

Inhoud

| | | |
|-----|---|----|
| 1. | Vooraf | 2 |
| 2. | Vorming van reactieproducten..... | 3 |
| 3. | Elektrofiel en nucleofiel | 3 |
| 4. | Polariteit van een covalente binding | 3 |
| 5. | Verbreken van bindingen | 3 |
| 6. | Inductief effect..... | 4 |
| 7. | Stabiliteit van het carboniumion en het radicaal..... | 4 |
| 8. | Nucleofiele substitutiereacties | 4 |
| 7.1 | Nucleofiele substitutiereacties van de tweede orde: S_N2 | 4 |
| 7.2 | Nucleofiele substitutiereacties van de eerste orde: S_N1 | 5 |
| 7.3 | Invloed op de reactiesnelheid bij S_N -reacties van de vertrekkende groep (leaving group) en het nucleofiele karakter van het nucleofiel..... | 6 |
| 7.4 | De invloed van oplosmiddelen op S_N -reacties | 6 |
| 9. | Eliminatiereacties | 7 |
| 10. | Overzicht nucleofiele substitutiereacties..... | 10 |
| 11. | Overzicht eliminaties volgens E1- en E2-mechanisme | 11 |

1. Vooraf

Dit dictaat geeft een uitbreiding van de substitutie- en eliminatiereacties bij halogeenalkanen. Het behoort niet tot de examenstof van het VWO maar is bedoeld voor degene die zich hierin wat verder wil verdiepen.

2. Vorming van reactieproducten

| | |
|--|---|
| éénstapsreactie = reactie van de 2 ^e orde | meerstapsreactie = reactie van de 1 ^e orde |
| vorming verloopt via een overgangstoestand | vorming verloopt via één of meer tussenproducten |

3. Elektroofiel en nucleofiel

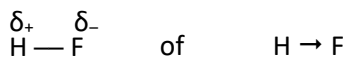
Een elektrofiel (Lewis zuur) is een “elektronen zoekend” deeltje (heeft elektronen tekort in relatie tot de edelgasconfiguratie) en gaat een binding aan met een elektronenpaar onder vorming van een polaire binding. Voorbeelden: H⁺, Br⁺, NO₂⁺.

Een nucleofiel (Lewis base) is een “kern zoekend” deeltje (heeft een vrij elektronenpaar) levert een elektronenpaar voor een polaire binding. Voorbeelden: OH⁻, CN⁻, Cl⁻, NH₃, H₂O.

4. Polariteit van een covalente binding

De elektronegativiteit is een grootte die aangeeft in welke mate een atoom het bindend elektronenpaar naar zich toetrekt.

Vallen de zwaartepunten van de negatieve en positieve lading van een binding niet samen (elementen met een verschillende elektronegativiteit), dan is de binding *polair*; er treedt ladingscheiding op (polarisatie). Voorbeeld H—xx—F, het bindend elektronenpaar (voorgesteld door xx) is verschoven in de richting van het element met de grootste elektronegativiteit. Dit kan als volgt worden weergegeven.



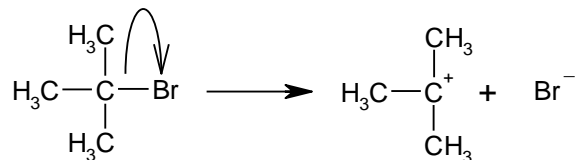
Het dipoolmoment van een binding is een vector:

$$\vec{\mu} = Q \cdot l \quad (\text{lading} \times \text{afstand})$$

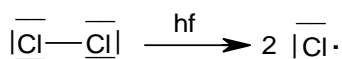
De polariteit van een molecuul wordt uitgedrukt in het dipoolmoment dat de vectoriële som is van alle dipoolmomenten.

5. Verbreken van bindingen

Heterolyse is het splitsen in ionen (vooral in polaire oplosmiddelen door solvatatie (= omhullen met oplosmiddelmoleculen op grond van dipool-dipool wisselwerkingen)). Voorbeeld:



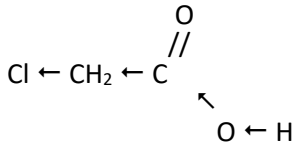
Homolyse is splitsen in radicalen (in de gasfase en soms in apolaire oplosmiddelen. Voorbeeld:



(Radicalen zijn zeer reactief; ze bezitten immers geen edelgasconfiguratie.)

6. Inductief effect

Het inductief effect is de elektronen zuigende (– I-effect) of stuwende werking (+ I-effect) die een atoom of groep heeft ten opzichte van een waterstofatoom en wordt veroorzaakt door elektronegativiteitsverschillen. Het wordt aangegeven met pijlen als bindende elektronenparen. Voorbeeld:

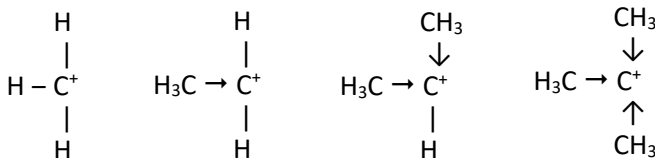


Voorbeelden met een + I-effect zijn alkylgroepen.

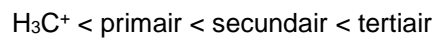
Voorbeelden met een – I-effect zijn halogenen, – NO₂, – C≡N, – OH

7. Stabiliteit van het carboniumion en het radicaal

De kans dat tijdens een reactie als intermediair een carboniumion wordt gevormd, is het grootst als het elektronentekort (elektronendeficiëntie) door elektronen stuwende effecten (+ I-effect) ten dele kan worden gecompenseerd.



Rangschikking in volgorde van toenemende stabiliteit (= kans op het ontstaan ervan):



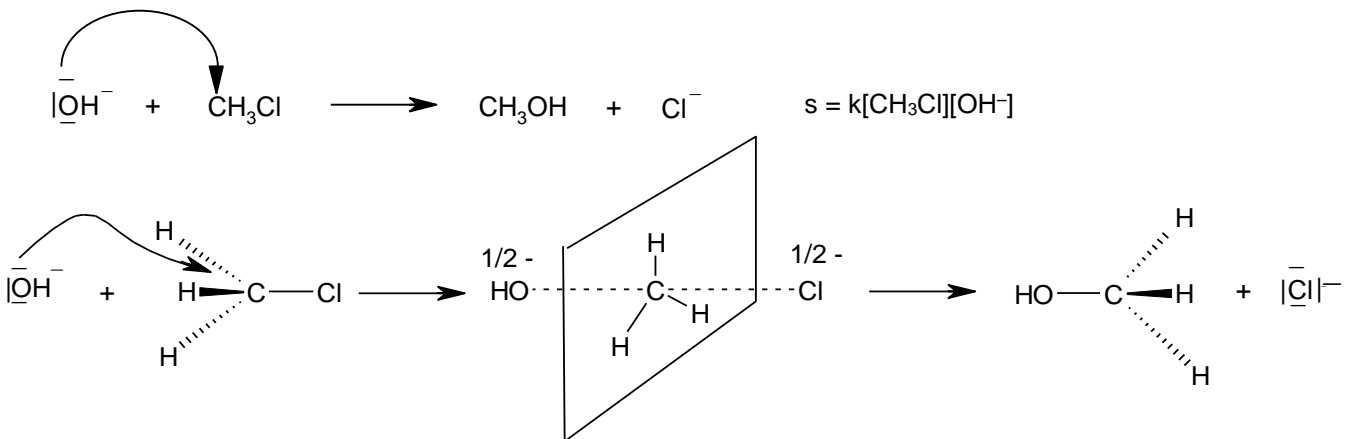
Voor de stabiliteit van radicalen geldt precies dezelfde redenering, immers radicalen hebben ook een elektronen tekort.

8. Nucleofiele substitutiereacties

7.1 Nucleofiele substitutiereacties van de tweede orde: S_N2

S = substitutie, N = nucleofiel en 2 = tweede orde.

Dit zijn reacties waarbij de reactiesnelheid afhankelijk is van de concentraties van de twee (2^e orde) met elkaar reagerende deeltjes. Bij dit type reacties is sprake van een overgangstoestand (éénstapsreactie, zie ook punt 1). Voorbeeld:



Na de reactie zijn de H-bindingen omgeklapt (inversie).

Het S_N2 -mechanisme is een proces waarvoor geen hoge activeringsenergie nodig is. Het verbreken van een binding (dat energie kost) en het vormen van een nieuwe binding (dat energie levert) verlopen min of meer synchroon.

Het S_N2 -mechanisme is erg waarschijnlijk voor reacties waarbij het omklappen van de bindingen weinig energie kost en het naderend nucleofiel niet wordt gehinderd door grote groepen. Dit zal in het algemeen het geval zijn bij een leaving group aan een primair C-atoom, omdat dan aan twee van de drie overige bindingen het kleine en lichte H-atoom aanwezig is.

De reactie van OH^- met bijvoorbeeld chloorethaan verloopt aanzienlijk langzamer dan bovenstaande reactie vanwege sterische hindering. In een S_N2 -reactie van Chloorethaan met OH^- wordt de nadering van het C-atoom (waaraan het Cl-atoom is gebonden) bemoeilijkt door de aanwezigheid van een relatief grote CH_3 -groep, die als het ware "in de weg zit". Hieruit kan de volgende rangschikking van koolstofverbindingen in volgorde van toenemende reactiviteit worden opgesteld:

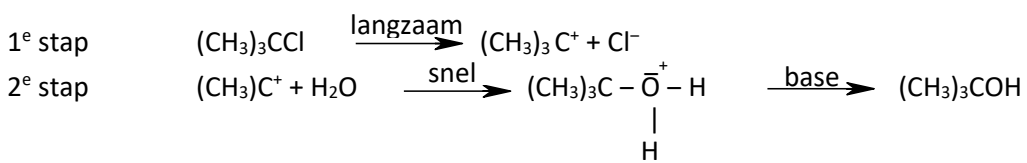


7.2 Nucleofiele substitutiereacties van de eerste orde: S_N1

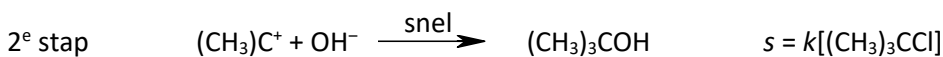
S = substitutie, N = nucleofiel en 1 = eerste orde.

Dit zijn reacties waarbij de reactiesnelheid uitsluitend afhankelijk is van de concentratie van één stof, de uitgangsstof, het substraat (1^e orde).

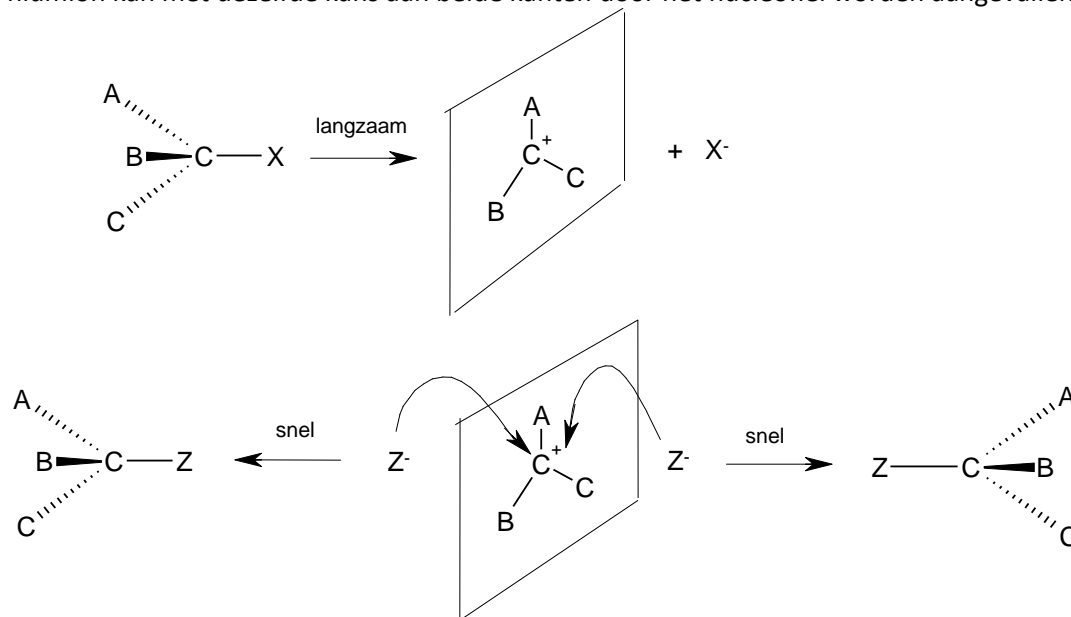
Bij dit type reacties ontstaan intermediairs (meerstapsreacties; zie ook punt 1). Voorbeeld:



of (indien de oplossing OH^- bevat):

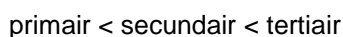


De eerste stap is de snelheidsbepalende stap. Ieder gevormd carboniumion reageert onmiddellijk met een H_2O -molecuul (of OH^- -ion). Van sterische hindering is bij dit soort reacties geen sprake; er is een ion afgesplitst waardoor er zelfs meer ruimte is gekomen. Naast inversie (omklappen van de bindingen) treedt, uitgaande van een optisch actieve verbinding, racemisatie op. Het in de eerste stap ontstane carboniumion kan met dezelfde kans aan beide kanten door het nucleofiel worden aangevallen:



Een dergelijk proces kost veel energie. Immers het verbreken van een binding kost energie en er is nog geen compensatie voor, omdat er nog geen nieuwe binding is gevormd.

Het S_N1-mechanisme zal dan ook alleen maar optreden als er op een andere manier energiecompensatie optreedt. Mogelijkheden zijn solvatatie (zie punt 7.4) van de ontstane ionen, stabilisatie van het carboniumion (zie 6 punt en 8) door middel van elektronen stuwende effecten die doorgegeven worden via de enkele bindingen (inductieve effecten) en geconjugeerde dubbele bindingen (mesomere effecten). Gezien de stabiliteit van de carboniumionen die als intermediair optreden kan de volgende rangschikking van koolstofverbindingen in volgorde van toenemende reactiviteit worden opgesteld:

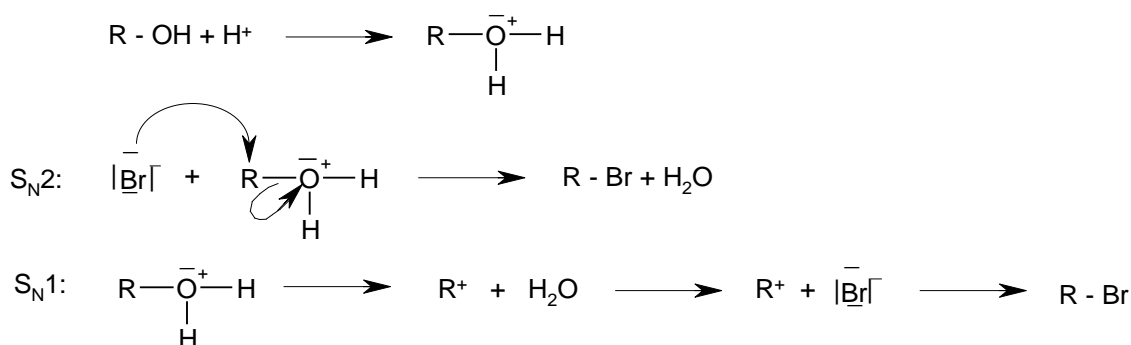


7.3 Invloed op de reactiesnelheid bij S_N-reacties van de vertrekkende groep (leaving group) en het nucleofiele karakter van het nucleofiel

Bij de halogeenalkanen is het I⁻-ion de beste leaver. Van de halogenide ionen is het I⁻-ion het beste nucleofiel. De verklaring berust in beide gevallen op de vervormbaarheid van de grote elektronenwolk van het I⁻-ion en de bindingssterkte van C – X. (De elektronenwolk van I of I⁻-ion wordt gemakkelijk door een positieve lading aangezogen.)

De volgende rangschikking van halogeenalkanen in volgorde van toenemende reactiviteit kan aan de hand van de bindingssterkte C – X worden opgesteld: RI > RBr > RCl > RF.

De OH-groep is een slechte leaver, maar door protonering ontstaat een betere leaver. Men spreekt van zuur gekatalyseerde reacties. Voorbeelden:



Een sterker nucleofiel verhoogt de reactiesnelheid wanneer het een S_N2-reactie betreft, maar heeft geen invloed op S_N1-reacties omdat de reactie van het nucleofiel met het carboniumion niet de snelheidsbepalende stap is.

Een nucleofiel is een Lewis-base (levert een elektronenpaar voor een polair covalente binding) maar ook een “gewone” base (Brønsted-base), want in de reactie: Nu⁻ + H₃O⁺ ⇌ HNu + H₂O reageert het nucleofiel als een base. (Het nucleofiel neemt een proton op waarbij het een vrij elektronenpaar deelt met een proton onder vorming van een polaire binding.)

Een toenemend nucleofiel karakter (grotere reactiesnelheid) valt bij de halogeniden samen met een afnemende basesterkte en in het geval dat een – O⁻ het aanvallende atoom is met toenemende basesterkte.

7.4 De invloed van oplosmiddelen op S_N-reacties

Zowel substraat als nucleofiel moeten in het oplosmiddel oplossen.

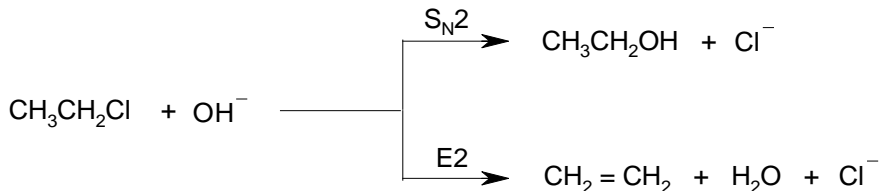
Veel gebruikte oplosmiddelen zijn: aceton (propanon), een mengsel van aceton en water, ethanol en een mengsel van ethanol en water.

Solvolyse reacties, die met name optreden bij S_N1-reacties, zijn reacties waarbij het oplosmiddel tevens het nucleofiele reagens is. De heterolytische dissociatie vindt het beste plaats in een zo polair mogelijk oplosmiddel (de polaire oplosmiddelmoleculen trekken de leaving group als het ware de oplossing in (solvatatie), dikwijls ook onder vorming van waterstofbruggen).

Bij S_N2 -reacties moet het oplosmiddel zo zwak mogelijk solvaterend zijn (anders blijven de reactanten te sterk omhuld door oplosmiddelmoleculen). In het algemeen zal een matig polair oplosmiddel moeten worden gebruikt in verband met de oplosbaarheid van de reactanten.

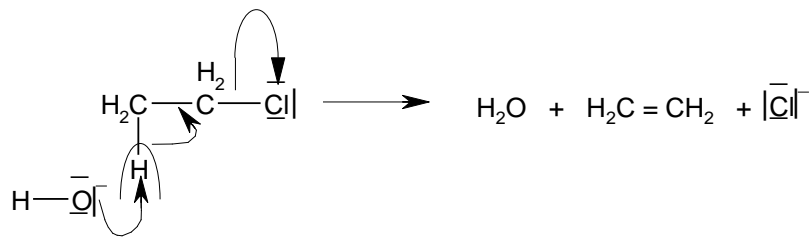
9. Eliminatiereacties

De meeste nucleofielen zijn tegelijkertijd base, zodat ook een H^+ verwijderd kan worden waardoor eliminatiereacties ontstaan. Eliminaties en nucleofiele substituties vinden zodoende tegelijkertijd plaats:



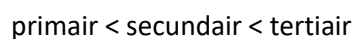
Merk op dat eliminatie het omgekeerde proces is van additie aan een alkeen.

E2-mechanisme:

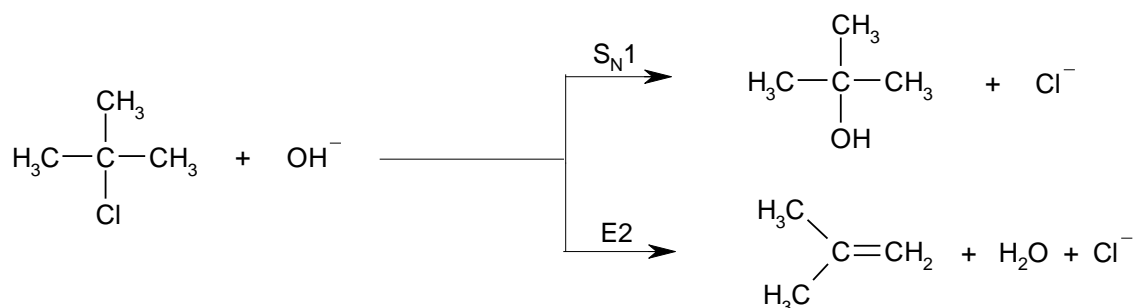


Bij een E2-reactie zijn drie elektronenparen betrokken; bij een S_N2 -reactie twee. Hieruit volgt dat de activeringsenergie voor een E2-reactie groter is dan van een S_N2 -reactie. Gevolg is dat bij lagere temperaturen de S_N2 -reactie de overhand heeft. Bij hogere temperaturen ($> 100^\circ C$) wordt het alkeen hoofdproduct en het alkanol bijproduct.

Rangschikking van verbindingen in volgorde van opklimmende reactiviteit in een E2-reactie is afhankelijk van de alkenen die kunnen ontstaan. De regel van Saytseff stelt dat als er verschillende alkenen kunnen worden gevormd, dan zal dat alkeen hoofdproduct zijn waarbij er zich aan weerszijden van de dubbele binding zoveel mogelijk alkylgroepen bevinden, dus:



Dit is in tegenstelling tot S_N2 -reacties. Dus bijvoorbeeld:

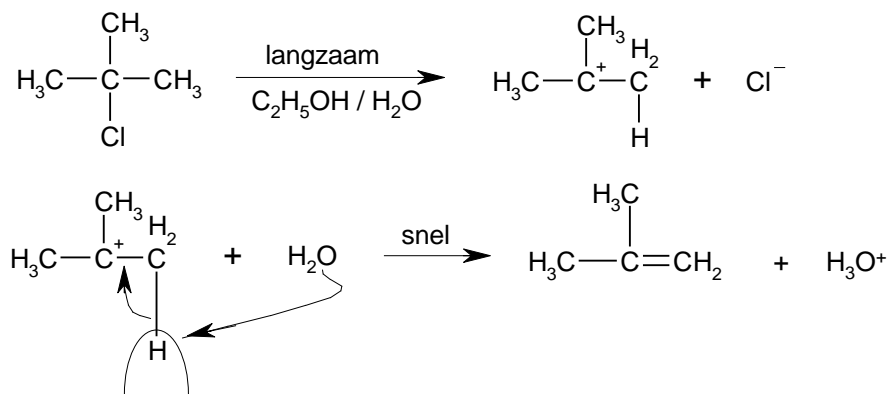
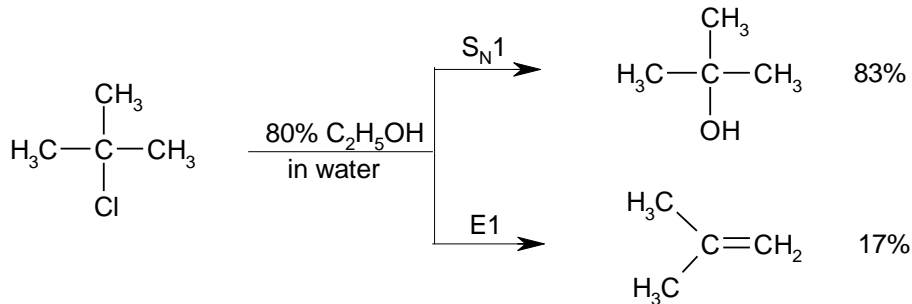


In aanwezigheid van een sterke base (bijvoorbeeld CH_3O^- , OH^-) verlopen alle eliminaties via het E2-mechanisme.

Tertiaire halogeenualkanen zullen via het E1-mechanisme elimineren, mits de base zwak is. In het geval van een sterke base krijgt een tertiair $R-X$ ($X = \text{halogeen}$) geen kans om X^- af te staan (is een langzame reactie), maar zal veel vlotter via E2 een proton kwijtraken aan de sterke base.

Vele secundaire en tertiaire halogeenualkanen ondergaan in zuur of neutraal milieu zowel E1- als S_N1 -reacties. In polaire oplosmiddelen is de E1-reactie in het voordeel ten opzichte van de E2-reactie. Immers, net

zoals bij S_N1 -reacties, is de heterolytische dissociatie de eerste stap die het beste verloopt in een zo polair mogelijk oplosmiddel vanwege de dipoolkrachten die er bestaan tussen het gevormde carboniumion en watermoleculen en tussen de ionogene leaving groep en watermoleculen. Voorbeeld:

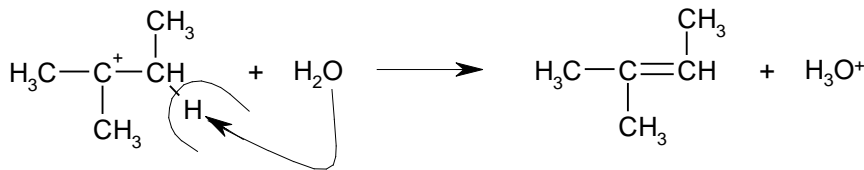
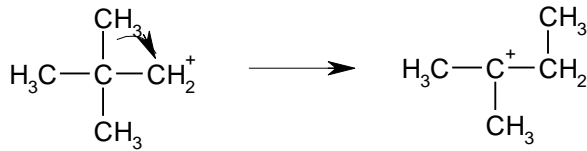
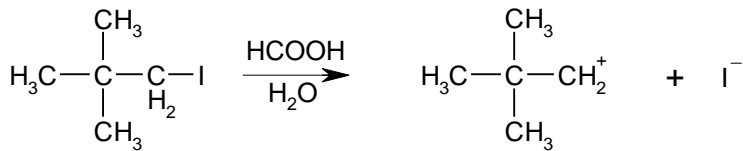


Rangschikking van verbindingen naar opklimmende reactiviteit in E1-reacties:

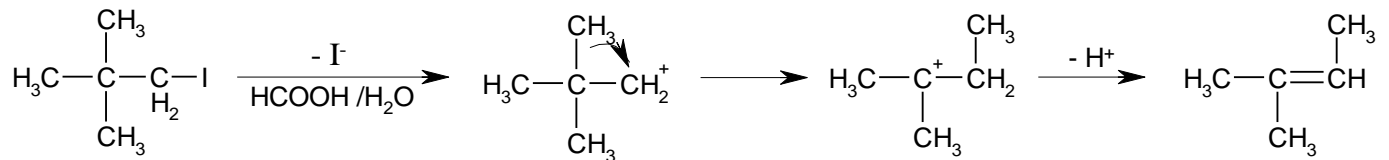
primair < secundair < tertiair

Bestaat de mogelijkheid verschillende alkenen te vormen, dan zal dat alkeen hoofdproduct zijn waarbij er zich aan weerszijden van de dubbele binding zoveel mogelijk alkylgroepen bevinden. (Meeste elektronenstuwung geeft grootste stabilisatie.)

Bij zowel E1- als S_N1 -reacties kan het gevormde carboniumion overgaan in een stabielere carboniumion doordat een CH_3 -groep of een H-atoom van een C-atoom dat grenst aan het C^+ -atoom zich (samen met het bindende elektronenpaar) naar het positief geladen atoom verplaatst (H-shift en CH_3 -shift). Voorbeeld:



In reactieschema:

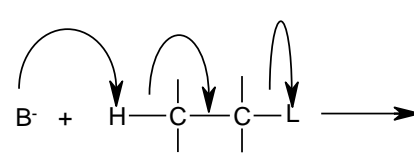
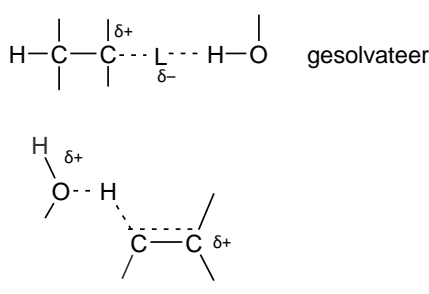
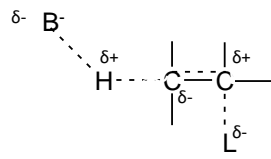


Aangezien 2,2-dimethyl-joodpropan een primair halogeenalkaan is, zou je hier als intermediair geen carboniumion verwachten, maar veeleer een substitutiereactie volgens het S_N2-mechanisme. Dat dit niet gebeurt komt doordat er grote sterische hindering is, de reactieomstandigheden niet ideaal zijn (water is immers een polair oplosmiddel met sterk solvaterende eigenschappen), het I⁻-ion een goede leaver is en de stabiliteit van het carboniumion wordt vergroot door de methylshift (tertiair is stabiel dan primair). Zodoende vindt er in dit milieu een eliminatie plaats via het E1-mechanisme.

10. Overzicht nucleofiele substitutiereacties

| | S _N 1 | S _N 2 |
|------------------------------------|---|---|
| Stappen | <p>Twee: (1) $RX \xrightarrow{\text{langzaam}} R^+ + X^-$ (2) $R^+ + Nu^- \xrightarrow{\text{snel}} RNu$ of $R^+ + Nu^- \longrightarrow RNu^+$</p> | <p>Een: $RX + Nu^- \longrightarrow RNu + X^-$ of $RX + Nu^- \longrightarrow RNu + X^-$</p> |
| Reactiesnelheid | = k[RX] (1 ^e orde) | = k[RX][Nu ⁻] (2 ^e orde) |
| Overgangstoestand of langzame stap | $\begin{array}{c} \\ C^{\delta+} \cdots X^{\delta-} \\ / \backslash \end{array}$ | $\begin{array}{c} \delta- \quad \delta- \\ Nu \cdots C \cdots X \\ \\ \text{(met } Nu^-) \end{array}$ |
| Stereochemie | Inversie en racemisatie | Inversie |
| Reactiviteit | <p>tert > sec > prim Stabiliteit van R⁺</p> <p>RI > RBr > RCl > RF Reactiesnelheid neemt toe in polaire oplosmiddelen</p> | <p>prim > sec > tert Sterische hindering door R-groep RI > RBr > RCl > RF Met Nu⁻ in een polair oplosmiddel, dat niet protolyseert, (bijv. een alkanol) neemt de reactiesnelheid toe.</p> |
| Effect van het nucleofiel | R ⁺ reageert beter met nucleofiele oplosmiddelen (solvolyse) dan met Nu ⁻ in oplossing. | <p>De reactiesnelheid hangt af van de sterkte van het nucleofiel:</p> <p>(1) I⁻ > Br⁻ > Cl⁻; RS⁻ > RO⁻. (Toenemende reactiesnelheid valt hier samen met afnemende basesterkte van de halogeniden.)</p> <p>(2) C₂H₅O⁻ > CH₃COO⁻ > NO₃⁻. (In het geval het aanvallende atoom een -O⁻ is valt toename van reactiesnelheid samen met toenemende basesterkte.)</p> |
| Katalysatoren | Ag ⁺ , AlCl ₃ , ZnCl ₂ | Geen |
| Concurrerende reactie | Eliminatie en alkyl- of hydrideshift (omlegging) | Eliminatie, in het bijzonder met tertiaire RX in aanwezigheid van een sterke Brønsted base en een niet te polair oplosmiddel (bijv. C ₂ H ₅ OH). |

11. Overzicht eliminaties volgens E1- en E2-mechanisme

| | E1 | E2 | |
|--------------------|---|---|---|
| Stappen | <p>Twee: (1)</p> $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{L} \xrightarrow{\text{langzaam}} \text{H}-\text{C}-\text{C}^+ + \text{L}^-$ <p>(2)</p> $\text{H}-\text{C}-\text{C}^+ \xrightarrow[-\text{H}^+]{\text{snel}} \text{C}=\text{C}$ | <p>Eén:</p>  $\text{B}^- + \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{L} \longrightarrow$ $\text{BH} + \text{C}=\text{C} + \text{L}^-$ | |
| Overgangstoestand |  <p>gesolvateerd</p> |  | |
| Reactiesnelheid | <p>1^e orde $s = k[\text{RL}]$ Ionisatie bepaalt s Unimoleculair</p> | <p>2^e orde $s = k[\text{RL}][\text{B}^-]$ Bimoleculair</p> | |
| Stereochemie | Niet stereospecifiek | <p><i>anti</i> eliminatie (de twee substituenten die geëlimineerd worden zitten aan verschillende zijde van het molecuul) en <i>syn</i> (substituenten zitten aan de zelfde zijde) als <i>anti</i> niet mogelijk is</p> | |
| Reactiviteit | <p>- Structuur van R - Bepalende factor - Eigenschappen uittredende groep</p> | <p>tert > sec > prim Stabiliteit van R^+ zwakke base $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$</p> | <p>tert > sec > prim Stabiliteit van alkenen (Saytzeff regel)</p> |
| Omleggingen | komen voor | Geen | |
| Afstaan van H | Geen effect | Des te "zuurder" het H-atoom, des te reactiever | |
| Effect van de base | <p>- Sterkte - Concentratie</p> | <p>Zwak Laag</p> | <p>Sterk Hoog</p> |