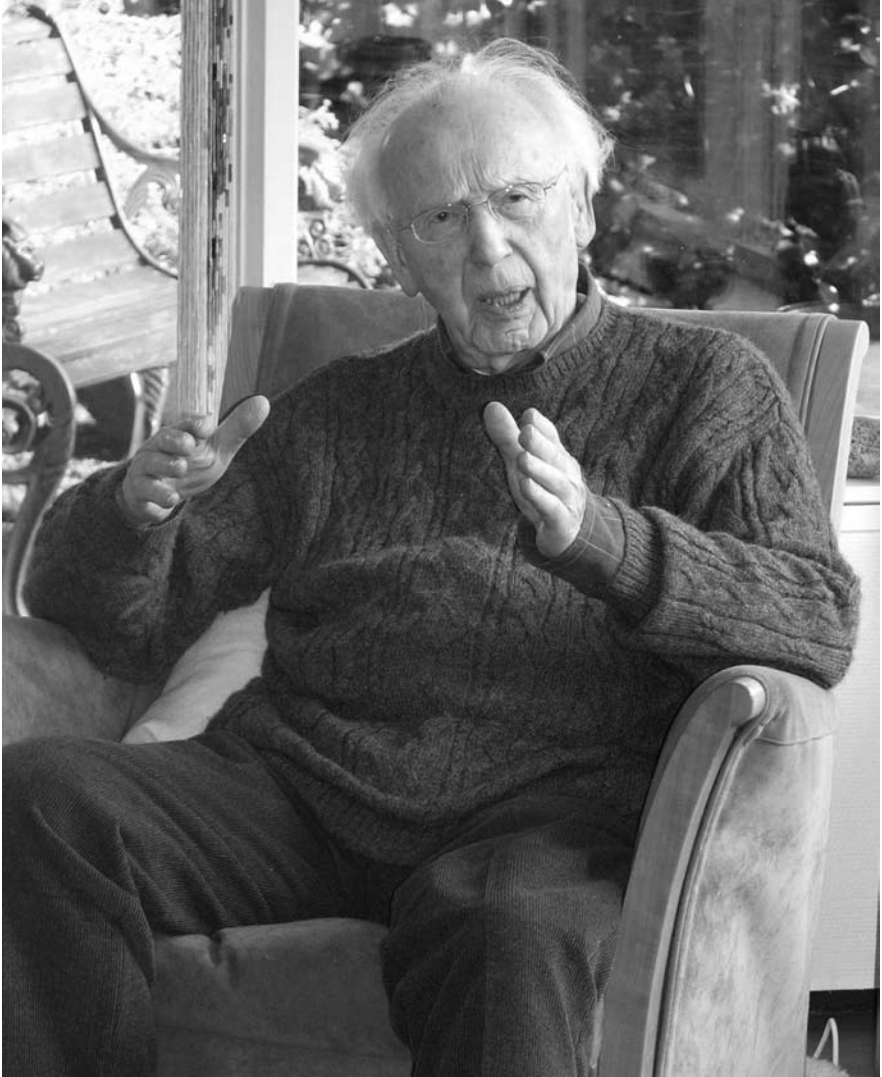


Eduard Louis Mackor

2 november 1921 – 6 januari 2009



Op 6 januari 2009 overleed Eduard Louis Mackor op 87-jarige leeftijd. Het is lang geleden, maar Eddie Mackor was één van de pioniers die de fysisch-organische chemie in Nederland vanuit de desolate oorlogspe-riode naar de internationale top stuwden. Na zijn eindexamen HBS B in 1939 slaagde hij erin, om ondanks de onderbreking van zijn studie door de oorlog, in 1947 de graad van scheikundig ingenieur aan de Technische Hogeschool Delft met lof te behalen. In de inleiding tot zijn latere proef-schrift bedankt hij 'U Hooggeleerde Burgers voor de wijze waarop U mij met raad en daad hebt gesteund bij mijn onderzoek.' Dit was welge-meend, ook later zou Eddie bij herhaling blijik geven van zijn bewonde-ring voor W.G. Burgers als inspirerend leermeester.

Karakteristiek voor zijn toekomst, schrijft Mackor verderop in zijn inleiding: 'Hoewel het zuiver wetenschappelijk onderzoek steeds meer mijn interesse heeft gekregen en ik daardoor niet volledig van de oplei-ding in Delft zal kunnen profiteren, heb ik mijn keuze nooit betreurd.' En voor een jong ingenieur met ambitie voor een wetenschappelijke carrière was het vlak na de oorlog een gouden tijd. De industrie had dringend be-hoefte aan nieuw talent, maar door een hiaat in de generaties van afge-studeerden was dit slechts schaars beschikbaar. Bovendien besepte men dat het isolement gedurende de oorlog tot een bedenkelijke verzwakking van het wetenschappelijk en technologisch fundament van met name de olie- en chemische industrie had geleid. (Denk aan de spectaculaire op-komst van de productie van kunststoffen zoals nylon, synthetische rub-bers en polyethyleen).

Om na de oorlog de research in het Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (KSLA) een nieuw élan te geven, stelde Shell jonge afgestu-deerden in de gelegenheid om als Shell-employé promotie-onderzoek te doen bij een inspirerend wetenschapper in binnen- of buitenland. Eddie Mackor kreeg zo de kans te promoveren onder leiding van Theo Over-beek – waarschijnlijk de meest vermaarde Nederlandse fysico-chemicus van de tweede helft van de twintigste eeuw. Hij bestudeerde er het me-chanisme van de stabiliteit van colloïden zoals AgJ in water en promo-veerde in 1951 *cum laude* op het proefschrift *The Properties of the Electrical Double-layer*. Met behulp van eigen experimentele resultaten analyseert hij hierin kwantitatief de theoretische aspecten van de elektri-sche dubbellaag, een en ander in relatie tot het zojuist gepubliceerde en

sindsdien befaamde model van Verwey en Overbeek voor de stabiliteit van lyofobe colloïden. In zijn proefschrift valt op hoe gemakkelijk Mackor de thermodynamica als gereedschap hanteert – een vaardigheid die hem ook bij zijn latere werk van pas zou komen.

Naast colloïden in waterig milieu boeide hem – met Shell als werkgever – de stabiliteit van colloïddeeltjes in vloeistoffen zoals olie, waar elektrostatische krachten van ondergeschikt belang zijn. Mackor wees, denk ik als eerste, op een belangrijk stabiliserend effect ten gevolge van aan de deeltjes geadsorbeerde (keten)moleculen. Bij de nadering van twee deeltjes zal er een afstotende kracht ontstaan door de entropievermindering als gevolg van de sterische hindering van de geadsorbeerde moleculen. Achteraf zou blijken dat met Mackors suggestie, die wij later samen bij KSLA kwantitatief uitwerkten, een vruchtbare eerste stap was gezet in de theorievorming over de stabiliteit van colloïdale systemen in oplossingen van ketenmoleculen.

Na het afsluiten van zijn experimentele werk in Utrecht en een intermezzo van een half jaar als ‘postdoc’ bij Sir Cyril Hinshelwood in Oxford, begon Mackor in oktober 1950 aan zijn carrière bij KSLA. Dit was in de hoogtijdagen waarin de grote industrieën, en met name Shell, geloofden in het belang van fundamenteel wetenschappelijk onderzoek in eigen huis. Men meende ‘kennis moet’ en over ‘valorisatie’ werd nauwelijks gepraat.

De olie-industrie steunde op de traditionele scheidingsmethoden, destillatie, kristallisatie en vloeistof-vloeistof extractie. De groep jonge onderzoekers waar Eddie en ik toe behoorden kreeg als taak wetenschappelijk onderzoek te doen dat mogelijk tot bruikbare, sterker molecuul-specifieke scheidingsmethoden zou kunnen leiden. Een van de aanwijzingen dat er perspectief in zo’n programma zat was de elders (door Klatt) gedane ontdekking dat bepaalde aromatische koolwaterstoffen zoals antraceen – in tegenstelling tot het isomeer fenantreen – een onverwacht hoge oplosbaarheid vertonen in sterke zuren, met name in fluorwaterstofzuur, HF. Het was duidelijk dat antraceen (A) hierbij als base reageert en als carbokation AH^+ in de zuurfase wordt opgelost (zie kader).

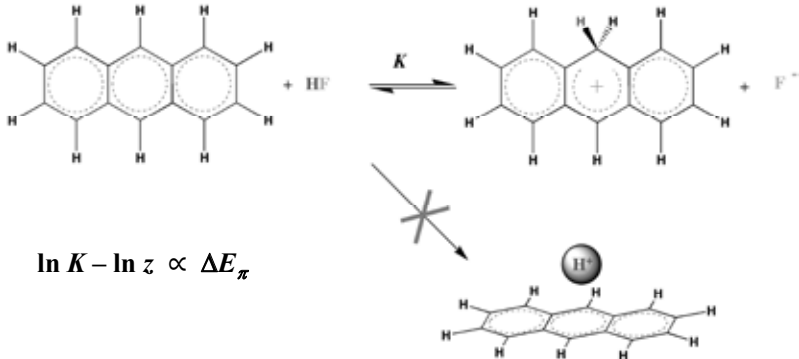
Eddie Mackor werd de centrale man van een groot systematisch onderzoek van de basiciteit en reactiviteit van aromatische koolwaterstoffen in sterke zuren. Het fascinerende van dit project – waaraan ik de eerste jaren actief heb meegewerkt – was dat het niet uitsluitend ging om het experimenteel bepalen van evenwichtsconstanten en snelheden van

chemische reacties in het onconventionele milieu, vloeibaar HF. Terzelfder tijd, namelijk, werden er eenvoudige quantum-chemische benaderingen ontwikkeld voor precies die aromatische π -elektronensystemen als door Mackor *cum suis* bestudeerd. Op basis van de veronderstelling dat het zure proton door onttrekking van twee π -elektronen aan het geconjugeerde systeem *lokaal* aan een aromatische ring gebonden wordt, konden de relatieve basiciteit en reactiviteit van aromatische koolwaterstoffen theoretisch voorspeld worden. Het resultaat was een verbluffende overeenstemming tussen theorie en experiment. Zo kon je menen te 'begrijpen' waarom de basiciteitsconstante van antracene tienmiljoenmaal groter is dan die van zijn isomeer fenantreen. Natuurlijk, we weten nu – een halve eeuw later – dat er veel valt af te dingen op die klassieke quantum-chemische methodes. Maar de *impact* van dit werk was in die dagen geweldig. Zo triomfeerde Mackor ermee op het IUPAC-congres te Stockholm in 1956. Een en ander valt na te lezen in twee artikelen in de *Transactions of the Faraday Society*, destijds het meest prestigieuze Europese tijdschrift voor de chemische fysica/fysische chemie. Ook werden Mackors resultaten, waaronder die van een verwant, uitgebreid onderzoek van Geert Dallinga en hem over de waterstof-deuterium uitwisseling van aromaten in sterke zuren, als 'schoolvoorbeeld' voor wat de theorie vermocht te doen, in *textbooks* gereproduceerd.

Eddie Mackors onderzoeksproject over de chemie en spectroscopie van aromaten in sterke zuren stelde op de unieke mogelijkheden die KSLA bood voor multidisciplinair werk over een breed front met de modernste instrumentatie. Het vereiste steun door een technische dienst die in staat was apparatuur te vervaardigen voor het meten van chemische evenwichten en registreren van spectra van oplossingen in het buitengewoon agressieve watervrije fluorwaterstofzuur. Een vloeistof waarin normale constructiematerialen zoals glas en staal als sneeuw voor de zon verdwijnen. Het onderzoek vereiste verder geavanceerde massaspectrometrie en mathematici als gesprekspartners bij de data-analyse. Voor de interpretatie werkte Mackor samen met quantum-chemici, waaronder Alexander Verrijn Stuart, de latere secretaris van de Hollandse Maatschappij van Wetenschappen. De berekeningen werden uitgevoerd met een van de allereerste commercieel verkrijgbare 'electronische' rekenmachines. Een Ferranti, nog geprogrammeerd met ponskaarten!

Nu, een halve eeuw later, kan men constateren dat er geen directe industriële toepassingen zijn voortgekomen uit het onderzoek van de interactie van aromatische koolwaterstoffen met vloeibare sterke zuren. Wel

Anthraceen in watervrij HF



De linkerfiguur toont de structuur van het anthraceenmolecuul, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Op de hoekpunten van de zeshoeken bevinden zich koolstofatomen die ieder één elektron bijdragen aan het zogenaamde π -elektronsysteem. In tegenstelling tot de overige elektronen, bewegen de 14 π -elektronen zich over het gehele koolstofskelet van het molecuul. In de figuur is dit door de gestippelde cirkels gesymboliseerd (de zeven dubbele-bindingsstreepjes in de conventionele structuurformule). Als anthraceen als base reageert wordt het proton H^+ plaatselijk in één van de twee centrale 'mesoposities' gebonden door twee π electronen aan het π -systeem te onttrekken. Door deze elektronlokalisatie wordt het 'pad' waarover de 12 overige π elektronen zich kunnen bewegen ter plaatse verbroken, zoals getoond in de figuur rechtsboven.

Mackor en medewerkers bepaalden de waarde van K , de basiciteitsconstante voor het evenwicht $\text{A} + \text{HF} \leftrightarrow \text{AH}^+ + \text{F}^-$ voor een groot aantal aromatische koolwaterstoffen. Anderzijds werd de zogenaamde lokalisatieenergie

$$\Delta E_{\pi} = E_{\pi} (12 \text{ elektronen in } \text{AH}^+) - E_{\pi} (14 \text{ elektronen in } \text{A})$$

volgens de molecular orbital methode van Hückel berekend. Een verrassend goede overeenstemming tussen theorie en experiment werd gevonden, die – afgezien van constanten – kan worden gesymboliseerd door de in de figuur gegeven proportionaliteit. In het linkerlid is de term $\ln K$ een maat voor de vrije energie van de reactie, de tweede term een entropiebijdrage. De waarde van z correspondeert met het aantal meest reactieve posities in het molecuul A en is meestal door symmetrie bepaald; voor benzeen zou gelden $z = 6$, voor anthraceen $z = 2$.

Ten slotte werd met een NMR experiment bewezen dat het gevormde kation inderdaad een structuur heeft als rechtsboven getekend en niet die van het niet-covalent gebonden complex rechtsonder.



C. (Cor) Maclean bij de Varian 40MHz NMR spectrometer. Op de achtergrond zijn collega M.S. (Menno) de Groot.

lijken de verworven inzichten een sterke uitstraling te hebben gehad naar technologisch belangrijke processen zoals de heterogene katalyse over 'zure' katalysatoren (silica-alumina) en de isomerisatie van alkanen. Het laatste vooral dankzij het onderzoek van Mackors jongere collega D.M. Brouwer. Terugblikkend op het fundamentele onderzoek bij KSLA in de jaren 50 en 60 van de vorige eeuw zijn het niet zozeer specifieke 'uitvindingen' die dit werk opleverde, maar wel een jarenlange stroom van *front-line* bijdragen tot de ontwikkeling van het denken in een breed, voor de olie-industrie, essentieel gebied van wetenschap.

Een tweede onderzoeksveld waar Eddie Mackor belangrijke bijdragen leverde was het gebruik van kernspinresonantie (NMR) als gereedschap in de chemie – een nog nauwelijks ontgonnen veld toen in 1957 bij KSLA de eerste Varian 40 MHz NMR spectrometer in Nederland geïnstalleerd werd. In het eerste NMR-artikel dat vanuit KSLA verscheen: *Proton magnetic resonance of aromatic carbonium ions. Structure of the conjugate acid* leverden Mackor c.s. het bewijs voor de juistheid van de veronderstelling dat bij het oplossen van antraceen in een sterk zuur het proton zich bindt aan de mesopositie en ter plaatse een methyleengroep wordt gevormd. Het is nu moeilijk zich voor te stellen dat dit destijds nog een

controversieel punt was! Hiermee bleek Eddie in samenwerking met zijn collega Cor MacLean een heel vruchtbaar gebied van onderzoek te hebben aangeboord.

Een elegant en tot de verbeelding sprekend voorbeeld is het gedrag van het zestalig symmetrische hexamethylbenzeen in een sterk zuur. Uit de NMR studies bleek dat dit molecuul, evenals antraceen, aan de ring wordt geprotoneerd. Verrassend was dat bij lage temperatuur (-110°C) het proton lokaal gebonden is aan één van de ringkoolstofatomen, terwijl het zich bij hogere temperaturen 'vrijelijk' langs de zes equivalente ringatomen beweegt.

Vanaf het begin was het Mackor en MacLean duidelijk dat het gebruik van NMR spectroscopie voor de studie van de chemische dynamica in vloeistoffase een goed inzicht in het relaxatiegedrag van spinsystemen vereist. De basis hiervoor was gelegd in het beroemde (promotie!) werk van onze correspondent Nico Bloembergen met Purcell en Pound. Het waren Mackor en MacLean die in uitvoerige studies aan CH_2Cl_2 lieten zien dat er belangrijke complicaties kunnen optreden in systemen met twee verschillende kernspins, in dit geval waterstof (H) en fluor (F).

Een technische discussie van dit werk zou hier te ver gaan; één aspect moge het belang ervan duidelijk maken. In CH_2Cl_2 ontdekten Mackor en MacLean een opvallend verschil in relaxatie van de twee componenten van het fluordoublet, een relaxatie die in eerste instantie te wijten is aan de dipool-dipoolkoppeling van de fluorspin met die van het naburige proton. Het verschil werd verklaard door een interferentie van deze dipool-dipoolkoppeling met de anisotropie van de chemical shift- en spin-rotatie-interactie van de fluorspins. Aanvankelijk werd dit geval van een ongebruikelijke relaxatie door interferentie nog als een anomalie beschouwd. Echter, het effect van de anisotropie van de chemical shift is evenredig met het kwadraat van de veldsterkte, zodat het in de moderne hoge-resolutie NMR-spectroscopie – met tienmaal sterkere magneetvelen – veel duidelijker optreedt. Dit blijkt nu met name van belang in het onderzoek naar de interne bewegelijkheid van biomacromoleculen, zoals eiwitten en nucleïnezuren.

De verkiezing van Eddie Mackor tot lid van de Akademie in 1968, viel in een periode waarin de grote industrieën en dus ook Shell hun geloof in het nut van *in house* fundamenteel onderzoek aan het verliezen waren. Hoewel er bij KSLA geen sprake was van een abrupte koerswijziging, werd het duidelijk dat de carrièremogelijkheden voor de grote schare talentvolle wetenschappelijke onderzoekers binnen het bedrijf beperkt



E.L. Mackor in 1967.

werden. In de periode 1965-1980 aanvaardden velen een universitaire functie als hoogleraar, anderen – waaronder Mackor – kozen voor een technische of managerial functie binnen het concern.

In 1971 werd Eddie Mackor benoemd tot *Head of administration and planning of research* in het Shellhoofdkantoor in Den Haag. In deze functie verloor hij het directe contact met de wetenschapsbeoefening. Aanvankelijk bleef hij een trouwe bezoeker van de Akademievergaderingen en nam hij actief deel aan de beraadslagingen in de Sectie Scheikunde. Helaas duurde deze periode te kort. Hij kreeg te kampen met gezondheidsproblemen en de Akademie kon niet langer profiteren van de brede blik die hij vanuit zijn positie in Den Haag had op de problemen van de chemie in Nederland. Eddie leek een wijs besluit te hebben genomen: hij zette consequent een punt achter zijn wetenschappelijk/technische activiteiten en wijdde zich voortaan aan andere aspecten van het leven. Meer dan twintig jaar kon hij samen met zijn vrouw Duveke genieten van de

natuur, het mooie huis in Velp en aandacht besteden aan zijn drie kinderen en kleinkinderen. Maar passief was Eddie allerm minst. Zo was hij geboeid geraakt door de beeldende kunst, die hij zelf actief ging beoefenen.

Zijn vroegere collega's bij Shell herinneren zich Eddie als een gepassioneerde wetenschapper. Toch had hij niet alleen oog voor het wetenschappelijke vraagstuk, hij was evenzeer betrokken bij het wel en wee van de mensen die het samen met hem trachtten op te lossen. Met zijn eigen, relativerende gevoel voor humor was hij een bindend element in een top-team van wetenschappers. Enkele leden van dit team hier in de Akademie en velen daarbuiten hebben de beste herinneringen aan de tijd dat ze met Eddie samenwerkten.

Voor een samenvatting van Mackors onderzoek met referenties naar zijn hier besproken werk zie: Brouwer, D.M.; Mackor, E.L.; MacLean, C. *Arenonium ions*. Hoofdstuk 20 in Olah, G.A.; Von R. Schleyer, P. eds. *Carbonium ions*, vol. 2, Wiley-Interscience: New York, 1970; pp. 837-897.

Met dank aan J.W. Verhoeven, H.C. Volger en K. Vrieze.