
Organische chemie voor het beroepsonderwijs

A.G.A. van der Meer
Drs. R.J. Dirks

Tweede druk

Syntax Media – Utrecht

Inhoud

1	Introductie	1
1.1	Algemeen	1
1.2	Indeling van organische verbindingen	2
1.3	Verzadigde koolwaterstoffen	4
1.4	Onverzadigde koolwaterstoffen	5
1.5	Aromatische koolwaterstoffen	7
1.6	Functionele groepen	9
1.7	Naamgevingsregels (nomenclatuur)	15
1.8	Ruimtelijke bouw	18
1.9	Samenvatting	22
2	Binding in koolstofverbindingen	25
2.1	Chemische binding	25
2.2	Het koolstofatoom	26
2.3	Subschillen	27
2.4	Atoomorbitalen	30
2.5	Molecuulorbitalen	32
2.6	sp ³ -hybridisatie	33
2.7	sp ² -hybridisatie	36
2.8	sp-hybridisatie	38
2.9	Bindingsenergie	41
2.10	Polariteit	42
2.11	Samenvatting	44
2.12	Opgaven	45
3	Reactiemechanismen	47
3.1	Reactieomstandigheden	47
3.2	Reactieve deeltjes	48
3.3	Nucleofielen en elektrofielen	51
3.4	Nucleofiele substitutie	52
3.5	Eliminatie	63
3.6	Samenvatting	65
3.7	Opgaven	66
4	Verzadigde koolwaterstoffen	69
4.1	Alkanen	69
4.2	Cycloalkanen	76
4.3	Chemische eigenschappen van alkanen	82
4.4	Radicaalmechanisme	84

4.5	Grondstoffen	88
4.6	Samenvatting	92
4.7	Opgaven	93

5 Onverzadigde koolwaterstoffen 95

5.1	Alkenen	95
5.2	Chemische eigenschappen	100
5.3	Elektrofiele additie (mechanisme)	106
5.4	Bereiding	110
5.5	Onverzadigde vetzuren	111
5.6	Alkynen	113
5.7	Samenvatting	116
5.8	Opgaven	116

6 Halogeenhoudende koolwaterstoffen 119

6.1	Algemeen	119
6.2	Bereiding van halogeenalkanen	120
6.3	Algemene eigenschappen van halogeenalkanen	124
6.4	Chemische eigenschappen	127
6.5	Nucleofiele substitutie (mechanisme)	130
6.6	Stereochemie van de substitutie	134
6.7	Eliminatie	142
6.8	Chemische analyse	144
6.9	Samenvatting	144
6.10	Opgaven	146

7 Alkanolen 149

7.1	Algemeen	149
7.2	Fysische eigenschappen	153
7.3	Bereiding van alkanolen	161
7.4	Chemische eigenschappen	166
7.5	Thiolen	172
7.6	Analyse	173
7.7	Samenvatting	173
7.8	Opgaven	174

8 Aldehyden en ketonen 177

8.1	Algemeen	177
8.2	Fysische eigenschappen	180
8.3	Bekende aldehyden en ketonen	181
8.4	Bereiding van aldehyden en ketonen	184
8.5	Reacties van de carbonylgroep	186
8.6	Analyse	196
8.7	Samenvatting	196
8.8	Opgaven	197

9	Alkaanzuren en esters	199
9.1	Algemeen	199
9.2	Bekende zuren	204
9.3	Fysische eigenschappen	205
9.4	Synthese van alkaanzuren	206
9.5	Chemische eigenschappen	210
9.6	Esters	216
9.7	Oliën en vetten	218
9.8	Analyse	225
9.9	Samenvatting	226
9.10	Opgaven	227
10	Ethers	233
10.1	Algemeen	233
10.2	Bereiding van ethers	236
10.3	Fysische eigenschappen	240
10.4	Chemische eigenschappen	244
10.5	Epoxide	245
10.6	Samenvatting	248
10.7	Opgaven	248
11	Aromatische koolwaterstoffen (arenen)	251
11.1	Algemeen	251
11.2	Kenmerken van een aromaat	254
11.3	Naamgeving benzeenderivaten	256
11.4	Fysische eigenschappen	262
11.5	Reacties van aromatische verbindingen	264
11.6	Mechanisme van de elektrofiële substitutie	269
11.7	Invloed van een substituent	271
11.8	Benzyldradicaal en benzylcarbokation	278
11.9	Analyse	280
11.10	Samenvatting	281
11.11	Opgaven	282
12	Koolhydraten	287
12.1	Algemeen	287
12.2	Indeling van koolhydraten	288
12.3	Monosacchariden	289
12.4	Optische isomerie	296
12.5	Disacchariden	309
12.6	Polysacchariden	311
12.7	Glucose	313
12.8	Samenvatting	314
12.9	Opgaven	315

13	Stikstofverbindingen	317
13.1	Algemeen	317
13.2	Nitroverbindingen	317
13.3	Nitrillen	323
13.4	Aminen	328
13.5	Amiden	338
13.6	Samenvatting	342
13.7	Opgaven	343
14	Eiwitten	347
14.1	Algemeen	347
14.2	α -aminozuren	349
14.3	Eiwitten	358
14.4	Eiwitsynthese	369
14.5	Samenvatting	382
14.6	Opgaven	384
15	Polymeren	387
15.1	Algemeen	387
15.2	Bereiding	391
15.3	Structuur en eigenschappen	396
15.4	Bekende kunststoffen	399
15.5	Samenvatting	407
15.6	Opgaven	408
	Register	411

Voorwoord

Voor u ligt de tweede druk van *Organische chemie voor het beroeps-
onderwijs*. Het is evenals de eerste druk een herziening van de eer-
dere uitgave *Organische chemie voor het MLO*, een leerboek voor
beroepsopleidingen met een flink deel organische chemie in de
leerstof. Vaak is – in het beroeps onderwijs – een leermiddel op
middelbare schoolniveau te licht, maar een Engelstalig ‘textboek’
weer een stap te ver. Wij denken dat dit boek het gat kan opvullen.

Richtlijn voor omvang en niveau is het middelbaar laboratorium-
onderwijs in de chemische richting, maar wel: MLO-plus. Voor
de docent is het makkelijker om onderdelen over te slaan dan toe
te voegen. Theoretische begrippen als isomerie, mesomerie, elek-
tronenconfiguraties en reactiemechanismen worden in verschil-
lende hoofdstukken uitgelegd. Hierdoor is het mogelijk het boek
langs verschillende leerwegen te doorlopen.

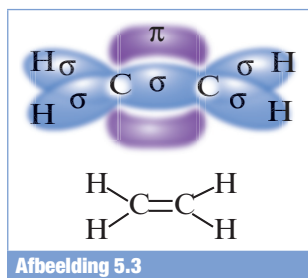
Het taalgebruik is vereenvoudigd en er worden voorbeelden gege-
ven uit het dagelijks leven. Waar mogelijk, is ook verband gelegd
met de chemisch analytische laboratoriumpraktijk.

In deze tweede druk hebben we de *systematische namen* aangepast
aan de laatste IUPAC-richtlijnen. Deze hebben voornamelijk be-
trekking op de positie van het plaatsnummer van de functionele
hoofdgroep: direct voor de uitgang in plaats van voor de hoofd-
naam.

De antwoorden van de opgaven zijn te vinden op de website: mlo-
chemie.nl. Daar staan ook voor ieder hoofdstuk oefeningen met
feedback én verwijzingen naar qua niveau toepasselijke extra uit-
leg en animaties.

Leusden, 2016
Leersum, 2016

Rob Dirks
Fons van der Meer



Afbeelding 5.3

Bindingen in etheen.

De 2 p-elektronen in de elkaar overlappende 2p-orbitalen verzorgen op deze wijze een zogenaamde π -binding. Deze molecuul-orbitaal ligt *langs de bindings-as*. De binding is minder stabiel dan de σ -binding.

De totale binding tussen de 2 C-atomen wordt dus verzorgd door 1 σ -binding en 1 π -binding. De orbitalen op de C-C-bindings-as leveren de σ -binding; de overlap van de p-orbitalen loodrecht op de verbindings-as verzorgen de π -binding. Zo ontstaat een *dubbele binding* tussen beide koolstofatomen. In een dergelijke dubbele binding is de C-C-afstand korter dan die bij een enkele σ -binding. In een dubbele binding is de atoomband 0,135 nm; in een enkele binding is dit 0,154 nm.

Opgave 6

Het koolstofatoom heeft 4 valentie-elektronen. Deze 4 elektronen hebben (*na promotie*) ieder een eigen atoombaan.

- Met welke symbolen worden deze atoombanen aangeduid?
- Welke ruimtelijke voorstellingen horen er bij elk van deze banen?

Opgave 7

- Welke hybridisatie heeft ieder koolstofatoom van propene?
- Teken zo duidelijk mogelijk de structuur van propene met daarin de verschillende bindingstypen.

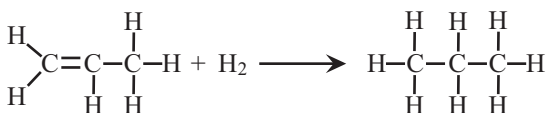
Opgave 8

Welke hybridisatie heeft elk koolstofatoom in de volgende verbindingen?

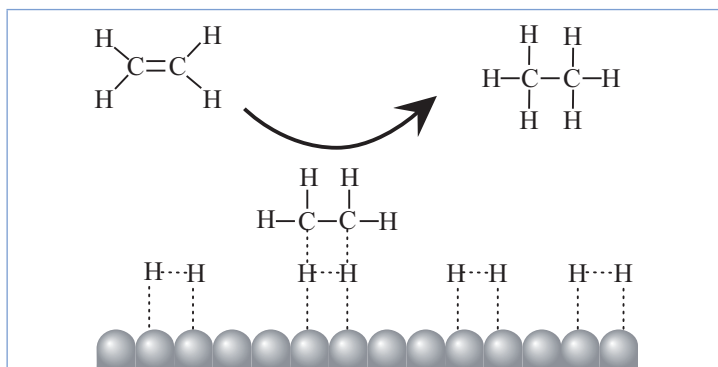
- $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$

5.2 Chemische eigenschappen

De belangrijkste chemische eigenschap van een alkeen is de mogelijkheid tot opname van een ander molecuul. Het andere molecuul wordt 'geaddeerd'. Bijvoorbeeld de additie van waterstof aan propene:



Bij de additie van waterstof aan propene wordt een π -binding in propene (en een σ -binding in het waterstofmolecuul) verbroken en worden er twee nieuwe σ -bindingen gevormd.



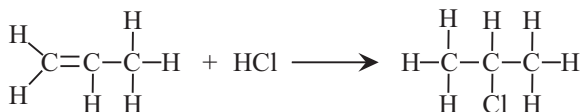
Afbeelding 5.4

Aan metaaloppervlak geadsorbeerd waterstof reageert met een alkeen.

De reactie verloopt echter niet vlot: er is een katalysator nodig die de activeringsenergie verlaagt. Als katalysatoren zijn verschillende metalen zoals nikkel of platina mogelijk. Waterstof wordt aan het metaaloppervlak geadsorbeerd, hierbij wordt de binding tussen de H-atomen verzwakt.

Additie van zuren

De additie van halogeenzuren (HCl, HBr, HI) maar ook van HCN en diwaterstofsulfaat verloopt vlot. Als voorbeeld de reactie tussen waterstofchloride en propene:



De reacties met elk van de genoemde zuren verloopt in principe op dezelfde wijze, het waterstofatoom komt op het koolstofatoom waar al de meeste waterstofatomen aanwezig zijn. De zuurrest komt op het meest vertakte koolstofatoom. De regel die deze additiewijze voorspelt, is de *regel van Markownikow*.

Markownikow

De regel van Markownikow luidt:

Bij *additie* van een zuur aan een dubbele binding gaat het waterstofatoom naar het koolstofatoom waaraan al de meeste waterstofatomen aanwezig zijn.

10.6 Samenvatting

- Een *ether* heeft als *functionele groep*: -C-O-C-
- De naam wordt afgeleid uit de aanwezige *alkylgroepen*, deze worden in alfabetische volgorde genoemd, gevolgd door de term 'ether'.
- In de andere naamgeving wordt een alkylgroep met het zuurstofatoom als voorvoegsel genoemd (*alkoxy*). De andere alkylgroep bepaalt dan de stamnaam.
- Ethers worden bereid door *dehydratatie* van alkanolen of uit een halogeenaalkaan en een alkoxide-ion (synthese van Williamson).
- Een ether kan in contact met lucht en onder invloed van licht een *peroxide* vormen.
- Een sterk zuur kan het zuurstofatoom van de ether protoneren tot een *oxoniumion*.
- Bij temperatuursverhoging wordt een ether door middel van HBr of HI gesplitst.
- Cyclische ethers die een 3-ring bevatten, noemt men *epoxiden*.
- Een epoxide reageert vlot met een nucleofiel.
- Een *kroonether* is een cyclische polyether waarmee metaalionen worden gebonden en in een apolaire omgeving worden 'opgelost'.

10.7 Opgaven

Opgave 6

Geef de structuren van de stoffen die in de volgende reacties worden gevormd. Geef ook de structuren van de uitgangsstoffen.

- 1-chloorpentaan + natriumethoxide \rightarrow
- ethanol + natrium \rightarrow
- kalium-*tert*-butoxide + propylchloride \rightarrow
- natrium-*tert*-butoxide + ethylchloride \rightarrow
- tert*-butylbromide + natriumethoxide \rightarrow

Opgave 7

Aan geconcentreerd zwavelzuur van 140 °C wordt een mengsel van propaan-1-ol en pentaan-1-ol toegedruppeld. Welke producten kunnen ontstaan?

Opgave 8

1-methoxypropaan wordt achtereenvolgens met de volgende verbindingen bij elkaar gebracht. Geef de structuur van het eventueel gevormde product.

- KMnO₄, KOH
- H₂SO₄
- hete geconcentreerde HBr-oplossing
- kalium

Opgave 9

Hoe is met een simpele reageerbuisproef diëthylether chemisch te onderscheiden van:

- a ethoxyetheen
- b diallylether
- c hexanol
- d azijnzuur
- e pentanal
- f octaan-2-on

Opgave 10

Geef de structuurformules van de reagerende stoffen en de producten van ieder van de volgende reacties.

- a cyclohexeenoxide + HBr \rightarrow
- b kalium-4-chloorfenolaat + $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ \rightarrow
- c fenylmagnesiumbromide + 2-butyleenoxide \rightarrow

Opgave 11

Een 100% zuivere onbekende verbinding X blijkt, in oplossing in de polarimeter gemeten, het trillingsvlak van het gepolariseerde licht te draaien.

Verbinding X geeft met azijnzuur en wat sterk zuur als katalysator na 1 uur refluxen géén reactieproduct.

De brutoformule van X is $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.

Welke drie structuurformules zijn voor stof X mogelijk?

Antwoorden, oefeningen en animaties: www.mlochemie.nl

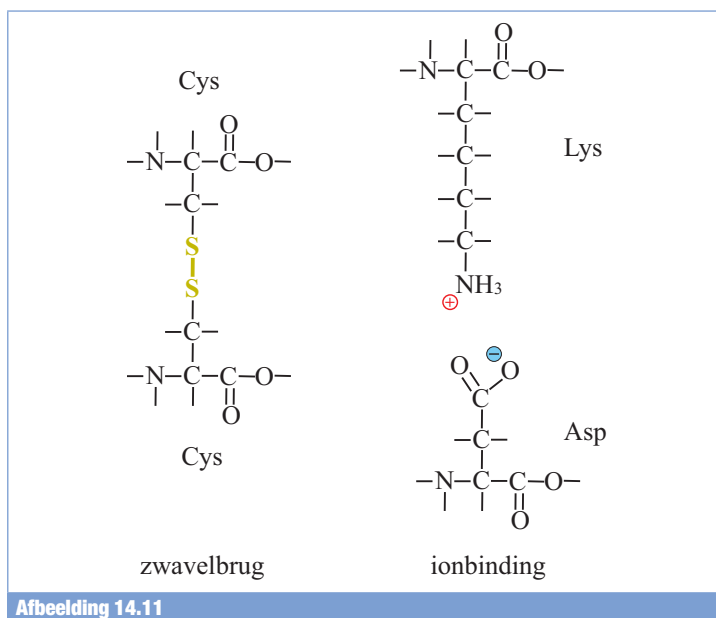
Tertiaire structuur

De eiwitketens in hun vouwblad- of helixstructuur kunnen ruimtelijk verschillende oriëntaties hebben. Daarbij komen extra dwarsbindingen tussen de ketens voor. Een dergelijke ruimtelijke vorm wordt aangeduid als de tertiaire structuur van een eiwit. Een belangrijk type dwarsverbinding is de zwavelbrug tussen twee cysteïnemoleculen. Deze zwavelbinding kan worden gevormd door oxidatie en verbroken worden door reductie, zoals bij thiolen in het algemeen.

Het eerder genoemde keratine (eiwit in hoorn, haar, hoef) bevat veel cysteïne. Hoe meer zwavelbindingen, des te harder het eiwit. Hoeven (van runderen) zijn rijker aan zwavel dan bijvoorbeeld haar.

Haar ‘permanenten’ bij de kapper berust op reductie van een deel van de zwavelbruggen. Na het draaien van krullen wordt een deel van de zwavelbruggen hersteld met een oxidator. Doordat de plaatsen van de dwarsverbindingen niet hetzelfde zijn, blijft de nieuwe vorm (min of meer) behouden.

Een ander type binding dat voor dwarsverbindingen (cross-links) kan zorgen, is de ionbinding: een binding tussen twee restgroepen, een zure zijgroep en een basische zijgroep, bijvoorbeeld asparaginezuur en lysine (afbeelding 14.11).



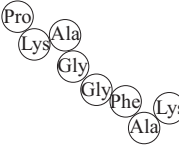
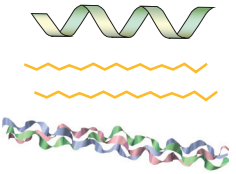


Afbeelding 14.11

Zwavelbrug van twee cysteïnemoleculen en een ionbinding.

De structuur van één eiwitketen noemen we dus tertiaire structuur. Meestal is deze structuur nog opgenomen in een groter geheel. Een complex van meer dan één eiwit, soms ook met een niet-eiwitcomponent. De functie van een eiwit hangt uiteindelijk af van deze totale vorm. Deze functiegebonden eiwitstructuur noemt men de *quaternaire structuur*. Ook de quaternaire structuur wordt in stand gehouden door de besproken bindingstypen: H-bruggen, S-S-bruggen en ionbindingen.

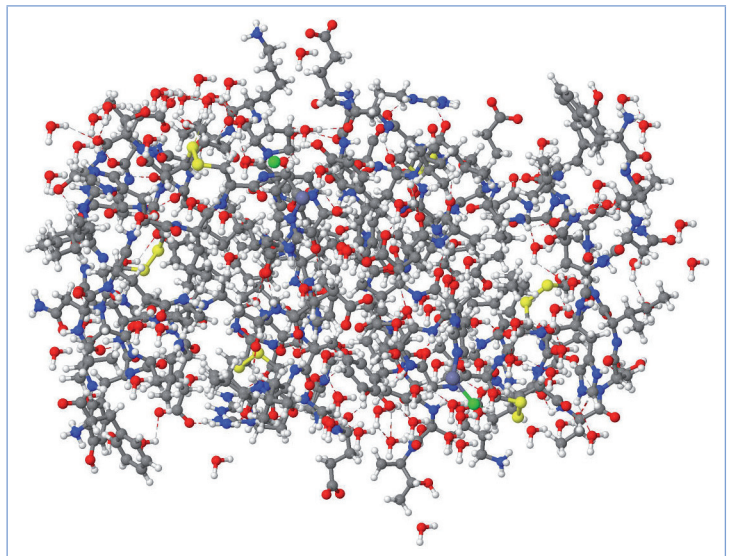
Het zijn vooral de ionbindingen en waterstofbruggen die gemakkelijk worden verbroken door verhoging van temperatuur, wisseling van oplosmiddel, sterke pH-verandering en dergelijke.

De verschillende structuurniveaus staan nog eens op een rij in afbeelding 14.12.

<i>primair</i>	<i>secundair</i>	<i>tertiair</i>	<i>quaternair</i>
 <p>Volgorde, type en aantal aminozuren.</p>	 <p>Ruimtelijke structuur: helix, vouwblad, collageen.</p>	 <p>Compleet eiwit.</p>	 <p>Enkele eiwitten samen: functionele structuur. (Voorbeeld: insuline).</p>

Afbeelding 14.12

Structuurniveaus.



Afbeelding 14.13

Quaternaire structuur van insuline in atomen (met aanhangende watermoleculen).