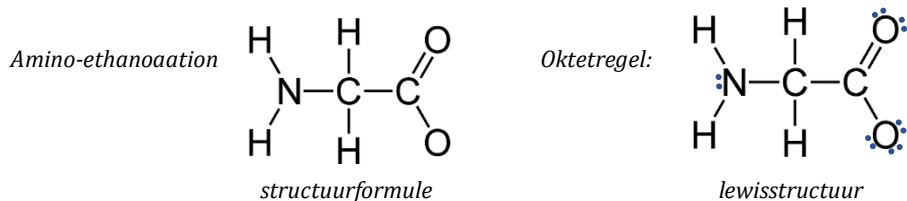


12 Molecuulbouw en stoffeigenschappen

Lewisstructuren

Als je in de structuurformule van een molecuul of een ion alle *valentie-elektronen* tekent, dus naast de gemeenschappelijke elektronen (atoombindingen) ook de niet-bindende valentie-elektronen, krijg je de *Lewisstructuur*. Bij het opstellen van de Lewisstructuur houd je rekening met de *oktetregel* en het aantal beschikbare valentie-elektronen. De oktetregel houdt in dat elk atoom acht valentie-elektronen ofwel vier valentie-elektronenparen om zich heen moet hebben, met als uitzondering waterstof: twee valentie-elektronen ofwel één elektronenpaar. Waterstof heeft nooit een niet-bindend elektronenpaar.

Als de structuurformule al is gegeven, hoef je alleen nog de oktetregel toe te passen.



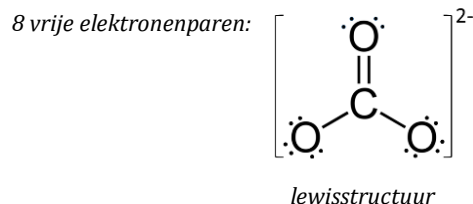
Als de structuurformule niet bekend is dan kun je een van onderstaande stappenplannen volgen.

Stappenplan voor het opstellen van Lewisstructuren

- Step 1: Bereken het totale aantal valentie-elektronen met behulp van Binas tabel 99. Houd rekening met de lading van het ion. Als je dit aantal deelt door twee heb je het aantal beschikbare elektronenparen.
- Step 2: Bereken hoeveel elektronenparen nodig zijn om alle atomen te laten voldoen aan de oktetregel. Dat is het aantal atomen keer 4. Maar neem voor waterstof 1 elektronenpaar.
- Step 3: Bereken hoeveel elektronenparen je tekortkomt. Ofwel stap 2 – stap 1. Dit tekort is opgevangen doordat dit aantal elektronenparen gemeenschappelijk worden gebruikt: de bindende elektronenparen.
- Step 4: Bereken hoeveel vrije elektronenparen overblijven. Ofwel het aantal beschikbare elektronenparen (stap 1) min het aantal bindende elektronenparen (stap 4).
- Step 5: Teken nu de Lewisstructuur zodanig dat alle atomen voldoen aan de oktetregel.

Lewisstructuur van het carbonaat ion CO_3^{2-} (C is het centrale atoom).

1. Aantal valentie-elektronen: C-4, O-6, lading is 2- dus $4 + 3 \times 6 + 2 = 24$ ofwel **12 elektronenparen**.
2. Alle atomen oktetregel: $4 \times 4 = 16$ elektronenparen.
3. Aantal elektronenparen tekort: $16 - 12 = 4$ bindende elektronenparen.
4. Aantal vrije elektronenparen $12 - 4 = 8$ vrije elektronenparen
5. 4 bindende elektronenparen:



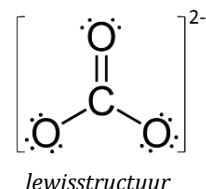
Stappenplan voor het opstellen van Lewisstructuren: kort

- Step 1: Bereken het totale aantal valentie-elektronen met behulp van Binas tabel 99. Houd rekening met de lading van het ion. Als je dit aantal deelt door twee heb je het aantal beschikbare elektronenparen.
- Step 2: Proberen. Teken eerst alleen enkele bindingen en zorg dat alle atomen voldoen aan de oktetregel. Heb je nu te veel elektronenparen dan breng je een of meer dubbele bindingen aan. Dat scheelt per dubbele binding één elektronenpaar (per drievoudige binding twee elektronenparen).

Lewisstructuur van het carbonaat ion CO_3^{2-} (C is het centrale atoom).

1. Aantal valentie-elektronen: C-4, O-6, lading is 2- dus $4 + 3 \times 6 + 2 = 24$ ofwel **12 elektronenparen**.
2. Alleen enkele bindingen en de oktetregel betekent 13 elektronenparen:

Eén dubbele binding en de oktetregel zorgt dan voor 12 elektronenparen:



Formele lading

De lading per atoom in een molecuul of samengesteld ion noem je de *formele lading*. In een molecuul is de som van de formele ladingen gelijk aan nul, in een samengesteld ion gelijk aan de ionlading.

Bij het bepalen van de formele lading van atomen kun je het volgende stappenplan volgen. Het waterstofatoom heeft nooit een formele lading.

Stappenplan voor het bepalen van de formele lading

Stap 1: Bereken in de Lewisstructuur voor een atoom het aantal valentie-elektronen dat erbij hoort. Dat is het aantal niet-bindende valentie-elektronen plus één elektron voor elk gemeenschappelijk elektronenpaar.

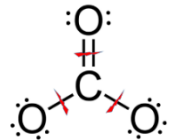
Stap 2: Zoek voor het (neutrale) atoom het aantal valentie-elektronen op in tabel 99.

Stap 3: De formele lading van het atoom wordt bepaald door het aantal elektronen dat het atoom in de Lewisstructuur meer of minder heeft dan het aantal valentie-elektronen in een neutraal atoom.

Stap 4: In de Lewisstructuur zet je de formele lading bij het atoom, maar niet als de lading nul is.

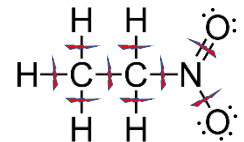
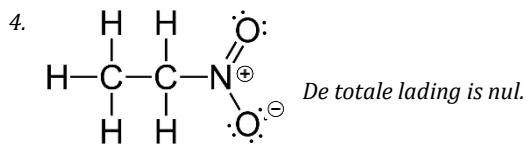
Formele ladingen in het carbonaation, CO_3^{2-}

	C-atoom	bovenste O-atoom	onderste O-atomen
1. Aantal elektronen in Lewisstructuur:	4 elektronen	6 elektronen	7 elektronen
2. Aantal valentie-elektronen:	4 elektronen	6 elektronen	6 elektronen
3. Formele lading:	0	0	1 e- meer: -1



Formele ladingen in nitro-ethaan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$

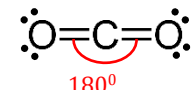

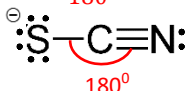

	C	H	N	O boven	O onder
1. Aantal elektronen in Lewisstructuur:	4 e-	1 e-	4 e-	6 e-	7 e-
2. Aantal valentie-elektronen:	4 e-	1 e-	5 e-	6 e-	6 e-
3. Formele lading:	0	0	+1	0	-1



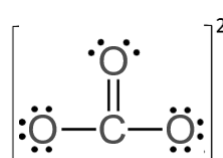
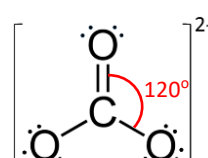
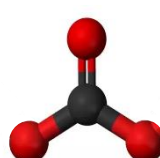
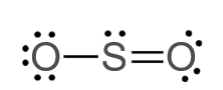
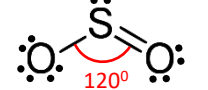

Ruimtelijke bouw

Met behulp van de *VSEPR-methode* (Valentie-Schil-Elektronen-Paar-Repulsie) kun je de ruimtelijke bouw van moleculen of samengestelde ionen voorspellen. Deze methode is gebaseerd op de onderlinge afstoting van valentie-elektronenparen rond een centraal atoom. Zowel de elektronen in de atoombinding als de vrije elektronenparen zijn erbij betrokken. In de Lewisstructuur bepaal je het *omringingsgetal* van het centrale atoom. Het omringingsgetal bepaald de ruimtelijke bouw rond het centrale atoom en daarmee de bindingshoeken die de atomen (ongeveer) met elkaar maken. Het omringingsgetal van het centrale atoom is de som van het aantal atomen dat direct aan het centrale atoom is gebonden plus het aantal vrije elektronenparen van 't centrale atoom.

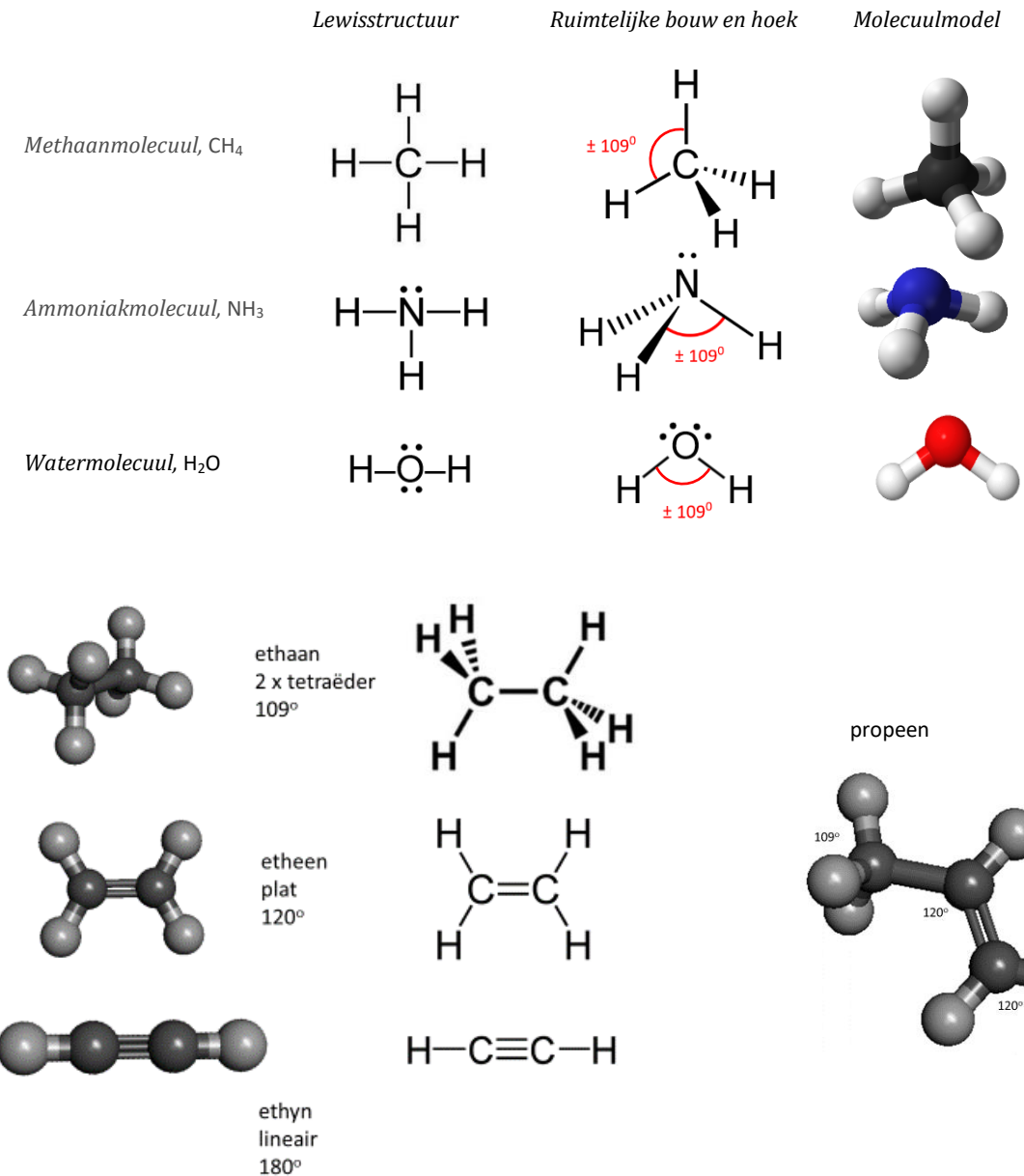
Omringsgetal 2: Het centrale atoom en de omringende atomen liggen in een rechte lijn ofwel lineair, hoek 180° .

	Ruimtelijke bouw en hoek	Molecuulmodel
Koolstofdioxide-molecuul, CO_2		
Thiocyanaat-ion, SCN^-		

Omringsgetal 3: Het centrale atoom en de omringende atomen liggen in een plat vlak, hoeken (ongeveer) 120° .

	Lewisstructuur	Ruimtelijke bouw en hoek	Molecuulmodel
Carbonaation, CO_3^{2-}			
Zwavedioxide-molecuul, SO_2			

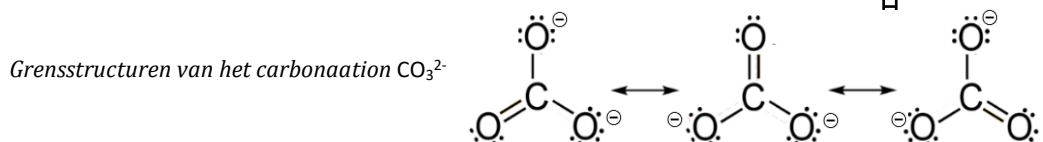
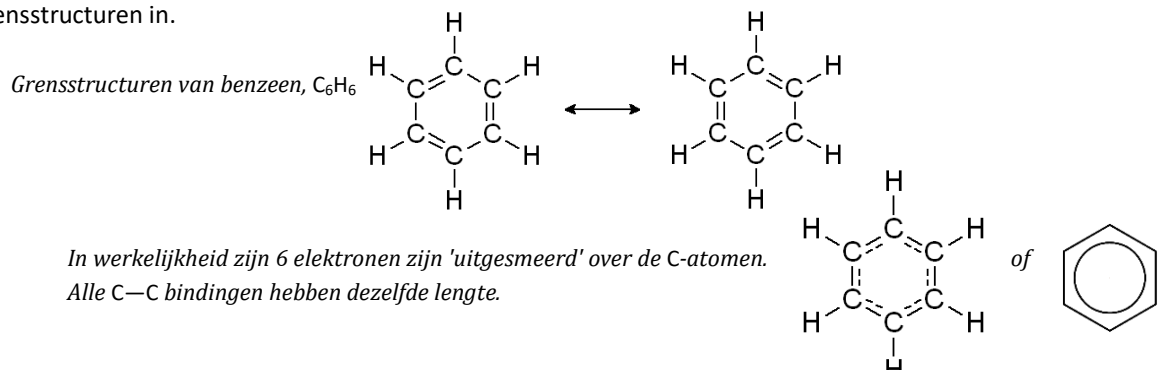
Omringsgetal 4: De omringende atomen liggen op de hoekpunten van een tetraëder, hoeken ongeveer 109°.



Mesomerie

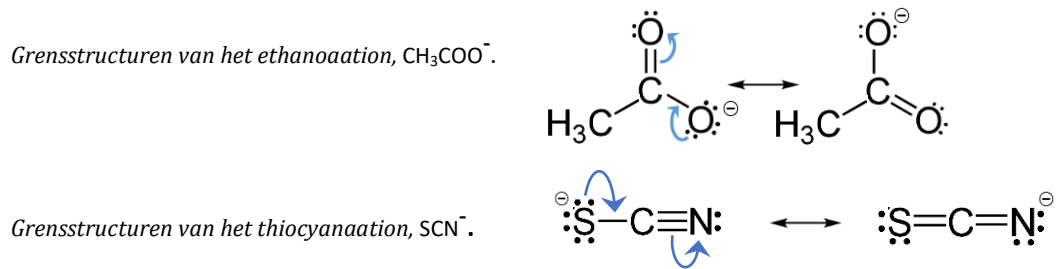
Als je van een molecuul of ion meerdere Lewisstructuren kunt weergeven, spreek je van *mesomerie*. De verschillende mogelijke structuren noem je *grensstructuren*.

Een grensstructuur is niet de juiste weergave van een molecuul of ion. De werkelijke verdeling van de elektronen ligt tussen de grensstructuren in.



In werkelijkheid zijn alle drie de bindingen gelijk aan elkaar. Ze hebben dezelfde lengte en elk O-atoom heeft dezelfde lading (- 2/3).

De grensstructuren vind je vaak door in de Lewisstructuur een dubbele binding te verplaatsen, of door vanaf een atoom met een negatieve formele lading een vrij elektronenpaar te verplaatsen etc., zodanig dat bij alle atomen aan de oktetregel wordt voldaan (tenzij anders vermeld). Het gaat hier dus *niet* om reacties waarbij de ene grensstructuur overgaat in de andere grensstructuur. De tweezijdige pijl is dus geen reactiepijl.



Dipolen

Een molecuul is een *dipool* als het een positieve en negatieve kant heeft ($\delta+$ en $\delta-$).

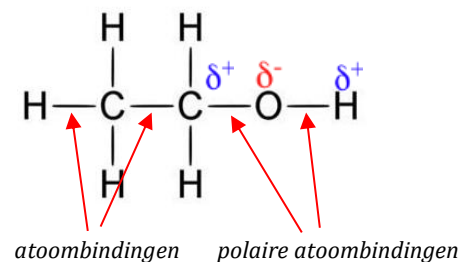
Met de ruimtelijke bouw (VSEPR) kun je voorspellen of een molecuul met *polaire atoombindingen* een dipool is: het centrum van de partiële positieve en negatieve lading mogen niet samenvallen.

Atoombinding en polaire atoombinding

Het atoom met de hoogste *elektronegativiteit* (zie tabel 40A) trekt harder aan het elektronenpaar en wordt daardoor gedeeltelijk negatief geladen ($\delta-$), het andere atoom is gedeeltelijk positief geladen ($\delta+$). Dit heet *een polaire atoombinding*.

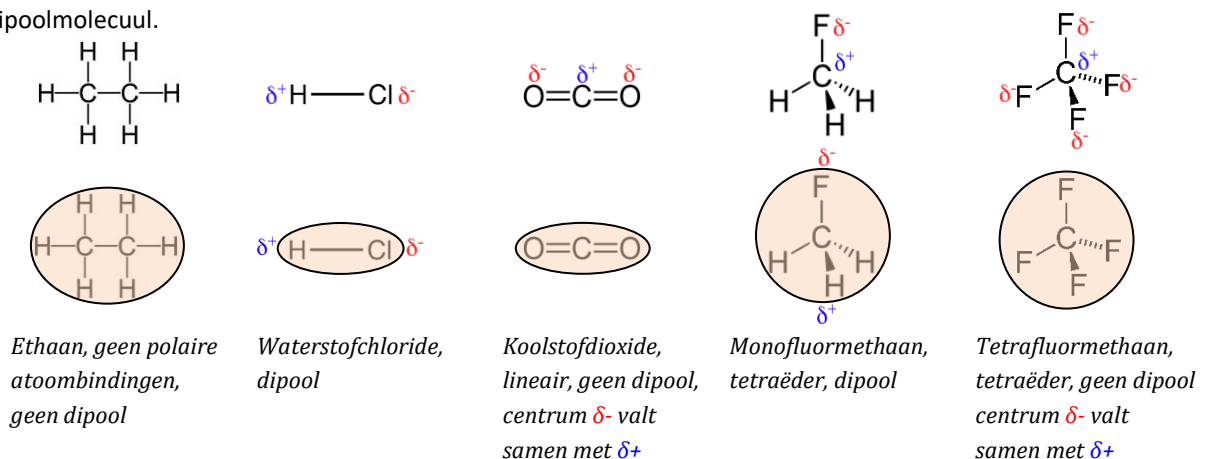
Een atoombinding is polair als het verschil in elektronegativiteit $> 0,4$. Als het verschil in elektronegativiteit $\leq 0,4$ is het een atoombinding.

Onthoud: De C-H binding is een atoombinding, bindingen van O, N of F met andere atomen zijn polaire atoombindingen waarbij O, N of F gedeeltelijk negatief geladen zijn.

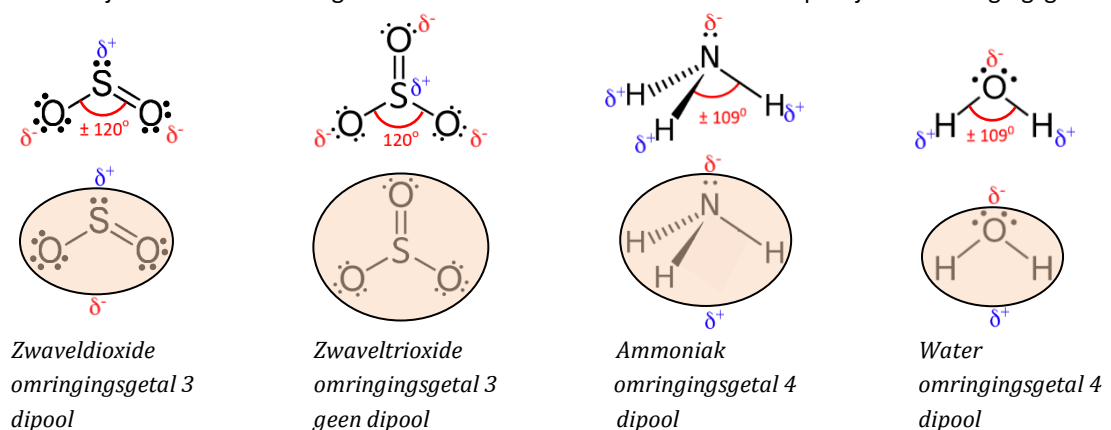


Dipoolmoleculen

Polaire atoombindingen in een molecuul kunnen leiden tot een molecuul met een $\delta+$ kant en $\delta-$ kant. We noemen dit soort moleculen *dipolen* of *dipoolmoleculen*. Als door de ruimtelijke bouw het centrum van de $\delta+$ en $\delta-$ lading samenvallen is het geen dipoolmolecuul.

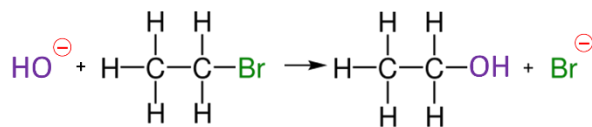


Soms moet de ruimtelijk bouw worden vastgesteld met de Lewisstructuur. Daarmee bepaal je het omringingsgetal.



Substitiereacties

Bij een *substitiereactie* wordt een atoom of een groep aan een molecuul in een koolstofverbinding vervangen door een ander atoom of een andere groep.

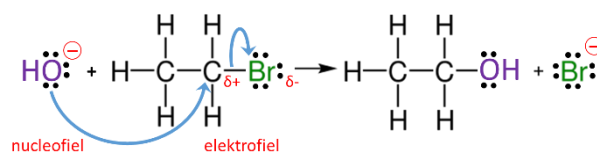


substitiereactie van broomethaan met hydroxyde-ionen

Substitiereacties verlopen via een aantal deelstappen: het *reactiemechanisme*. Daar zijn vaak ionen of radicalen bij betrokken.

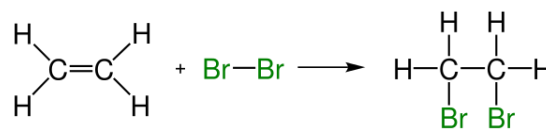
Bij het ionair mechanisme gaan *nucleofiele* deeltjes (- of δ^- -geladen atoom van een molecuul of ion) reacties aan met *elektrofiele* deeltjes (+ of δ^+ -geladen atoom van een molecuul). Je moet bij een gegeven mechanisme de Lewisstructuren en formele ladingen geven en de verplaatsing van elektronenparen met pijltjes kunnen aangeven. Het (partiële) negatief geladen atoom deelt een van zijn elektronenparen met het atoom met de (partiële) positieve lading.

De C-Br binding is een polaire atoombinding waardoor het C-atoom een δ^+ lading heeft. Het C-atoom is dus elektrofiel. Het O-atoom in OH^- is nucleofiel. Het O-atoom gaat een elektronenpaar delen met het C-atoom. Het elektronenpaar tussen C en Br moet dan naar Br gaan. Zo klopt overal de oktetregel weer.



Additiereacties

Bij onverzadigde koolstofverbindingen zijn *additiereacties* mogelijk. Hierbij wordt een molecuul toegevoegd aan een molecuul van de koolstofverbinding. Uit twee moleculen ontstaat één nieuw molecuul. Hierbij gaat een dubbele binding over in een enkele binding en aan elk C-atoom van de dubbele binding bindt een atoom of atoomgroep van de toegevoegde stof.

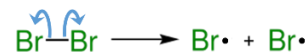


additiereactie van etheen met broom

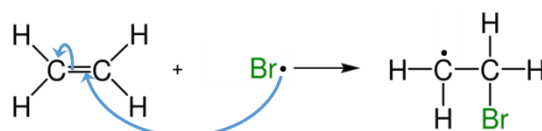
Ook additiereacties verlopen via een aantal deelstappen. Bij het radicaalmechanisme spelen *radicalen* een rol. Radicalen zijn zeer reactieve deeltjes die een ongepaard elektron bevatten. Het reactiemechanisme wordt in structuurformules gegeven. Je moet het verplaatsen van elektronen met pijltjes hierin kunnen aangeven.

Radicaalmechanisme voor de additie van etheen met broom:

Initiatie: Bij de eerste deelstap worden broomradicalen gevormd onder invloed van uv-licht of door bepaalde stoffen toe te voegen.

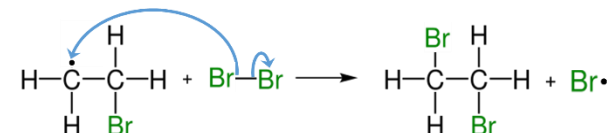


Propagatie: De broomradicalen reageren met etheen. Er ontstaat hierbij een ander radicaal.

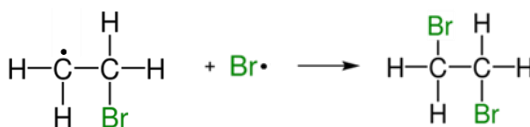


Dit radicaal reageert met een broommolecuul.

Er ontstaat het reactieproduct en weer een broomradicaal. Dit broomradicaal kan weer met een etheenmolecuul reageren etc.: Er ontstaat een kettingreactie waardoor er steeds meer reactieproduct ontstaat.



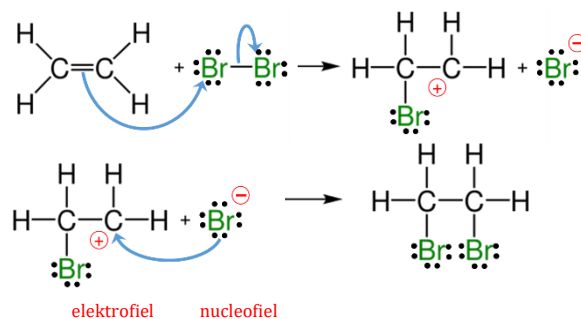
Terminatie: De kettingreactie stopt als twee radicalen met elkaar reageren. Er ontstaat hierbij geen radicaal



Ionair mechanisme voor de additie van etheen met broom:

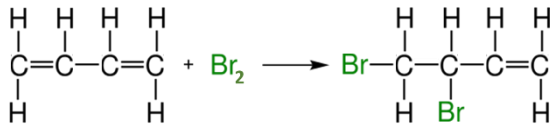
De dubbele binding wordt verbroken. Er ontstaat een enkele binding en de andere binding bindt een Br-atoom. Het elektronenpaar tussen de twee Br-atomen moet dan naar het andere Br-atoom gaan. Er ontstaat een positief ion (let op: de oktetregel gaat hier voor het geladen C-atoom niet op) en Br^- .

In de volgende stap geeft het nucleofiele Br^- -ion een elektronenpaar om te binden aan het positieve C-atoom.

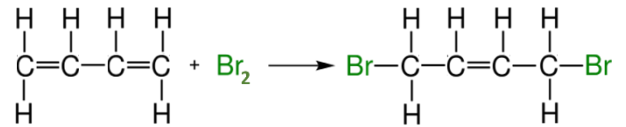


1,2- en 1,4-additie

Bij moleculen met twee dubbele bindingen waartussen één enkele binding zit is treedt 1,2- en 1,4-additie op.

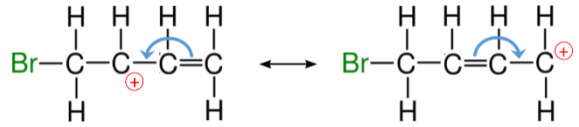


buta-1,3-dieen en broom: 1,2-additie



buta-1,3-dieen en broom: 1,4-additie

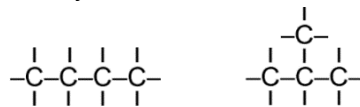
In de eerste stap van het ionair mechanisme ontstaat een positief ion. Er is sprake van mesomerie: er zijn twee grensstructuren. De twee geladen C-atomen hebben dus eigenlijk een lading $\frac{1}{2}+$. Aan deze twee C-atomen kan een bromide-ion binden. Er ontstaat dan 3,4-dibroombut-1-een of 1,4-dibroombut-2-een.



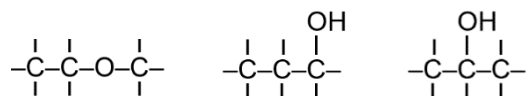
Structuurisomerie en stereo-isomerie

Isomeren zijn stoffen met moleculen met hetzelfde aantal en de zelfde soort atomen, dus met dezelfde molecuulformule, maar een verschillende structuurformule.

Structuurisomeren zijn isomeren met verschillende molecuulbouw.



twee isomeren met de formule C_4H_{10}



drie isomeren met de formule C_3H_8O

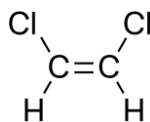
Stereo-isomeren zijn isomeren met gelijke molecuulbouw maar verschillende ruimtelijke oriëntatie. Er zijn twee vormen van stereo-isomerie: *cis-trans-isomerie* en *spiegelbeeldisomerie*.

Cis-trans-isomerie

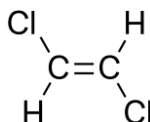
Cis-trans-isomerie kan voorkomen als er in het molecuul een of meer dubbele bindingen of een ringstructuur (niet benzeen) aanwezig is. Dubbele bindingen en ringstructuren zijn namelijk niet vrij draaibaar.

Voorwaarde is dat aan de C-atomen van een dubbele binding twee verschillende groepen gebonden zijn. Bij een ringstructuur moet er aan twee of meer C-atomen van de ring twee verschillende atomen of atoomgroepen gebonden zijn.

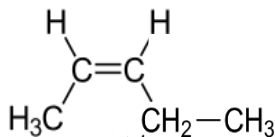
Bij de *cis*-vorm zitten de gelijke groepen aan één kant van de dubbele binding of van de ring. Bij de *trans*-vorm zitten de gelijke groepen tegenover elkaar.



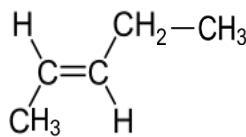
cis-1,2-dichlooretheen



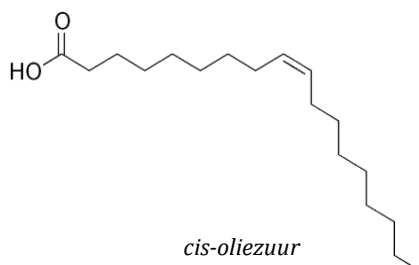
trans-1,2-dichlooretheen



cis-pent-2-een

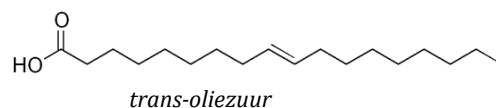


trans-pent-2-een



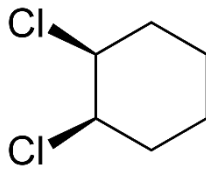
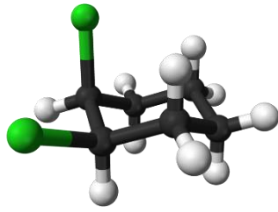
cis-oliezuur

In tabel 67G2 staan de structuurformules van een aantal (meervoudige) onverzadigde vetzuren; allemaal in de *cis*-vorm.

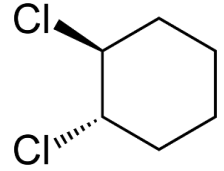
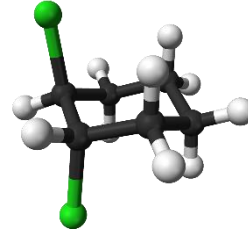


trans-oliezuur

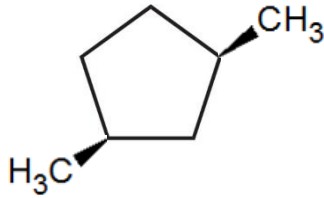
Bij ringstructuren is het lastiger om onderscheid te maken tussen de cis en trans.



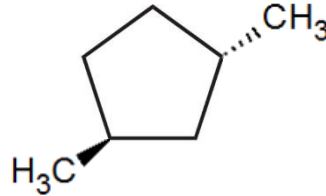
cis-1,2-dichloorcyclohexaan, $C_6H_{10}Cl_2$



trans-1,2-dichloorcyclohexaan, $C_6H_{10}Cl_2$



cis-1,3-dimethylcyclopentaan, C_7H_{14}



trans-1,3-dimethylcyclopentaan, C_7H_{14}

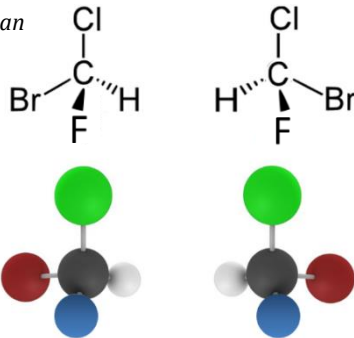
Cis- en trans-isomeren hebben verschillende kook- en smeltpunten.

Spiegelbeeldisomerie en asymmetrische C-atomen

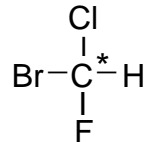
Moleculen waarvan het spiegelbeeld niet identiek is aan het oorspronkelijke molecuul noemen we *spiegelbeeldisomeren*. Daar is sprake van als het molecuul een *asymmetrisch C-atoom* bevat. Een asymmetrisch C-atoom is een C-atoom waar vier verschillende atomen of atoomgroepen aan gebonden zijn.

Een molecuul kan meerdere asymmetrische C-atomen bevatten. Als een molecuul één asymmetrisch C-atoom bevat zijn er twee spiegelbeeldisomeren. Door twee atomen of atoomgroepen rond het asymmetrisch C-atoom te verwisselen krijg je vanzelf het spiegelbeeld. De twee spiegelbeeldisomeren kunnen door één gewone structuurformule worden weergegeven, waarin het asymmetrisch C-atoom wordt aangegeven met C*.

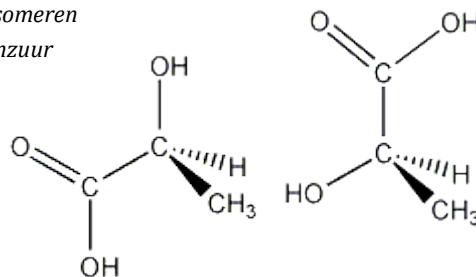
De twee spiegelbeeldisomeren van broomchloorfluormethaan



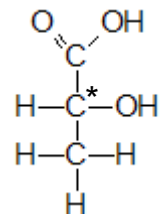
Bijbehorende structuurformule



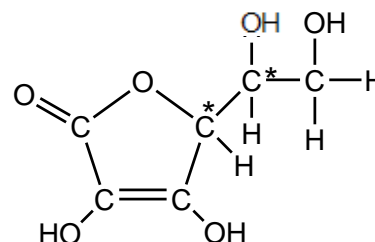
De twee spiegelbeeldisomeren van 2-hydroxypropaanzuur



Bijbehorende structuurformule



Vitamine C heeft twee asymmetrische C-atomen:



Spiegelbeeldisomeren hebben dezelfde kook- en smeltpunten. De chemische eigenschappen komen overeen. Alleen niet als er enzymen bij betrokken zijn. Enzymen zijn *stereospecifiek*.