

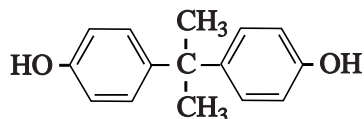
Grensvlakpolymerisatie

De kunststof lexaan wordt toegepast als coating van CD's en bijvoorbeeld als materiaal voor het venster in skibrillen. Lexaan is een zogeheten polycarbonaat. Lexaan wordt gemaakt uit twee monomeren. Eén van de monomeren van lexaan is het gas fosgeen (COCl_2). Fosgeen is een zeer giftig zenuwgas en wordt daarom niet in grote hoeveelheden opgeslagen voor gebruik, maar ter plekke gemaakt uit chloor en koolstofmonoöxide. In de uitwerkbijlage die bij deze opgave hoort, is een vereenvoudigd en onvolledig blokschema voor de productie van lexaan weergegeven. In reactor 1 (R1) laat men een overmaat koolstofmonoöxide reageren met chloor. Het chloor reageert hierbij volledig.

- 2p 1 Leg aan de hand van het blokschema op de uitwerkbijlage uit of de vorming van fosgeen uit koolstofmonoöxide en chloor exotherm of endotherm is.

Het gevormde fosgeen wordt vervolgens gescheiden van de overmaat koolstofmonoöxide in scheidingsruimte S1. Fosgeen wordt van onder in reactor R2 geleid. R2 bevat twee vloeistoffen die niet met elkaar mengen. De bovenste laag is natronloog. De onderste laag bevat dichloormethaan (CH_2Cl_2).

Behalve fosgeen wordt als grondstof voor lexaan bisfenol-A gebruikt, waarvan de structuurformule hieronder is weergegeven.

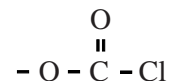


Bisfenol-A wordt boven in R2 gebracht. Bisfenol-A reageert in de molverhouding 1 : 2 volgens een zuurbase reactie met het aanwezige natronloog tot bisfenolaationen. Bisfenol-A reageert hierbij op vergelijkbare wijze als benzenol.

- 3p 2 Geef de vergelijking van de reactie tussen bisfenol-A en natronloog. Gebruik structuurformules voor de organische deeltjes.

In de onderste laag is tetrabutylammoniumchloride aanwezig, een stof die schematisch kan worden weergegeven met de formule $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$.

De polymerisatie verloopt als volgt: aan het grensvlak tussen beide lagen bindt elk bisfenolaation twee Bu_4N^+ ionen. Het zo ontstane deeltje is goed oplosbaar in dichloormethaan. In de dichloormethaanlaag reageert dit deeltje met twee moleculen fosgeen. Hierbij ontstaan chloride-ionen en een molecuul met aan beide uiteinden een groep, zoals hiernaast is weergegeven.



De twee Bu_4N^+ ionen komen hierbij weer vrij.

Het deeltje dat ontstaat als een bisfenolaation met twee moleculen fosgeen heeft gereageerd, kan aan beide uiteinden met bisfenolaationen reageren. In deze reactie ontstaan ook chloride-ionen. Het molecuul dat hierbij ontstaat, reageert weer aan weerszijden met fosgeen. Dit patroon herhaalt zich vele malen en zo ontstaat uiteindelijk het polymeer.

- 3p 3 Geef van lexaan een gedeelte uit het midden van een polymeermolecuul in structuurformule weer. Dit gedeelte dient te bestaan uit twee monomeereenheden fosgeen en twee monomeereenheden bisfenol-A.

Voor bepaalde toepassingen wordt een variant van het polymeer lexaan geproduceerd. Als aan R2 een bepaald percentage 1,3,5-benzeentriol wordt toegevoegd, ontstaat een netwerkpolymeer.

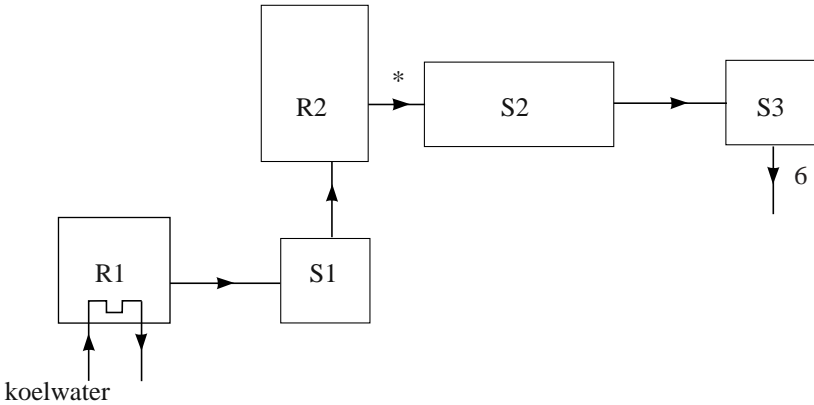
- 2p 4 Leg uit dat een netwerkpolymeer zal ontstaan als 1,3,5-benzeentriol in R2 wordt toegevoegd.

In scheidingsruimte S2 wordt het mengsel afkomstig van R2 gewassen met water. Hierbij worden het overgebleven bisfenol-A, natronloog en tetrabutylammoniumchloride afgescheiden van het lexaan en dichloormethaan. In S3 wordt lexaan ten slotte gescheiden van dichloormethaan. De overige stoffen afkomstig uit S2 worden opgeslagen.

- 4p 5 Maak het blokschema op de uitwerkbijlage compleet.
- Noteer ontbrekende pijlen en ontbrekende stoffen bij de pijlen. Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen. Hergebruik van de uit S2 afkomstige overige stoffen hoeft niet te worden aangegeven.
 - Bij de stofstroom aangeduid met een * hoef je niets in te vullen.
 - Geef de stofstromen in het schema weer met de volgende cijfers:
- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| 1 bisfenol-A / bisfenolaat | 6 lexaan |
| 2 chloor | 7 natronloog |
| 3 dichloormethaan | 8 tetrabutylammoniumchloride |
| 4 fosgeen | 9 water |
| 5 koolstofmonoöxide | 10 opgelost NaCl |
- Cijfers voor de verschillende stofstromen kunnen meerdere malen voorkomen.

uitwerkbijlage

5



Chloordioxide

Rond 1944 had het drinkwater nabij de Niagara watervallen in de staat New York na de gebruikelijke behandeling met chloor een ziekenhuisachtige bijmaak. Onderzoek naar de oorzaak van de bijmaak leverde op dat in het gezuiverde water een zeer geringe hoeveelheid 2-chloorbenzenol aanwezig was.

- 2p 6 Beschrijf hoe je door middel van chromatografie kunt aantonen dat 2-chloorbenzenol in gezuiverd water voorkomt. Geef ook aan waaruit blijkt dat in het onderzochte water inderdaad 2-chloorbenzenol voorkomt.

Onder andere door dit probleem wordt sinds 1944 chloordioxide (ClO_2) gebruikt. Chloordioxide heeft goede desinfecterende eigenschappen: allerlei bacteriën en virussen worden snel en volledig onschadelijk gemaakt. Ook ontstaan bij gebruik van ClO_2 minder ongewenste chloorbevattende organische verbindingen, zoals 2-chloorbenzenol.

Het 2-chloorbenzenol was gevormd uit benzenol afkomstig van industrieel afvalwater. Als benzenol in zuur milieu met chloordioxide reageert, wordt het in een halfreactie omgezet tot buteendizuur en ethaandizuur. De chloordioxidemoleculen worden daarbij in een halfreactie omgezet tot chloride-ionen en water.

- 4p 7 Geef de vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van benzenol tot buteendizuur en ethaandizuur. Behalve de formules van de genoemde stoffen komen in de vergelijking ook H^+ en H_2O voor. Gebruik voor de koolstofverbindingen structuurformules. Je hoeft geen rekening te houden met stereo-isomerie.
- 3p 8 Geef de vergelijking van de halfreactie van chloordioxide en leid de vergelijking af van de totale reactie tussen benzenol en chloordioxide in zuur milieu. In de vergelijking van de halfreactie van chloordioxide komen behalve ClO_2 en Cl^- ook H^+ en H_2O voor.

Omdat chloordioxide een instabiele stof is, wordt het in waterzuiveringsinstallaties in zogenoemde generatoren gemaakt. In een bepaald type chloordioxide-generator wordt het chloordioxide geproduceerd door twee commercieel verkrijgbare oplossingen samen te voegen: een oplossing van 7,5 massa% natriumchloriet (NaClO_2) en zoutzuur. Bij het mengen van de NaClO_2 oplossing en zoutzuur treedt de volgende reactie op:



De omzettingsgraad van het opgeloste chloriet is 95%.
 Het in de generator ontstane ClO_2 wordt gescheiden van het reactiemengsel. Vervolgens wordt het opgelost in water, waarna het wordt verdund met water tot een gehalte van 2,4 g ClO_2 per L. Om veiligheidsredenen is een maximale voorraad van 200 L toegestaan.

- 5p 9 Bereken hoeveel liter van de 7,5 massa% NaClO_2 oplossing nodig is om een voorraadvat van 200 L te vullen met de ClO_2 oplossing. De dichtheid van de NaClO_2 oplossing is $1,06 \text{ kg L}^{-1}$.

Het ClO_2 gehalte in het voorraadvat wordt regelmatig gecontroleerd. Dat gebeurt door middel van een jodometrische titratie.

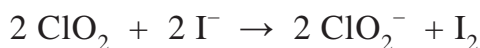
Voor deze titratie is een buffer van $\text{pH} = 7,00$ nodig. Deze buffer wordt gemaakt door oplossingen van natronloog en natriumdiwaterstoffosfaat samen te voegen. In de buffer zijn zowel deeltjes monowaterstoffosfaat als diwaterstoffosfaat aanwezig.

- 3p 10 Bereken de molverhouding waarin de deeltjes monowaterstoffosfaat en diwaterstoffosfaat in de buffer met een pH van 7,00 voorkomen. Geef de uitkomst van je berekening weer als:
 monowaterstoffosfaat : diwaterstoffosfaat = ... : ...

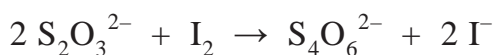
Hieronder staat een beschrijving van een dergelijke controle.

Neem 25,0 mL ClO_2 oplossing en voeg een buffer toe met $\text{pH} = 7,00$. Voeg hieraan een grote overmaat KI oplossing toe. Titreer met een oplossing van natriumthiosulfaat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Er vormt zich eerst jood volgens onderstaande reactievergelijking:



Tijdens de titratie treedt de volgende reactie op:



Vlak voor het bereiken van het eindpunt wordt een kleine hoeveelheid zetmeel-oplossing toegevoegd.

Het eindpunt bij de bepaling van het gehalte ClO_2 van een monster vloeistof uit een voorraadvat werd bereikt nadat 17,1 mL 0,050 M natriumthiosulfaat was toegevoegd.

- 1p 11 Geef aan welke kleurverandering zichtbaar is bij het eindpunt van deze bepaling.
- 2p 12 Bereken het gehalte ClO_2 in het voorraadvat in g L^{-1} .

Vermiljoen

Tot aan de 19e eeuw werd het rode pigment vermiljoen veel gebruikt in kunstschildersverven. Vermiljoen bestaat uit kwik(II)sulfide (HgS) en wordt in de natuur gevonden als het mineraal cinnaber. Rode partijen op schilderijen, waarvoor vermiljoen is gebruikt, kunnen onder invloed van licht langzaam verkleuren: er ontstaan zwarte en witte plekken. Dit degradatieproces is onomkeerbaar. Scheikundige Katrien Keune onderzocht de rode partijen in Rubens' schilderij 'Portret van een jonge vrouw' (dat waarschijnlijk uit 1606 dateert). In dit schilderij zijn de rode partijen verkleurd. Volgens Keune zorgt een kleine hoeveelheid chloride voor de verkleuringen. Door minuscule verfmonsters uit het schilderij te onderzoeken, kwam ze tot de conclusie dat de volgende drie stappen een rol spelen in het degradatieproces:

- 1 Kwik(II)sulfide reageert met aanwezige chloride-ionen tot kwik, sulfide-ionen en chlooratomen. De chlooratomen reageren vervolgens verder met de sulfide-ionen tot zwavel en chloride-ionen;
- 2 Kwik(II)sulfide reageert met chloride tot corderoit ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$);
- 3 Corderoit ontleedt tot kwik, zwavel en kwik(I)chloride (Hg_2Cl_2), dat op zijn beurt ontleedt tot kwik en kwik(II)chloride.

De omzettingen genoemd bij stap 1 en 3 spelen zich af onder invloed van licht. De zwarte kleur ontstaat volgens Keune, doordat zeer kleine bolletjes kwik zich hechten aan nog aanwezig kwik(II)sulfide. De witte kleur wordt veroorzaakt door de kwikchloriden.

- 3p **13** Geef de bij stap 1 beschreven reacties in twee vergelijkingen weer.
- 2p **14** Leg onder andere aan de hand van deze reactievergelijkingen uit of de conclusie mag worden getrokken, dat chloride-ionen als katalysator fungeren in deze omzetting.

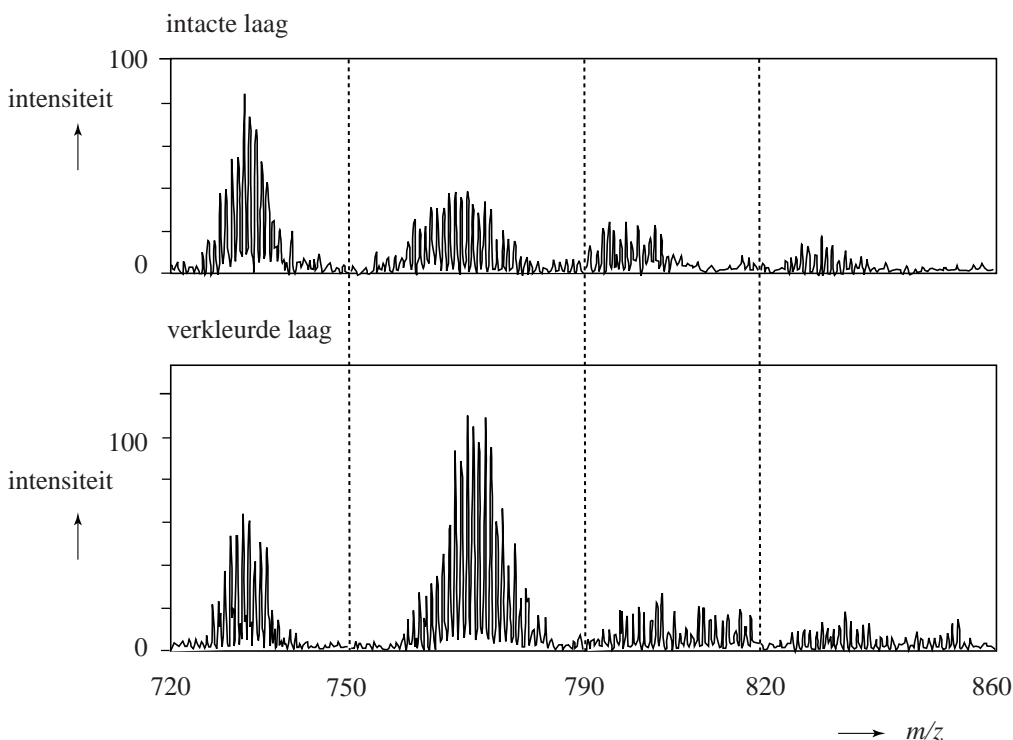
In stap 2 ontstaat, behalve corderoit, één andere soort deeltjes.

- 3p **15** Geef de vergelijking voor deze reactie.
- 2p **16** Geef de bij stap 3 beschreven reacties in twee vergelijkingen weer.

Het ontstaan van corderoit heeft Keune afgeleid uit massaspectra. In figuur 1 zijn twee massaspectra afgebeeld die bij dit onderzoek zijn verkregen. Het ene spectrum is verkregen uit een monster van een verflaag waarin het vermiljoen niet was aangetast (de intacte laag). Het andere spectrum was van een monster van een verflaag waarin het vermiljoen was aangetast (de verkleurde laag).

In de gebruikte massaspectrometer worden uitsluitend negatieve ionen gedetecteerd. De meeste van die negatieve ionen zijn ontstaan door binding van één chloride-ion aan een neutraal deeltje.

figuur 1



De pieken horen bij negatieve ionen die elk bestaan uit kwik-, zwavel- en chloordeeltjes. Opvallend aan de spectra zijn de groepen ('bundels') van pieken rondom bepaalde m/z -waarden. Elke afzonderlijke piekenbundel moet worden toegeschreven aan een ion met één bepaalde formule. Zo moeten alle pieken bij de m/z -waarden tussen 720 en 750 worden toegeschreven aan samengestelde ionen met formule $\text{Hg}_3\text{S}_3\text{Cl}^-$.

- 2p 17 Geef de isotopsamenstelling van $\text{Hg}_3\text{S}_3\text{Cl}^-$ die een piek oplevert bij $m/z = 720$. Ga ervan uit dat de volgende isotopen van chloor, zwavel en kwik in de natuur voorkomen:
- chloor: ^{35}Cl , ^{37}Cl ;
 zwavel: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S ;
 kwik: ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg , ^{204}Hg .

Uit vergelijking van het spectrum van de verkleurde laag met het spectrum van de intacte laag heeft Keune afgeleid dat in de verkleurde laag meer corderoit ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) voorkomt dan in de intacte laag.

- 3p 18 Leg uit dat met behulp van figuur 1 en een ander gegeven uit de voorgaande tekst deze conclusie kan worden getrokken.

Uit het onderzoek blijkt dat chloride een belangrijke rol speelt bij het verkleuringsproces. Uit eerder onderzoek was gebleken, dat een chloridegehalte van 0,05 massaprocent voldoende is om het verkleuringsproces op gang te brengen. Een dergelijk laag massapercentage kan de relatief grote hoeveelheden kwikchloride die in de verkleurde delen van het schilderij worden aangetroffen, niet verklaren. Keune vermoedt dat chloride uit de grondverf van het schilderij betrokken is bij het verkleuringsproces.

Een niet aangetast verfmonster van 100,0 μg verf bevat 0,050 massaprocent Cl^- . Het chloride is aanwezig in de vorm van terlinguaiet (Hg_2OCl).

- 3p **19** Bereken hoeveel μg Cl^- en hoeveel μg HgS dit verfmonster bevat. Neem aan dat het verfmonster uitsluitend bestaat uit HgS en Hg_2OCl .
- 3p **20** Bereken hoeveel procent van het HgS in het verfmonster maximaal kan worden omgezet tot HgCl_2 met behulp van de hoeveelheid Cl^- die in het verfmonster aanwezig is.

Afbraak van vetzuren

Vetten zijn triglyceriden. Vetten uit voeding worden in het lichaam afgebroken. Dit gebeurt in twee stappen. Eerst vindt de hydrolyse van vetten tot onder andere vetzuren plaats. Zo wordt glyceryltripalmitaat bij volledige hydrolyse omgezet tot onder andere palmitinezuur ($C_{15}H_{31}COOH$).

- 3p 21 Geef de reactievergelijking van de volledige hydrolyse van glyceryltripalmitaat.
- Noteer de koolwaterstofstaart van het palmitinezuur en palmitaat als $C_{15}H_{31}$.
 - Gebruik structuurformules voor de organische stoffen en maak gebruik van Binas-tabellen 67B1 en 67B2.

Na deze hydrolyse worden de vetzuren verder afgebroken. Vetten vormen een belangrijke energiebron voor het lichaam. Tijdens de afbraak in het lichaam komt veel energie vrij. Een gram vet levert bij afbraak beduidend meer energie dan een gram koolhydraat of eiwit. De grootste hoeveelheid energie komt hierbij vrij door de afbraak van de vetzuren.

Het mechanisme van de afbraak van vetzuren is lange tijd onduidelijk gebleven. De reden was dat de reactieproducten van tussenstappen snel worden afgebroken en daarom niet konden worden aangetoond. De wetenschapper Franz Knoop bedacht hiervoor in 1904 een oplossing. Knoop mengde carbonzuren met het voer van honden. Dit waren carbonzuren die van tevoren dusdanig waren bewerkt dat aan het koolstofatoom dat het verst verwijderd was van de carbonzuurgroep, een benzeenring was gekoppeld. De benzeenring zorgde ervoor dat het carbonzuurmolecuul niet volledig kon worden afgebroken. Er bleef steeds een gedeelte (met een benzeenring) over.

Hij voerde de proef uit met carbonzuren waarvan de moleculen verschillende ketenlengtes hadden. Hij verzamelde de urine van de honden gedurende 24 uur en analyseerde deze.

Hij vond de volgende resultaten:

Experiment nummer	Aan de honden toegediend	Uitgescheiden via de urine
1	C_6H_5COOH	C_6H_5COOH
2	$C_6H_5CH_2COOH$	$C_6H_5CH_2COOH$
3	$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	C_6H_5COOH
4	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$	$C_6H_5CH_2COOH$
5	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$	C_6H_5COOH

Knoop stelde op basis van dit experiment de hypothese op dat de afbraak van vetzuren gefaseerd plaatsvindt: de koolstofketens van de vetzuurmoleculen worden telkens twee koolstofatomen of een veelvoud daarvan korter.

- 2p **22** Leg uit dat de hypothese, dat de koolstofketens van de vetzuurmoleculen telkens twee koolstofatomen of een veelvoud daarvan korter worden, aansluit bij de resultaten van het bovenbeschreven experiment.

Knoop had hiermee een belangrijke stap in de ontrafeling van het afbraakmechanisme gezet. Later werd het afbraakmechanisme van vetzuren volledig opgehelderd. Daarbij bleek dat de stof co-enzym A een belangrijke rol in dit mechanisme speelt. In de structuurformule van co-enzym A is $-S-H$ de reactieve groep. In het vervolg van de opgave wordt co-enzym A daarom als $CoA-SH$ weergegeven. In figuur 1 is het afbraakmechanisme schematisch weergegeven. In figuur 1 wordt een aantal stoffen met hun afkortingen aangeduid. Aan het begin van het afbraakmechanisme reageert een molecuul van het vetzuur met een molecuul co-enzym A tot een molecuul acyl-CoA. Vervolgens wordt in vier stappen de koolstofketen twee koolstofatomen korter gemaakt. Eén van de eindproducten van deze vier stappen is een nieuw molecuul acyl-CoA met een koolstofketen die twee koolstofatomen minder bevat dan de koolstofketen van het oorspronkelijke acyl-CoA. Dit nieuwe molecuul acyl-CoA ondergaat dezelfde vier stappen. Deze reeks van vier stappen wordt steeds herhaald, totdat in de laatste stap twee moleculen acetyl-CoA ontstaan.

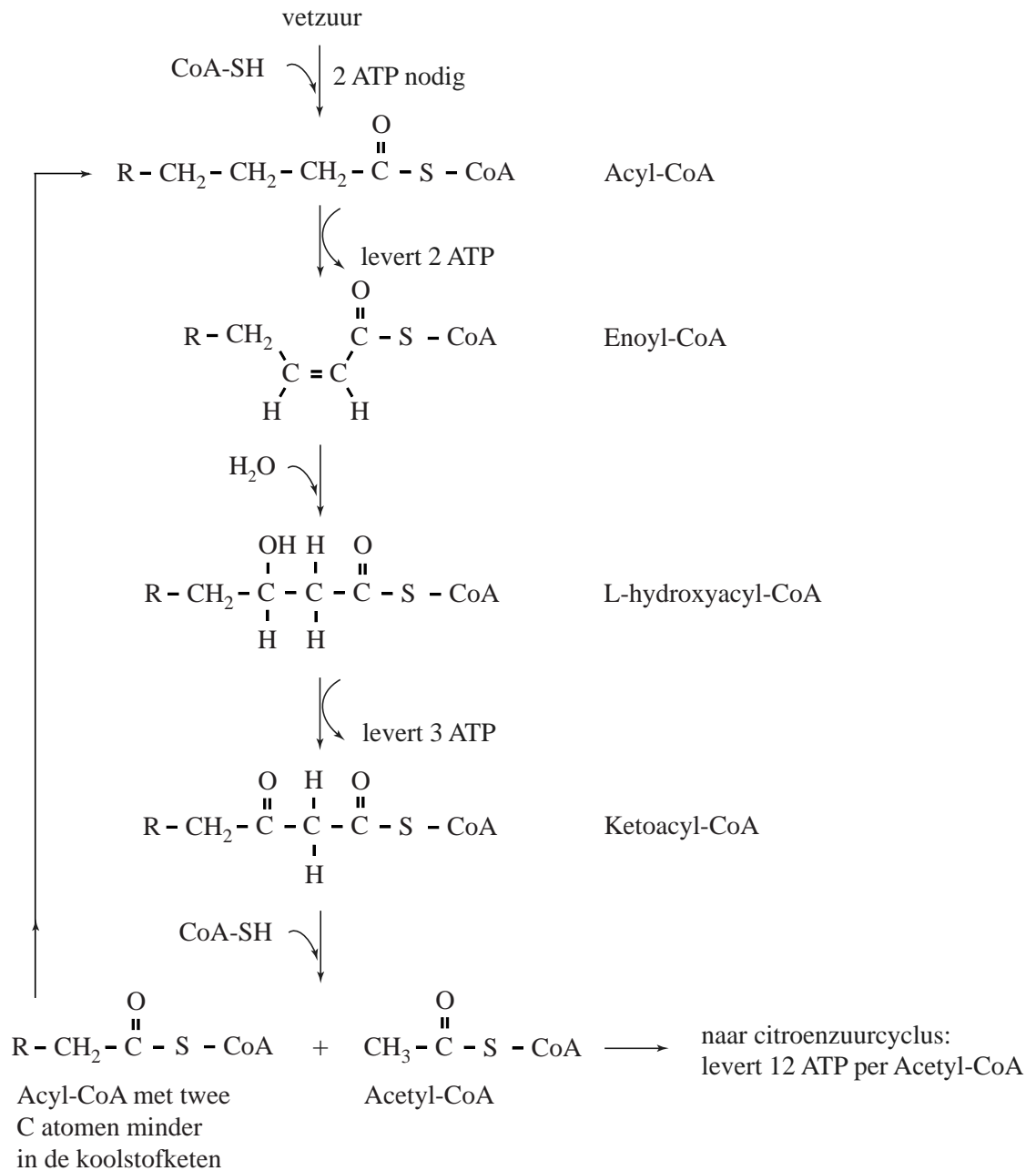
Van de stof enoyl-CoA is een stereo-isomeer mogelijk. In het afbraakmechanisme blijkt alleen de getekende stereo-isomeer van enoyl-CoA te ontstaan.

- 1p **23** Teken de structuurformule van de andere stereo-isomeer van enoyl-CoA. Gebruik hiervoor een vergelijkbare schematische weergave als in figuur 1, met R en $S-CoA$.

De vorming van hydroxyacyl-CoA uit enoyl-CoA is een additiereactie. In principe kunnen vier additieproducten ontstaan. In dit afbraakmechanisme ontstaat er maar één.

- 2p **24** Leg uit dat in principe vier producten in deze additiereactie mogelijk zijn.
- 1p **25** Geef een verklaring voor het feit dat in dit afbraakmechanisme bij de vorming van hydroxyacyl-CoA uit enoyl-CoA slechts één additieproduct ontstaat.

figuur 1



De omzetting van L-hydroxyacyl-CoA tot ketoacyl-CoA is een redoxreactie.

- 2p 26 Leg aan de hand van de gegeven structuurformules van L-hydroxyacyl-CoA en ketoacyl-CoA uit of bij deze omzetting L-hydroxyacyl-CoA als oxidator of als reductor reageert.

In de biochemie wordt de hoeveelheid energie die bij een omzetting is betrokken vaak uitgedrukt in zogenoemde ATP-eenheden. Dit is de hoeveelheid energie die nodig is voor de omzetting van een eenheid ADP (adenosinedifosfaat) tot een eenheid ATP (adenosinetrifosfaat), dan wel de energie die ontstaat als ATP wordt omgezet tot ADP.

Voor de eerste stap in het afbraakmechanisme van een vet, de vorming van acyl-CoA, worden per vetzuurmolecuul twee eenheden ATP aan energie opgenomen. Vervolgens wordt acyl-CoA volgens figuur 1 in een aantal stappen volledig omgezet tot acetyl-CoA.

Als bij een stap in figuur 1 niet is aangegeven of deze ATP levert of kost, dan mag worden aangenomen dat geen energie nodig is of vrijkomt in de vorm van ATP.

Alle gevormde acetyl-CoA wordt tenslotte via de zogenoemde citroenzuurcyclus in het lichaam verder afgebroken, waarbij per eenheid acetyl-CoA twaalf ATP-eenheden ontstaan.

- 4p 27 Bereken hoeveel ATP-eenheden worden gevormd als 1 molecuul palmitinezuur ($C_{15}H_{31}COOH$) volledig wordt afgebroken volgens de stappen in figuur 1.