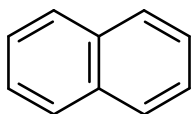


Naftaleen

In figuur 1 zie je de structuurformule van naftaleen.

figuur 1



- 1 Geef de molecuulformule van naftaleen.
- 2 Teken drie mesomere grensstructuren van naftaleen (inclusief figuur 1).

Allylion

In de organische chemie komt het allylion voor: C_3H_5^+ . De positieve lading bevindt zich op het eerste koolstofatoom.

- 3 Geef de Lewisstructuur van het allylion.
- 4 Teken een mesomere grensstructuur van het allylion.
- 5 Leg uit waardoor dit ion stabiel is dan het propyl-ion (C_3H_7^+).

Azijnzuur

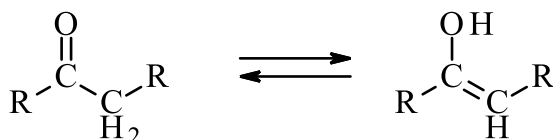
Als azijnzuur (ethaanzuur) een H^+ afgeeft, dan ontstaat het acetaation. Het acetaation wordt gestabiliseerd door mesomerie.

- 6 Teken de twee mesomere grensstructuren van het acetaation. Geef met pijltjes aan hoe de elektronenparen zich verplaatsen.

Keto-enol

Het is mogelijk dat een molecuul met een keton of aldehydegroep (C=O) overgaat in een 'enol'. Dit is een molecuul met een dubbele binding en een aangrenzende alcoholgroep (OH). Dit wordt het keto-enol-evenwicht genoemd. In figuur 1 zie je deze reactie in structuurformules.

figuur 1



- 7 Geef de vergelijking in structuurformules van het keto-enol-evenwicht van butanon.
- 8 Leg uit of in een keto-enolevenwicht de structuurformule voor de pijl een mesomere grensstructuur is van de structuurformule na de pijl.

Perchloorzuur

Perchloorzuur (HClO₄) is een krachtige oxidator die, vaak in combinatie met salpeterzuur wordt gebruikt om organische stoffen te ontleden. Het is ook een sterk zuur en wordt daarom ook toegepast bij titraties. Perchloorzuur ioniseert in water waarbij het perchloraation ontstaat.

- 9 Geef de vergelijking van de reactie die verloopt als perchloorzuur met water reageert.

Het perchloraation is een hypervalent ion. Hypervalentie komt voor vanaf de derde periode in het periodiek systeem. Het hypervalente chloor in perchloraat heeft meer valentie-elektronen heeft dan de acht om aan de octetregel te voldoen. De extra elektronen verkrijgt chloor door vrij elektronen van zuurstof te gebruiken voor gemeenschappelijke elektronenparen. Het chlooratoom heeft in perchloraat 14 valentie-elektronen en 7 gemeenschappelijke elektronenparen.

- 10 Teken de Lewisstructuur van het perchloraation.
- 11 Leg uit hoeveel mogelijke mesomere grensstructuren het perchloraation heeft.

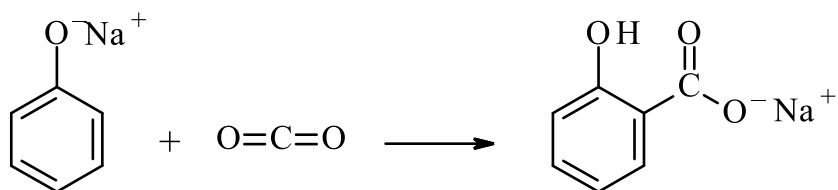
Perchloraten zijn sterke oxidatoren en worden daarom, gemengd met zwavel, gebruikt in vuurwerk. In het verleden gebruikte men daar chloraten voor (ClO_3^-). Deze bleken echter te instabiel te zijn, waardoor de kans op vroegtijdige ontbranding te groot was. In chloraat is het chloordeeltje hypervalent: 12 valentie-elektronen en 5 gemeenschappelijke elektronenparen.

- 12 Teken de Lewisstructuur van het chloraation.
- 13 Verklaar met mesomerie waarom het perchloraation stabiel is dan het chloraation.

Salicylzuur

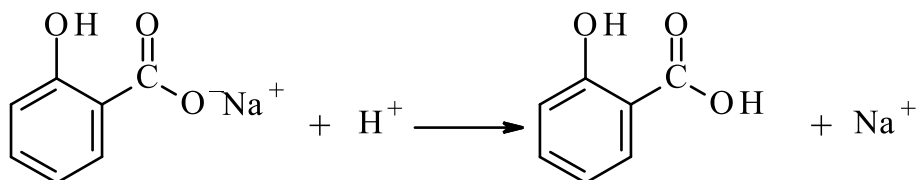
Voordat men acetylsalicylzuur (aspirine) ging gebruiken, maakte men gebruik van salicylzuur als pijnstiller. Salicylzuur kun je als volgt bereiden. Eerst laat je het zout natriumfenolaat reageren met koolstofdioxide, hierbij wordt natriumsalicylaat gevormd (zie figuur 1).

figuur 1



Door vervolgens het natriumsalicylaat in oplossing met een sterk zuur te laten reageren wordt salicylzuur verkregen (figuur 2).

figuur 2



Bij deze bereiding wordt, naast salicylzuur, ook 4-hydroxybenzeencarbonzuur gevormd. Er ontstaat geen 3-hydroxybenzeencarbonzuur. Dit kun je verklaren door aan te nemen dat sommige C-atomen in het fenolaation enigszins negatief geladen zijn. Het enigszins positief geladen C-atoom van het CO₂-molecuul hecht zich aan één van die negatief geladen C-atomen.

- 14 Leg uit dat, hoewel het CO₂-molecuul elektrisch neutraal is, het C-atoom in het CO₂-molecuul toch een beetje positief geladen is.

Dat sommige C-atomen van het fenolaation enigszins negatief geladen zijn, is gebaseerd op mesomerie. Uit het feit dat ook 4-hydroxybenzeencarbonzuur wordt gevormd kun je afleiden dat ook C-atoom 4 enigszins negatief geladen is.

- 15 Geef de twee mesomere grensstructuren van het fenolaation waarmee het ontstaan van salicylzuur en 4-hydroxybenzeencarbonzuur kan worden verklaard.

Als je aanneemt dat de ladingen van alle negatief geladen C-atomen in een fenolaation even groot zijn en dat geen andere factoren dan deze ladingen een rol spelen, kun je een uitspraak doen over de hoeveelheid gevormd salicylzuur ten opzichte van de hoeveelheid gevormd 4-hydroxybenzeencarbonzuur bij deze bereidingswijze.

- 16 Leg uit of de hoeveelheid gevormd salicylzuur groter of kleiner zal zijn dan de hoeveelheid gevormd 4-hydroxybenzeencarbonzuur.

Stabiele alkadienen

We kunnen de mesomere stabilisatie van een alkadien uitrekenen uit de energieveranderingen die bij reactie met waterstof plaatsvindt. Bij de reactie met waterstof (H_2) verdwijnt de $\text{C}=\text{C}$ doordat de waterstofatomen op die plek aan de keten worden toegevoegd (additie). Zo is de reactiewarmte voor de reactie van but-1-een met één waterstofmolecuul $-127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ but-1-een. Voor de reactie van buta-1,3-dieen met twee waterstofmoleculen is de reactiewarmte $-239 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ buta-1,3-dieen.

- 17 Geef beide reactievergelijkingen in structuurformules.
- 18 Leg uit welke reactiewarmte je verwacht zou hebben bij de reactie van buta-1,3-dieen met waterstof als er geen mesomere stabilisatie zou zijn.

Uit metingen van bindingsafstanden is gebleken dat de middelste C-C binding in buta-1,3-dieen aanmerkelijk korter is dan die in but-1-een. De buitenste C-C bindingen zijn daarentegen in buta-1,3-dieen langer dan de dubbele binding in but-1-een.

- 19 Geef een verklaring voor deze bindingslengtes met behulp van mesomere grensstructuren.

Zuurrestionen

Oxaalzuur ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) is een tweewaardig zwak zuur. Bij afstaan van beide protonen (H^+ ionen) ontstaat het oxalaation.

- 20 Teken alle grensstructuren bij het oxalaat-ion, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Salpeterzuur is een sterk zuur. Een verklaring hiervoor kan zijn dat na het afstaan van een proton een stabielere deeltje overblijft.

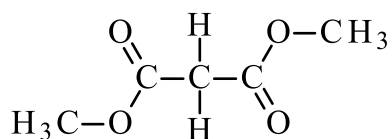
- 21 Laat aan de hand van mesomere grensstructuren zien dat het zuurrestion van salpeterzuur stabiel is dan salpeterzuur zelf.

Acetaat (CH_3COO^-) is in water redelijk stabiel (zwakke base). Ethanolaat ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) is in water niet stabiel; het reageert als base met water (sterke base).

- 22 Verklaar dit verschil in basesterkte tussen beide ionsoorten met behulp van stabilisatie door mesomerie.

Dimethylpropaandioaat (figuur 1) is een zwak zuur.

figuur 1



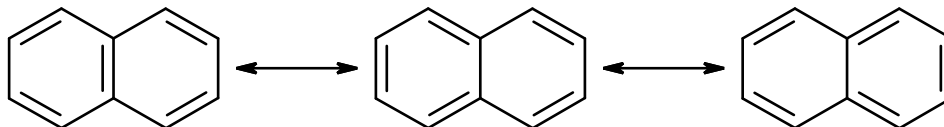
Als een molecuul dimethylpropaandioaat een proton afgeeft, ontstaat een negatief ion dat door mesomerie stabiel is.

- 23 Leg uit welk koolstofatoom een proton zal hebben afgestaan.

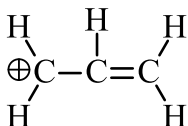
Uitwerkingen

1 $C_{10}H_8$

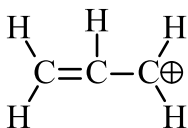
2



3

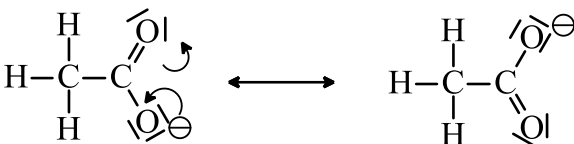


4

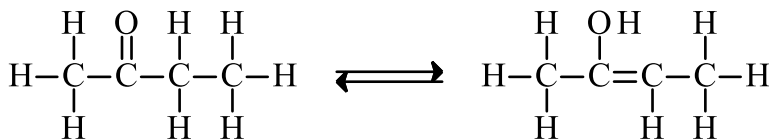


5 Mesomerie maakt deeltjes stabiel. Bij het propylion is geen mesomerie mogelijk.

6



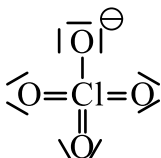
7



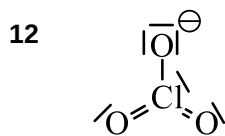
8 Het gaat hier *niet* mesomeren, omdat er atomen verplaatst zijn. Het H-atoom is verplaatst om de OH-groep te vormen. Bij mesomeren verplaatsen atomen niet, alleen elektronen.

9 $\text{HClO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_4^-(\text{aq})$

10

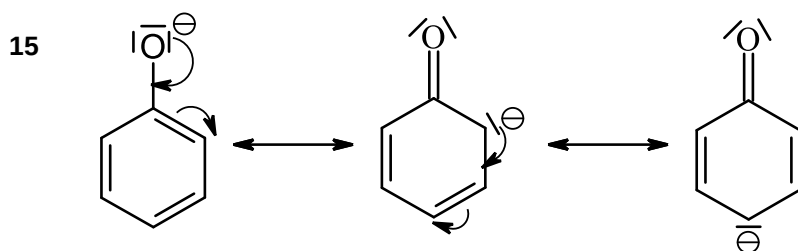


- 11 Door mesomerie kan de negatieve lading zich op elke zuurstofatoom bevinden. Er zijn dus vier mesomeren.

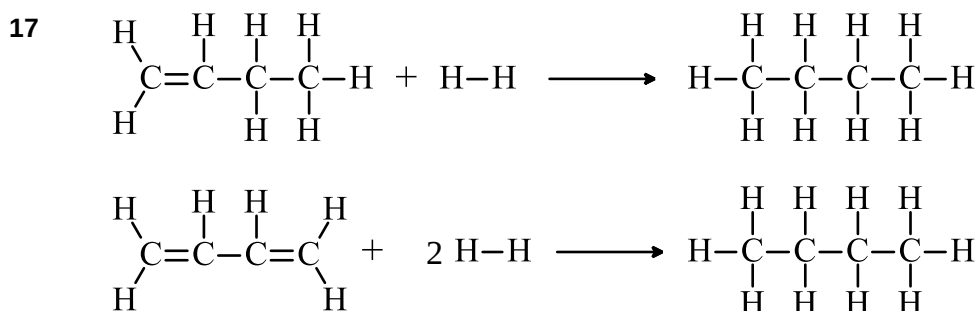


- 13 Bij het chloraation zijn drie mesomere structuren (de negatieve lading verplaatsen over drie zuurstofatomen) en bij perchloraat zijn er vier mesomere structuren (zie opg 11). Perchloraat is dus stabiel, omdat er meer mesomere structuren mogelijk zijn.

- 14 Door het verschil in elektronegativiteit tussen koolstof en zuurstof zijn de atoombindingen tussen koolstof en zuurstof polaire atoombindingen. De zuurstofatomen hebben de hoogste elektronegativiteit, dus zijn δ^- . De koolstofatomen zijn δ^+ .



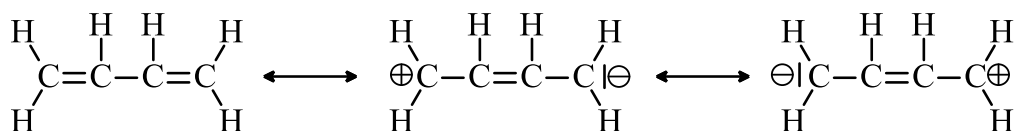
- 16 De negatieve lading op plaats 2, kan op twee manieren en komt dus twee keer vaker voor dan de negatieve lading op plaats 4. Je krijgt dus waarschijnlijk 67% salicylzuur en 33% 4-hydroxybenzeencarbonzuur.



- 18 Aangezien de addities vergelijkbaar zijn, zou je $2 \cdot -127 = -254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwachten.

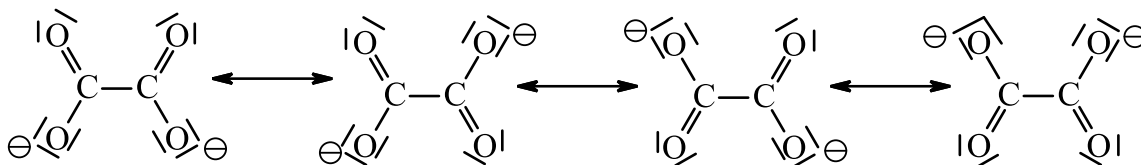
Uit metingen van bindingsafstanden is gebleken dat de middelste C-C binding in buta-1,3-dieen aanmerkelijk korter is dan die in but-1-een. De buitenste C-C bindingen zijn daarentegen in buta-1,3-dieen langer dan de dubbele binding in but-1-een.

19

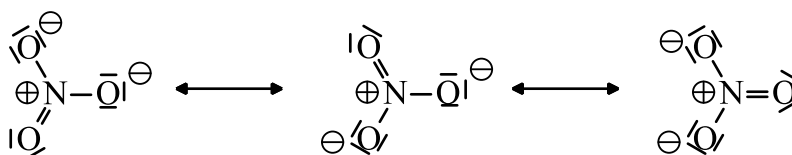
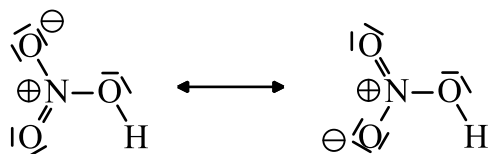


Door mesomerie is de enkele C-C binding in het midden ook een beetje een dubbele C=C binding, dus worden deze atomen een beetje meer naar elkaar getrokken (een C=C binding is korter dan een C-C). De buitenste C=C bindingen zijn door mesomerie ook een beetje enkele C-C bindingen.

20 Twee carbonzurgroepen waar mesomerie kan optreden, dus vier mesomeren:



21



NO_3^- heeft drie mesomere grensstructuren, HNO_3 maar twee. NO_3^- is dus stabielere dan HNO_3 en dus is het gunstig om een H^+ ion af te staan, wat HNO_3 een zuur maakt.

22 De COO^- groep van acetaat heeft twee mesomere grensstructuren, wat het stabiliseert. Ethanolat heeft dat niet, dus is minder stabiel. Ethanolat zal dus sneller een H^+ opnemen dan acetaat en is dus een sterkere base.

- 23 Als het middelste C-atoom een H-atoom afstaat, krijgt het C-atoom een negatieve lading door een vrij elektronenpaar. Dit geeft zowel naar links als naar rechts mogelijkheid voor mesomerie m.b.v. de C=O binding.

