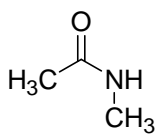
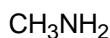
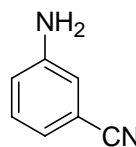
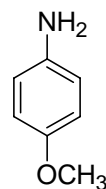
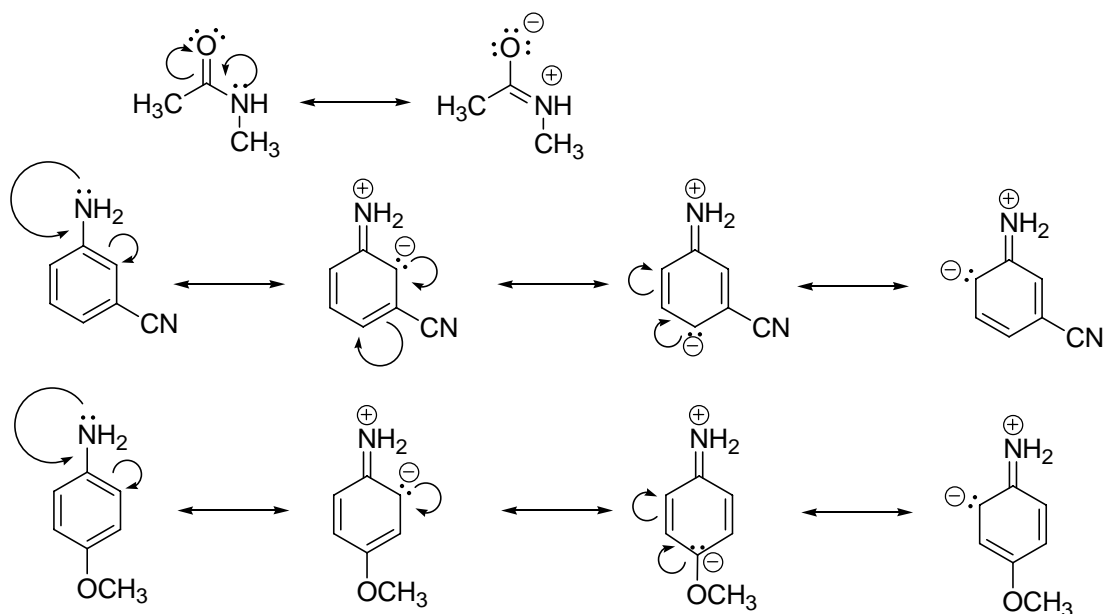


1) Rangschik onderstaande verbindingen volgens afnemende basiciteit. Motiveer en geef duidelijk aan welke effecten een rol spelen. Illustreer met resonantievormen indien relevant.

**A****B****C****D**

Antwoord : $B > D > C > A$

B is meer basisch dan al de rest want het NH_2 -stikstofatoom is sp^3 -gehybridiseerd, terwijl de overige NH_2 -stikstofatomen sp^2 -gehybridiseerd zijn. Het vrij elektronenpaar van het stikstofatoom is bij B dus verder van de kern gelegen en dus meer beschikbaar om een proton aan vast te hechten. De sp^2 -hybridisatie van de stikstofatomen in A, C en D blijkt uit onderstaande resonantievormen (bij de benzeenderivaten is het uitschrijven van één resonantievorm voldoende) :

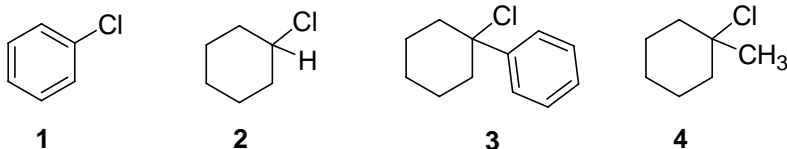


Hoe meer het vrij elektronenpaar van het stikstofatoom gedelokaliseerd wordt, hoe minder het beschikbaar is om er een proton aan vast te hechten en dus hoe kleiner de basiciteit. De benzeenkern die een nitrilfunctie draagt (= mesomeer zuigende groep) is beter in staat het vrij elektronenpaar van het amine te delocaliseren. De benzeenkern die een methoxygroep draagt (= mesomeer gevende groep) is minder goed in staat het elektronenpaar van het amine te delocaliseren. D is dus meer basisch dan C.

Bij A staat een carbonylgroep (= mesomeer zuigende groep) rechtstreeks ingeplant op het stikstofatoom. De delocalisatie van het vrij elektronenpaar is hierbij zeer efficiënt want de negatieve lading komt op het meer elektronegatieve zuurstofatoom terecht. Bovendien hoeft de aromaticiteit bij resonantie niet verbroken te worden zoals bij C en D. A is dus het minst basisch.

Merk op dat een zeer analoge reeks besproken werd in de cursus op pagina 24.

2) Rangschik onderstaande verbindingen volgens afnemende reactiviteit in een S_N1 -reactie. Motiveer en geef duidelijk aan welke effecten een rol spelen. Illustreer met resonantievormen indien relevant.

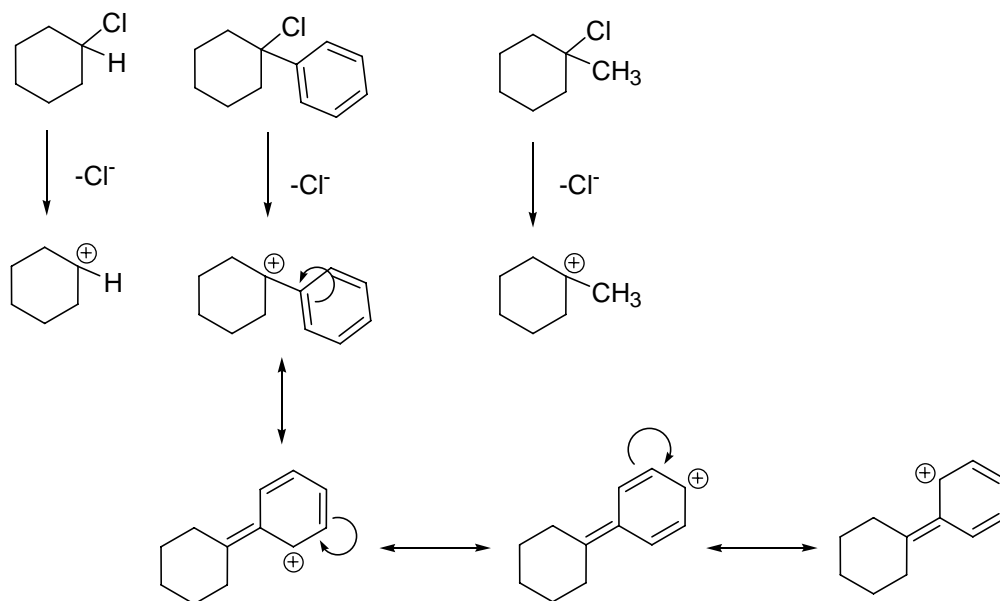


Antwoord : $3 > 4 > 2 > 1$

Bij 1 is de uittredende groep ($-Cl$) ingeplant op een sp^2 -gehybridiseerd koolstofatoom. Deze verbinding zal dus geen S_N1 ondergaan (zie pagina 66 en 68 onderaan van de cursus).

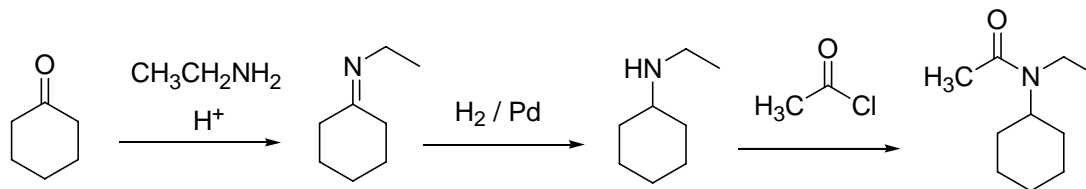
Een S_N1 -reactie gebeurt in twee stappen. In de eerste stap wordt de uittredende groep afgesplitst waardoor een carbokation ontstaat. Dit is een energetisch ongunstig proces, m. a. w. deze stap verloopt moeilijk en is dus snelheidsbepalend.

Hoe beter het carbokation gestabiliseerd is, hoe gemakkelijker het zal gevormd worden. Bij 2, 3 en 4 wordt het carbokation gestabiliseerd door het inductief en hyperconjugatief elektronengevend effect (van de cyclohexaanring (die als twee alkylsubstituenten kan beschouwd worden)). Bij 4 is er in vergelijking met 2 een extra methylgroep aanwezig die eveneens fungeert als inductief en hyperconjugatief elektronengevende groep. 4 is dus meer reactief dan 2. Bij 3 ten slotte kan het carbokation mesomeer gestabiliseerd worden door delocalisatie in de benzeenkernel. Dit carbokation is dus veruit het best gestabiliseerd en bijgevolg is verbinding 3 het meest reactief.

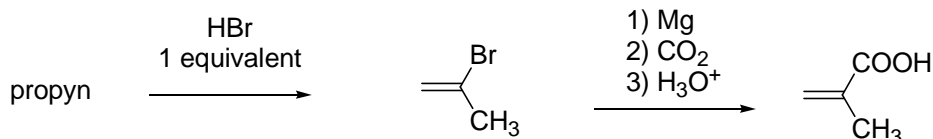


3) Vul de volgende reactiesequenties aan (met het vereiste reagens/reagentia - of sequentie van reagentia - of met het gepaste reactieproduct of intermediair) :

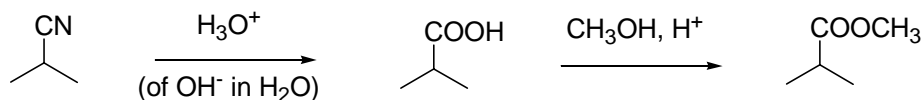
a)



b)

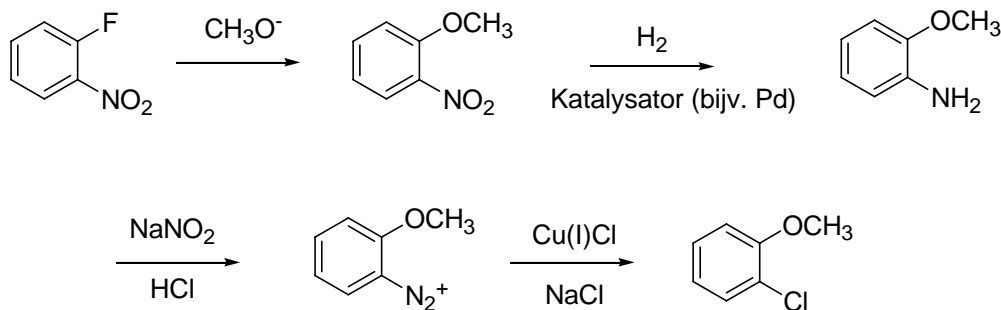


c)



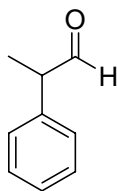
4) Stel een synthesesmethode voor om onderstaande verbindingen te bereiden. Het aangegeven uitgangsreagens moet gebruikt worden. Andere reagentia zijn vrij te kiezen.

a)

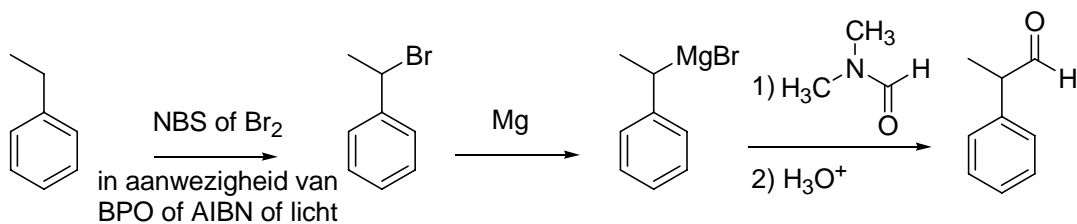


De nucleofiele aromatische substitutie van F door CH_3O^- moet als eerste gebeuren omdat de aanwezigheid van de sterk mesomeer zuigende nitrogroep hiervoor noodzakelijk is (zie pagina 69 van de cursus).

b)



uit ethylbenzeen

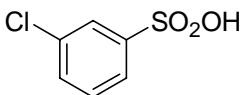


Zie pagina 77 – 80 van de cursus

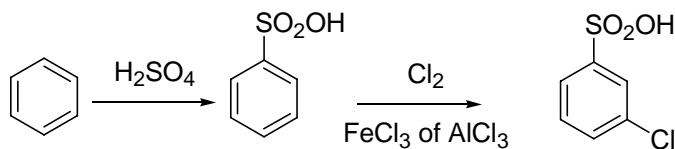
Zie pagina 51

Een alternatief om van het (1-broomethyl)benzeen het gevraagde aldehyde te bereiden is het broomatoom te substitueren met CN^- en daarna het gevormde nitril te behandelen met DIBAH gevolgd door hydrolyse met H_3O^+ (zie pagina 49 van de cursus).

c)



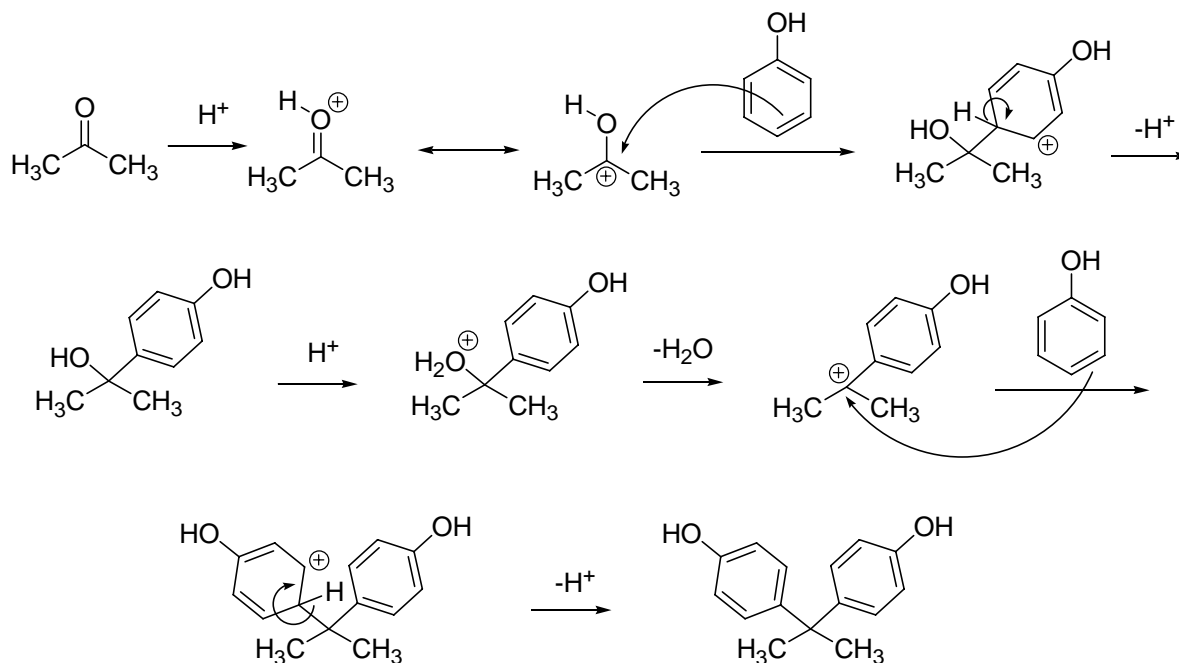
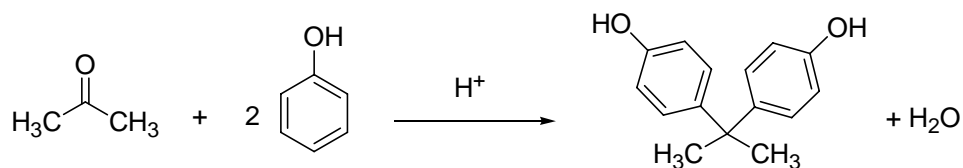
uit benzeen



Volgorde van introduceren van de substituenten is hier cruciaal !

Cl als eerste introduceren leidt (voornamelijk) tot p-chloorbenzeensulfonzuur.

5) Geef het mechanisme (structuur van alle intermediären uitschrijven !) van onderstaande reactie. Benoem dit mechanisme zo precies mogelijk.



Deze reactie kan gekarakteriseerd worden als een elektrofile aromatische substitutie op fenol.

Dit mechanisme werd aan het bord uitgewerkt bij de bespreking van de vorming van bakeliet uit formaldehyde en fenol (pagina 61 onderaan – 62).