

ν evenredigheidscoëfficiënt = molfractie
 (mol^{-1}) of (mol^{-1})
 (mol^{-2}) of (mol^{-2})

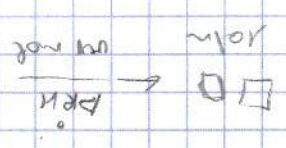
Q_c reactiequotient (1/M)
 K_c evenredigheidscoëfficiënt

ν) E wordt niet gecorrigeerd of vernegd
 In gesloten systeem in $t = \text{cte}$

2^c) Spontane verandering gaat gepaard met \downarrow Entropie

3^c) $S = 0$ voor Perfect kristal bij 0K

Afg. de standaard entropie per mol verandering geïmpliceerd is uit haar dimensie in liter meet statische volume bij 1atm



15) 6-10, 11-15

S

oplosbaarheid (mol/l)

Ks

oplosbaarheidsproduct

Qs

concentratieproduct (M²)

ΔH°

standaardreactieenthalpie (met v. H₂O)

ΔH_f°

standaardvormingsenthalpie = standaard

ΔG°

standaard Gibbs-energie

ΔG_f°

standaard Gibbs-energie

T_v

vriespunt (°C)

T_k

koekpunt (°C)

ΔT_p

koekpuntverschil (K/mol)

ΔT_v

vriespuntverschil (K/mol)

ΔH_v

verdampingsenthalpie: ΔH_v = -(Q + Q_l) (kJ)

verdampingswarmte: kJ/mol

warmte: q = mol · ΔH_v = kJ

c_{H₂O} : 4,18 J/(g·K)

Relativ
massen

ΔT_v = x · m · K_v (kJ)

T_v - ΔT_v = vriespunt (°C)

α

soortelijke geleidingsvermogen (1/Ω·cm)

λ

conjugatieve geleidbaarheid (cm²/Ω·g)

K_x + q · K_y

transportgetal (gr. eenheid)

M_x + q · V

absolute ionenleid (cm²/Vs)

E

spanningsverval (V/cm)

v

afgelegde afstand (cm)

H₂S
H₂SO₄
H₂SO₃
H₂SO₂
H₂SO
H₂O

mol (kg/mol)

$K_2Cr_2O_7$
 K_2CrO_4
 $KMnO_4$
 K_3N
 SF_6
 N_2O
 MnO_2
 $NaClO_4$
 $KMgF_3$
 $Na_2S_2O_3$
 Na_2PO_4
 $Ca(H_2PO_4)_2$
 $MgNH_4PO_4$

Kalium dichromaat
 Kalium chromaat
 Kalium permanganaat
 Lithiumnitride
 Zuurvel fluoride
 distikstofoxide
 mangaan dioxide
 natriumperchloraat
 kalium magnesium fluoride
 natriumthiosulfaat
 natriumdiwaterstofphosfaat
 Calcium - bis (diwaterstofphosfaat)
 Ammoniummagnesiumphosfaat

H^- hydride-ion
 D^- Deuteride-ion
 F^- fluoride-ion
 Cl^- chloride-ion
 I^- joodide-ion
 O^{2-} oxide-ion
 S^{2-} sulfide-ion
 Se^{2-} selenide-ion
 N^{3-} nitride-ion
 P^{3-} Phosfide-ion
 C^{4-} Carbide-ion

HO^- hydroxide-ion
 O_2^{2-} peroxide-ion
 S_2^{2-} disulfide-ion
 NH_2^- amide-ion
 CN^- cyanide-ion
 I_3^- joodide-ion
 C_2^{2-} acetylide-ion
 N_3^- azide-ion
 HS^- watersstof sulfide-ion

Nomenclatur

Hydroxide	HOH
Ammonium	NH_4^+
Phosphat	P_3H_3
arsenat	AsH_3
stibiat	SbH_3
ammonium-ion	NH_4^+
oxonium-ion	H_3O^+
boran	BH_3
boranzweihydroxid	H_3BO_3
Kohlensäure	H_2CO_3
Salpetersäure	HNO_3
Salpetersäure	HNO_2
Phosphorsäure	H_3PO_4
Phosphorsäure	H_3PO_3
Arseniczsäure	H_3AsO_4
Arzeniczsäure	H_3AsO_3
Antimonisäure	H_3SbO_4
Antimonisäure	H_3SbO_3
Schwefelsäure	H_2SO_4
Schwefelsäure	H_2SO_3
Selenisäure	H_2SeO_4
Selenisäure	H_2SeO_3
Chlorsäure	HClO_4
Chlorsäure	HClO_3
hypochlorisäure	HClO_2
hypochlorisäure	HClO
Permanganat	HMnO_4
Manganat	HMnO_4

Carbonat	CO_3^{2-}
Nitrat	NO_3^-
Nitrit	NO_2^-
Phosphat	PO_4^{3-}
Phosphit	HPO_3^{2-} (phosphonat)
arsenat	AsO_4^{3-}
arsenit	AsO_3^{3-}
antimonat	SbO_4^{3-}
antimonit	SbO_3^{3-}
Vanadat	VO_4^{3-}
Vanadit	VO_3^{3-}
chromat	CrO_4^{2-}
chromit	CrO_3^{2-}
permanganat	MnO_4^-
manganat	MnO_4^{2-}

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow -10$
 $\text{OH}^- \rightarrow -10$
 $\text{H}^+ \rightarrow +10$
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow +20$

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow -1$
 $\text{OH}^- \rightarrow +1$
 $\text{H}^+ \rightarrow -1$

haloformreactie

8) Heb je een idee van de pkz waarde van alkaan ?

a. 50

9) Waarom wordt de afsplitsing van een waterstof atoom gemakkelijk na het invoeren van een halogeenatoom?

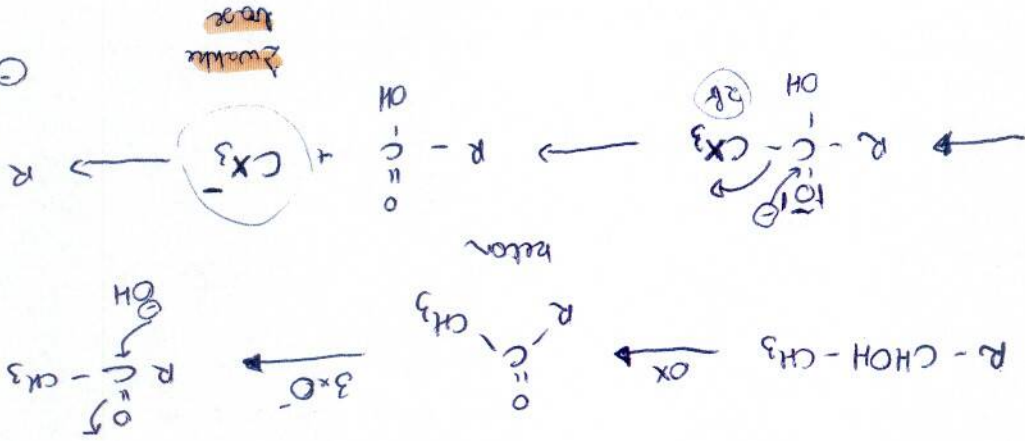
a. In de monohalogeenderivaat de **resterende a-H-atom** zunder is dan het vertrek product **hoge EN** van de **alkanen H** wordt **nog positiever** en wordt **gemakkelijk** **afgesplitst**. **X2** werkt **substituerend**.

10) Een carbanion is normaal een zeer SB en dus geen verlatende groep. Kan je verklaren waarom het carbanion CX₃- een ZB is?

a. **X** is een **hoge EN** element, **trekt** dus alle **elektronen** naar zich toe en de **negatieve** lading wordt **afgezwakt**, dus **goede verlatende groep**

Eigenschappen van koolhydraten.

11) Weet je waarom ketose reducerend werkt?



a.

a. Keto - ene tautomerisatie

7) De reactie valt uiteraard positief uit voor a-ketolen. Weet je nog waarom ?

Wat is overeping?

= De hydrolytische splitsing van water in ionische hydraten

Waarom is de reactie onreversibel?

2) De verbindingen worden sterk gestabiliseerd door resonantie

Waarom wordt het vermijding gebruikt?

2) Om de nodige remmen te laten de lipiden, die controle van enzymen te beperken

Wat is vermijding?

=> Het aantal water kan dat nodig is om het water volledig te overnemen

keton van acetaldehyd

te onderscheiden

aanhandig leger

ouderhande methode

OPGEPAAS

alcoholen etc

oxyden

in \ominus voor

Toluenreactie

Foliumreactie

2) keton + Brady reagens \rightarrow oranje kleur

1) Toluenreactie + acetaldehyd \rightarrow zilver \downarrow

\rightarrow zilver spiegel

\rightarrow zwart neerslag

na verwarmen

$Ag(NH_3)_2$
waarin het
niet compleet
kruip je bruine
kleur

2)

A: Carbonylverbindingen: aldehyde en ketonen Nu oadabe

inwerking van basische stikstofhoudende reagentia

1) Waarom zullen carbonderivaten die ook een carbonylgroep bevatten een negatieve reactie geven?

a. Omdat aldehyde en ketonen positief reageren en ze vormen tijdens de reactie imine, imine geven een kleur. Carbonzuren geven amiden en deze geven geen kleur. Dus negatief met hydrazine



2) Wat is ook weer de triviale naam van propanon?

i. Dimethylketon, aceton

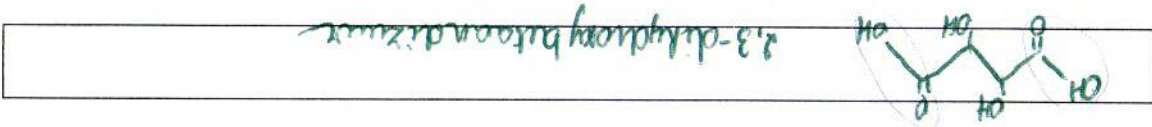
Tollensreactie (aldehyde wordt geoxideerd tot het carbonzuur)

3) Waarom is het nodig om de zilverionen in deze test te complexeren?

a. Omdat anders neerslag gevormd zal worden AgOH staat neer. bruin neerslag

Fehlingreactie

4) Weet je nog dat het tartraat ion de gedeprotoneerde vorm van wijnsteenzuur is? Schrijf de structuurformule van wijnsteenzuur en zijn IUPAC-naam in substitutie naamgeving?



5) Waarom is het nodig om koper (II)ionen te complexeren?

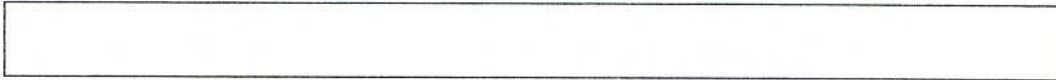
Cu(OH)₂ ↓
Cu(II) geoxideerd CBZ
aldehyde geoxideerd CBZ

a. Anders wordt het weinig oplosbare Cu(OH)₂ gevormd dat weinig oplosbaar is. (wit)

6) Wat gebeurt er met de aldehyde in deze reactie?

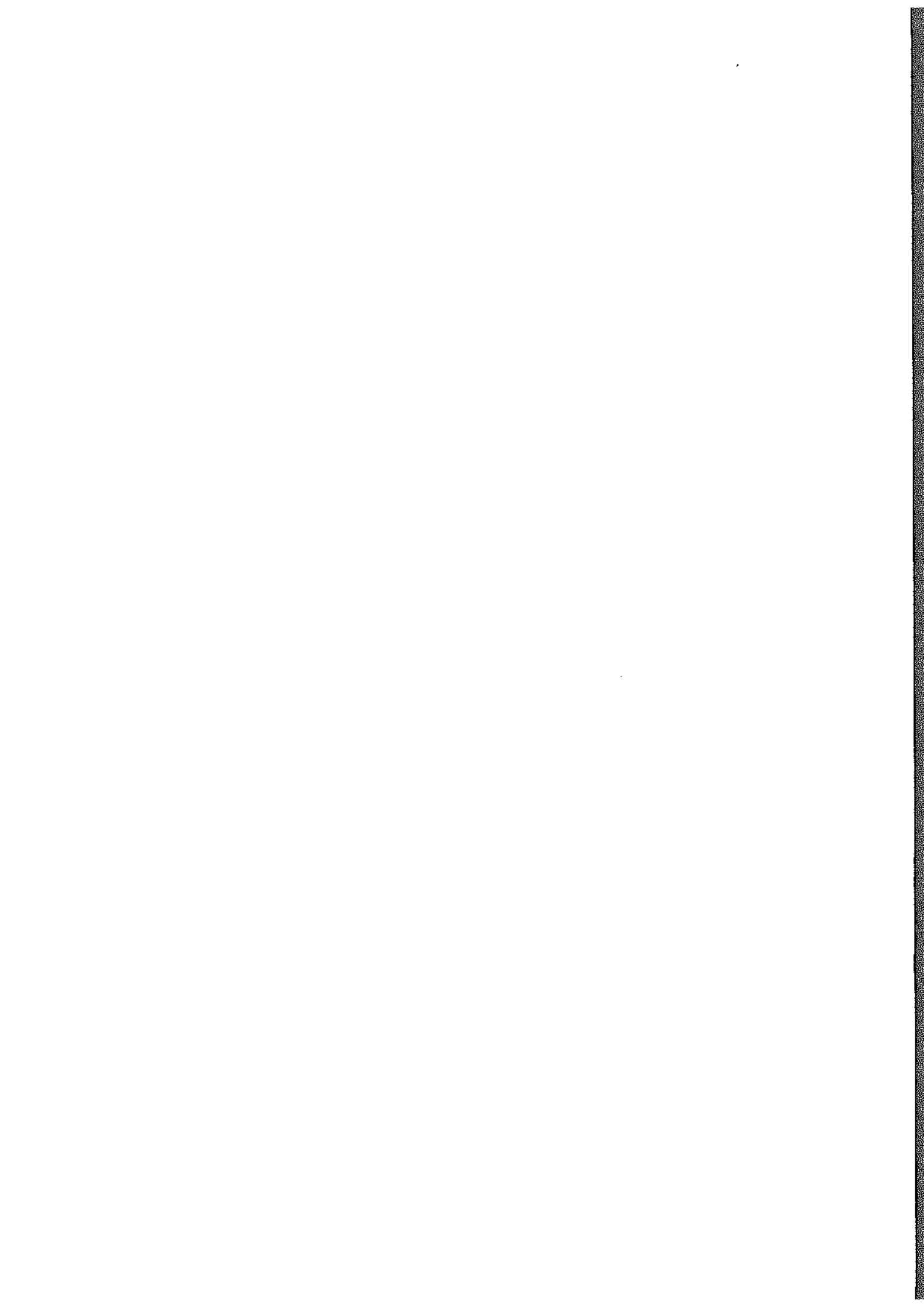
aldehyde + oxidatereactant (II)
donkx
bruin

a. Aldehyde wordt geoxideerd tot CBZ



aldehyde wordt geoxideerd naar CBZ
oxidatereactant





Ondanks de getroffen voorzorgsmaatregelen is het moeilijk nevenreacties te vermijden, we bekommen immers een relatief lage reactieopbrengst. Bij het bereiden van het Grignardreagens (fenylmagnesiumbromide) zijn waarschijnlijk nevenreacties ontstaan en bovendien waren niet alle magnesiumspanen opgelost zodat de hoeveelheid te vormen fenylmagnesiumbromide mogelijk niet optimaal was.

5 Commentaar

De reactieopbrengst van de uitgevoerde proef bedraagt $(61,32 \pm 0,02)\%$.

4.9 Conclusie

- $AF = RF_{\text{total}} \times \% - \text{reactieopbrengst}$
- $AF = (1,6 \times 10^{-4} + 1,1 \times 10^{-4}) \times 0,6132 = 1,66 \times 10^{-4} \rightarrow 0,02\%$
- RF aantal gram benzeneencarbonzuur: $\frac{0,0004g}{3,5653g} = 1,1 \times 10^{-4} \rightarrow PF = 0,011\%$
- RF volume broombenzenen: $\frac{0,2ml}{5,0ml} = 0,04 \rightarrow PF = 4\%$
- RF aantal gram magnesium: $\frac{0,0002g}{1,2278g} = 1,6 \times 10^{-4} \rightarrow PF = 0,016\%$

4.8 Foutberekening

$$\% - \text{reactieopbrengst} = \frac{\text{experimenteel bepaalde \# mol/massa}}{\text{theoretisch bepaalde \# mol/massa}} \times 100\%$$

$$\% - \text{reactieopbrengst} = \frac{3,5653g}{5,814g} \times 100\% = 61,32\%$$

4.7 Procentuele reactieopbrengst

1 mol broombenzenen geeft 1 mol benzeneencarbonzuur.

$$m_{\text{benzeneencarbonzuur (theoretisch)}} = 0,04761 \text{ mol} \times 122,13 \frac{\text{mol}}{g} = 5,814g$$

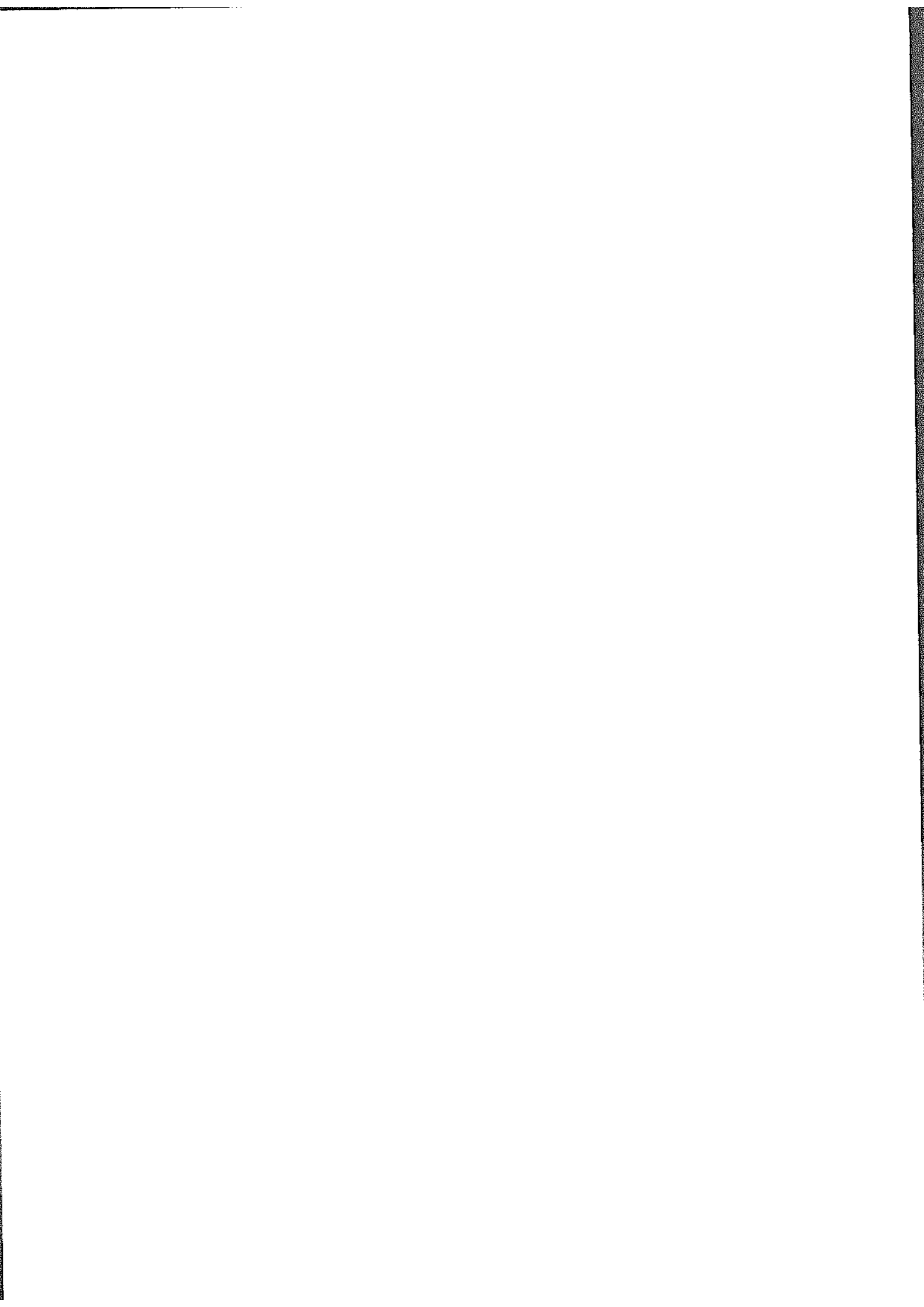
$$m = nM$$

4.6 Theoretische reactieopbrengst

$$n_{\text{benzeneencarbonzuur}} = \frac{3,5653g}{122,13 \frac{g}{\text{mol}}} = 0,0292 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

4.5 Aantal mol benzeneencarbonzuur



4 Resultaten

4.1 Gegeven

- $M_{\text{benzeencarbonsuur}} = 122,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
- $M_{\text{broombenzen}} = 157,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
- $V_{\text{broombenzen}} = 5,00 \text{ ml}$
- $\delta_{\text{broombenzen}} = 1,495 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$

4.2 Metingen

- $m_{\text{magnesium}} = 1,2278 \text{ g}$
- $m_{\text{blad+filterpapier}} = 5,4324 \text{ g}$
- $m_{\text{blad+filterpapier+benzeencarbonsuur}} = 8,9977 \text{ g}$

4.3 Berekeningen

4.3.1 Massa broombenzen

$$\delta = \frac{V}{m} \implies m = \delta V$$

$$m_{\text{broombenzen}} = 1,495 \frac{\text{ml}}{\text{g}} \times 5,00 \text{ ml} = 7,475 \text{ g}$$

4.3.2 Aantal mol broombenzen

$$n = \frac{M}{m}$$

$$n_{\text{broombenzen}} = \frac{157,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{7,475 \text{ g}} = 0,04761 \text{ mol}$$

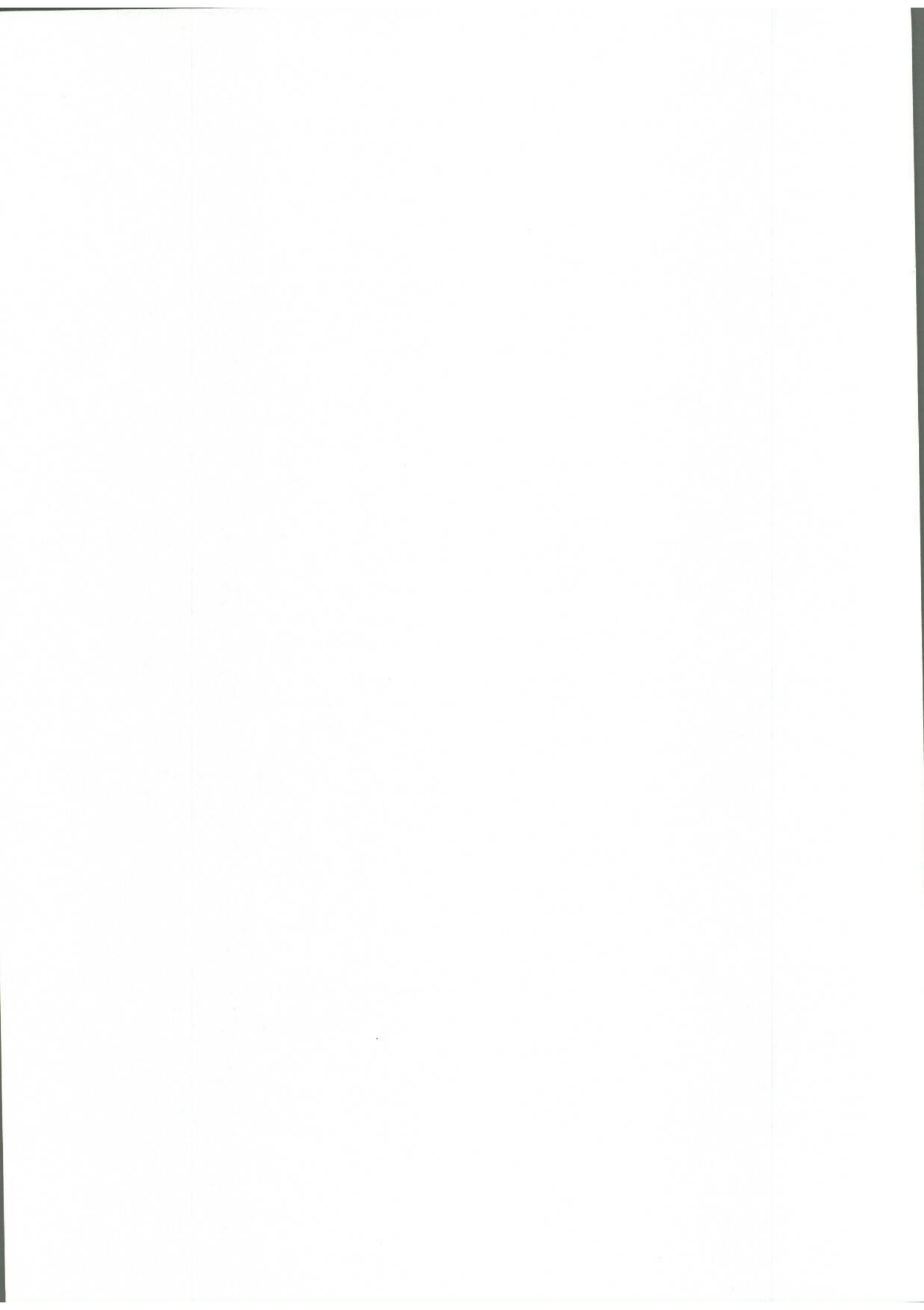
4.4 Aantal mol magnesium

$$n = \frac{M}{m}$$

$$n_{\text{magnesium}} = \frac{24,305 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1,2278 \text{ g}} = 0,0505 \text{ mol}$$

4.4.1 Massa benzeencarbonsuur

$$m_{\text{benzeencarbonsuur}} = 8,9977 \text{ g} - 5,4324 \text{ g} = 3,5653 \text{ g}$$



De basische waterige oplossing wordt met 10 ml geconcentreerd HCl aangezuurd. Het bekerglas wordt warm (exotherme reactie) en er wordt een witte en schuimige neerslag gevormd van benzoëzuur. Het bekomen heterogeen systeem wordt in een ijsbad 10 minuten afgekoeld om zoveel mogelijk benzoëzuur neer te slaan. Nu worden de kristallen m.b.v. een Büchnertrichter gefiltreerd.

3.3.3 Neerslaan van benzeencarbonsuur

20 ml 2 M NaOH wordt aan de etherfase toegevoegd om ze te extraheren. Na de ontmenging wordt de etherfase gedecanteerd. De extractie wordt tweemaal met 10 ml 2 M NaOH herhaald.

3.3.2 Vorming van het wateroplosbare benzoaat

Een 100 ml-bekerglas wordt tot een derde met ijs en met 10 ml geconcentreerd HCl gevuld. Dit mengsel wordt aan het broommagnesiumbenzoaat toegevoegd. M.b.v. diëthylether (in totaal 50 ml) wordt het spoelsel van het bekerglas (met de broommagnesiumbenzoaat) in scheitrichter I gegoten. De waterige fase wordt nu uit scheitrichter I in scheitrichter II gedecanteerd. De etherfase wordt dan weer met ether geëxtraheerd en uit scheitrichter II verwijderd. De etherfase uit scheitrichter II wordt in scheitrichter I gebracht.

3.3.1 Hydrolyse van broommagnesiumbenzoaat

3.3 Afzonderen van benzeencarbonsuur

Door roeren met een glazen roerstaaf verkrijgt men een homogene pasta. De bekomen oplossing wordt geleidelijk toegevoegd aan een overmaat droogijs.

(droogijs)

3.2 Additie van fenylmagnesiumbromide op koolstofdioxide

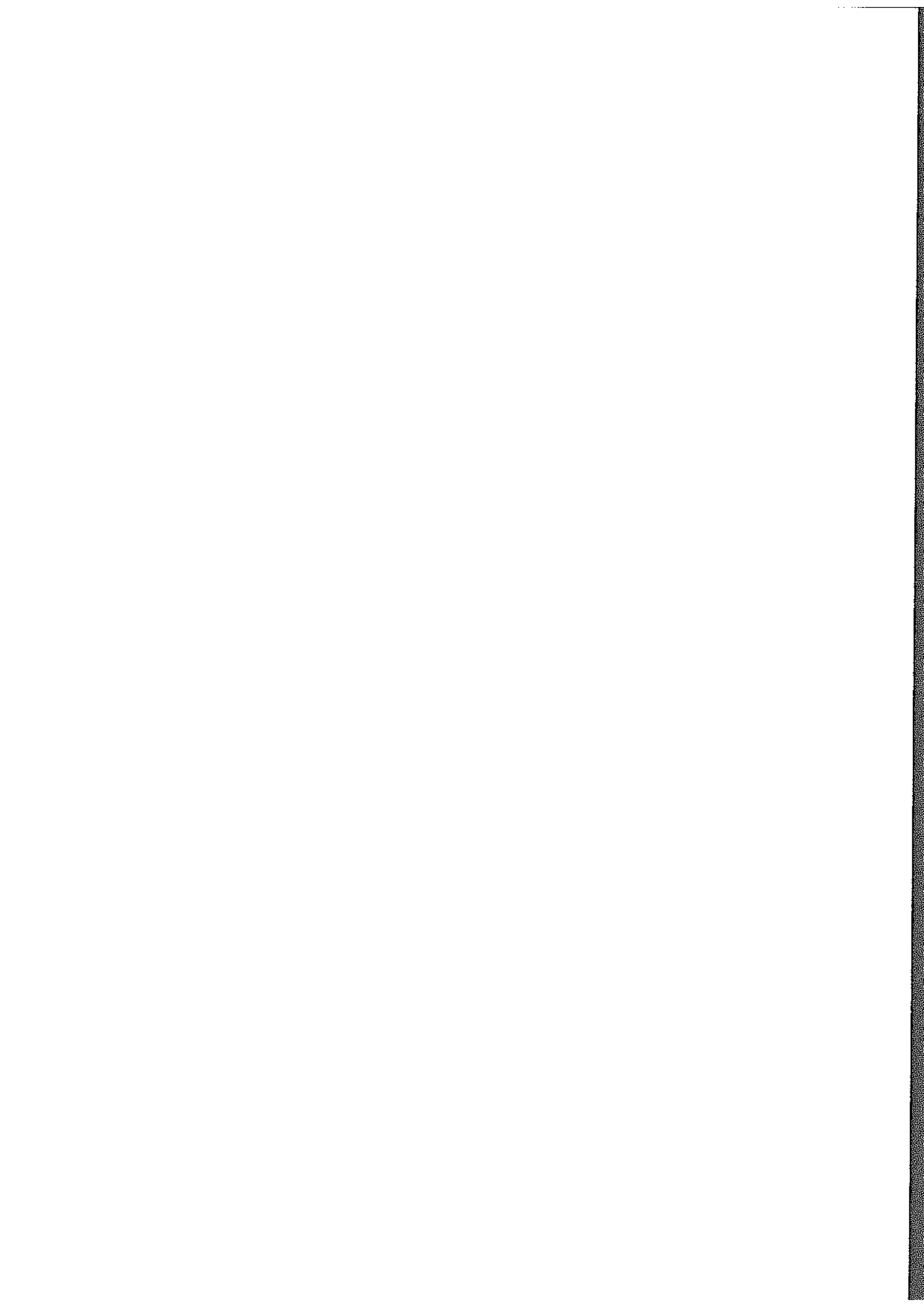
Na de start van de reactie wordt de koff in de opstelling gezet en continu handen verwarmd om de reactie te starten. Het magnesium wordt met een roerstaaf geplet en de koff wordt met de 250-ml maatkolf en 4 ml broombenzeen in de druppeltrichter toegevoegd. 30 minuten broombenzeen-diëthylether-oplossing uit de druppeltrichter toegevoegd om de reactie te onderhouden. Men verkrijgt een bruine oplossing die in de volgende stap zal gebruikt worden.

Na de start van de reactie wordt de koff in de opstelling gezet en continu handen verwarmd om de reactie te starten. Het magnesium wordt met een roerstaaf geplet en de koff wordt met de 250-ml maatkolf en 4 ml broombenzeen in de druppeltrichter toegevoegd. 40 ml diëthylether. Nu wordt 1 ml broombenzeen aan het reactiemiddel in de wordt 10 ml diëthylether aan toegevoegd. De druppeltrichter wordt gevuld met Er wordt 1,2278 g magnesium afgewogen in een 250-ml-maatkolf en daaraan

3.1 Bereiding van fenylmagnesiumbromide

3 Uitvoering

10 mg

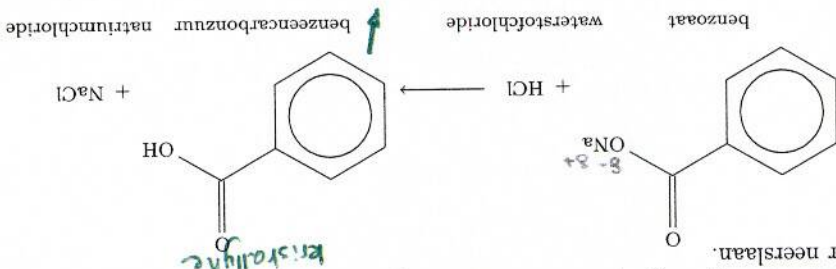


Via een Büchnerrechter worden de benzoëzuurkristallen afgefilterd, enkele dagen aan de lucht gedroogd en de opbrengst nauwkeurig gewogen.

- fenol: 82 g l⁻¹
- benzeencarbonzuur: 3 g l⁻¹

oplosbare benzeencarbonzuur zal neerslaan, cf. oplosbaarheid:
 oplosbaar is in water dan benzeencarbonzuur, in de oplossing blijven. Het slecht
 Tijdens deze behandeling zal eventueel het nog aanwezige fenol, dat beter
 maar het benzeencarbonzuur niet.

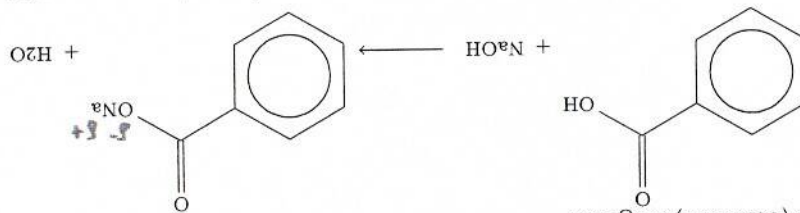
Door afkoeien in een ijsbad wordt de wateroplosbaarheid van benzeencarbon-
 zuur nog vermindert. Het natriumchloride zal in de waterfase opgelost blijven



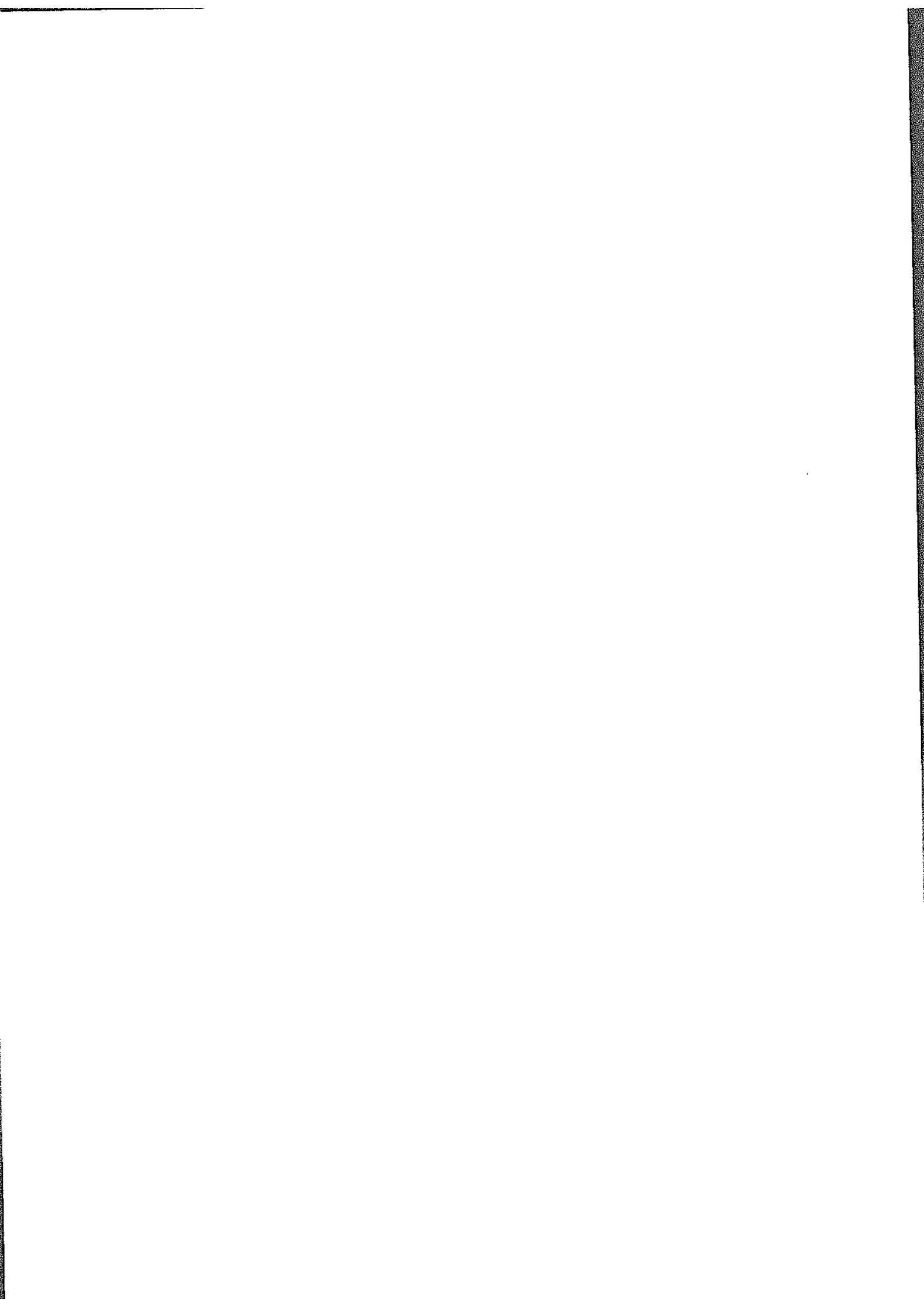
zuur neerslaan.
 treed HCl toegevoegd : door deze aanzuring zal het kristallijne benzeencarbon-
 De waterfasen worden verzameld en er wordt een minimum aan geconcen-
 begintproduct blijven in de etherfase.

meld. De andere organische nevenproducten en een eventueel overschot aan
 base wordt benzeencarbonzuur als een natriumzout in de waterige fase verza-
 Door extracties van de etherfase met een waterige oplossing van een sterke

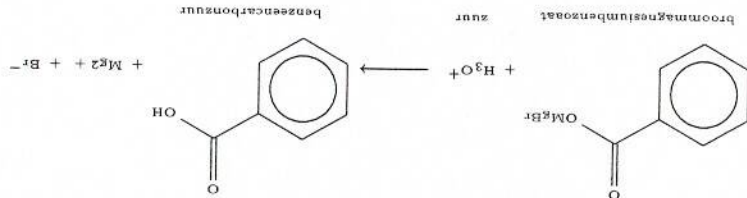
water maar niet in het apolaire ether.
 het kation Na⁺ is benzoaat polair en dus oplosbaar in het polaire oplosmiddel
 Benzoaat is een zout. Door de ionenbinding tussen het anion R-COO⁻ en



zout (benzoaat) omgezet.
 Het benzeencarbonzuur wordt m.b.v. een sterke base in het wateroplosbare
 de etherfase, deze moeten afgescheiden worden.
 Naast benzeencarbonzuur zitten ook nog andere apolaire nevenproducten in

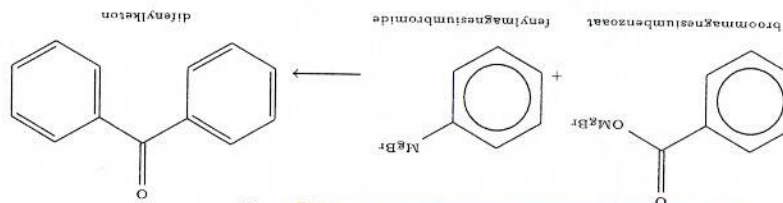


Nu kan het benzeencarbonzuur afzonderd worden. Het afzonderen is gebaseerd op een verschil in oplosbaarheid tussen het zuur en zijn natriumzout. Nu mag er wel water aan het reactiemiddel toegevoegd worden omdat al het gevormde broommagnesiumbenzoesaat toch gehydrolyseerd moet worden en de eigenlijke Grignardreactie volledig afgelopen is. Het reactiemiddel bestaat uit twee fasen: een etherfase die de organische verbindingen zoals benzeencarbonzuur, difenyl-, bromobenzeen en de nevenproducten (fenol, benzofenon, benzeen) bevat en een waterige fase die de minerale bestanddelen en een deel van het benzeencarbonzuur bevat. Nu kan de etherfase waarin het benzeencarbonzuur opgelost is m.b.v. een scheitrechter via decantatie geïsoleerd worden. Omdat een deel van het benzeencarbonzuur zich in de waterfase bevindt, wordt de extractie met ether herhaald om de reactieopbrengst te maximaliseren en de etherfasen worden verzameld.

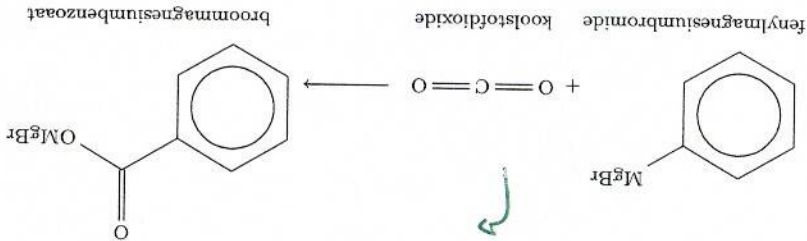


Door toevoegen van een geconcentreerd sterk zuur, hier HCl, aan het reactiemiddel wordt uit het broommagnesiumbenzoesaat benzeencarbonzuur/benzoesuur gevormd.

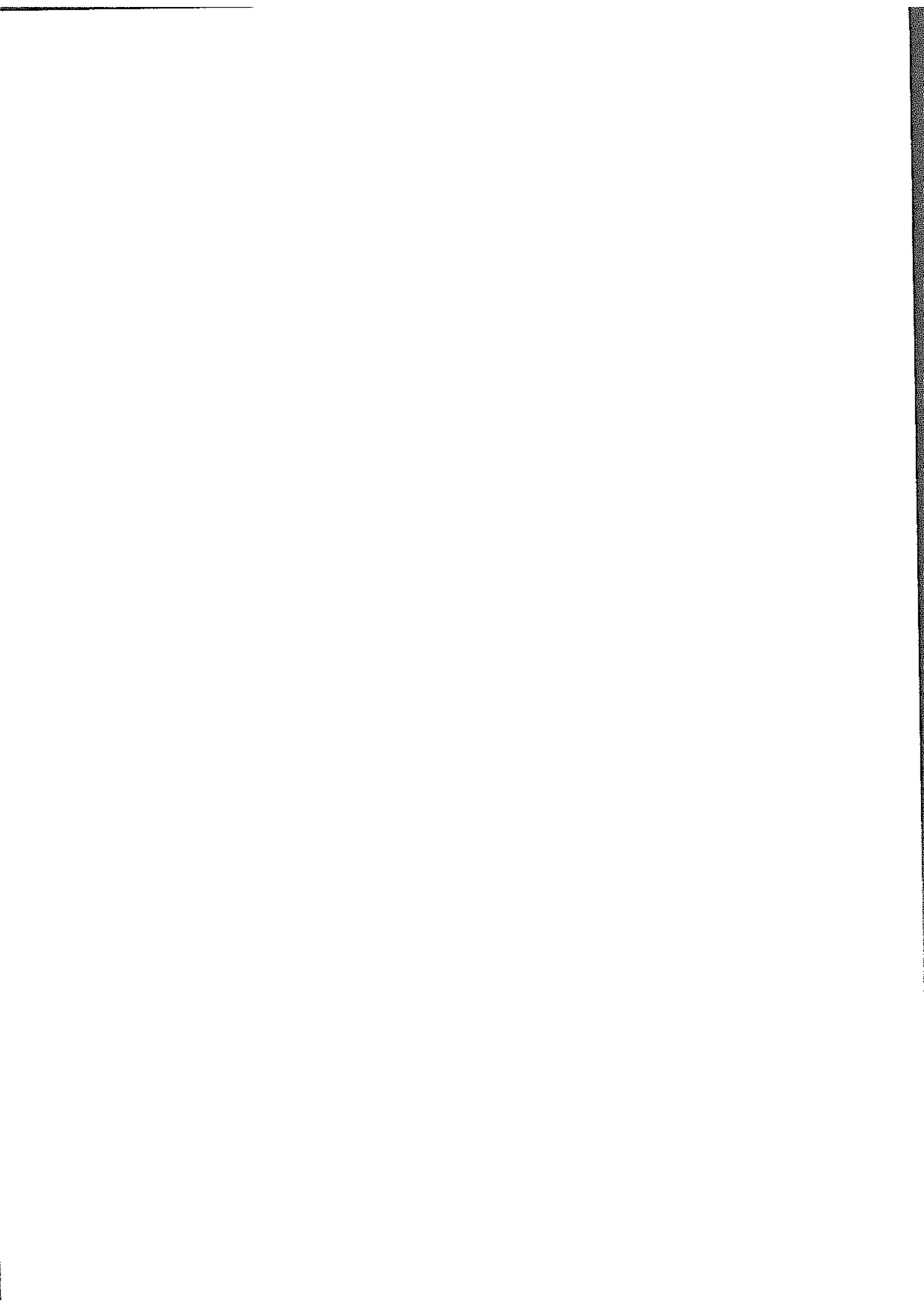
2.3 Afzonderen van benzeencarbonzuur



Het gevormde broommagnesiumbenzoesaat kan door het Grignardreagens tot een nevenreactie met vorming van een gem-dialcoholaat leiden. Dit wordt verder tot een keton R-CO-R (difenylketon/benzofenon) omgezet.

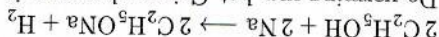


overmaat waar gebuikt om productie van



- diethylether op natriumdraad te bewaren om het ethanol-, zuur- en peroxidevrij te maken

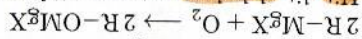
Het eventueel aanwezige ethanol (C_2H_5OH) reageert met natrium (Na) tot een alcoholat/alkoxide en hierdoor wordt reactie (5) vermeden.



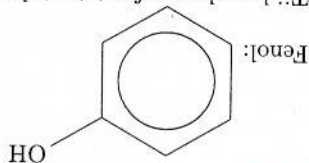
De vorming van het Grignardreagens is een exotherme reactie en de kooktemperatuur van diethylether ($34,6^\circ C$) wordt snel bereikt omdat diethylether zwak polair is, vandaar het lage kookpunt. De reactiekolf wordt verwarmd in de haldpalm: gebruik van een bunsembrander is immers uitgesloten omdat werken met ether waarvan de dampen licht ontvlambaar zijn.

De reactie begint spontaan waardoor het reactiemiddel opwarmt en het diethylether begint te koken.

De etherdampen zullen het toestel haast volledig vullen, zodat het contact van Grignardreagens met luchtzuurstof tijdens de bereidingsfase beperkt blijft. Hierdoor zal de vorming van het alcoholat voorkomen worden.



Uit dit alcoholat ontstaat tijdens de uitvoering van de proef fenol als nevenproduct.



Tijdens de proef ontstaat door reactie tussen het reeds gevormde Grignardreagens en broombenzeen (beginproduct) difenyl als belangrijkste nevenproduct. $R-Mg-Br + R-Br \rightarrow R-R + MgBr_2$ met $R = \text{fenyl}$. De vorming van difenyl kan niet vermeden worden maar het nevenproduct kan, steunend op zijn geringe wateroplosbaarheid, door een extractie wel van het benzeencarboxylaat gescheiden worden.

2.2 Nucleofiele additie van fenylmagnesiumbromide op koolstofoxide

Bij de tweede stap van de reactie treedt het fenylmagnesiumbromide (m.a.w. het Grignardreagens) als een nucleofiel op. Bij de nucleofiele additie van het fenylmagnesiumbromide op een van de CO-bindingen van CO_2 wordt de keten met een koolstofatoom verlengd. Koolstofdioxide wordt hier gebruikt onder zijn vaste vorm (droogijs). Bij het mengen van het droogijs en het Grignardreagens ontstaat een homogene grijze pasta.





- broombenzeen op korrels van waterrij calciumchloride te bewaren sluiten
- een droogbus gebruiken om de reactieruimte van de buitenatmosfeer af te sluiten
- apparatuur droog te houden voor gebruik

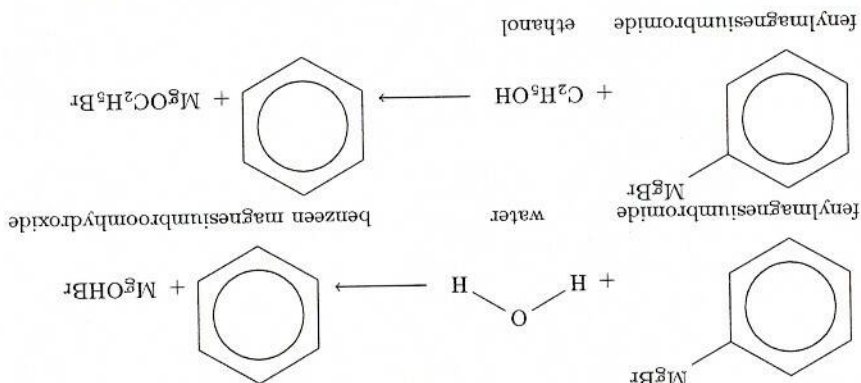
Vochtigheid kan men voorkomen door:

Grignardreagens onmiddellijk afgebroken (zie (4)).
 Het is belangrijk om vochtigheid te vermijden bij deze reacties omdat het moeilijk is de reactie in waterig milieu te starten; bovendien wordt het gevormde reagens aan de lucht blootgesteld worden omdat ze dan een oxidelaag vormen en dus verontreinigd zijn.

Reagentia en solventen moeten zeer zuiver zijn. De magnesiumspanen mogen niet te lang aan de lucht blootgesteld worden omdat ze dan een oxidelaag vormen.

Bruikt worden, bijvoorbeeld diethylether/ethoxyethaan:  apotrisch solvent gebruikt worden, bijvoorbeeld diethylether/ethoxyethaan: 

Bij de bereiding van het Grignardreagens zal dus een apotrisch solvent gebruikt worden, bijvoorbeeld diethylether/ethoxyethaan: 



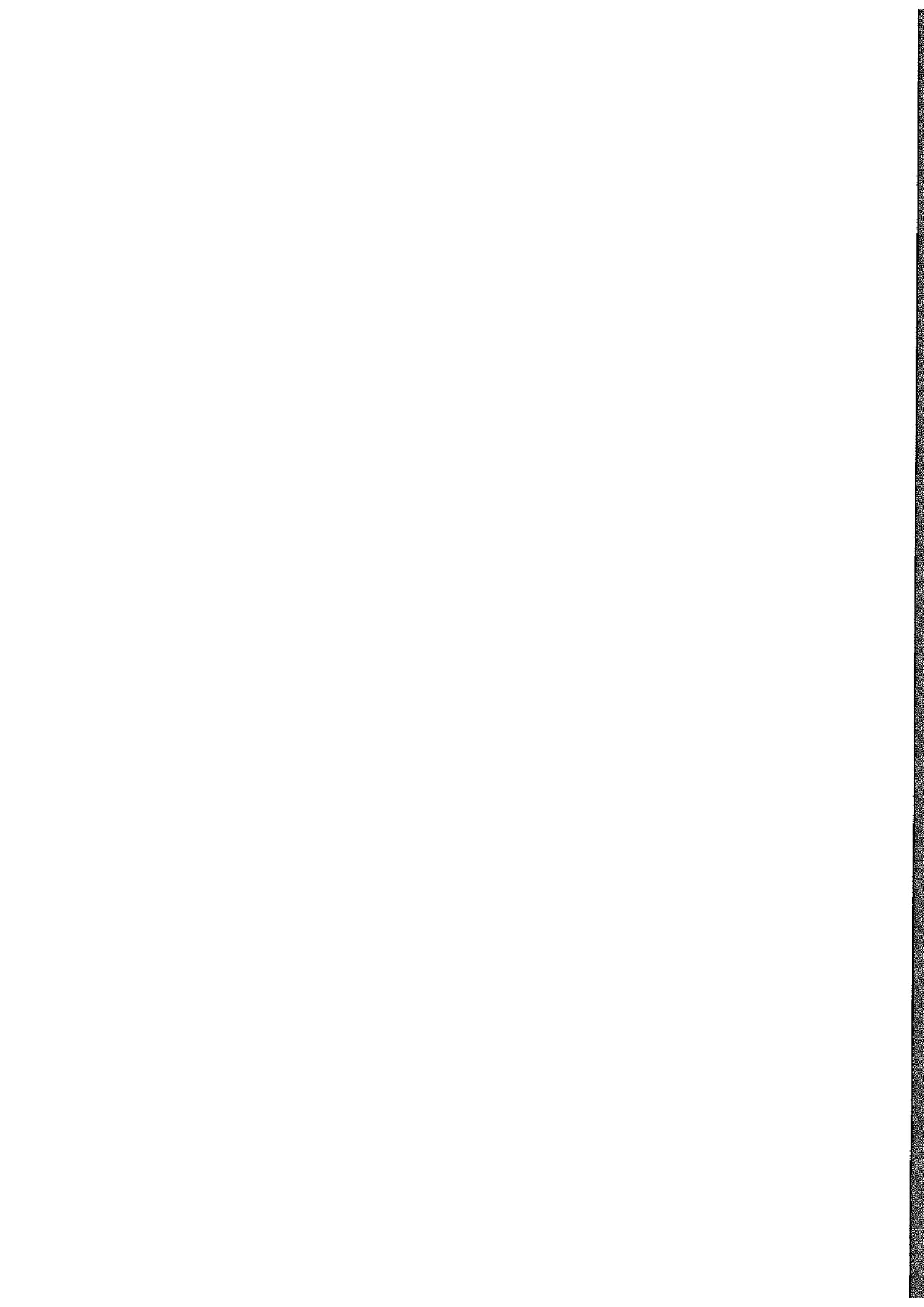
Door de lage elektronegativiteitswaarde van magnesium is de polariteit van de covalente C-Mg binding in R-MgX (alkylhalogenuide) $C^{\delta-}-Mg^{\delta+}$ en hierdoor krijgt het C-atoom van het organische deel een negatieve deellading, dus een nucleofiel karakter (= carbanion).

Bij de keuze van het solvent moet rekening gehouden worden met de sterke basische eigenschappen van het carbanion R⁻. In een protisch solvent zoals water of ethanol zal het Grignardreagens vernietigd worden met vorming van het geconjugeerde zuur. Wanneer fenyilmagnesiumbromide (het Grignardreagens) in contact komt met een protisch solvent zal benzeen gevormd worden.

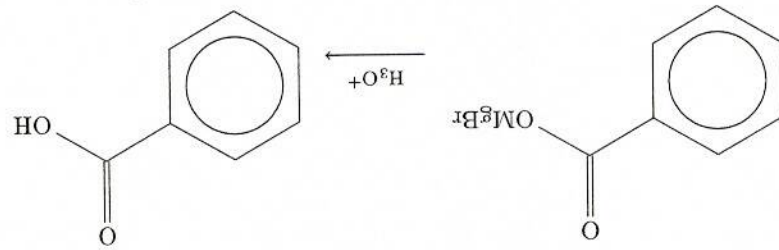
2.1 Bereiding van fenyilmagnesiumbromide

2 Materiaal en methoden

Hierbij steunt men op het verschil in oplosbaarheid tussen het benzozuur en zijn natriumzout, in water en in ether.

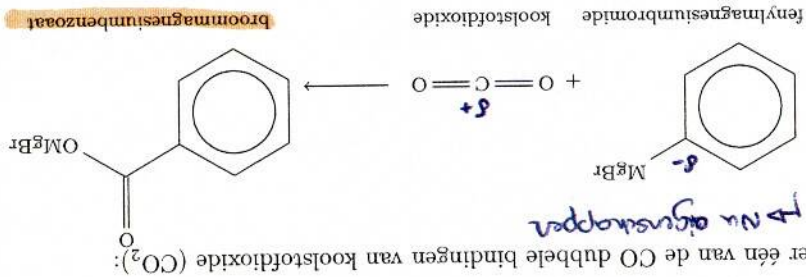


De **nuclioefele** additie van het Grignardreagens op koolstofdioxide (CO_2) zal zorgen voor de verlenging van de koolstofketen met 1 koolstofatoom. De **nuclioefele** additie gebeurt omdat het Grignardreagens (fenylmagnesiumbromide) een **koolstofatoom** met een **negatieve deellading** draagt en dus **nuclioefele** eigenschappen vertoont en het **koolstofatoom** van de carbonylverbinding (CO_2) een **positieve deellading** draagt. Er kan **geen** gebruik gemaakt worden van **nuclioefele** substitutie omdat ben-**zeen** een **hoge resonantieabiliseringsenergie** heeft en dus niet **reactief** is ten opzichte van een **nuclioefel** reagens, zoals bijvoorbeeld natriumcyanide. **NaCN**. Na de reactie zal het **benzeencarbonsuur** afgezonderd worden van de **ne-venproducten** die tijdens de reactie gevormd worden door extractie en filtratie.

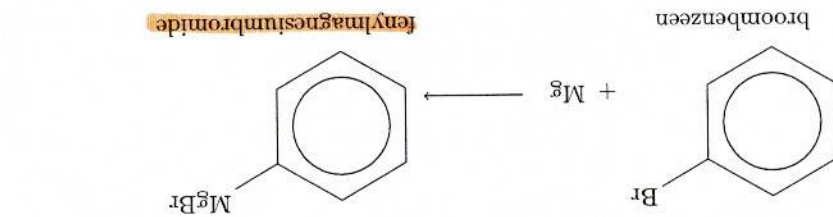


1.3 Zure afwerking

afgezonderd van de nevenproducten



1.2 Nuclioefele additie van fenylmagnesiumbromide op een carbonylgroep



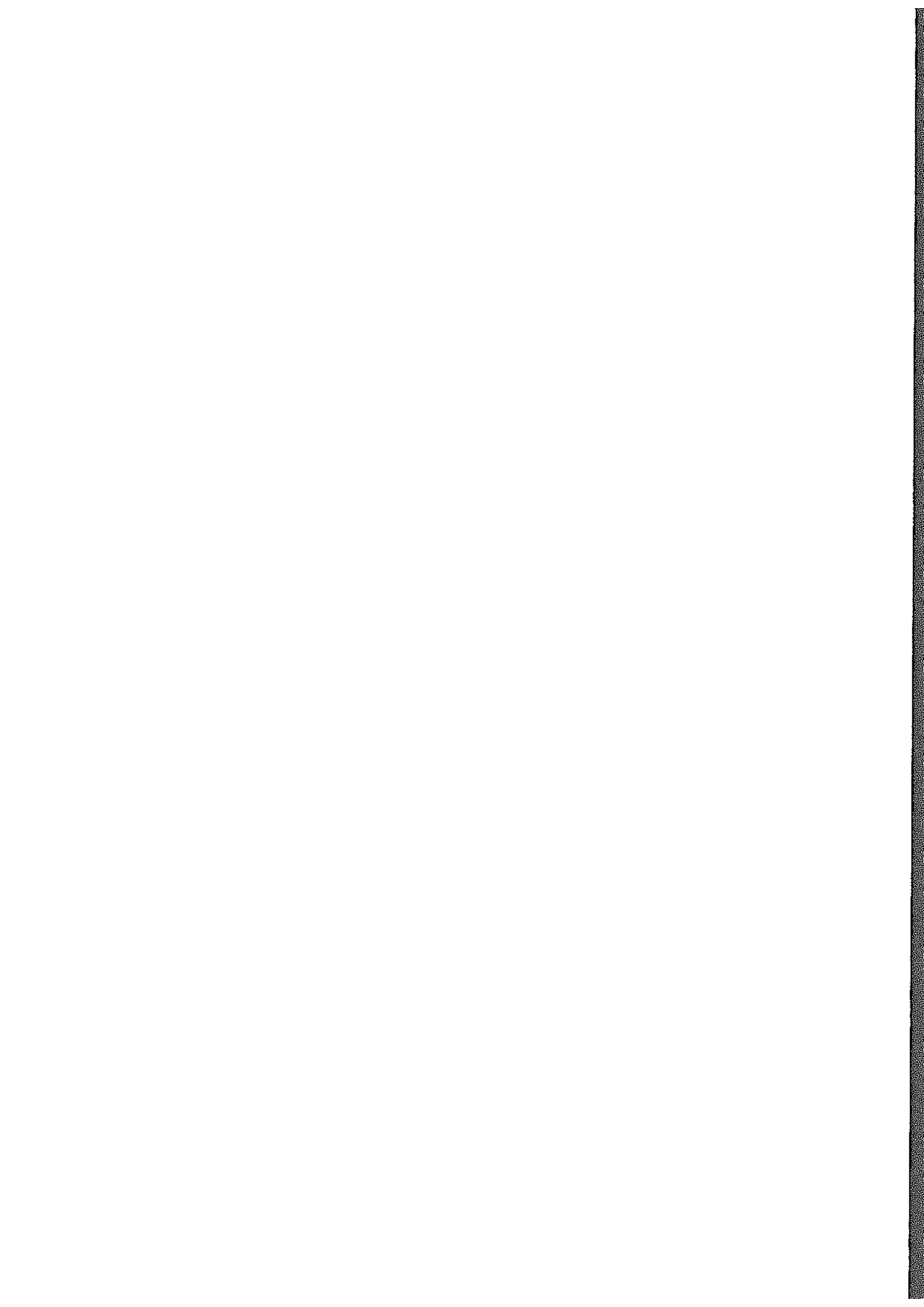
1.1 Bereiding van fenylmagnesiumbromide (het Grignard-reagens) uit broombenzeen

3 stappen

3)

2)

1)



De Grignardreactie: bereiding van benzeencarbonzuur

Patrick Aeschlimann

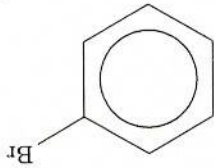
14 mei 2013

Samenvatting

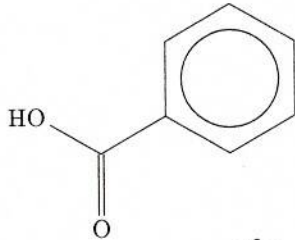
In dit practicum wordt benzeencarbonzuur ($C_7H_6O_2$) uit broombenzeen (C_6H_5Br) via een Grignardreactie bereid. De beperking van nevenreacties tot een minimum en de zuivering zijn essentieel bij deze reactie om een goede reactieopbrengst te verkrijgen.

1 Inleiding

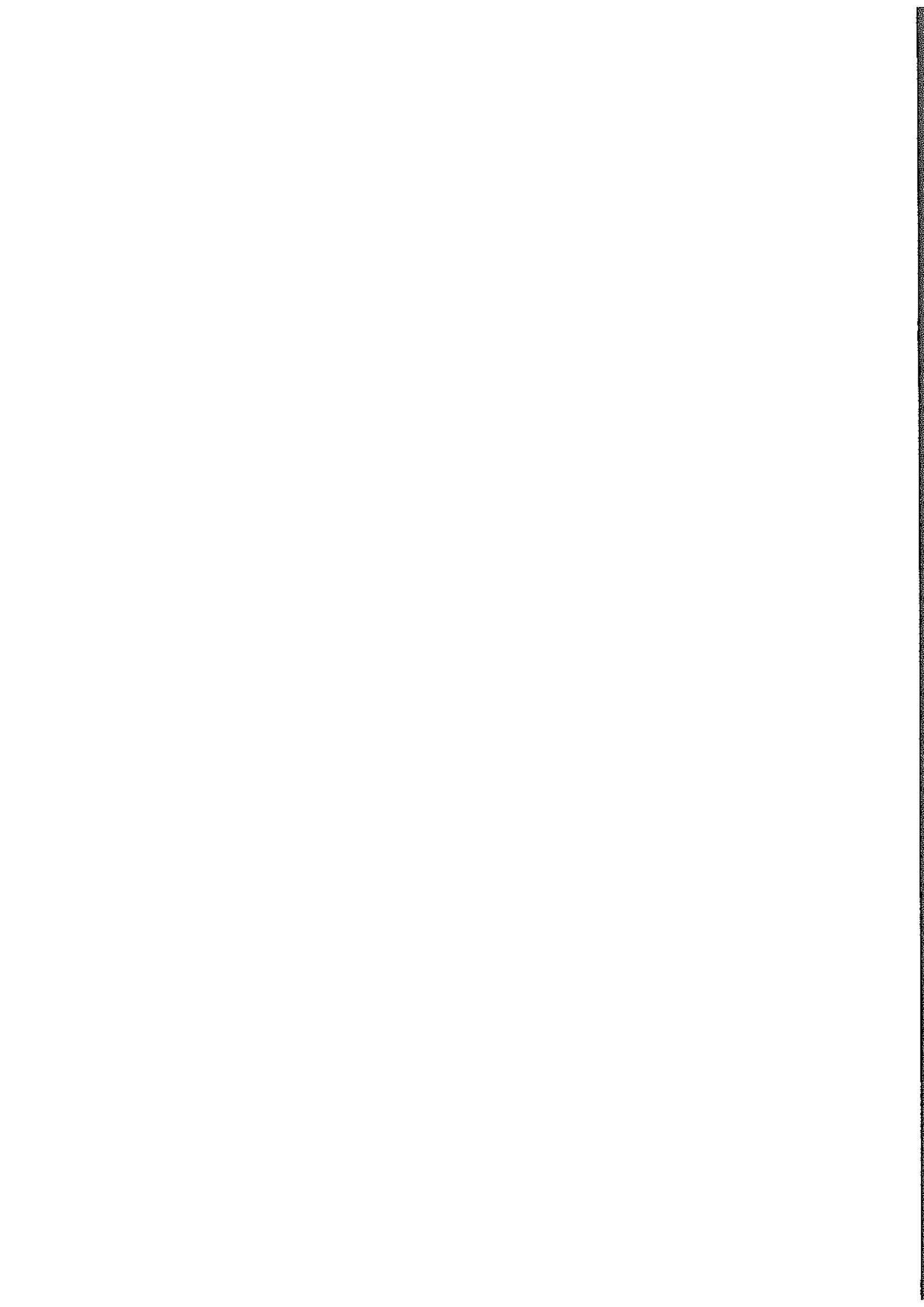
Beginproduct: broombenzeen/fenylbromide



Eindproduct: benzoëzuur/benzeencarbonzuur



Uit de vergelijking van begin- en eindproduct zien we duidelijk dat er een ketenverlenging met één koolstofatoom nodig is bij de bereiding van benzeencarbonzuur uit broombenzeen. Deze bereiding via een Grignardreactie zal in drie stappen uitgevoerd worden.



a. Omdat een S2 en S8 reageren aflopend, zodat alle benzoëzuur wordt omgezet in benzoaat

19) Wat zou er tijdens deze laatste behandelingen met eventueel aanwezig fenol gebeuren?

a. Fenol blijft als allerlaaste. Fenol blijft goed oplosbaar in water en is beter oplosbaar dan benzeenbz ~~benzoaat~~

Bereiding van fenylmagnesiumbromide

20) Waarom moet er in een droog werklak gewerkt?

a. Anders zou fenylmagnesium zich ontbinden

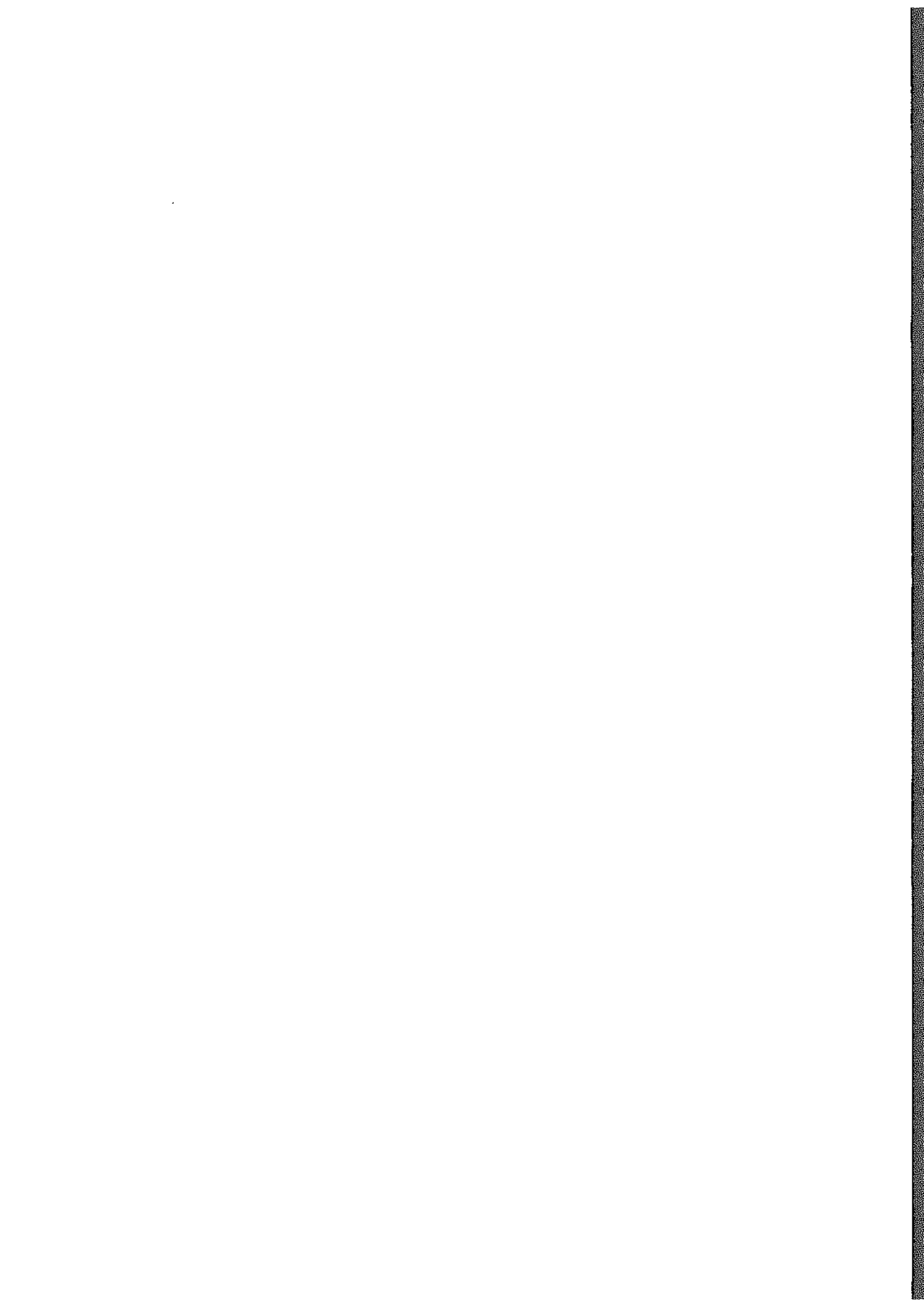
21) Wat gebeurt er precies met het systeem?

a. Er bestaan systemen. Polarlost op in polaire en het apolair

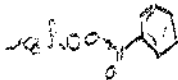
22) Weet je waarom er een neerslag gevormd wordt?

a. Door de onverzadiging van het benzeenzuur en de lage temperatuur van het ijsbad

23)



Nu additie van fenylmagn op CO₂



14) Het gevormde broommagnesiumbenzoaat kan door het Gr tot NEVENPRODUCT met vorming van gem-dialcohaat leiden. Dit leidt tot een keton (difenylketon). Hoe wordt het

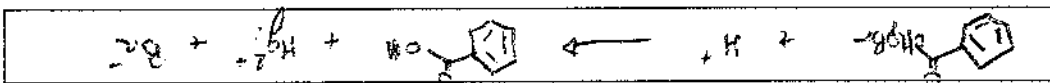
nevenproduct minimaal gehouden?

- a. Door overmaat droogijs te gebruiken (CO₂) wordt er geen difenylketon geproduceerd. Het is belangrijk dat droogijs zo weinig mogelijk in contact komt met licht om watercondensatie te vermijden wat tot vernietiging van Gr zou leiden.

Afzondering benzeerbonzuur

15) Waarom wordt er hier HCl toegevoegd?

- a. Zodat uit het broommagnesiumbenzoaat, benzeencarbonzuur gevormd wordt.



16) Waarom mag het nu wel water aan systeem toegevoegd worden?

- a. Omdat Gr al weggearegeerd is en benzeencarbonzuur niet met water reageert omdat het slecht oplosbaar is.

[reactiemiddelen bestaat uit 2 fasen]

Etherfase (bevat org verbindingen: benzeencbz, difenyl, broombenzeen, fenol, benzofenon, benzeen)

1. **Etherfase** (die benzeencbz bevat) wordt geïsoleerd door decantatie via scheitrechter.

2. Benzeencbz wordt door SB in het wateroplosbare zout omgezet (benzoaat = zout)

Waterige fase bevat minerale bestanddelen en deel van benzeencbz)

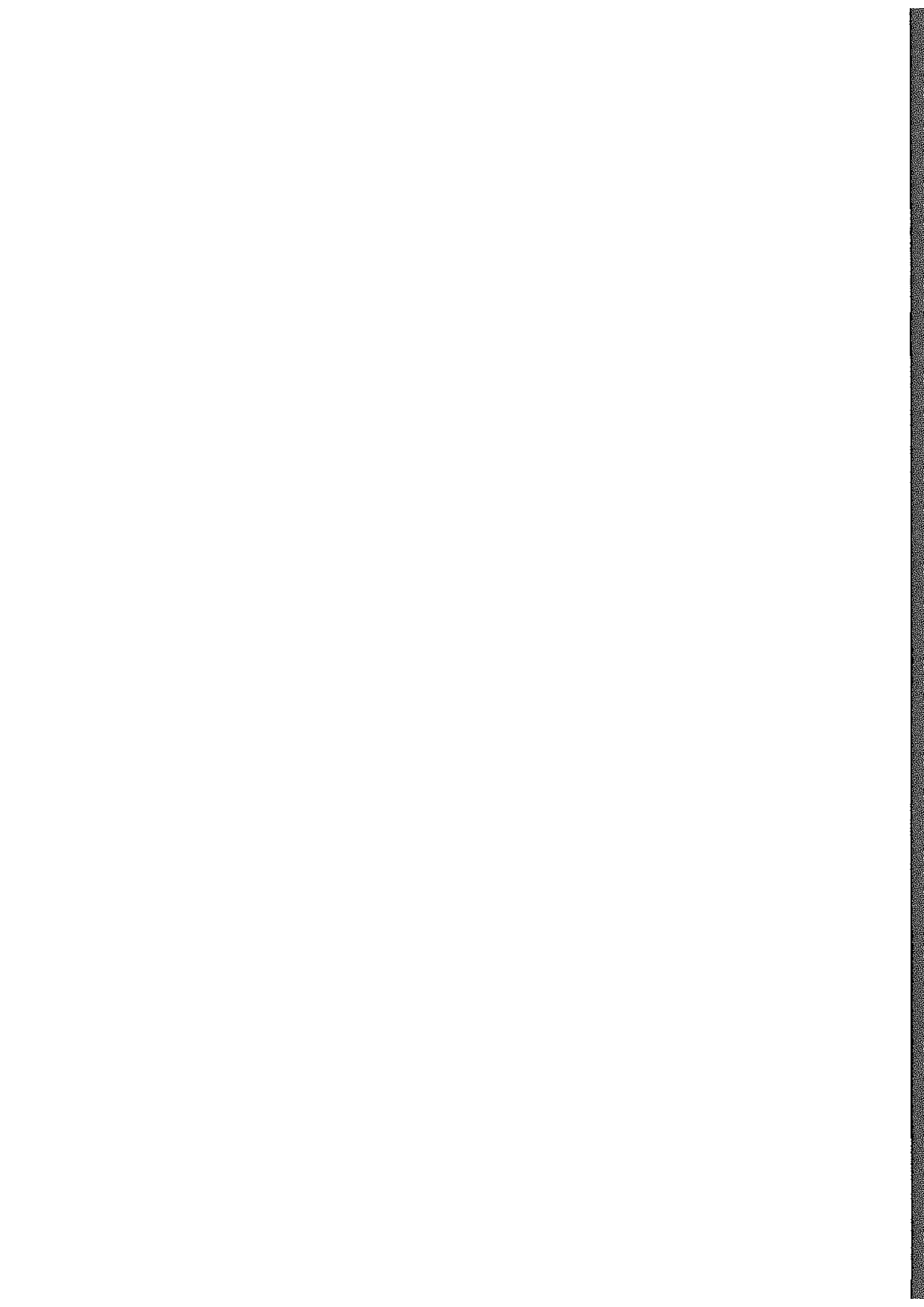
Wegens dat er een deel van benzeencbz in waterfase zich bevindt wordt de extractie met ether herhaald om reactieopbrengst te maximaliseren en etherfase worden verzameld

17) Waarom is benzoaat oplosbaar in water en niet in ether?

- a. Door de ionenbinding tussen het anion R-COO⁻ en het kation Na⁺ is benzoaat polair en dus oplosbaar in polaire oplosmiddel water maar niet in apolaire oplosmiddel ether

18) Weet je waarom de omzetting moet uitgevoerd worden met een SB ?

benzoaat - benzoaat



a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
 ethoxyethaan of diethyl ether

7) Schrijf de vergelijking voor de reactie met water, met ethanol, ...

a.

8) Waarom mag magnesiumspanen niet lang aan lucht blootgesteld worden?

a. Omdat ze dan een oxidatelaag vormen en dus verontreinigd zijn. Het is belangrijk om vochtigheid te vermijden bij deze reactie omdat het moeilijk is de reactie in waterige milieu te starten. Bovendien wordt het gevormde grignardreagens onmiddellijk afgebroken:

9) Weet je ook hoe een alcohol reageert met natrium?

a. $2\text{ROH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{RONa} + \text{H}_2$
 de alcohol reageert met Na tot een alcoholaat/alkoxide

10) Kan je de ligging van het kookpunt inschatten?

a. De vorming van Gr is een exotherme reactie en kooktemperatuur van diethylether is $34,4^\circ\text{C}$. Diethylether is zwak polair en dus een laag kookpunt heeft. Met handen verwarmen

11) Waarom kan je geen bunsenbrander gebruiken?

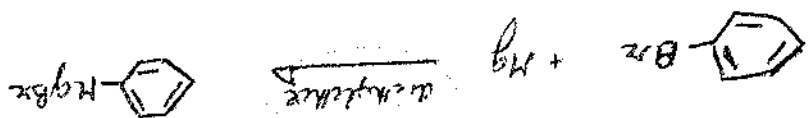
a. Omdat de diethylether licht ontvlambaar is

12) Tijdens de proef ontstaat door reactie tussen het reeds gevormde Gr en broombenzeen difenyl als een BELANGRIJKE nevenproduct. Kan deze vermieden worden? [fenol wordt als nevenproduct eerst gevormd wanneer Gr met O_2 reageert en er alcoholaat gevormd wordt]

a. De vorming van difenyl kan niet vermieden worden maar het nevenproduct wel, steunend op zijn geringe wateroplosbaarheid, door een extractie wel van het benzeencarboxylaat gescheiden worden.

13) Kan je het mechanisme uitschrijven?

a. $\text{R-MgBr} + \text{R-Br} \rightarrow \text{R-R} + \text{MgBr}_2$



als je mehr

von gebildet

den das für

hängt von

von der an

den mehr

je größer

die Anzahl

Inleiding

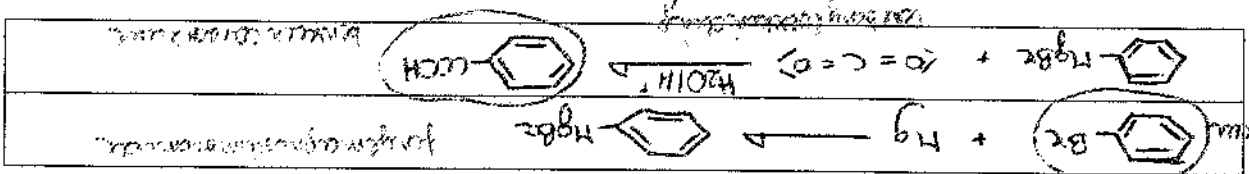
lactia 20 : Gignendrecht

1) Hoe kan je nagaan dat C een positieve deellading draagt ?

a. de andere heteroatomen hebben een hogere EN waarde dan C waardoor ze electronen naar zich toe zullen trekken, hierdoor krijg je een partiele positief deellading

theoretische achtergrond

2) Schrijf de structurele formule van begin en eindproduct?



3) Ga na dat een ketenverlenging met 1 C atoom nodig is?

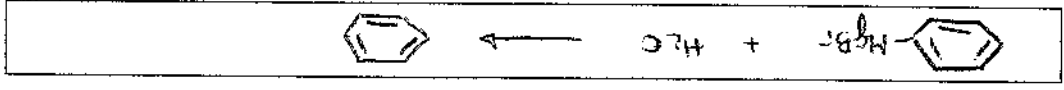
a. Door de Nu additie van grigneardreagens op carbonylverbinding (CO₂) zal de koolstofketen met 1 koolstofatoom verlengd worden. Dit is nodig voor de bereiding van benzencarbonzuur uit broombenzeen.

4) Waarom kunnen we hier geen gebruik maken van een Nu sub met bv NaCN als reagens, gevolgd door een zure of basische hydrolyse van het gevormde cyanide?

a. Er kan geen gebruik gemaakt worden van Nu sub omdat benzeen een hoge resonantie-stabiliseringsenergie heeft en dus niet reactief is tov een nucleofiel reagens.

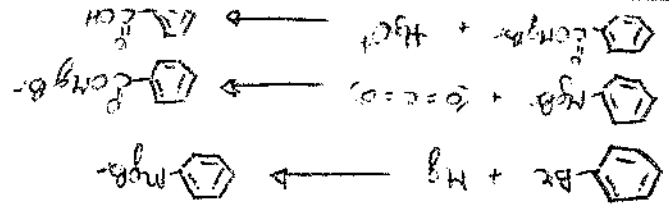
5) Welke stof zou er uit fenylmagnesiumbromide gevormd worden bij contact met een protische solvent? [men moet rekening houden met sterk basische eigenschap van carbanion R-]

a. In een protische solvent zal het grigneardreagens vernietigd worden met vorming van geconj. zuur. Wanneer fenylmagnesiumbromide in contact komt met protische solvent zal benzeen gevormd worden.



b. Aprotische solventen als diethyleter of ethoxyethaan kan ~~zou~~ gebruikt worden in de plaats.

6) Geef de stuurformule en de naam van diethylether in de substitutie naamgeving



a. We extraheren het reactieproduct door met een draaiende beweging lichtjes te schudden. Hierbij zien we dat het product bruist door de aanwezigheid van koolstofdioxide. Na volledige ontmenging wordt de onderste waterige fase gedecanteerd.

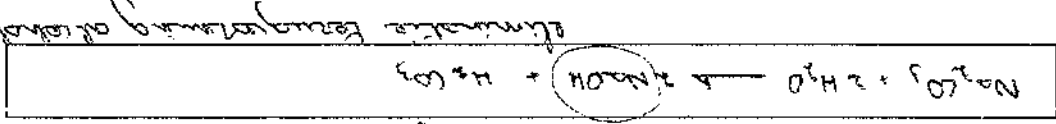
11) Waaraan is het bruisen te wijten? Je begrijpt dat het in dit stadium gevaarlijk zou zijn de scheitrechter om te kantelen, zoals b ij een gewoon extractie! [vrijkomen van CO2]

a. Organische fase van boven -> ontmenging is te wijten aan het verschil in dichtheid tussen de polaire en apolaire fase.

10) Waaraan is de ontmenging van fasen te wijten?

a. Aangezien de experimenteel toegevoegde hoeveelheid HCl veel meer is dan de theoretisch berekende, werken we in een zuur milieu dat de nucleofiele substitutie bevordert en de eliminatie reactie vermindert. We werken dus met een overmaat waarbij de hoeveelheid niet nauwkeurig hoeft gekend te zijn omdat er voor één mol 2-methyl-2-propanol één mol HCl wordt gebruikt.

9) Waaron moet de toegevoegde hoeveelheid HCl niet nauwkeurig gekend zijn? Is dan deze voorwaarde volstaat? Bereken.



a. $\text{MgSO}_4 \rightarrow$ waterrij, SO_4^{2-} neutraal; zout nodig om het waterresten aan te trekken bij Na_2CO_3 gaat er juist water gevormd worden

8) Waaron zou bv Na_2CO_3 veel minder geschikt zijn?

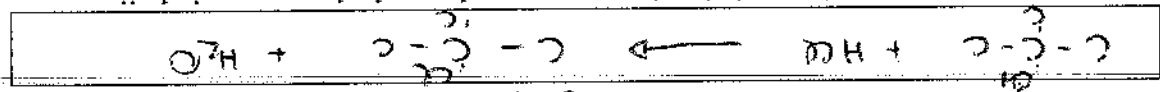
a. Nucleofiliteit gaat gepaard met basiteit. Sterke base zal ervoor zorgen dat het begin product terug gevormd wordt.

b. Indien er een sterke base zou toegevoegd worden, zou er een voorkeur zijn voor een eliminatie reactie. Er zou een E_2 mechanisme aan het 2-chloor-2-methylpropan ontlokken worden waardoor isobuteen wordt gevormd. Dit willen we vermijden bij een nucleofiele substitutie reactie.

Practicum 19

B: bereiding en eigenschappen van haloalkanen: Nu sub op een alcohol

Theoretische achtergrond



1) Wat denk je van de kwaliteit van de verlatende groep in deze reactie?

a. Zwakke basen zijn goede leaving groups omdat sterke basen geneigd zijn om met protonen te binden. Bij deze reactie is OH⁻ een slechte leaving group, tenzij het geconjugeerd wordt door een zuur zoals HCl. De H⁺ valt aan op het zuurstofatoom van de OH-groep omdat zuurstof zeer elektronnegatief is. De particeel negatieve lading op dit atoom zal positieve deeltjes aantrekken.

2) Weet je nog waarom een tertiair alcohol veel sneller reageert volgens een S_N1-mechanisme dan een secundaire of een primaire?

a. Een tertiair alcohol is het meest reactief omdat elektronengevende groepen (alkylgroepen) het carbokation stabiliseren en de positieve lading afzwakken

3) Begrijp je waarom er een overmaat aan Nu gebruikt wordt?

a. Er wordt een overmaat van het nucleofiel (Cl⁻) toegevoegd zodat de reactie aflopend is.

4) Verwacht je de vorming van nevenproducten?

a. Neen want het is een elektrofiel-additie. Het centrale atoom is SP²-gehybridiseerd door 50% behoud en 50% inversie vd configuratie, beide zijde vH vlakke carbocation geschikt voor de aanval -> racemische modificatie bij-chirale halogenide.

b. Na afloop van de reactie wordt een heterogeen mengsel gevormd van chlooraalkaan en water. Hierbij is water het nevenproduct

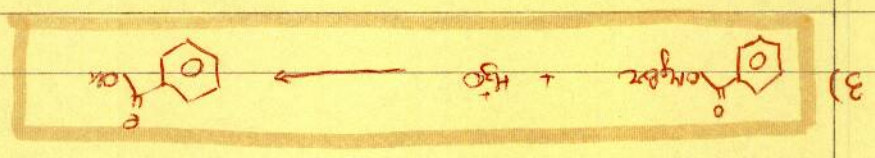
5) Verwacht je na reactie een homogeen of heterogeen mengsel? Waarom?

a. Na afloop van de reactie wordt een heterogeen mengsel gevormd van chlooraalkaan en water.

6) Kan je voorspellen welke reactie waterig is, bovenste of onderste?

a. De waterige fase = onder, organische fase boven.
omdat het grote verschil heeft
kleine dichtheid

7) Weet je waarom je voor deze neutralisering in geen geval een SB mag gebruiken?



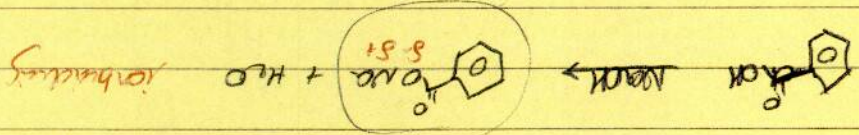
57

apendixen: weerd in opgestandheid tes zuur en zyn natriumzout

+ H₂O → glyoxyaldehyd is

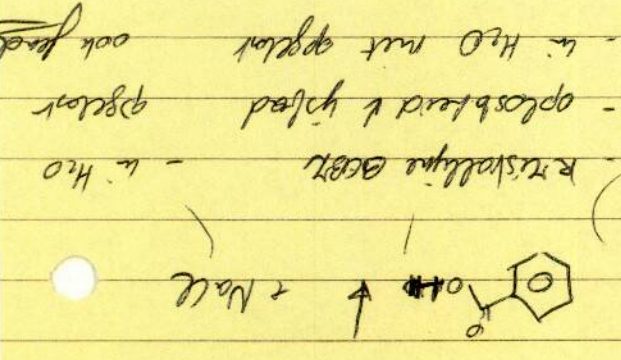
→ gus vassing afgeven

2 jaar → oxalopon (oxalotati, extract) ⇒ max stochiometrie



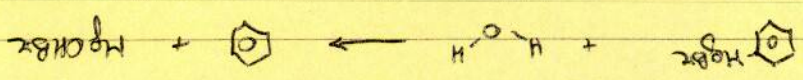
in H₂O de andere in
ethoxyfon

→ water fon



- gefiteneerd
- lucht goedkoop
- pletting

wohin reichte
das für jetzt & später

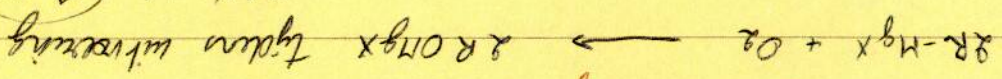


alkoholat

alkoxide

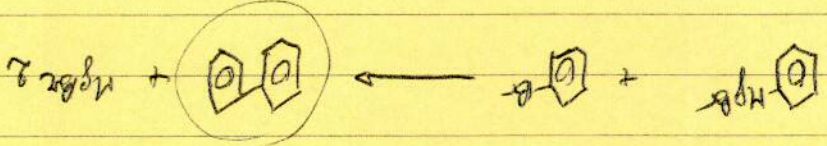
ethus → etherdampf voll

Kocherl → konflikt mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ → vorrangig aldehyd reaktionen werden



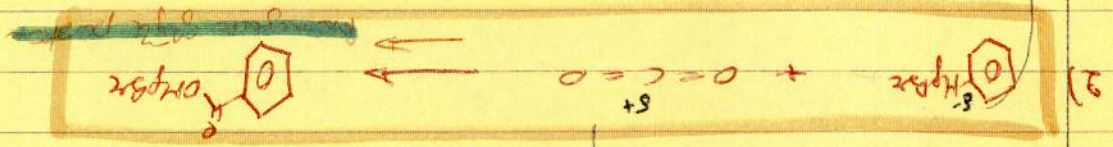
entireat $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$

Wasserprodukt

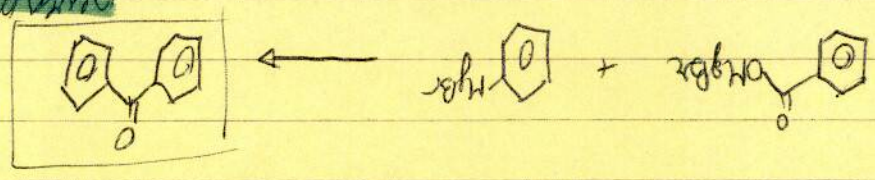


Wasserprodukt

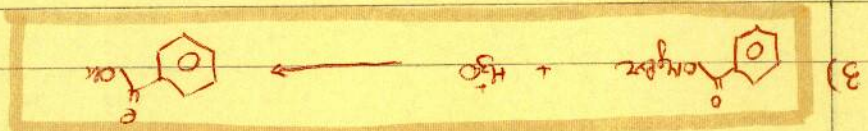
diese wasser oder wasser gebildet (dieses)



door LENING ⇒ Nu eigenschap, carbonation



Wasserprodukt



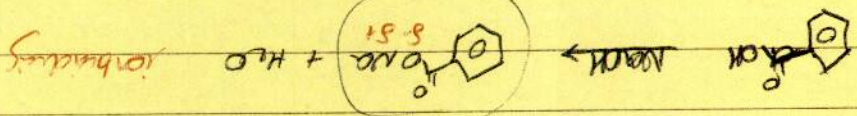
5%

aptondieren: weerd in oplosbaarheid tes zuur en zyn natiumzout

+ H₂O → gelykduchtygend is

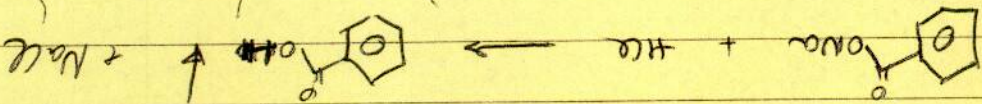
→ grys vullend afgeeven

3 part → etherfase (acetate, extract) = 0,1 mol medichap



in H₂O de andere is etherfase

→ waterfase



- Kristallijne ester in H₂O

- oplosbaar v yfied opgelos

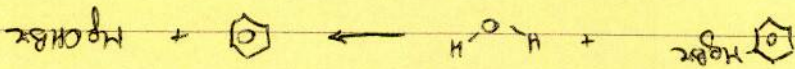
- in H₂O rust opgelos ook fased

- gefiltreerd

- lucht gedroogd

- gefilterd

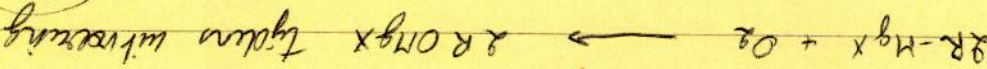
erhalten wurde
damit ist es
speziell



alkoholat

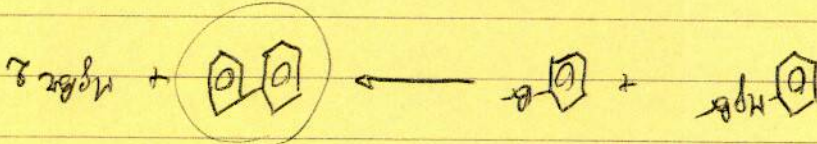
alkoxide

ethers → etherdampf voll
kochen → kochen mit Et2O → weniger abkühlt reaktionen werden



entkocht c1ccccc1[Mg]OH

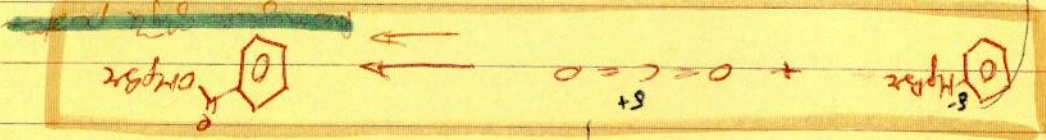
Wasserprodukt



Wasserprodukt

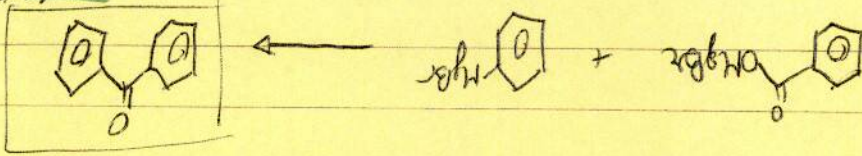
(Aryls)

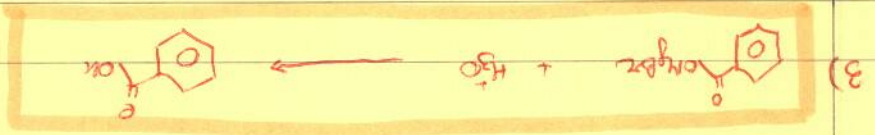
diese werden erst vor dem gebildet



das ist ENIG) → in eigenem, carbonation

Wasserprodukt





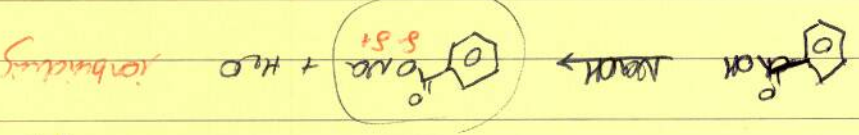
5%

apzondieren: weertil in geestachtid tes zuur en zyn natiumzout

+ H₂O → ghydratyzasie is

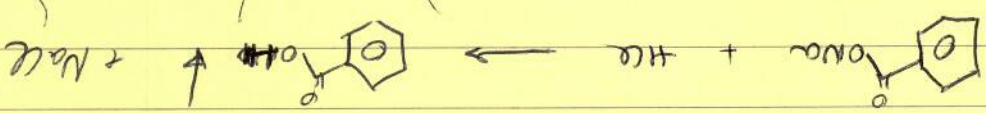
→ gys vullend afgeeven

3 fase → etherfase (acetic acid, extract) ⇒ max moedighe



in H₂O de andere in etherfase

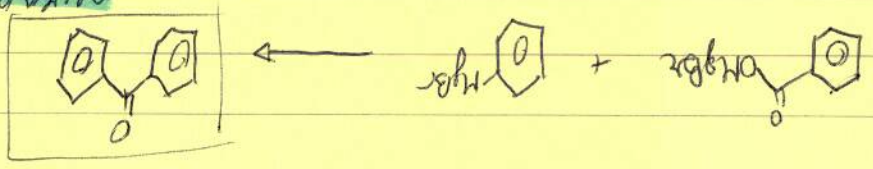
→ water fase



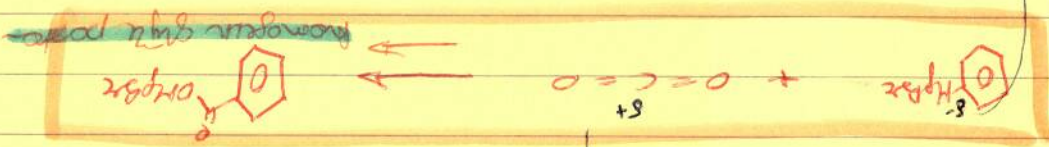
- Kristallijne aezr in H₂O
- oplosbaard t yfied oplosor
- in H₂O rust oplosor ook part

- gefiltreerd
- lucht gedroogd
- p-truug

Reaktionsprodukt

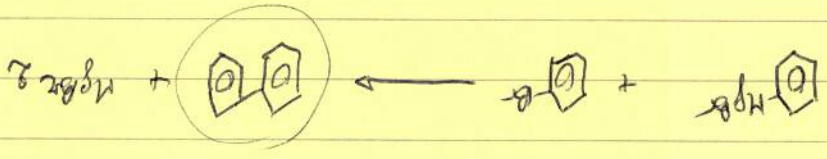


→ durch ↓ EN(Hg) ⇒ Nu eigenschaft, Carbanion

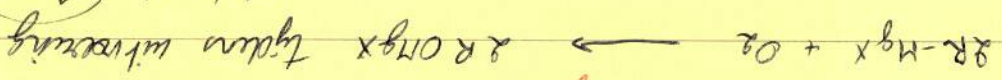
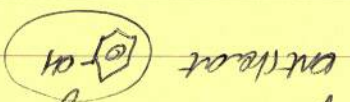


→ durch reaktive ender reaktive werden gebildet (Alkyls)

Reaktionsprodukt



Reaktionsprodukt

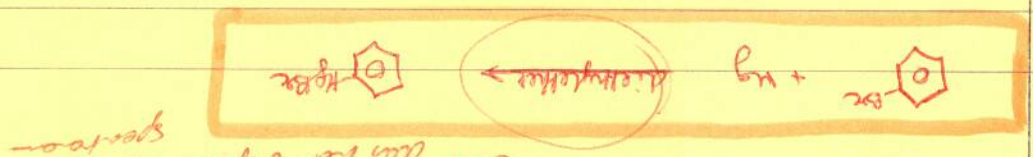
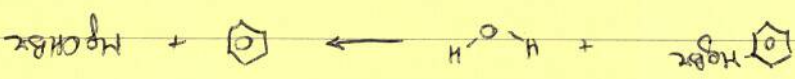


→ Katalyse → Katalyse nur durch \uparrow → vorrangig Alkylradikal vorhanden werden

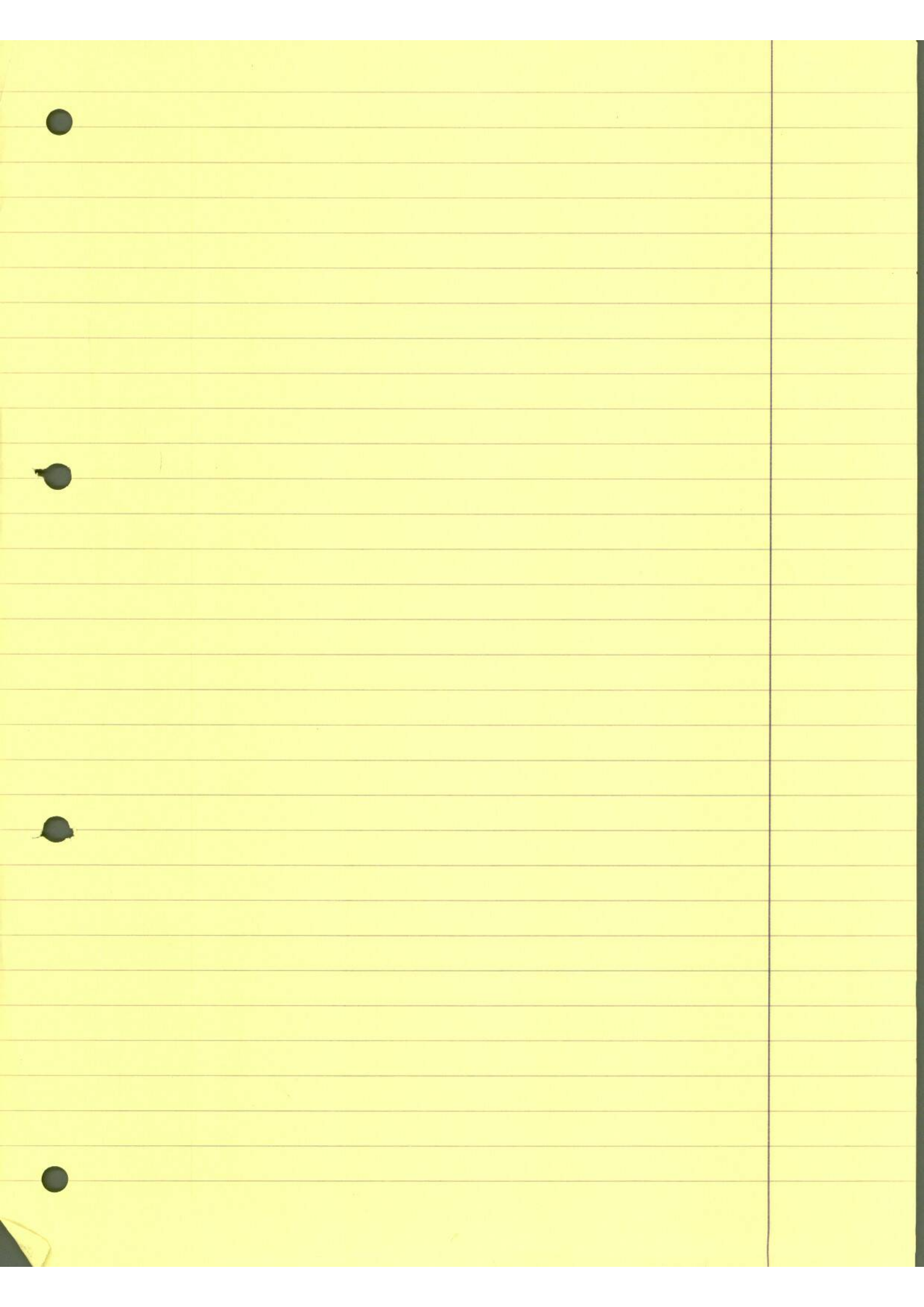
→ Ethyl → Ethylradikal

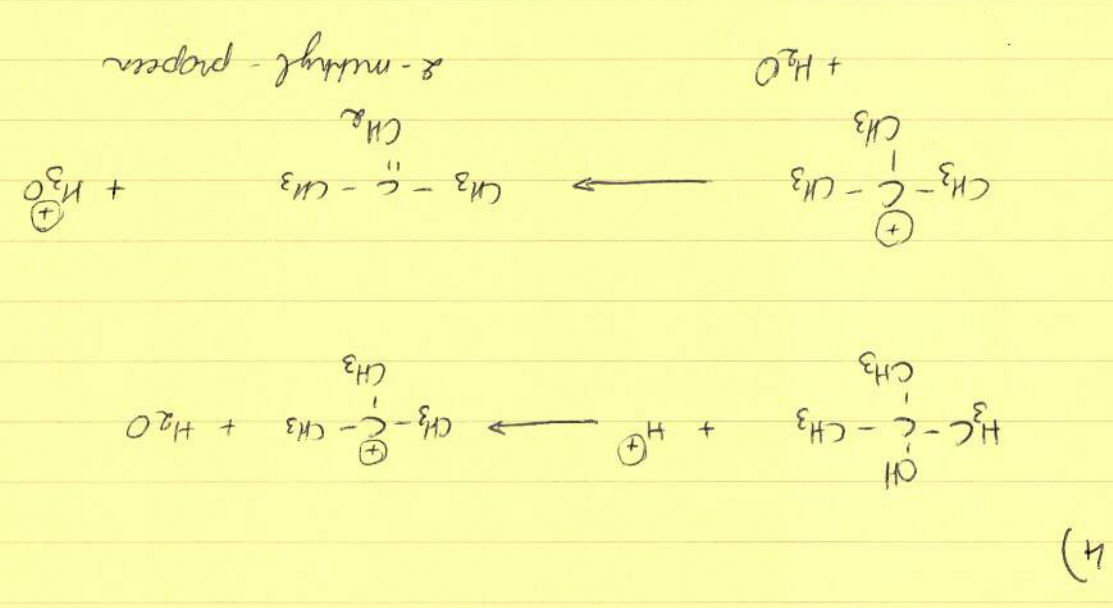
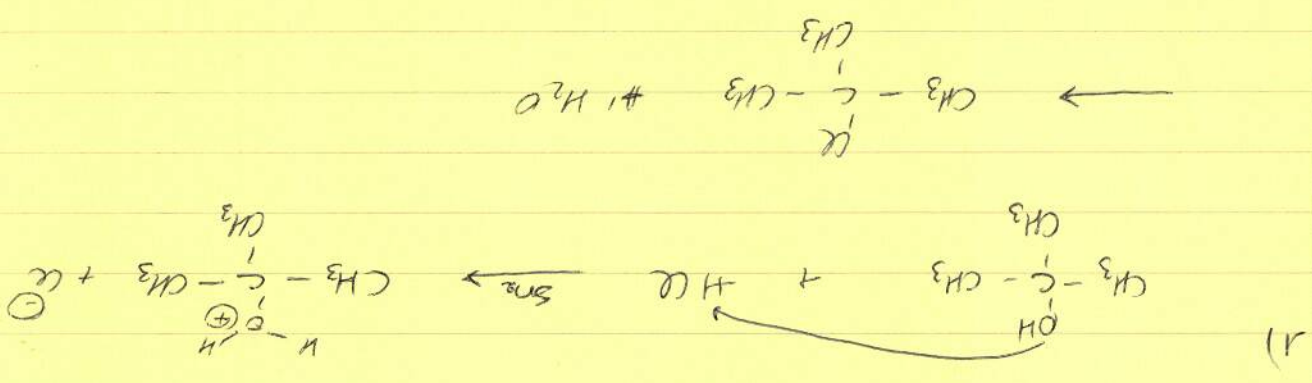
Alkoxide

alkoholat



→ wenn reaktive ender reaktive werden gebildet (Alkyls)





Er

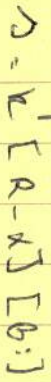
huurord door SB (NH_2^+)
(CaH_2O^+)

$Na^+ < 2a^+ < 3a^+$

inverteerbaarheid Sn²

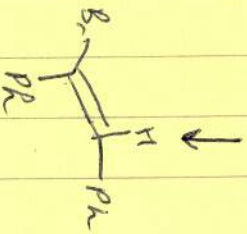
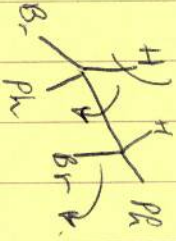
E₂

1 Steps

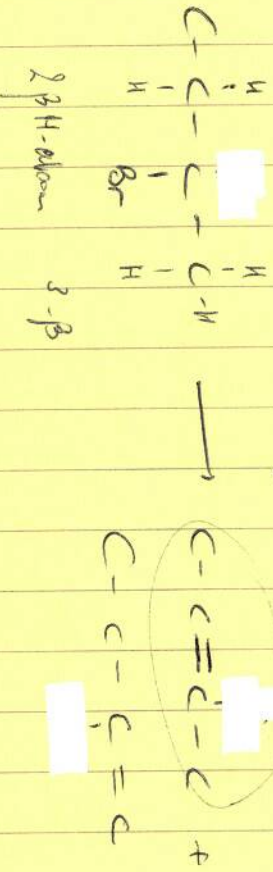


↳ konkurrierend mit E₁ von R₃C zu B

reaktionsfähiger anti-periplanare geometrie



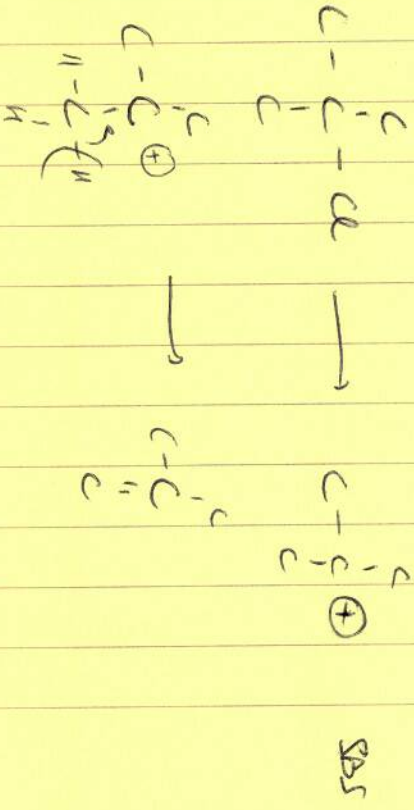
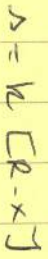
mark stereische Alkane gewonnen



Saytzeff (mit meiste gesubs)

E₁

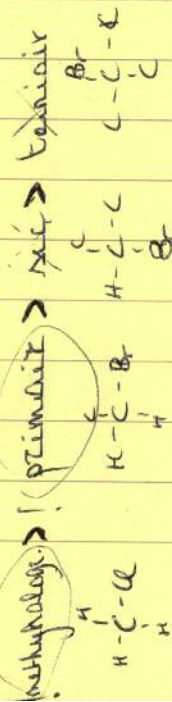
2 Steps



S_N2

reactiviteit

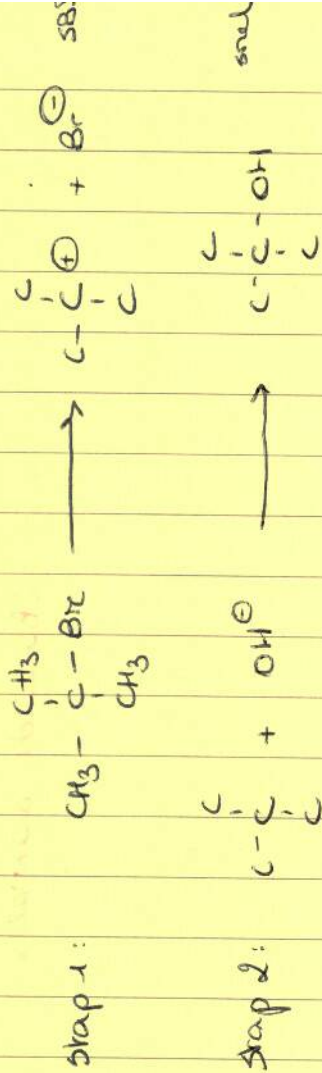
Hoe meer vertakking, hoe traager de reactie.

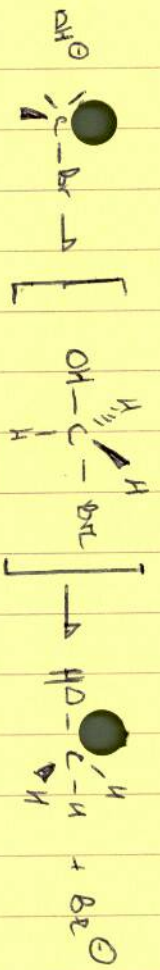


sterische hinder bevoordelgt de aanval

geen omlegging

reactie → hogere [J] en sterke Nu zal
 S_N2 bevoordelen (want (LG))
 Nu: C₆H₅O⁻





SN2

2^o orde reactie

2-stapsmechanisme

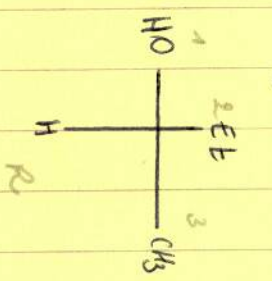
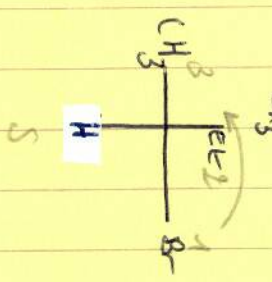
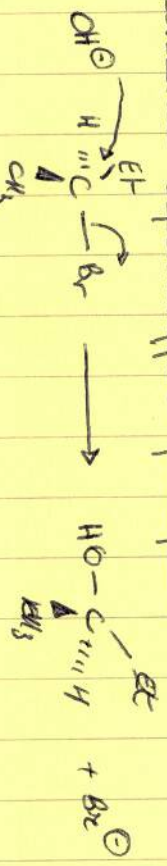
OH[⊖] aanval op C-as Br (nucleoforiemiddel) in 1 richting, X_o uit mogelijk van Br-atoom. **(Bodside aanval)**

De 3H-atomen en C-atoom in 1 vlak liggen met vindingsoeken van 120° en binding tussen C-atoom nog niet volledig verbroken

Naar het eindproduct zal verlaten de groep uitbreiden en sp³-hoel 109° gevormd.

Wolven inversie R → S en S → R (inverte configuratie)

mechanisme lopen stappen parallel



1^o orde reactie

2-stapsmechanisme

1^o step = S_{AS}

↳ vorming van C[⊕]

2^o step = snelle step

↳ Nu valt C[⊖] aan

OH[⊖] reakt niet voor in S_{AS} dan ook niet in de reactiegr

C[⊕] → sp² en 3 substituenten in 1 vlak rond C[⊕]

↳ beide delten zijn gericht voor de aanval.

Maximale modificatie

(energieel van 2 reactiecentren) (in geheel door inactief)

tertiair → ac → primair

elektronen-gevoore groepen zullen stabiliteit ↑ onder ze de ⊕ lading afwekken.

Omliggig voor stabiele C[⊖]

SN1

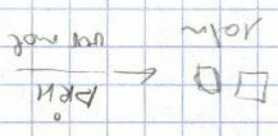
K_c = evenredingscoëfficiënt
 (mol/L) of (mol/L)² = molconcentratie
 K_c = reactiequotient (1/M)
 K_c = evenredingscoëfficiënt

1) E wordt niet gecreëerd of vernietigd.
 In gesloten systeem in $t = \text{cte}$

2) Spontane verandering gaat gepaard met \downarrow Entalpie

3) $S = 0$ voor perfect kristal bij 0K

AH_f^o
 de standaard ~~vermogen~~ enthalpie per mol
 verandering geïmpliceerd is uit hoer
 elementen in hun meest stabiele vorm
 bij 1atm



- α soothige geleitingsvermogen (1/2 cm)
- λ konquivalente geleitbaarheid (cm²/2 eq)
- $k_{x+q, y}$ transportgetal (g/cm²)
- $M_{x+q, y}$ moluut konstante (m²/V s)
- ϵ spanninggetal (V/cm)
- v afgelegde afstand (cm)

$\Delta T_v = L \cdot m \cdot K_v$ (value)
 $T_v - \Delta T_v = \text{vrijpunt}$ (boord)

entropiewaardig: $\Delta H_x = -(Q + Q_1)$ (KJ)
 verbruikswaardig: KJ/mol
 waardig: $q = \text{mol} \cdot \Delta H^\circ = \text{KJ/g}$
 $c_{H_2O} : 4,18 \text{ g/Kg}$ *Klein*
manier

- ΔG vrije E van gibbs
- ΔG° standaard reactie - vrije entropie
- T_v vriespunt (°C)
- T_k kokpunt (°C)
- ΔT_k kokpuntverschil (K/mol)
- ΔT_v vriespuntverschil (K/mol)

ΔH_f fluor
 ΔH_M fluor
 ΔH_B fluor
 ΔH_O oxygene
 met (KJ/mol)

- S oplosbaarheid (mol/l)
- K_s oplosbaarheidsproduct
- Q_s concentratieproduct (M²)
- ΔH° standaardreactieentropie (met v. hem)
- ΔH_f° standaardvormingsenthalpie = standaard
- ΔS° standaardreactieentropie (J/K)

$K_2Cr_2O_7$	Kalium dichromat
K_2CrO_4	Kalium chromaat
$KMnO_4$	Kalium permanganaat
Li_3N	Lithiumnitride
SF_6	Zwavelhexafluoride
Na_2O	Natriumoxide
MnO_2	Manganooroxide
$NaClO_4$	Natriumpentachloraat
$KMgF_3$	Kalium magnesium fluoride
Mg_2SiO_3	Magnesiumsilicaat
Na_2SO_4	Natriumsulfaat
Na_2CO_3	Natriumcarbonaat
$Ca(H_2PO_4)_2$	Calcium - bis (diwaterstofphosfaat)
$MgNH_4PO_4$	Magnesiumammoniumphosfaat

H^-	Hydride - ion
D^-	Deuteride - ion
F^-	Fluoride - ion
Cl^-	Chloride - ion
I^-	Jode - ion
O^{2-}	Oxide - ion
S^{2-}	Sulfide - ion
Se^{2-}	Selenide - ion
N^{3-}	Nitride - ion
P^{3-}	Phosphide - ion
C^{4-}	Carbide - ion
HO^-	Hydroxide - ion
O_2^{2-}	Peroxide - ion
S_2^{2-}	Disulfide - ion
NH_2^-	amide - ion
CN^-	Cyanide - ion
I_3^-	Trijodide - ion
C_2^{2-}	Acetylide - ion
N_3^-	Nitride - ion
H_2S^-	waterstofsuulfide - ion

Namengung !!

cyanoammonium	H_2N_2
formaldehyd	H_2CO
ammonium-oxid	NH_4^+
oxalium-oxid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
borax	B_2O_3
kohlenstoffdioxid	H_2CO_3
salpetersäure	HNO_3
salpetersäure	HNO_2
peroxyd	H_2PO_4
phosphorsäure	H_3PO_3
arsenit	H_3AsO_3
arsensäure	H_3AsO_4
zinn(II)-oxid	H_2SnO_2
zinn(IV)-oxid	H_2SnO_4
schwefelsäure	H_2SO_4
perchlorsäure	HClO_4
chlorwasserstoffsäure	HClO_3
chlorwasserstoffsäure	HClO_2
perpermanganat	HMnO_4
permanganat	HMnO_4

carbonat	CO_3^{2-}
nitrat	NO_3^-
nitrit	NO_2^-
peroxyd	PO_4^{3-}
phosphit	HPO_3^{2-} (perphosphat)
arsenat	AsO_4^{3-}
arsenit	AsO_3^{3-}
sulfat	SO_4^{2-}
thio-sulfat	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
sulfid	SO_3^{2-}
perchlorat	ClO_4^-
chlorat	ClO_3^-
hypochlorit	ClO_2^-
permanganat	MnO_4^-
manganat	MnO_4^{2-}

$\text{rg} \rightarrow -10$
 $\text{pr} \rightarrow +10$
 $\text{hypp} \text{ig} \rightarrow -20$

$\text{rt} \rightarrow -10$
 $\text{per} \rightarrow +10$
 $\text{lyp} \text{iv} \rightarrow -20$

7) De reactie valt uiteraard positief uit voor a-ketolen. Weet je nog waarom ?

a. Keto-enol tautomerisatie

haloformreactie

8) Heb je een idee van de pkz waarde van alkaan ?

a. 50

9) Waarom wordt de afsplitsing van een waterstof atoom gemakkelijk na het invoeren van een halogeenaatoom?

a. In de monohalogeenderivaat de rasterende a-H-atom zuurder is dan het vertrek product hoge EN van de alkanen H wordt nog positiever en wordt gemakkelijk afgesplitst. X2 werkt substituerend.

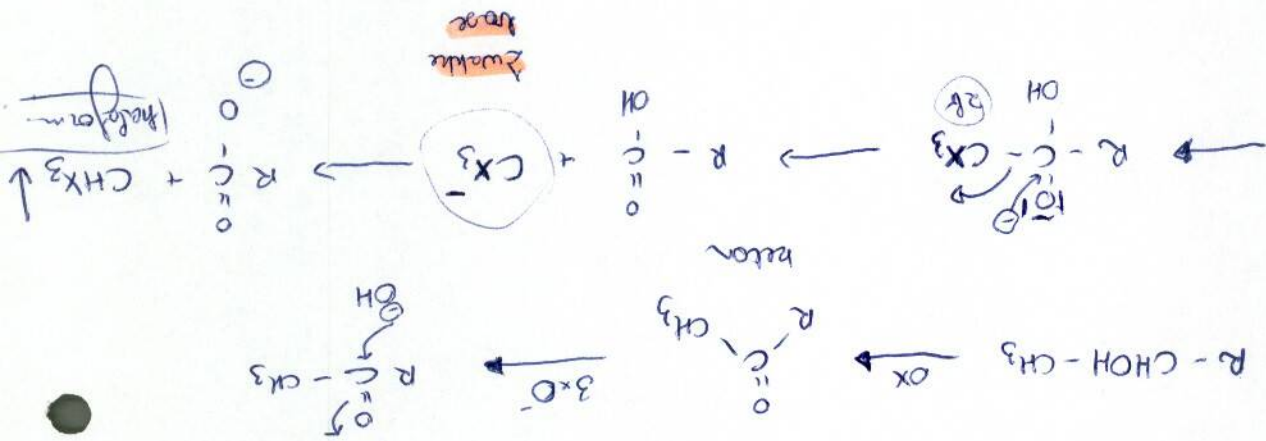
10) Een carbanion is normaal een zeer SB en dus geen verlatende groep. Kan je verklaren waarom het carbanion CX3- een ZB is?

a. X is een hoge EN element, trekt dus alle elektronen naar zich toe en de negatieve lading wordt afgezwakt, dus goede verlatende groep

Eigenschappen van koolhydraten.

11) Weet je waarom ketose reducerend werkt?

a.



Wat is uozeping?

=> De hydrolytische splitsing van
eter in basische hidroxen

Waarom is de reactie omkeerbaar?

=> De verbindingen worden
sterk gehydratiseerd door
hydroxide

Waarom wordt het uozeping gebruikt?

=> Om de moleculaire massa van
de polymeren te controleren
en te reguleren te beperken

Wat is uozeping?

=> Het aantal mol korrel dat nodig is
om 1g uit dat volume te vullen

α)

Ag(NH₃)₂
daar je het
niet complexiert
kijft je bruine
kleur

α) Toluenetractie + aldehyden → zilver
→ zilver spiegel
→ zwart ruw laag
→ oranje kleur
keton + Brady reagens → oranje kleur

→ zwart ruw laag
→ zilver spiegel
→ zilver ↓
na overvloed

keton van acetaldehyde
te onderscheiden.
Bouwd naar
oxidant de werking
Oxydatie
Punaise, etc
aldehyden etc
oxidieren
in O₂ van
Toluenetractie
en
Toluenetractie

A: Carbonylverbindingen: aldehyde en ketonen

Na additie

Inwerking van basische stikstofhoudende reagentia

1) Waarom zullen carbonderivaten die ook een carbonylgroep bevatten een negatieve reactie geven?

a. Omdat aldehyde en ketonen positief reageren en ze vormen tijdens de reactie imine, imine geven een kleur. Carbonsuren geven amiden en deze geven geen kleur. Dus negatief met hydrozine



2) Wat is ook weer de triviale naam van propanon?

i. Dimethylketon, aceton

Tollensreactie (aldehyde wordt geoxideerd tot het carbonzuur)

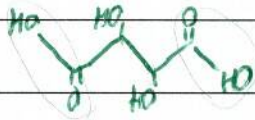


3) Waarom is het nodig om de zilverionen in deze test te complexeren?

a. Omdat anders neerslag gevormd zal worden AgOH slaat neer. *bruin neerslag*

Fehlingreactie

4) Weet je nog dat het tartraat de gedeprotoneerde vorm van wijnsteenzuur is? Schrijf de structuurformule van wijnsteenzuur en zijn IUPAC-naam in substitutie naamgeving?



2,3-dihydroxybutanedioic acid

5) Waarom is het nodig om koper (II)ionen te complexeren?

a. Anders wordt het weinig oplosbare Cu(OH)2 gevormd dat weinig oplosbaar is. (wit)

Cu(OH)2 is slecht oplosbaar, dus wordt geoxideerd tot CBZ

6) Wat gebeurt er met de aldehyde in deze reactie?

aldehyde + oxidatiereductie reactie (II)

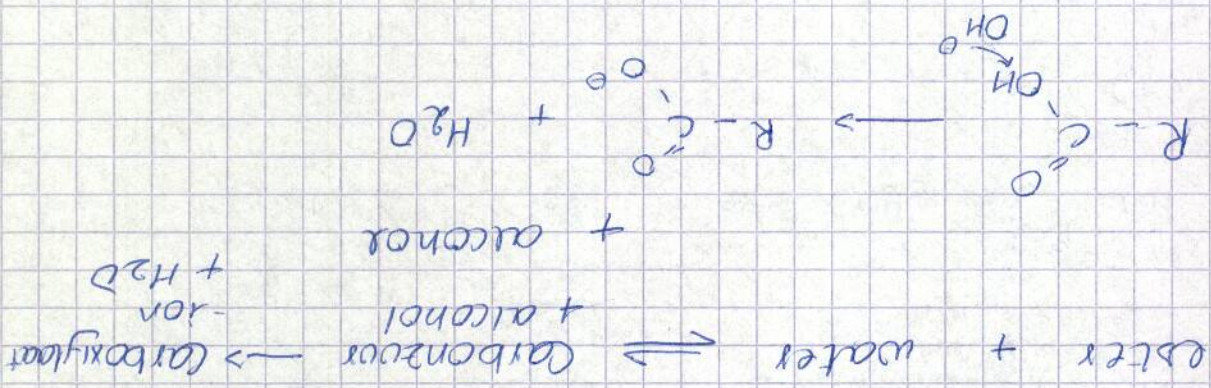
donor elektronen

a. Aldehyde wordt geoxideerd tot CBZ

gebeurt aldehyde wordt geoxideerd naar CBZ

Empty rectangular box for answer.

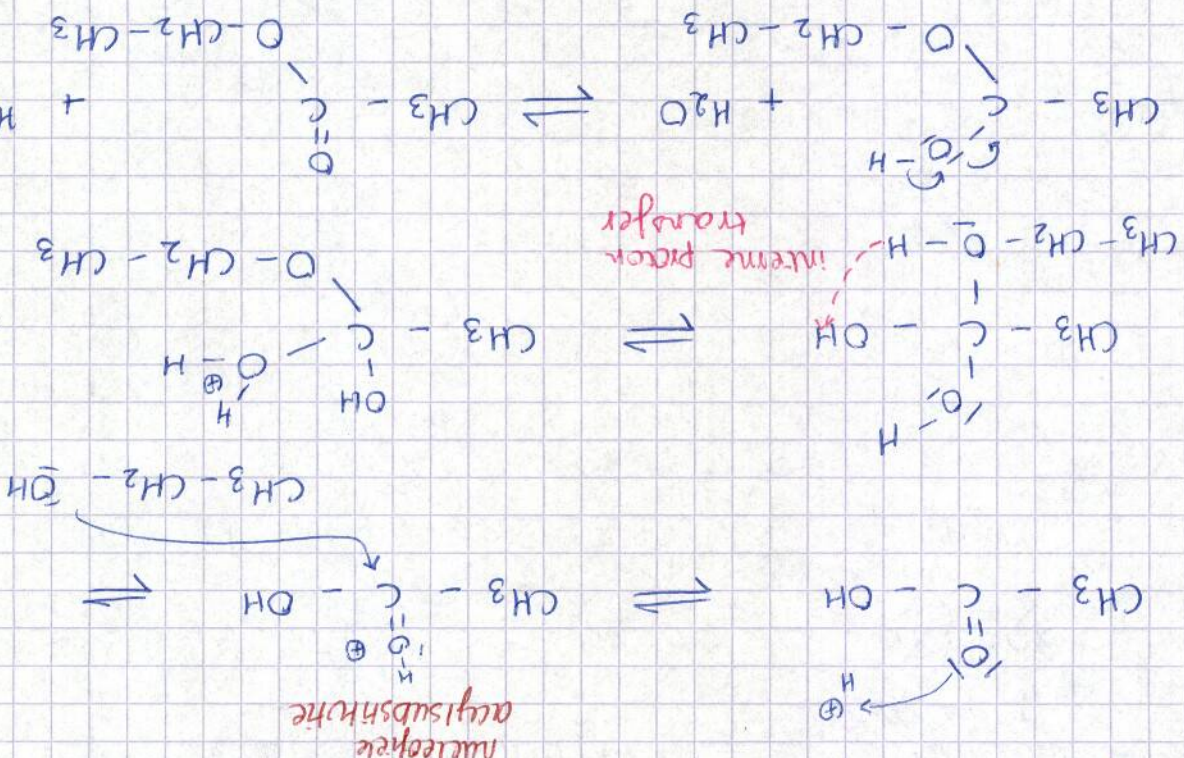
B) Verzeeping



Practicum 21: Carbonzuurderivaten - Esters

(A) Vedertering: Bereiding v. Ethylethanoaat

* Carbonzuur + alcohol → ester



ethylethanoaat heeft lagere kookpunt dan carbonzuur en alcohol?

Ja, want ethylethanoaat van geen H-Bruggen vormt, carbonzuur en alcohol wel.

* ternair azeotrop → in zuiver na distillatie

↳ 3 componenten: ethanol, ester en water

* water en ester in elkaar door laten te

? of een waterig mineraal zuur met H₂O en XO want reageert met H₂O en XO

geen condering geeft tot OH- en er
of veredping proestgrijpt



Ondanks de getroffen voorzorgsmaatregelen is het moeilijk nevenreacties te vermijden, we bekomen immers een relatief lage reactieopbrengst. Bij het bereiden van het Grignardreagens (fenylmagnesiumbromide) zijn waarschijnlijk nevenreacties ontstaan en bovendien waren niet alle magnesiumspanen opgelost zodat de hoeveelheid te vormen fenylmagnesiumbromide mogelijk niet optimaal was.

5 Commentaar

De reactieopbrengst van de uitgevoerde proef bedraagt $(61,32 \pm 0,02)\%$.

4.9 Conclusie

- $AF = (1,6 \times 10^{-4} + 1,1 \times 10^{-4}) \times 0,6132 = 1,66 \times 10^{-4} \rightarrow 0,02\%$
- $AF = RF_{total} \times \% - \text{reactieopbrengst}$
- RF aantal gram benzencarbonsuur: $\frac{0,0004g}{3,5653g} = 1,1 \times 10^{-4} \rightarrow PF = 0,011\%$
- RF volume broombenzeen: $\frac{0,2ml}{5,0ml} = 0,04 \rightarrow PF = 4\%$
- RF aantal gram magnesium: $\frac{0,002g}{1,2278g} = 1,6 \times 10^{-4} \rightarrow PF = 0,016\%$

4.8 Foutberekening

$$\% - \text{reactieopbrengst} = \frac{\text{theoretisch bepaalde \# mol/massa}}{\text{experimenteel bepaalde \# mol/massa}} \times 100\%$$

$$\% - \text{reactieopbrengst} = \frac{3,5653g}{5,814g} \times 100\% = 61,32\%$$

4.7 Percentuele reactieopbrengst

1 mol broombenzeen geeft 1 mol benzencarbonsuur.

$$m_{\text{benzencarbonsuur (theoretisch)}} = 0,04761 \text{ mol} \times 122,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 5,814g$$

$$m = nM$$

4.6 Theoretische reactieopbrengst

$$n_{\text{benzencarbonsuur}} = \frac{3,5653g}{122,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0292 \text{ mol}$$

$$n = \frac{M}{m}$$

4.5 Aantal mol benzencarbonsuur



4 Resultaten

4.1 Gegeven

- $M_{\text{benzeencarbonzuur}} = 122,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
- $M_{\text{broombenzeen}} = 137,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
- $V_{\text{broombenzeen}} = 5,00 \text{ml}$
- $\delta_{\text{broombenzeen}} = 1,495 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$

4.2 Metingen

- $m_{\text{magnesium}} = 1,2278 \text{g}$
- $m_{\text{blad+filterpapier}} = 5,4324 \text{g}$
- $m_{\text{blad+filterpapier+benzeencarbonzuur}} = 8,9977 \text{g}$

4.3 Berekeningen

4.3.1 Massa broombenzeen

$$\delta = \frac{V}{m} \Rightarrow m = \delta V$$

$$m_{\text{broombenzeen}} = 1,495 \frac{\text{ml}}{\text{g}} \times 5,00 \text{ml} = 7,475 \text{g}$$

4.3.2 Aantal mol broombenzeen

$$n = \frac{M}{m}$$

$$n_{\text{broombenzeen}} = \frac{7,475 \text{g}}{157,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,04761 \text{mol}$$

4.4 Aantal mol magnesium

$$n = \frac{M}{m}$$

$$n_{\text{magnesium}} = \frac{1,2278 \text{g}}{24,305 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0505 \text{mol}$$

4.4.1 Massa benzeencarbonzuur

$$m_{\text{benzeencarbonzuur}} = 8,9977 \text{g} - 5,4324 \text{g} = 3,5653 \text{g}$$



De basische waterige oplossing wordt met 10 ml geconcentreerd HCl aangezuurd. Het bekeerglas wordt warm (exotherme reactie) en er wordt een witte en schuimige neerslag gevormd van benzoëzuur. Het belcomen heterogeen systeem wordt in een ijsbad 10 minuten afgekoeld om zoveel mogelijk benzoëzuur neer te slaan. Nu worden de kristallen m.b.v. een Büchnerrechter gefiltreerd.

3.3.3 Neerslaan van benzeencarbonzuur

20 ml 2 M NaOH wordt aan de etherfase toegevoegd om ze te extraheren. Na de ontmening wordt de etherfase gedecanteerd. De extractie wordt tweemaal met 10 ml 2 M NaOH herhaald.

3.3.2 Vorming van het wateroplosbare benzoaat

Een 100 ml-bekerglas wordt tot een derde met ijs en met 10 ml geconcentreerd HCl gevuld. Dit mengsel wordt aan het broommagnesiumbenzoaat toegevoegd. M.b.v. diethyl ether (in totaal 50 ml) wordt het spoelsel van het bekeerglas (met de broommagnesiumbenzoaat) in scheitrechter I gegoten. De waterige fase wordt nu uit scheitrechter I in scheitrechter II gedecanteerd. De waterige fase wordt dan weer met ether geëxtraheerd en uit scheitrechter II verwijderd. De etherfase uit scheitrechter II wordt in scheitrechter I gebracht.

3.3.1 Hydrolyse van broommagnesiumbenzoaat

3.3 Afzonderen van benzeencarbonzuur

De bekomen oplossing wordt geleidelijk toegevoegd aan een overmaat droogijs. Door roeren met een glazen roerstaaf verkrijgt men een homogene pasta.

3.2 Additie van fenylmagnesiumbromide op koolstofdioxide (droogijs)

de volgende stap zal gebruikt worden.

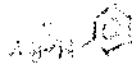
30 minuten broombenzeen-diethyl ether-oplossing uit de druppelrechter toegegeschud en met de handen verwarmd. Druppelsgewijs wordt er gedurende ca. Na de start van de reactie wordt de kolf in de opstelling gezet en continue banden verwarmd om de reactie te starten.

Het magnesium wordt met een roerstaaf geplet en de kolf wordt met de 250-ml maatkolf en 4 ml broombenzeen in de druppelrechter toegevoegd.

40 ml diethyl ether. Nu wordt 1 ml broombenzeen aan het reactiemiddel in de wordt 10 ml diethyl ether aan toegevoegd. De druppelrechter wordt gevuld met Er wordt 1,2278 g magnesium afgewogen in een 250-ml-maatkolf en daarna

3.1 Bereiding van fenylmagnesiumbromide

3 Uitvoering



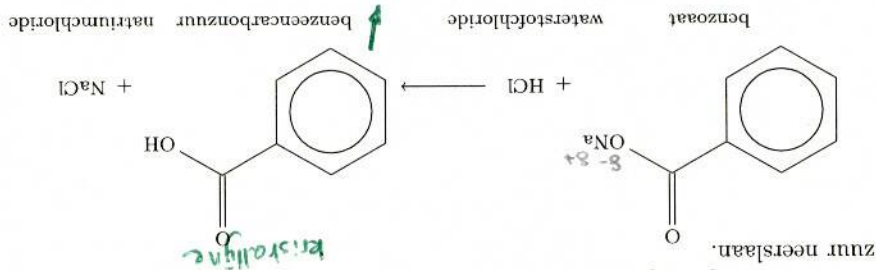


Via een Büchnertrichter worden de benzeenzuurkristallen afgefilterd, enkele dagen aan de lucht gedroogd en de opbrengst nauwkeurig gewogen.

- benzeencarbonzuur: 3 g l^{-1}
- fenol: 82 g l^{-1}

Oplosbare benzeencarbonzuur zal neerslaan, cl. oplosbaarheid: Tijdens deze behandeling zal eventueel het nog aanwezige fenol, dat beter oplosbaar is in water dan benzeencarbonzuur, in de oplossing blijven. Het slecht oplosbare benzeencarbonzuur zal neerslaan, cl. oplosbaarheid: maar het benzeencarbonzuur niet.

Door afkoelen in een ijsbad wordt de wateroplosbaarheid van benzeencarbonzuur nog vermindert. Het natriumchloride zal in de waterfase opgelost blijven



De waterfasen worden verzameld en er wordt een minimum aan gecon-

begijnproduct blijven in de etherfase.

meld. De andere organische nevenproducten en een eventueel overschot aan

base wordt benzeencarbonzuur als een natriumzout in de waterige fase verza-

Door extracties van de etherfase met een waterige oplossing van een sterke

water maar niet in het apolaire ether.

het kation Na^+ is benzoaat polair en dus oplosbaar in het polaire oplosmiddel

Benzoaat is een zout. Door de ionenbinding tussen het anion R-COO^- en

benzeencarbonzuur base

benzoaat

water

zout (benzoaat) omgezet.

Het benzeencarbonzuur wordt m.b.v. een sterke base in het wateroplosbare

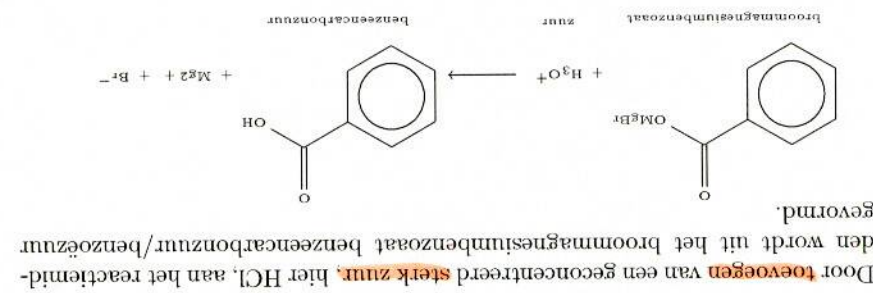
de etherfase, deze moeten afgescheiden worden.

Nast benzeencarbonzuur zitten ook nog andere apolaire nevenproducten in

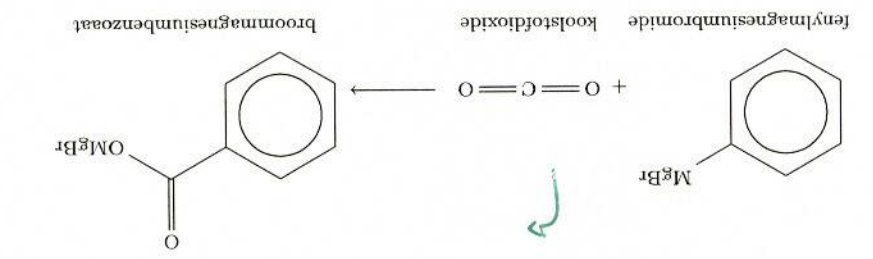
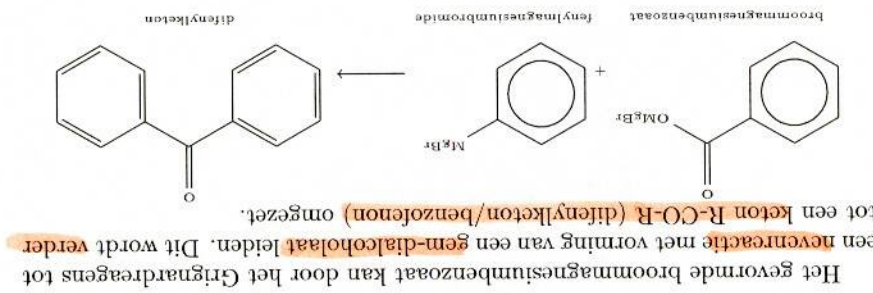




Nu kan het benzencarbonsuur afgezonderd worden. Het afzonderen is gebaseerd op een verschil in oplosbaarheid tussen het zuur en zijn natriumzout. Nu mag er wel water aan het reactiemiddel toegevoegd worden omdat al het gevormde broommagnesiumbenzoesaat toch gehydratiseerd moet worden en de eigenlijke Grignardreactie volledig afsluiten is. Het reactiemiddel bestaat uit twee fasen: een etherfase die de organische verbindingen zoals benzencarbonsuur, difenyl-, brombenzeen en de nevenproducten (fenol, benzofenon, benzeen) bevat en een waterige fase die de minerale bestanddelen en een deel van het benzencarbonsuur bevat. Nu kan de etherfase waarin het benzencarbonsuur opgelost is m.b.v. een scheitrechter via decantatie geïsoleerd worden. Omdat een deel van het benzencarbonsuur zich in de waterfase bevindt, wordt de extractie met ether herhaald om de reactieopbrengst te maximaliseren en de etherfasen worden verzameld.



2.3 Afzonderen van benzencarbonsuur



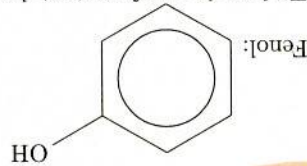
overmaat voor gebruik en productie van minimaal 4 handen.



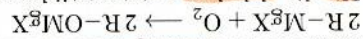
Bij de tweede stap van de reactie treedt het **fenylmagnesiumbromide** (m.a.w. het Grignardreagens) als een **nucleofiel** op. Bij de nucleofiele additie van het fenylmagnesiumbromide op een van de CO-bindingen van CO_2 wordt de keten met een koolstofatoom verlengd. Koolstofdioxide wordt hier gebruikt onder zijn **vaste vorm (droogijs)**. Bij het mengen van het droogijs en het Grignardreagens ontstaat een **homogene grijze pasta**.

2.2 Nucleofiele additie van fenylmagnesiumbromide op koolstofdioxide

Tijdens de proef ontstaat door **reactie tussen het reeds gevormde Grignardreagens en broombenzeen** (begijnproduct) **difenyl** als belangrijkste **nevenproduct**. $\text{R-Mg-Br} + \text{R-Br} \rightarrow \text{R-R} + \text{MgBr}_2$ met $\text{R} = \text{feny}$. De vorming van **difenyl** kan **niet vermeden** worden maar het **nevenproduct** kan, steunend op zijn **geringe wateroplosbaarheid**, door een **extractie** wel van het **benzeencarboxylaat** gescheiden worden.

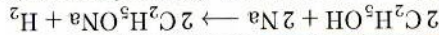


product.
 Uit dit **alcoholaat** ontstaat tijdens de **uitvoering** van de proef **fenol** als **neven-**



Hierdoor zal de **vorming** van het **alcoholaat** voorkomen worden. van Grignardreagens met **luchtzuurstof** tijdens de **beredingsfase** beperkt blijft. De **etherdampen** zullen het **toestel** haast volledig vullen, zodat het **contact** **diethylether** begint te koken.

De **reactie** begint **spontaan** waardoor het **reactiemiddel** opwarmt en het **diethylether** begint te koken. werken met **ether** waarvan de **dampen** licht **ontvlambaar** zijn. de **halpalm**: gebruik van een **bunsembrander** is immers **uitgesloten** omdat we **zwak polair** is, vandaar het **lage** kookpunt. De **reactiekolf** wordt **verwarmd** in **temperatuur** van **diethylether** ($34,6^\circ\text{C}$) wordt **snel bereikt** omdat **diethylether** De **vorming** van het Grignardreagens is een **exotherme** reactie en de **kook-**



Het **eventueel** aanwezige **ethanol** ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) **reageert met natrium** (Na) tot een **alcoholaat/alkoxide** en hierdoor wordt reactie (5) **vermeden**.

- **diethylether** op **natriumdraad** te **bewaren** om het **ethanol-, zuur- en per-** oxidervrij te maken



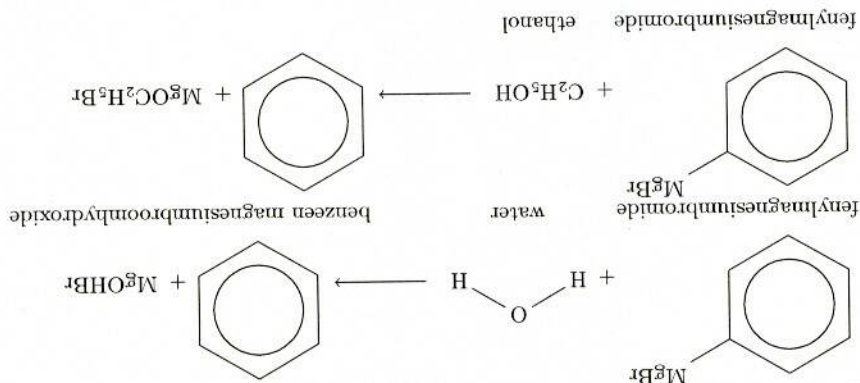
- broombenzeen op korrels van watervrij calciumchloride te bewaren sluiten
- een droogbuis gebruiken om de reactieruimte van de buitenatmosfeer af te sluiten
- apparatuur droog te houden voor gebruik

Vochtigheid kan men voorkomen door:

Grignardreagens onmiddellijk afgebroken (zie (4)).
Het is belangrijk om vochtigheid te vermijden bij deze reacties omdat het niet te lang aan de lucht blootgesteld worden omdat ze dan een oxidelaag vormen en dus verontreinigd zijn.

Reagentia en solventen moeten zeer zuiver zijn. De magnetispannen mogen gebruikt worden, bijvoorbeeld diethylether/ethoxyethaan:

Bij de bereiding van het Grignardreagens zal dus een apotrisch solvent ge-



contact komt met een protisch solvent zal benzeen gevormd worden.
geconjugeerde zuur. Wanneer fenyImagnesiumbromide (het Grignardreagens) in water of ethanol zal het Grignardreagens vernietigd worden met vorming van het basische eigenschappen van het carbanion R^- . In een protisch solvent zoals Bij de keuze van het solvent moet rekening gehouden worden met de sterk nucleofiel karakter (= carbanion).

Door de lage elektronegativiteitswaarde van magnesium is de polariteit van de covalente C-Mg binding in R-MgX (alkylhalogenuide) $\text{C}^{\delta-} - \text{Mg}^{\delta+}$ en hierdoor krijgt het C-atoom van het organische deel een negatieve deellading, dus een

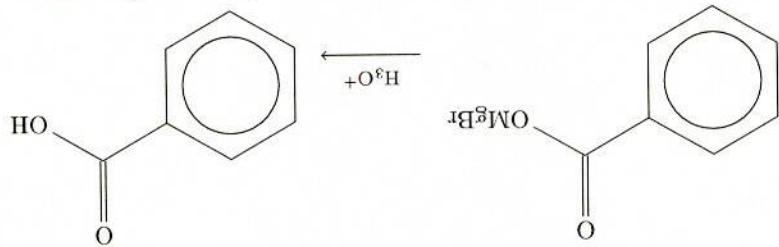
2.1 Bereiding van fenyImagnesiumbromide

2 Materiaal en methoden

Hierbij steunt men op het verschil in oplosbaarheid tussen het benzoëzuur en zijn natriumzout, in water en in ether.

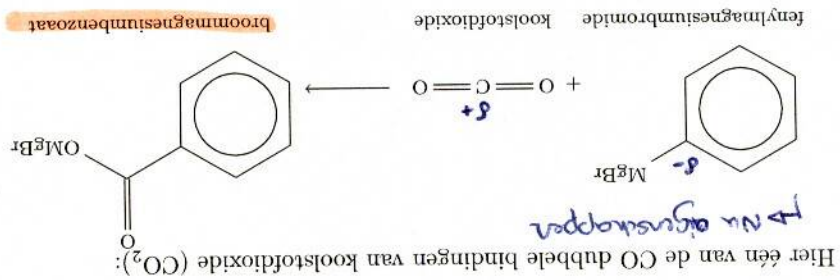


De **nucleofiele additie** van het Grignardreagens op koolstofdioxide (CO_2) zal zorgen voor de verlenging van de koolstofketen met 1 koolstofatoom. De **nucleofiele additie** gebeurt omdat het Grignardreagens (fenyilmagnesiumbromide) een **negatieve deellading** draagt en dus **nucleofiele eigenschappen** vertoont en het koolstofatoom van de carbonylverbinding (CO_2) een **positieve deellading** draagt. Er kan **geen gebruik** gemaakt worden van **nucleofiele substitutie** omdat benzeen een **hoge resonantie-stabiliseringsenergie** heeft en dus **niet reactief** is ten opzichte van een **nucleofiel reagens**, zoals bijvoorbeeld natriumcyanide. **NaCN** Na de reactie zal het **benzeencarbonzuur** afgezonderd worden van de **ne-venproducten** die tijdens de reactie gevormd worden door extractie en filtratie.



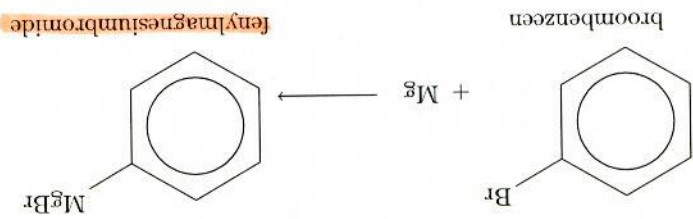
1.3 Zure afwerking

afgezonderd van de nevenproducten



Hier één van de CO dubbele bindingen van koolstofdioxide (CO_2):

1.2 Nucleofiele additie van fenyilmagnesiumbromide op een carbonylgroep



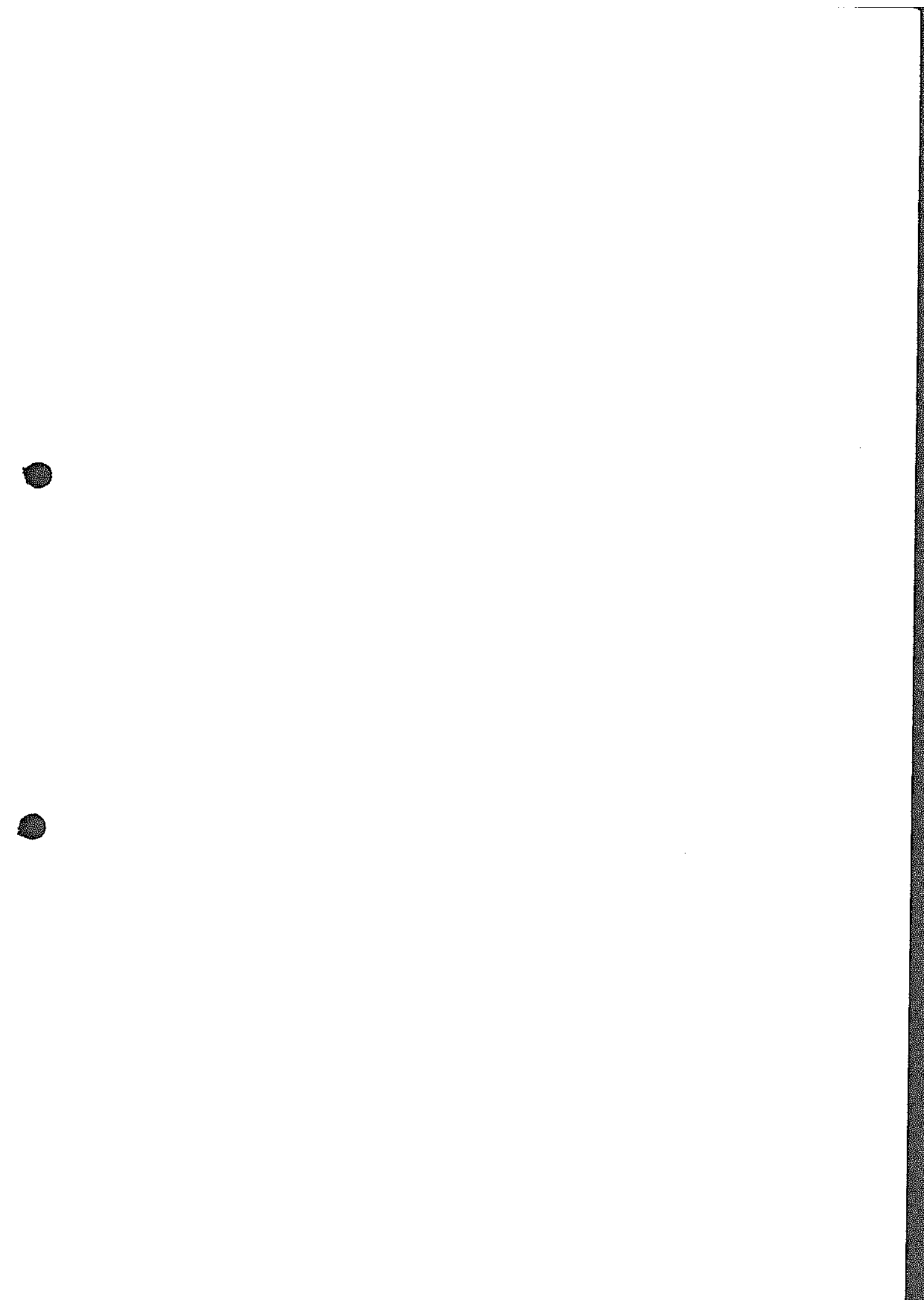
1.1 Bereiding van fenyilmagnesiumbromide (het Grignard-reagens) uit broombenzeen

3 stappen

3)

2)

1)



De Grignardreactie: bereiding van benzeencarbonsuur

Patrick Aeschlimann

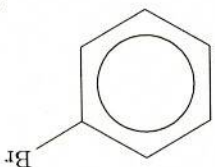
14 mei 2013

Samenvatting

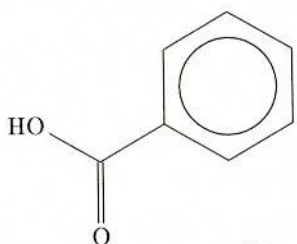
In dit practicum wordt benzeencarbonsuur ($C_7H_6O_2$) uit broombenzeen (C_6H_5Br) via een Grignardreactie bereid. De beperking van nevenreacties tot een minimum en de zuivering zijn essentieel bij deze reactie om een goede reactieopbrengst te verkrijgen.

1 Inleiding

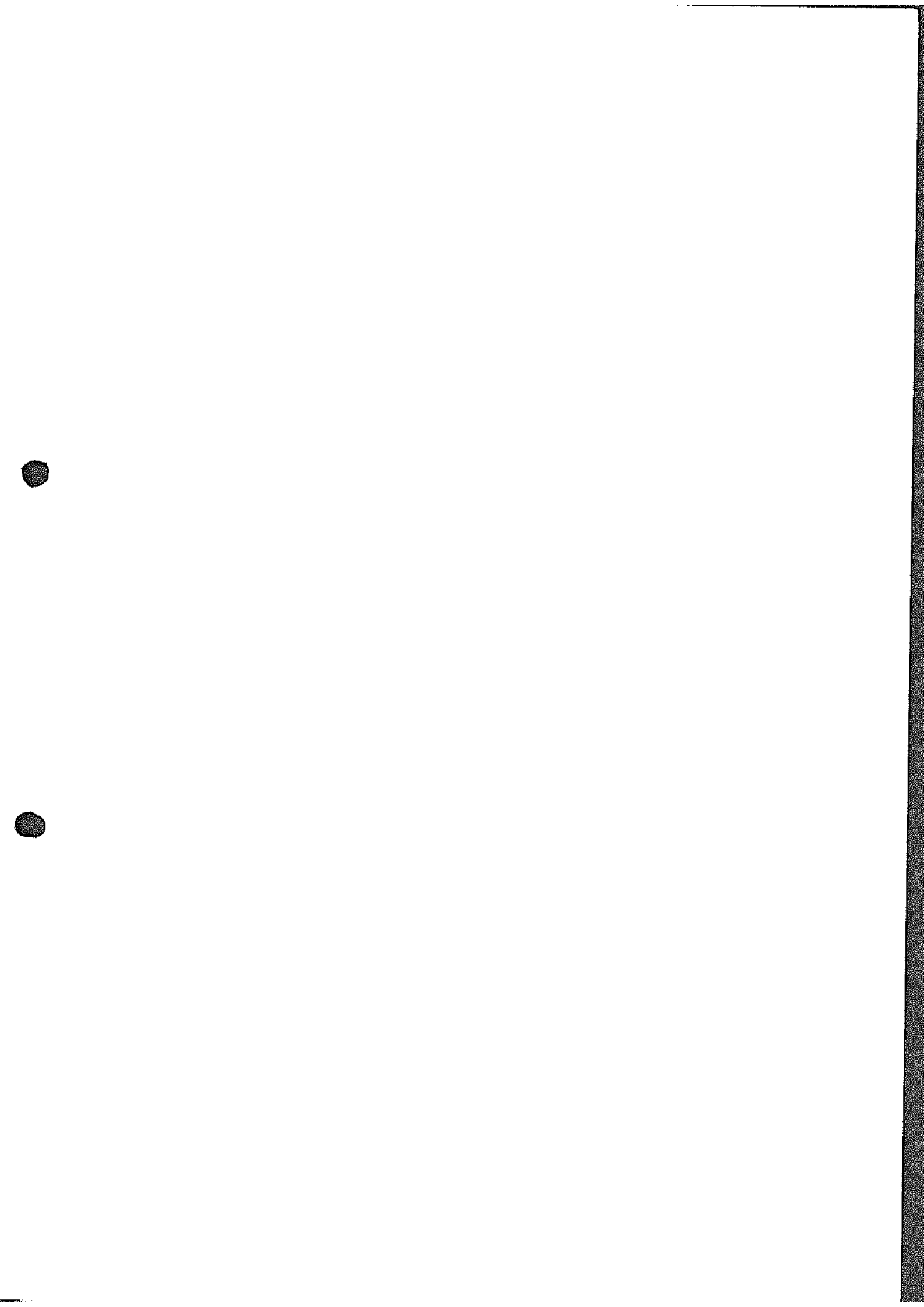
Beginproduct: broombenzeen/fenylbromide



Eindproduct: benzoëzuur/benzeencarbonsuur



Uit de vergelijking van begin- en eindproduct zien we duidelijk dat er een ketenverlenging met één koolstofatoom nodig is bij de bereiding van benzeencarbonsuur uit broombenzeen. Deze bereiding via een Grignardreactie zal in drie stappen uitgevoerd worden.



a. Omdat een SZ en SB reageren aflopend, zodat alle **benzoëzuur** wordt **omgezet** in **benzoaat**

19) Wat zou er tijdens deze laatste behandelingen met eventueel aanwezig fenol gebeuren?

a. **Fenol** blijft als **allerlaaste**. Fenol blijft **goed oplosbaar in water** en is beter oplosbaar dan benzeenbz *Beetn moet met*

Bereiding van fenylmagnesiumbromide

20) Waarom moet er in een droog werklak gewerkt?

a. Anders zou **fenylmagnesium** zich **ontbinden**

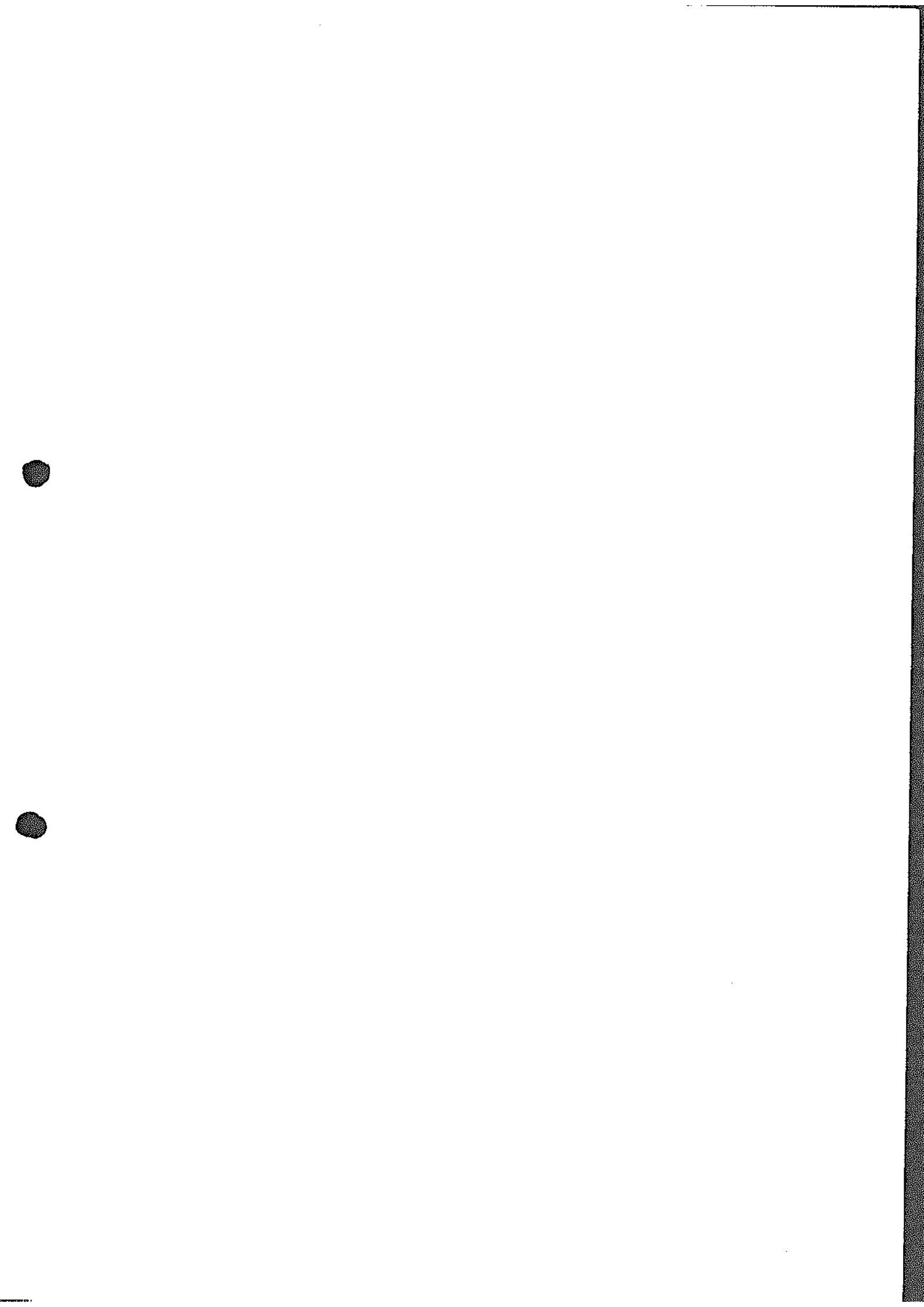
21) Wat gebeurt er precies met het systeem?

a. Er bestaan **2systemen**. **Polair** lost op in **polair** en het **apolaire** in **apolair**

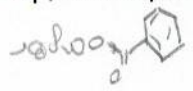
22) Weet je waarom er een neerslag gevormd wordt?

a. Door de **onverzadiging** van het **benzeenzuur** en de **lage temperatuur** van het **ijsbad**

23)



Nu additie van fenylmagnbr op CO2



14) Het gevormde broommagnesiumbenzoaat kan door het Gr tot NEVENPRODUCT met vorming van gem-dialcoholaat leiden. Dit leidt tot een keton (difenylketon). Hoe wordt het nevenproduct minimaal gehouden?

a. Door overmaat droogijs te gebruiken (CO2) wordt er geen difenylketon geproduceerd. Het is belangrijk dat droogijs zo weinig mogelijk in contact komt met lucht om watercondensatie te vermijden wat tot vernietiging van Gr zou leiden.

Afzondering benzeercarbonzuur

15) Waarom wordt er hier HCl toegevoegd?

a. Zodat uit het broommagnesiumbenzoaat, benzeercarbonzuur gevormd wordt.



16) Waarom mag het nu wel water aan systeem toegevoegd worden?

a. Omdat Gr al weggegreagd is en benzeercarbonzuur niet met water reageert omdat het slecht oplosbaar is.

[reactiemiddelen bestaat uit 2 fasen]

1. Etherfase (bevat org verbindingen: benzencbz, difenyl, broombenzen, fenol, benzofenon, benzen) Etherfase (die benzencbz bevat) wordt geïsoleerd door decantatie via scheitrechter.

2. Benzencbz wordt door SB in het wateroplosbare zout omgezet (benzoaat = zout)

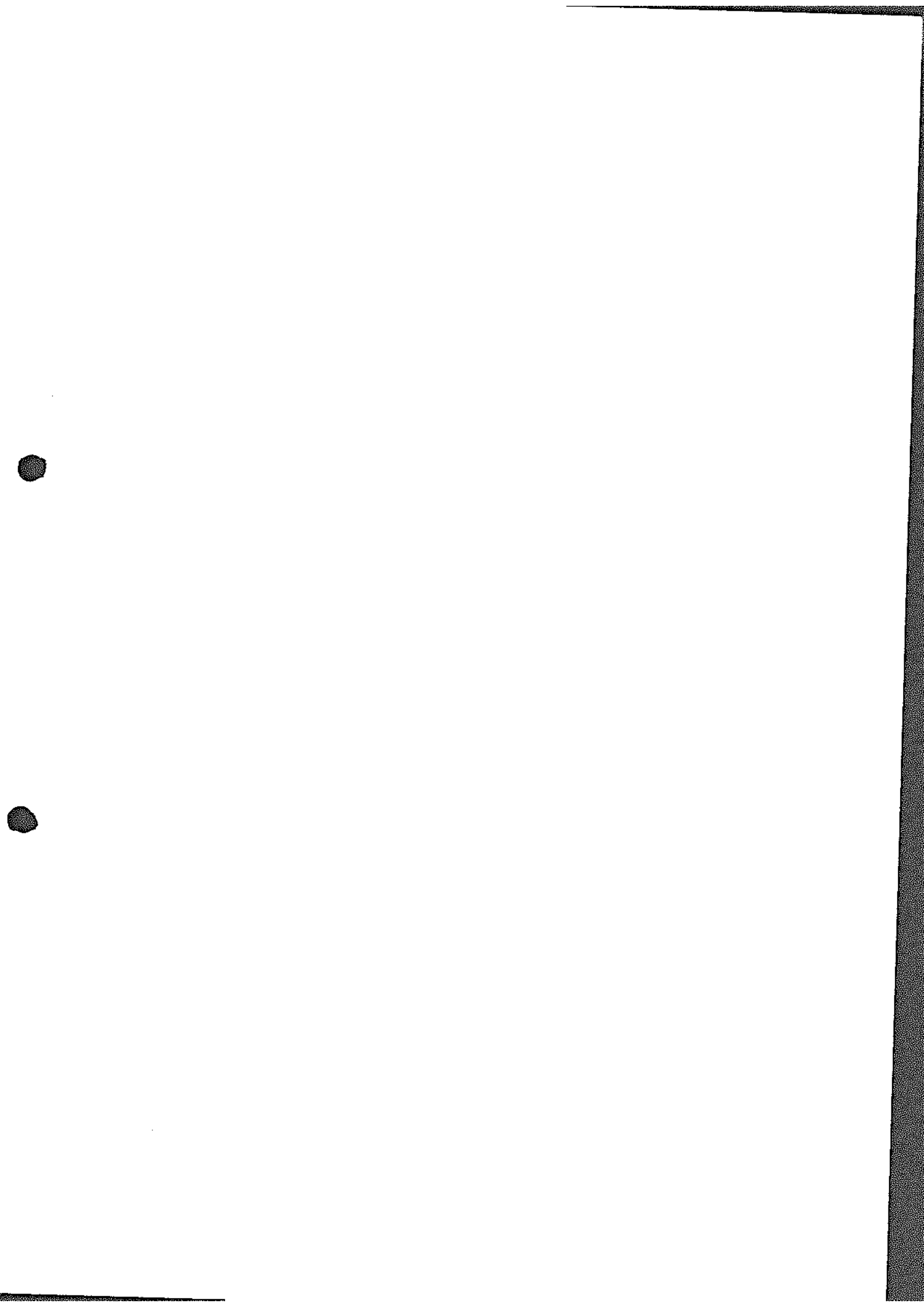
!! Waterige fase (bevat minerale bestanddelen en deel van benzencbz)

Wegens dat er een deel van benzencbz in waterfase zich bevindt wordt de extractie met ether herhaald om reactieopbrengst te maximaliseren en etherfase worden verzameld

17) Waarom is benzoaat oplosbaar in water en niet in ether?

a. Door de ionenbinding tussen het anion R-COO- en het kation Na+ is benzoaat polair en dus oplosbaar in polaire oplosmiddel water maar niet in apolaire oplosmiddel ether

18) Weet je waarom de omzetting moet uitgevoerd worden met een SB?
 benzeerzuur -> benzoaat



a. $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$
 + katalysator van diethyl ether

7) Schrijf de vergelijking voor de reactie met water, met ethanol, ...

a.

8) Waarom mag magnesiumspanen niet lang aan lucht blootgesteld worden?

a. Omdat ze dan een oxidatielaag vormen en dus verontreinigd zijn. Het is belangrijk om vochtigheid te vermijden bij deze reactie omdat het moeilijk is de reactie in waterige milieu te starten. Bovendien wordt het gevormde grignardreagens onmiddellijk afgebroken.

9) Weet je ook hoe een alcohol reageert met natrium?

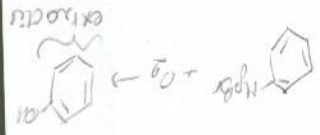
a. $2ROH + 2Na \rightarrow 2RONa + H_2$
 de alcohol reageert met Na tot een alcoholaat/alkoxide

10) Kan je de ligging van het kookpunt inschatten?

a. De vorming van Gr is een exotherme reactie en kooktemperatuur van diethyl ether is $34,4^\circ C$. Diethyl ether is zwak polair en dus een laag kookpunt heeft. Met handen verwarmen

11) Waarom kan je geen bunsenbrander gebruiken?

a. Omdat de diethylether licht ontvlambaar is

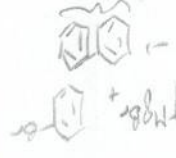


12) Tijdens de proef ontstaat door reactie tussen het reeds gevormde Gr en broombenzeen difenyl als een BELANGRIJKE nevenproduct. Kan deze vermeden worden? [fenyl wordt als nevenproduct eerst gevormd wanneer Gr met O2 reageert en er alcoholaat gevormd wordt]



a. De vorming van difenyl kan niet vermeden worden maar het nevenproduct wel, benzeencarboxylaat gescheiden worden. steunend op zijn geringe wateroplosbaarheid, door een extractie wel van het

met nevenproduct kan w



13) Kan je het mechanisme uitschrijven?

a. $R-HgBr + R-Br \rightarrow R-R + MgBr_2$



acetylene

+ Mg



als je water
nau gebuik
dan sa ar
keug verkan
wader en
der wact
je gignora
vrentige

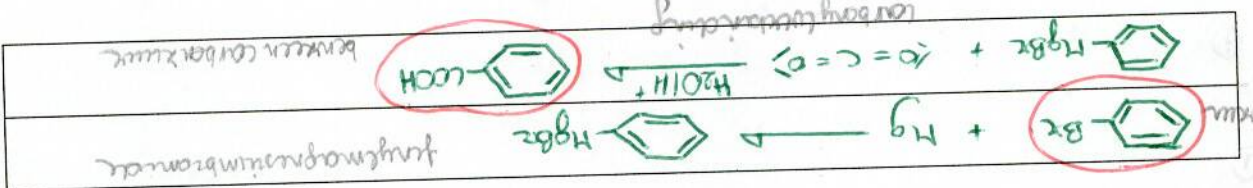
Reactie 10 : Grignardreagenten

1) Hoe kan je nagaan dat C een positieve deellading draagt ?

a. de andere heteroatomen hebben een hogere EN waarde dan C waardoor ze elektronen naar zich toe zullen trekken, hierdoor krijg je een partiële positief deellading

theoretische achtergrond

2) Schrijf de structurele formule van begin en eindproduct?



3) Ga na dat een ketenverlenging met 1 C atoom nodig is?

a. Door de Nu additie van grignardreagens op carbonylverbinding (CO2) zal de koolstofketen met 1 koolstofatoom verlengd worden. Dit is nodig voor de bereiding van benzeencarbonzuur uit broombenzeen.

4) Waarom kunnen we hier geen gebruik maken van een NU sub met bv NaCN als reagens, gevolgd door een zure of basische hydrolyse van het gevormde cyanide?

a. Er kan geen gebruik gemaakt worden van NU sub omdat benzeen een hoge resonantie-stabiliseringsenergie heeft en dus niet reactie is tov een nucleofiel reagens.

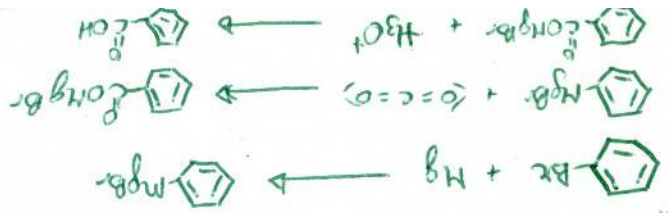
5) Welke stof zou er uit fenyilmagnesiumbromide gevormd worden bij contact met een protische solvent? [men moet rekening houden met sterk basische eigenschap van carbanion R-]

a. In een protische solvent zal het grignardreagens vernietigd worden met vorming van geconj. zuur. Wanneer fenyilmagnesiumbromide in contact komt met protische solvent zal benzeen gevormd worden.

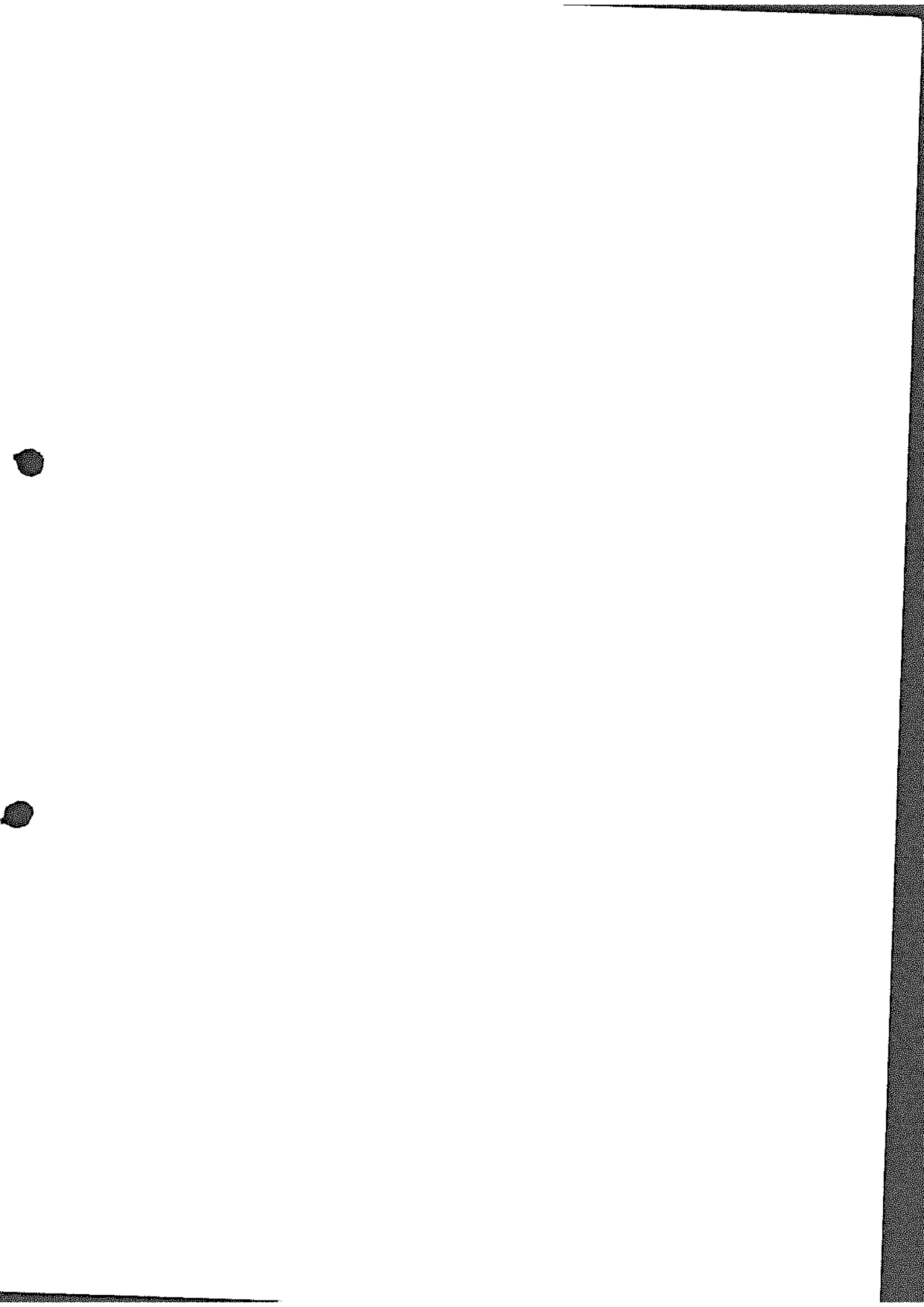


b. Aprotische solventen als diethyleter of ethoxyethaan kan ~~zitten~~ gebruikt worden in de plaats.

6) Geef de structuurformule en de naam van diethylether in de substitutive naamgeving



Zie hieronder

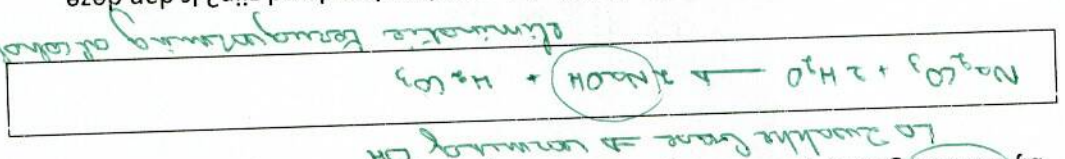


a. Nucleofiliciteit gaat gepaard met basiteit. Sterke base zal ervoor zorgen dat het begin product teruggevormd wordt.

b. Indien er een sterke base zou toegevoegd worden, zou er een voorkeur zijn voor een elimineringsreactie. Er zou een H-atoom aan het 2-chloor-2-methylpropanaan onttrokken worden waardoor isobuteen wordt gevormd. Dit willen we vermijden bij een nucleofiele substituierreactie.

8) Waarom zou bv Na_2CO_3 veel minder geschikt zijn?

a. $\text{MgSO}_4 \rightarrow$ waterrij, SO_4^{2-} neutraal; zout nodig om het waterresten aan te trekken bij Na_2CO_3 gaat er juist water gevormd worden



9) Waarom moet de toegevoegde hoeveelheid HCl niet nauwkeurig gekend zijn? Is dan deze voorwaarde voldaan? Bereken.

a. Aangezien de experimenteel toegevoegde hoeveelheid HCl veel meer is dan de theoretisch berekende, werken we in een zuur milieu dat de nucleofiele substitutie bevordert en de elimineringsreactie vermijdt. We werken dus met een overmaat waarbij de hoeveelheid niet nauwkeurig hoeft gekend te zijn omdat er voor één mol 2-methyl-2-propanol één mol HCl wordt verbruikt.

10) Waaraan is de ontmening van fasen te wijten?

a. Organische fase van boven \rightarrow ontmening is te wijten aan het verschil in dichtheid tussen de polaire en apolaire fase.

11) Waaraan is het bruisen te wijten? Je begrijpt dat het in dit stadium gevaarlijk zou zijn de scheitrechter om te kantelen, zoals b ij een gewoon extractie! [vrijkomen van CO_2]

a. We extraheren het reactieproduct door met een draaiende beweging lichtjes te schudden. Hierbij zien we dat het product bruisd door de aanwezigheid van **koolstofdioxide**. Na volledige ontmening wordt de onderste waterige fase gedecanteerd.

Waarom
* reactie tijd kort ?

a. Een reactie kan in het meer stabiel en wordt
© dan het sneller gevormd. (kinetische controle) Δ

Practica 19

B: bereiding en eigenschappen van halogeenaalkanen: NU sub op een alcohol

Theoretische achtergrond

- 1) Wat denk je van de kwaliteit van de verlatende groep in deze reactie?
- $$\text{C}-\overset{\ominus}{\underset{\ominus}{\text{C}}}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{C} + \text{H}_2\text{O}$$
- a. Zwakke basen zijn goede leaving groups omdat sterke basen geneigd zijn om met protonen te binden. Bij deze reactie is OH⁻ een slechte leaving group, tenzij het geprotoneerd wordt door een zuur zoals HCl. De H⁺ valt aan op het zuurstofatoom van de OH-groep omdat zuurstof zeer elektronenegatief is. De particeel negatieve lading op dit atoom zal positieve deeltjes aantrekken.

- 2) Weet je nog waarom een tertiair alcohol veel sneller reageert volgens een S_N1-mechanisme dan een secundaire of een primaire?

- a. Een tertiair alcohol is het meest reactief omdat elektronengevende groepen (alkylgroepen) het carbokation stabiliseren en de positieve lading afzwakken

- 3) Begrijp je waarom er een overmaat aan Nu gebruikt wordt?

- a. Er wordt een overmaat van het nucleofiel (Cl⁻) toegevoegd zodat de reactie aflopend is.

- 4) Verwacht je de vorming van nevenproducten?

- a. Neen want het is een elektrofiële additie. Het centrale atoom is SP₂-gehybriseerd door 50% behoud en 50% inversie vd configuratie, beide zijde vh vlakke carbocation geschikt voor de aanval -> racemische modificatie bij chirale halogenide.

- b. Na afloop van de reactie wordt een heterogeen mengsel gevormd van chlooraalkaan en water. Hierbij is water het nevenproduct

- 5) Verwacht je na reactie een homogeen of heterogeen mengsel? Waarom?

- a. Na afloop van de reactie wordt een heterogeen mengsel gevormd van chlooraalkaan en water.

- 6) Kan je voorspellen welke reactie waterig is, bovenste of onderste?

- a. De waterige fase = onder, organische fase boven.
omdat het grotere diepte heeft
kleinere dichtheid

- 7) Weet je waarom je voor deze neutralisering in geen geval een SB mag gebruiken?

sterke base

Bewertungen

Übersung 1 mit oberer Konzentration C_A (Molarität = # mol/l
 für eine g.l. ex
 Übersung 2 mit gleicher Molarität C_B

$$\frac{n_B (\# \text{ mol tegenwoordig})}{a} = \frac{n_A (\# \text{ mol oorspronkelijk})}{b}$$

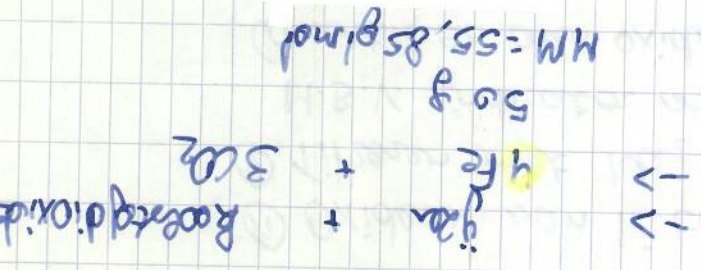
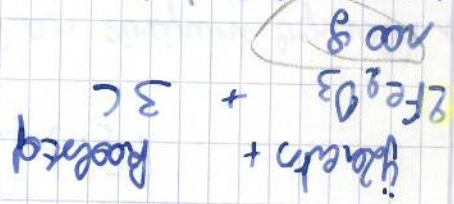
$$n_A = C_A \cdot V_A \quad n_B = C_B \cdot V_B$$

$$C_A \cdot V_A \cdot \frac{a}{b} = C_B \cdot V_B \quad C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A} \cdot \frac{b}{a}$$

Procentuale reactieopbrengst: \downarrow
 dichtheid \times n_{mf} + massa

1. reactieopbrengst = $\frac{\text{experimenteel bepaalde massa}}{\text{theoretische massa}} \times 100$

= %



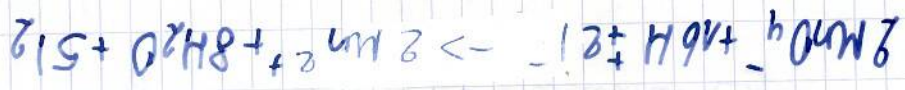
$\text{MM} = 158,7 \text{ g/mol}$
 $n_{\text{Fe}} = \frac{m}{M} = 0,626 \text{ mol}$

Methaanzuivering: 2 - 4

Dus $0,626 \times 2 = 1,25 \text{ mol} \rightarrow n = n \cdot M = 1,25 \text{ mol} \cdot 55,85 \text{ g/mol} = 70 \text{ g}$
 $\Rightarrow \frac{70}{50} \times 100 = 71\%$

Iodometrie = $I_2 \rightarrow I^-$

Steke oxidatoren ($KMnO_4$) in zuren midden kunnen jodide-
ionen oxideren naar diiod



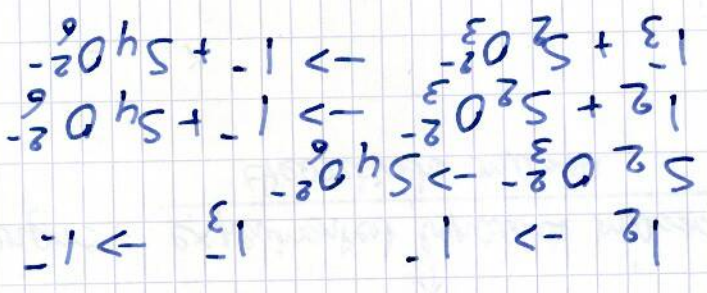
Beperkte beschikbaarheid I_2 in water \rightarrow geres: overmaat
jodide-ionen \rightarrow complexering I_2 met vorming I_3^-



Kleur $I_3^- = I_2 =$ donkerbruin met stijfheid

Iodometrie = reductie I_2 tot I^- met behulp van zbio-
materiaal $S_2O_3^{2-}$

\rightarrow geoxideerd tot $S_4O_6^{2-}$



① Oxidieren van I^- tot I_2 (of I_3^-)

② Titreren met $Na_2S_2O_3$

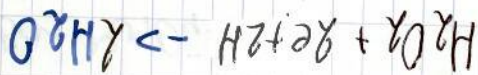
M.B.V. indicator stijfheid kan eindpunt bepaald worden
Concentratie van oxidator bepalen

H^+ -ionen bepalen

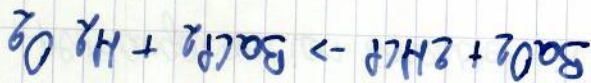
Waterstofperoxiden



Waterstofperoxiden kan als oxidator optreden (bij voorkeur in zuur midden)



Kan bereid worden door bariumperoxide (BaO_2) met een sterk zuur (HCl) te behandelen

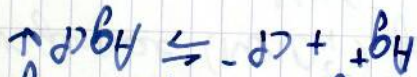


gecatalyseert door zure metalen, licht, warmte, dalkies, ...

Nierafgiftica

Met $AgNO_3$ als tirreemiddel

concentratie aan halogenuide in oplossing te bepalen



Nierafgifticaart bij het tsaengen van de mate druynd tirreemiddel. Dun EP niet bij eerste nierafgiftica

↑ Methode van Nishiz

voor EP

verschillende glaslaanheid en Reun van 2 aileruata:

- 2.1ite $AgCl$

- 2.2ite Ag_2CO_3

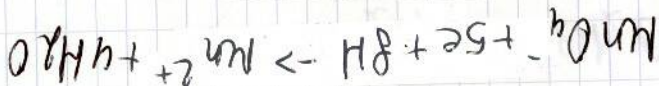
EP

Permanganometrie

Permanganation MnO_4^-

-> zwam midden

In een sterk zwam midden zal een geoxideerde reductant het proaan permanganation omzetten in het zwam Mn^{2+}



In licht zwam, neutral of basisch midden wordt MnO_4^- gereduceerd tot MnO_2



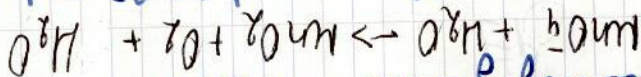
In basisch midden in permanganat onbestendig en wordt het tot groen mangaanaat (MnO_4^{2-}) gereduceerd



Als $KMnO_4$ te snel toevoegt zal er een MnO_2 -aanslag (zwam) ontstaan optreden, omdat de reductie optreedt bij $Mn(IV)$

MnO_2 -aanslag kan nog steeds optreden indien het reactiemiddel niet homogeen wordt gehouden -> H^+ -gehalte

MnO_4^- -ionen uitlokken de ruiging water te oxidieren



In neutraal en zwak zwam midden wordt MnO_4^- gedeeltelijk tot

MnO_2 gereduceerd, dat voorkomt als zwart bruin aanslag en

hierdoor wordt de bepaling van het equivalentgewicht onnauwkeurig en

daarom wordt de actiometrische methode gebruikt.

Standaardreagent moet toe om concentratie van titratiemiddel te bepalen

$KMnO_4 \neq$ standaardreagent voor het vast MnO_2

Dun enot meting verkrijgen door potentiometrie