



Inleiding tot de organische chemie

Vorbereidingsdagen diergeneeskunde

2011-2012

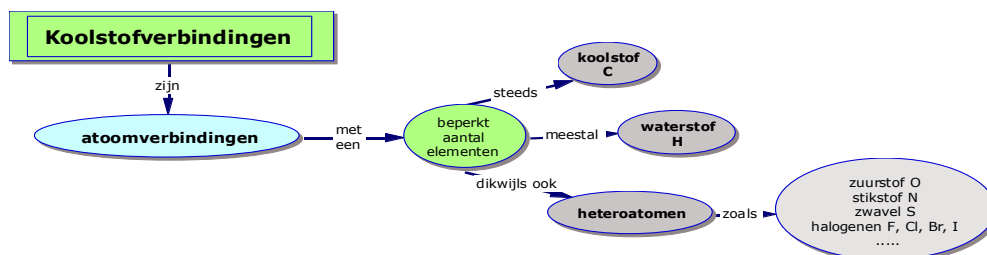
Inhoudstabel

Hoofdstuk 1: De verbindingklassen	
1. Inleiding	3
1.1 Wat zijn koolstofverbindingen?	
1.2 Waarom zijn er zoveel koolstofverbindingen?	
1.3 Voorstellen van koolstofverbindingen	
2. De koolwaterstoffen	4
2.1 Indeling van de koolstofverbindingen	
2.2 De niet-vertakte alkanen	
2.3 Acyclische onverzadigde koolwaterstoffen	
2.4 Cyclische koolwaterstoffen	
3. De monofunctionele koolstofverbindingen	11
3.1 Overzicht van de verbindingklassen	
3.2 Naamvorming	
3.3 Formulevorming	
3.4 Begrippen	
Hoofdstuk 2: Geometrie bij C-verbindingen	16
1. sp^3 -hybridisatie bij methaan	
2. sp^2 -hybridisatie bij etheen	
3. sp -hybridisatie bij ethyn	
Hoofdstuk 3: Isomerie	20
1. Woordbetekenis	
2. Eigenschappen van 2 isomeren	
3. Soorten isomeren	
Hoofdstuk 4: Reactiesoorten in de organische chemie	23
1. De reactiviteit	23
1.1 Inleiding	
1.2 De reactiviteit van het substraat	
2. Indeling van de reactiesoorten	26
2.1 overzicht	
2.2 indeling op basis van de aard van de splitsing	
2.3 indeling op basis van de aard van het aanvallende deeltje	
2.4 indeling op basis van de aard van skeletverandering van het substraat	
3. Belangrijke reacties	30
3.1 Partiële wijziging van het substraat	
3.1.1 Substitutiereacties	30
3.1.2 Additiereacties	40
3.1.3 Eliminatiereacties	42
3.2 Drastische wijziging van het substraat-degradatiereacties	43
3.3 Zuur-base-reacties	43
3.4 Polymeervorming	45

Hoofdstuk 1 : De verbindingsklassen

1. Inleiding

1.1 Wat zijn koolstofverbindingen?



1.2 Waarom zijn er zoveel koolstofverbindingen?

- omdat het **aantal C-atomen** in een verbinding kan **variëren** van 1 tot oneindig.
- omdat de koolstofketen niet-vertakt, vertakt of ringvorming kan zijn.
- omdat er tussen de C-atomen **enkelvoudige of meervoudige bindingen** kunnen voorkomen. $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ $\text{HC} \equiv \text{CH}$
- omdat er **verschillende combinatiemogelijkheden met heteroatomen** zijn.
 $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

1.3 Voorstelling van koolstofverbindingen?

Formulevoorstellingen van C_4H_{10} (butaan)

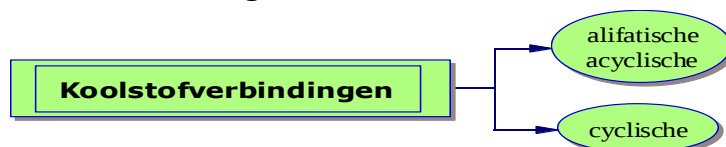
Uitgebreide structuurformule	Beknopte structuurformule	Brutoformule
<pre> H H H H H — C — C — C — C — H H H H H </pre>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	C_4H_{10}

Voorstellingen van butaan met molecuulmodellen

bolstaafmodel	bolkapmodel	staafmodel

2. De koolwaterstoffen

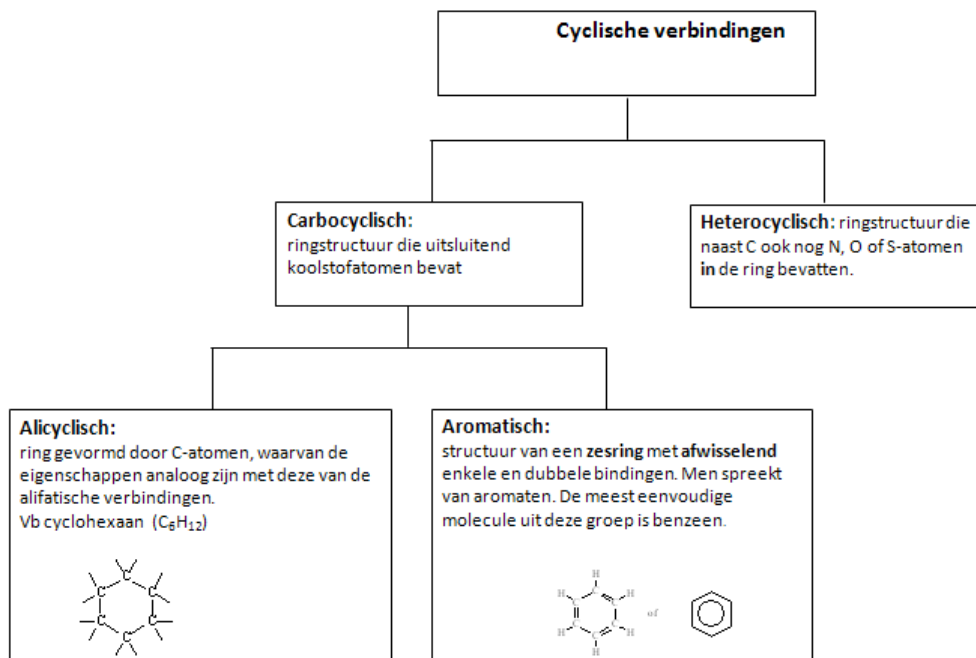
2.1 Indeling koolstofverbindingen?



A. Alifatische of acyclische verbindingen: **open** koolstofketens

Niet vertakt of lineair alleen 'primaire' of 'secondaire' C-atomen	Vertakt ook 'tertiaire' of 'quaternaire' C-atomen
Verzadigd ieder C-atoom 4 bindingspartners: alleen enkelvoudige bindingen ts. C-atomen	Onverzadigd onverzadigd C-atoom minder dan 4 bindingspartners: dubbele of drievoudige bindingen ts. C-atomen

B. Cyclische verbindingen: **gesloten** koolstofketens



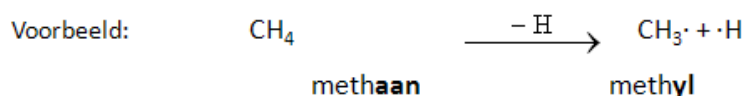
2.2 De niet-vertakte alkanen

2.2.1 Overzicht en benaming

Algemene benaming: n – aan [n = Grieks telwoord]

Aantal C-atomen	Brutoformule	Naam Grieks telwoord + aan	Structuurformule (beknopte)	Smpt (°C)	Kpt (°C)	Aggregatietoestand bij kamertemperatuur
1	CH ₄	methaan	CH ₄	-182	-162	gas
2	C ₂ H ₆	ethaan	CH ₃ – CH ₃	-183	-89	gas
3	C ₃ H ₈	propaan	CH ₃ – CH ₂ – CH ₃	-187	-42	gas
4	C ₄ H ₁₀	butaan	CH ₃ – (CH ₂) ₂ – CH ₃	-138	0	gas
5	C ₅ H ₁₂	pentaan	CH ₃ – (CH ₂) ₃ – CH ₃	-130	36	vloeistof
6	C ₆ H ₁₄	hexaan	CH ₃ – (CH ₂) ₄ – CH ₃	-95	69	vloeistof
7	C ₇ H ₁₆	heptaan	CH ₃ – (CH ₂) ₅ – CH ₃	-91	98	vloeistof
8	C ₈ H ₁₈	octaan	CH ₃ – (CH ₂) ₆ – CH ₃	-57	126	vloeistof
9	C ₉ H ₂₀	nonaan	CH ₃ – (CH ₂) ₇ – CH ₃	-54	151	vloeistof
10	C ₁₀ H ₂₂	decaan	CH ₃ – (CH ₂) ₈ – CH ₃	-30	174	vloeistof
16	C ₁₆ H ₃₄	hexadecaan	CH ₃ – (CH ₂) ₁₄ – CH ₃	18	287	vaste stof
18	C ₁₈ H ₃₈	octadecaan	CH ₃ – (CH ₂) ₁₆ – CH ₃	28	316	vaste stof

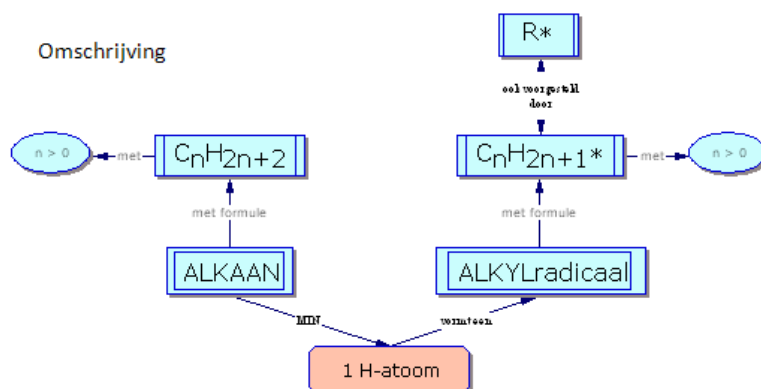
2.2.2 ALKYLradicaal



Atoombinding C-H wordt verbroken



Omschrijving



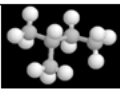
Naamgeving: **stamnaam 'alk'** + uitgang '**yl**'

bvb. CH₃* : methyl ; C₂H₅* : ethyl ; C₃H₇* : ;

2.2.3 Naamgeving vertakte alkanen

REGELS

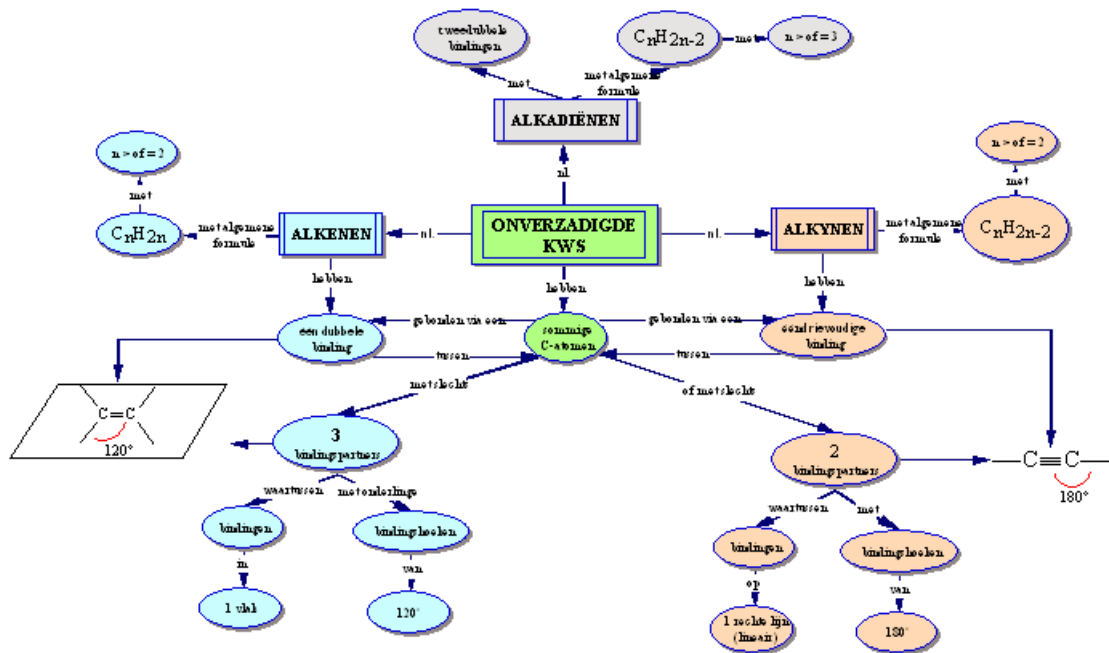
- Men bepaalt de **langste onvertakte keten** als **hoofdketen** en geeft de bijbehorende **naam**.
- Men bepaalt de vertakkingen of **zijketens** en geeft de **naam** van het overeenkomstige alkylradicaal.
- Men vermeldt het **positiecijfer** van de zijketen. Voor het bepalen van het positiecijfer nummert men de C-atomen in de langste keten **vanaf een uiteinde óf van links naar rechts óf van rechts naar links** maar zodanig dat de **zijtak het laagst mogelijke nummer** draagt.
- Komt de **zijketen** (alkylradicaal) **meermaals** voor, dan wordt het **aantal aangeduid** met di, tri, tetra, ... voorafgegaan **met de nummers van C-atomen** waarop ze ingeplant staan. Verschillende alkylgroepen worden in **alfabetische volgorde** vermeld.
- De **som** van de alkylgroepen moet steeds **het kleinste** zijn.

Voorbeeld 1  1 2 3 4 4 3 2 1 CH₃-CH-CH₂-CH₃ CH₃	Langste keten: 4 C-atomen = butaan Zijketen: 1 C-atoom = methyl → methylbutaan Positiecijfer: nummering van links naar rechts = nummer 2 nummering van rechts naar links = nummer 3 laagste cijfer is nummer 2 → 2-methylbutaan
Voorbeeld 2  1 2 3 3 2 1 CH₃-CH-CH₃ CH₃	Langste keten: 3 C-atomen = propaan Zijketen: 1 C-atoom = methyl → methylpropaan Positiecijfer: nummering van links naar rechts = nummer 2 nummering van rechts naar links = nummer 2 laagste cijfer is nummer 2 → 2-methylpropaan
Voorbeeld 3  1 2 3 4 5 5 4 3 2 1 CH₃-CH-CH-CH₂-CH₃ CH₃ CH₂-CH₃	Langste keten: 5 C-atomen = pentaan Zijketen: 1 C-atoom = methyl Zijketen: 2 C-atomen = ethyl → ethylmethylpentaan (zijketens volgens alfabet) Positiecijfer: nummering van links naar rechts = nummers 2 + 3 = 5 nummering van rechts naar links = nummers 4 + 3 = 7 laagste cijfer is nummer 2 → 3-ethyl-2-methylpentaan
Voorbeeld 4  1 2 3 3 2 1 CH₃ CH₃-C-CH₃ CH₃	Langste keten: 3 C-atomen = propaan Zijketen: 1 C-atoom = methyl Zijketen: 1 C-atoom = methyl → dimethylpropaan (2 dezelfde zijketens = di) Positiecijfer: nummering van links naar rechts = nummers 2 nummering van rechts naar links = nummers 2 laagste cijfer is nummer 2 → 2,2-dimethylpropaan

2.2.4 Oefeningen

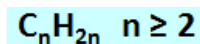
2.3 Acyclische onverzadigde koolwaterstoffen

2.3.1 Wat zijn onverzadigde KWS?

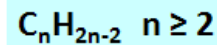


2.3.2 Alkenen en alkyne

Alkeen = KWS met één dubbele binding



Alkyn = KWS met één drievoudige binding

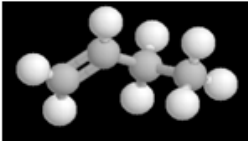
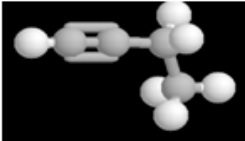


- Vormen **homologe reeksen** startend bij etheen (C_2H_4) en ethyn (C_2H_2)

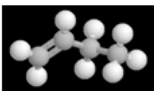
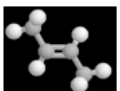
Structuurformule	Brutoformule	Naam
C_2H_4	$CH_2 = CH_2$	etheen
C_3H_6	$CH_3 - CH = CH_2$	propeen
C_4H_8	$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$	1-buteen
C_5H_{10}	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$	1-penteen
C_6H_{12}	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$	1-hexeen
C_7H_{14}	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$	1-hepteen
C_8H_{16}	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$	1-octeen
C_9H_{18}	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$	1-noneen
$C_{10}H_{20}$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$	1-deceen

2.3.3 Naamgeving bij alkenen, alkadiënen en alkyne

- De **uitgang** -AAN van het overeenkomstige alkaan wordt vervangen door **-EEN**, **-YN** of **-DIEEN**
- De **positie** van de dubbele/drievoudige binding wordt weergegeven **door een getal, zo laag mogelijk**.
- Voor vertakte alkenen/alkynen of alkadiënen fungeert **de langste keten met de dubbele/drievoudige binding als hoofdketen**.
- De **zijgroepen** of vertakkingen worden **alfabetisch** vermeld.

1-buteen	1-butyn
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
	

Voorbeelden

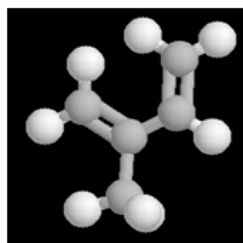
a.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 	4 C-atomen, dus buteen. De dubbele binding staat naast C-atoom nr 1 en er zijn geen zijgroepen. 1-buteen en niet 3-buteen
b.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 	4 C-atomen, dus buteen. De dubbele binding staat naast C-atoom nr 2 en er zijn geen zijgroepen. 2-buteen
c.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 	4 C-atomen, dus buteen. De dubbele binding staat naast C-atoom nr 1 en de methylgroep op C-atoom nr 3. 3-methyl-1-buteen
d.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$ 	4 C-atomen + drievoudige binding dus butyn. De drievoudige binding staat naast C-atoom nr 1 en de methylgroep op C-atoom nr 3. 3-methyl-1-butyn

2.3.4 Oefeningen

2.3.5 Alkadiënen

Alkadiënen zijn koolwaterstoffen waarbij de koolstofketen **2 dubbele bindingen** vertoont, gescheiden door minstens één enkelvoudige binding.

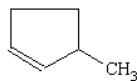
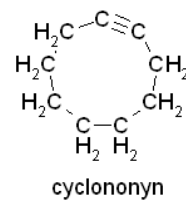
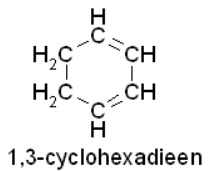
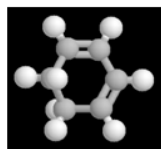
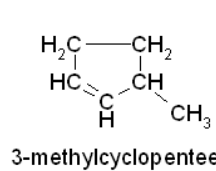
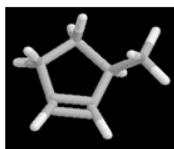
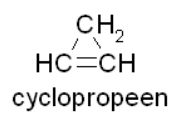
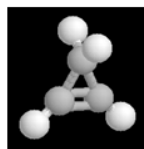
Een bekend alkadiënen is **isopreen** dat de bouwsteen is van synthetische rubber en zijn toepassing vindt in **autobanden**.



$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-methyl-1,3-butadiënen (= isopreen)
---	--------------------------------------

Naamgeving:

cyclo + stamnaam bepaald door aantal C-atomen + uitgang -(DI)EEN of -YN



3-methyl-cyclopenteen

3. De monofunctionele koolstofverbindingen

Algemene formule	Naam
R-H	Alkanen
R-CH=CH-R'	Alkenen
$\text{R-C}\equiv\text{C-R'}$	Alkynen
R-X	Halogeniden (Halogeenalkanen)
R-NH_2	Aminen (Alkaanaminen)
R-O-H	Alcoholen (Alkanolen)
R-O-R'	Ethers (Alkoxyalkanen)
$\text{R}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}$	Aldehyden (Alkanalen)
$\text{R}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R'}$	Ketonen (Alkanonen)
$\text{R}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$	Carbonsuren (Alkaanzuren)
$\text{R}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OR'}$	Esters (Alkylalkanoaten)
$\text{R}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$	Amiden (Alkaanamiden)

3.1 Overzicht van de verbindingssklassen

Stofklasse	Functionele groep	Algemene naam	Voorbeeld	Systematische naam
halogeenalkaan	R-X	halogeenalkaan	CH ₃ -Cl	monochloormethaan
amine	R-NH ₂	alkaanamine alkylamine	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	ethaanamine ethylamine
nitroalkaan	R-NO ₂	nitroalkaan	C ₂ H ₅ -NO ₂	nitroethaan
alcohol	R-O-H	alkanol alkylalcohol	CH ₃ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₃	2-butanol 2-butylalcohol
ether	R-O-R'	alk-oxy-alkaan* alkyl _a -alkyl _b -ether	CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₃	methoxy-ethaan ethyl-methyl-ether

Stofklasse	Functionele groep	Algemene naam	Voorbeeld	Systematische naam
aldehyd	R-C-H O	alkanal (R+1)	CH ₃ -CH ₂ -CHO	propanal
keton	R-C-R' O	alkanon (R+R'+1) alkyl _a -alkyl _b -keton	CH ₃ -CH ₂ -CO-CH ₃	butanon ethylmethylketon
carbonzuur	R-C-OH O	alkaan(R+1)zuur alkaan(R)carbonzuur	CH ₃ -COOH	ethaanzuur methaancarbonzuur
ester	R-C-OR' O	alkyl'- alkan - oaat (R') (R+1)	CH ₃ -COOCH ₃	methylethanoaat
amide	R-C-NH ₂ O	alkaan(R+1)amide	CH ₃ -CO-NH ₂	ethaanamide

Opmerkingen:

alk=kortste keten; alkaan = langste keten a,b = in alfabetische volgorde

Indien een positiecijfer **nodig is** om verwarring te vermijden, gebeurt de nummering steeds zodanig dat de functionele groep het laagste nummer draagt.

3.2 Naamvorming

Algemene regel

Eventueel positiecijfer –vertakking(en)-eventueel positiecijfer-familienaam

Werkwijze om uit gegeven formule de naam van de stof af te leiden:

1. Familienaam: - **zoek** langste koolstofketen met, in volgorde van belang:

functionele groep

meervoudige binding

meeste vertakkingen

- **benoem** de verbindingsklasse

- **vermeld**, indien verwarring mogelijk, het **positiecijfer**

2. Vertakking(en): - **benoem** in alfabetische volgorde, voorvoegsels

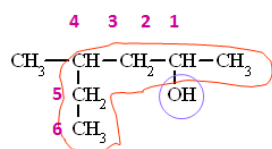
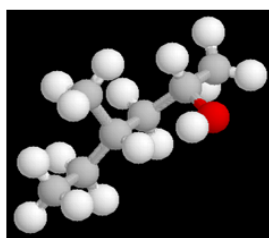
tellen hierbij niet mee

- **vermeld**, indien verwarring mogelijk, het

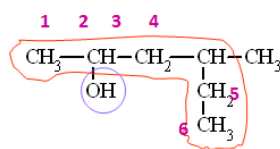
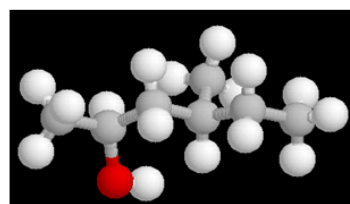
positiecijfer

- **gelijke vertakkingen** worden gelijktijdig vermeld met **voorvoegsel** di, tri,...

3. Positiecijfer: Voor het bepalen van de positiecijfer(s) nummert men de C-atomen in de langste keten of vanaf het linker- of vanaf het rechteruiteinde zodanig dat de gekozen nummering begint met het **laagste positiecijfer**. Bij **eindstandige** functies bepaalt het **C-atoom van de functionele groep het eerste cijfer**.



juist: **4-methyl-2-hexanol**
fout: 3-methyl-5-hexanol



juist: **4-methyl-2-hexanol**
fout: 3-methyl-5-hexanol

$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
2-methyl-1-pentaanamine	2,2-dimethylpentanal	2,2-ethylmethylpentanal
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array} $	$ \text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 $
3-methyl-2-hexanon	2,3-dimethylbutaan	methylpentylether of methoxypentaan

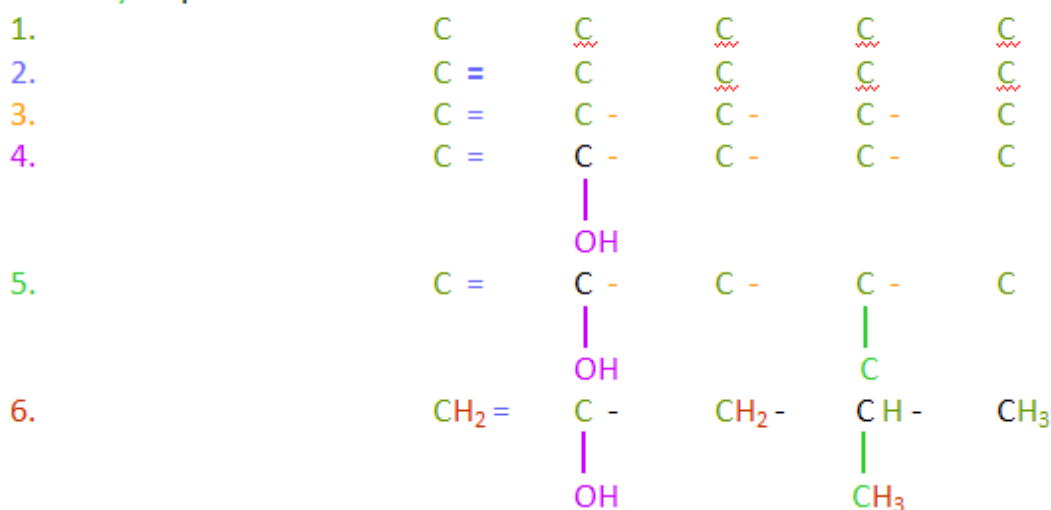
3.3 Formulevorming

Werkwijze om vanuit gegeven naam de formule van de stof op te stellen:

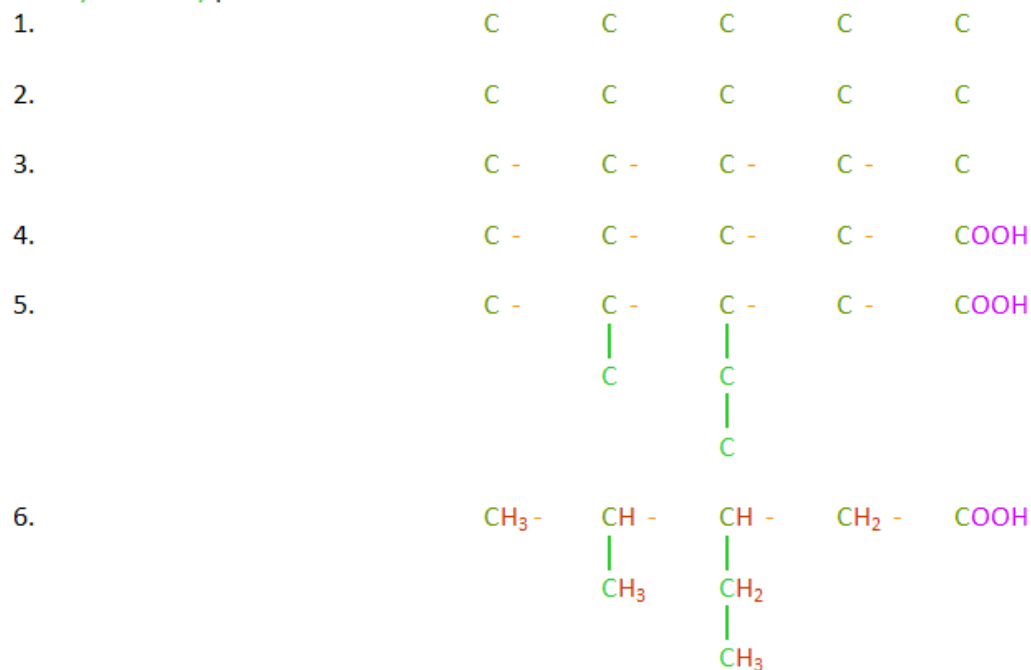
1. Teken eerst het koolstofskelet van de langste keten
2. Breng de dubbele en drievoudige bindingen aan
3. Teken op de andere plaatsen een enkelvoudige binding
4. Schrijf op de juiste plaats de functionele groep
5. Teken op het juiste koolstofatoom het skelet van de vertakking
6. Vul aan met de waterstofatomen zodat elk koolstofatoom viermaal is gebonden.

Voorbeelden:

4-methyl-1-penteen-2-ol

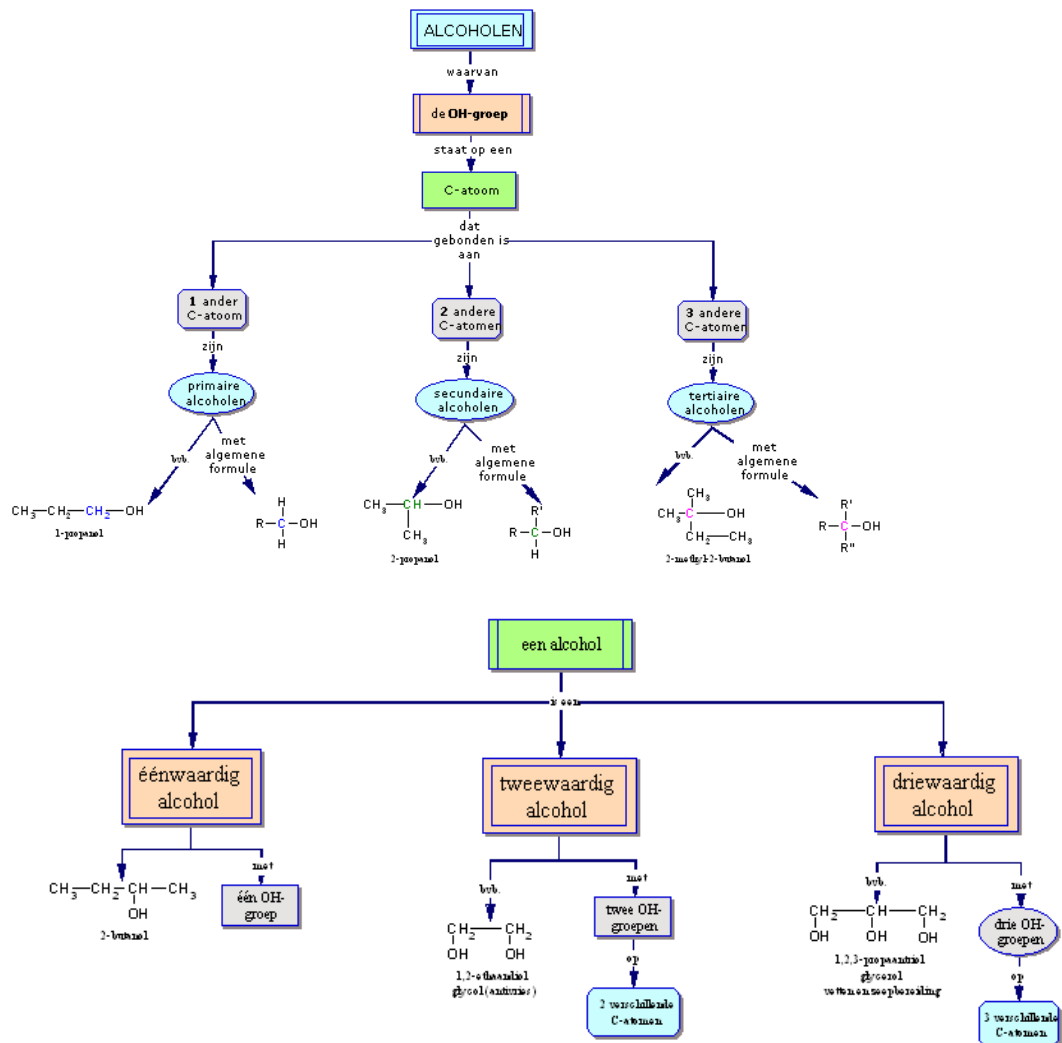


3-ethyl-4-methylpentaanzuur

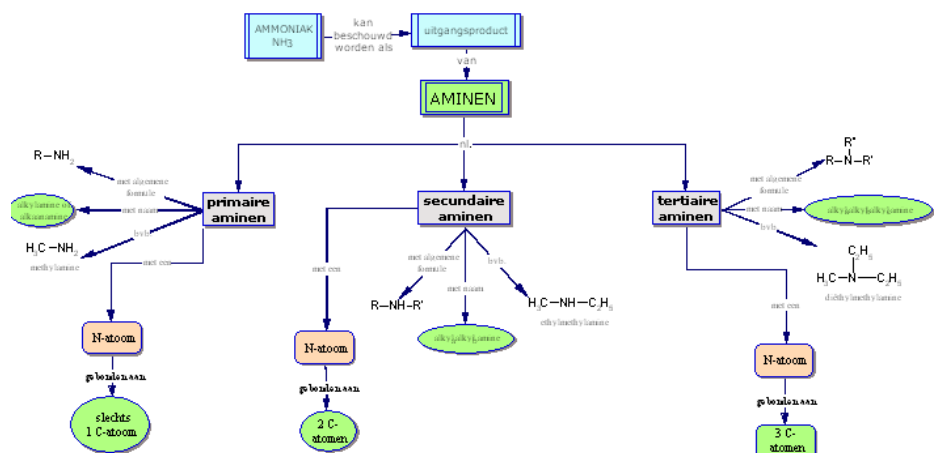


4. Begrippen

4.1 Bij de alcoholen



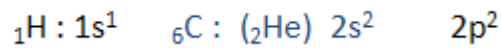
4.2 Bij de aminen



5. Oefeningen

Hoofdstuk 2: Geometrie bij C-verbindingen

1. sp^3 -hybridisatie bij methaan (CH_4)

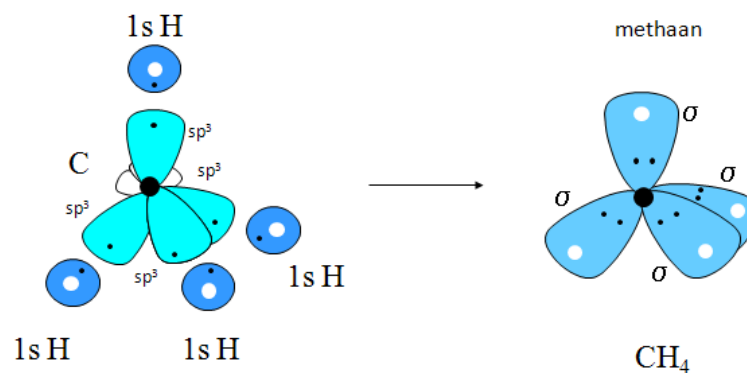
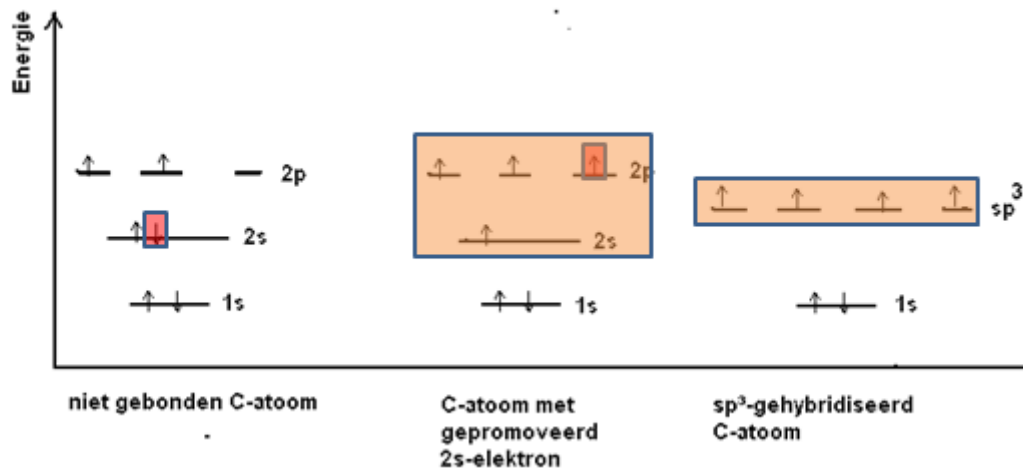


${}_6C$: in **grondtoestand** slechts 2 ongepaarde e^- !

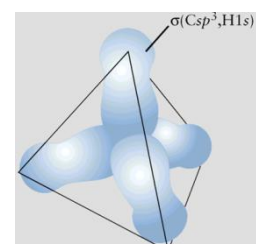
in **aangeslagen toestand**: een $2s$ - e^- maakt een energiesprong naar de lege $2p$ -orbitaal :
hierdoor 4 ongepaarde e^-



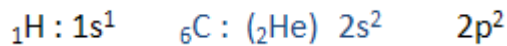
Daarna **sp^3 -hybridisatie**



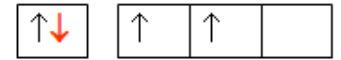
- Vier σ -bindingen door **s - sp^3 -overlapping**
- **tetraëdrisch** molecule
- vier normale enkelvoudige polaire covalente bindingen



2. sp^2 -hybridisatie bij etheen ($CH_2=CH_2$)



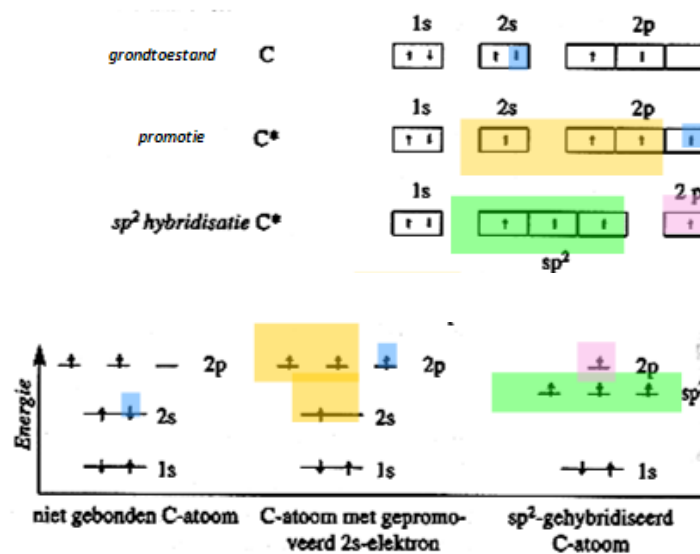
${}_6C$: in **grondtoestand** slechts 2 ongepaarde e^- !



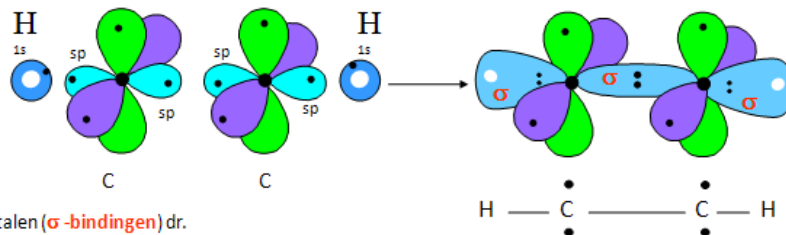
in **aangeslagen toestand**: een $2s$ - e^- maakt een energiesprong naar de lege $2p$ -orbitaal :
hierdoor 4 ongepaarde e^-



Daarna **sp^2 -hybridisatie**: de p_y -orbitaal wordt niet gehybridiseerd

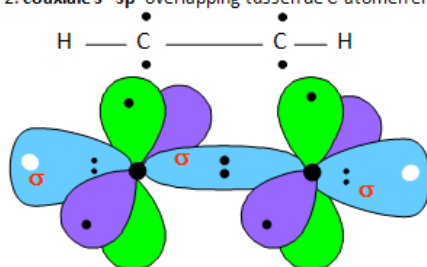


Ieder C-atoom heeft 4 ongepaarde elektronen resp. in twee sp -, één p_y - en één p_z -orbitaal. Ieder H-atoom heeft 1 ongepaard e^- in een s -orbitaal



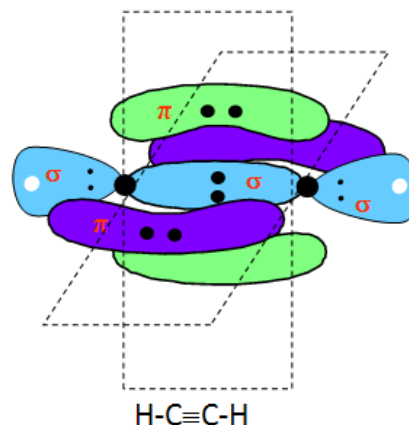
Vorming van molecuulorbitalen (σ -bindingen) dr.

1. coaxiale sp - sp -overlappending tussen de twee C-atomen
2. coaxiale s - sp -overlappending tussen de C-atomen en de H-atomen



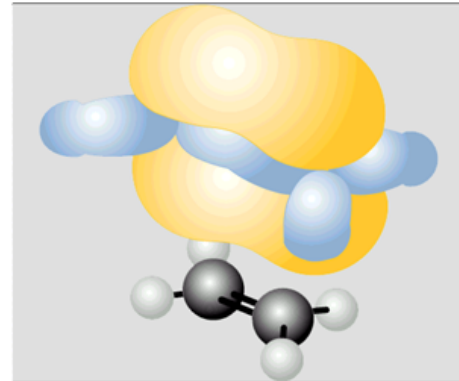
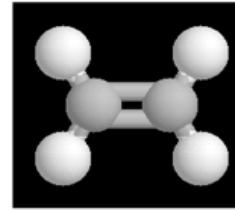
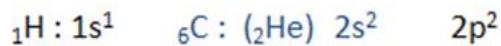
Twee niet-gehybridiseerde p_y -orbitalen overlappen parallellel met elkaar en vormen een nieuwe molecuulorbitaal: π -binding

Twee niet-gehybridiseerde p_z -orbitalen overlappen parallellel met elkaar en vormen een nieuwe molecuulorbitaal: π -binding

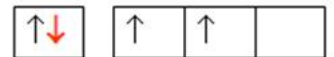


Etheen C_2H_4

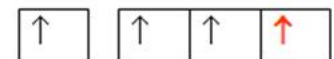
- **Planair** molecule
- Ieder C-atoom vormt met z'n sp^2 - orbitalen 3 bindingen:
 - twee σ -bindingen met telkens een H door $s-sp^2$ -overlapping
 - één σ -binding met het andere C-atoom door sp^2-sp^2 -overlapping
 - de 6 atomen liggen in **één vlak**
- loodrecht op dit vlak staat de π -binding (parallelle overlapping van niet-gehybridiseerde 2p-orbitaal)
- **geen vrije rotatie meer**
- dubbele binding bestaat dus uit stevige σ -binding zwakkere π -binding

**3. sp-hybridisatie bij ethyn ($CH\equiv CH$)**

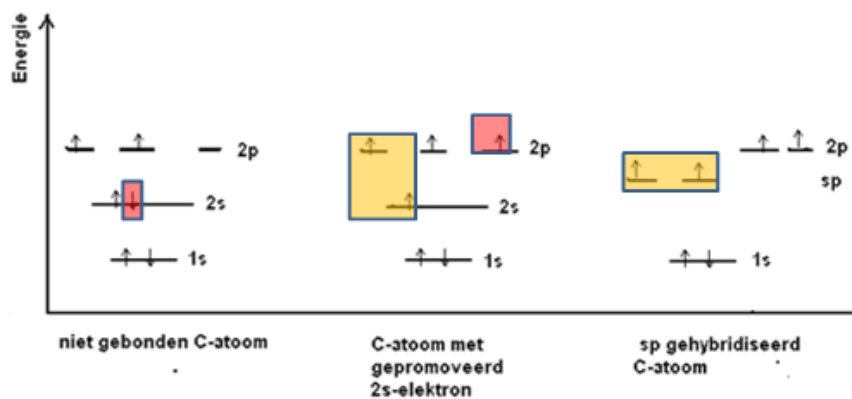
${}_6C$: in **grondtoestand** slechts 2 ongepaarde e^- !



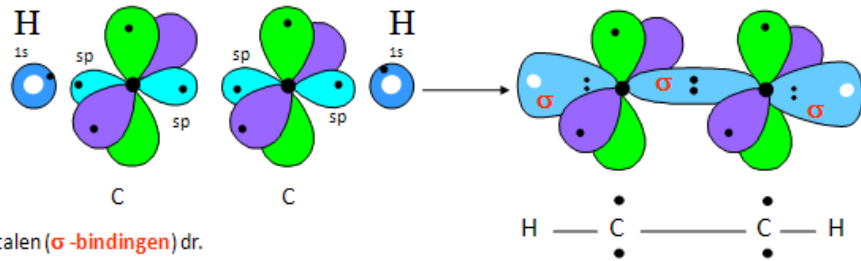
in **aangeslagen toestand**: een $2s$ - e^- maakt een energiesprong naar de lege $2p$ -orbitaal :
hierdoor 4 ongepaarde e^-



Daarna **sp-hybridisatie**: de p_y - en de p_z - orbitalen worden niet gehybridiseerd

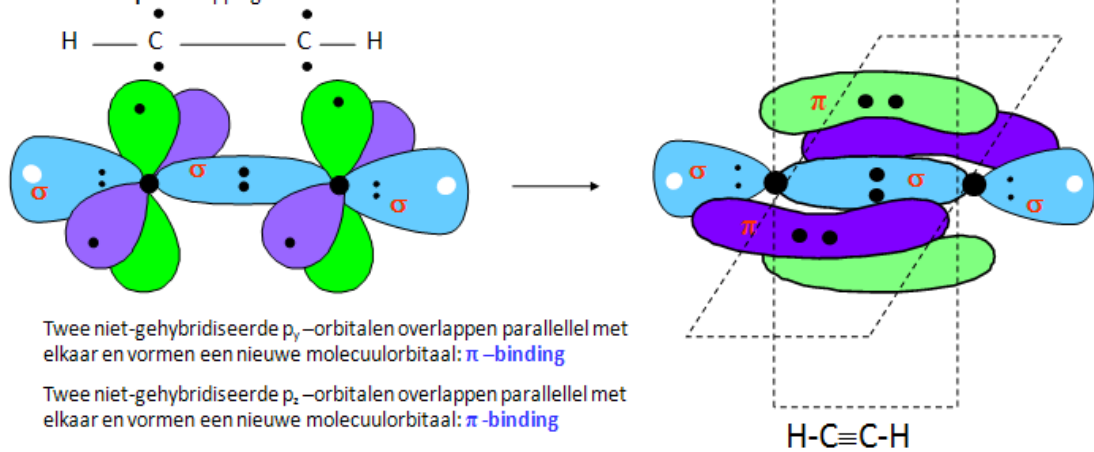


Ieder C-atoom heeft 4 ongepaarde elektronen resp. in twee sp -, één p_y - en één p_z -orbitaal. Ieder H-atoom heeft 1 ongepaard e- in een s -orbitaal



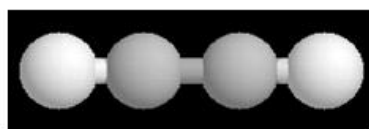
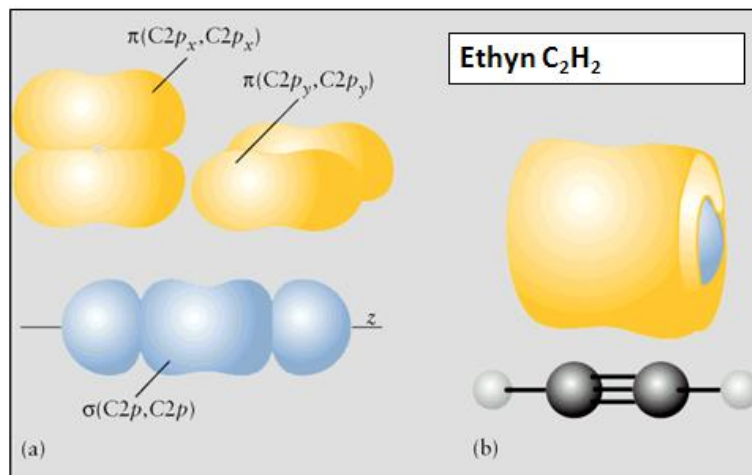
Vorming van molecuulorbitalen (σ -bindingen) dr.

1. coaxiale sp - sp -overlapping tussen de twee C-atomen
2. coaxiale s - sp -overlapping tussen de C-atomen en de H-atomen

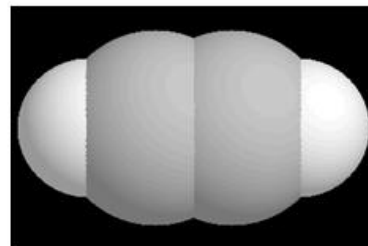


Twee niet-gehybridiseerde p_y -orbitalen overlappen parallel met elkaar en vormen een nieuwe molecuulorbitaal: π -binding

Twee niet-gehybridiseerde p_z -orbitalen overlappen parallel met elkaar en vormen een nieuwe molecuulorbitaal: π -binding

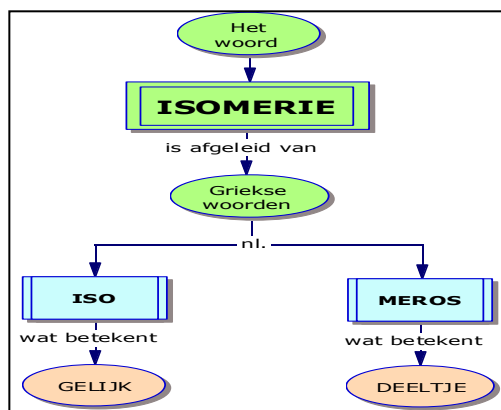


lineair molecule



Hoofdstuk 3:Isomerie

1. Woordbetekenis



2. Eigenschappen van twee isomeren - experimentele studie

		Propaanzuur	Methylethanoaat	Besluit:
Brutoformule	Verkorte structuurformule	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$	Twee isomeren hebben dezelfde brutoformule, maar een andere structuurformule
	Brutoformule	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	
Oplosbaarheid in water		goed	niet	verschillende oplosbaarheid
Zuurtegraad		$\text{pH} = 2 \text{ à } 3$	$\text{pH} = 5 \text{ à } 6$	verschillende zuurtegraad
Reactie met Mg		goed - vorming van H_2 -gas	geen reactie	verschillend gedrag met Mg

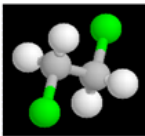
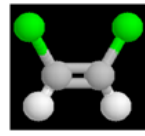
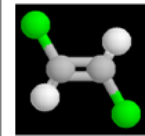
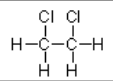
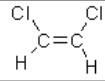
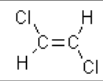
Isomeren hebben een zelfde brutoformule, maar een verschillende structuurformule en verschillende eigenschappen.

3. Soorten isomeren

3.1 Overzicht

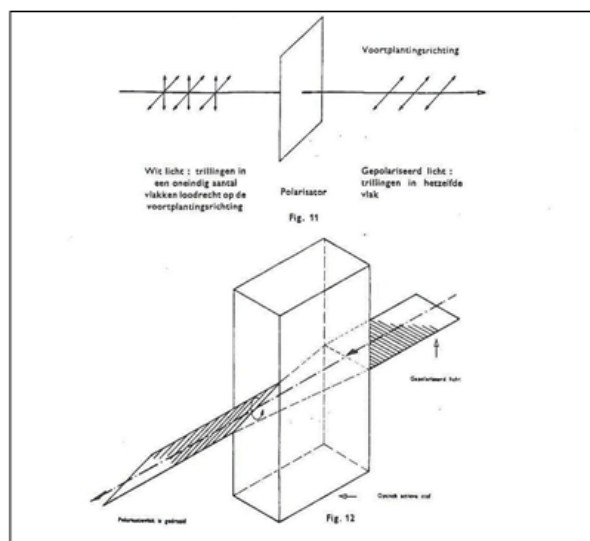
Structuurisomerie <i>Bouw van de moleculen verschilt: atomen hebben verschillende buuratomen</i>	Geometrische isomerie of Stereo-isomerie <i>Bezetting op overeenkomstig C-atoom verschilt: zelfde buuratomen, maar andere ruimtelijke schikking</i>
Ketenisomerie: moleculen verschillen in het al dan niet vertakt zijn en in de manier van vertakking.	Cis-transisomerie: indien een dubbele binding aanwezig is met op elk koolstofatoom twee verschillende atomen of atoomgroepen.
Plaatsisomerie: moleculen verschillen in de plaats van de meervoudige binding of de plaats van de functionele groep.	Optische isomerie: indien minstens 1 asymmetrisch koolstofatoom aanwezig is: een koolstofatoom gebonden aan vier verschillende atomen of atoomgroepen.
Functie-isomerie: moleculen verschillen in de aard van de functionele groep.	

3.2 Cis-transisomerie

	1,2-dichloorethaan	1,2-dichlooretheen	2de 1,2-dichlooretheen- molecule
bolstaafmodel			
draaibaarheid rond C-C - as	goed mogelijk		
draaibaarheid rond C=C - as		niet mogelijk	niet mogelijk
geometrie	tetraëder - tetraëder	planair - trigonaal	planair - trigonaal
uitgebreide structuurformule			
naam		Cis-1,2-dichlooretheen	Trans-1,2-dichlooretheen

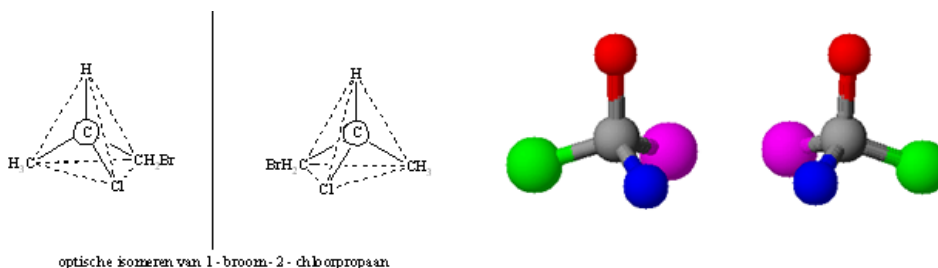
3.3 Optische isomeren

Wit licht bestaat uit trillingen gelegen in een oneindig aantal vlakken die loodrecht staan op de voortplantingsrichting (zie figuur 11). Het is mogelijk dergelijk licht zo om te vormen dat het nog **enkel** bestaat uit trillingen die in één vlak gelegen zijn. Men spreekt dan van **gepolariseerd licht**. Het trillingsvlak duiden we aan als het polarisatievlak.



Zendt men door sommige stoffen een bundel gepolariseerd licht dan stelt men vast dat na doorgang van de lichtbundel, het polarisatievlak over een bepaalde hoek wordt gedraaid, hetzij naar links, hetzij naar rechts. Stoffen die deze eigenschappen bezitten noemt men **optisch actieve** stoffen (figuur 12). Is een stof optisch actief dan bestaan hiervan **steeds twee vormen** waarvan de ene het polarisatievlak naar links en de andere dit vlak naar rechts draait. Naargelang deze mogelijkheden onderscheidt men de linksdraaiende L-vorm en de rechtsdraaiende D-vorm. Vastgesteld werd dat organische verbindingen optisch actief zijn indien ze een **asymmetrisch koolstofatoom** bezitten. Een asymmetrisch koolstofatoom is een koolstofatoom dat omringd is door vier verschillende atomen of atoomgroepen. De aanwezigheid van dit asymmetrisch koolstofatoom levert, ruimtelijk gezien, twee verschillende structuren op die elkaars spiegelbeeld zijn en dus nooit kunnen samen vallen.

Zo kunnen we twee spiegelbeelden van 1-broom-2-chloorpropanen tekenen. Het omcirkelde C-atoom is **asymmetrisch**.



Chemisch gezien zijn de twee vormen identiek, enkel hun optische activiteit is tegengesteld. Het zijn **optische isomeren** of **optische antipoden**. Omdat ze ruimtelijk spiegelbeelden zijn van elkaar zoals de linkerhand t.o.v. de rechterhand noemt men ze ook **chirale isomeren**. De fysische eigenschappen verschillen eveneens slechts weinig ten gevolge van hun analoog bouwpatroon. De verschillende ruimtelijke structuur is daarentegen erg **belangrijk in de levende natuur**, waar vaak slechts één bepaald stereo-isomeer biologisch actief is. De optisch actieve stof 1-broom-2-chloorpropaan vertoont slechts één asymmetrisch C-atoom, zodat men slechts twee optische isomeren kan verwachten. Bezit een verbinding twee asymmetrische C-atomen dan zullen er vier optische isomeren voorkomen. Algemeen geldt dat het **aantal optische isomeren = 2^n** met n = het aantal asymmetrische C-atomen in de molecule. Bij **synthese** van een optisch actieve stof blijkt het **reactieproduct meestal optisch inactief** te zijn. Dit is te verklaren door het feit dat de kans om de ene of de andere vorm bij de bereiding te bekomen even groot is. Het optisch **inactieve** mengsel dat **50% van beide vormen** bevat noemt men een **racemisch mengsel**.

3.4 Oefeningen

Hoofdstuk 4: Reactiesoorten in de organische chemie

1. De reactiviteit

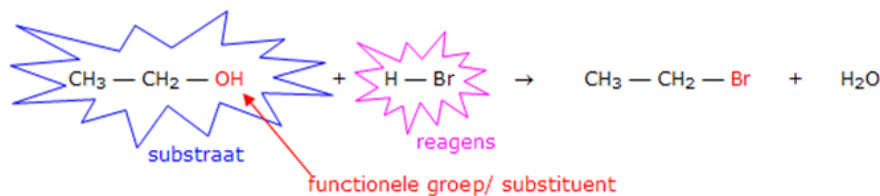
1.1 Inleiding

Organische stof is opgebouwd uit **koolstofketen** waarop gebonden zijn

- **H-atomen**
- eventueel **andere atomen of atoomgroepen**: ze zijn
 - **substituenten = functionele groepen**
 - **reactieve deel** van molecule

In chemische reactie tussen organische stoffen wordt

- functionele groep van een **substraat** molecule (belangrijkste en grootste deeltje) omgezet in andere functionele groep
- het **aanvallend** (meestal kleiner) deeltje is het **reagens**: eenvoudige C-verbinding of anorganische molecule



1.2 De reactiviteit van het substraat

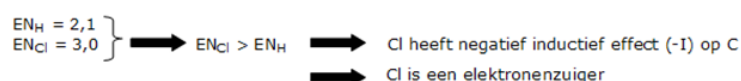
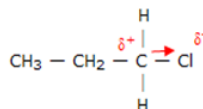
1.2.1 Inductief effect (I)

- Induceren=opwekken
 - Inductie=beïnvloeding door nabijheid
- = verandering in elektronendichtheid in **σ -binding** van een verzadigde C-keten
- door **verandering in ΔEN**
 - wanneer een H-atoom vervangen wordt door een substituent

- **aard inductief effect hangt af van** de EN-waarde van de substituent t.o.v. EN-waarde van H-atoom

- **negatief inductief effect (-I)**
 - **$\text{EN}_{\text{substituent}} > \text{EN}_{\text{H}}$**
 - gemeenschappelijk e^- -paar t.s. C-atoom en substituent wordt naar substituent togetrokken
 - **C-atoom** wordt partieel positief geladen **δ^+**
 - **substituent = elektronenzuiger** heeft **negatief inductief effect** op C-atoom
wordt partieel negatief geladen **δ^-**

voorbeeld



- **positief inductief effect (+I)**

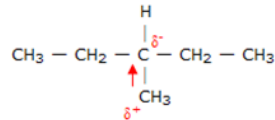
- $EN_{\text{substituent}} < EN_H$

- gemeenschappelijk e^- -paar ts. C-atoom en substituent wordt naar C-atoom toegetrokken

- **C-atoom** wordt partieel negatief geladen δ^-

- **substituent** = **elektronenduwer**
heeft **positief inductief effect op C-atoom**
wordt partieel positief geladen δ^+

voorbeeld



$EN_H > EN_{\text{CH}_3}$ ➡ CH_3 heeft positief inductief effect (+I) op C
 ➡ CH_3 is een elektronenduwer

Inductief effect van een aantal substituenten

Negatief inductief effect (-I) ($EN_{\text{substituent}} > EN_H$)	REFERENTIE	Positief inductief effect (+I) ($EN_{\text{substituent}} < EN_H$)
-F; -Cl; -Br; -I	H	-CH ₃ ; -C ₂ H ₅ ; ...

-OH; -NH₂; -OR; -NHR

-NO₂; -COR; -CN; -SO₃H

-CCl₃; -CF₃

Inductief effect

- breidt zich uit over de molecule
- neemt in sterkte af als de afstand tot de substituent toeneemt
- negatief inductief effect (-I) stijgt in de reeks $I < Br < Cl < F$
- positief inductief effect (+I) stijgt in de reeks
 $H < \text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{-CH}_2 < \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$

1.2.2 Mesomeer effect(M)

- Mesos= tussen
= in het midden

= **verandering in elektronenspreiding** door verplaatsing van π -elektronen bij geconjugeerde dubbele bindingen **door de aanwezigheid van een substituent**

- geconjugeerde dubbele binding:
 - dubbele en enkelvoudige bindingen wisselen beurtelings af
 - elektronen niet meer gebonden aan bepaalde atoombinding
 - elektronen hebben 'vrijheid' om over de hele keten te 'reizen'

- **mesomeer effect**

- kan zich uitbreiden
 - verzwakt niet met de afstand

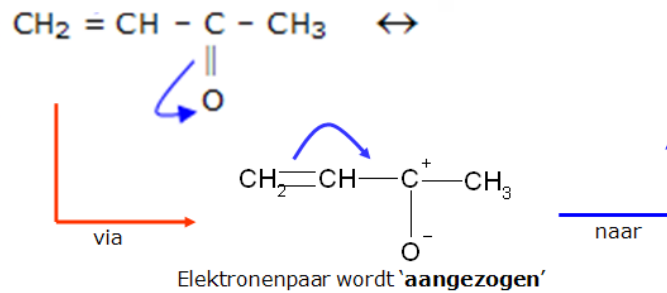
- **negatief mesomeer effect (-M)**

- **substituent is dubbel gebonden elektronegatief atoom**

- gemeenschappelijk e⁻-paar van de π-binding verschuift naar het elektronegatief atoom van de substituent

- **C-atoom** wordt partieel positief geladen **δ+**
 - positieve lading **trekt** via geconjugerd systeem de π-elektronen van de C=C-binding **aan**
 - ladingsituatie substituent wordt **negatiever**

voorbeeld



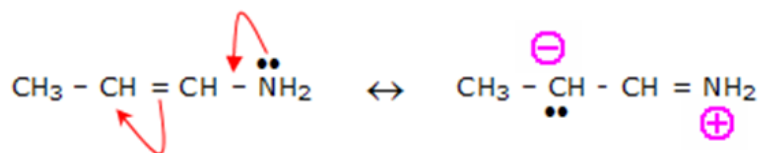
- **positief mesomeer effect (+M)**

- **substituent bezit vrij elektronenpaar**

- ❖ vrij e⁻-paar kan wegschuiven van de substituent

- ❖ kan gemeenschappelijk gesteld worden met C-atoom waarop substituent staat

- C-atoom wordt hierdoor partieel negatief geladen **δ-**
 - negatieve lading wordt via geconjugerd systeem doorgegeven



Elektronenpaar wordt 'weggeduwd'

Mesomeer effect van een aantal substituenten

Negatief Mesomeer effect (-I)	Positief mesomeer effect (+I)
-NO ₂ ; -COR; -CN; -SO ₃ H	-OH; -NH ₂ ; -OR; -NHR
	-F ; -Cl ; -Br ; -I

1.2.3 Opgaven

2. Indeling van de reactiesoorten in de organische chemie

2.1 Overzicht

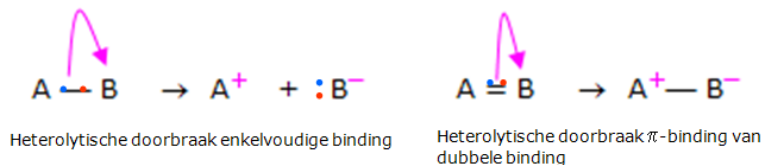
indeling van de chemische reacties tussen koolstofverbindingen op basis van de:

A) aard van de splitsing	C) aard van de skeletverandering	B) aard van het aanvallend deeltje
Heterolytisch/Ionair	Substitutie Additie Eliminatie Degradatie Polymeervorming	nucleofiel S_N vaak = een condensatiereactie elektrofiel S_E nucleofiel A_N elektrofiel A_E altijd nucleofiel E
Homolytisch/Radicalair	Substitutie Additie Eliminatie	

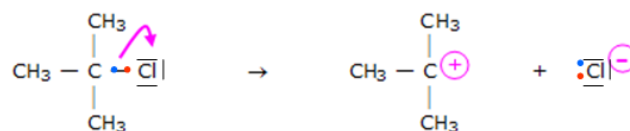
2.2 Indeling op basis van de aard van de splitsing

Wijze van doorbraak van een covalente binding

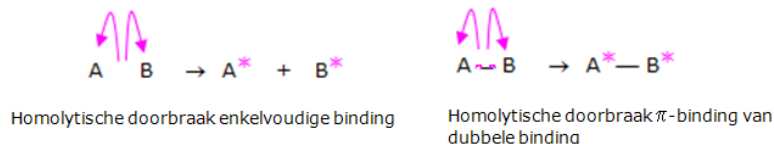
A. **heterolytisch = ionair**: er ontstaan **ionen**



Voorbeeld:

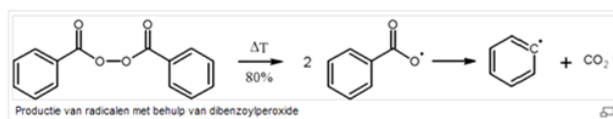


B. **homolytisch = radicalair**: er ontstaan **radicalen**



Voorbeeld:

Een homolytische of radicalaire reactie vereist een **grote hoeveelheid energie**. **UV-lampen** of **temperatuursverhogingen** worden daarom vaak gebruikt voor het maken van radicalen.



Zonlicht of UV-licht kan reeds verbindingen verbreken in Cl_2 , Br_2 . Vandaar dat stoffen die lichtgevoelig zijn of gemakkelijk radicalreacties kunnen ondergaan, meestal bewaard worden in **donkerbruine glazen flessen**. Deze bruine kleur absorbeert grotendeels het licht, zodanig dat het licht geen of veel moeilijker radicalreacties in de fles kan doen ontstaan.

- Reactie in organische chemie
 - meestal heterolytisch/ionair
 - in polaire solventen
 - bij lagere temperaturen
 - eerder homolytisch/radicalair
 - in apolaire oplosmiddelen
 - in de gasfase
 - bij sterke belichting of verhitting

2.3 Indeling op basis van de aard van het aanvallende deeltje

Men onderscheidt

1. radicalaire reactie:

aanvallend reagens is een **radicaal** $R^{\bullet}$:
het heeft een ongepaard elektron



2. nucleofiele (ionaire) reactie:

aanvallend reagens is een **nucleofiel** Nu^- :

- vriend van nucleus = vriend van het **positieve**
- elektronenrijk
- elektronenpaardonor EPD
- valt elektronenarm substraat aan
 - elektronenzuigers in substraat bevorderen de reactie



3. elektrofiele (ionaire) reactie:

aanvallend reagens is een **elektrofiel** E^+ :

- vriend van elektron = vriend van het **negatieve**
- elektronenarm reagens
- elektronenpaaracceptor EPA
- valt elektronenrijk substraat aan
 - elektronengevers in substraat bevorderen de reactie



Opmerking:

Nucleofiele deeltjes reageren enkel met elektrofiel en omgekeerd.

2.4 Indeling op basis van de aard van skeletverandering van het substraat

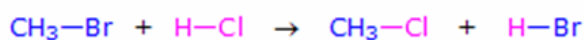
A. Partiële wijziging van het substraat

1. substitutiereactie:

- atoom of atoomgroep, gebonden aan **verzadigd C-atoom**, in substraat wordt **vervallen (gesubstitueerd)** door een ander atoom of atoomgroep
- verzadigingsgraad reagerend C-atoom blijft ongewijzigd

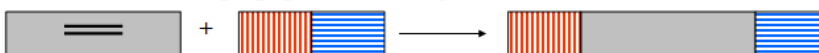


Voorbeeld: Vorming van monochloormethaan



2. additiereactie:

- een aantal atomen of atoomgroepen worden **toegevoegd** (geaddeerd) aan **onverzadigde C-atomen**
- het aantal atomen van het substraat neemt toe
- de verzadigingsgraad verhoogt



Voorbeeld:

Vorming van 1,2-dichloorethaan door de chlorering van etheen



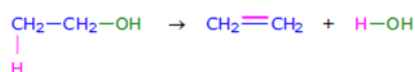
3. eliminatiereactie:

- een aantal atomen of atoomgroepen worden **onttrokken** (geëlimineerd) aan **(on)verzadigde C-atomen**
- het aantal atomen van het substraat neemt af
- de onverzadigingsgraad verhoogt



Voorbeeld:

Vorming van etheen door de eliminatie van water uit ethanol

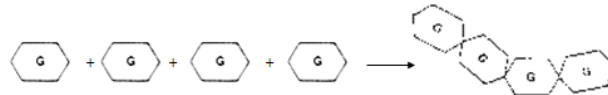


4. condensatiereactie:

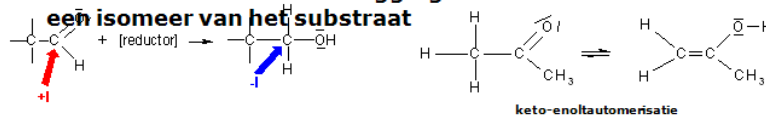
- twee substraatmoleculen worden aan elkaar gebonden door
 - afsplitsing van **een klein molecule**
 - B.v water H_2O , ammoniak NH_3 , waterstofchloride HCl ...



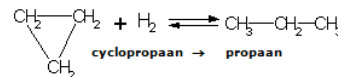
Voorbeeld: synthese van zetmeel in planten

5. Speciale gevallen van voorgaande reactiesoorten:

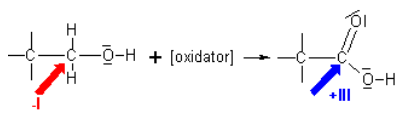
- **isomerisatiereactie = omlegging: er ontstaat een isomeer van het substraat**



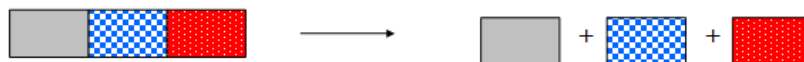
- **ringsluiting en ringopening: een cyclische verbinding ontstaat of verdwijnt**



- **oxidatie- en reductiereacties: oxidatoren (b.v. O_2) en reductoren (b.v. H_2) doen andere stof ontstaan**

B. **Drastische wijziging van het substraat**degradatiereactie:

- structuur substraatmolecule wordt onherkenbaar gewijzigd
 - Door verbreken van C-C -bindingen



Voorbeeld: pyrolyse reacties

Door **verhitting** van (brandbaar) materiaal in afwezigheid van zuurstofgas treden degradatiereacties op en kunnen waardevolle producten worden gewonnen.

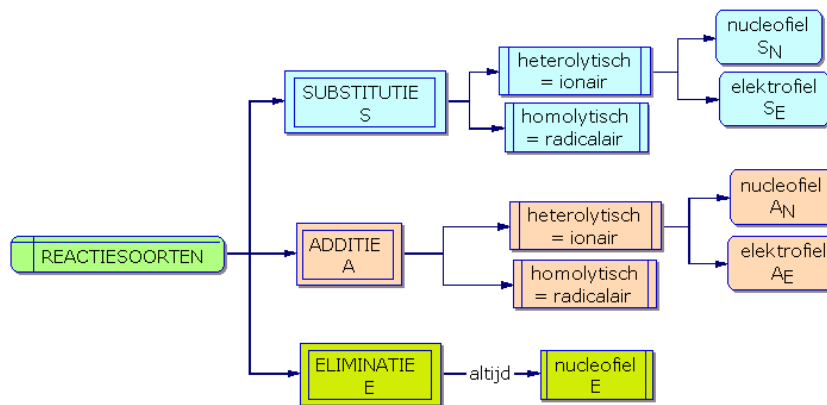
C. **Aaneenschakeling van substraatdeeltjes=polymeervorming**

substraatdeeltjes (= **monomeren**) worden aan elkaar geregen tot **vorming van macromoleculen (polymeren)**

3. Belangrijke reacties in de organische chemie

3.1 Partiële wijziging van het substraat

Overzicht van de belangrijkste reacties in de organische chemie



3.1.1 Substitutiereacties

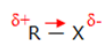
A Nucleofiele substituties S_N

Voorwaarden

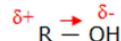
- **reagens Nu:** =
 > elektronenrijk deeltje = nucleofiel deeltje = elektronendonor
- **substraat** =
 > elektronenarm (δ^+) C-atoom
 - bevat **elektronenzuiger** (= sterk elektronegatief deeltje)
 - veroorzaakt **negatief inductief effect** waardoor
 > C-atoom een partieel positieve lading (δ^+) krijgt

Voorbeelden van substraten die S_N kunnen ondergaan

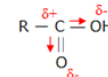
• halogeenaalkanen



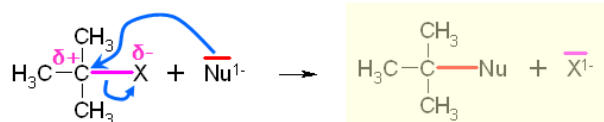
alcoholen



carbonsuren



Algemeen schema



Reactie: het Nu: -reagens valt het elektronenarm (δ^+) C-atoom op het substraat aan en **vervangt** (substitueert) een ander elektronegatief deeltje (δ^-)

Unimoleculair reactiemechanisme SN_1

- In de snelheidsbepalende stap (afsplitsing X^-) reageert slechts één deeltje
- orde $v = k[R-X]_t$

Bimoleculair reactiemechanisme SN_2

- In de snelheidsbepalende stap (afsplitsing X^-) reageren twee deeltjes
- reactiesnelheid is van de tweede orde $v = k[R-X]_t \cdot [Nu^-]$

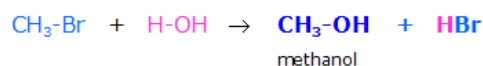
Voorbeelden van reacties

➤ Bij halogeenalkanen R-X als substraat:

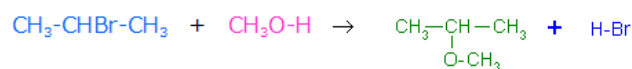
- halogenen zijn sterk elektronegatief
- bindend elektronenpaar tussen C- en X-atoom verschuift naar halogeen toe
 - polarisatie van de binding
- C-atoom wordt elektronenarme plaats ($\delta+$)
 - hierop kan Nu: makkelijk aanvallen
- Door S_N wordt X-atoom vervangen door Nu:

Mogelijke substitutiereacties die halogeenalkanen kunnen ondergaan:

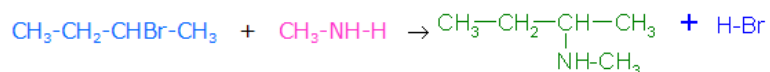
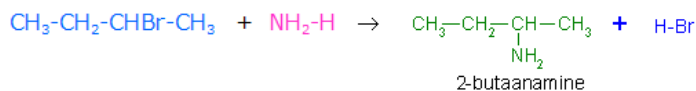
A Vorming van **een alcohol** met **H-OH**



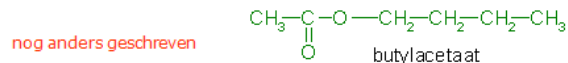
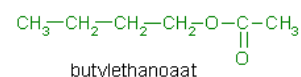
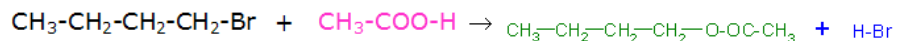
B Vorming van **een alkoxyalkaan (ether)** met **ROH** of **RO-H (alcohol)**



C Vorming van **een amine** met **NH₃** of **NH₂-H (ammoniak)**

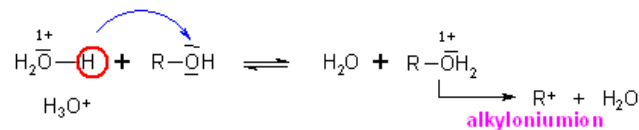


D Vorming van **een ester** met **R'COOH** of **R'COO-H**
(carbonzuur)

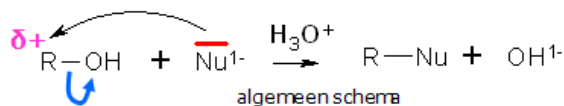


➤ Bij alcoholen $R-OH$ als substraat:

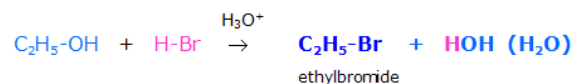
- bevatten de sterk elektronegatieve **OH-groep**
- bindend elektronenpaar tussen C- en OH-atoom verschuift naar zuurstof toe: polarisatie van de binding
- C-atoom wordt elektronenarme plaats ($\delta+$)
 - hierop kan Nu: aanvallen
- **OH⁻-groep** is echter **zelf zeer sterk nucleofiel**
 - wordt **dus moeilijk vervangen**
 - slechts in zeer sterk zuur midden H⁺
 - H⁺ hecht zich aan een vrij elektronenpaar van zuurstof
 - ✓ er wordt **water** gevormd: = **betere vluchtgroep** dan sterk basisch en sterk nucleofiel OH⁻-deeltje



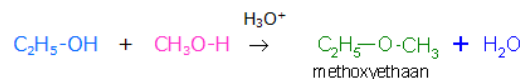
- het **alkyloniumion** R^+ is zeer sterk zuur en zeer sterk elektrofiel
 - ✓ reageert vlot met nucleofiele reagentia : $R^+ + Nu^- \rightarrow R-Nu$



Mogelijke substitutiereacties die alcoholen kunnen ondergaan in zuur midden:

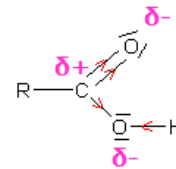
[illegible]

B Vorming van een alkoxyalkaan (ether) met R'O-H
(alcohol)

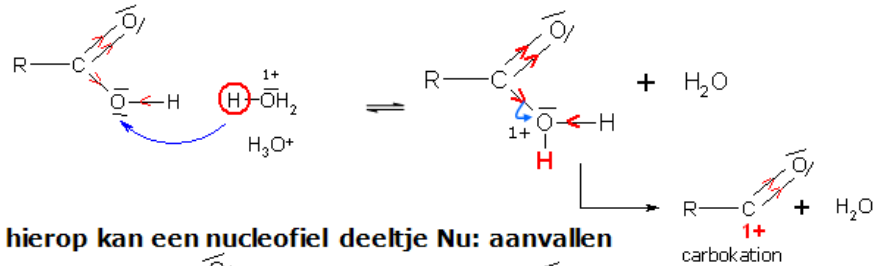


➤ Bij **Carbonzuren $R\text{-COOH}$ als substraat**:

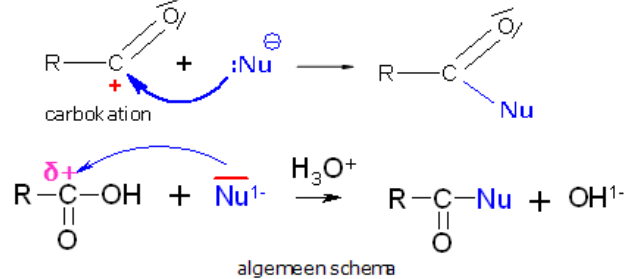
- bevatten een sterk gepositieerd C-atoom
 - door de ladingsverschuiving naar het dubbelgebonden O-atoom



- In **sterk zuur midden (H_3O^+)** ontstaat een **carbokation**

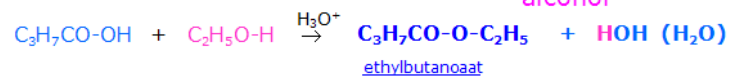


- hierop kan een nucleofiel deeltje Nu^- aanvallen

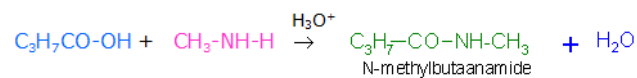


Mogelijke substitutiereacties die **carbonzuren** kunnen ondergaan **in zuur midden**:

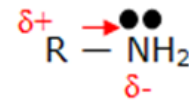
- A Vorming van **een alkanoaat (ester)** met $\text{R}'\text{O}-\text{H}$
alcohol



- B Vorming van **een amide** met NH_2-H of $\text{R}'\text{NH}-\text{H}$
(ammoniak) (amine)

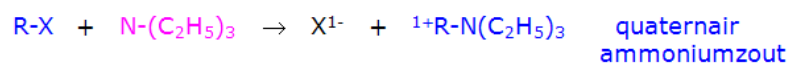
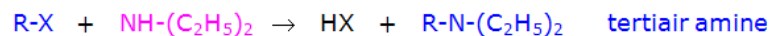
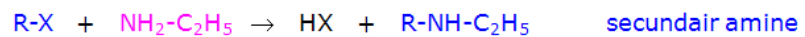
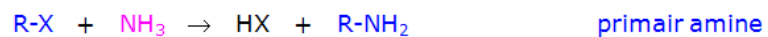


➤ Met **aminen $R-NH_2$ als reagens**:

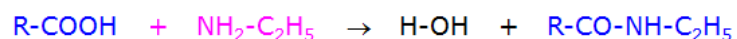
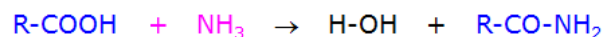


- door vrij elektronenpaar zal N-atoom eerder een proton opnemen dan een -I effect te hebben en een naburig C-atoom te positiveren
- Aminen zijn dus **zwak nucleofiele reagentia**
- $-NH_2$ -groep is zwakke vluchtgroep, zelfs in zuur midden
 $K_b(NH_2^-) = 10^{21}$: zeer sterke base, weinig stabiel als 'losse' groep
 - C-N -binding wordt zelden gebroken
- dus in S_N geen reactie als substraat wel reactie als reagens

A Vorming van **primaire, secundaire, tertiaire aminen en quaternaire ammoniumzouten door reactie van halogeenalkanen** met ammoniakgas (NH_3), primaire, secundaire en tertiaire aminen



B Vorming van **amiden** door de reactie met carbonzuren (zie hoger) met ammoniak, primaire, ... aminen



B Elektrofile substituties S_E

Voorwaarden

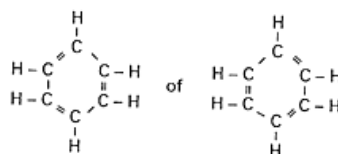
- **reagens El^+** =
 - elektronenarm deeltje = elektrofiel deeltje = elektronenacceptor
- **substraat** =
 - elektronenrijk (δ^-) C-atoom
 - bevat **elektronendonor** (= sterk elektropositief deeltje)
 - veroorzaakt **positief inductief of positief mesomeer effect** waardoor
 - C-atoom een partieel negatieve lading (δ^-) krijgt
- Het elektrofile reagens El^+ valt het elektronenrijke C-atoom (δ^-) op het substraat aan en vervangt op die manier een ander elektropositief deeltje (δ^+)

Voorbeelden van substraten die S_E kunnen ondergaan

- **benzeen**

➤ **Structuur en reactiviteit van benzeen C_6H_6 :**

- aromatische verbinding ('aangename' geur)
- 1865: Duitser **Kékulé** stelde een **ringvormige structuur** voor met alternerende dubbele en enkelvoudige bindingen
- twee grensstructuren

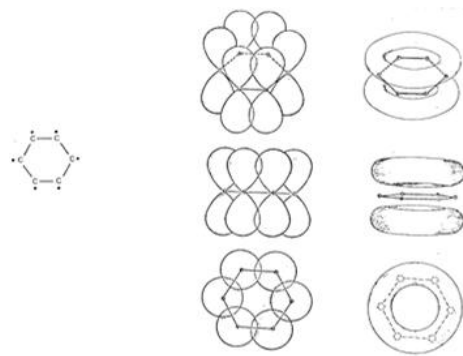


- aromatische verbinding
- carbocyclische zesring met
 - ✓ afwisselende enkelvoudige en dubbele bindingen
- Door de aanwezigheid van drie π -bindingen **zou** benzeen
 - ✓ vooral **additiereacties** aangaan op de dubbele bindingen
 - ✓ enkelvoudige bindingen hebben met een lengte van **0,154 nm** en dubbele bindingen hebben met een lengte van **0,134 nm**
- **Maar experimentele gegevens tonen aan dat benzeen**
 - ✓ **vooral substitutiereacties (S_E)** ondergaat
 - ✓ een regelmatige zeshoekstructuur heeft met **alle bindingslengten even groot** is nl. **0,140 nm**

Huidige voorstelling

- = geen van de geschreven Lewisnotatie
- = intermediaire structuur tussen de 2 grensstructuren
- C-atomen zijn sp^2 gehybridiseerd
 - Een C-atoom vormt 2 enkelvoudige σ -bindingen met de 2 buur-C-atomen via sp^2 - sp^2 -overlapping
 - Het C-atoom vormt een 3de σ -binding met een H-atoom door een s - sp^2 -overlapping
 - Deze 3 bindingen liggen in 1 vlak en vormen hoeken van 120°

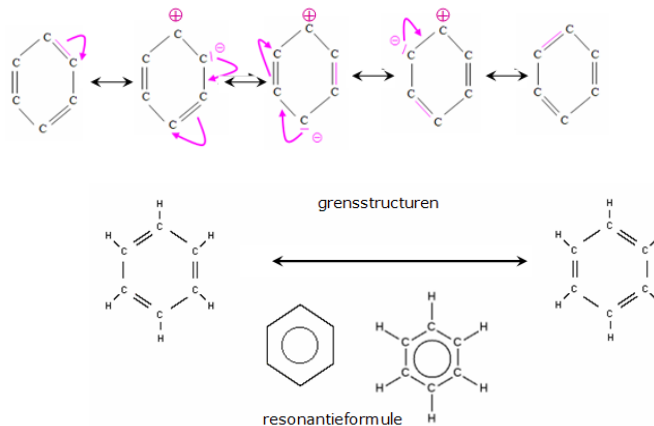
- Ieder C-atoom heeft nog een **niet-gehybridiseerde p-orbitaal**, loodrecht op het vlak van de drie σ -bindingen
 - De 6 p-orbitalen van de 6 C-atomen **overlappen** met elkaar en vormen samen **één gemeenschappelijke π -elektronenwolk**:
 - boven en onder het vlak van de molecule
 - De elektronen zijn dus **verspreid**: niet meer te zeggen tot welk C-atoom een elektron behoort. De elektronen zijn **gedelocaliseerd** over de zes atomen
 - Alle C-C -bindingen zijn gelijkwaardig en identiek
Alle C-atomen in benzeen zijn gelijkwaardig



Mesomerie

- Dus grensstructuur met afwisselende enkelvoudige en dubbele bindingen: niet juist
- Echte toestand van benzeen tussen twee grensstructuren in; noch de ene, noch de andere structuur, maar ... een tussenliggende
- Benzeen **resoneert tussen de twee grensstructuren**:

Het verschijnsel dat voor éénzelfde deeltje meerdere Lewisnotaties kunnen geschreven worden, noemt men mesomerie.
De werkelijke deeltjesstructuur, weergegeven door de resonantieformule ligt tussen de grensstructuren in.

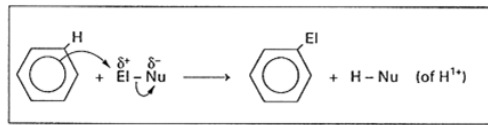


Gevolgen voor chemische eigenschappen

- Delocalisatie** van π -elektronen verklaart **grote stabiliteit, geringe reactiviteit**
- Hoe meer mesomere vormen, hoe stabiel een molecule
- Dus:
 - Weinig additiereacties** bij benzeen en derivaten zoals toluen, fenol, benzoëzuur, benzaldehyde
 - Wel **elektrofiële substitutiereacties S_E** :
H-atomen op de benzeenkern worden vervangen door positieve deeltjes

➤ Elektrofile substitutie bij benzeen :

➤ Globaal reactieschema

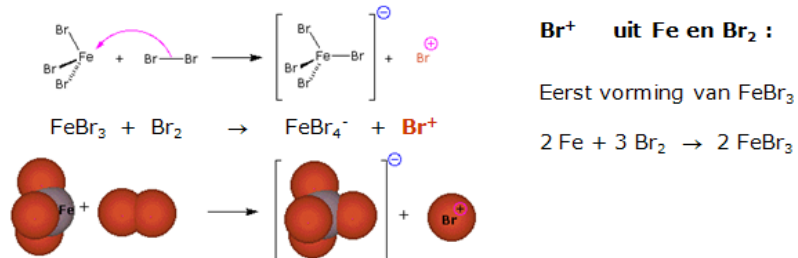


➤ Stappen

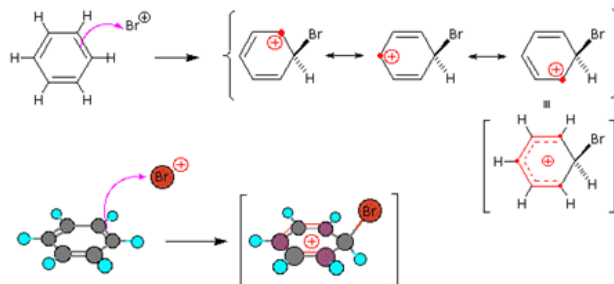
- Omzetting van reagens in elektrofiel deeltje E^+
 - ✓ met behulp van een katalysator
- De elektrofile substitutie S_E gebeurt in twee stappen
 1. Het elektrofiel deeltje E^+ bindt zich op de benzeenring (= trage reactiestap)
 2. Het proton wordt van de benzeenring verwijderd (= snelle reactiestap)

vb bromering van benzeen

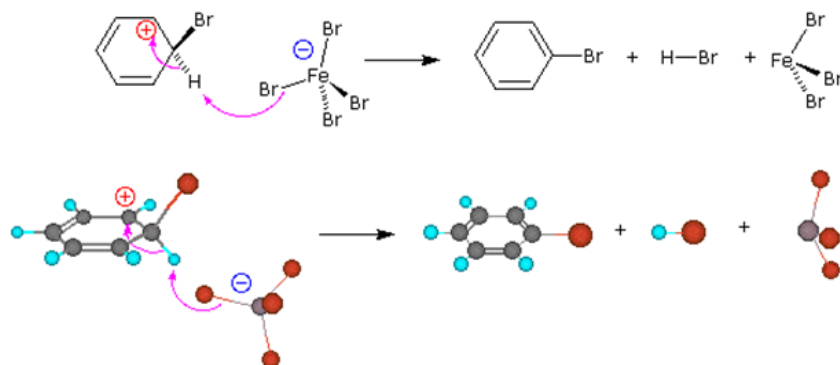
1. Omzetting van het reagens in een elektrofiel deeltje o.i.v. katalysator:



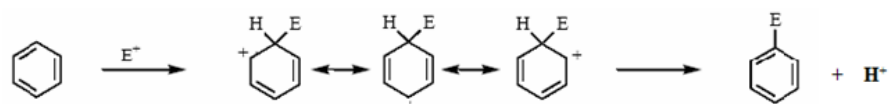
2. Aanval van het elektrofiel deeltje op de benzeenring



3. Verwijdering van een proton van de benzeenring



Algemeen:



C Homolytische/radicalaire substituties S_R

Aardolie = mengsel van alkanen

- belangrijke grondstof in de chemische industrie

Maar:

- alkanen: weinig reactief, immers
 - uitsluitend sterke σ -bindingen tussen C-C en C-H
 - geen elektronenarme en geen elektronenrijke plaatsen: geen reactieve plaatsen in alkaanmoleculen

Daarom:

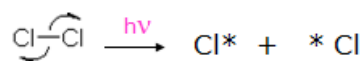
- alkanen eerst omzetten naar reactief halogeenalkaan
 - meestal chlorering (H vervangen door Cl) in homolytische of radicalaire substitutie

Voorwaarden

- reagens = een halogeen
- substraat = een alkaan

Reactiemechanisme van de S_R tussen methaan en dichloor:

1. **Initiatie-reactie:** vorming van twee vrije Chloorradicalen Cl^* door verbreking van de Cl-Cl binding in Cl_2 o.i.v. licht

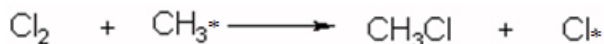


2. **Propagatiereacties:**

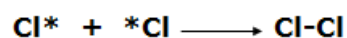
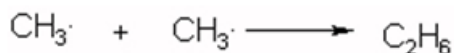
a. aanval van een vrij chloorradicaal op een molecule methaan



b. botsing van een methylradicaal met een dichloormolecule: er ontstaan nieuwe Cl^* -radicalen die opnieuw stap a kunnen uitvoeren naast het substitutieproduct CH_3Cl ; dit kan weer verder reageren en andere di-, ... gesubstitueerde moleculen kunnen ontstaan



3. **Terminatiereacties:** twee radicalen vormen terug een 'normaal' molecule

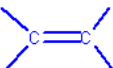
**Besluit:**

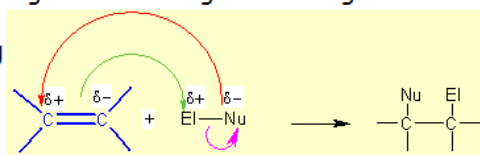
Onder invloed van warmte of licht reageren alkanen met halogenen tot halogeenalkanen en het overeenkomstige waterstofhalogenide (zuur). Deze homolytische substitutiereactie is een **identificatiereactie** voor alkanen.

3.1.2 Additiereacties

A Elektrofiele additiereacties A_E

Voorwaarden

- **reagens** = elektronenarm deeltje = elektrofiel deeltje
= elektronenacceptor
- **substraat** = een onverzadigde organische verbinding met een elektronenrijk (δ^-) C-atoom
 - stoffen met één of meer zwakke elektronenrijke π -bindingen
 - o alkenen 
 - o alkynen 
- Een elektrofiel deeltje valt een meervoudig gebonden C-atoom aan waardoor een onverzadigde verbinding wordt omgezet in een minder onverzadigde of een verzadigde verbinding

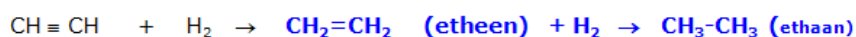
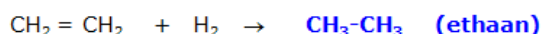


Een elektrofiele additie gebeurt volgens de **regel van Markownikov**:

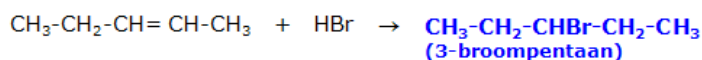
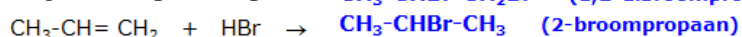
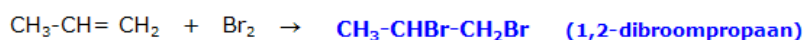
Het elektrofiel H-deeltje komt op het meervoudig gebonden C-atoom dat de meeste H-atomen draagt. Draagt elk meervoudig gebonden C-atoom evenveel H-atomen, dan komt het elektrofiel H-deeltje terecht op het C-atoom waaraan de kortste keten hangt.

➢ De halogenering van alkenen

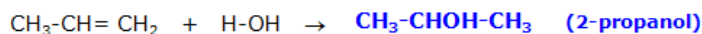
- Vorming van een **alkaan** door additie van H_2



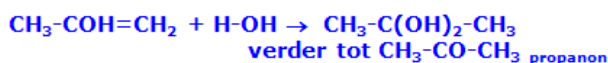
- Vorming van **halogeenalkanen** door additie van HX of X_2



- Vorming van **alcoholen** door additie van H_2O of $H-OH$



verdere reactie:



B Nucleofiele additiereacties A_N

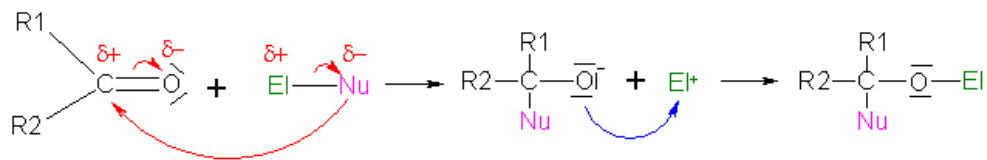
Voorwaarden

- **reagens** = elektronenrijk deeltje = nucleofiel deeltje = elektronendonor
- **substraat** = een onverzadigde organische verbinding met een elektronenarm (δ^+) C-atoom
- Voorbeelden
 - aldehyden (o.a. alkanalen)

$$\text{R}-\overset{\delta^+}{\text{C}}(\text{H})=\overset{\delta^-}{\text{O}}$$
 - ketonen (o.a. alkanonen)

$$\text{R}_1-\overset{\delta^+}{\text{C}}(\text{R}_2)=\overset{\delta^-}{\text{O}}$$
- Gepolariseerde carbonyl-groep (CO) met elektronenarm C-atoom: **Nu:⁻ deeltjes vallen die plaats aan**
- π -binding is zwak en vatbaar voor additie

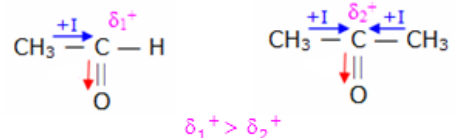
Globaal reactieschema van een nucleofiele additiereactie A_N



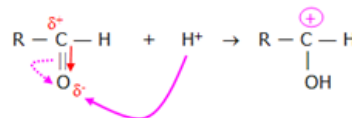
Opmerkingen:

1. Aldehyden reactiever dan ketonen:

omdat de resulterende positieve deellading het grootst is bij de alkanalen want het **positief inductief effect (+I)** is het **kleinst bij de aldehyden** (slechts 1 elektronendruwer aanwezig).



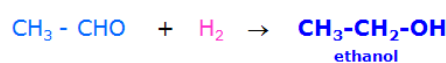
2. In zuur midden wordt de positieve deellading op het koolstofatoom groter waardoor de reactiviteit voor nucleofiele addities toeneemt.



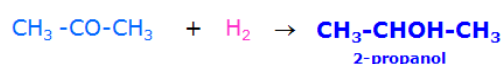
- Vorming van een **alkanol** (alcohol) door additie van H_2 (waterstofgas)

Deze A_N -reactie is ook te beschouwen als een **reductie!**

➤ reactiepatroon: **aldehyde** + $\text{H}_2 \rightarrow$ **primaair alcohol**



➤ reactiepatroon: **keton** + $\text{H}_2 \rightarrow$ **secundair alcohol**

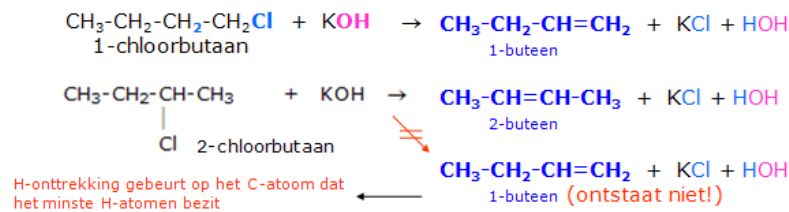


3.1.3 Eliminatiereactie

- een aantal atomen worden aan het substraat onttrokken
 - gevolg : substraat wordt meer onverzadigd
 - reagens = steeds nucleofiel deeltje

➤ Bij halogeenalkanen R-X als substraat:
vorming van alkenen

- met nucleofiele reagentia met sterk basisch karakter
 > OH^- , OR^- , NH_2^-
- het halogeenatoom -X en het H-atoom op het naburig C-atoom worden geëlimineerd

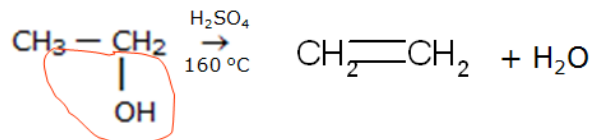


➤ Bij alcoholen R-OH als substraat:

A. Eliminatie van water = dehydratatie: vorming van alkenen

- > bij hoge temperatuur
- > i.a.v. de hygroscopische stof zwavelzuur H_2SO_4

door afsplitsing van de OH-groep en een H-atoom op het naburig C-atoom



B. Eliminatie van diwaterstof = dehydrogenering:

uit primaire alcoholen: vorming van aldehyden
 uit secundaire alcoholen: vorming van ketonen

- > i.a.v. oxidatoren zoals CuO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 of O_2
- > i.a.v. de hygroscopische stof zwavelzuur H_2SO_4

door afsplitsing van het H-atoom van de OH-groep en van een H-atoom op het C-atoom dat de alcoholgroep (OH-groep) draagt

Deze eliminatiereactie is ook op te vatten als een oxidatie van een alcohol

3.1.4 condensatiereacties

3.1.5 speciale gevallen

3.2 Drastische wijziging van het substraat - Degradatiereacties

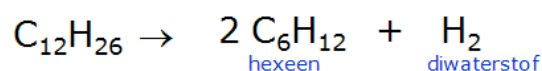
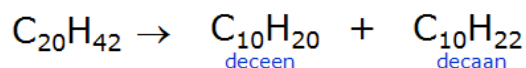
Lange ketens of grote moleculen worden **afgebroken** tot kortere ketens of kleinere moleculen

A. Kraken van alkanen

thermisch of katalytisch: er ontstaan

➤ lagere alkanen, alkenen en/of H₂

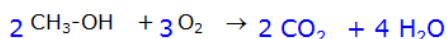
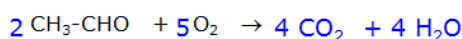
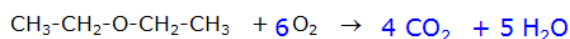
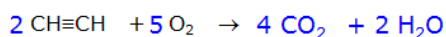
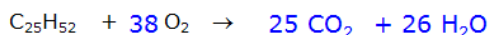
Bvb.



B. Verbrandingsreacties

volledige verbranding **bij voldoende zuurstof**:
er ontstaan oxiden van de aanwezige elementen, geoxideerd tot
het maximale OG : **CO₂, H₂O**

Bvb.

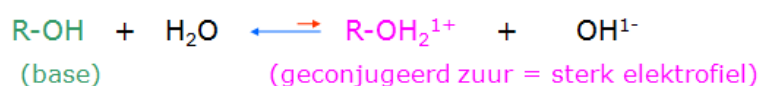
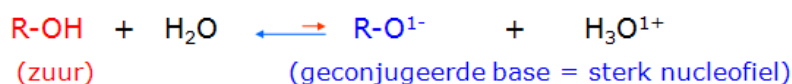


3.3 Zuur-base-reacties

➤ Bij **alcoholen R-OH**

- **Zeer zwakke zuren en zeer zwakke basen** (cf. water)
 - ❖ zie experiment: kleurverandering indicatorpapiertjes?
 - ❖ in water: verwaarloosbare protolysereacties
 - ❖ gevolg: geconjugeerde base is zeer sterk nucleofiel
geconjugeerd zuur is zeer sterk elektrofiel

A. De reacties in water zijn verwaarloosbaar



➤ Bij aminen $R-NH_2$, R_1R_2-NH , $R_1R_2R_3-N$

Aminen zijn 'de' basen van de organische chemie

- hebben **vrij elektronenpaar** op N-atoom
✓ is **protonacceptor** (Brönstedbase) 
- **basisch karakter neemt toe met het aantal alkylgroepen op het N-atoom:**
 - ✓ hoe meer alkylgroepen, hoe groter het positief inductief effect (+I): N-atoom wordt meer genegativeerd
 - ✓ toch zijn **tertiaire** aminen **zwakkere** basen dan secundaire aminen:
 - * sterische hindering van de 3 alkylgroepen bemoeilijkt de binding van een proton

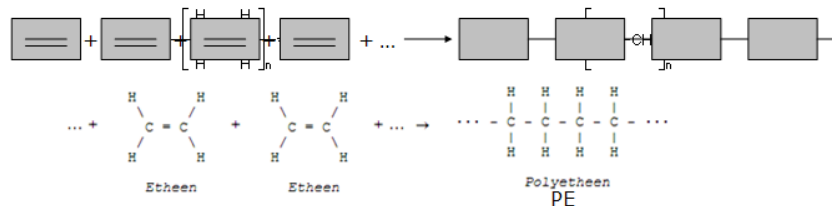
3.4 Polymeervorming

substraatdeeltjes (= **monomeren**) worden aan elkaar geregen tot **vorming van macromoleculen (polymeren)**

3 mogelijke reactieverlopen:

1. **radicale polymeervorming**=

polymerisatie door **additie aan een dubbele binding**

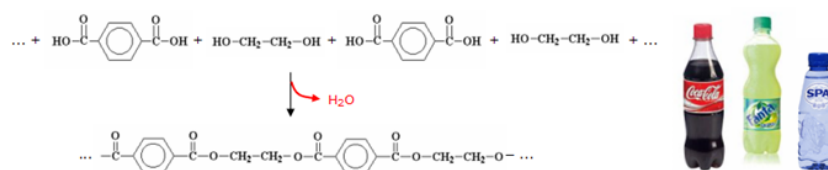


2. **polycondensatie** =

aaneenschakeling van monomeren **onder afsplitsing van kleine moleculen**, vaak water H_2O



Voorbeeld: productie van **polyethyleentereftalaat (PET)** =
polycondensatie van tereftaalzuur (1,4-benzeendicarbonzuur) en glycol (1,2-ethaandiol)

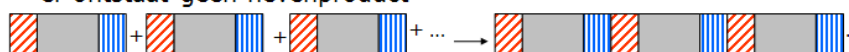


3. **polyadditie** =

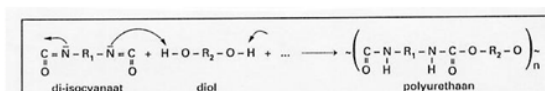
(poly = veel; additio = optelling)

aaneenschakeling van monomeren **in hun geheel achter elkaar geplaatst, zoals kralen in een ketting** :

er ontstaat geen nevenproduct



Voorbeeld: productie van **polyurethaan (PU)**
uit een diisocyaanat en polyfunctionele alcoholen b.v. *diol*



referenties

CD- rom

Wij en chemie

Paul Degreeef

Handboek

Nano3

uitg Platijn