

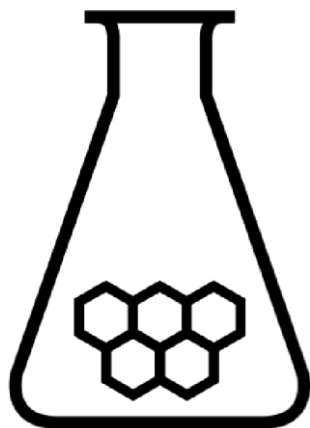


Supplement Theorieboek

Nationale Scheikundeolympiade

2018

Algemene Chemie
Fysische Chemie
Organische Chemie



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**

©Instituut voor Leerplanontwikkeling, Enschede 2018

Uitsluitend voor intern gebruik is het scholen toegestaan teksten/materiaal uit deze publicatie te kopiëren

Samenstelling

SLO / Stichting Scheikundeolympiade

drs. P.A.M. de Groot

SLO / Stichting Scheikundeolympiade

J. Landman, M.Sc.

Universiteit Utrecht

M. van der Linden, M.Sc.

Universiteit Utrecht

Datum Enschede, maart 2018

| | | |
|---------|--|----|
| 1. | Algemene chemie | 5 |
| 1.1. | Ionenwisselaar | 5 |
| 1.1.1. | Werking..... | 5 |
| 1.1.2. | Substitutie..... | 5 |
| 1.1.3. | Ionenverwijdering / gedemineraliseerd water..... | 5 |
| 1.2. | HSAB-theorie | 6 |
| 1.2.1. | Kern van de theorie | 6 |
| 2. | Fysische chemie..... | 9 |
| 2.1. | Latimerdiagram | 9 |
| 2.2. | Frost diagram..... | 9 |
| 2.3. | Pourbaixdiagram..... | 11 |
| 3. | Organische chemie | 15 |
| 3.1. | Reacties..... | 15 |
| 3.1.1. | Haloformreactie..... | 15 |
| 3.1.2. | Wittigreactie | 15 |
| 3.1.3. | Michaelis-Arbuzovreactie | 16 |
| 3.1.4. | Beckmannomlegging | 17 |
| 3.1.5. | Sigmatrope omlegging..... | 17 |
| 3.2. | Reagentia-overzicht..... | 19 |
| 3.2.1. | BH ₃ boraan..... | 19 |
| 3.2.2. | Cl ₂ chloor..... | 21 |
| 3.2.3. | CrO ₃ chroomtrioxide..... | 24 |
| 3.2.4. | DIBAL diisobutylaluminiumhydride | 26 |
| 3.2.5. | R–Mg–X Grignardreagentia..... | 28 |
| 3.2.6. | H ₂ waterstof..... | 31 |
| 3.2.7. | H ⁺ watervrij zuur | 32 |
| 3.2.8. | H ₃ O ⁺ waterhoudend zuur | 33 |
| 3.2.9. | HCl waterstofchloride | 34 |
| 3.2.10. | Hg(OAc) ₂ kwik(II)acetaat..... | 36 |
| 3.2.11. | H ₂ O ₂ waterstofperoxide..... | 38 |
| 3.2.12. | H ₂ SO ₄ zwavelzuur..... | 40 |
| 3.2.13. | KOt-Bu kalium- <i>t</i> -butyloxyde | 41 |
| 3.2.14. | LDA lithiumdiisopropylamide | 42 |
| 3.2.15. | Li lithium | 43 |
| 3.2.16. | Pd-CaCO ₃ -PbO ₂ Lindlar's katalysator | 45 |
| 3.2.17. | LiAlH ₄ lithiaaluminiumhydride..... | 46 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.2.18. | NaN ₃ natriumazide | 48 |
| 3.2.19. | NaOH natriumhydroxide..... | 49 |
| 3.2.20. | NaOEt natriumethoxide..... | 50 |
| 3.2.21. | NH ₂ OH hydroxylamine..... | 51 |
| 3.2.22. | OsO ₄ osmiumtetraoxide | 52 |
| 3.2.23. | POCl ₃ fosforoxychloride..... | 53 |
| 3.2.24. | TsCl <i>p</i> -tolueensulfonylchloride | 54 |
| 3.2.25. | TsOH <i>p</i> -tolueensulfonzuur..... | 55 |
| 3.1. | Overige reagentia | 56 |
| 3.1.1. | DMAP (4-dimethylaminopyridine)..... | 56 |
| 3.1.2. | DCC (DCCI, <i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide) | 56 |
| 3.1.3. | Troc (2,2,2-trichloorethoxycarbonylchloride) | 57 |
| 3.1.4. | MOM-Cl, chloormethoxymethaan..... | 57 |
| 3.1.5. | PDC (pyridiniumdichromaat) | 57 |
| 3.1.6. | DIAD (diisopropylazodicarboxylaat) | 58 |
| 3.1.7. | DPDSe (difenyldiselenide) | 58 |
| 3.1.8. | NaOCl (natriumhypochloriet) | 59 |
| 3.2. | Afkortingen en termen | 60 |
| 3.3. | Karakteristieke groepen | 61 |
| 3.4. | Oxidatoren | 63 |
| 3.5. | Reductoren | 64 |
| 3.6. | Organometaalreagentia | 65 |
| 3.7. | Pijlen | 66 |
| 3.8. | Oplosmiddelen..... | 67 |
| 3.9. | Beschermende groepen | 68 |

1. Algemene chemie

1.1. Ionenwisselaar

Ionenwisselaars zijn bolletjes van gesulfoneerde kunsthars die ongewenste ionen uit een vloeistof (normaal gesproken water) kunnen verwijderen door ze uit te wisselen tegen andere ionen.



Ionenwisselaarharsbolletjes

1.1.1. Werking

De vloeistof wordt over een met bolletjes ionenwisselaarhars gevulde kolom gegoten. De ongewenste ionen in de vloeistof wisselen met de ionen die op de drager gehecht zijn. Er wordt gewisseld met gelijkwaardige elektrovalenties, zo zal Ca^{2+} op de drager door twee protonen worden gewisseld. Het zuiveringsrendement is sterk afhankelijk van het type ionenwisselaar en de gebruikte harssoorten. Meestal wordt in het lab deze methode gebruikt om bijvoorbeeld calcium te bepalen: de ontstane protonen binden met water en maken de oplossing zuur; de hoeveelheid zuur die terug getitreerd wordt met natronloog staat recht evenredig aan de concentratie calciumionen. Deze methode verdient de voorkeur boven een directe titratie.

De ionenwisselaar kan na gebruik worden geregenereerd door de harsbolletjes te spoelen met een regeneratievloeistof, die een hoge concentratie regeneratiemiddel (zout, zoutzuur of natronloog) bevat met een bepaalde pH. Het type regeneratiemiddel is afhankelijk van het type ionenwisselaar. Door na te spoelen met behandeld water wordt restvervuiling verwijderd en is de ionenwisselaar weer bruikbaar.

Het toegepaste type ionenwisselaar is sterk afhankelijk van de gewenste waterkwaliteit: als niet al te hoge eisen aan de waterkwaliteit worden gesteld volstaat de goedkopere substitutie van ionen, bij hoogwaardige toepassingen zoals ketelvoedingswater zal worden geprobeerd om alle ionen te verwijderen zodat alleen zuiver water overblijft. Ook is het mogelijk om ionenwisselaars te gebruiken om verschillende typen ionen van elkaar te scheiden.

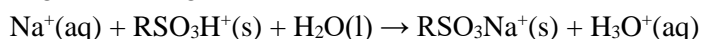
1.1.2. Substitutie

Een ionenwisselaar wordt onder andere gebruikt als ontharder van water dat gebruikt wordt in aquaria met vissen die niet tegen hard water kunnen en bij de bereiding van industriewater. De bolletjes kunsthars bevatten Na^+ ionen die door Ca^{2+} of Mg^{2+} wordt verdrongen, voor elk tweewaardig ion dat uit het water verdwijnt komen er twee natriumionen terug. Als de Na^+ ionen zijn uitgewisseld kan de wisselaar worden geregenereerd door het met geconcentreerd NaCl (keukenzout) te spoelen.

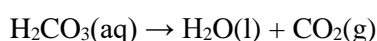
1.1.3. Ionenverwijdering / gedemineraliseerd water

Een andere toepassing is industrieel. Voor het verkrijgen van zeer zuiver water (ultrapuur water genoemd) bijvoorbeeld voedingswater voor het maken van stoom, wordt een demineralisatie-installatie (demiwaterinstallatie) toegepast. In het laboratorium wordt demiwater veel gebruikt als vervanging voor het veel duurdere (verwarmingskosten) gedestilleerd water (aquadest). Een veel toegepaste versie volgt hier:

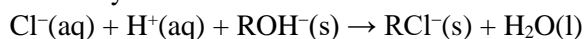
Het water stroomt eerst door een kationenwisselaar. In de kationhars worden alle positieve ionen uitgewisseld tegen waterstofionen. Het water dat dit "filter" verlaat is zeer zuur.



De volgende stap is het verwijderen van het carbonaat. Doordat het carbonaat in oplossing is met zuur water ontstaat koolzuur, H_2CO_3 . Door het water in een zogenaamde CO_2 -toren naar beneden te laten stromen en tegelijkertijd in tegenstroom lucht door de toren te blazen, ontleedt het koolzuur in een CO_2 - en een H_2O -molecuul.



De laatste stap in dit proces is de anionenwisselaar. In het anionfilter worden de overgebleven negatieve ionen vervangen door hydroxide-ionen. Nadat de ionen zijn uitgewisseld reageren de waterstofionen met de hydroxide-ionen tot water.



1.2. HSAB-theorie

De **HSAB-theorie** (Engels: *Hard Soft Acid Base Theory*), ook bekend als het **Pearson zuur-baseconcept**, wordt in de chemie gebruikt als de verklaring van de (in)stabiliteit van verbindingen, complexen, en de (on)mogelijkheden van reactiepaden. Met de begrippen *hard*, *zacht*, *zuur* en *base* worden basiseigenschappen van (chemische) deeltjes beschreven:

- Hard verwijst naar kleine, hooggeladen deeltjes en die slecht gepolariseerd kunnen worden.
- Zacht verwijst naar een deeltje dat groot, laaggeladen en gemakkelijk polariseerbaar is.
- Zuur verwijst naar een deeltje dat als lewiszuur kan optreden: het gedraagt zich als een elektronenpaaracceptor.
- Base verwijst naar een deeltje dat als lewisbase kan optreden: het gedraagt zich als een elektronenpaardonor.

De HSAB-theorie wordt vooral gebruikt als een kwalitatieve beschrijving, eerder dan een kwantitatieve, die meer inzicht biedt in de factoren die ten grondslag liggen aan chemische eigenschappen en reactiviteit. Vooral in de chemie van de overgangsmetalen is het een belangrijk begrip. Liganden en metalen zijn gerangschikt volgens hun hard- en zachtheid in de spectrochemische reeks, die van invloed is op de stabiliteit van hun onderlinge verbindingen.

De HSAB-theorie is ook een hulpmiddel bij het voorspellen van de reactieproducten van een metathesereactie. In 2005 is aangetoond dat gevoeligheid en gedrag van explosieven verklaard kan worden met behulp van de HSAB-theorie.

De HSAB-theorie werd in het begin van de jaren '60 van de 20^e eeuw door Ralph Pearson geïntroduceerd in een poging de beschrijving van reactiemechanismen voor de organische en anorganische chemie met elkaar te verenigen.

1.2.1. Kern van de theorie

De kern van de theorie komt op het volgende neer: zachte zuren reageren sneller en vormen sterkere bindingen met zachte basen, terwijl harde zuren sneller reageren en sterkere bindingen vormen met harde basen. Dit principe wordt ook wel *like likes like* genoemd en is vergelijkbaar met de betere oplosbaarheid van polair en apolaire verbindingen in respectievelijk polaire en apolaire oplosmiddelen. De indeling in de oorspronkelijke publicatie was vooral gebaseerd op de evenwichtsconstanten van de reacties van twee verschillende lewisbases met hetzelfde lewiszuur.

Harde zuren en basen

Voor *harde zuren* en *harde basen* geldt in het algemeen:

- een kleine atoom- of ionstraal
- een hoog oxidatiegetal
- een lage polariseerbaarheid

Harde basen hebben een HOMO met lage energie, en harde zuren hebben een LUMO met hoge energie. Harde basen bezitten een hoge elektronegativiteit, terwijl die van harde zuren laag is. Voorbeelden van harde zuren zijn: H^+ , alkali-ionen, Ti^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} en BF_3 . Voorbeelden van harde basen zijn: H^- , OH^- , F^- , Cl^- , NH_3 , CH_3COO^- en CO_3^{2-} . De aantrekkingskracht tussen harde zuren en basen is vooral ionisch van aard.

Zachte zuren en basen

Voor *zachte zuren* en *zachte basen* geldt in het algemeen:

- een grote atoom- of ionstraal
- een laag oxidatiegetal (of 0)
- een hoge polariseerbaarheid

Zachte basen hebben een HOMO met hogere energie dan de harde basen, zachte zuren hebben een LUMO met een lagere energie dan de harde zuren. Hoog en laag zijn hier wel relatief binnen de zuren en binnen de basen: de HOMO van een zachte base heeft nog steeds een lagere energie dan de LUMO van het zachte zuur. Zachte zuren bezitten een hogere elektronegativiteit dan harde zuren, terwijl de zachte basen een lage elektronegativiteit bezitten.

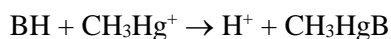
Voorbeelden van zachte zuren zijn: CH_3Hg^+ , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} en BH_3 . Voorbeelden

van zachte basen zijn: R_3P , SCN^- en I^- . De aantrekkingskracht tussen zachte zuren en basen is vooral covalent van aard.

Grensgevallen

Niet alle zuren en basen laten zich als óf hard óf zacht indelen. Grensgevallen bij de zuren zijn bijvoorbeeld trimethylboraan, zwaveldioxide en de kationen Fe^{2+} , Co^{2+} en Pb^{2+} . Grensgevallen bij de basen zijn onder meer aniline, pyridine, N_2 en de anionen azide, Br^- , nitraat en sulfaat.

Pogingen om de hardheid of zachtheid van basen getalsmatig weer te geven zijn gebaseerd op de bepaling van de evenwichtsconstante van de volgende reactie:



Hierbij is CH_3Hg^+ een zeer zacht zuur en H^+ (eigenlijk een proton) een zeer hard zuur die concurreren om de base B, waarvan de hardheid bepaald moet worden.

Overzicht

Onderstaande tabel geeft een overzicht van de zachte en hard zuren en basen, alsook de grensgevallen:

| Zuren | | | Basen | | |
|---|-----------------|-------------------------|----------------|--------------|---------------|
| Hard | Grensgeval | Zacht | Hard | Grensgeval | Zacht |
| H^+ | In^+ | Hg^{2+} , Hg_2^{2+} | OH^- | N_3^- | H^- |
| Li^+ , Na^+ , K^+ | Rb^+ , Cs^+ | Pt^{2+} | RO^- | NCS^- | RS^- |
| Fe^{3+} | Fe^{2+} | Pd^{2+} | F^- , Cl^- | Br^- | I^- |
| Cr^{3+} , Cr^{6+} | Co^{2+} | Ag^+ | NH_3 | NO_2^- | R_3P |
| BF_3 | Ni^{2+} | BH_3 | $R-COO^-$ | C_5H_5N | CN^- |
| R_3C^+ | Sb^{3+} | $C_6Cl_4O_2$ | CO_3^{2-} | $C_6H_5NH_2$ | CO |
| Ti^{4+} | Zn^{2+} | M^0 | N_2H_4 | | C_6H_6 |
| Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | Cd^{2+} | Au^+ | O^{2-} | | $S_2O_3^{2-}$ |
| CO_2 | Ru^{3+} | Pb^{2+} | H_2O | | S^{2-} |
| Mn^{2+} | Cu^{2+} | Cu^+ | NO_3^- | | P^{3-} |
| Ga^{3+} | Bi^{3+} | Rh^+ | SO_4^{2-} | | Se^{2-} |
| SO_3 | SO_2 | Tl^+ | PO_4^{3-} | | Te^{2-} |
| UO_2^{2+} | NO^+ | CH_3Hg^+ | ClO_4^- | | As^{3-} |

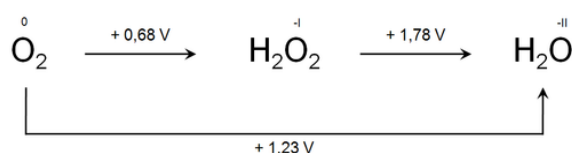
2. Fysische chemie

2.1. Latimerdiagram

Het **Latimerdiagram** of **reductiepotentiaaldiagram** is een eenvoudige voorstelling van de verschillende mogelijke reductiepotentialen van een bepaald element. In het diagram worden de verbindingen in volgorde van aflopende oxidatietoestand (van meest positief naar meest negatief) geplaatst, gescheiden door middel van een pijl. Boven iedere pijl wordt de standaard reductiepotentiaal (in volt) genoteerd. Soms wordt ook de oxidatietoestand van het element boven de verbinding geschreven.

Aan de hand van een Latimerdiagram kan het redoxgedrag van een bepaald element worden voorspeld. Veelal moet worden gespecificeerd of een reductie in zuur dan wel basisch milieu plaatsrijkt. Dat kan een invloed hebben op het redoxgedrag van een element.

Een voorbeeld is het Latimerdiagram van zuurstof in zuur milieu (pH = 0):



In zuurstofgas heeft zuurstof de hoogste oxidatietoestand (0). In water heeft het de laagste oxidatietoestand (-2). Waterstofperoxide (H_2O_2) is een onstabiele verbinding en zal ontleden (disproportioneren) in zuurstof en water. Dit is te wijten aan de grote reductiepotentiaal rechts ervan (+1,78 V) en de kleinere oxidatiepotentiaal links ervan (-0,68 V). Deze disproportionering is spontaan, maar kinetisch gezien traag. De hoge reductiepotentiaal van waterstofperoxide naar water duidt ook aan dat waterstofperoxide een sterke oxidator is ten opzichte van water.

Een Latimerdiagram wordt onder meer gebruikt om het Frostdiagram op te stellen. Dit is in wezen een grafische voorstelling van een Latimerdiagram. Om bepaalde onstabiele verbindingen of oxidatietoestanden snel te zien is dit Frostdiagram eenvoudiger; het Latimerdiagram is daarvoor minder geschikt.

2.2. Frost diagram

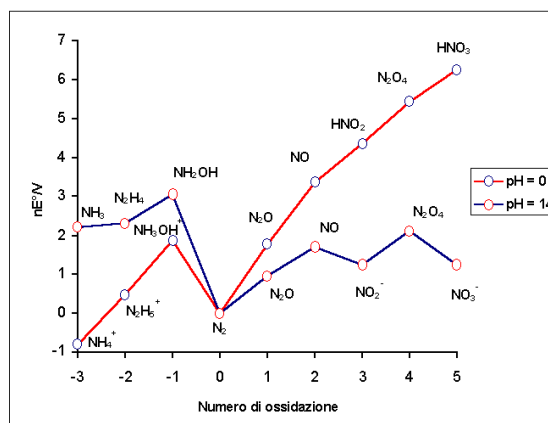
Een Frostdiagram of een Frost-Ebsworthdiagram is een type grafiek dat in elektrochemie wordt gebruikt om de relatieve stabiliteit van een aantal verschillende oxidatietoestanden van een bepaalde stof weer te geven: de oxidatietoestand versus de vrije energie van een deeltje. Dit is afhankelijk van de pH, dus deze parameter moet ook worden opgenomen. De vrije energie wordt bepaald door de redoxhalfreacties. Het Frostdiagram maakt het makkelijker om deze redoxpotentialen te begrijpen dan het Latimerdiagram: het ontbreken van een optelmogelijkheid voor potentialen is verwarrend. De vrije energie ΔG° is gekoppeld aan de redoxpotentiaal E in de grafiek volgens de formule:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \text{ of } nE^\circ = -\Delta G^\circ/F$$

waarbij n het aantal overgedragen elektronen is, en F is de constante van Faraday (96.485 J/(V mol)).

Arthur Atwater Frost bedacht dit diagram om op eenvoudige wijze het verband te laten zien tussen vrije energie en redoxpotentiaal.

De pH-afhankelijkheid wordt gegeven door de



pH afhankelijkheid
Frost diagram voor stikstof bij verschillende pH-waarden.

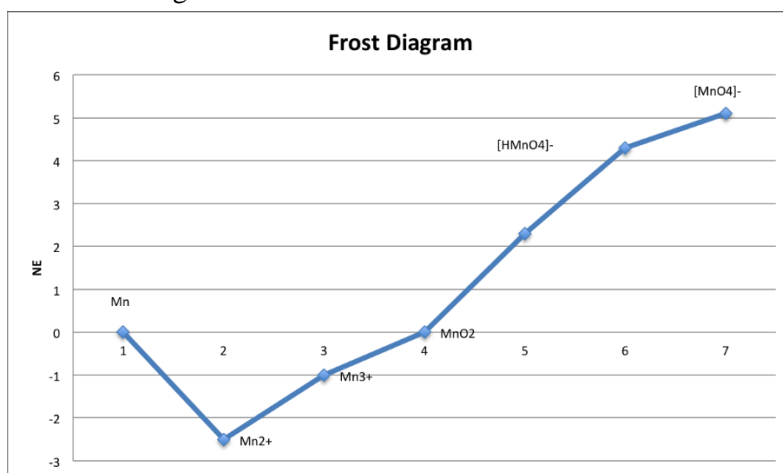
factor $-0,059 m/n$ per pH-eenheid, waarbij m betrekking heeft op het aantal protonen in de vergelijking, en n het aantal uitgewisselde elektronen. In de elektrochemie vindt er altijd een uitwisseling van elektronen plaats, maar niet noodzakelijk van protonen.

De reactie is pH-onafhankelijk, als er geen protonuitwisseling in het reactie-evenwicht is. Dan is de waarde voor de elektrochemische potentiaal in een redoxhalfreactie waarbij atoomsoorten van oxidatiegetal veranderen onafhankelijk van de pH-omstandigheden waarbij de reactie plaatsvindt.

Het Frostdiagram is ook een nuttig hulpmiddel voor het vergelijken van de trends in de standaardpotentialen (helling) in zure en basische oplossingen. De overgang van het zuivere, neutrale element naar verschillende verbindingen is sterk afhankelijk van de zuurtegraad van de deeltjesomgeving. De vrije energieën variëren sterk, hoewel de waarde van de oxidatietoestanden en het aantal ervan ongewijzigd blijven.

In het Frostdiagram kunnen grafieken in zure en basische omstandigheden eenvoudig samengevoegd worden en met elkaar vergeleken. De standaard vrije-energie schaal wordt gemeten in elektronvolt, en gewoonlijk is $nE^\circ = 0$ de waarde van het zuivere, neutrale element. Meestal toont het Frostdiagram vrije energiewaarden boven en onder $nE^\circ = 0$ in gehele getallen. De n -as van de grafiek geeft de vrije energie weer. Toenemende stabiliteit (lagere vrije energie) is ook lager in de grafiek, dus hoe hoger de vrije energie is en dus hoe hoger een element in de grafiek staat, des te instabieler en reactiever. De oxidatietoestand van het element wordt weergegeven op de x -as van het Frostdiagram.

Oxidatietoestanden hebben geen eenheid en hebben positieve en negatieve gehele waarden. Meestal geeft het Frostdiagram het oxidatiegetal in toenemende volgorde, maar in sommige gevallen wordt het in afnemende volgorde weergegeven. Het neutrale, zuivere element met een vrije energie van nul ($nE^\circ = 0$) heeft ook een oxidatiegetal 0.



Een voorbeeld van een Frostdiagram voor het element mangaan

De helling van de lijn geeft de standaardpotentiaal tussen twee oxidatietoestanden weer. Met andere woorden, de steilheid van de lijn toont de neiging voor die twee reactanten om te reageren en het laagste-energieproduct te vormen. De helling kan ofwel positief of negatief zijn. Een positieve helling tussen twee deeltjes geeft een oxidatietendens aan, terwijl een negatieve helling tussen twee deeltjes op een reductietendens wijst. Bijvoorbeeld, als het mangaan in $[\text{HMnO}_4]^-$ een oxidatietoestand van + 6 heeft en $nE^\circ = 4$, en in MnO_2 de oxidatietoestand + 4 is en $nE^\circ = 0$, dan is de helling $\Delta y/\Delta x$ is $4/2 = 2$; dit levert een standaardpotentiaal van + 2. Op dezelfde manier kan met deze grafiek de stabiliteit van alle deeltjes worden gevonden.

De gradiënt van de lijn tussen om het even welke twee punten op een Frostdiagram geeft de potentiaal van de reactie. Een deeltje dat ligt op een piek, hoger dan de twee punten aan beide zijden, duidt op een deeltje dat instabiel is met betrekking tot disproportionering, en een punt dat lager ligt dan twee aangrenzende punten ligt in een thermodynamische dal en is *intrinsiek stabiel*.

De assen van het Frostdiagram tonen (horizontaal) de oxidatietoestand van het betrokken deeltje en (verticaal) het aantal uitgewisselde elektronen vermenigvuldigd met de spanning (nE) of de Gibbs vrije energie per Faraday: $\Delta G/F$.

Disproportionering en comproportionering

Met betrekking tot elektrochemische reacties, kunnen met behulp van het Frostdiagram twee belangrijke soorten reacties inzichtelijk gemaakt worden. Comproportionering, als twee deeltjes van een element, verschillend in oxidatiegetal, combineren om een product te vormen met een tussenin gelegen oxidatiegetal. Disproportionering is de tegenovergestelde reactie, waarin twee deeltjes van een element, met gelijke oxidatiegetallen, reageren tot twee producten met verschillende oxidatiegetallen.

disproportionering: $2 M_n^+ \rightarrow M_m^+ + M_p^+$.

comproportionering: $M_m^+ + M_p^+ \rightarrow 2 M_n^+$.

$2n = m + p$ in beide voorbeelden.

Met behulp van een Frostdiagram kan men voorspellen of een oxidatiegetal disproportioenering zou ondergaan of twee oxidatiegetallen comproportionering ondergaan. Als je in het diagram kijkt naar de twee hellingen bij een set van drie oxidatiegetallen onder aanname dat de twee standaardpotentialen (hellingen) niet gelijk zijn, zal het middelste oxidatiegetal ofwel op een top of in een dal liggen. Een *top* wordt gevormd wanneer *de linker helling steiler is dan de rechter*, en een *dal* wordt gevormd wanneer *de rechter helling steiler is dan de linker*. Een oxidatiegetal op de top heeft de neiging een disproportioenering te ondergaan naar de aangrenzende oxidatiegetallen. Een oxidatiegetal in een dal leidt tot *comproportionering van de aangrenzende oxidatiegetallen*.

2.3. Pourbaixdiagram

In de elektrochemie staat een Pourbaixdiagram ook bekend als een potentiaal/pH diagram, E_H -pH-diagram of een pE/pH -diagram. Het geeft inzicht in de mogelijke stabiele (evenwicht)fasen van een elektrochemisch systeem in water. De belangrijkste ionengrenzen worden weergegeven door lijnen. Zo kan een Pourbaixdiagram worden gelezen als een standaard fasediagram met een ander assenstelsel. Zoals bij fasediagrammen geven zij geen reactiesnelheid of kinetische effecten weer.

De diagrammen zijn vernoemd naar Marcel Pourbaix (1904 – 1998), de in Rusland geboren Belgische chemicus, die ze bedacht.

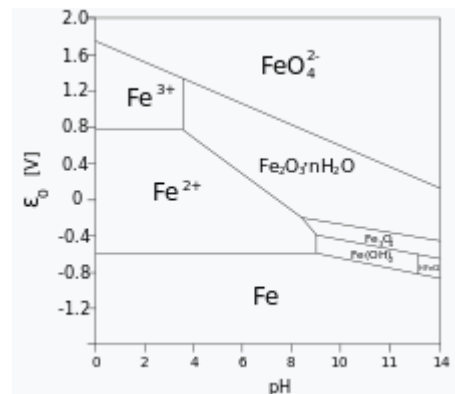
Vanwege de labels van de twee assen zijn Pourbaixdiagrammen ook bekend als E_H -pH-diagrammen. De verticale as heeft label E_H voor de potentiaal ten opzichte van de standaard waterstofelektrode (SHE) zoals berekend met de Nernstvergelijking. De 'H' staat voor waterstof, hoewel andere standaarden kunnen worden gebruikt, en zijn gegeven bij kamertemperatuur.

$$E_H = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ (V)}$$

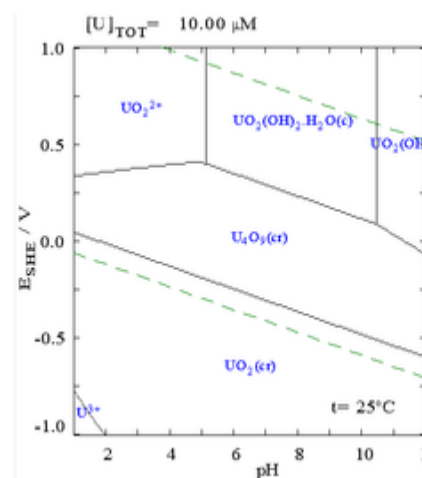
De horizontale as heeft het label pH voor de $-\log$ functie van de H^+ ionenactiviteit.

$$\text{pH} = -\log_{10}(a_{H^+}) = \log_{10} \left(\frac{1}{a_{H^+}} \right)$$

De lijnen in het Pourbaix diagram tonen de evenwichtsomstandigheden, dat wil zeggen waar de activiteiten gelijk zijn voor de deeltjes aan elke kant van die lijn. Aan weerszijden van de lijn overheerst één deeltjesvorm.



Pourbaix diagram van ijzer.



Het Pourbaixdiagram voor uranium in een niet-complexerend waterig milieu (bijv. perchloorzuur /natriumhydroxide).

Om de lijnen te trekken met behulp van de Nernstvergelijking, moet de activiteit van de deeltjes bij evenwicht worden bepaald. Gewoonlijk wordt de activiteit van een deeltje gelijkgesteld aan de concentratie (voor oplosbare deeltjes) of aan de partiële druk (voor gassen). Alle deeltjes in het systeem moeten op dezelfde manier behandeld worden.

Voor oplosbare deeltjes worden de lijnen vaak getekend voor concentraties van 1 M of 10^{-6} M. Soms worden extra lijnen getrokken voor andere concentraties.

Als het diagram het evenwicht tussen een opgelost deeltje en een gas weergeeft, wordt als druk gewoonlijk $p^0 = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa}$ gebruikt, de minimale druk die nodig is voor het vrijkomen van gas uit een waterige oplossing bij standaardomstandigheden.

Terwijl dergelijke diagrammen voor elk willekeurig chemisch systeem kunnen worden getrokken, is het belangrijk op te merken dat toevoeging van een metaalbindend agens (ligand) het diagram vaak zal wijzigen. Carbonaat heeft bijvoorbeeld een groot effect op het diagram voor uranium. (zie diagrammen rechtsboven en -onder). De aanwezigheid van sporen van bepaalde deeltjes, zoals chloride-ionen kan ook sterk van invloed zijn op de stabiliteit van bepaalde deeltjes door afschermdende lagen af te breken.

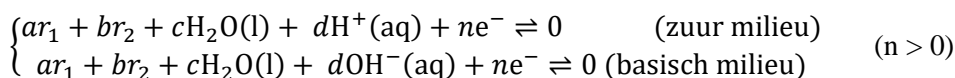
Bovendien zullen veranderingen in temperatuur en concentratie van de opgeloste ionen in de oplossing de evenwichtslijnen overeenkomstig de Nernstvergelijking verschuiven.

De diagrammen houden ook geen rekening met kinetische effecten, wat betekent dat instabiele deeltjes in de praktijk misschien nauwelijks reageren.

Een vereenvoudigd Pourbaixdiagram toont gebieden van "immunitet", "corrosie" en "inactiviteit", in plaats van de stabiele deeltjes. Ze geven dus een leidraad voor de stabiliteit van een bepaald metaal in een specifieke omgeving. Immunitet betekent dat het metaal niet wordt aangetast, terwijl corrosie aantasting van het metaal betekent. Inactivering treedt op wanneer het metaal een stabiele coating van een oxide of ander zout op het oppervlak vormt; het beste voorbeeld is de relatieve stabiliteit van aluminium vanwege de aluminiumoxidelaag bij blootstelling aan lucht gevormd aan het oppervlak.

Berekening van een Pourbaix diagram

Voor het eenvoudige geval van een thermodynamisch systeem bestaande uit een metaal (M) en water, kunnen verschillende reactievergelijkingen worden geschreven met de vorm:

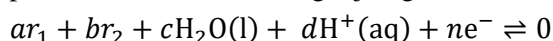


waarin r_1 en r_2 alle reactanten zijn met betrekking tot M, waterstofion en zuurstof. De vergelijking moet kloppend zijn voor M, H, O en lading. Elke vergelijking is gekoppeld aan een standaard Gibbs vrije energie G° . Een base-kloppende vergelijking kan worden omgezet in een zuur-kloppende vergelijking met behulp van de evenwichtsconstante voor de zelfionisatie van water. We beschouwen verderop alleen zuur-kloppende vergelijkingen.

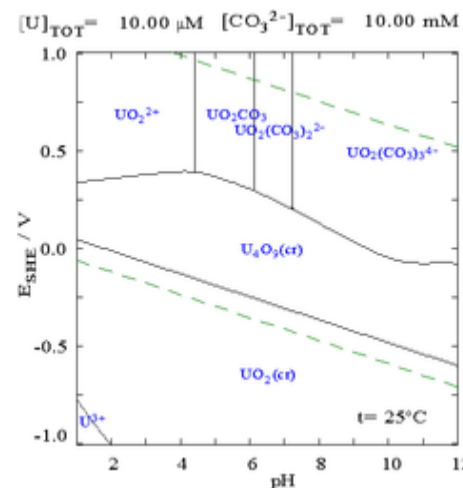
Hierna wordt de Nernstshelling $\Delta = RT/F$ gebruikt, die een waarde heeft van 0,02569... V bij STP. Wanneer logaritmen met grondtal 10 worden gebruikt, $\Delta\lambda = 0,05916...$ V bij STP waar $\lambda = \ln[10]$. Er zijn drie soorten lijngrenzen in een Pourbaixdiagram: verticaal, horizontaal en schuin.

Verticale grenslijn

Wanneer er geen elektronenuitwisseling plaatsvindt ($n=0$), wordt het evenwicht tussen r_1 en r_2 niet beïnvloed door de elektrodepotentiaal, en de grenslijn zal een verticale lijn worden bij een bepaalde pH-waarde. De reactievergelijking kan worden geschreven als:



en de energiebalans wordt geschreven als $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ waarin K de evenwichtsconstante is: $K =$



Het Pourbaix diagram voor uranium in carbonaat oplossing. De stippellijn groene lijnen tonen de stabiliteit grenzen van het water in het systeem.

$[r_1]^a [r_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c [\text{H}^+]^d$. Dus:

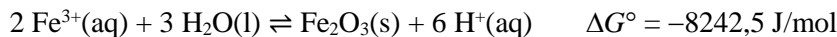
$$\Delta G^\circ = -RT \ln([r_1]^a [r_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c [\text{H}^+]^d)$$

of, in logaritmen met grondtal 10,

$$\Delta G^\circ = -(RT\lambda) (\log([r_1]^a [r_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c) - dp\text{H})$$

die kunnen worden opgelost voor de specifieke pH-waarde.

Beschouw bijvoorbeeld in het ijzer-watersysteem de evenwichtslijn tussen het ijzer(III)-ion Fe^{3+} en hematiet Fe_2O_3 . De reactievergelijking is:



De pH van de verticale lijn in het Pourbaixdiagram is dan:

$$\text{pH} = \frac{1}{6} \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT\lambda} + \log \left(\frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^3} \right) \right)$$

bij STP, voor $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$, $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = [\text{H}_2\text{O}] = 1$, levert dit $\text{pH} = 1,76$.

Horizontale grenslijn

Wanneer H^+ en OH^- ionen niet betrokken zijn, is de grenslijn horizontaal, onafhankelijk van de pH.

De reactievergelijking wordt geschreven als: $ar_1 + br_2 + c\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + ne^- \rightleftharpoons 0 \quad (n > 0)$

De energiebalans is

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln([r_1]^a [r_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c)$$

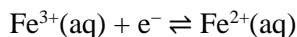
Met gebruikmaking van de definitie van de elektrodepotential $\Delta G = nFE$ kan dit geschreven worden als een Nernstvergelijking:

$$E_h = E^\circ + \frac{\Delta}{n} \ln([r_1]^a [r_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c)$$

of met logaritmen met grondtal 10:

$$E_h = E^\circ + \frac{\Delta\lambda}{n} \log([r_1]^a [r_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c)$$

Beschouw in het ijzer-watervoorbeeld de grenslijn tussen Fe^{2+} en Fe^{3+} . De reactievergelijking is:



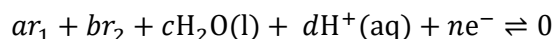
en aangezien er elektronen bij betrokken zijn, is $E^\circ = 0,771 \text{ V}$ en is zij, omdat H^+ ionen niet betrokken zijn, onafhankelijk van de pH. Als functie van de temperatuur:

$$E_h = E^\circ + \Delta\lambda \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

Voor beide ionsoorten 10^{-6} M bij STP, $E_h = E^\circ = 0,771 \text{ V}$ en de grens is een verticale lijn bij $E_h = 0,771$. De waarde varieert met de temperatuur.

Schuine grenslijn

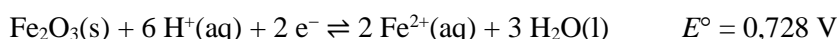
In dit geval zijn zowel elektronen en H^+ ionen betrokken en de elektrodepotential is een functie van de pH. De reactievergelijking kan worden geschreven als:



Met gebruik van de uitdrukkingen voor de vrije energie in termen van potential, wordt de energiebalans gegeven door een Nernstvergelijking:

$$E_h = E^\circ + \frac{\Delta\lambda}{n} (\log([r_1]^a [r_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c) - dp\text{H})$$

Beschouw in het ijzer-watervoorbeeld de grenslijn tussen het ijzer(II)ion Fe^{2+} en hematiet Fe_2O_3 . De reactievergelijking is dan:



De vergelijking van de grenslijn, uitgedrukt in grondtal-10 logaritmen is:

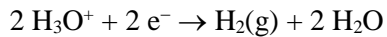
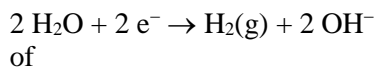
$$E_h = E^\circ + \frac{\Delta\lambda}{2} \left(\log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{Fe}_2\text{O}_3]} \right) + 6 \text{pH} \right)$$

Voor $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = [\text{H}_2\text{O}] = 1$ en $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$, levert dit $E_h = 1,0826 - 0,1775 \text{ pH}$.

Het stabiliteitsgebied van water

In veel gevallen worden de mogelijke omstandigheden in een systeem beperkt door het stabiliteitsgebied van water. In het Pourbaix diagram voor uranium, worden de grenzen van de stabiliteit van het water gekenmerkt door de twee groene streeplijnen, en het stabiliteitsgebied voor water valt tussen deze lijnen.

Onder sterk reducerende omstandigheden (lage E_H/pH) zal water worden gereduceerd tot waterstof volgens

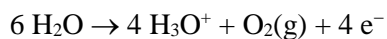


Met behulp van de Nernstvergelijking met $E^0 = 0 \text{ V}$ en waterstoffugaciteit (overeenkomend met activiteit) 1, wordt de vergelijking voor de onderste stabiliteitslijn van water in het Pourbaixdiagram

$$E_H = -0,0591 \times \text{pH} \text{ (V)}$$

bij standaard temperatuur en druk. Onder deze lijn zal water worden omgezet in waterstof, en meestal zal het niet mogelijk zijn deze lijn te passeren, zolang er nog water aanwezig is om gereduceerd te worden.

Zo wordt onder zeer oxiderende omstandigheden (hoge E_H/pH) water geoxideerd tot zuurstofgas volgens



Met behulp van de Nernstvergelijking zoals hierboven, maar met een E^0 van 1,229 V, geeft dit een hogere stabiliteitsgrens van water bij

$$E_H = 1,229 \text{ V} - 0,0591 \times \text{pH} \text{ (V)}$$

bij standaard temperatuur en druk. Boven deze lijn, zal het water worden geoxideerd tot zuurstofgas, en zolang er nog water aanwezig is, zal het meestal niet mogelijk zijn om deze lijn te passeren.

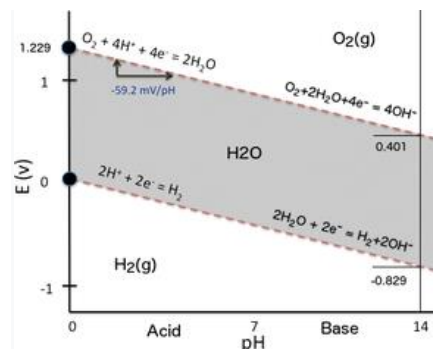
Nut

De diagrammen van Pourbaix vinden overal toepassing, bijvoorbeeld in corrosiestudies, bij de aardwetenschappen en in milieustudies.

In milieuchemie

Pourbaixdiagrammen worden op grote schaal gebruikt om het chemische gedrag van deeltjes in de hydrosfeer te beschrijven. In deze gevallen wordt pE gebruikt in plaats van E_H . pE is een dimensieloos nummer en kan gemakkelijk worden gerelateerd aan E_H door de vergelijking

pE -waarden in de milieuchemie variëren van -12 tot 25 , omdat bij lage of hoge potentialen water respectievelijk zal worden gereduceerd of geoxideerd. In milieutoepassingen wordt de concentratie van opgeloste deeltjes meestal ingesteld op een waarde tussen 10^{-2} M en 10^{-5} M voor de totstandbrenging van de evenwichtslijnen.



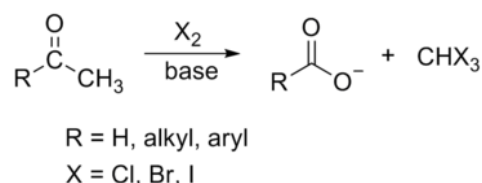
Pourbaix diagram voor water, met inbegrip van evenwichtsgebieden voor water, zuurstof en waterstof bij STP. De verticale schaal is de elektrode potential van een waterstof- of niet-interagerende elektrode ten opzichte van een SHE-elektrode, de horizontale schaal is de pH van de elektrolyt (verder geen interactie). Ervan uitgaande dat er geen overpotentiaal is, is boven de hoogste lijn de evenwichtsvoorwaarde zuurstofgas, en zuurstof zal van de elektrode bubbelen tot evenwicht wordt bereikt. Zo is ook onder de bodemlijn de evenwichtsvoorwaarde waterstofgas, en zal waterstof van de elektrode bubbelen tot evenwicht is bereikt.

3. Organische chemie

3.1. Reacties

3.1.1. Haloformreactie

Met behulp van de **haloformreactie** is het mogelijk de haloformen te maken op basis van ketonen met de ketogroep op de 2-plaats. De reactie vindt plaats in een basisch milieu en in aanwezigheid van een halogeen. Als tweede product ontstaat een carbonzuur met één koolstofatoom minder dan het uitgangsketon.



De haloformen zijn: fluoroform (trifluormethaan), chloroform (trichloormethaan), bromoform (tribroommethaan) en jodoform (tri-joodmethaan)

Een voorbeeld van de haloformreactie is de vorming van jodoform uit butanon en jood:



Voordat de instrumentele technieken (massaspectrometrie, NMR) geïntroduceerd werden was deze reactie belangrijk bij het vaststellen of een verbinding een 2-keton was. De onbekende verbinding werd geroerd met een basische joodoplossing (een oplossing van jood en natriumhydroxide). Het ontstaan van het vaste en slecht in water oplosbare (en dus goed waarneembare) jodoform was het bewijs voor dit structurelement.

Opvallend is dat in dit geval het waterstofatoom steeds onttrokken wordt aan het koolstofatoom met het halogeen. Dit in tegenstelling tot de Favorskiomlegging, waar het waterstofatoom juist onttrokken wordt aan het koolstofatoom zonder halogeen.

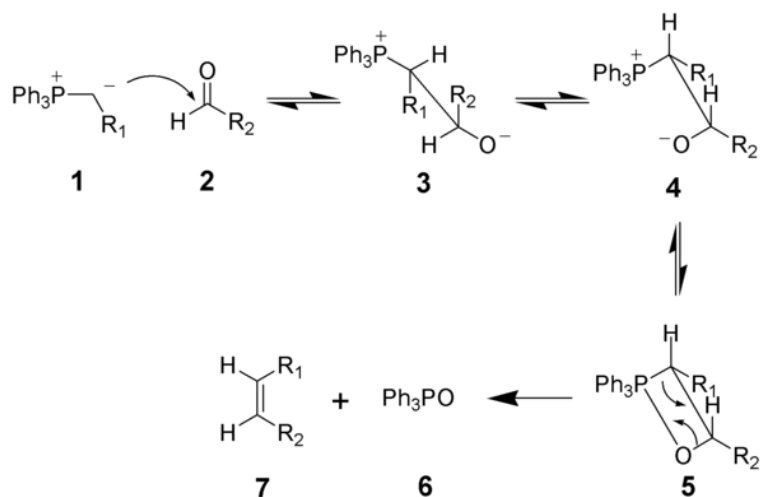
3.1.2. Wittigreactie

is een reactie van een aldehyde of een keton met een trifenyl-fosforylide (**Wittigreagens**). Als men alkenen wil maken door gebruikmaking van eliminatiereacties, is een groot probleem dat er vaak mengsels van alkenen worden verkregen, wat resulteert in relatief lagere opbrengsten en in scheidingsproblemen. De Wittigreactie is een alternatieve methode voor de synthese van alkenen. Het nucleofiel dat feitelijk wordt gebruikt in deze reactie wordt een ylide genoemd. Het is een carbanion dat is gebonden aan een positief geladen fosforgroep (trifenyfosfine) dat het negatief geladen koolstofatoom stabiliseert.



Het ylide wordt verkregen door trifenylalkylfosfoniumzout te deprotoneren met een sterke base, gebruikelijk een organometaalachtige base zoals butyllithium of fenyllithium. De waterstofatomen van koolstof dat direct aan fosfor van het trifenyfosfine zit zijn enigszins zuur waardoor er een proton kan worden geabstraheerd. Hierbij ontstaat het ylide.

De reactie van het ylide met het aldehyde of keton levert een alkeen met de dubbele binding verbonden aan het carbonylkoolstof. Het bijproduct van deze reactie is trifenyfosfine-oxide. Het ylide is een sterk nucleofiel; daarom ligt het evenwicht sterk in de richting van de producten en is de reactie irreversibel. Het mechanisme van de reactie is als volgt: het nucleofiel (het negatieve koolstof van het ylide) valt aan op het partieel positieve koolstof van het aldehyde of keton. Het fosfor reageert als lewiszuur, bindt aan het basische zuurstof. Dit geeft een oxafosfetaan. Het oxafosfetaan is een onstabiele 4-ring die uit elkaar valt in het product en trifenyfosfine-oxide.

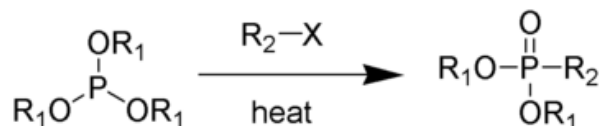


- 1= ylide
- 2= aldehyde of keton
- 3= na nucleofiele additie verkrijgt men het betaïne 3
- 4= koolstof-koolstof bindingsrotatie geeft betaïne 4
- 5= oxafosfetaan
- 6= trifenylfosfine-oxide
- 7= Z-alkeen

Wittigreacties worden veel gebruikt in de productie van vitamines (vitamine A en vitamine D), carotenoïdes (β -caroteen), farmaceutische stoffen en antibiotica.

3.1.3. Michaelis-Arbuzovreactie

De Michaelis-Arbuzovreactie, ook wel de Arbuzovreactie genoemd, is een reactie van een trialkylfosfiet met een alkylhalogenide tot een diëster van fosforzuur:

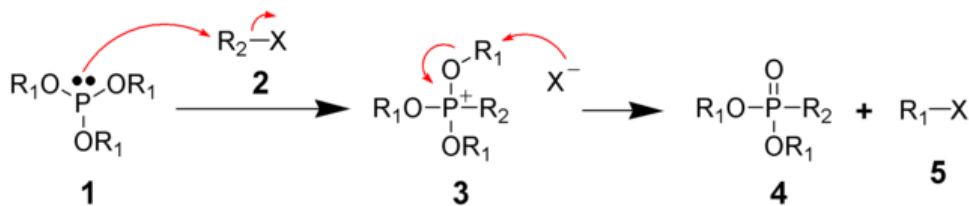


Deze verbindingen worden gebruikt in de Wittig-Horner-reactie, waarbij een keton of aldehyde in een alkeen kan worden omgezet. De reactie werd in 1898 ontdekt door de Duitse scheikundige August Michaelis en achteraf verder onderzocht door de Rus Aleksandr Arbuzov.

De Michaelis-Arbuzov-reactie start met de $\text{S}_{\text{N}}2$ -reactie tussen het nucleofiele fosfiet (1) en het elektrofiële alkylhalogenide (2), waardoor een fosfoniumhalogenide (3) als intermediair wordt gevormd.

Wanneer uitgegaan wordt van een aromatisch fosfietester, dan worden stabiele fosfoniumzouten gevormd die geen verdere reactie vertonen.

In het geval van alifatische zijketens treedt een uitwisselingsreactie op: het halogenide valt via een tweede $\text{S}_{\text{N}}2$ -reactie aan op een alkoxyketen, waardoor een fosfaatester (4) ontstaat en een nieuw alkylhalogenide (5). Als het fosfoniumzout chiraal is, dan treedt deze laatste reactie op met inversie van de configuratie, zoals verwacht kan worden van een klassieke $\text{S}_{\text{N}}2$ -reactie.



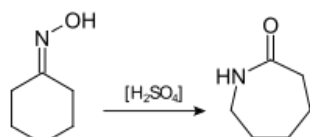
De Michaelis-Arbuzov-reactie verloopt het beste met primaire alkyljodiden. De reactie met secundaire halogeniden verloopt goed, maar eliminatie van het halogenide leidt tot nevenproducten.

3.1.4. Beckmannomlegging

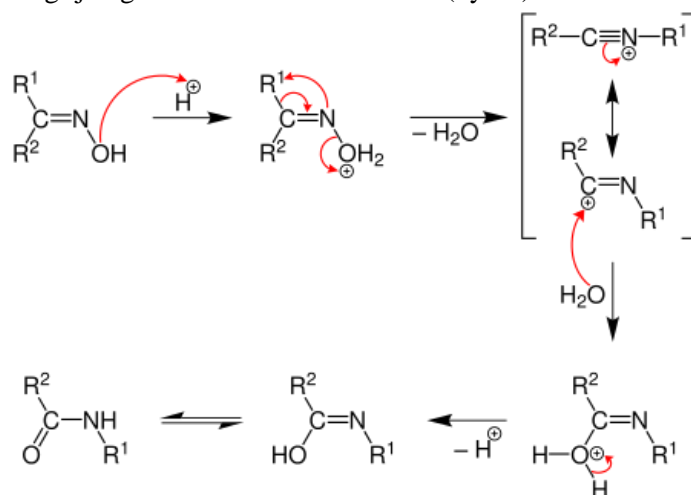
is een reactie waarmee een oxim omgezet wordt in een amidederivaat, onder invloed van een zuur (PCl_5 , H_2SO_4 ; oleum...). Het is een isomerisatiereactie (een omlegging), want het oxim en amide hebben dezelfde brutoformule. Het algemene reactieschema is als volgt:



De reactie is vernoemd naar de Duitse chemicus Ernst Beckmann, die ze in 1886 beschreef. Het oxim kan een ringvormige structuur hebben; R en R' in bovenstaande reactie zijn dan de uiteinden van de ring. Een industrieel belangrijk voorbeeld hiervan is de productie van caprolactam uit cyclohexanonoxim in aanwezigheid van zwavelzuur:



Caprolactam is een belangrijke grondstof voor kunstvezels (nylon).



Het algemeen aanvaarde mechanisme van de Beckmannomlegging is als volgt: eerst wordt de hydroxylgroep van het oxim geprotoneerd door het zuur. Water wordt afgesplitst en een alkylgroep (R) migreert naar het stikstofatoom. Er ontstaat een overgangstoestand die een nucleofiel (water) vangt en een proton weer afstaat aan het zuur. Uiteindelijk vindt er nog een isomerisatie (tautomerisatie) plaats: het stikstofatoom wordt geprotoneerd en zo ontstaat het amide.

3.1.5. Sigmatrope omlegging

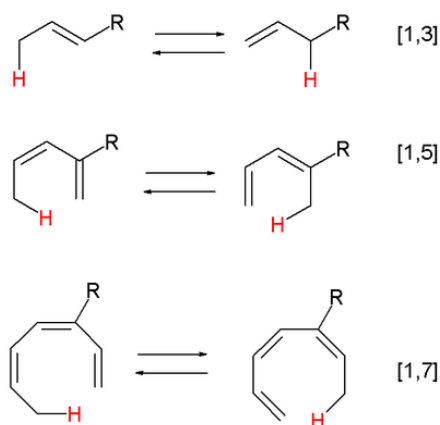
Een **sigmatrope omlegging** is in de organische chemie een pericyclische (rondom)reactie waarbij de netto reactie neerkomt op het verplaatsen van een σ -binding. Bij dit type omleggingsreacties verschuift een substituent van het ene deel van een π -systeem naar een ander gedeelte van dat systeem in een intramoleculaire reactie. Tegelijkertijd vindt ook een verschuiving van het π -systeem plaats. Meestal verlopen sigmatrope reacties zonder katalysatoren, al zijn voorbeelden bekend waarbij lewiszuren als zodanig optreden.

Sigmatrope omleggingen worden onderverdeeld naar de verschuivende substituent (meestal een waterstofatoom of methylgroep) en hoeveel die verschuift (meestal wordt de Engelse term *shift* gebruikt). Deze verschuiving wordt tussen vierkante haakjes weergegeven met [i,j]. De nummering begint bij de σ -binding die gebroken wordt en verloopt via het π -systeem of de ring tot de plaats waar de σ -binding gevormd wordt. Bijvoorbeeld: een [1,5]-hydrideshift betekent dat een waterstofatoom van positie 1 opschuift naar positie 5 (vanaf de vertrekplaats van het proton de laatste positie van het π -systeem). Is de som van i en j even dan is dit een indicatie voor het omleggen van een neutrale,

alleen uit koolstofatomen bestaande keten. Een oneven som wijst op geladen koolstofatomen of op elektronen uit een vrij elektronenpaar van een heteroatoom (bijvoorbeeld zuurstof, stikstof of zwavel) in de keten. Hierdoor worden [1,5]- en [3,3]-shifts omgezet in [1,4]- en [2,3]-shifts als heteroatomen deelnemen in de keten; de symmetrie-regels blijven wel gelden.

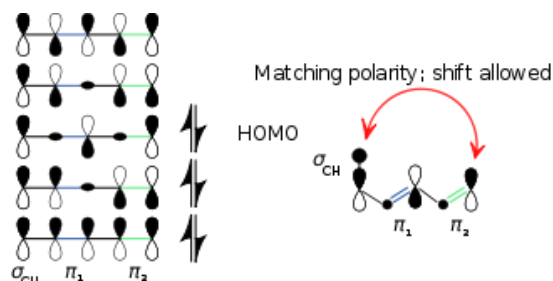
De meest bekende sigmatrope omlieggingen zijn de [3,3]-sigmatrope omliegging (Copeomlegging, Claisenomlegging en Carrollomlegging) en de Fischer-indoolsynthese. De Gassman-indoolsynthese is een [2,3]-sigmatrope omliegging.

De waterstofshifts en methylshifts zijn ook sigmatrope reacties. Waterstofshifts treden op naar $4n+1$ posities op een suprafaciale manier, naar $4n+3$ wordt het product van de antarafaciale reactie gevormd, al treedt dit bij 3 ($n = 0$) niet op in verband met de sterische onmogelijkheid (het molecuul is niet flexibel genoeg om zover te vouwen).



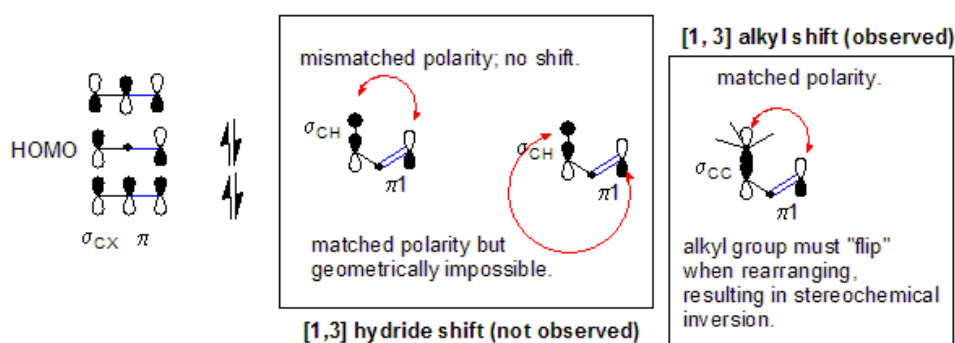
Verklaring via moleculaire orbitalen

Een van de bekendste [1,5]-waterstofshiftsystemen is cyclopentadien. De optredende waterstofshift heeft tot gevolg dat waterstofatomen langs de volledige ring kunnen verschuiven:



Een voorbeeld van een antarafaciale [1,7]-waterstofshift wordt gevonden in de omzetting van lumisterol in vitamine D.

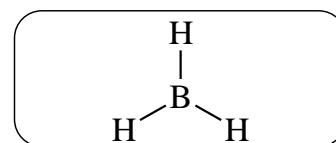
Methylshifts treden op naar $4n+3$ posities op een suprafaciale manier met inversie van de stereochemie:



3.2. Reagentia-overzicht

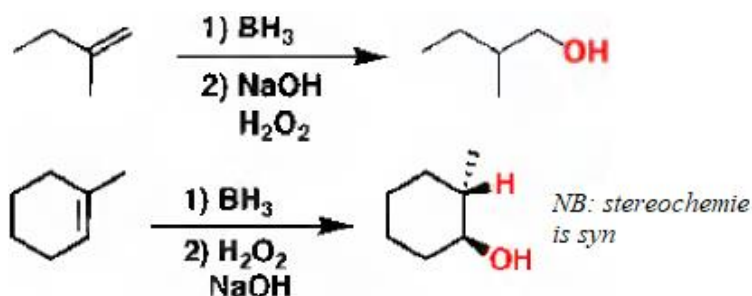
3.2.1. BH_3 boraan

waarvoor: Boraan wordt gebruikt voor de hydroborering van alkenen en alkynen.

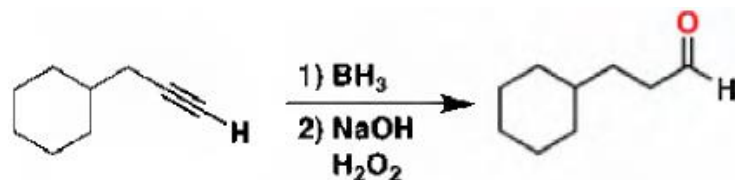


vergelijk: B_2H_6 (diboraan), $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, disiamylboraan, 9-BBN (in dit geval kunnen deze allemaal als 'identiek' beschouwd worden).

voorbeeld 1: hydroborering – omzetting alkeen in alcohol

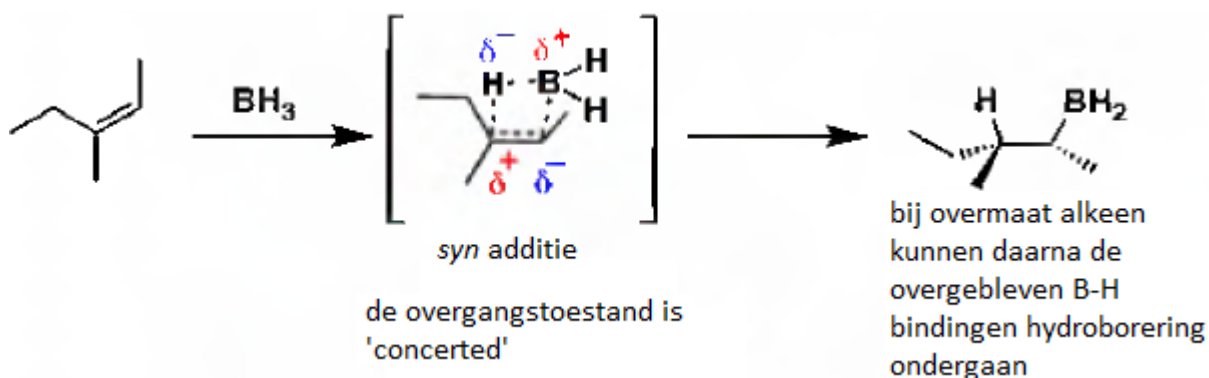


voorbeeld 2: hydroborering – omzetting alkyn in aldehyde



hoe: hydroborering van alkeen

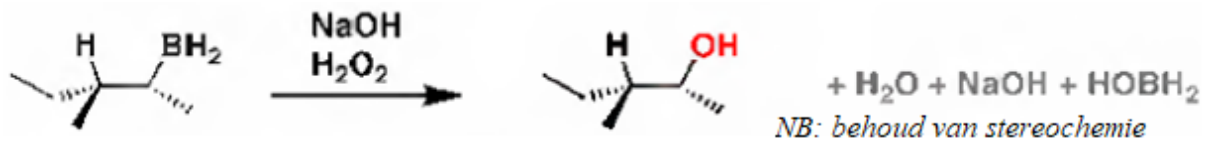
Hydroborering is opmerkelijk: het boor hecht aan het minst gesubstitueerde uiteinde van het alkeen: 'anti-Markovnikov' selectiviteit. Reden daarvoor is dat de B–H binding (vanwege het elektronegativiteitsverschil) wordt gepolariseerd zodat H een partieel negatieve lading heeft en B een partieel positieve. In de overgangstoestand komt H liggen naast het meer gesubstitueerde eind van de dubbele binding (i.e. het eind met meer bindingen naar C) omdat hierdoor de partieel positieve lading gestabiliseerd wordt. H en B hechten *syn* aan de dubbele binding¹.



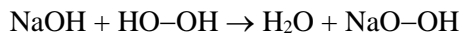
¹ Concerted reactie is een reactie waarbij het verbreken en de vorming van bindingen tegelijkertijd plaatsvindt.

BH₃ (vervolg)

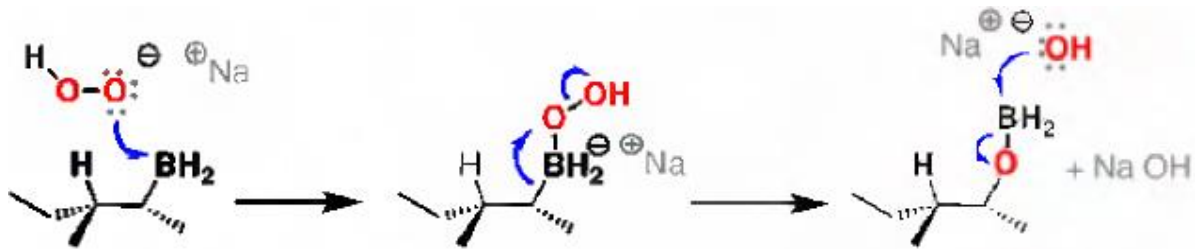
De tweede stap van de hydroborering is een oxidatie die de C–B binding omzet in een C–H binding



De eerste stap is deprotonering van waterstofperoxide door natriumhydroxide, dit maakt het peroxide-ion meer nucleofiel (en meer reactief)

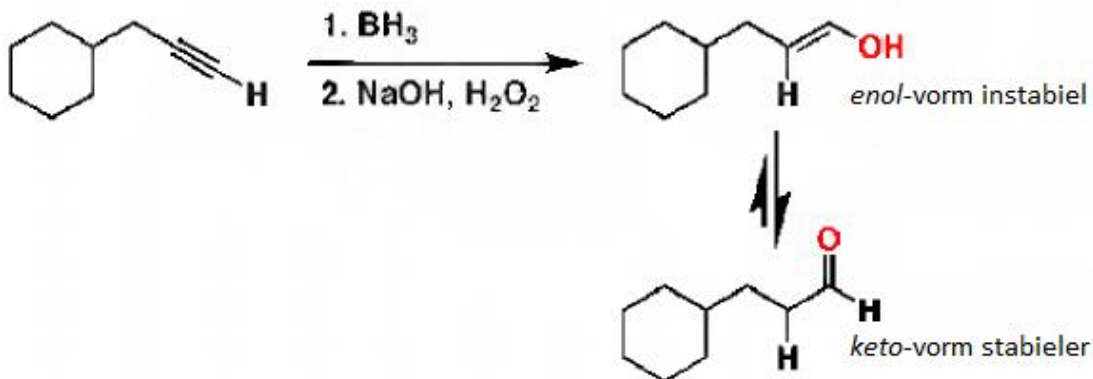


Het gedeprotoneerde peroxide valt dan het B aan, dat vervolgens herschikt waarbij de zwakke O–O binding breekt. Dan splitst het hydroxide-ion de B–O binding en geeft een gedeprotoneerde alcohol, die dan geprotoneerd wordt door alcohol.



hoe: hydroborering van alkyn

Hydroborering van alkyn vormt een product genaamd **enol**. Door een proces dat tautomerie genoemd wordt, wordt het enol omgezet in een stabiel isomeer, de **keto**vorm. In het geval van een terminaal alkyn (dat een C–H binding heeft) wordt een aldehyde gevormd.



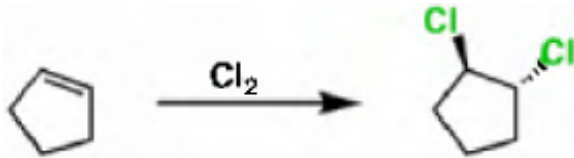
3.2.2. Cl₂ chloor



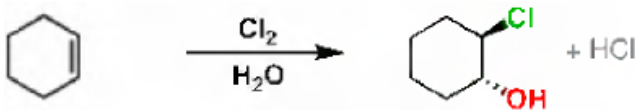
waarvoor: Chloor is een goed elektrofiel. Het reageert met dubbele en drievoudige bindingen en met aromaten, enolen, enolaten tot gechloreerde producten. Het kan m.bv. licht vervangen worden door halogenen (vrije-radicaal omstandigheden). Tenslotte ondersteunt het de herschikking van amiden in aminen (Hofmann-herschikking).

vergelijk: NCS, Br₂, NBS, I₂, NIS

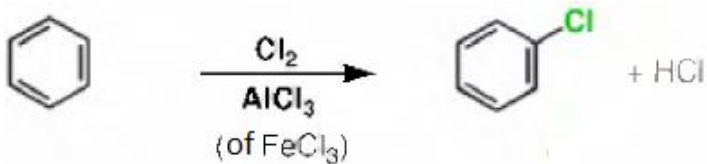
voorbeeld 1: chlorering – omzetting alkeen in ‘buur’dichloride



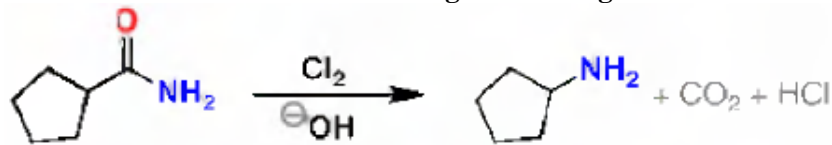
voorbeeld 2: omzetting alkeen in chloorhydrin



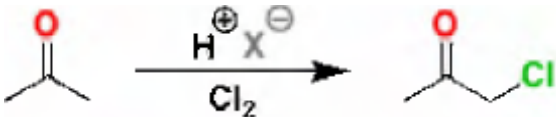
voorbeeld 3: elektrofiële chlorering – omzetting areen in chloorareen



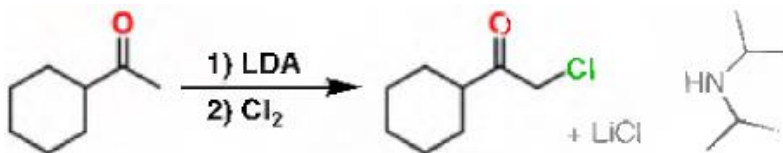
voorbeeld 4: Hofmann-herschikking – omzetting amide in amine



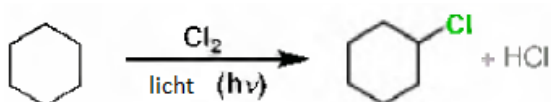
voorbeeld 5: omzetting keton in α-chloorketon



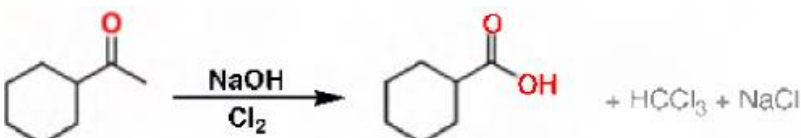
voorbeeld 6: omzetting enolaat in α-chloorketon



voorbeeld 7: radicaalchlorering van alkaan naar alkylchloride

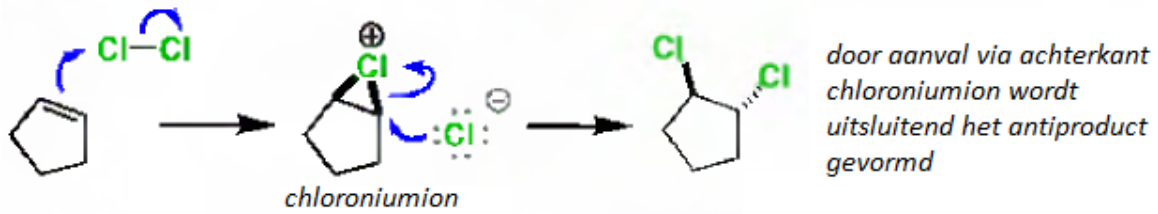


voorbeeld 8: de haloformreactie

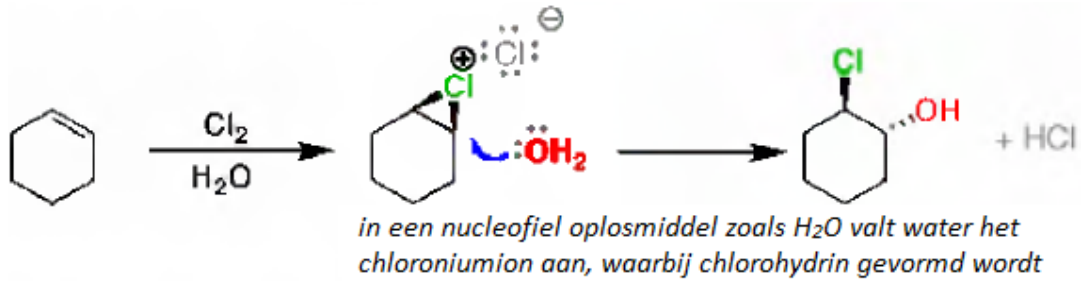


Cl₂ (vervolg)

hoe: chlorering van alkeen

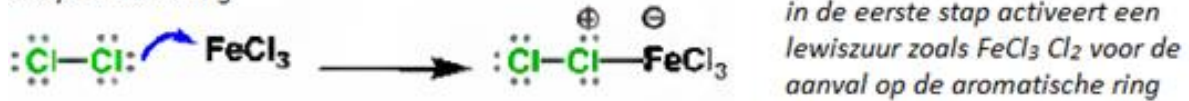


hoe: vorming chloorhydrin

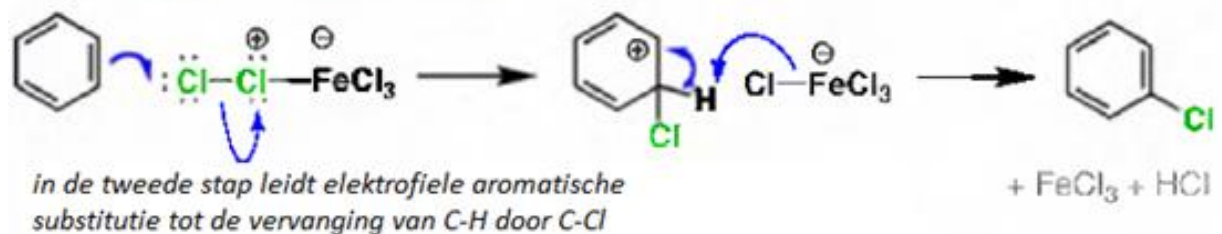


hoe: elektrofile chlorering

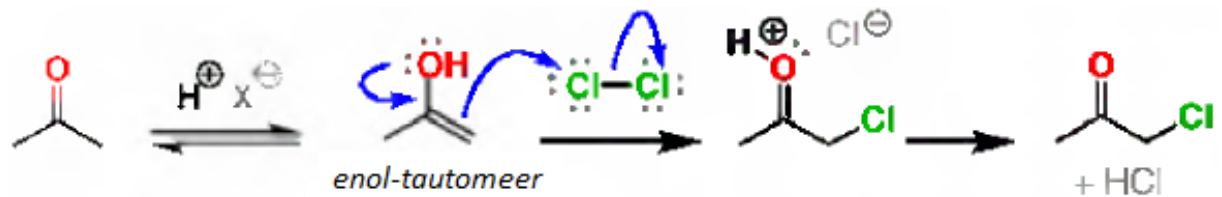
stap 1: activering



stap 2: elektrofile aromatische substitutie

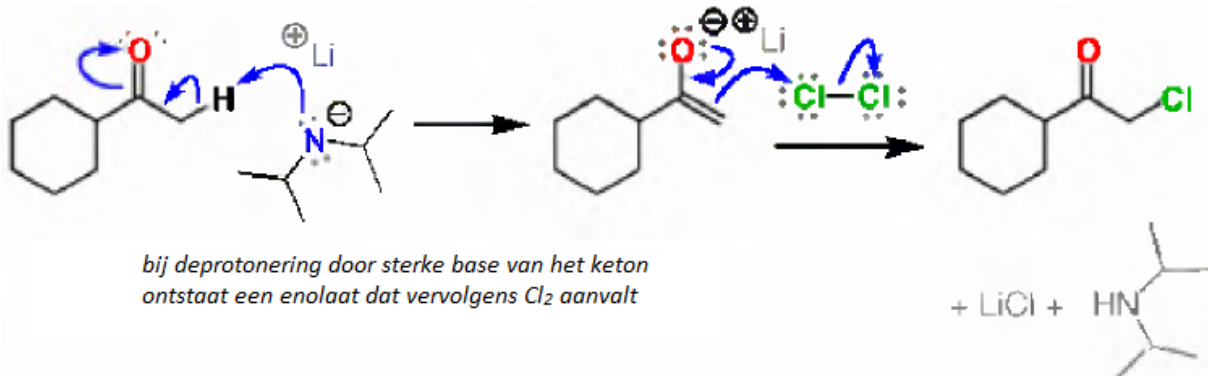


hoe: chlorering van keton onder zure omstandigheden

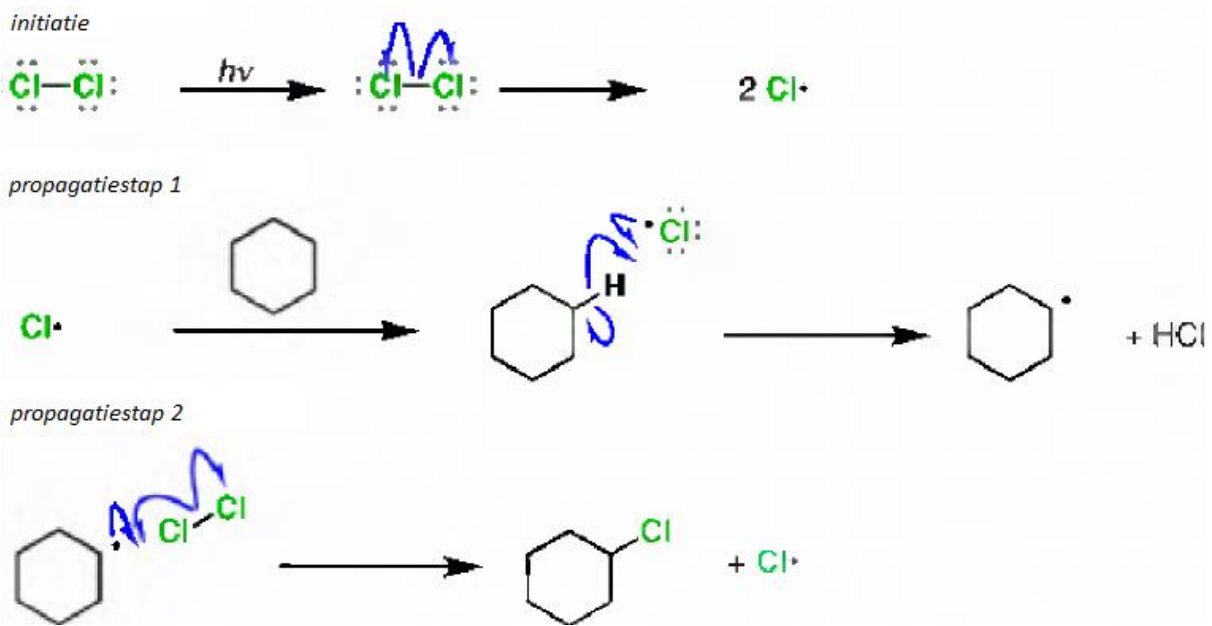


Cl₂ (vervolg)

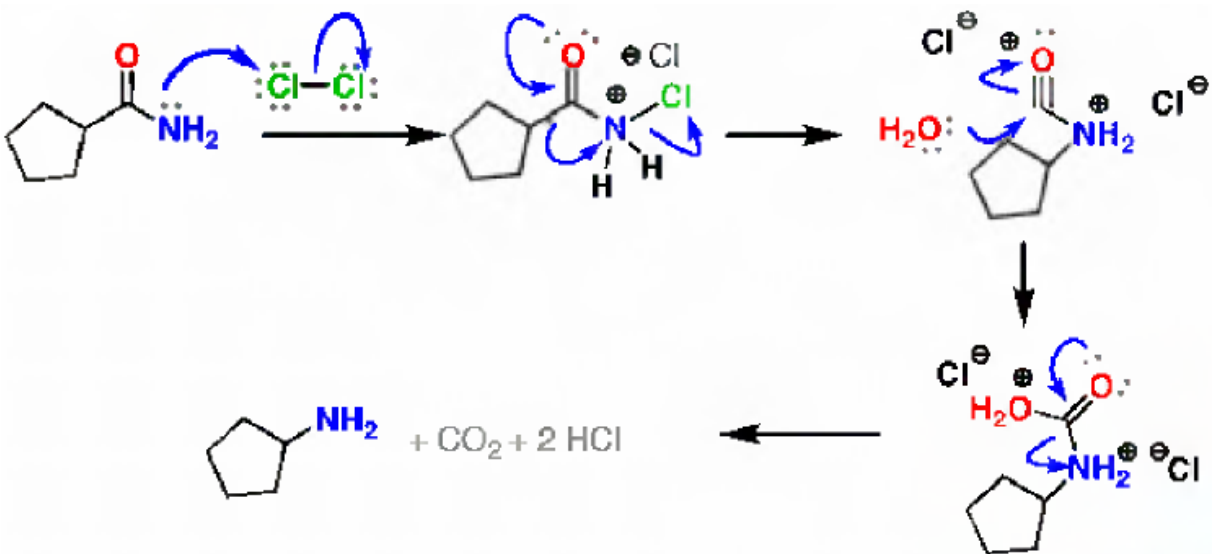
hoe: chlorering van enolaat



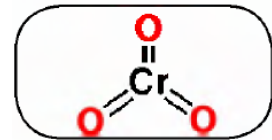
hoe: chlorering van alkaan



hoe: Hofmann-herschikking



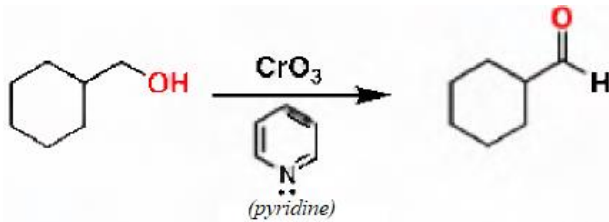
3.2.3. CrO₃ chroomtrioxide



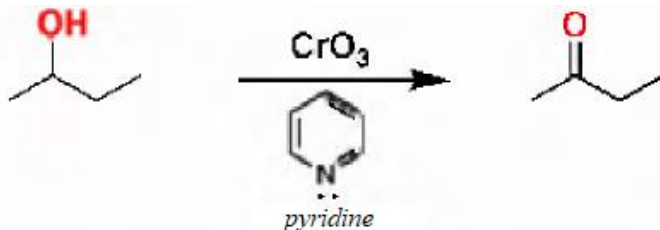
waarvoor: CrO₃ is een oxidator. Bij aanwezigheid van pyridine is het een milde oxidator die primaire alcoholen kan oxideren tot aldehyden. Als water en zuur aanwezig zijn zal het aldehyde doorgeoxideerd worden naar carbonzuur.

vergelijk: PCC (als pyridine is toegevoegd). Als waterig zuur aanwezig is, gedraagt het zich als Na₂CrO₄ / K₂Cr₂O₇ / Na₂Cr₂O₇ / H₂CrO₄ (en KMnO₄). (NB: Het reagens CrO₃ is de oorzaak van veel verwarring!)

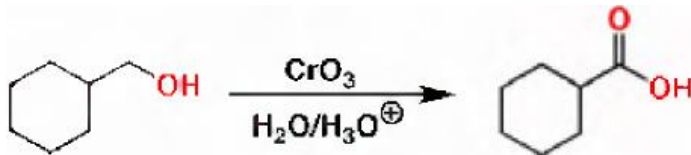
voorbeeld 1: oxidatie van primaire alcohol tot aldehyde (met pyridine)



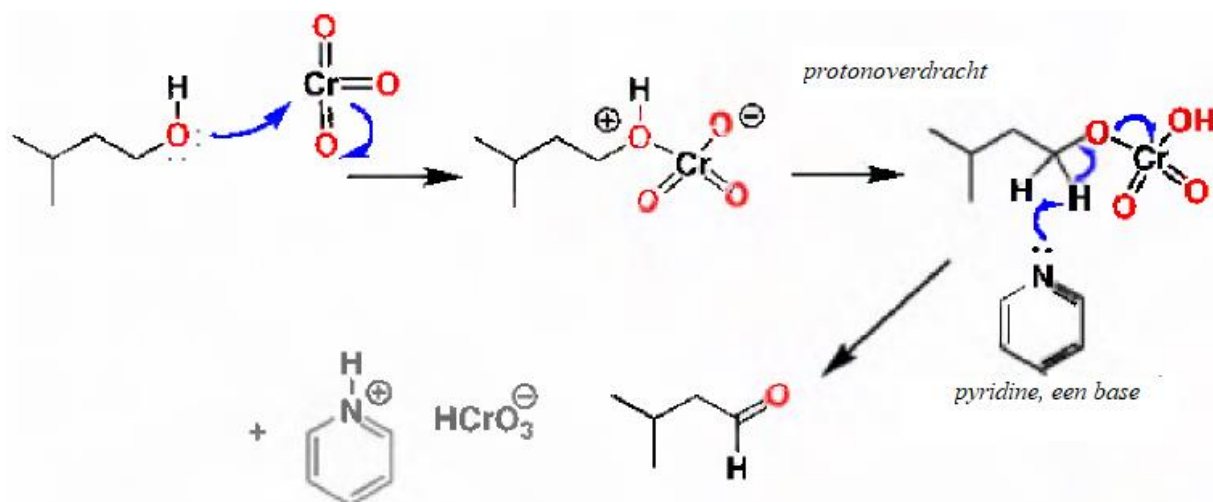
voorbeeld 2: oxidatie van secundaire alcohol tot keton (met pyridine)



voorbeeld 3: oxidatie van primaire alcohol tot carbonzuur



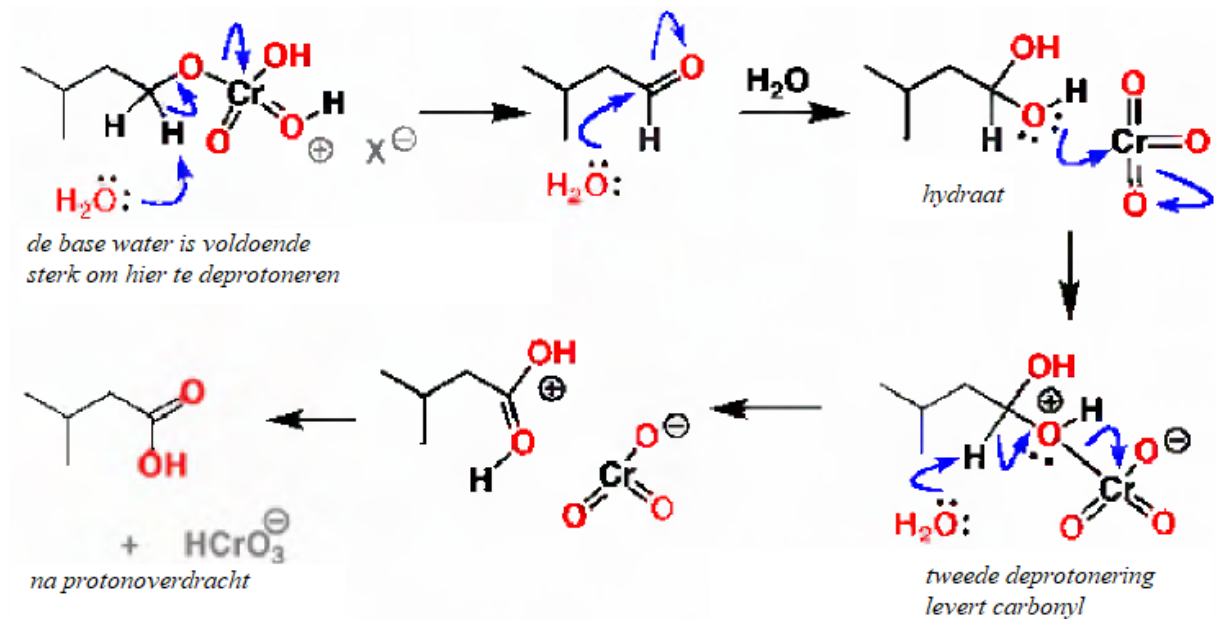
hoe: oxidatie van primaire alcohol tot aldehyde



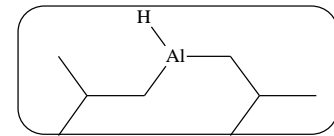
CrO₃ (vervolg)

hoe: oxidatie van primaire alcohol tot carbonzuur

In aanwezigheid van water vormt het aldehyde een hydraat, dat doorgeoxideerd wordt tot carbonzuur.



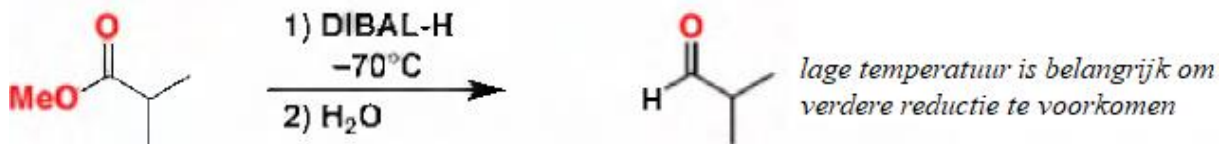
3.2.4. DIBAL diisobutylaluminiumhydride



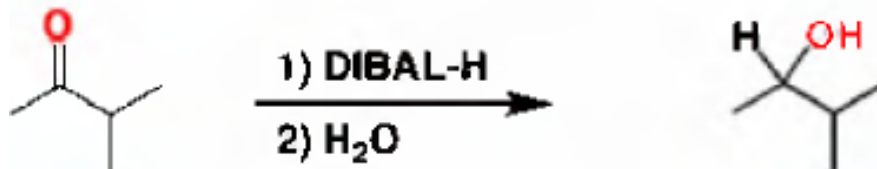
waarvoor: Sterk, volumineus reducerend agens. Het is vooral nuttig bij de reductie van esters tot aldehyden: in tegenstelling tot LiAlH_4 zal het aldehyde niet verder gereduceerd worden, tenzij een extra equivalent wordt toegevoegd. Het kan ook andere carbonylverbindingen reduceren, zoals amiden, aldehyden, ketonen en nitrillen.

vergelijk: LiAlH_4 (LAH), $\text{LAH}(\text{Ot-Bu})_3$

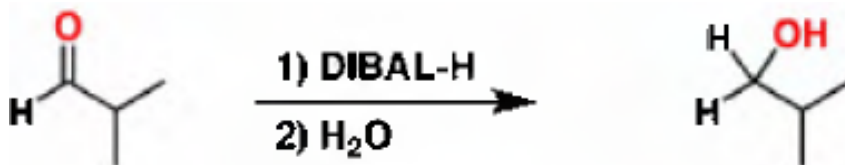
voorbeeld 1: reductie van ester tot aldehyde



voorbeeld 2: reductie van keton tot secundaire alcohol



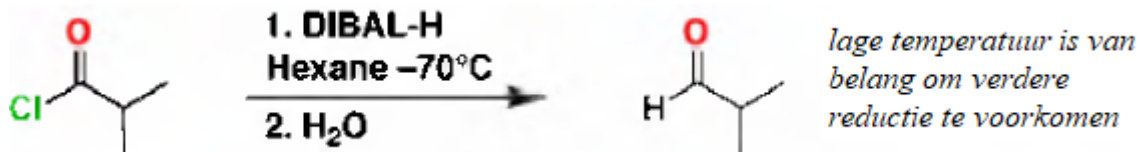
voorbeeld 3: reductie van aldehyde tot primaire alcohol



voorbeeld 4: reductie van nitril tot aldehyde



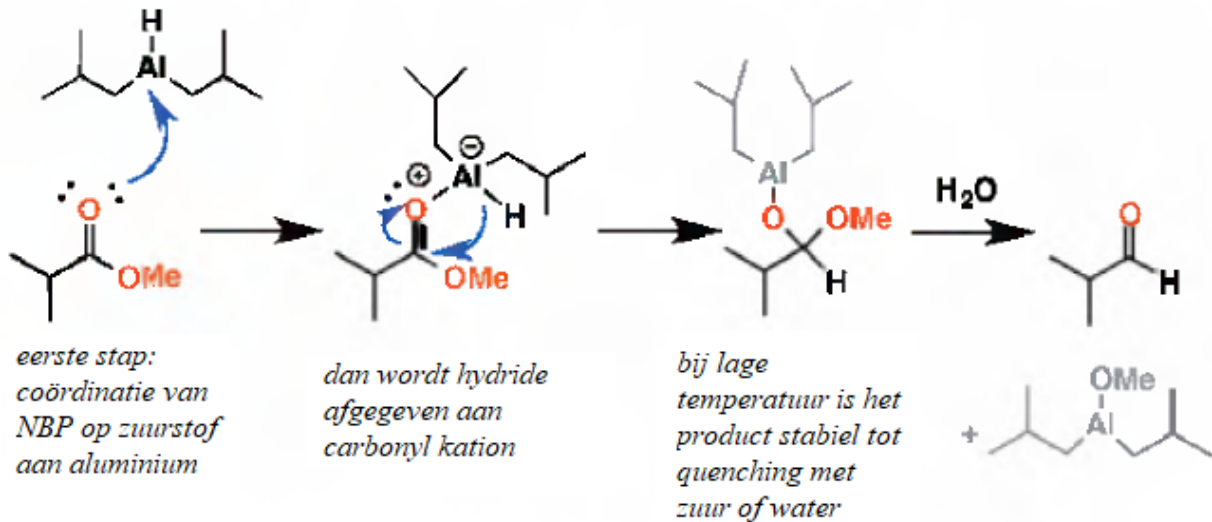
voorbeeld 5: reductie van acylhalide tot aldehyde



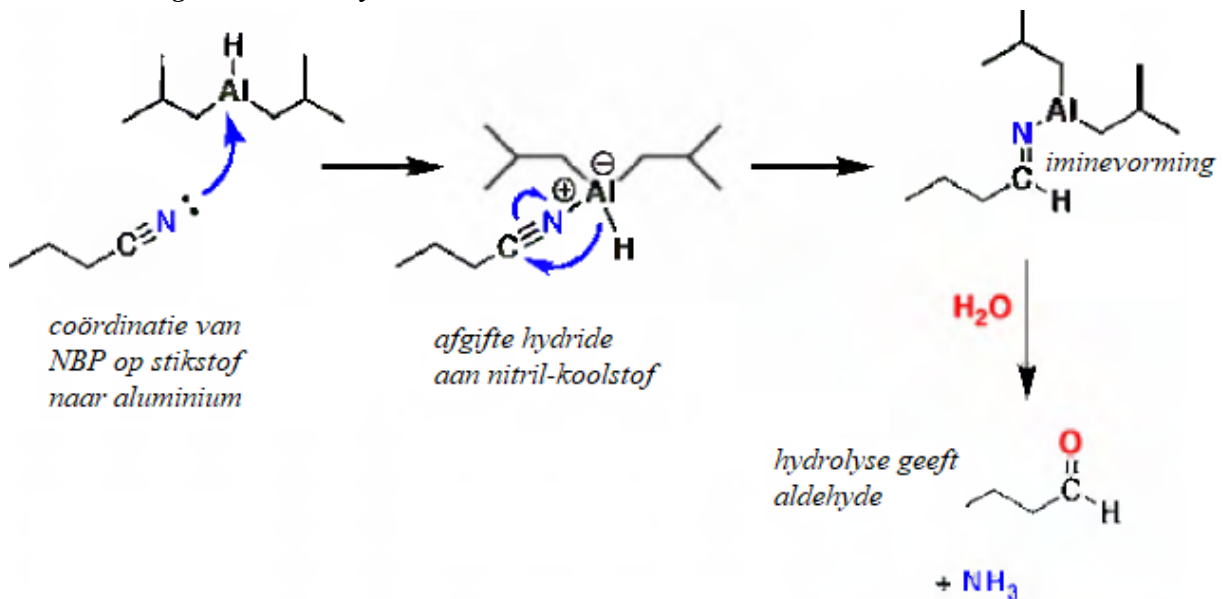
DIBAL (vervolg)

hoe: reductie van ester tot aldehyde

Met zijn omvangrijke isobutylgroepen is DIBAL sterisch meer gehinderd dan LiAlH_4 . Als de temperatuur laag gehouden wordt, kan DIBAL een ester tot een aldehyde reduceren zonder opeenvolgende reductie tot een alcohol.



hoe: omzetting nitril in aldehyde



3.2.5. R-Mg-X Grignardreagentia

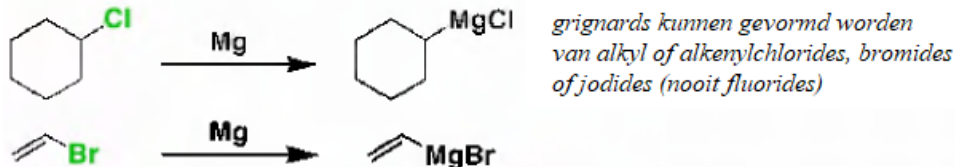
R-Mg-X

synoniem: organomagnesiumreagentia

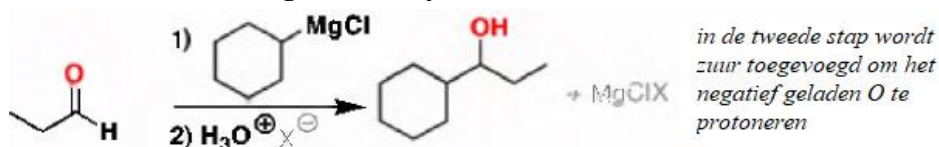
waarvoor: Bijzonder goed nucleofiel, reageert met elektrofielen zoals carbonylverbindingen (aldehyden, ketonen, esters, koolstofdioxide, etc.) en epoxiden. Bovendien zijn Grignardreagentia zeer sterke basen en zij reageren met zure waterstofatomen.

vergelijk: organolithiumreagentia (R-Li)

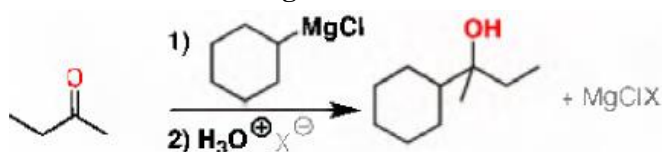
voorbeeld 1: omzetting van alkyl- of alkenylhalide in Grignardreagens



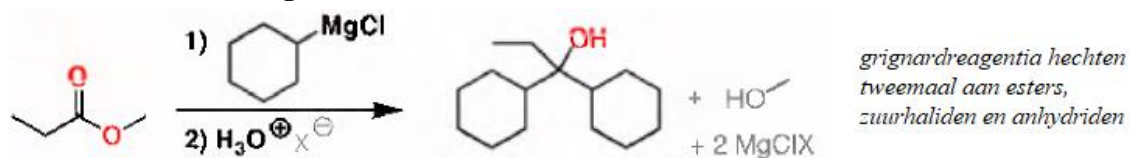
voorbeeld 2: omzetting van aldehyde in secundaire alcohol



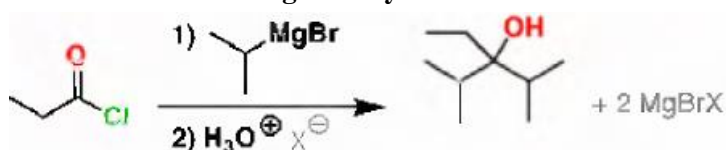
voorbeeld 3: omzetting van keton in tertiaire alcohol



voorbeeld 4: omzetting van ester in tertiaire alcohol



voorbeeld 5: omzetting van acylhalide in tertiaire alcohol

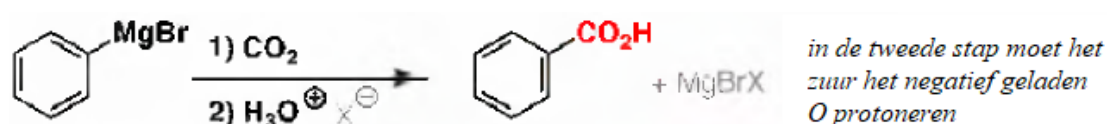


voorbeeld 6: reactie met epoxide



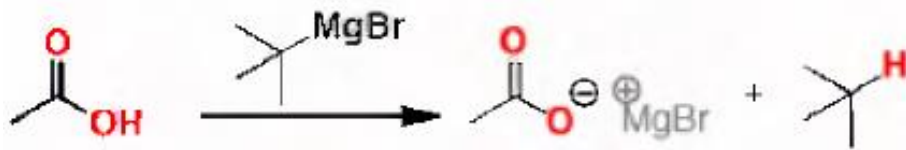
Grignardreagens hecht aan het minst gesubstitueerde eind van epoxide

voorbeeld 7: reactie met koolstofdioxide



Grignardreagens (vervolg)

voorbeeld 8: reactie met zure waterstof

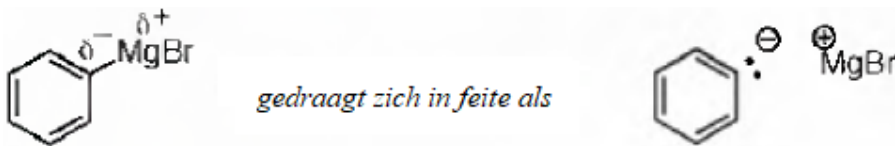


Dit kan gebruikt worden om deuterium te introduceren:

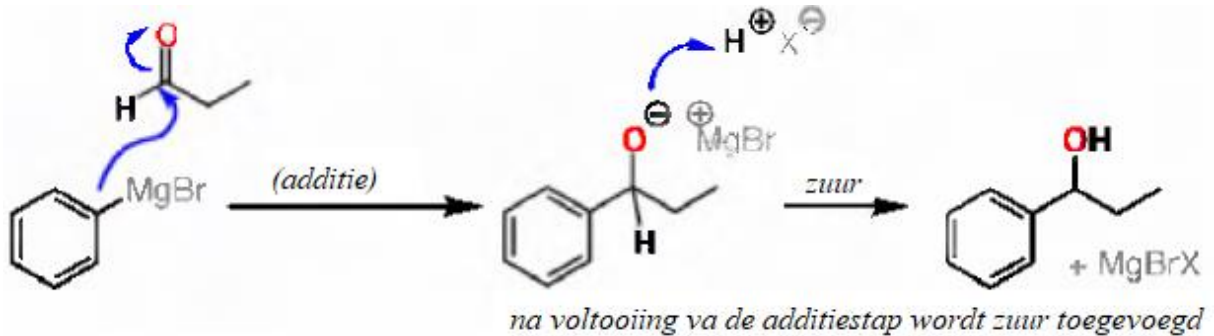


hoe: *additie aan aldehyde of keton*

Grignardreagentia zijn bijzonder sterk nucleofiel. De elektronen in de C-Mg binding zijn sterk gepolariseerd naar C

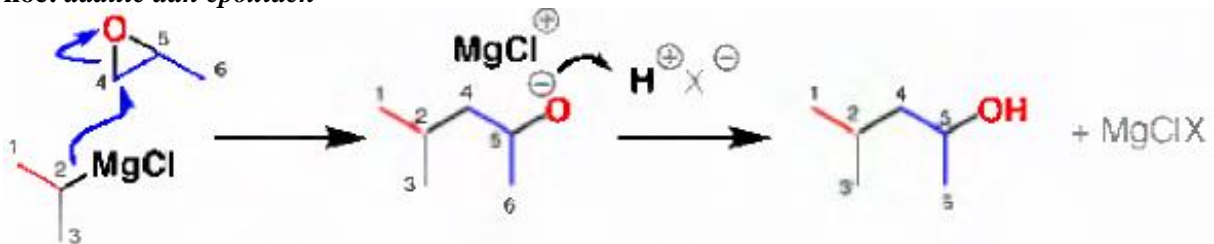


Daarom reageren Grignardreagentia goed met elektrofielen zoals aldehyden en ketonen.



Grignardreagentia (vervolg)

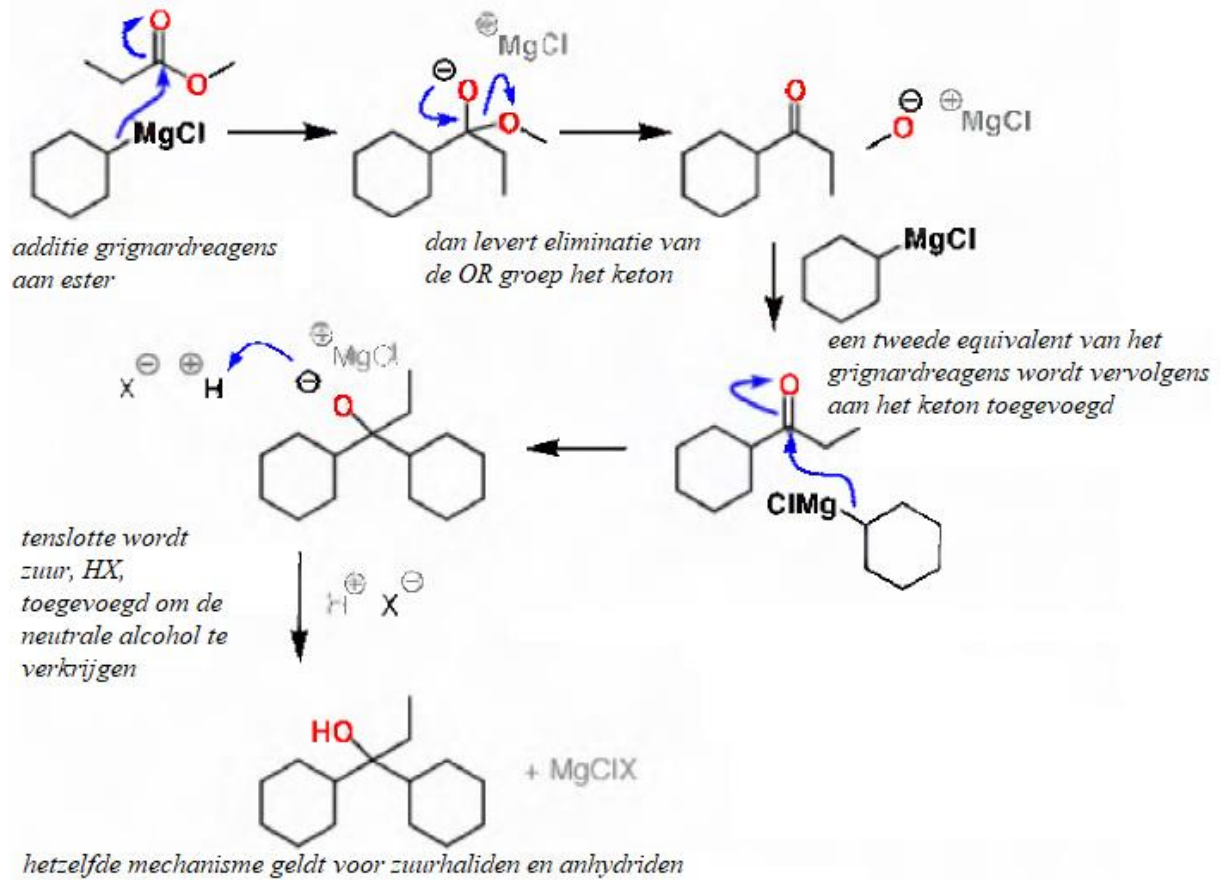
hoe: *additie aan epoxiden*



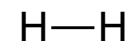
Grignardreagens (vervolg)

hoe: *additie aan esters*

Dit verloopt via een tweestapsmechanisme: additie gevolgd door eliminatie. Zuur wordt tenslotte toegevoegd om de alcohol te verkrijgen.

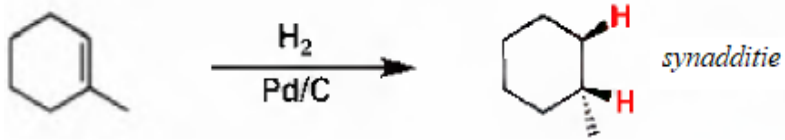


3.2.6. H₂ waterstof

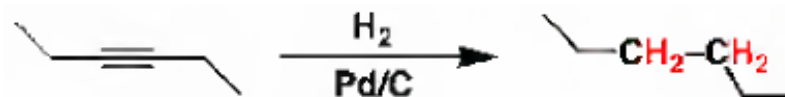


waarvoor: Waterstofgas wordt gebruikt voor de reductie van alkenen, alkynen en veel andere verbindingen met dubbele bindingen i.s.m. katalysatoren als Pd/C en Pt.

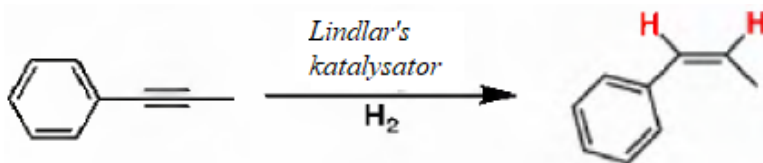
voorbeeld 1: hydrogenering – omzetting alkeen in alkaan



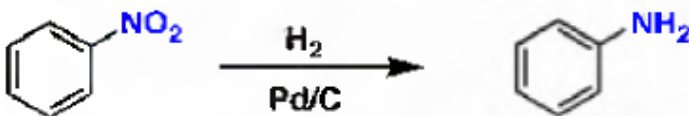
voorbeeld 2: hydrogenering – omzetting alkyn in alkaan



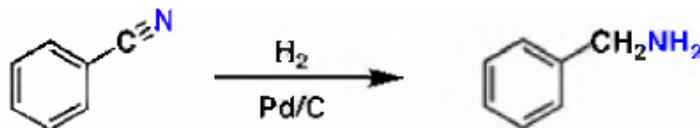
voorbeeld 3: Lindlar reductie – omzetting alkyn in alkeen



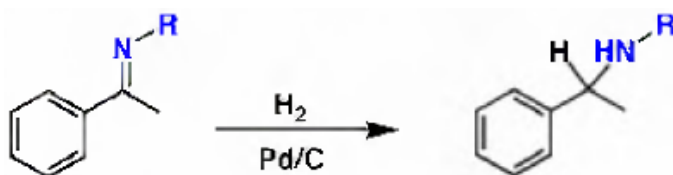
voorbeeld 4: reductie – omzetting nitrogroep in aminogroep



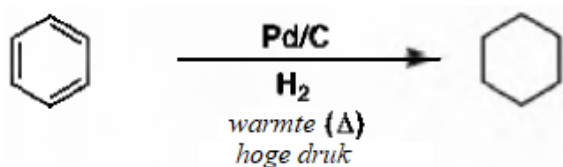
voorbeeld 5: hydrogenering – omzetting nitril in primair amine



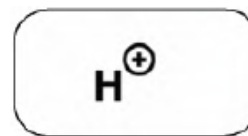
voorbeeld 6: hydrogenering – omzetting imine in amine



voorbeeld 7: hydrogenering – omzetting areen in cycloalkaan



3.2.7. H⁺ watervrij zuur



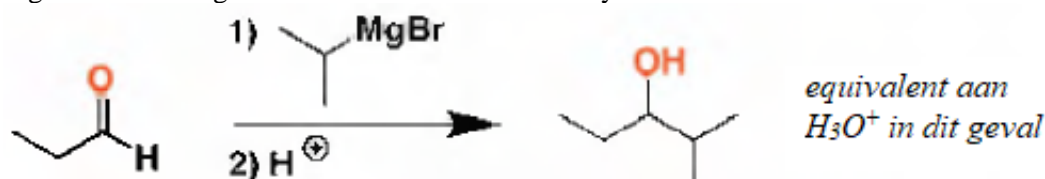
synoniem: proton, protonbron

waarvoor: H⁺ is een korte notatie voor watervrij zuur. In feite bestaat er geen reagens zoals H⁺, omdat positieve lading nooit voorkomt zonder negatieve tegenlading. H⁺ is een veel gebruikte notatie voor een algemeen zuur waarbij het negatieve tegenion (tribune-ion) geen rol speelt en geen water aanwezig is.

vergelijk: zwavelzuur (H₂SO₄), tosylzuur (TsOH) en fosforzuur (H₃PO₄) zijn allemaal gelijkwaardig aan H⁺. Voor voorbeelden zie corresponderende lemmata. Gebruik van 'watervrij zuur' is zo algemeen dat dit overzicht niet compleet kan zijn. Drie tekenende voorbeelden:

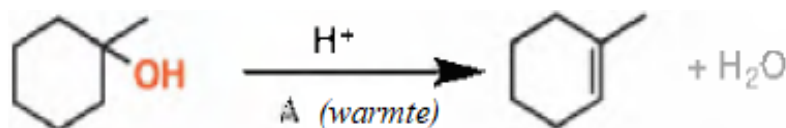
voorbeeld 1: zure opwerking

Veel reacties vormen anionen, in het bijzonder met O en zure opwerking zorgt voor protonering van zo'n anion zodat een neutrale verbinding verkregen wordt. Vaak na toevoeging van Grignard, organolithium reagentia en reductoren voor carbonylen.



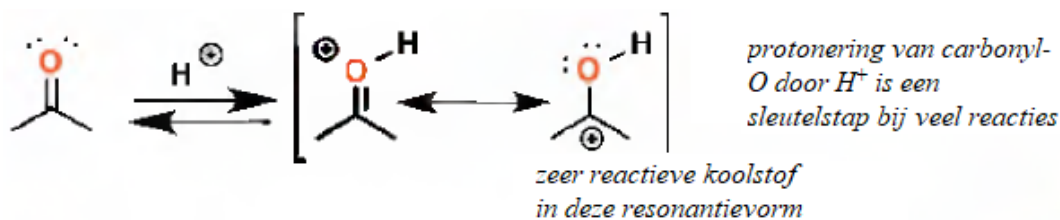
voorbeeld 2: van een neutraal deeltje een betere vertrekkende groep (LG) maken

Bepaalde karakteristieke groepen (alcolen, ethers, aminen) worden betere LG's door protonering tot hun geconjugeerde zuren. H⁺ (afkorting voor H₂SO₄, TsOH of H₃PO₄) bevorderen substitutie- en eliminatiereacties die onder neutrale omstandigheden niet verlopen.

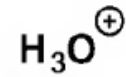


voorbeeld 3: een carbonyl meer elektrofiel (meer reactief t.o.v. een nucleofiel) maken

Protonering van carbonyl-O maakt het carbonyl-C reactiever naar een nucleofiel. Dit vanwege de resonansvorm met een positieve lading op C.



3.2.8. H_3O^+ waterhoudend zuur

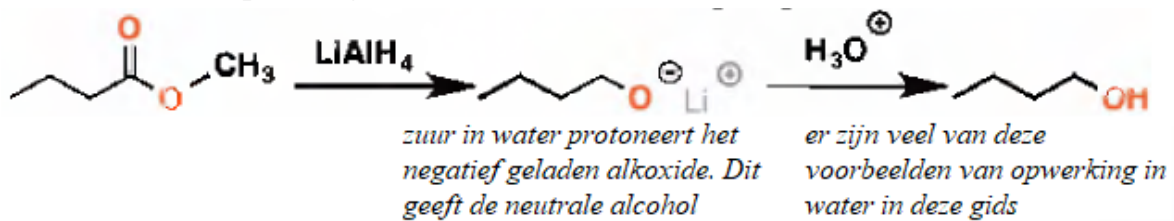


synoniem: hydroxoniumion

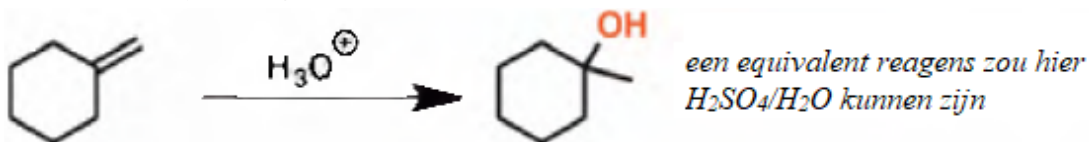
waarvoor: Vanwege het veelvuldig gebruik van dit reagens is dit geen allesomvattend lemma. H_3O^+ is een algemene notatie voor waterhoudend zuur. Het negatieve tegenion (tribune-ion) is weggelaten. In het algemeen wordt waterhoudend zuur gebruikt voor veel hydrolysereacties en bij reacties waarvoor zure opwerking nodig is.

vergelijk: $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$

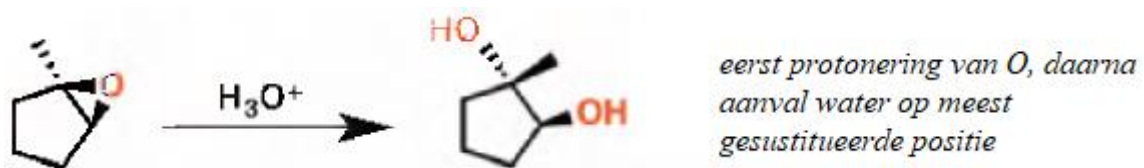
voorbeeld 1: zure opwerking



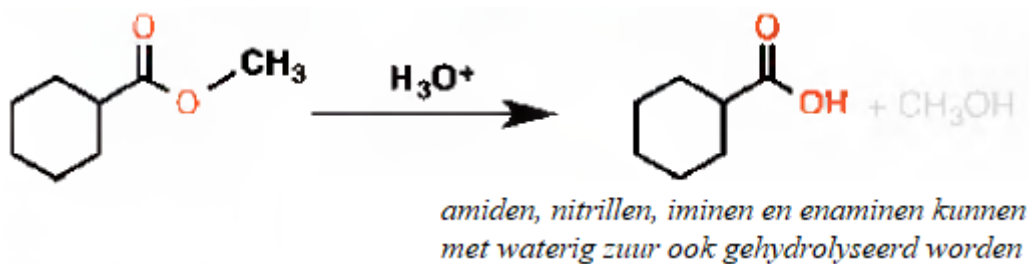
voorbeeld 2: hydrering van alkeen tot alcohol



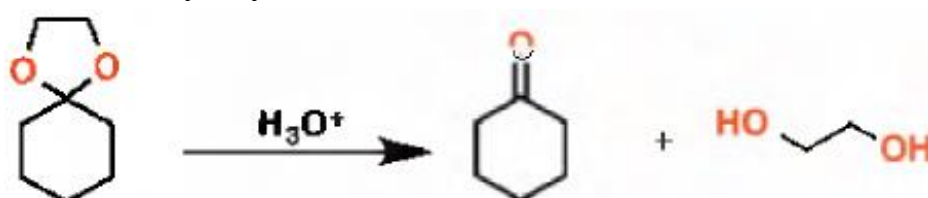
voorbeeld 3: ringopening van epoxide geeft *trans*-diol



voorbeeld 4: hydrolyse van ester levert carbonzuur



voorbeeld 5: hydrolyse van acetaal levert keton

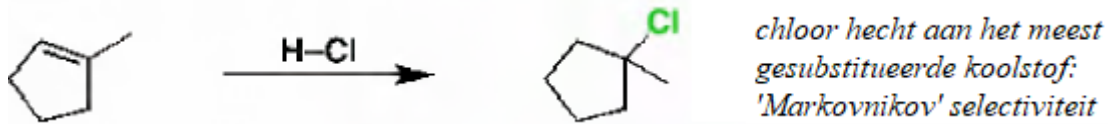


3.2.9. HCl waterstofchloride

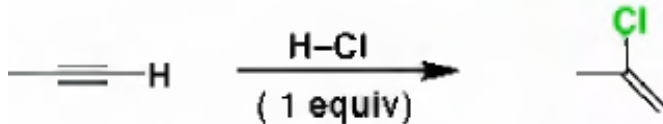


waarvoor: Waterstofchloride is een sterk zuur. Als reagens kan het reageren met de meervoudige bindingen in alkenen en alkynen, waarbij chloorverbindingen gevormd worden. Het kan ook alcoholen omzetten in chlooralkanen.

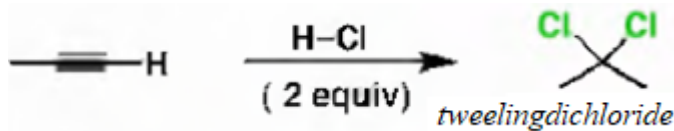
voorbeeld 1: hydrohalogenering – omzetting alkeen in chlooralkaan



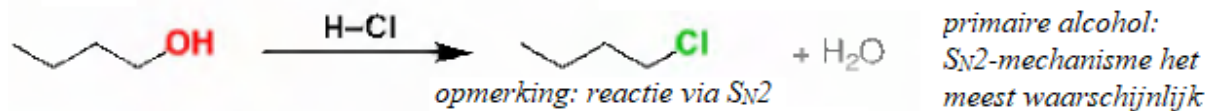
voorbeeld 2: hydrohalogenering – omzetting alkyn in chlooralkeen



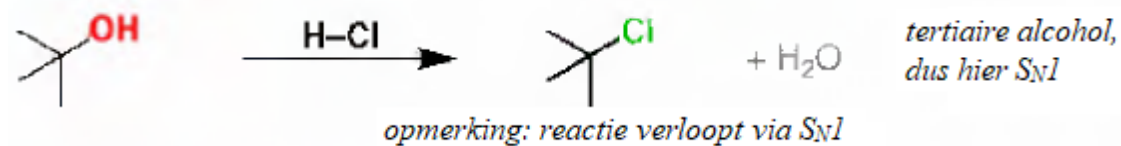
voorbeeld 3: hydrohalogenering – omzetting alkyn in tweelingdichloride



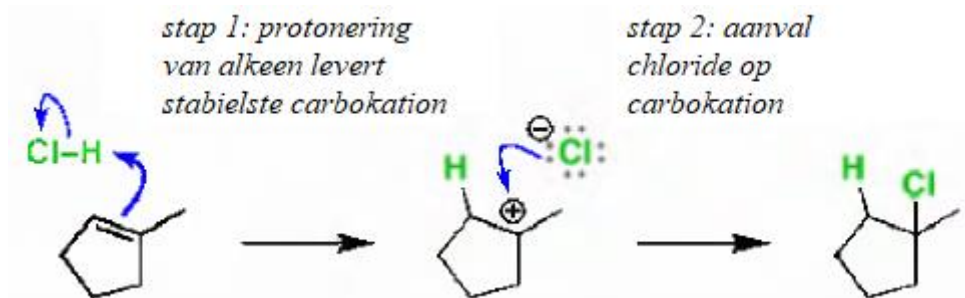
voorbeeld 4: omzetting alcohol in chlooralkaan (S_N2)



voorbeeld 4: omzetting alcohol in chlooralkaan (S_N1)



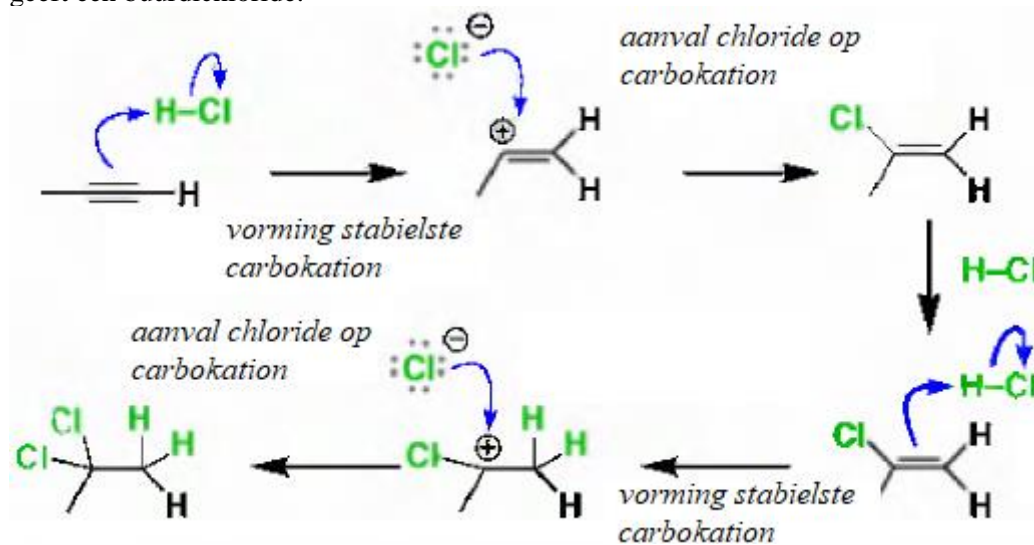
hoe: additie aan alkeen



HCl (vervolg)

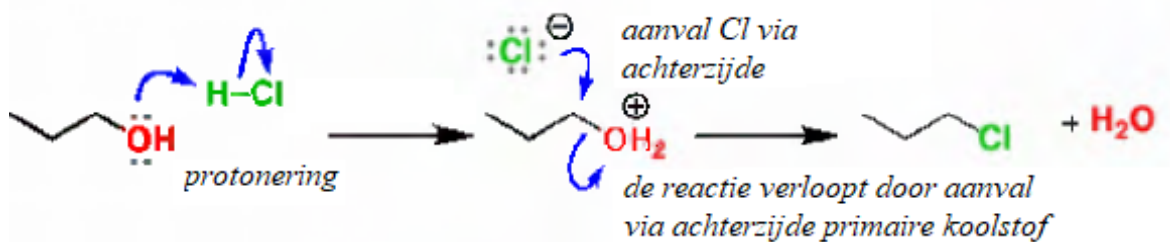
hoe: *additie aan alkyn*

Additie van 1 equivalent HBr geeft vinylchloride (chlooretheen); additie van een tweede equivalent geeft een buurdichloride.

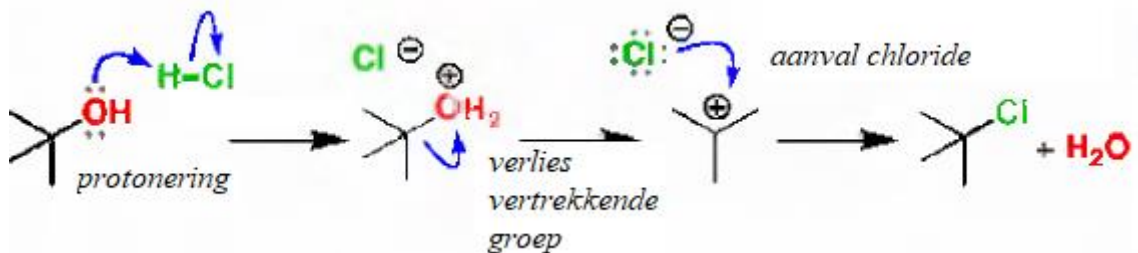


hoe: *vorming chlooralkaan uit alcohol*

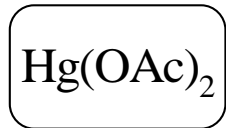
Protonering van OH door HCl vormt een goede LG (H_2O). Als er geen stabiel carbokation kan worden gevormd, verloopt de reactie via $\text{S}_{\text{N}}2$.



In situaties waarin een stabielere carbokation kan worden gevormd (e.g. met tertiaire alcoholen), verloopt de reactie via $\text{S}_{\text{N}}1$:



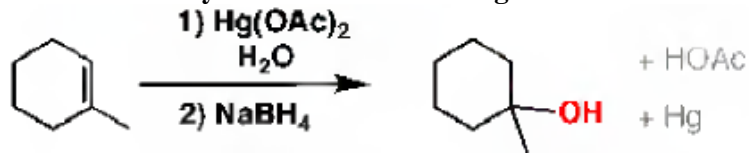
3.2.10. Hg(OAc)₂ kwik(II)acetaat



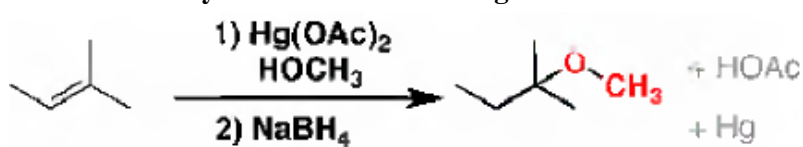
waarvoor: Kwik(II)acetaat is een nuttig reagens voor de oxymercuration van alkenen en alkynen. Het maakt de dubbele bindingen meer reactief voor nucleofiele aanval door nucleofielen zoals water en alcoholen. Het kwik wordt verwijderd met NaBH₄ (of H₂SO₄ in geval van additie aan alkynen).

vergelijk: HgSO₄, Hg(OTFA)₂ is een soortgelijk reagens (TFA = trifluoracetaat).

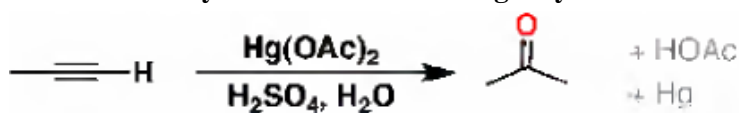
voorbeeld 1: oxymercuration – omzetting alkeen in alcohol



voorbeeld 2: oxymercuration – omzetting alkeen in ether

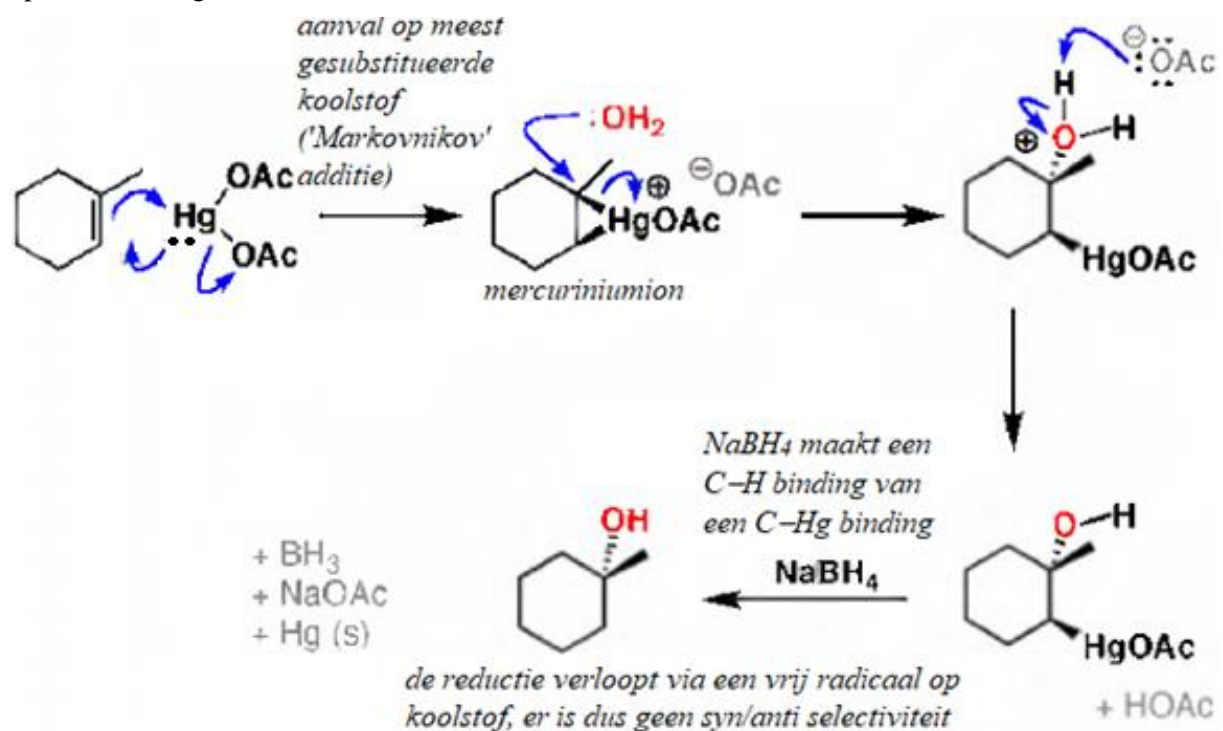


voorbeeld 3: oxymercuration – omzetting alkyn in keton



hoe: oxymercuration van alkeen

In de oxymercurationreactie reageert een alkeen met kwik(II)acetaat. Hierbij ontstaat een driering met Hg (mercuriniumion). Deze wordt dan aangevallen op het meest gesubstitueerde C door een nucleofiel oplosmiddel (e.g. water).

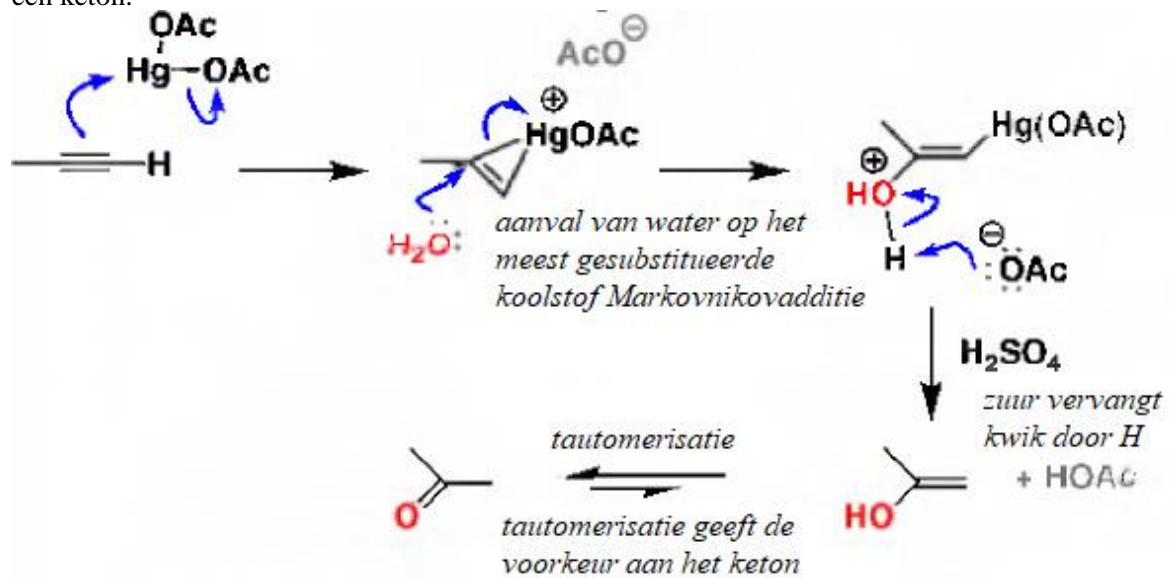


Het resultaat van een oxymercurationreactie is een Markovnikovadditie van water aan alkeen. Na behandeling met NaBH₄ ontstaat vast kwik⁰.

Hg(OAc)₂ (vervolg)

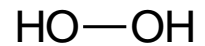
hoe: *oxymercuration van alkyn*

Behandeling van alkyn met Hg(OAc)₂ en water levert een enol dat wordt omgezet via tautomerisatie in een keton.



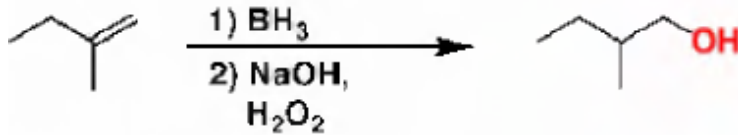
NB: omdat kwik vrijkomt als Hg²⁺ is kwik in dit proces katalysator.

3.2.11. H₂O₂ waterstofperoxide

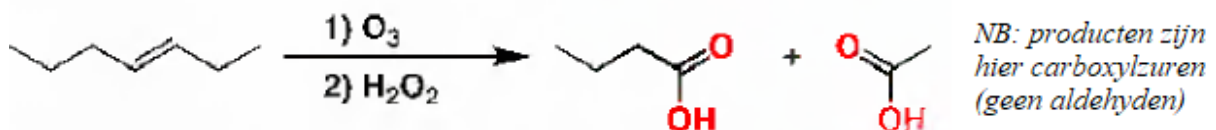


waarvoor: Waterstofperoxide wordt gebruikt als oxidant in de hydroborering van alkenen en alkyne. Het maakt een C—O binding van de C—B binding. Het wordt ook gebruikt in de oxidatieve opwerking bij ozonolyse. Zet aldehyden om in carboxzuren.

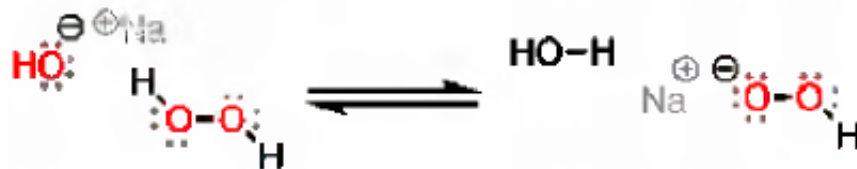
voorbeeld 1: oxidant in de hydroboreringsreactie



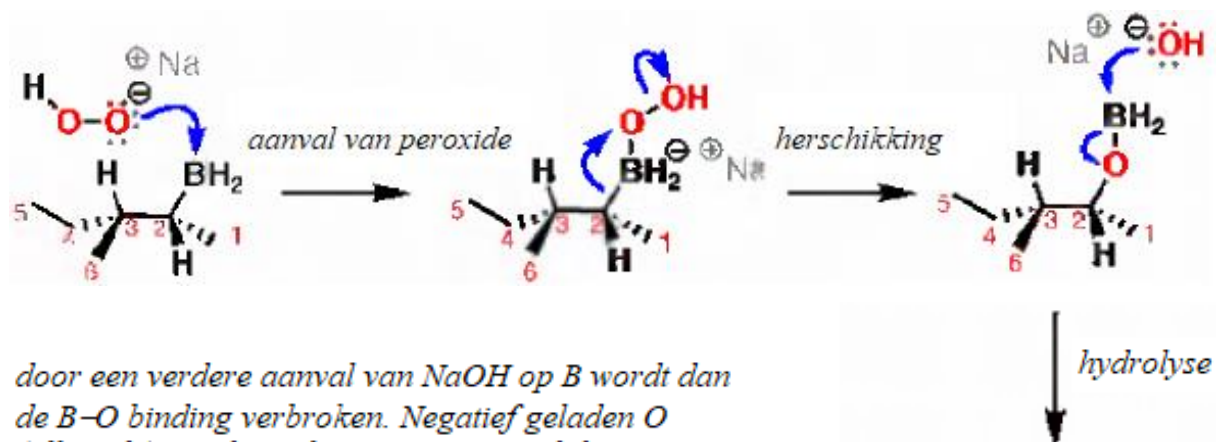
voorbeeld 2: oxidatieve opwerking bij ozonolyse



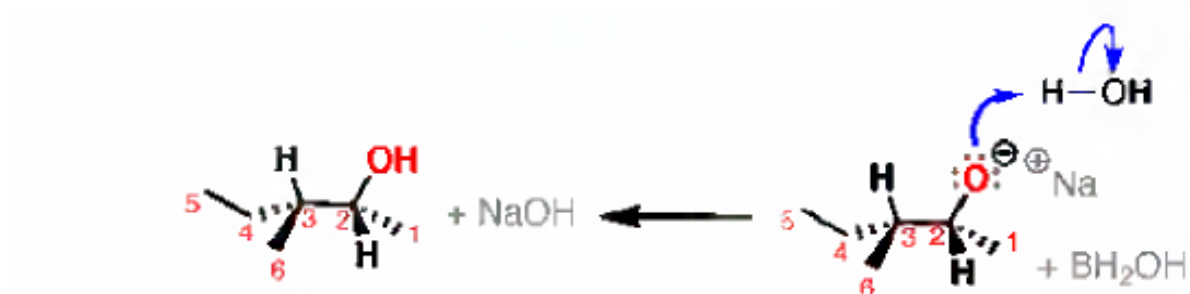
hoe: hydroborering van alkeen



Het peroxide-ion valt dan aan op B. In de sleutelstep treedt een herschikking op, waarbij de zwakke O—O-binding (138 kJ/mol) gebroken wordt.



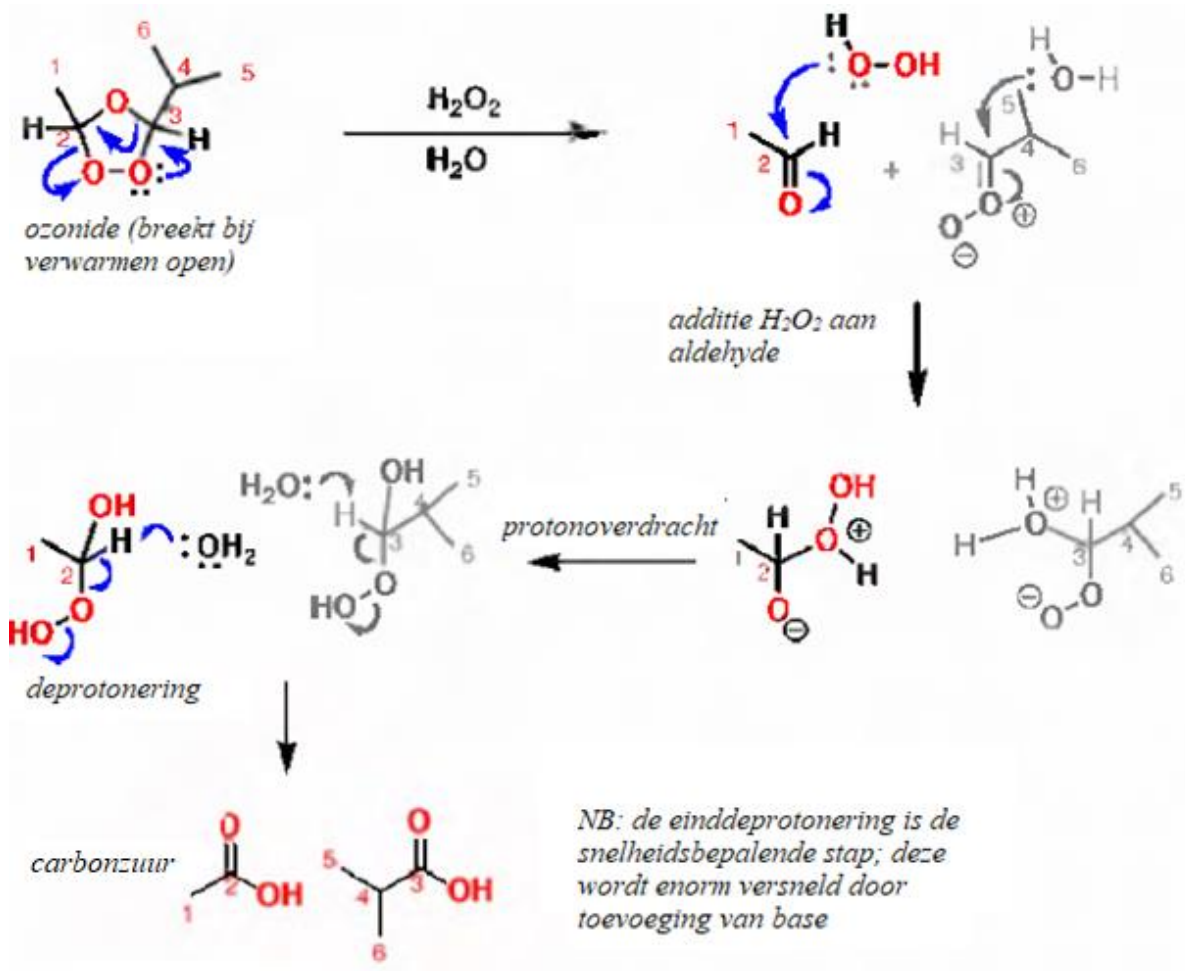
door een verdere aanval van NaOH op B wordt dan de B—O binding verbroken. Negatief geladen O (alkoxide) wordt tenslotte geprotoneerd door water.



H₂O₂ (vervolg)

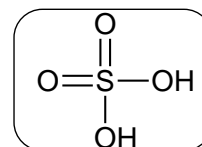
hoe: oxidatieve opwerking bij ozonolyse

Waterstofperoxide kan aldehyden oxideren tot carbonzuren. Dat is de basis van de oxidatieve opwerking bij de ozonolysereactie, waarin het aldehyde reageert met verdund H₂O₂ (NB: toevoegen van een base als NaOH versnelt deze reactie).



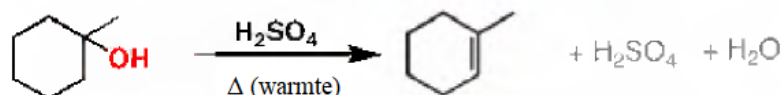
3.2.12. H₂SO₄ zwavelzuur

waarvoor: Zwavelzuur is een sterk zuur ($pK_z = -3,0$). Bijzonder geschikt voor eliminatiereacties omdat zijn geconjugeerde base (HSO₄⁻) een heel slecht nucleofiel is. Als algemeen sterk zuur wordt het bij veel andere reacties gebruikt.



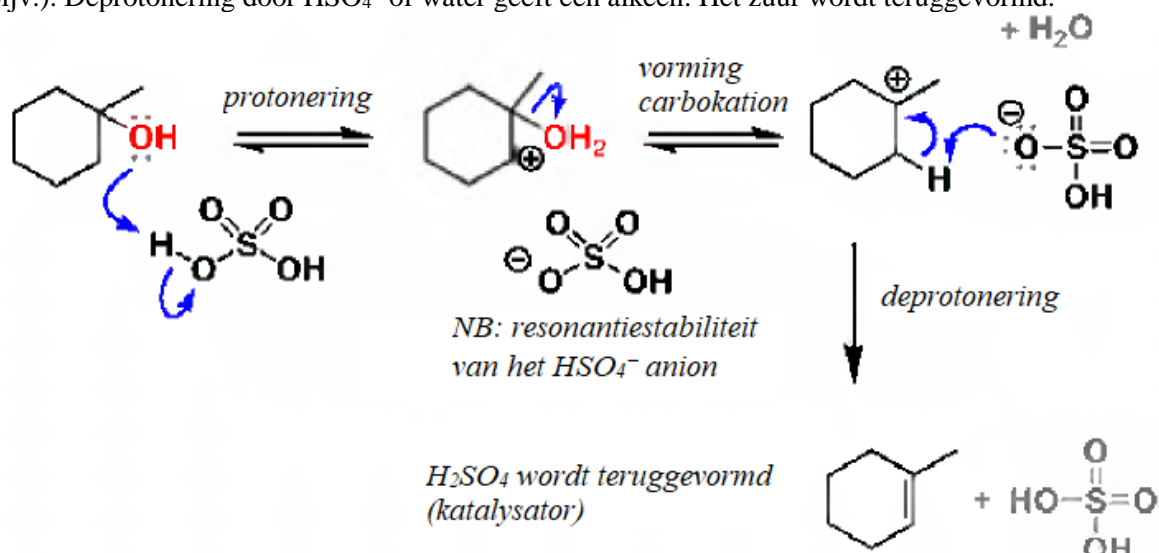
vergelijk: *p*-tolueensulfonzuur (TsOH)

voorbeeld 1: eliminatie – omzetting alcohol in alkeen



hoe: eliminatie bij alcohol

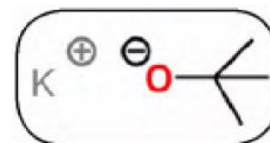
Protonering van alcohol geeft zijn geconjugeerde zuur (een oxoniumion) dat een veel betere LG heeft (H₂O) dan alcohol (HO⁻). Afgifte water geeft een carbokation. Het resonantie-gestabiliseerde HSO₄⁻ anion is een slecht nucleofiel, heeft geen neiging aan het carbokation te adderen (i.t.t. HBr en HCl bijv.). Deprotonering door HSO₄⁻ of water geeft een alkeen. Het zuur wordt teruggevormd.



Zoals bij veel reacties die via een carbokation lopen kunnen herschikkingen tot een stabielere carbokation optreden via een hydride- of een alkylverschuiving.

3.2.13. KOt-Bu kalium-*t*-butyloxide

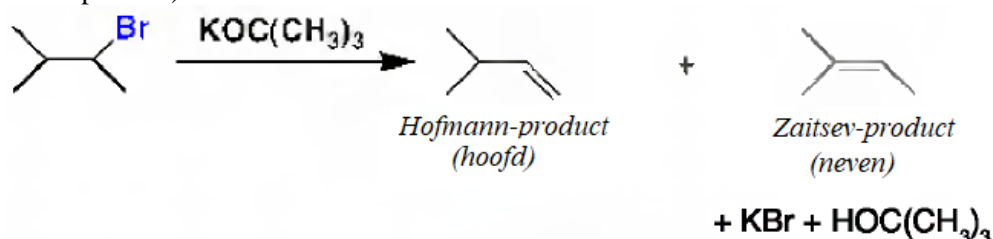
synoniem: KOC(CH₃)₃, kalium tert-butoxide



waarvoor: kalium-*t*-butyloxide is een sterke, sterisch gehinderde base. Het prototype van de ‘omvangrijke base’, nuttig bij eliminatiereacties voor de vorming van het minst gesubstitueerde ‘non-Zaitsev’ (Hofmann) alkeenproduct.

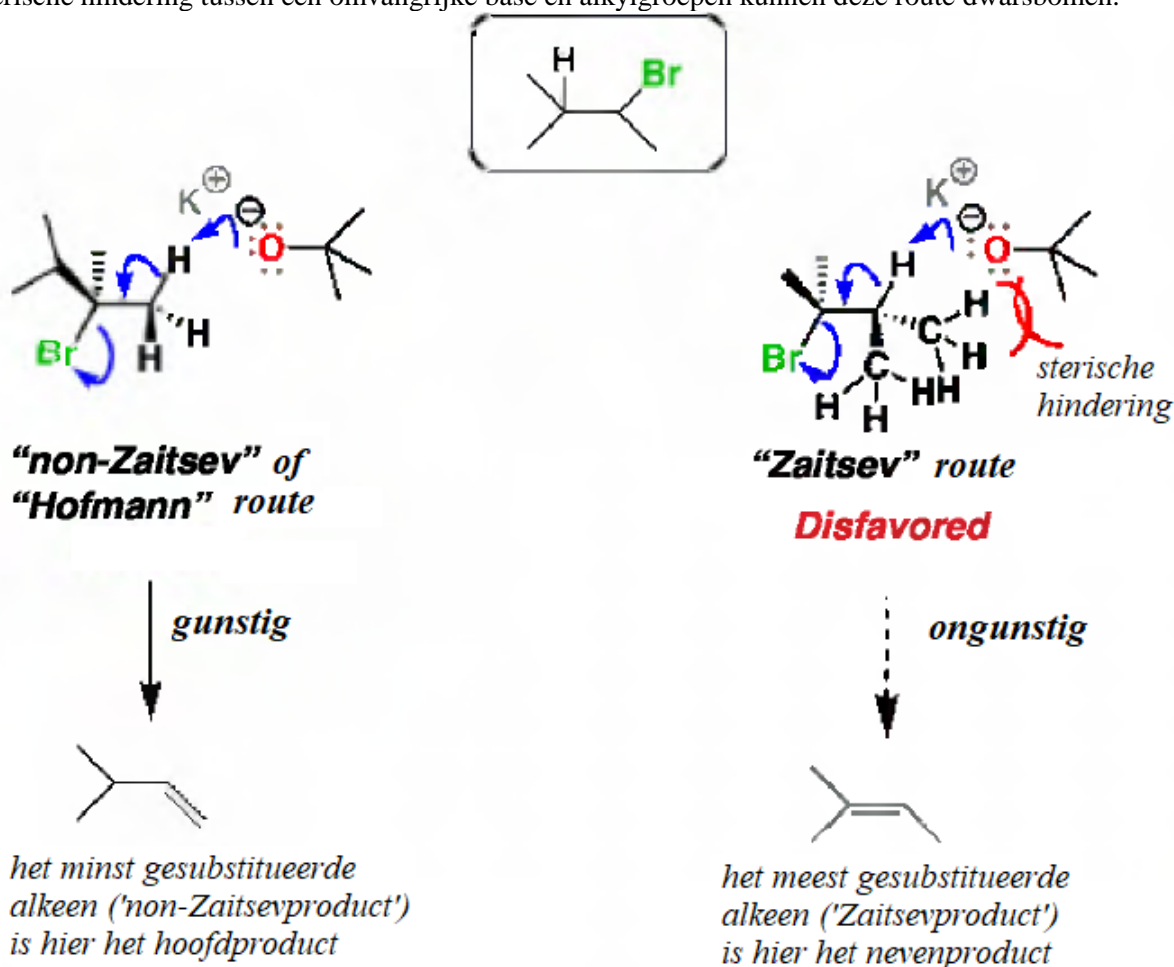
vergelijk: Vrijwel identiek met NaOtB en LiOtB (deze worden als gelijk behandeld). Lithiumdiisopropylamide (LDA) is een sterkere, omvangrijke base.

voorbeeld 1: eliminatie – omzetting van alkylhalide in alkeen (‘non-Zaitsev’-, Hofmann-alkeenproduct)



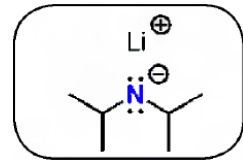
hoe: vorming ‘non-Zaitsev’ eliminatieproduct

Eliminatiereacties begunstigen de vorming van het meer gesubstitueerde alkeen (Zaitsevregel). Echter, sterische hindering tussen een omvangrijke base en alkylgroepen kunnen deze route dwarsbomen.



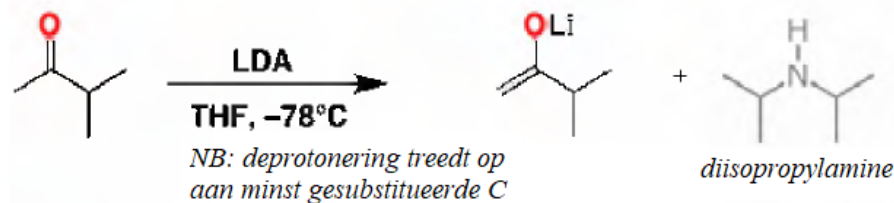
3.2.14. LDA lithiumdiisopropylamide

waarvoor: LDA is een sterke, omvangrijke, niet-nucleofiele base. Het juiste reagens om selectief een proton te verwijderen van het minst gehinderde koolstof naast een ketogroep. Het kan ook gebruikt worden om het Hofmannproduct te vormen in eliminatiereacties.

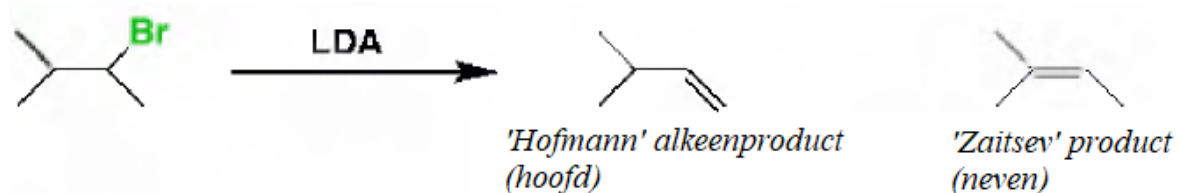


vergelijk: NaNH₂ (in sterkte), Kot-Bu (in grootte)

voorbeeld 1: omzetting van keton in enolaat

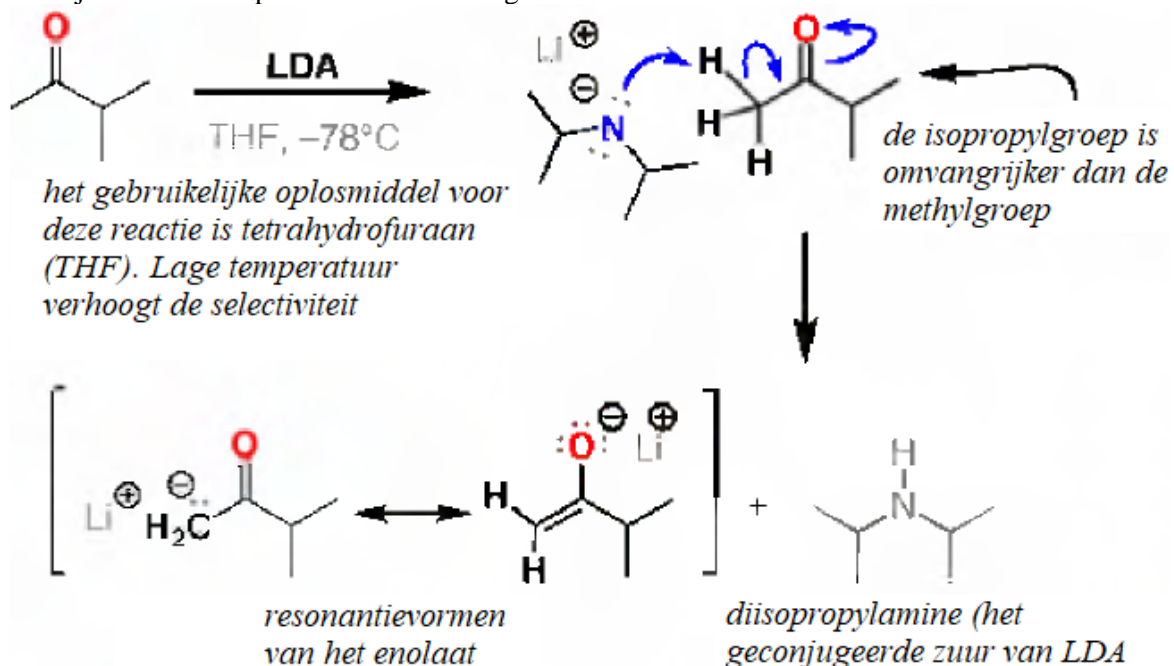


voorbeeld 2: eliminatie van alkylhalide geeft 'Hofmann' alkeen



hoe: vorming minst gesubstitueerde enolaat ('kinetisch' enolaat)

De omvangrijke isopropylgroepen van LDA maken dit tot een zeer selectieve base voor het verwijderen van een proton van het minst gehinderde α -koolstof van het keton.



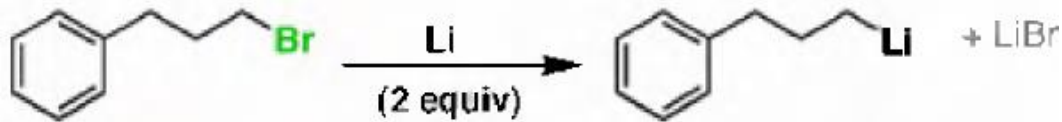
3.2.15. Li lithium

Li

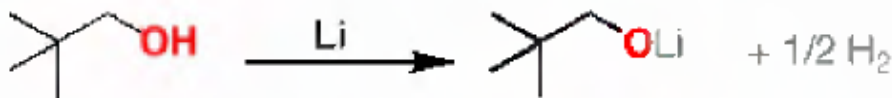
waarvoor: Lithium is een reductor. Het zet alkyhaliden om in alkyllithiumverbindingen. Het is gelijk aan (alhoewel een zwakkere reductor) dan natrium en kalium. Het vormt ook H_2 , behandeld met alcohol en geeft dan een alkoxide.

vergelijk: natrium (Na), kalium (K)

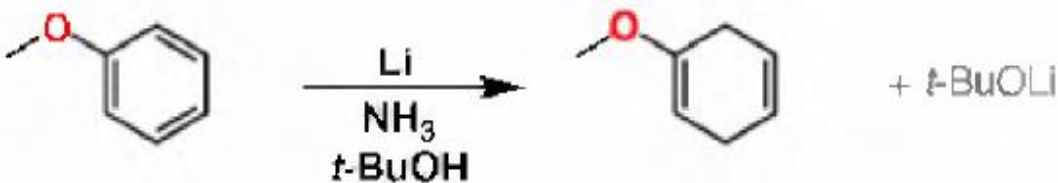
voorbeeld 1: omzetting alkyhalide in alkyllithium



voorbeeld 2: omzetting alcohol in alkoxide

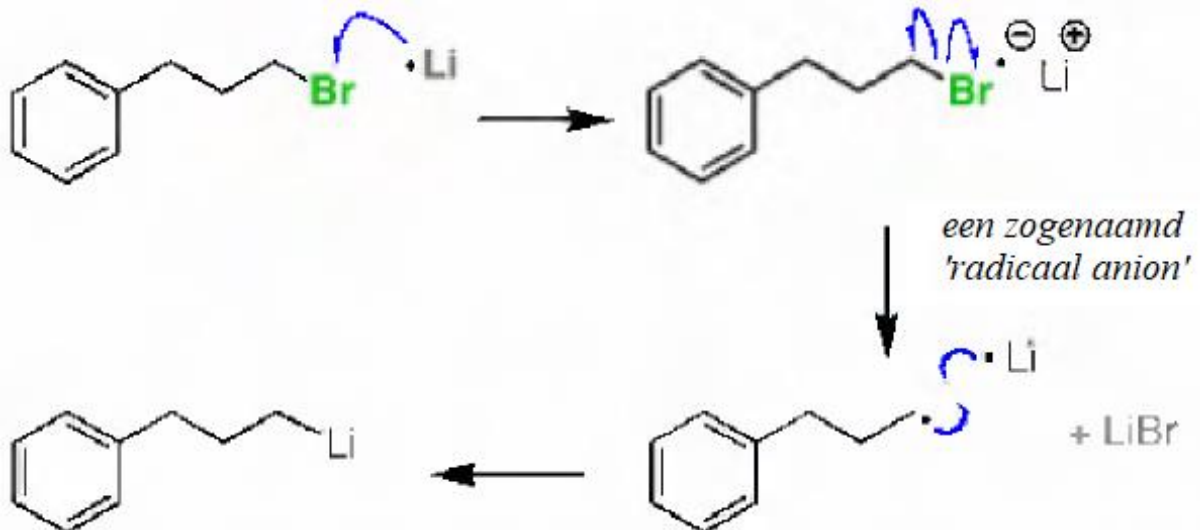


voorbeeld 3: Birch-reductie – omzetting areen in diën



hoe: vorming organolithiumreagens

Lithium geeft, zoals alle alkalimetalen, gemakkelijk zijn enkele valentie-elektron af. In de reactie met een alkyhalide levert het een alkyllithiumdeeltje. Voor deze reactie zijn twee equivalenten nodig.

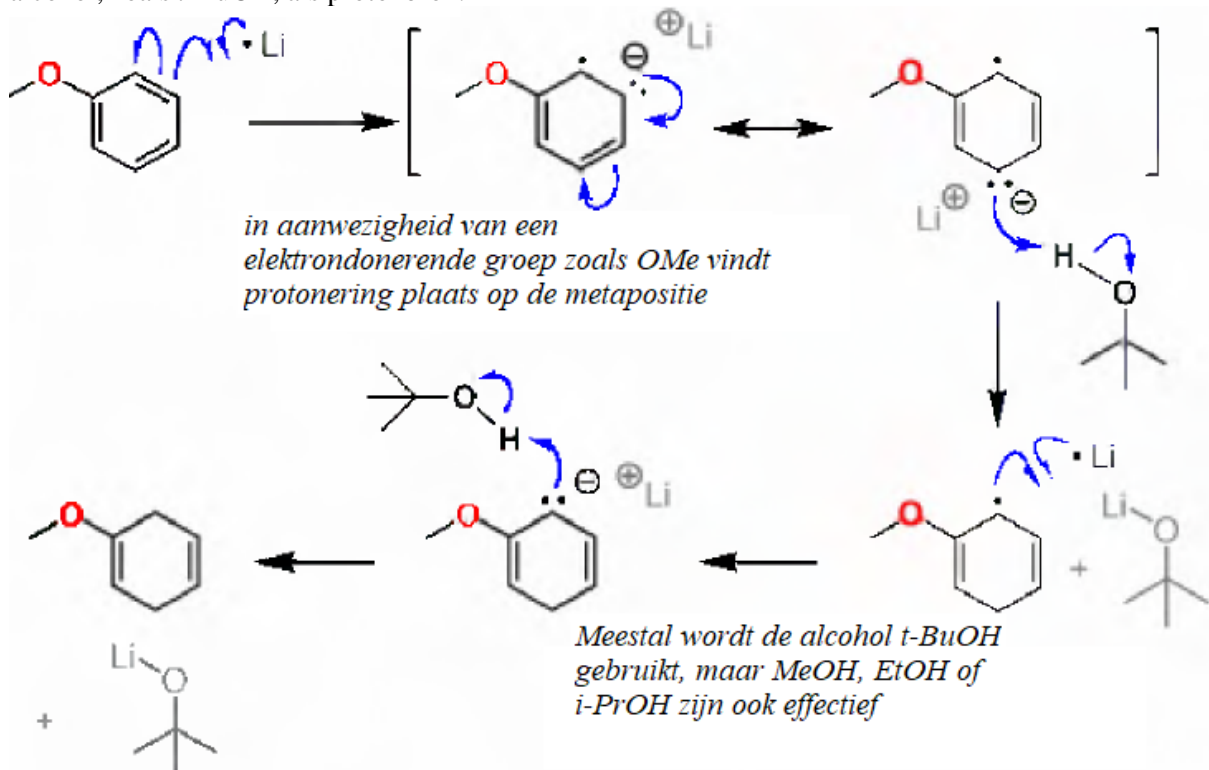


alkyllithium: sterke base en uitstekend nucleofiel

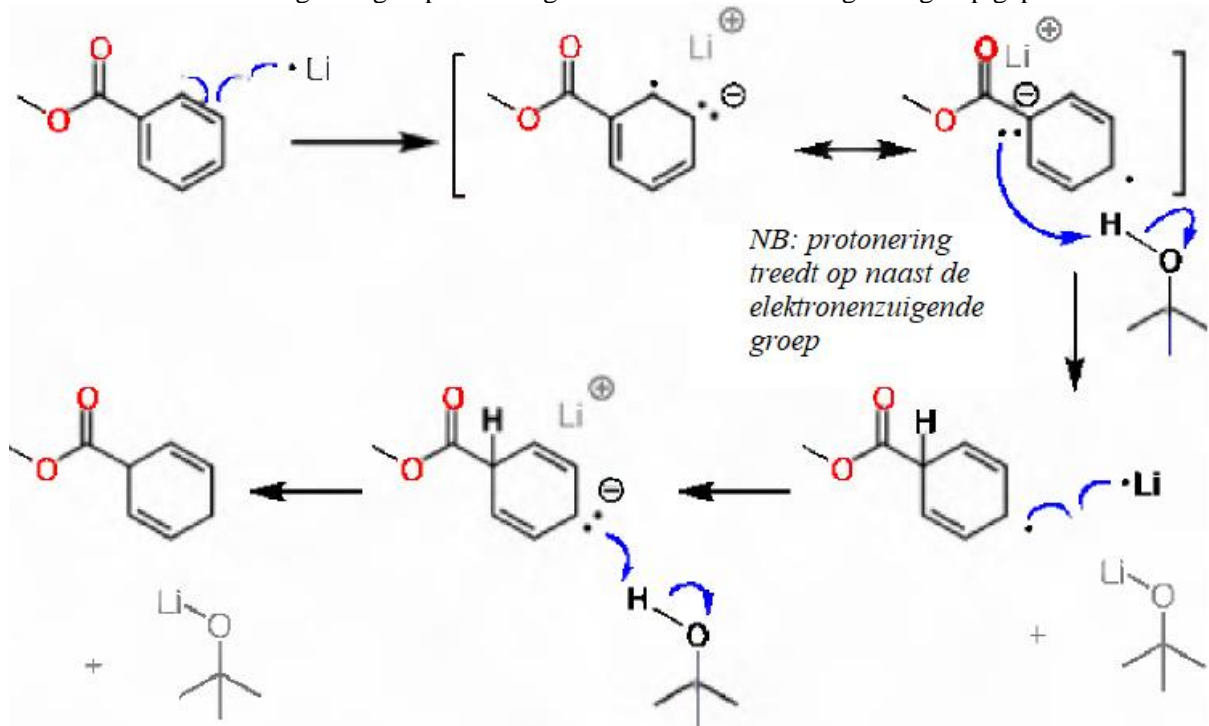
Li (vervolg)

hoe: Birchreductie

De Birchreductie is een gebruikelijke manier om diënen te maken uit een aromatische groep. Gewoonlijk wordt ammoniak (NH_3) als oplosmiddel gebruikt en een kleine toevoeging van een alcohol, zoals *t*-BuOH, als protonbron.



Als er een elektronenzuigende groep aanwezig is wordt C naast die zuigende groep geprotoneerd

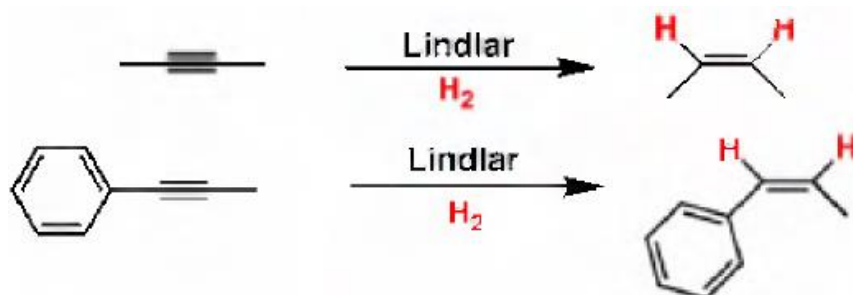


3.2.16. Pd-CaCO₃-PbO₂ Lindlar's katalysator



synoniem: vergiftigde katalysator, Pd-CaCO₃

waarvoor: Lindlar's katalysator is een vergiftigde palladiummetaalkatalysator die gedeeltelijke hydrogenerigen bewerkstelligt van alkyne in aanwezigheid van waterstofgas (H₂). Het levert altijd *cis*-alkeen, in tegenstelling tot Na/NH₂ dat altijd *trans* geeft.



hoe: partiele hydrogenering

Behalve zijn geringere activiteit vergeleken met niet-vergiftigde metaalkatalysatoren, gedraagt Lindlar's katalysator zich als de andere heterogene metaalkatalysatoren zoals Pd/C, Pt, Ni, etc. (zie de betreffende lemmata). Alkyn en waterstof worden geadsorbeerd aan het metaaloppervlak en opgeleverd in de *cis*-versie.

Soms wordt het aromatische amine quinoline gebruikt, dat de selectiviteit verbetert en alkaanvorming voorkomt.



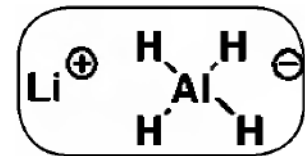
Men denkt dat de rol van lood (Pb) is om de hoeveelheid geadsorbeerde H₂ te reduceren, terwijl quinoline de vorming van ongewenste nevenproducten voorkomt

3.2.17. LiAlH₄ lithiaaluminiumhydride

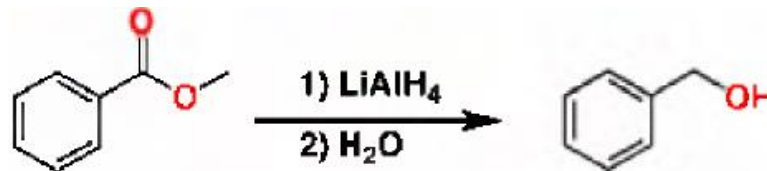
synoniem: LAH

waarvoor: Lithiaaluminiumhydride is een zeer krachtige reductor. Deze reduceert aldehyden, ketonen, esters en carbonzuren tot alcoholen, amiden en nitrillen tot aminen en opent epoxiden tot alcoholen.

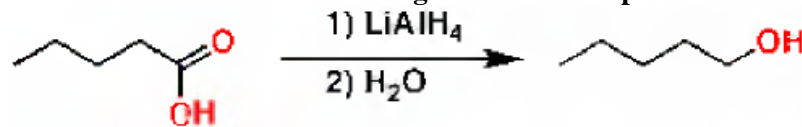
vergelijk: NaBH₄, DIBAL, LiAlH(Ot-Bu)₃



voorbeeld 1: reductie – omzetting ester in primaire alcohol



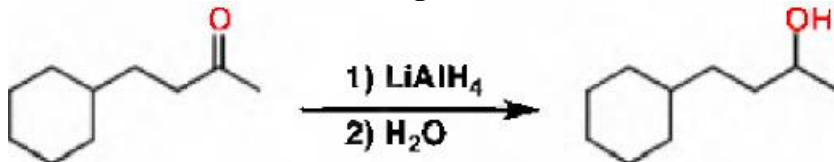
voorbeeld 2: reductie – omzetting carbonzuur in primaire alcohol



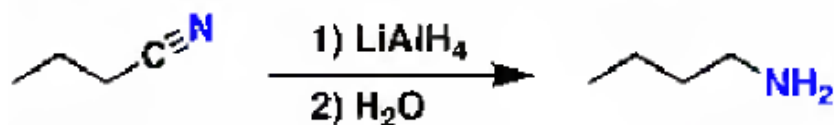
voorbeeld 3: reductie – omzetting amide in primair amine



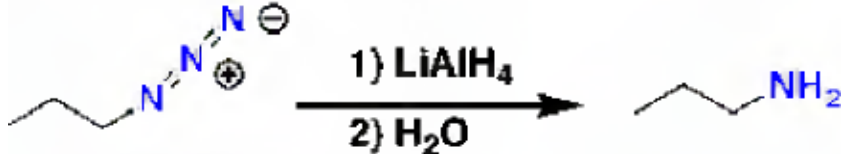
voorbeeld 4: reductie – omzetting keton in secundair amine



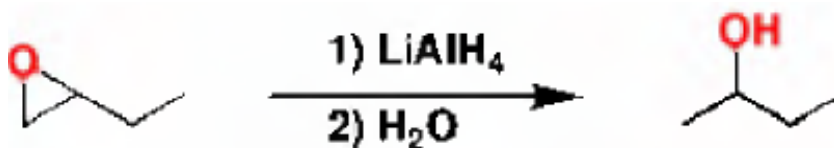
voorbeeld 5: reductie – omzetting nitril in primair amine



voorbeeld 6: reductie – omzetting azide in primair amine



voorbeeld 7: reductie – omzetting epoxide in alcohol (ringopening)

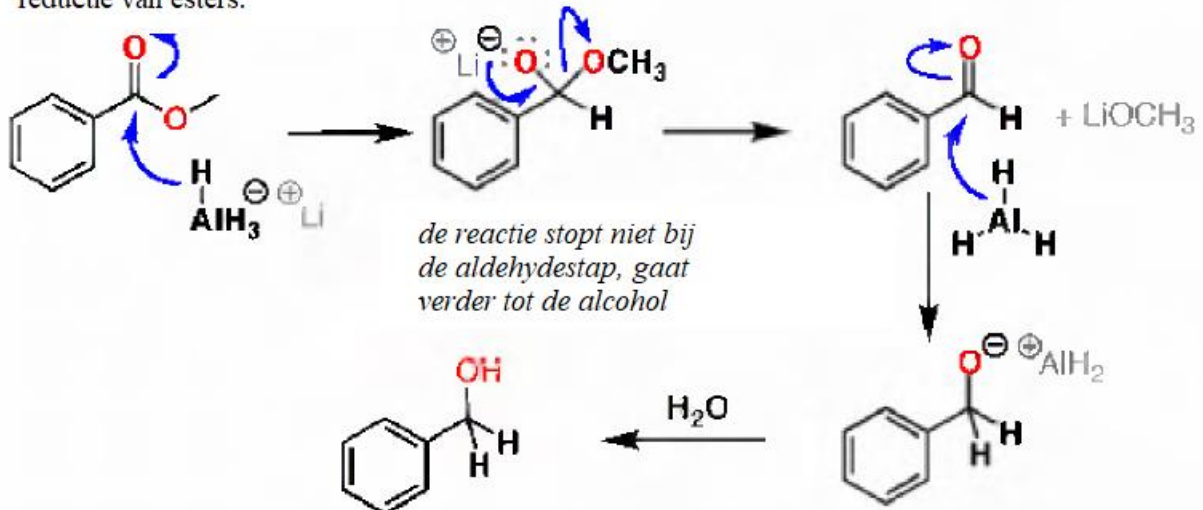


LiAlH₄ (vervolg)

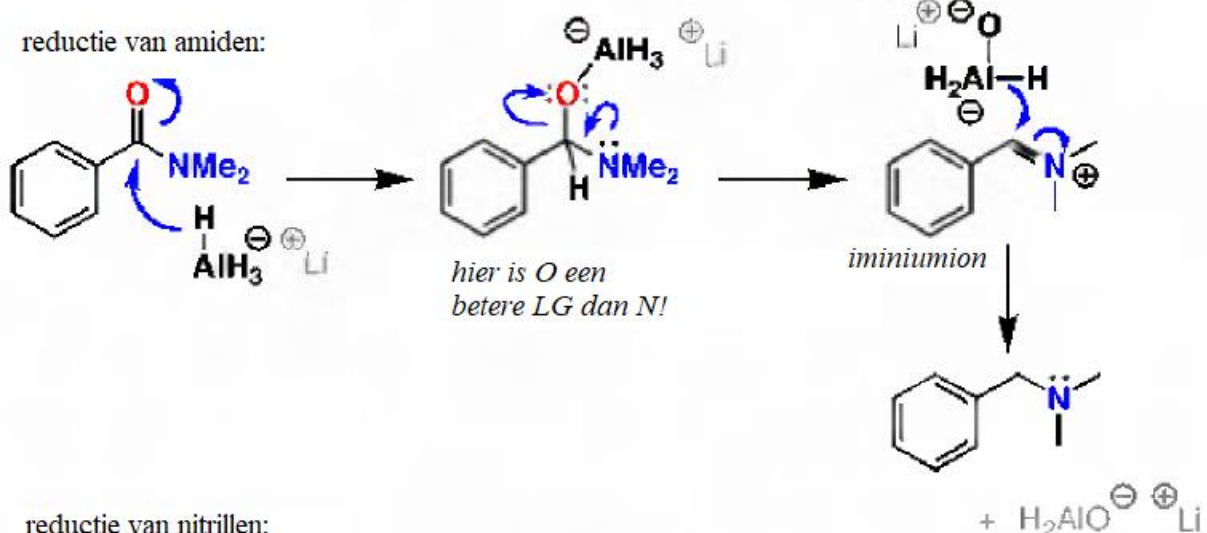
hoe: reductie van ester, amide en nitril

Lithiumaluminiumhydride is een zeer krachtige reductor die met een heel scala aan karakteristieke groepen kan reageren. In het algemeen is het niet mogelijk reacties van LiAlH₄ te beheersen, zo dat ze halverwege 'stoppen'; reactie met ester loopt bijv. door tot alcohol.

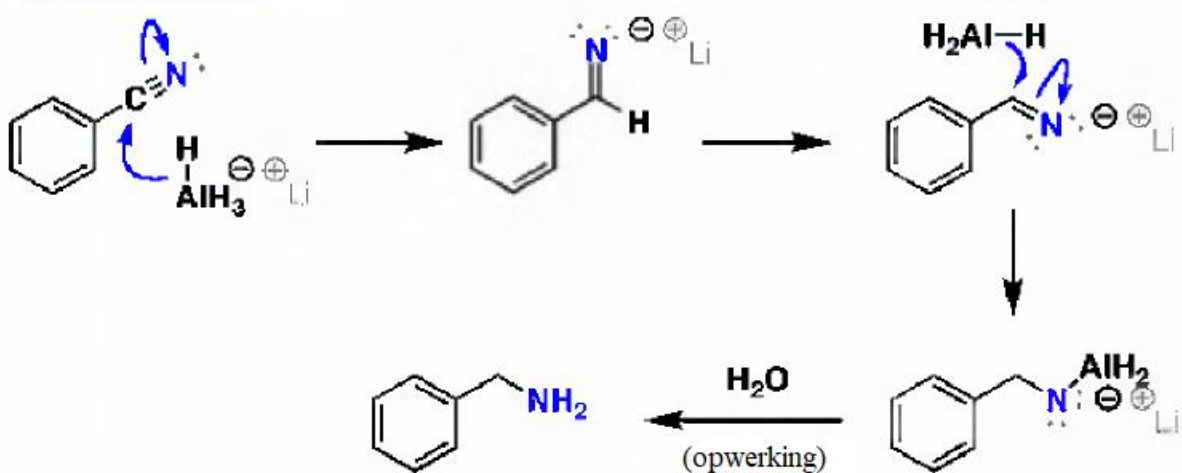
reductie van esters:



reductie van amiden:

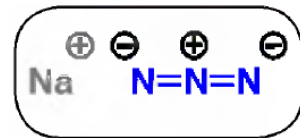


reductie van nitrillen:



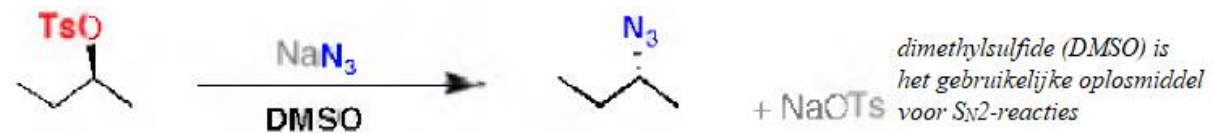
3.2.18. NaN_3 natriumazide

waarvoor: Natriumazide is een goed nucleofiel dat gemakkelijk meedoet in $\text{S}_{\text{N}}2$ -reacties. Het kalium- of lithiumzout kan ook gebruikt worden, maar het natriumzout wordt gewoonlijk gebruikt.



vergelijk: LiN_3 , KN_3

voorbeeld 1: substitutiereactie – omzetting van alkylhalide in alkylazide

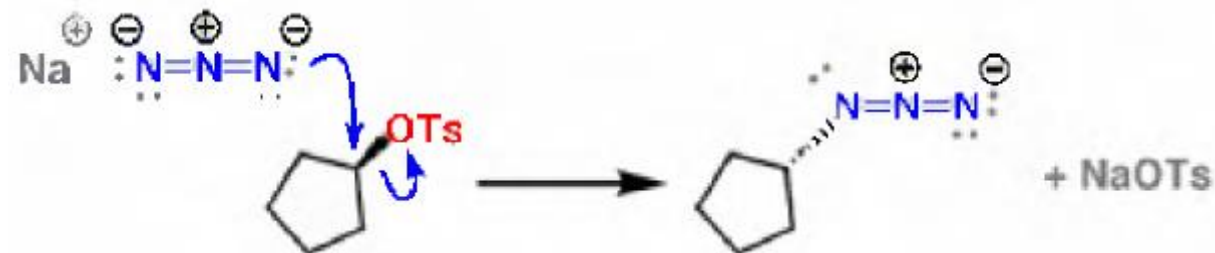


voorbeeld 2: Curtius-herschikking – van acylhalide tot amine



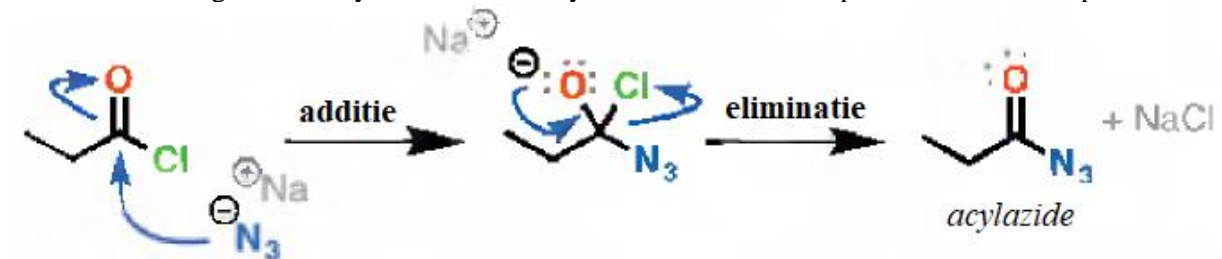
hoe: nucleofiele substitutie

Natriumazide is de geconjugeerde base van het zwakke zuur HN_3 ($\text{p}K_{\text{z}} = 4,7$). Het is een uitstekend nucleofiel en is een zwakke base; reacties met N_3 ondervinden weinig competitie met eliminatieroutes.

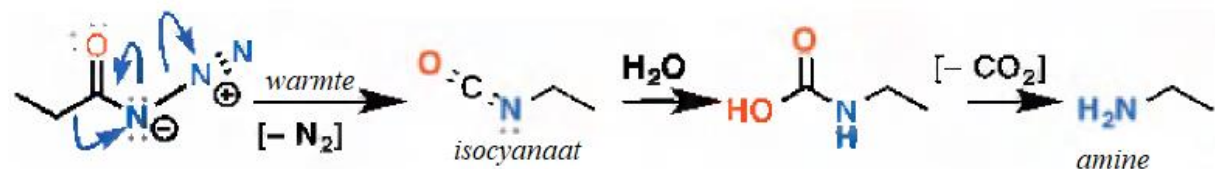


hoe: Curtius-herschikking

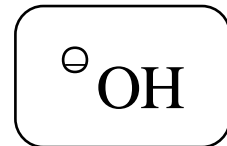
Natriumazide reageert met acylhalide tot een acylazide via een tweestaps additie-eliminatieproces.



Bij verhitting verhuist het naburige C naar N d.m.v. een 1,2-verschuiving. Dit leidt tot verlies van N_2 en vorming van een isocyaanaat. Additie van water aan het isocyaanaat (mechanisme niet getoond), gevolgd door decarboxylering geeft een amine.



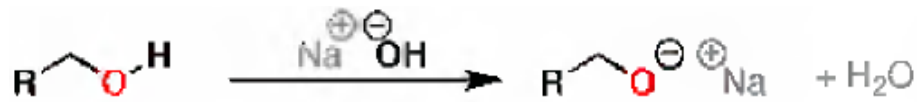
3.2.19. NaOH natriumhydroxide



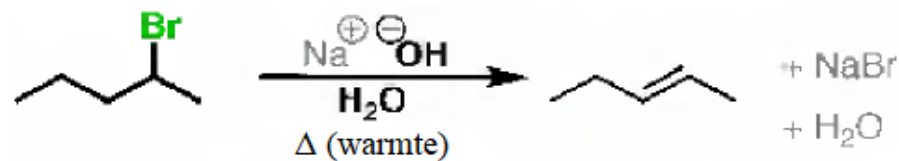
waarvoor: Hydroxide-ion (vaak genoteerd als NaOH of KOH) is een sterke base en goed nucleofiel. Het is onmogelijk alle toepassingen ervan te noemen, maar een paar cruciale reacties worden hier benadrukt.

vergelijk: in werking gelijk aan andere sterke basen.

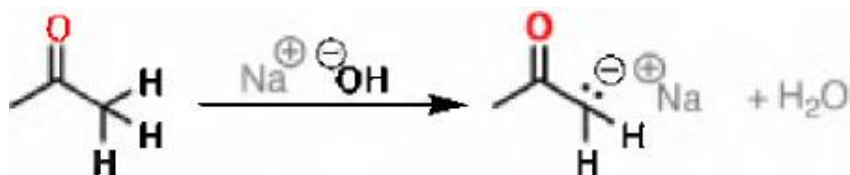
voorbeeld 1: zuur-basereactie – omzetting alcohol in alkoxide



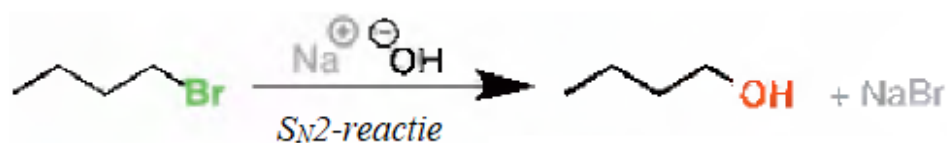
voorbeeld 2: eliminatie – omzetting alkylhalide in alkeen



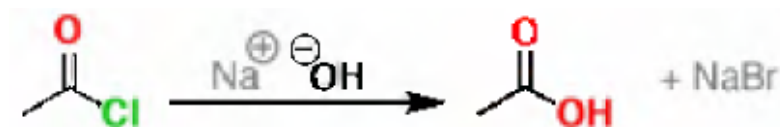
voorbeeld 3: zuur-basereactie – omzetting keton/aldehyde in enolaat



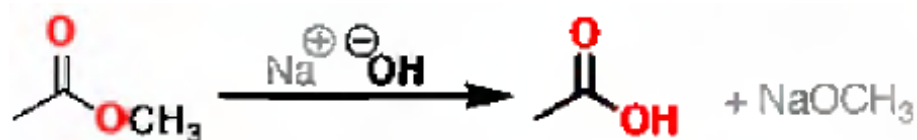
voorbeeld 4: substitutie – omzetting van alkylhalide in alcohol



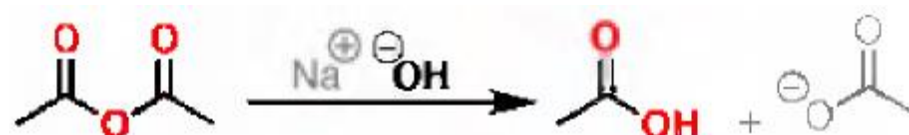
voorbeeld 5: acylsubstitutie – omzetting van acylhalide in carbonzuur



voorbeeld 6: acylsubstitutie (verzeping) – omzetting ester in carbonzuur



voorbeeld 7: acylsubstitutie – omzetting anhydride in carbonzuren



3.2.20. NaOEt natriumethoxide

synoniem: NaOCH₂CH₃

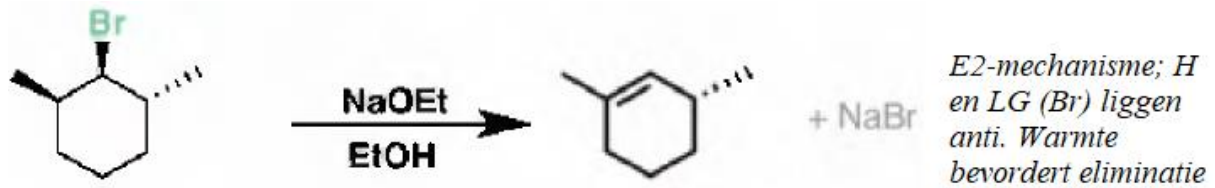


waarvoor: Sterke base en goed nucleofiel. Vaak gebruikt als base om eliminatiereacties (E2) te bevorderen. Kan ook als nucleofiel optreden in S_N2-reacties, vooral als het een primair alkylhalide betreft. De geconjugeerde base van ethanol. Niet echt een reagens op zichzelf, maar zo dikwijls gebruikt dat het een eigen lemma verdient.

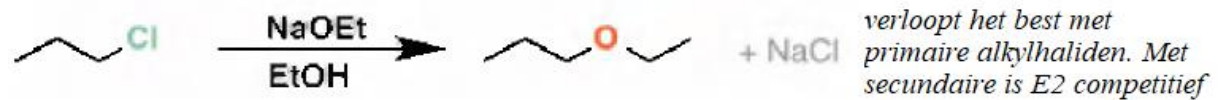
vergelijk: KOEt, LiOEt, ⁻OEt. Gelijk aan NaOMe (NaOCH₃)

NB: NaOEt is niet echt een reagens, het is een organisch molecuul. De voorbeelden zijn illustratief, maar niet allesomvattend.

voorbeeld 1: eliminatie van alkylhalide (E2)



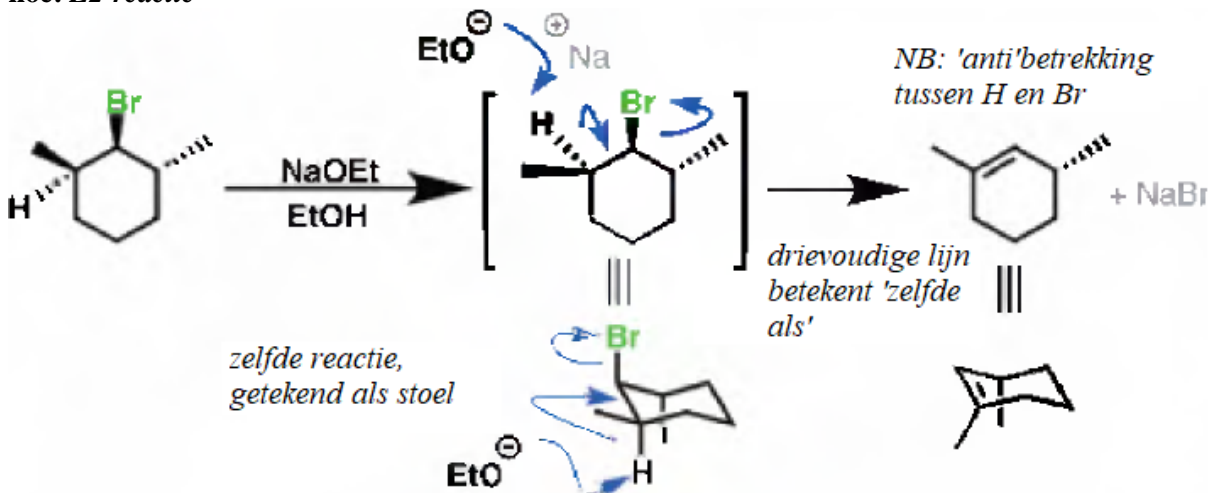
voorbeeld 2: substitutie (S_N2) van alkylhalide



voorbeeld 3: reactie met acylhalide waarbij ester gevormd wordt



hoe: E2-reactie

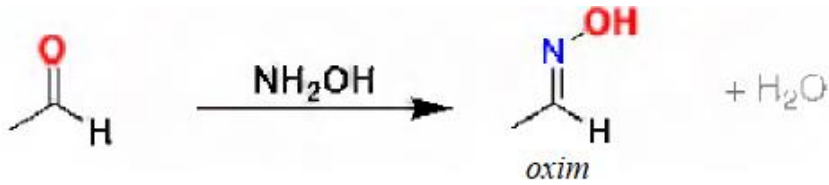


3.2.21. NH₂OH hydroxylamine

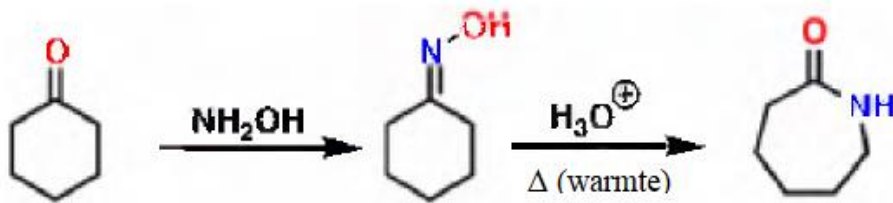


waarvoor: Hydroxylamine is een goed nucleofiel. Wordt meestal gebruikt bij de vorming van oxim, een voorloper van de Beckmann-herschikking.

voorbeeld 1: omzetting keton/aldehyde in oxim

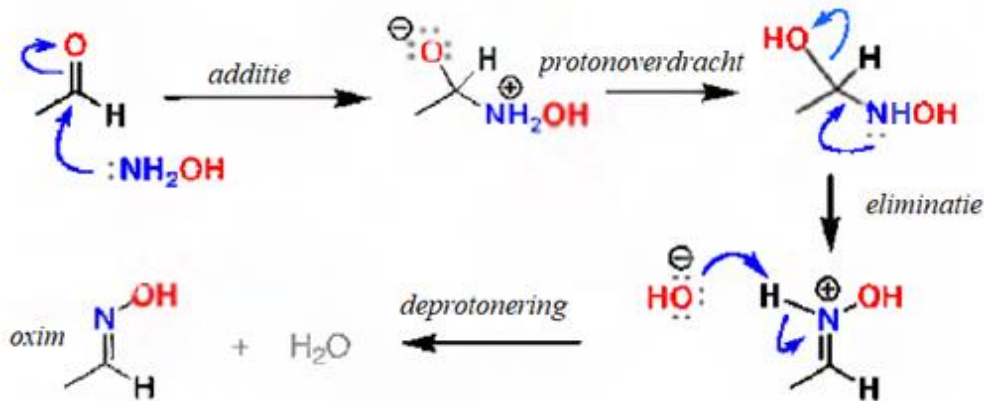


voorbeeld 1: Beckmann-herschikking – omzetting oxim in amide



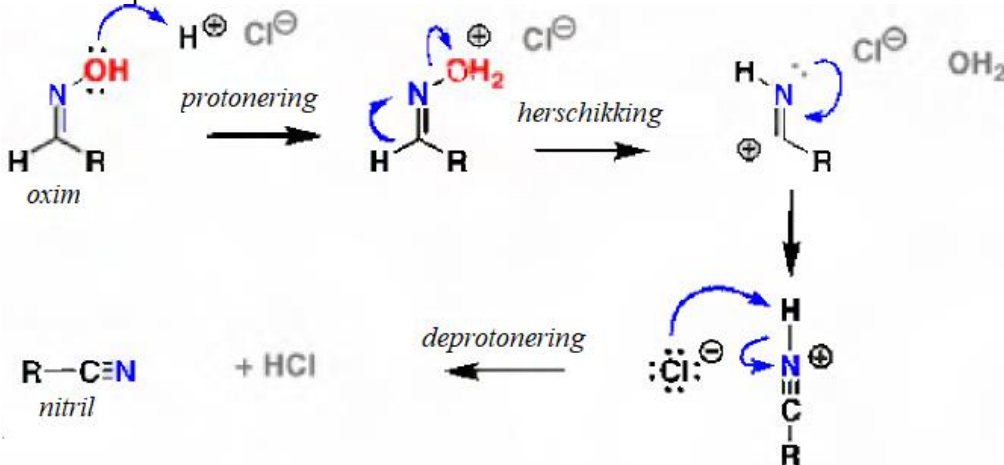
hoe: omzetting keton/aldehyde in oxim

Behandeling van aldehyde of keton met NH₂OH geeft een oxim. Zwak zuur kan de reactie versnellen (hier niet aangegeven).



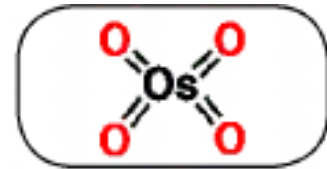
hoe: Beckman-herschikking

Behandeling van oxim met zuur en warmte leidt tot een herschikking met gelijktijdig verlies van water. Het product is een nitril.



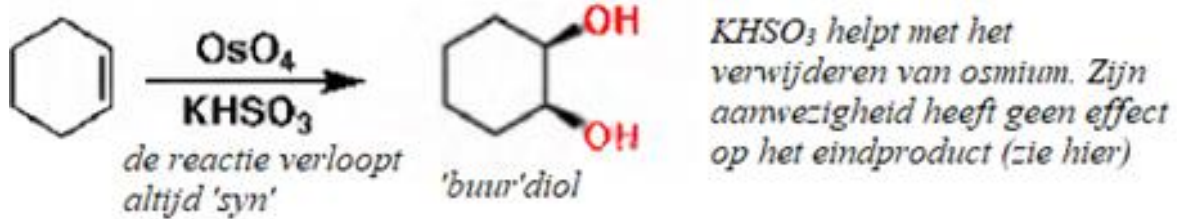
3.2.22. OsO₄ osmiumtetraoxide

waarvoor: Osmiumtetraoxide is een reagens voor de vorming van 1,2-diolen (buurdiolen) uit alkenen. De selectiviteit voor deze reactie is altijd *syn*.

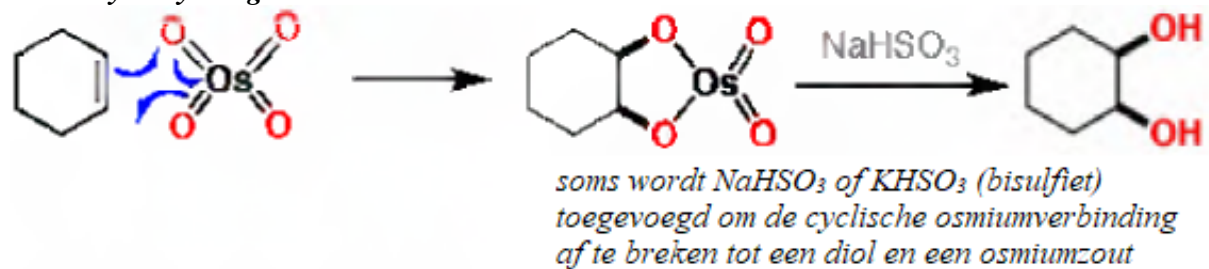


vergelijk: KMnO₄ (koud, verdund)

voorbeeld 1: dihydroxylering – omzetting alkeen in buurdiol

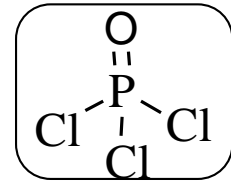


hoe: dihydroxylering van alkeen



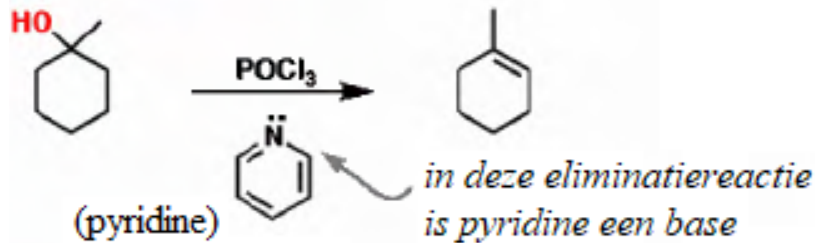
3.2.23. POCl₃ fosforoxychloride

waarvoor: Fosforoxychloride (POCl₃) wordt gebruikt voor de dehydrering van alcoholen tot alkenen. Het maakt in feite van een alcohol een goede LG, die daarna verwijderd wordt door toegevoegde base (vaak pyridine). Het wordt ook gebruikt om amiden in nitrillen om te zetten.

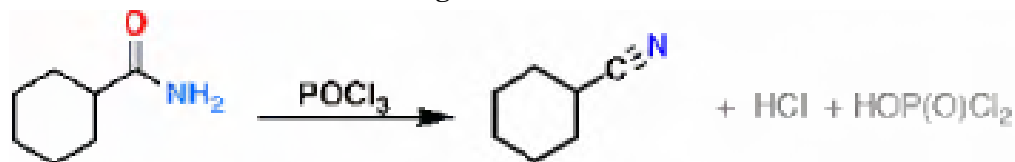


vergelijk: LiAlH₄ (LAH), LiAlH(Ot-Bu)₃

voorbeeld 1: eliminatie – omzetting alcohol in alkeen

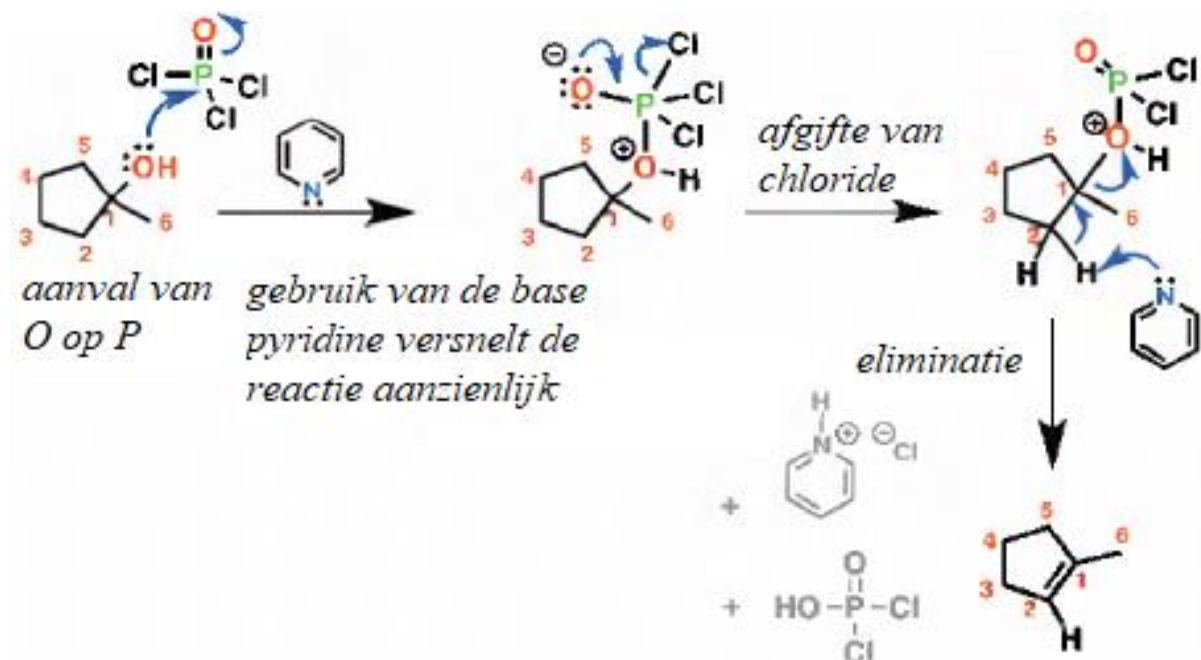


voorbeeld 2: eliminatie – omzetting amide in nitril



hoe: eliminatie van alcohol tot alkeen

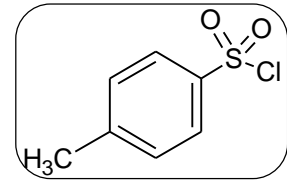
Bij deze reactie valt alcohol-O aan op P en verwijderd Cl⁻. Dan geeft eliminatie van de pas gevormde LG het alkeen.



3.2.24. TsCl *p*-tolueensulfonylchloride

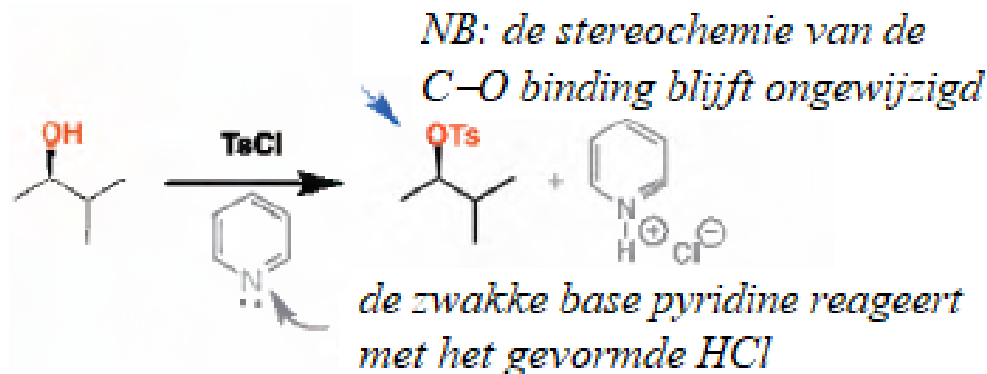
synoniem: TosCl, *p*-TsCl, tosylchloride

waarvoor: Tosylchloride (TsCl) zet alcohol om in sulfonaat. Dit is een uitstekende LG in eliminatie- en substitutiereacties. TsO^- is de geconjugeerde base van het sterke zuur TsOH.

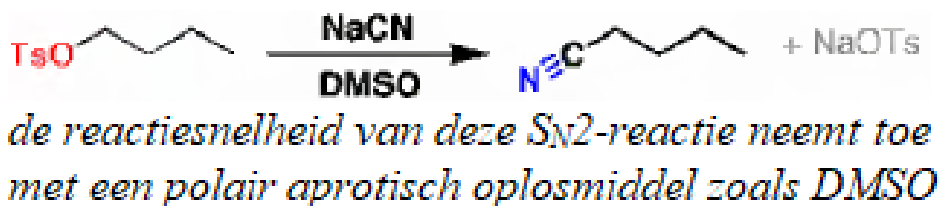


vergelijk: mesylchloride (MsCl), *p*-broombenzeensulfonylchloride (BsCl)

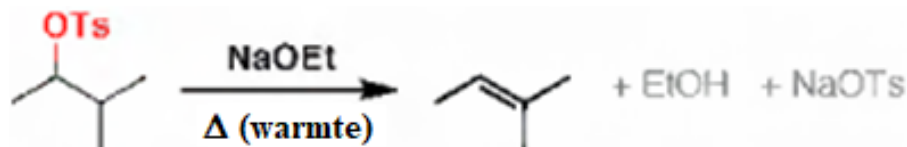
voorbeeld 1: omzetting alcohol in alkyltosylaat



voorbeeld 2: substitutie van tosylaat

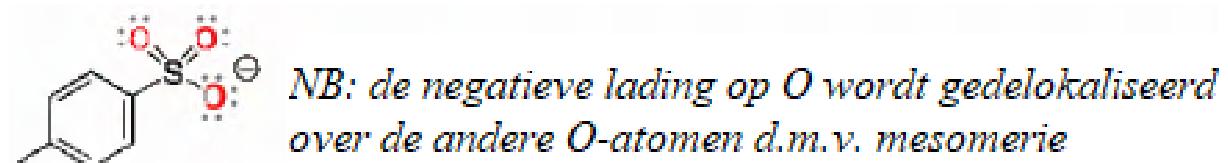


voorbeeld 3: eliminatie van tosylaat



hoe: tosylaat als LG

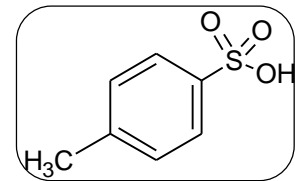
Zwakke basen zijn uitstekende LG's. Door omzetting van OH (sterke base en slechte LG) in Ots (een veel zwakkere base en goede LG) verlopen substitutie- en eliminatiereacties vele ordes van grootte sneller.



3.2.25. TsOH *p*-tolueensulfonzuur

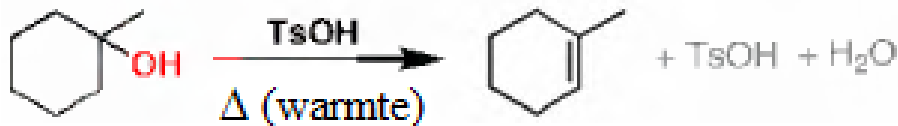
synoniem: ook bekend als tosylzuur, TosOH

waarvoor: Tosylzuur is een sterk zuur, in sterkte gelijk aan zwavelzuur ($pK_z = -2,8$). Een kenmerk is dat de geconjugeerde base een zwak nucleofiel is. Dat maakt het geschikt voor de dehydrering van alcoholen tot alkenen. Het is ook een witte kristallijne vaste stof, in sommige gevallen makkelijker in het gebruik dan H_2SO_4 .

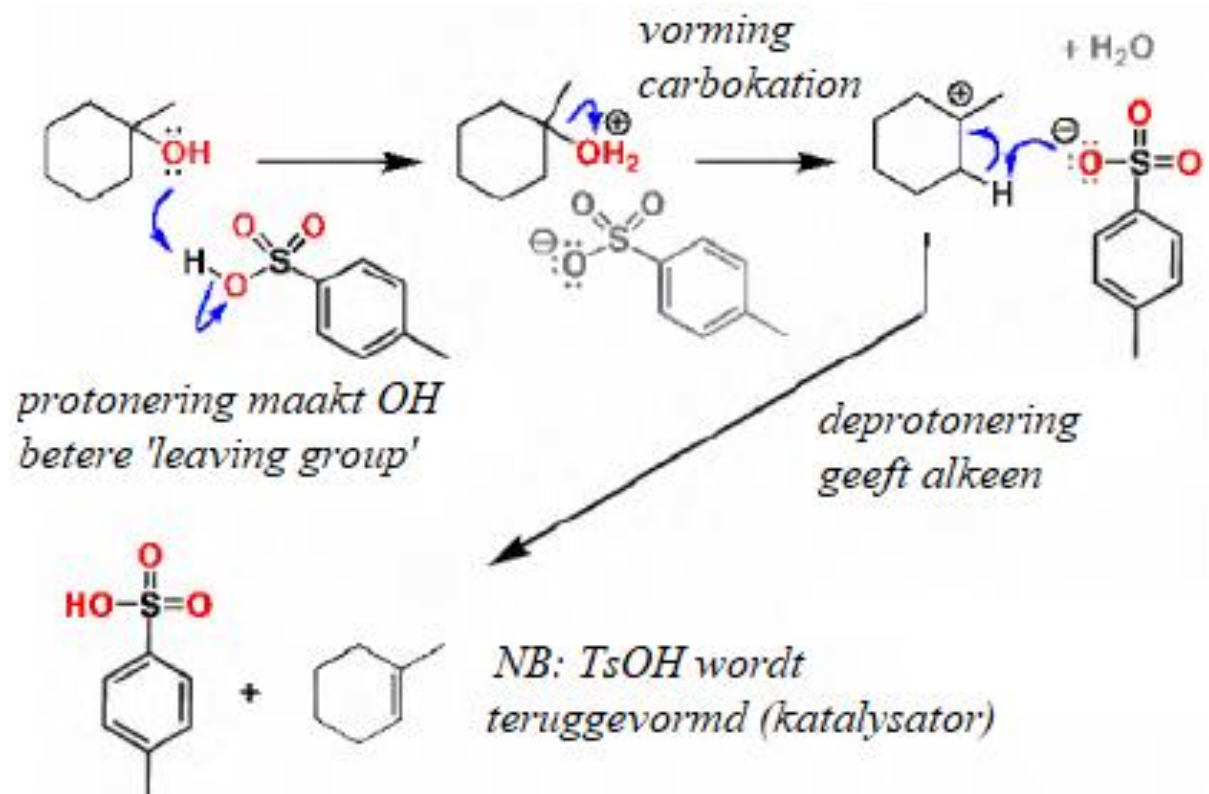


vergelijk: zwavelzuur (H_2SO_4)

voorbeeld 1: eliminatie – omzetting alcohol in alkeen



hoe: zuur-gekatalyseerde eliminatie van alcohol naar alkeen

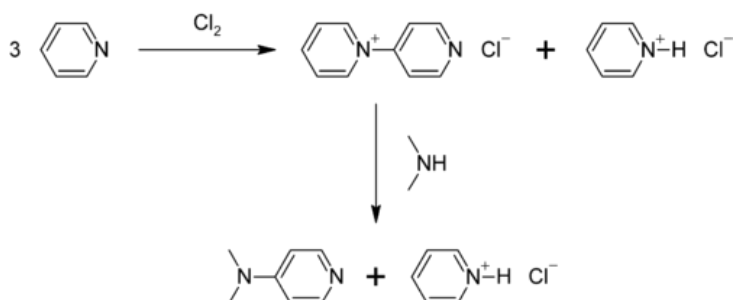


3.1. Overige reagentia

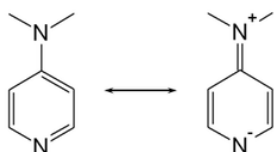
3.1.1. DMAP (4-dimethylaminopyridine)

is een organische verbinding met als brutoformule $C_7H_{10}N_2$. De verbinding wordt veelvuldig ingezet als nucleofiele katalysator bij tal van organische reacties. DMAP wordt hierbij gebruikt in aanwezigheid van andere organische basen, zoals triëthylamine, pyridine, imidazool, DABCO of DBU.

DMAP kan bereid worden uit pyridine via een tweestapsreactie. In een eerste stap wordt pyridine door chloor geoxideerd tot 4-pyridylpyridiniumchloride en pyridiniumchloride. Het 4-pyridylpyridiniumchloride reageert vervolgens met dimethylamine, waarbij behalve DMAP ook pyridiniumchloride wordt gevormd.



Door de aanwezigheid van een tertiaire aminefunctie in de parapositie ten opzichte van het stikstofatoom in de pyridinering bezit dit stikstofatoom een sterk basisch karakter (zie de resonantiestructuren):



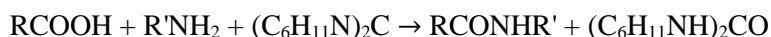
4-dimethylaminopyridine vindt uitgebreide toepassing in de organische synthese. Het wordt gebruikt bij onder andere estervormingen met zuuranhydriden (Steglichverestering), de Baylis-Hillmanreactie, hydrosilyleringen, trityleringen en de Staudingersynthese van β -lactamverbindingen.

3.1.2. DCC (DCCI, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)

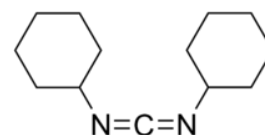
is een reactieve organische verbinding uit de groep van carbodiimiden.

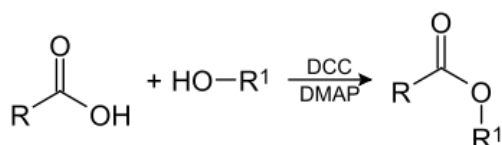
De standaardmethode voor de bereiding van carbodiimiden is door dehydrering van het corresponderende ureum of thioüream; in dit geval is dat dicyclohexylureum of dicyclohexylthioüream. De dehydrering van dicyclohexylureum (dat gemakkelijk te bereiden is uit dicyclohexylamine en ureum) gebeurt bij kamertemperatuur met 4-tolueensulfonylchloride in aanwezigheid van een base, zoals een pyridine.

DCC wordt in de organische synthese veel gebruikt voor reacties van carboxuren met amines of alcoholen. Het carbodiimide activeert een carboxzuur omdat één van de stikstofatomen geprotoneerd kan worden, waardoor op het centrale koolstofatoom van DCC een elektrofiel centrum ontstaat. Het ontstane carboxylaat kan hierop als nucleofiel aanvallen. Hierdoor ontstaat een betere leaving group. Het amine kan nu aanvallen op de carbonylgroep en dicyclohexylureum wordt (na intermoleculaire protontransfer) uitgestoten. Formeel fungeert DCC dus ook als dehydreringsreagens doordat het water opneemt dat bij de reactie vrijkomt:



De estervorming met DCC als koppelingsreagens staat bekend als de Steglichverestering. Ze vereist een katalytische hoeveelheid DMAP om omlegging te voorkomen:





Het reactiemechanisme is analoog aan dat van de amidevorming: de nucleofiele aanval vindt nu plaats door de alcohol.

Dergelijke reacties kunnen met DCC onder milde omstandigheden uitgevoerd worden, gewoonlijk reeds bij kamertemperatuur, en zijn geschikt voor labiele verbindingen die men met andere methodes niet kan gebruiken. Dat maakt DCC zeer geschikt voor de koppeling van aminozuren bij de stapsgewijze synthese van peptiden. De stof activeert een eerste aminozuur. De koppeling vindt plaats door een nucleofiele aanval door de aminogroep van het tweede aminozuur, waarbij opnieuw dicyclohexylureum vrijkomt.

3.1.3. Troc (2,2,2-trichloorethoxycarbonylchloride)

voorkeur IUPAC naam: 2,2,2-trichloorethylcarbonochloridaat

synoniem: 2,2,2-

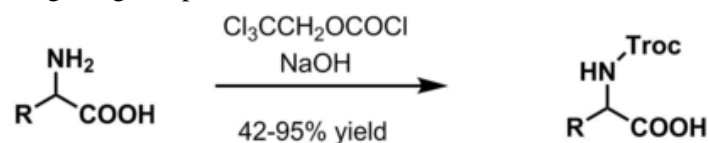
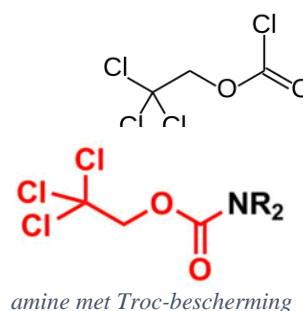
trichloorethoxycarbonylchloride/trichloorethylchloroformaat

Troc wordt gebruikt in organische synthese voor de introductie van de trichloorethylchloroformaat (Troc) beschermende groep voor aminen, thiolen en alcoholen. Het splitst gemakkelijker af dan andere carbamaten.

De Troc groep wordt gewoonlijk verwijderd via Zn-insertie in aanwezigheid van azijnzuur. Dit resulteert in eliminatie en decarboxylering.

De Troc-groep wordt voornamelijk gebruikt in de organische synthese als beschermende groep voor aminen.

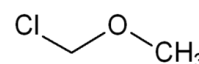
Meest gebruikte aminebescherming: Troc, pyridine of natriumhydroxide(aq) bij omgevingstemperatuur.



3.1.4. MOM-Cl, chloormethoxymethaan

is een organische chloorverbinding met als brutoformule C₂H₅ClO.

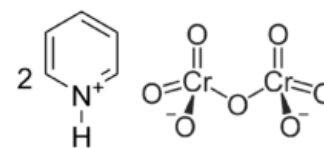
MOM-Cl wordt gebruikt als alkylaat, als reagens voor chloormethylering en als industrieel oplosmiddel om onder andere dodecylbenzylchloride, polymeren en ionenwisselaars te produceren.



3.1.5. PDC (pyridiniumdichromaat)

soms aangeduid als het Cornforthreagens, is een organische verbinding met als brutoformule C₁₀H₁₂N₂Cr₂O₇.

PDC kan bereid worden door reactie van chroom(IV)oxide met pyridine in een waterige oplossing.



PDC is een sterke oxidator en kan primaire en secundaire alcoholen oxideren tot respectievelijk aldehyden en ketonen. Omdat door aanwezigheid van het pyridiniumion de verbinding licht zuur is, kunnen primaire alcoholen soms verder worden geoxideerd tot carbonzuren. Allylische en benzyllische primaire alcoholen kunnen niet geoxideerd worden; daarvoor wordt geactiveerd mangaan(IV)oxide gebruikt.

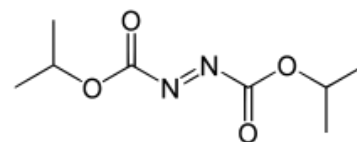
PDC bevat zeswaardig chroom en is daardoor waarschijnlijk carcinogeen. Daarom worden vaak alternatieve methoden gebruikt voor oxidatie:

oxidatie m.b.v. DMSO: de Swernoxidatie en de Pfitzner-Moffattoxidatie

oxidatie m.b.v. hypervalente joodverbindingen, zoals Dess-Martin-perjodinaan of jodosobenzeen.

3.1.6. DIAD (diisopropylazodicarboxylaat)

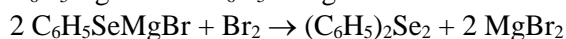
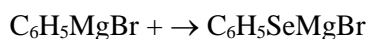
is de diisopropylester van azodicarbonzuur. Het wordt gebruikt als reagens bij de productie van veel organische verbindingen, bijvoorbeeld in de Mitsunobu-reactie waar het trifenylfosfine tot trifenylfosfine-oxide oxideert. Het wordt ook gebruikt voor het genereren van Baylis-Hillman-adducten met acrylaten. Het kan ook dienen voor selectieve deblokkering van *N*-benzylalcoholgroepen in aanwezigheid van andere beschermende groepen. Soms heeft diethylazodicarboxylaat (DEAD) de voorkeur want het is meer sterisch gehinderd, en er is dus minder kans op vorming van hydrazide-bijproducten.



3.1.7. DPDSe (difenyldiselenide)

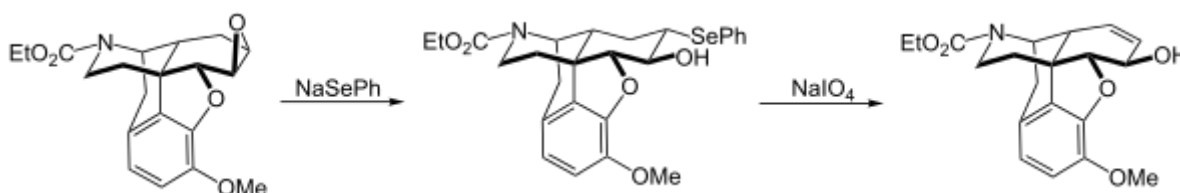
is een organoselenenverbinding met als brutoformule $C_{12}H_{10}Se_2$. De formule wordt vaak afgekort tot Ph_2Se_2 . Deze oranje vaste stof is het eerste oxidatieproduct van benzeenselenol. In de organische synthese wordt de stof gebruikt als bron voor de fenylselenide-eenheid. De centrale Se-Se-binding heeft een lengte van 229 pm.

Difenyldiselenide wordt bereid in een tweestapssynthese via oxidatie van het benzeenselenolaat, dat zelf bereid wordt uit fenylmagnesiumbromide:

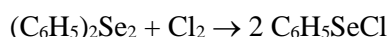


De reductie met natrium levert natriumfenylselenolaat:

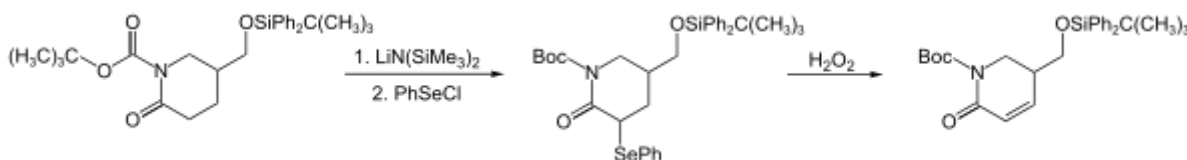
$(C_6H_5)_2Se_2 + 2 Na \rightarrow 2 C_6H_5SeNa$ Natriumfenylselenolaat is een goed bruikbaar nucleofiel: het elektropositieve natrium genereert een negatieve lading op seleen. De fenylselenylgroep kan via een nucleofiele substitutie van alkylhalogeniden, alkylsulfonaten, (mesylaten of tosylaten) of epoxiden in een organische verbinding gebracht worden. Onderstaand voorbeeld is ontleend aan de synthese van morfine.



De reactie met chloor levert fenylselenylchloride, een elektrofiel:

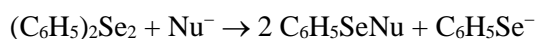


Door reactie met een nucleofiel kan de fenylselenylgroep in een organische verbinding worden geïntroduceerd. Als nucleofielen kunnen enolaten, enolsilylethers, grignardreagentia, organolithiumverbindingen, alkenen en amines optreden. In het voorbeeld hieronder, de eerste stappen in de synthese van strychnofoline, wordt een fenylselenylgroep geïntroduceerd via het enolaat van een lactam:



Deze methode is een belangrijk stuk organisch-synthetisch gereedschap voor de omzetting van carbonylverbindingen naar hun α,β -onverzadigde analoga.

Met krachtige nucleofielen kan difenyldiselenide zelf als elektrofiel optreden, het nucleofiel is dan een grignard- of organolithiumreagens of het enolaat van een ester. Enolaten van ketonen reageren niet. Meestal wordt de voorkeur gegeven aan fenylselenylchloride, omdat bij de reactie met difenyldiselenide de helft van het selenidereagens als leaving group optreedt, en dus eigenlijk verspild wordt:



N-fenylselenoftaalimide (N-PSP) kan gebruikt worden als fenylselenylchloride een te sterk elektrofiel is en anderzijds difenyldiselenide niet reactief genoeg of te duur is.

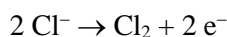
3.1.8. NaOCl (natriumhypochloriet)

is het natriumzout van waterstofhypochloriet, met als brutoformule NaClO. De zuivere stof is een groen-gele vaste stof met een onaangename geur, maar meestal wordt het als oplossing in water gebruikt (bleekloog).

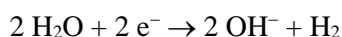
Natriumhypochloriet wordt bereid als pentahydraat door chloorgas door een oplossing van natriumhydroxide te leiden:



Een alternatieve methode is de elektrolyse van natriumchloride in water. Aan de anode wordt chloorgas gevormd door oxidatie van chloride-ionen:



Aan de kathode wordt water gereduceerd:

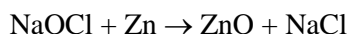


Wanneer het gevormde chloorgas in contact komt met de hydroxide-ionen, wordt hypochloriet gevormd:

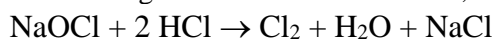


Watervrij natriumhypochloriet is zeer explosief. Het kan bereid worden door vriesdrogen van het pentahydraat met geconcentreerd zwavelzuur.

Natriumhypochloriet is een sterke oxidator, die onedele metalen (zoals zink) kan omzetten in hun oxiden:



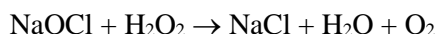
De stof reageert met waterstofchloride, waardoor het toxische chloorgas gevormd wordt:



Natriumhypochloriet is vrij onstabiel en ontleedt door verhitting tot natriumchloraat en natriumchloride:



De reactie met waterstofperoxide levert zuurstofgas:



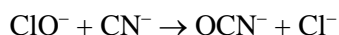
Natriumhypochloriet wordt gebruikt voor oxidaties, zoals de oxidatie van alcoholen tot ketonen. In zwembaden wordt natriumhypochloriet gebruikt om het zwembadwater te chloreren. Als alternatief wordt ook wel het stabielere trichloorisocyanuurzuur gebruikt.

Daarnaast is natriumhypochloriet in de vorm van een 5% oplossing in water (bleekwater) ook een veelgebruikt ontsmettingsmiddel voor sanitair.


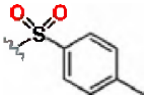

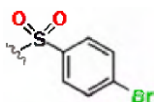
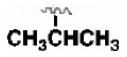



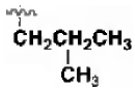

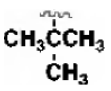



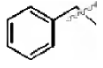

In de tandheelkunde wordt een 2% oplossing gebruikt om reiniging en desinfectie te verkrijgen van het wortelkanaal tijdens endodontologische behandelingen (wortelkanaalbehandeling).

Verder wordt het ook in zuiver grondwater toegevoegd om het te zuiveren tot drinkwater.

Natriumhypochloriet kan giftige cyaniden oxideren tot de overeenkomstige cyanaten. Zodoende kan het gebruikt worden om oplossingen van cyaniden onschadelijk te maken:



3.2. Afkortingen en termen

| | | | | | |
|---|---|-------------------|-----|---|--|
| Me | -CH ₃ | <i>methyl</i> | Ac |  | <i>acetyl</i> |
| Et | -CH ₂ CH ₃ | <i>ethyl</i> | Ts |  | <i>p-tolueensulfonyl (tosyl)</i> |
| Pr | -CH ₂ CH ₂ CH ₃ | <i>propyl</i> | Ms |  | <i>methaansulfonyl (mesyl)</i> |
| Bu | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ | <i>butyl</i> | Bs |  | <i>p-broombenzeensulfonyl (brosyl)</i> |
| <i>i</i> -Pr |  | <i>isopropyl</i> | |  | <i>allyl</i> |
| <i>s</i> -Bu |  | <i>sec-butyl</i> | |  | <i>vinyl</i> |
| <i>i</i> -Bu |  | <i>isobutyl</i> | |  | <i>propargyl</i> |
| <i>t</i> -Bu |  | <i>tert-butyl</i> | Piv |  | <i>pivaolyl</i> |
| Ph (C ₆ H ₅ -) |  | <i>fenyl</i> | |  | <i>acyl</i> |
| Bn (C ₆ H ₅ CH ₂ -) |  | <i>benzyl</i> | |  | <i>carbonyl</i> |
| 1° | primair | | EDG | elektronendonerende groep | |
| 2° | secundair | | EWG | elektronenzuigende (withdraw) groep | |
| 3° | tertiair | | LG | vertrekkende (leaving) groep | |
| 4° | quaternair | | R | elke C-substituent | |
| <i>N</i> - | gebonden aan N | | Ar | aromatische substituent | |
| Nu | nucleofiel | | | | |
| B | base | | | | |

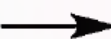
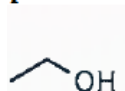
3.3. Karakteristieke groepen

| | | | | |
|--------------|---------------------|------------------|--|--|
| | | | | $\text{R}-\ddot{\text{F}}:$ $\text{R}-\ddot{\text{Cl}}:$ $\text{R}-\ddot{\text{Br}}:$ $\text{R}-\ddot{\text{I}}:$ |
| alkaan | alkeen | alkyn | benzeen- (fenyl) | alkylhalide |
| | | | | |
| alcohol | ether | hemiacetaal | acetaal | epoxide |
| | | | | |
| aldehyde | keton | ester | carbonzuur | amide |
| | | | $\text{R}-\text{N}(\text{H},\text{R})_2$ | |
| zuurchloride | anhydride | enol | amine | imine |
| | | | $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}:$ | |
| enamine | oxim | hydrazon | nitril | cyaanhydrin |
| | | | | |
| nitro | sulfide (thioether) | thiol | disulfide | sulfoxide |
| | | | | |
| sulfon | sulfonzuur | sulfonylchloride | sulfonaatester | |

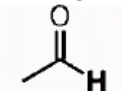
3.4. Oxidatoren

omzetting

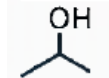
primaire alcohol



aldehyde



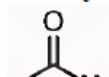
secundaire alcohol



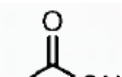
keton



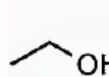
aldehyde



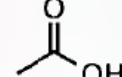
carbonzuur



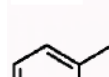
alcohol



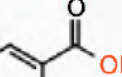
carbonzuur



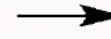
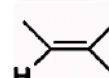
areen



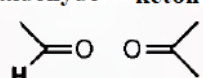
carbonzuur



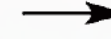
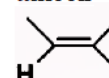
alkeen



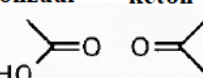
aldehyde **keton**



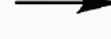
alkeen



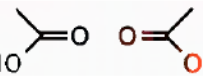
carbonzuur **keton**



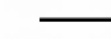
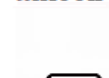
alkyn



carbonzuur



alkeen



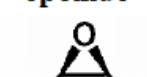
buurdiol



alkeen



epoxide



diol



aldehyde



keton



ester



reagens

PCC

CrO₃/pyridine

Dess-Martin perjodinaan

PCC

CrO₃/pyridine

H₂CrO₄ (zelfde als: K₂/Na₂Cr₂O₇/H₂SO₄ of CrO₃/H⁺)

KMnO₄

Dess-Martin perjodinaan

H₂CrO₄ (zie boven)

KMnO₄

H₂O₂

KMnO₄

H₂CrO₄ (zie boven)

KMnO₄

O₃, dan Zn

O₃, dan CH₃SCH₃ (DMS)

O₃, dan H₂O₂

KMnO₄, warmte, H₃O⁺

O₃, dan H₂SO₄

KMnO₄, warmte, H₃O⁺

OsO₄

KMnO₄, HO⁻

mCPBA

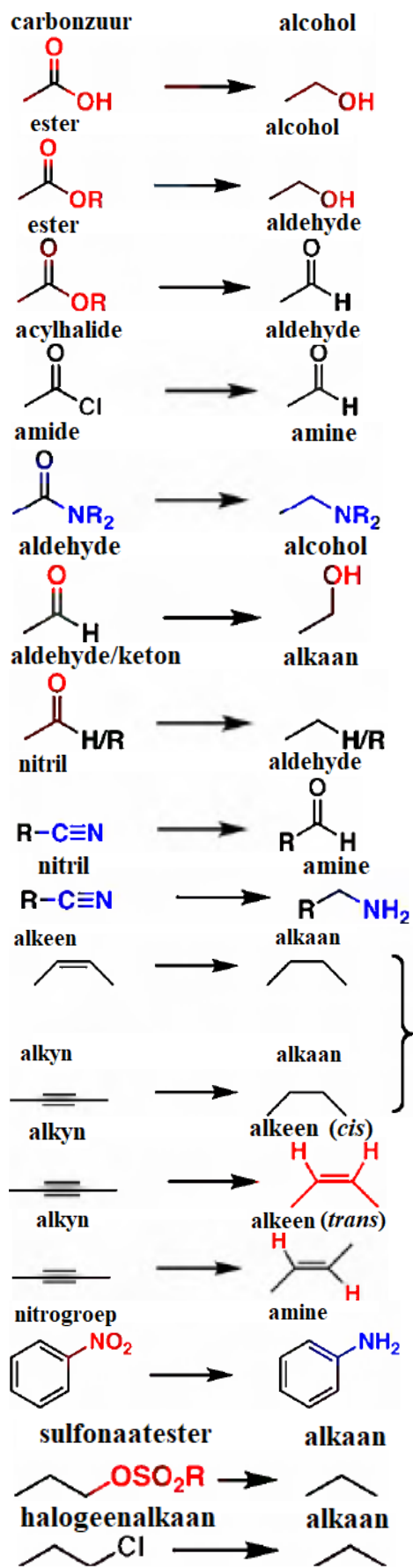
NaIO₄

Pb(OAc)₄

HIO₄

mCPBA

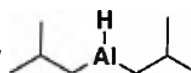
3.5. Reductoren



LiAlH₄

LiAlH₄

DIBAL



LiAlH[OC(CH₃)₃]

LiAlH₄

LiAlH₄

DIBAL

NaBH₄

NH₂NH₂/HO⁻ (Wolff-Kishner)

Zn/Hg + HCl (Clemmenson)

DIBAL, dan H₂O

LiAlH₄

Pt/C

Pd/C + H₂

Ni

Ru

Lindlar's katalysator

Ni₂B

Na/NH₃

Zn/HCl

Sn/HCl

Fe/HCl

Pd/H₂

LiAlH₄

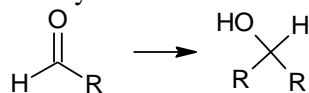
LiAlH₄

Mg, dan H⁺

Li, dan H⁺

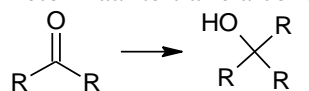
3.6. Organometaalreagentia

aldehyde naar secundaire alcohol



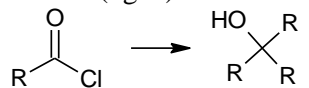
R-MgX (Grignardreagentia)
R-Li (organolithiumreagentia)

keton naar tertiaire alcohol



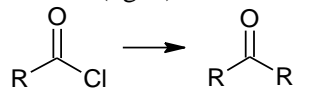
R-MgX
R-Li

zuurhal(ogen)ide naar tertiaire alcohol



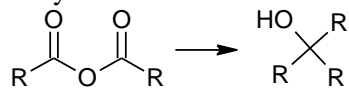
R-MgX
R-Li

zuurhal(ogen)ide naar keton



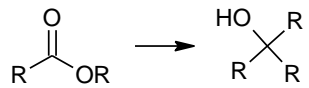
R₂CuLi (organocupraatreagentia)

anhydride naar tertiaire alcohol



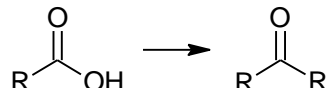
R-MgX
R-Li

ester naar tertiaire alcohol



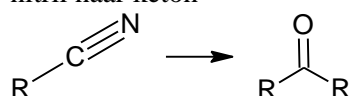
R-MgX
R-Li

carbonzuur naar keton



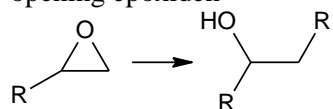
R-Li

nitril naar keton



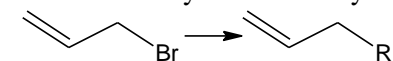
R-MgX
R-Li

opening epoxiden



R-MgX
R-Li

reactie met alkylhalide of tosylaat



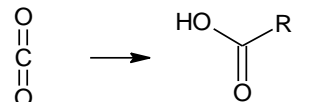
R₂CuLi

geconjugeerde additie (1,4-additie)



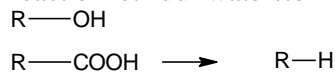
R₂CuLi

additie aan CO₂ levert carbonzuur



R-MgX
R-Li

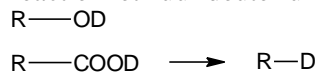
reactie met zuur waterstof levert R-H



R-MgX
R-Li
R₂CuLi

H-X










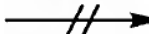
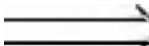
reactie met zuur deuterium levert R-D



R-MgX
R-Li
R₂CuLi

D-X

3.7. Pijlen

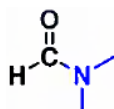
| | | |
|--------------------|---|---|
| reactiepijl |  | dit gaat naar dat |
| evenwichtspijl |  | reactie verloopt reversibel tussen producten en reactanten |
| |  | reactie verloopt reversibel, maar ten gunste van producten |
| |  | reactie verloopt reversibel, maar ten gunste van reactanten |
| resonantiepijl |  | deze twee deeltjes zijn resonantie- (mesomere) structuren |
| kromme pijl |  | neem een elektronenpaar mee van hier naar daar |
| vishaak |  | neem een elektron mee van hier naar daar |
| onderbroken pijl |  | dit willen we doen, maar hebben het niet gedaan |
| gebroken pijl |  | dit verloopt niet |
| |  | |
| terugsynthese pijl |  | maak dit van dat |

3.8. Oplosmiddelen

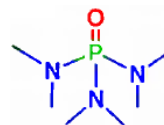
polair aprotisch; gewoonlijk gebruikt voor S_N2-reacties



DMSO (dimethylsulfoxide)



DMF (*N,N*-
dimethylformamide)



HMPA
(hexamethylfosforamide)



acetonitril



aceton

gechloreerde oplosmiddelen; gewoonlijk gebruikt voor vrije-radicaalreacties, halogeneringen



tetrachloormethaan



trichloormethaan



dichloormethaan

ethers; gewoonlijk gebruikt voor Grignardreacties, organolithiumreacties



THF
(tetrahydrofuraan)



ether
diethylether



DME
dimethoxyethaan

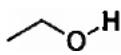
polair protisch; gewoonlijk gebruikt voor S_N1- en E1-reacties, reacties met zuren en basen



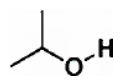
H₂O
water



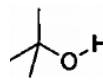
MeOH
methanol



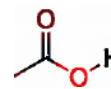
EtOH
ethanol



-PrOH
isopropanol



t-BuOH
t-butanol

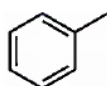


AcOH
azijnzuur

koolwaterstoffen



benzeen



tolueen
(methylbenzeen)



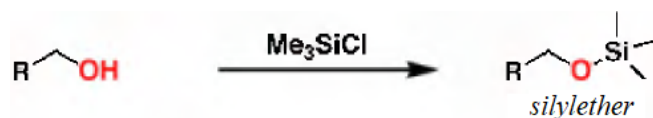
n-hexaan



pentaan

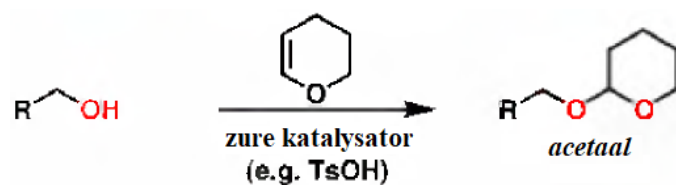
3.9. Beschermende groepen

bescherming alcoholen

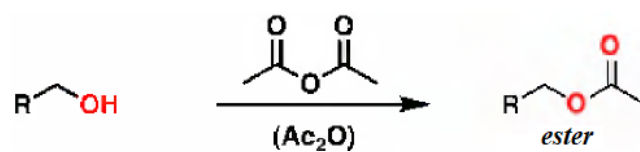


deprotectie

TBAF of verdund zuur

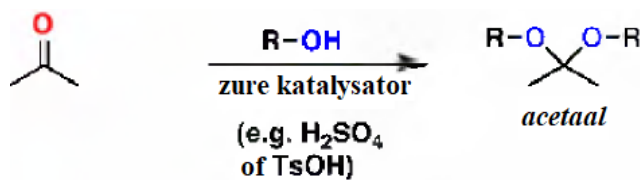


verdund zuur

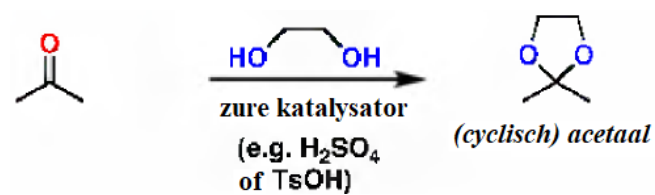


verdund zuur of base

bescherming aldehyden en ketonen



verdund zuur



verdund zuur