching absorptieband in geval van brugvorming werd echter niet aangegeven.

In de meeste complexen van gelijkaardige structuur, zoals bv $\text{Cu}(\text{pyridine})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{pyridine})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Zn}(\text{pyridine})_2(\text{NCS})_2$ en $\text{Cd}(\text{pyridine})_2(\text{NCS})_2$ vonden GILL, NUTTALL, SCAIFE en SHARP (43) en ook SCHUTTE (99) dat het spectrum van pyridine in grote lijnen overeenstemt met het spectrum van het gecoördineerde pyridine. Dit kan niet gezegd worden van de hier bestudeerde complexen: bij vergelijking van de frequenties van de vrije base-molecule met deze van de complexen is dit zeer

⁺Met C_2 wordt bedoeld het kompleks gevormd tussen $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ en twee aminemoleculen.

duidelijk. Het valt nog duidelijker op bij het rechtstreeks vergelijken van de spectra (fig. 7 en tabellen VII tot IX).

Een opvallend verschil is te vinden in de specifieke trillingen van de $-N H_2$ groep: zowel de beide valentietrillingen als de vervormingstrilling verschuiven naar lagere frequenties. Wat betreft de valentiefrequenties is dit in overeenkomst met de vaststellingen van QUAGLIANO en medewerkers (92) en CHATT en medewerkers (17) (18). Deze verschuiving wijst op een vermindering van de krachtsconstante die de binding N - H bepaalt. Inderdaad, de verschuiving naar lagere frequenties is des te groter naarmate het verschil in elektronegativiteit tussen het metaalatom en het stikstofatom groter is (13).

Alhoewel de verschuiving van de beide stretching frequenties zeer goed zichtbaar is blijft de vergelijking van BELLAMY en WILLIAMS (9) gelden: ditzelfde werd door de auteurs ook vastgesteld voor de meeste coördinatiecomplexen. Zij stelden voor dat in de complexen de beide gedeelten van de $-N H_2$ groep op equivalente manier beïnvloed worden.

De verschuiving van de vervormingstrilling zou wijzen op een verandering in de hoekwaarde tussen de beide N - H gedeelten van de aminogroep. Met de formule van MASON (70) werden de volgende waarden gevonden:

C_2 α -MeB	110 ° 30'
C_2 p-Me- α -MeB	110 ° 6'
C_2 p-Br- α -MeB	110 ° 30'

De hoekwaarden zijn iets groter dan de berekende hoekwaarden voor de aminen in verdunde oplossing. Dit wijst er op dat de hoek H - N - H iets vergroot ten gevolge van de complexvorming.

De brede absorptieband die wij als gevolg van de waterstofbrugvorming waarnamen in het spectrum van de zuivere aminen is in het complex volledig verdwenen. De absorptieband, gevonden in de spectra van de aminen in verdunde oplossing in cyclohexaan (nabij 810 cm^{-1}), wordt niet waargenomen. De coördinatie belet dus waarschijnlijk de "rocking" trilling van de NH_2 groep.

T A B E L VII

Frequenties en mogelijke trillingen van het complex
 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\Delta\text{-methylbenzylamine})_2$

3311	antisymmetrische NH stretching
3247	symmetrische NH stretching
2105	$\text{C} \equiv \text{N}$ stretching van de SCN groep
1605	C - C stretching van de aromatische ring
1575	NH_2 vervormingstrilling
1495	C - C stretching van de aromatische ring
1456	Nujol + C - C stretching van de aromatische ring + CH_3 antisymmetrische vervormingstrilling
1377	Nujol + symmetrische CH_3 vervormingstrilling
1366	
1325	
1302	
1282	
1247	C-H vervorming in het vlak van de ring
1186	C-H vervorming in het vlak van de ring
1136	
1106	C-N stretching van de aminogroep
1091	
1068	C-H vervorming in het vlak van de ring
1034	C-H vervorming in het vlak van de ring + CH_3 rocking
1006	ring breathing
994	
913	C-H vervorming uit het vlak van de ring
894	
781	
773	C-S stretching
752	C-H vervorming uit het vlak van de ring
694	C-C ringvervorming uit het vlak van de ring

T A B E L VIII

Frequenties en mogelijke trillingen van het complex
 $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ (p-methyl- α -methylbenzylamine) $_2$

3333	antisymmetrische NH stretching
3257	symmetrische NH stretching
2110	$\text{C} \equiv \text{N}$ stretching van de SCN groep
1901	overtonen
1795	
1575	C-C stretching van de aromatische ring + NH_2 vervorming
1515	C-C stretching van de aromatische ring
1460	Nujol + C-C stretching van de aromatische ring + anti-symmetrische CH_3 vervormingstrilling
1377	Nujol + symmetrische CH_3 vervormingstrilling
1305	
1279	
1247	
1211	
1192	
1183	
1136	
1111	C-N stretching van de aminogroep
1081	C-H vervorming in het vlak van de ring
1032	CH_3 rocking
1020	C-H vervorming in het vlak van de ring
1000	ring breathing
954	
939	
930	
898	
818	C-H vervorming uit het vlak van de ring
787	
774	C-S stretching van de SCN groep
729	
705	

T A B E L IX

Frequenties en mogelijke trillingen van het kompleks
 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{p-broom-}\alpha\text{-methylbenzylamine})_2$

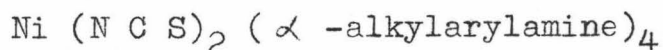
3322	antisymmetrische NH stretching
3247	symmetrische NH stretching
2101	$\text{C} \equiv \text{N}$ stretching van de SCN groep
1592	C-C stretching van de aromatische ring
1572	NH_2 vervormingstrilling + C-C stretching van de aromatische ring
1484	C-C stretching van de aromatische ring
1460	Nujol + C-C stretching van de aromatische ring + antisymmetrische CH_3 vervormingstrilling
1410	
1377	Nujol + CH_3 symmetrische vervormingstrilling
1333	
1294	
1271	
1242	
1181	C-H vervorming in het vlak van de ring
1129	
1109	C-N stretching
1074	C-H vervorming in het vlak van de ring
1008	ring breathing
996	
894	
824	C-H vervorming uit het vlak van de ring
772	C-S stretching van de SCN groep
719	

Alle trillingen van de C - H gedeelten van de aromatische ring worden niet meer op dezelfde plaats teruggevonden: zowel de trillingen in het vlak als uit het vlak van de ring worden beïnvloed door de coördinatie. Deze verschillen bestaan vooral tussen de spectra van α -MeB onder vrije vorm en onder gecoördineerde vorm. Voor beide andere aminen is het verschil minder uitgesproken. Dit wijst op het effect van de substitutiegroep die een minder dichte stapeling van de amineringen met zich mee brengt waardoor de trillingen van de C - H gedeelten nog tamelijk vrij zijn.

Al deze verschuivingen interpreteren is onbegonnen werk. Zoals COTTON (22) vermeldt zijn, in de spectra opgenomen onder vaste vorm, de interacties die te wijten zijn aan de vaste toestand dikwijls de oorzaak van verschuiven, verbreden of vermenigvuldigen van absorptiebanden. In het kristal bestaan immers sterke intermoleculaire krachten die de individuele groepstrillingen sterk beïnvloeden. Een zeer bekend voorbeeld is het splitsen van de $(\text{C H}_2)_n$ -"rocking" trilling (720 cm^{-1}) van alkanen in twee absorptiebanden bij overgang van de vloeibare naar de vaste vorm. Daarbij komt nog dat de kristalvorm van grote invloed is en dat eenzelfde stof volgens zijn kristalvorm verschillende absorptiespectra kan hebben (59). Alleen echter reeds het feit dat alleen de C - H trillingsvormen beïnvloed worden en niet de specifieke trillingen van de ring, als de C - C stretching frequenties en de C - C ringvervorming uit het vlak, wijst er duidelijk op dat de voorgestelde structuur mogelijk is: indien de basemoleculen loodrecht staan op het vlak gevormd door aaneengeschakelde $\text{Ni}(\text{S C N})_2$ moleculen dan is het normaal dat de trillingen waaraan de waterstofatomen van de ring deelnemen het meest gehinderd zullen zijn.

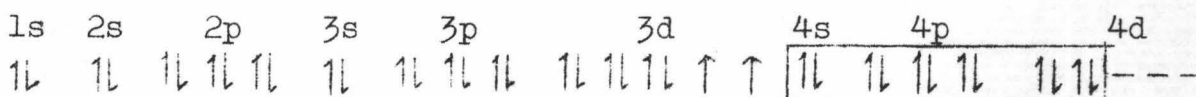
C) Complex met vier base-moleculen.

Het toevoegen van α -alkylarylamine aan een oplossing van $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ leidt tot een Werner complex met als algemene formule

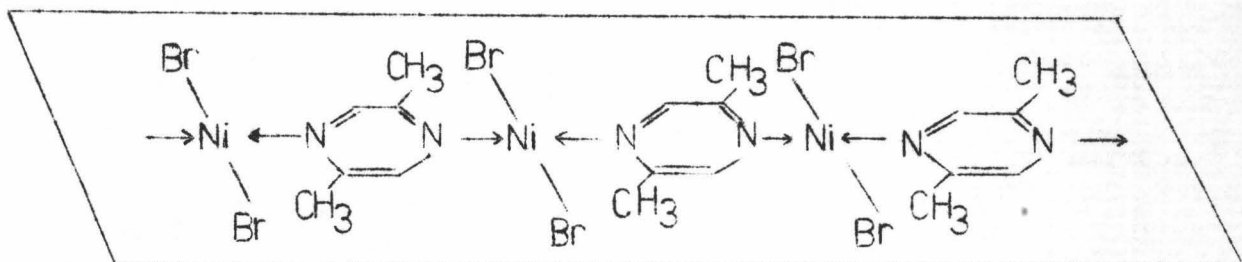


Een structuurbepaling door PORAI-KOSHITS en ANZICHKINA (84) op de complexen van het type $M(X)_2(\text{pyridine})_4$ waarin $M = \text{Co}$ of Ni en $X = \text{SCN}$ diende als basis voor deze studie. Deze auteurs bewezen, evenals SCHUTTE (99), dat de complexen met als metaalion Co of Ni isomorf waren.

Voor deze complexen werd een transoctaëdrische structuur gevonden met een coördinatiegetal van zes. De thiocynaatgroep is door het stikstofatoom verbonden met het metaalatom en het complex moet dus als isothiocynaat beschouwd worden. De NCS groepen staan in "trans" positie in de eenheidsmolecule $M(\text{NCS})_2(\text{pyridine})_4$. Waarschijnlijk liggen de vier pyridine-kernen niet in hetzelfde vlak, maar zijn ze allen gedraaid in dezelfde richting. Deze auteurs stellen de volgende elektronenstructuur voor:



Het aannemen van een isomorfie tussen de complexen van het type $\text{Ni}(\text{pyridine})_4(\text{NCS})_2$ en deze van het type $\text{Ni}(\alpha\text{-alkylarylamine})_4(\text{NCS})_2$ brengt een zeker gevaar met zich mee: er zijn inderdaad voorbeelden gekend waarbij twee complexen, bekomen met base-moleculen van hetzelfde type, een totaal verschillende ruimtestructuur geven. AYERS, ROBERTSON en PAULING (2) bepaalden de structuur van dibroom (2,5-dimethylpyrazine) nikkkel-(II): in dit complex zijn de basemoleculen polymeer "square planar" gerangschikt rond het nikkelatoom, met de pyrazinekernen loodrecht op het vlak gevormd door de nikkel- en de broomatomen. Anderzijds bepaalden LEVER, LEWIS en NYHOLM (61)



de structuur van dibroom (methylpyrazine)₄nikkel (II): dit kompleks is octaëdrisch.

Dit risico kan echter aangenomen worden vooral omdat met α -alkylarylaminen de polymere vorm uitgesloten is. De complexen bekomen met nikkelthiocyanaat en vier moleculen α -alkylarylamine zijn dus waarschijnlijk octaëdrisch; de onderlinge schikking van de eenheidsmoleculen van het kompleks is, nog onbekend: een volledige structuurbepaling wordt op dit ogenblik uitgevoerd met behulp van X-stralen diffractie (25). Hetgeen deze studie zeer ingewikkeld maakt is het bestaan van twee optische isomere vormen van het amine namelijk de d en de l vorm. Hierdoor kunnen verschillende vormen van cis of trans complexen ontstaan.

In het licht van deze beschouwingen kunnen wij de verschillende absorptiebanden van de complexen met vier base-moleculen bestuderen (fig. 8).

De $C \equiv N$ stretching frequentie werd in de spectra van de bestudeerde complexen met vier base-moleculen gevonden rond 2083 cm^{-1} hetgeen volgens TRAMER (100) overeenstemt met de isothiocyanaatvorm. Deze band is, vergeleken met de complexen met twee base-moleculen, verschoven naar lagere golfgetallen, hetgeen er op wijst dat het driedubbele bindingskarakter van de $C \equiv N$ groep nog verder verloren ging. Deze frequentie verschuift dus naar lagere golfgetallen van nikkelthiocyanaat (2153 cm^{-1}) over het kompleks met twee base-moleculen ($\pm 2100 \text{ cm}^{-1}$) naar het kompleks met vier base-moleculen ($\pm 2080 \text{ cm}^{-1}$). Dit wijst er op dat de nikkelatomen niet meer onderling verbonden zijn door S C N -groepen: een molecule met vier base-moleculen staat geheel op zichzelf alhoewel ze onderling geschikt zijn op een welbepaalde manier. De verschillende complexmoleculen moeten zelfs stevig met elkaar verbonden zijn teneinde kooien te kunnen vormen in het kristalrooster waarin de aromatische koolwaterstoffen zich kunnen laten insluiten. Verschillende soorten van binding zijn mogelijk: covalente binding, ionische binding, metaalbinding, waterstofbrugvorming of de krachten van Van der Waals. Het zijn vooral deze laatsten die de stabiele klatraten

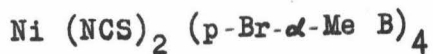
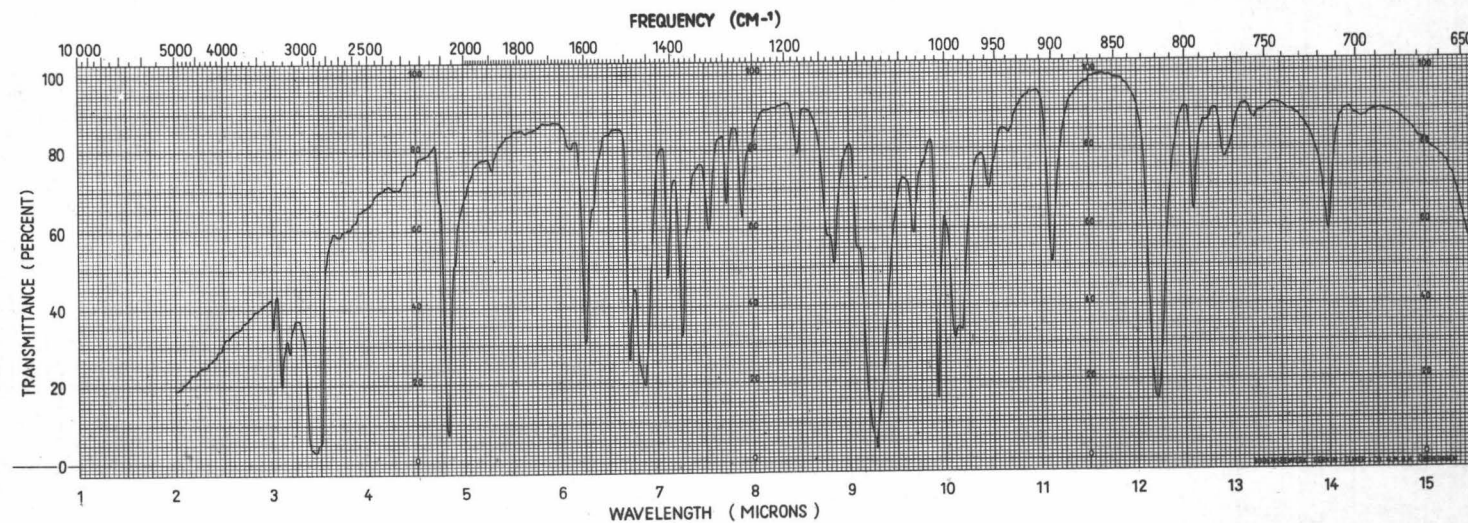
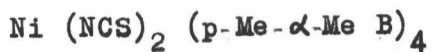
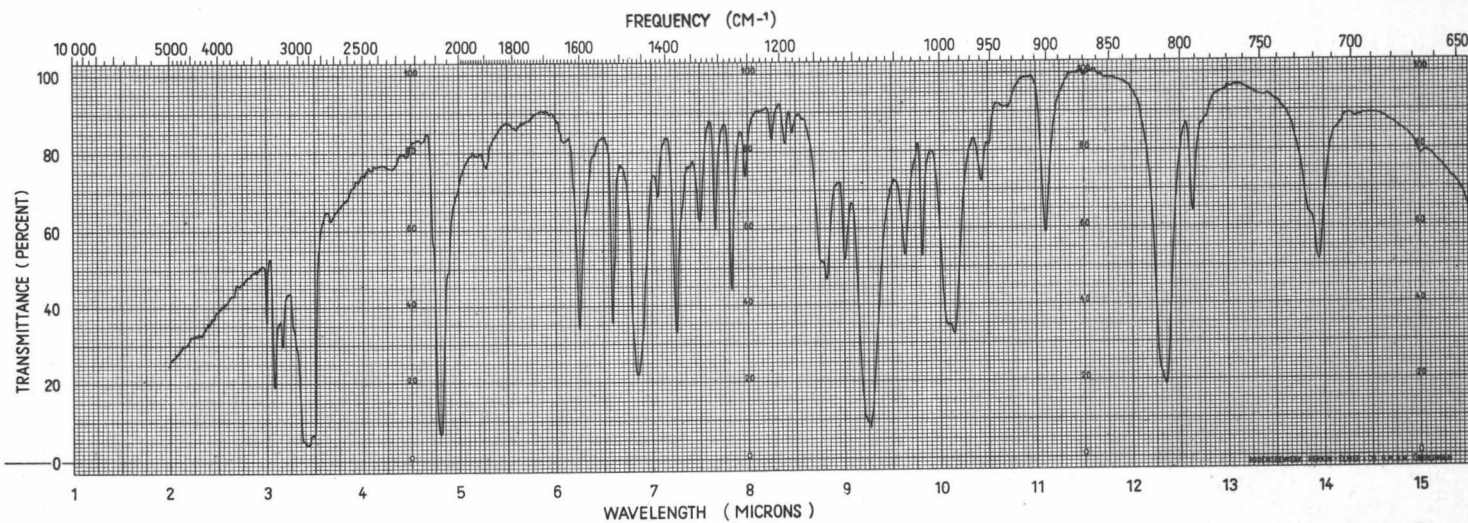
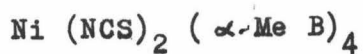
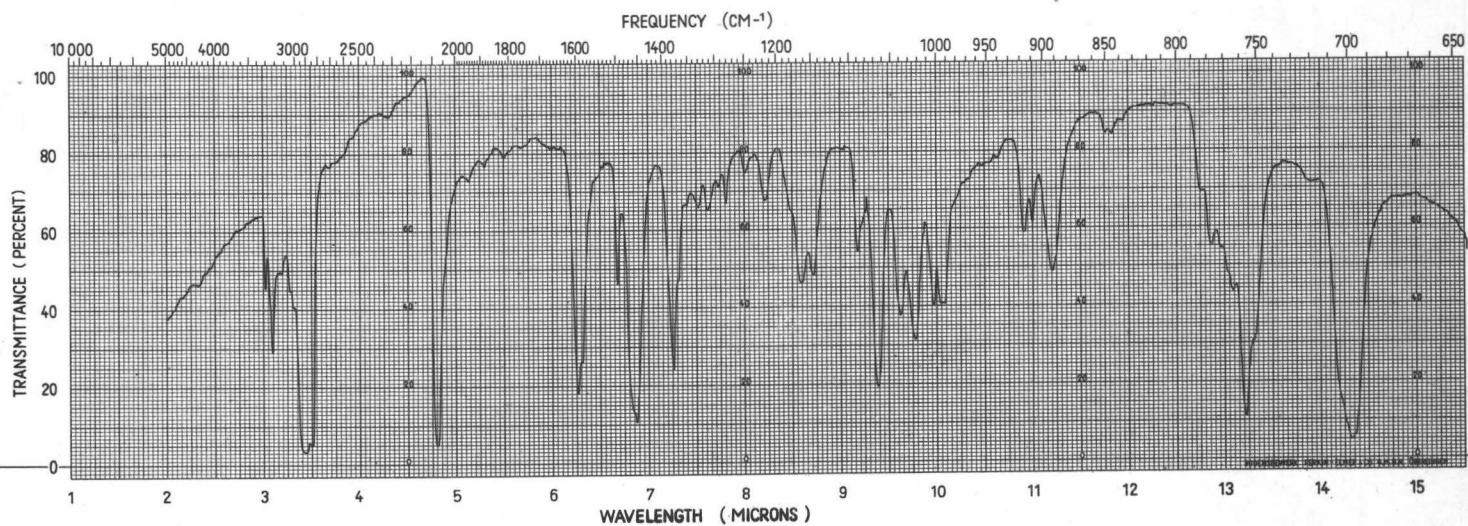


Fig. 8

vormen dank zij een samenloop van sterisch gunstige factoren. Uit de eerste resultaten van de X-stralen diffractiestudie (25) blijkt zeer duidelijk een regelmatige opbouw: de diffractiemaxima zijn zeer duidelijk hetgeen wijst op een zeer kristallijne vorm.

De C - S stretching frequentie is te vinden op de volgende golfgetallen:

⁺ C ₄ α -MeB	onbepaald
C ₄ p-Me- α -MeB	792 cm ⁻¹
C ₄ p-Br- α -MeB	784 cm ⁻¹

Dit wijst wel degelijk op de vorm M - NCS.

De χ C - H trilling uit het vlak van de aromatische ring van het amine is sterk gehinderd in het kompleks; de absorptieband overeenstemmend met deze trilling is in het spectrum van het vrije amine een der meest intense banden terwijl dit in het kompleks niet meer het geval is. Indien wordt aangenomen dat de aromatische ringen van de verschillende kompleksmoleculen evenwijdig liggen door de welbepaalde ruimtelijke schikking, dan kan zeer gemakkelijk ingezien worden dat de χ C - H moet gehinderd zijn. Deze evenwijdige ruimtelijke schikking schijnt uit de voorlopige resultaten van de X-stralen diffractiestudie praktisch vast te staan.

De beide N - H stretching frequenties worden teruggevonden op dezelfde plaats als in de complexen met twee base-moleculen, misschien nog iets meer verschoven naar lagere golfgetallen

	Amine	C ₂	C ₄
NH stretching voor α -MeB	asym.	3384	3311
	sym.	3300	3226
p-Me- α -MeB	asym.	3367	3333
	sym.	3289	3247
p-Br- α -MeB	asym.	3356	3311
	sym.	3276	3226

⁺ Met C₄ wordt het kompleks met vier basemoleculen bedoeld.

De brede absorptieband gevonden rond 850 cm^{-1} in de aminen, is ook in de complexen met vier basemoleculen afwezig; ook hier is de band die ontstaat bij verdunning van het amine niet waar te nemen; ook hier moet dus de N H_2 - rocking trilling opgeheven zijn door de coördinatie.

De spectra van de complexen met vier basemoleculen komen grotendeels overeen met de spectra van de complexen van twee base-moleculen, behalve voor dit met α -MeB als base, waar grote verschillen waar te nemen zijn in het domein van de C - H trillingen in het vlak van de molecule.

T A B E L X

Frequenties en mogelijke trillingen van het kompleks
 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\Delta\text{-methylbenzylamine})_4$

3311	antisymmetrische NH stretching
3226	symmetrische NH stretching
3125	
2083	$\text{C} \equiv \text{N}$ stretching van de SCN groep
1595	C-C stretching van de aromatische ring
1497	C-C stretching van de aromatische ring
1585	NH_2 vervormingstrilling
1453	Nujol + C-C stretching van de aromatische ring + antisymmetrische CH_3 vervormingstrilling
1377	Nujol + symmetrische CH_3 vervormingstrilling
1330	C-C stretching van de aromatische ring
1312	
1294	CH_2 wagging
1280	
1248	
1217	
1163	C-H vervorming in het vlak van de ring
1147	
1089	C-N stretching
1065	C-H vervorming in het vlak van de ring
1040	
1022	C-H vervorming in het vlak van de ring
1003	ring breathing
995	
917	C-H vervorming in het vlak van de ring
909	
893	
850	
845	
784 778 771 764 756	C-H vervorming uit het vlak van de ring
698	C-C ringvervorming uit het vlak van de ring

T A B E L XI

Frequenties en mogelijke trillingen van het complex
 $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ (p-methyl- α -methylbenzylamine)₄

3333	antisymmetrische NH stretching
3247	symmetrische NH stretching
3155	
2083	C \equiv N stretching van de SCN groep
1600	NH ₂ vervormingstrilling + C-C stretching van de aromatische ring
1515	C-C stretching van de aromatische ring
1460	Nujol + C-C stretching van de aromatische ring + antisymmetrische CH ₃ vervormingstrilling
1416	
1378	Nujol + symmetrische CH ₃ vervormingstrilling
1333	
1305	
1277	
1253	
1212	
1192	
1182	
1134	
1110	C-N stretching
1081	C-H vervorming in het vlak van de ring
1037	
1019	C-H vervorming in het vlak van de ring
992	ring breathing
985	
969	
952	
901	
810	C-H vervorming uit het vlak van de ring
792	
717	

T A B E L XII

Frequenties en mogelijke trillingen van het complex
 $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{p-broom-}\alpha\text{-methylbenzylamine})_4$

3311	antisymmetrische NH stretching
3226	symmetrische NH stretching
3145	
2070	$\text{C} \equiv \text{N}$ stretching van de SCN groep
1597	NH_2 vervormingstrilling + C-C stretching van de aromatische ring
1490	C-C stretching van de aromatische ring
1456	Nujol + C-C stretching van de aromatische ring + antisymmetrische CH_3 vervormingstrilling
1406	
1377	Nujol + symmetrische CH_3 vervormingstrilling
1325	
1294	
1267	
1182	C-H vervorming in het vlak van de ring
1130	
1100	C-N stretching van het amine
1080	C-H vervorming in het vlak van de ring
1034	
1008	ring breathing
990	
983	
957	
938	
899	
820	C-H vervorming uit het vlak van de ring
794	
758	
714	

S T U D I E V A N D E A B S O R P T I E S P E C T R A
V A N D E K L A T R A T E N .

Een klatraat kan dus, zoals hoger reeds vermeld, omschreven worden als een eenfazige vaste stof bestaande uit twee verschillende componenten, de "gastheer" en de "gast". De beide componenten reageerden niet met elkaar en stochiometrische wetten zijn hier niet toepasselijk.

De "gast" wordt vastgehouden in de holten of kooien ontstaan in het kristalrooster van de "gastheer". Daar een gegeven kristalstructuur moeilijk kan vervormd worden, zal een welbepaalde kooi slechts moleculen of atomen van een zekere grootte en vorm weerhouden. De kleinste vorm van de "gast" is bepaald door de openingen in de kooiwanden door dewelke de gast kan ontsnappen, de grootste door de beschikbare ruimte in het kristalrooster.

Deze beschouwingen gelden enkel voor het klassiek begrip van een klatraat: deze term houdt dan enkel de werkelijke omsluitingsprodukten in. Voor het ogenblik bestaat er echter een neiging de term klatraat meer te verruimen: men beschouwt een klatraat nog steeds als een omsluitingsprodukt maar de factoren die de aanleiding geven tot de omsluiting kunnen ook van andere aard zijn; buiten de gewone fysische omsluiting kan bijvoorbeeld ook π elektronenovergang of ladingsoverdracht tussen "gast" en "gastheer" als oorzaak beschouwd worden naast de krachten van Van der Waals en dipolaire interacties. Deze ontwikkeling is verantwoord: in het begin beschouwde men vele klatraten als zuivere omsluitingsprodukten maar naarmate men meer kennis opdeed aangaande hun structuur kwam men tot het besluit dat naast sterische factoren ook elektronische factoren een grote rol spelen.

Volgens DE RADZITZKY en HANOTIER (26) (27) (28) (29) (52) moeten wij aannemen dat er bij klatraatvorming van aromatische stoffen met de hier bestudeerde Wernercomplexen, tussen de aromatische kernen van beide moleculaire gedeelten van het klatraat een interactie ontstaat. Deze zou voor de stabiliteit van het

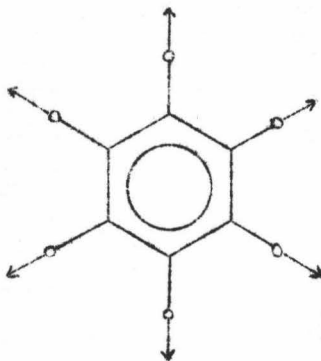
klatraat zorgen. De sterische factoren daarentegen zouden de selectiviteit bepalen. Deze interactie zou plaats hebben tussen de π elektronen van de aromatische kernen van de samenstellende delen, en dus aanleiding geven tot hetgeen men reeds meermaals als π -complexen heeft bestempeld. Deze stoffen zijn dus enkel klatraat in de zin van de meer moderne bepaling.

In de ureum en thiourem klatraten speelt enkel mechanische omsluiting een rol. Deze klatraten zijn echter geen echte klatraten vermits er hier geen spraak is van kooivorming maar enkel van vorming van kanalen, dus geen afsluiting langs de drie ruimtezijden. Het spectrum van het klatraat is nagenoeg de samenstelling van de spectra van ureum (of thiourem) en de omsloten alifatische verbinding. Zekere afwijkingen kunnen uitgelegd worden met de verandering van tetragonale naar hexagonale kristalvorm bij de klatraatvorming (41). In het geval van thiouremklatraten met gealkyleerde aromatische koolwaterstoffen verminderen sommige absorptiebanden, toegeschreven aan de gastmolecule sterk in intensiteit of verdwijnen zelfs. MONTGOMERY (76) stelde vast dat de absorptieband nabij 1379 cm^{-1} voortkomend van de symmetrische deformatietrilling van de CH_3 groep sterk vermindert in intensiteit. De CH_3 - groepen moeten dus uiteraard in het thiouremklatraat gehinderd worden waardoor de normale CH_3 - trilling verhinderd wordt.

Hetgeen normaal opgemerkt wordt in de infrarood-spectra van π -complexen is het zichtbaar worden van inactieve absorptiebanden van één of van beide samenstellende delen, of het verschuiven van de absorptiebanden naar hogere of lagere frequenties.

In het complex antimoontrichloride - benzeen stelde DAASCH (24) vast dat verschillende infrarood inactieve absorptiebanden van benzeen zichtbaar werden in het complex. Hierbij behoorde

de absorptieband voortkomende uit de "ring breathing" van benzeen nabij 992 cm^{-1} .



Voor het π complex I_2 - benzeen is er een zekere tegenpraak in de literatuur. GLUSKER en medewerkers (46) (47) beweren geen verschillen vast te stellen tussen het spectrum van het complex en de som van de spectra van benzeen en jodium. Hij werkte echter met verdunde oplossingen van het complex in een inert oplosmiddel. FERGUSON (39) beweert echter dat zekere absorptiebanden die normaal inactief zijn in het infrarood, zichtbaar worden. Hierbij vermeldt hij speciaal de absorptieband voortkomende uit de "ring breathing" van benzeen.

OI (78) bestudeerde het probleem verder: hij onderzocht een groot aantal ladingsoverdracht-complexen tussen verschillende elektronendonors (aromatische stoffen) en elektronenacceptors (nitroverbindingen, quinonen, antimoontrichloride, tetracyanoëthyleen) en hij vond een algemeen terugkerende regelmaat in de spectra van deze complexen voor de C - H vervormings-trilling uit het vlak van de ring van beide samenstellende delen: de banden van de elektronendonor verschuiven naar hogere frequenties terwijl deze van de elektronenacceptor verschuiven naar lagere frequenties.

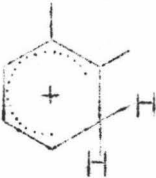
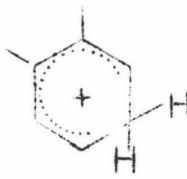
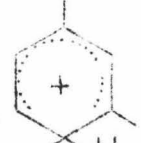
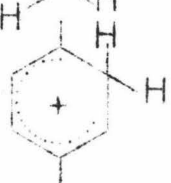
PERKAMPUS en BAUMGARTEN (81) bestudeerden de infraroodspectra van proton-additiecomplexen van het type



R stelt een waterstofatoom voor of een methylgroep. $M X_3$ is $B F_3$, $Al Cl_3$, $Al Br_3$, $Ga Cl_3$ of $Ga Br_3$. Vergeliken met het spectrum van de kristallijne aromatische koolwaterstoffen vertoont het spectrum van de complexen verschillende nieuwe banden; deze nieuwe banden zijn veelal inactieve infrarood absorptiebanden zodat besloten moet worden dat de symmetrie van de koolwaterstoffen verlaagde. Niet alle absorptiebanden in het spectrum van het complex konden echter zo uitgelegd worden. Uit de overblijvende banden werd afgeleid dat het koolstofatoom dat een proton ontving als gesubstitueerd moet beschouwd worden: dit blijkt zeer duidelijk uit de tabel XIII.

T A B E L XIII

χ C - H van de protonadditiecomplexen van de drie isomere xylenen.

		Gebied van de C-H	Waargenomen
ortho-xyleen		810-750 cm^{-1}	797 cm^{-1}
		860-800 cm^{-1} 900-860 cm^{-1}	797 cm^{-1}
meta-xyleen		860-800 cm^{-1} 900-860 cm^{-1}	829 cm^{-1} 875 cm^{-1}
para-xyleen		860-800 cm^{-1} 900-860 cm^{-1}	857 cm^{-1} 873 cm^{-1}

In deze tabel wordt de structuur aangegeven na additie van het proton, met daarnaast de grensabsorpties van de C-H trilling uit het vlak van de ring (χ C-H) voor twee of drie naast elkaar

liggende vrije waterstofatomen op de kern of één afzonderlijk staand vrij waterstofatoom: de plaats waar het waterstofatoom geaddeerd werd dient immers als gesubstitueerd beschouwd. In de laatste kolom komt het golfgetal van de waargenomen nieuwe absorptieband.

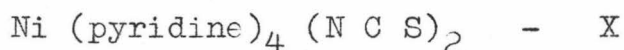
In de gewone klatraten, waar enkel spraak is van een mechanische omsluiting worden in het spectrum van het kompleks meestal de spectra van de beide samenstellende delen teruggevonden. Zo is het spectrum van het gashydraat van zwaveldioxyde nagenoeg de samentelling van de spectra van vast zwaveldioxyde en kubiek ijs (54). De kleine verschillen zijn toe te schrijven aan de relatieve vrijheid van beweging van de zwaveldioxydemoleculen in het hydraat vergeleken met de zeer beperkte bewegingsmogelijkheden in vast zwaveldioxyde. Een beperking van rotatie werd vastgesteld door HEXTER en GOLDFARB (56) voor de klatraten van CO_2 met hydroquinon.

Het probleem wordt niet vereenvoudigd door de gegevens in verband met het klatraat gevormd tussen benzeen en het coördinatiecomplex $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4]$. Uit de studie van RAYNER en POWELL (93) met behulp van X-stralen diffractie is gekend dat er geen spraak kan zijn van enige scheikundige binding tussen benzeen en het anorganisch kompleks: daarvoor zijn de afstanden tussen de waterstofatomen van benzeen en de atomen van het kompleks te groot. Dit wijst er dus op dat hier enkel mechanische omsluiting optreedt. Anderzijds stelden verschillende auteurs in het spectrum van het klatraat absorptiebanden vast die nieuw waren: hierbij legt men vooral de nadruk op de absorptieband van 1167 cm^{-1} . Deze nieuwe band is volgens AYNLEY en medewerkers (3) een Ramanactieve band van benzeen die door de klatraatvorming ook infrarood actief werd. DRAGO en medewerkers (35) merkten echter op dat eenzelfde band bestaat in de klatraten van hetzelfde anorganisch kompleks maar dan met aniline, thiofeen of pyrrool. Deze absorptieband moet dus eerder wijzen op een kenmerk van het klatraat. Beide auteurs waren het echter eens dat de C - H ver-

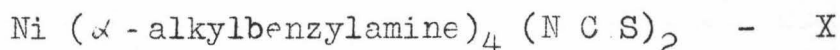
vormingstrilling van benzeen uit het vlak van de ring sterk gehinderd is (673 cm^{-1}).

Het werk van HART (53) betreffende de klatraten bekomen met aromatische produkten en complexen van Werner van het type $(4\text{-methylpyridine})_4 \text{ Ni (N C S)}_2$ is een der weinige die naast de bereidingstechnieken ook een studie wijdt aan de factoren die de klatraatvorming bepalen. Enkele belangrijke feiten treden hieruit naar voor. De kristalstructuur van het klatraat en het kompleks met vier pyridinekernen is verschillend. De infrarood spectra vertonen telkens een verminderde intensiteit van de absorptieband voortkomend van de C - H vervormingstrilling uit het vlak van de ring van de gast. Nieuwe banden werden echter niet waargenomen. Een korte X-stralen diffractiestudie van BELITSKUS en medewerkers (7) brengt nog geen volledige structuurbepaling van deze klatraten: zij besluiten enkel tot een regelmatige of vervormde octaëdrische coördinatie en zij zijn het eens met HART (53) wat betreft de verschillende structuur van klatraat en kompleks. Zij wijzen er tevens op dat de kristalstructuur van de klatraatvorm enkel kan bekomen worden in het bijzijn van een gastmolecule. Deze klatraten geven echter toch infrarood spectra die grotendeels te vergelijken zijn met de spectra van het kompleks met vier base-moleculen.

Dit kan niet gezegd worden van de spectra van de hier bestudeerde klatraten: hier ontstaan nieuwe absorptiebanden en verdwijnen bestaande absorpties. Er bestaat aldus een essentiëel verschil tussen de klatraten van het type



en deze van het type



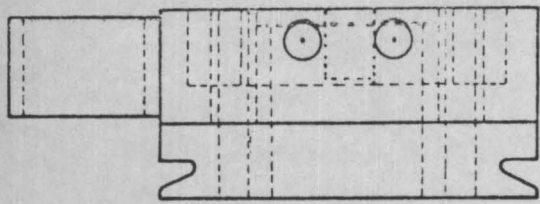
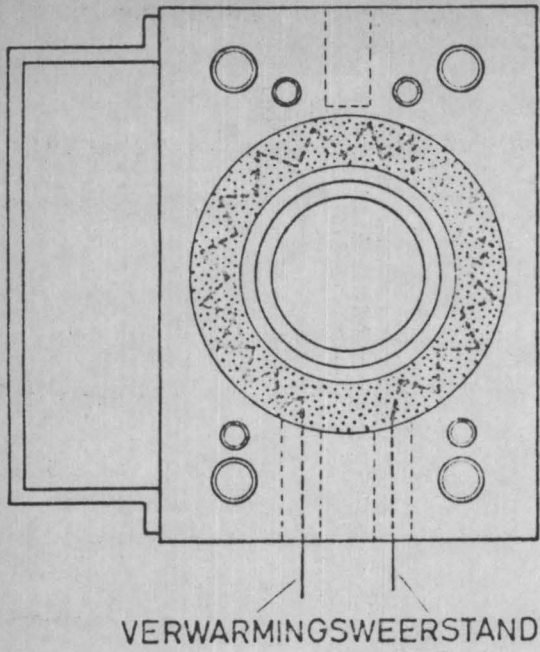
De eerste vormen waarschijnlijk klatraten door zuivere omsluiting terwijl bij de tweede soort ook elektronische interacties een rol spelen. Dit wordt onderlijnd door de eenzijdige selectiviteit van de klatraten op basis van pyridine voor para-isomeren: volgens WILLIAMS (106) zijn het enkel sterische factoren die de

voorkeur van para gesubstitueerde verbindingen boven ortho gesubstitueerde verbindingen kan uitleggen.

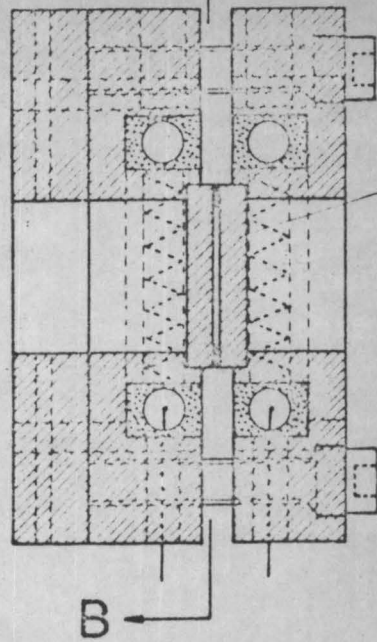
In de spectra van de hier bestudeerde klatraten treden steeds twee feiten naar voor: eerst en vooral wordt de C - H vervormingstrilling uit het vlak van de ring van de gastmolecule steeds gehinderd. Ten tweede wordt in het spectraal domein van 900 tot 650 cm^{-1} steeds minstens één band waargenomen die na een zekere tijd verdwijnt. Soms eist de snelheid van deze verdwijning speciale voorzorgen bij het opnemen van de spectra. Inderdaad, deze band verdwijnt soms zeer snel. Bij andere klatraten moet verwarmd worden om het klatraat te ontbinden in geklatrateerd koolwaterstof en complex met vier base-moleculen. Dit gebeurt in een speciale cel waarin we de natriumchloride platen kunnen verwarmen. Deze cel is voorgesteld in fig. 9.

Wij merken dus op dat naast het verdwijnen van absorptiebanden ook nieuwe absorptiebanden ontstaan. Beide feiten kunnen tegelijkertijd uitgelegd worden als aangenomen wordt dat de verdwenen band verschoven is naar een andere plaats. Het verdwijnen van een absorptieband kan uitgelegd worden op twee manieren: ofwel wordt de trilling die de absorptieband doet ontstaan volledig lamgelegd in de kooi van de gastheer ofwel verandert de trilling door sterische of elektronische invloeden, waarbij, bv voor een molecule van de symmetrieklasse C_{2v} de trilling overgaat naar de trillingsklasse A_2 die niet actieve trillingen in het infrarood omvat. Een nieuwe band zou een Ramanband kunnen zijn die actief werd in het infrarood door interacties tussen gast en gastheer ofwel een absorptieband van de geklatrateerde molecule onder een andere fysische vorm dan deze waaronder het referentiespectrum opgenomen werd. Deze nieuwe band zou ook het gevolg kunnen zijn van een interactie tussen gast en gastheer; deze interactie zou van het type elektronenoverdracht kunnen zijn.

ZICHT AB



A



B

THERMOMETER

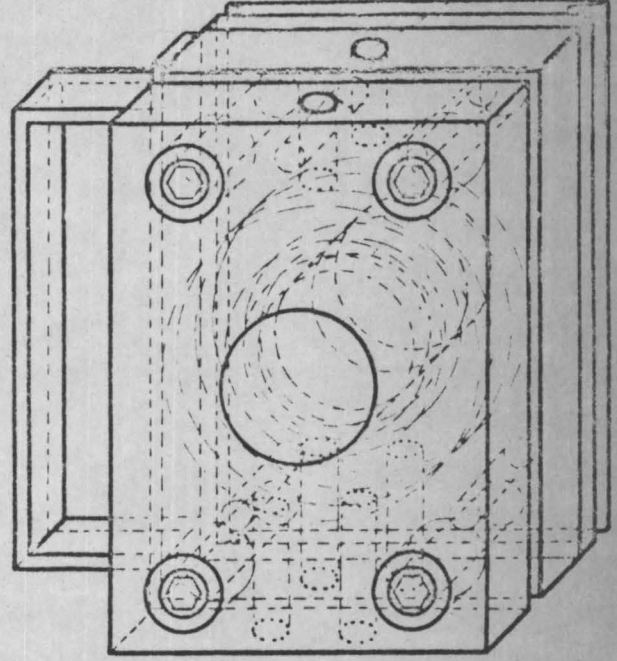


FIG 9

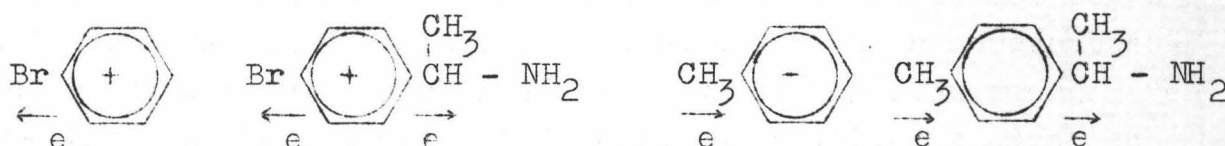
VERWARMBARE
CEL

A. Studie van het verdwijnen van de χ C - H trilling
(uit het vlak van de ring) van de gastmolecule.

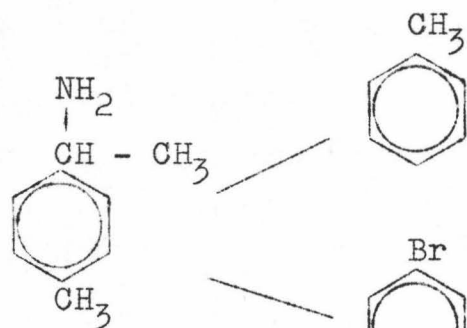
Uit de spectra van de bestudeerde klatraten en van vele andere die in de loop van dit onderzoek opgenomen werden viel zeer duidelijk op dat de absorptieband voortvloeiend uit de χ C - H vervormingstrilling uit het vlak van de ring telkens gehinderd was. In verschillende gevallen was deze absorptieband zelfs volledig afwezig.

Om dit nader te bestuderen werden de spectra opgenomen van de klatraten bekomen met de complexen met vier base-moleculen van de drie bestudeerde aminen telkens met toluen en broombenzeen. De spectra van de vier stabiele klatraten zijn weergegeven in de fig. 10. Deze spectra zijn telkens in volledig identische omstandigheden opgenomen; de volle lijn geeft het spectrum weer onmiddellijk opgenomen na de monstervoorbereiding terwijl de puntlijn het spectrum is na de ontbinding van het klatraat.

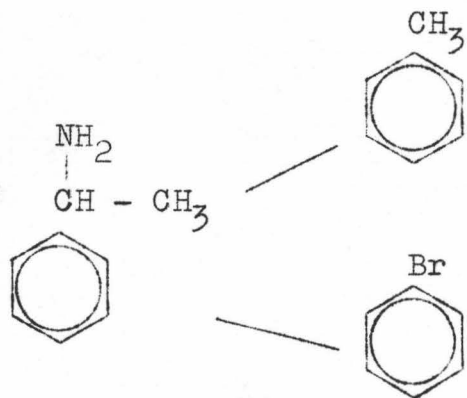
De α -aminoëthylgroep is in neutraal midden elektronendor (de σ -waarde volgens Hammett is negatief). Door de coördinatie dient de aminogroep echter vergeleken te worden met een NH_3^+ groep: in het complex is de α -aminoëthylgroep bijgevolg eerder acceptor, doch zwak (σ -Hammett is positief maar klein). De substituenten op de kern vermeerderen of verminderen het positief karakter dat de aromatische kern van het amine bekomt door de elektronenflux naar de aminegroep als gevolg van de coördinatie; deze invloed zal zelfs de invloed van de α -aminoëthylgroep volledig overschaduwden aangezien de rechtstreeks op de fenylkern ingeplante substituenten (in ons geval broom of een methylgroep) veel directer inwerken. De volgende toestand wordt verwacht:



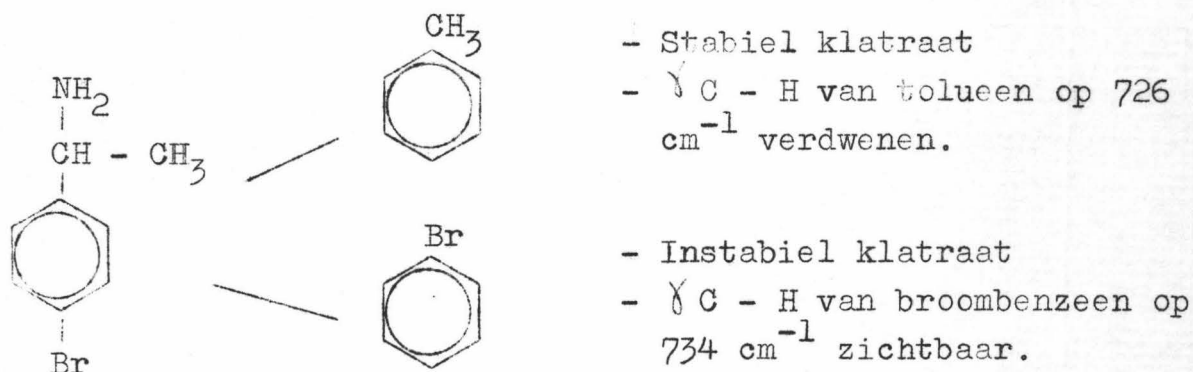
In de veronderstelling nu dat de aromatische ringen van de verschillende complexmoleculen evenwijdig liggen en dat de gastmoleculen zich in deze structuur inschakelen dan is het logisch dat afstotende of aantrekkende krachten tussen de aromatische ringen kunnen waargenomen worden alnaargelang het geval. Deze krachten zullen zich zonder twijfel uiten in de stabiliteit van de klatraten: voor de klatraten bekomen met het complex van vier base-moleculen van p-Me- α -MeB en van p-Br- α -MeB met respectievelijk toluene en broombenzeen zijn de afstotende krachten zo belangrijk, dat de instabiele toestand van het klatraat niet toeliet een volledig spectrum op te nemen. Ook de capaciteit (mol verhouding gast-gastheer) was voor deze klatraten klein. De stabiliteit zou dus moeten samenhangen met de afstand tussen de aromatische ringen van gast en gastheer. Indien dit zo is moet dit uit de infrarood spectra naar voren treden; dit is inderdaad het geval:



- Instabiel klatraat
- γ C - H van toluene op 726 cm^{-1} zichtbaar



- Stabiel klatraat
- γ C - H van broomtoluene op 734 cm^{-1} verdwenen.
- Thermische dissociatie bij $58 \text{ }^\circ\text{C}$
- γ C - H van toluene op 726 cm^{-1} zichtbaar.
- Thermische dissociatie bij $53 \text{ }^\circ\text{C}$
- γ C - H van broombenzeen op 734 cm^{-1} zichtbaar.



Deze vaststellingen wijzen zeer duidelijk in de richting van complexvorming tussen de aromatische ringen van gast en gastheer. Dit wordt gesteund door de stabiliteit van de klatraten: deze met tegengestelde elektronische eigenschappen (klatraten p-Br- α -MeB met toluene en p-Me- α -MeB met broombenzeen) zijn veel stabielier dan de andere reeks; deze laatste zijn zelfs moeilijk te bereiden. Het verdwijnen (geheel of gedeeltelijk) van de γ C - H trilling uit het vlak hangt dus samen met de afstand tussen de aromatische ring van de gastheer en de aromatische ring van de gast.

Het zou echter logisch zijn dat ingeval van een π complexvorming ook de γ C - H trilling uit het vlak van de ring van de gastheer verdwijnt. Deze band verdwijnt echter niet: hij verschuift wel naar hogere frequenties. Dit is echter minder duidelijk in de klatraten gevormd met α -MeB omdat de γ C - H band van het amine in verschillende banden splitst. Dit komt niet overeen met de vaststellingen van OI (78) die een verschuiving vaststelt naar lagere frequenties voor de γ C - H uit het vlak van het acceptorgedeelte van complexen van het type peryleen-para-dinitrobenzeen of pyreen - meta-dinitrobenzeen. Hierbij moet wel opgemerkt worden dat slechts één der vier aminekernen zich in deze toestand bevindt: de molaire capaciteit van de klatraten benadert immers 1, dit wil zeggen 1 molecule aromaats voor 1 molecule complex of dus 4 moleculen amine.

Uit de eerste bekende feiten van het aan gang zijnde X-stralen diffractieonderzoek (25) blijkt dat bij de vorming van het kompleks van vier base-moleculen een welbepaalde schikking van de moleculen optreedt: elke benzylaminering zou evenwijdig liggen met drie andere amineringen van drie andere komplekxmoleculen. De amineringen zijn dus telkens gerangschikt in pakjes van vier doch elke ring behoort bij een ander nikkelatoom. Het is zeer goed mogelijk dat de klatraatvorming van het type A - D - A (acceptor - donor - acceptor) is; de gast zit dan vast tussen twee aromatische ringen van aminemoleculen. De ringen van het amine behouden daardoor een gedeelte van hun trillingsmogelijkheden terwijl bij de gast de trilling uit het vlak (γ C - H) geheel of gedeeltelijk verdwenen is.

Zoals blijkt uit de fig. 10 is er naast het verdwijnen van de γ C - H uit het vlak van de ring nog een ander verschijnsel waar te nemen. In de vier spectra van de klatraten wordt telkens een nieuwe band vastgesteld die na enige tijd verdwijnt. Deze nieuwe band, klatraatband genoemd, wordt op verschillende frequenties gevonden. We zullen de spectra van de drie bestudeerde klatraattypes afzonderlijk bestuderen aangezien deze zeer verschillend zijn.

B. Studie van de spectra van de klatraten gevormd tussen complexen van vier α -methylbenzylamine moleculen en verschillende aromatische produkten.

Bij klatraten gevormd met $C_4 \alpha$ -MeB kan men zich zeer goed voorstellen dat niet alleen de sterische factoren van groot belang zijn maar dat ook de elektronische interacties een grote invloed hebben. Immers, in geval van α -MeB (geen substituent op de ortho, meta of para plaats) gecoördineerd met een nikkelatoom, is de elektronenflux gericht van de kern naar het stikstofatoom waardoor de kern een neiging vertoont tot positieve lading. De alkylgroepen op de aromatische ring van de te klatrateren produkten hebben donor-eigenschappen en maken de kern dus

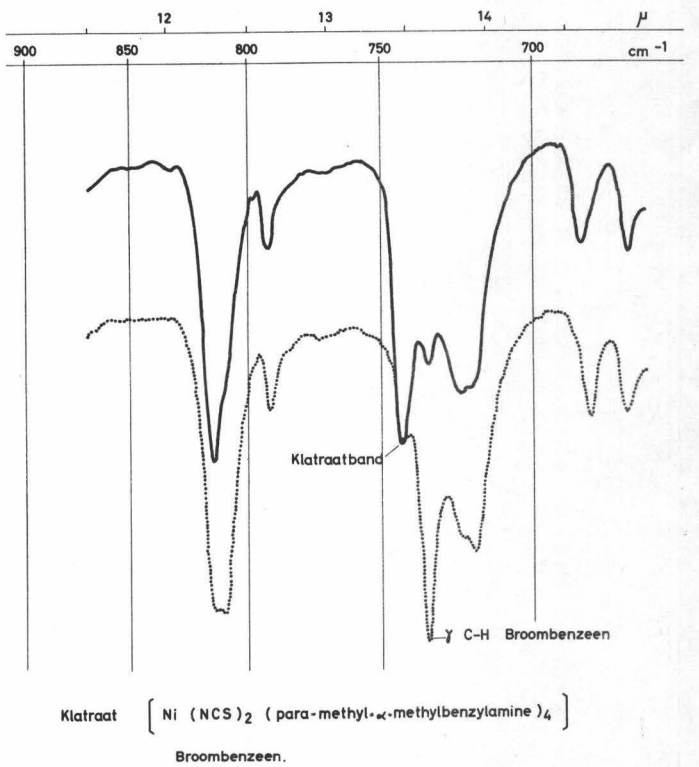
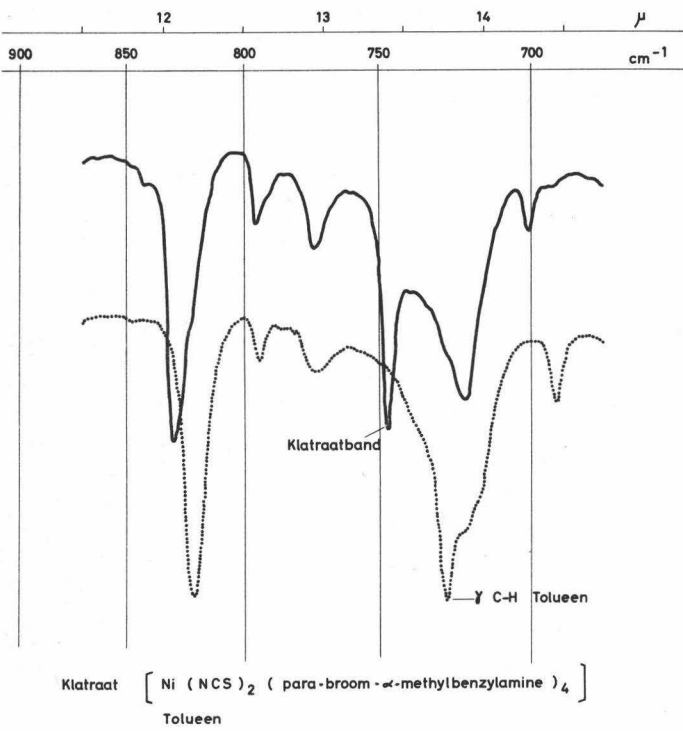
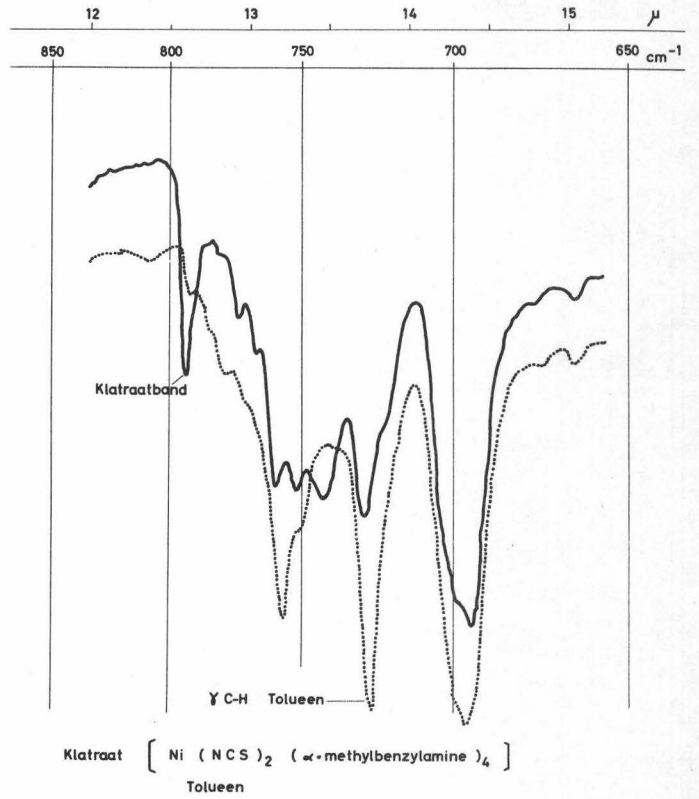
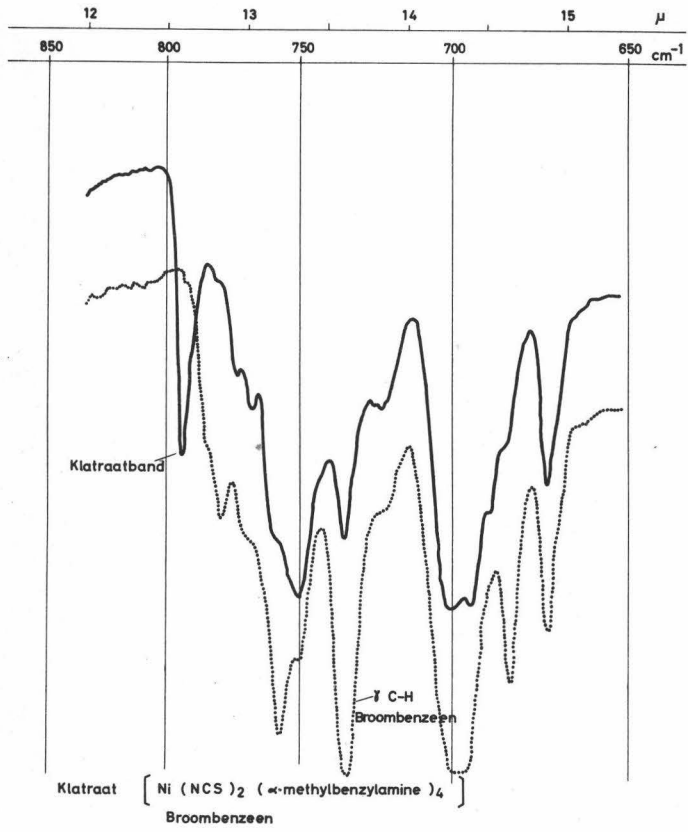


Fig. 10

eerder negatief. Het is dus logisch dat de elektronische effecten in geval van klatraten tussen $C_4 \alpha$ -MeB en gesubstitueerde aromatische koolwaterstoffen van groter belang zullen zijn dan in geval van benzeenklatraten.

Het is dus mogelijk dat in klatraten van $C_4 \alpha$ -MeB met toluene of de drie isomere xylenen, de kernen van gast en gastheer vrij dicht bij elkaar liggen terwijl voor benzeen een grotere afstand waarschijnlijk is. De kortst mogelijke afstand wordt bepaald door de substituenten op de aromatische kernen.

Zoals reeds werd opgemerkt is in de klatraten de χ C - H trilling uit het vlak van de gast volledig of gedeeltelijk verdwenen. Daarnaast wordt echter steeds een nieuwe band met relatief sterke intensiteit waargenomen, die wij klatraatband noemen, naast soms enkele kleinere banden. Deze band zou kunnen voortkomen van het geklatrateerd produkt dat ingevolge de mechanische omsluiting niet meer op dezelfde manier kan trillen als oorspronkelijk. In het geval van klatraten van $C_4 \alpha$ -MeB met als gast benzeen en mono- of digesubstitueerde aromatische stoffen is het golfgetal van deze klatraatband telkens ongeveer 790 cm^{-1} (zie tabel XIV) terwijl met pseudo-cumeen (1,2,4-trimethylbenzeen)

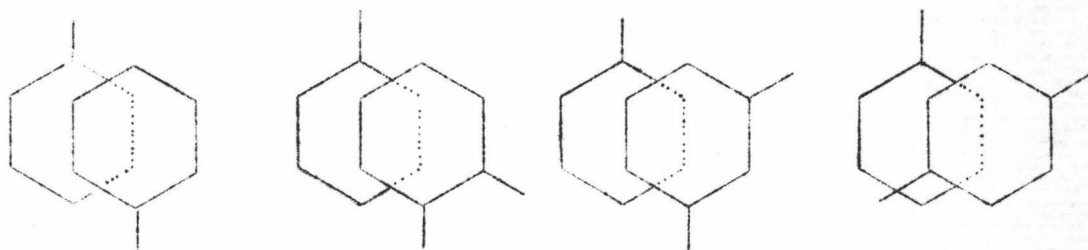
T A B E L XIV

Frequenties van de klatraatband en de χ C - H van de gast voor verschillende klatraten.

Gast	χ C - H gast	klatraatband
benzeen	673	793
tolueen	727	792
broombenzeen	735	793
ortho-xyleen	740	792
ethylbenzeen	745	795, 791, 768, 756
ortho-cymeen	756	793, 780, 772
meta-xyleen	787	796
para-xyleen	794	801
pseudo-cumeen	806	828

de klatraatband waargenomen wordt bij 828 cm^{-1} .

In het licht van de resultaten bekomen door PERKAMPUS en BAUMGARTEN (81) voor protonadditiecomplexen (zie blz 56 en 57) kan verondersteld worden dat in het klatraat de aromatische kernen van gast en gastheer evenwijdig met elkaar komen te liggen. De volgende voorstellingen hebben dan de meeste kans, voortgaande op de sterische hindering:



Met deze ruimtelijke schikking kunnen telkens twee naast elkaar liggende waterstofatomen van de bovenelkaar liggende kernen vrij trillen. Het zou dus normaal zijn dat een nieuwe band waargenomen wordt overeenstemmend met deze trilling. Een koolstofatoom dat geen substituent draagt, maar zich bevindt onder een gesubstitueerd koolstofatoom moet dus zelf als gesubstitueerd beschouwd worden. Vermits deze toestand echter niet overeenstemt met de normale χ C - H van een aromatische kern kan dit gebied ($800 - 860\text{ cm}^{-1}$) wel enigszins verbreed zijn.

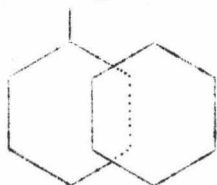
Het spectrum van het klatraat gevormd met C_4 α -MeB en pseudo-cumeen, waar wegens sterische factoren de schikking met twee waterstofatomen naast elkaar en boven elkaar weinig mogelijk is, vertoont een geheel ander uitzicht: de belangrijkste nieuwe band wordt waargenomen op 828 cm^{-1} .



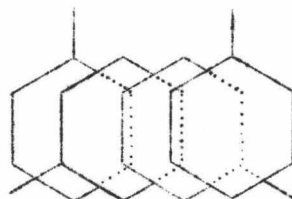
De χ C - H band voor één waterstofatoom vrij op de kern wordt

gevonden in het gebied van 960 tot 860 cm^{-1} . Ook deze klatraatband ligt dus niet in het algemeen geldende gebied, maar is toch weer verschoven naar lagere frequenties.

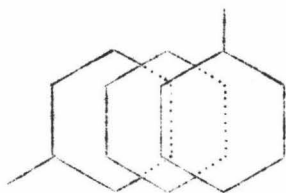
Deze hypothese was zeer verleidelijk. Het klatraat van C_4 α -MeB met benzeen gaf echter ook een klatraatband op 794 cm^{-1} daar waar deze volgens de vooropgestelde theorie, ongeveer in het gebied 770 - 730 cm^{-1} moet gevonden worden. In dit klatraat zijn er immers vijf naast elkaar en boven elkaar liggende vrije waterstofatomen, zoals blijkt uit de tekening:



Uit de praktijk is het bekend dat het klatraat C_4 α -MeB - benzeen zeer instabiel is. Dit volgde reeds uit de theoretische beschouwingen in het begin van dit hoofdstuk aangaande de elektronische eigenschappen van de aromatische kernen. Uit de studies van RAYNER en POWELL (93) volgde dat er in de klatraten van het type [nikkelcyanide-ammoniak - benzeen] geen enkele scheikundige binding bestaat tussen gast en gastheer. Dit is dus ook zeer goed mogelijk in de door ons bestudeerde klatraten: de benzeenmolecule is dus vrij in de kooi van het klatraat. Door de afwezigheid van elektronische aantrekkingskrachten is de afstand tussen de aromatische ring van benzeen en deze van het amine groter dan in het geval van de klatraten met alkylgesubstitueerde aromatische produkten. Wij weten uit de voorlopige resultaten van de voor het ogenblik uitgevoerde X-stralen diffractie-studie op de complexen met vier base-moleculen dat telkens vier amineringen evenwijdig met elkaar liggen. Het koolstofatoom van de ring dat de binding draagt met het asymmetrisch koolstofatoom van het amine zou telkens 120 °C gedraaid zijn hetgeen de volgende ruimtelijke schikking geeft :



Het is dus zeer goed mogelijk dat de configuratie van het klatraat met benzeen niet dezelfde is als deze met de andere aromatische koolwaterstoffen en dat voor dit klatraat eerder de structuur van de onderstaande figuur moet verondersteld worden: de benzeenmolecule zit tussen twee aromatische amineringen als gevolg van de geringere aantrekkingskracht tussen beide ringen waardoor dan het geval van drie naast en boven elkaar liggende vrije waterstofatomen verkregen wordt. Dit zou een band moeten



geven in het domein van 810 tot 750 cm^{-1} hetgeen inderdaad het geval is.

Teneinde deze hypothese te testen werd het klatraat bereid tussen $\text{C}_4 \alpha\text{-MeB}$ en gedeutereerd benzeen d_6 . Moest de hierboven vooropgestelde hypothese geldig zijn dan zou een nieuwe band moeten optreden in het spectrum van dit klatraat op de plaats van de $\chi \text{ C - D}$ uit het vlak van de gedeutereerde ring van meta-xyleen d_4 . Het infrarood spectrum van meta-xyleen d_4 werd niet gevonden in de literatuur. Wel werd het spectrum van para-xyleen d_4 gevonden. Volgens GRIME en WARD (49) bevindt zich de $\chi \text{ C - D}$ band uit het vlak van de ring op 670 cm^{-1} . Voor meta-xyleen d_4 moet deze band dus op lagere frequenties gevonden worden. Dit is echter niet het domein waar de klatraatband van het klatraat $\text{C}_4 \alpha\text{-MeB}$ met gedeutereerd benzeen gevonden werd: deze band

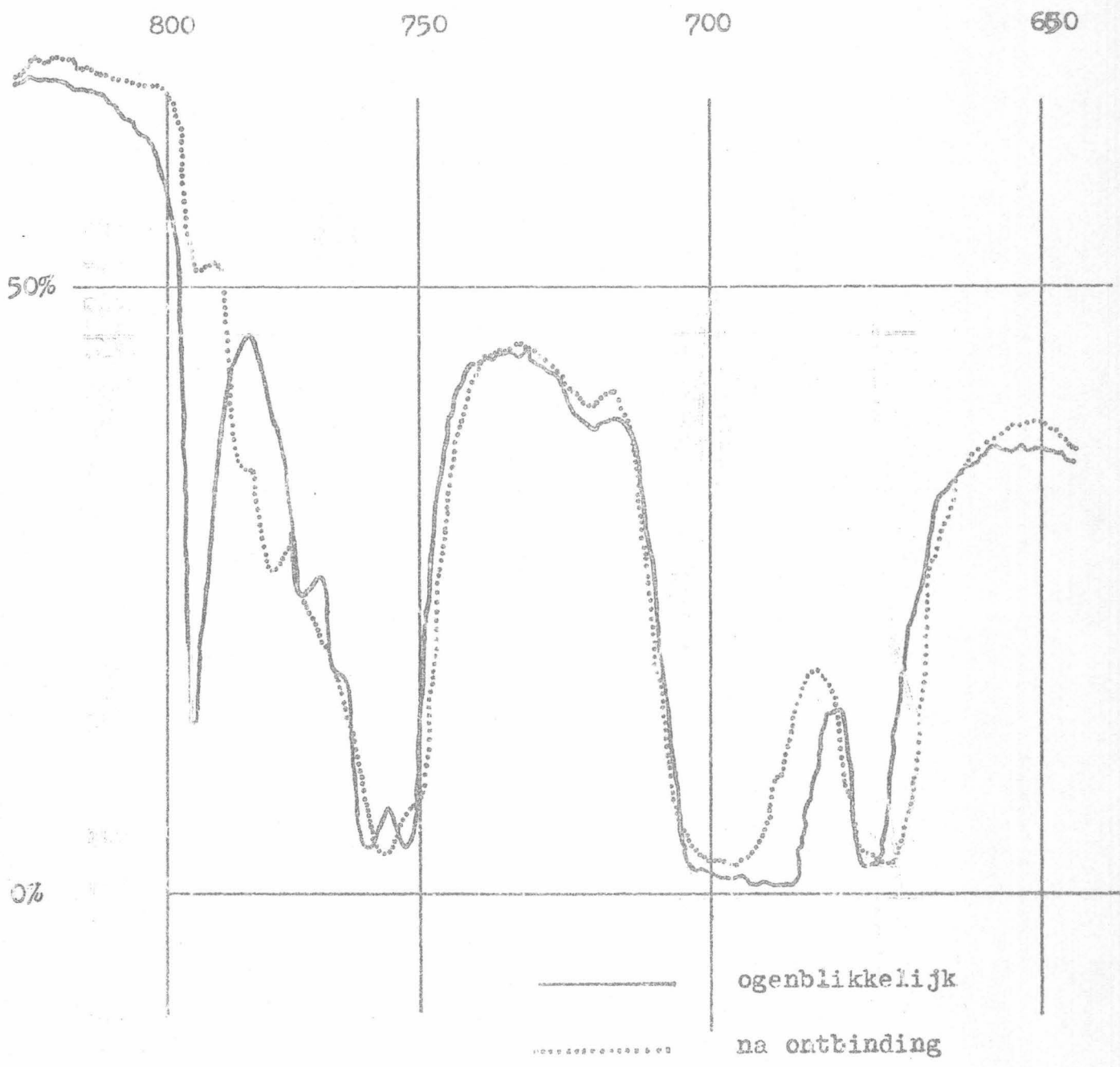


Fig. 11 Klstraat C₄ α-MeE - benzeen

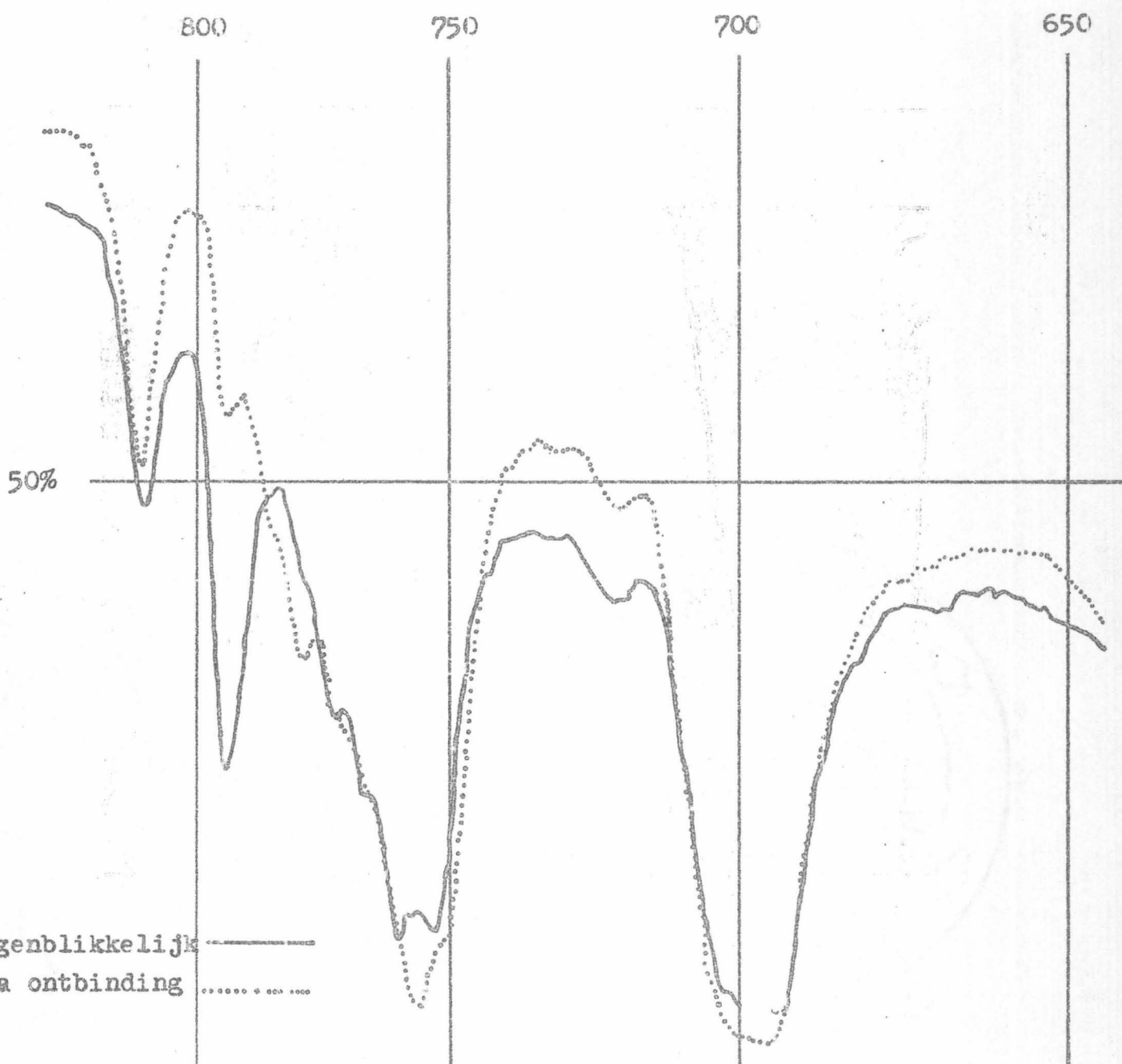


Fig. 12 Klatraat C₄ α-MeB - benzeen d₆

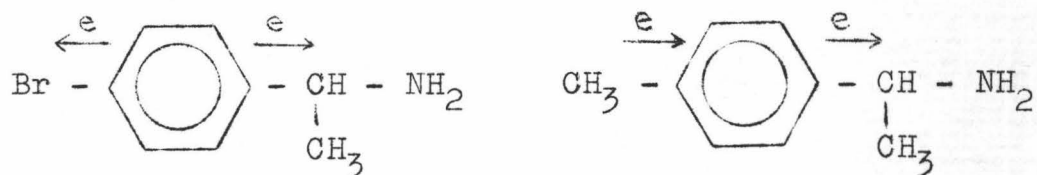
wordt weer waargenomen op 795 cm^{-1} .

Het is dus onmogelijk dat een sterische hindering van de trilling uit het vlak van de aromatische ring van de gast door de nabijheid van de aromatische ring van de gastheer alleen de oorzaak is van het ontstaan van de klatraatband.

Er werd echter vastgesteld met X-stralen diffractie dat de kristalstructuren van klatraten bekomen met eenzelfde kompleks en verschillende gasten absoluut niet identisch waren (51). Daaruit volgt dat de trillingen van de gastmolecule niet enkel beïnvloed worden door de nabijheid van de aromatische ring van de gastheer maar ook door de algemene geometrische vorm van de kooien in het kristalrooster van het klatraat. Dit is een bewijs te meer dat bij de klatraatvorming zowel sterische als elektronische factoren een grote rol spelen. De voorstelling van A - D of A - D - A klatraten is dus nog te eenvoudig om de structuur van het klatraat te omschrijven.

C. Studie van de spectra van de klatraten gevormd tussen complexen met vier p-methyl- α -methylbenzylamine of p-broom- α -methylbenzylamine moleculen en verschillende aromatische produkten.

In de klatraten gevormd met C_4 p-Br- α -MeB en C_4 p-Me- α -MeB ligt de toestand enigszins anders. De substituent heeft immers elektronische eigenschappen die de elektronendichtheid van de aromatische kern vermeerderen of verminderen: het broom-atoom is immers een acceptor terwijl de methylgroep een donor is. Het lichte elektronentekort van de aromatische kern, als gevolg van de coördinatie, wordt door het broomatoom versterkt terwijl de methylgroep dit tekort zal opheffen. De volgende toestand wordt verkregen



Er wordt uitgegaan van het standpunt dat met gealkyleerde benzeenderivaten klatraten van het type A - D (acceptor-donor) zullen gevormd worden met C_4 p-Br- α -MeB en met C_4 p-Me- α -MeB klatraten van het type A - D - A (acceptor-donor-acceptor). In de klatraten van C_4 p-Br- α -MeB zullen de elektronische factoren van groter belang zijn dan in de andere klatraten. Een eerste bevestiging hiervan werd reeds verkregen uit de gegevens bekomen bij het bestuderen van het verdwijnen van de χ C - H uit het vlak van de ring van de geklatrateerde molecule.

In het geval van klatraten tussen C_4 p-Br- α -MeB en aromatische koolwaterstoffen zullen de aantrekkingskrachten belangrijker zijn dan bij de klatraten met C_4 α -MeB maar anderzijds is de afstand tussen beide aromatische kernen beïnvloed door de aanwezigheid van het broomatoom op de para plaats ten opzichte van de ethylamine groep. De infrarood spectra van de klatraten met C_4 p-Br- α -MeB brachten ogenblikkelijk aan het licht dat de toestand hier gans anders is dan voor de klatraten met C_4 α -MeB. Dit blijkt uit de tabel XV met de frequenties van de klatraatband: de klatraatband bevindt zich niet meer op dezelfde frequentie. De klatraatband in de spectra van deze klatraten is dus geenszins constant in golflengte zoals bij de klatraten met C_4 α -MeB. In dezelfde tabel XV wordt de χ C - H uit het vlak van de ring voor de verschillende geklatrateerde produkten aangegeven. Indien de klatraatband het gevolg is van het verschuiven van de χ C - H uit het vlak van de ring dan is de verschuiving niet gelijk voor alle produkten en wanneer de gasten gerangschikt worden volgens stijgende frequenties zowel voor de χ C - H als voor de klatraatband worden verschillende volgorden bekomen.

Wanneer echter de groep van de drie isomere xylenen beschouwd wordt is de volgorde in beide rangschikkingen ortho, meta en para. Anderzijds klopt de rangschikking niet voor klatraten met mono gesubstitueerde benzeenderivaten: ethylbenzeen reageert onregelmatig. Deze onregelmatigheid van ethylbenzeen

T A B E L XV

Frequenties van de klatraatband en de γ C - H van de gast van verschillende klatraten bekomen met het complex van vier p-broom- α -methylbenzylamine moleculen.

Gast	γ C - H gast	klatraatband
benzeen d_6	497	512
benzeen	673	694
tolueen	727	746
broombenzeen	735	747
ortho-xyleen	740	756
cumeen	759	773
p-chloortolueen	806	774
ethylbenzeen	745	792
ortho-cymeen	756	795
meta-cymeen	791	796
meta-xyleen	767	796
para-xyleen	794	801

werd ook reeds vastgesteld door HANOTIER (51) wanneer hij de affiniteit van $C_4 \alpha$ -MeB ten overstaan van verschillende monogesubstitueerde benzeenderivaten vergeleek met het elektronegatief karakter van de substituenten. De plaats van de klatraatband voor deze reeks is in elk geval niet verbonden met de selectiviteit. De volgende selectiviteiten werden vastgesteld

para-xyleen > cumeen
 ortho-xyleen > cumeen
 benzeen > ortho-xyleen
 para-xyleen > ortho-xyleen
 para-xyleen > benzeen

hetgeen de volgende selectiviteitsreeks geeft:

para-xyleen > benzeen > ortho-xyleen > cumeen

De intensiteitsevolutie van de klatraatband geeft een inlichting aangaande de stabiliteit van het klatraat. Daarvoor wordt de vermindering van $\log I_0 / I$, dit is $\Delta \log I_0 / I$, voor de kla-

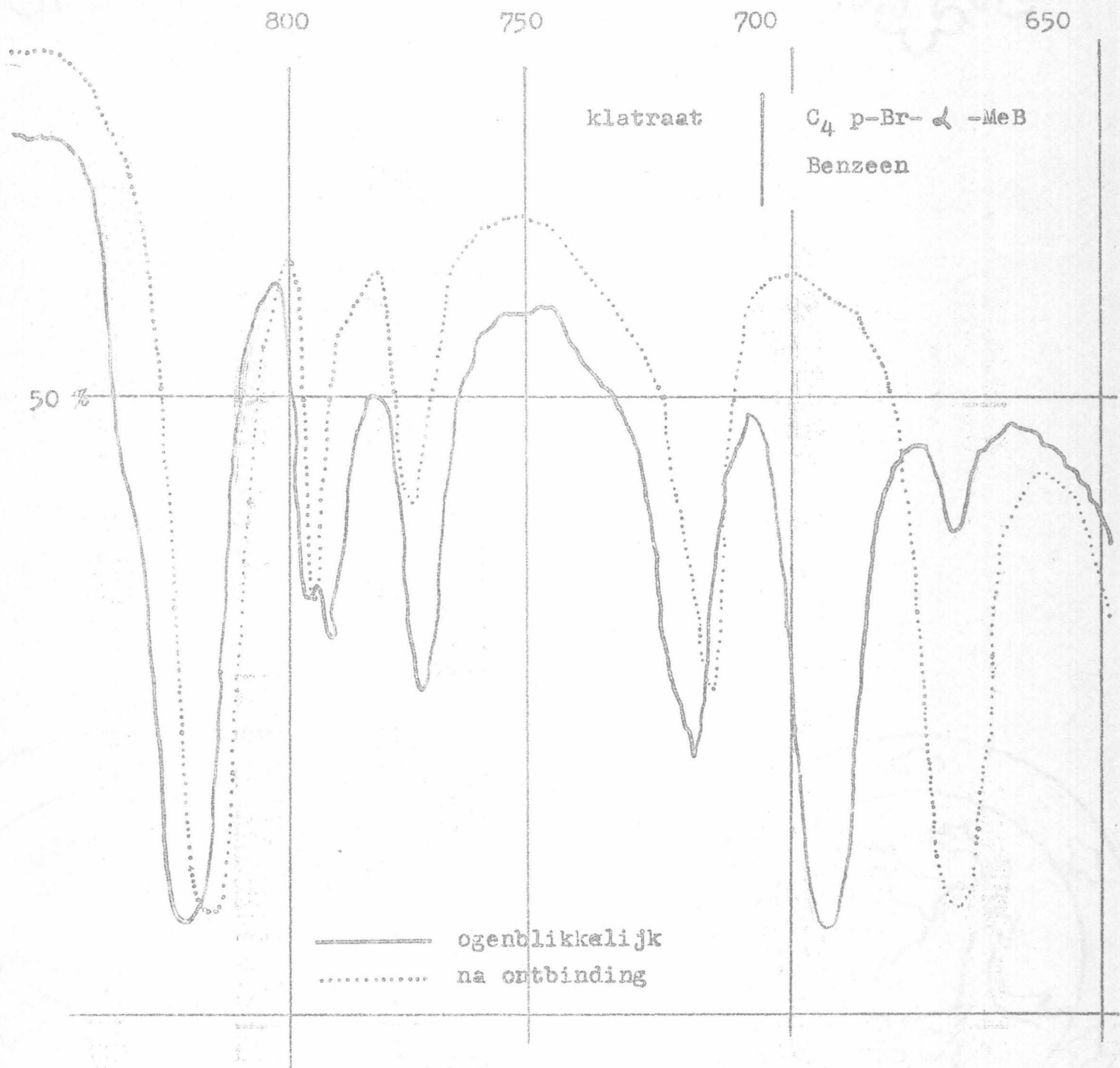


Fig. 13

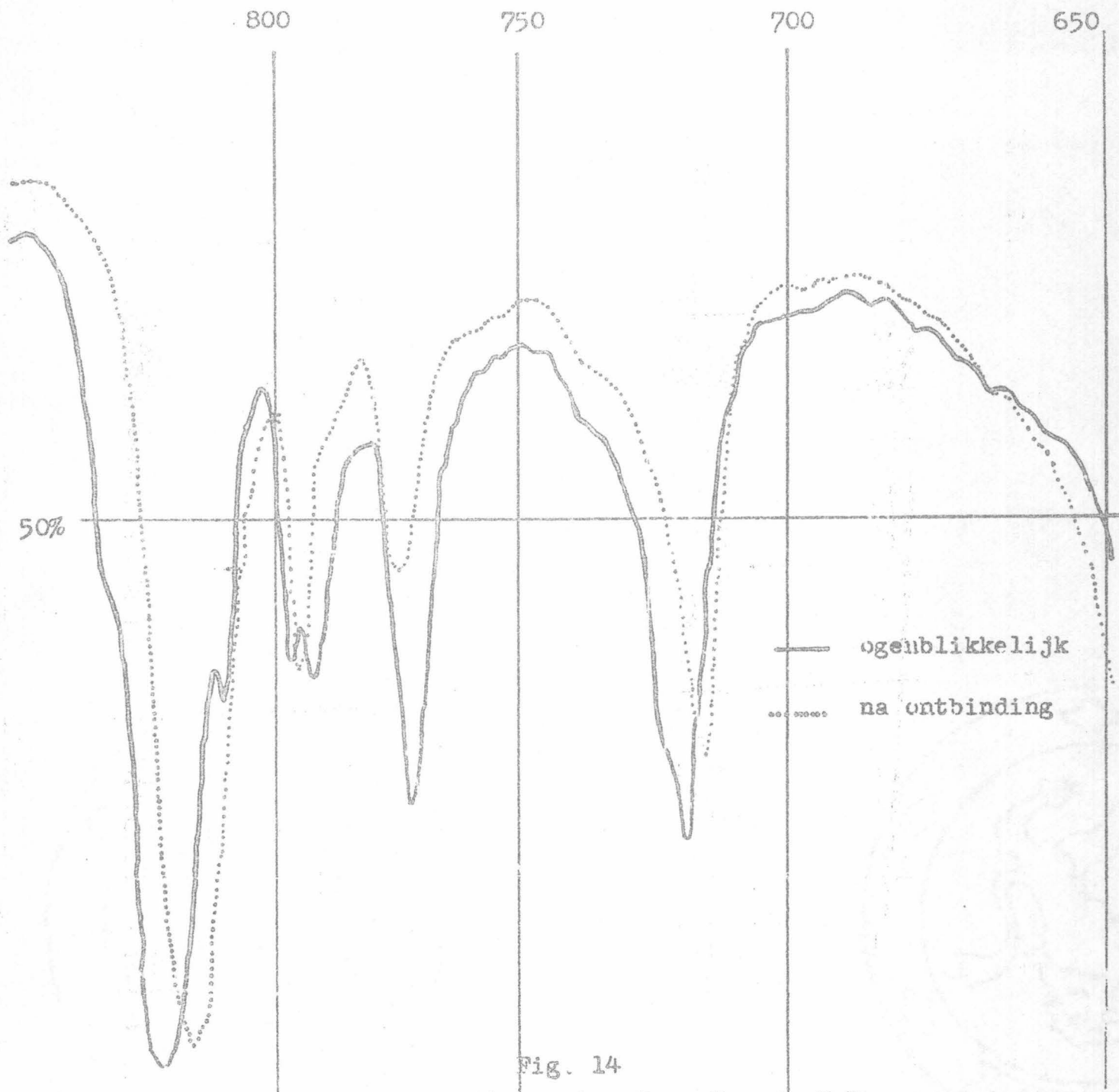


Fig. 14
 Klatraat C_4 p-Br- α -MeB
 Benzeen d_6

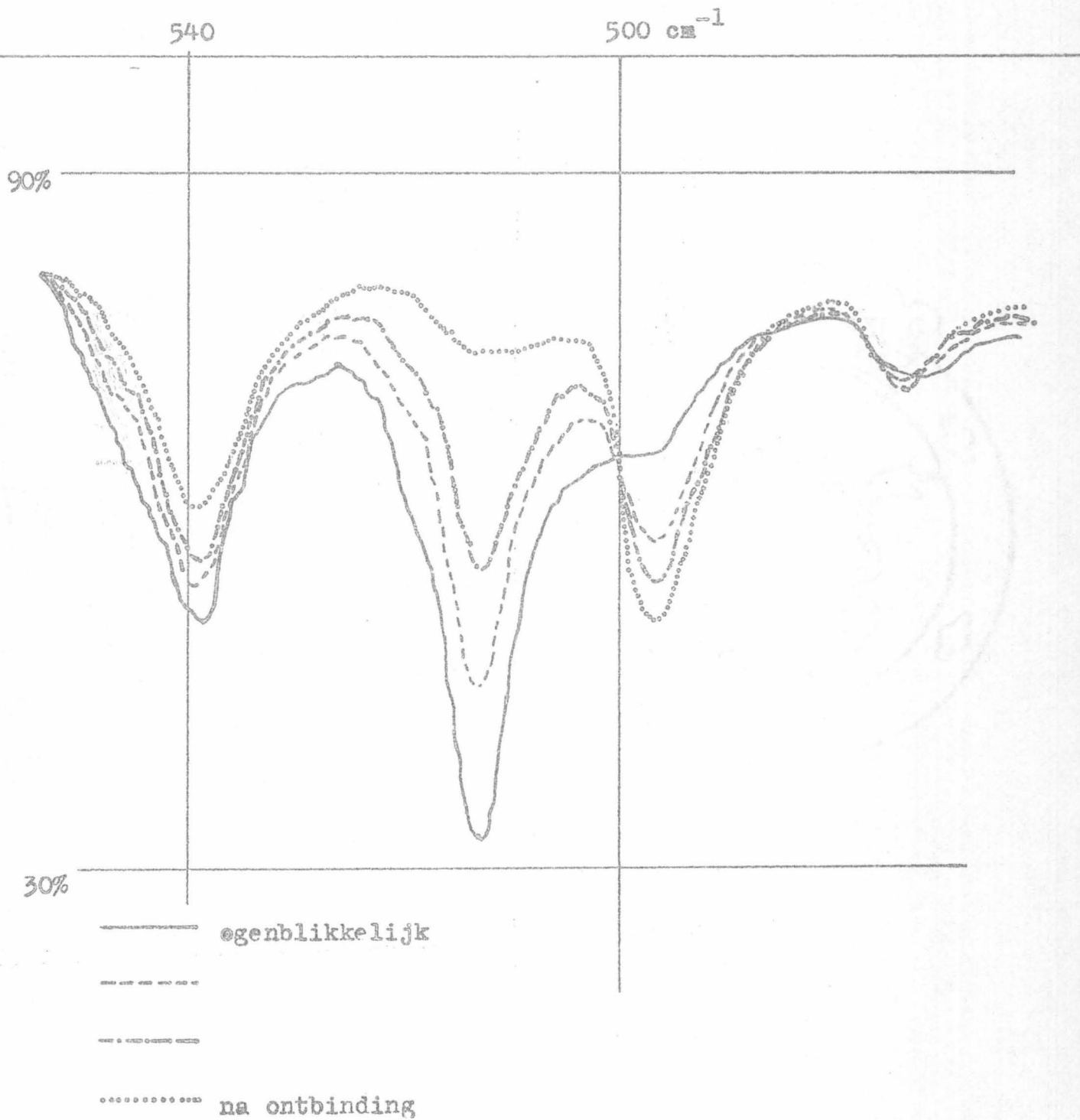


Fig. 15 Klatraat C_4 p-Br- α -MeB - Benzeen d_6

traatband berekend per uur en worden de klatraten gerangschikt volgens stijgende $\Delta \log I_0 / I$ waarden en dus dalende stabiliteit. De volgende reeks wordt bekomen:

para-xyleen
 toluene
 benzeen
 ortho-cymeen
 para-chloortoluene
 broombenzeen
 ortho-xyleen
 cumeen
 ethylbenzeen

Deze reeks komt niet overeen met de opgestelde reeks volgens de plaats van de klatraatband. Ze komt echter wel overeen met de gedeeltelijke selectiviteitsreeks die opgesteld kon worden. Hieruit blijkt dat stabiliteit en selectiviteit nauw samenhangen. Dit was echter niet zo voor de klatraten van C_4 α -MeB waar verschillende afwijkingen werden vastgesteld, maar de elektronische invloeden schijnen wel belangrijker te zijn in de klatraten bekomen met C_4 p-Br- α -MeB.

De plaats van de klatraatband schijnt in de klatraten van C_4 p-Br- α -MeB samen te hangen met de χ C - H uit het vlak van de ring: we stellen steeds de klatraatband vast op hogere frequenties vergeleken met de χ C - H absorptieband, behalve voor para-chloortoluene waar een verschuiving naar lagere frequenties vastgesteld werd. Dit resultaat schijnt er op te wijzen dat in de spectra van de klatraten gevormd tussen C_4 p-Br- α -MeB en benzeenderivaten met elektronenaccepterende substituenten, een verschuiving van de χ C - H uit het vlak van de ring zou vastgesteld worden in tegenovergestelde richting dan bij de spectra van klatraten tussen hetzelfde complex maar met alkylbenzenen. Het spectrum van het klatraat C_4 p-Br- α -MeB - broombenzeen spreekt dit echter tegen.

Het ontstaan van de klatraatband zoals vooropgesteld voor

klatraten van $C_4 \alpha$ -MeB is hier onmogelijk: de stapeling van vier para gesubstitueerde aminemoleculen geeft telkens slechts één waterstofatoom vrij boven mekaar liggend bij de vorming van A - D - A klatraten. Klatraten van het type A - D zouden een klatraatband moeten geven in de volgende gebieden:

- met monogesubstitueerde alkylbenzeenderivaten

860 - 800 cm^{-1}	2 H
900 - 860 cm^{-1}	1 H
- met ortho gesubstitueerde alkylbenzeenderivaten

860 - 800 cm^{-1}	2 H
---------------------	-----
- met meta gesubstitueerde alkylbenzeenderivaten

900 - 860 cm^{-1}	1 H
---------------------	-----
- met para gesubstitueerde alkylbenzeenderivaten

900 - 860 cm^{-1}	1 H
---------------------	-----

Dit is absoluut niet het geval, zoals blijkt uit de tabel XV met de positie van de klatraatband bij klatraten met C_4 p-Br- α -MeB. Het is zeer goed mogelijk dat het ingenomen volume van het broomatoom de normale klatraatvorming hindert. Hier moet ge-
wezen worden op een zeer speciaal klatraat: C_4 p-Br- α -MeB met para-xyleen. Dit klatraat bestaat onder twee vormen, één met molaire capaciteit van 2 en een andere met molaire capaciteit van 1. De spectra van beide vormen zijn zeer verschillend zoals blijkt uit de fig. 25. Op dit spectrum wordt later teruggekomen.

Ook bij de klatraten bekomen met C_4 p-Me- α -MeB is de vooropgestelde theorie van klatraatvorming, zoals werd aangenomen voor de klatraten afgeleid van α -MeB, niet toe te passen. Als gevolg van de aanwezigheid van de elektronengevende methylgroep is het elektronentekort van de kern enigszins opgeheven en de aromatische ring kan min of meer als elektronisch neutraal reageren. Hierdoor zou geen aantrekking of afstoting tussen de kernen van gast en gastheer ontstaan. De aanwezigheid van de methylgroep scheen echter meer invloed te hebben als het elektronentekort als gevolg van de coördinatie zodat het type A - D wel kan waargenomen worden met gasten met elektronen-

accepterende substituenten. Ook deze klatraten hebben in hun spectra nieuwe absorptiebanden waarbij er één opvalt als meest intense. Met het kompleks C_4 p-Me- α -MeB had men moeilijkheden voor de bereiding van de klatraten: gasten met elektronengevende substituenten gaven weinig stabiele klatraten terwijl anderzijds met gehalogeneerde aromaten moeilijkheden ontstonden bij het bereiden bij lagere temperatuur. In de tabel XVI wordt de positie van de klatraatband en de χ C - H uit het vlak van de ring gegeven. Wat betreft de klatraatband wordt hier dezelfde reeks als voor de klatraten van C_4 p-Br- α -MeB bekomen, alhoewel de elektronische eigenschappen van de aminen sterk tegengesteld zijn; de plaats van de klatraatband moet dus eerder bepaald worden door sterische factoren, aangezien het broomatoom en de methylgroep ongeveer van gelijke grootte zijn.

T A B E L XVI

Frequenties van de klatraatband en de χ C - H van de gast van verschillende klatraten bekomen met het kompleks van vier p-methyl- α -methylbenzylamine moleculen.

Gast	χ C - H	klatraatband
benzeen d_6	497	niet waargenomen
benzeen	673	680
tolueen	726	734
broombenzeen	733	742
ortho-xyleen	740	762, 729
meta-xyleen	766	796, 730
para-xyleen	792	801, 730

D. Studie van de spectra van de klatraten bekomen met de drie isomere xylenen.

Uit hetgeen voorafiging is het duidelijk dat de huidige kennis van de structuur van de klatraten bekomen met complexen van Werner van het bestudeerde type niet toeliet een volledige

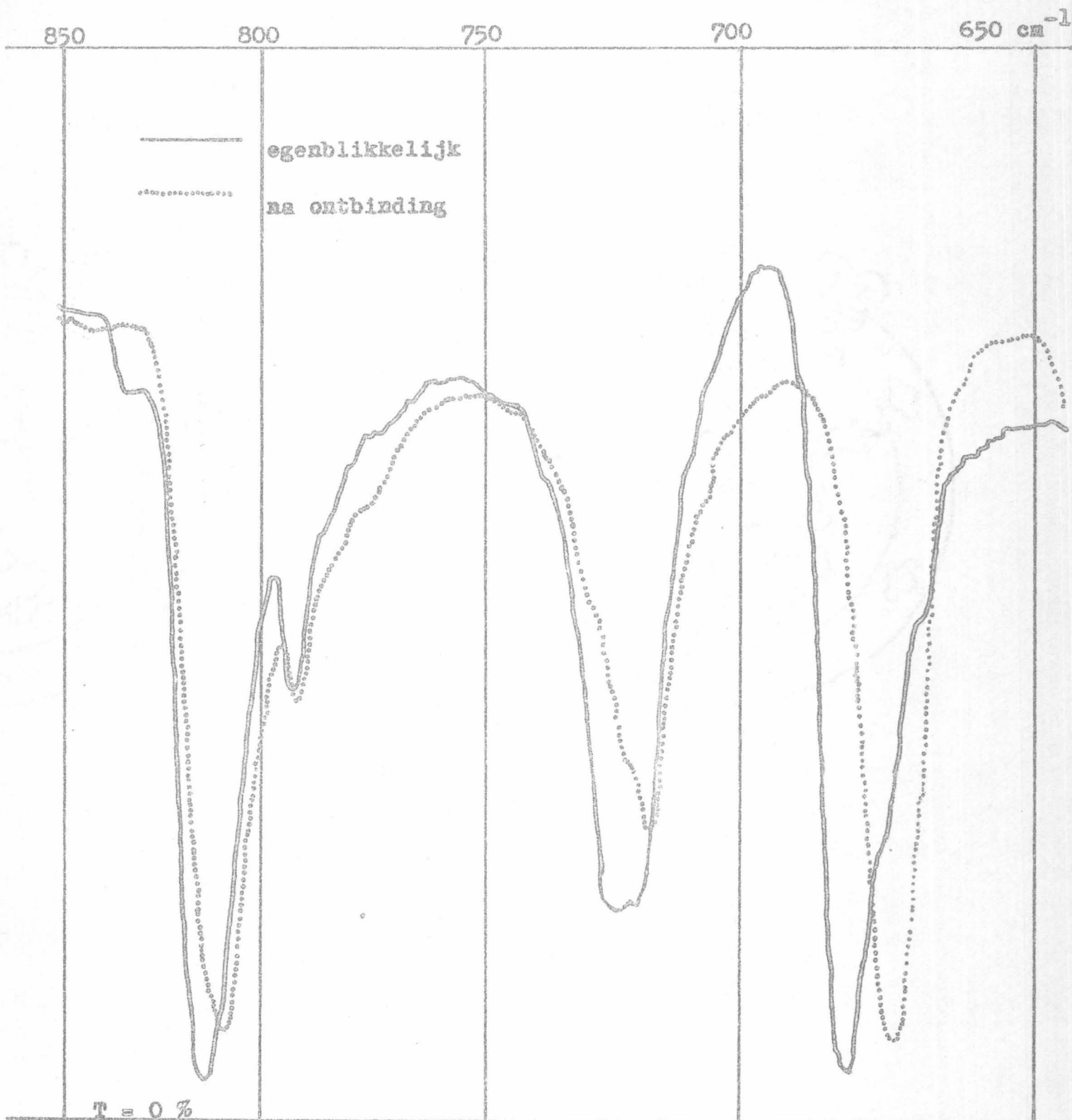


Fig. 16

Klatriaat C. p-Me- α -MeB - Benzene

verklaring te geven voor al de vastgestelde feiten. Het is tevens duidelijk dat voor de verschillende klatraten geen algemeen bindende regels bestaan. De volgende hypothese kon vooropgesteld worden: de sterische factoren zouden het ontstaan van de klatraatband veroorzaken terwijl ten gevolge van de elektronische aantrekkings- of afstotingskrachten de γ C - H uit het vlak van de ring van de gast zou verdwijnen.

Uit de hierna volgende spectra van de klatraten gevormd tussen de complexen van de hier bestudeerde aminen en de drie isomere xylenen worden nog enkele bijkomende inlichtingen verkregen die zeer interessant zijn (fig. 17 tot 25).

1. In de meeste gevallen is in het spectrum van het klatraat de absorptieband voortkomend uit de γ C - H uit het vlak van de ring van de gecomplekseerde aminemolecule verschoven naar hogere golfgetallen wanneer men de plaats vergelijkt met dezelfde absorptieband na ontbinding van het klatraat. Door de klatraatvorming verkrijgt dus deze groepstrilling een grotere frequentie. Het lineair verband tussen de constante van Hammett en de frequentie van de γ C - H uit het vlak van een aromatische ring, zoals vastgesteld door BELLAMY (8) is dus opgeheven in geval van het klatraat. Door klatraatvorming moeten dus de inductieve en mesomere effecten van de individuele substituenten gewijzigd worden.
2. Uit een mengsel van de drie isomere xylenen klatrateren de drie bestudeerde complexen selectief de volgende isomeren:

C_4 p-Me- α -MeB	ortho
C_4 α -MeB	ortho
C_4 p-Br- α -MeB	para

Het spectrum van de klatraten gevormd tussen deze complexen en het verkozen isomeer onder zuivere vorm, vertoont enkel bij C_4 p-Br- α -MeB met p-xyleen een zeer speciaal uitzicht: voor dit klatraat zijn twee vormen bekend met volledig verschillend spectrum; het is mogelijk een klatraat te vormen met molaire capaciteit van 2 of 1. Uit het kla-

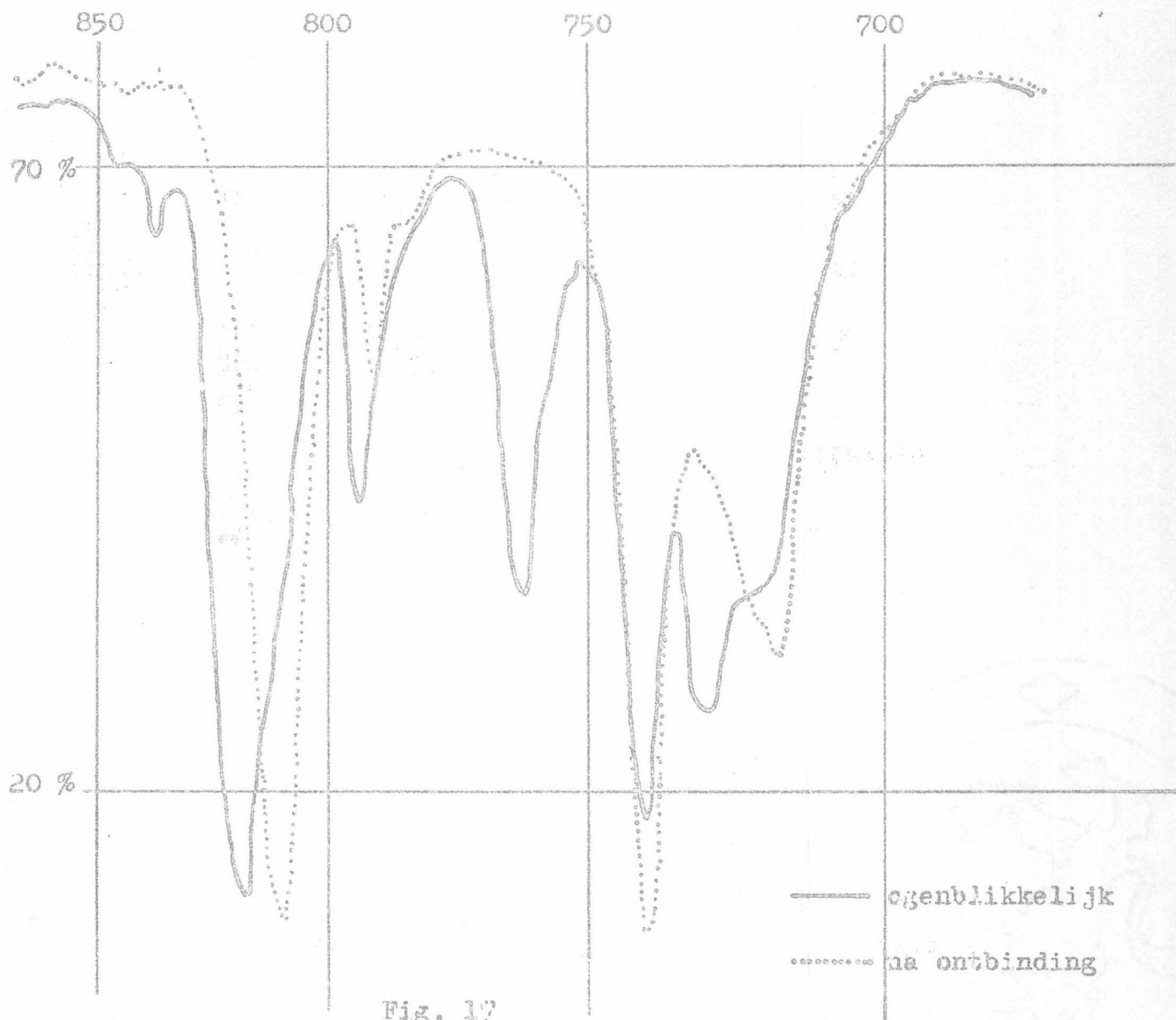


Fig. 17

Klatraat C_4 p-Me- α -MeB
 o-xyleen

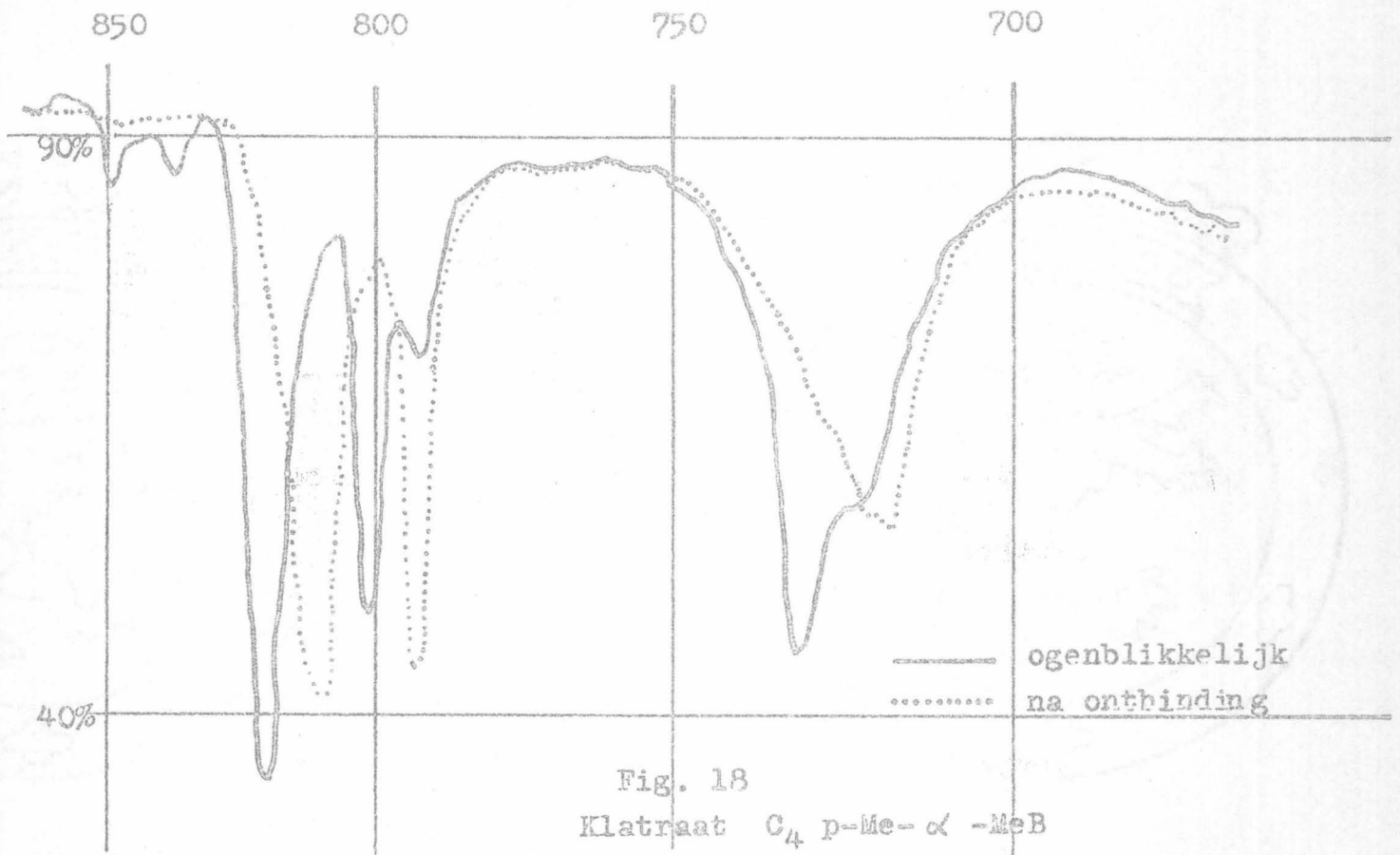


Fig. 18
 Klatraat C_4 p-Me- α -MeB
 p-xyleen

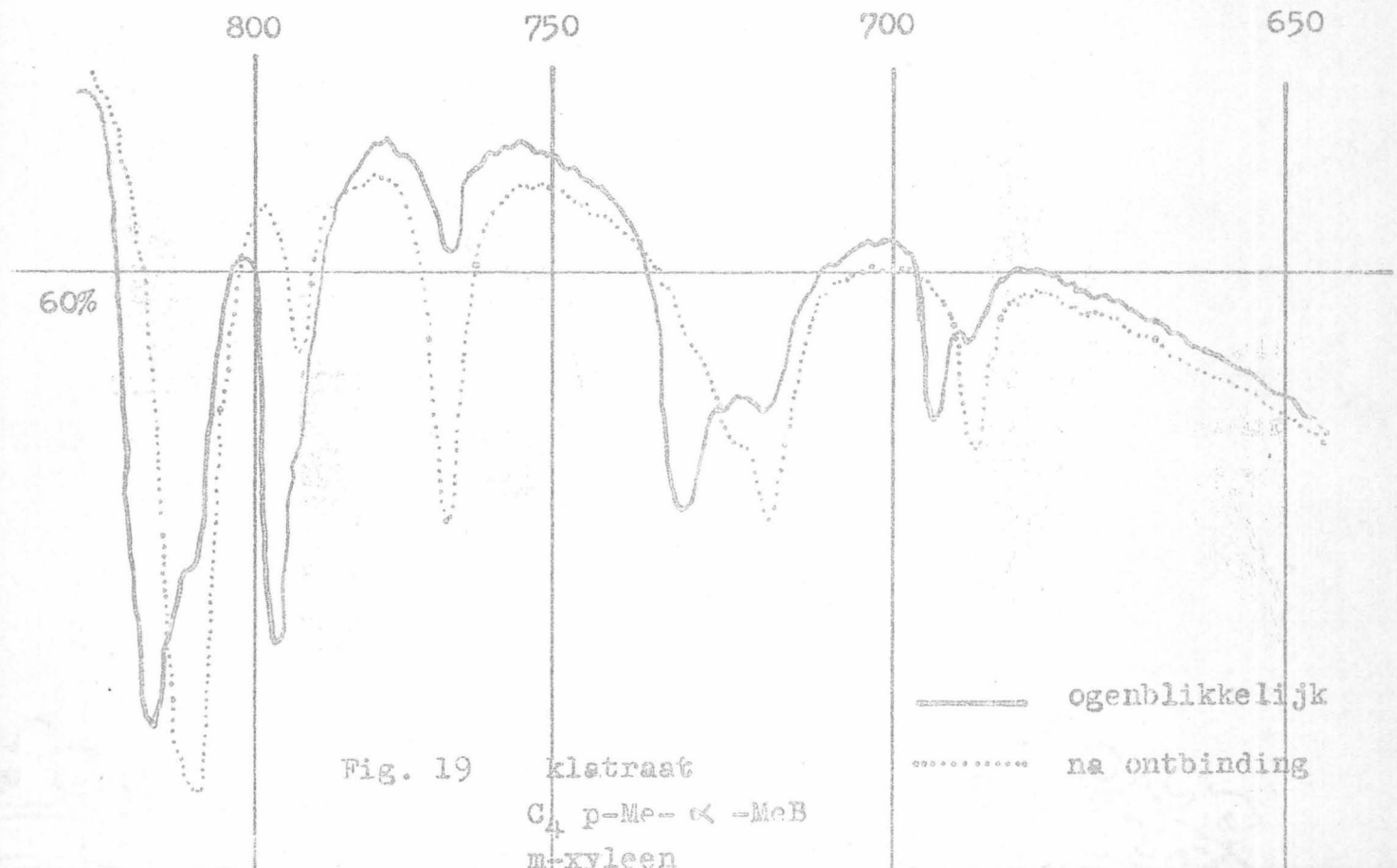


Fig. 19
 klatraat
 C_4 p-Me- α -MeB
 m-xyleen

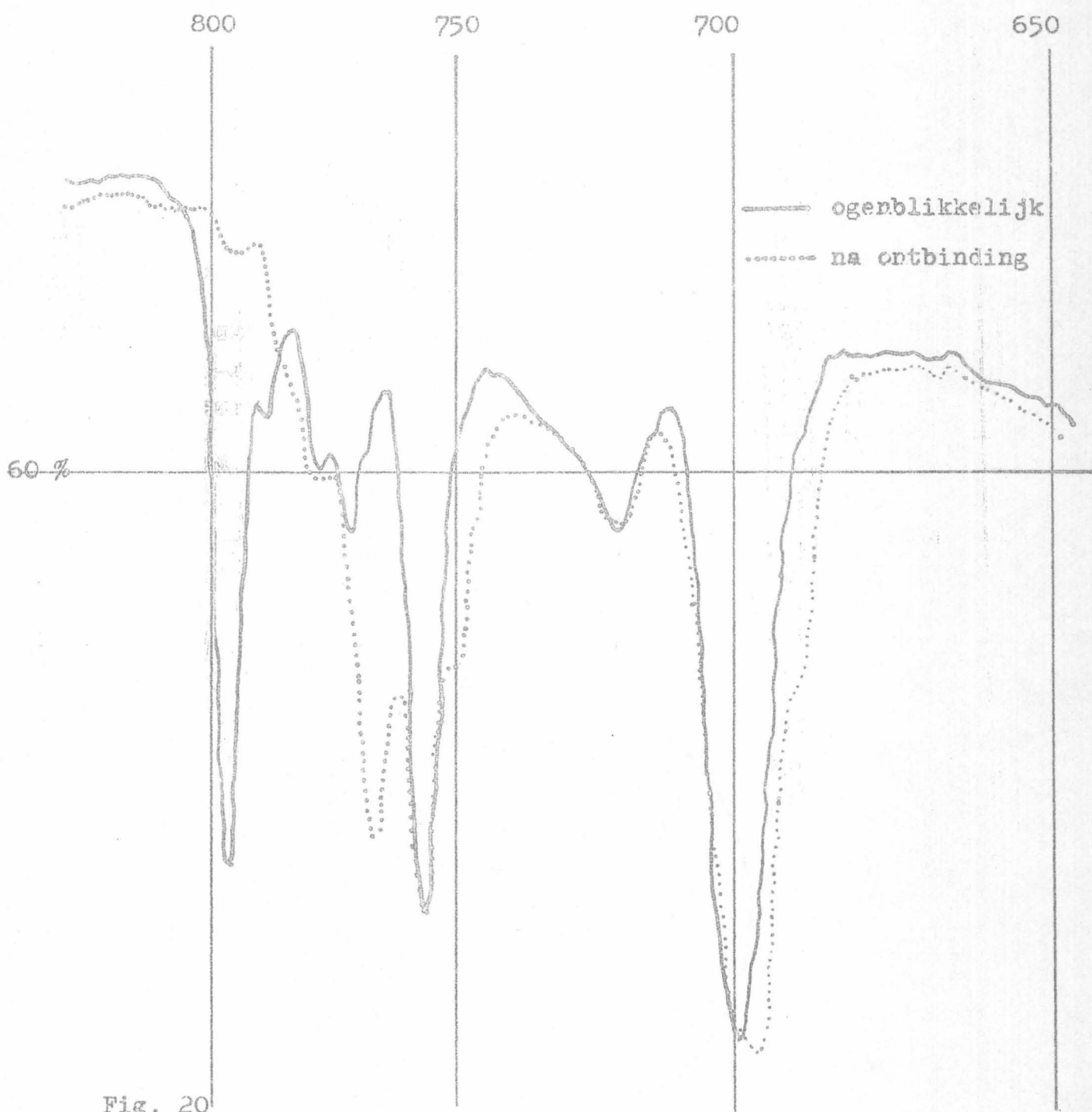


Fig. 20

Klatraat C_4 α -MeB
 m-xyleen

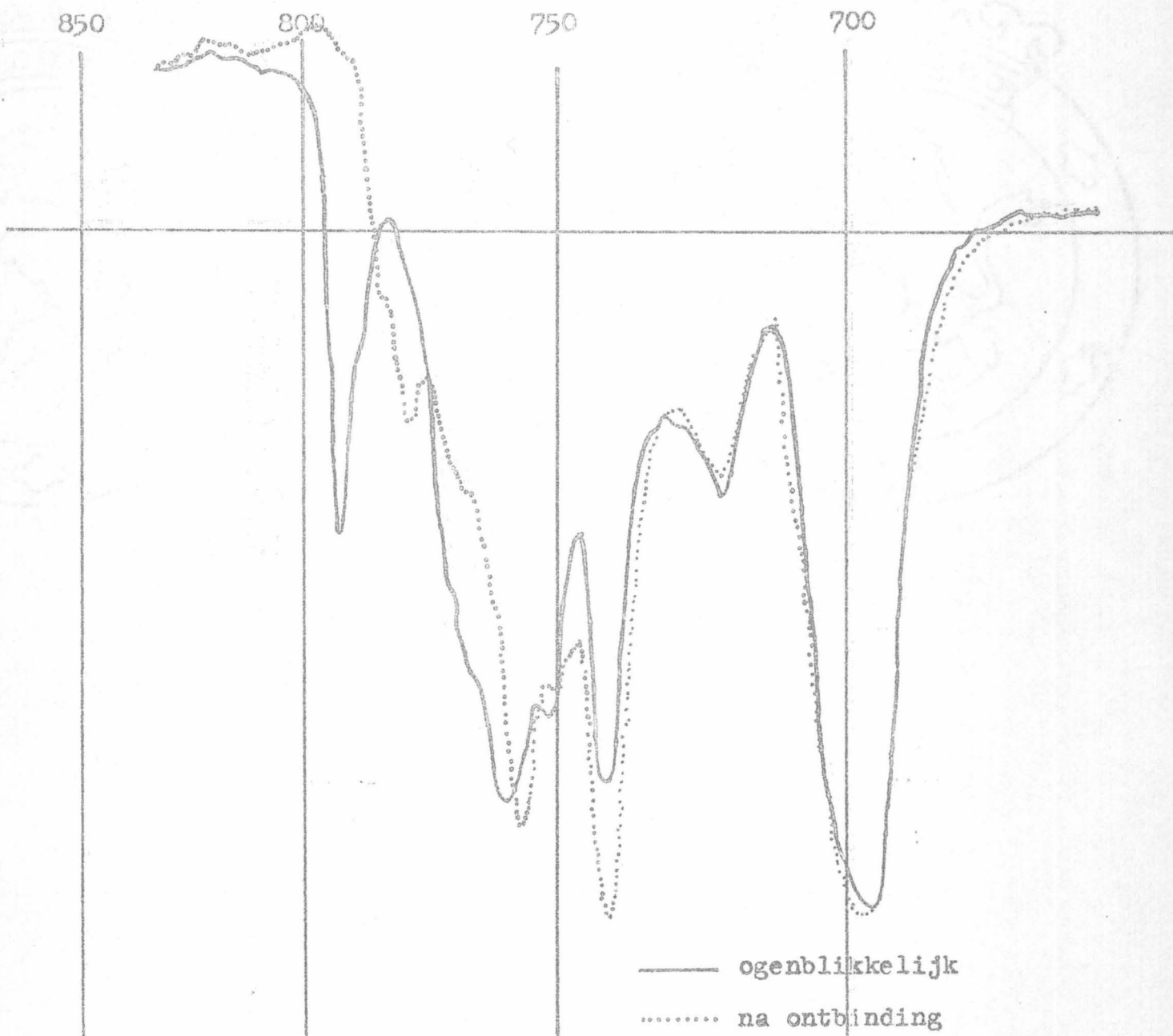


Fig. 21 Klatraat $C_4 \alpha$ -MeB
 o-xyleen

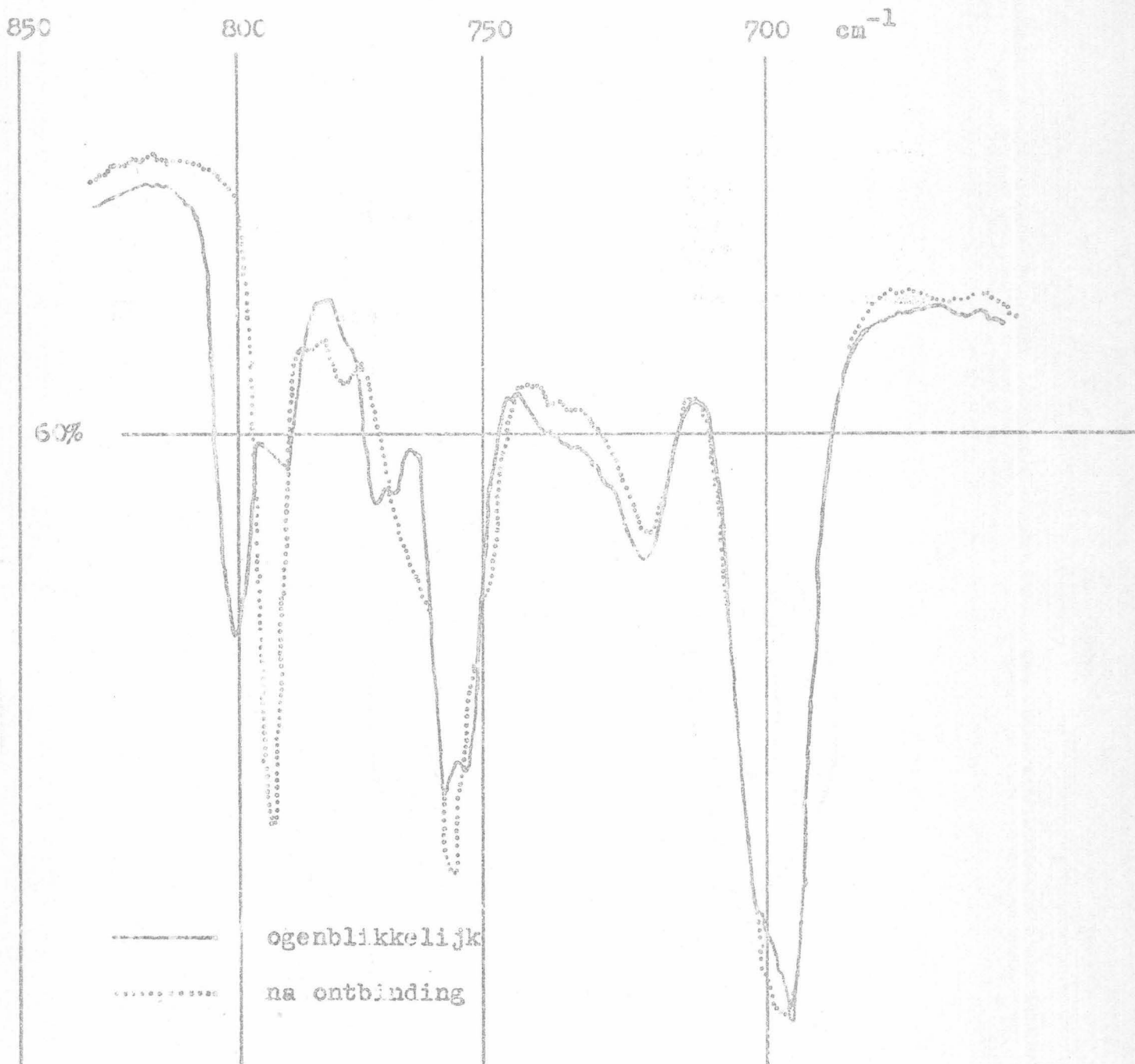


Fig. 22 Klatraat C_4 α -MeB - p-xyleen

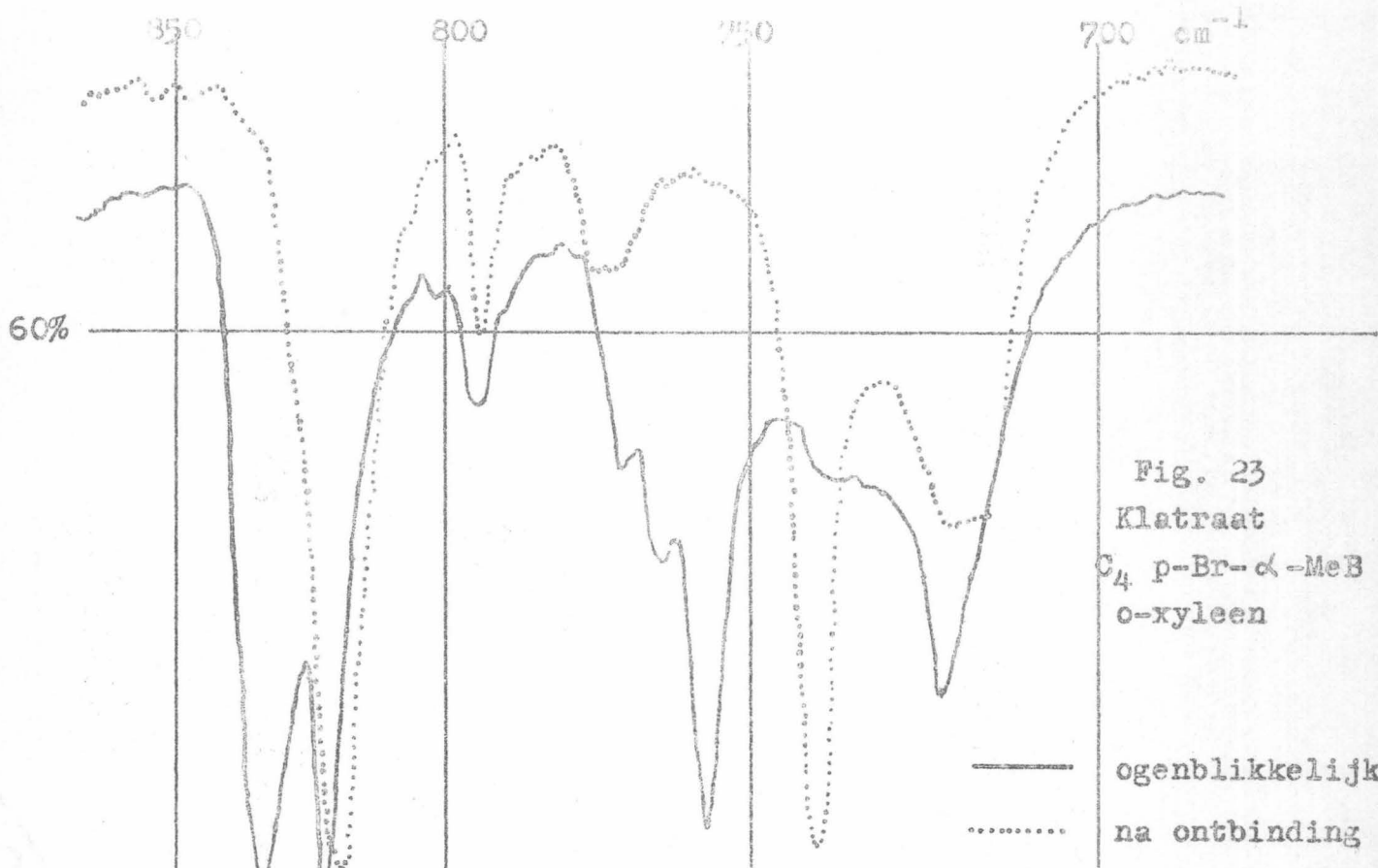


Fig. 23
 Klatraat
 C_4 p-Br- α -MeB
 o-xyleen

— ogenblikkelijk
 na ontbinding

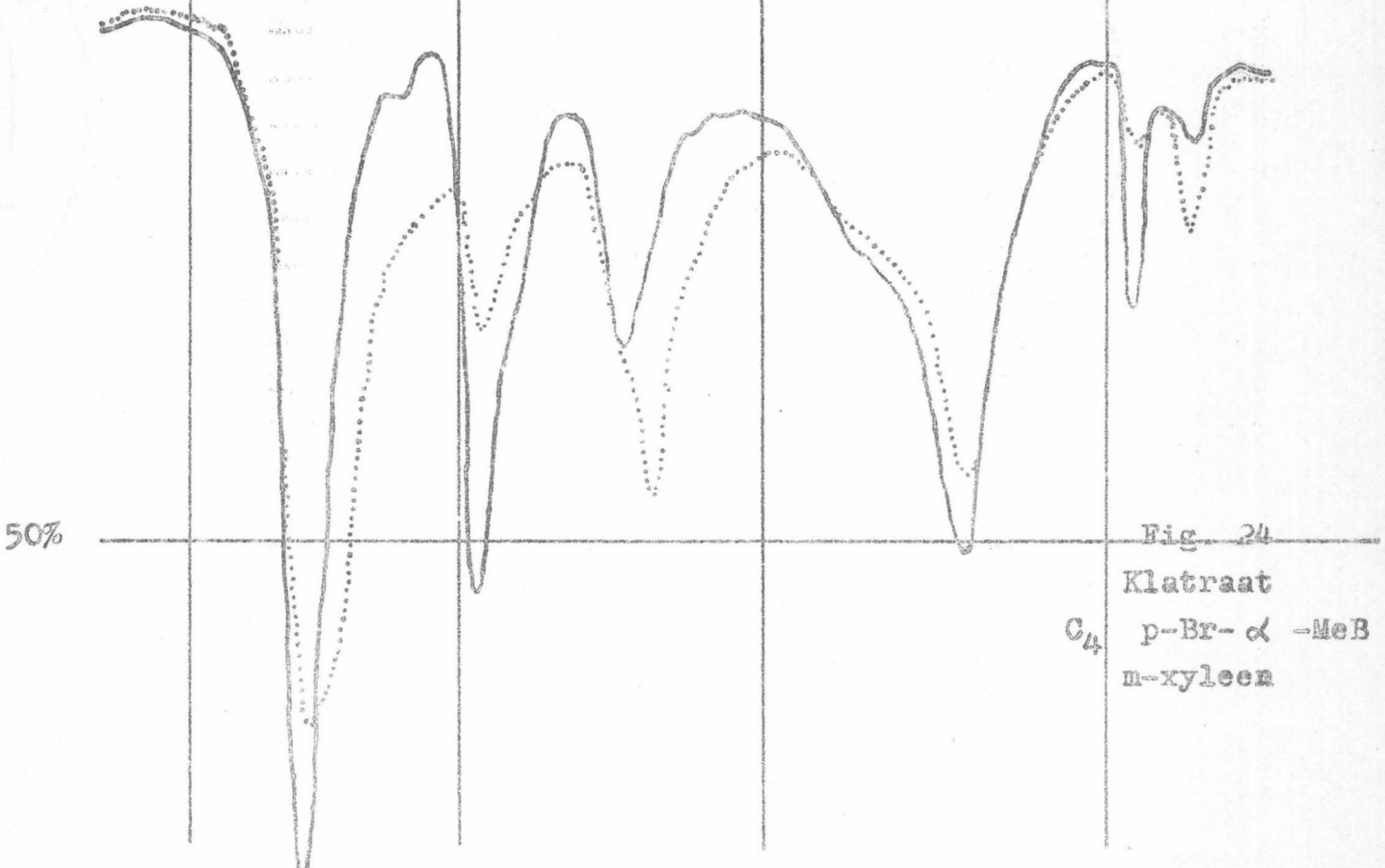
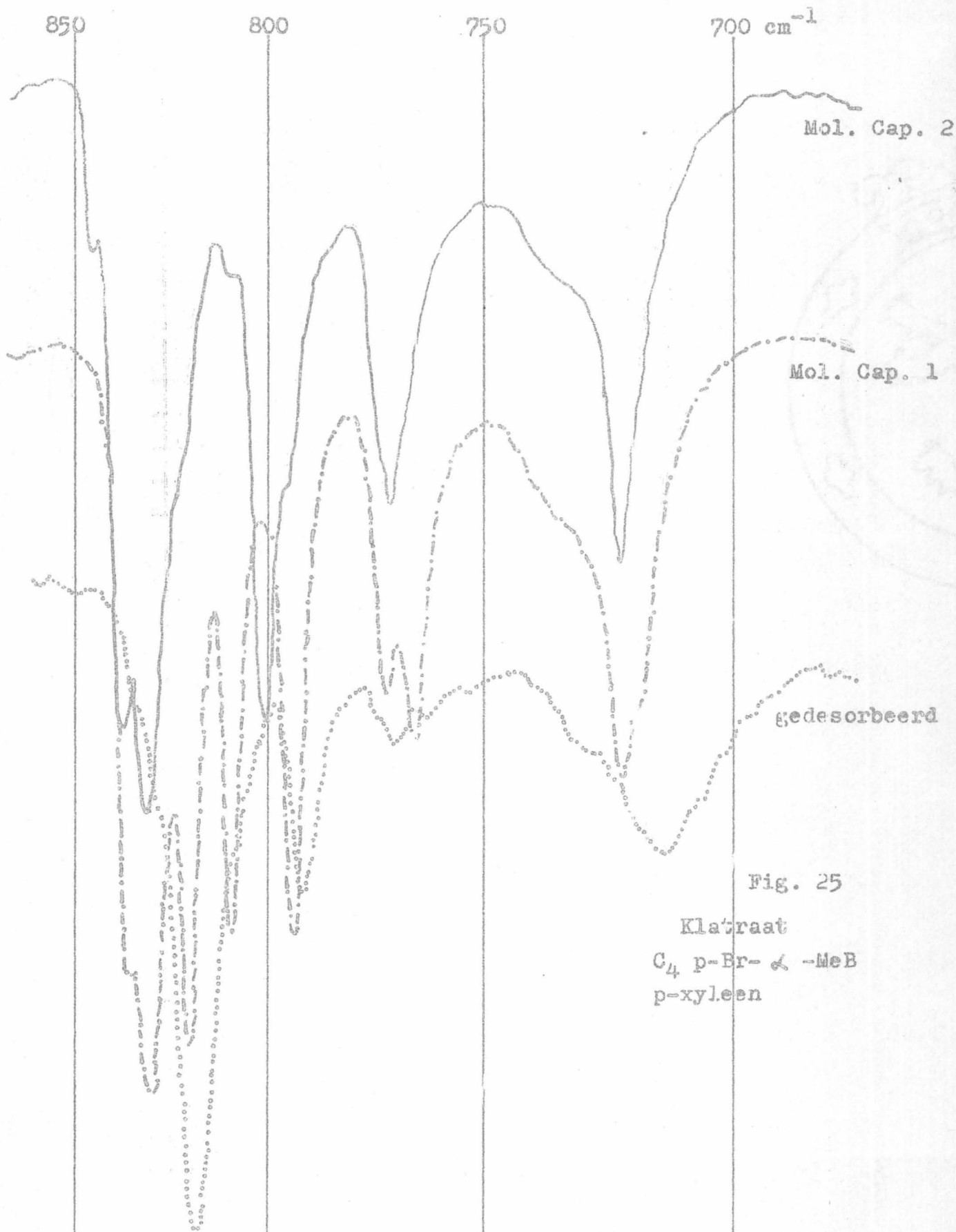


Fig. 24
 Klatraat
 C_4 p-Br- α -MeB
 m-xyleen



traat met molaire capaciteit 2 ontstaat dit met molaire capaciteit 1. In het spectrum van dit laatste is de γ C - H van p-xyleen duidelijk zichtbaar (794 cm^{-1}), de helft van het geklatrateerde p-xyleen is immers niet meer onder geklatrateerde vorm. Hetgeen opvalt in de spectra van beide vormen is de verschuiving naar hogere golfgetallen van de γ C - H van het gecoördineerd amine ten opzichte van dezelfde γ C - H van het amine in het kompleks. De volledige desorptie van het p-xyleen in het luchtledige leidt tot het spectrum van het kompleks met vier base moleculen.

Het bestaan van deze twee verschillende vormen met verschillende spectra wijst er op dat de elektronische invloeden een grote rol spelen bij de klatraatvorming. Inderdaad, enkel het klatraat C_4 p-Br- α -MeB met p-xyleen is ideaal op gebied van sterische en elektronische factoren: daarom is het mogelijk een klatraat met grotere capaciteit te bereiden.

3. De plaats van de klatraatband is in de spectra van de klatraten van C_4 α -MeB zeer constant in frequentie

o-xyleen	792 cm^{-1}
m-xyleen	796 cm^{-1}
p-xyleen	801 cm^{-1}

Dit is niet het geval voor de klatraten van C_4 p-Br- α -MeB

o-xyleen	756 cm^{-1}
m-xyleen	796 cm^{-1}
p-xyleen	801 cm^{-1} (molaire capaciteit 2)

Voor de klatraten van C_4 p-Me- α -MeB worden telkens twee klatraatbanden waargenomen alhoewel één daarvan beduidend kleiner is in intensiteit

o-xyleen	762 cm^{-1} (729 cm^{-1})
m-xyleen	796 cm^{-1} (730 cm^{-1})
p-xyleen	801 cm^{-1} (730 cm^{-1})

Uit deze gegevens valt onmiddellijk op dat de klatraatband voor de klatraten bekomen met de drie complexen en meta- of para-xyleen op dezelfde plaats ligt.

Wanneer men de klatraten van o-xyleen buiten beschouwing laat schijnt dus de klatraatband toch samen te hangen met het geklatrateerd produkt. In geen enkel geval dat hier bestudeerd werd is deze identische frequentie echter nog vastgesteld, zoals kan afgeleid worden uit de tabellen XIV, XV en XVI.

Hieruit blijkt dat de kooien in de klatraten van C_4 α -MeB, C_4 p-Me- α -MeB en C_4 p-Br- α -MeB met meta- of para-xyleen dezelfde sterische hindering geven in de drie gevallen zodat wij moeten besluiten dat de klatraatband afkomstig is van de gast, waarvan de trillingen op een welbepaalde manier beïnvloed werden door de geometrische vorm van de kooien van het klatraatkristal. Voor de klatraten met o-xyleen zouden de kooien een verschillende geometrische vorm kunnen hebben en daardoor worden dan de klatraatbanden op verschillende plaatsen vastgesteld.

B E S L U I T E N .

1. De infrarood spectra van de niet gecoördineerde aminen zijn zeer verschillend van de spectra van de complexen en de klatraten. In het bijzonder worden de volgende trillingen vermeld:

NH₂ valentietrillingen (asymmetrische en symmetrische)

C - C valentietrilling van de aromatische ring

NH₂ vervormingstrilling

de trilling ontstaan ten gevolge van de waterstofbrugvorming

C - H vervorming van de ring in het vlak

C - H vervorming van de ring uit het vlak

De oorzaak van deze verschillen is zeker de coördinatie waardoor zekere trillingen sterisch gehinderd worden.

2. Het verdwijnen van de γ C - H vervorming uit het vlak van de ring van de gast schijnt samen te hangen met de afstand tussen de aromatische ringen van gast en gastheer. De absorptieband afkomstig van deze trilling uit het vlak van de ring is zeer goed zichtbaar in de spectra van klatraten gevormd tussen twee moleculaire gedeelten (gast en de base van de gastheer) met substituenten met dezelfde elektronische eigenschappen terwijl deze band in de spectra van klatraten gevormd tussen twee moleculaire gedeelten met substituenten met tegengestelde elektronische eigenschappen volledig verdwenen is.
3. De grote verschillen tussen de spectra van een kompleks en een klatraat wijzen op het bestaan, ofwel van nieuwe bindingen zoals bijvoorbeeld elektronenoverdracht, ofwel van sterische interacties die zekere trillingen beïnvloeden. Uit de studie van de spectra was het slechts gedeeltelijk mogelijk de bijdrage te bepalen van de krachten die in een klatraat de moleculen van de gastheer en van de gast samenhouden.

De stabiliteit of de selectiviteit wordt uiteindelijk bepaald door een combinatie van Van der Waals attractie, sterische hindering en elektronische invloeden.

De volledige interpretatie van al deze verschillen in de spectra zal eventueel mogelijk zijn nadat de volledige ruimtelijke structuur van de klatraten zal gekend zijn door middel van X-stralen diffractie, hetgeen echter een enorm werkprogramma vertegenwoordigt.

Het staat praktisch vast dat de sterische factoren het ontstaan van de klatraatband bepalen. Daarenboven wordt vastgesteld dat het geheel of gedeeltelijk verdwijnen van de ν C - H band uit het vlak van de ring van de gast wijst op een acceptor-donor kompleks tussen een gecoördineerde basemolecule en gast moleculen, hetgeen kan voorgesteld worden als een A - D kompleks.

Hierdoor moet de vroegere conceptie van een klatraat of kooicompleks gedeeltelijk gewijzigd worden. De gastmolecule is in vele gevallen niet alleen fysisch omsloten door de gastheermoleculen, doch soms spelen elektronische krachten een belangrijke rol in de stabiliteit of in de specificiteit van het klatraat.

4. Het verdwijnen en verschuiven van bestaande absorptiebanden of het ontstaan van nieuwe absorptiebanden kan op verschillende manieren verklaard worden. Het verdwijnen van een absorptieband kan het gevolg zijn van het hinderen van de trilling die deze absorptieband doet ontstaan; de trilling kan volledig opgeheven worden indien de molecule in de klatraatkooi geen bewegingsvrijheid meer heeft of kan door de hindering inactief worden in het infrarood. De absorptieband kan ook verschuiven als gevolg van interacties. Dit verklaart tevens het ontstaan van de klatraatband. De klatraatband zou even-

tueel ook kunnen ontstaan als gevolg van een interactie tussen gast en gastheer, interactie die ofwel sterisch of elektronisch kan zijn. Er kon echter wel bewezen worden (63) dat de klatraatband geen Ramanband is, noch van de gast noch van de gastheer, die als gevolg van de interacties infrarood actief zou geworden zijn.

B I B L I O G R A F I E

- (1) ANON. Chem. Week 89, 11, 63 (1961)
- (2) AYERS, ROBERTSON, PAULING, Private communication to A.B.P. LEVER, J. LEWIS en R.S. NYHOLM, J. Chem. Soc. 5042 (1963)
- (3) E.E. AYNSLEY, A. CAMPBELL en R.F. DODD, Proc. Chem. Soc. 210 (1957)
- (4) W.A. BAILEY, B.A. BANNEROT, L.C. FETTERLEY en A.E. SMITH, Ind. Eng. Chem. 43, 2125 (1951)
- (5) G.B. BARLOW, P.J. CORISH, J. Chem. Soc. 1706 (1959)
- (6) R.M. BARRER en W.I. STUART, Proc. Roy. Soc. (London) A 243, 172 (1957-58)
- (7) D.BELITSKUS, G.A. JEFFREY, R.K. MULLAN, N.C. STEPENSON Inorg. Chem. 2, 4, 873 (1963)
- (8) L.J. BELLAMY, The infrared spectra of complex molecules, Methuen Co London (1958)
- (9) L.J. BELLAMY en R.L. WILLIAMS, Spectrochim. Acta 9, 341 (1957)
- (10) M.F. BENGEN German Patent Application OZ 123438 (18-3-1940)
German Patent 869070 (22-1-1953)
- (11) W. BRUGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Verlag von Dr. Steinkopff. (1957)
- (12) B.B. BUCHANAN, U.S. Patent 3.027.320 (1962)
- (13) V. CAGLIOTI, P. SILVESTRONI, G. SARTONI en M. SCROCCO, Ric. Scientifica, 26, 1743 (1956)
- (14) C.G. CANNON, Spectrochim. Acta, 10, 341 (1958)
- (15) A. CHAMPAGNAT, Congrès du Pétrole, Rome 1955, sect. III/B Preprint I.
- (16) J. CHATT en L.A. DUNCANSON, Nature, 178, 997 (1956)
- (17) J.CHATT, L.A. DUNCANSON en L.M. VENANZI, J. Chem. Soc. 4461 (1955)
- (18) J.CHATT, L.A. DUNCANSON en L.M. VENANZI, J. Chem. Soc. 2712, (1956)

- (19) D.J. CHLECK en C.A. ZIEGLER, Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes 7, 141 (1959)
- (20) D.J. CHLECK en C.A. ZIEGLER, Nucleonics 17 (9) 130 (1959)
- (21) C.G. CHRISTIAN, U.S. Patent 2.774.802 (1956)
- (22) F.A. COTTON, Modern Coordination Chemistry, Interscience Publishers Inc. (NY, London)
- (23) F. CRAMER, Einschlußverbindungen, Springer Verlag (1954)
- (24) L.W. DAASCH, J.Chem. Phys. 28, 1005 (1958)
- (25) G. DE CLIPPELEIR en A. LEONARD, persoonlijke mededeling.
- (26) P. DE RADZITZKY en J. HANOTIER, I. & Ec. Process Design and Development, 1, 10 (1962)
- (27) P. DE RADZITZKY, J. HANOTIER, J. BRANDLI en M. HANOTIER-BRIDOUX, Rev. Inst. franç. Pétrole et Ann. combustibles liquides, 16, 7-8, 886 (1961)
- (28) P. DE RADZITZKY en J. HANOTIER, Ind. Chim. Belg. 2, 125 (1962)
- (29) P. DE RADZITZKY en J. HANOTIER, Erdöl & Kohle, 15, 892 (1962)
- (30) A. DE ROOCKER en P. DE RADZITZKY, Bull. Soc. Chim. Belg. 72, 195 (1963)
- (31) A. DE ROOCKER en P. DE RADZITZKY, Bull. Soc. Chim. Belg. 73, 181 (1964)
- (32) W.A. DONATH, U.S. Patent 2.904.511 (1959)
- (33) W.S. DORSEY en W.D. SCHAEFFER, U.S. Patent, 2.827.482 (1958)
- (34) D.A. DOWS, A. HAIM en W.K. WILMARTH, Inorg. & Nucl. Chem. 21, 33 (1961)
- (35) R.S. DRAGO, J.T. KWAN en R.D. ARCHER, J. Am. Chem. Soc. 80, 2667 (1958)
- (36) D.F. EVANS en R.E. RICHARDS, J. Chem. Soc. 3295 (1952)
- (37) D.F. EVANS en R.E. RICHARDS, Proc. Roy. Soc. (London) A 223, 238 (1954)
- (38) R.F. EVANS, O. ORMROD, B.B. COALBY en L.A.K. STAVELEY, J. Chem. Soc. 3346 (1950)
- (39) J. FERGUSON, Spectrochim. Acta. 17, 316 (1961)
- (40) L.C. FETTERLEY, Petrol. Refin. 36 (7) 145 (1957)

- (41) P.H.H. FISCHER en C.A. DOWELL, Can. J. Chem. 38, 2, 187 (1960)
- (42) R. FREYMANN, Spectre infrarouge et structure moléculaire, Conférences rapports sur les recherches récentes en physique Vol. 2 (1947)
- (43) N.S. GILL, R.H. NUTTALL, D.F. SCAIFE en D.W.A. SHARP, J. Inorg. & Nucl. Chem. 18, 79 (1961)
- (44) D.N. GLEW, U.S. Patent 3.058.832 (1962)
- (45) M.D. GLONEK, C. CURRAN en J.V. QUAGLIANO, J. Am. Chem. Soc. 84, 2014 (1962)
- (46) D.L. GLUSKER en H.W. THOMPSON, J. Chem. Soc. 471 (1955)
- (47) D.L. GLUSKER, H.W. THOMPSON en R.S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 21, 1407 (1953)
- (48) L.N. GOLDSBROUGH, Congrès du Pétrole, Rome 1955 sect. IIIB Preprint 6.
- (49) D. GRIME en I.M. WARD, Trans. Faraday Soc. 54, 959 (1958)
- (50) M. HAGAN, Clathrate Inclusion Compounds, Reinhold Publ. Corp. (1962)
- (51) J. HANOTIER, Doctoraatsthesis, Centrale Jury (1962)
- (52) J. HANOTIER, M. HANOTIER-BRIDOUX en P. DE RADZITZKY, Bull. Soc. Chim. Belg. 74, 381 (1965)
- (53) M.I. HART, Dissertation Fordham University (1963)
- (54) K.B. HARVEY, F.R. Mc COURT en H.F. SHURVELL, Can. J. Chem. 42, 960 (1964)
- (55) G. HERZBERG, Molecular spectra and molecular structure, D. Van Nostrand Company
- (56) HEXTER en GOLDFARB, J. Inorg. & Nucl. Chem. 4, 171 (1957)
- (57) J.W. JEFFERY, NATURE, 159, 610 (1947)
- (58) A.L. JONES en P.S. FAY, U.S. Patent 2.732.418 (1956)
- (59) D.N. KENDALL, Anal. Chem. 25, 382 (1953)
- (60) J.M. LEBAS, C. GARRIGOU-LAGRANGE en M.L. JOSIEN, Spectrochim. Acta, 225 (1959)
- (61) A.B.P. LEVER, J. LEWIS en R.S. NYHOLM, J. Chem. Soc. 5042 (1963)

- (62) J. LEWIS, R.S. NYHOLM en P.W. SMITH, J. Chem. Soc. 4590 (1961)
- (63) R. LEYSEN en J. VAN RYSELBERGE, Spectrochim. Acta 19, 237 (1963)
- (64) R. LEYSEN en J. VAN RYSELBERGE, Spectrochim. Acta 19, 243 (1963)
- (65) R. LEYSEN en J. VAN RYSELBERGE, Spectrochim. Acta, 20, 977 (1964)
- (66) E. LIEBER, C.N.R. RAO en J. RAMACHANDRAN, Spectrochim. Acta 13, 4, 296 (1959)
- (67) I. LIFSCHITZ en K.M. DIJKEMA, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 60, 581 (1941)
- (68) I. LINDQUIST, Acta Cryst. 10, 29 (1957)
- (69) L. MANDELCORN, Chem. Rev. 59, 5, 827 (1959)
- (70) S.F. MASON, J. Chem. Soc. 3619 (1958)
- (71) J.P. MATHIEU, Ind. Chim. Belg. 4, 381 (1963)
- (72) D.H. Mc DANIEL en H.C. BROWN, J. Org. Chem. 23, 420 (1958)
- (73) H.A. Mc KENZIE, D.P. MELLOR, J.E. MILLS en L.N. SHORT, J. Roy. Soc. N.S. Wales, 78, 70 (1944)
- (74) A. MICHILS, Ind. Chim. Belg. XXV, 2 (1960)
- (75) P.C.H. MITCHELL en R.J.P. WILLIAMS, J. Chem. Soc. 1912 (1960)
- (76) D.P. MONTGOMMERY, J. Chem. Eng. Data, 8, 3, 432 (1963)
- (77) M.L. MOORE, Organic Reactions 5, 301 (1949)
- (78) N. OI, Symposium on Molecular structure and spectroscopy, Tokyo 1962, Preprint A 206-1
- (79) D.E. PALIN en H.M. POWELL, J. Chem. Soc. 208 (1947)
- (80) L. PAULING, J. Chem. Phys. 59, 1 (1962)
- (81) H.H. PERKAMPUS en E. BAUMGARTEN, Angew. Chem. 76, 24, 965 (1964)
- (82) M.A. PORAI-KOSHITS, Zhur. Neorg. Khim. 4, 730 (1959)
- (83) M.A. PORAI-KOSHITS, Kristallografija, 4, 239 (1959)
- (84) M.A. PORAI-KOSHITS en A.S. ANZICHKINA, Kristallografija 3 (6) 686 (1958)
- (85) M.A. PORAI-KOSHITS, L.O. ATOVMYAN en G.N. TISHCHENKO, Zhur. Strukt. Khim. 1, 337 (1960)

- (86) H.M. POWELL, J. Chem. Soc. 61 (1948)
- (87) H.M. POWELL, J. Chem. Soc. 298 (1950)
- (88) H.M. POWELL, J. Chem. Soc. 468 (1950)
- (89) H.M. POWELL, Proc. Intern. Congr. Pure and Appl. Chem (London) 11, 585 (1947)
- (90) H.M. POWELL en J.H. RAYNER, Nature, 163, 566(1949)
- (91) H.M. POWELL en P. RIESZ, Nature, 161, 52 (1948)
- (92) J.V. QUAGLIANO, G.F. SVATOS en C. CURRAN, Anal. Chem. 26, 429 (1954)
- (93) J.H. RAYNER en H.M. POWELL, J. Chem. Soc. 319 (1952)
- (94) W.D. SCHAEFFER, Chem. Eng. News 36, 2, 43.
- (95) W.D. SCHAEFFER, U.S. Patent, 2.798.069 (1957)
Belgisch Patent, 553.481 (1957)
- (96) W.D. SCHAEFFER, U.S. Patent, 3.049.575 (1962)
- (97) W.D. SCHAEFFER, W.S. DORSEY, D.A. SKIRNER en C.G. CHRISTIAN, J. Am. Chem. Soc. 79, 5870 (1957)
- (98) L. SCHUPP en R. MECKE, Z. Elektrochem. 52, 54 (1948)
- (99) C.J.H. SCHUTTE, Z. Naturforsch. 18a, 525 (1963)
- (100) A. TRAMER, J. Chim. Phys. 59, 3, 232 (1962)
- (101) A. TURCO en C. PECILE, Nature 191, 4783, 66 (1961)
- (102) M. VON STACKELBERG en W. JAHNS, Z. Elektrochem. 58, 162 (1954)
- (103) M. VON STACKELBERG, A. HOVERATH en C.H. SCHERINGER, Z. Elektrochem. 58, 162 (1954)
- (104) P.R. WALTON, U.S. Patent 3.132.096 (1964)
- (105) A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganische Chemie, Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, (1905)
- (106) F.V. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc. 79, 22, 5876.
- (107) H. WOLFF, Z. Elektrochem. 66, 529 (1962)
- (108) H. WOLFF en D. STACHEWSKI, Z. Elektrochem. 65, 10, 840 (1961)
- (109) G.S. ZHDANOV en Z.V. ZVONKOVA, Usp. Khim. 22, 3 (1953)

I N H O U D.

bladzijde

INLEIDING

- a) Bibliografisch en historisch overzicht. 1
- b) Mogelijkheden van klatraten in de industrie en de landbouw. 4

DOEL VAN HET WERK 9

THEORETISCHE GRONDSLAGEN

- a) Wisselwerking tussen het licht en de trillingen van de moleculen. 12
- b) Studie van de trillingsvormen van aromatische produkten. 15

EXPERIMENTEEL GEDEELTE 20

STUDIE VAN DE INFRAROOD SPECTRA VAN DE AMINEN 25

STUDIE VAN DE ABSORPTIESPECTRA VAN DE COMPLEXEN 37

- a) Nikkelthiocyanaat 40
- b) Complexen met twee base moleculen 41
- c) Complexen met vier base moleculen 48

STUDIE VAN DE INFRAROOD ABSORPTIESPECTRA VAN DE KLATRATEN 56

BESLUITEN 80

BIBLIOGRAFIE 83

Gent - Rijksfaculteit
Landbouwwetenschappen
Bibliotheek