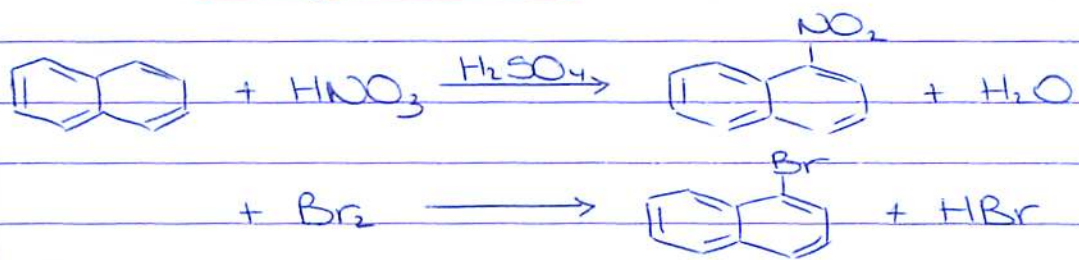
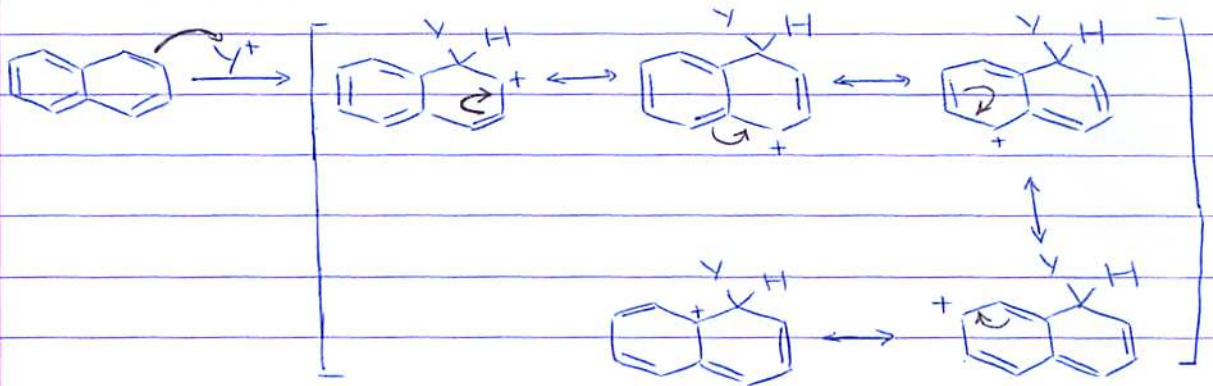


Nafthalen

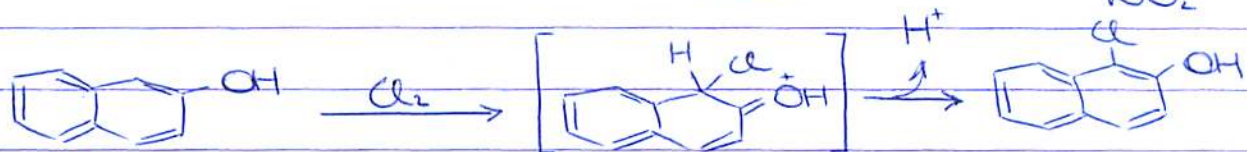
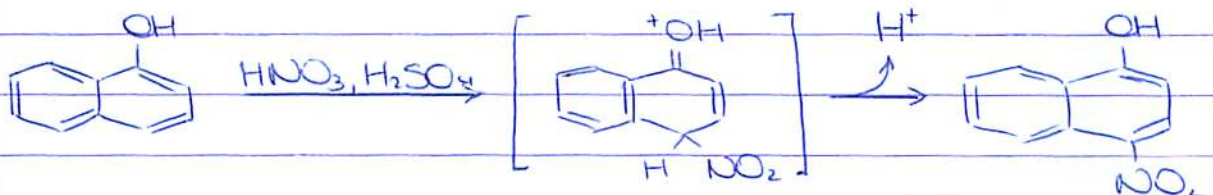
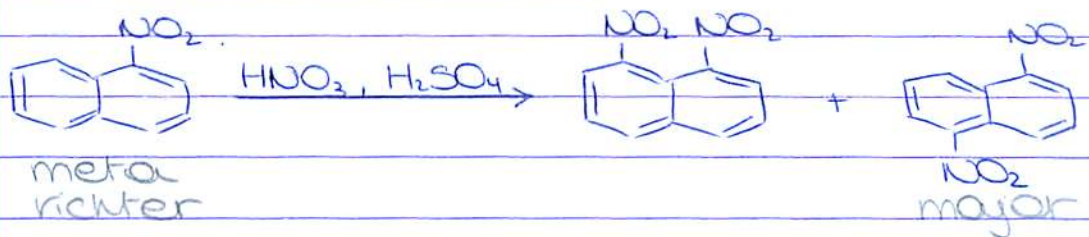


opmerking: α -selectiviteit

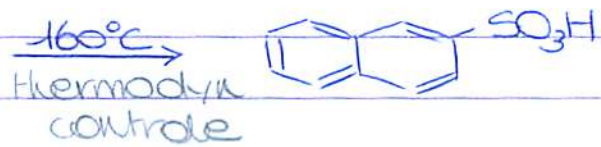


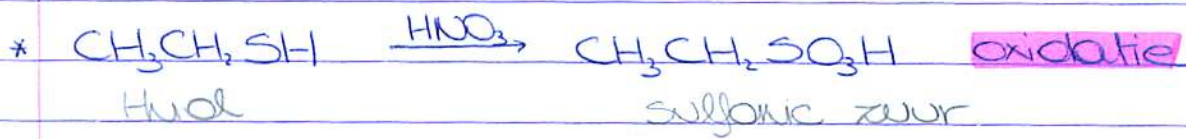
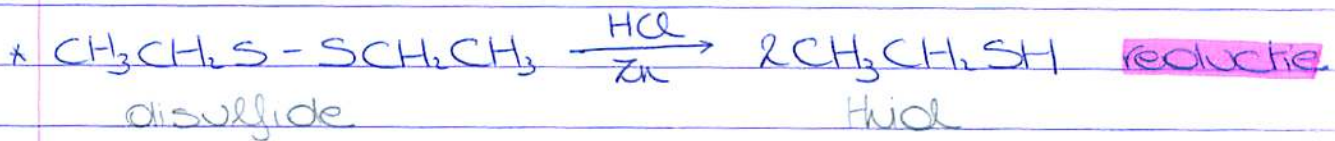
→ 2 op 5 vormen bevat nog een aromaat

Monogesubstitueerd



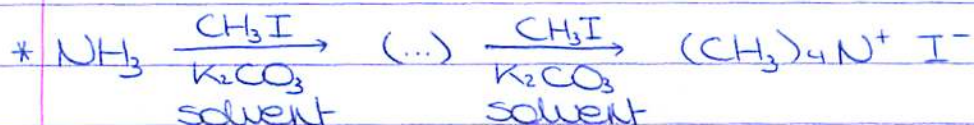
Sulfonierung





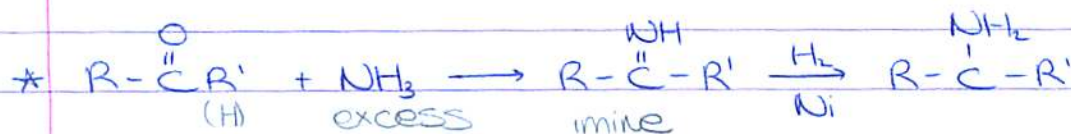
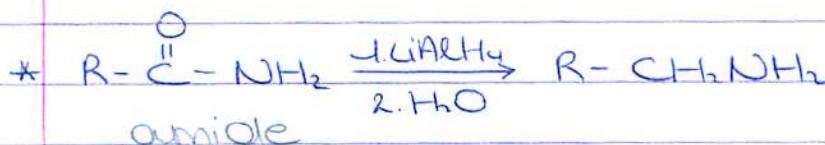
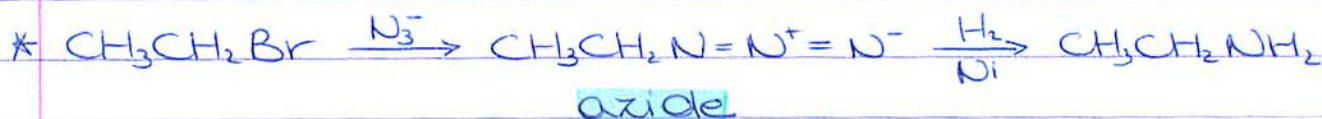
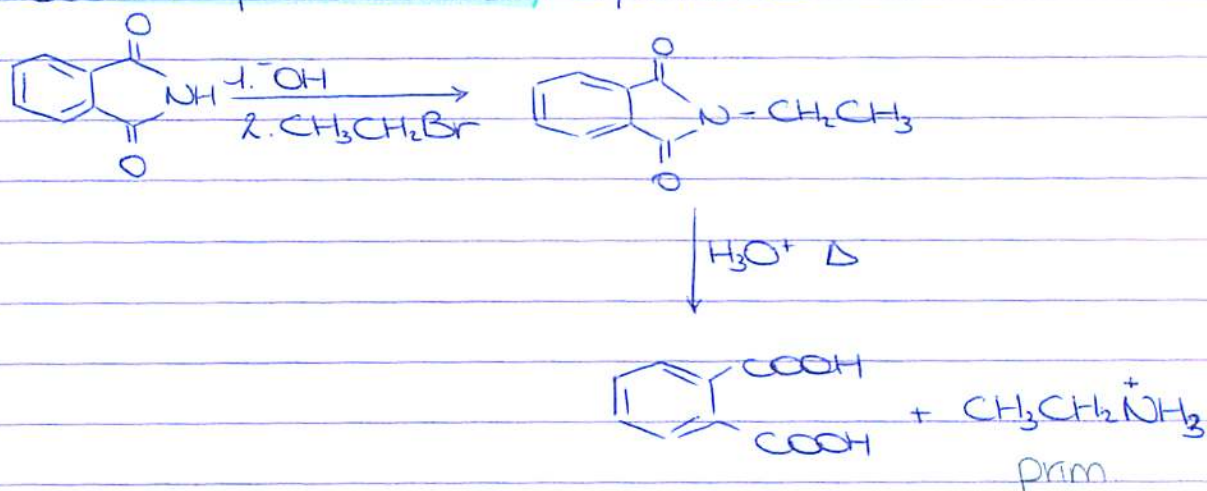
Aminen

Synthese

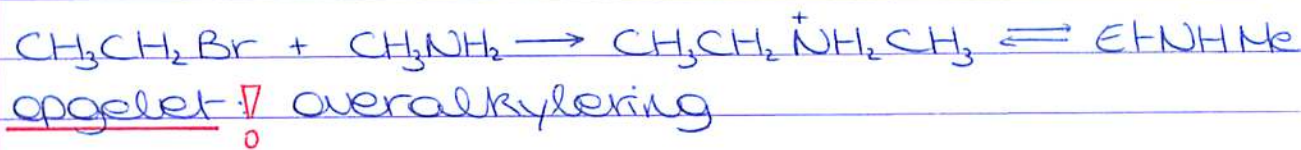


\Rightarrow overalkylierung

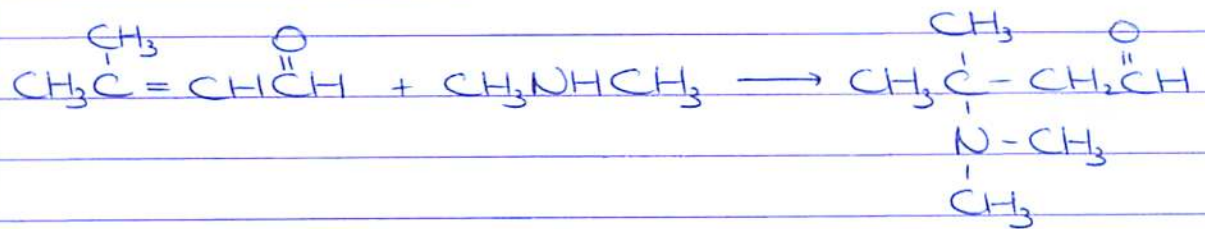
* Gabriel phthalimide synthese

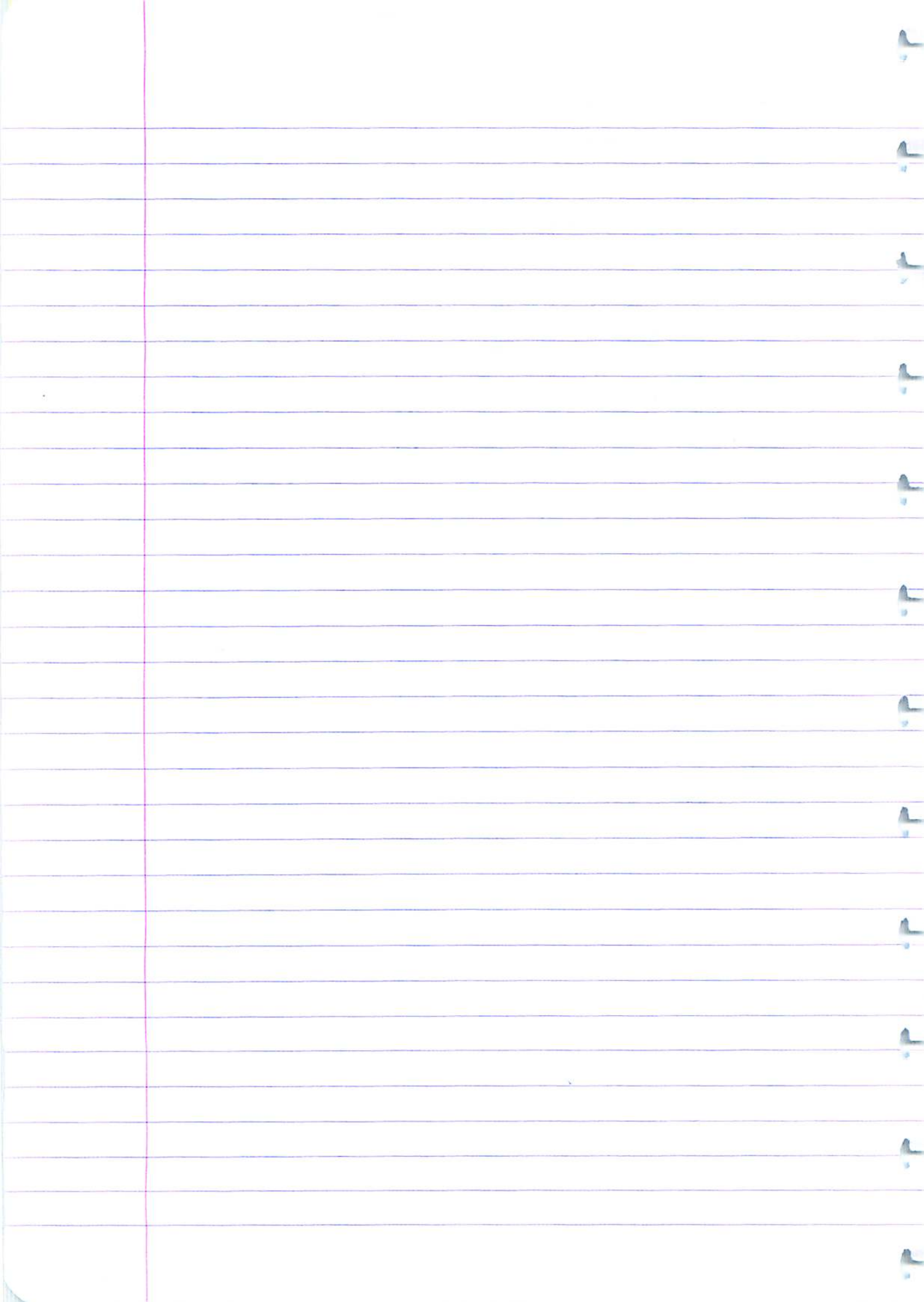


Alkylering



Michael additie





Kol v. solvent in $S_N1 \leftrightarrow S_N2$ competitie

Dielektriciteitste v. solvent

= hoe goed tegengestelde lading v. elkaar geïsoleerd kunnen worden door het solvent
→ hoog bij polaire solvents

Protisch solvent bevat H-atoom gebonden aan O of N.

→ H-brug donor

Aprotisch solvent bevat geen H-atoom.

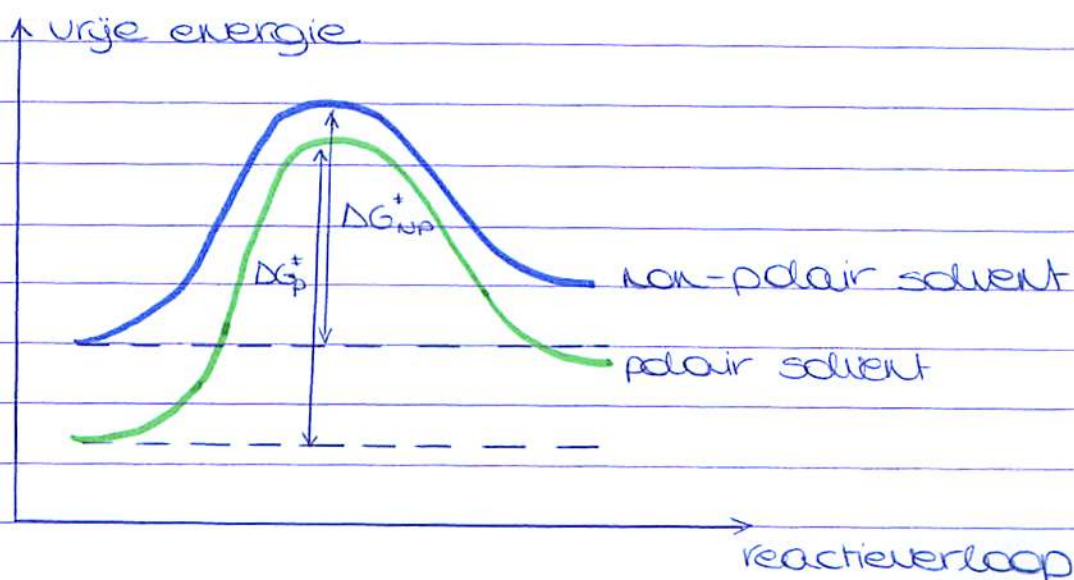
→ wanneer solvent een sterk dipool bezit
= dipolair aprotisch solvent

① Effect op snelheid → snelheidsbep. stap.

Als lading reagentia groter is als lading vd transitietoestand dan zal een polair solvent de reagentia meer stabiliseren als TS.

→ snelheid is afh. v. $\Delta G^\ddagger = G_R - G_{TS}$ en deze zal stijgen met toenemende polariteit

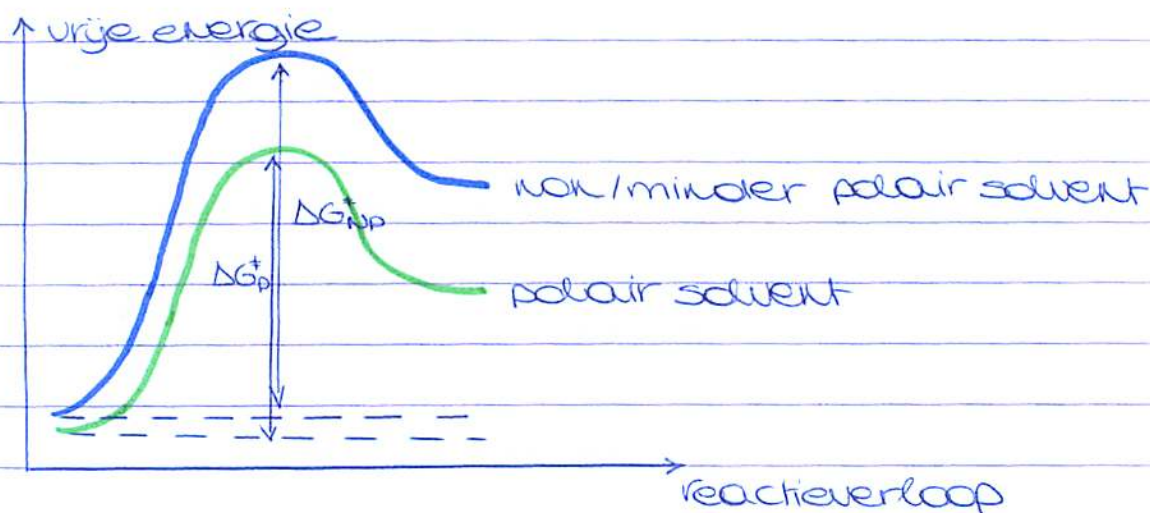
→ afname reactiesnelheid.



Als lading reagentia < lading TS dan zal polair solvent TS meer stabiliseren.

→ afname ΔG^\ddagger

→ toename reactiesnelheid.

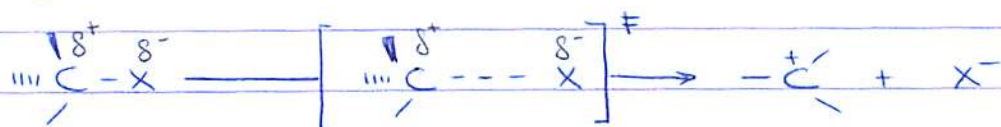


⑧ SN1

snelheid = k [alkyl halide]

met het alkyl halide als vrij neutrale molecule met een licht dipool moment.

De snelheidsbepalende stap is het breken van C-X binding. Er ontstaat een TS die sterker geladen is als de reagentia.



Dus toevoegen van polair solvent zal TS meer stabiliseren.

→ afname ΔG^\ddagger

→ toename reactiesnelheid.

⑨ SN2

snelheid = k [alkyl halide] [Nu]

* Negatief geladen Nu



Polar solvent zal Nu^- meer stabiliseren als TS (hier is negatieve lading verspreid over 2 atomen.)

→ ΔG^\ddagger stijgt

→ reactiesnelheid daalt

* Neutraal geladen Nu



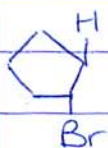
Polar solvent zal TS meer stabiliseren.

→ afname ΔG^\ddagger

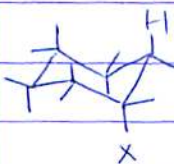
→ stijgen reactiesnelheid.

Eliminatie vanuit cyclische moleculen

① E2



→ moeten trans staan om anti-periplanaire geometrie te verkrijgen. (= aan versch. zijden)

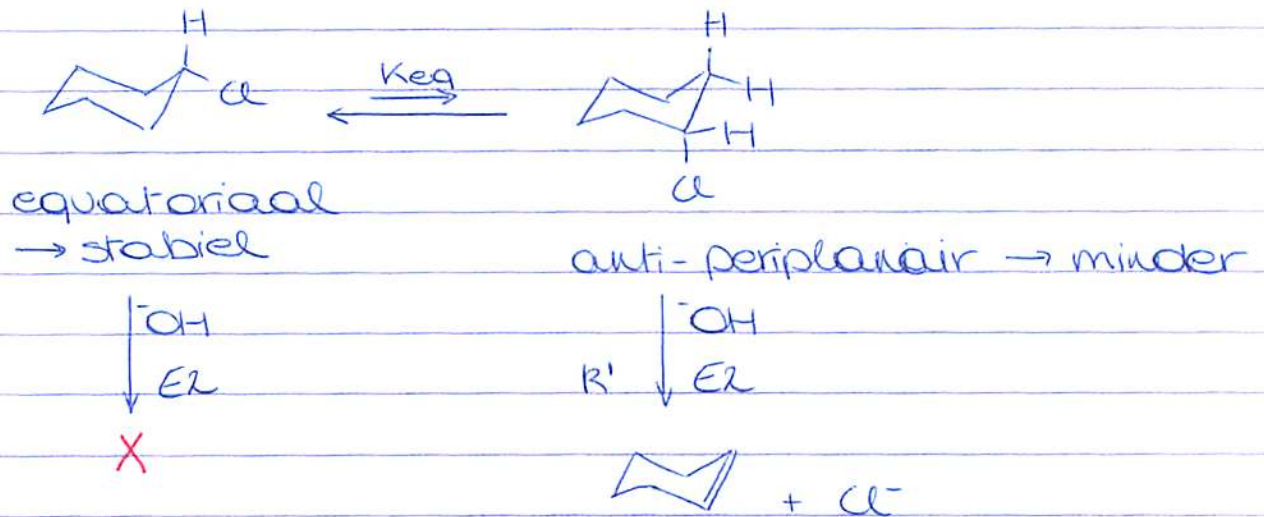


→ axiaal om periplanaire geometrie (= in 1 vlak) te verkrijgen.

vb. chlorocyclohexaan:

meest stabiele structuur kan geen E2 ondergaan want Cl staat dan equatoriaal

Dit conformeer bepaalt de reactiesnelheid
afh. v. zijn stabiliteit.



→ snelheidscte = $K'K_{eq}$

→ reactie gaat sneller als K_{eq} groot is

$K_{eq} = \frac{[\text{minder stabiel conformeer}]}{[\text{stabiel conformeer}]} \rightarrow \text{klein}$
[stabiel conformeer] → groot

↕

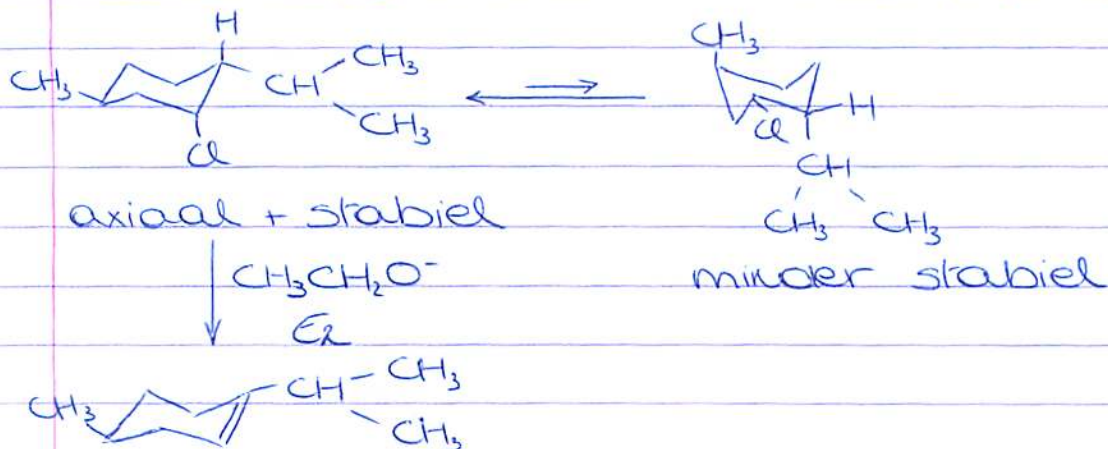
$K_{eq} = \frac{[\text{stabiel conformeer}]}{[\text{minder stabiel conformeer}]} \rightarrow \text{groot}$

[minder stabiel conformeer] → klein

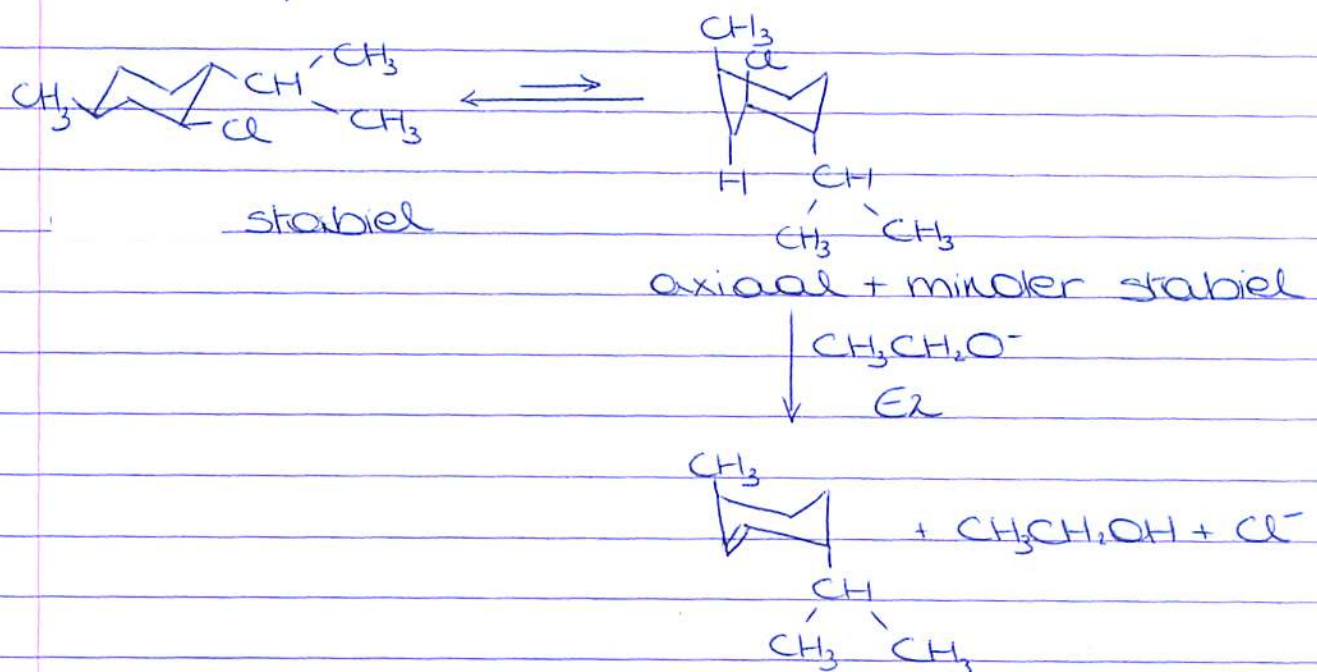
(voor reactie waarbij stabiel conformeer
E2 ondergaat)

vb. neomenthyl chloride

→ ondergaat E2 100x sneller als menthyl
chloride want vanuit meest stabiel conformeer

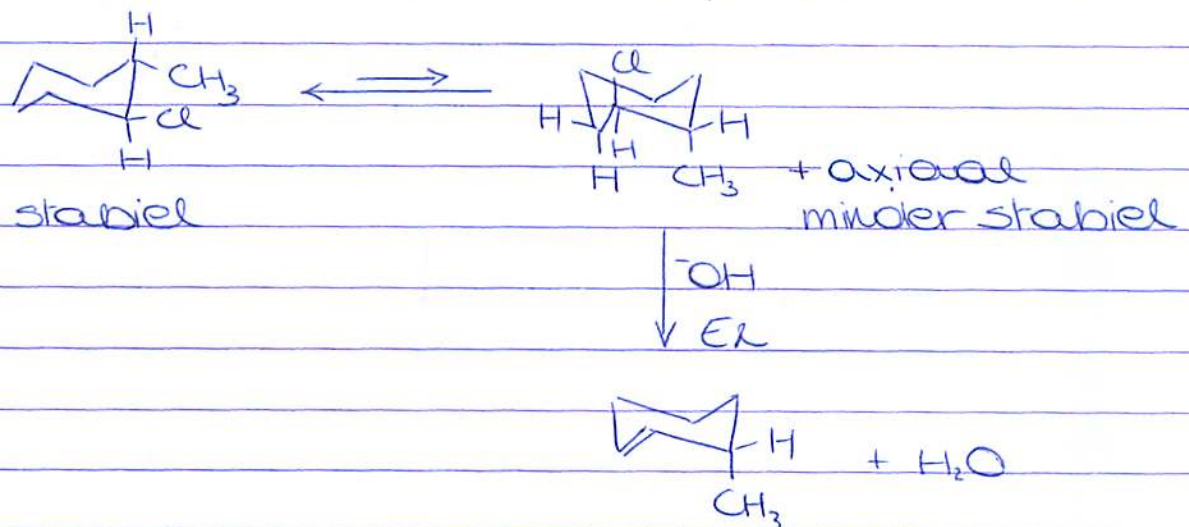


vb. methyl chloride.



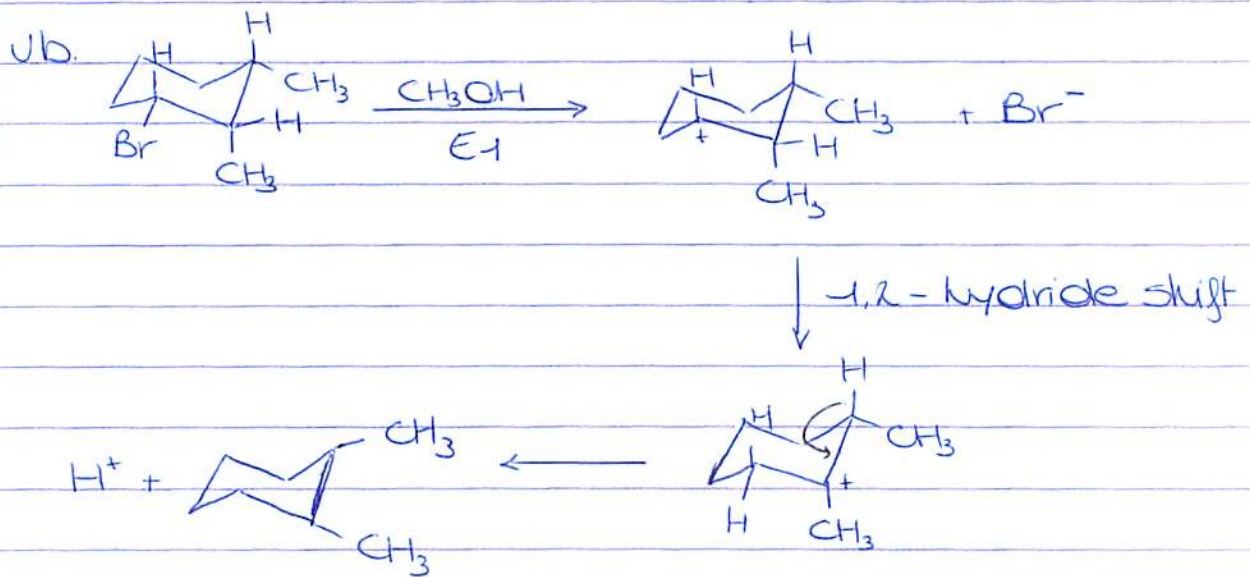
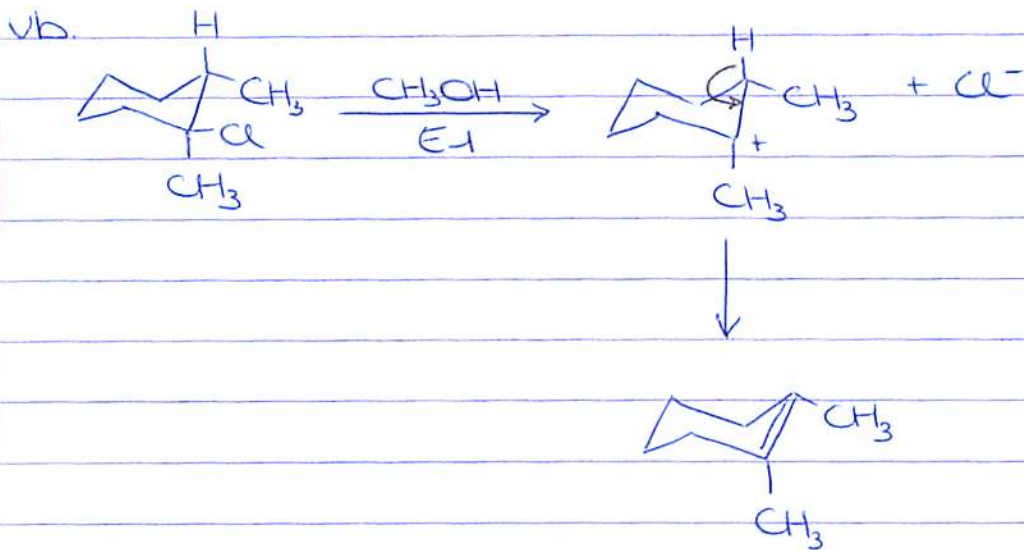
opmerking: Zaitsev wordt hier niet gevolgd (H komt vd β -C) maar dit is de enige H die axiaal sta met Cl

vb. trans-1-chloro-2-methylcyclohexaan



② E1

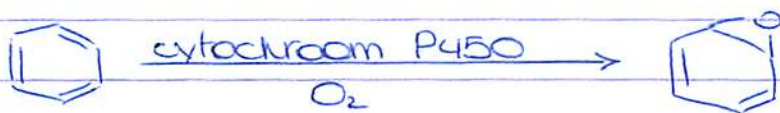
Geen geconcentreerde eliminatie dus equatoriaal
 Kan ook Na vorming carbokation, verlies β -H
 aan C met minste H-atomen (Zaitsev volgen)
 → opletten voor omleggingen.



Arenoxiden

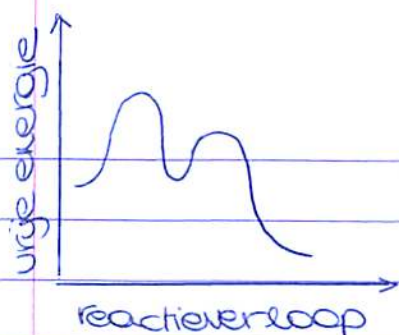
= epoxide gevormd door 1 vd dubbele bindingen op benzeen

In het lichaam: detoxificatieproces door water-oplosbaar te maken:



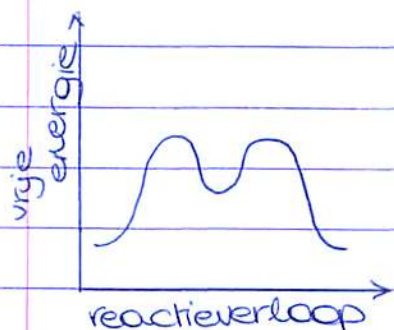
Dexe kan op 2 manieren reageren.

(1) reactie met N_2 .



③ $k_2 \approx k_{-1}$: Y^- en Z^- hebben ongeveer dezelfde basiciteit

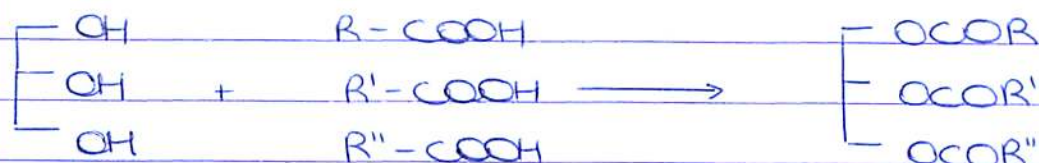
→ productenmengsel



Triglyceriden: Vetten en oliën

= esters v. glycerol met 3 vetzuren

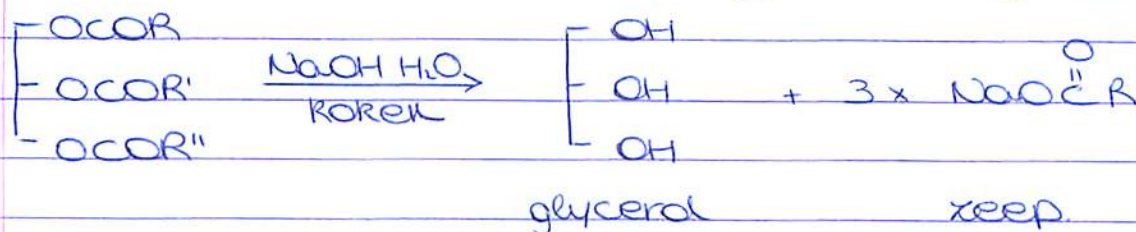
→ energiepomp



Verzeeping

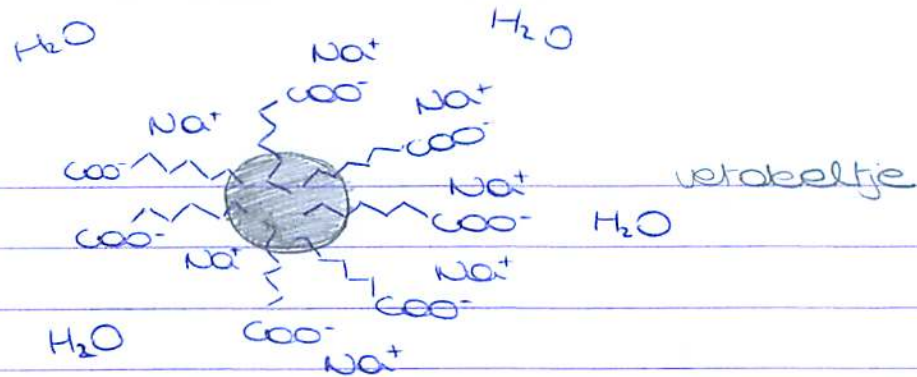
= koken v. olie/vet met NaOH en H_2O om zeep te vormen

→ NaOH dient voor vorming neerslag



Vet in zeepoplossing

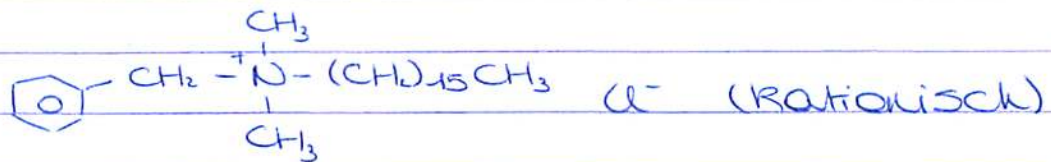
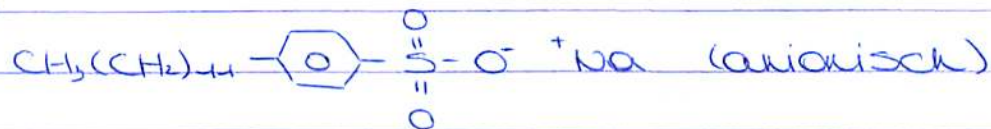
→ vorming micel



→ in hard water (veel Mg^{2+} en Ca^{2+} aanwezig)
zal een neerslag vormen, dus gebruik v. synthetische
zeep die dit niet doet.

→ surfactant verlaagt opp. spanning v. H_2O
zodat zeep kan penetreren in vezels vast.
Hebben een polaire kop en lange apolaire staart

vb.



→ enkel niet-vertakte C-ketens zijn biologisch
afbreekbaar

Verzuren

vb.	laurinezuur	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
	Myristinezuur	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
	Palmitinezuur	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
	Stearinezuur	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
	Oliezuur	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
	Linolzuur	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
	Linoleenzuur	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$

→ Natuurlijk voorkomende VZ:



Verzadigd = zonder dubbele binding

Onverzadigd = met dubbele binding

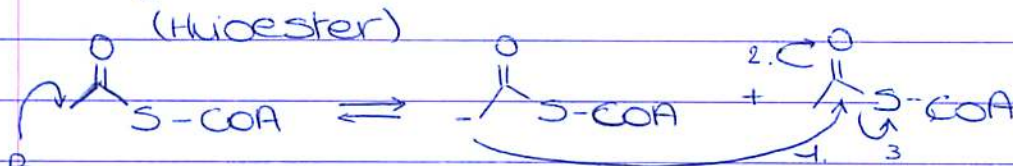
⇒ { cis-vorm
geïsoleerde dubbele bindingen (1 CH₂ tussen)
even # C's

→ Omega VZ met omega = positie vol 1^e dubbele binding vertrekkend vol methyl.

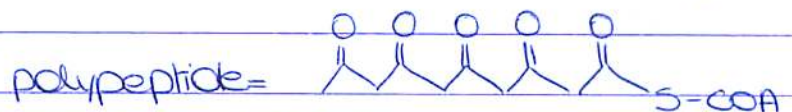
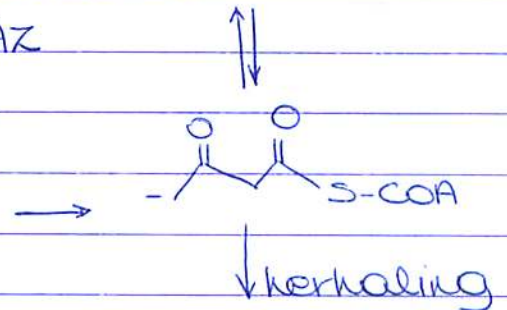
Omega-3 en Omega-6 zijn essentiële VZ voor zoogdieren die via voeding opgenomen worden.

Acetyl co-A

vb bij Claisen condensatie.



reductie door bv. NADH →

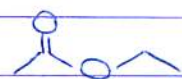


Acetylco-A komt voor in diverse cycli aa.

Krebscyclus, β -oxidatie...

→ ook in opslag naar vetten (via Claisen condensatie)

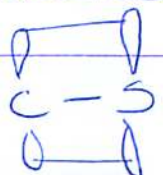
Waarom niet ethylacetaat?



pKa = 25

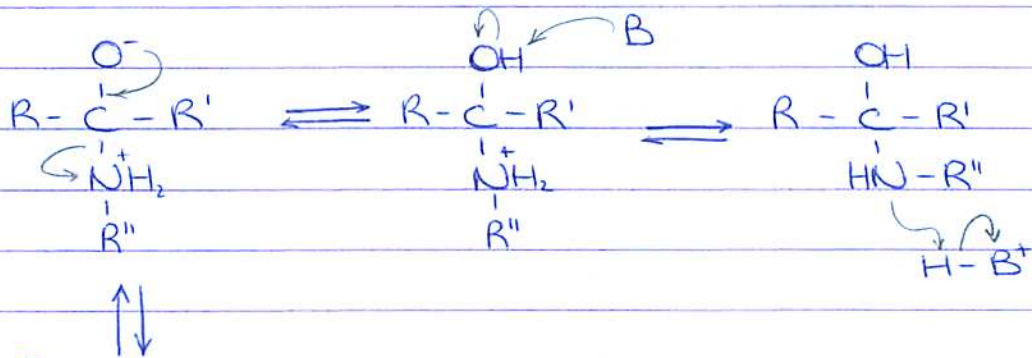
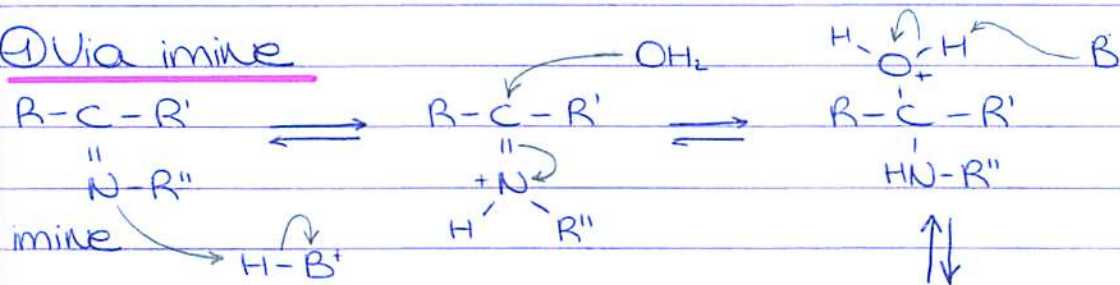
→ goede resonantie

↔ acetylco-A (pKa < 25) met slechte resonantie door onefficiënte orbitaaloverlap.

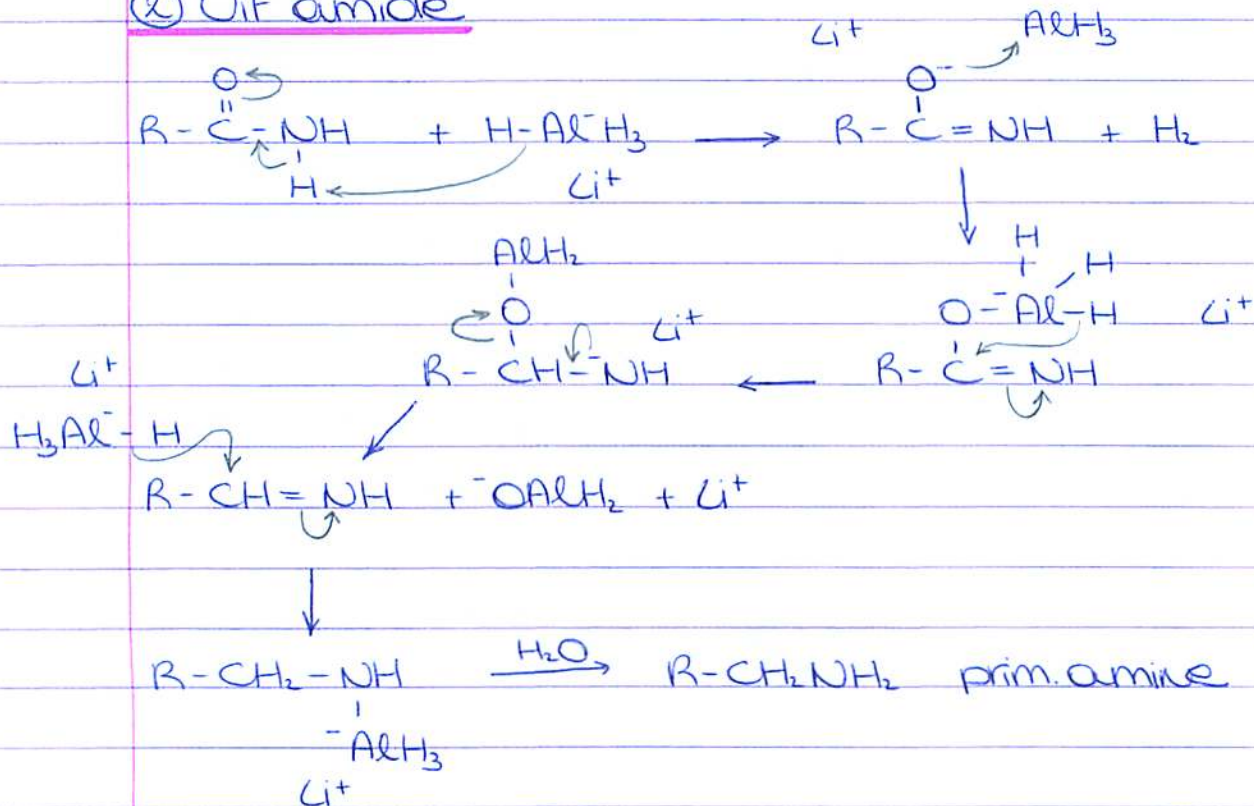


Methoden om primair amine te maken

① Via imine



② Nit amide

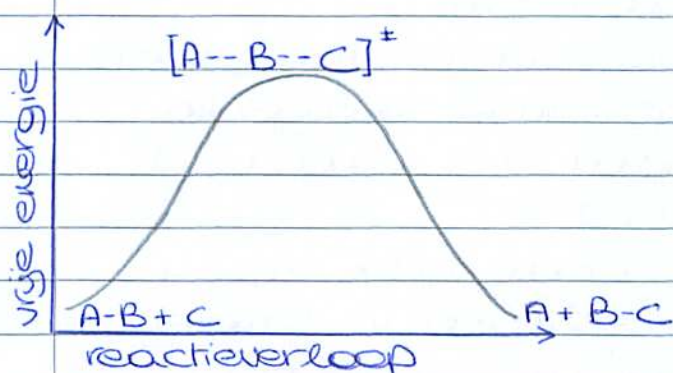
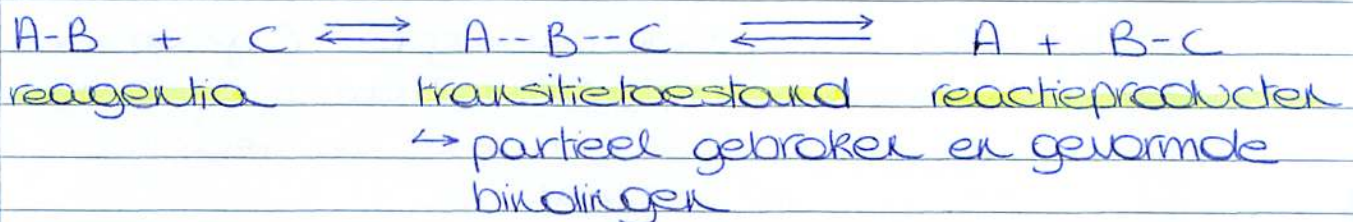


③ Vit alkyl halogenide : S_N2

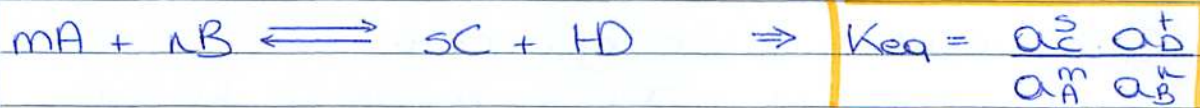


Thermodynamica en Kinetiek

Reactiecoördinaatdiagram \rightarrow E verandering in elke stap vd reactie



Thermodynamica \rightarrow beschrijft evenwicht vd reactie



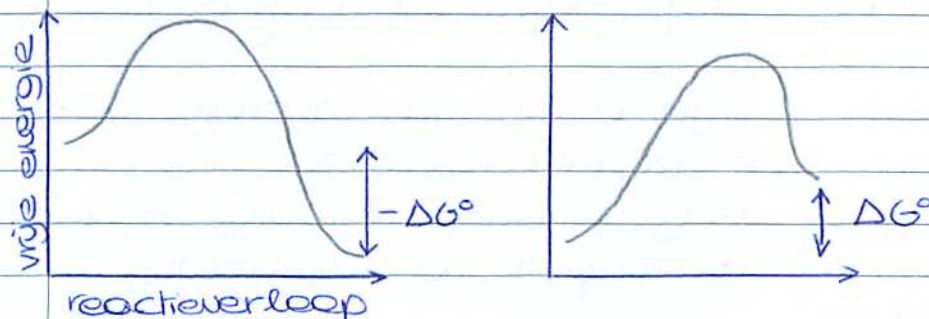
Relatieve conc. vd stof hangt af vd relatieve stabiliteit.

Als $K_{eq} > 1 \Rightarrow$ reactieproducten zijn stabielere als reagentia

$K_{eq} < 1 \Rightarrow$ reagentia stabielere

Gibbs vrije energie verandering:

$$\Delta G^\circ = G(\text{reactieproducten}) - G(\text{reagentia})$$



$K_{eq} > 1 \Rightarrow$ exergoon $K_{eq} < 1 \Rightarrow$ endergoon

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{met } T = \text{temp. (K)}$$

$$R = \text{gasconst} = 1,986 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Kcal}}{\text{mol K}} \\ = 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

met $\Delta H^\circ = E_{\text{gebroken bindingen}} - E_{\text{gevormde bindingen}}$
Enthalpie H = warmte die opgenomen of afgegeven wordt tijdens de reactie

→ bij $-\Delta H^\circ \Rightarrow$ exotherm
 $+\Delta H^\circ \Rightarrow$ endotherm

$\Delta S^\circ =$ bewegingsvrijheid reactieproducten - bewegingsvrijheid reagentia

Entropie S = maat v. wanorde of bewegingsvrijheid

→ bij $-\Delta S^\circ \Rightarrow$ 2 moleculen tot 1
 $+\Delta S^\circ \Rightarrow$ splitsing v. 1 molecule
→ wordt vaak verwaarloosd.

Gebruik bindings- en dissociatie-enthalpiën om enthalpie te bepalen.

Opm. reactie in de gasfase

→ in opk moet je rekening houden met solvatatie

Bij polair reagens → extra H voor breken vd dipool-dipool interacties tussen solvent en reagens.

Bij polair reactieproduct → extra H voor vorming vd dipool-dipool interacties + invloed op bewegingsvrijheid.

Kinetiek → beschrijft snelheid vd reactie

Energiebarrière = vrije activeringsenergie (ΔG^\ddagger)

→ hoe hoger, hoe trager reactie

Vrije activeringsenergie = verschil in vrije E vd transitietoestand en vrije E vd reagentia

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Snelheid vd reactie is afh. v:

- aantal botsingen
- fractie vd botsingen die gebeuren met voldoende energie
- fractie vd botsingen die gebeuren met geschikte oriëntatie
- conc vd reagentia
- temp.

1 ^e orde reactie	2 ^e orde reactie
$A \rightarrow B$ $v = k_1 [A]$	$A + B \rightarrow C + D$ $v = k_2 [A][B]$

→ reactiesnelheids ^{re} k = maat om te zien hoe makkelijk je over de E-barrière geraakt (onafh. vol. conc, afh. vol. temp.)

Arrhenius verg:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

met A = frequentie-factor

opm: activeringsenergie $E_a \neq$ vrije activerings-energie ΔG^\ddagger

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \Leftrightarrow \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Rol v. solvent in competitie tussen S_N1 en S_N2

Dielektri

④ Uit nitril

