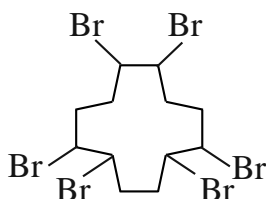


## Vlamvertragers in zeezoogdieren

1,2,5,6,9,10-hexabroomcyclododecaan, verder in de opgave HBCD genoemd, is een veelgebruikte vlamvertrager. Als aan producten HBCD is toegevoegd, wordt voorkomen dat producten snel vlam vatten en wordt de verspreiding van vuur vertraagd. Van HBCD bestaan veel verschillende stereo-isomeren. Een mengsel van drie van deze stereo-isomeren, alfa-, beta- en gamma-HBCD genoemd, wordt toegepast als vlamvertrager. In figuur 1 is de structuurformule van HBCD schematisch weergegeven.

figuur 1



Bij de synthese van HBCD vindt een reactie plaats tussen een onverzadigde cyclische koolwaterstofverbinding X en broom in de molverhouding 1:3.

- 2p 6 Geef de schematische structuurformule van verbinding X. Gebruik een vergelijkbare weergave als in figuur 1.

Als HBCD in oppervlaktewater terecht komt, wordt de stof opgenomen door organismen zoals vissen en door visetende zoogdieren. Omdat HBCD sterk hydrofoob is, hoopt de stof zich op in het vetweefsel van deze dieren. Al bij een geringe vervuiling van het water met HBCD ontstaat zo een veel hogere concentratie HBCD in de vetweefsels van zeezoogdieren. Recent is aangetoond dat het HBCD een schadelijk effect heeft op het immuunsysteem en de voortplanting van zeezoogdieren.

De HBCD-samenstelling, die door de industrie gebruikt wordt, bestaat voor ongeveer 12 massa% uit alfa-HBCD, voor 8 massa% uit bèta-HBCD en voor 78 massa% uit gamma-HBCD. Deze samenstelling vindt men ook terug in het oppervlaktewater.

Zeer verrassend blijkt dat de HBCD-samenstelling in het vetweefsel van zeezoogdieren voor ongeveer 90 massa% uit alfa-HBCD bestaat en voor de rest uit bèta-HBCD en gamma-HBCD.

Voor het relatief veel grotere aandeel van alfa-HBCD in zeezoogdieren in vergelijking met het aandeel alfa-HBCD in het oppervlaktewater kunnen verschillende hypothesen worden opgesteld. Hieronder staan twee van deze hypothesen.

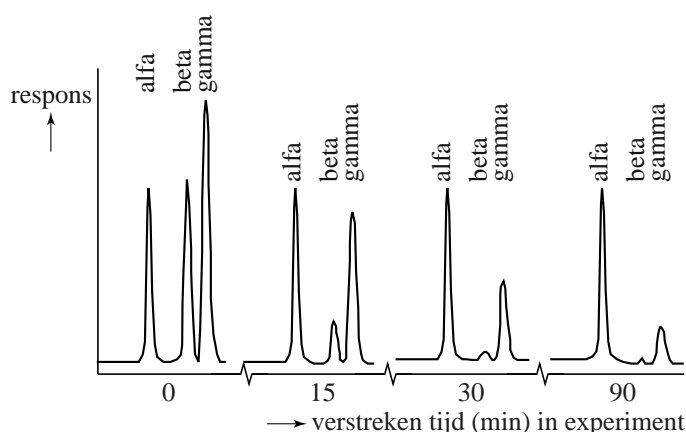
- 1 Het gamma-HBCD wordt in de lever van de zeezoogdieren via een isomerisatiereactie omgezet in alfa-HBCD.
- 2 Alfa-HBCD kan niet door de lever van de zeezoogdieren worden afgebroken en gamma-HBCD wel.

In een experiment werden geïsoleerde levercellen van proefdieren blootgesteld aan een oplossing van alfa-, bèta- en gamma-HBCD. Vervolgens werd op vier tijdstippen een monster genomen van het mengsel van de cellen en HBCD. Na het openbreken van de cellen werd met chromatografie bepaald wat de samenstelling van het mengsel van HBCD-isomeren is. Omdat de monsters vele stoffen bevatten, is door de onderzoekers voorafgaand aan het experiment een bepaling uitgevoerd met behulp van chromatografie. Uit de resultaten hiervan konden zij afleiden welke piek in de chromatogrammen van de monsters overeenkomt met alfa-, bèta- of gamma-HBCD.

- 2p 7 Leg uit welk experiment met behulp van chromatografie de onderzoekers hebben uitgevoerd. Geef aan welk resultaat / welke resultaten ze hebben gebruikt om vast te stellen welke piek afkomstig is van alfa-, bèta- of gamma-HBCD in de chromatogrammen van de monsters.

In figuur 2 zijn de chromatogrammen van de vier monsters uit het experiment in één figuur weergegeven. Op de y-as staat de respons van de detector. Dit is hier een maat voor de hoeveelheid van de betreffende stof.

**figuur 2**



- 2p 8 Leg voor beide hypothesen uit of de hypothese in overeenstemming is met de resultaten van deze experimenten.

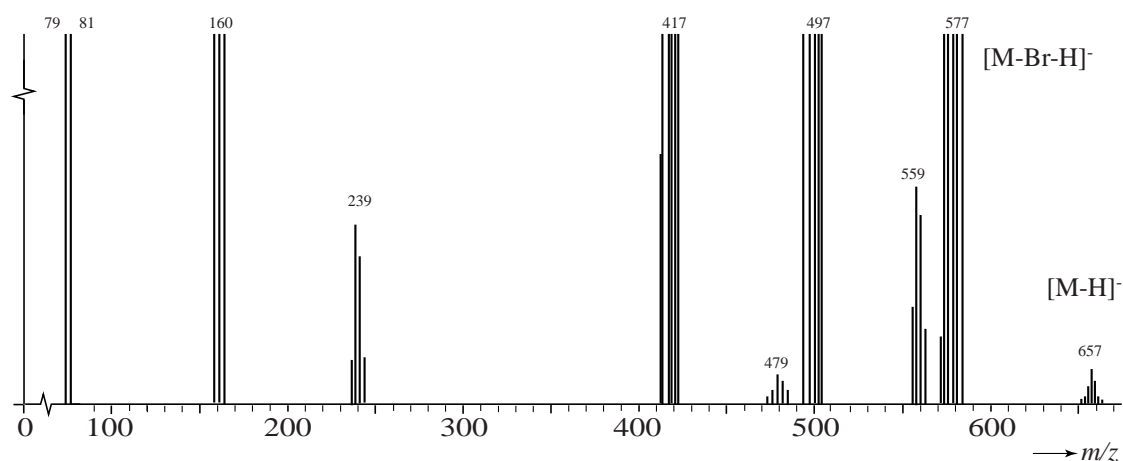
Na afloop van het experiment is uit de levercellen een stof M geïsoleerd. Stof M is door de levercellen gevormd uit HBCD. Het massaspectrum van de stof M is in figuur 3 weergegeven. Met de gebruikte techniek worden uitsluitend negatieve fragmentionen gevormd.

Boven een aantal pieken staat genoteerd aan welk fragmention de piek wordt toegeschreven. Hierbij staat bijvoorbeeld  $[M-H]^-$  voor het negatief geladen fragmention waarbij aan het molecuul van de geïsoleerde stof M één H atoom ontbreekt.

Om kleine pieken zichtbaar te maken, is het spectrum sterk uitgegroot. Hierdoor ontbreekt de schaalverdeling op de y-as en zijn er geen verschillen in hoogte te zien bij de hogere pieken.

Waar bundels van pieken voorkomen is de  $m/z$ -waarde van de middelste piek aangegeven.

figuur 3



Rond  $m/z = 160$  worden drie pieken waargenomen. Deze pieken verschillen in hoogte. De pieken zijn afkomstig van ionen  $Br_2^-$ .

- 3p 9 Leg uit dat rond  $m/z = 160$  drie pieken aanwezig zijn, afkomstig van ionen  $Br_2^-$  en leg uit welke van de drie pieken de hoogste is. Gebruik Binas-tabel 25.

Op basis van het bovenstaande massaspectrum en de massa van een molecuul HBCD ( $C_{12}H_{18}Br_6$ ) is na te gaan wat de molecuulformule is van de stof M. Van dit reactieproduct is ook bepaald dat de ringstructuur van HBCD behouden is en dat deze stof iets beter oplost in water dan HBCD.

- 3p 10 Leg uit mede met behulp van figuur 3 wat de molecuulformule is van de stof waarin HBCD is omgezet.
- 2p 11 Geef aan welke karakteristieke groep mogelijk gevormd is in stof M. Licht je antwoord toe.