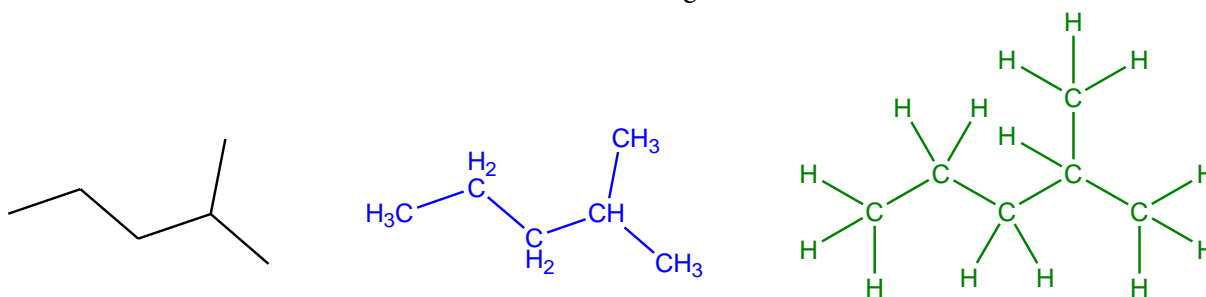


## Opmerking:

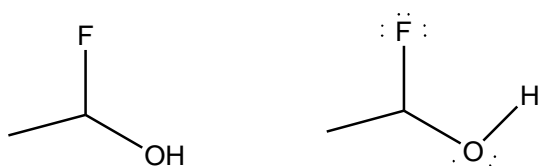
Structuurformules werden getekend gebruik makend van verschillende chemische tekenprogramma's.

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.



	<b>LEERPLANDOELSTELLINGEN –</b> <b>De leerlingen kunnen</b>	<b>LEERINHouden</b>
C1	54 de 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	55 op basis van de structuurformule de naam toekennen en de structuurformule geven op basis van de naam.	<b>Naamgeving</b> Structuurformule: o.a. zaagtandformule Alkanen, alkenen, alkynen, alcoholen, halogeenalkanen, aminen, aldehyden, ketonen, ethers, carbonzuren, esters, aromatische koolwaterstoffen, cycloalkanen
C1	56 het begrip isomerie uitleggen aan de hand van voorbeelden.	Structuurisomerie: ketenisomerie, plaatsisomerie Stereo-isomerie: cis-trans isomerie, spiegelbeeldisomerie
C1 W7 SET 27	57 van een aantal stoffen of mengsels een typische toepassing of eigenschap aangeven.	<b>Toepassingen</b> (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 SET 1,3	58 per stofklasse de gegeven eigenschappen in verband brengen met de karakteristieke groep en het koolstof-skelet.	Per stofklasse: Fysische eigenschappen Chemische eigenschappen
C2	59 de reactieproducten afleiden bij de homolytische substitutiereactie van alkanen met halogenen.	<b>Alkanen</b> Homolytische (radicalaire) reacties
C2	60 elektrofile additiereacties schrijven met alkenen en alkynen.	<b>Alkenen en alkynen</b> Elektrofiel reagens - Elektrofile additiereacties Inductieve effecten - Inductiekrachten, polarisatie, inductomeer effect Heterolytische reacties
C2	61 van minstens één reactietype van halogeenalkanen de reactievergelijking schrijven en de verschillende stappen in het reactiemechanisme toelichten.	<b>Halogeenalkanen</b> Vb. eliminatiereactie; nucleofiele substitutiereacties Nucleofiel reagens, substraat
C1	62 het onderscheid maken tussen een bronstedzuur en een lewiszuur, respectievelijk bronstedbase en lewisbase.	de begrippen lewiszuur en lewisbase
C2	63 van minstens één reactietype van alcoholen de reactievergelijking schrijven en de verschillende stappen in het reactiemechanisme toelichten.	<b>Alcoholen</b> Vb. nucleofiele substitutie, eliminatie, oxidatie van primaire en secundaire alcoholen
C2	64 van minstens één reactietype van aldehyden en ketonen de reactievergelijking schrijven en de verschillende stappen in het reactiemechanisme toelichten.	<b>Aldehyden en ketonen</b> Vb. nucleofiele additie, reductie, oxidatie van een aldehyde
C2	65 een verestering van een carbonzuur schrijven en de verschillende stappen in het reactiemechanisme toelichten.	<b>Carbonzuren</b> Verestering
C2	66 van minstens één reactietype van een carbonzuurderivaat de reactievergelijking schrijven en de verschillende stappen in het reactiemechanisme toelichten.	<b>Carbonzuurderivaten</b> Esters of amiden
SET 29, 30, 31 W1 – 5	67 een ester bereiden of verzeppen.	<b>Leerlingenpracticum</b>
U	U 68 <i>een primair, secundair en tertiair amine als base herkennen.</i>	<b>Aminen</b>
C2	69 het reactiemechanisme van een elektrofile substitutie van benzeen weergeven.	<b>Aromaten</b> Benzeen en benzeenderivaten Inductieve en mesomere effecten Vb. alkylering, sulfonering, halogenering, acylering, nitrering
SET 1 W1	70 met structuurformules de ortho-, de meta- en de para-isomeren van disubstitutie-producten van benzeen weergeven en oriëntatieregels toepassen;	Oriëntatieregels
C1 SET 27	71 voorbeelden geven van natuurlijke macromoleculaire stoffen en van kunststoffen;	Kunststoffen
C2	72 de reactievergelijking voor de vinylpolymerisatie schrijven van een aantal veel gebruikte kunststoffen;	Vinylpolymerisatie Vb. polyetheen, polystyreen, PVC, PE, PTFE, ...
	73 reactievergelijkingen van polycondensaties schrijven;	Polycondensaties - Vb. nylon

	<b>LEERPLANDOELSTELLINGEN –</b> <b>De leerlingen kunnen</b>	<b>LEERINHOUDEN</b>
C1 SET27,28	74 het verband leggen tussen de eigenschappen en toepassingen van een aantal veel gebruikte kunststoffen;	Vb. polyetheen, polystyreen, PVC, PE, PTFE, nylon, ...
SET 29, 30, 31 W 1-5	75 een kunststof bereiden en/of de eigenschappen ervan onderzoeken;	Leerlingenpracticum

**INHOUDSOPGAVE**

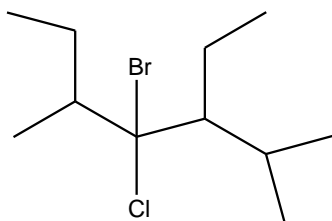
<b>Halogeenalkanen</b> .....	<b>4</b>
1. Naamgeving.....	4
2. Toepassingen .....	5
3. Fysische eigenschappen.....	10
4. Bereiding van halogeenalkanen .....	11
4.1. Homolytische substitutiereacties.....	11
4.1.1. Initiatie reactie .....	11
4.1.2. Propagatie reactie .....	12
4.1.3. Terminatie .....	13
4.2. Electrofiële additie.....	14
4.2.1. Additie van dihalogeen .....	14
4.2.2. Additie van waterstofhalogenide .....	16
4.2.2.1. Additie op etheen (of een symmetrisch alkeen) .....	16
4.2.2.2. Additie op een asymmetrisch alkeen .....	17
5. Chemische eigenschappen van halogeenalkanen .....	18
5.1. Nucleofiele substitutiereacties .....	18
5.1.1. S <sub>N</sub> 1 – unimoleculaire nucleofiele substitutie .....	19
5.1.2. S <sub>N</sub> 2 – bimoleculaire nucleofiele substitutie .....	21
5.1.3. Factoren die de reactiesnelheid beïnvloeden .....	22
5.2. Eliminatie reacties .....	26
5.2.1. Bimoleculaire eliminatie reactie (E <sub>2</sub> ).....	27
5.2.2. Unimoleculaire eliminatie reactie (E <sub>1</sub> ).....	27
5.2.3. Regel van Zaitsev.....	29
5.2.4. Competitie tussen eliminatie en substitutie.....	29
5.3. Grignard reagentia .....	30

## Halogeenalkanen

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

### 1. Naamgeving

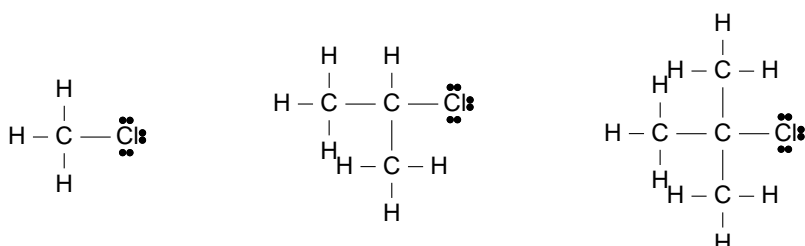
De naam van de halogeenalkanen wordt gevormd door de naam van het langste, niet-vertakte alkaan (waarop zoveel mogelijk halogenen staan) met evenveel C-atomen, voorafgegaan door de naam van de verschillende zijketens (alkylgroepen en halogeenatomen) in alfabetische volgorde, met hun overeenstemmend plaatsnummer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



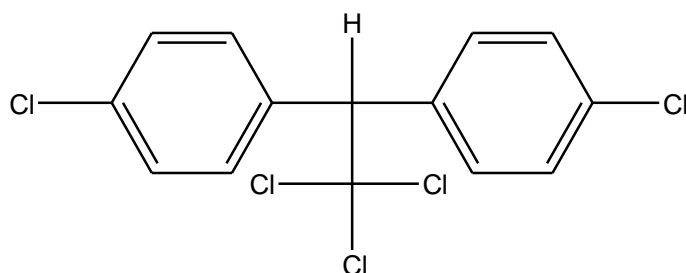
## 2. Toepassingen

**Tetrachloormethaan** of tetra ( $\text{CCl}_4$ ) is een organische oplosmiddel, maar uiterst giftig (kankerverwekkend).

Trichoormethaan of **chloroform** ( $\text{CHCl}_3$ ) werd vroeger gebruikt als verdovingsmiddel, maar omwille van negatieve bijwerkingen (hartstilstand) later vervangen door diëthylether (dat nu ook niet meer wordt gebruikt). Het is een belangrijk organisch oplosmiddel en werd vroeger gebruikt als koelvloeistof in koelkasten.

### **DDT** of **dichloordifenyiltrichloorethaan**

is een organisch insecticide dat  $\text{Na}^+$  kanalen opent in neuronen van insecten. Zenuwen beginnen dan 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 en nooit werd 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>

$\text{CH}_2\text{CHCl}$  of **vinylchloride** is de grondstof voor de productie van PVC.

$\text{CF}_2\text{CF}_2$  of **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, maar dit blijkt niet zo te zijn.

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

**Freonen** zijn 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://en.wikipedia.org/wiki/Ozone_depletion)

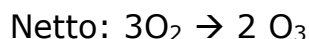
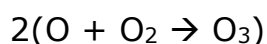
<http://www.atm.ch.cam.ac.uk/tour/part1.html>

<http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/> (voor up-to-date beelden van het gat in de ozonlaag)

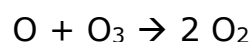
<http://www.theozonehole.com/>

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

Productie

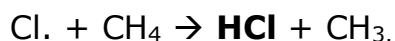
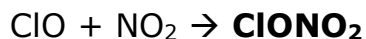
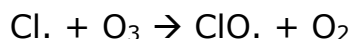


Verlies

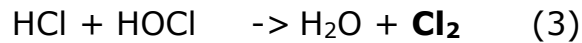
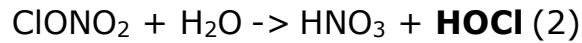
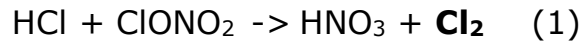


Het gat in de ozonlaag ontstaat vooral boven Antarctica in het voorjaar. Gedurende de winter is er boven de polen geen zonlicht. Er ontstaat een sterke circumpolaire wind die de lucht volledig isoleert van deze van de rest van de planeet. In afwezigheid van enig zonlicht, wordt het in de stratosfeer bijzonder koud (tot  $-80^\circ\text{C}$ ). Hierdoor ontstaan er wolken, die niet uit water bestaan, maar aanvankelijk enkel uit kristallen salpeterzuur ( $\text{HNO}_3$ ) die gehydrateerd raken.

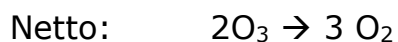
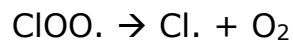
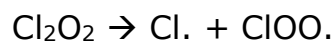
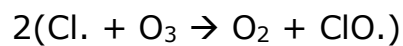
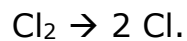
Chloorfluoralkanen (of freonen) worden in het voorjaar door UV afgebroken, waarbij chloor- of broomradicalen ontstaan:



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



Verder ontstaan door het zonlicht radicalen:



Thans gebruikt men een mengsel van propaan en butaan, samengeperste lucht, CO<sub>2</sub> of lachgas (N<sub>2</sub>O). Ook wordt meer en meer gebruik gemaakt van pompverstuivers, waar de energie voor het vernevelen wordt geleverd door het indrukken van lucht door de gebruiker.

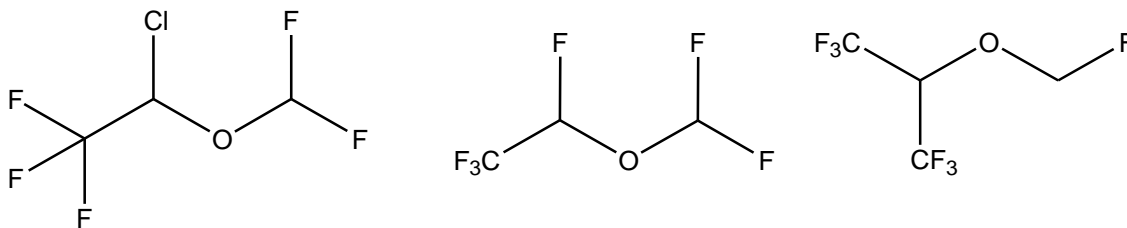
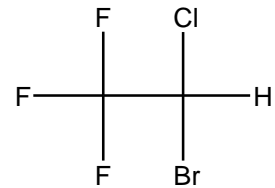
Om verdere afbraak tegen te gaan, werden maatregelen genomen die vastgelegd zijn in het protocol van Montreal (1987) – ondertekend door 180 landen. Dit houdt in de eerste instantie in om de productie van CFK's te verbieden. Vervolgens werd de handel in apparaten die CFK's bevatten verboden. In een derde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



$\text{CCl}_2\text{CHCl}$ ,  $\text{CCl}_2\text{ CCl}_2$  en  $\text{CCl}_3\text{ CCl}_3$  zijn **ontvetters** gebruikt in droogkuis (symbool P in etiket kledij).

$\text{CCl}_3\text{CH}_3$  is een **verdunningsmiddel** voor Tipp-ex.

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 een brand of vuurverschijnsel een kettingreactie met radicalen is. 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  $\text{O}_2$  en brandstof. Bovendien is het veel veiliger (voor de brandweermannen) dan blussen met  $\text{CO}_2$ . Nadeel is wel dat bij extreem hoge temperaturen fosgeen ( $\text{CCl}_2\text{O}$ ) kan ontstaan (een bijzonder toxisch gas dat onder meer tijdens WOI werd gebruikt).

Meer op: [http://en.wikipedia.org/wiki/Haloalkane#Fire\\_extinguishing](http://en.wikipedia.org/wiki/Haloalkane#Fire_extinguishing)

### 3. Fysische eigenschappen

Het smelt- en kookpunt van moleculen hangen af van de grootte en de massa van de moleculen 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

	Kooktemp. (in °C)		Kooktemp. (in °C)
CH <sub>4</sub>	-164	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-89
CH <sub>3</sub> F	-78	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	-38
CH <sub>3</sub> Cl	-24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	12
CH <sub>3</sub> Br	4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	38
CH <sub>3</sub> I	42	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	72

groter zijn dan waterstof, zijn halogeenalkanen ook omvangrijker, wat ook bijdraagt tot het hogere kook- en smeltpunt.

Uit bovenstaande tabel blijkt bovendien dat een verhoging van de molecuulmassa belangrijker is dan een verzwakking van de polariteit.

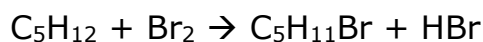
Vertakte halogeenalkanen zullen ook een lager kookpunt hebben dan onvertakte met dezelfde molecuulmassa, omwille van het kleinere contactoppervlak.

Wat **oplosbaarheid** betreft, stellen we dat halogeenalkanen weinig polair zijn. Zij zijn echter goed oplosbaar in organische (apolaire) vloeistoffen. Daarom 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

Demonstratieproef/video: reactie van dibroom met een alkaan



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**: 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.

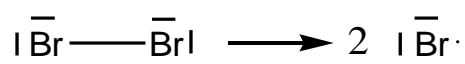
De bindingsenergie van de diverse bindingen die we aantreffen bedragen:

Br-Br : 190 kJ/mol

C-C : 327 kJ/mol

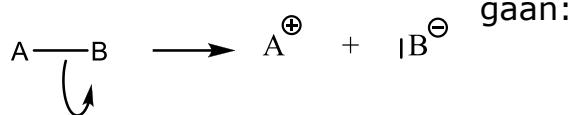
C-H : 410 kJ/mol

De energie-inhoud van fotonen bedraagt 300kJ/mol, zodat licht enkel de binding tussen twee Br-atomen kan breken. Zo ontstaan twee (broom)radicalen<sup>1</sup>.



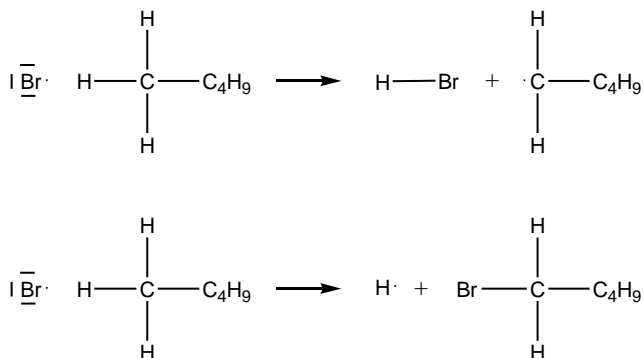
<sup>1</sup> Radicalen zijn deeltjes met vrije elektronen en zijn altijd bijzonder reactief.

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:

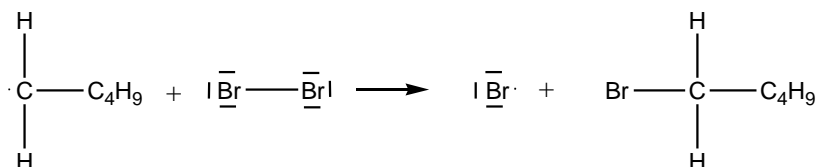


#### 4.1.2. Propagatiereactie

De gevormde radicalen reageren nu snel verder. Theoretisch zijn er twee mogelijkheden:



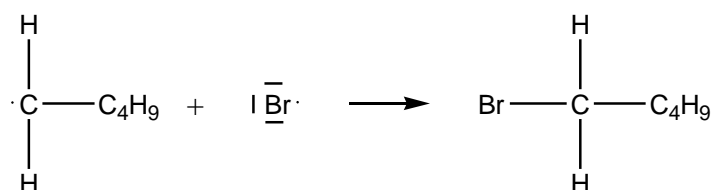
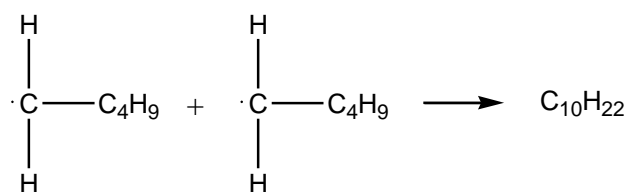
De tweede omzetting is energetisch gezien minder gunstig, de activeringsenergie (zie later) is veel hoger. Er ontstaat bijgevolg een pentylradicaal, dat reactief is. Dit pentylradicaal kan verder reageren met een broommolecule:



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.

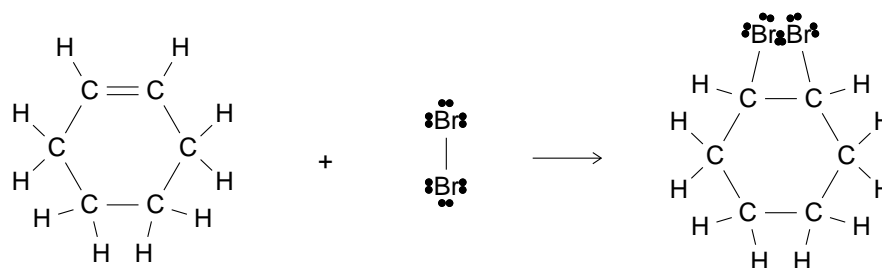
Naast een bromering, kunnen alkanen ook gechloreerd worden op deze manier. Reactie met fluor is meestal zo hevig dat ze tot explosies leidt, de jodering daarentegen verloopt zo traag dat joodalkanen op andere manieren worden bereid.

## 4.2. Electrofiele additie

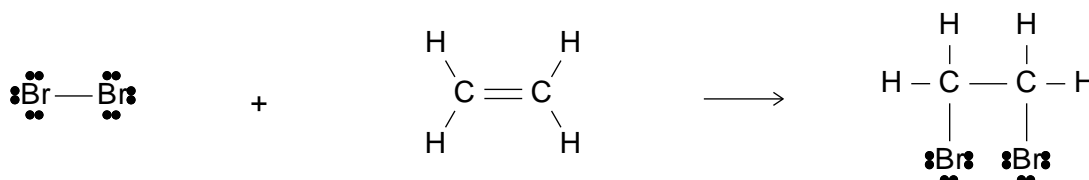
### 4.2.1. Additie van dihalogeen

*Demonstratieproef/video: cyclohexeen + Br<sub>2</sub>*

Alkenen reageren bijzonder snel met dihalogenen. De bruinkleuring van het broomgas verdween ogenblikkelijk als dit in contact kwam met het alkeen. Er is bovendien geen licht nodig en er komt ook geen gas vrij.



Indien de reactie met etheen zou worden uitgevoerd, bekomt men volgende stof.



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<sup>2</sup>.

---

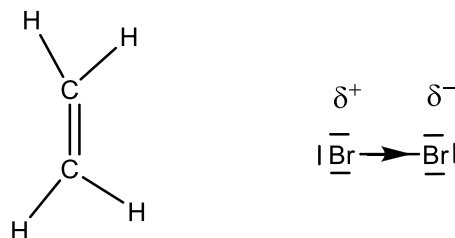
<sup>2</sup> Opgelet: indien vertrokken zou worden van een molecule met drievoudige binding, dan kan het eindproduct nog een dubbele binding bevatten, en dus nog steeds onverzadigd zijn.

## Het reactiemechanisme

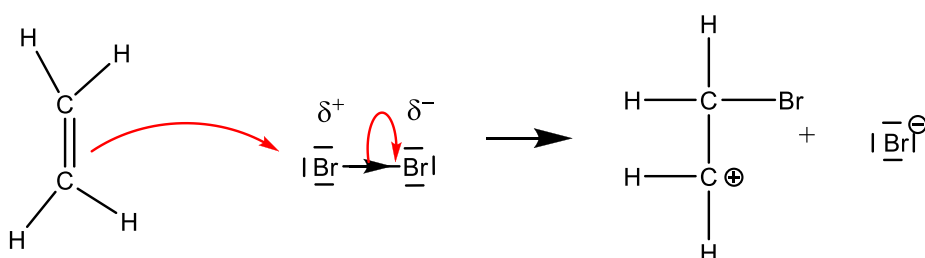
De meervoudige binding bestaat uit een sterke  $\sigma$ -binding (internucleair, zie vorige hoofdstukken) en een  $\pi$  binding, met beweeglijke elektronen die zich voornamelijk 'boven' en 'onder' de bindingsas bevinden. Deze elektronen bevinden zich verder van de kernen, waardoor ze gemakkelijker ter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

Aanvallende deeltjes op de meervoudige binding zullen deeltjes zijn met een elektronentekort. Dergelijke deeltjes zijn **elektrofiel** of een **lewiszuur**. Een lewiszuur is een deeltje dat een elektronenpaar kan accepteren. Een **lewisbase** of een **nucleofiel** is een elektronenpaardonor, of een deeltje dat een elektronenpaar ter beschikking kan stellen van een lewiszuur.

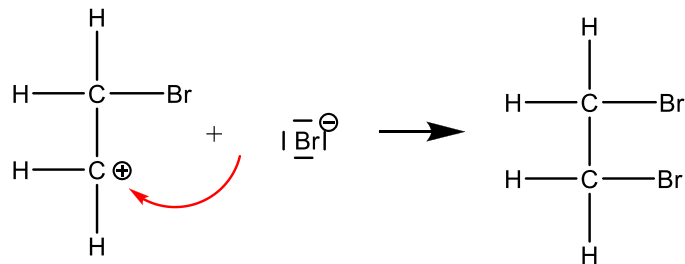
Hoewel een molecuule dibroom apolair is, wordt ze door de meervoudige binding gepolariseerd. Dit noemen we het **inductomeer** effect: polair worden onder invloed van de omgeving.



Het positief deelgeladen broomatoom wordt op zijn beurt aangetrokken door de  $\pi$ -elektronen, de bindingselektronen van de dibroommolecuule gaan over naar het negatief geladen broomatoom.



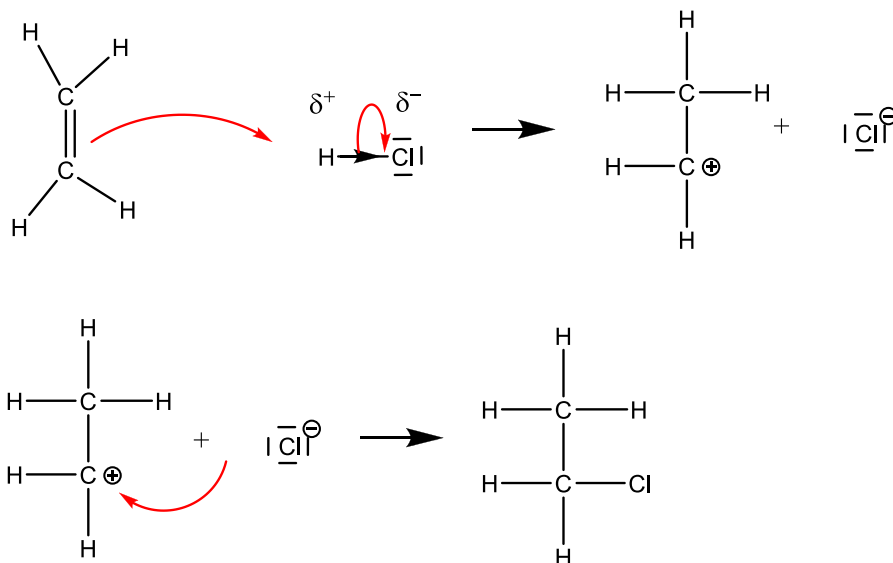
Het bromide-ion dat ontstaat valt vervolgens aan op het positief geladen C-atoom. 3



#### 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  $\pi$ -elektronen van het alkeen<sup>4</sup>. Het negatief halogenide-ion addeert vervolgens op het carbokation.



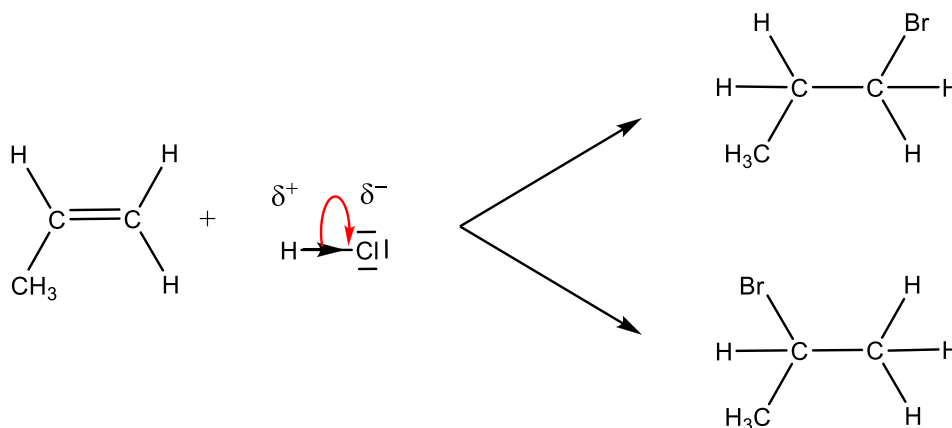
<sup>3</sup> In feite is dit niet helemaal correct. Het broom-atoom wordt door middel van de  $\pi$ -elektronen gebonden aan beide C-atomen van de meervoudige binding, en wordt daardoor zelf formeel positief geladen. Er ontstaat aldus een tijdelijke ringvormige structuur. Het bromide-ion nadert nu beide koolstofatomen van de andere zijde en bindt met een van de C-atomen, waardoor de ringstructuur verbroken wordt.

<sup>4</sup> Hier kan echter nooit een ringstructuur ontstaan omdat H geen vrije elektronen heeft.



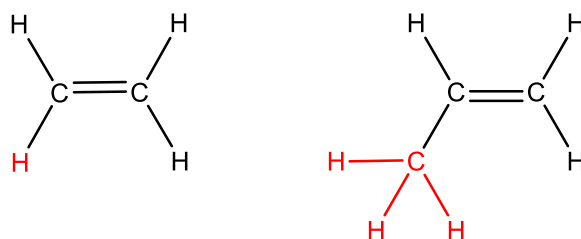
### 4.2.2.2. Additie op een asymmetrisch alkeen

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



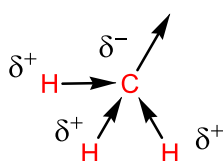
In de praktijk wordt enkel 2-broompropanaan gevormd.

Dit kan verklaard worden doordat propen (in tegenstelling tot etheen) zelf ietwat gepolariseerd is.



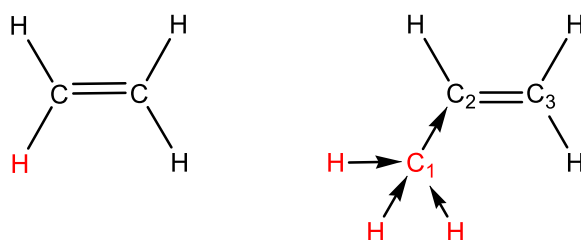
Propen heeft op een van de C-atomen in plaats van een waterstofatoom, een methylgroep.

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 ( $\pi$ - en  $\sigma$ -binding) in de richting van de volgende C ( $C_3$ ). De  $\pi$ -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.



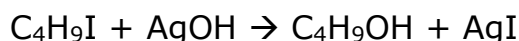
Dit principe staat bekend als de regel van **Markovnikov**: bij additie van HX op meervoudige gebonden C-atomen, komt het H-atoom terecht op het C-atoom dat met het grootste aantal H-atomen gebonden is.

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

## 5. Chemische eigenschappen van halogeenalkanen

### 5.1. Nucleofiele substitutiereacties

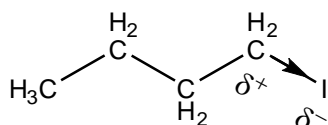
Demonstratieproef: I-butaan + AgOH<sup>5</sup>




---

<sup>5</sup> In feite gebruiken we een oplossing van AgNO<sub>3</sub> en NaOH

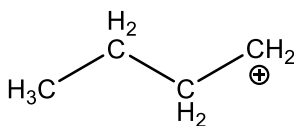
Halogeenalkanen ondergaan substitutiereacties: het halogeen kan vrij gemakkelijk vervangen worden door een ander deeltje. In bovenstaande reactie zal het halogeen van het halogeenalkaan vervangen worden door een OH-groep, zodat een alcohol ontstaat (hier butanol). Omdat het reagens dat aanvalt elektronenrijk is, wordt deze substitutiereactie een **nucleofiele substitutiereactie** genoemd. Het nucleofiel valt aan op het C-atoom dat het halogeenatoom draagt, en bijgevolg een partieel positieve deellading draagt.



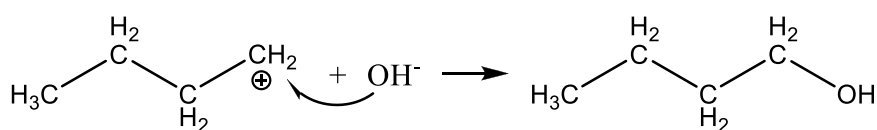
Deze nucleofiele substitutiereactie kan op twee manieren verlopen.

### 5.1.1. S<sub>N</sub>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 **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 dus 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*

$$v = k [C_4H_9I]$$

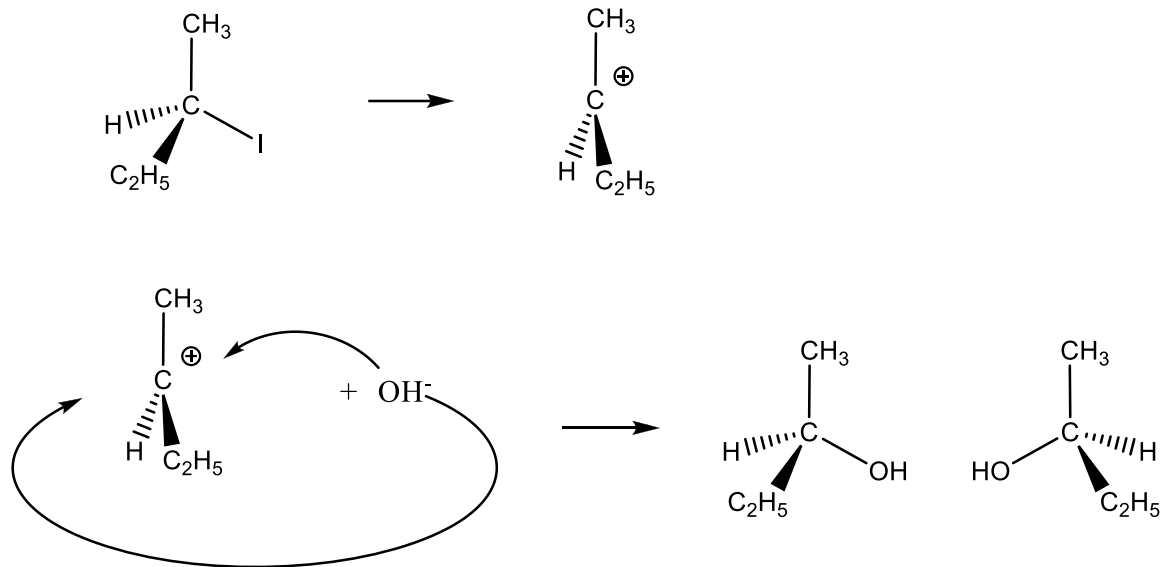
Omdat tijdens de snelheidsbepalende stap slechts één deeltje reageert (uiteenvalt), spreekt men van een **unimoleculaire** nucleofiele substitutie (SN<sub>1</sub>).

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

Het halogeendragende C-atoom is in dit voorbeeld sp<sup>3</sup>gehybridiseerd, en draagt vier verschillende groepen. Het is bijgevolg een chiraal (asymmetrisch) koolstofatoom. Wanneer het halogenuide-ion is afgesplitst, ontstaat een carbokation waar het positief geladen C-atoom een sp<sup>2</sup>-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<sup>6</sup>.

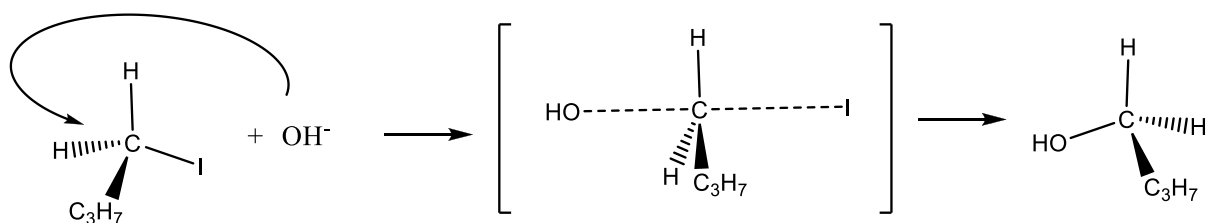
---

<sup>6</sup> Om enantiomeren te hebben moeten vier verschillende groepen op het C-atoom staan.



### 5.1.2. S<sub>N</sub>2 – bimoleculaire nucleofiele substitutie

Tijdens een bimoleculaire nucleofiele substitutie valt het nucleofiel aan én 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. Het verbreken van een bestaande binding en de vorming van een nieuwe binding gebeurt tegelijkertijd.



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 ( $S_N2$ ).

Hier ontstaan geen enantiomeren ! Tijdens het zogeheten intermediair complex (het overgangsstadium) ontstaat een  $dsp^3$ -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

Demonstratieproef: reactie tussen I-butaan, Br-butaan, Cl-butaan, 2 I-butaan en AgOH

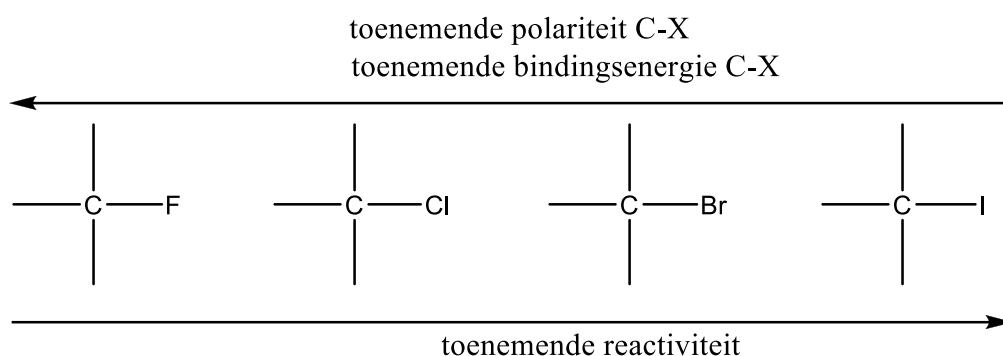
De snelheid van de nucleofiele substitutie is afhankelijk van de **structuur** van het halogeenalkaan, het **nucleofiel** en het **oplosmiddel** dat gebruikt wordt.

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

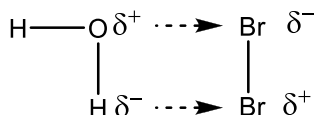
De reactiviteit van de halogeenalkanen is afhankelijk van de **polariteit** en de overeenstemmende **bindingsenergie** van de binding.

	Bindingsenergie in kJ/mol	$\Delta EN$
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.

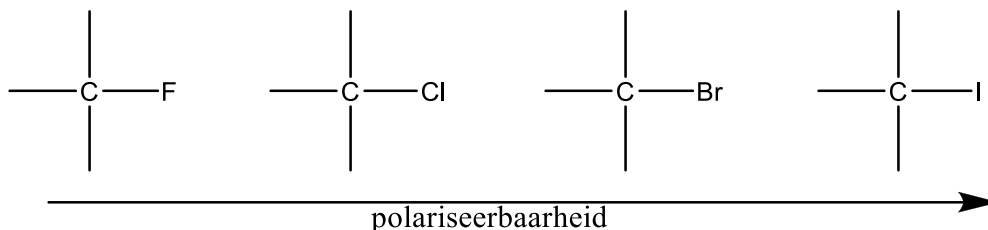


De verklaring moet worden gezocht bij het **inductomeer effect**, i.e. het polair worden onder invloed van de omgeving, of de **polariseerbaarheid van een binding**. De omgeving van een binding kan de polariteit van een binding versterken en een apolaire binding kan polair worden (cfr. elektrofile additie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



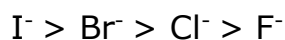
Niet alle bindingen zijn even polariseerbaar. Hoe verder de afstand van de elektronen tot de kern, hoe meer de elektronen door de omgeving worden beïnvloed. Elementen met grote atoomstralen, zijn bijgevolg beter

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 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





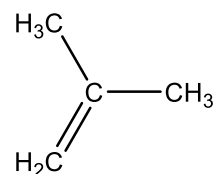
## 5.2. Eliminatiereacties

Leerlingenproef: reactie tussen 2-broom-2-methylpropan en het hydroxide-ion.

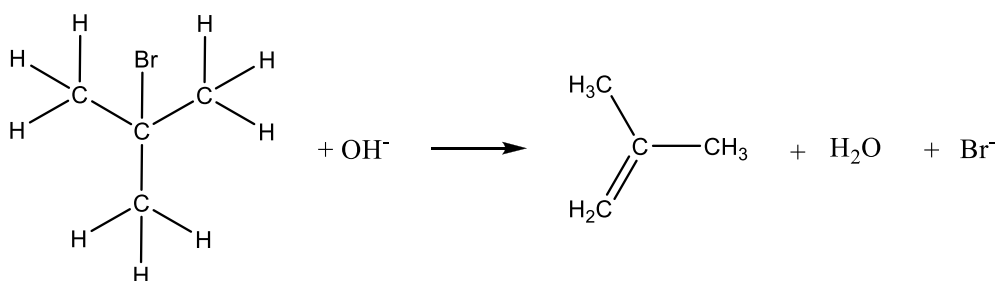
(5mL 2-broom-2-methyl-propan toevoegen aan een oplossing van ca. 10g KOH opgelost in 50mL ethanol, p. 119, verwarmen, gas laten borrelen doorheen KMnO<sub>4</sub>)

Tijdens de reactie ontstaat een gas dat de paarse KMnO<sub>4</sub>-oplossing doet verkleuren naar een bruine oplossing. De bruine stof die ontstaat is MnO<sub>2</sub>. De omzetting van KMnO<sub>4</sub> naar MnO<sub>2</sub> is een reductie (Mn: +VII → +IV).

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



Globale reactie:

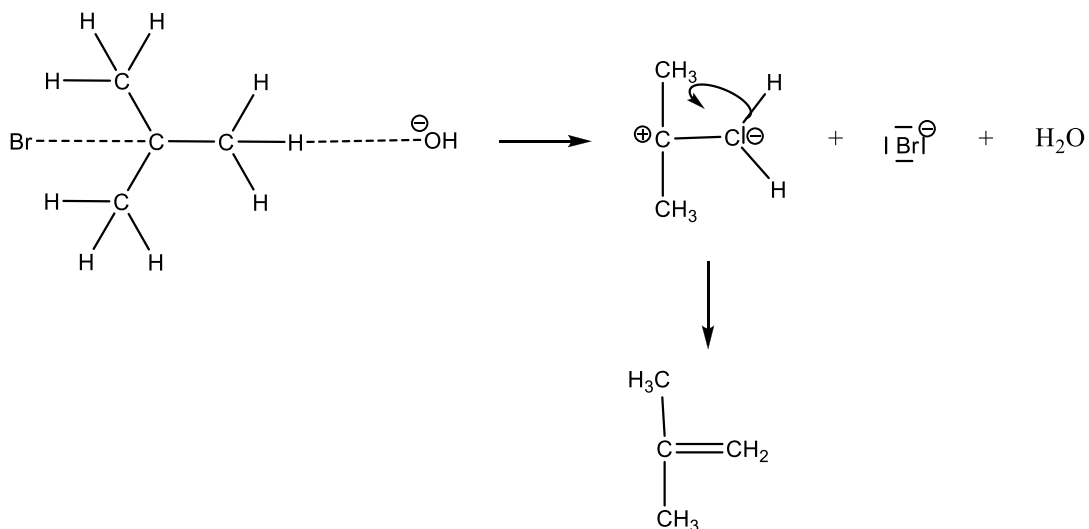


We zien dat uit het halogeenalkaan een waterstofatoom en het halogeen geëlimineerd werden. We spreken dan ook van een **eliminatiereactie**. Hierbij ontstaat een meervoudige/onverzadigde binding.

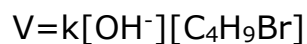
Het reactiemechanisme kan op 2 manieren verlopen.

### 5.2.1. Bimoleculaire eliminatiereactie (E<sub>2</sub>)

Bij een bimoleculaire eliminatiereactie reageren twee deeltjes tijdens de snelheidsbepalende stap. Het afsplitsen van het halogeenatoom als ion en het afsplitsen van een proton gebeurt tegelijkertijd.



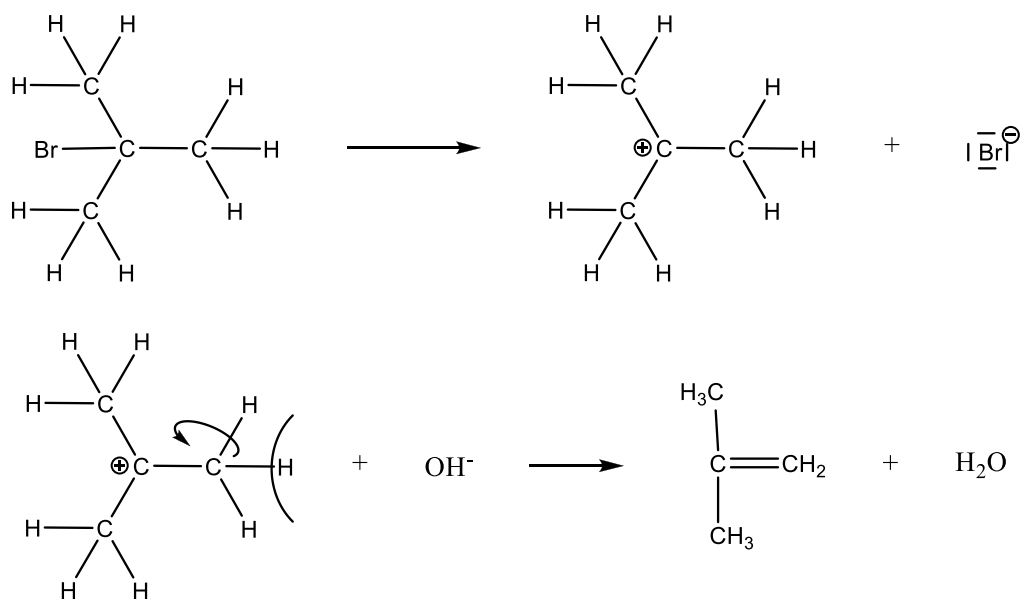
Hoger beschreven reactie gebeurt in één stap, die dan ook snelheidsbepalend is:



Omdat tijdens de snelheidsbepalende stap twee deeltjes reageren, spreekt men van een bimoleculaire eliminatiereactie (E<sub>2</sub>).

### 5.2.2. Unimoleculaire eliminatiereactie (E<sub>1</sub>)

Bij een unimoleculaire eliminatiereactie gebeurt het afsplitsen van het halogeenatoom (waarbij een ion ontstaat) en het afsplitsen van een proton op een buur-C-atoom 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. Omdat tijdens deze eerste, traagste stap een deeltje reageert, noemt men dit een unimoleculaire eliminatiereactie.

Of een reactie verloopt volgens een E1 dan wel een E2 wordt bepaald door dezelfde factoren die bepalen of een reactie verloopt volgens een  $\text{S}_{\text{N}}1$  of een  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

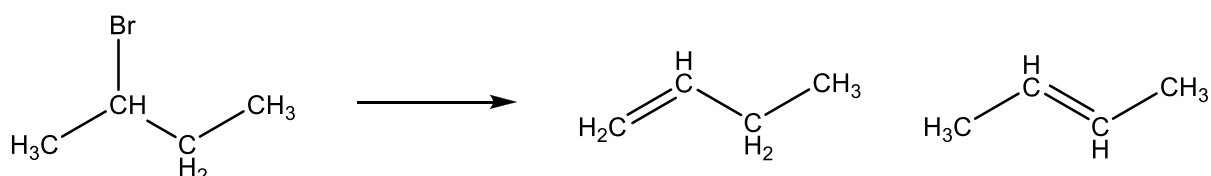
Toch zijn er een aantal verschillen met de nucleofiele substitutie. Zowel het E1 als het  $\text{S}_{\text{N}}1$ -mechanisme hebben de gemeenschappelijke snelheidsbepalende stap: de vorming van het carbokation. Tertiaire halogeenalkanen reageren daarom sneller dan secundaire, die op hun beurt sneller reageren dan primaire halogeenalkanen. Polair oplosmiddelen bevorderen een E1 reactie.

De sterische hinder die belangrijk is bij een  $\text{S}_{\text{N}}2$ , 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 eliminatiereacties kunnen vaak twee verschillende producten ontstaan:



Beide producten ontstaan niet in gelijke hoeveelheden. De deprotonering (afsplitsing van een proton) gebeurt in hoofdzaak op het koolstofatoom dat met het kleinste aantal waterstofatomen gebonden is. Zo ontstaat vooral het meest gesubstitueerde alkeen van de twee mogelijkheden.

### 5.2.4. Competitie tussen eliminatie en substitutie

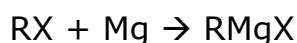
Wanneer we de uitgangsstoffen van de eliminatie- en substitutiereactie bekijken, stellen we vast dat deze dezelfde zijn. Eliminatiereacties en substitutiereacties zullen daarom ook naast elkaar plaatsvinden. Na afloop van de reactie zal het mengsel zowel een alkeen als een substitutieproduct (hier alcohol) bevatten.

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

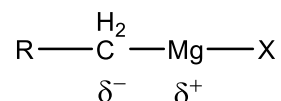
Eerder zwakke nucleofielen zullen vooral leiden tot substitutiereacties, sterke nucleofielen leiden vooral tot eliminatiereacties. Bij hogere temperaturen en in zwak polaire oplosmiddelen worden eliminatiereacties bevorderd.

### 5.3. Grignardreagentia

Halogeenalkanen kunnen in watervrij milieu (i.e. meestal een droge etherige oplossing) reageren met magnesium tot de zogenaamde Grignardreagentia. Elk spootje water zorgt voor een reactie tussen Mg en water, waardoor het Grignardreagens niet wordt gevormd.



Grignardreagentia behoren tot de groep van de organomagnesiumhalogeniden. In deze reagentia is het koolstofatoom partieel negatief geladen (in halogeenalkanen en andere organische verbindingen is het C-atoom steeds partieel positief geladen). De C-Mg binding bezit bovendien een behoorlijk (34%) ionkarakter, waarbij het C-atoom negatief is geladen.



Dit (partieel) negatief geladen C-atoom kan nu als nucleofiel optreden. Deze reagentia zijn belangrijk voor de organische synthese (meer bepaald voor ketenverlenging) (bijv. aanval op een carbokation).