

# THEORETISCHE ORGANISCHE CHEMIE

DOOR

IR. A. P. M. EKER

NAAR HET COLLEGE VAN

PROF. DR. IR. B. F. WEPSTER



1266 3040

DELFTSCHE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ N.V. - DELFT - 1965

1266

THEORETISCHE ORGANISCHE CHEMIE

INSTITUUT VOOR ONDERWIJS ONTWERP



HANDLEIDINGEN BIJ HET ONDERWIJS AAN DE TECHNISCHE  
HOOGESCHOOL TE DELFT — ONDER REDACTIE VAN DE  
VERENIGING VOOR STUDIE- EN STUDENTENBELANGEN, DELFT

# THEORETISCHE ORGANISCHE CHEMIE

DOOR

IR. A. P. M. EKER

NAAR HET COLLEGE VAN  
PROF. DR. IR. B. M. WEPSTER

1266-3040



## INHOUDSOPGAVE

Voorwoord		3
Hoofdstuk 1	Enige fysische grondslagen	5
	Toepassing op waterstofachtige atomen	6
	Het $H_2^+$ -ion	10
	Het $H_2$ -molekuul	13
	Gerichte binding en hybridisatie	15
	Meervoudige binding	18
	Gekonjugeerde systemen	19
	Molekuulbouw	20
Hoofdstuk 2	Dipoolmomenten en bindingstheorie	24
	Dipoolmomenten	24
	Theorie van Lewis. Elektronenpaar en oktetregel	27
	Molekuulformules	28
	Toepassing van Lewis - Langmuir structuren	29
	Elektronensextetten en -septetten	33
	Molekelen in reactie	35
Hoofdstuk 3	Induktieve effecten	36
	Enige opmerkingen betreffende het inductief effect	37
	Vergelijking van inductieve effecten	38
	Vergelijking van I-effecten van diverse groepen	43
	Theorie van het I-effect	44
	Het inductomeer effect	45
	Het direct of field effect	45
Hoofdstuk 4	Konjugatieve effecten	47
	Het elektromeer effect in onverzadigde systemen	47
	Gekonjugeerde systemen van dubbele bindingen	49
	Vergelijking van het E-effect van diverse groepen	51
	Het mesomeer effect	52
	Het hyperkonjugatief effect	53
	Tautomerie	53
Hoofdstuk 5	Mesomerie en de aromatische ring	56
	Stabilisatie ten gevolge van mesomerie	59
	Mesomerie en dipoolmomenten	61
	Mesomerie en elektronenspektra	62
	Mesomerie en $pK_a$ -waarden	64
	Valentie-afstanden en mesomerie	66
Hoofdstuk 6	Molekelen in reactie	68
	De botsingstheorie	68
	Transition state-theorie	69
	Thermodynamica van chemische reacties	72
	Aktiveringsentropie en aktiveringsvolume	74

Hoofdstuk 7	Nucleofiele substitutie aan het verzadigde koolstofatoom	78
	Alifatische nucleofiele substituties	79
	SN 1 - mechanisme	79
	SN 2 - mechanisme	80
	Invloed van het reagens	82
	Invloed van het oplosmiddel	83
Hoofdstuk 8	Eliminatiereacties	87
	E 2 - mechanisme	87
	E 1 - mechanisme	88
	Invloed van het reagens	89
	Struktuur van het gevormde alkeen	90
	$\alpha$ - eliminatie	91
Hoofdstuk 9	Additiereacties	92
	Additie aan de $>C = C <$ - binding	92
	Additie aan de $>C = O$ - binding	93
Hoofdstuk 10	Aromatische substituties	99
	Elektrofiele substituties	99
	Invloed van substituenten	101
	Kombinatie van effecten	105
	De NHAc - groep	107
	Sterische hindering bij substitutie op de o-plaats	
	De o/p - verhouding	108
	Invloed van reactieomstandigheden	109
	Elektrofiele substitutie van di-gesubstitueerde benzeenderivaten	109
	Nucleofiele aromatische substitutie	110
	SN 1 - mechanisme	110
	SN 2 - mechanisme	111
	Substitutie van waterstof	112
Hoofdstuk 11	Radicaalreacties	113
	Vorming aan radicalen	114
	Detektie en identifikatie van radicalen	115
	Ketenreacties	116
Appendix	De Hammettvergelijking	118
Index		125

## TEN GELEIDE

Op verzoek van de V.S.S.D. heeft de Heer A.P.M. Eker het kolle-ge theoretische organische chemie verwerkt en bewerkt tot het de vorm van deze handleiding heeft gekregen.

Er is voor mij geen twijfel dat gebruik van dit dictaat bij de voorbereiding op het tentamen een besparing van tientallen uren zal kunnen leveren. Verstandige bestudering zal waarschijnlijk zelfs in een voor U en voor mij plezierige verhoging van begrip voor de stof resulteren.

Mijn beste wensen vergezellen dit dictaat.

Prof. dr. ir. B. M. Wepster.

## VOORWOORD

Deze handleiding is op verzoek van de V.S.S.D. samengesteld. Hoewel het aanvankelijk in de bedoeling lag een kollegeleidraad te doen verschijnen, bleek al spoedig dat dit voor het kollege theoretische organische chemie niet mogelijk was en werd de vorm van een kollegehandleiding gekozen.

Getracht is de gemiddelde kollegestof samen te vatten en te verwerken. Daar een kollege vaak voor een deel improvisatie is, zal deze handleiding het op het kollege gebrachte nooit volledig kunnen dekken. Anderzijds zijn enkele onderwerpen wat uitvoeriger behandeld, met name in de hoofdstukken 1 en 6, hetgeen naar ik hoop de duidelijkheid ten goede zal komen.

Een kollegehandleiding mag nooit als een vervanging van een gesproken kollege worden gezien, maar slechts als een hulpmiddel.

Veel dank ben ik verschuldigd aan Prof. dr. ir. B. M. Wepster voor de prettige medewerking en zijn waardevolle suggesties en opmerkingen. De tekeningen zijn op uitstekende wijze door de heer J. M. Dijksman van het Laboratorium voor Organische Chemie der T.H. vervaardigd.

Tenslotte nog een woord van dank aan de Delftsche Uitgeversmaatschappij voor de wijze waarop zij het typografisch moeilijke manuscript heeft verwerkt.

A. P. M. Eker.

## HOOFDSTUK 1

### Enige fysische grondslagen.

Eén der pijlers waarop de theoretische organische chemie rust is de fysische scheikunde, speciaal de theorie der chemische binding. Deze kan ruwweg worden verdeeld in:

de ionische binding.

de kovalente binding.

de metaal binding.

de waterstof binding.

Voor de organische scheikunde is de metaal binding van geen belang, van de overblijvende drie is vooral de kovalente binding belangrijk. De enige benaderingswijze voor de kovalente binding welke een reële voorstelling van de binding in een molekuul, en soms een mathematische uitwerking, toelaat is de kwantenmechanica. Hoewel voor volledig begrip van de kwantenmechanische grondslagen der chemische binding een uitgebreidere kennis van de wiskunde noodzakelijk is, is toch getracht de grondprincipes weer te geven.

### Kwantenmechanica.

Velen nemen als basis van de kwantenmechanica de Schrödinger-vergelijking. De Schrödinger-vergelijking is een postulaat. Het is een wiskundige beschrijving van de golf-functie  $\varphi$ :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (W - V) \varphi = 0 \quad (1)$$

(tijdonafhankelijke niet-relativistische Schrödinger-vergelijking)

$\varphi$  = golf-functie.

$m$  = massa.

$h$  = konstante van Planck.

$W$  = totale energie.

$V$  = potentiële energie

$x, y, z$  = rechthoekig koördinatenstelsel.

$\varphi$  is meestal complex en heeft geen fysische betekenis.  $\varphi^2$  heeft echter wel fysische betekenis. Daar  $\varphi^2$  reëel moet zijn beschouwt men meestal  $\varphi \cdot \varphi^*$  waarbij  $\varphi^*$  de complex gekonjugeerde van  $\varphi$  is; de grootheid  $\varphi \cdot \varphi^*$  is steeds reëel \*).

\*) Van een functie  $y = a + bi$  is de functie  $z = a - bi$  de complex gekonjugeerde of toegevoegd komplexe. Het produkt van beide functies is reëel:  $y \cdot z = (a + bi)(a - bi) = a^2 + b^2$ .



De fysische betekenis van  $\varphi^2$  of  $\varphi \cdot \varphi^*$  is die van een intensiteit, dit naar analogie van de lichttheorie:

$$I = k \cdot a^2 \qquad I = \text{lichtintensiteit}$$

$$\qquad \qquad \qquad a = \text{amplitude.}$$

Voor b.v. een elektron kan men  $\varphi \cdot \varphi^*$  als volgt omschrijven:

- a.  $\varphi \cdot \varphi^*$  is de ladingsdichtheid ("ladingsintensiteit") in een bepaald punt in de ruimte.
- b.  $\varphi \cdot \varphi^*$  is de waarschijnlijkheid het elektron ergens aan te treffen.

Voor een elektron moet uiteraard voor de totale ruimte de kans van aantreffen zowel als de lading 1 zijn:

$$\int_V \varphi \cdot \varphi^* dV = 1 \qquad (2) \quad dV = \text{volume-element van de ruimte}$$

Dit is de normeringsvoorwaarde.

#### Toepassing op waterstof-achtige atomen.

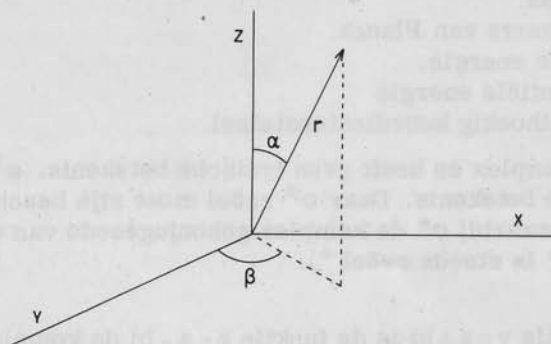
Voor de potentiële energie van deze atomen geldt:

$$V = -\frac{ze^2}{r} \qquad z = \text{effektieve kernlading. Voor waterstof is } z = 1$$

$$\qquad \qquad \qquad r = \text{afstand elektron tot de atoomkern.}$$

De Schrödinger-vergelijking wordt in bolkoördinaten  $r$ ,  $\alpha$  en  $\beta$  geschreven. (Oorsprong van het koördinatenstelsel in de kern van het atoom. Voor de transformatie naar het bolkoördinatenstelsel zie fig. 1-1 en Lit. 1-1).

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial^2 r \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \left( \sin \alpha \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \alpha} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \beta^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot \left( W + \frac{ze^2}{r} \right) \cdot \varphi = 0 \quad (3)$$



$$x = r \sin \beta \sin \alpha$$

$$y = r \cos \beta \sin \alpha$$

$$z = r \cos \alpha$$

Fig. 1-1

De transformatie van cartesische naar bolkoördinaten.

De oplossingen van de differentiaalvergelijking (3) kan men voorstellen door:

$$\varphi(r, \alpha, \beta) = R(r) \cdot A(\alpha) \cdot B(\beta) \quad (4)$$

waarin  $R(r)$  het radiale deel en  $A(\alpha) \cdot B(\beta)$  het angulaire deel van de oplossing is. Bij het oplossen van de vergelijking komen de kwantumgetallen  $n$ ,  $l$  en  $m$  op logische wijze als mathematische noodzakelijkheid te voorschijn. (zie Lit. 1-2).

Tabel 1-1

Overzicht der oplossingen van vergelijking (3).

Baan	$n$	$l$	$m$	$R(r)$	$A(\alpha) \cdot B(\beta)$
1s	1	0	0	$2 \left(\frac{z}{2a}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{zr}{a}}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
2s	2	0	0	$\left(\frac{z}{2a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(z - \frac{zr}{a}\right) e^{-\frac{zr}{2a}}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
2p	2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{z}{2a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{zr}{a}\right) e^{-\frac{zr}{2a}}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \alpha$
			1	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{z}{2a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{zr}{a}\right) e^{-\frac{zr}{2a}}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \alpha \cos \beta$
			-1	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{z}{2a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{zr}{a}\right) e^{-\frac{zr}{2a}}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \alpha \sin \beta$

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529 \text{ \AA}, \text{ de Bohrse straal} \quad (5)$$

Uit tabel 1-1 volgt:

in het angulaire deel van de 1s en 2s golffunctie komen  $\alpha$  en  $\beta$  niet voor, voor de 1s, 2s en algemeen alle s-banen is  $\varphi$  bolsymmetrisch, voor de 2p-golffuncties is er wel hoekafhankelijkheid.

Van fysische betekenis is echter niet  $\varphi$  maar  $\varphi^2$ , zie fig. 1-2 t/m 1-5.

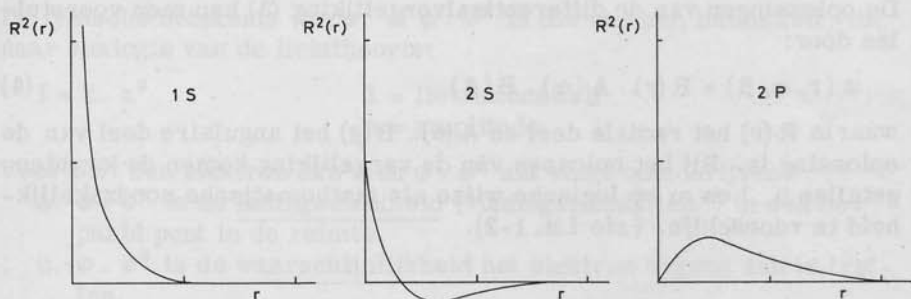


Fig. 1-2

Het kwadraat van het radiale deel als functie van  $r$ .

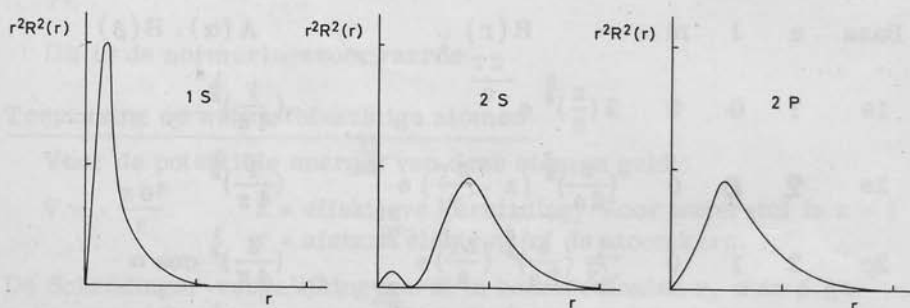


Fig. 1-3

Radiale verdelingsfuncties. Waarschijnlijkheid van aantreffen van een elektron op afstand tussen  $r$  en  $r + dr$ . In feite de functie  $4 \pi r^2 R^2(r) dr$ .

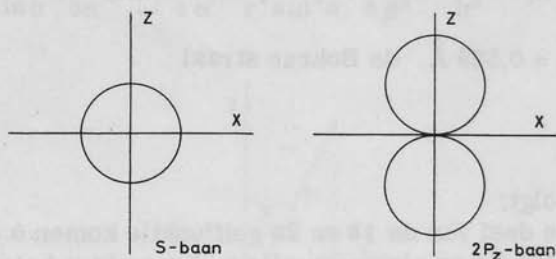


Fig. 1-4

Het angulaire deel  $A(\alpha)$ .  $B(\beta)$  van de golf functie.

N.B.  $A(\alpha)$ .  $B(\beta)$  is voor de s-banen rotatiesymmetrisch, dus een bol. Voor de  $2p_z$ -baan rotatiesymmetrie om de  $z$ -as, dus 2 bollen. De  $2p_x$ - en  $2p_y$ -banen zijn identiek, maar nu is de  $x$ - resp.  $y$ -as de as van symmetrie.

Fig. 1-5

Het kwadraat van het angulaire deel van de golf-functie:  $A^2(\alpha) \cdot B^2(\beta)$ . Hier gelden dezelfde symmetrie-eigenschappen als in fig. 1-4, maar nu voor de 2p-banen uitgerekte bol-len.

N.B. Bij de figuren 1-4 en 1-5 dient men te bedenken dat de functies  $A(\alpha) \cdot B(\beta)$  en  $A^2(\alpha) \cdot B^2(\beta)$  worden voorgesteld door een vektor, zie fig. 1-6.

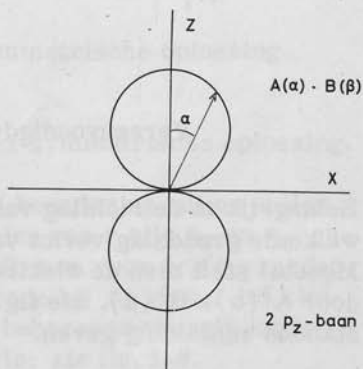
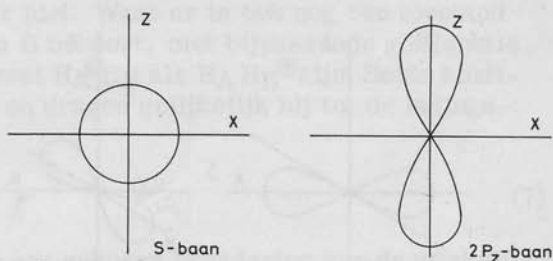
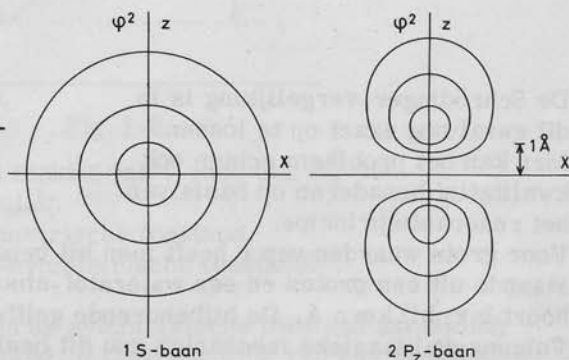


Fig. 1-6

Voor de totale functie  $\varphi^2$  moet men dus  $R^2(r)$  en  $A^2(\alpha) \cdot B^2(\beta)$  vermenigvuldigen, waarna men lijnen van constante elektronendichtheid (kontourlijnen) kan vaststellen, zie fig. 1-7 (Lit. 1-8).

Fig. 1-7

Lijnen van constante elek-tronendichtheid.  
 $\varphi^2$  voor een 1s- en 2p<sub>z</sub>-baan.



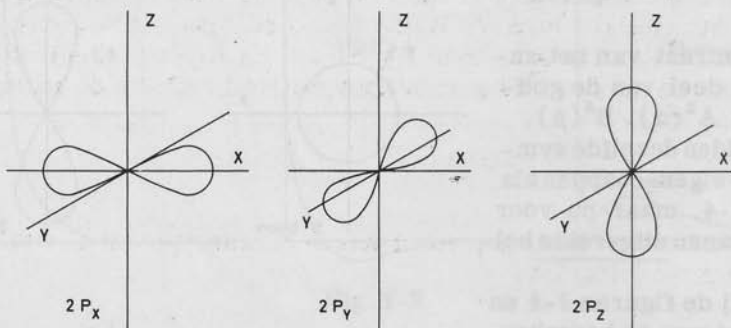


Fig. 1-8

Vereenvoudigde voorstelling der 2p-banen.

Belangrijk is de richting van de 2p-banen langs de x-, y- en z-as, welke de grondslag vormt van de gerichte binding.

Meestal stelt men de elektronen banen (orbitals) eenvoudig voor door  $A^2(\alpha)$ .  $B^2(\beta)$ , zie fig. 1-8. Dit kan gemakkelijk tot misverstanden aanleiding geven.

Het  $H_2^{\oplus}$ -ion (zie Lit. 1-3)

Het  $H_2^{\oplus}$ -ion is een systeem bestaande uit 2 waterstofkernen en 1 elektron. Voor de potentiële energie moet in de Schrödinger-vergelijking (1) ingevuld worden:

$$V = \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \quad (6)$$

De Schrödinger-vergelijking is in dit geval nog exact op te lossen.

Men kan het probleem echter ook kwalitatief benaderen op basis van het resonantieprincipe.

Voor grote waarden van  $r$  heeft men bij benadering een systeem bestaande uit een proton en een waterstof-atoom, dus het elektron behoort b.v. bij kern A. De bijbehorende golf functie is dan  $\varphi_A$ .

Volgens de klassieke mechanica zou dit beeld volledig zijn, volgens



de kwantenmechanica echter niet. Want er is ook nog een toestand waarin het elektron bij kern B behoort, met bijpassende golffunctie  $\varphi_B$ . Het  $H_2^{\oplus}$ -ion kan dus zowel  $H_A^{\oplus}H_B$  als  $H_A H_B^{\oplus}$  zijn. Beide configuraties zijn gelijkwaardig en dragen gelijkelijk bij tot de ladingsverdeling  $\psi^2$ :

$$\psi^2 = \frac{\varphi^2 A + \varphi^2 B}{2} = \psi_s^2 + \psi_a^2 \quad (7)$$

(deze betrekking is slechts een gekozen benadering van de werkelijke ladingsverdeling).

Uit (7) volgt nu voor  $\psi$ :

$$\psi_s = \frac{\varphi_A + \varphi_B}{\sqrt{2}} \quad \text{de symmetrische oplossing.}$$

$$\psi_a = \frac{\varphi_A - \varphi_B}{\sqrt{2}} \quad \text{de anti-symmetrische oplossing.}$$

Bij grote waarden van  $r$  is òf  $\varphi_A$  òf  $\varphi_B$  bij benadering nul en zullen  $\psi_s$  en  $\psi_a$  hetzelfde zijn. Bij kleinere waarden van  $r$  zijn  $\psi_s$  en  $\psi_a$  echter niet hetzelfde. Energetisch gezien heeft men voor grote waarden van  $r$  twee gelijke energie-niveaus behorende bij  $\psi_s$  en  $\psi_a$ , bij kleine waarden van  $r$  is de bij de  $\psi_s$ -toestand behorende energie lager dan de bij de  $\psi_a$ -toestand behorende energie, zie fig. 1-9.

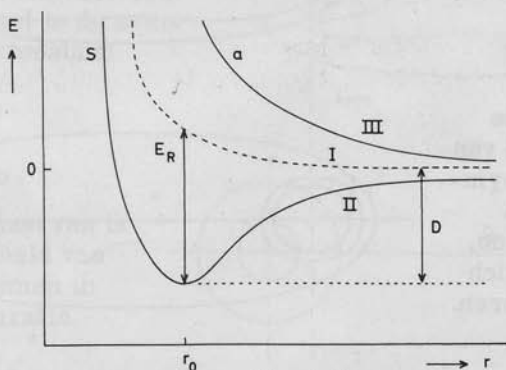


Fig. 1-9

De energie als functie van  $r$  voor een  $H_2^{\oplus}$ -ion.

I klassiek.

II symmetrische toestand.

III anti-symmetrische toestand.

Uit fig. 1-9 blijkt dat alleen de symmetrische toestand aanleiding geeft tot een stabiele toestand, d.i. de vorming van een chemische

binding. Men kan met behulp van de dissociatie-energie  $D$  en de bindingsafstand  $r_0$  zien in hoeverre de bovenstaande benadering geoorloofd is.

Tabel 1-2

	$D$	$r_0$
Experimenteel bepaalde waarde	40,7 kcal	1,21 Å
Waarde volgens bovenstaande benadering	63,8 kcal	1,06 Å

Bij de toestanden II en III behoren een bepaald verloop van  $\psi^2$  en een bepaalde ladingsverdeling, zie fig. 1-10.

Fig. 1-10 a

$\psi^2$ -functie in het vlak door de beide H-kernen

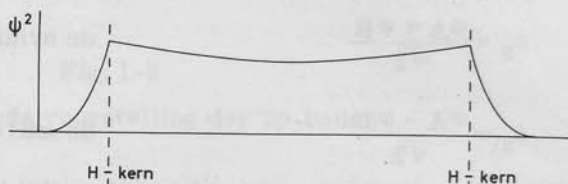


Fig. 1-10 b

Lijnen van constante elektronendichtheid (ladingsverdeling) van een  $H_2^+$ -ion. (symmetrische toestand).

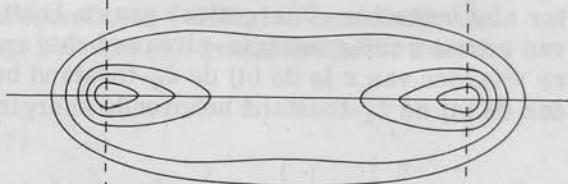
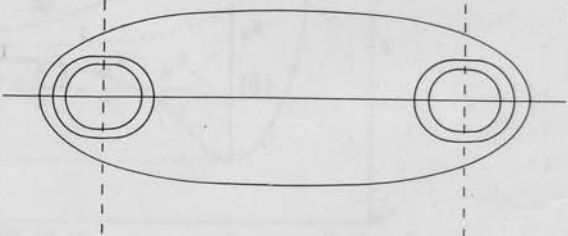


Fig. 1-10 c

Lijnen van constante elektronendichtheid van het  $H_2^+$ -ion in anti-symmetrische toestand. Er treedt afstoting op, de deeltjes willen zich van elkaar verwijderen. (zie Lit. 1-4).



Het blijkt dat ten opzichte van de klassieke toestand (zie fig. 1-9) ten gevolge van de vorming van een binding een energiewinst  $E_R$  optreedt. Men noemt dit verschijnsel resonantie. Hierbij dient bedacht te worden dat, hoewel er een zekere overeenkomst is tussen kwantenmechanica en trillingsleer (waaruit het begrip resonantie voortkomt), de kwantenmechanica toch in wezen anders is.

Het elektron springt niet over van kern A naar kern B, het elektron trilt of resonanceert niet rond de beide kernen. Men zegt wel dat het

elektron uitgesmeerd is over de gehele ruimte. Er zijn uiteraard diskrete plaatsen met een hoge elektronendichtheid en in het overgrote deel van de ruimte zal de elektronendichtheid vrijwel nul zijn. Men mag ook niet zeggen dat er een soort evenwicht tussen de twee bijdragende configuraties  $H_A^{\oplus}H_B$  en  $H_A H_B^{\oplus}$  bestaat: de werkelijke toestand is een soort gemiddelde van de beide configuraties (resonantiehybride).

Resumerende: de stationaire toestand van een elektronen systeem waarvan verschillende configuraties mogelijk zijn waartussen overgangen zijn toegestaan, kan worden beschreven als een combinatie van deze aparte configuraties, voor welke combinatie de energie lager is dan de energie van de configuratie met de laagste energie: dit energieverschil is de resonantie-energie (Ketelaar, lit. 1-3).

### Het $H_2$ -molekuul.

Men kan het  $H_2$ -molekuul op soortgelijke wijze als het  $H_2^{\oplus}$ -ion benaderen. Men vindt dan kwalitatief dezelfde E-r kurven en contourlijnen.

Fig. 1-11 a

Kontourlijnen van ladingsdichtheid voor een  $H_2$ -molekuul in de symmetrische toestand.

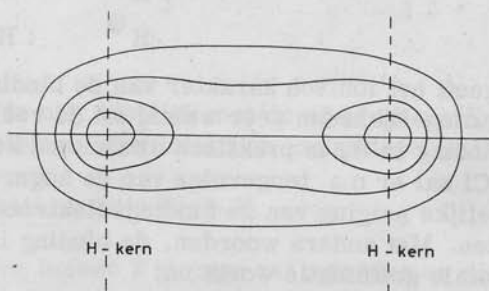
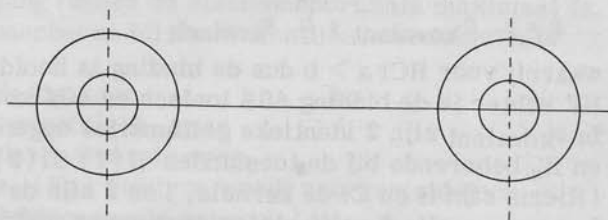


Fig. 1-11 b

Kontourlijnen van ladingsdichtheid van twee H-atomen in 1s-konfiguratie.



In plaats van twee H-atomen in de 1s-konfiguratie is het  $H_2$ -molekuul ontstaan met een geheel nieuwe golf functie: hierin is plaats voor de beide elektronen mits de elektronenspins niet parallel zijn (symmetrische toestand). Zijn de spins wel parallel dan treedt geen kovalente binding op (anti-symmetrische toestand).

De elektronen krijgen door de overlapping van de twee 1s-banen tot de "bond orbital" van de kovalente binding meer "ruimte" ter beschikking. Hierdoor neemt de energie af, de zgn. verruimingsenergie

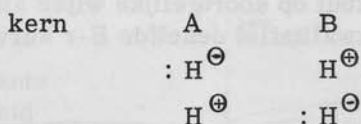


welke aan het systeem stabiliteit verleent.

De boven aangeduide benaderingsmethode is afkomstig van Heitler en London. Een andere benaderingsmethode is de valence-bond (VB)-methode. Het karakteristieke van de VB-methode is dat de elektronenparing (sharing of electrons) als basis van de kovalente binding wordt beschouwd. Dit in tegenstelling tot een andere belangrijke benaderingsmethode, de molecular orbital (MO)-methode. De VB-methode steunt op de theorie van Lewis over het elektronendoublet als bindingseenheid (zie hoofdstuk 2).

### Ionisch karakter van bindingen. Elektronegativiteit.

In het voorgaande werd verondersteld dat in de bijdragende golf-funkties steeds één elektron bij één kern behoorde. Men kan zich echter ook voorstellen dat beide elektronen bij één kern behoren, zodat de andere er geen heeft.



Dit geeft het ionisch karakter van de binding weer. Voor H<sub>2</sub> blijken deze mogelijkheden zeer weinig tot de reële toestand bij te dragen: de binding in H<sub>2</sub> is praktisch uitsluitend kovalent.

In HCl zal er o.a. tengevolge van de hogere kernlading van het Cl een duidelijke neiging van de bindingslektronen zijn zich bij het Cl op te houden. Met andere woorden, de binding is ten dele ionisch.

De totale golf-functie wordt nu:

$$\psi = a. \psi_{\text{kovalent}} + b. \psi_{\text{ionisch}} \quad (8)$$

waarbij voor HCl  $a > b$  dus de binding is hoofdzakelijk kovalent. Voor HF echter is de binding 60% ionisch en 40% kovalent.

In  $\psi_{\text{kovalent}}$  zijn 2 identieke golf-funkties opgenomen evenals bij H<sub>2</sub><sup>⊕</sup> en H<sub>2</sub> behorende bij de toestanden H(1) Cl(2) en H(2) Cl(1).

(Hierin zijn H en Cl de kernels, 1 en 2 zijn de bindingslektronen).

In  $\psi_{\text{ionisch}}$  zijn 2 golf-funkties opgenomen welke behoren bij de toestanden III en IV, zie fig. 1-12.

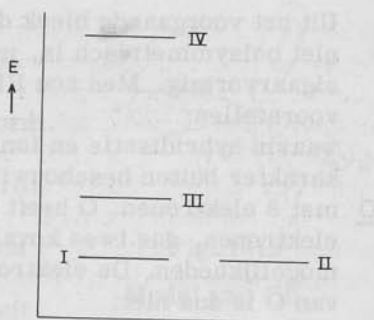
Toestand III zal veel gunstiger zijn dan toestand IV tengevolge van het verschil in kernlading tussen H en Cl. Toestand IV zal dus weinig bijdragen.

De neiging van bindingslektronen in een heteronucleaire binding zich bij één der atomen op te houden wordt aangegeven door de elektronegativiteit. Door o.a. Pauling en Mullikan is een elektronegativiteit-schaal opgesteld (Lit. 1-3).

Fig. 1-12

Energieniveaus van enkele  
mogelijke toestanden van HCl.

- I H (1) Cl (2)
- II H (2) Cl (1)
- III H<sup>⊕</sup>(0) Cl<sup>⊖</sup>(1+2)
- IV H<sup>⊖</sup>(1+2) Cl<sup>⊕</sup>(0)



Tabel 1-3

Atoom	Elektronegativiteit	Atoom	Elektronegativiteit
H	2,0	P	2,1
B	2,0	S	2,5
C	2,5	Cl	3,0
N	3,0	Br	2,8
O	3,5	J	1,5
F	3,9		

N.B. De elektronegativiteit is niet identiek met de elektronenaffiniteit. Het is een gemiddelde van elektronenaffiniteit en ionisatiepotentiaal.

Gerichte binding en hybridisatie. (zie lit. 1-3).

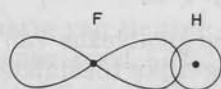
Pauling stelde dat binding tussen 2 atomen zal optreden op die plaats waar de overlapping tussen de elektronenorbitals maximaal is. De vorm van de elektronenbanen bij de verschillende elementen is dus van groot belang.

H heeft 1 elektron in de 1s-baan. 1s  
↑  
De 1s-baan is bolsymmetrisch, er is dus geen bepaalde plaats waar de overlapping maximaal is. (Een elektron wordt voorgesteld door ↑ waarbij de pijl de elektronenspin aangeeft).

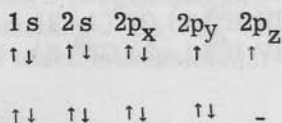
He heeft 2 elektronen, beide in de 1s-baan. 1s  
↑↓  
De 1s-baan is geheel gevuld. Er is geen mogelijkheid tot kovalente binding: He is een edelgas.

F heeft 9 elektronen. Het elektron in de 1s 2s 2p<sub>x</sub> 2p<sub>y</sub> 2p<sub>z</sub>  
↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↓  
2p<sub>z</sub>-baan is ongepaard en biedt de mogelijkheid tot de vorming van één kovalente binding.

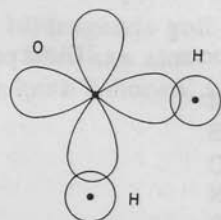
Uit het voorgaande bleek dat de  $2p_z$ -baan niet bolsymmetrisch is, maar enigszins sigaarvormig. Men zou HF dus kunnen voorstellen:



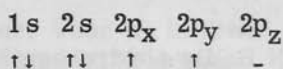
- O met 8 elektronen. O heeft 2 ongepaarde elektronen, dus twee kovalente bindingsmogelijkheden. De elektronenstructuur van O is dus niet:



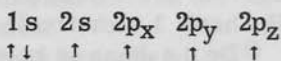
Volgens de regel van Hund is in het algemeen de meest gunstige toestand die met het grootste aantal ongepaarde valentie-elektronen. De hoek tussen de 2 bindingen, één in de  $2p_y$ - en één in de  $2p_z$ -baan zou dus  $90^\circ$  moeten zijn. B.v.  $H_2O$ : Ten gevolge van sekundaire effecten als wederzijdse afstoting van de door het verschil in elektronegativiteit tussen H en O wat positief geladen H-atomen wordt de valentiehoek groter, nl.  $104^\circ$ .



- C met 6 elektronen. Men zou 2 bindingen verwachten, dus  $CH_2$  als stabiele verbinding van C met H. Verbindingen als  $CH_2$  en  $CCl_2$  (carbenen, zie ook blz. 91) zijn wel bekend, maar weinig stabiel. Algemeen was bekend dat C 4 valenties bezit en dat de stabiele verbinding met H,  $CH_4$  is. Dit wordt als volgt verklaard. In een aangeslagen elektronen-toestand van C zijn vier ongepaarde elektronen aanwezig: zodat 4 bindingen kunnen ontstaan.



Deze aangeslagen toestand is energetisch ongunstiger dan de grondtoestand, maar dit zou kunnen worden gecompenseerd door de bindingsenergie van de twee extra bindingen. De 4 bindingen zouden echter niet equivalent zijn. Immers de  $2s$ -baan is bolsymmetrisch en de  $2p_x$ -,  $2p_y$ - en  $2p_z$ -banen liggen langs de assen van een rechthoekig koördinatenstelsel.



In 1874 hadden Van 't Hoff en Le Bel het tetragonale koolstofatoom gepostuleerd, wat daarna algemeen werd geaccepteerd. Later werd dit met behulp van röntgenmethoden experimenteel bevestigd.

In dit model voor b.v.  $CH_4$  zijn de vier C-H bindingen gelijkwaardig en zijn de hoeken tussen de C-H bindingen (valentiehoeken) onderling

gelijk ( $109^\circ 28'$ ).

Men veronderstelt nu dat uit de 4 niet gelijkwaardige bindingen 4 gelijkwaardige ontstaan, een proces dat hybridisatie wordt genoemd. in dit geval  $sp^3$ -hybridisatie omdat er 1 elektron uit de 2s en 3 elektronen uit de 2p-banen bij zijn betrokken.

Behalve de  $sp^3$ -hybridisatie kent men ook de  $sp^2$ - en de  $sp$ -hybridisatie.

$sp^2$ -hybridisatie b.v. in etheen. Men heeft dan 3 equivalente  $sp^2$ -bindingen, en nog

één 2p-baan. De binding van twee 2p-elektronen wordt  $\pi$ -binding genoemd in tegenstelling tot de gehybridiseerde of  $\sigma$ -binding.

$sp$ -hybridisatie b.v. in acetyleen. Er zijn twee equivalente  $sp$ -bindingen en nog twee elektronen in verschillende 2p-banen, dit zijn weer  $\pi$ -elektronen.

Pauling heeft, volgens de reeds besproken benaderingsmethode, kwantenmechanisch het hoekafhankelijke deel van de bij de hybridisatie behorende golf functie berekend. Als benadering van de gehybridiseerde golf functie werd een lineaire combinatie van 2s en 2p-golf functies aangenomen:

$$\varphi^{\text{hybr}} = C_1 \varphi_{2s} + C_2 \varphi_{2p_x} + C_3 \varphi_{2p_y} + C_4 \varphi_{2p_z} \quad (9)$$

en overeenkomstige uitdrukkingen voor  $\varphi^{\text{hybr}}$ ,  $\varphi^{\text{hybr}}$  en  $\varphi^{\text{hybr}}$ , elk behorende bij één der 4 nieuwe  $sp^3$ -banen.

Bij de berekening moeten de golf functies  $\varphi^{\text{hybr}}$ ,  $\varphi^{\text{hybr}}$ ,  $\varphi^{\text{hybr}}$ , en  $\varphi^{\text{hybr}}$  equivalent worden gekozen.

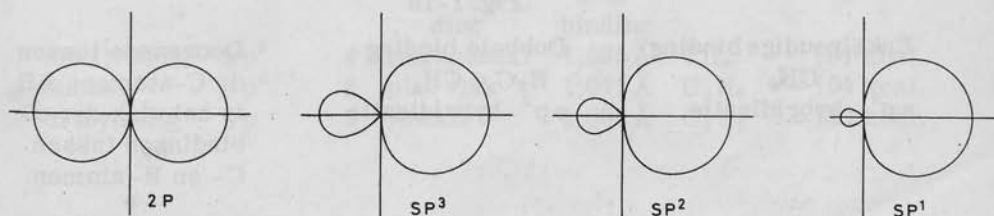


Fig. 1-14

Het hoekafhankelijke deel der golf functie voor verschillende hybridisaties. (zie Lit. 1-5).

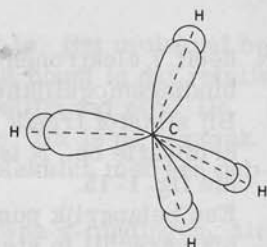


Fig. 1-13

Model van  $CH_4$

N heeft 7 elektronen. Er zijn 3 kovalente bindingsmogelijkheden, b.v.  $\text{NH}_3$ .

Bij stikstof treedt echter ook  $sp^3$ -hybridisatie op. N is dan tetragonaal, zie fig. 1-15.

Een belangrijk punt is ook, dat er weinig verschil in sterische omvang is tussen de orbitals van het vrij elektrenendoublet en van de N-H bindingen.

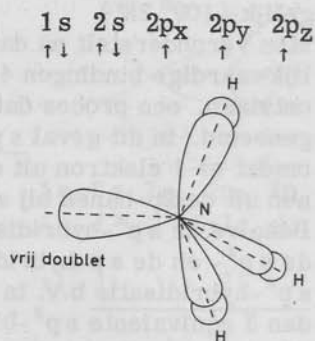


Fig. 1-15

Model voor  $\text{NH}_3$

### De meervoudige binding.

De enkelvoudige binding van het C-atoom is een  $sp^3$ -baan en alle bindingen zijn, in eerste benadering, aan elkaar gelijk.

De dubbele binding in etheen b.v. ziet er anders uit, zie fig. 1-16.

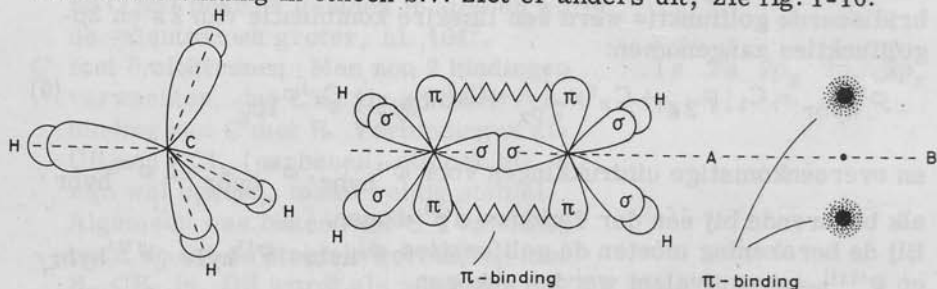


Fig. 1-16

Enkelvoudige binding  
 $\text{CH}_4$   
 $sp^3$ -hybridisatie

Dubbele binding  
 $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$   
 $sp^2$ -hybridisatie

Doorsnede tussen de C-atomen, AB is het vlak der  $\sigma$ -bindingen tussen C- en H-atomen.

Bij de dubbele binding,  $sp^2$ -hybridisatie, liggen alle  $\sigma$ -bindingen in één plat vlak. Loodrecht hierop zouden dan de  $2p$ -banen staan. Er is echter een dubbele binding: behalve de  $\sigma$ -binding is er nog een  $\pi$ -binding. Deze bevindt zich onder en boven het vlak der  $\sigma$ -bindingen. De  $\pi$ -binding is het sterkst als de twee  $2p$ -orbitals zich tegenover

elkaar bevinden, als de overlapping het grootst is. Het molecuul bevindt zich dan in een zeer gunstige toestand. Dit houdt in dat rotatie van één der C-atomen rond de C-C as zeer moeilijk zal zijn. De dubbele binding is star, er is geen vrije rotatie. Dit is de oorzaak van het optreden van cis-trans isomerie bij molekulen met een dubbele binding.

De drievoudige binding b.v. in acetyleen heeft twee  $\pi$ -bindingen, zie fig. 1-17.

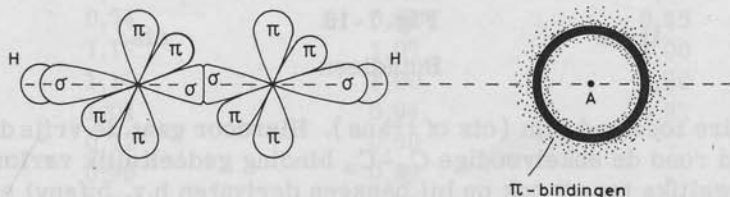


Fig. 1-17

Drievoudige binding in  $\text{HC} \equiv \text{CH}$   
 $s p$ -hybridisatie

Doorsnede tussen de C-atomen  
 A is de lijn der  $\sigma$ -bindingen

De  $\sigma$ -bindingen liggen nu in één lijn: het acetyleenmolecuul is lineair. De twee  $\pi$ -bindingen zijn niet meer te onderscheiden maar liggen als een soort huls om de  $\sigma$ -binding.

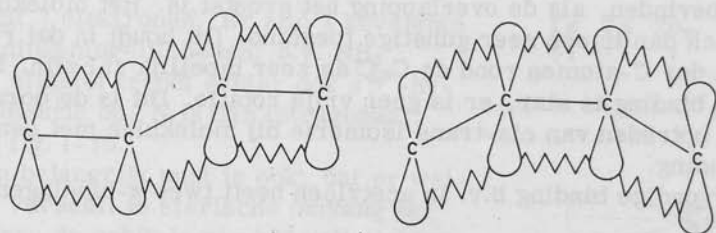
Tabel 1-4

Overzicht der kovalente bindingen van een C-atoom

Binding	Hybridisatie	Aantal	Geometrie der $\sigma$ -binding	Lengte v.e. C-H binding	Molekuul	Dis.energie C-Hbinding
enkelvoudig	$s p^3$	4	tetragonaal	1,095 Å	$\text{CH}_4$	~ 101 kcal.
dubbel	$s p^2$	3	plat vlak	1,071 Å	$\text{C}_2\text{H}_4$	~ 104 kcal.
drievoudig	$s p$	2	lineair	1,065 Å	$\text{C}_2\text{H}_2$	~ 121 kcal.

### Gekonjugeerde systemen.

Gekonjugeerde systemen, b.v. in butadien, blijken speciale eigenschappen te hebben. Er treedt een overlapping van  $\pi$ -elektronen op tussen  $\text{C}_2$  en  $\text{C}_3$  welke het molecuul extra stabiliteit verleent. De overlapping zal het grootst zijn als alle C-atomen in een plat vlak liggen ofwel koplanaar zijn. Het molecuul zal dus bij voorkeur in een



trans

Fig. 1-18

cis

Butadiëen

koplaire toestand zijn (cis of trans). Hierdoor gaat de vrije draaibaarheid rond de enkelvoudige  $C_2-C_3$  binding gedeeltelijk verloren. Iets dergelijks treedt ook op bij benzeen derivaten b.v. bifenyl en nitrobenzeen:

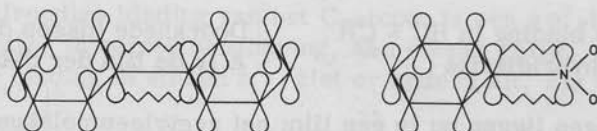


Fig. 1-19

N.B. de  $NO_2$ -groep is plat.

### Molekuulbouw.

#### a. Atoomafstanden.

Men heeft vele atoomafstanden met behulp van röntgenmethoden enz. gemeten. Daarbij bleek dat de bindingsafstand een additieve grootte is. (Maar vergl. tabel 1-4).

De bindingsafstand is de som van de kovalente bindingsstralen.

B.v.	de bindingsafstand C-C	is	1,54 Å
	kovalente bindingsstraal van C	is	0,77 Å
	de bindingsafstand Si-Si	is	2,34 Å
	kovalente bindingsstraal van Si	is	1,17 Å

De bindingsafstand C-Si is dan  $0,77 + 1,17 = 1,94$  Å. Experimenteel is gevonden voor  $(CH_3)_4Si$  1,93 Å.

Pauling heeft een tabel van kovalente bindingsstralen opgesteld. (Lit. 1-6).

Tabel 1-5

## Kovalente bindingsstralen in Å

	enkelvoudige binding	dubbele binding	drievoudige binding
H	0,30	-	-
B	0,81	0,71	0,64
C	0,772	0,667	0,603
N	0,74	0,62	0,55
O	0,74	0,62	0,55
Si	1,17	1,07	1,00
P	1,10	1,00	0,90
S	1,04	0,94	0,87
F	0,72	0,60	-
Cl	0,99	0,89	-
Br	1,14	1,04	-
J	1,33	1,23	-

Afwijkingen van berekende waarden kunnen vaak belangrijke aanwijzingen geven omtrent de aard van de binding, b.v. in benzeen:

enkelvoudige C-C binding 1,54 Å  
 dubbele C-C binding 1,33 Å  
 experimenteel bepaald voor benzeen 1,39 Å

In benzeen is dus een speciale binding.

## b. Valentiehoeken.

Voor de ideale tetraeder is de valentiehoek  $109^{\circ}28'$ , voor het koolstofatoom in  $sp^2$ -hybridisatie is de valentiehoek  $120^{\circ}$ .

Meestal treden kleine afwijkingen van deze waarden op (valentieafbuiging) b.v. tengevolge van sterische effecten.

## c. Van der Waalsstralen.

Atoomafstanden en valentiehoeken bepalen het skelet van het molecuul. De ruimtelijke omvang wordt echter aangegeven door de Van der Waalsferen. Hieraan ligt de volgende gedachtengang ten grondslag. De grafiek van de potentiële energie van 2 niet gebonden atomen als functie van hun onderlinge afstand (fig. 1-20 a) wordt benaderd door aan te nemen dat de atomen harde bollen zijn (fig. 1-20b).

Fig. 1-20 a

Potentiële energie curve voor 2 atomen. (de potentiaalput is ondiep, ca. 0,1 - 1 kcal/mol).

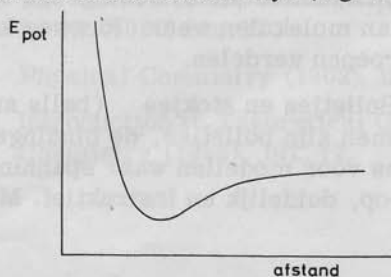
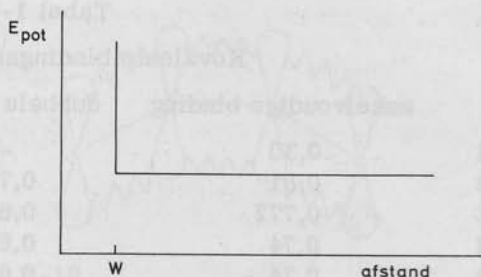




Fig. 1-20 b

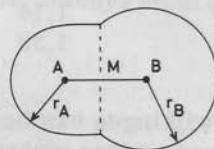
Potentiële energie curve volgens de harde bollen benadering.



De afstand  $W$  wordt de Van der Waalsstraal of pakkingsstraal genoemd. Het atoom in een molecuul wordt nu een bolsegment met als straal de Van der Waalsstraal, zie fig. 1-21.

Fig. 1-21

$r_A$  = v.d. Waalsstraal van atoom A  
 $r_B$  = v.d. Waalsstraal van atoom B  
 $AM$  = kovalente bindingsstraal van atoom A  
 $BM$  = kovalente bindingsstraal van atoom B.



Tabel 1-6

Van der Waalsstralen, in Å

H	1,2				
N	1,5	O	1,40	F	1,35
P	1,9	S	1,85	Cl	1,80
As	2,0	Se	2,00	Br	1,95
Sb	2,2	Te	2,20	J	2,15
CH <sub>3</sub> -groep :			2,0		
Dikte v.d. aromatische kern:			3,7		

Als vuistregel gebruikt men wel:

$$\text{v. d. Waalsstraal} = \text{kovalente bindingsstraal} + 0,8 \quad (\text{in } \text{Å}). \quad (10)$$

d. Molekuulmodellen.

Men kan praktisch geen organische chemie bedrijven zonder de hulp van molekuulmodellen. Deze geven op duidelijke wijze de ruimtelijke bouw van molekulen weer. Ruwweg kan men de molekuulmodellen in drie groepen verdelen.

#### 1. Bolletjes en stokjes (balls and sticks)

De atomen zijn bolletjes, de bindingen metalen staafjes, eventueel veertjes voor modellen waar spanning in zit. Deze modellen zijn goedkoop, duidelijk en instructief. Meestal zijn ze echter niet op

schaal en geven ze de sterische omvang van het molecuul niet aan.

### 2. Draadmodellen.

B.v. de Dreiding-modellen. Deze modellen bestaan in feite alleen uit bindingen: het atoom is het knooppunt van bindingen. De bindingen zijn holle en massieve staafjes welke in elkaar kunnen worden geschoven. De atoomafstanden zijn nauwkeurig op schaal. Deze modellen zijn zeer geschikt voor o.a. problemen uit de konformatie-analyse.

### 3. Stuart modellen.

Deze geven de Van der Waalsferen weer: de atomen zijn bolsegmenten. De modellen zijn nauwkeurig op schaal. Het molekuulskelet is vaak weinig overzichtelijk, maar men kan er andere bepaalde sterische vraagstukken mee bekijken.

In de Stuart-Briegleb modellen komen de bolsegmenten overeen met ca 80% van de v. d. Waalsfeer. De atomen worden door metalen drukknopen verbonden.

In de Catalin modellen zijn de metalen drukknopen vervangen door hardrubber staafjes waardoor de modellen wat flexibeler worden. Verder zijn er o.a. de Godfrey en Courtauld modellen. Deze zijn flexibeler terwijl de bolsegmenten overeenkomen met 100% van de v. d. Waalsfeer.

## Literatuur

- |                          |  |
|--------------------------|--|
| 1-1 E. A. Moelwyn-Hughes | Physical Chemistry 2e ed (1961), hoofdstuk 4.                      |
| 1-2 M. Barrow            | Physical Chemistry (1961), hoofdstuk 8 en 9.                       |
| 1-3 J. A. A. Ketelaar    | Chemical Constitution (1958), hoofdstuk 3.                         |
| 1-4 L. Pauling           | Chem. Revs. <u>5</u> 173 (1928).                                   |
| 1-5 C. K. Ingold         | Structure and Mechanism in Organic Chemistry (1953), blz. 25 e. v. |
| 1-6 L. Pauling           | The Nature of the Chemical Bond 3e ed. (1960) blz. 225.            |
| 1-7 W. J. Moore          | Physical Chemistry (1962), blz. 280.                               |
| 1-8 P. H. Hermans        | Introduction to Theoretical Organic Chemistry (1954), blz. 42.     |

## HOOFDSTUK 2

### Dipoolmomenten en bindingstheorie

#### Dipoolmomenten (zie Lit. 2-1).

In veruit de meeste organische molekulen vallen de zwaartepunten van positieve en negatieve lading niet samen. Ten gevolge van dit feit heeft zo'n molekuul een permanent dipoolmoment  $\mu$ .

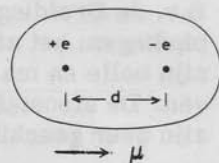


Fig. 2-1

Hiervoor geldt:  $\mu = e \cdot d$ .

(11)

$\mu$  blijkt meestal een orde van grootte van  $10^{-18}$  ese. cm te hebben.

Men heeft daarom een nieuwe eenheid ingevoerd:

de Debije.  $1 D = 10^{-18}$  ese. cm  $\approx 10^{-18} \cdot \frac{1}{3} \cdot 10^{-9} \cdot \text{Coulomb} \cdot 10^{-2}$

De grootte van het dipoolmoment wordt vrijwel steeds opgegeven in D.

*1 D = 1/3 10<sup>-29</sup> Coulombmeter*

De belangrijkste methoden om  $\mu$  te bepalen zijn:

de temperatuurmethode.

de methode welke gebruik maakt van de brekingsindex  $n_D$  ofwel de molaire refraktie  $R_M$ .

Bij het vergelijken van dipoolmomenten dient men te bedenken dat de waarden met deze methoden verkregen meestal niet gelijk zijn. Bij gegevens uit oudere literatuur verschillen de waarden van  $\mu$  voor een bepaalde stof bovendien ook met de auteur of het laboratorium. Vaak is het moeilijk vast te stellen of een molekuul geen of een klein dipoolmoment heeft. Men meet nl. in feite  $\mu^2$ , terwijl voor kleine waarden van  $\mu^2$  een grote mogelijke fout optreedt.

Voor  $\mu \leq 0,5 D$  (in oplossing gemeten) is de grootte van  $\mu$  zeer onzeker, en niet duidelijk van nul te onderscheiden.

Het dipoolmoment is een vektor en men geeft het dus aan als een vektor; een pijl gericht van de  $\oplus$  lading naar de  $\ominus$  lading

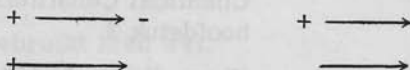


Fig. 2-2

Voor de molekulen  $H_2$  en  $Cl_2$  is  $\mu = 0$ . Dit wijst er dus op dat de structuur  $Cl-Cl$  is en niet  $Cl^{\oplus}Cl^{\ominus}$ .

Tabel 2-1

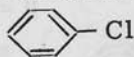
	$\mu$
$H_2$	0
$Cl_2$	0
HCl	1,03
HBr	0,78
HJ	0,38

HCl, HBr en HJ hebben wel een dipoolmoment. Dit dipoolmoment behoort bij de binding in deze molekulen, welke binding hier gedeeltelijk polair is ten gevolge van het verschil in elektronegativiteit van beide partners.

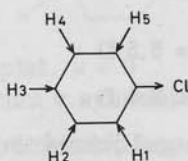
Men kent aan alle bindingen in een molekuul een moment toe, het bindingsmoment. Het dipoolmoment is dan de vektorsom van de bindingsmomenten. Het dipoolmoment wordt dus als een additieve grootheid beschouwd (vergl. b.v. verbrandingswarmte en molaire refraktie).

Men gebruikt ook wel het groepsmoment, dit is het dipoolmoment van een bepaalde groep b.v.  $\text{NO}_2$ -groep,  $\text{NH}_2$ -groep, OH-groep. Enkele voorbeelden van de additiviteit.

1. chloorbenzeen.



$\mu = 1,55 \text{ D}$  gemeten



De bindingsmomenten van C-H<sub>1</sub> en C-H<sub>4</sub> en C-H<sub>2</sub> en C-H<sub>5</sub> heffen elkaar op.

Dus:

$$\bar{\mu}_{\text{exp}} = \bar{\mu}_{\text{C-H}_3} + \bar{\mu}_{\text{C-Cl}}$$

( $\bar{\mu}$  d.w.z. de vektor van het dipoolmoment).

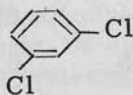
2. p - dichloorbenzeen.



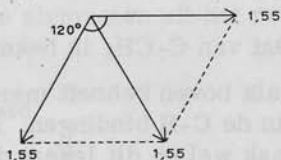
$\mu = 0$

gemeten en berekend.

3. m - dichloorbenzeen



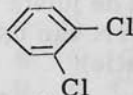
$\mu = 1,48 \text{ D}$  gemeten



$\mu = 1,55 \text{ D}$  berekend.

Dit klopt dus vrij redelijk.

4. o - dichloorbenzeen



$\mu = 2,3 \text{ D}$  gemeten

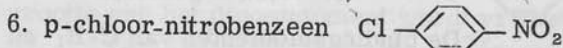
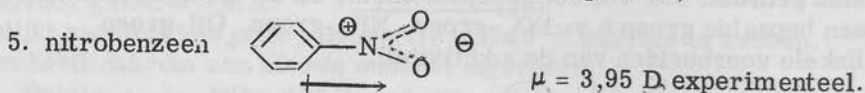
$\mu = 2,67 \text{ D}$  berekend.

De overeenstemming van beide waarden is niet erg best.

Verklaring. 1<sup>e</sup>. daar de twee nogal omvangrijke Cl-atomen ortho-standig staan, treedt valentie-uitbuiging op. De hoek tussen de vektoren is dan groter dan  $60^\circ$

2<sup>e</sup>. er treedt wederzijdse inductie op: de ene dipool induceert op de andere en v.v. Dit geeft een verlaging van het dipoolmoment.

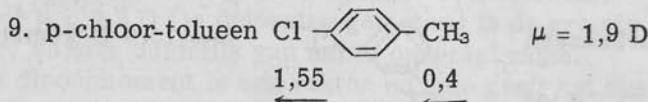
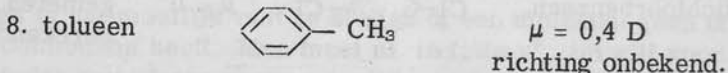
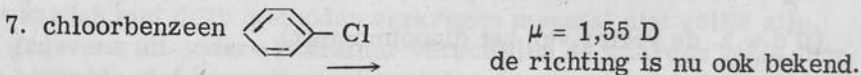
Bij deze berekeningen is de richting van het bindingsmoment van C-Cl niet bepaald. Voor nitrobenzeen is de richting van het dipoolmoment eenvoudig aan te geven. In de NO<sub>2</sub>-groep is de N positief, de beide O-atomen zijn negatief geladen (zie verder in dit hoofdstuk). Hierdoor zal het dipoolmoment van de kern afwijzen. (zowel benzeenring als NO<sub>2</sub>-groep zijn vlak, beide zijn koplanaair).



1e mogelijkheid  $\begin{array}{ccc} 1,55 & 3,95 & \\ \xrightarrow{\quad} & \xrightarrow{\quad} & \end{array}$  totaal  $\mu = 5,5$  D

2e mogelijkheid  $\begin{array}{ccc} 1,55 & 3,95 & \\ \xleftarrow{\quad} & \xleftarrow{\quad} & \end{array}$  totaal  $\mu = 2,4$  D

Experimenteel  $\mu = 2,5$  D, dus de tweede mogelijkheid is juist.



dus de richting van het bindingsmoment van C-CH<sub>3</sub> is bekend.

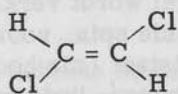
Bij para gesubstitueerde benzeenderivaten als boven behoeft men geen rekening te houden met het moment van de C-H bindingen. Bij andere verbindingen moet men dit echter vaak wel en dit levert dan moeilijkheden op daar men de juiste waarde van het moment der C-H binding niet kent: het varieert van 0,2 tot 0,4 D (voor een C-H binding van een sp<sup>3</sup>-hybridisatie).

Tabel 2-2 (zie Lit. 2-2)

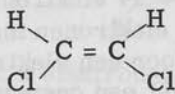
$\longleftrightarrow$	moment	$\longleftrightarrow$	moment
H-C	0,4	C-N	1,15
H-N	1,31	C-O	1,5
H-O	1,51	C-Cl	2,3
C-C	0	C-Br	2,2
		C-J	2,0

Enige toepassingen.


a. cis/trans bepaling.



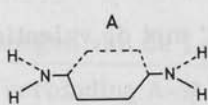
trans,  $\mu = 0$



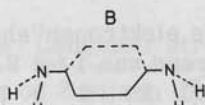
cis,  $\mu \neq 0$ , experimenteel  $\mu = 1,75 \text{ D}$

b. para-fenyleen-di-amine  $\text{NH}_2$ -- $\text{NH}_2$

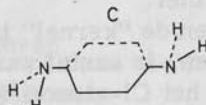
Liggen de N-H bindingen al of niet in het vlak der benzeenring?



N is plat,  $\mu = 0$   
centrum v. symmetrie



N pyramidaal,  $\mu \neq 0$



N pyramidaal,  $\mu = 0$   
centrum v. symmetrie

Experimenteel is gemeten  $\mu = 1,5 \text{ D}$ , dus konf. B komt voor.

In werkelijkheid komen beide pyramidale toestanden B en C voor.

c. Dipoolmomenten zijn belangrijk bij de interpretatie van I- en M-effecten.

### Theorie van Lewis. Elektronenpaar en oktetregel.

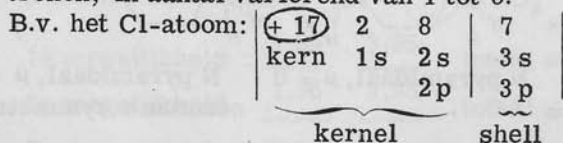
Lewis en Kossel (Lit. 2-3 en 2-4) waren in 1916 in feite de eersten die een uitgebreide theorie voor de chemische binding in molekulen opstelden. Als basis hiervoor dienden de elektronen configuraties van de elementen uit het periodiek systeem.

Tabel 2-3

Periode											Edelgaskonf.				
$0^e$	H·										He:	2			
1 <sup>e</sup> korte	He	Li·	·Be·	·B·	·C·	·N·	·O·	·F·	·Ne:		2 + 8				
	0	1	2	3	4	5	6	7	8						
2 <sup>e</sup> korte	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		2 + 8 + 8				
1 <sup>e</sup> lange	Ar	K	Ca	.....						Ge	As	Se	Br	Kr	2+8+8+18
2 <sup>e</sup> lange	Kr	Rb	Ba	.....						Sn	Sb	Te	J	Xe	2+8+8+18+18

De belangrijkste punten uit de theorie van Lewis zijn:

1. In molekulen komen elektronen meestal in paren voor (even aantal), b.v.  $\text{Cl}_2$   $2 \times 17 = 34$  elektronen. Deze regel wordt verklaard door de paring van 2 elektronen met tegengestelde spin, voorgesteld door  $\uparrow\downarrow$ , waardoor een elektronenpaar ontstaat (zie hoofdstuk 1). Molekulen met een oneven aantal elektronen, "odd molecules", hebben vaak speciale eigenschappen.
2. He heeft een elektronenpaar in de 1s-baan (k-schil). Dit komt terug in atomen van alle elementen, behalve H.
3. Andere atomen hebben een "kernel" met de structuur van het voorafgaande edelgas: deze kernel verandert bij chemische reacties niet.
4. Buiten de "kernel" is de elektronen"shell" met de valentie-elektronen, in aantal variërend van 1 tot 8.



5. De atomen hebben de neiging tot het aannemen van de elektronenkonfiguratie van een edelgas, dus met een elektronenoktet.
6. De edelgaskonfiguratie is te bereiken
  - a. volgens de elektrovalente binding:
 
$$\text{Na} \cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}} : \longrightarrow \text{Na}^{\oplus} + \text{Cl}^{\ominus}$$

$$\text{Na}^{\oplus} \text{ en } \text{Cl}^{\ominus} \text{ hebben beide een edelgasstructuur.}$$
  - b. volgens de kovalente binding:
 

door de vorming van een gemeenschappelijk elektronenpaar ("sharing of a pair of electrons"):

$$:\ddot{\text{Cl}} \cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}} : \longrightarrow :\ddot{\text{Cl}} : \ddot{\text{Cl}} :$$

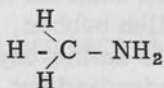
Beide Cl-atomen hebben nu een edelgaskonfiguratie.  
 Het essentiële van de kovalente binding is dus het overlappen van de twee shells ("the two shells are mutually interpenetrable"), waarbij een elektronendoublet wordt gevormd.

### Molekuulformules.

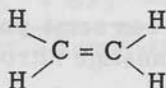
In de molekuulformules stelt het lettersymbool gewoonlijk de kernel voor, de elektronenparen uit de shell worden door streepjes weergegeven:



Meestal wordt echter een vereenvoudigde formule gebruikt, waarin alleen de bindingselektronenparen worden weergegeven:



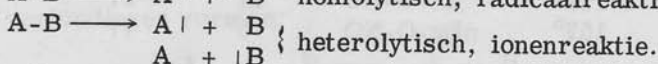
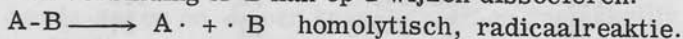
Een dubbele binding bestaat uit 2 elektronenparen, een drievoudige binding uit 3 elektronenparen:



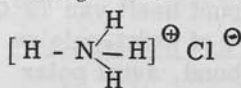
Dit zijn z.g. Lewis- Langmuir structuren.

### Toepassingen van de Lewis- Langmuir structuren.

1. Een verbinding A-B kan op 2 wijzen dissociëren.



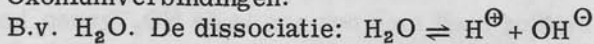
2.  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$



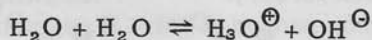
kovalent      elektrovalent

De stereochemie der ammoniumverbindingen lijkt veel op die van koolstofverbindingen.

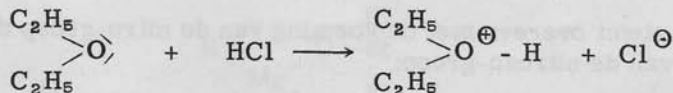
3. Oxoniumverbindingen.



is zeer gering ( $\text{pK} \sim 150$ ). Het  $\text{H}_2\text{O}$  treedt echter op als proton-acceptor:

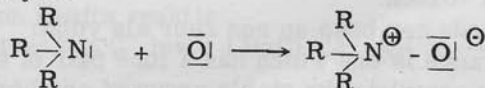


Dit kan ook bij ethers optreden:



4. De semi-polaire binding.

Oxydeert men een amine met  $\text{H}_2\text{O}_2$  of een perzuur dan ontstaat een amine-oxyde:





Gevormd wordt een neutraal molekuul. Daar zowel N als O een oktetstructuur willen hebben, zullen ze beide een lading dragen. Hieruit volgt dat de amine-oxyden een hoog dipoolmoment zullen bezitten. Dit is inderdaad het geval: het groepsmoment is ongeveer 4,3 D.

Een dergelijke binding noemt men een semi-polaire of koördinatieve binding.

De vluchtigheid van verbindingen met een semi-polaire binding is gering. Men vergelijkt b.v. overeenkomstige nitro-verbindingen en nitrieten.

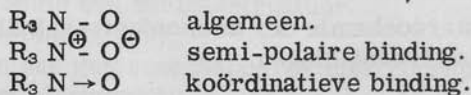
Tabel 2-4

NO <sub>2</sub> - verb.	kpt	Nitriet	kpt	Δ
Me - NO <sub>2</sub>	101°	Me-O-NO	-12°	113°
Et - NO <sub>2</sub>	114°	Et-O-NO	17°	97°
nBu - NO <sub>2</sub>	152°	nBu-O-NO	75°	77°

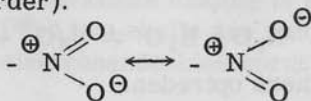
En ook b.v.: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>⊕</sup> - O<sup>⊖</sup> sublimeert bij 180° en smelt bij 208°C, terwijl (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - N - O - CH<sub>3</sub> een kookpunt heeft van 79°C.

In de literatuur vindt men voor de koördinatieve of semi-polaire binding diverse benamingen b.v. mixed double bond, semi polar double bond, semi-ionic bond, dative covalency, co-ionic bond. (De benaming dative kovalentie is niet aan te bevelen).

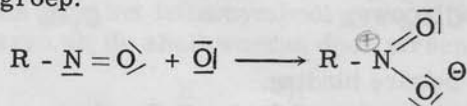
Notatie:



5. Een semi-polaire binding treft men ook aan in de NO<sub>2</sub>-groep, hoewel hierbij nog de komplikatie van resonantie tussen twee structuren optreedt (zie verder).



Dit stemt overeen met de vorming van de nitro-groep door oxydatie van de nitroso-groep:



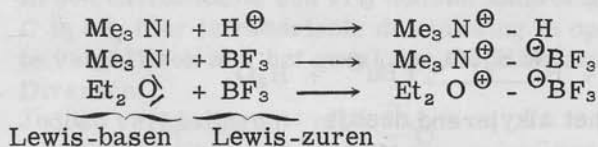
6. Lewiszuren en -basen.

Lewis definieerde een base en een zuur als volgt:

"A basic substance is one which has a lone pair of electrons which may be used to complete the stable group of another atom".

"An acid substance is one which can employ a lone pair from another molecule".

Ook bij deze definities ontstaat uit een base en een zuur een zout b.v. :



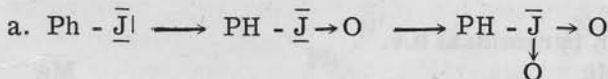
Hierop berust de titratie van zeer zwakke zuren en basen (volgens gewone begrippen) in niet-waterig milieu. Men kan tertiaire amines opgelost in droge toluen titreren met  $\text{BF}_3$  in droge toluen, waarbij met b.v. de indikator kristalviolet een scherpe omslag optreedt.

Lewis-zuren en -basen kunnen tezamen gemakkelijk koördinatieve verbindingen vormen:

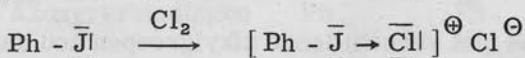


donor    acceptor    koördinatieve binding.

Voorbeelden van donors en acceptors:



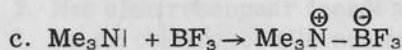
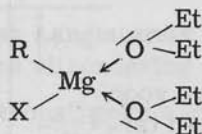
joodbenzeen    jodosobenzeen    jodobenzeen



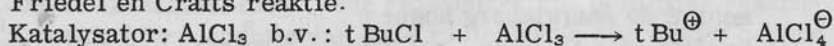
fenyljodide dichloride.

b. Grignard verbindingen.

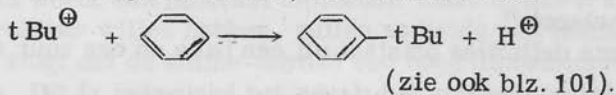
Grignard verbindingen  $\text{R} - \text{Mg} \text{X}$  kunnen soms met twee molekulen ether uitkristalliseren:



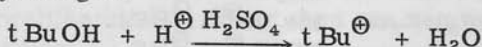
d. Friedel en Crafts reactie.



Het  $t\text{Bu}^{\oplus}$  reageert verder, b.v. met benzeen:



e. Alkyleringen.

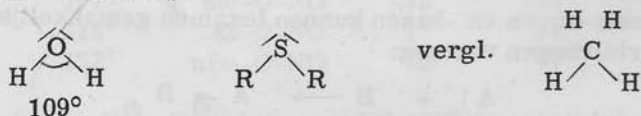


Het  $t\text{Bu}^{\oplus}$  is het alkylerend deeltje.

7. Stereochemische eigenschappen van het vrije elektronendoublet. Stereochemisch lijkt een vrij elektronendoublet veel op een gerichte valentie. Het heeft dus ook een duidelijk waarneembare sterische omvang.

a. F. Voor verbindingen van structuur  $\text{R} - \overline{\text{F}}$  treden geen speciale konsekwenties op.

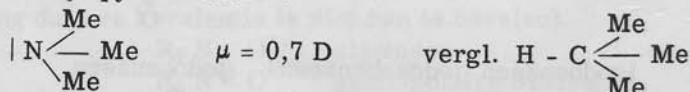
b. O en S



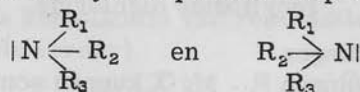
Deze structuren volgen onder meer uit het dipoolmoment. Het is alsof er van O en S vier gerichte valenties uitgaan.

c. N en P

N is gewoonlijk pyramidaal b.v.



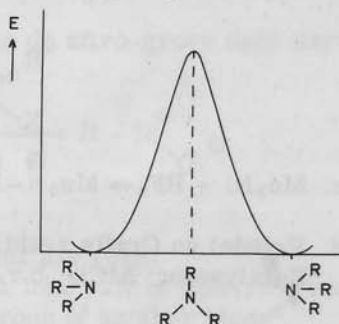
Een tertiair amine met verschillende alkylgroepen zou dus splitsbaar moeten zijn in optische antipoden.



Dit is echter nooit gelukt daar de racemiseringssnelheid te groot is.

Fig. 2-3

Potentiële energiekurve voor de racemisering van een tertiair amine (Lit. 2-5). Racemiseringsenergie  $\sim 8 \text{ kcal/mol}$ . Voor P-verbindingen schijnt de energieberg hoger te zijn.



d. C en Si

Normaal zijn C en Si tetraëdrisch:  $\text{H} - \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

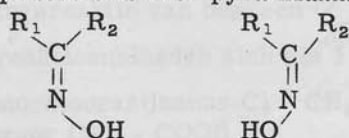
In een carbanion is een vrij dublet aanwezig:  $|\overset{\ominus}{\text{C}}\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$   
C is ook hier tetraëdrisch: de splitsing in optische antipoden is te vergelijken met het geval der tertiaire amines.

e. Diversen.

Jodoso verbindingen:  $\text{R} - \overset{\ominus}{\text{J}} \text{O} \quad 103^\circ$

Verbindingen van het type  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{S}]^{\ominus}\text{X}^{\ominus}$  zijn splitsbaar in optische antipoden: S is hier pyramidaal.

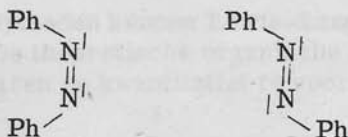
Oxim:



syn en anti isomerie

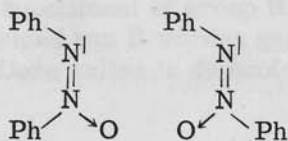
Dit komt ook bij hydrazonen voor.

Diazobenzeen.



cis  $\mu = 3,0 \text{ D}$       trans  $\mu = 0 \text{ D}$

Azoxyverbindingen



cis  $\mu = 4,7 \text{ D}$       trans  $\mu = 1,7 \text{ D}$ .

### Elektronensextetten en -septetten.

De theorie van Lewis en Langmuir is eenvoudig, zodat er verbindingen zijn welke er een uitzondering op vormen.

1. De "sharing of electrons" geldt algemeen.
2. Het elektronenpaar treedt algemeen als bindingseenheid op.
3. Op de oktetregel zijn echter uitzonderingen. Men kent verbindingen met elektronenseptetten b.v. methylradicalen:  $\cdot\text{CH}_3$ . Deze zijn stabiel maar zeer reactief:  $\cdot\text{CPh}_3$  is minder reactief. Over de stereochemie van deze radicalen is nog weinig bekend (zie hoofdstuk 11).

Carboniumionen  $R_3C^{\oplus}$  hebben een elektronensexet: zij zijn plat, vergl.  $BF_3$  en  $BMe_3$ .

Men kent ook verbindingen met een elektronendecet of dodecet b.v. met S:  $SF_6$ .


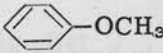

4. De Lewis-Langmuir theorie is strikt kwalitatief en zegt weinig over bindingssterkten, etc. Men kan b.v. niet verklaren dat  $PO_4^{3-}$  en  $ClO_4^{\ominus}$  wel, daarentegen  $NO_4^{3-}$  en  $FO_4^{\ominus}$  niet voorkomen.

## Molekulen in reaktie.

Veel van het gebeuren tijdens chemische reacties van organische molekulen is nog onopgehelderd. Voorspellingen over reacties zijn nog vrij moeilijk, absolute kwantitatieve voorspellingen zijn nog niet mogelijk.

Enige voorbeelden:

- $\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{H} + \text{OH}^\ominus \rightarrow$  reaktie verloopt niet.
- $\text{Me}_3\text{N}^\oplus - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{H} + \text{OH}^\ominus \rightarrow \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Me}_3\text{N}$ ,  
deze reaktie verloopt bij verhitten.

- bij de bromeringsreaktie van benzeen  en anisool  verhouden de reaktiesnelheden zich als 1 : 10<sup>8</sup>
- waarom is monochloorazijnzuur  $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  een sterker zuur dan azijnzuur  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$
- waarom is aniline   $\text{NH}_2$  een sterkere base dan methylamine  $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$

Bij bovenstaande moeilijkheden kunnen Lewis-Langmuir structuren geen uitkomst bieden. De theoretische organische chemie tracht deze verschijnselen te verklaren en kwantitatief te voorspellen. Veelal vergelijkt men daartoe:

H - systeem en R - systeem,

waarbij de invloed van de substituent of groep R wordt onderzocht. In grote trekken kan de invloed van R worden gesplitst in induktieve en konjugatieve effecten. Deze zullen in de hoofdstukken 3 en 4 worden besproken.

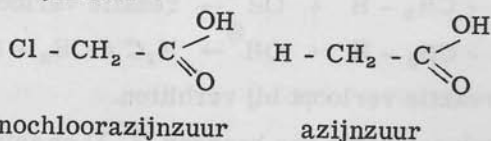
## Literatuur.

- |     |                   |   |
|-----|-------------------|---|
| 2-1 | R. J. W. Le Fèvre | Dipole Moments (1953).                                    |
| 2-2 | L. Pauling        | The Nature of the Chemical Bond<br>2e ed. (1948) blz. 72. |
| 2-3 | G. N. Lewis       | J. Am. Chem. Soc. <u>38</u> 762 (1916).                   |
| 2-4 | W. Kossel         | Ann. Fys. <u>49</u> 229 (1916).                           |
| 2-5 | B. M. Wepster     | Rec. Trav. Chim. <u>72</u> 661 (1953).                    |

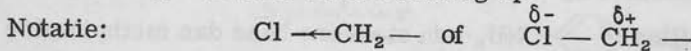
### HOOFDSTUK 3

#### Induktieve effecten

Het inductief of I-effekt (Lit. 3-1) is door Lewis beschreven als het gevolg van "inequality of sharing of electrons". Het klassieke voorbeeld van het I-effekt is het monochloorazijnzuur vergeleken met azijnzuur.

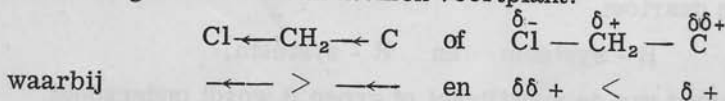


In hoofdstuk 1 is er reeds op gewezen dat Cl een grotere elektronegativiteit heeft dan b.v. C. In monochloorazijnzuur zal Cl het bindingselektronendoublet enigszins naar zich toe trekken: er treedt een zekere polarisatie van de binding op.

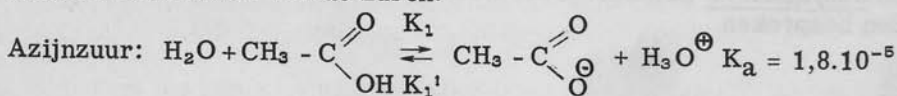


(N.B. niet  $\text{Cl} \leftarrow \text{CH}_2 -$  ter voorkoming van verwarring met dipoolmoment of semi-polaire binding).

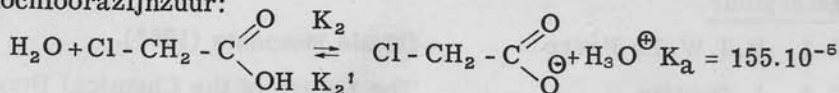
Het blijkt nu dat deze verschuiving van de elektronenparen zich verzwakt langs de keten van atomen voortplant:



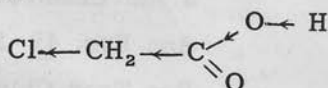
De gevolgen van het I-effekt zijn bijvoorbeeld merkbaar aan de dissociatie-konstanten van de zuren.



Monochloorazijnzuur:

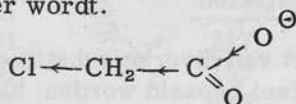


De dissociatie van het zuur wordt door de aanwezigheid van het Cl-atoom vergemakkelijkt:



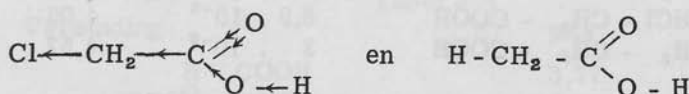
Het elektronenpaar tussen O en H wordt enigszins van de H weggetrokken.

Voor de associatie-reaktie geldt dat het I-effekt van het Cl-atoom de negatieve lading op het O-atoom vermindert, waardoor de neiging tot associatie geringer wordt.

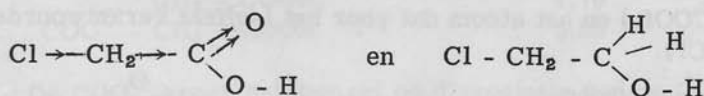


Enige opmerkingen betreffende het inductief effect.

1. De elektronenparen blijven onder controle van het atoom waartoe zij behoren.
2. Het inductief effect is permanent in een molekuul aanwezig. Het is een eigenschap van het molekuul en dus niet een interactie van het molekuul en zijn omgeving; dit in tegenstelling tot het induktomeer effect (zie verder in dit hoofdstuk).
3. Beschouwt men X-systeem dan wordt steeds H-systeem als standaard genomen. Men kan b.v. vergelijken:



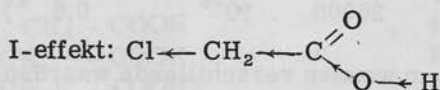
voor de invloed van het Cl-atoom, maar ook:



waarbij men de invloed van =O beschouwt.

Men ziet dat de richting der pijlen nu anders is!

4. In monochloorazijnzuur, vergeleken met azijnzuur, noemt men het Cl-atoom het sleutelatoom.
5. De richting van het I-effekt en de richting van het bindingsmoment behoeven niet dezelfde te zijn b.v.:



Bindingsmoment:  $\text{C} \rightarrow \text{O}$

6. In monochloorazijnzuur trekt het Cl-atoom het bindingselektronenpaar aan. Men zegt dat het Cl-atoom een -I effect heeft. Een -pool b.v. een  $\text{O}^{\ominus}$ - of  $\text{COO}^{\ominus}$ -groep zal echter het elektronenpaar afstoten, dus elektronenstuwung. De  $\text{COO}^{\ominus}$ -groep heeft een +I effect.



- I effect	elektronenaantrekking	X ← systeem
+ I effect	elektronenstuwung	Y → systeem
Standaard		H — systeem

### Vergelijking van inductieve effecten.

De grootte van het I-effect van diverse substituenten is van groot belang. Dit moet experimenteel bepaald worden: hiervoor kan men b.v. dissociatiekonstanten van zuren en basen gebruiken.

Veel worden pK-waarden gebruikt daar men voor vergelijking van pK-waarden deze eenvoudig kan aftrekken.

#### 1. Afzwakking door de keten.

Tabel 3-1

Verbinding	$K_a$	pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CHCl - COOH	$139 \cdot 10^{-5}$	2,86
CH <sub>3</sub> - CHCl - CH <sub>2</sub> - COOH	$8,9 \cdot 10^{-5}$	4,05
CH <sub>2</sub> Cl - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	$3 \cdot 10^{-5}$	4,52

Uit de tabel volgt dat de invloed van het I-effect afneemt naarmate zich meer atomen bevinden in de keten tussen de dissociërende groep (-COOH) en het atoom dat voor het I-effect verantwoordelijk is (-Cl).

#### 2. Kumulatie van groepen.

Tabel 3-2

Verbinding	$K_a$	pK <sub>a</sub>	ΔpK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> - COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,8	
ClCH <sub>2</sub> - COOH	$155 \cdot 10^{-5}$	2,8	2,0
Cl <sub>2</sub> CH - COOH	$5000 \cdot 10^{-5}$	1,3	1,5
Cl <sub>3</sub> C - COOH	$25000 \cdot 10^{-5}$	0,6 *)	0,7

\*) In de literatuur worden verschillende waarden voor de pK<sub>a</sub> van trichloorazijnzuur opgegeven: -0,7, 0,08, 0,65 en 0,89.

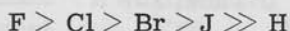
De invloed van het eerste Cl-atoom is groter dan die van het tweede en derde Cl-atoom. Er treedt een soort verzadigings-effect op.

### 3. Halogeenzuren.

Tabel 3-3

Verbinding	$K_a$	$pK_a$
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
$\text{FCH}_2 - \text{COOH}$	$217 \cdot 10^{-5}$	2,16
$\text{ClCH}_2 - \text{COOH}$	$155 \cdot 10^{-5}$	2,81
$\text{BrCH}_2 - \text{COOH}$	$138 \cdot 10^{-5}$	2,87
$\text{JCH}_2 - \text{COOH}$	$76 \cdot 10^{-5}$	3,12

Hieruit volgt dus voor de grootte van het I-effekt:



### 4. Invloed van - polen (+ I effect).

Men kan de invloed van de  $\text{COO}^\ominus$ -groep beschouwen door de 2<sup>e</sup> dissociatiekonstanten van dicarbonsuren  $\text{COO}^\ominus - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$  te vergelijken.

Tabel 3-4

Verbinding	$pK_a$
$\text{H} - \text{COOH}$	3,77
$\text{COO}^\ominus - \text{COOH}$	4,40
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	4,76
$\text{COO}^\ominus - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	5,85

De  $\text{COO}^\ominus$ -groep belemmert de dissociatie van de  $\text{COOH}$ -groep door zijn elektronenstuwend karakter. De  $\text{COO}^\ominus$ -groep heeft een + I effect.

### 5. Invloed van +polen (-I effect).

Tabel 3-5

Verbinding	$pK_{\text{COOH}}$
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	4,76
$\text{N}^\oplus\text{H}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	2,35
$\text{N}^\oplus\text{H}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$	3,55
$\text{N}^\oplus\text{H}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$	4,23
$\text{N}^\oplus\text{H}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$	4,27
$\text{Cl} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$	4,7

Hieruit volgt: - I effect  $\text{H}_3\text{N}^\oplus > \text{Cl}$ .

### 6. Invloed van groepen met een semi-polaire binding.

B.v. de  $\text{NO}_2$ -groep:  $\text{R} - \overset{\ominus}{\text{N}} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \ominus$ . Deze heeft een - I effect want

de elektronenaantrekking van het  $N^{\oplus}$  overheerst.

Tabel 3-6

Verbinding	pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	4,88
NO <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	3,80
- I effect	NO <sub>2</sub> > F

7. Invloed van diverse groepen.


Tabel 3-7

Verbinding	pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> - COOH	4,76
CN - CH <sub>2</sub> - COOH	2,47
COOH - CH <sub>2</sub> - COOH	2,80
OH - CH <sub>2</sub> - COOH	3,83

Hieruit volgt voor het -I effect: CN > COOH > OH > H

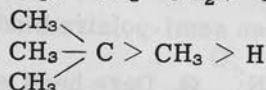
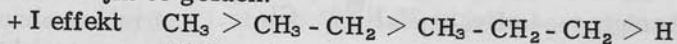
8. Invloed van alkylresten.

Tabel 3-8

Verbinding	pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> - COOH	4,76
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	4,88
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	4,82
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	4,81
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{COOH}$	4,85
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} - \text{COOH}$	5,02
CH <sub>2</sub> = CH - COOH	4,26
CH <sub>2</sub> = CH - CH <sub>2</sub> - COOH	4,35
	4,31

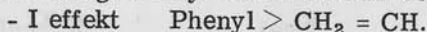
De alkylresten hebben een + I effect. Dit is nogal vreemd daar verwacht zou worden dat ze in het geheel geen I-effect zouden hebben.

Verder schijnt te gelden:



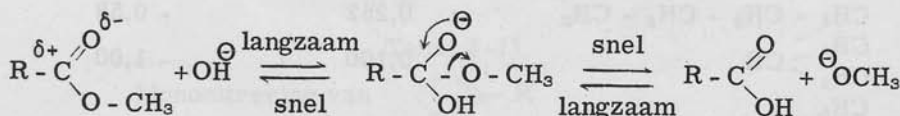
Men dient echter te bedenken dat de interpretatie bemoeilijkt wordt door het feit dat hier ook het hyperkonjugatief effect werkzaam is (zie hoofdstuk 4).

Onverzadigde alkylresten hebben een - I effect. Hiervoor geldt:



### 9. Alkalische hydrolyse van esters.

De invloed van het I-effect van substituenten kan ook beschouwd worden aan b.v. de alkalische hydrolyse van esters:



(B<sub>AC</sub> 2 - mechanisme, zie Lit. 3-2).

Als de groep R een - I effect heeft zal het C-atoom sterker positief zijn dan wanneer R is H. Dit versnelt dus de additie van het OH<sup>⊖</sup> en daar dit de snelheidsbepalende stap in de hydrolyse is zal de reaktiesnelheid groter worden. Heeft R een + I effect dan zal de reaktiesnelheid dalen.

Tabel 3-9

Alkalische hydrolyse van R - C(=O)OMe in water bij 25° C

R	K <sub>rel.</sub>	log K <sub>rel.</sub>
H	223	2,35
CH <sub>3</sub>	1	0
CH <sub>2</sub> Cl	761	2,88
CHCl <sub>2</sub>	16000	4,20
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \text{C}-\text{OMe} \end{array}$	170000	5,23
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \text{C}-\text{O}^- \end{array}$	8,4	0,92
CH <sub>2</sub> - $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \text{C}-\text{OMe} \end{array}$	13,7	1,14
CH <sub>2</sub> - $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \text{C}-\text{O}^- \end{array}$	0,19	-0,72

Tabel 3-10

Alkalische hydrolyse van  $R - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OEt}$  in 88% EtOH/H<sub>2</sub>O bij 30°C

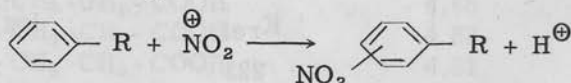
R	K <sub>rel</sub>	log K <sub>rel</sub>
CH <sub>3</sub>	1	0
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub>	0,470	- 0,33
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub>	0,274	- 0,56
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub>	0,262	- 0,58
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}$	0,100	- 1,00
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}$	0,0105	- 1,98

Uit de tabellen 3-9 en 3-10 vindt men eenzelfde volgorde voor de grootte van de I-effekten als volgt uit de pK<sub>a</sub>-waarden van gesubstitueerde zuren.

#### 10. Invloed van het I-effekt op de aromatische substitutie.

Het I-effekt van substituenten beïnvloedt ook de aromatische substitutie (zie hoofdstuk 10). De bespreking hiervan moet op deze plaats echter summier zijn daar vele substituenten behalve inductieve ook konjugatieve effecten hebben.

De mono-nitro-substitutie van benzeenverbindingen kan schematisch worden voorgesteld:



Dit is een <sup>elektro</sup>nucleofiele substitutie d.w.z. het  $\text{NO}_2^{\oplus}$  deeltje zal bij voorkeur reageren met plaatsen in de benzeenring met hoge elektronendichtheid (grotere negatieve lading).

Zou de groep R geen richtende of sterische invloed hebben, dan zou men een statistische verdeling verwachten:

40% ortho (2 plaatsen)

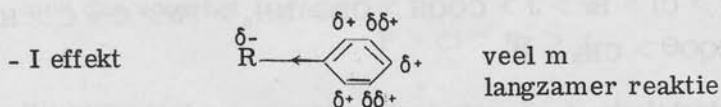
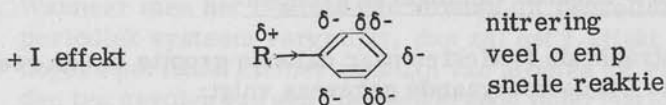
40% meta (2 plaatsen)

20% para (1 plaats).

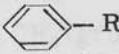
Men spreekt nu b.v. van meta-richting als er meer dan 40% m ontstaat.

Is er een groep R met een sterk +I effect dan zal de elektronendichtheid in de benzeenkern ten gevolge van de elektronenstuwning van groep R toenemen, dus de nitroering gemakkelijker worden.

Nu blijkt dat volgens het mechanisme van het "inductive relay" vooral de o- en p-plaatsen negatiever worden.

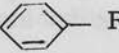


Tabel 3-11

Mononitrering van		% m	
R			
$\oplus\text{NMe}_3$		100	m-richting
$\text{CH}_2 - \text{N}^{\oplus}\text{Me}_3$		88	m-richting
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^{\oplus}\text{Me}_3$		19	o,p-richting
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^{\oplus}\text{Me}_3$		5	o,p-richting
$\text{CH}_3$		3	o,p-richting

De  $\oplus\text{NMe}_3$ -groep is een + pool en zal een sterk - I effect hebben. Dit heeft 100% m-richting tot gevolg. Bevinden zich  $\text{CH}_2$ -groepen tussen benzeenring en  $\oplus\text{NMe}_3$ -groep dan zal de invloed van de +pool ten gevolge van de ketenverlenging snel verminderen tot uiteindelijk het + I effect van de alifatische alkylgroep -  $(\text{CH}_2)_n$  - gaat overheersen en er o,p-richting optreedt, te vergelijken met toluen.

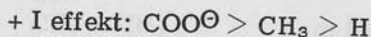
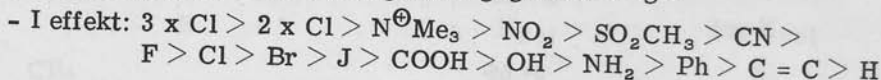
Tabel 3-12

Mononitrering van		% m
R		
$\oplus\text{PMe}_3$		100
$\text{CH}_2 - \text{P}^{\oplus}\text{Me}_3$		10
$\oplus\text{AsMe}_3$		98
$\text{CH}_2 - \oplus\text{AsMe}_3$		3,4
$\oplus\text{SbMe}_3$		86

Uit tabel 3-12 blijkt dat naarmate het atoom dat de +pool draagt groter is, zijn I-effekt afneemt. Dit tengevolge van het feit dat de atomen, naar beneden gaande in het periodiek systeem, een grotere elektronenwolk hebben en daardoor een grotere polariseerbaarheid bezitten. Hierdoor wordt de "inequality of sharing" minder.

### Vergelijking van I-effekten van diverse groepen.

Men heeft getracht de I-effekten naar dalende grootte in een reeks te rangschikken. Uit de voorgaande gegevens volgt:

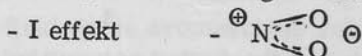


N.B. H is hierbij als standaard genomen.

Bij gekompliceerde molekulen kunnen uitzonderingen op deze reeks optreden.

### Theorie van het I-effekt.

1. In het algemeen vindt men de sterkste I-effekten bij groepen of atomen welke een reële lading dragen b.v.  $\text{N}^{\oplus}\text{Me}_3$ ,  $\text{COO}^{\ominus}$ .
2. Groepen met een semi-polaire binding hebben een kleiner I-effekt.



Hoewel de elektronenzuigende werking van de  $\oplus$  lading overheerst, wordt deze toch gedeeltelijk gekompenseerd door de  $\ominus$  lading.

3. Iso-elektronische groepen.

De groepen  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{F}$  noemt men wel iso-elektronische groepen. Ze bevatten een gelijk aantal elektronen in een vergelijkbare situatie.

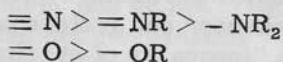
Tabel 3-13

### Verdeling der kernladingen

	$\text{CH}_3$	$\text{NH}_2$	$\text{OH}$	$\text{F}$
centraal-atoom	+ 6	+ 7	+ 8	+ 9
H - atomen	+ 3	+ 2	+ 1	-

Men ziet uit tabel 3-13 dat de kernlading van links naar rechts gaande wordt gekoncentreerd in het centraal-atoom. Men mag dus verwachten dat de elektronenaantrekkende werking eveneens van links naar rechts toeneemt.

4. Vanwege de grotere mogelijkheden tot elektronenverschuivingen zullen meervoudig gebonden atomen een groter I-effekt hebben dan enkelvoudig gebonden atomen.



5. Wanneer men het I-effekt van atomen uit eenzelfde groep van het periodiek systeem vergelijkt, dan zal het I-effekt van atomen uit hogere perioden kleiner zijn dan van atomen uit voorgaande perioden ten gevolge van een kompenserende polarisatie van de elektronenwolk van de zwaardere atomen. Voor de 7e groep verwacht men dus voor het I-effekt:



Dit blijkt met het experimenteel gevondene overeen te stemmen. (zie ook blz. 39).

6. I-effekt van alkylgroepen.

Men zou verwachten dat een  $\text{CH}_3$ -groep in het geheel geen I-effekt zou bezitten: er is geen reden dat er in een  $\text{H}_3\text{C} - \text{C}$  binding "inequality of sharing" zou optreden. Experimenteel is echter gevonden dat alkylresten een + I effect hebben. Men verklaart dit wel uit het feit dat de bindingselektronen in een  $\text{H}_3\text{C} - \text{C}$  binding gemakkelijker worden gepolariseerd dan in een  $\text{H} - \text{C}$  binding. Verder gedragen alkylgroepen zich als andere groepen met een I-effekt.

Men vindt dus ook uitsterven van het I-effekt door ketenverlenging en de invloed van kumulatie van groepen.

#### Het inductomeer effect. (Lit. 3-3)

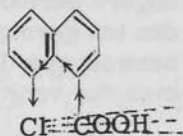
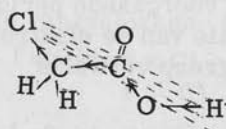
Het inductomeer effect of  $I_D$ -effect is een inductief effect dat, in tegenstelling tot het hiervoor behandelde effect, niet permanent in een molekuul aanwezig is. Het inductomeer effect wordt veroorzaakt door de polarisatie van bindingen en groepen onder invloed van een elektrisch veld, b.v. een geladen deeltje dat tijdens een reactie het molekuul nadert.

Wanneer men over het inductief effect van een groep spreekt bedoelt men eigenlijk het I-effekt met daarop gesuperponeerd het inductomeer effect. Heel vaak wordt het inductomeer effect echter vergeten daar men van de absolute invloed weinig weet.

#### Het direct of field effect.

Het direct of field effect, D- of F-effekt, is evenals het I-effekt permanent in een molekuul aanwezig. In tegenstelling tot het I-effekt, dat zich langs de keten van atomen "voortplant" is het D-effekt een rechtstreekse interactie door de ruimte. Het is meestal zeer moeilijk de relatieve bijdrage van I- en D-effekt vast te stellen.





I-effekt waarschijnlijk het belangrijkste.

D-effekt is zeer belangrijk.

Meestal vat men inductief en direct effect maar samen tot het I-effekt.

### Literatuur

- 3-1 C. K. Ingold      Structure and Mechanism in Organic Chemistry  
 (1953) blz. 60 e.v.
- 3-2 C. K. Ingold      loc. cit blz. 754.
- 3-3 C. K. Ingold      J. Chem. Soc. 1933 1120.

## HOOFDSTUK 4

### Konjugatieve effecten

In 1923 introduceerde Lowry (Lit. 4-1) een interactie in een molekuul waarbij het ene elektronendoublet in het elektronenoktet rond een atoom wordt verdrongen door een ander. Deze interactie, welke vooral bij onverzadigde molekulen optreedt, werd het konjugatief mechanisme genoemd.

Evenals bij de inductieve effecten onderscheidt men ook hier een effect dat permanent in een molekuul aanwezig is, het mesomeer effect, en een effect dat variabel is met de omstandigheden waarin het molekuul verkeert, het elektromeer effect.

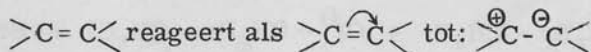
Ter vermindering van misverstanden worden I-effecten steeds met rechte pijlen  $\rightarrow$  aangegeven en konjugatieve effecten met kromme pijlen  $\curvearrowright$ .

Tabel 4-1

	Permanent	Niet-permanent
Inductief effect	Inductief, $I_S$ -effect	Induktomeer, $I_D$ -effect
Konjugatief effect*)	Mesomeer, M-effect	Elektromeer, E-effect

#### Het elektromeer effect in onverzadigde systemen.

Het elektromeer effect (E-effect, elektromerie of elektronenisomerie) kan in zijn eenvoudigste vorm worden beschreven als een elektronenverschuiving, welke tijdens een reactie in een dubbele binding optreedt.



Hiervoor is een aantal experimentele gronden aangevoerd.

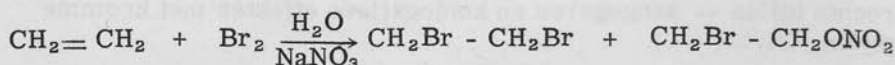
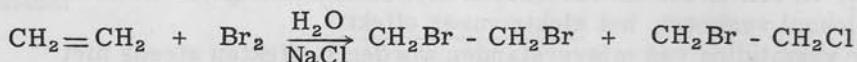
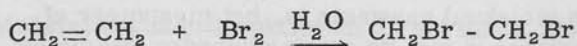
1. Norrish (Lit. 4-2) toonde aan dat de reactie tussen gasvormig  $Br_2$  en etheen optrad aan de (polaire) wand van het reaktievat. Werd de wand bedekt met een apolaire stof dan daalde de reactiesnelheid sterk.

\*) Het konjugatief effect werd oorspronkelijk tautomeer effect genoemd, niet te verwarren met het huidige begrip tautomerie, zie blz. 53. Men spreekt nog over het T-effect als de som van permanent en niet-permanent konjugatief effect, dus E + M-effect.

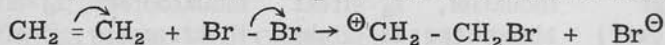
Tabel 4-2

Wand	$K_{\text{rel. C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2}$	$K_{\text{rel. C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2}$
Stearinezuur	1,7	1,06
Glas (droog)	1,0	1,0
Cetylalkohol $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{15} - \text{OH}$	0,53	-
Paraffine	0,06	0,07

2. Francis (Lit. 4-3) vermeldde voor de additie van  $\text{Br}_2$  aan etheen in neutrale waterige oplossing:



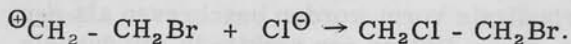
Men nam aan dat het  $\text{Br}_2$  in deze additie-reakties reageert als  $\text{Br}^\oplus\text{Br}^\ominus$ , waarvan het  $\text{Br}^\oplus$ -deeltje reageert daar dit reaktiever zou zijn dan het  $\text{Br}^\ominus$ -deeltje. Thans neemt men aan dat bij de botsing tussen  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  en  $\text{Br}_2$  twee elektromerisaties optreden:



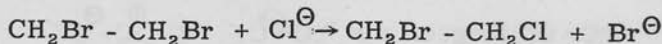
waarna als volgreakties optreden:



of, indien  $\text{Cl}^\ominus$  aanwezig is, ook:

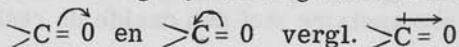


De veronderstelling dat een substitutie:



op zou treden is niet juist, daar men dan ook  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$  zou moeten aantreffen.

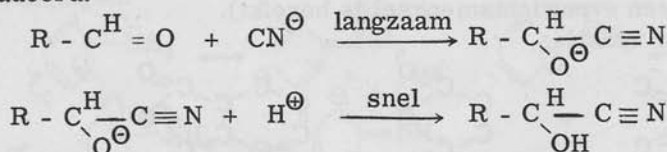
3. In de  $>\text{C} = 0$  binding zijn de volgende elektromerisaties mogelijk:



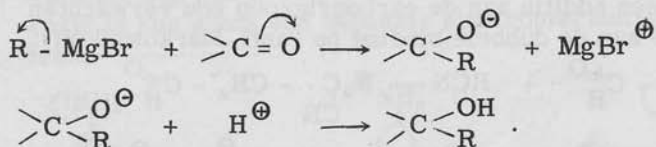
Alleen de eerste elektromerisatie treedt echter op; vergelijk het bindingsmoment. Ten gevolge van het verschil in elektronegativiteit zijn de elektronen reeds enigszins naar het O-atoom verschoven.

Lapworth (Lit. 4-4) vond in 1903 dat de additie van HCN aan de

carbonylgroep sterk werd versneld door de toevoeging van base. Bij de cyaanhydrine-additie wordt n.l. niet het HCN, maar het  $\text{CN}^\ominus$  geaddieerd:

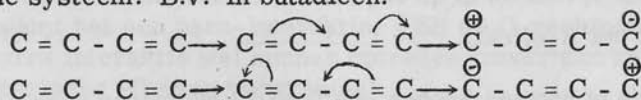


Ook de additie van een Grignard-verbinding aan een carbonylgroep is een ionische reactie:



Gekonjugeerde systemen van dubbele bindingen.

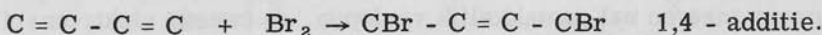
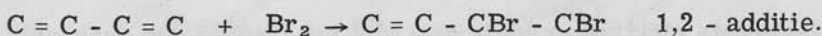
In gekonjugeerde systemen blijft de elektromerisatie niet beperkt tot een bepaalde dubbele binding, maar betreft het gehele gekonjugeerde systeem. B.v. in butadieen:



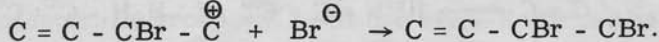
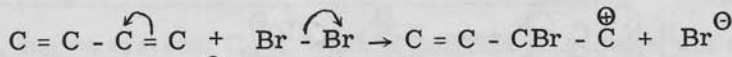
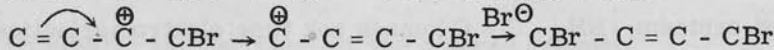
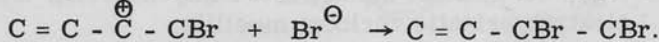
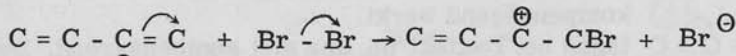
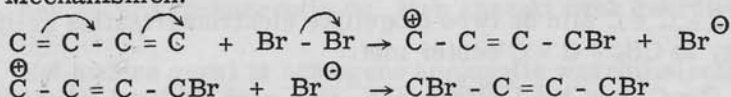
Hiervoor is een aantal experimentele gronden gevonden.

1. De additie van  $\text{Br}_2$  aan butadieen.

Men vindt zowel 1,2 - als 1,4 - additie:

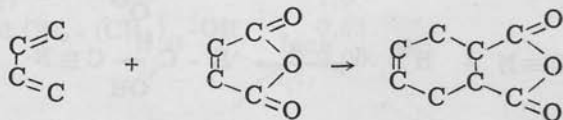


Mechanismen:



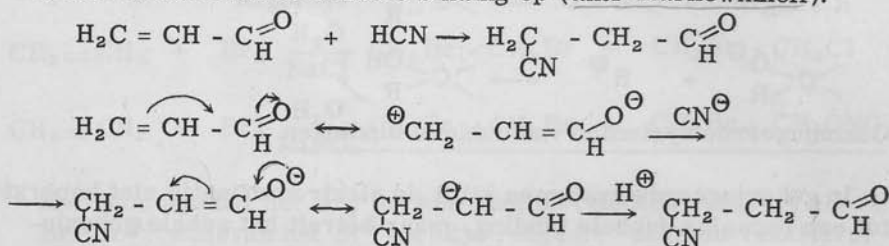
Bij de additie van  $\text{Cl}_2$  aan butadien ontstaan 40% 1,4 di-Cl-buteen en 60% 1,2 di-Cl-buteen. (In het geval van  $\text{Br}_2$ -additie treedt een complicatie op, n.l. de isomerisatie van 1,2 di-Br- naar 1,4 di-Br-buteen tot een evenwichtsmengsel is bereikt).

2. Diels-Alder reactie:



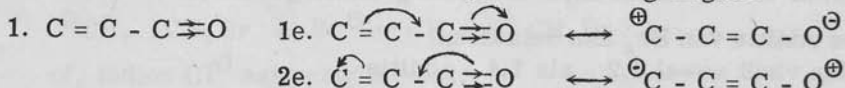
3. Additie van HCN aan acroleïn.

Hoewel men een additie aan de carbonylgroep zou verwachten treedt additie aan de dubbele binding op (anti-Markownikoff):



Het I-effekt en het E-effekt.

Vele groepen of atomen hebben een I-effekt waardoor vaak een optredende elektromerisatie een bepaalde richting uitgaat.



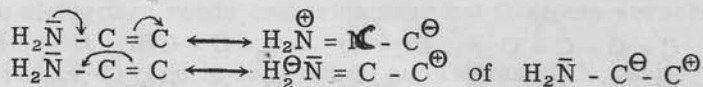
De eerste elektromerisatie gaat met het I-effekt der carbonyl-groep mee en zal gemakkelijk verlopen, de tweede elektromerisatie gaat tegen het I-effekt in en zal niet voorkomen.

2. In  $\text{C}_2=\text{C} - \text{C}=\text{C}$  zijn de twee mogelijke elektromerisaties gelijkwaardig, in  $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C}$  echter niet.

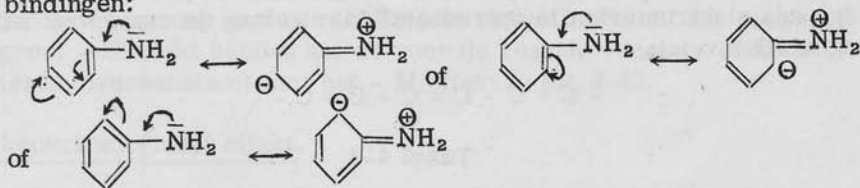
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{C} = \text{C}$  met het I-effekt mee, men zegt dat het I-effekt hier kompenserend werkt.

$\text{CH}_3 \rightarrow \text{C} = \text{C}$  tegen het I-effekt in, dus niet kompenserend. Deze elektromerisatie verloopt moeilijk.

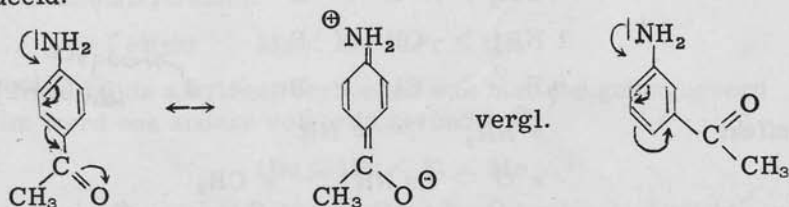
3. In het systeem  $|\text{NH}_2 - \text{C} = \text{C}$  kunnen ook twee elektromerisaties optreden:



De laatste elektromerisatie zal niet optreden, dit zou een decet rond de N opleveren. Dit kan ook voorkomen bij aromatische verbindingen:

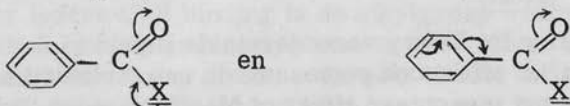


4. Wanneer nog een tweede substituent in de aromatische ring aanwezig is kan soms een bepaalde elektromerisatie worden bevorderd.



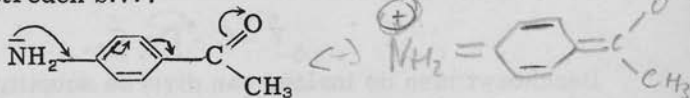
Deze extra interactie treedt niet op in de m-verbinding: men noemt het een para-interactie. (Bij de O-verbinding zou deze extra interactie wel kunnen optreden, maar dan kunnen soms sterische effecten voorkomen).

5. In de verbinding c1ccc(cc1)C(=O)X zijn twee verschillende elektromerisaties mogelijk:



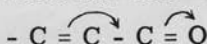
Beide mogelijkheden kunnen niet tegelijkertijd optreden: er treedt een zekere concurrentie op. Men spreekt over gekruste konjugatie.

Het andere geval is homogene konjugatie waarbij slechts één elektromerisatie kan optreden b.v.:



#### Vergelijking van het E-effect van diverse groepen.

In een systeem  $C=C-C=X$  fungeert de groep X als elektronen-acceptor. De groep  $=X$  heeft dan een - E effect b.v.



In een systeem  $\overline{Y} - C = C$  fungeert de groep Y als elektronendonor: de groep Y heeft dan een + E effect.

In een aantal gevallen kan men van een  $\pm$  E effect spreken. Er kan dan een elektromerisatie optreden al naar gelang de vraag van het ogenblik b.v. :



Tabel 4-3

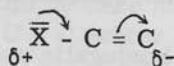
	Sterkte van E-effecten	
+ E effect	$O^{\ominus} > OR > O^{\oplus}R_2$	
	${}^{\ominus}CR_2 > N^{\ominus}R > O^{\ominus}$	
	$NR_2 > OR > F$	
	$F > Cl > Br > J$	<i>→ hoogste kernlading</i>
- E effect	$=^{\oplus}NR_2 > =NR$	
	$=O > =NR > =CR_2$	
	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ R \end{array} > \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ Cl \end{array} > \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ OR \end{array} > \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ NR_2 \end{array} > \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ O^{\ominus} \end{array}$	

In de laatste reeks met de groepen  $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ X \end{array}$  neemt het + E effect van X naar rechts toe waardoor het - E effect van de totale groep naar rechts afneemt.

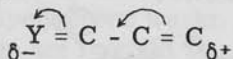
### Het mesomeer effect.

In tegenstelling tot Lowry veronderstelde Ingold (Lit. 4-5) in 1926 dat een konjugatief effect ook permanent in een molekuul aanwezig kan zijn. Dit is het mesomeer effect of M-effect.

Het M-effect is vergelijkbaar met het E-effect. Men onderscheidt een + M effect b.v. :



en een - M effect b.v. :



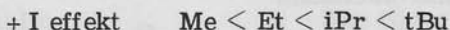
Beschouwt men de invloed van diverse substituenten aan hetzelfde gekonjugeerde systeem dan kan men reeksen voor de grootte van de M-effecten vaststellen. Deze zijn hetzelfde als voor de E-effecten. In molekulen met een groep met een M-effect en een gekonjugeerd systeem is de invloed van het M-effect meestal klein ten opzichte van de mogelijke invloed van het E-effect.

Indien een molecuul met een groep met een + M effect reageert dan zal deze groep een groot + E effect hebben in reacties waarin de gevraagde elektromerisatie overeenstemt met het + M effect. Zo zal ook een groep met een - M effect in een molecuul dat reageert een groot - E effect hebben als de voor de reactie vereiste elektromerisatie overeenstemt met het - M effect. (Lit. 4-6).

### Het hyperkonjugatief effect.

In 1935 introduceerden Baker en Nathan het hyperkonjugatief of Baker-Nathan effect (Lit. 4-7).

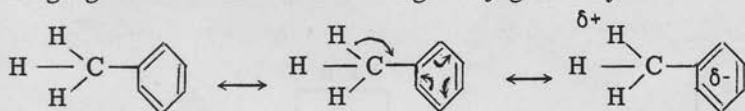
Zoals in hoofdstuk 3 vermeld wordt vond men voor het I-effect van de alifatische alkylresten:



In gevallen dat de alkylrest verbonden was met een gekonjugeerd systeem werd een andere volgorde gevonden:

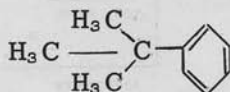


Dit wordt verklaard met behulp van het hyperkonjugatief effect, wat het beste kan worden omschreven als een zekere neiging van de alkylrest een proton af te splitsen, of wel, dat er in de alkylgroepen een neiging tot mesomerie met het gekonjugeerd systeem aanwezig is.



Dit geldt voor iedere C-H binding in de alkylgroep welke "hyperkonjugatief" met het gekonjugeerde systeem is verbonden, hoewel het hyperkonjugatief effect niet direkt evenredig is met het aantal "hyperkonjugatief" gebonden C-H bindingen.

Uit het bovenstaande volgt dat een tBu-groep geen noemenswaard hyperkonjugatief effect kan hebben daar er geen "hyperkonjugatief" gebonden C-H bindingen aanwezig zijn.



### Tautomerie.

Men dient duidelijk onderscheid te maken tussen tautomeer-effect (som van mesomeer en elektromeer effect, zie hoofdstuk 5 en 10) en tautomerie.

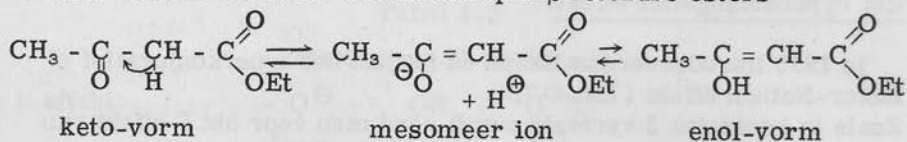
Onder tautomerie verstaat men het verschijnsel dat een verbinding in meerdere configuraties voorkomt welke met elkaar in evenwicht



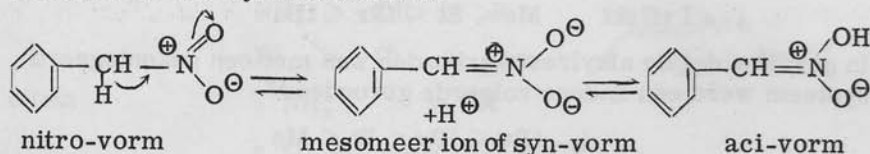
zijn.

In sommige boeken wordt tautomerie ook wel "prototropie" genoemd, daar er bij de overgang van de ene naar de andere tautomere structuur vaak verhuizing van een proton optreedt. Als zodanig wordt de tautomerie in veel handboeken behandeld onder het hoofdstuk omleggingen in onverzadigde systemen.

1. Keto-enol tautomerie. Dit treedt op in  $\beta$  ketozuren esters



2. Tautomerie in fenylnitromethaan.



Beide structuren kunnen worden geïsoleerd, de nitro-vorm is het stabielst. Ingold (Lit. 4-9) geeft voor de omlegging het volgende energieschema:

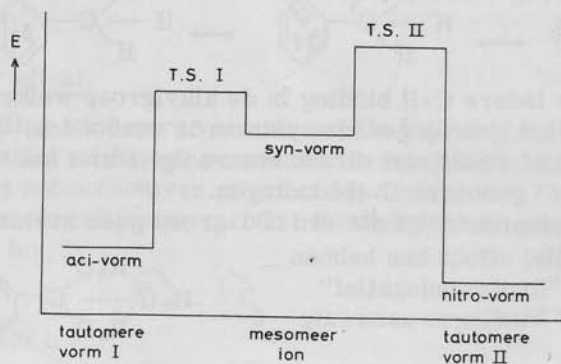


Fig. 4-1

Schematisch energieprofiel van de tautomerie in fenylnitromethaan. T. S. is overgangstoestand, zie hoofdstuk 6.

## Literatuur.

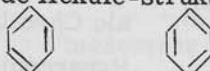
- 4-1 T. M. Lowry J. Chem. Soc. 1923 822
- 4-2 R.G.W. Norrish, G.G.Jones J. Chem. Soc. 1926 55
- 4-3 A. W. Francis J. Am. Chem. Soc. 47 2340 (1923).
- 4-4 A. Lapworth J. Chem. Soc. 83 995 (1903).
- 4-5 C. K. Ingold J. Chem. Soc. 1926 1310
- 4-6 C. K. Ingold Structure and Mechanism in Organic Chemistry (1953), blz. 88.
- 4-7 J. W. Baker Hyperconjugation (1952).
- 4-8 L. Pauling The Nature of the Chemical Bond 2e ed (1948) blz. 426.
- 4-9 C. K. Ingold loc. cit. blz. 566.

## HOOFDSTUK 5

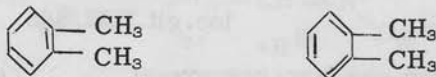
### Mesomerie en de aromatische ring

Hoewel oorspronkelijk het mesomeer-effekt werd gedefinieerd als een permanent aanwezig konjugatief effect, legde Ingold in 1933 een verband tussen mesomerie en resonantie tussen Lewis-Langmuir structuren.

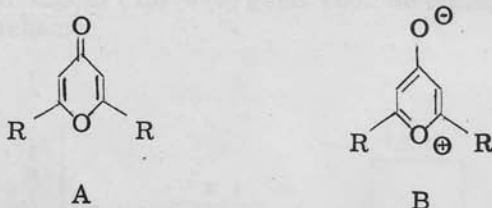
Er zijn verbindingen waarvoor meerdere Lewis-Langmuir structuren mogelijk zijn, b.v. de Kekulé-structuren van benzeen:



Elke structuur apart voldoet niet, terwijl men niet mag zeggen dat benzeen een mengsel van deze twee structuren is. Beide structuren behoeven niet equivalent te zijn:



Andere voorbeelden zijn de  $\gamma$ -pyronen van Arndt (Lit. 5-1), welke ongewoon met verschillende reagentia reageren.



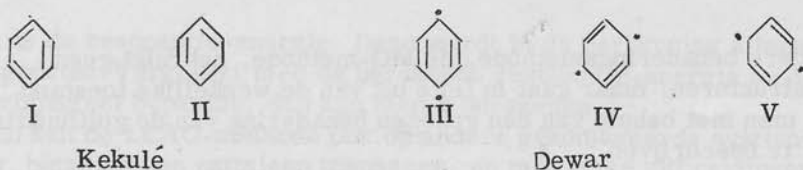
Een gewone oximering is niet mogelijk, met  $\text{Br}_2$  treedt niet de verwachte additie op, met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  treedt geen kleuring op. Collie stelde structuur B voor. Met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zou dan een soort fenol-structuur ontstaan. Structuur B heeft echter een hoog dipoolmoment, terwijl experimenteel  $\mu \sim 5 \text{ D}$  is bepaald. De eigenschappen van zowel A als B blijken dus min of meer aanwezig te zijn.

Een derde voorbeeld is het carbonaat-ion. Het  $\text{CO}_3^{2-}$ -ion is plat en symmetrisch: alle C-O bindingen zijn even lang.



#### De aromatische ring.

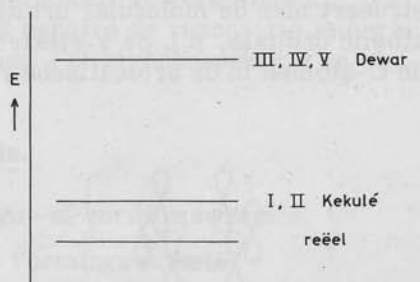
Behalve de 2 Kekulé-structuren I en II dragen ook 3 Dewar-structuren III, IV en V bij tot de reële structuur van benzeen.



Men kan trachten de werkelijke structuur van benzeen te benaderen volgens de VB-methode op basis van deze 5 grensstructuren.

Fig. 5-1

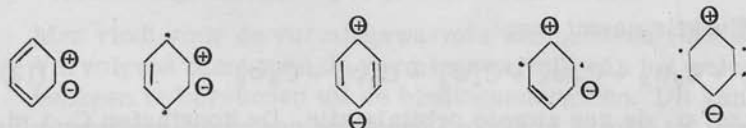
Energie van Kekulé- en Dewar-structuren en reëel benzeen.



Voor de golffunctie (zie hoofdstuk 1) vindt men dan uiteindelijk:

$$\psi_B = 0,39 (\varphi_I + \varphi_{II}) + 0,07 (\varphi_{III} + \varphi_{IV} + \varphi_V) \quad (12)$$

Men dient echter ook nog polaire structuren in beschouwing te nemen, n.l. de 60 Sklar-Craig-structuren van het type



De nieuwe golffunctie is weer een betere benadering van de werkelijke structuur van benzeen dan de golffunctie  $\psi_B$ .

Ter beschrijving van de werkelijke structuur van een molekuul gaat men dus uit van een aantal grensstructuren dat in meerdere of mindere mate tot die structuur bijdraagt, en combineert deze dan tot een hybride. Men noemt dit mesomerie. Het hybride zal een lagere energie hebben dan elk van de samenstellende grensstructuren: er treedt stabilisatie door mesomerie op (zie fig. 5-1).

"If a system can be given two or more electronic structures which have equal, or roughly equal, energy contents and equal numbers of electron spins, and in which the nuclei are in not very different positions, then the actual electronic configuration will differ from that of any of these single structures, and will be a hybrid derived from them". (L. E. Sutton, Lit. 5-2).

Deze benaderingswijze is sterk verbonden met de VB-methode. De grensstructuren zijn goed bruikbaar voor het weergeven van dat deel van de reële structuur dat voor een bepaalde reactie van belang is.

De andere benaderingsmethode, de MO-methode, gebruikt geen grensstructuren, maar gaat in feite uit van de werkelijke toestand welke men met behulp van een gekozen benadering van de golffunctie tracht te beschrijven.

LCAO-methode voor benzeen.

In de LCAO-methode (linear combination of atomic orbitals) konstrueert men de molecular orbitals door lineaire combinatie van atomic orbitals, n.l. de  $\pi$ -elektronenbanen, dus de  $2p_z$ -functies van de C-atomen in de aromatische ring.



Fig. 5-2

De 6 aparte atomic orbitals  
( $2p_z$ -functies)

De reële toestand: er is onder  
en boven het vlak van de ben-  
zeenring een soort elektronen-  
zee.

Voor de golffunctie neemt men:

$$\psi = C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2 + C_3 \varphi_3 + C_4 \varphi_4 + C_5 \varphi_5 + C_6 \varphi_6 \quad (13)$$

waarin  $\varphi_1$  t.m.  $\varphi_6$  de zes atomic orbitals zijn. De konstanten  $C_1$  t.m.  $C_6$  moeten zo worden gekozen dat de energie  $W$  (zie blz. 5) minimaal wordt\*). Hiertoe wordt de Schrödinger-vergelijking in operator-vorm geschreven (Hamilton-operator). Na invoering van een aantal grootheden:

$\alpha$  de Coulomb integraal  
 $\beta$  de resonantie integraal  
 $S$  de overlappings integraal

is het mogelijk de konstanten  $C_1$  t.m.  $C_6$  te berekenen, en de energie  $W$  uit te drukken in  $\alpha$  en  $\beta$ . Een exakte afleiding zou hier echter te voeren, men zie b.v. Lit. 5-3 of 5-4.

Men kan ook de energie berekenen van het gelokaliseerde benzeen. Dit is benzeen waarin geen mesomerie optreedt, dus b.v. één Kekulé-structuur.

Het energieverval tussen het gelokaliseerde en het mesomere benzeen is de energiewinst welke door de mesomerie verkregen wordt:

\*) Het is juist te zeggen dat de energie stationair moet worden.

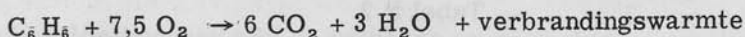
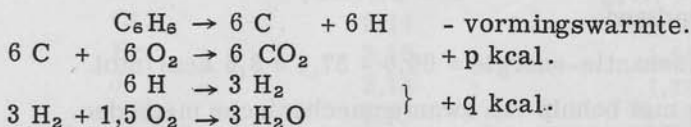
dit is de resonantie-energie. Deze wordt in de berekening alleen in  $\beta$  uitgedrukt. Vergelijkt men de berekende resonantie-energie en de experimenteel bepaalde, dan kan men  $\beta$  berekenen.

Men kan de LCAO-methode ook op andere gekonjugeerde systemen b.v. butadieen en naftaleen toepassen, en met enige uitbreidingen ook op heterocyclische aromatische verbindingen zoals pyridine en chinoline. Het is daardoor mogelijk de theoretisch berekende resonantie-energieën uitgedrukt in  $\beta$  direkt met elkaar te vergelijken.

Met de LCAO-methode is het mogelijk behalve de resonantie-energie ook de energieniveaus van een molekuul (elektronenspektra) en bindingsafstanden te berekenen.

### Stabilisatie ten gevolge van mesomerie.

#### 1. Resonantie-energie uit verbrandings- of vormingswarmte.



$$\text{verbrandingswarmte} = p + q - \text{vormingswarmte} \quad (14)$$

Men vindt voor de vormingswarmte van benzeen 1039 kcal/mol. Vervolgens dient men de vormingswarmte van het gelokaliseerde benzeen te berekenen uit de bindingsenergieën. Dit kan daar de vormingswarmte een additieve grootte is mits er geen bijzondere effecten als b.v. mesomerie of ringspanningen optreden. Vormingswarmte van de hypothetische Kekulé-structuur:



$$\begin{array}{l}
 3 \times (\text{C} = \text{C}) + 3 \times (\text{C} - \text{C}) + 6 \times (\text{C} - \text{H}) = 999 \text{ kcal/mol.} \\
 (\text{C} = \text{C} \text{ is } 100 \text{ kcal, C} - \text{C} \text{ is } 59 \text{ kcal, C} - \text{H} \text{ is } 87 \text{ kcal})
 \end{array}$$

Het verschil van beide waarden is de resonantie-energie

$$1039 - 999 = 40 \text{ kcal/mol.}$$

(de vormingswarmte van het reële benzeen is groter, dat wil zeggen het reële benzeen is stabielier dan het gelokaliseerde).

#### 2. Resonantie-energie uit hydrogeneringswarmte.

Kistiakowsky en medewerkers (Lit. 5-5) hebben de hydrogeneringswarmte van benzeen, 1,3-cyclohexadieen en cyclohexeen gemeten.

Tabel 5-1

Hydrogeneringswarmten in kcal/mol.

cyclohexeen	28,6	
1,3-cyclohexadien	55,4	
benzeen	49,7	
1,3,5-cyclohexatrien	85,8	berekend.
buteen	30,3	
butadien	57,1	
butadien	60,6	berekend.

Hieruit volgt voor benzeen

$$\text{resonantie-energie} = 85,8 - 49,7 = 36,1 \text{ kcal/mol.}$$










en voor butadien

$$\text{resonantie-energie} = 60,6 - 57,1 = 3,5 \text{ kcal/mol.}$$

## 3. Berekening met behulp van kwantenmechanische methoden.

Tabel 5-2

Resonantie-energieën

Verbinding	VB- methode	MO-methode 0 <sup>e</sup> orde benadering	MO, 1 <sup>e</sup> orde bena- dering	Experimen- teel
butadien $C=C-C=C$	0,23 $\alpha_1$	0,47 $\beta$	3,1 kcal/mol	0,17 $\beta'$ 3,5 kcal/mol
benzeen 	1,11 $\alpha_1$	2,00 $\beta$	36 kcal/mol	1,07 $\beta'$ 36 kcal/mol
naftaleen 	2,04 $\alpha_1$	3,68 $\beta$	66 kcal/mol	1,86 $\beta'$ 66 kcal/mol
anthraceen 	2,95 $\alpha_1$	5,31 $\beta$	96 kcal/mol	2,61 $\beta'$ 116 kcal/mol
fenantreen 	3,02 $\alpha_1$	5,45 $\beta$	98 kcal/mol	2,74 $\beta'$ 130 kcal/mol
pyridine 			23,3 kcal/mol	35 kcal/mol
chinoline 				47 kcal/mol
furan 				24 kcal/mol
thiofeen 				30 kcal/mol
pyrrool 			24,7 kcal/mol	23 kcal/mol

zie Lit. 5-6, 5-7, 5-8.

$\alpha_1$  is de uitwisselings-integraal uit de VB-methode,  $\alpha_1 \approx 33,5$  kcal/mol niet te verwarren met  $\alpha$  uit de MO-benadering.

$\beta$  is de resonantie-integraal uit de MO-methode,  $\beta \approx 18$  kcal/mol 0<sup>e</sup> orde benadering.

$\beta'$  idem maar 1<sup>e</sup> orde benadering.  $\beta' \approx 34$  kcal/mol

### Mesomerie en dipoolmomenten.

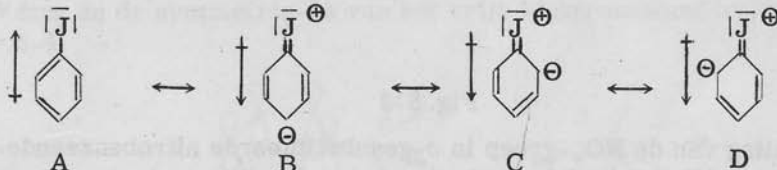
De invloed van mesomerie op dipoolmomenten kan men bezien aan de dipoolmomenten van verbindingen R - X waarbij R een alkyl- respektievelijk een fenylgroep is.

Tabel 5-3

#### Dipoolmomenten in D.

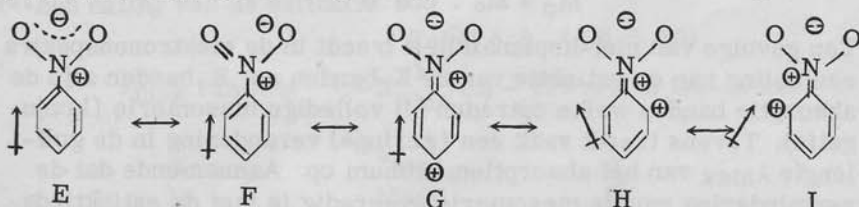
X	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C - X	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - X
Cl	2,14	1,56
Br	2,15	1,54
J	2,13	1,38
NH <sub>2</sub>	1,23	1,55
NO <sub>2</sub>	3,29	3,93

Bij b.v. joodbenzeen zijn de volgende grensstructuren van belang:



Van structuur A is het dipoolmoment ongeveer even groot als van (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C - J. Het dipoolmoment van de polaire structuren B, C en D is veel groter, in de orde van 10 - 20 D, en tegengesteld gericht aan het dipoolmoment van structuur A. De grensstructuren B, C en D dragen echter slechts weinig bij waardoor een kleine daling van het dipoolmoment optreedt.

Bij nitrobenzeen zijn de volgende grensstructuren van belang:



De dipoolmomenten van de structuren E en F zijn ongeveer even groot als het dipoolmoment van (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C - NO<sub>2</sub>. Van de structuren G, H en I is het dipoolmoment 10 - 20 D en in vergelijkbare richting.



De structuren G, H en I dragen betrekkelijk weinig bij, zodat het totale dipoolmoment van nitrobenzeen wat groter wordt dan van  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NO}_2$

### Mesomerie en elektronenspektra.

#### 1. Benzeenring gekonjugeerd met de $\text{NO}_2$ -groep.

Zoals reeds eerder is beschreven (blz. 20) is er in nitrobenzeen een streven naar de koplanaire toestand. De maximale overlapping, en dus maximale mesomerie tussen de benzeenring en de  $\text{NO}_2$ -groep kan worden verstoord door een ortho-standige substituent: hierdoor wordt de koplanaire toestand sterisch belemmerd of zelfs onmogelijk.

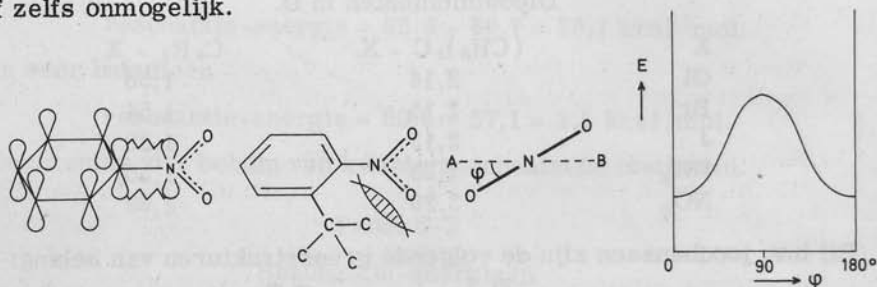


Fig. 5-3

Draaiing van de  $\text{NO}_2$ -groep in o-gesubstitueerde nitrobenzeenderivaten. AB is het vlak der benzeenring.

De draaiingshoek  $\varphi$  is gedefinieerd als de hoek tussen het vlak der benzeenring en het vlak van de  $\text{NO}_2$ -groep. Bij stijgende  $\varphi$  neemt de mesomere energie  $M$  in het molekuul af, en stijgt dus de energie  $E$ . Men neemt hiervoor de volgende funktie aan:

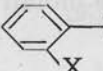
$$M_\varphi = M_0 \cdot \cos^2 \varphi \quad (15)$$

Ten gevolge van niet-koplanaire toestand treedt in de elektronenspektra een daling van de extinktieve van de K-banden op. K-banden zijn de absorptie banden welke optreden bij volledige mesomerie (konjugatie). Tevens treedt vaak een (geringe) verandering in de golflengte  $\lambda_{\text{max}}$  van het absorptiemaximum op. Aannemende dat de vermindering van de mesomerie evenredig is met de extinktivedaling van de K-band korreleert men:

$$\epsilon_\varphi = \epsilon_0 \cos^2 \varphi \quad (16)$$

waarin  $\epsilon_0$  de molaire extinktiefactor is in het geval van volledige koplanaariteit.

Tabel 5-4 (Lit. 5-9)

$\epsilon_{\max}$  van   $\text{NO}_2$  bij  $\sim 250 \text{ m}\mu$  in iso-oktaan.

X	$\epsilon_{\max}$	$\varphi$	*)
H	8900	$0^\circ$	
Me	6070	$34^\circ$	
Et	5300	$40^\circ$	
iPr	4150	$47^\circ$	
tBu	1540	$65^\circ$	

\*)  $\varphi$  is berekend met formule (16).

Met het groter worden van de ortho-substituent wordt de niet-koplanairiteit, dus de draaiingshoek  $\varphi$ , groter en de  $\epsilon_{\max}$  lager.

2. Benzeenring gekonjugeerd met een  $\text{NMe}_2$ -groep.

Hierbij wordt een enigszins gewijzigde definitie van de draaiingshoek  $\varphi$  gebruikt:  $\varphi$  is nu de hoek tussen het vlak der  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$  binding loodrecht op de benzeenring en het vlak door de  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$  binding en de symmetrie-as van het vrije elektronendoublet, zie fig. 5-4.

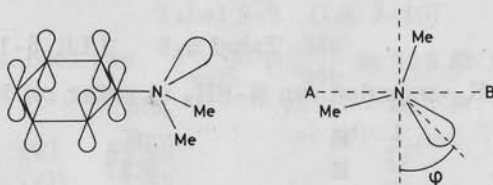



Fig. 5-4

De draaiingshoek  $\varphi$  bij anilines. AB is het vlak der benzeenring. Invoering van een ortho-substituent doet de  $\text{N}(\text{Me})_2$ -groep draaien waardoor de koplanaariteit wordt verstoord, wat tot uiting komt in een daling van de extinktiefactor.

Tabel 5-5 (Lit. 5-10)

$\epsilon_{\max}$  van  bij  $\sim 250 \text{ m}\mu$  in iso-oktaan.

X	$\epsilon_{\max}$	$\varphi$
H	15500	$0^\circ$
Me	6360	$50^\circ$
Et	4950	$56^\circ$
iPr	4300	$58^\circ$
tBu	630	$78^\circ$

In benzochinuclidine is in het geheel geen mesomerie tussen het vrij doublet van de N en de benzeenring daar het vrij doublet nu in het vlak der benzeenring ligt. Het absorptiespektrum gelijkt dan ook sterk op dat van tetraline, bij 261 m $\mu$  is de molaire extinktie slechts 482 (Lit. 5-11).



Het spektrum van het anilinium-ion is ongeveer gelijk aan het spektrum van benzeen. In het anilinium-ion is geen mesomerie tussen benzeenring en N-atoom mogelijk daar het N-atoom geen vrij elektronendoublet meer bezit.

N.B. De stereochemie van de amines is gekompliceerd. In bovenstaande is verondersteld dat het N-atoom steeds tetragonaal is.

#### Mesomerie en pK<sub>a</sub>-waarden.

De mesomerie tussen de aromatische ring en substituenten komt ook tot uitdrukking in de dissociatiekonstanten van zuren of basen.

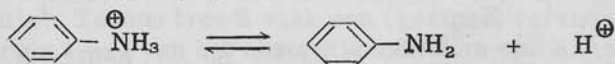
#### 1. Anilines.

Tabel 5-6 (Lit. 5-12)

pK<sub>a</sub>-waarden van R-NH<sub>2</sub> in water bij 25°C.

R	pK <sub>a</sub>
H	9,27
Me	10,64
Et	10,67
iPr	10,63
tBu	10,68
fenyl	4,60

Bij alifatische amines heeft variatie van de alkylgroep weinig invloed. In aniline is echter mesomerie mogelijk waardoor een grote daling in pK<sub>a</sub> optreedt.









Zoals is uiteengezet is in het anilinium-ion geen mesomerie mogelijk, het aniline is echter gestabiliseerd door mesomerie. Het evenwicht zal, ten opzichte van de alifatische amines, naar rechts

liggen, d.w.z. de  $pK_a$  zal klein zijn.

Tabel 5-7 (Lit. 5-13)

$pK_a$ -waarden bij 25°C

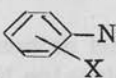
	in H <sub>2</sub> O	in 50% EtOH		
HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10,71	-		
chinuclidine (I)	10,58	-		
benzochinuclidine (II)	7,79	6,91		
dibenzochinuclidine (III)	4,46	3,85		
aniline (IV)	4,60	4,26		






Chinuclidine heeft ongeveer dezelfde  $pK_a$  als de alifatische amines. In benzochinuclidine kan geen mesomerie optreden. De lage  $pK_a$  van benzochinuclidine moet worden toegeschreven aan het -I effect der fenyl-groep. Dit bedraagt ca. 3  $pK_a$ -eenheden (vergelijk ook dibenzochinuclidine en benzochinuclidine). Voor aniline zou men dus verwachten:

$$pK_a = 10,6 - 3 = 7,6$$

Experimenteel wordt 4,6 gevonden. Hieruit volgt dat het M-effect van de fenylgroep in aniline ook ca. 3  $pK_a$ -eenheden bijdraagt.

Tabel 5-8 (Lit. 5-10)

$pK_a$ -waarden van  in 50% EtOH

X	$pK_a$		
2-tBu	(V) 4,28		
2-tBu, 4-NO <sub>2</sub>	(VI) 1,63		
2,5-di tBu	(VII) 4,32		
2,5-di tBu, 4-NO <sub>2</sub>	(VIII) 1,91		
4-NO <sub>2</sub>	(IX) 0,92		
HNMe <sub>2</sub>	(X) 10,71		

Vergelijkt men V en VI dan is het verschil, 2,65  $pK_a$ -eenheden, de invloed van I- en M-effect van de para NO<sub>2</sub>-groep. Het verschil tussen VII en VIII n.l. 2,41  $pK_a$ -eenheden is de invloed van het I-effect van de para NO<sub>2</sub>-groep. Het M-effect van de p NO<sub>2</sub>-groep is dus 2,65 - 2,41 = 0,24  $pK_a$ -eenheden.

In de verbindingen V t.m. VIII kan door de 2-tBu groep geen para-interactie optreden. Uit korrelatie van  $pK_a$ -waarden en molaire extincties van U.V.-spektra volgt voor de para-interactie 1,7  $pK_a$ -eenheid. (Lit. 5-14).

Het verschil tussen IX en X n.l. 9,9 pK<sub>a</sub>-eenheden kan nu als volgt worden verklaard:

I-effekt	fenyl-groep	3	pK <sub>a</sub> -eenheden
M-effekt	fenyl-groep	3	" "
I-effekt	p NO <sub>2</sub> -groep	2,4	" "
M-effekt	p NO <sub>2</sub> -groep	0,2	" "
	para-interactie	1,7	" "
	Totaal	10,3	" "

Dit geeft dus een redelijke overeenstemming.

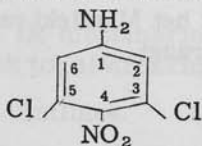
#### Valentie-afstanden en mesomerie.

In het algemeen komt mesomerie tot uiting in een verkorting van valentie-afstanden.

B.v. in benzeen:

C $\cdots$ C	1,39 Å	
C=C	1,33 Å	(etheen)
C—C	1,54 Å	(ethaan)

Zhdanov vond voor 3,5 - di Cl, 4 - NO<sub>2</sub> - aniline:



C <sub>4</sub> -N	1,44 Å
C <sub>1</sub> -N	1,37 Å

voor de NO<sub>2</sub>-groep:  $\varphi = 64^\circ$

De NH<sub>2</sub>-groep is koplanaair met de benzeenring en heeft een kleinere C - N afstand dan de niet-koplanaire NO<sub>2</sub>-groep.

#### Literatuur

- |  |  |
|--|--|
| 5-1 F. Arndt, E. Scholtz,<br>P. Nachtwey                               | Ber. <u>57</u> 1903 (1924)                                     |
| 5-2 L. E. Sutton   | J. Chem. Soc. <u>1940</u> 544                                  |
| 5-3 J. A. A. Ketelaar  | Chemical Constitution (1958) blz. 291                          |
| 5-4 A. Streitwieser  | Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. (1961).         |
| 5-5 G. B. Kistiakowsky,<br>J. R. Ruhoff, H. A. Smith,<br>W. E. Vaughan | J. Am. Chem. Soc. <u>58</u> 137 (1936)<br><u>58</u> 146 (1936) |
| 5-6 J. van Dranen  | Dissertatie Amsterdam (1951)                                   |

- 5-7 R. M. Acheson An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds (1960).
- 5-8 L. Pauling The Nature of the Chemical Bond 2e druk (1948) blz. 136.
- 5-9 J.A.C.Th. Brouwers,  
S. C. Bijlsma,  
P. E. Verkade,  
B. M. Wepster Rec. Trav. Chim. 77 1081 (1958).
- 5-10 B. M. Wepster in Progress in Stereochemistry  
W. Klyne,  
P. B.D. de la Mare ed. Vol 2 blz. 99 (1958).
- 5-11 B. M. Wepster Rec. Trav. Chim. 71 1159 (1952).
- 5-12 B. M. Wepster Rec. Trav. Chim. 76 357 (1957).
- 5-13 S. M. H. v.d. Krogt,  
B. M. Wepster Rec. Trav. Chim. 74 161 (1955).
- 5-14 B. M. Wepster Rec. Trav. Chim. 76 339 (1957).

## HOOFDSTUK 6

### Molekullen in reactie

In 1889 vond Arrhenius een vergelijking voor de reaktiesnelheidsconstante  $k$  van een reactie:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (17)$$

waarin  $E_a$  = aktiveringsenergie.

$A$  = frequentiefactor.

$R$  = gaskonstante.

$T$  = absolute temperatuur.

Deze vergelijking werd afgeleid uit de thermodynamische behandeling van de evenwichtsconstante:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (18)$$

Volgens de Arrhenius-vergelijking moet  $\ln k$  als functie van  $\frac{1}{T}$  een rechte zijn, zie fig. 6-1.

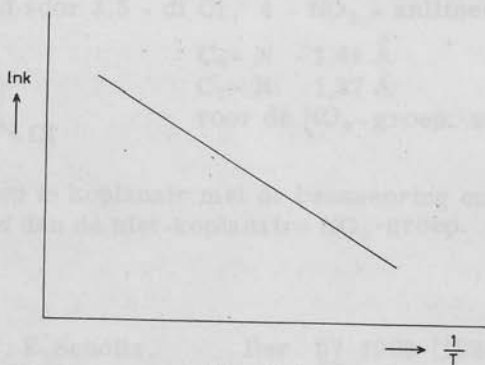


Fig. 6-1

### De botsingstheorie.

Trautz, McLewis en anderen ontwikkelden rond 1915 de botsingstheorie voor gas-molekullen. Men ging er hierbij vanuit dat voor reactie tussen twee molekullen A en B een botsing noodzakelijk is. Alleen indien de som der energieën van de twee botsende molekullen groter is dan een kritische waarde  $E$  leidt de botsing tot reactie. Bij de eenvoudige botsingstheorie beschouwt men alleen de translatie-energie. Deze theorie leidt tot vergelijking (19):

$$k = \frac{N\sigma^2}{1000} \sqrt{\frac{8\pi kT}{m}} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (19)$$

waarin  $N$  = getal van Avogadro

$\sigma$  = botsingsdiameter:

$$\sigma^2 = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2$$

$\sigma_A$  en  $\sigma_B$  zijn de diameters van de molekulen A en B.

$k$  = Boltzmannkonstante

$m$  = gereduceerde massa

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Men kan de Arrhenius-vergelijking en de botsingstheorie met elkaar in verband brengen door in de vergelijkingen (17) en (19) van beide leden de natuurlijke logaritme te nemen en vervolgens naar  $T$  te differentiëren:

$$(17) \rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (20)$$

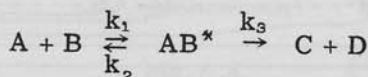
$$(19) \rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left( \frac{1}{2} RT + E \right) \quad (21)$$

$$\text{waaruit dus volgt: } E_a = E + \frac{1}{2} RT \quad (22)$$

De aktiveringsenergie  $E_a$  van Arrhenius is enigszins van  $T$  afhankelijk en de grafiek  $\ln k$  versus  $\frac{1}{T}$  zal in principe geen rechte zijn. Men vindt echter slechts afwijkingen van een rechte bij zeer nauwkeurige metingen.

Transition state-theorie. (zie Lit. 6-1).

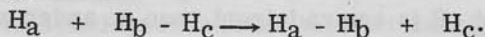
Het begrip geactiveerd complex werd in 1922 door Lindemann ingevoerd. Bij de reactie tussen twee gasmolekulen A en B ontstaat in een aktiveringsreactie eerst het geactiveerd complex  $AB^*$ , dat verder reageert tot C en D, of gedesactiveerd wordt tot A en B.



Exakte behandeling van dit reactieschema is alleen mogelijk met behulp van de stationaire toestandbenadering:

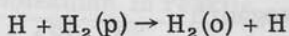
$$\frac{d[AB^*]}{dt} = 0 \quad \text{Bodenstein} \quad (23)$$

Vervolgens werd getracht het gebeuren tijdens een reactie een kwantummechanische grondslag te geven. Eyring (Lit. 6-2) bestudeerde daartoe de reactie





Het verloop van deze reactie is te meten daar, als  $H_b - H_c$  para-wa-  
terstof is, hieruit ortho-wa-terstof  $H_a - H_b$  ontstaat;



Ter vereenvoudiging van het probleem werd gesteld dat het geval van  
nadering van  $H_a$  langs de lijn  $H_b - H_c$  zò gunstig is, dat andere ge-  
vallen niet tot reactie leiden en deze mogelijkheden dus buiten be-  
schouwing kunnen blijven. Men heeft dan slechts twee koördinaten  
nodig:  $r_{ab}$  de afstand van  $H_a$  tot  $H_b$  en  $r_{bc}$ , de afstand van  $H_b$  tot  $H_c$ .  
Men berekende een (drie-dimensionale) figuur van de potentiële  
energie als functie van  $r_{ab}$  en  $r_{bc}$ , welke figuur gewoonlijk in een  
plat vlak met behulp van contourlijnen van konstante potentiële ener-  
gie wordt afgebeeld, zie fig. 6-2.

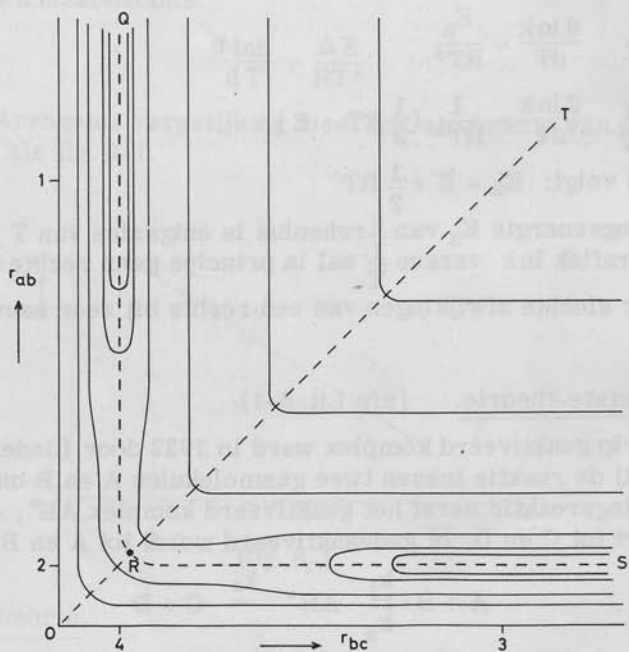
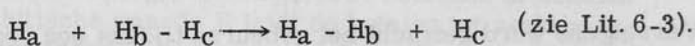


Fig. 6-2

Kontourlijnen van potentiële energie als functie van  $r_{ab}$  en  $r_{bc}$  voor  
de reactie



Tijdens de reactie wordt de weg QRS afgelegd: dit is de zogenaamde  
reaktiekoördinaat. R is een zadelpunt, een en ander wordt nader aan-

gegeven door de figuren 6-3a en 6-3b.

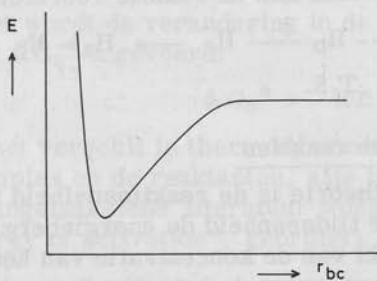


Fig. 6-3a

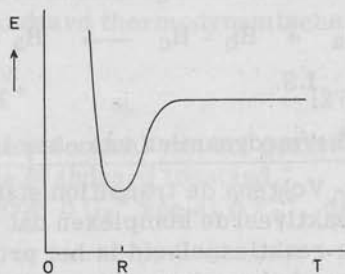


Fig. 6-3b

Doorsnede 1. Dit is een normale potentiële energiekurve voor een  $H_2$ -molekuul. Identiek met doorsnede 3.

Doorsnede ORT

Gewoonlijk zet men de reaktieoordinaat uit langs een lineaire as. Men verkrijgt dan het energieprofiel van de reactie, zie fig. 6-4.

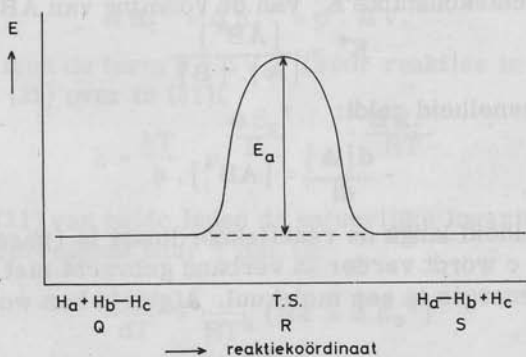


Fig. 6-4

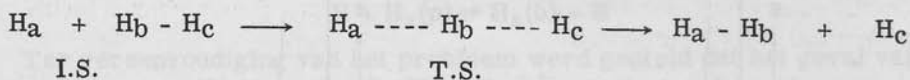
Energieprofiel van de reactie



Hier wordt ook het begrip aktiveringsenergie op duidelijke wijze vastgelegd. De aktiveringsenergie is het energieverval tussen de overgangstoestand (transition state, T. S.) en de begintoestand (initial state, I. S.) der reactie.

De overgangstoestand komt overeen met het zadelpunt R. In dit punt

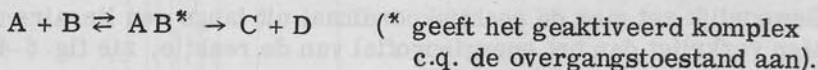
zijn de afstanden  $r_{ab}$  en  $r_{bc}$  gelijk geworden, maar groter dan de normale bindingsafstand in  $H_2$ . Men kan de reactie voorstellen door:



### Thermodynamica van chemische reacties.

Volgens de transition state-theorie is de reactiesnelheid het aantal geactiveerde complexen dat per tijdseenheid de energieberg passeert: de reactiesnelheid is het produkt van de concentratie van het geactiveerde complex en de snelheid waarmee de potentiaalberg wordt gepasseerd.

Ten einde de concentratie van het geactiveerd complex te berekenen past men de gewone thermodynamica en de statistische mechanica toe op de chemische reactie, hoewel bij een chemische reactie een groot aantal niet-evenwichtstoestanden wordt doorlopen. De fout hierdoor veroorzaakt is waarschijnlijk gering.



Voor de evenwichtskonstante  $K^*$  van de vorming van  $AB^*$  geldt:

$$K^* = \frac{[AB^*]}{[A] \cdot [B]} \quad (22)$$

Voor de reactiesnelheid geldt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = [AB^*] \cdot c \quad (23)$$

waarin  $c$  de snelheid langs de reaktieoördinaat is (passeren van de potentiaalberg,  $c$  wordt verder in verband gebracht met de gemiddelde vibratie-energie in een molekuul. Afgeleid kan worden (zie Lit. 6-7) dat:

$$c = \frac{kT}{h}$$

zodat:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[A]}{dt} &= [AB^*] \cdot \frac{kT}{h} \\
 &= [A] \cdot [B] \cdot \frac{kT}{h} \cdot K^* \quad (24)
 \end{aligned}$$

Klassiek wordt afgeleid:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A][B] \quad (25)$$

dus 
$$k = \frac{kT}{h} \cdot K^* \quad (26)$$

Op dit punt wordt de verandering in de standaard thermodynamische potentiaal  $\Delta G_o^*$  ingevoerd:

$$\Delta G_o^* = -RT \ln K^* \quad (27)$$

$\Delta G_o^*$  is het verschil in thermodynamische potentiaal van het geactiveerd complex en de reaktanten, alle in de standaard toestand. (N.B. in angelsaksische literatuur wordt voor  $\Delta G_o^*$  veelal  $\Delta F_o^*$ , de "free energy of activation", gebruikt).

Verder is:

$$\Delta G_o^* = \Delta H_o^* - T \cdot \Delta S_o^* \quad (28)$$

waarin

$\Delta H_o^*$  de aktiveringsenthalpie  
 $\Delta S_o^*$  de aktiveringsentropie is.

Ingevuld in (26) levert dit op:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_o^*}{RT}} = \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_o^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_o^*}{RT}} \quad (29)$$

Voor  $\Delta H_o^*$  kan worden geschreven:

$$\Delta H_o^* = \Delta E_o^* + p \cdot \Delta V_o^* \quad (30)$$

Verwaarloost men de term  $p \cdot \Delta V_o^*$  (voor reacties in de vloeistof-fase) dan gaat (29) over in (31):

$$k = \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_o^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_o^*}{RT}} \quad (31)$$

Nemen we in (31) van beide leden de natuurlijke logaritme en differentiëren we vervolgens naar T dan is:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{RT^2} (RT + \Delta E_o^*) \quad (32)$$

Uit de vergelijking van Arrhenius volgde:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

zodat

$$E_a = \Delta E_o^* + RT \quad (33)$$

terwijl

$$E_a = E + \frac{1}{2}RT \quad (20)$$

uit de botsingstheorie volgde.

De aktiverings-energieën uit de theorie van Arrhenius, de botsingstheorie en de transition state-theorie zijn dus niet gelijk.

In vergelijking (29) kan ook de volledige betrekking (30) worden in-

gevuld waarna, nadat van beide leden de natuurlijke logaritme is genomen, naar  $p$  wordt gedifferentieerd (bij konstante  $T$ ):

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_o^*}{RT} \quad (34)$$

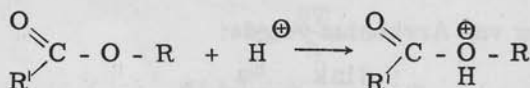
waarin  $\Delta V_o^*$  het aktiveringsvolume is.

#### Aktiveringsentropie en aktiveringsvolume.

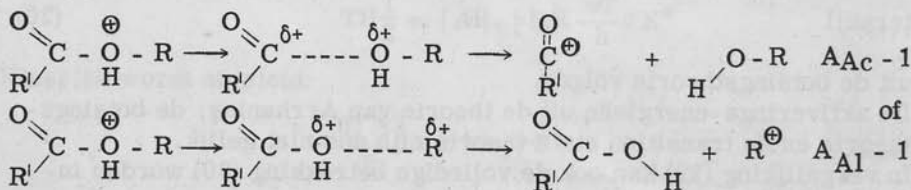
De aktiveringsentropie is het verschil in standaardentropie van het geaktiveerd complex en de reaktanten in de begintoestand. In de laatste jaren is het belang van de aktiveringsentropie voor de theoretische organische scheikunde, onder meer voor informatie over reaktiemechanismen, steeds duidelijker naar voren gekomen (Lit. 6-4).

Bij  $100^\circ\text{C}$  is een ei na 10 minuten hard gekookt, dat wil zeggen dat de eiwitten volledig gednatureerd zijn, bij  $90^\circ\text{C}$  duurt dit echter 12 uur. Men vindt hieruit de enorme aktiveringsenergie van 130 kcal (normale aktiveringsenergieën 10-20 kcal). Deze aktiveringsenergie is zo groot, dat de denatureringsreactie onmogelijk lijkt. Men kan echter berekenen, dat de aktiveringsentropie eveneens enorm groot is, n.l. 316 e.u. (entropy-units, Lit. 6-5). Deze entropie-toename, waardoor de reactie mogelijk wordt, is als volgt te verklaren. Het natieve eiwit heeft een regelmatige structuur, dus een lage entropie. In de overgangstoestand is de structuur veel wanordelijker geworden door de ingezette denaturatie, waardoor de entropie stijgt. (De entropie is evenredig met de waarschijnlijkheid van een toestand ofwel met de wanorde van een systeem).

Het is ook mogelijk met behulp van de aktiveringsentropie inzicht te verkrijgen in een reaktiemechanisme. De zure hydrolyse van esters bijvoorbeeld kan volgens een mono- of een bimolekulaire mechanisme verlopen.

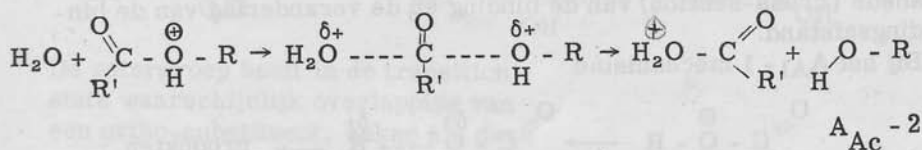


De snelheidsbepalende stap van het monomolekulaire mechanisme A-1 is:



met respectievelijk acyl - O splitsing en alkyl - O splitsing.

De snelheidsbepalende stap in het bimolekulaire mechanisme A - 2 is:



(het  $A_{Al} - 2$  mechanisme schijnt niet voor te komen).

Deze reacties worden in oplossing uitgevoerd waardoor het onmogelijk is de entropie in begin- en overgangstoestand theoretisch te berekenen.

Wel kan men zeggen dat de entropie sterk afhangt van het aantal deeltjes. In het A - 1 mechanisme is het aantal deeltjes in begin- en overgangstoestand hetzelfde. Verwacht mag dan worden een kleine aktiveringsentropie of aktiveringsentropie is nul. In het A - 2 mechanisme zijn in de begintoestand 2 deeltjes, in de overgangstoestand slechts één deeltje. Voor het A - 2 mechanisme mag men een flinke negatieve aktiveringsentropie verwachten.

Tabel 6-1

Aktiveringsenergie, aktiveringsvolume en mechanisme bij de zure hydrolyse van esters.

Ester	Oplosmiddel	Mechanisme	$\Delta S_o^*$ in e.u.	$\Delta V_o^*$ in $\text{cm}^3/\text{grol}$
t butylacetaat	$\text{H}_2\text{O}$	$A_{Al} - 1$	+ 14,2	0,0
t butylester van 2,4,6 - trimethyl- benzoëzuur	60% EtOH	$A_{Al} - 1$	+ 9,9	
methylacetaat	$\text{H}_2\text{O}$	$A_{Ac} - 2$	- 21,3	-8,3 tot -10,1
ethylacetaat	$\text{H}_2\text{O}$	$A_{Ac} - 2$	- 23,0	-8,4 tot - 9,1

Het aktiveringsvolume  $\Delta V_o^*$  wordt gewoonlijk in 2 stukken verdeeld (Lit. 6-6):

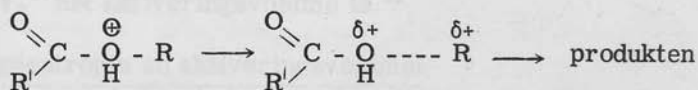
$\Delta V_R^*$  is de verandering in het volume ten gevolge van de veranderde interactie tussen de reagerende molekulen in begin- en overgangstoestand.

$\Delta V_S^*$  is de verandering in het volume ten gevolge van de veranderde interactie van de reagerende molekulen en het oplosmiddel: men weet weinig kwantitatiefs van  $\Delta V_S^*$  en men verwaarloost  $\Delta V_S^*$  meestal ten opzichte van  $\Delta V_R^*$ .

$\Delta V_R^*$  is de verandering van het Van der Waalsvolume bij de vorming

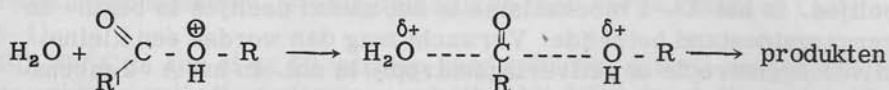
van de overgangstoestand, in hoofdzaak ten gevolge van verandering in bindingslengte. Ruw benaderd is  $\Delta V_R^*$  het produkt van de doorsnede (cross-section) van de binding en de verandering van de bindingsafstand.

Bij het  $A_{A1} - 1$  mechanisme



wordt de O - R binding in de overgangstoestand b.v. 10%, dit is ongeveer  $0,15 \text{ \AA}$  langer. Stelt men de doorsnede van de O - R binding op b.v.  $7 \text{ \AA}^2$ , dan zou  $\Delta V_R^* \sim 1 \text{ \AA}^3/\text{mol} = 0,6 \text{ cm}^3/\text{grol}$  zijn.

In het bimoleculaire mechanisme:



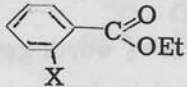
treedt behalve de verlenging van de C - O afstand verkorting van de  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}$  afstand op. Is de kortst mogelijke  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}$  afstand in de begintoestand b.v.  $3,8 \text{ \AA}$  en bedraagt deze in de overgangstoestand  $1,7 \text{ \AA}$  dan is, als de doorsnede van de binding weer op  $7 \text{ \AA}^2$  wordt gesteld

$$\Delta V_R^* = -8,8 + 0,6 = -8,2 \text{ cm}^3/\text{grol}.$$

Een en ander komt goed overeen met experimenteel gevonden waarden. (Zie tabel 6-1).

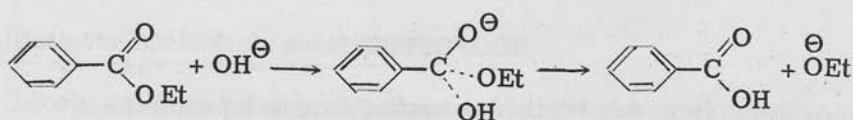
De theorie van de overgangstoestand is van veel belang voor de interpretatie van experimenteel bepaalde reaktiesnelheden. Bij de basische hydrolyse van gesubstitueerde ethylbenzoaten blijkt een ortho-substituent veel invloed op de reaktiesnelheid te hebben.

Tabel 6-2

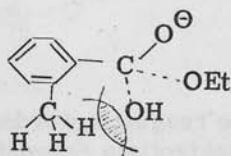
Basische hydrolyse van  in 85% EtOH bij  $25^\circ\text{C}$

X	k <sub>rel.</sub>
H	1
Me	0,125
tBu	~0

In de begintoestand is het C-atoom van de estergroep plat, in de overgangstoestand is het echter tetraëdrisch.



De estergroep heeft in de transition state waarschijnlijk overlapping van een ortho-substituent, zeker als deze zo omvangrijk is als een t Bu-groep. Hierdoor wordt de overgangstoestand ongunstig, of wel de aktiveringsenergie neemt toe, dus de reaktiesnelheid zal dalen.



### Literatuur

- |   |  |
|---|--|
| 6-1 M.G.Evans, M.Polanyi                      | Trans. Far. Soc. <u>31</u> 875 (1935).                             |
| 6-2 H. Eyring                                 | Chem. Rev. <u>17</u> 65 (1935).                                    |
| 6-3 J. L. Dye                                 | J. Chem. Ed. <u>34</u> 215 (1957).                                 |
| 6-4 L.L.Schaleger, F.A.Long<br>in V. Gold ed. | Advances in Physical Organic Chemistry vol. 1, Hoofdstuk 1 (1963). |
| 6-5 A. E Stearn                               | Adv. Enzymology <u>9</u> 25 (1949).                                |
| 6-6 E Whalley in<br>V. Gold ed.               | Advances in Physical Organic Chemistry vol. 2, blz. 94 (1964).     |
| 6-7 W. J. Moore                               | Physical Chemistry (1962),<br>hoofdstuk 17.                        |



## HOOFDSTUK 7

### Nucleofiele substitutie aan het verzadigde koolstofatoom

Het verloop van een chemische reactie wordt onder meer bepaald door:

de reagerende verbinding  
het reagens  
het oplosmiddel.

De reagentia worden gewoonlijk verdeeld in 2 groepen: nucleofiele en elektrofile reagentia.

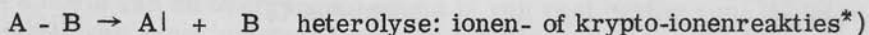
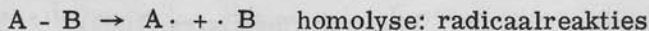
Nucleofiele reagentia geven elektronen af aan, of delen elektronen met een ander atoom b.v.



Elektrofile reagentia verkrijgen elektronen van, of nemen deel aan "sharing" van elektronen welke oorspronkelijk uitsluitend bij een ander atoom behoorden:



De organisch-chemische reacties kunnen in een aantal groepen worden verdeeld. In de eerste plaats een verdeling naar de wijze van dissociatie van de verbinding:



De in dit hoofdstuk behandelde reacties behoren tot de groep met een heterolytische dissociatie, radicaalreacties zullen in hoofdstuk 11 worden behandeld.

De ionenreacties worden verder ingedeeld in typen b.v. additie-, eliminatie-, en substitutiereacties.

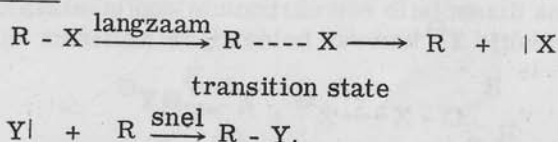
De substitutiereacties kunnen, naar de aard van het reagens, in nucleofiele substituties of  $\text{S}_{\text{N}}$ -reacties en elektrofile substituties of  $\text{S}_{\text{E}}$ -reacties worden verdeeld. Aansluitend bij bovenstaande omschrijving van nucleofiele en elektrofile reagentia kan men in het algemeen stellen dat  $\text{S}_{\text{N}}$ -reacties vooral bij verzadigde verbindingen (alifaten) en  $\text{S}_{\text{E}}$ -reacties bij onverzadigde verbindingen (aromaten) zullen optreden.

\* ) Een krypto-ionenreactie is b.v.  $\text{R}_3\text{N} + \text{R}-\text{Cl} \rightarrow (\text{R}_4\text{N})^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$

## Alifatische nucleofiele substituties.

Zoals reeds in het voorafgaande hoofdstuk werd beschreven voor de zure hydrolyse van esters, zijn ook bij de  $S_N$ -reacties een monomolekulaair of  $S_N1$ -mechanisme en een bimolekulaair of  $S_N2$ -mechanisme mogelijk (in het volgende zal met Y steeds het reagens worden aangeduid en met R - X het reagerend molecuul).

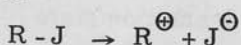
### $S_N1$ - mechanisme.



De reactie verloopt in twee stappen waarvan de eerste langzaam en snelheidsbepalend is. Voor de reactiesnelheid vindt men:

$$- \frac{d[R - X]}{dt} = k \cdot [R - X] \quad (35)$$

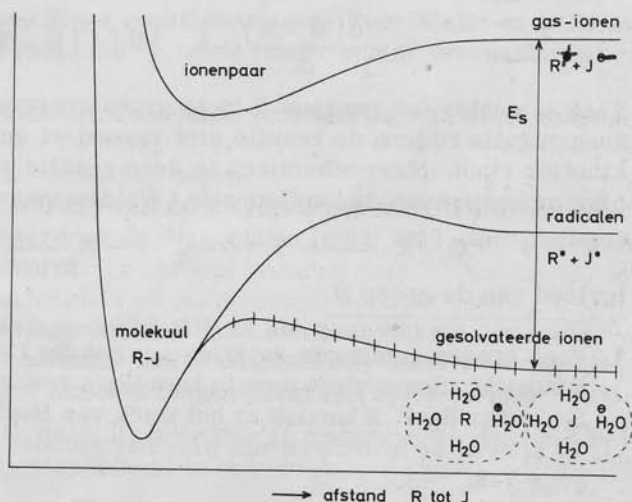
In (35) komt de concentratie van |Y dus niet voor. Hoe kan men echter b.v. bij de reactie tussen  $OH^\ominus$  en R - J verklaren dat R - J eerst splitst:



Gebleken is dat solvatatie-effekten een zeer belangrijke rol in deze reacties spelen. Voor het ongeladen R - J molecuul zal de solvatatie

Fig. 7-1

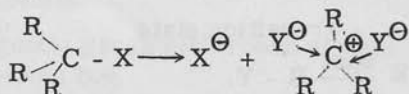
Het optreden van solvatatie bij de dissociatie van R - J.  
 ++++ dissociatie van R - J in gesolvateerde ionen.  
 $E_s$  solvatatie-energie.  
 (Lit. 7-1).



gering tot matig zijn, de ionen  $R^{\oplus}$  en  $J^{\ominus}$  zullen echter sterk gesolvateerd zijn d.w.z. dat zich rond de ionen een laag gebonden oplosmiddelmolekulen bevindt. Bij de bovenstaande dissociatiereactie zal daardoor solvatatie-energie vrijkomen, zie fig. 7-1.

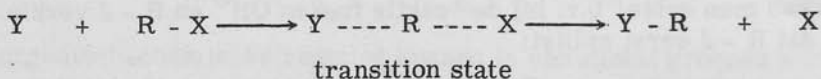
Hieruit volgt dat de polariteit van het oplosmiddel, welke mede de solvatatie-energie bepaalt, grote invloed op  $S_N1$ -reacties kan hebben.

Stereochemisch leidt een  $S_N1$ -reactie van een optisch actieve verbinding in principe tot een racemisch mengsel. Uit een verbinding  $R_3C - X$  zal na dissociatie een carbonium-ion ontstaan dat plat is. Het reagensdeeltje  $Y^{\ominus}$  kan van beide zijden naderen:



Praktisch vindt men vaak een gedeeltelijke racemisatie, b.v. doordat de nadering van  $Y^{\ominus}$  van één der zijden sterisch ongunstig is door de nabijheid van X.

### $S_N2$ - mechanisme.

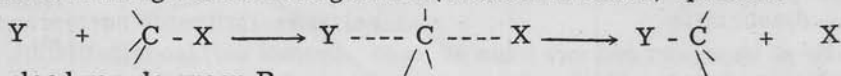


Dit is een synchroon mechanisme, d.w.z. de nadering van Y en de verwijdering van X verlopen synchroon.

Voor de reactiesnelheid geldt:

$$-\frac{d[R - X]}{dt} = k \cdot [Y] \cdot [R - X] \quad (36)$$

Vaak is echter het reagens Y in zo grote overmaat aanwezig, dat de concentratie tijdens de reactie niet verandert en men pseudo 1<sup>e</sup> orde kinetiek vindt. Stereochemisch is deze reactie zeer belangrijk omdat hier omkering van de configuratie (Walden inversie) optreedt:



### Invloed van de groep R.

1. Vaak treden gemengde reacties op: een  $S_N1$  en  $S_N2$  reactie tegelijkertijd. Soms vindt men in homologe reeksen een overgang van  $S_N2$  naar  $S_N1$ . Klassiek is het werk van Hughes en Ingold (Lit. 7-2) over de hydrolyse van alkylhalogenides, zie tabel 7-1 en figuur 7-2.

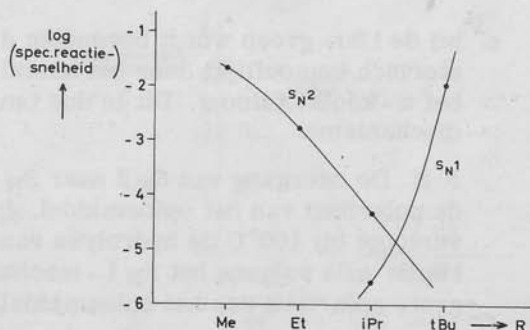
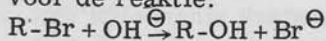
Tabel 7-1 (Lit. 7-2)

Specifieke reaktiesnelheid en reaktiesnelheidskonstanten\*) van de hydrolyse van R - Br in 80% EtOH bij 55°C.

	R = Me	Et	iPr	tBu
SR x 10 <sup>5</sup> in 0,001 N KOH	2,14	0,17	0,24	1010
SR x 10 <sup>5</sup> in 0,01 N KOH	21,4	1,7	0,28	1010
SR x 10 <sup>5</sup> in 1 N KOH	2140	171	4,99	1010
k <sub>1</sub> x 10 <sup>5</sup> in 1 N KOH	2140	170	4,7	-
k <sub>2</sub> x 10 <sup>5</sup> in 1 N KOH	-	-	0,24	1010

Fig. 7-2

De overgang van S<sub>N</sub>2 - naar S<sub>N</sub>1 - mechanisme voor de reactie:



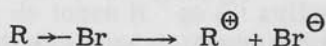
Onder de vermelde omstandigheden geven MeBr en EtBr een S<sub>N</sub>2-reactie en tBuBr een S<sub>N</sub>1-reactie, terwijl zich bij iPrBr de overgang van S<sub>N</sub>2 naar S<sub>N</sub>1 voltrekt. Dit volgt uit de invloed van de OH<sup>⊖</sup>-concentratie op de specifieke reaktiesnelheid. Voor MeBr en EtBr is deze recht evenredig met [OH<sup>⊖</sup>], voor tBuBr echter onafhankelijk van [OH<sup>⊖</sup>].

Men kan een drietal redenen voor deze verandering van mechanisme aanvoeren.

a. het + I effect van de alkylgroepen.

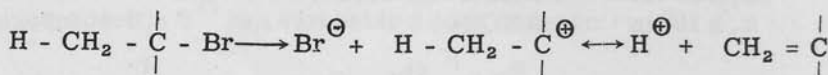
Met het groter worden van de alkylgroepen stijgt hun + I effect (zie blz. 40), waardoor de dissociatie in het S<sub>N</sub>1-mechanisme gemakkelijker wordt.

\*) De specifieke reaktiesnelheid SR is het deel van het nog aanwezige R - Br dat per seconde wordt omgezet. k<sub>1</sub> heeft de dimensie  $\frac{1}{\text{sec.}}$  en k<sub>2</sub>  $\frac{l}{\text{sec. mol.}}$ . Direkte vergelijking van k<sub>1</sub> en k<sub>2</sub> is dus niet goed mogelijk. Men heeft dit trachten te ondervangen door het begrip specifieke reaktiesnelheid in te voeren.



Tevens doet het +I effect het  $\alpha$ -koolstofatoom negatiever worden. Dit bemoeilijkt de nadering van het  $OH^{\ominus}$  in het  $S_N2$ -mechanisme.

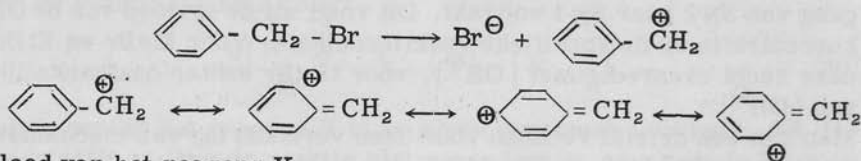
- b. in de alkylgroepen is het hyperkonjugatief effect werkzaam (zie blz. 53). Het hyperkonjugatief effect stabiliseert het carbonium-ion en bevordert dus het  $S_N1$ -mechanisme. (In de tBu-groep is praktisch geen hyperkonjugatief effect werkzaam!).



- c. bij de tBu-groep wordt bovendien de nadering van het  $OH^{\ominus}$ -ion sterisch bemoeilijkt door het aantal omvangrijke groepen aan het  $\alpha$ -koolstofatoom. Dit is dus ten gunste van het  $S_N1$ -mechanisme.

N.B. De overgang van  $S_N2$  naar  $S_N1$  is sterk afhankelijk van de polariteit van het oplosmiddel. In mierzuur met  $\frac{1}{2} \%$   $H_2O$  verloopt bij  $100^{\circ}C$  de hydrolyse van MeBr, EtBr, iPrBr en tBuBr alle volgens het  $S_N1$ -mechanisme ten gevolge van de grote polariteit van het oplosmiddel (Lit. 7-3).

2. De fenylgroepen in benzyhalogenides hebben een sterk  $\pm M$  en  $\pm E$  effect. Hierdoor wordt het carbonium-ion gestabiliseerd en mag men een snelle  $S_N1$ -reactie verwachten ondanks het -I effect.



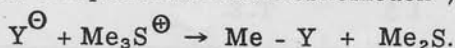
#### Invloed van het reagens Y.

De aard van het aanvallend deeltje Y zal in principe geen invloed hebben op reacties volgens het  $S_N1$ -mechanisme, daar Y niet in de snelheidsbepalende stap voorkomt. In het  $S_N2$ -mechanisme zal Y wel invloed hebben: hoe sterker nucleofiel Y is, hoe sneller de  $S_N2$ -reactie. Nucleofiliteit is de neiging elektronen aan een koolstofatoom af te staan.

Bezieet men diverse reagentia gerangschikt naar afnemende nucleofiliteit dan zal de  $S_N2$ -reactie langzamer worden en tenslotte overgaan in een  $S_N1$ -reactie. Zie tabel 7-2 en figuur 7-3 voor de reactie van  $Y^{\ominus}$  met het trimethylsulfonium-ion  $Me_3S^{\oplus}$ .

Tabel 7-2 (Lit. 7-4)

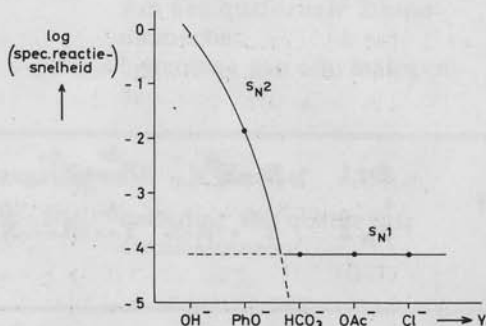
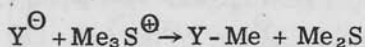
Snelheidskonstanten en specifieke reaktiesnelheden\*) van de reactie:



	$Y^{\ominus} = OH^{\ominus}$	$PhO^{\ominus}$	$HCO_3^{\ominus}$	$AcO^{\ominus}$	$Cl^{\ominus}$
$10^5 \times k_2$ als $Y^{\ominus} = 1 M$	74300	1340	-	-	-
$10^5 \times k_1$ als $Y^{\ominus} = 1 M$	-	-	7,38	7,85	7,32
specifieke reaktiesnelheid $\times 10^6$ als $Y^{\ominus} = 0,01 M$	743	13,4	7,4	7,8	7,3

Fig. 7-3

Invloed van de groep Y op het mechanisme van de reactie



Invloed van het oplosmiddel.

Er werd reeds op gewezen dat solvatatie-energieën grote invloed op reaktiesnelheid en mechanisme kunnen hebben. De solvatatie-energie is in de eerste plaats afhankelijk van de polariteit van het oplosmiddel (weer te geven door b.v. de diëlektrische konstante) en verder vooral ook van de ladingstoestand van het molecuul in begin- en overgangstoestand. In het algemeen geldt dat bij de vorming (kreatie) van ladingen in het molecuul in de overgangstoestand de solvatatie toeneemt en een stijging van de polariteit van het oplosmiddel in een grote versnelling van de reactie tot uiting komt. Verdwijnt er lading dan zal de reactie veel langzamer worden. Treedt er verspreiding van lading in de overgangstoestand op dan zal de solvatatie wat afnemen en zal een stijging van de polariteit van het oplosmiddel een kleine reaktievertraging tot gevolg hebben.

\*) zie voetnoot blz. 81.

Tabel 7-3

Type	Mechanisme	Ladingen		Produkten	Effekt op lading bij vorming v. van T. S.	Effekt v. toename v. polariteit v.h. oplosmiddel
		I. S.	T. S.			
1	S <sub>N</sub> 1	R-X	$R^{\delta+} \cdots X^{\delta-}$	$R^{\oplus} + X^{\ominus}$	toename	++
	S <sub>N</sub> 2	$Y^{\ominus} + R-X$	$Y \cdots R \cdots X^{\delta+}$	$Y-R + X^{\ominus}$	verspreiding	-
2	S <sub>N</sub> 1	R-X	als onder 1			++
	S <sub>N</sub> 2	$Y + R-X$	$Y^{\delta+} \cdots R \cdots X^{\delta-}$	$Y-R^{\oplus} + X^{\ominus}$	toename	++
3	S <sub>N</sub> 1	$R-X^{\ominus}$	$R^{\delta+} \cdots X^{\delta+}$	$R^{\oplus} + X$	verspreiding	-
	S <sub>N</sub> 2	$Y^{\ominus} + R-X^{\ominus}$	$Y^{\delta-} \cdots R \cdots X^{\delta+}$	$Y-R + X$	afname	--
4	S <sub>N</sub> 1	$R-X^{\ominus}$	als onder 3			-
	S <sub>N</sub> 2	$Y + R-X^{\ominus}$	$Y^{\delta+} \cdots R \cdots X^{\delta+}$	$Y-R^{\oplus} + X$	verspreiding	-

++ grote versnelling    - kleine vertraging    -- grote vertraging

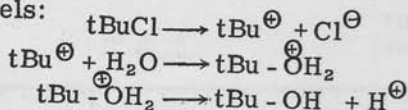
Van deze 4 typen zijn voorbeelden bekend (zie b.v. Lit. 7-5).

Tabel 7-4

Type 1	Begintoestand: Y negatief en R - X neutraal.	$\text{OH}^{\ominus} + \text{R-Cl} \rightarrow \text{R-OH} + \text{Cl}^{\ominus}$ $\text{J}^{\ominus} + \text{R-Cl} \rightarrow \text{R-J} + \text{Cl}^{\ominus}$	basische hydrolyse van alkylhalogenides Finkelsteinreactie.
Type 2	Begintoestand: Y neutraal en R - X neutraal.	$\text{R}_3\text{N} + \text{R-Cl} \rightarrow \text{R}_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-R} + \text{Cl}^{\ominus}$ $\text{H}_2\text{O} + \text{R-Cl} \rightarrow \text{R-}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2 + \text{Cl}^{\ominus}$	Menshutkinreactie, vorming van een quaternair ammoniumzout. hydrolyse van alkylhalogenides.
Type 3	Begintoestand: Y negatief en R - X positief.	$\text{OH}^{\ominus} + \text{R-NR}_3^{\oplus} \rightarrow \text{HO-R} + \text{NR}_3$	ontleding van quaternair ammoniumzout.
Type 4	Begintoestand: Y neutraal en R - X positief.	$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{\ominus}{\text{N}}=\overset{\oplus}{\text{N}} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2 + \text{N}_2$	ontleding van diazoniumzout.
		$\text{R}_3\text{N} + \text{R-SR}_2^{\oplus} \rightarrow \text{R}_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-R} + \text{SR}_2$	tertiair amine en sulfoniumzout geeft quaternair ammoniumzout en di-alkylsulfide.



Als voorbeeld kan worden gegeven de S<sub>N</sub>1 hydrolyse van tBuCl in ethanol/watermengsels:



Dit is een reactie van type 2. Als het percentage water in het oplosmiddel groter wordt zal de polariteit stijgen en de reactie sneller gaan verlopen.

Tabel 7-5 (Lit. 7-6)

		H <sub>2</sub> O + tBuCl bij 25°C in EtOH/H <sub>2</sub> O					
vol. % H <sub>2</sub> O		10	20	30	40	50	60
10 <sup>5</sup> x k <sub>1</sub>		1,71	9,14	40,3	126	367	1294

N.B. De interpretatie van de meetresultaten wordt vaak bemoeilijkt doordat voor vele verbindingen de substitutiereacties worden begeleid door eliminatiereacties, zie hoofdstuk 8.

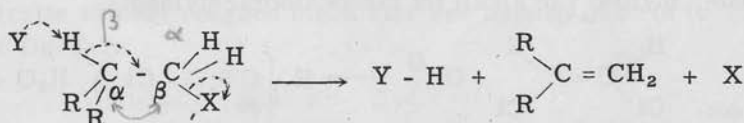
#### Literatuur.

- |   |   |
|---|---|
| 7-1 C. K. Ingold  | Structure and Mechanism in Organic Chemistry (1953) blz. 312. |
| 7-2 L. C. Bateman, K. A. Cooper<br>E. D. Hughes, C. K. Ingold | J. Chem. Soc. <u>1940</u> 925                                 |
| 7-3 L. C. Bateman, E. D. Hughes                               | J. Chem. Soc. <u>1940</u> 935, 940, 945                       |
| 7-4 J. L. Glease, E. D. Hughes,<br>C. K. Ingold               | J. Chem. Soc. <u>1935</u> 236                                 |
| 7-5 E. D. Hughes, C. K. Ingold                                | J. Chem. Soc. <u>1935</u> 244                                 |
| 7-6 E. D. Hughes  | J. Chem. Soc. <u>1935</u> 255                                 |

## HOOFDSTUK 8

### Eliminatie-reacties

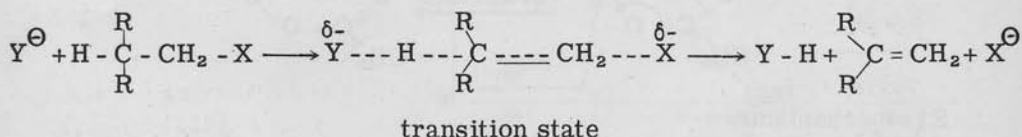
Vele van de nucleofiele substituties, welke in het vorige hoofdstuk werden behandeld, worden gewoonlijk begeleid door eliminatie-reacties. Dit type reactie wordt aangeduid als  $\beta$ -eliminatie of 1,2-eliminatie, d.w.z. door het reagens Y wordt een  $\beta$ -standig H-atoom aangevallen:



Ook bij de eliminatie-reacties kent men een monomolekulaire E1-mechanisme en een bimolekulaire E2-mechanisme.

#### E2-mechanisme.

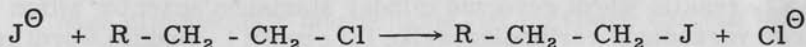
In het E2-mechanisme verlopen de nadering van het reagensdeeltje Y, de vorming van de dubbele binding en de verwijdering van X synchroon (vergl.  $S_N2$ -mechanisme):



Van groot belang is de affiniteit van Y voor het H-atoom, te vergelijken met de basiciteit van het reagens Y (het afstaan van elektronen aan waterstof). In het  $S_N2$ -mechanisme is de nucleofiliteit van het reagens Y bepalend (het afstaan van elektronen aan koolstof). Nucleofiliteit en basiciteit behoeven echter niet parallel te gaan ( $Cl^{\ominus}$  is zeer zwak basisch maar redelijk sterk nucleofiel).

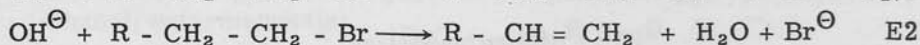
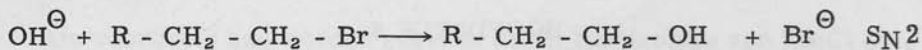
De verhouding van eliminatie tot substitutie zal worden bepaald door de basiciteit en nucleofiliteit van het reagens. Verandering van reagens zal in het algemeen deze verhouding veranderen.

Bij een zwak basisch maar sterk nucleofiel reagens zal veel  $S_N2$  en weinig E2 optreden b.v. met  $J^{\ominus}$  in de Finkelsteinreactie:

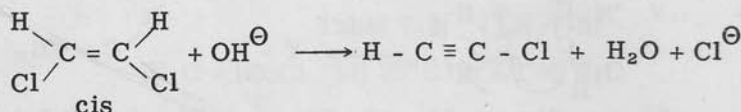


alleen  $S_N2$ .

Is het reagens sterk basisch en sterk nucleofiel dan zullen  $S_N2$  en E2 beide voorkomen b.v. met  $OH^{\ominus}$ :

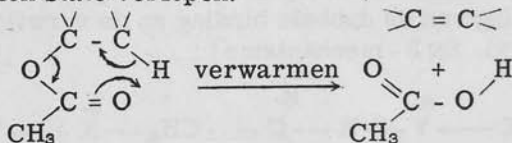


Men heeft gevonden dat E2-reakties sterk stereospecifiek zijn. Er treedt praktisch uitsluitend trans-eliminatie op d.w.z. de te elimineren groepen of atomen moeten trans ten opzichte van elkaar staan. Klassiek is het voorbeeld van de eliminatie van 1,2-dichloor-ethen onder invloed van alkali tot monochlooracetyleen:



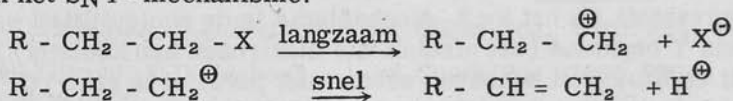
De cis-verbinding, waarin de te elimineren atomen trans staan, reageert 20 x sneller dan de trans-verbinding waarin de te elimineren atomen cis staan.

Er is een aantal cis-eliminaties bekend b.v. de eliminatie van esters, speciaal acetaten, bij verwarming. Deze reakties zouden via een cyclische transition state verlopen:



### E1-mechanisme.

In het E1-mechanisme is de eerste stap identiek met de eerste stap van het S<sub>N</sub>1-mechanisme:



De verhouding S<sub>N</sub>1 en E1 is niet afhankelijk van de groep X, daar dit een kwestie van de structuur van het carbonium-ion is.

Gebleken is dat de aanwezigheid van substituenten aan het β-C-atoom de E1-reaktie bevordert. Ten dele zijn sterische factoren hiervan de oorzaak: bij een zwaar gesubstitueerd molecuul zal in het alkeen dat bij de E1-reaktie wordt gevormd minder sterische spanning zitten dan in de verzadigde verbinding welke bij een S<sub>N</sub>1-reaktie wordt gevormd.

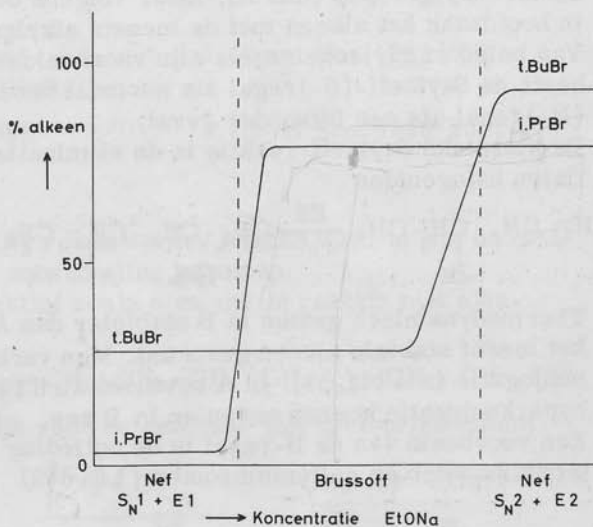
## Invloed van het reagens

Rond 1900 vonden Nef en Brussof niet overeenstemmende resultaten omtrent de fraktie olefine gevormd bij eliminatiereacties van alkylhalogeniden:

Nef : % alkeen prim < sec < tert - alkylhalogenide  
Brussof: % alkeen sec > tert - alkylhalogenide

De concentratie van het reagens bleek hier een belangrijke rol te spelen, zie fig. 8-1.

Fig. 8-1  
% gevormd alkeen bij de reaktie van *i*PrBr en *t*BuBr met NaOEt in droge EtOH. (Lit. 8-1).

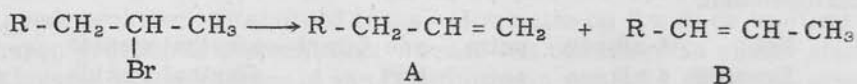


De grafiek kan in 3 delen worden gesplitst:

- het eerste Nef-gebied bij zeer lage EtONa-koncentraties. In dit gebied treden monomoleculaire reacties op. Bij het *t*BuBr wordt meer alkeen gevormd t.g.v. de sterkere substitutie op het  $\alpha$ -C-atoom (zie boven).
- In het Brussof-gebied valt de overgang van monomolekulaair naar bimolekulaair mechanisme. In het vorige hoofdstuk werd reeds gewezen op het feit dat een *t*Bu-halogenide veel gemakkelijker een  $S_N1$ -reactie dan een  $S_N2$ -reactie ondergaat in vergelijking met *i*Pr-halogeniden. De overgang van mono- naar bimolekulaair mechanisme ligt bij *t*BuBr dan ook bij hogere EtONa-koncentratie dan voor *i*PrBr.
- In het tweede Nef-gebied, bij hoge EtONa-koncentraties, treden alleen bimoleculaire reacties op.

## Struktuur van het gevormde alkeen

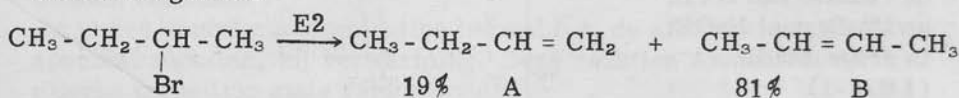
Uit vele verbindingen kunnen bij eliminatie verschillende alkenen ontstaan, b.v.



Volgens de Hofmann-regel ontstaat vooral het alkeen met het minste aantal alkylgroepen (dus A), maar volgens de Saytzeff-regel ontstaat in hoofdzaak het alkeen met de meeste alkylgroepen (B).

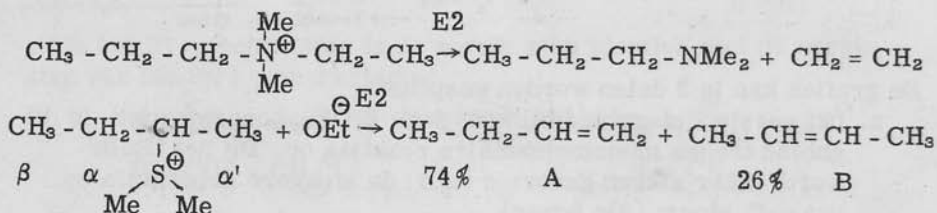
Van beide empirische regels zijn voorbeelden bekend. Men kan het beste de Saytzeff-(S-)regel als normaal beschouwen en de Hofmann-(H-)regel als een bijzonder geval.

De klassieke Saytzeff-reactie is de eliminatie van sekundaire en tertiaire halogenides



Thermodynamisch gezien is B stabielere dan A: er wordt dus vooral het meest stabiele alkeen gevormd. Men verklaart dit m.b.v. hyperkonjugatie (zie blz. 53). In A bevinden zich twee C-H bindingen welke hyperkonjugatie kunnen geven en in B zes.

Een voorbeeld van de H-regel is de ontleding van quarternaire ammoniumzouten en sulfoniumzouten (Lit. 8-2).

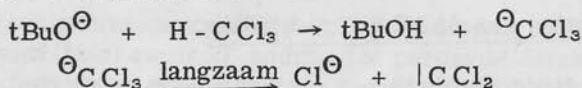


Het optreden van eliminatie volgens de H-regel wordt op tweeërlei wijze verklaard:

1. de school van Ingold schrijft de H-regel toe aan I-effekten. Het I-effekt van de CH<sub>3</sub>-groep aan het α-C-atoom doet de neiging van de H-atomen aan het α-C-atoom om te reageren verminderen, wat niet het geval is met de H-atomen aan het α'-C-atoom.
2. Brown geeft als oorzaak sterische effecten aan. Dit wordt geïllustreerd door de toenemende hoeveelheid Hofmann-alkeen als het reagensdeeltje groter wordt.

## $\alpha$ - eliminatie

Er is een aantal gevallen van  $\alpha$  - eliminatie bekend, b.v. de reactie van chloroform met kalium-t butoxide.



dichloorcarbeen. \*)

## Literatuur

8-1 E.D.Hughes, C.K.Ingold,  
S.Masterman, B.J.McNulty

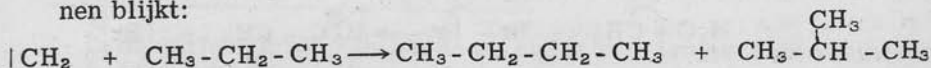
J. Chem. Soc. 1940 899

8-2 E.D.Hughes, C.K.Ingold,  
G.A.Maw, L.I.Woolf

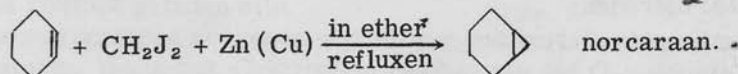
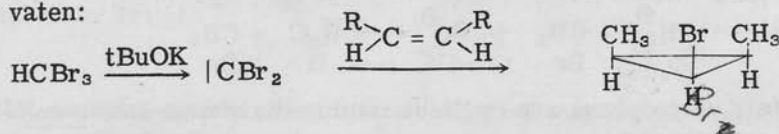
J. Chem. Soc. 1948 2077

\*) Hoewel het carbeen  $|\text{CH}_2$  reeds eerder bekend was, is pas na 1955 een carbeenchemie tot ontwikkeling gekomen.

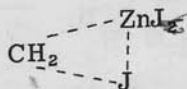
Carbenen zijn zeer reaktief zoals o.m. uit de reactie met alkanen blijkt:



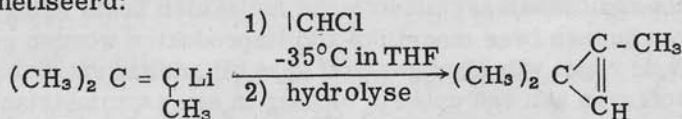
Carbenen zijn belangrijk voor de synthese van cyclopropaanderivaten:



De laatste reactie verloopt via een complex van carbeen en zinkjodide:



Ook cyclopropeenverbindingen kunnen m. b. v. carbenen worden gesynthetiseerd:



1,2 - dimethyl - propenyllithium

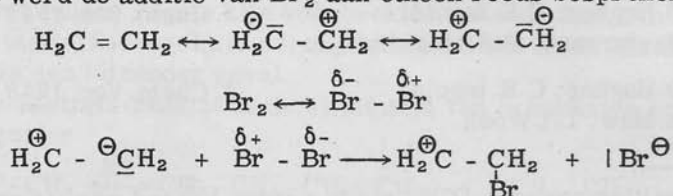
1,3,3 - trimethyl - cyclopropeen

## HOOFDSTUK 9

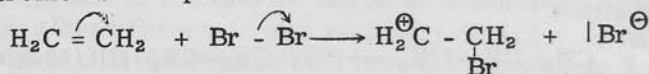
### Additiereacties

#### Additiereacties aan de $>C = C<$ -binding

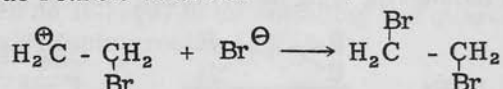
Onverzadigde verbindingen van het type  $R - CH = CH - R'$  zullen, t.g.v. de  $\pi$ -elektronen, vooral elektrofiële reagentia adderen. Hoewel additie ook via een radicaalmechanisme (zie hoofdstuk 11) kan verlopen, beschouwen wij hier alleen ionische reacties. Op blz. 48 werd de additie van  $Br_2$  aan etheen reeds besproken:



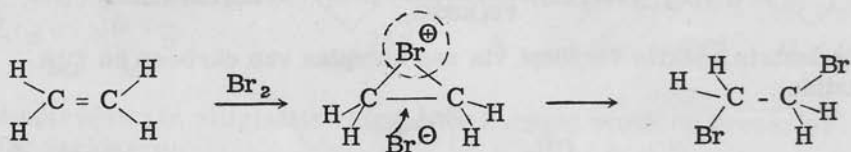
Men kan ook stellen dat tijdens het naderen van beide molekulen de volgende elektromerisatie optreedt:



Hierna wordt de reactie voltooid:

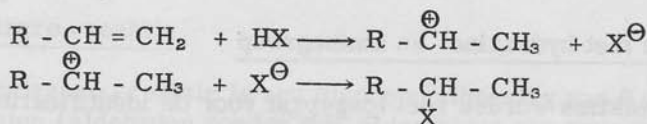


De reactie verloopt via een cyclisch intermediair waardoor trans-additie zal optreden:



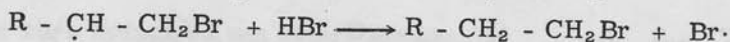
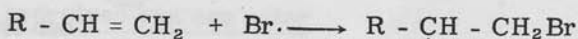
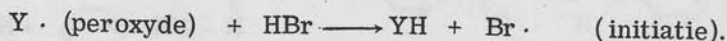
#### Oriëntatie

Bij de additie van asymmetrische molekulen zoals halogeenwaterstofzuren kunnen twee mogelijke additieproducten worden gevormd. Volgens de regel van Markownikoff gaat bij additie van halogeenwaterstofzuren aan een dubbele binding in een asymmetrisch olefine het halogeen naar het koolstofatoom met de minste H-atomen:



Met HBr bleek echter de andere mogelijkheid op te treden. Rond 1934 werd deze anti-Markownikoff-additie (of peroxyde-effekt) door Kharash en medewerkers onderzocht en verklaard (Lit. 9-1).

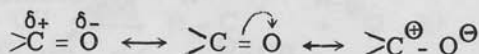
Olefinische verbindingen bevatten meestal geringe hoeveelheden peroxyden welke met HBr gemakkelijk radicalen geven. Nu addeert niet eerst een proton, zoals in de ionische reacties, maar Br.



Daar een sekundair radicaal  $\text{R} - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2\text{Br}$  stabiel is dan een primair radicaal  $\text{R} - \text{CHBr} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ , zal het primaire halogenide worden gevormd.

### Addities aan de $>\text{C} = \text{O}$ - binding

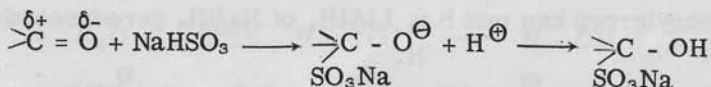
In de carbonylgroep zullen de  $\pi$ -elektronen ten gevolge van het verschil in elektronegativiteit tussen het O- en C-atoom enigszins naar de zuurstof worden getrokken, waardoor de binding een polair karakter krijgt:



Het zuurstof-atoom zal enigszins negatief, het koolstof-atoom enigszins positief geladen zijn.

Carbonylgroepen reageren vooral met nucleofiele reagentia aan het C-atoom, maar ook elektrofile reactie aan het O-atoom is mogelijk (meestal door een proton).

#### 1. Bisulfietadditie

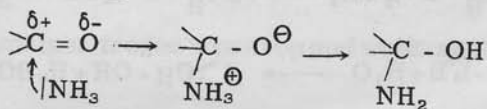


#### 2. Cyaanhydrine synthese

Zie blz. 49.

natriumzout van een  $\alpha$ -hydroxy-sulfonzuur.

#### 3. Ammoniak additie

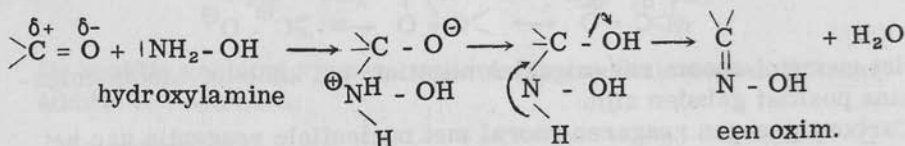
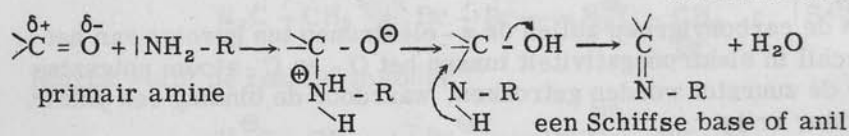
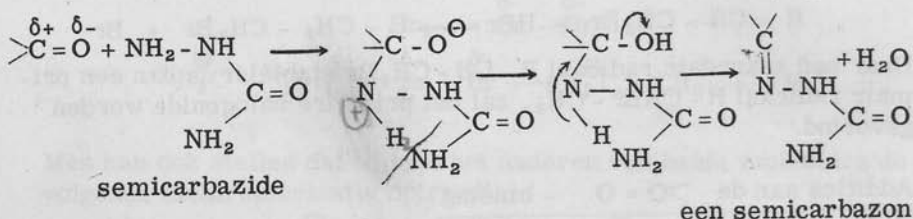
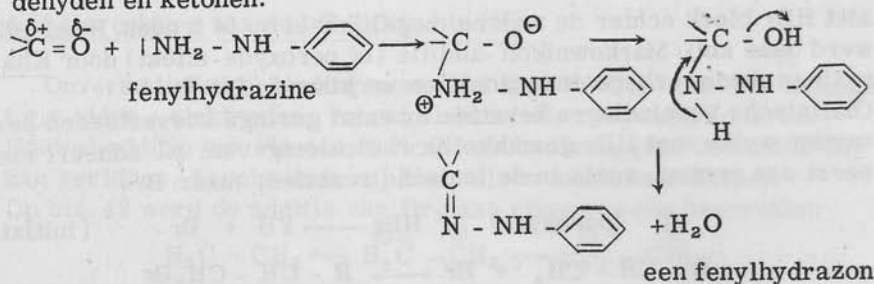


$\alpha$ -hydroxy-amine



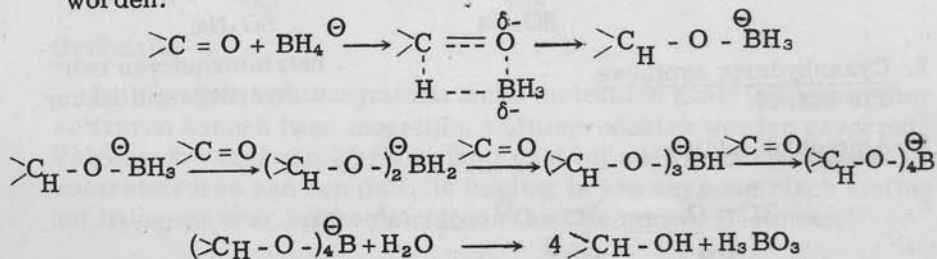
#### 4. Reaktie met hydrazine- en aminegroep

Deze reacties worden veel toegepast voor de identificatie van aldehyden en ketonen.



#### Reduktie met metaalhydrides

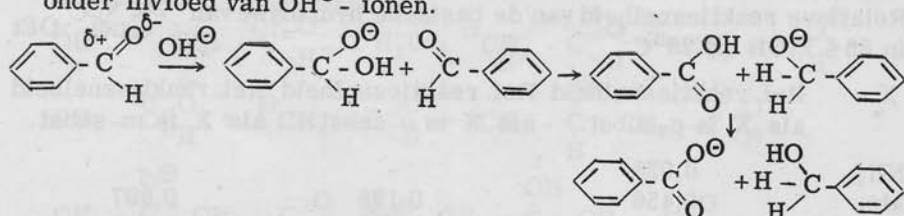
5. De carbonylgroep kan met b.v.  $LiAlH_4$  of  $NaBH_4$  gereduceerd worden:



(Lit. 9-2).

## 6. Cannizzaro - reaktie

De Cannizzaro - reaktie is een disproportioneerende van 2 aldehydemolekulen (aldehyden zonder  $\alpha$ -H-atomen) tot een zuur en alcohol onder invloed van  $\text{OH}^\ominus$ -ionen.

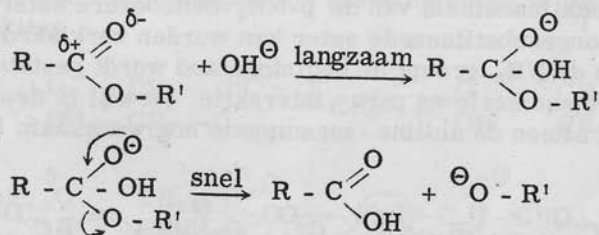


## 7. Basische hydrolyse van een ester

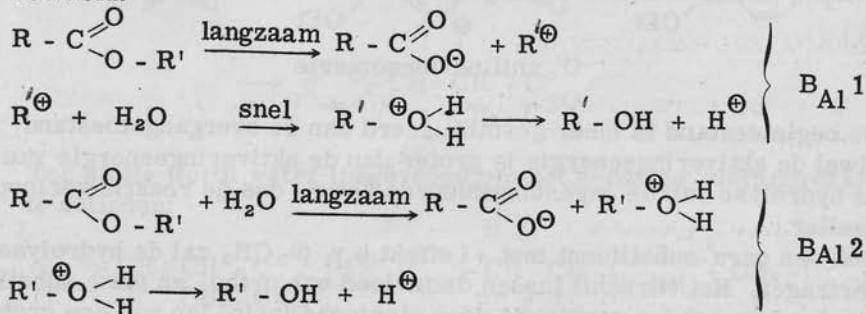
(Voor zure hydrolyse van esters zie blz. 74).

Voor de basische hydrolyse van esters onderscheidt men, naar de kinetische orde en de plaats van splitsing 3 typen n.l.  $\text{B}_{\text{Ac}}2$ ,  $\text{B}_{\text{Al}}1$  en  $\text{B}_{\text{Al}}2$ . (Het 4<sup>e</sup> mechanisme  $\text{B}_{\text{Ac}}1$  komt niet voor).

$\text{B}_{\text{Ac}}2$  - mechanisme.



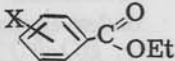
Dit mechanisme komt het meest voor bij basische esterhydrolyse. Hoewel bij de  $\text{B}_{\text{Al}}1$  en  $\text{B}_{\text{Al}}2$  mechanismen geen additie aan de  $>\text{C}=\text{O}$  binding optreedt, worden ze voor de volledigheid hieronder vermeld:



$\text{B}_{\text{Al}}$  mechanismen treden vooral op met zwak-nucleofiele reagentia b.v.  $\text{H}_2\text{O}$ .

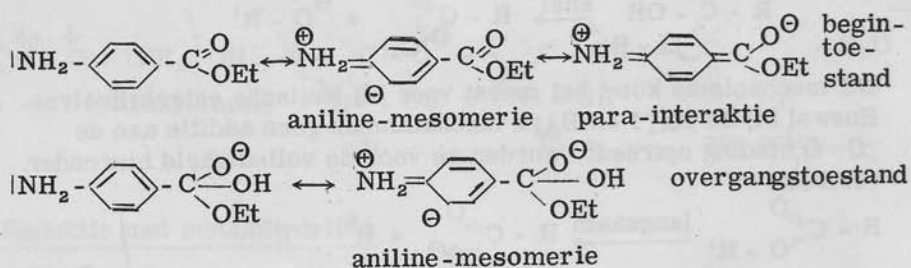
De invloed van de rest R in het B<sub>AC</sub> 2 mechanisme is uitvoerig onderzocht voor o.a. gesubstitueerde benzoylesters, zie tabel 9-1.

Tabel 9-1 (Lit. 9-3)

Relatieve reaktiesnelheid van de basische hydrolyse van  in 85% EtOH bij 25°C.

X	Rel. reaktiesnelheid als X is p-subst.	Rel. reaktiesnelheid als X is o-subst.	Rel. reaktiesnelheid als X is m-subst.
NH <sub>2</sub>	0,023	-	-
Me	0,456	0,125	0,697
H	1,00	1,00	1,00
F	2,03	3,74	-
Cl	4,31	2,24	7,52
Br	5,25	-	-
J	5,05	-	-
NO <sub>2</sub>	110	8,71	69,0

De geringe reaktiesnelheid van de p-NH<sub>2</sub>-benzoëzure ester ten opzichte van de ongesubstitueerde ester kan worden verklaard uit het + M effect van de NH<sub>2</sub>-groep: de begintoestand wordt gestabiliseerd door aniline-mesomerie en para-interactie, terwijl in de overgangstoestand alleen de aniline-mesomerie nog werkzaam is:

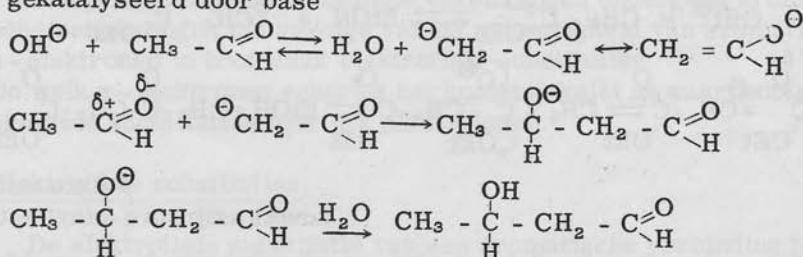


De begintoestand is meer gestabiliseerd dan de overgangstoestand, ofwel de aktiveringsenergie is groter dan de aktiveringsenergie van de hydrolyse van de ongesubstitueerde ester, dus de reactie verloopt sneller. *langzamer*

Ook een para-substituent met +I effect b.v. p-CH<sub>3</sub> zal de hydrolyse vertragen. Het verschil tussen de invloed van ortho- en para-substituenten kan worden verklaard door sterische invloeden van een grote ortho-substituent. Voor het "kleine" F-atoom is het verschil tussen o- en p-plaats slechts gering.

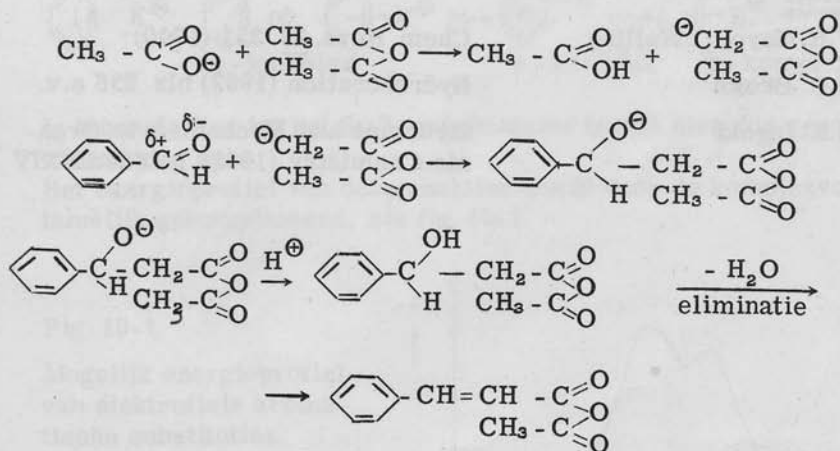
## 8. Aldolkondensatie

De aldolkondensatie is een condensatie van twee aldehydemolekulen (met  $\alpha$ -H-atomen, vergl. Cannizzaro-reaktie), gekatalyseerd door base

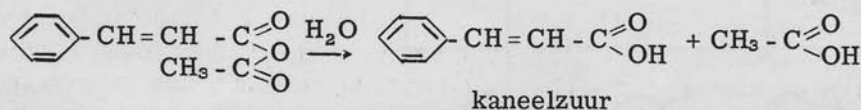


## 9. Perkinreaktie

De Perkinreaktie is de synthese van een  $\alpha, \beta$  onverzadigd zuur, b.v. kaneelzuur, uit een aromatisch aldehyde en een zuuranhydride. De synthese van kaneelzuur wordt uitgevoerd in azijnzuuranhydridemilieu, waarin het acetaat-ion basisch genoeg is voor protonabstraktie:

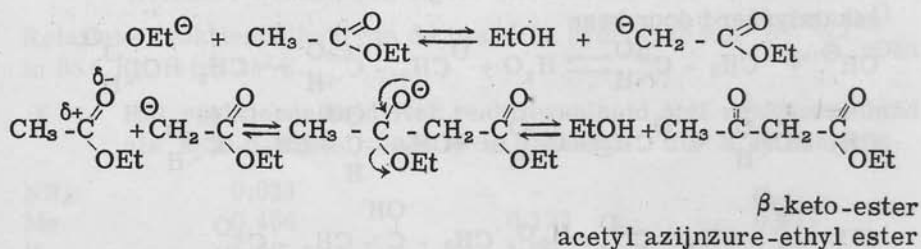


Ten slotte wordt water toegevoegd om het gemengd zuuranhydride te ontleden:

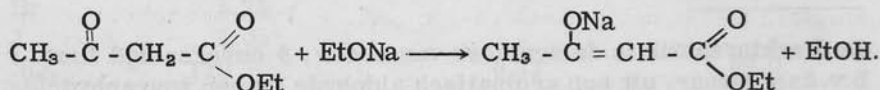


## 10. Claisenkondensatie.

Dit is de condensatie van twee ester molekulen onder invloed van alkoholaat-ionen.



Hierna treedt waterstofabstraktie en vorming van de Na-verbinding op:



(deze stap is noodzakelijk voor het aflopen van de reactie)

### Literatuur

9-1 F.R. Mayo, C. Walling

Chem. Revs. 27 351 (1940)

9-2 H.C. Brown

Hydroboration (1962) blz. 238 e.v.

9-3 C.K. Ingold

Structure and Mechanism in Organic Chemistry (1953), hoofdstuk XIV

## HOOFDSTUK 10

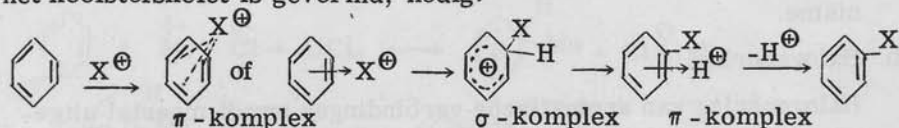
### Aromatische substituties

In tegenstelling tot verzadigde verbindingen ondergaan aromatische verbindingen ten gevolge van de aanwezigheid van aromatische  $\pi$ -elektronen in hoofdzaak elektrofiële substituties.

De wolk  $\pi$ -elektronen schermst het koolstofskelet af waardoor nucleofiele substituties moeilijk plaatsvinden.

#### Elektrofiële substituties.

De elektrofiële substitutie van een aromatische verbinding begint meestal met complexvorming tussen reagens en aromatische ring. In eerste instantie ontstaat een  $\pi$ -complex waarbij een vrij zwakke interactie tussen beide partners optreedt.  $\pi$ -complexen komen o.a. voor in ferrocenen terwijl ook het 1:1 complex van HCl met toluen en van  $J_2$  met benzeen goed bekend is. Voor verdere reactie is echter de vorming van een  $\sigma$ -complex, waarin een formele binding met het koolstofskelet is gevormd, nodig.



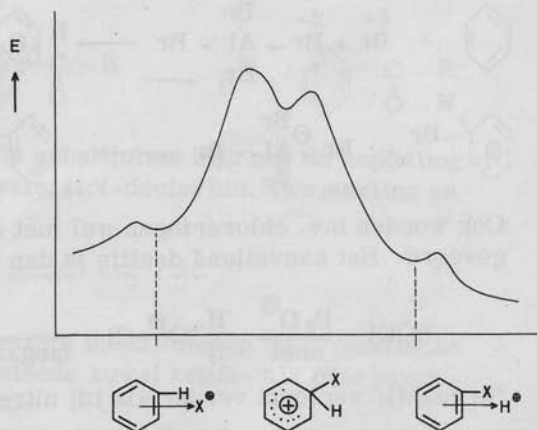
In tegenstelling tot het  $S_N2$ -mechanisme treedt hier dus geen synchronisatie op.

Het energieprofiel van deze reacties wordt door de complexvorming tamelijk gekompliceerd, zie fig. 10-1.

Fig. 10-1

Mogelijk energieprofiel van elektrofiële aromatische substituties.

(Lit. 10-1).



*overgangstoestand  
(zie verder)*

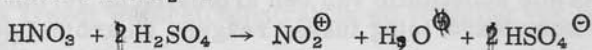
Voor het  $\sigma$ -komplex is de mogelijkheid tot resonantiestabilisatie aanwezig:



De positieve lading zit verdeeld over de ring.

a. Nitrering. (zie voor het onderstaande b.v. Lit. 10-3).

Bij het invoeren van een nitrogroep in een aromatische ring wordt vaak gebruik gemaakt van nitreerzuur, een mengsel van gekoncentreerd  $\text{HNO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Het aanvallende elektrofiële deeltje is het nitronium-ion  $\text{NO}_2^+$ :

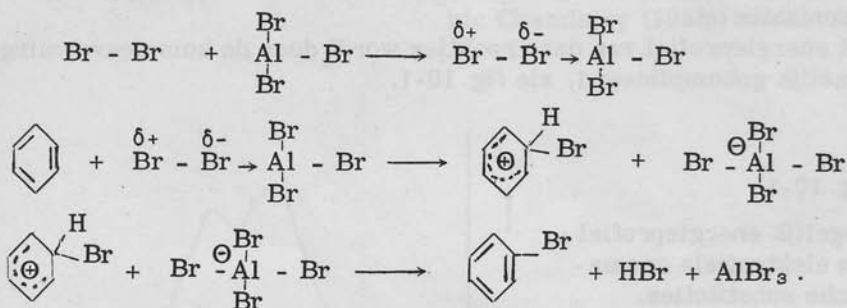


waarbij de eerste stap snelheidsbepalend is.

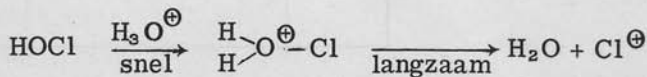
De reactie is bimolekulaair: men noemt dit wel een  $\text{S}_{\text{E}}2$ -mechanisme.

b. Halogenering.

Halogenering van aromatische verbindingen wordt meestal uitgevoerd in aanwezigheid van een katalysator, veelal een metaalhalogenide zoals  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ .



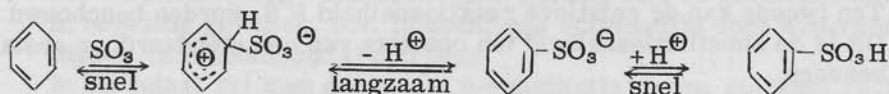
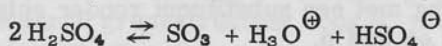
Ook worden b.v. chloreringen wel met onderchlorigzuur  $\text{HOCl}$  uitgevoerd. Het aanvallend deeltje is dan  $\text{Cl}^+$ .



De reactie verloopt verder als bij nitrering.

c. Sulfonering.

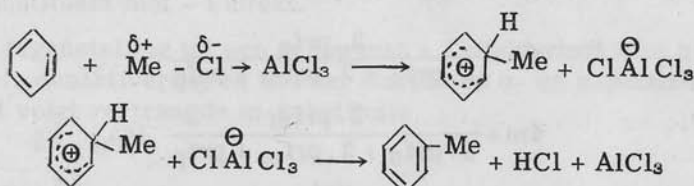
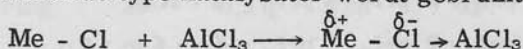
Het actieve deeltje bij sulfonering onder normale kondities is waarschijnlijk het  $\text{SO}_3$ :



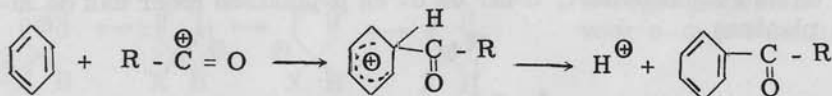
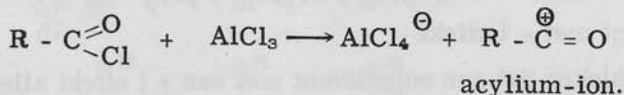
Het is opmerkelijk dat hier de gehele reactie reversibel is en in tegenstelling tot de nitrering en halogenering de aanval van het reagensdeeltje niet snelheidsbepalend is.

d. Friedel en Crafts reacties.

De alkylering van aromatische verbindingen onder invloed van een Friedel en Crafts katalysator lijkt veel op halogeneringsreacties waarbij hetzelfde type katalysator wordt gebruikt.



Via een soortgelijk mechanisme kan men ook aromaten acyleren:



e. Andere belangrijke elektrofiële substituties zijn nog de koppeling van diazoniumverbindingen, waterstof-deuterium uitwisseling en mercurering.

Invloed van substituenten. *die al aanwezig zijn*

Om de invloed van reeds aanwezige substituenten op aromatische substitutie na te gaan dient men steeds zowel begin- als overgangstoestand in beschouwing te nemen.

De invloed van een substituent kan op verschillende wijzen worden



gepresenteerd.

In de eerste plaats kan het percentage o-, m- en p-substitutie worden beschouwd voorzover het afwijkt van de statistische verdeling voor een verbinding met een substituent zonder enige invloed, te weten 40% o, 40% m en 20% p.

Ten tweede kan de relatieve reaktiesnelheid R.S. worden beschouwd. Dit is de substitutiesnelheid ten opzichte van een standaard, meestal benzeen.

In de derde plaats kunnen "partial rate factors", afgekort prf, worden vergeleken.

$$\text{prf}_x = \frac{\text{substitutiesnelheid per plaats x in een gesubstitueerde verbinding}}{\text{substitutiesnelheid per plaats in benzeen}}$$

Tussen de percentages substitutie, relatieve snelheid en partial rate factors bestaan de volgende betrekkingen:

$$2 \cdot \text{prf}_o + 2 \cdot \text{prf}_m + \text{prf}_p = 6 \cdot \text{R.S.}$$

$$2 \cdot \text{prf}_o : 2 \cdot \text{prf}_m : \text{prf}_p = \% o : \% m : \% p.$$

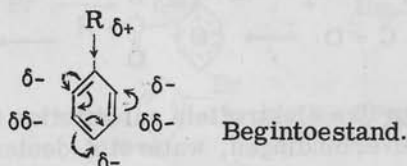
$$\% o = \frac{2 \cdot \text{prf}_o}{2 \cdot \text{prf}_o + 2 \cdot \text{prf}_m + \text{prf}_p} \quad \times 100\%$$

$$\% m = \frac{2 \cdot \text{prf}_m}{2 \cdot \text{prf}_o + 2 \cdot \text{prf}_m + \text{prf}_p} \quad \times 100\%$$

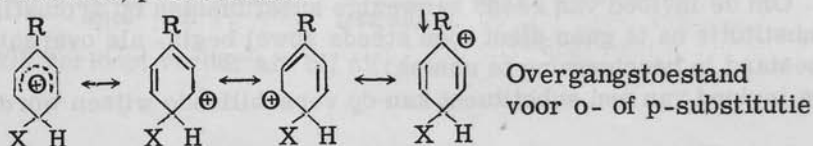
$$\% p = \frac{\text{prf}_p}{2 \cdot \text{prf}_o + 2 \cdot \text{prf}_m + \text{prf}_p} \quad \times 100\%$$

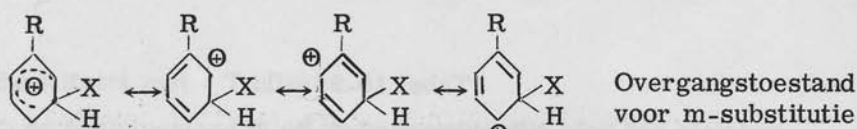
### 1. Substituent met + I effect.

Het is gebleken dat een substituent met een + I effect alle plaatsen in de ring aktiveert, maar de o- en p-plaatsen meer dan de m-plaatsen.



Het + I effect veroorzaakt een negatieve lading op o- en p-plaats, waardoor volgens Ingold (Lit. 10-2) via "inductive relay" minder grote negatieve ladingen op de m-plaatsen komen. Men verwacht dus snelle o, p-substitutie.





Voor beide substituties kan men 3 redelijke grensstructuren schrijven. De derde grensstructuur voor o-, p-substitutie zal door het + I effect (vergl. dipoolmoment) gunstig zijn en bovendien kan in bepaalde gevallen, b.v. toluen, nog stabilisatie door hyperkonjugatie (zie hoofdstuk 4) optreden.

In het totaal zal men dus wel o-, p-substitutie vinden, zie tabel 10-1.

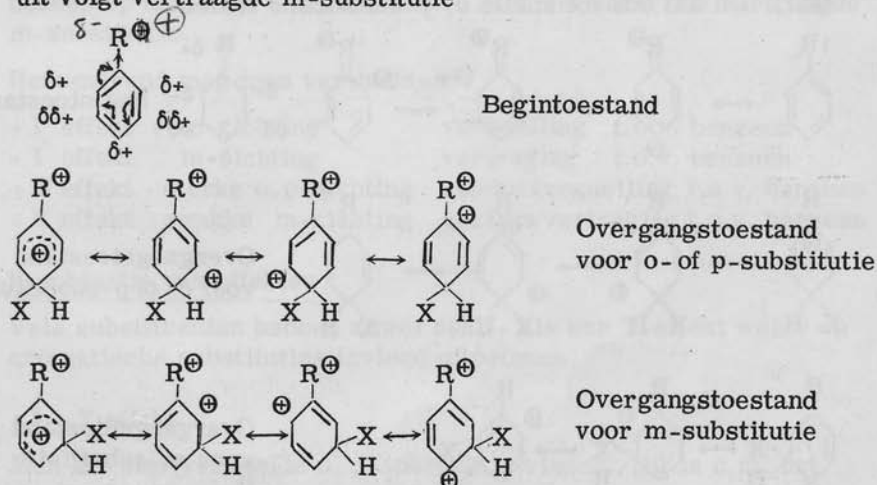
Tabel 10-1

Elektrofiele substitutie van toluen

	% o	% m	% p	prf <sub>o</sub>	prf <sub>m</sub>	prf <sub>p</sub>
nitriering	56	4	40	42	3	58
chlorering	60	0,5	40	600	5	2420
bromering	33	0,3	67	617	5	820

2. Substituent met - I effect.


In tegenstelling tot een groep met + I effect vindt men hier algehele desaktivering en wel het sterkst op o- en p-plaatsen. Hieruit volgt vertraagde m-substitutie



In de overgangstoestand voor m-substitutie vindt men 3 redelijke grensstructuren; voor o- of p-substitutie is de derde grensstructuur zeer ongunstig (concentratie van positieve lading).

In het geheel mag men dus vertraagde m-substitutie verwachten.

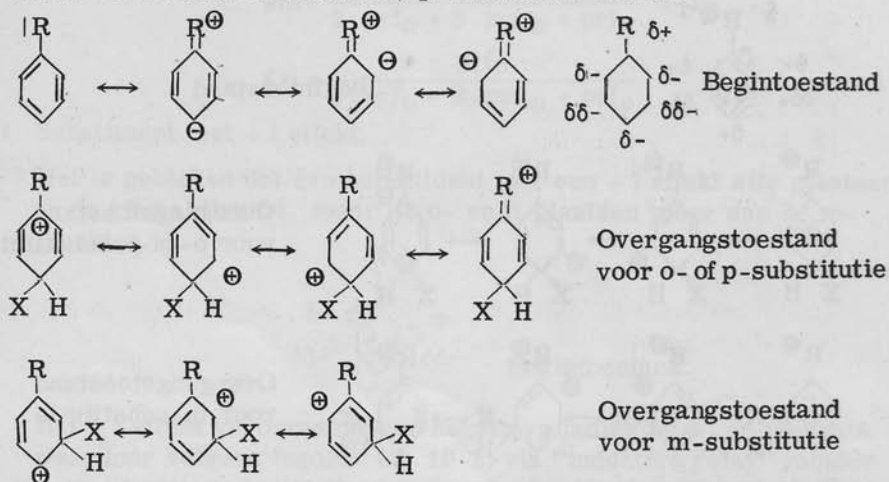
Tabel 10-2

R	Nitrering van  -R			R.S.
	% o	% m	% p	
-H	40	40	20	-
-N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	-	100	-	-
-CH <sub>2</sub> - N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	2	88	10	-
-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	13	17	70	-
-COOEt	28,3	68,4	3,3	0,00367 (18°C)

Men ziet in tabel 10-2 het afzwakken van het - I effect van de pluspool door ketenverlenging en overgang naar o, p-richting door het + I effect van de alkylrest.

### 3. Substituent met + T effect.

Door bijdrage van elektronen van groep R aan de ring zal er in de begintoestand in de ring als geheel een grotere elektronendichtheid zijn dan in benzeen. Er treedt dus algehele aktivering op. De o- en p-plaatsen zijn echter sterker negatief geladen dan de m-plaatsen. Bovendien zal bij nadering van het reagensdeeltje op de o- en p-plaatsen nalevering van elektronen plaatsvinden (+ E effect). Dit zal dus tot snelle o, p-substitutie leiden.

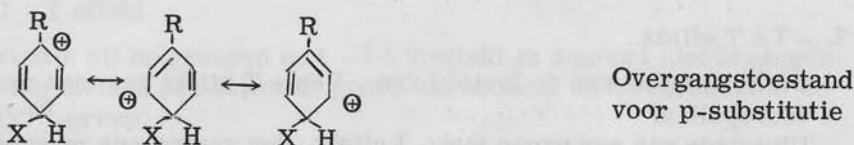
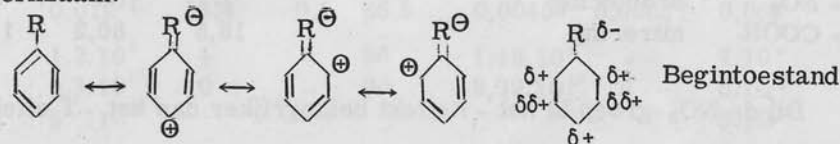


Voor de overgangstoestand van o, p-substitutie vindt men 4 gunstige grensstrukturen, voor m-substitutie slechts 3. Ook dit wijst op o,p-richting.

#### 4. Substituent met - T effect.

In de begintoestand is er in de aromatische ring een kleinere elektronendichtheid dan in benzeen: er zal algehele desaktivering optreden welke op o- en p-plaatsen het sterkst is. De m-plaatsen zijn het minst onaantrekkelijk.

Bij nadering van een elektrofiel deeltje kan nu geen nalevering van elektronen optreden. In feite is eigenlijk alleen het - M effect werkzaam.



Voor de overgangstoestand voor p-substitutie zijn 3 gunstige grensstrukturen mogelijk. Deze 3 grensstrukturen kan men echter ook voor de overgangstoestand voor o- en m-substitutie opschrijven. Hieruit volgt dat de overgangstoestand weinig invloed zal hebben op de plaats van substitutie. Men verwacht dus vertraagde m-substitutie.

Resumerend mag men verwachten:

+ I effect	o,p-richting	versnelling t.o.v. benzeen
- I effect	m-richting	vertraging t.o.v. benzeen
+ T effect	sterke o, p-richting	sterke versnelling t.o.v. benzeen
- T effect	zwakke m-richting	geringe vertraging t.o.v. benzeen

#### Kombinatie van effecten.

Vele substituenten hebben zowel een I- als een T-effekt welke op aromatische substituties invloed uitoefenen.

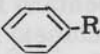
#### 5. + I + T effect.

Men zal hier versnelde o, p-substitutie vinden. Dit is o.m. het geval voor R is O<sup>⊖</sup>

#### 6. - I - T effect.

Men mag hier vertraagde m-substitutie verwachten b.v. bij de NO<sub>2</sub>- en COOH-groep.

Tabel 10-3

Elektrofiele substitutie van 		% o	% m	% p
R				
- NO <sub>2</sub>	nitring bij 0°C	6,4	93,2	0,3
- NO <sub>2</sub>	chlorering met metaalzout kat.	1	95	4
- NO <sub>2</sub>	bromering	-	100	-
- COOH	nitring	18,5	80,2	1,3

Bij de NO<sub>2</sub>-groep is het -I effect belangrijker dan het -T effect.

### 7. - I + T effect.

Uit combinatie van de invloed van -I en +T effect kan men weinig voorspellen.

Uitgaande van een groep met -I effect, dus vertraagde m-substitutie, mag men bij een stijgend +T effect van de substituent verwachten:

- de vertraging wordt geringer en zal overgaan in een versnelling
- m-substitutie zal overgaan in o, p-substitutie

als het +T effect gaat overheersen.

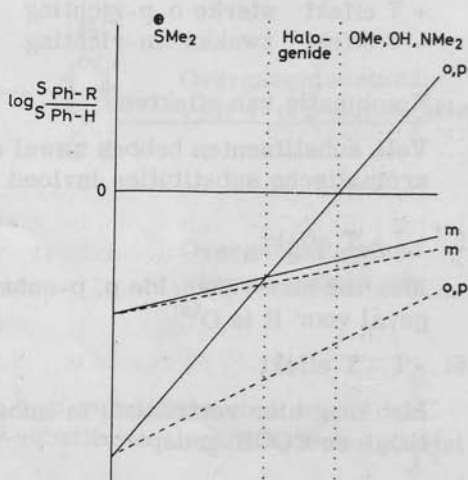
Dit kan in een diagram worden verduidelijkt (fig. 10-2).

Fig. 10-2


Invloed van substituenten met -I+T effect op oriëntatie en reactiviteit bij elektrofile aromatische substitutie.

— gekombineerd -I+T effect  
 --- alleen -I effect.

(Lit. 10-2).



Tabel 10-4

Bromering van -R


R	R. S.	% o	% m	% p	prf <sub>o</sub>	prf <sub>m</sub>	prf <sub>p</sub>
S <sup>+</sup> Me <sub>2</sub>		-	100	-			
F	0,86	10,7	0,2	89,1	0,274	0,0051	4,57
Cl	0,027	10,7	0,1	89,2	0,0086	0,0008	0,144
Br	0,012	13,4	0,1	86,5	0,0048	0,00037	0,062
OMe	1,2 · 10 <sup>9</sup>	4	-	96	1,46 · 10 <sup>8</sup>	-	7 · 10 <sup>9</sup>
OH	9,3 · 10 <sup>10</sup>	10	-	90	2,79 · 10 <sup>10</sup>	-	5 · 10 <sup>11</sup>
NMe <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>18</sup>						3 · 10 <sup>19</sup>

8. + I - T effect.

Evenals bij de groepen met - I + T effect is a priori niet te zeggen welke invloed een bepaalde groep zal hebben. Een voorbeeld is de COO<sup>-</sup>-groep.

De diverse mogelijkheden zijn nogmaals samengevat in tabel 10-5.

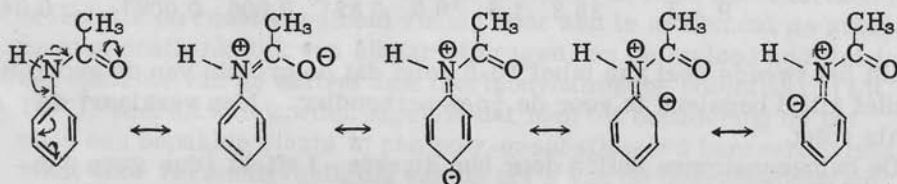
Tabel 10-5

Elektrofiële substitutie van -R

Effekt v.d. groep R	R	oriëntatie	reactiviteit
+ I	CH <sub>3</sub>	o, p	aktivering
- I	N <sup>+</sup> Me <sub>3</sub>	m	vertraging
+ I + T	O <sup>+</sup>	o, p	versnelling
- I + T	S <sup>+</sup> Me <sub>2</sub>	m	vertraging
	Cl	o, p	vertraging
	OMe	o, p	versnelling
+ I - T	COO <sup>-</sup>	?	?
- I - T	NO <sub>2</sub>	m	vertraging

De NHAc-groep

De NHAc-groep, b.v. in acetanilide, heeft in principe dezelfde invloed als de NH<sub>2</sub>-groep (- I + T effect, o, p-oriëntatie, versnelling). Vergelijkt men echter acetanilide met aniline dan vallen enkele verschillen op, o.m. door de extra mesomerie in acetanilide.



aniline mesomerie

107

Hierdoor zal het + M en + E effect kleiner en het - I effect groter zijn dan in aniline het geval is. Dit komt tot uiting in een langzamere substitutie (Lit. 10-4):


rel. snelheid voor halogenering van Ph - NMe <sub>2</sub>	5. 10 <sup>18</sup>
idem van Ph - NHAc	2,1. 10 <sup>8</sup>

Sterische hindering bij substitutie op de o-plaats. De o/p-verhouding.

Het is opvallend dat de verhouding o-, m-, p-substitutie van een bepaalde verbinding voor verschillende elektrofiële reagentia niet gelijk is. Er treden vaak aanmerkelijke verschillen in selectiviteit op, welke voor preparatief werk zeer belangrijk kunnen zijn. Interessant voor de o/p-verhouding is mogelijke sterische hindering van o-substitutie door de omvang van de substituent. Dit wordt geïllustreerd in tabel 10-6 waarin elektrofiële substituties van toluen en t-butylbenzeen met elkaar worden vergeleken. De  $\frac{1}{2}$  o/p-verhouding blijkt voor beide verbindingen steeds aanmerkelijk te verschillen.

Ook blijkt de grootte van het intredende deeltje invloed te hebben zoals de cijfers voor chlorering, nitrering en bromering uitwijzen.

Tabel 10-6 (Lit. 10-1)

Elektrofiële substitutie van  - R

		% o	% m	% p	$\frac{1}{2}$ o/p	prf <sub>o</sub>	prf <sub>m</sub>	prf <sub>p</sub>
chlorering	R = CH <sub>3</sub>	59,8	0,5	39,7	0,754	617	5,0	820
	R = tBu	21,8	2,1	76,1	0,143	72	6,9	503
nitrering	R = CH <sub>3</sub>	56,1	3,4	39,4	0,711	42	2,5	58
	R = tBu	11,7	8,5	79,8	0,073	5,5	4,0	75
bromering	R = CH <sub>3</sub>	32,9	0,3	66,8	0,246	600	5,5	2420
	R = tBu	8	-	92	0,044	33	-	752
sulfonering	R = CH <sub>3</sub>	31,8	6,4	61,8	0,257	5,1	1,0	19,4
nitrering	R = F	12,4	-	87,6	0,071	0,056	-	0,79
	R = Cl	29,6	0,9	69,5	0,213	0,029	0,0009	0,137
	R = Br	36,5	1,2	62,4	0,292	0,033	0,0011	0,112
	R = J	38,3	1,8	59,7	0,321	0,206	0,0097	0,64

Uit het tweede deel van tabel 10-6 volgt dat de grootte van de groep R niet altijd bepalend is voor de  $\frac{1}{2}$  o/p-verhouding. Men verklaart dit als volgt.

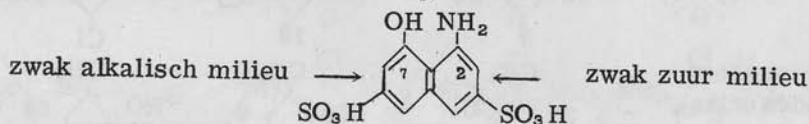
De halogeenatomen zullen door hun direkte -I effect (dus geen "in-

ductive relay") de dichtbijliggende o-plaatsen sterker desactiveren (zie onder 2) dan de verder wegliggende p-plaatsen. Dit heeft tot gevolg dat men bij F, het atoom met het sterkste -I effect, weinig o en veel p vindt, terwijl bij J het atoom met het kleinste -I effect maar met grotere afmetingen dan het F-atoom, veel meer o wordt gevonden (Lit. 10-6).

### Invloed van reactieomstandigheden

Meestal zal de temperatuur een betrekkelijk geringe invloed op de oriëntatie hebben.

Het milieu kan echter voor bepaalde substituenten zeer belangrijk zijn. In aniline mag men bij elektrofile substitutie 100% o, p-oriëntatie met hoge relatieve snelheid ( $\sim 10^{18}$ ) verwachten. In het anilinium-ion zal ten gevolge van het -I effect van de pluspool 100% m-oriëntatie optreden met kleine relatieve snelheid ( $\sim 10^{-6}$ ). Substituëert men nu aniline opgelost in  $H_2SO_4$  dan zal veel in de aniliniumvorm en slechts weinig als aniline aanwezig zijn, waarbij men echter wel de relatieve snelheden van beide vormen in beschouwing dient te nemen. A priori kan men over het resultaat niets zeggen. In de praktijk blijkt dat er flink wat m-substitutie optreedt. Iets dergelijks treedt ook op bij de koppeling van diazoniumverbindingen op b.v. H-zuur ter bereiding van diazokleurstoffen.



De plaats van koppeling blijkt van het milieu af te hangen.

In zwak zuur milieu is de invloed van de  $NH_2$ -groep sterker dan van de OH-groep en treedt substitutie op de 2-plaats op, in zwak alkalisch milieu is de OH-groep gedissocieerd en is de invloed van de  $O^-$ -groep groter dan van de  $NH_2$ -groep zodat substitutie op de 7-plaats optreedt.

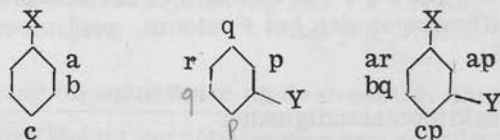
### Elektrofile substitutie van di-gesubstitueerde benzeenderivaten

In eerste benadering kan men de invloed van twee substituenten op oriëntatie en reaktiesnelheid vinden door aan te nemen dat de substituenten onafhankelijk van elkaar bijdragen, en de invloed additief is ten opzichte van de aktiverings thermodynamische potentiaal (Lit. 10-7). Hieruit kan worden afgeleid dat men bij benadering de prf voor een bepaalde plaats in een poly-gesubstitueerd benzeenderivaat vindt door vermenigvuldiging van de prf's van de overeenkomstige



plaatsen van de mono-gesubstitueerde benzeenderivaten.

Tabel 10-7



Nitrering van chloortolueen.

experimentele prf's			
Berekend voor de prf's van chloortolueen			
Hieruit berekende oriëntatie			
Experimenteel gevonden oriën- tatie			

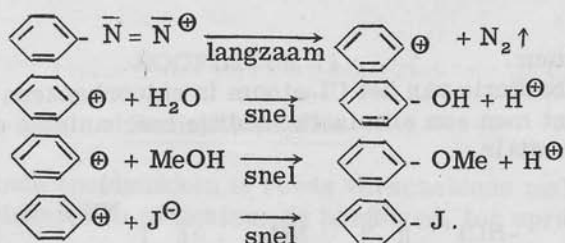
Wanneer de twee substituenten echter samen een extra interactie veroorzaken, b.v. een para-interactie, zal de bovenstaande regel niet opgaan.

### Nucleofiele aromatische substitutie

Naar analogie van de nucleofiele substitutie aan het verzadigde koolstofatoom (hoofdstuk 7) kan men ook hier  $S_N1$  - en  $S_N2$  - reacties onderscheiden.

#### $S_N1$ - mechanisme

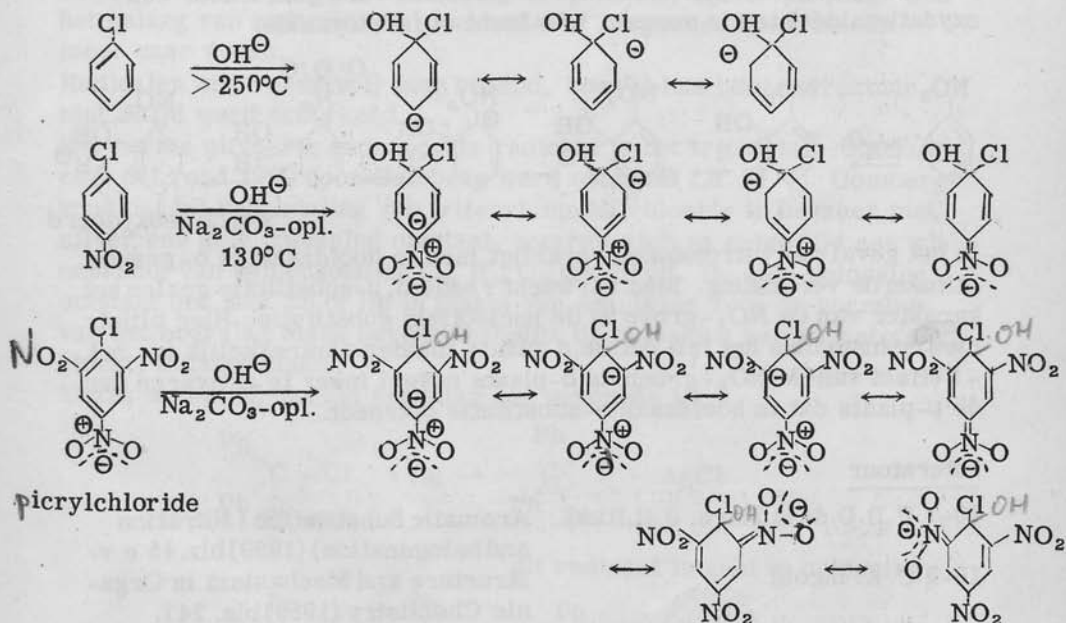
Een monomoleculaire nucleofiele substitutie welke van belang is, is de ontleding van diazoniumverbindingen. (Lit. 10-8).



Een aantal reacties van diazoniumverbindingen, met name de Sandmeyerreactie, verloopt via een radicaalmechanisme.

### SN2 - mechanisme

Men heeft experimenteel gevonden dat p-nitro-chloorbenzeen veel gemakkelijker in de overeenkomstige fenolverbinding is om te zetten dan chloorbenzeen. Dit is toe te schrijven aan stabilisatie van de overgangstoestand bij nucleofiele substitutie door de NO<sub>2</sub>-groep.



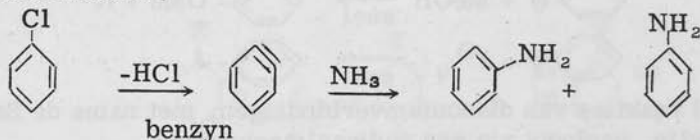
picrylchloride

Voor chloorbenzeen vindt men in de overgangstoestand 3 redelijke grensstrukturen, voor p-NO<sub>2</sub>-chloorbenzeen echter 4 ten gevolge van het -T effect van de NO<sub>2</sub>-groep. Voor picrylchloride kan men zo 6 redelijke grensstrukturen schrijven: het Cl-atoom is in deze verbinding dan ook zeer gemakkelijk te vervangen, te vergelijken met een zuurchloride.

Was bij de elektrofile substitutie de NO<sub>2</sub>-groep m-richtend en desaktiverend, bij nucleofiele substitutie is de NO<sub>2</sub>-groep o,p-richtend en aktiverend. Voor m-NO<sub>2</sub>-chloortolueen is er n.l. geen gunstige 4<sup>e</sup>

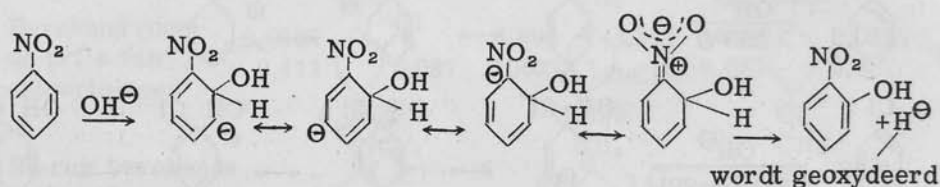
grensstruktuur.

Voor de substitutie van het Cl-atoom in chloorbenzeen door natriumamide neemt men een eliminatie-additie mechanisme aan via een arynintermediair.



### Substitutie van waterstof

In het voorgaande werd steeds een ander atoom of groep dan waterstof vervangen. Het blijkt ook mogelijk waterstof te vervangen. De moeilijkheid is dat hierbij hydride-ionen vrijkomen. Ten einde de reactie te doen aflopen wordt het  $H^{\ominus}$  meestal verwijderd door een oxydatiemiddel toe te voegen, b.v. lucht of ferricyanide.



In het geval van nitrotolueen verkrijgt men in hoofdzaak de o-gesubstitueerde verbinding. Men verwacht reeds o, p-substitutie gezien het karakter van de  $NO_2$ -groep in de nucleofiele substitutie. Hier blijkt, niettegenstaande het feit dat de o-plaats minder aantrekkelijk is, het -I effect van de  $NO_2$ -groep de o-plaats zoveel meer te activeren dan de p-plaats dat in hoofdzaak o-substitutie optreedt.

### Literatuur

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| 10-1 P. B. D. de la Mare, J. H. Ridd | Aromatic Substitution (Nitration and halogenation) (1959) blz. 45 e.v. |
| 10-2 C. K. Ingold                    | Structure and Mechanism in Organic Chemistry (1953) blz. 247.          |
| 10-3 P. Sykes                        | A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry (1962) blz. 97.          |
| 10-4 P. B. D. de la Mare, M. Hassan  | J. Chem. Soc. <u>1958</u> 1519.  |
| 10-5 H. C. Brown, C. R. Smoot        | J. Am. Chem. Soc. <u>78</u> 6255 (1956).                               |
| 10-6 C. K. Ingold                    | loc. cit. blz. 261.  |
| 10-7 P. B. D. de la Mare, J. H. Ridd | loc. cit. blz. 89.   |
| 10-8 C. K. Ingold                    | loc. cit. hoofdstuk 15.  |

## HOOFDSTUK 11

### Radicaalreacties

In de voorgaande hoofdstukken is reeds verscheidene malen de splitsing van molekulen in radicalen, de homolyse, ter sprake gekomen.



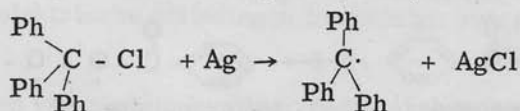
Radicalen zijn o.m. theoretisch van belang daar ze veelal (maar niet altijd) ongeladen zijn en solvatatie - effecten dus een ondergeschikte rol spelen.

Werd vroeger de radicaalreactie nog als een bijzondere reactie, welke vooral in de gasfase plaatsvindt beschouwd, thans is gebleken dat radicaalreacties ook veelvuldig in de vloeistoffase optreden. Ook het belang van radicalen in biochemische processen komt steeds meer naar voren.

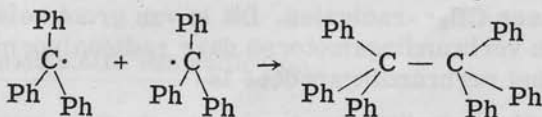
Radicalen zijn reeds vrij lang bekend, hoewel hun juiste structuur niet altijd werd onderkend.

Het eerste uitvoerig onderzochte radicaal is het trifenyl-methylradicaal dat rond 1900 door Gomberg werd ontdekt (Lit. 11-1). Gomberg vond dat bij behandeling van trifenyl-methylchloride in benzeen met zilver een gele oplossing ontstaat, waaruit zich na enige tijd een wit neerslag van samenstelling  $C_{36}H_{30}O_2$  afscheidt. De gele oplossing ontstaat ook met Zn of Hg in plaats van Ag, maar voor de vorming van het neerslag bleek het noodzakelijk de oplossing aan zuurstof (lucht) te laten staan.

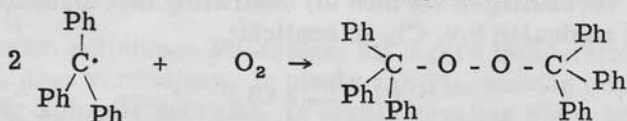
Thans weten wij dat het neerslag een peroxyde is:



dit radicaal is geel in oplossing.

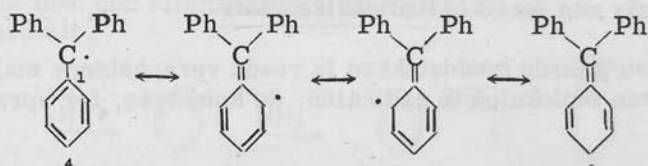


hexa-fenyl-ethaan.



trifenyl-methyl-peroxyde (wit neerslag)

Het trifenyl-methylradicaal is veel gebruikt voor onderzoekingen daar het vrij stabiel is ten gevolge van resonantiestabilisatie:



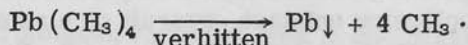
welke grensstructuren ook met de andere twee fenylgroepen mogelijk zijn.

Het trifenyl-methylradicaal is ongeveer plat (koplanair) daar in deze toestand de overlap maximaal is. Waarschijnlijk zijn de 3 benzeenringen echter iets om de  $C_1 - C_4$  as gedraaid omdat in koplanaire toestand de sterische hindering van de ortho H-atomen ook maximaal is.

### Vorming van radicalen

#### 1. Thermische splitsing.

In 1929 beschreven Paneth en Höfeditz (Lit. 11-2) de vorming van  $CH_3 \cdot$ -radicalen door  $Pb(CH_3)_4$  in een  $H_2$ -stroom door een verhitte buis te voeren:



Ook  $Pb(C_2H_5)_4$  vertoont deze reactie waarvan op grote schaal gebruik wordt gemaakt voor de verbetering van het oktaangetal van benzines.

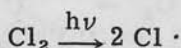
Peroxydes splitsen bij verwarming gemakkelijk in radicalen.



Worden paraffinische koolwaterstoffen verhit op ca  $800^\circ C$  dan ontstaan onder meer  $CH_3 \cdot$ -radicalen. Dit is van groot belang voor de brandstoffen in verbrandingsmotoren daar radicaalvorming meestal het begin van het verbrandingsproces is.

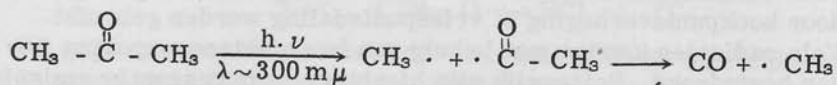
#### 2. Fotochemische vorming.

Tal van verbindingen vormen bij bestraling met zichtbaar of ultraviolet licht radicalen b.v.  $Cl_2$  in zonlicht:



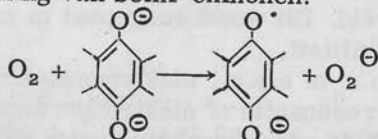
Dit wordt toegepast door bij bromering in de zijketen van aromaten met een U.V. -lamp te bestralen.

Verder is de fotochemische ontleding van aceton goed bekend:

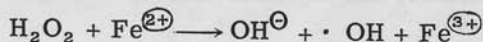


### 3. Oxydatie-reduktie reacties.

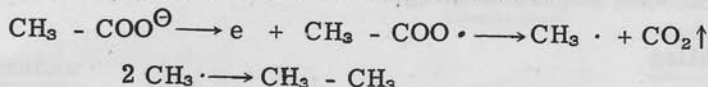
Bekend is de vorming van semi-chinonen:



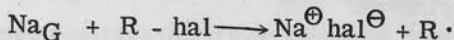
Semi-chinonen kunnen ook gemakkelijk door bestraling ontstaan. Oxydaties met  $\text{H}_2\text{O}_2$  kunnen veelal worden gekatalyseerd met  $\text{Fe}^{(2+)}$ -ionen door de vorming van  $\text{OH}\cdot$ -radicalen:



Ook de Kolbe-elektrolyse is een radicaalreactie:



In de "sodium flame" reactie reageren natriumradicalen:



### 4. Volgens diverse andere methoden kunnen radicalen gevormd worden b.v. elektrische ontladingen in vochtige waterstof:



Onder invloed van röntgenstraling, radio-actieve straling en vooral ook neutronbundels kan sterke fragmentatie van molekulen in radicalen optreden.

### Detektie en identifikatie van radicalen

1. Een der oudste methoden is de spiegeltechniek van Paneth, in feite de reversibele reactie van de vorming van methylradicalen uit  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ .

De radicalen zullen een Pb-spiegel bij lagere temperatuur aantasten en doen verdwijnen. In plaats van Pb- worden ook wel Sb-, Te- en Hg-spiegels gebruikt. In enkele gevallen bleek het mogelijk op deze wijze halfwaardetijden te bepalen. Voor het methyl-

radicaal bedraagt deze 0,006 sec onder bepaalde proefomstandigheden.

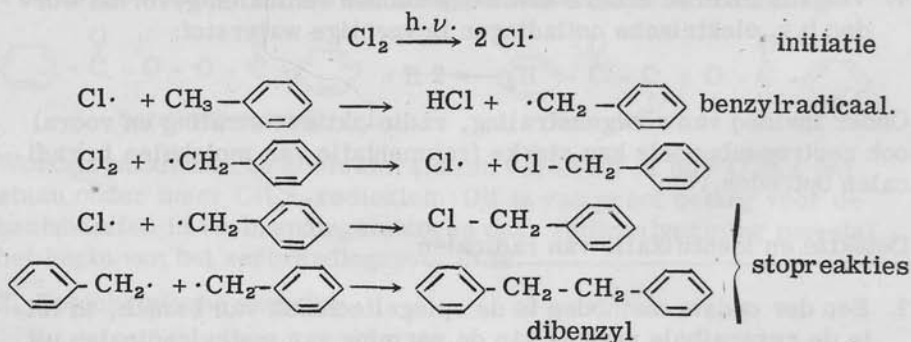
2. Voor stabiele radicalen kan een molekulairgewichtsbepaling b.v. door kookpuntsverhoging of vriespuntsdaling worden gebruikt.
3. Vele radicalen kunnen met behulp van hun elektronenspektra worden bestudeerd. Belangrijk zijn hierbij phosphorescentie-emissie en -absorptiespektra.
4. Daar een radicaal tenminste één ongepaard elektron bezit en dus paramagnetisch is, zal het worden beïnvloed (aangetrokken) door een magnetisch veld. Dit wordt toegepast in metingen van de magnetische susceptibiliteit.
5. In de e.s.r., e.m.r. of e.p.r., elektronenspinresonantie, elektronmagnetische resonantie of elektronparamagnetische resonantie methode wordt de wisselwerking tussen radicalen en elektromagnetische straling onder invloed van een sterk magnetisch veld beschouwd. De e.p.r. is vergelijkbaar met de n.m.r. (nuclear magnetic resonance, kernspinresonantie) voor protonen. (Lit. 11-3, 11-4).

Met e.p.r. kunnen gedetailleerde gegevens omtrent de structuur van radicalen worden verkregen.

### Ketenreacties

Ketenreacties komen veelvuldig voor en zijn o.a. belangrijk voor de bereiding van polymeren.

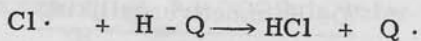
Een ketenreactie begint met een initiatiereactie waarin primaire radicalen worden gevormd.



Na de initiatie wordt het reagerende radicaal  $\text{Cl}\cdot$  steeds weer teruggevormd. Echter gaan in stopreacties radicalen verloren, zodat steeds radicalen moeten worden geïnitieerd om de reactie aan de gang te houden.

Sommige stoffen b.v.  $\text{J}_2$  en hydrochinonen reageren met het primair

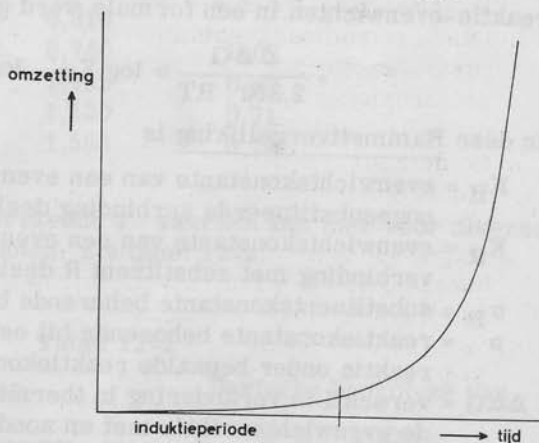
gevormde radicaal  $\text{Cl}\cdot$  en verhinderen zo de gewenste reactie. Men noemt dit inhibitoren:



Dit gaat zo voort tot de inhibitor verbruikt is en de eigenlijke reactie op gang komt. De zogenaamde inductieperiode is dan beëindigd.

Fig. 11-1

Het optreden van een inductieperiode bij een ketenreactie door de aanwezigheid van een inhibitor.



#### Literatuur

- |       |                        |   |
|-------|------------------------|---|
| 11-1a | M. Gomberg             | Ber. <u>33</u> 3150 (1900).             |
| 11-1b | M. Gomberg             | J. Am. Chem. Soc. <u>22</u> 757 (1900). |
| 11-2  | F. Paneth, W. Höfeditz | Ber. <u>62</u> 1335 (1925).             |
| 11-3  | D. H. Whiffin          | Quart. Revs. <u>12</u> 250 (1958).      |
| 11-4  | A. Carrington          | Quart. Revs. <u>17</u> 67 (1963).       |



## APPENDIX

### De Hammettvergelijking

Rond 1936 publiceerde L. P. Hammett enige artikelen (Lit. 12-1, 12-2) waarin de invloed van substituenten in een aromatische kern op reaktie-evenwichten in een formule werd gegeven:

$$-\frac{\Delta \Delta G}{2,303 \cdot RT} = \log K_R - \log K_H = \rho \sigma_R$$

In deze Hammettvergelijking is

$K_H$  = evenwichtskonstante van een evenwichtsreactie waaraan de ongesubstitueerde verbinding deelneemt.

$K_R$  = evenwichtskonstante van een evenwichtsreactie waaraan een verbinding met substituent R deelneemt.

$\sigma_R$  = substituentskonstante behorende bij substituent R.

$\rho$  = reaktiekonstante behorende bij een bepaalde (evenwichts) reactie onder bepaalde reaktiekondities.

$\Delta \Delta G$  = verschil in verandering in thermodynamische potentiaal voor de evenwichtsreactie met en zonder substituent.

Was de Hammettvergelijking oorspronkelijk voor evenwichtsreacties bedoeld, al spoedig werd hij ook op gewone reacties toegepast:

$$-\frac{\Delta \Delta G^*}{2,303 \cdot RT} = \log k_R - \log k_H = \rho \sigma_R$$

Hierin is

$k$  = reaktiesnelheidskonstante.


$\Delta \Delta G^*$  = verschil in de aktiverings thermodynamische potentiaal voor de reactie van de verbinding met en zonder substituent.

Uit de beide formules volgt dat als  $R = H$  voor alle reacties, dus onafhankelijk van de grootte van  $\rho$ , moet gelden dat  $\rho \cdot \sigma_H = 0$ . Dit kan alleen als  $\sigma_H = 0$ .

Als basis voor zijn systeem koos Hammett de hydrolyse van benzoëzuren in water bij 25°C. Hij stelde voor deze reactie per definitie  $\rho = 1$ .

Met deze grondslag kunnen nu uit de  $K_a$  - waarden van gesubstitueerde benzoëzuren  $\sigma_R$  - waarden voor diverse substituenten worden berekend, zie tabel 12-1.

Tabel 12-1

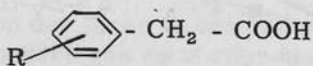
Dissociatie van  - COOH in water bij 25°C

R	log K . 10 <sup>5</sup>	σ <sub>R</sub>
H	0,810	
m - CH <sub>3</sub>	0,740	- 0,07
m - Cl	1,182	0,37
m - NO <sub>2</sub>	1,520	0,71
p - NO <sub>2</sub>	1,585	0,78

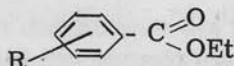
Met behulp van de aldus berekende σ - waarden kan men voor diverse reacties ρ - waarden berekenen, zie tabel 12-2.

Tabel 12-2

Dissociatie van



Basische hydrolyse van



R	log K . 10 <sup>5</sup> *)	ρ	log k . 10 <sup>2</sup> **)	ρ
H	0,709	-	0,69	-
m - CH <sub>3</sub>	-	-	0,54	0,21
m - Cl	0,871	0,46	1,56	0,23
m - NO <sub>2</sub>	1,051	0,49	2,49	0,25
p - NO <sub>2</sub>	-	-	2,71	0,26
ρgemiddeld		0,48		0,25

\*) in water bij 25°C.

\*\*\*) in 87,8% EtOH/H<sub>2</sub>O, 0,025 N NaOH, 30°C.

Men kan ook de ρ - waarden bepalen uit de helling van de rechten in een grafiek  $\log \frac{K_R}{K_H}$  versus σ, zie fig. 12-1.

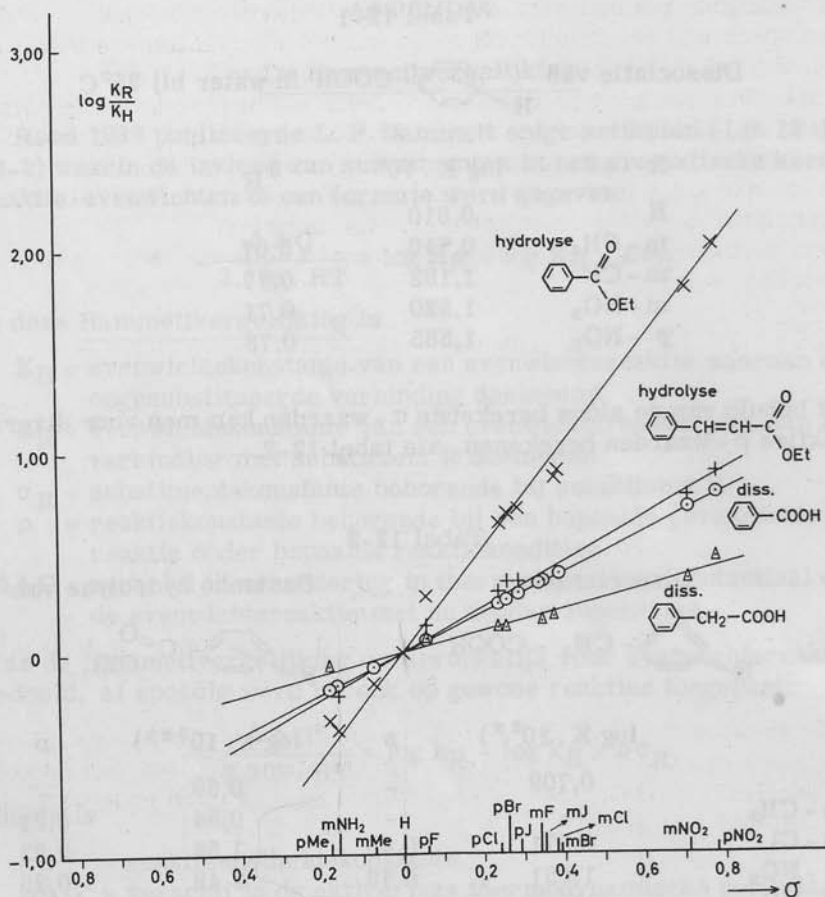


Fig. 12-1

Grafische voorstelling van de Hammettvergelijking voor enige reacties.

○ dissociatie van benzoëzuur.

Δ dissociatie van fenylazijnzuur, beide in water bij 25°C.

x basische hydrolyse van ethylbenzoaat.

+ basische hydrolyse van kaneelzure ethylesters, beide in 88% EtOH bij 30°C.

In het voorgaande zal men tevergeefs naar ortho-substituenten zoeken. Deze leveren grote moeilijkheden op wegens sterische effecten en, evenals bij para-substituenten, mogelijke mesomere interacties. Het is reeds sinds lang bekend dat men voor bepaalde reacties van

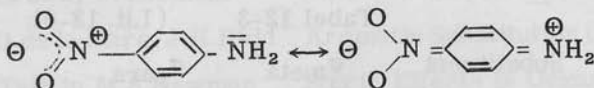
verbindingen met een para-substituent afwijkende  $\sigma$ 's vindt. Men sprak wel van "duality of  $\sigma$  constants" of geëxalteerde  $\sigma$ -waarden. Eén en ander kan als volgt worden verklaard. In het algemeen gaat de Hammettvergelijking heel redelijk op zolang alleen de I-efecten van substituenten van belang zijn. Zijn echter ook T-efecten belangrijk, zoals vaak bij para-substituenten het geval is, dan komt men in moeilijkheden. Een goed voorbeeld is de dissociatie van het p-NO<sub>2</sub>-anilinium-ion in water. Voor de dissociatie van aniliniumverbindingen in water heeft men gevonden  $\rho = 2,94$

$$pK_a \text{ aniline} = 4,67$$

$$pK_a \text{ p-NO}_2\text{-aniline} = 0,99 \quad \text{dus } \log \frac{K_R}{K_H} = 3,68 = \rho \cdot \sigma_{\text{p-NO}_2}$$

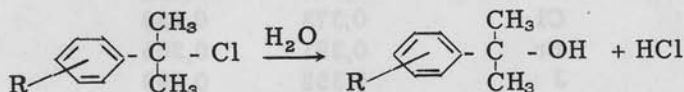
Men vindt dan  $\sigma_{\text{p-NO}_2} = 1,25$  terwijl uit tabel 12-1 volgt  $\sigma_{\text{p-NO}_2} = 0,78$

Dit is een te hoge, geëxalteerde waarde ten gevolge van de para-interactie tussen NO<sub>2</sub>- en NH<sub>2</sub>-groep.



In de loop der jaren is een aantal pogingen ondernomen om te trachten uitzonderingen en afwijkende gevallen in een gemodificeerde Hammettvergelijking onder te brengen.

H. C. Brown e.m. (Lit. 12-3) heeft voorgesteld naast de dissociatie van benzoëzuren in water de monomoleculaire solvolyse van fenyl-dimethylcarbonylchlorides als standaard te gebruiken voor substituenten met + M effect:



De op deze wijze verkregen  $\sigma^+$  en  $\rho^+$  waarden voldoen beter aan de Hammettvergelijking in het geval van para-interacties van substituenten met + M effect. Het blijkt ook mogelijk met deze waarden nitrering- en halogeneringreacties in de Hammettvergelijking onder te brengen (Lit. 12-4).

Taft e.m. (Lit. 12-5) heeft de Hammettvergelijking uitgebreid. Ten eerste werd het mesomere en het polaire effect gesplitst:

$$\log \frac{K_R}{K_H} = \sigma^* \rho^* + \psi$$

Hierin is  $\sigma^* \rho^*$  het polaire deel en  $\psi$  het mesomere deel.

Zoals Van Bekkum, Verkade en Wepster (Lit. 12-6) hebben uiteengezet mag men niet verwachten dat men slechts enkele  $\sigma$ -waarden zal vinden, b.v. een normale en een geëxalteerde waarde, maar een hele serie  $\sigma$ -waarden naar gelang het mesomeer effect en de para-interactie van een substituent in een bepaalde reactie van belang zijn. Eveneens van Taft afkomstig is de z.g. Taft-vergelijking waarmee men heeft getracht de sterische effecten van ortho-substituenten in een gemodificeerde Hammettvergelijking weer te geven.

Er is een aantal overzichtsartikelen verschenen waarin aan de hand van een groot aantal reacties  $\rho$ - en  $\sigma$ -waarden worden berekend en de afwijking van de Hammettvergelijking wordt nagegaan. De belangrijkste artikelen zijn van Jaffé (Lit. 12-7), MacDaniel (Lit. 12-8) en Van Bekkum, Verkade en Wepster (Lit. 12-6).

Een aantal  $\sigma$ -waarden is samengevat in tabel 12-3: voor  $\rho$ -waarden wordt naar de literatuur verwezen.

Substituent	Tabel 12-3 (Lit. 12-6).	
	$\sigma_{\text{meta}}$	$\sigma_{\text{para}}$
Me	-0,069	-0,129
NMe <sub>2</sub>	-0,049*)	-0,172*)
NH <sub>2</sub>	-0,038*)	-0,172*)
H	0,000	0,000
OMe	0,076	-0,111*)
OH	0,095*)	-0,178*)
COOMe	0,321	0,385*)
F	0,337	0,056
Cl	0,373	0,238
Br	0,391	0,265
J	0,352	0,299
CN	0,613	0,674
SO <sub>2</sub> Me	0,678	0,686
NO <sub>2</sub>	0,710	0,778
N <sup>⊕</sup> Me <sub>3</sub>	0,855	0,800

\*) Jaffé en MacDaniel geven hiervoor sterk afwijkende waarden op.

In grote trekken geeft tabel 12-3, waarin de substituenten zijn gerangschikt naar oplopende waarden van  $\sigma_{\text{meta}}$ , dezelfde volgorde te zien als de reeks van het I-effect, zie blz. 44.

Bij bestudering van de Hammettvergelijking rijst de vraag of deze wel bruikbaar is. Is het zinvol te trachten de ladingstoestand van een

molekuul in begin- en overgangstoestand en de structurele veranderingen in een molekuulskelet welke bij een reactie optreden te beschrijven met een eenvoudige uitdrukking als de Hammettvergelijking, of is de Hammettvergelijking in feite niet meer dan een spel met getallen?

Het lijkt het veiligst de Hammettvergelijking te zien als een (meestal) wel bruikbaar hulpmiddel bij het voorspellen van reactiesnelheden e. d.

### Literatuur

- 12-1 L. P. Hammett Chem. Revs. 17 125 (1935).  
12-2 L. P. Hammett J. Am. Chem. Soc. 59 96 (1937).  
12-3 H. C. Brown, Y. Okamoto J. Am. Chem. Soc. 79 1913 (1957).  
12-4 P. B. D. de la Mare, J. H. Ridd Aromatic Substitution (1959) blz. 236.  
12-5 R. W. Taft in M. S. Newman ed. Steric Effects in Organic Chemistry (1956) hoofdstuk 13.  
12-6 H. van Bekkum, P. E. Verkade, B. M. Wepster Rec. Trav. Chim. 78 815 (1959).  
12-7 H. H. Jaffé Chem. Revs. 53 191 (1953).  
12-8 D. H. McDaniel, H. C. Brown J. Org. Chem. 23 420 (1958).

## INDEX

### A

Acceptors en donors	31
acetanilide	107
acetyleen	19
aci-vorm	54
acrolein	50
acylium-ion	101
additiereacties $>C=C<$ binding	92
- $>C=O$ binding	93
aktiveringsenergie	68, 69, 71
aktiveringsenthalpie	73
aktiveringsentropie	73-75
aktiverings thermodynamische potentiaal	109
aktiveringsvolume	74-76
aldolkondensatie	97
alkyleringen	32
amine, tertiair	32
amine-oxydes	29, 30
ammoniale additie	93
ammoniumverbindingen	29
anil	94
aniline	109
aniline mesomerie	96, 107
anilinium-ion	64
anti-Markovnikoff additie	93
antipoden, optische	32
aromatische ring	56
aromatische substitutie	42, 99
Arrhenius	68, 73
aryn-intermediair	112
associatie	37
atoomafstanden	21
azoxybenzeen	33

### B

Baker-Nathan effect	53
begintoestand	71
benzochinuclidine	64
benzyn	112
bifenyl	20
bindingsafstand	20

bindingsmoment	25
bisulfietadditie	93
botsingsdiameter	69
botsingstheorie	68
bromering	107
Brussof-gebied	89
butadieen	19, 49

### C

Cannizzaro-reaktie	95
carbanion	33
carbenen	16, 91
carboniumion	34
chlorering	100
Claisenkondensatie	98
Coulomb integraal	58
cyaanhydrine additie	49
cyclopropan derivaten	91
cyclopropeen derivaten	91

### D

Debije	24
Dewar-structuren	56, 57
diazobenzeen	33
diazoniumverbindingen, koppeling van	109
ontleding van	110
Diels-Alder reaktie	50
dipoolmomenten	24, 51
direkt effect	45
disproportionering	95
dissociatie van azijnzuur	36
dissociatiekonstanten 38-40, 64, 65	

### E

Elektrofiele reagentia	78
elektrofiele substitutie 99, 106-108	
- , aromatische	100
$S_E 2$ -mechanisme	100
- , digesubstitueerde	
benzeenderivaten	109

- van toluëen	103	geëxalteerde $\sigma$ -waarden	121
elektromeer effect	47	gekonjugeerde systemen	19, 49
elektronegativiteit	14, 15	gelokaliseerd benzeen	58
$\pi$ -elektronen	99	gemengd zuuranhydride	97
elektronenaantrekking	38	gerichte binding	15
elektronenaaffiniteit	15	golffunctie	5, 8, 57
$\pi$ -elektronenbanen	58	Grignard verbinding	31, 49
elektronendecet	34	groepsmoment	25
elektronendodecet	34		
elektronen doublet	47	H	
- , vrij	32	$H_2^{\oplus}$ -ion	10
elektronenisomerie	47	$H_2$ -molekuul	13
elektronenoktet	47	H-zuur	109
elektronenparing	14	halfwaarde tijden	115, 116
elektronenseptet	33	halogenering	100, 108
elektronensextet	33	Hammettvergelijking	118, 120
elektronenspektra	62	Heitler-London	14
elektronenspin	28	heterolyse	78
elektronenstuwing	37	Hofmann-regel	90
$\alpha$ -eliminatie	91	homolyse	78, 113
$\beta$ -eliminatie	87	Hund, regel van	16
cis-eliminatie	88	hybridisatie	15
trans-eliminatie	88	- , $sp^3$ , $sp^2$ en $sp$ -	17
eliminatiereakties	87	hydrazonen	33, 94
- , E1-mechanisme	88	hydride-ion	112
- , E2-mechanisme	87	hydrogeneringswarmte	59, 60
energieprofiel	71, 99	hydrolyse van gesubstitueerde	
evenwichtskonstante	68	ethylbenzoaten	76
F		hydrolyse van esters	
fenyl-dimethyl-carbinylo-		- basische	95
chlorides, solvolysen van	121	$B_{Al}$ -2 mechanisme	41, 42
fenyljodide-dichloride	31	- zure	74
fenyl-nitromethaan	54	$A_{Ac}$ -1 mechanisme	74
ferroceen	99	$A_{Ac}$ -2 mechanisme	74
field effect	45	$A_{Al}$ -1 mechanisme	75
Finkelsteinreactie	85, 87	hyperkonjugatief effect	41, 53
fotocemische ontleding		I	
van aceton	115	Inductive relay	42, 102
frequentiefactor	68	induktieperiode	117
Friedel en Craftsreactie	31, 101	induktief effect	36
G		induktomeer effect	45
Geactiveerd complex	69, 74	inequality of sharing	43
		inhibitor	117



initiatie-reactie	116	mercurering	101
ionenreacties	29, 78	mesomeer effect	47
ionisatiepotentiaal	15	mesomerie	56
iso-elektronische groepen	44	metaalhydrides, reductie met	94
isomerie cis/trans	19, 27	methylradicalen	33, 115
isomerie syn en anti	33	molekuulbouw	20

### J

Jodosobenzeen	31
jodosoverbindingen	33
joodbenzeen	31, 61

### K

K-band	62
Kekulé-structuur	56-58
kernel	28
ketenreactie	116
keto-enol tautomerie	54
$\beta$ -ketozure esters	54
Kolbe-elektrolyse	115
$\pi$ -komplex	99
$\sigma$ -komplex	99, 100
konjugatie, gekruiste	51
- homogene	51
konjugatieve effecten	47
kontourlijnen	9, 12, 13, 70
koördinatieve binding	30, 31
koplanariteit	62, 63
kovalente bindingsstraal	20-22
krypto-ionenreactie	78
kwantenmechanica	5, 10

### L

LCAO - methode	58
Lewis, theorie van	27, 33, 34
Lewiszuren en -basen	30, 31
Lewis-Langmuir structuren	29, 35, 56

### M

Markovnikoff, regel van	92
(anti)-Markovnikoff additie	50
meervoudige binding	18, 21
Menschutkinreactie	85

molekuulformules	28
molekuulmodellen	22
moleculair orbital (MO)- methode	14, 58

### N

Nef-gebied	89
NHAc-groep	107
nitring	43, 100, 104
- van chloortolueen	110
nitrobenzeen	20, 61
p-nitro-chloorbenzeen	111
nitro-groep	30
nitroso-groep	30
norcaraan	91
nucleofiele reagentia	78
nucleofiele substitutie	42
- a.h.verzadigde C-atoom	78
- alifatische	79
- - S <sub>N</sub> 1-mechanisme	79
- - S <sub>N</sub> 2-mechanisme	80
- aromatische	110
- - S <sub>N</sub> 1-mechanisme	110
- - S <sub>N</sub> 2-mechanisme	111
nucleofiliteit	82

### O

Odd molecule	28
oktetregel	27
oktetstructuur	30
o/p-verhouding	108
ortho-waterstof	70
overgangstoestand	71
overlappingsintegraal	58
oxim	94
oxoniumverbindingen	29

P		sodium flame reactie	115
Para-interactie	51, 96	solvatatie-effekten	79
para-waterstof	70	solvatatie-energie	79, 80
partial rate factor	102	specifieke reaktiesnelheid	81
percentage substitutie	102	spiegeltechniek van Paneth	115
periodiek systeem	27	stationaire toestand	13
Perkinreactie	97	stationaire toestandbenadering	69
peroxyde-effekt	93	stopreactie	116
picrylchloride	111	substituentskonstante $\sigma$	118
polarisatie v.e.binding	36	substitutie van waterstof	112
potentiële energiekurven	71	sulfonering	101
prototropie	54	synchroon mechanisme	80
$\gamma$ - pyronen	56	syn-vorm	54
R		T	
Racemisatie	80	Taftvergelijking	122
racemiseringsenergie	32	tautomeer effect	47
racemiseringsnelheid	32	tautomerie	47, 53, 54
radicaalreacties	29, 113	tetragonaal koolstofaatom	16
reaktiekonstante $\rho$	108	tetragonaal stikstofaatom	18
reaktiekoördinaat	70, 71	tetraline	64
reaktiefnelheidskonstante	68	thermodynamica van reacties	72
- , relatieve	102	tolueen, elektrofiële	
refractie, molaire	24, 25	substitutie van	103
resonantie	12	trans-additie	92
resonantie-energie	13, 59, 60	transition state-theorie	69
resonantiehybride	13	trifenylmethylchloride	113
resonantie integraal	58	trifenylmethylradicaal	113, 114
resonantie principe	10	V	
S		Valence bond (VB) methode	14, 57
Sandmeyerreactie	111	valentie-afstanden	66
Saytzeff-regel	90	valentiehoeken	21
Schiffse base	94	valentie-uitbuiging	25
Schrödingervergelijking	5, 58	verbrandingswarmte	25, 59
semicarbazoon	94	verdelingsfuncties, radiaal	8
semi-chinon	115	-                    angulair	8, 9
semi-polaire binding	29, 30	verruimingsenergie	13
S <sub>E</sub> -reacties zie onder		verzadigingseffekt	38
elektrofiële substitutie		vormingswarmte	59
Sklar-Craig-structuren	57	W	
sleutelatoom	37	van der Waals-stralen	21, 22
S <sub>N</sub> -reacties zie onder		Waldeninversie	80
nucleofiële substitutie			

waterstofabstraktie	97
waterstofachtige atomen	6
waterstof-deuterium uitwisseling	101
wederzijdse inductie	26

**HANDLEIDINGEN BIJ HET ONDERWIJS AAN DE TECHNISCHE  
HOGESCHOOL TE DELFT VERSCHENEN ONDER REDAKTIE VAN  
DE VERENIGING VOOR STUDIE- EN STUDENTENBELANGEN TE  
DELFT**

Leden van de V.S.S.D. genieten reductie

**Theoretische Mechanica**

a-10	Kinematica van het platte vlak door H. J. C. A. Nunnink	f 10,—*	f 17,50
72	Repetitiedictaat Theoretische Mechanica, door Ir W. J. Vollewens en Dr Ir Joh. H. M. Manders, 3e druk, 274 pag., 120 fig.	f 5,—*	f 10,—
81	Vraagstukken Theoretische Mechanica, I: Beweging van het stoffelijk punt, door Prof. Dr F. Schuh en Ir W. J. Vollewens, 140 pag., 3 fig.	f 4,10*	f 5,20
82	Vraagstukken Theoretische Mechanica, II: Beweging van vaste lichamen, door Prof. Dr F. Schuh en Ir W. J. Vollewens, 212 pag., 5 fig.	f 4,95*	f 6,20
a-5	Vraagstukken Theoretische Mechanica door Dr W. J. Claas en Dr P. A. I. Scheelbeek	f 5,—*	f 10,—

**Analytische Meetkunde**

a-4	Vraagstukken over Analytische Meetkunde en Lineaire Algebra, door B. W. Steggerda e.a. 5e druk. Alle studierichtingen.	f 5,—*	f 10,—
a-8	Collegedictaat Analytische Meetkunde I, door Dr J. Bijl en W. J. H. Salet, 4e druk, 208 pag., 88 fig.	f 7,—*	f 13,—
a-11	Collegedictaat Analytische Meetkunde II door Dr J. Bijl en W. J. H. Salet, 2e druk	f 6,—*	f 12,—
a-12	Vectoranalyse door Prof. Dr R. Timman		in herdruk

**Analyse**

a-3	Repetitiedictaat Analyse II, 6e herziene druk	f 9,—*	f 15,—
55	Vraagstukken over hogere Algebra, door Ir W. J. Vollewens, 68 pag.	f 1,90*	f 2,50
70	Repetitiedictaat Differentiaal-vergelijkingen, door Ir W. J. Vollewens, 6e druk, 132 pag., met 330 vraagstukken en antwoorden	f 5,—*	f 9,—
a-6	Wiskundige Vraagstukken, ontleend aan de propaedeutische examens van de Technische Hogeschool, verzameld en van antwoorden voorzien door Prof. Dr O. Bottema, herzien door Dr J. H. J. Almering, 2e druk, 304 pag., 1 fig.	f 5,—*	f 10,—
a-9	Vraagstukken bij Vector Analyse en differentiaal meetkunde door Dr G. W. M. Kallenberg en Dr R. J. Wille 2e druk	f 3,75*	f 7,50

**Statistiek**

a-13	Toegepaste Statistiek A door Prof Ir. J. W. Sieben	f 7,50*	f 15,—
------	--	---------	--------

**Experimenteel Spanningsonderzoek**

b-2	De Methode-Cross, door Ir F. A. Marinkelle 2e dr.	f 7,—*	f 12,—
-----	---	--------	--------

**Natuurkunde**

C-p	Practicum-instructies Natuurkunde, samengesteld enz. door de Sub-afdeling Natuurkunde onder leiding van Dr P. Teunissen	W2	f 5,50*
-----	---	----	---------

c-1	Inleiding in de Mechanica door Drs A. N. Borghouts	f 12,50*	f 20,—
c-4	Warmteleer en Kinetische Gastheorie door Drs A. N. Borghouts	f 12,50*	f 20,—
c-5	Elementaire deeltjes, Atomen en Moleculen, door Prof. Dr H. B. Dorgelo, 8e druk	f 9,—*	f 15,—
c-6	Natuurkundige Vraagstukken, samengesteld door de afdeling voor Technische Natuurkunde aan de T.H., 5e druk, herzien door Drs A. N. Borghouts en Dr H. Swiers.	f 6,25*	f 12,50
C-7	Bouwfysica door Prof. Dr Ir C. W. Kosten		in herdruk

#### Werktuigkunde

x-4	Leergang Technologie en constructie van Kernreactoren 1956. dl. I en II.	f 16,—*	f 25,—
i-7	Tandwielen door Ir A. J. Donkersloot	f 19,—*	f 32,50

#### Scheikunde

d-1	Fysische Transportverschijnselen, door Prof. Ir H. Kramers	f 4,—*	f 8,—
d-3	Verzameling van vraagstukken over Analytische Scheikunde, bijeengebracht door E. H. P. Cordfunke 3e druk	f 4,75*	f 9,50
d-4	Technisch-Physische Scheidingsmethoden, door Ir J. Nijman, naar het college van Prof. Dr Ir P. M. Heertjes	f 12,50*	f 20,—
d-5	Anorganische Analyse door Ir K. J. Metman en Drs H. F. W. Kleyn	f 14,50*	f 25,—
d-6	Kwalitatieve Anorganische Analyse, door Ir K. J. Metman	f 6,—	f 12,—

#### Mechanische Technologie

m-1	Kennis der metalen I, door Prof. Dr Ir P. Jongenburger	f 4,—*	f 8,—
m-2	Kennis der Metalen II, door Prof. Dr Ir P. Jongenburger	f 5,50*	f 11,—

#### Staats-, Administratief- en Handelsrecht

64	Schema college Arbeidsrecht, door Prof. Dr J. A. Veraart, 44 pag., doorschoten, 3e druk	f 2,—*	f 4,—
65	Schema college Staatsrecht, door Prof. Mr A. C. Josephus Jitta, 75 pag., wit doorschoten, 3e druk	f 3,—*	f 6,—