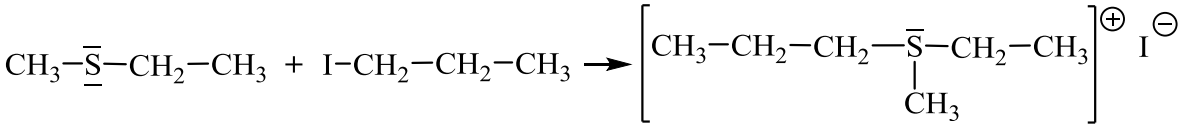
OEFENOPGAVEN Reactiemechanisme, mesomerie

Thioverbindingen

Wanneer men broomethaan met een oplossing van kaliumwaterstofsulfide (K^+HS^-) laat reageren, ontstaat onder andere ethaanthiol, $CH_3 - CH_2 - SH$. Deze reactie verloopt volgens het zogenaamde S_N2-mechanisme.

1. Beschrijf met behulp van structuurformules het mechanisme voor de vorming van ethaanthiol.

Ethaanthiol kan worden omgezet in methylthio-ethaan, $CH_3 - S - CH_2 - CH_3$. Dit is een zogenoemde thio-ether. Een eigenschap van de thio-ethers is, dat ze kunnen reageren met halogeenalkanen onder vorming van zoutachtige stoffen, sulfoniumverbindingen, die in water ioniseren.
Zo reageert methylthio-ethaan met 1-joodpropaan als volgt



Van het hierboven afgebeelde sulfoniumjodide heeft men twee spiegelbeeld-isomeren geïsoleerd die ook in oplossing stabiel zijn.

2. Verklaar, bijvoorbeeld met behulp van een tekening, het bestaan van twee vormen van het hierboven weergegeven sulfoniumion.

Thiofenol, C_6H_5SH, vormt gemakkelijk radicalen. Het radicaal $C_6H_5S\bullet$ wordt door mesomerie gestabiliseerd.

3. Geef van $C_6H_5S\bullet$ de vier grensstructuren.*

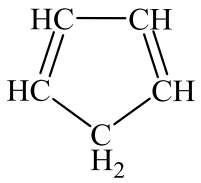
De radicalen $C_6H_5S\bullet$ kunnen geaddeerd worden aan onverzadigde verbindingen, bijvoorbeeld aan fenyletheen (styreen).

4. Leg uit hoe deze additie het begin zou kunnen zijn van een polymerisatieproces.

* Eigenlijk zijn er vijf grensstructuren. Het verplaatsen van 6 π-elektronen in een gewone benzeenring wordt in deze opgave niet als extra grensstructuur gezien.

Cyclopent-1,3-dieen

De stof waarvan hiernaast de structuurformule is gegeven, wordt cyclopent-1,3-dieen genoemd. Als aan de koolstofketen twee methylgroepen vast zitten kan de verbinding 1,5-dimethylcyclopent-1,3-dieen gevormd worden (één methylgroep zit dan aan het onderste C-atoom (nr. 5), de andere links of rechts daarvan). Van deze verbinding blijken twee spiegelbeeldisomeren te bestaan.



5. Leg uit dat 1,5-dimethylcyclopent-1,3-dieen twee spiegelbeeldisomeren heeft.

In deze opgave worden de zuivere spiegelbeeldisomeren aangeduid met *R*-1,5-dimethylcyclopent-1,3-dieen en *S*-1,5-dimethylcyclopent-1,3-dieen.
Brengt men stukjes natrium in een watervrije oplossing van *S*-1,5-dimethylcyclopent-1,3-dieen, dan vindt waterstofontwikkeling plaats, terwijl het natrium oplost. De volgende reactie treedt op:

$$2\ C_7H_{10} + 2\ Na \rightarrow 2\ Na^+C_7H_9^- + H_2$$

Bij deze reactie verdwijnt het H-atoom van het C-atoom waaraan ook een methylgroep gebonden is. Het ion $C_7H_9^-$ wordt gestabiliseerd door mesomerie. Er zijn vijf grensstructuren.

6. Teken deze vijf grensstructuren.

7. Leg aan de hand van de grensstucturen uit of er van de verbinding $Na^+C_7H_9^-$ ook een spiegelbeeldisomeer in zuivere vorm is verkregen.

Bij de reactie van 2,3-dimethylcyclopent-1,3-dieen met natrium wordt eveneens een stof met formule $Na^+C_7H_9^-$ gevormd. Dit blijkt dezelfde stof te zijn die bij de reactie van *S*-1,5-dimethylcyclopent-1,3-dieen met natrium werd gevormd.

8. Welke nadere conclusie omtrent de structuur van het ion $C_7H_9^-$ kun je uit bovenstaande gegevens trekken? Licht je antwoord toe.

But-1,3-dieen

But-1,3-dieen (C_4H_6, kookpunt -5 °C) is tamelijk reactief, zoals blijkt uit polymerisatiereacties en uit additiereacties met andere stoffen. Zo wordt per mol but-1,3-dieen een eerste mol broom snel geaddeerd, een tweede mol broom veel langzamer. De additie van het eerste mol broom kan, afhankelijk van de omstandigheden, op twee manieren verlopen.
Er kan 1,2-additie optreden waarbij 1,2-dibroombut-3-een ontstaat, maar er kan ook 1,4-additie optreden, waarbij 1,4-dibroombut-2-een ontstaat.

9. Geef de 1,2-additie en de 1,4-additie weer in reactievergelijkingen met structuurformules.

But-1,3-dieen kan ook onverzadigde verbindingen adderen. Zo ontstaat met etheen een additieproduct C_6H_{10} (kookpunt 83 °C). Men kan but-1,3-dieen ook met propenal (kookpunt 52 °C) laten reageren. Het reactieproduct van de laatstgenoemde reactie wordt nader onderzocht om de volgende problemen op te lossen:

I of but-1,3-dieen een 1,2- dan wel een 1,4-additiereactie aangaat met propenal;
II of bij de additiereactie de C=C-binding dan wel de C=O-binding van propenal is betrokken.

10. Geef de structuurformules van de stoffen die je kunt verwachten als but-1,3-dieen een 1,2-additiereactie aangaat met propenal.

11. Geef ook de structuurformules van de stoffen die je kunt verwachten als but-1,3-dieen een 1,4-additiereactie aangaat met propenal.

Het reactieproduct blijkt een vloeistof te zijn die bij 164 °C vrijwel volledig overdestilleert. Dit destillaat heeft een smeltpunt van -96 °C. Het heeft nog additievermogen voor broom en het reducerend vermogen dat men bij alkanalen aantreft (dat wil zeggen: het molecuul bevat nog een aldehydegroep).

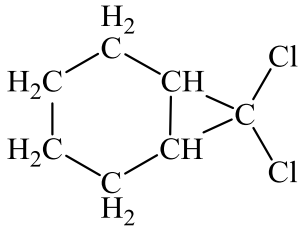
12. Kun je op grond van het additievermogen van het destillaat probleem I en/of probleem II oplossen? Licht je antwoord toe.

13. Kun je op grond van het reducerend vermogen van het destillaat probleem I en/of probleem II oplossen? Lichtje antwoord toe.

14. Welke conclusie trek je nu uit de overige resultaten van het onderzoek? Licht je antwoord toe.

Dichloormethyleen

Kalium reageert met 2-methylpropaan-2-ol. Hierbij ontstaan waterstof en een witte vaste stof met formule $(CH_3)_3CO^-K^+$. Het deeltje $(CH_3)_3CO^-$ mag als een sterke base worden opgevat.
Laat men deze witte vaste stof reageren met een mengsel van trichloormethaan en cyclohexeen, dan ontstaat een mengsel waaruit men kaliumchloride, 2-methylpropaan-2-ol, tetrachlooretheen en de stof waarvan hiernaast de structuurformule is gegeven, kan isoleren. Trichloormethaan en cyclohexeen reageren niet met elkaar. Men neemt aan dat bij het mechanisme van de reactie het deeltje dichloormethyleen ($:CCl_2$) betrokken is.



15. Beschrijf met behulp van reactievergelijkingen hoe men zich het verloop van de hier optredende reacties kan voorstellen.

Jodering van aceton

Aceton (propanon) kan door reactie met jood in water worden omgezet in joodpropanon. Deze reactie verloopt in drie stappen.

I. Een molecuul aceton isomeriseert naar propeen-2-ol
II. Jood addeert aan propeen-2-ol *
III. Het gevormde product valt uiteen in joodpropanon en waterstofjodide

* Deze additie verloopt ook in een aantal stappen, maar mag hier als één stap beschouwd worden.

16. Geef de drie stappen weer in reactievergelijkingen met structuurformules.

Experimenteel vindt men de volgende snelheidsvergelijking: $s = k\,[\text{aceton}]$

17. Leg uit welke stap van bovengenoemd mechanisme de langzaamste stap is.

Bij uiterst geringe concentraties van jood, gaat de snelheidsvergelijking over in: $s = k\,[\text{aceton}]\,[I_2]$

18. Geef hiervoor een verklaring.

De bromering van aceton verloopt, onder overigens dezelfde omstandigheden, even snel als de jodering.

19. Geef hiervoor een verklaring.

De jodering van aceton wordt gekatalyseerd door H^+-ionen.

20. Leg uit in welke van de drie stappen de H^+-ionen meedoen.

21. Laat in een reactievergelijking met structuurformules zien hoe de H^+-ionen meedoen bij een van de reactiestappen.

22. Laat met een energiediagram zien waaruit blijkt dat de gekatalyseerde reactie sneller verloopt.

De jodering van aceton wordt ook gekatalyseerd door OH^--ionen. De OH^--ionen versnellen de 1e reactiestap. Hierbij wordt onder andere een negatief ion gevormd waarvan twee grensstructuren getekend kunnen worden.

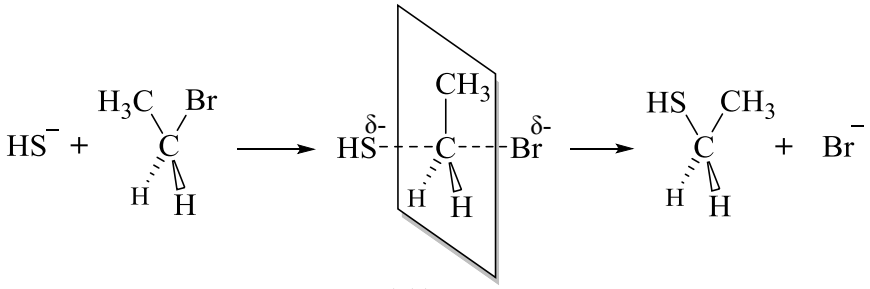
23. Geef in een reactievergelijking met structuurformules de katalyse door OH^- van de 1e stap van het mechanisme weer. Vermeld daarin beide grensstructuren.

Voor de snelheidsvergelijking vindt men: $s = k\,[\text{aceton}]\,[OH^-]$

24. Leg uit waarom in een bufferoplossing met hoge pH toch een reactie van de eerste orde wordt gemeten.

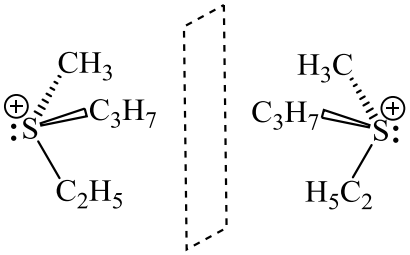
Thioverbindingen

1. Bij het S_N2-mechanisme reageren twee deeltjes tegelijkertijd (er wordt dus geen carbokation gevormd). Het nucleofiel HS^- valt aan op het C-atoom waar Br aan gebonden is. Via een platte structuur (het C-atoom heeft hierin omringingsgetal 3) klapt het molecuul om en wordt Br^- afgestoten.



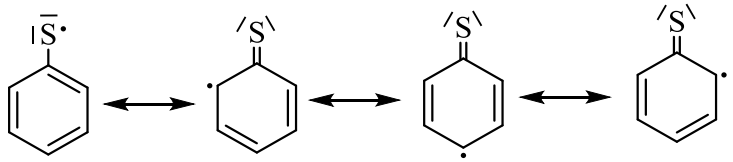
vlakke structuur

2. Het zwavelatoom heeft vier verschillende groepen om zich heen. Hierbij wordt het vrije elektronenpaar ook als een groep gerekend. Het molecuul heeft geen inwendig spiegelvlak, dus is er sprake van spiegel-beeldisomerie. Beide isomeren zijn elkaars spiegelbeeld.



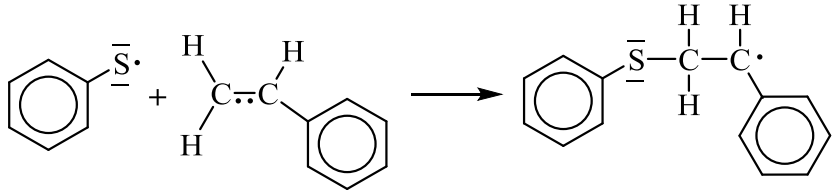
spiegelvlak

3. Bij het tekenen van grensstructuren moeten de atomen op hun plaats blijven en daartussen moet altijd minstens één atoombinding getekend zijn. De overige elektronen (van dubbele bindingen, vrije elektronenparen, enkele elektronen) kun je over de structuur verdelen. Voor $C_6H_5S\bullet$ krijg je dan:



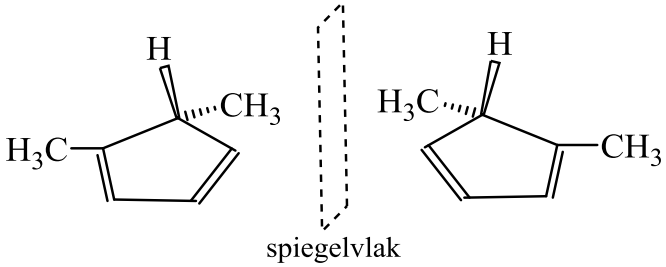
Opmerking: Eigenlijk zijn er 5 grensstructuren, want je kunt bij de eerste structuur de elektronen in de benzeenring anders verdelen. Die grensstructuur werd echter bij deze (oude) examenopgave niet bedoeld.

4. Bij de koppeling van het radicaal aan fenyletheen ontstaat een nieuw radicaal, dat weer met fenyletheen kan reageren. Enzovoort.

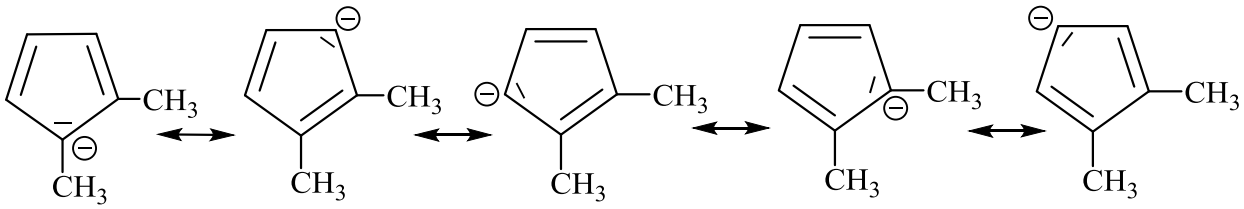


Cyclopent-1,3-dieen

5. Bij C-atoom nr 1 (= C1) is sprake van 3-omringing. Het C-atoom van de methylgroep ligt in hetzelfde vlak als de 5-ring. Bij C5 is sprake van 4-omringing. De methylgroep kan dan boven (▻) of onder (---) het vlak liggen.



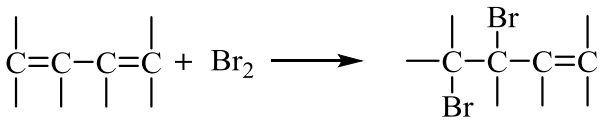
6. Bij het tekenen van grensstructuren moeten de atomen op hun plaats blijven en daartussen moet altijd minstens één atoombinding getekend zijn. De overige elektronen (van dubbele bindingen, vrije elektronenparen, enkele elektronen) kun je over de structuur verdelen. Voor $C_7H_9^-$ krijg je dan:

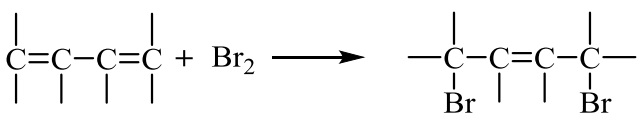


7. Het Na^+-ion kan binden aan alle C-atomen waarbij in de hierboven weergegeven grensstructuren een negatieve lading is getekend. Er zullen verschillende isomeren van $Na^+C_7H_9^-$ ontstaan en dus geen spiegelbeeldisomeer in zuivere vorm.

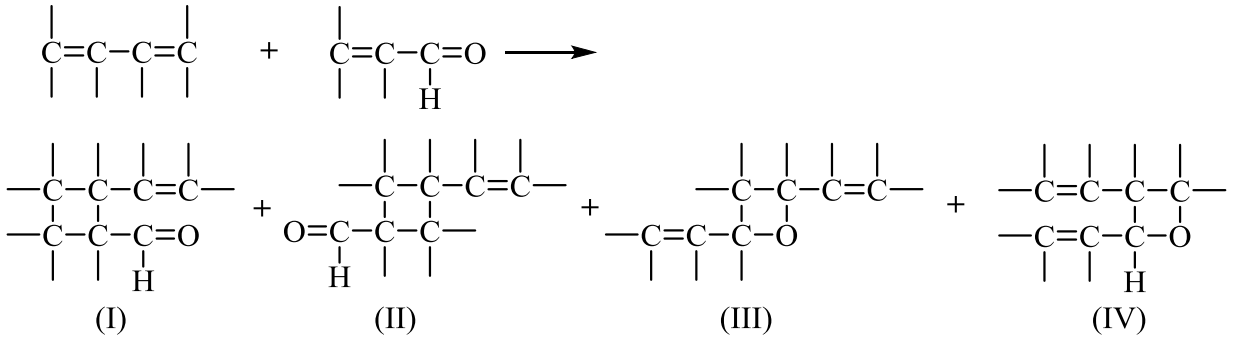
8. Uitgaande van 2,3-dimethylcyclopent-1,3-dieen zal ook het ion $C_7H_9^-$ gevormd worden, waarvoor bovenstaande grensstructuren te tekenen zijn. De negatieve lading zal, door het optreden van mesomerie, gelijkmatig over de vijfring verdeeld zijn. Het is dan een kwestie van toeval aan welk C-atoom het Na^+-ion zal binden. Er zullen dus steeds dezelfde isomeren gevormd worden.

But-1,3-dieen

9. 1,2-additie: 

1,4-additie: 

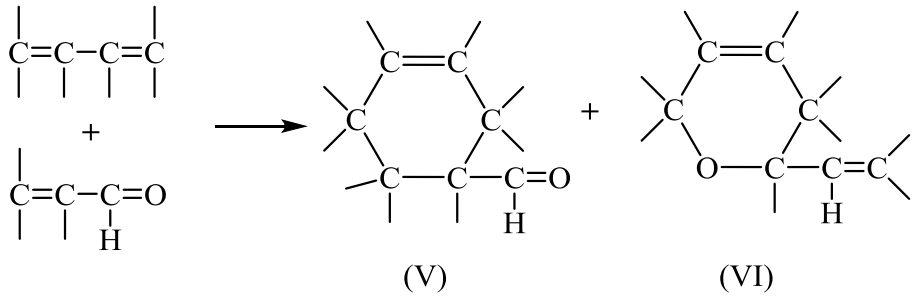
10. Bij 1,2-additie van but-1,3-dieen kan propenal als volgt reageren:
1. Met de C=C-binding van propenal (producten I en II).
2. Met de C=O-binding van propenal (producten III en IV).



(I) (II) (III) (IV)

N.B. In feite kan ook gebruikt gemaakt worden van de 3e C van propenal en de O van de C=O-binding (dus de 1- en 4-positie van propenal). Deze manier van adderen behoort niet tot de examenstof.

11. Dit gaat op dezelfde manier als bij onderdeel 10. Nu ontstaat echter steeds één product, omdat het gevormde product symmetrisch is.
1. Met de C=C-binding van propenal (product V).
2. Met de C=O-binding van propenal (product VI).



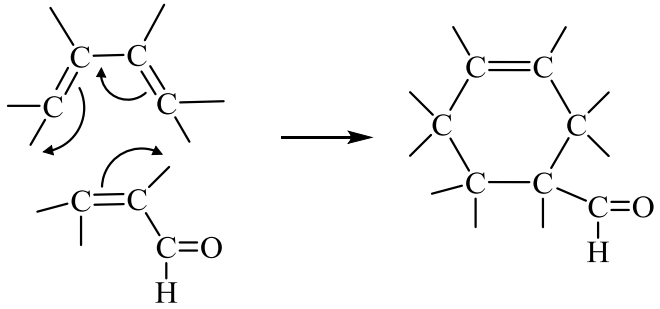
(V) (VI)

N.B. Bij onderdeel 10 en 11 staan geen kloppende reactievergelijkingen. Er wordt mee aangegeven welke verschillende producten en kunnen ontstaan.

12. Het destillaat vertoont nog additievermogen voor broom → het bevat C=C-binding(en). Dit geeft géén uitsluitsel over probleem I, want mogelijke producten met een C=C-binding komen voor bij alle additietypen (zie **10** en **11**). Ook géén uitsluitsel over probleem II, omdat additie van broom ook mogelijk blijft als de C=C-binding van propenal heeft gereageerd (zie producten I, II en V).

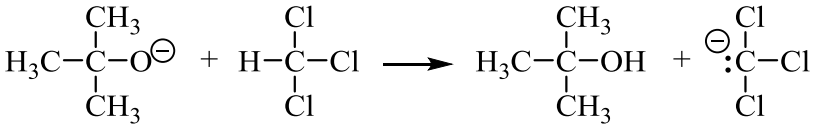
13. Het reducerend vermogen wijst op de aanwezigheid van een aldehydegroep. Daarvan is een voorbeeld te geven zowel bij onderdeel **10** (product I) als bij onderdeel **11** (product V), zodat geen uitsluitsel over probleem I wordt verkregen. Over probleem II wordt wèl uitsluitsel verkregen, omdat bij de reactie van de C=O-groep het reducerend vermogen van deze groep verloren zou gaan. Propenal moet dus reageren met zijn C=C-binding (in aanmerking komen de producten I, II en V).

14. Aanvullende informatie wordt verkregen uit de fysische eigenschappen van het destillaat: een kookpunt en een smeltpunt → zuivere stof.
Bij 1,2-additie is de vorming van I even waarschijnlijk als die van II. Er ontstaat dan een reactiemengsel (dit heeft een kook- en smelttraject). Er treedt dus blijkbaar 1,4-additie op (alleen product V) met de vorming van een 6-ring:



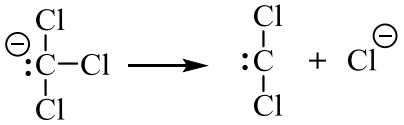
Dichloormethyleen

15. Dichloormethyleen kan alleen uit trichloormethaan ontstaan. Het alcohol kan alleen uit de sterke base $(CH_3)_3CO^-$ gevormd zijn. Dit betekent dat er een reactie moet plaatsvinden tussen trichloormethaan en de sterke base $(CH_3)_3CO^-$.

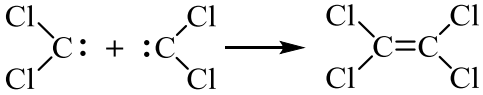


Opmerking: De chlooratomen maken het H-atoom van trichloormethaan ontvankelijk voor de sterke base $(CH_3)_3CO^-$. Zie bijv. tabel 49: hierin staat CCl_3-COOH hoger dan CH_3-COOH en is daarmee een sterker zuur.

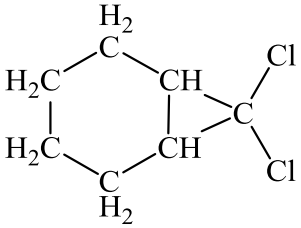
Uit het gevormd ion kan dichloormethyleen ontstaan:



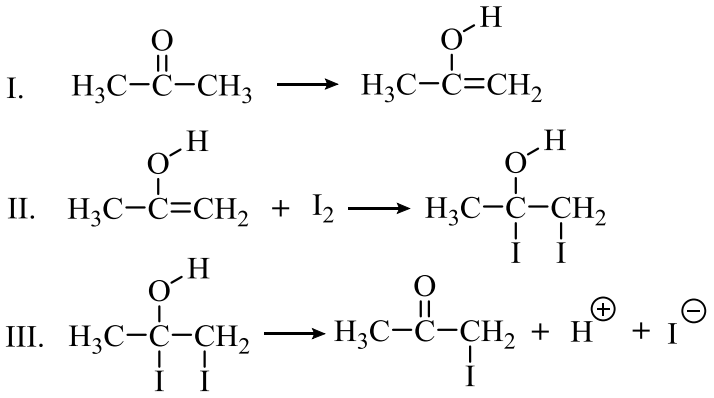
De reactie van dichloormethyleen met zichzelf verklaart het ontstaan van tetrachloor-etheen:



Cyclohexeen reageert volgens een additiereactie met dichloormethyleen:



16.



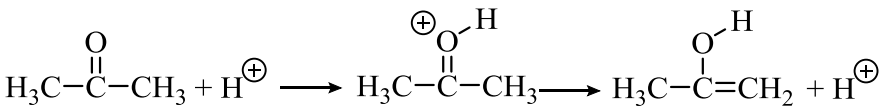
17. De snelheid van een reactie wordt bepaald door de langzaamste stap. Dit komt tot uiting in de snelheidsvergelijking. Hierin staat [aceton], dus moet de 1e stap de langzaamste stap zijn.

18. Door de lage concentratie I_2 verloopt stap II zo langzaam, dat deze nog langzamer verloopt dan de 1e stap.

19. Zodra propeen-2-ol gevormd is in de langzaamste stap, kunnen zowel I_2 als Br_2 vlot adderen. Die additie zal niet snelheidsbepalend zijn.

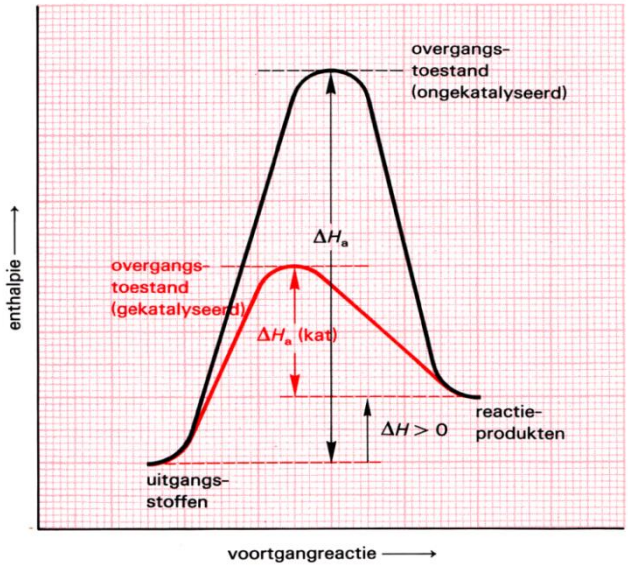
20. Het heeft alleen zin om de langzaamste stap te versnellen. De H^+-ionen doen dus mee in stap I.

21. Het H^+-ion zal aanvallen op een negatieve lading. Die vindt hij bij het O-atoom van de C=O-binding. Deze binding is een polaire atoombinding en het O-atoom is hierbij een beetje negatief geladen (δ-).
Door deze aanval komt er een positieve lading op het O-atoom. Dat maakt het voor de C=O-binding gemakkelijker om een elektronenpaar te verplaatsen.

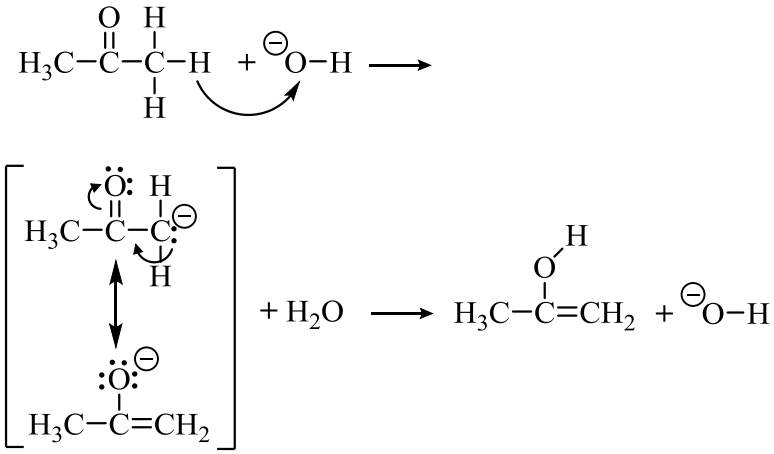


22. Een katalysator verlaagt de activeringsenergie:

Opmerking: langs de verticale as staat enthalpie. Dat mag je lezen als energie.



23. Het negatieve ion kan alleen ontstaan als het OH^--ion een H^+ van één van beide CH_3-groepen bindt.



N.B. Bij het tekenen van grensstructuren moeten de atomen op hun plaats blijven en daartussen moet altijd minstens één atoombinding getekend zijn. De overige elektronen (van dubbele bindingen, vrije elektronenparen, enkele elektronen) kun je over de structuur verdelen.

24. In een bufferoplossing mag je $[OH^-]$ als constant beschouwen. Dan is $k \cdot [OH^-]$ ook een constante, bijvoorbeeld weergeven als k'.
De snelheidsvergelijking wordt dan: $s = k'[\text{aceton}]$ en dit geeft een eerste orde aan.