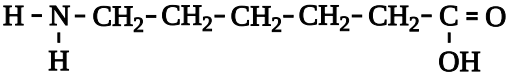
De nylonbacterie

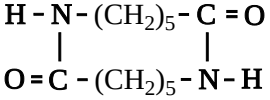
Nylon-6 is een condensatiepolymeer van 6-aminohexaanzuur. De structuurformule van 6-aminohexaanzuur is:



Het aantal monomeereenheden in een polymeermolecuul noemt men de ketenlengte. Een bepaalde soort nylon-6 heeft een gemiddelde molecuulmassa van $2{,}3 \cdot 10^4$ u.

3p **1** Bereken de gemiddelde ketenlengte van deze soort nylon-6.

Bij de productie van nylon-6 ontstaat een bijproduct dat met de volgende verkorte structuurformule kan worden weergegeven:



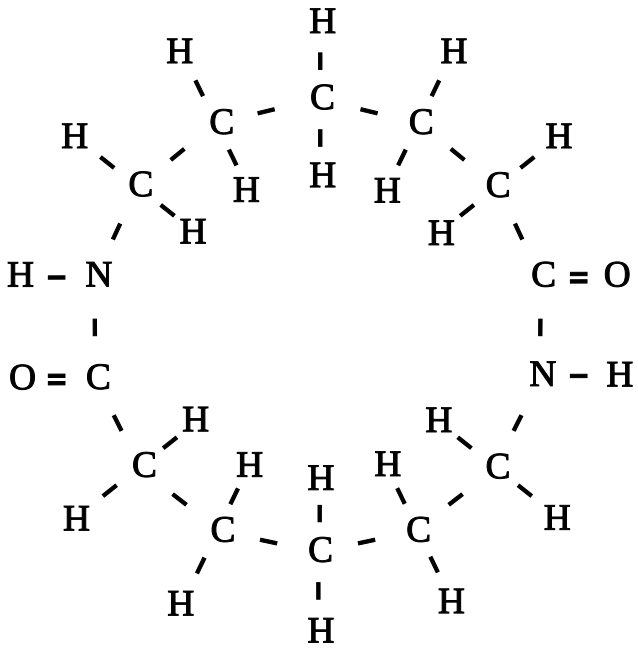
Tijdens de productie lost dit bijproduct op en komt in het afvalwater van de fabriek terecht. De oplosbaarheid in water van dit bijproduct moet worden verklaard uit het feit dat waterstofbruggen worden gevormd tussen watermoleculen en de moleculen van het bijproduct.
Op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort, is de niet-verkorte structuurformule van het bijproduct weergegeven.

2p **2** Teken op de uitwerkbijlage hoe twee watermoleculen aan het molecuul van het bijproduct zijn gebonden. Teken daarbij:
- de watermoleculen in structuurformule;
- de waterstofbruggen tussen de watermoleculen en het molecuul van het bijproduct met stippellijntjes.

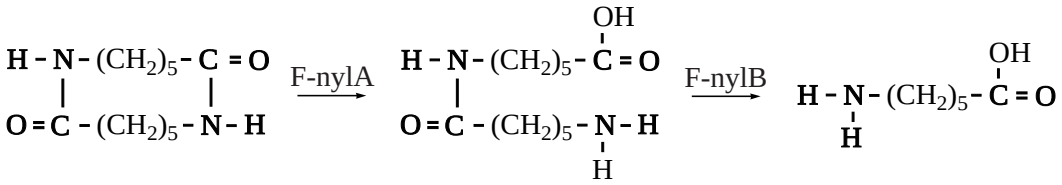
In een nylon-6 fabriek in Japan werd het afvalwater dat tijdens de productie van nylon ontstond, verzameld in een bassin. Op een gegeven moment werd in dit afvalwater een bacterie ontdekt met een tot dan toe onbekende eigenschap. De bacterie kon zich in leven houden, en zich zelfs vermenigvuldigen, door de afbraak van het hierboven getekende bijproduct. Onderzoek toonde aan dat de bacterie beschikt over twee nieuwe enzymen die de afbraak van het bijproduct mogelijk maken. De twee enzymen hebben de namen F-nylA en F-nylB gekregen. De afbraak vindt plaats in twee stappen, waarbij uiteindelijk 6-aminohexaanzuur ontstaat.

uitwerkbijlage

2



Hieronder staat een schematisch overzicht van het afbraakproces dat door de twee enzymen wordt gekatalyseerd:



2p **3** Geef de reactievergelijking van de omzetting die door F-nylB wordt gekatalyseerd. Geef hierin de organische moleculen met de hierboven gebruikte verkorte schrijfwijze weer.

Het enzym F-nylB is 392 aminozuren lang. Het COOH uiteinde kan worden weergegeven als:

nummer aminozuur		390	391	392
3-lettercode aminozuur	~	Asp -	Ala -	Val

3p **4** Geef dit stukje van het enzym F-nylB in structuurformule weer.

Het enzym F-nylB is ontstaan door een mutatie in het DNA van de bacterie. De mutatie is een zogenoemde insertie: in een stukje DNA is een nieuwe base ingevoegd. Hierdoor is een triplet ontstaan dat codeert voor het aminozuur methionine en tevens fungeert als startcodon. Bij dit triplet begint daardoor de code voor het enzym van 392 aminozuren. Methionine is het eerste aminozuur van het enzym F-nylB.
Hieronder staat de basenvolgorde van een stukje van tien basen dat zich bevindt op de coderende streng van het DNA van de nog niet gemuteerde bacterie:

· · · C G A G A A C G C A · · ·

In dit stukje vindt de mutatie plaats.

3p **5** Leg mede met behulp van Binas-tabel 70E uit wat de volgorde is van de elf basen in het stukje DNA van de wél gemuteerde bacterie.

2p **6** Leg mede met behulp van Binas-tabel 70E uit wat het tweede aminozuur is in het enzym F-nylB.

Brons

Brons is een legering van koper en tin. Speelklokken in carillons worden van brons gegoten. De klank van zo'n klok hangt onder andere af van de samenstelling van het brons. Nadat de klok is gegoten, wordt hij gestemd. Dit gebeurt door aan de binnenkant van de klok wat brons weg te slijpen tot hij de juiste toonhoogte heeft. Het slijpsel dat daarbij ontstaat, wordt gebruikt om achteraf nog eens de samenstelling van het brons te bepalen.
Bij zo'n bepaling laat men het slijpsel reageren met warm geconcentreerd salpeterzuur. Het koper wordt dan omgezet tot Cu^{2+}; het tin wordt omgezet tot het zeer slecht oplosbare tinsteen (SnO_2). Deze reacties zijn redoxreacties.

3p **7** Geef de vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van het tin. In deze vergelijking komen onder andere ook H^+ en H_2O voor.

2p **8** Geef de vergelijking van de halfreactie voor het salpeterzuur en leid met behulp van de vergelijkingen van beide halfreacties de totale reactievergelijking af van de reactie tussen tin en warm geconcentreerd salpeterzuur. Er ontstaat onder andere NO_2.

Na de reactie van het brons met het salpeterzuur, wordt het ontstane tinsteen door filtratie verwijderd en met koud water gespoeld. Het totale filtraat wordt kwantitatief overgebracht in een erlenmeyer. Vervolgens wordt de hoeveelheid Cu^{2+} bepaald. Daartoe wordt een overmaat van een oplossing van kaliumjodide toegevoegd. De volgende reactie treedt op:

$$2\ Cu^{2+} + 4\ I^- \rightarrow 2\ CuI + I_2$$

De hoeveelheid jood wordt nu bepaald door een titratie met een oplossing van natriumthiosulfaat ($Na_2S_2O_3$). Als indicator wordt zetmeel toegevoegd. De vergelijking van de reactie die tijdens de titratie plaatsvindt, is:

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$$

Bij een bepaling werd 150 mg slijpsel van een bronzen klok afgewogen.
Om alle gevormde jood te laten reageren, was 18,3 mL 0,101 M natriumthiosulfaatoplossing nodig.

4p **9** Bereken het massapercentage koper in het brons van de klok.

De klank van oude klokken is vaak heel mooi. Men vermoedt dat deze mooie klank wordt veroorzaakt doordat in het brons van de klok, behalve koper en tin, ook nog lood aanwezig is.
In een klas wordt besproken of de hiervoor beschreven werkwijze om het massapercentage koper in brons te bepalen, ook toegepast kan worden als het brons lood bevat. Een leerling denkt dat de aanwezigheid van lood in het brons geen probleem is. Hij neemt aan dat lood bij de reactie met salpeterzuur wordt omgezet tot PbO_2. Om zijn veronderstelling te verduidelijken, wijst hij op Binas-tabel 99.

2p **10** Geef een argument dat de leerling kan hebben gebruikt om, met behulp van Binas-tabel 99, uit te leggen dat lood wordt omgezet tot PbO_2.

De leraar zegt dat de leerling een redelijke veronderstelling heeft gedaan, maar dat lood in salpeterzuur wordt omgezet tot Pb^{2+}. Een verdere omzetting van Pb^{2+} tot PbO_2 vindt niet plaats.
Een andere leerling merkt op dat bij de bepaling nu ook Pb^{2+} met I^- zal gaan reageren en dat daardoor de bepaling een onjuiste uitkomst krijgt.

2p **11** Geef de vergelijking van de reactie tussen Pb^{2+} en I^-.

2p **12** Leg uit of de leerling gelijk heeft met zijn uitspraak dat de uitkomst van de bepaling onjuist wordt.

Tenslotte moeten de leerlingen een werkwijze bedenken om aan te tonen dat het brons van een oude kerkklok lood bevat.

3p **13** Beschrijf een werkwijze waarmee wordt aangetoond dat het brons van een oude kerkklok lood bevat. Geef in je beschrijving
- een globale aanduiding van de werkwijze;
- de naam (namen) van de te gebruiken stof(fen) of oplossing(en);
- de waarneming waaruit blijkt dat inderdaad lood in het brons aanwezig is.

Waterstof op aanvraag

Waterstof wordt voor de toekomst gezien als een belangrijke energieleverancier. Vaak wordt die energie met behulp van een brandstofcel geleverd.

4p **14** Maak een schets van zo'n brandstofcel. Benoem de onderdelen van de cel. Geef in je tekening ook aan van welk(e) materia(a)l(en) de elektroden zijn gemaakt en wat tijdens de stroomlevering de positieve en de negatieve elektrode is.

Sinds 1998 wordt in auto's geëxperimenteerd met een brandstofcel, waarin de waterstof wordt geleverd door een oplossing van natriumboorhydride ($NaBH_4$): het 'waterstof op aanvraag' systeem. Het natriumboorhydride kan worden gemaakt uit borax ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), een mineraal dat op vrij grote schaal in de natuur voorkomt. In de eerste stap van deze bereiding wordt $Na_2B_4O_7$ omgezet tot H_3BO_3. Via een aantal hierop volgende stappen wordt H_3BO_3 omgezet tot $NaBH_4$.
Om de omzetting van $Na_2B_4O_7$ tot H_3BO_3 te laten verlopen, wordt aan borax een oplossing van een sterk zuur toegevoegd, bijvoorbeeld verdund zwavelzuur met pH = – 0,15. Hierbij lost de $Na_2B_4O_7$ op. De $B_4O_7^{2-}$ ionen reageren vervolgens met de zure oplossing. Bij deze reactie wordt uitsluitend H_3BO_3 gevormd.

3p **15** Geef de vergelijking van de reactie waarin $B_4O_7^{2-}$ met de zure oplossing wordt omgezet tot H_3BO_3.

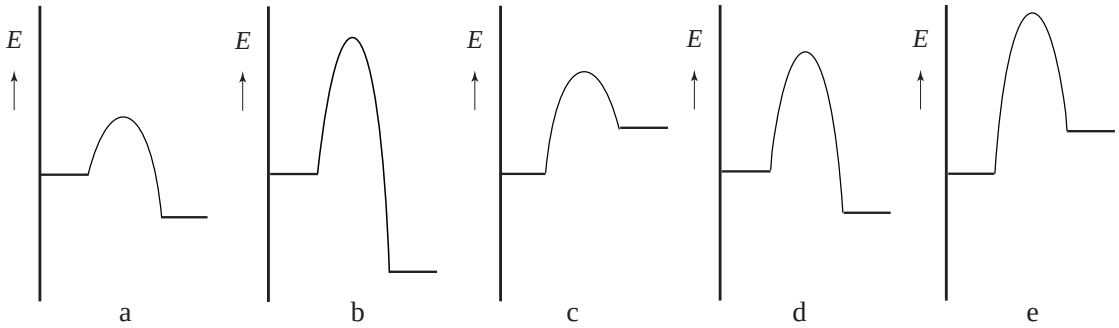
4p **16** Bereken, mede met behulp van de K_z van HSO_4^-, de molariteit van het zwavelzuur in verdund zwavelzuur met pH = – 0,15.

Een oplossing van natriumboorhydride is stabiel. Wanneer een oplossing van natriumboorhydride met een bepaalde vaste katalysator in contact wordt gebracht, verloopt de volgende reactie:

$$BH_4^-(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow BO_2^-(aq) + 4\ H_2(g) \qquad \text{(reactie 1)}$$

Reactie 1 is exotherm. Hieronder staan vijf energiediagrammen (a, b, c, d en e). In deze diagrammen behoort het linker niveau tot de deeltjes die reageren en het rechter niveau tot de deeltjes die ontstaan. Eén van de diagrammen geeft het verloop van reactie 1 zonder katalysator weer en één van de andere diagrammen geeft het verloop van reactie 1 met katalysator weer. In alle diagrammen heeft de verticale as dezelfde schaal.

Energiediagrammen



3p **17** Welk van bovenstaande diagrammen geeft het verloop van reactie 1 zonder katalysator weer en welk van de diagrammen geeft het verloop van reactie 1 met katalysator weer? Licht je antwoord toe.

Een auto die rijdt op het ‘waterstof op aanvraag’ systeem tankt dus geen benzine, maar een oplossing van $NaBH_4$. Van een bepaald type auto die wordt aangedreven door een waterstof brandstofcel, is gegeven dat hij op 1,0 kg waterstof 70 km kan rijden. Wanneer de waterstof wordt geproduceerd via reactie 1 uit een $NaBH_4$ oplossing, is uit te rekenen hoeveel km zo’n auto per 1,0 liter $NaBH_4$ oplossing kan rijden.

5p **18** Geef deze berekening. Gebruik daarbij de volgende gegevens:
- de $NaBH_4$ oplossing bevat 20,0 massaprocent $NaBH_4$;
- de dichtheid van de oplossing bedraagt $1{,}03 \cdot 10^3$ kg m^{-3};
- alle $NaBH_4$ wordt omgezet.

Weekmaker

Sommige plastics zoals PVC (polychlooretheen) zijn stijve en stugge materialen. Om ze soepel te maken, wordt vaak gebruik gemaakt van zogenoemde weekmakers.
In een tijdschrift stond een artikel over weekmakers. In het volgende tekstfragment staat een deel van dit artikel. Weekmakers zijn bij kamertemperatuur vloeistoffen.

tekstfragment

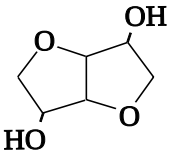
Weekmakers worden aan polymeren toegevoegd om een meer flexibel eindproduct te krijgen of om een specifieke verwerkingsmethode mogelijk te maken. Weekmakers ontlenen hun werking aan het feit dat ze de interacties tussen de polymeerketens verzwakken, waardoor een materiaal minder stijf wordt. Hoe meer een weekmaker in staat is om zich tussen de polymeerketens door te bewegen, hoe efficiënter de weekmaker is. Een hoge mate van beweeglijkheid leidt echter ook tot een grotere kans dat de weekmaker uit het polymeer migreert naar de omgeving. De migratie van weekmakers naar het milieu kan aanleiding geven tot allerhande ongewenste (eco)toxicologische effecten.

naar: “Kunststof en Rubber”, K. Molenveld, WUR, Wageningen

Met “interacties tussen de polymeerketens” wordt een bepaald type binding bedoeld.
Plastics worden vaak ingedeeld in thermoplasten en thermoharders.

3p **19** Leg uit dat het gebruik van een weekmaker zinvol is bij een thermoplast en niet bij een thermoharder. Betrek in je uitleg de soort(en) binding die in thermoplasten en thermoharders voorkomt (voorkomen).

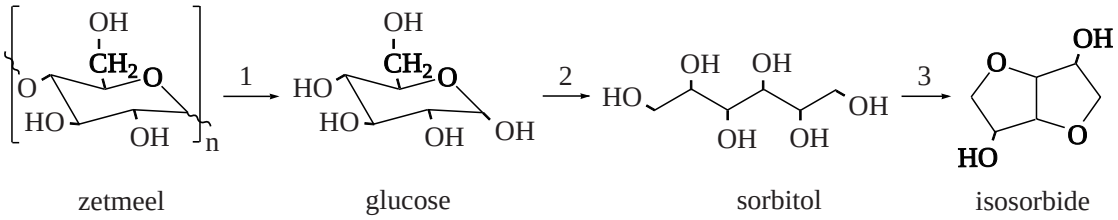
Vanwege de mogelijke bezwaren van het gebruikelijke type weekmakers wordt op een instituut in Wageningen onderzocht of weekmakers zijn te ontwikkelen die vriendelijker zijn voor mens en milieu. Daarbij heeft men gevonden dat de stof isosorbide een geschikte stof is om weekmakers te synthetiseren die aan de gestelde voorwaarden voldoen.
De structuurformule van isosorbide kan als volgt worden weergegeven:



Een voorbeeld van zo’n nieuw type weekmaker is de di-ester van isosorbide en 2-ethylhexaanzuur.

5p **20** Geef de reactievergelijking voor het ontstaan van deze weekmaker. Gebruik daarin structuurformules voor de organische verbindingen. Voor isosorbide mag de structuurformule worden gebruikt die op de vorige pagina is weergegeven.

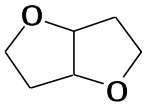
Als grondstof voor de bereiding van isosorbide wordt zetmeel gebruikt. Bij deze bereiding spelen drie omzettingen een rol. Hieronder zijn deze omzettingen schematisch weergegeven.

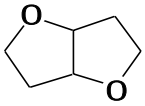


Voor omzetting 1 is behalve zetmeel nog een stof X nodig. Voor omzetting 2 is behalve glucose nog een stof Y nodig.

2p **21** Geef de namen van de stoffen X en Y. Noteer je antwoord als volgt:
stof X is: …
stof Y is: …

De omzetting van sorbitol tot isosorbide verloopt in een aantal stappen.
Bij het onderzoek in Wageningen bleek dat het handig is om het isosorbide niet eerst te isoleren tijdens de bereiding van de weekmaker. Eén van de onderzoekers heeft een reactieschema en aanvullende gegevens verstrekt over de wijze waarop de productie van de weekmaker vanuit sorbitol verloopt. Deze informatie is te vinden op pagina 11.

In het reactieschema zijn sommige structuurformules ruimtelijk getekend. In deze structuren komen de bindingen die zijn getekend met ► uit het vlak van tekening naar voren en de bindingen die zijn getekend met ··· liggen achter het vlak van tekening. Door de formules op deze manier weer te geven, wordt onder andere duidelijk dat 1,4-sorbitan en 3,6-sorbitan stereo-isomeren zijn. Maar de gegeven schematische weergave van het molecuul isosorbide kan een misverstand oproepen. Door het molecuul zo weer te geven, lijkt het alsof het gedeelte  vlak is. Dat geldt wel bij benadering voor elk van beide vijfringen afzonderlijk, maar de hoek tussen de vlakken van beide vijfringen is niet gelijk aan 180º. Beide vijfringen liggen dus niet in één plat vlak.

2p **22** Leg uit dat de hoek tussen de vlakken van beide vijfringen in het gedeelte  van het isosorbidemolecuul niet gelijk is aan 180º.

Bij de vorming van 1,4-, 2,5-, en 3,6-sorbitan vindt dehydratatie plaats. De getallen in de voorvoegsels van de namen van deze stoffen geven de nummers aan van de C atomen van het sorbitolmolecuul waarvan de OH groepen met elkaar hebben gereageerd.
Met behulp van deze gegevens en de informatie uit de voetnoot op pagina 11 kan de structuurformule van 2,5-sorbitan worden afgeleid.

3p **23** Geef de structuurformule van 2,5-sorbitan. Teken hierin alle C, H en O atomen.

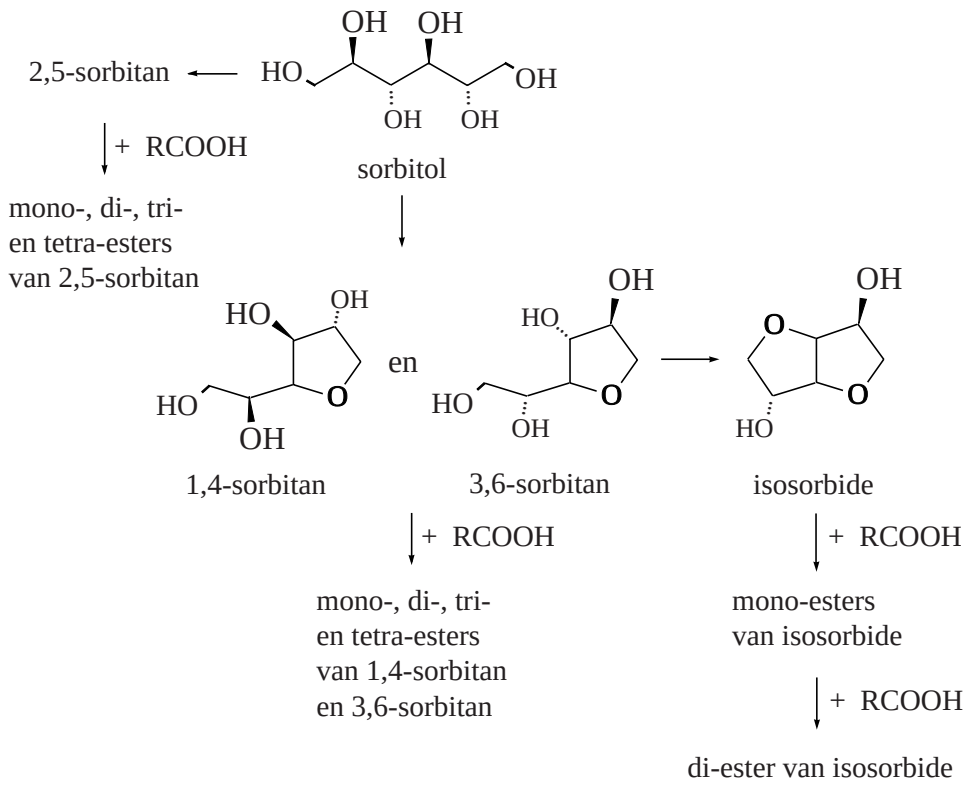
2p **24** Leg uit waarom de genoemde verschillen in reactiesnelheid (zie regels 4 tot en met 8) maken dat een goede selectiviteit wordt bereikt bij de beschreven bereiding van de weekmaker. Betrek in je uitleg één of meer gegevens uit het reactieschema.

1p **25** Leg uit waarom starten met relatief weinig alkaanzuur bij de beschreven bereiding van de weekmaker de selectiviteit verhoogt (zie regel 15).

Weekmakers zoals de di-esters van isosorbide hebben een molaire massa van ongeveer 400 g mol^{-1}. PVC moleculen kunnen soms wel uit 1500 monomeereenheden bestaan (de zogenoemde ketenlengte). Zacht PVC kan wel 50 massaprocent weekmaker bevatten. In dit materiaal is dan per molecuul PVC een groot aantal moleculen weekmaker aanwezig.

3p **26** Bereken hoeveel moleculen weekmaker gemiddeld aanwezig zijn per molecuul PVC met een gemiddelde ketenlengte van 1000. Ga uit van de volgende gegevens:
- het materiaal bevat 50 massaprocent weekmaker;
- de molaire massa van de weekmaker is 400 g mol^{-1}.

reactieschema en toelichting



Bij de omzetting van sorbitol naar isosorbide wordt 5% 2,5-sorbitan gevormd (een ongewenst bijproduct).
In onze productie van weekmaker mengen we sorbitol en het alkaanzuur waarmee we veresteren en we gebruiken een vaste katalysator. De omzetting van sorbitol verloopt zeer snel (binnen 15 minuten geen sorbitol meer aan te tonen) en ook de omzetting naar isosorbide is snel (binnen 30-45 minuten geen sorbitanen meer aanwezig).
De verestering is veel trager en daarom kunnen we een goede selectiviteit halen: meer dan 90% isosorbide di-ester.
Ook het type alkaanzuur speelt een rol. Een belangrijk zuur voor ons is 2-ethylhexaanzuur. Dit vertakte zuur reageert relatief traag en dat is gunstig voor de selectiviteit.
Maatregelen die we (kunnen) nemen om de selectiviteit te verhogen zijn:

1 In eerste instantie een hoge temperatuur (minimaal 140 °C). Bij lagere begintemperaturen wordt de dehydratatie[1] reactie langzamer.
2 De reactie starten met relatief weinig alkaanzuur (heel logisch).

Persoonlijke informatie door K. Molenveld, WUR, Wageningen

noot 1 Onder dehydratatie wordt een reactie verstaan waarbij water wordt afgesplitst. In dit geval reageren twee OH groepen in hetzelfde molecuul met elkaar. Hierbij wordt tevens een cyclische ether gevormd.