

## Selectieve opname koolstofdioxide

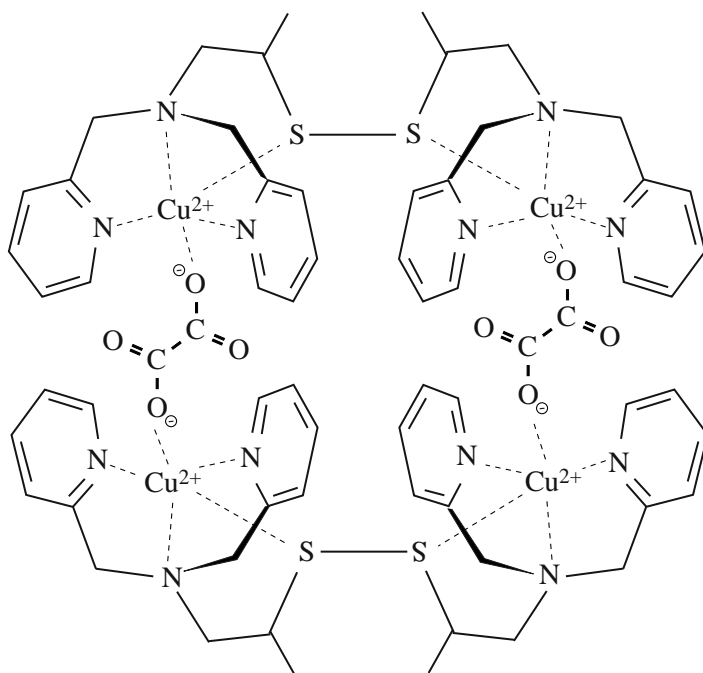
Aan de Universiteit van Leiden wordt onderzoek gedaan naar een methode om koolstofdioxide te binden. Bij deze methode wordt gebruikgemaakt van een koper(I)complex dat wordt aangeduid met  $P^{2+}$ . Men maakt dit complex door  $Cu^{2+}$  ionen te laten reageren met moleculen van een organische stof R-SH. De reactie tussen  $Cu^{2+}$  en R-SH is een redoxreactie, waarbij  $P^{2+}$  gevormd wordt. De vergelijking van de reactie tussen  $Cu^{2+}$  en R-SH is met schematische structuurformules onvolledig weergegeven op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort.

- 2p 1 Maak de vergelijking van de reactie tussen R-SH en  $Cu^{2+}$  op de uitwerkbijlage volledig.

Dat het koper(I)complex  $P^{2+}$  is gevormd, wordt aangetoond met behulp van massaspectrometrie. In het massaspectrum wordt onder andere een piek aangetroffen bij  $m/z = 335$ . Deze piek wordt toegeschreven aan het deeltje  $P^{2+}$  waarin uitsluitend de isotoop Cu-63 aanwezig is. Dit deeltje  $P^{2+}$  heeft  $m = 670$  en  $z = 2+$ .

Als een oplossing van  $P^{2+}$  aan de lucht wordt blootgesteld, ontstaan langzaam groenblauwe kristallen. Het blijkt dat de  $Cu^+$  ionen worden omgezet in  $Cu^{2+}$  ionen. In deze reactie reageert niet zuurstof als oxidator, maar  $CO_2$ . Hierbij ontstaat een nieuw complex  $Q^{4+}$  dat wordt gevormd uit twee deeltjes  $P^{2+}$  en 4 moleculen  $CO_2$ . In figuur 1 is dit deeltje  $Q^{4+}$  met behulp van een schematische structuurformule weergegeven.

figuur 1



Dat dit deeltje  $Q^{4+}$  is gevormd, heeft men onder andere uit het massaspectrum van het reactieproduct afgeleid: daarin heeft men een piek gevonden bij  $m/z = 379$ . Deze waarde geldt voor  $Q^{4+}$  waarin van Cu en C alleen de isotopen Cu-63 en C-12 voorkomen. Dat  $CO_2$  heeft gereageerd, heeft men kunnen bevestigen door een aanvullend experiment waarbij men gebruikmaakte van  $CO_2$  met daarin uitsluitend de isotoop C-13.

- 2p **2** Laat met behulp van een berekening zien dat de piek bij  $m/z = 379$  verwijst naar het deeltje  $Q^{4+}$ .
- 2p **3** Leg uit bij welke  $m/z$  waarde een piek zal voorkomen bij het aanvullende experiment, waarbij alle  $CO_2$  moleculen het C-13 atoom bevatten.

Men kan een experiment uitvoeren, waarmee kan worden aangetoond dat  $CO_2$  de oxidator is bij gelijktijdige aanwezigheid van koolstofdioxide en zuurstof.

- 2p **4** Geef een beschrijving van zo'n experiment. Geef aan hoe uit de resultaten kan worden geconcludeerd dat bij gelijktijdige aanwezigheid van koolstofdioxide en zuurstof de oxidator koolstofdioxide is.

Een oplossing met daarin  $Q^{4+}$ , waarin koolstofdioxide uit de lucht is gebonden, kan worden geëlektrolyseerd. Hierbij wordt het complex  $P^{2+}$  weer gevormd en ontstaan oxalaationen. Als in de oplossing lithiumionen aanwezig zijn, ontstaat een neerslag van lithiumoxalaat ( $Li_2C_2O_4$ ).

Studenten voeren een experiment uit met 5,0 L lucht afkomstig uit een niet goed geventileerde ruimte. Het volumepercentage  $CO_2$  in de lucht is vóór behandeling 0,55 volumeprocent. Ze laten de lucht enige tijd met een oplossing van  $P^{2+}$  in aanraking komen. Vervolgens wordt het ontstane mengsel geëlektrolyseerd in aanwezigheid van lithiumionen. De massa van het ontstane neerslag van lithiumoxalaat blijkt 24 mg te zijn.

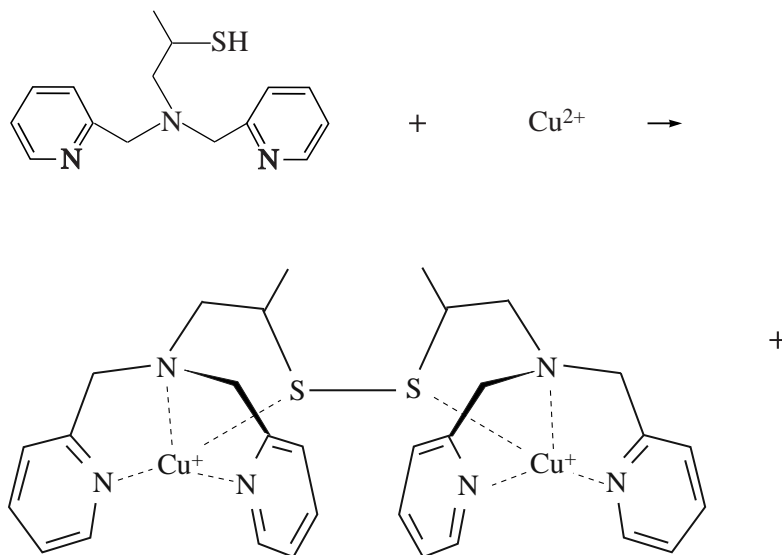
- 5p **5** Bereken hoeveel volumeprocent koolstofdioxide de lucht na de behandeling bevat. Neem aan dat:
- het volume van de lucht na de behandeling nog steeds 5,0 L is;
  - alle lithiumoxalaat is neergeslagen;
  - het molair volume voor gassen bij de proefomstandigheden  $24,5 \text{ L mol}^{-1}$  is;
  - de elektrolysereactie, waarbij het complex  $Q^{4+}$  wordt geregenereerd tot  $P^{2+}$ , voor 95% is verlopen.

De studenten vragen zich af of de methode geschikt is om op grote schaal het broeikas effect te bestrijden. Om een afweging te kunnen maken, hebben ze op een aantal vragen nog antwoorden nodig. Ze sturen een e-mail naar de onderzoekers, waarin ze enkele vragen stellen over het proces.

- 2p **6** Schrijf twee vragen op die de studenten in een dergelijke e-mail aan de onderzoekers kunnen stellen:
- één over een scheikundig en/of technologisch aspect;
  - één over een toxicologisch en/of duurzaamheidsaspect.

uitwerkbijlage

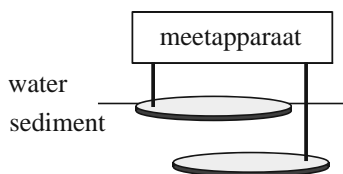
1



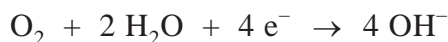
## Modderstroom

Sedimentbrandstofcellen zijn elektrische cellen op de zeebodem. Ze maken gebruik van verschillen in concentraties van stoffen in de zeebodem. Ze voorzien apparaatjes van stroom, zoals meetapparatuur in internationale wateren. Een sedimentbrandstofcel bestaat uit twee met het meetapparaat verbonden elektroden. Eén elektrode bevindt zich in de bovenste laag van het sediment, de andere iets dieper. In figuur 1 is een sedimentbrandstofcel schematisch weergegeven.

figuur 1



Aan de bovenste elektrode reageert zuurstof met water volgens



Aan de onderste elektrode reageert waterstofsulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in de bodem tot vast zwavel ( $\text{S}$ ) en  $\text{H}^+$ .

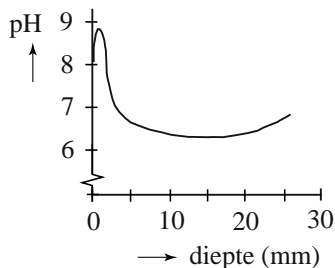
- 3p **7** Geef de vergelijking van de halfreactie van waterstofsulfide en geef de totaalvergelijking.
- 4p **8** Bereken hoeveel gram waterstofsulfide moet worden omgezet om een sedimentbrandstofcel een jaar lang een stroom van 1,0 mA te laten leveren. Je mag er in deze berekening van uitgaan dat er voldoende zuurstof aanwezig is. Gegeven:  $1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$ . Maak gebruik van Binas-tabel 7.

Lars Peter Nielsen, een onderzoeker uit Denemarken, heeft bodemmonsters uit de haven van Aarhus onderzocht om de werking van de sedimentbrandstofcel beter te begrijpen. Hij ontdekte dat het bovenste deel van de bodem uit drie sedimentlagen bestaat. In de bovenste laag (ruim 1 cm dik) is veel zuurstof aanwezig. Hier bevinden zich geen zwavel of zwavelverbindingen zoals waterstofsulfide. In de onderste laag is geen zuurstof aanwezig, maar bevinden zich wel zwavelverbindingen. In de middelste laag (1,2 à 1,9 cm dik) zijn veel organische verbindingen aanwezig die in een halfreactie met water reageren tot koolstofdioxide, waarbij  $\text{H}^+$  ontstaat.

- 2p **9** Geef de vergelijking van de halfreactie die in de middelste laag plaatsvindt. Geef de organische verbindingen weer met de algemene formule  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ .

Nielsen mat de pH op verschillende dieptes in het sediment. De resultaten van de metingen zijn weergegeven in figuur 2.

**figuur 2**



Onder andere uit deze resultaten concludeerde hij dat de halfreacties van zuurstof en waterstofsulfide gescheiden van elkaar plaatsvinden, ook als er geen sedimentbrandstofcel in de sedimentlagen aanwezig is.

3p **10** Leg uit waarom deze conclusie door de resultaten in figuur 2 ondersteund wordt.

Tussen de verschillende sedimentlagen bewegen ionen, afhankelijk van hun lading, naar boven of naar beneden.

2p **11** Leg uit of de positieve ionen in het sediment naar boven of naar beneden bewegen.

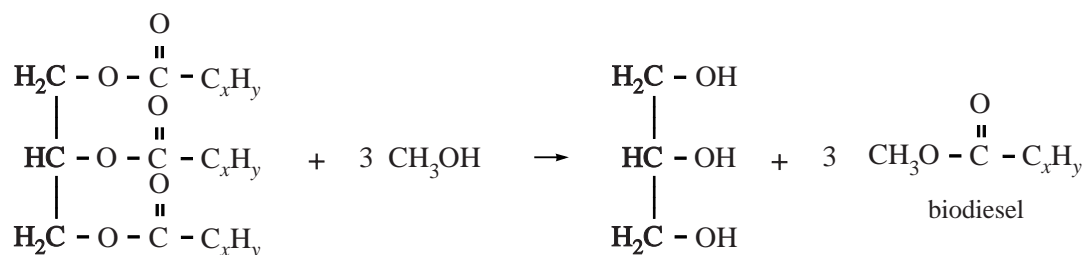
Nielsen ontdekte dat de afbraaksnelheid van  $H_2S$  in de onderste sedimentlaag direct veranderde als de concentratie zuurstof in de bovenste laag veranderde. Deze lagen moeten daarom wel via een snelle verbinding met elkaar in contact staan. Dit is niet te verklaren uit ionentransport omdat dat een te langzaam proces is. Blijkbaar vindt er een elektronenstroom plaats van de ene naar de andere laag. Hij bedacht hier twee mogelijke mechanismen voor:

- I. Het sediment bevat metaaldeeltjes die verantwoordelijk zijn voor het elektronentransport.
- II. Het sediment bevat bacteriën die onderling contact maken en voor elektronentransport zorgen.

2p **12** Beschrijf een experiment waarmee je kunt onderzoeken of bacteriën betrokken zijn bij de stroomgeleiding.

## Biodiesel uit frituurolie

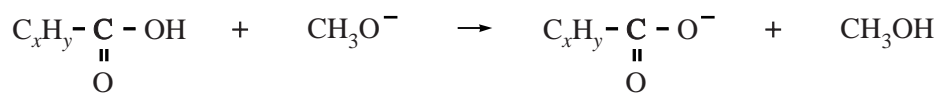
Frituurolie wordt voor het grootste deel niet geconsumeerd. Het moet wel regelmatig vervangen worden, waardoor een grote afvalstroom ontstaat. Deze afvalstroom kan onder andere worden gebruikt voor de productie van biodiesel. De productie van biodiesel gaat volgens een zogenoemde om-estering, waarbij methylesters van vetzuren ontstaan. De gevormde methylesters, de biodiesel, kunnen gemengd worden met gewone diesel. De schematische reactievergelijking voor de om-estering kan als volgt worden weergegeven:



De producten biodiesel en glycerol mengen niet en vormen een tweelagensysteem. Dit komt door een verschil in de bindingen tussen de moleculen.

- 2p **13** Leg aan de hand van de structuurformules uit welke binding(en) tussen de moleculen aanwezig is/zijn in biodiesel en welke binding(en) tussen de moleculen aanwezig is/zijn in glycerol.

Bij de productie van biodiesel kan zowel een base als een zuur als katalysator dienen. Het gebruik van een base als katalysator resulteert, bij gelijke reactieomstandigheden, in een veel hogere reactiesnelheid dan een zuur als katalysator. Een veelgebruikte base als katalysator is  $\text{NaCH}_3\text{O}$ . Deze stof kan echter bij het produceren van biodiesel uit gebruikte frituurolie niet zomaar toegepast worden. Dit komt doordat gebruikte frituurolie vrije vetzuren bevat. Deze vrije vetzuren reageren met de base  $\text{NaCH}_3\text{O}$ . Deze reactie kan worden weergegeven als:



De reactie van  $\text{NaCH}_3\text{O}$  met de vrije vetzuren in de gebruikte frituurolie kan een probleem geven bij de scheiding van de geproduceerde biodiesel en glycerol. Dit zal vooral het geval zijn wanneer het massapercentage vrije vetzuren in de frituurolie hoog is.

- 2p **14** Leg uit waarom de scheiding van de producten biodiesel en glycerol bemoeilijkt wordt, wanneer de vrije vetzuren met een base reageren.

Door de reactie van de katalysator met vrije vetzuren kan de concentratie van de katalysator in het reactievat te laag worden voor een goede werking. Het verlies aan katalysator wordt gecompenseerd door een extra hoeveelheid katalysator toe te voegen. Een optimale katalytische werking treedt op bij een gehalte van ongeveer 1,0 massaprocent aan  $\text{NaCH}_3\text{O}$  in de frituurolie.

Van een monster frituurolie is het gehalte vrije vetzuren vooraf bepaald op 2,2 massaprocent. In het reactievat wordt  $7,0 \cdot 10^3$  kg van deze frituurolie gemengd met de katalysator.

- 4p **15** Bereken hoeveel kilogram  $\text{NaCH}_3\text{O}$  moet worden toegevoegd aan het reactievat met  $7,0 \cdot 10^3$  kg frituurolie waarin zich 2,2 massaprocent vrije vetzuren bevindt om 1,0 massaprocent  $\text{NaCH}_3\text{O}$  over te houden.
- Neem aan dat de gemiddelde massa van een mol vrij vetzuur 282 g bedraagt.
  - De massatoename ten gevolge van het toevoegen van extra  $\text{NaCH}_3\text{O}$  mag worden verwaarloosd.

Om te voorkomen dat bij de productie van biodiesel de vrije vetzuren met de katalysator  $\text{NaCH}_3\text{O}$  reageren, is het proces in twee stappen verdeeld. Dit proces is op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort onvolledig weergegeven. In reactor R1 vindt een zuur gekatalyseerde reactie plaats waarbij uitsluitend de vrije vetzuren met methanol reageren tot biodiesel en water. Door het gebruik van een overmaat methanol, kan dit als een aflopende reactie opgevat worden. Het mengsel uit R1 gaat naar scheidingsruimte S1 waar zich twee vloeistoflagen vormen. De vloeistoflaag met de biodiesel en de overgebleven frituurolie gaat naar reactor R2.

In R2 worden in een base gekatalyseerde reactie de triglyceriden met overmaat methanol omgezet tot biodiesel en glycerol. In scheidingsruimte S2 wordt de biodiesel gescheiden van de andere stoffen.

In destillatiekolom D1 worden de mengsels, afkomstig uit S1 en S2, gezuiverd voor gebruik en hergebruik. In het blokschema is de stofstroom van de katalysatoren niet opgenomen. In het blokschema zijn een aantal stoffen bij de stofstromen weggelaten. De stofstroom van methanol is in het schema al volledig weergegeven met nummer 1.

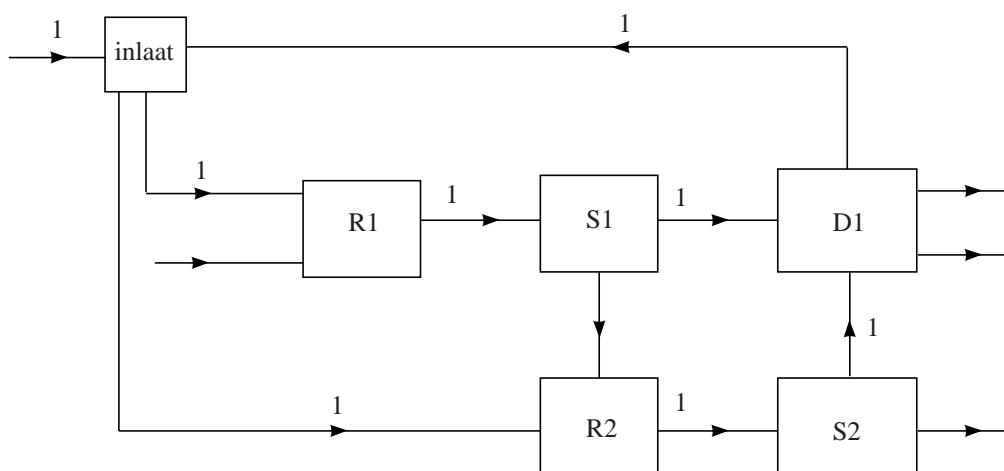
- 3p **16** Maak het blokschema af dat op de uitwerkbijlage bij deze opgave is gegeven. Gebruik voor de ontbrekende stoffen de volgende nummers:
- |   |                                   |   |          |
|---|-----------------------------------|---|----------|
| 2 | biodiesel                         | 5 | glycerol |
| 3 | frituurolie                       | 6 | water    |
| 4 | frituurolie zonder vrije vetzuren |   |          |
- Stofstromen van de katalysatoren hoeven niet te worden weergegeven.

In een fabriek wordt 150 ton biodiesel per dag geproduceerd. Zowel in R1 als in R2 wordt per dag 30,0 ton methanol ingevoerd. Van de totale overmaat methanol kan 97,0% worden teruggewonnen voor hergebruik in de biodieselproductie (het verlies aan methanol is niet in het blokschema weergegeven).

- 4p **17** Bereken hoeveel ton methanol per dag van buitenaf moet worden ingevoerd bij de inlaat. Neem aan dat de gemiddelde massa van een mol biodiesel 296 g is.

uitwerkbijlage

16



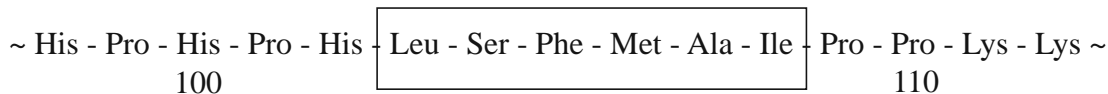


## Hechting caseïne aan chymosine

Melk bevat ongeveer 4% eiwit waarvan het eiwit caseïne het grootste deel uitmaakt. De aanwezigheid van caseïne is onmisbaar voor het maken van kaas. Bij de bereiding van kaas worden zuursel en stremsel aan melk toegevoegd. Zuursel is een mengsel van verschillende soorten melkzuurbacteriën die lactose omzetten tot melkzuur (2-hydroxypropaanzuur).

- 3p **18** Geef met behulp van molecuulformules de reactievergelijking voor de omzetting van lactose tot melkzuur. Behalve lactose is nog een tweede stof nodig bij deze omzetting. Maak gebruik van Binas-tabel 67A.

Stremsel bevat het enzym chymosine. Onder invloed van chymosine vindt hydrolyse plaats van een deel van de aanwezige caseïnemoleculen. Hierdoor wordt de melk dikker en ontstaat via een aantal bewerkingen kaas. Hieronder zijn de aminozuren 98 tot en met 112 van een molecuul caseïne weergegeven. Het omkaderde gedeelte van een molecuul caseïne bevindt zich tijdens de hydrolyse in de holte van het enzym, waar de reactie optreedt: het zogenoemde actieve centrum. In een molecuul caseïne wordt de peptidebinding tussen fenylalanine (Phe) op plaats 105 en methionine (Met) op plaats 106 verbroken.



Van aminozuur 1 is de aminogroep nog aanwezig.

- 4p **19** Geef de reactievergelijking voor de hydrolyse van het fragment ~Phe–Met~. Gebruik structuurformules voor de koolstofverbindingen. Maak gebruik van Binas-tabel 67C.

Bij een onderzoek naar de hechting van caseïnemoleculen aan chymosine is een aantal peptiden gesynthetiseerd. Deze peptiden zijn gebruikt als substraat voor het enzym.

Peptiden worden gemaakt uit aminozuren. Als men één soort dipeptide, bijvoorbeeld Ala-Ile, wil maken uit een mengsel van beide aminozuren, kunnen naast Ala-Ile nog andere dipeptiden ontstaan.

- 2p **20** Geef de afkortingen van de dipeptiden die, behalve Ala–Ile, ontstaan als men dipeptiden maakt uit een mengsel van Ala en Ile.

Als eerste peptide werd het gedeelte van caseïne gemaakt dat zich in het actieve centrum bevindt: Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile. Voor de synthese van dit peptide ging men als volgt te werk:

- 1 Men laat een oplossing van Ile reageren met een bepaald slecht oplosbaar polymeer. Daarbij reageren de carbonzuurgroepen van Ile met de hydroxylgroepen van het polymeer. Er ontstaat een vaste stof die schematisch kan worden aangeduid als Ile-Polymeer.
- 2 In een ander reactievat laat men de aminogroep van Ala reageren met een andere stof, waardoor de aminogroep niet meer beschikbaar is voor reacties met een ander aminozuur. Dit wordt aangegeven als X-Ala. Het is mogelijk om X te verwijderen, zodat de oorspronkelijke aminogroep weer ontstaat.
- 3 Het vaste Ile-Polymeer laat men reageren met een oplossing met een overmaat X-Ala. Daarbij ontstaat X-Ala-Ile-Polymeer.
- 4 Deze stof ondergaat een aantal bewerkingen, zodat X-Met-Ala-Ile-Polymeer ontstaat.
- 5 Als deze stappen worden herhaald met de opeenvolgende aminozuren, kunnen de gewenste polypeptiden worden gesynthetiseerd.

Het groeiende polypeptide blijft tijdens deze bewerkingen gebonden aan het polymeer.

- 4p **21** Geef een globale beschrijving van de handelingen die men moet verrichten in stap 4 om uit het ontstane mengsel uit stap 3 het gevormde X-Ala-Ile-Polymeer om te zetten tot X-Met-Ala-Ile-Polymeer.

Het gebruikte polymeer bevat hydroxylgroepen, waardoor de carbonzuurgroepen van de aminozuren met het polymeer kunnen reageren.

- 2p **22** Geef met behulp van structuurformules de vergelijking van de reactie van een oplossing van Ile met een polymeer dat hydroxylgroepen bevat. Noteer het polymeer hierbij als HO-Polymeer.

Aan het eind van de synthese moet het ontstane polypeptide worden losgemaakt van het polymeer. Hierbij treedt een hydrolyse op, waarbij het gewenste polypeptide vrijkomt.

- 2p **23** Leg uit waarom men liever geen polymeer gebruikt met aminogroepen in plaats van hydroxylgroepen.

Bij het onderzoek naar de hechting van caseïnemoleculen aan chymosine, werd gemeten hoe snel de verschillende polypeptiden werden gehydrolyseerd door chymosine. Voor dit onderzoek werd een buffer met pH = 4,7 gemaakt.

- 2p **24** Leg uit welke oplossingen kunnen worden gebruikt om een buffer met pH = 4,7 te maken. Gebruik een gegeven uit Binas-tabel 49.

Voor de snelheid  $s$  van de reactie van het enzym  $E$  met een substraat  $S$  geldt bij dit onderzoek de volgende vergelijking:

$$s = k \cdot [E] \cdot [S].$$

In tabel 1 is voor een aantal van de onderzochte polypeptiden de waarde van  $k$  vermeld. De metingen zijn uitgevoerd bij pH = 4,7.

**tabel 1**

exp.	substraat	$k$
1	Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	22
2	His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	31
3	Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	104
4	His-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro	990
5	Pro-His-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro	$2,0 \cdot 10^3$
6	His-Pro-His-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro	$2,7 \cdot 10^3$
7	His-Pro-His-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro-Lys	$2,5 \cdot 10^3$
8	His-Pro-His-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro-Lys-Lys	$2,2 \cdot 10^3$

De onderzoekers trokken uit het gehele onderzoek de conclusie dat sommige aminozuureenheden net buiten het actieve centrum een rol spelen bij de mate van hechting van het polypeptide in het actieve centrum van het enzym. De onderzoekers formuleerden de hypothese dat één van de mogelijke verklaringen voor een goede hechting van een substraat bij pH = 4,7 is, dat één of meerdere van de aanwezige zijgroepen van de aminozuurresten Lys en His een  $H^+$  hebben opgenomen.

- 1p **25** Geef de structuurformule van de zijgroep van Lys bij pH = 4,7.

Uit de tabel kan tevens worden afgeleid, dat een andere aminozuureenheid dan Lys en His eveneens een positieve invloed heeft op de reactiesnelheid.

- 3p **26** Leg met behulp van de gegevens in tabel 1 uit welke andere aminozuureenheid blijkbaar een positieve invloed heeft op de reactiesnelheid. Gebruik in je antwoord de nummers van minstens vier proeven.