

ORGANISCHE CHEMIE

Prof. dr. Sven Mangelinckx

Bachelor of Science in de biowetenschappen
Academiejaar 2019 – 2020



ORGANISCHE CHEMIE

Prof. Dr. ir. Sven Mangelinckx

Prof. Dr. ir. Sven Mangelinckx

Hoofddocent

CAMPUS COUPURE, BLOK B, 5DE VERDIEPING
LOKAAL 022
COUPURE LINKS 653
9000 GENT
BELGIË

E sven.mangelinckx@ugent.be

T +32 9 264 59 51

Begeleiding/vragen:

Voor, tijdens of na hoorcollege/oefeningen
of op afspraak

Oefeningen: anneke.ovyn@ugent.be

Studiebegeleider: inge.debo@ugent.be

EINDCOMPETENTIES

- **Kennis en inzicht** verworven hebben in de verschillende **eigenschappen van chemische structuren** van koolstofderivaten en hun **reactiviteit, toepassingen** en/of **biologisch belang**.
- Aan de hand van de structuur, eigenschappen van organische verbindingen zoals **naamgeving, stereochemie, mesomerie, zuur- en basesterkte, nucleofiliciteit, elektrofiliciteit, reactiviteit** kunnen **bepalen** en **bespreken**.
- In staat zijn om een gegeven **(bio)syntheseroute te analyseren** en de **structuren en transformaties** daarin te **benoemen en bespreken** wat van **belang** is voor opleidingsonderdelen zoals biochemie in de **verdere opleiding**.
- **Chemische basisreacties** kunnen **herkennen en mechanistisch uitwerken** (inclusief regio- en stereoselectiviteitsaspecten), en **eenvoudige organische reacties voorspellen** wanneer beginproduct, reagentia en reactieomstandigheden gegeven zijn.

LEERMATERIAAL

- Handboek 'Inleiding in de bio-organische chemie' en bijhorende presentaties hoorcolleges (HC) (zie Ufora)
- Geïntegreerde oefeningen (zie werkcolleges)
- Molecuulmodellen
- Tijdschriften en handboeken van de bibliotheek

EVALUATIEVORMEN EN EINDSCOREBEREKENING

- PE: Schriftelijk examen met open vragen (theorie)
- NPE: Vaardigheidstest (werkcolleges met theoretische oefeningen): eindtest op bepaalde data die worden bekend gemaakt op Ufora)
- Theorie: 66,7%
- Werkcollege: 33,3%
- De beoordeling en het tot stand komen van de eindquotatie gebeurt via het wiskundige gemiddelde volgens de toegekende coëfficiënten. Als men niet deelneemt aan de evaluatie van één of meerdere onderdelen, of men behaalt minder dan 8/20 (niet afgerond) op één of meerdere onderdelen, kan men niet meer slagen voor het opleidingsonderdeel. Indien de eindscore toch 10 of meer op 20 zou bedragen wordt dit teruggebracht naar 9/20.

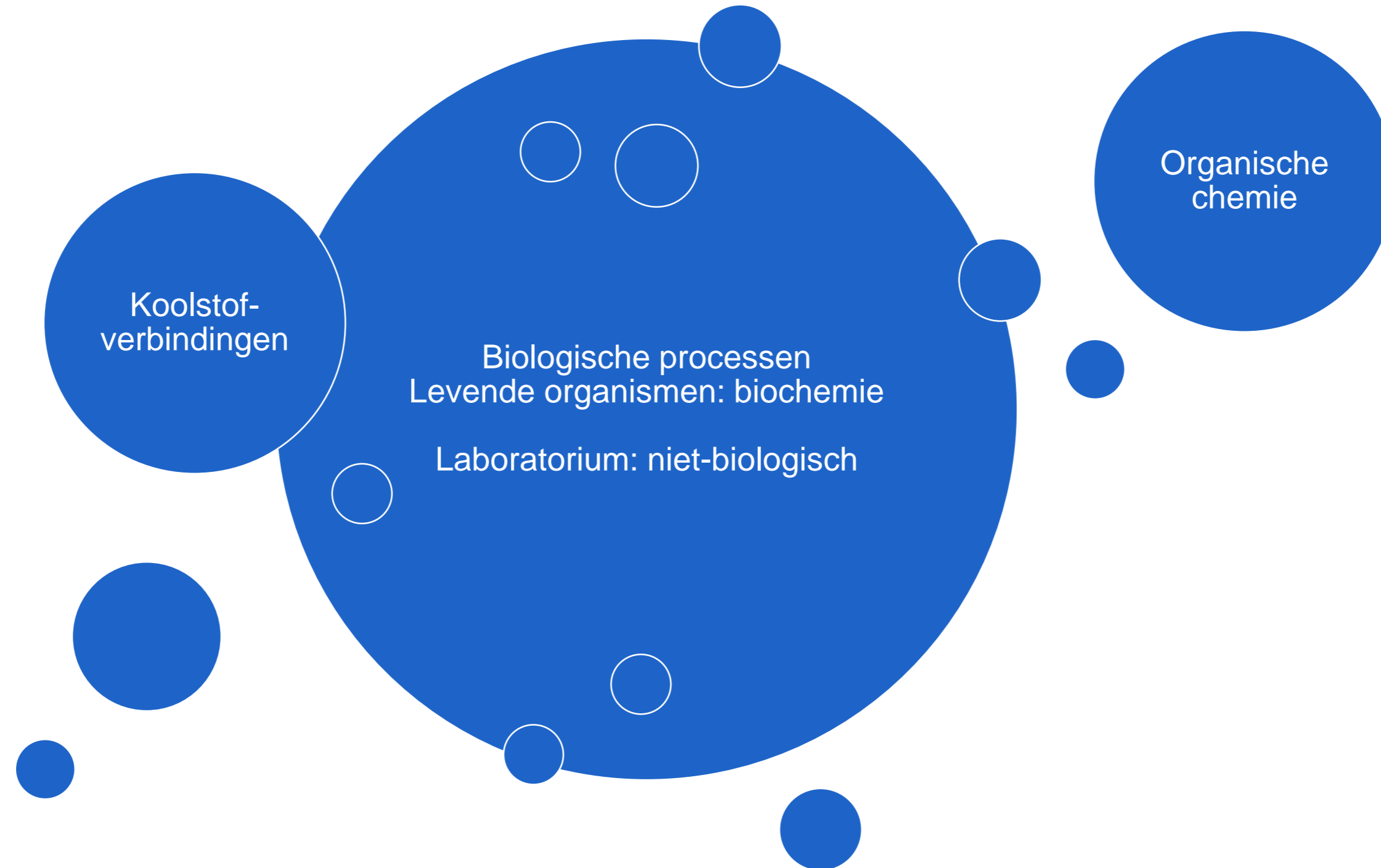
INHOUD

- Inleiding
- Bouw en eigenschappen van moleculen (zelfstudie en Algemene chemie)
- Chemische reactiviteit en stabiliteit (zelfstudie en Algemene chemie)
- Alkanen en cycloalkanen (HC 1)
- Alkenen en alkynen (HC 2)
- Diënen, polymeren, terpenen en steroïden (HC 3)

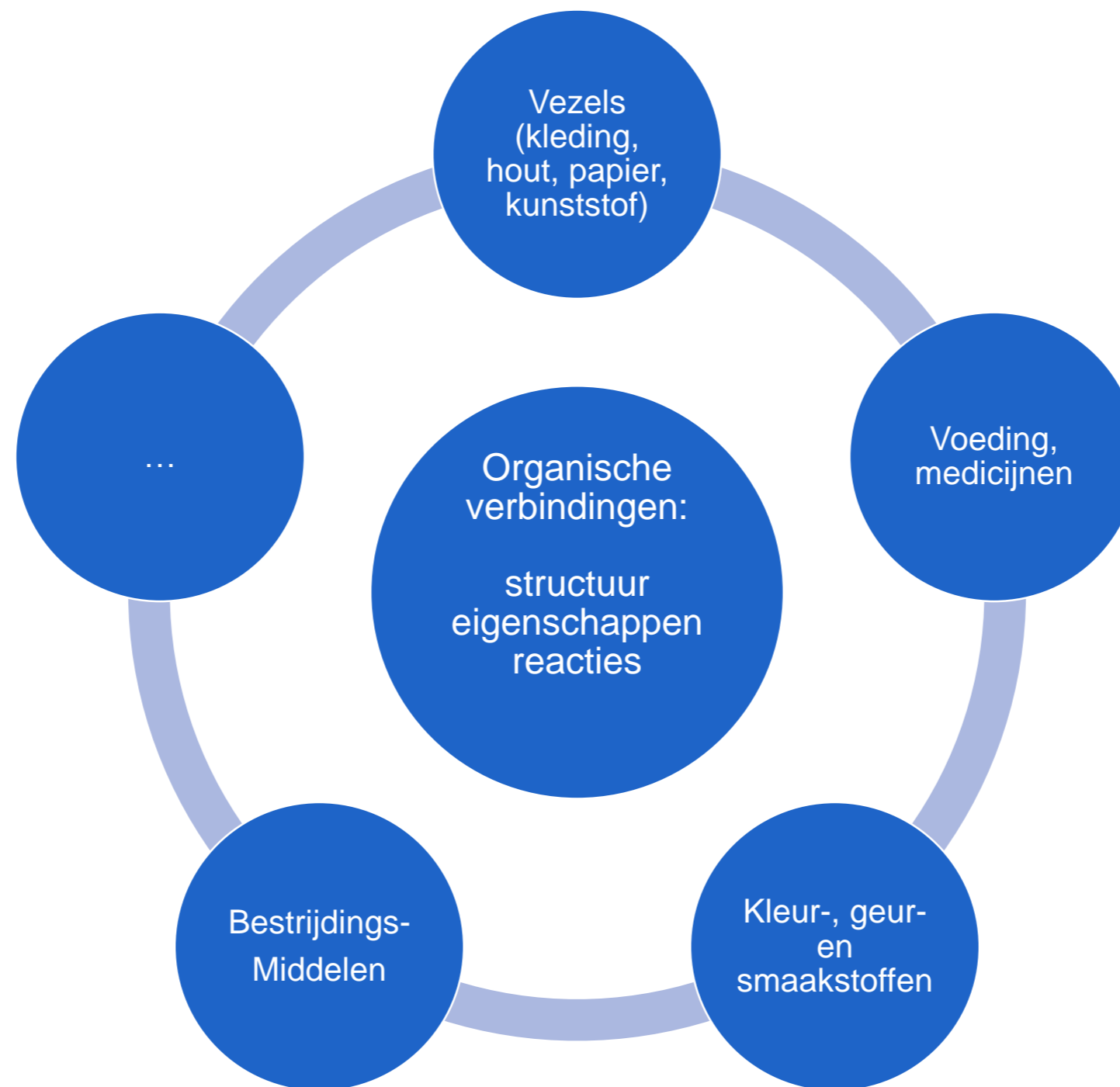
INHOUD

- Aromaten, fenolen, anilinen en heteroaromaten (HC 4)
- Stereochemie (HC 5)
- Halogeenalkanen (HC 6)
- Alcoholen en thiolen (HC 7)
- Ethers, epoxiden, sulfiden (HC 8)
- Aminen en alkaloiden (HC 9)
- Aldehyden en ketonen (HC 10)
- Carbonzuren en derivaten (HC 11 en 12)

INLEIDING



INLEIDING

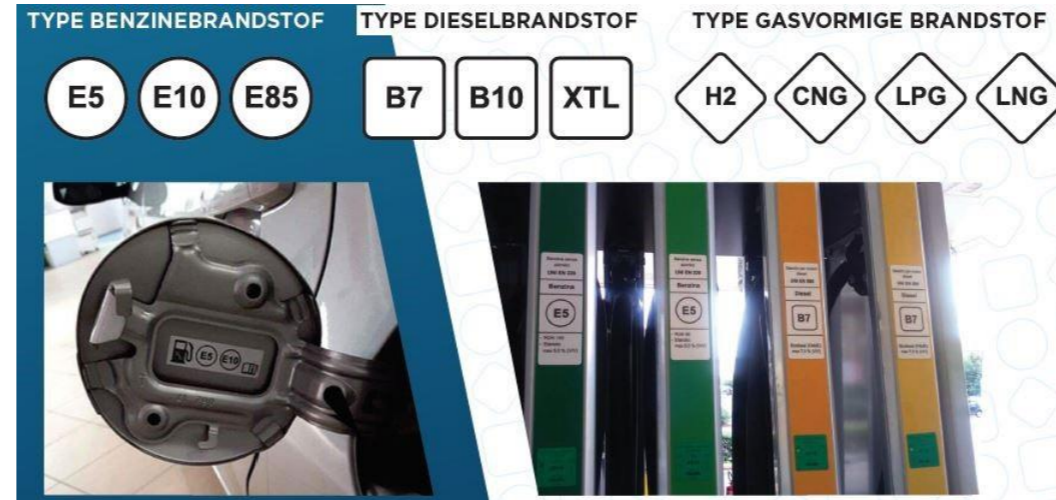


ALKANEN



ALKANEN

- Energiebron
 - Motorbrandstof
 - Vetten
- Koolwaterstoffen: C_nH_{2n+2}
- sp^3 C-atomen
- CH_4 en homologen (extra methyleengroep $-CH_2-$)



NOMENCLATUUR

- Regels International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
- Triviale namen: veel voorkomende verbindingen

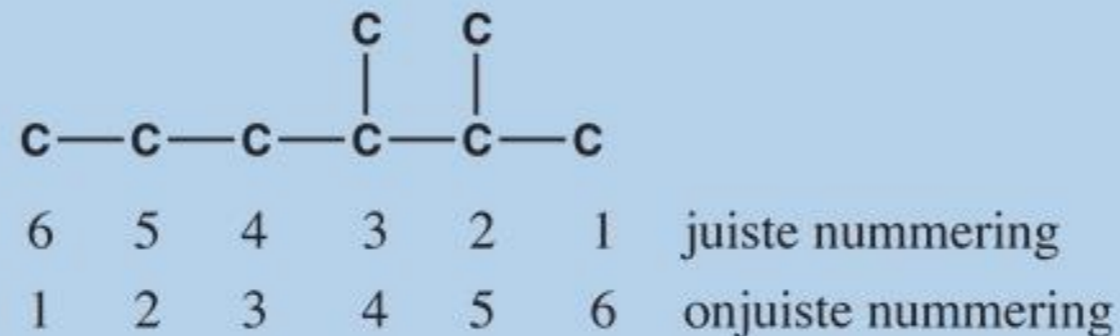
Aantal koolstofatomen		Naam alkaan
1	CH ₄	methaan
2	CH ₃ CH ₃	ethaan
3	CH ₃ CH ₂ CH ₃	propaan
4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	butaan
5	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	pentaan
6	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	hexaan
7	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	heptaan
8	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	octaan
9	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	nonaan
10	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	decaan

– IUPAC-regels benoeming alkanen:

1. Uitgang –*aan*
2. Langste koolstofketen = hoofdketen waaraan eventuele substituenten bevestigd zitten.

Naam hoofdketen: aantal C-atomen

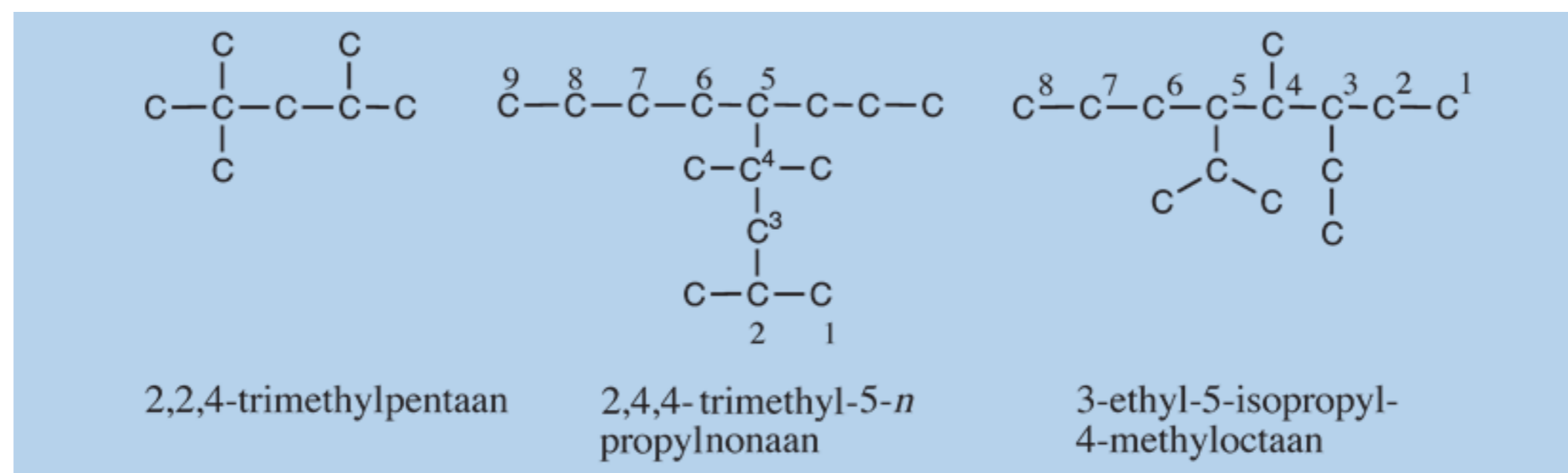
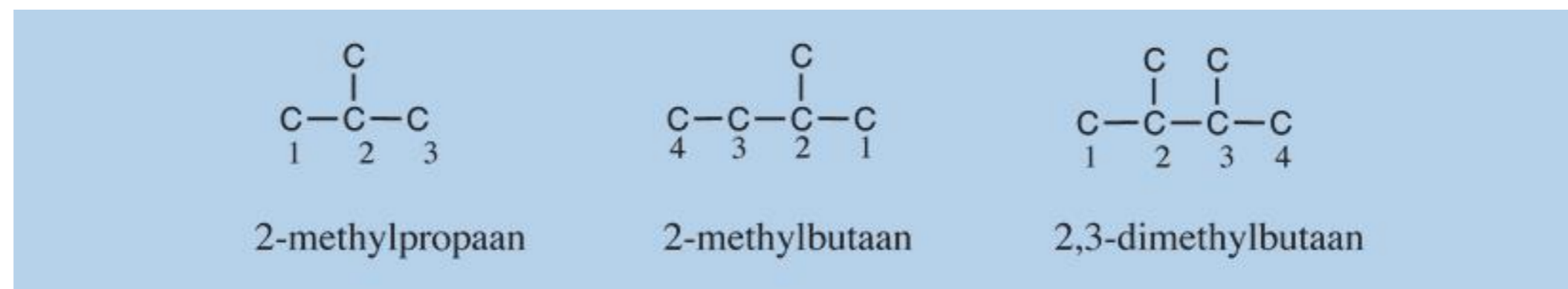
3. Elke substituent aan keten wordt aangegeven met nummer en naam.
Nummer: plaats van substituent in hoofdketen met nummering van hoofdketen zodanig dat substituenten een zo laag mogelijk plaatsnummer krijgen



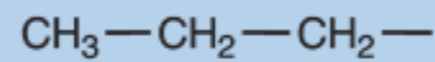
4. Zelfde substituent meermaals aan de keten:
plaatsnummers voor naam gegeven, aantal keren
aangeduid met numeriek voorvoegsel di-, tri-, tetra-
5. Verschillende substituenten: voor de naam
plaatsen in alfabetische volgorde

Naam alkylsubstituent: afgeleid van corresponderende
alkaan met uitgang *-aan* vervangen door *-yl*

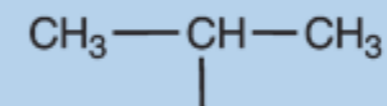
<i>Substituent</i>	<i>Naam van de groep</i>	<i>Naam van het alkaan</i>
CH ₃ -	methyl	methaan
CH ₃ CH ₂ -	ethyl	ethaan
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	propyl	propaan



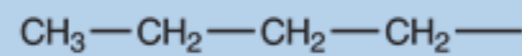
- Voorvoegsel *n*-: onvertakte alkylgroep bevestigd met eindstandig C-atoom aan hoofdketen
- Voorvoegsel *iso*-: alkylgroep van 6 atomen of minder met vertakking van 1 C-atoom aan het één na laatste C-atoom gerekend vanaf hoofdketen



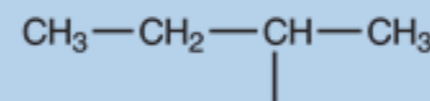
n-propyl



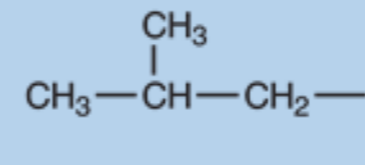
isopropyl



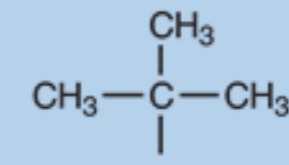
n-butyl



sec-butyl

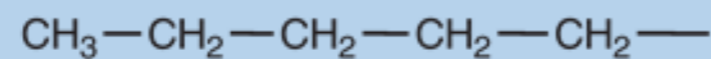


isobutyl

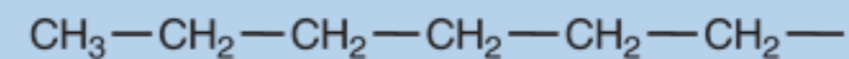


tert-butyl

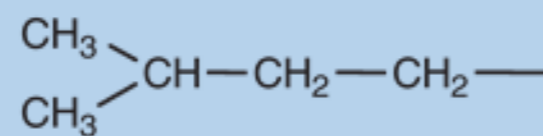
- Neopentyl



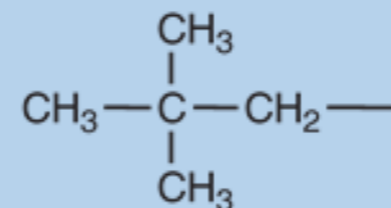
n-pentyl



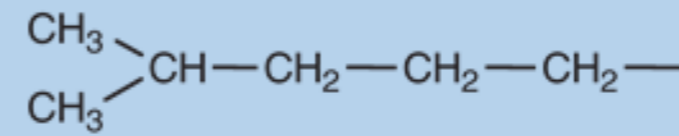
n-hexyl



isopentyl



neopentyl

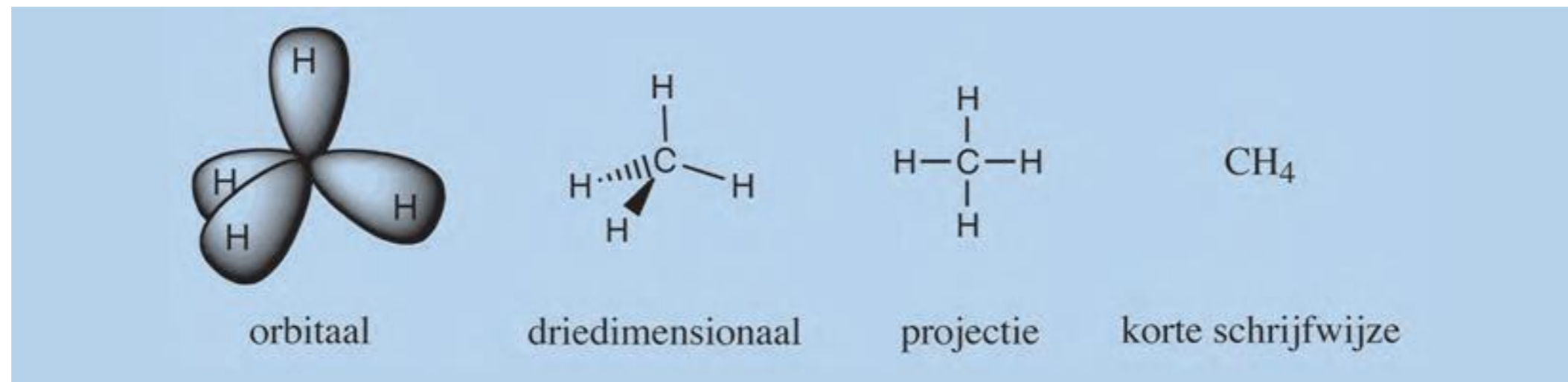


isohexyl

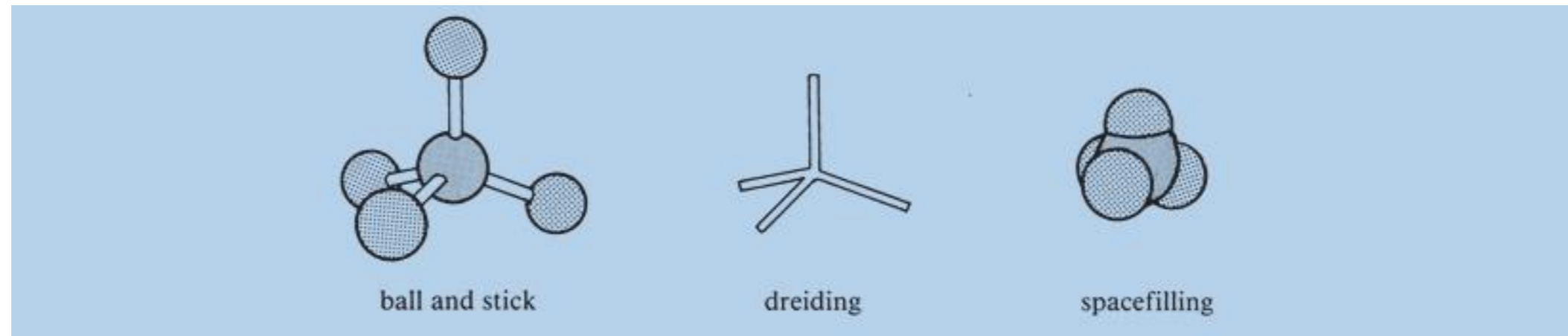
BOUW VAN ALKANEN



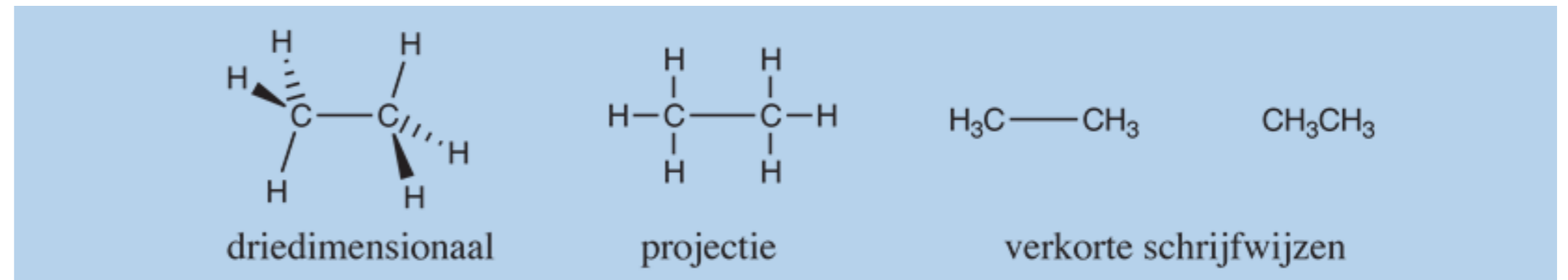
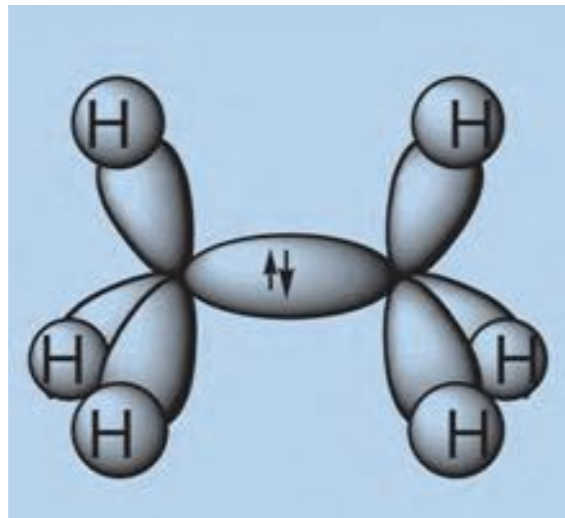
- Methaan:
anaërobe processen uit plantaardig/dierlijk materiaal,
aardgas, moerasgas
- sp^3 -gehybridiseerd C-atoom met 4 equivalente H-atomen
- Structuurformules:



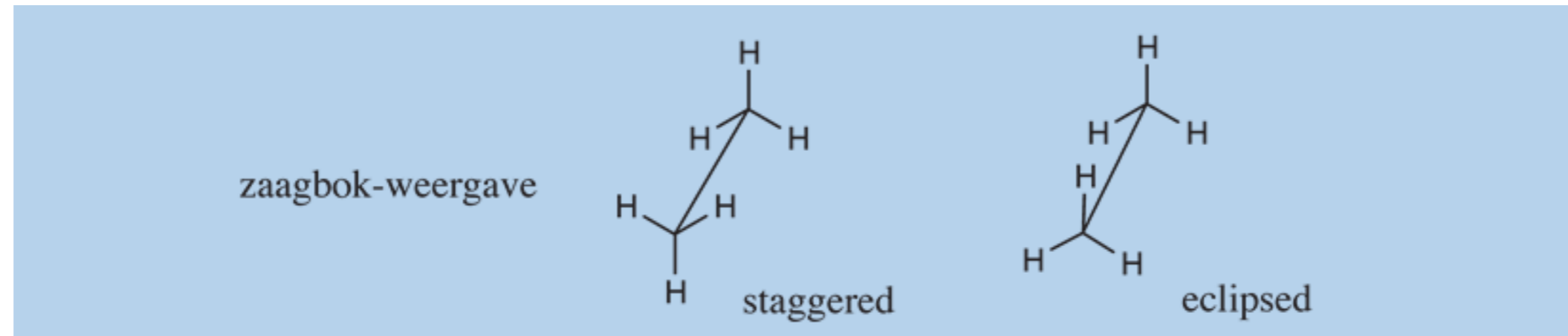
- Molecuulmodellen:



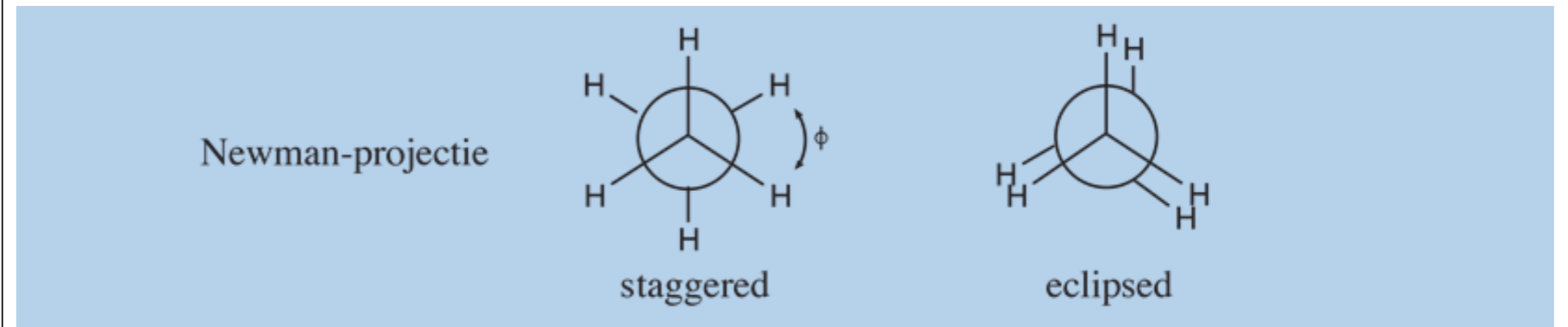
- Ethaan



- Stand van H-atomen ten opzichte van elkaar:



- ✓ Kijken langs centrale C-C
- ✓ Achterste C-atoom niet 'gezien' met bindingen eindigen aan cirkelrand
- ✓ Bindingen aan voorste C-atoom: ononderbroken lijn tot middelpunt

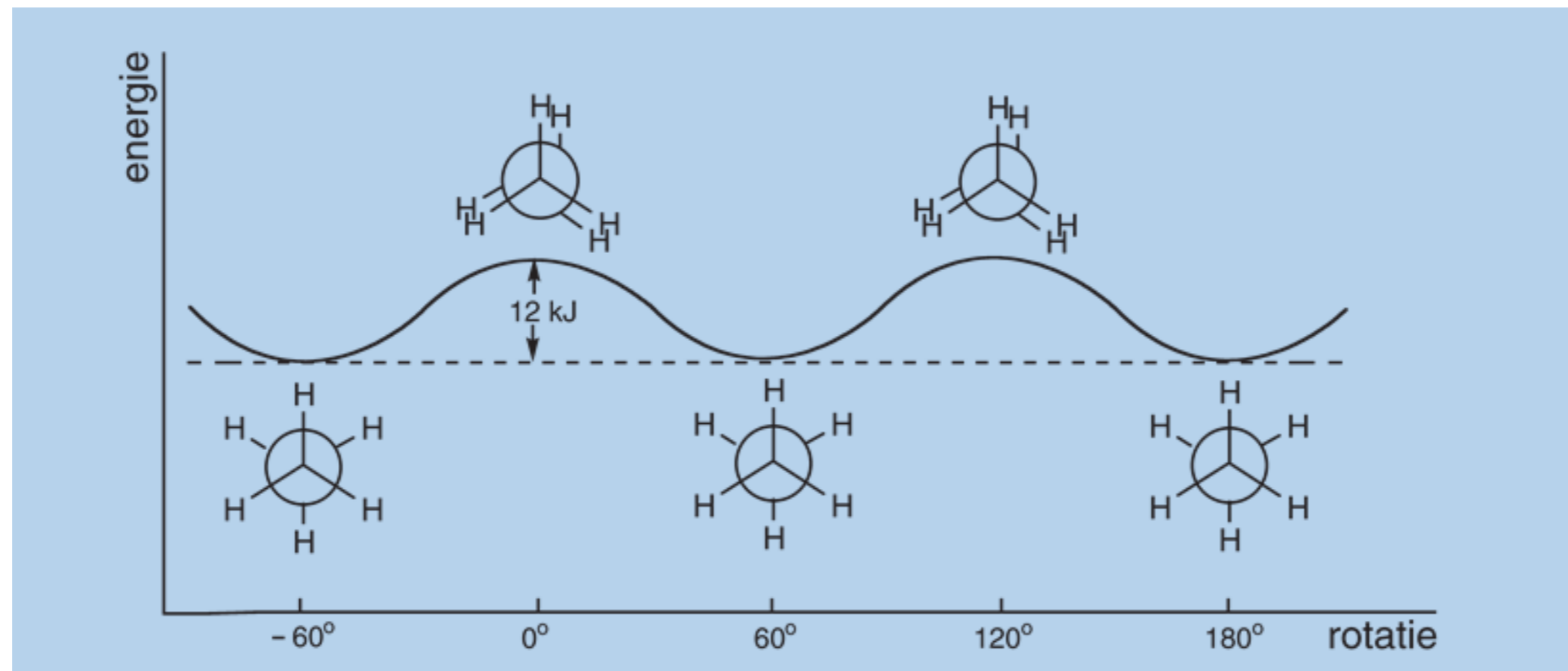


Structuren zoals *staggered/eclipsed* situatie = **conformaties**
Torsiehoek ϕ : 0° voor *eclipsed* en 60° voor *staggered*

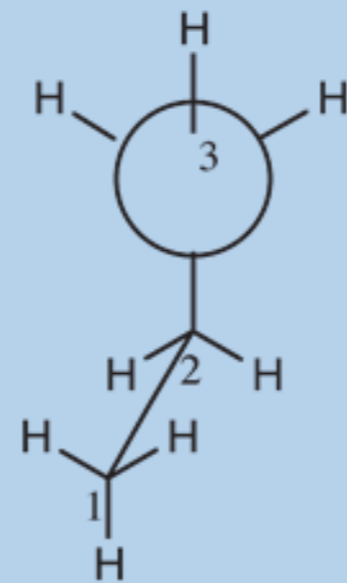
CONFORMATIES VAN ALKANEN

- Verschillende **conformaties van ethaan** gaan door rotatie rond enkelvoudige C-C in elkaar over
- ***Staggered***: alle C-H-bindingen op grootst mogelijke afstand van elkaar → conformatie met **laagste energie**
- ***Eclipsed***: afstoting C-H bindingselektronen het grootst (liggen dichtst bij elkaar) → **maximum energie**

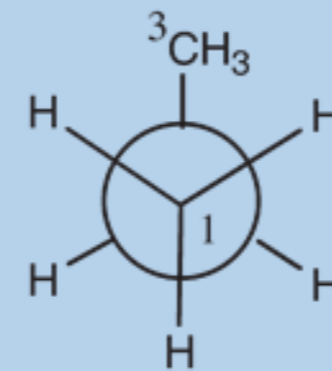
- Rotatie rond C-C in ethaan is niet helemaal “vrij”
- **Rotatiebarrière** 12 kJ/mol (overwonnen bij kamertemp.)
- vrije rotatie rond C-C



- **Propaan:** rotatiebarrière 13 kJ/mol (H,CH₃ eclipsed interactie iets groter dan H,H eclipsed interactie), geen grote sterische hindering in eclipsed conformatie

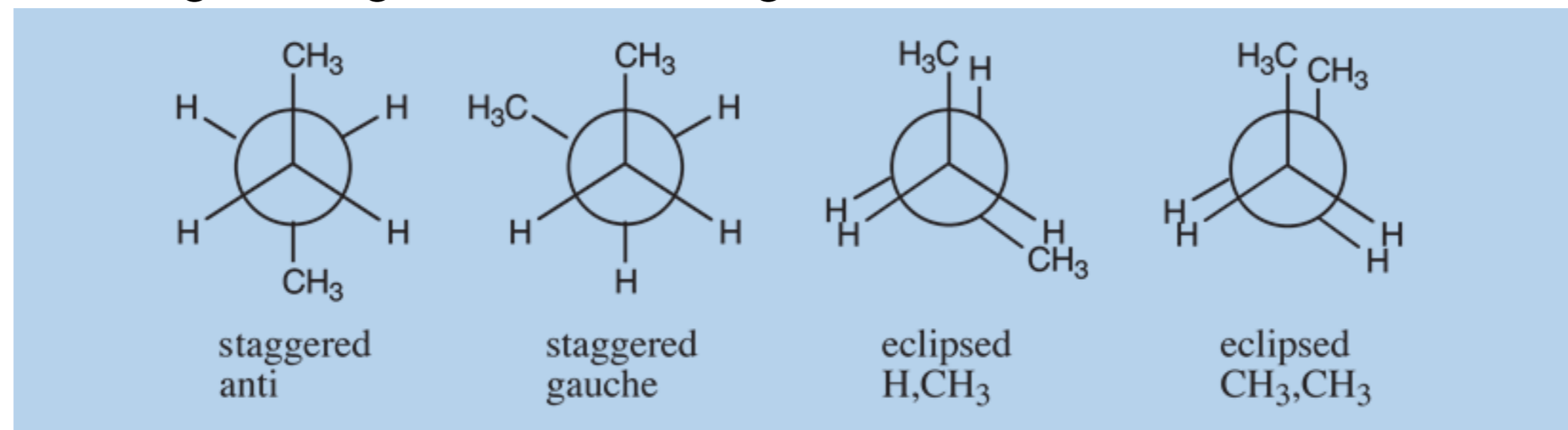
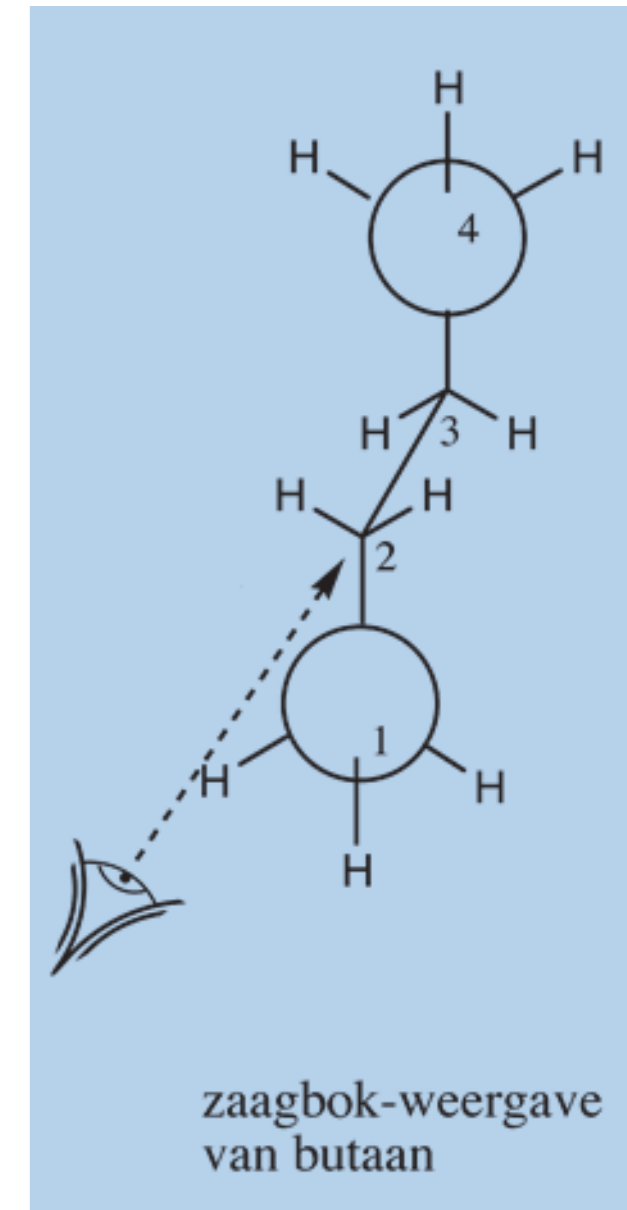


zaagbok-weergave
van propaan



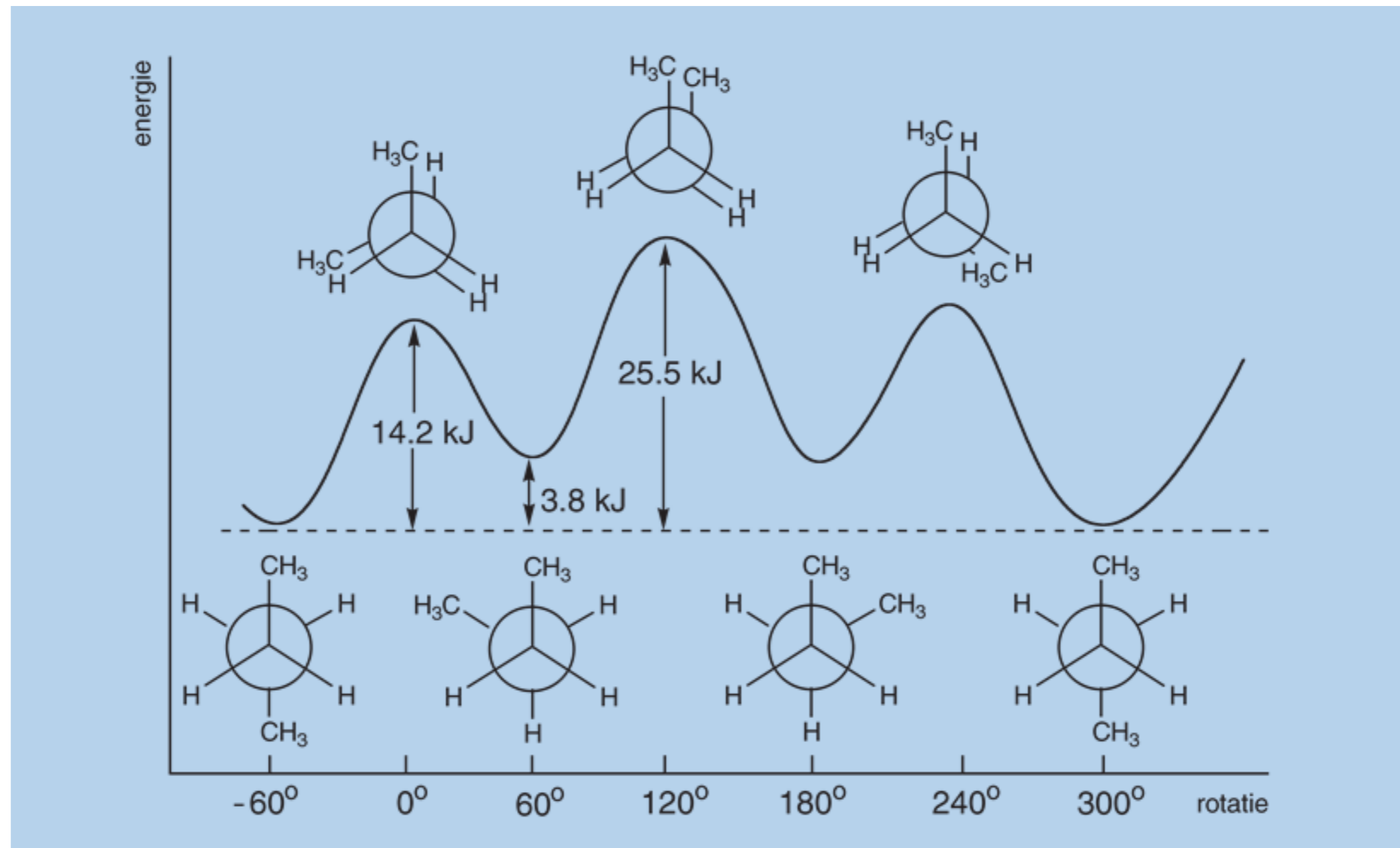
Newman-projectie
van propaan

- **Butaan:** rotaties C_1-C_2 en C_3-C_4 zoals in propaan
- rotatie C_2-C_3 : niet alle staggered en eclipsed conformaties zijn gelijk
- Staggered:
 - gauche:** CH_3 -groepen onder hoek 60° t.o.v. elkaar
 - anti:** CH_3 -groepen onder hoek 180° t.o.v. elkaar
- Eclipsed: CH_3, CH_3 en H, CH_3 eclipsed situaties



In gauche en vooral eclipsed conformaties:

CH₃-groepen zo dicht bij elkaar met afstand < som van de Van der Waals-stralen → sterische hindering → repulsiekrachten → **verhoogde energie**



FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN ALKANEN

- Apolaire verbindingen
- C-C-bindingen zijn niet gepolariseerd, klein \neq in elektronegativiteit C en H
→ interacties tussen permanente dipolen zijn onbelangrijk
- Interacties tussen alkaanmoleculen: **relatief zwakkere Van der Waalskrachten**

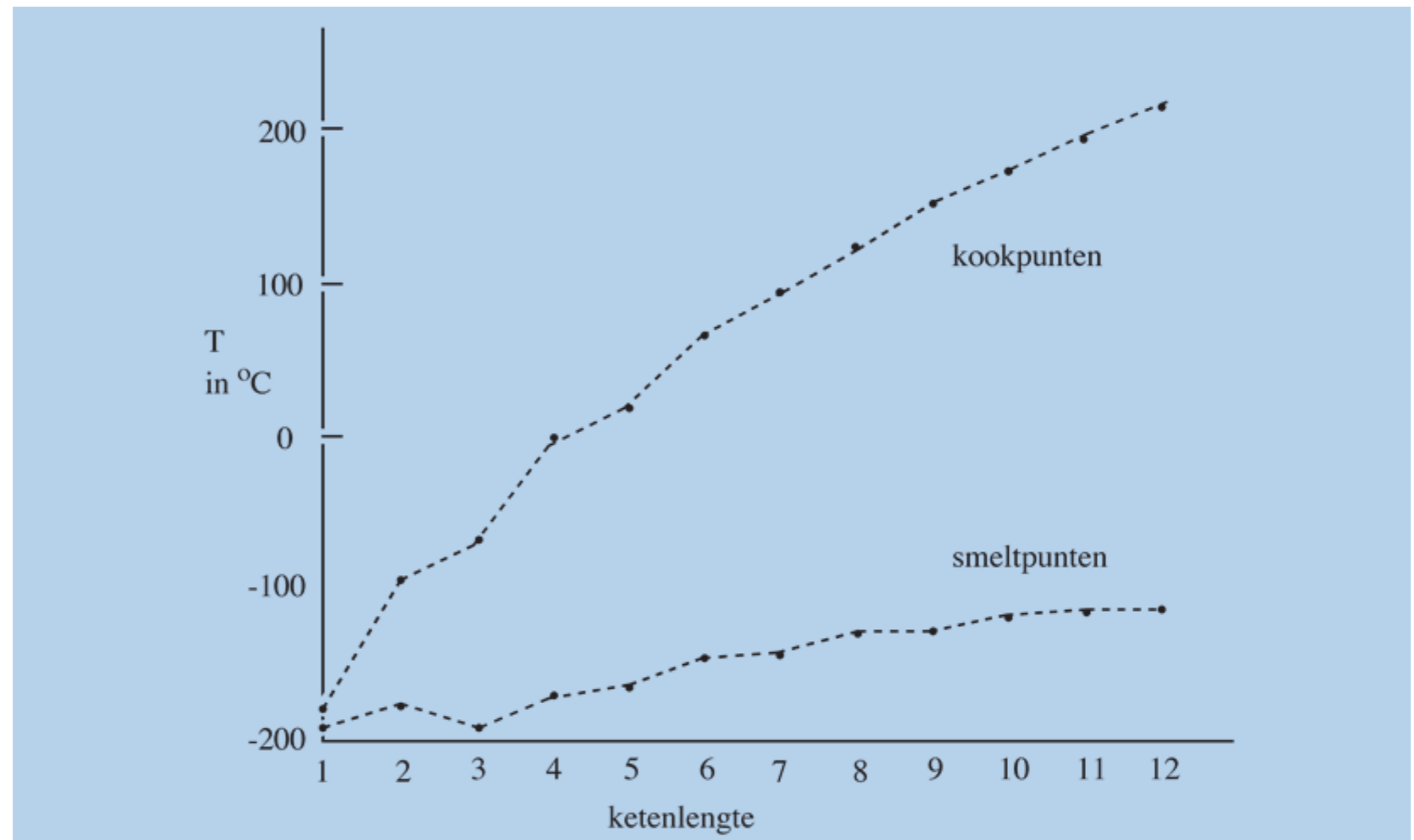
- Kookpunt: geeft indicatie van energie nodig om Van der Waalsinteracties tussen moleculen te overwinnen
- Oppervlak molecuul $\uparrow \rightarrow$ Van der Waals-interactie $\uparrow \rightarrow$ kookpunt \uparrow

CH_4 : -162°

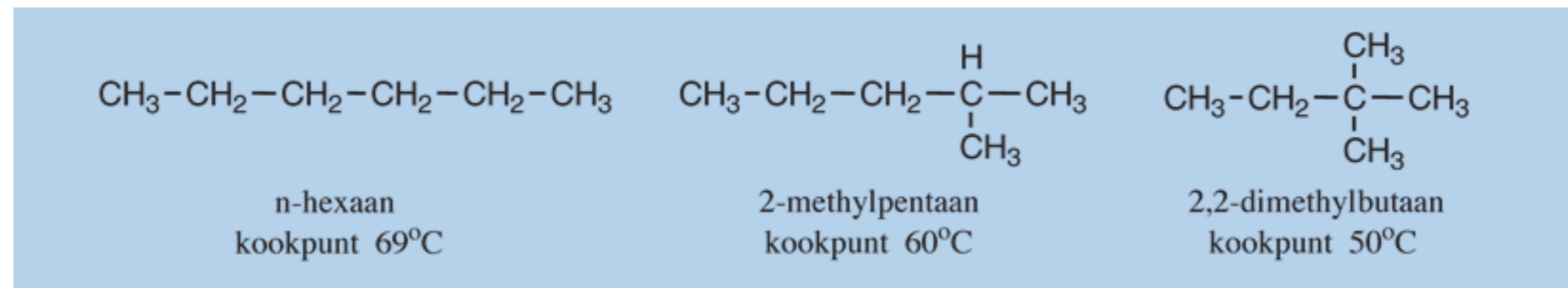
CH_3CH_3 : -89°

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$: -42°

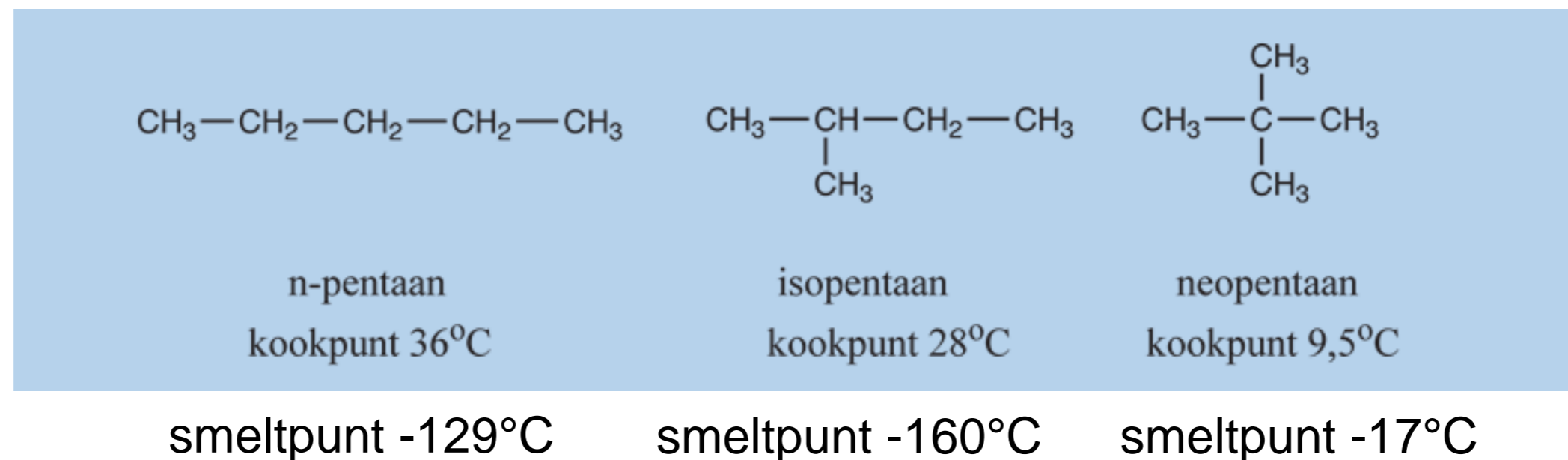
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: 0°



- Lineaire moleculen (groter contactoppervlak met naburige moleculen): meer Van der Waals-interactie dan vertakte moleculen
 → kookpunt *n*-alkanen > kookpunt overeenkomstige vertakte alkanen



- Smeltpunt:
 - ~ interacties tussen moleculen onderling
 - ~ mate waarin moleculen in kristalrooster passen
 - meer symmetrische moleculen hebben een relatief hoger smeltpunt



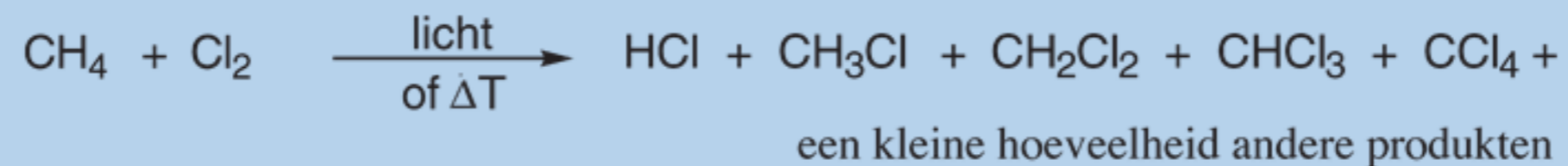
- Zeer slechte oplosbaarheid in polaire oplosmiddelen (water, methanol)
- Volledig mengbaar met apolaire oplosmiddelen
- Pentaan, hexaan: laagkokend oplosmiddel voor apolaire verbindingen
- Dichtheid alkanen \ll dichtheid water
→ bij extractie apolaire verbindingen uit waterige oplossing:
bovenlaag scheitrechter = alkaanoplossing
onderlaag scheitrechter = wateroplossing



REACTIES VAN ALKANEN

- **Weinig reactief:** meestal onder krachtige reactieomstandigheden
- Geen atomen met vrije e⁻-paren
- Breken σ -bindingen C-C en C-H (gering \neq e.n.)
- Homolytisch proces: **vorming radicalen**
- Halogenering
- Oxidatie

CHLORERING VAN METHAAN



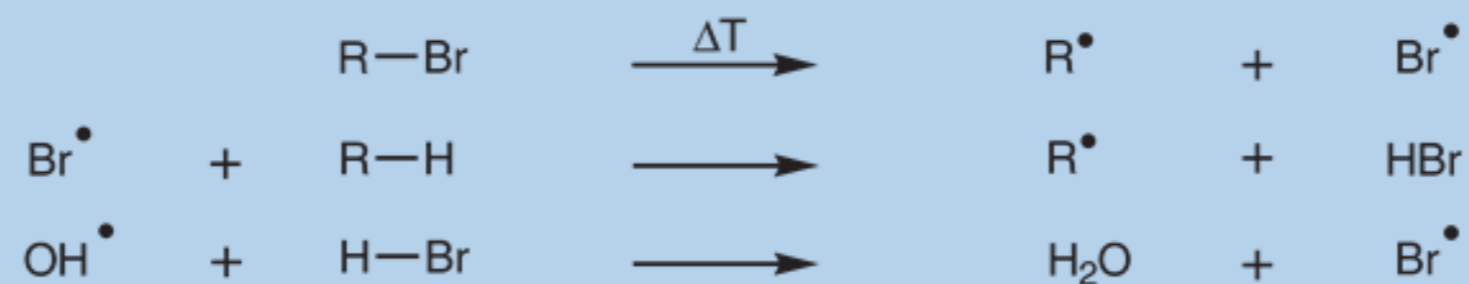
<i>stap</i>				ΔH (kJ/mol)	
1		Cl_2	\longrightarrow	2Cl^\bullet	+ 242 initiatie
2	Cl^\bullet	+ CH_4	\longrightarrow	$\text{HCl} + \bullet\text{CH}_3$	- 4
3	$\bullet\text{CH}_3$	+ Cl_2	\longrightarrow	$\text{CH}_3 - \text{Cl} + \text{Cl}^\bullet$	- 96
					} propagatie
4	Cl^\bullet	+ Cl^\bullet	\longrightarrow	Cl_2	- 242
5	$\bullet\text{CH}_3$	+ $\bullet\text{CH}_3$	\longrightarrow	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	- 368
6	$\bullet\text{CH}_3$	+ Cl^\bullet	\longrightarrow	$\text{CH}_3 - \text{Cl}$	- 351
					} terminatie



OXIDATIE VAN ALKANEN



- Hoge activeringsenergie
- Alkaan/O₂: explosieve reactie als 5-80% alkaan
- Radicaal-kettingreactie ($\cdot\text{O-OH}$ en $\cdot\text{OH}$)
- Halogeenalkanen als brandvertragers/blusmiddel (CF₃Br)
- Moeilijke vernietiging van polychloorbifenylen (PCB's) en gehalogeneerde solventen via verbranding



BIOLOGISCHE EIGENSCHAPPEN VAN ALKANEN

- Alkanen ~ **paraffinen**: vertonen weinig affiniteit
- Klein aantal schimmels/bacteriën verteren alkanen
- Meeste organismen niet in staat om alkanen op te nemen en te verbranden (cfr. biologische eigenschappen ~ normale chemische eigenschappen)
- Hoogkokende zuivere alkanen (mineraal-olie) als laxeermiddel (gevaar: oplossen van vet-oplosbare vitaminen)

- Olie in milieu: niet snel afgebroken, schadelijk voor vissen en vogels



PETROLEUM, KOLEN EN BIOMASSA

- Organische C-verbindingen: uit kooldioxide en water via fotosynthese (katalyse groen pigment chlorofyl en enzymen) met energie van zonlicht



- Uit natuurlijk organisch materiaal opgehoopt in geologische formaties: via anaërobe bacteriën koolwaterstoffen (aardgas/aardolie) ontstaan

- **Aardgas:** grotendeels CH_4 , kleine hoeveelheden ethaan, propaan en butaan
- **Aardolie:**
 - complex mengsel **lineaire en vertakte alkanen, cycloalkanen en aromaten** (i.f.v. vindplaats)
 - gefractioneerde **destillatie:** aantal fracties ingedeeld volgens kookpunt

<i>Fractie</i>	<i>Samenstelling</i>	<i>Kookpunt (⁰C)</i>
gas	C ₁ -C ₄	<20
petroleum-ether	C ₅ -C ₆	20-60
petroleum-ether	C ₆ -C ₇	60-100
benzine	C ₆ -C ₁₂	50-200
kerosine	C ₁₂ -C ₁₈	175-275
stookolie	C ₁₅ -C ₁₈	>275
smeerolie	C ₂₀ -C ₃₀	>400
paraffine	>C ₃₀	vast
asfalt	residu	

- Benzine: belangrijke aardoliefractie met economisch belang → talrijke processen om andere fracties om te zetten in benzine
- Andere aardoliefracties: aanleveren grondstoffen voor synthetische vezels, plastics, detergentia, verf, geneesmiddelen, etc.

– **Steenkool:**

- omzetting opgehoopt organisch materiaal onder hoge druk in geologische formaties
- sterk variërende samenstelling (i.f.v. vindplaats)
- Verhitting zonder lucht: cokes (zuiver koolstof) en koolteer
→ destillatie: vooral aromaten + andere
- Vooral energieproductie (vooral uit aardolie) via verbranding, naast isolatie/synthese waardevolle verbindingen

- **Organisch materiaal van plantaardig/dierlijk afval**
 - Geen miljoenen jaren wachten tot olie/steenkol
 - Omzetbaar tot methaan/andere organische verbindingen
 - Bruikbare processen voor omzetting biomassa in energie