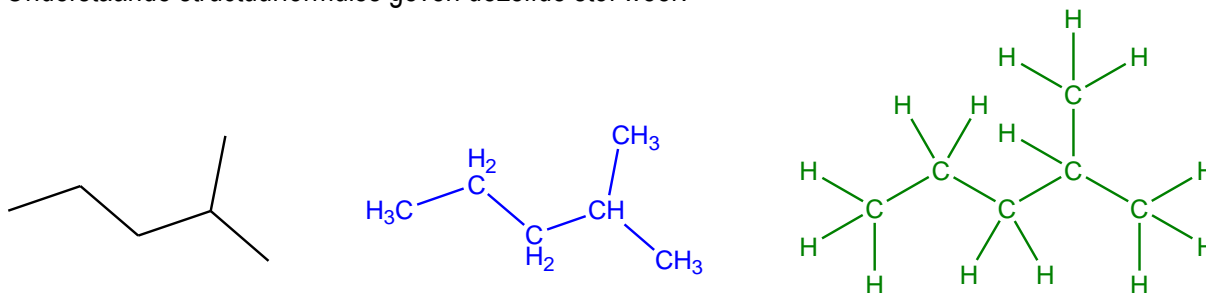


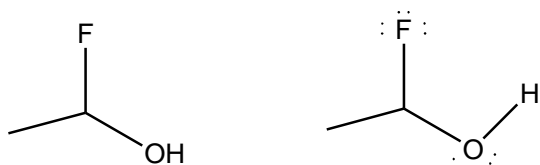
Opmerking:

Structuurformules werden getekend gebruik makend van verschillende chemische tekenprogramma's. Wat het ene programma wel kan, kan het andere niet. Daarom zullen structuurformules soms van een verschillend 'type' zijn.

Zoals ook in latere cursussen (o.a. hoger onderwijs), wordt soms enkel het koolstofskelet getekend. Waterstoffen worden soms achterwege gelaten, t.h.v. van elke 'knik' en eindpunt staat een C-atoom. Onderstaande structuurformules geven dezelfde stof weer:



Verder is het niet eenvoudig om niet-bindende elektronenparen te tekenen. Deze worden daarom soms achterwege gelaten, behalve daar waar ze belangrijk zijn voor het begrijpen van het reactiemechanisme.



2014008	LEERPLANDOELSTELLINGEN De leerlingen kunnen	LEERINHOUDEN
C1	43 met behulp van een determineertabel stofklassen op basis van de functionele groep herkennen.	Alkanen, alkenen, alkynen, alcoholen, halogeenalkanen, aminen, aldehyden, ketonen, carbonzuren, esters, amiden, ethers, aromatische koolwaterstoffen, cyclische koolwaterstoffen
W4	44 met behulp van een determineertabel op basis van de structuurformule van een koolstofverbinding de naam toekennen en de structuurformule geven op basis van de naam.	Naamgeving Structuurformule: o.a. zaagtandformule Alkanen, alkenen, alkynen, alcoholen, halogeenalkanen, aminen, aldehyden, ketonen, ethers, carbonzuren, esters, aromatische koolwaterstoffen, cycloalkanen
C1	45 het begrip isomerie uitleggen aan de hand van voorbeelden.	Structuurisomerie : ketenisomerie, plaatsisomerie Stereo-isomerie: cis-trans isomerie, spiegelbeeldisomerie
C1 W7	46 van een aantal stoffen of mengsels een typische toepassing of eigenschap aangeven.	Toepassingen (per stofklasse) vb. methaan, white spirit, paraffine, methanol, ethanol, glycerol, glycol, azijnzuur, citroenzuur, springstoffen, kleurstoffen, wasmiddelen, geneesmiddelen, aceton (nagellakremover), cafeïne, aspirine (acetylsalicylzuur), benzaldehyde (amandelgeur), benzine, campinggas, diethylether (ether te koop bij apotheker), chloroform,
C1	47 per stofklasse de gegeven eigenschappen in verband brengen met de karakteristieke groep en het koolstof skelet.	Per stofklasse: Fysische eigenschappen Chemische eigenschappen
C2	48 de reactieproducten afleiden bij de homolytische substitutiereactie van alkanen met halogenen.	Alkanen Homolytische (radicalaire) reacties
C2	49 elektrofiële additiereacties schrijven met alkenen en alkynen.	Alkenen en alkynen Elektrofiel reagens Elektrofiële additiereacties Heterolytische reacties
C2	50 van minstens één reactietype van halogeenalkanen de reactievergelijking met structuurformules schrijven	Halogeenalkanen Vb. elimineringsreactie; nucleofiele substitutiereacties Nucleofiel reagens, substraat
U	51 <i>het onderscheid maken tussen een bronstedzuur en een lewiszuur, respectievelijk bronstedbase en lewisbase.</i>	<i>de begrippen lewiszuur en lewisbase</i>
C2	52 van minstens één reactietype van alcoholen de reactievergelijking met structuurformules schrijven.	Alcoholen Vb. nucleofiele substitutie, eliminatie, oxidatie van primaire en secundaire alcoholen
C2	53 van minstens één reactietype van aldehyden en ketonen de reactievergelijking met structuurformules schrijven.	Aldehyden en ketonen Vb. nucleofiele additie, reductie, oxidatie van een aldehyde
C2	54 een verestering van een carbonzuur met structuurformules schrijven.	Carbonzuren Verestering
C2	55 van minstens één reactietype van een carbonzuurderivaat de reactievergelijking met structuurformules schrijven.	Carbonzuurderivaten Esters of amiden
W1 – 5	56 een ester bereiden of verzepen.	Leerlingenpracticum
C2	57 de reactievergelijking van een elektrofiële substitutie van benzeen weergeven.	Aromaten Benzeen en benzeenderivaten Inductieve en mesomere effecten Vb. alkylering, sulfonering, halogenering, acylering, nitrering
U, W1	58 <i>met structuurformules de ortho-, de meta- en de para-isomeren van disubstitutie-producten van benzeen weergeven.</i>	<i>Substitutieproducten van benzeen</i>
C1	59 voorbeelden geven van natuurlijke macromoleculaire stoffen en van kunststoffen.	Kunststoffen
C2	60 de reactievergelijking voor de vinylpolymerisatie schrijven van een aantal veel gebruikte kunststoffen.	Vinylpolymerisatie Vb. polyetheen, polystyreen, PVC, PE, PTFE, ...
U	61 <i>reactievergelijkingen van polycondensaties schrijven.</i>	<i>Polycondensaties</i> Vb. nylon
C1	62 het verband leggen tussen de eigenschappen en toepassingen van een aantal veel gebruikte kunststoffen.	Vb. polyetheen, polystyreen, PVC, PE, PTFE, nylon, ...
W 1-5	63 een kunststof bereiden en/of de eigenschappen ervan onderzoeken.	Leerlingenpracticum

INHOUDSOPGAVE

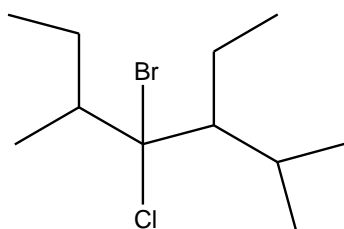
Opmerking:	1
LEERPLANDOELSTELLINGEN De leerlingen kunnen	2
LEERINHOUDEN	2
Halogeenalkanen	4
1. Naamgeving	4
2. Toepassingen.....	5
3. Fysische eigenschappen.....	9
4. Bereiding van halogeenalkanen.....	10
4.1. Homolytische substitutiereacties.....	10
4.1.1. Initiatiereactie.....	10
4.1.2. Propagatiereactie.....	11
4.1.3. Terminatie.....	12
4.2. Electrofiële additie.....	13
4.2.1. Additie van dihalogeen.....	13
4.2.2. Additie van waterstofhalogenide	15
4.2.2.1. Additie op etheen (of een symmetrisch alkeen).....	15
4.2.2.2. Additie op een asymmetrisch alkeen	16
5. Chemische eigenschappen van halogeenalkanen.....	17
5.1. Nucleofiele substitutiereacties.....	17
5.1.1. S _N 1 – unimoleculaire nucleofiele substitutie.....	18
5.1.2. S _N 2 – bimoleculaire nucleofiele substitutie	20
5.1.3. Factoren die de reactiesnelheid beïnvloeden.....	21
5.2. Eliminatiereacties.....	24
5.2.1. Bimoleculaire eliminatiereactie (E ₂).....	25
5.2.2. Unimoleculaire eliminatiereactie (E ₁)	26
5.2.3. Regel van Zaitsev	27
5.2.4. Competitie tussen eliminatie en substitutie.....	27

Halogeenalkanen

Halogeenalkanen zijn alkanen waarvan één of meerdere H-atomen gesubstitueerd werden door halogenen.

1. Naamgeving

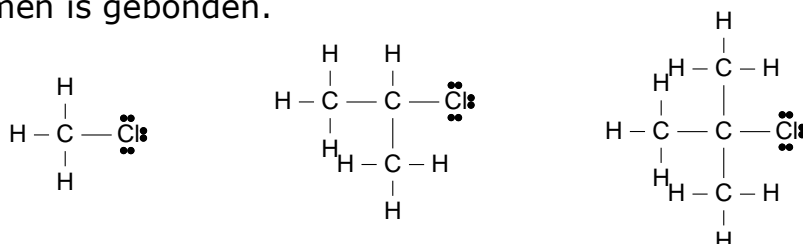
De naam van de halogeenalkanen wordt gevormd door de naam van het langste, niet-vertakte alkaan (waarop zoveel mogelijk halogenen staan) met evenveel C-atomen, voorafgegaan door de naam van de verschillende zijketens (alkylgroepen) in alfabetische volgorde, met hun overeenstemmend plaatsnummer en voorvoegsel. De namen van de halogeenatomen staan helemaal vooraan, in alfabetische volgorde, met plaatsnummer en eventueel een voorvoegsel.



4broom-4chlor-3ethyl-2,5-dimethylheptaan

Primaire halogeenalkanen zijn halogeenalkanen waar het halogeendragende C-atoom, aan maximaal één ander C-atoom is gebonden.

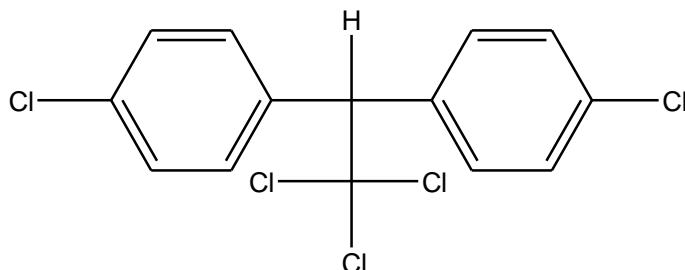
Secundaire halogeenalkanen zijn halogeenalkanen waar het halogeendragende C-atoom aan twee C-atomen is gebonden. Tertiäre halogeenalkanen hebben een halogeendragende C-atoom, dat zelf met drie C-atomen is gebonden.



2. Toepassingen

CCl_4 : tetrachloormethaan of tetra: organische oplosmiddel, zeer giftig (kankerverwekkend).

CHCl_3 : trichloormethaan of chloroform: vroeger gebruikt als verdovingsmiddel, maar omwille van negatieve bijwerkingen (hartstilstand) later vervangen door diëthylether (dat nu ook niet meer wordt gebruikt). Belangrijk organisch oplosmiddel, vroeger gebruikt als koelvloeistof in koelkasten.



DDT of dichloordifenyltrichloorethaan: een organisch insecticide die Na^+ kanalen opent in neuronen van insecten, waardoor zenuwen spontaan impulsen afvuren, wat tot spastische bewegingen leidde met de dood als gevolg. In de periode 1940-1950 (vooral tijdens WOII) werd DDT massaal gebruikt ter bestrijding van o.a. tyfus – overgedragen door muggen en luizen, en malaria. In 1955 begon de WHO met een wereldwijde grootschalige aanpak om malaria uit te roeien, door gebruik te maken van DDT. Het aantal malariadoden daalde aanvankelijk heel snel, maar snel werd een resistentie ontwikkeld door de malariamuggen (*Anophles*-muggen), met een omgekeerd effect als gevolg. Sinds 1969 focust men zich vooral op het beschermen tegen/de genezing van malaria, en niet meer op de totale uitroeiing ervan.

Bovendien werd het gebruik van DDT omwille van schadelijke invloeden op het milieu – vooral op vogels – in de jaren 1970-1980 verboden in de ontwikkelde landen. Een van de belangrijkste afbraakproducten van DDT is DDE (dichloordifenyldichlooretheen), een stof die neerslag van calciumzouten in eischalen verhindert. Vooral populaties roofvogels daalden sterk in aantal (de slechtvalk, Amerikaanse zeearend en Californische Condor verdwenen bijna). Momenteel wordt het nog steeds

gebruikt in regio's waar veel malaria heerst. Het gebruik staat echter ook daar ter discussie (niet alleen de vrees voor resistentie, maar ook omwille van mogelijke schadelijke effecten op menselijke gezondheid).

DDT werd zoveel gebruikt, dat het terug te vinden is in het vet van Antarctische pinguïns (waar DDT niet wordt gebruikt), en in moedermelk van heel wat vrouwen. Het is biologisch ook moeilijk afbreekbaar (halfwaardetijd 2-15 jaar in bodems, maar de afbraakproducten DDE en DDD (dichloordifenyldichloorethaan) zijn op hun beurt moeilijker afbreekbaar).
Meer op: <http://en.wikipedia.org/wiki/DDT>

CH_2CHCl : vinylchloride: productie PVC

CF_2CF_2 : tetrafluoretheen, polymeriseren levert teflon op (PTFE), dat onder meer gebruikt als anti-aanbaklaag in pannen. Er wordt nogal eens gezegd dat een beschadigde laag kankerverwekkend is, dit blijkt niet zo te zijn.

Meer op: <http://nl.wikipedia.org/wiki/Teflon>

CCl_2CHCl , CCl_2 CCl_2 en CCl_3 CCl_3 zijn ontvetters gebruikt in droogkuis (symbool P in etiket kledij).

CCl_3CH_3 is een verdunningsmiddel voor Tipp-ex.

Freonen: chloor- en fluorderivaten van methaan en ethaan. Ze zijn reukloos, stabiel, niet toxisch, onbrandbaar en vluchtig. Daarom werden ze gebruikt als drijfgassen in spuitbussen en koelinstallaties. Omdat ze de oorzaak zijn van het gat in de ozonlaag, worden ze nu niet meer gebruikt.

Het gat in de ozonlaag is een gevolg van de afbraak van ozon (O_3), voor een groot deel te wijten aan CFK's.

Meer op:

http://en.wikipedia.org/wiki/Ozone_depletion

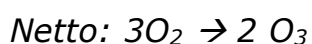
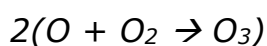
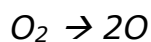
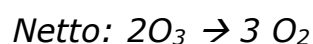
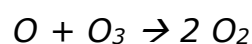
<http://www.atm.ch.cam.ac.uk/tour/part1.html>

<http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/>

(voor up-to-date beelden van het gat in de ozonlaag)

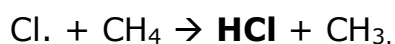
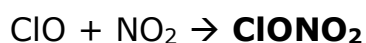
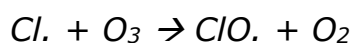
<http://www.theozonehole.com/>

Ozon wordt in de stratosfeer voortdurend opgebouwd en afgebroken, waar de afbraak en opbouw elkaar in principe compenseren:

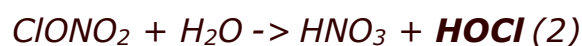
Productie*Verlies*

Het gat in de ozonlaag ontstaat vooral boven Antarctica, in het voorjaar. Gedurende de winter is er boven de polen geen zonlicht. Er ontstaat ook een sterke circumpolaire wind, die de lucht volledig isoleert van deze van de rest van de planeet. In afwezigheid van enig zonlicht, wordt het in de stratosfeer bijzonder koud (tot -80°C). Hierdoor ontstaan er wolken, die niet uit water bestaan, maar aanvankelijk enkel uit kristallen salpeterzuur (HNO_3) die gehydrateerd raken.

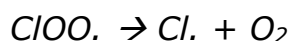
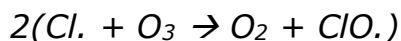
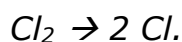
Chloorfluoralkanen (of freonen) worden door UV afgebroken, waarbij chloor-(of broom)radicalen ontstaan:



Aan de oppervlakte van de polaire stratosferische wolken gebeuren volgende reacties:

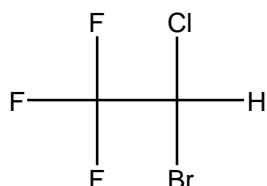


Bij zonlicht in het voorjaar:



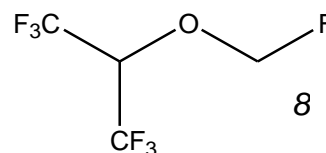
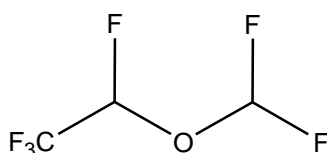
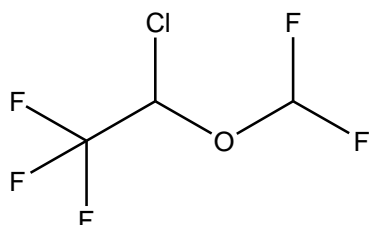
Thans gebruikt men een propaan/butaan mengsel, samengeperste lucht, CO_2 of lachgas (N_2O). Ook wordt meer en meer gebruik gemaakt van pompverstuivers, waar de energie voor het vernevelen wordt geleverd door het indrukken door de gebruiker.

Om verdere afbraak tegen te gaan, werden maatregelen genomen, die vastgelegd zijn in het protocol van Montreal (1987) – ondertekend door 180 landen. Dit houdt in de eerste instantie in om de productie van CFK's te verbieden. Vervolgens wordt de handel in apparaten die CFK's bevatten verboden. In een derde fase wordt de afbouw geregeld. Sinds 2006 wordt ook de productie van CFK's voor medische toepassingen stilgelegd. In 2015 treedt er een verbod in op productie van HCFC's (onvolledig gehalogeneerde CFK's).



2-broom-2-chloor-1,1,1-trifluorethaan of halothaan: werd vroeger gebruikt als anestheticum, maar wordt nu minder gebruikt omwille van bijwerkingen als leverontsteking (hepatitis). Halothaan werd 'opgevolgd' door respectievelijk isofluraan,

desfluraan en sevofluraan.



Brandvertragers: halogeenalkanen worden ook gebruikt als vlamdovende middelen. Het komt erop neer dat in een vlam een kettingreactie met radicalen verloopt. Bij hoge temperaturen komen de halogeenatomen van de halogeenalkanen vrij, en reageren met de radicalen die de vlam/het vuur onderhouden. Zo wordt de brandreactie vertraagd/gestopt, ondanks de aanwezigheid van nog voldoende O₂ en brandstof. Bovendien is het veel veiliger (voor de brandweermannen) dan blussen met CO₂. Nadeel is wel dat bij extreem hoge temperaturen fosgeen (CCl₂O) kan ontstaan (bijzonder toxisch gas, dat onder meer tijdens WOI werd gebruikt).

Meer op: http://en.wikipedia.org/wiki/Haloalkane#Fire_extinguishing

3. Fysische eigenschappen

Smelt- en kookpunt van moleculen hangen af van de grootte, de massa en de intermoleculaire krachten die ertussen heersen. Omdat halogeenalkanen zwak polaire verbindingen zijn, zullen ze een hoger kookpunt hebben dan alkanen met een vergelijkbare molecuulmassa. In vergelijking tot een alkaan met evenveel C-atomen, zal het halogeenalkaan steeds een hoger kookpunt hebben omwille van de hogere molecuulmassa. Mits halogenen groter zijn dan waterstof, zijn halogeenalkanen ook omvangrijker.

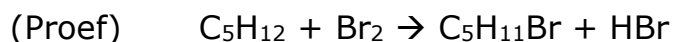
	Kooktemperatuur (°C)		Kooktemperatuur (°C)
CH ₄	-164	C ₂ H ₆	-89
CH ₃ F	-78	C ₂ H ₅ F	-38
CH ₃ Cl	-24	C ₂ H ₅ Cl	12
CH ₃ Br	4	C ₂ H ₅ Br	38
CH ₃ I	42	C ₂ H ₅ I	72

Uit bovenstaande tabel blijkt bovendien dat een verhoging van de molecuulmassa belangrijker is dan een verzwakking van de polariteit. Vertakte halogeenalkanen zullen ook een lager kookpunt hebben dan onvertakte met dezelfde molecuulmassa, omdat de vertakte een kleiner contactoppervlak hebben.

Wat oplosbaarheid betreft, stellen we dat halogeenalkanen weinig polair zijn. Zij zijn echter goed oplosbaar in organische (apolaire) vloeistoffen. Daar worden ze vaak zelf als oplosmiddel gebruikt voor apolaire stoffen. Trichlooretheen wordt veel gebruikt voor het reinigen van textiel (ontvetten): vandaar ook de benaming "droogkuis" (watervrije behandeling van kledij).

4. Bereiding van halogeenalkanen

4.1. Homolytische substitutiereacties



We zien dat in licht, de bruine kleur van broomgas verdwijnt en dat het blauwe lakmoespapiertje roze kleur (wat wijst op het ontstaan van een zuur, hier HBr).

Dit is in elk geval een substitutiereactie, i.e. een reactie waarbij een atoom(groep) vervangen wordt door een ander(e) atoom(groep).

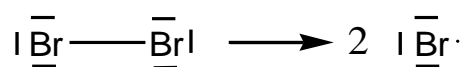
4.1.1. Initiatieactie

Uit het feit dat de reactie niet verloopt in het donker, leiden we af dat licht een cruciale rol speelt: zij verbreekt bepaalde bindingen.

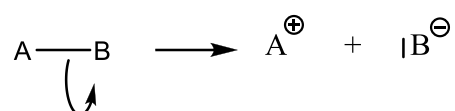
De bindingsenergie van de diverse bindingen die we aantreffen bedragen

Br-Br :	190 kJ/mol
C-C :	327 kJ/mol
C-H :	410 kJ/mol

De energie-inhoud van fotonen bedraagt 300kJ/mol, zodat licht enkel de binding tussen twee Br-atomen kan breken.

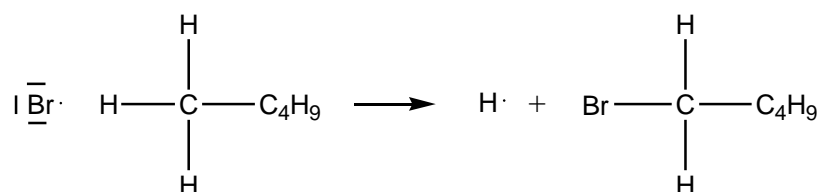
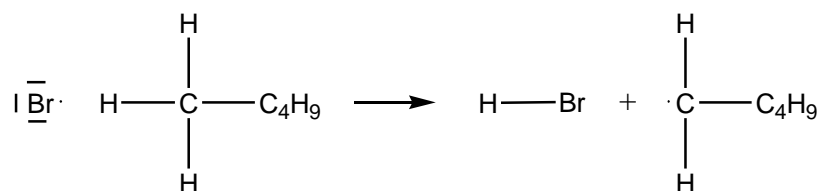


De elektronen van de atoombinding worden verdeeld over beide bindingspartners. Dit is een homolytische splitsing. Een heterolytische splitsing treedt op wanneer beide bindingselektronen naar één van de bindingspartners gaan:

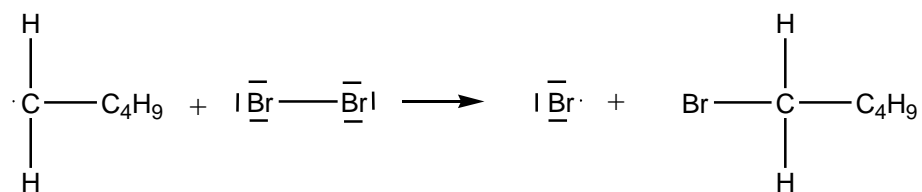


4.1.2. Propagatiereactie

De gevormde radicalen (deeltje met vrije elektronen, is zeer reactief) reageren nu snel verder. Theoretisch zijn er twee mogelijkheden:



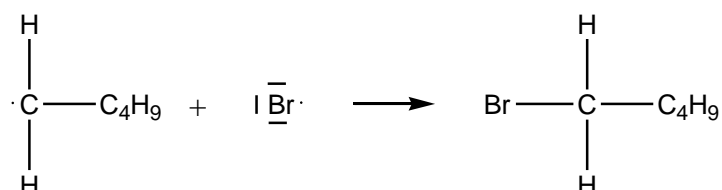
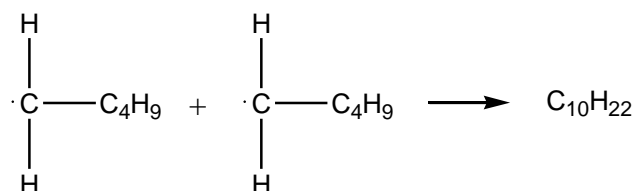
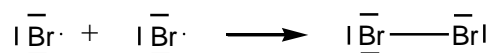
De tweede omzetting is energetisch gezien minder gunstig, de activeringsenergie (zie later) is veel hoger. Er ontstaat bijgevolg een pentylradicaal, dat reactief is. Dit pentylradicaal kan verder reageren met een broommolecule:



Hierbij ontstaat opnieuw een broomradicaal, dat met een pentaanmolecule reageert. Er ontstaat dus een cyclus/kettingreactie.

4.1.3. Terminatie

Men zou er van uit kunnen gaan dat deze reactie ten einde loopt wanneer één van beide uitgangsstoffen is opgebruikt. Dit blijkt meestal niet het geval te zijn. Op een bepaald ogenblik zijn zoveel radicalen ontstaan, dat de radicalen met elkaar in botsing komen en elkaar onderling uitschakelen.



Het substitutieproduct van deze reactie is broompentaan. Afhankelijk van welke waterstof werd gesubstitueerd, ontstaat 1-broompentaan, 2-broompentaan of 3-broompentaan. Het verkregen mengsel bevat deze drie plaatsisomeren. Indien voldoende dibroom wordt gebruikt, kunnen ook meerdere waterstofatomen van pentaan worden gesubstitueerd.

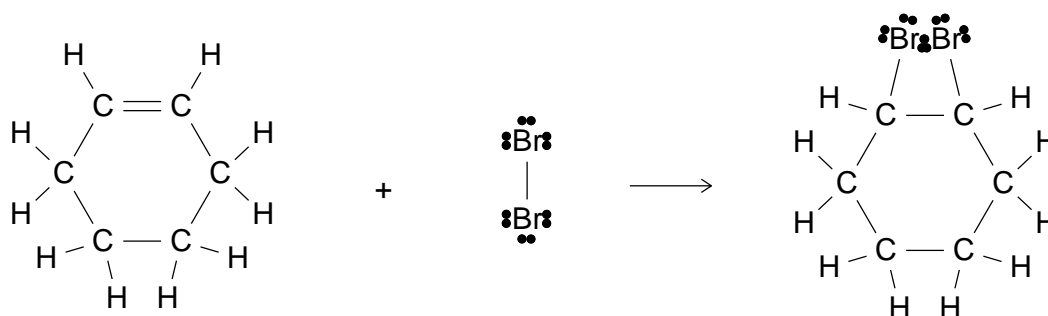
Naast een bromering, kunnen alkanen ook gechloreerd worden op deze manier. Reactie met fluor is meestal zo hevig dat ze tot explosies leidt, de jodering daarentegen verloopt zo traag dat joodalkanen op andere manieren worden bereid.

4.2. Electrofiële additie

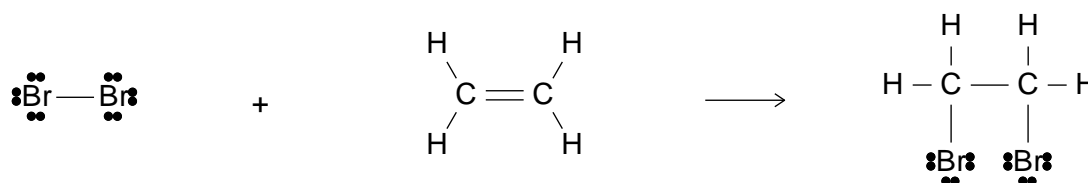
4.2.1. Additie van dihalogeen

Proef: (cyclohexeen + Br₂)

Alkenen reageren bijzonder snel met dihalogenen. We zagen dat de bruinkleuring van broomgas onmiddellijk verdween. Er is bovendien geen licht nodig, en er komt ook geen gas vrij.



Of, indien de reactie met etheen zou worden uitgevoerd:

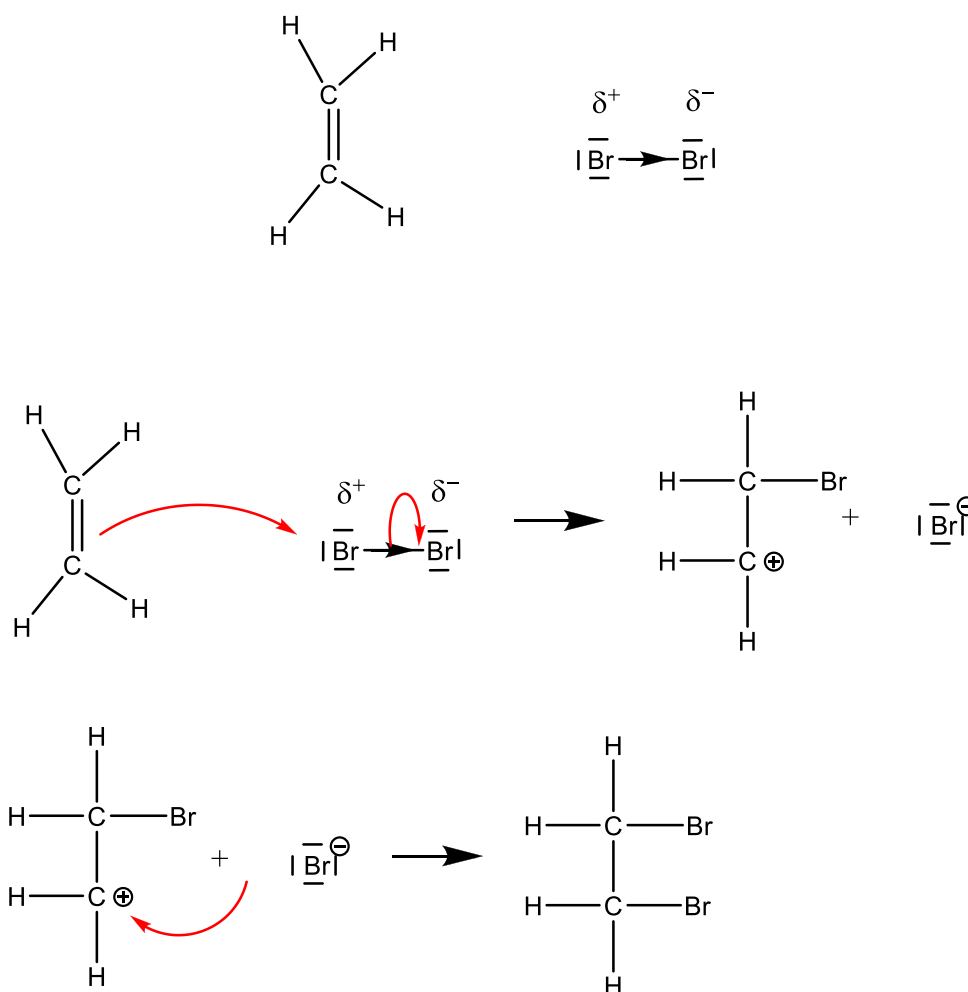


Dit is een **additiereactie**: atomen (of atoomgroepen) worden gebonden op beide atomen van een meervoudige binding. De onverzadigde verbinding wordt hier dus omgezet in een verzadigde verbinding.

Het reactiemechanisme.

De meervoudige binding bestaat uit een sterke σ -binding (internucleair, zie vorige hoofdstukken) en een π binding, met beweeglijke elektronen die zich voornamelijk 'boven' en 'onder' de bindingsas bevinden. Deze elektronen bevinden zich verder van de kernen, waardoor ze gemakkelijker ter beschikking worden gesteld van aanvallende deeltjes.

Aanvallende deeltjes op de meervoudige binding zullen deeltjes zijn met een elektronentekort. Dergelijke deeltjes zijn elektrofiel. Hoewel een molecuule dibroom apolair is, wordt ze door de meervoudige binding gepolariseerd (het inductomeer effect: polair worden onder invloed van de omgeving).

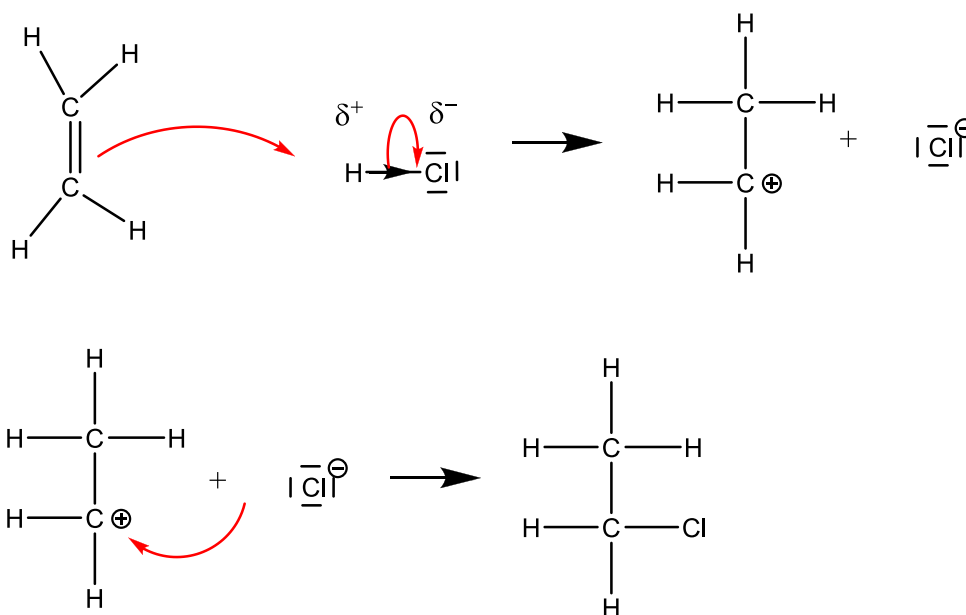


Het positief deelgeladen broomatoom wordt op zijn beurt aangetrokken door de π -elektronen, de bindingselektronen van de dibroommolecule gaan over naar het negatief geladen broomatoom. Het bromide-ion dat ontstaat valt vervolgens aan op het positief geladen C-atoom. ¹

4.2.2. Additie van waterstofhalogenide

4.2.2.1. Additie op etheen (of een symmetrisch alkeen)

Een waterstofhalogenide HX is polair. Het positief geladen waterstofatoom wordt als elektrofiel aangetrokken door de π -elektronen van het alkeen². Het negatief halogenide-ion addeert vervolgens op het carbokation.

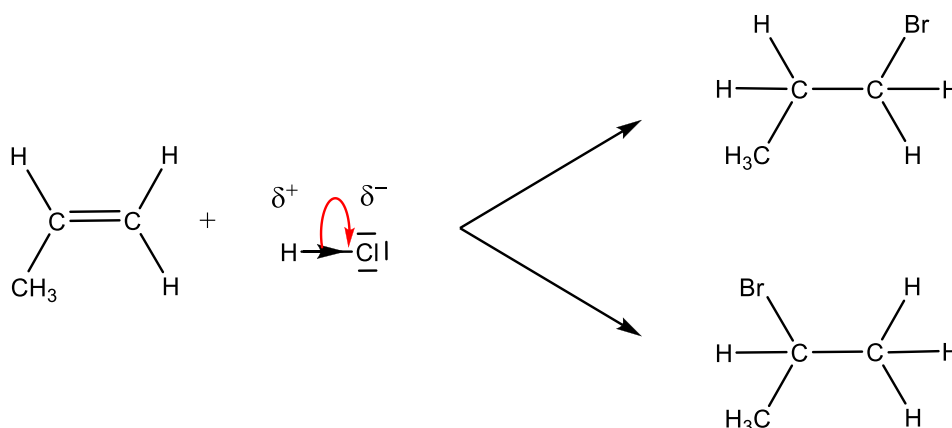


¹ In feite is dit niet helemaal correct. Het broom-atoom wordt door middel van de π -elektronen gebonden aan beide C-atomen van de meervoudige binding, en wordt daardoor zelf formeel positief geladen. Er ontstaat aldus een tijdelijke ringvormige structuur. Het bromide-ion nadert nu beide koolstofatomen van de andere zijde en bindt met een van de C-atomen, waardoor de ringstructuur verbroken wordt.

² Hier kan echter nooit een ringstructuur ontstaan omdat H geen vrije elektronen heeft.

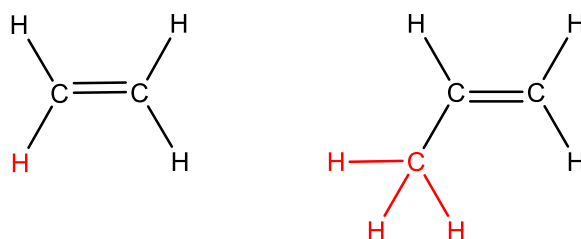
4.2.2.2. Additie op een asymmetrisch alkeen

Wanneer een waterstofhalogenide addeert op een asymmetrisch alkeen, zijn er theoretisch gezien twee mogelijkheden: er ontstaat 1-broompropanaan of 2-broompropanaan.



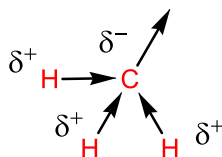
In de praktijk wordt enkel 2-broompropanaan gevormd.

Dit kan verklaard worden doordat propene zelf ietwat gepolariseerd is, dit in tegenstelling tot etheen.



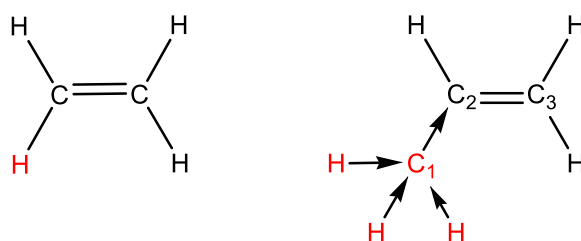
Propene heeft op een van de C atomen in plaats van een waterstofatoom, een methylgroep.

Omwille de grotere elektronegativiteit van C t.o.v. H, is dit koolstofatoom partieel negatief geladen.



Dit koolstofatoom (C_1) zal dus het bindende elektronenpaar met het buur C-atoom (C_2), van zich wegduwen. Dit wordt het **positief inductief effect** (+I) genoemd.

Hierdoor wordt dit atoom gedeeltelijk (C_2) negatief, en duwt het de elektronen (π - en σ -binding) in de richting van de volgende C (C_3). De π -elektronen bevinden zich dan voornamelijk ter hoogte van C_3 . Daarom wordt het H-atoom vooral op dit C-atoom gericht en aan dit C-atoom gebonden.



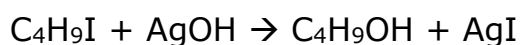
Dit principe staat bekend als de regel van **Markovnikov**: bij additie van HX op een meervoudige gebonden C-atomen, komt het H-atoom terecht op het C-atoom dat al met het grootste aantal H-atomen gebonden is.

Het moet duidelijk zijn dat hoe langer de alkylketen, hoe groter het inductief effect is.

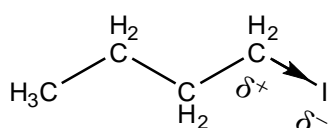
5. Chemische eigenschappen van halogeenalkanen

5.1. Nucleofiele substitutiereacties

Proef: (I-butaan + $AgNO_3$ + $NaOH$)



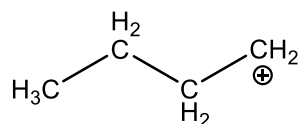
Halogeenalkanen ondergaan substitutiereacties: het halogeen kan vrij gemakkelijk vervangen worden door een ander deeltje. In bovenstaande reactie zal door reactie met OH^- het halogeen van het halogeenalkaan vervangen worden door een OH-groep, zodat een alcohol ontstaat (hier butanol). Omdat het reagens dat aanvalt elektronenrijk is, wordt deze substitutiereactie een nucleofiele substitutiereactie genoemd (het reagens wordt aangetrokken door positieve ladingen). Die positieve lading vindt het in het halogeenalkaan, waar het C-atoom dat het halogeenatoom draagt, gepolariseerd is.



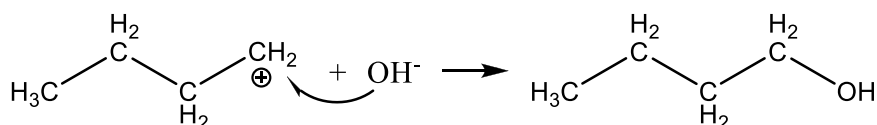
Deze nucleofiele substitutiereactie kan op twee manieren verlopen.

5.1.1. $\text{S}_{\text{N}}1$ – unimoleculaire nucleofiele substitutie

1) Tijdens de eerste stap wordt de binding tussen het halogeen en het halogeendragende C-atoom verbroken, waarbij de bindingselektronen volledig worden opgenomen door het halogeen. Hierbij ontstaat een halogenide-ion (bromide, chloride, iodide) en een butylkation. Dit laatste is een voorbeeld van een carbokation, i.e. een ion waar de positieve lading wordt gedragen door het C-atoom.



2) Het hydroxide-ion valt aan op het onstabiele carbokation (het carbokation is onstabiel omdat het niet de edelgasconfiguratie bezit).



De eerste stap – het uiteenvallen van de molecule, is de traagste stap. Het ontstane carbokation is onstabiel en zal snel reageren. De eerste stap is de snelheidsbepalende stap.

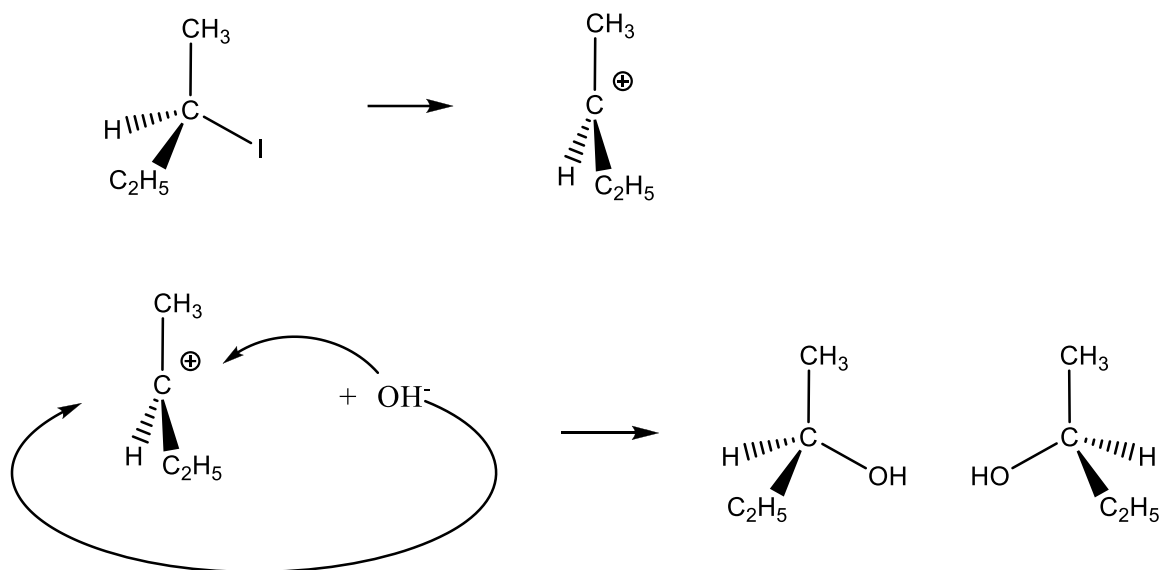
In een van volgende hoofdstukken (na organische chemie) zullen we zien dat de snelheid van een chemische reactie weergegeven kan worden als het product van de concentraties van de gereageerde deeltjes – verheven tot de macht gelijk aan het voorgetal – tijdens de snelheidsbepalende stap, met een constante (de reactiesnelheidsconstante). Hier geldt dus

$$v = k [C_4H_9I]$$

Omdat tijdens de snelheidsbepalende stap slechts één deeltje reageert (uiteenvalt), spreekt men van een *unimoleculaire* nucleofiele substitutie.

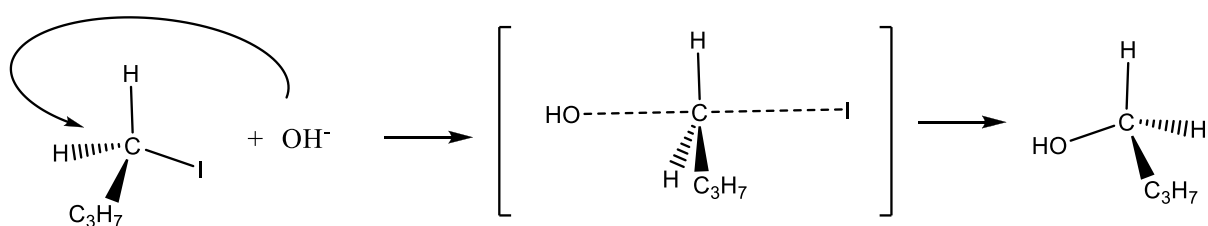
We bekijken nu deze reactie opnieuw, maar met een ander voorbeeld, én ruimtelijke geometrie.

Het halogeendragende C-atoom is sp^3 gehybridiseerd. In onderstaande stof draagt het halogeendragende C-atoom vier verschillende groepen, en is bijgevolg een chiraal (asymmetrisch) koolstofatoom. Wanneer het hallogenide-ion is afgesplitst, ontstaat een carbokation waar het positief geladen C-atoom een sp^2 -hybridisatie vertoont. Het nucleofiel kan nu het carbokation (dat planair is rond het positief geladen C-atoom) aan twee zijden benaderen. Na de reactie verkrijgt men aldus een mengsel met twee verschillende spiegelbeeldisomeren of enantiomeren (opmerking: om enantiomeren te hebben moeten vier verschillende groepen op het C-atoom staan. Indien een van de groepen in onderstaand voorbeeld vervangen zou worden door een hydroxy-groep, dan zou men geen enantiomeren verkrijgen).



5.1.2. $\text{S}_{\text{N}}2$ – bimoleculaire nucleofiele substitutie

Tijdens deze reactie valt het nucleofiel aan en wordt een binding tussen het partieel geladen C-atoom en het nucleofiel gevormd, nog voor de binding tussen het C-atoom en het halogenide is verbroken.



Omdat dit reactiemechanisme slechts één stap telt, is die stap snelheidsbepalend. De snelheidsvergelijking wordt dus

$$v = k [\text{C}_4\text{H}_9\text{I}][\text{OH}^-]$$

Omdat tijdens de snelheidsbepalende stap twee deeltjes reageren, spreken we van een bimoleculaire nucleofiele substitutie.

Verder merken we op dat hier geen enantiomeren ontstaan. Tijdens het zogeheten intermediair complex (het overgangsstadium) ontstaat een sp^3 -hybridisatie (trigonaal bipyramidaal), waar drie covalente bindingen loodrecht staan op de as tussen het aanvallende en het vertrekkende deeltje. Tijdens de reactie slaan die bindingen 'om naar de andere zijde' (zoals een omklappende paraplu in de wind).

5.1.3. Factoren die de reactiesnelheid beïnvloeden

Proef: (I-butaan, Br-butaan, Cl-butaan, 2 I-butaan + $AgNO_3$ (+NaOH))

De snelheid van de nucleofiele substitutie is afhankelijk van de **structuur** van het halogeenalkaan, het **nucleofiel** en het **oplosmiddel** dat gebruikt wordt.

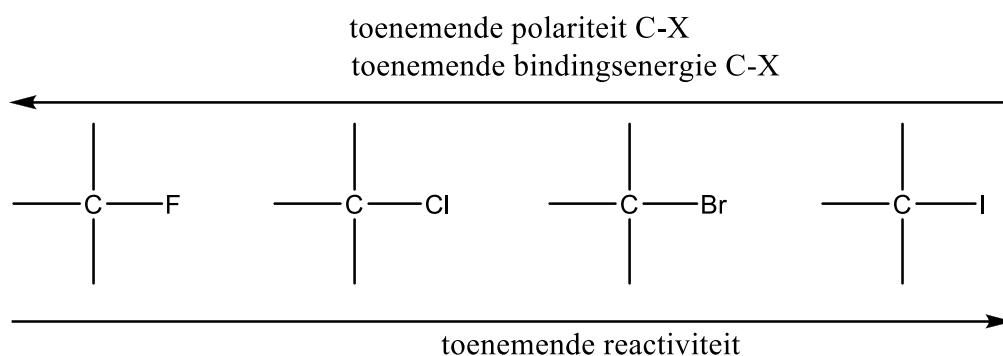
Uit de proef blijkt dat joodalkanen sneller reageren dan broomalkanen, broomalkanen sneller dan chlooralkanen, die op hun beurt sneller reageren dan fluoralkanen.

De reactiviteit van de halogeenalkanen is afhankelijk van de **polariteit** en de overeenstemmende **bindingsenergie** van de binding.

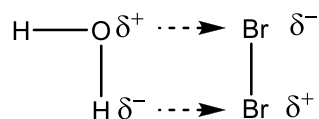
	Bindingsenergie in kJ/mol	ΔE_N
C-F	440	1,5
C-Cl	330	0,5
C-Br	280	0,3
C-I	240	0

De bindingsenergie is in overeenstemming met de reactiviteit: de C-I binding heeft de laagste bindingsenergie en wordt dus het makkelijkst verbroken. De reactiviteit is echter niet in overeenstemming met de

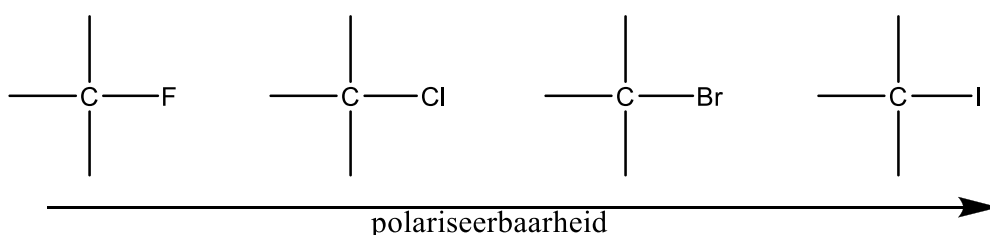
intrinsieke polariteit (de polariteit op basis van de elektronegatieve waarde): de stof met de sterkst polaire binding, blijkt niet het snelst te reageren. Op basis van de intrinsieke polariteit verwacht men immers dat de C-Br binding makkelijker verbroken zou worden dan de C-I binding.



De verklaring moet worden gezocht bij het **inductomeer effect**, i.e. het polair worden onder invloed van de omgeving, of de **polariseerbaarheid van een binding**. De omgeving van een binding kan de polariteit van een binding versterken en een apolaire binding kan polair worden (cfr. elektrofile additie bij alkenen).

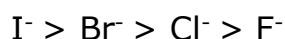


Niet alle bindingen zijn even polariseerbaar. Hoe verder de afstand van de elektronen tot de kern, hoe meer de elektronen door de omgeving worden beïnvloed. Elementen met grote atoomstralen, zijn bijgevolg beter polariseerbaar dan elementen met een kleine atoomstraal. De polariseerbaarheid neemt dan ook toe volgens:



De reactiesnelheid wordt dus bepaald door factoren als de bindingsenergie en de polariseerbaarheid (die hier in de intrinsieke polariteit overheerst).

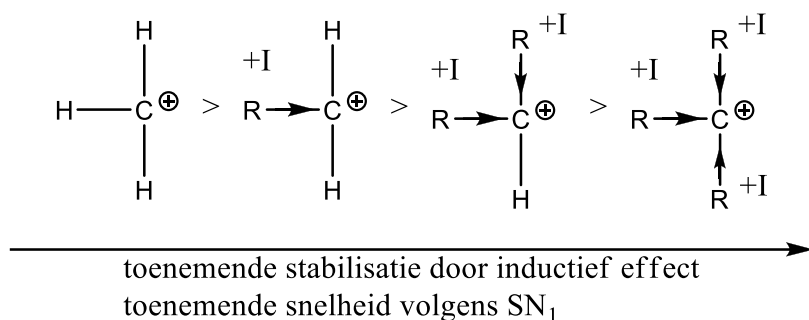
Reacties verlopen altijd sneller naarmate de reactieproducten stabielere zijn. Eén van de reactieproducten van de nucleofiele substitutiereactie bij halogeenalkanen is het halogenide- ion. De stabiliteit van de halogenide-ionen daalt volgens:



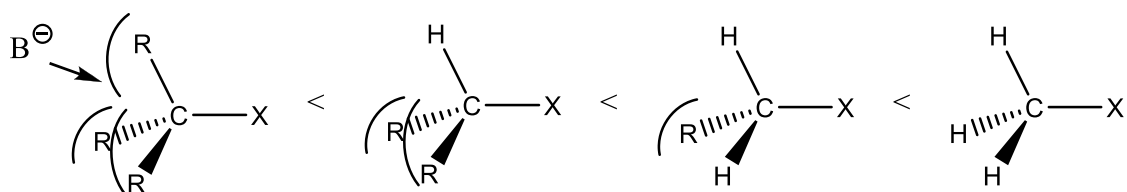
(hoe groter het element, hoe beter de negatieve lading wordt 'gespreid', hoe groter het aantal protonen, hoe kleiner de relatieve toename van het aantal negatieve ladingen) .

Verder merken we op dat omwille van de polariseerbaarheid, het jodide ion zelf een sterk nucleofiel is (elektronen worden gemakkelijk vrijgesteld aan positieve centra). Een substitutie waarbij het halogenide-ion als nucleofiel optreedt, zal het snelst verlopen met het jodide-ion als aanvallend deeltje.

Bij een S_N1 reactie ontstaat een carbokation als tussenproduct. Elke omstandigheid die deze lading stabiliseert, bevordert het verlopen van de reactie volgens het mechanisme van de S_N1 . Omdat de positieve lading op het C-atoom gestabiliseerd wordt door het positief inductief effect van drie zijketens, zullen tertiaire halogeenalkanen sneller volgens een S_N1 reageren dan secundaire, waar de positieve lading gestabiliseerd wordt door het positief inductief effect afkomstig van twee zijketens. Primaire halogeenalkanen reageren om een vergelijkbare reden het traagst.



Volgens een S_N2 -mechanisme nadert het nucleofiel aan de achterzijde van het halogeen dragend C-atoom. Omwille van ruimtelijke hinder (sterische hinder) van de alkylzijketens, verloopt dit moeilijker bij tertiaire halogeenalkanen dan secundaire, en secundaire halogeenalkanen reageren minder snel volgens een S_N2 mechanisme dan een primaire halogeenalkaan.



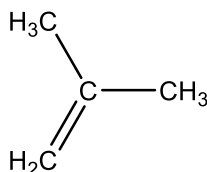
Naast de structuur van de halogeenalkanen, speelt ook het oplosmiddel een rol. Een polair oplosmiddel dat goed waterstofbruggen vormt, zal de vorming van een carbokation stabiliseren en bevorderen, waardoor reacties vlotter volgens een S_N1 verlopen. Deze oplosmiddelen kunnen daarna echter zelf als nucleofiel optreden en het carbokation aanvallen (dit kan gewenst of ongewenst zijn).

5.2. Eliminatiereacties

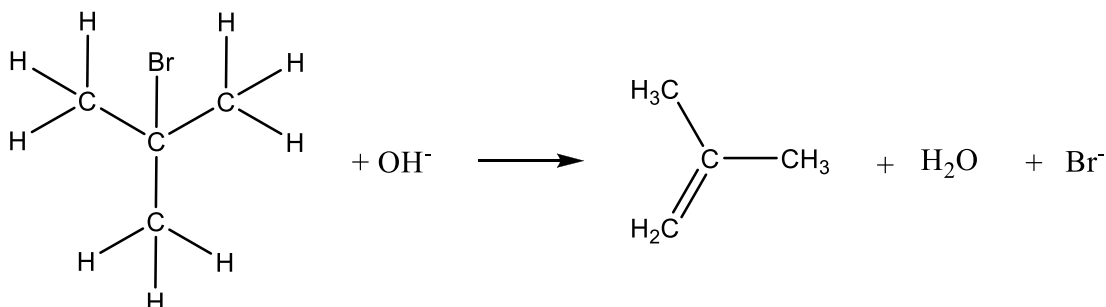
Proef: (5mL 2-broom-2-methyl-propaan toevoegen aan een oplossing van ca. 10g KOH opgelost in 50mL ethanol, p. 119, verwarmen, gas laten borrelen doorheen KMnO_4)

Er ontstaat een gas, en de bruinkleuring van de kaliumpermanganaatoplossing is een gevolg van het ontstaan van MnO_2 . Omzetting van $KMnO_4$ naar MnO_2 is een reductie ($Mn: +VII \rightarrow +IV$).

Nader onderzoek toont aan dat het gevormde gas 2-methylpropeen is:



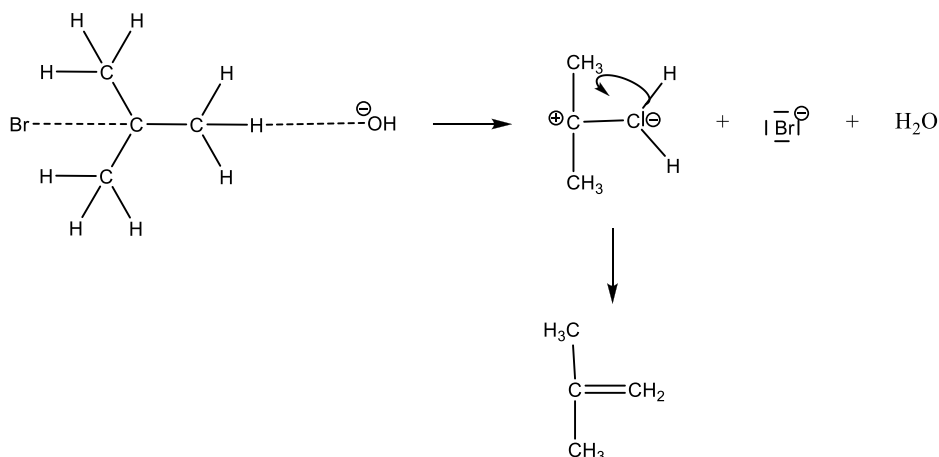
Globale reactie:



We zien dat uit het halogeenalkaan, een waterstofatoom en het halogeen geëlimineerd werden. Dit is dan ook een **eliminatiereactie**. Hierbij ontstaat een meervoudige/onverzadigde binding.

Het reactiemechanisme kan op 2 manieren verlopen.

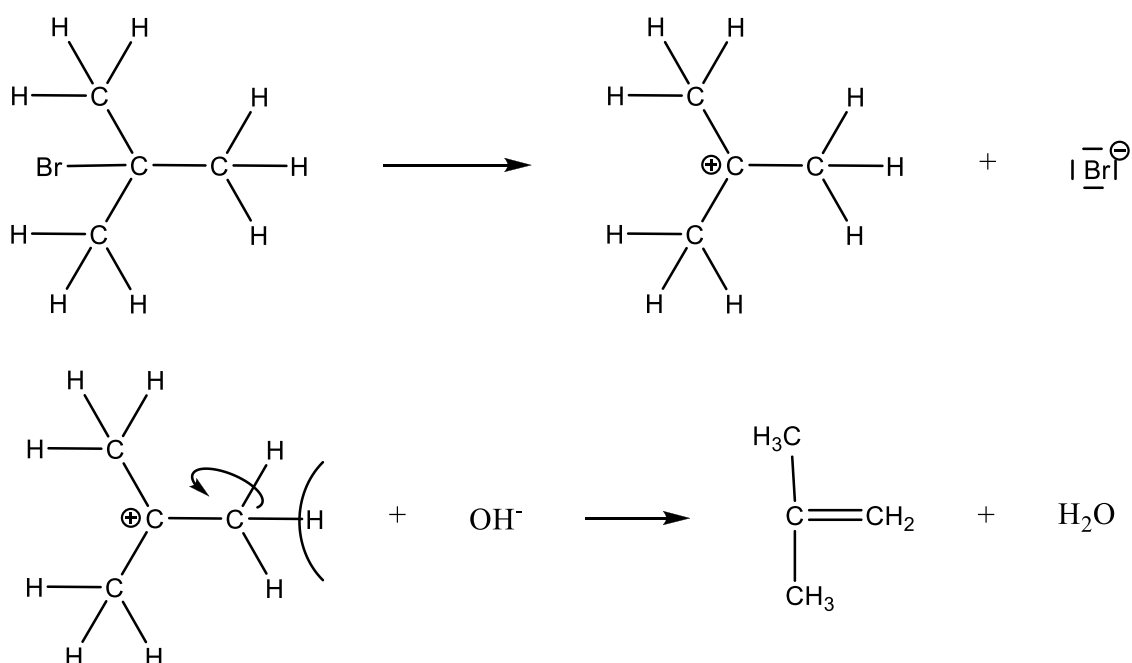
5.2.1. Bimoleculaire eliminatiereactie (E_2)



Hoger beschreven reactie gebeurt in één stap, die dan ook snelheidsbepalend is:

Omdat tijdens de snelheidsbepalende stap twee deeltjes reageren, spreekt men van een bimoleculaire eliminatiereactie (E₂).

5.2.2. Unimoleculaire eliminatiereactie (E₁)



Hoger gegeven mechanisme verloopt in twee stappen. De eerste stap – het uiteenvallen van het halogeenalkaan in een halogenide-ion en een carbokation– is de traagste stap en dus snelheidsbepalend. Tijdens deze reactie is slechts één deeltje betrokken, daarom spreekt men van een unimoleculaire eliminatiereactie (E₁).

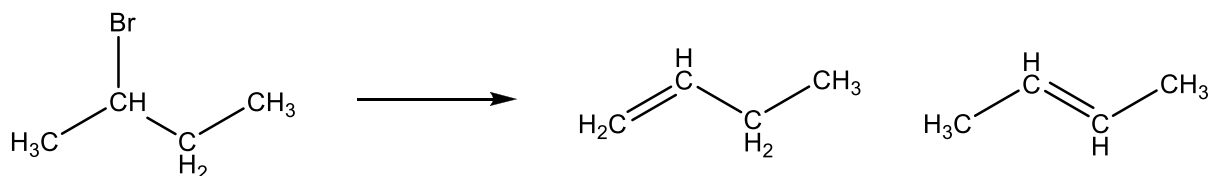
Of een reactie verloopt volgens een E₁ dan wel een E₂ wordt bepaald door dezelfde factoren die bepalen of een reactie verloopt volgens een S_N1 of een S_N2. Er zijn toch een aantal verschillen met de nucleofiele substitutie. Zowel het E₁ als het S_N1- mechanisme hebben de gemeenschappelijke

snelheidsbepalende stap, de vorming van het carbokation. Tertiaire halogeenalkanen reageren daarom sneller dan secundaire, die op hun beurt sneller reageren dan primaire halogeenalkanen. Polair oplosmiddelen bevorderen een E1 reactie.

De sterische hinder die belangrijk is bij een S_N2, is bij een E2 reactie van minder groot belang: in de E2-reactie moet een waterstofatoom van een C-atoom (het C-atoom naast het halogeendragende C-atoom) verwijderd worden, en dergelijke H-atomen zijn meestal goed bereikbaar. Tertiaire en secundaire halogeenalkanen reageren daarom ook goed volgens een E2-mechanisme, zelfs beter dan primaire halogeenalkanen, omdat meestal een meer gesubstitueerd (=stabiel) alkeen ontstaat.

5.2.3. Regel van Zaitsev

Bij elimineringsreacties kunnen vaak twee verschillende producten ontstaan:



Beide producten ontstaan niet in gelijke hoeveelheden. De deprotonering gebeurt in hoofdzaak op het koolstofatoom dat zelf met het kleinste aantal waterstofatomen verbonden is, zodat het meest gesubstitueerde alkeen ontstaat.

5.2.4. Competitie tussen eliminatie en substitutie

Wanneer we de uitgangsstoffen van de eliminatie- en substitutiereactie bekijken, stellen we vast dat deze dezelfde zijn. Eliminatiereacties en substitutiereacties zullen daarom ook naast elkaar plaatsvinden, en na

afloop van de reactie zal het mengsel zowel een alkeen als een substitutieproduct (hier alcohol) bevatten.

Aan de hand van de reactieomstandigheden kan men ervoor zorgen dat hoofdzakelijk één van beide reacties plaatsvindt. Dit valt echter buiten deze cursus.

Eerder zwakke nucleofielen zullen vooral leiden tot substitutiereacties, sterke nucleofielen leiden vooral tot eliminatiereacties. Bij hogere temperaturen en in zwak polaire oplosmiddelen worden eliminatiereacties bevorderd.