

## Organische reactiviteit 1 (C003978)

**Cursusomvang** *(nominale waarden; effectieve waarden kunnen verschillen per opleiding)*

**Studiepunten 4.0** **Studietijd 120 u**

**Aanbodsessies en werkvormen in academiejaar 2024-2025**

A (semester 1)	Nederlands	Gent	hoorcollege werkcollege
----------------	------------	------	----------------------------

**Lesgevers in academiejaar 2024-2025**

Winne, Johan	WE07	Verantwoordelijk lesgever
--------------	------	---------------------------

**Aangeboden in onderstaande opleidingen in 2024-2025**

	stptn	aanbodsessie
<a href="#">Bachelor of Science in de chemie</a>	4	A
<a href="#">Schakelprogramma tot Master of Science in Chemistry (afstudeerrichting (Bio)Organic and Polymer Chemistry)</a>	4	A
<a href="#">Schakelprogramma tot Master of Science in Chemistry (afstudeerrichting Analytical and Environmental Chemistry)</a>	4	A
<a href="#">Schakelprogramma tot Master of Science in Chemistry (afstudeerrichting Materials and Nano Chemistry)</a>	4	A

### Onderwijstalen

Nederlands

### Trefwoorden

Reactiviteit, reactietype, mechanisme, transitietoestand-benadering, functionele groepen, stereochemie, transformatie, selectiviteit

### Situering

Het opleidingsonderdeel 'Organische reactiviteit 1' is een vak binnen de leerlijn organische chemie. Het vertrekt vanuit de elektronische structuur van organische verbindingen, aangebracht in het opleidingsonderdeel chemische structuren in het eerste bachelorjaar, en bouwt verder aan een inzichtelijke basis in chemische reactiviteit vanuit het beeld van de elektronverdeling in gangbare organische moleculen en functionele groepen. De focus is gericht op thermodynamische, kinetische en gedetailleerde mechanistische aspecten van de voornaamste reactietypes. De lessen en syllabus zijn onderverdeeld per reactietype en brengen diverse courante transformaties aan op een niet-systematische doch inzichtelijke en theoretisch coherente wijze (min of meer onderverdeeld per type transitietoestand). De inhoud wordt verder verdeeld over twee opeenvolgende opleidingsonderdelen (reactiviteit 1 en 2). Na het volgen van beide opleidingsonderdelen, moeten studenten een globaal inzicht verkregen hebben in de reactiviteit van organische moleculen. De nadruk ligt hierbij op de kennis van enkele eenvoudige thermodynamische verhoudingen (zuurconstanten, bindingssterktes) en een bruikbare benadering van de moleculaire orbitalen in een molecule (LCAO: HOMO/LUMO), van waaruit een breed spectrum van chemische transformaties kan begrepen en voorspeld worden. Deze aanpak moet tevens leiden tot een globaal inzicht in chemische reactiviteit. De inhoud van het vak vindt zijn weerslag in het opleidingsonderdeel Experimenteren in de chemie 2. Het opleidingsonderdeel maakt gebruik van vaardigheden in modelleren en simuleren.

### Inhoud

#### Moleculaire structuren en organische structuren (herhaling/verfijning)

- De uitdaging: van een exacte beschrijving van de H<sub>2</sub><sup>+</sup>-molecule naar een bruikbare beschrijving van organische reacties zoals deze ook voorkomen in

levende organismen?

- Welk model? Van heel exact naast de kwestie redeneren, tot min of meer goed of zelfs zeker fout, maar bruikbaar.
- Van organische molecuulorbitalen krijg je hoofdpijn!
- 'de realiteit', wat een fysicus er van maakt, en wat een organicus er van maakt
- De elektronenpudding, de LCAO-methode: molecuulorbitalen als gewogen somfuncties van atoomorbitalen. Orbitalen als golven (Chladni figuren).
- Covalente bindingen als de combinaties van golven met zo weinig mogelijk kromming (energie  $\sim$  frequentie).
- MO-beeld van de polair covalente binding: compromis tussen zo vlak mogelijke golf en zo gunstig mogelijke elektronverdeling.

### **Reactiviteit: Organische structuren buiten hun comfortzone**

- Thermodynamica: eenduidig, voorspelbaar, directe relatie met typische molecuulstructuren
- Kinetiek: complex, onvoorspelbaar, geen directe relatie met bekende molecuulstructuren
- reactiviteit = beetje thermodynamica met massa's kinetiek
- Thermodynamische kijk op kinetiek: wat gebeurt er met moleculen wanneer we ze uit de comfortzone van hun lokaal potentiaalputje halen? En wat gebeurt er als ze tegen een andere molecule aanbotsen?
- de transitietoestand als zadelpunt waar de verstoorde grondtoestanden van begin- en eindproducten convergeren.
- Het postulaat van Hammond: een goed beredeneerde redeneerfout. Let op met endotherme reactiestappen!
- De perturbatietheorie: wanneer twee elektronen-puddings elkaar ontmoeten. Klopman-Salem vergelijking: enthalpische boekhouding voor Coulomb- en grensorbitaal-interacties: 'it's a HOMO-LUMO world out there'
- het concept van 'de snelheidsbepalende stap' of 'de hoogste berg'
- kinetische/thermodynamische controle van reacties: 'via laagste top' of 'naar diepste dal'?
- 'Hard' of 'zacht'? Een intuïtieve kijk op spontane, exotherme transformaties.

### **Zuur-base reacties in de organische chemie: de meest eenvoudige en (heel vaak) ook snelste reacties.**

- Met protonen op stap: breng je thermodynamisch kompas mee!
- De waterige pKa schaal, een deels fictieve maar handige hitparade van zeer stabiele, minder stabiele, onstabiele tot waanzinnig onstabiele anionen.
- Organische zuren, hun structuren en de weerslag ervan op de zuursterkte (anionstabiliteit, resonantie, inductief effect, mesomeer effect, solventeffect): 'size matters'
- Organische basen: een geschikte niche voor stikstof
- even heel praktisch: bereiding van basen.

### **Nucleofiele carbonyl additie: onze eerste 'echte' reactie**

- de schizofrene carbonylgroep: zeer stabiel en zeer reactief!
- thermodynamica: welke nucleofielen?
- de Bürgi-Dunitz-hoek: komt de transitietoestand vroeg of laat (90-109°)?
- stereochemie! faciale selectiviteit bij aanval aan cyclische en aan lineaire ketonen
- Is dat nu een base of een nucleofiel? competitie met zuur-base reacties: alleen voor keiharde basen of belabberde nucleofielen.
- even heel praktisch: bereiding van alcoholen uit ketonen en aldehyden. Organolithiums en Grignards. Lithiumaluminiumhydride en natriumboorhydride.
- speciale gevallen: allylboranen, geconjugeerde carbonyls (1,4-additie)
- Nucleofiele additie aan andere pi-bindingen (niet-CO)?

### **De nucleofiele acyl-substitutie: carbonyl wisselt van partner**

- de carboxyl functionele groep en afgeleiden
- verband stabiliteit en reactiviteit carboxylderivaten: resonantie/ uitgebreide MO/ hogere LUMO/sterkere binding. Hammond-reality check: endotherme of exotherme eerste stap!?

- snelheidsbepalende stap bij additie/eliminatieproces?
- even heel praktisch: bereiding van zuurchlorides, amides en esters.
- nucleofiele en base katalyse bij esterificatie
- hydrolyse of verzeping esters en amides.
- reactiviteit met organometaalverbindingen: let op voor de dubbele additie
- zwavel is uw vriend: sulfonylderivaten en thioësters.
- 1,2- versus 1,4-additie bij onverzadigde carboxyls
- de nucleofiele aromatische substitutie: additie/eliminatie mechanisme via tetraedraal anionisch intermediair zonder carbonylfunctie.

#### **De elektrofile aromatische substitutie: benzeen als nucleofiel**

- Historische inleiding: Kekule in Gent, de geboortestad van de organische structuurtheorie:
- Welkom in 'Hammond-land': een endotherme snelheidsbepalende stap.
- welke elektrofielen: agressieve!
- nitreren, halogeneren, alkyleren, acyleren, sulfoneren
- Minder en meer nucleofiele aromaten (activatie)
- Richtend effect van substituenten: kationstabiliteit
- Promiscue en selectieve elektrofielen? Klasse a elektrofielen reageren met alle aromaten, klasse b elektrofielen hebben duidelijke voorkeuren, en klasse c elektrofielen willen alleen sterk geactiveerde aromaten.
- selectieve di- en polysubstitutie
- heteroaromaten en polycyclische aromaten: resonantiestructuren tekenen!

#### **De elektrofile alkeenadditie: alkenen als nucleofiel**

- de C-C pi-binding, het zwakke broertje van de C-C sigma-binding.
- Alkenen als base: reacties met protonen
- Carbokationen: de thermodynamische Himalaya's
- Postulaat van Hammond wordt de regel van Markovnikov
- Carbokationen en hun vuile manieren: additie, eliminatie en omlegging (+ enkele toepassingen)
- Nuttige syntheseprocessen door het vermijden van 'naakte carbokationen':
- geconjugeerde alkenen: diënen en enolethers
- gebruik eens een dik proton: kwik(II)zouten
- halogeneren via cyclische halonium-intermediären
- de hydroboratie: zelfs geen intermediair meer door perfecte HOMO-LUMO match

#### **Zuurgekatalyseerde additie aan de carbonyl**

- Carbonyl Carnaval: onder de invloed van een beetje zuur gaan carbonyl reacties aan met nucleofielen waar ze normaal niet mee reageren. Onder de juiste omstandigheden 'vermommen' ze zich ook in tijdelijke associaties met deze zwakke nucleofielen: acetalen, hemiacetalen, enolethers, imines, aminen, enamines, thioacetalen
- Formaldehyde is niet graag een carbonyl en verkleedt zich meestal
- Mechanismes die pagina's kunnen vullen maar toch vrij eenvoudig zijn
- Dezelfde reacties nu ook beschikbaar voor carboxyl-derivaten: Fischer-esterering en aanverwanten
- Nuttige synthese toepassingen: beschermende groepen voor carbonyls, polyester, ...

#### **Specifieke werkcollege-inhouden**

- herhaling/verder vertrouwd maken met naamgeving, structuren en functionele groepen
- mechanismes neerschrijven met electron pushing curly arrows
- pKa-waarden inoefenen
- Reactiviteit inschatten in concrete voorbeelden
- stereoselectieve transformaties inschatten

#### **Begincompetenties**

De studenten die de tweede bachelor aanvatten hebben de thermodynamische en kinetische basisprincipes gezien vanuit een algemeen chemische invalshoek, en bezitten een basiskennis van chemische structuren, inclusief organische structuren, met inzicht in de elektronische structuur van organische moleculen (kwantumkijk,

(Goedgekeurd)

sigma en pi-binding, hybridisatie-benadering, conjugatie, hyperconjugatie, lineaire en cyclische geconjugeerde pi-systemen, isomerie, stereochemie), in hun conformationeel gedrag (rotameren, Newmanprojecties, cyclohexaan-conformaties), en in hun relatieve stabiliteit (sterische interacties, elektronische interacties, aromatische resonantie-energie, ringspanning). Dit vormt het noodzakelijk startpunt om de doelstellingen van het vak te bereiken: een extrapolatie van de thermodynamische aspecten van de chemische structuurtheorie naar een theoretisch inzicht in de reactiviteit van courante organische verbindingen. Studenten dienen daartoe de volgende vakken uit de opleiding chemie of vakken met een gelijkwaardige inhoud uit andere opleidingen gevolgd te hebben: Algemene chemie en Chemische structuren

### **Eindcompetenties**

- 1 Theoretische kernbegrippen kunnen herkennen en benoemen.
- 2 Courante organische verbindingen, reagentia en intermediairen kunnen herkennen en benoemen.
- 3 Courante organische transformaties, reactietypes en mechanismes kunnen herkennen en benoemen.
- 4 Inzicht hebben in de samenhang tussen thermodynamische, kinetische en structuurchemische aspecten.
- 5 Het mechanisme van een basisreactietype op gedetailleerde wijze kunnen beschrijven aan de hand van een eenvoudig voorbeeld.
- 6 Theorieën en modellen kunnen bespreken aan de hand van zelf gegeven eenvoudige concrete voorbeelden of in de context van een opgegeven heel concrete voorbeeldsituatie.
- 7 Een transformatie kunnen evalueren door ontbrekende reactanten, producten en/of reactie-omstandigheden in een onvolledige reactievergelijking aan te vullen met een correcte inschatting of benaderende voorspelling van de belangrijkste thermodynamische, kinetische en stereochemische aspecten, en hun impact op chemo-, regio- en stereoselectiviteit.
- 8 Een plausibel mechanisme kunnen uitwerken voor een gegeven niet-triviale omzetting.
- 9 Een korte meerstappensequentie kunnen ontwerpen voor een niet-triviale omzetting van een eenvoudige organische verbinding in een complexere doelmolecule.

### **Creditcontractvoorwaarde**

Toelating tot dit opleidingsonderdeel via creditcontract is mogelijk na gunstige beoordeling van de competenties

### **Examencontractvoorwaarde**

Dit opleidingsonderdeel kan niet via examencontract gevolgd worden

### **Didactische werkvormen**

Werkcollege, Hoorcollege, Zelfstandig werk

### **Toelichtingen bij de didactische werkvormen**

Lessen worden niet gestreamd. Er is aan online basisaanbod voor wie niet naar de les komt, bestaande uit historische opnames van online lessen en kennisclips, raadpleegbaar op [op ufora](#). Ook voor de werkcolleges zijn er filmpjes met uitgewerkte voorbeeldoplossingen.

### **Studiemateriaal**

Type: Handboek

Naam: Organic Chemistry 2nd Edition, J Clayden, N. Greeves, S. Warren, Oxford University Press

Richtprijs: € 70

Optioneel: ja

Taal : Engels

Auteur : J Clayden, N. Greeves, S. Warren

ISBN : 978-0-19927-029-3

Aantal pagina's : 1260

Online beschikbaar : Ja

Beschikbaar in de bibliotheek : Ja

Beschikbaar via studentenvereniging : Nee

Gebruik en levensduur binnen het opleidingsonderdeel : regelmatig

Gebruik en levensduur binnen de opleiding : regelmatig

Gebruik en levensduur na de opleiding : regelmatig

Bijkomende info: Dit standaardhandboek voor 'undergraduate' organische chemie wordt sterk aanbevolen. Vanaf Ba3 is het ook een verplicht leerboek voor de cursussen organische chemie, omdat er daar geen uitgeschreven syllabus meer is. Het nu reeds aankopen is dus aanbevolen.

Type: Syllabus

Naam: organic reactivity

Richtprijs: Gratis of betaald door opleiding

Optioneel: nee

Taal : Nederlands

Aantal pagina's : 283

Beschikbaar op Ufora : Ja

Beschikbaar via studentenvereniging : Ja

Bijkomende info: papieren versie beschikbaar via chemica aan afdrukkost

## Referenties

Niet-verplicht doch aanbevolen referentiehandboek: Organic Chemistry, Clayden, Greeves, Warren and Wothers; Oxford University Press; ISBN 0-19-850336-6, of andere uitgave van dit werk.

## Vakinhoudelijke studiebegeleiding

De theorie wordt door de lesgever ingeleid in de hoorcolleges. Hierbij gaat de aandacht uit naar de hoofdzaken in de syllabus, en naar het inzichtelijk in verband met elkaar brengen van de verschillende onderwerpen, waarbij ook vaak reactiemechanismes in meer detail aan het bord uitgewerkt worden. Dit wordt ook aangevuld met kennisclips. Nadien wordt de theorie ingeoeft in de werkcolleges onder begeleiding van de lesgever en/of assistenten, waarbij 'blokkeringen' of inschattingfouten bij studenten opgespoord en verholpen worden (bv niet weten hoe te beginnen aan een oefening). Individuele begeleiding door lesgever of assistent is steeds mogelijk voor/na hoorcolleges, gedurende werkcolleges of na afspraak. Het posten van schriftelijke vragen op het Ufora-forum wordt sterk door de lesgever aangemoedigd. Vragen worden snel beantwoord en op Ufora zijn ook archieven te vinden met vragen van studenten (en antwoorden daarop) uit vorige academiejaren.

## Evaluatiemomenten

periodegebonden evaluatie

## Evaluatievormen bij periodegebonden evaluatie in de eerste examenperiode

Mondelinge evaluatie, Schriftelijke evaluatie met open vragen

## Evaluatievormen bij periodegebonden evaluatie in de tweede examenperiode

Mondelinge evaluatie, Schriftelijke evaluatie met open vragen

## Evaluatievormen bij niet-periodegebonden evaluatie

## Tweede examenkans in geval van niet-periodegebonden evaluatie

Niet van toepassing

## Toelichtingen bij de evaluatievormen

Schriftelijk examen gevolgd door mondelinge verrechtvaardiging met bijkomende evaluatie van eindcompetenties 1, 2, 3 en 4. Het examen omvat één concrete vraag i.v.m. elk van de eindcompetenties 5, 6, 8 en 9, en meerdere vragen i.v.m. eindcompetentie 7.

## Eindscoreberekening

Twee eenduidige theorie-vragen die vooral peilen naar de eindcompetenties 4, 5 en 6 bepalen 35% van de eindscore (schriftelijke voorbereiding en evaluatie na mondelinge toelichting).

De helft van de eindscore (50%) wordt bepaald door een aantal aanvul oefeningen die peilen naar parate kennis én naar het verworven zijn van eindcompetentie 7.

Een correct antwoord moet voldoende verantwoord worden, en kan daardoor toch nog als fout gerekend worden na ontoereikende mondelinge verrechtvaardiging. Omgekeerd kan een fout ingevuld antwoord hersteld worden bij het mondeling overlopen van de antwoorden, waarbij toch de volle score kan toegekend worden voor de vraag.

De laatste 15% van de eindscore wordt bepaald door twee moeilijkere vragen die peilen naar eindcompetentie 8 of 9. Slechts een van deze twee vragen dient opgelost te worden (vrije keuze student).