

## PKU

Het aminozuur fenylalanine wordt in het lichaam onder invloed van het enzym PAH (phenylalaninehydroxylase) omgezet tot het aminozuur tyrosine. Het begin van een molecuul PAH kan als volgt worden weergegeven:

Met - Ser - Thr ~.

De aminozuureenheid met nummer 1 heeft het NH<sub>2</sub> uiteinde van het molecuul.

- 3p 1 Geef het bovenbedoelde fragment van PAH in structuurformule weer.

Eén van de afwijkingen waarop pasgeboren baby's worden onderzocht, is PKU (**PhenylKetonUrie**). Bij mensen met PKU vindt de omzetting van fenylalanine tot tyrosine niet plaats. Fenylalanine hoopt zich dan op in het bloed, waardoor hersenbeschadigingen kunnen ontstaan.

Eén van de genetische oorzaken van PKU is een zogenoemde puntmutatie: bij mensen met PKU is in het gen dat codeert voor het enzym PAH op plaats 1222 één basenpaar anders dan bij mensen die geen PKU hebben. Daardoor wordt een eiwit gevormd waarin op één plaats in het molecuul een aminozuureenheid anders is dan in een PAH molecuul. Dit eiwit, dat hierna 'verkeerd-PAH' wordt genoemd, is niet in staat om fenylalanine om te zetten tot tyrosine.

DNA is opgebouwd uit twee ketens (strengen): de matrijsstreng en de coderende streng. De matrijsstreng wordt bij de eiwitsynthese afgelezen, waarbij het messenger-RNA (mRNA) wordt gevormd. Hieronder is een gedeelte weergegeven van de coderende streng van het gen dat op het DNA de informatie voor PAH bevat, en van de coderende streng van het gen dat op het DNA de informatie voor 'verkeerd-PAH' bevat.

1215	1222
↓	↓
PAH: ... A A T A C C T C G G C C C T T ...	
'verkeerd-PAH': ... A A T A C C T T G G C C C T T ...	

De code voor het aminozuur met nummer 1 begint bij het basenpaar met nummer 1.

- 1p 2 Leg uit wat het nummer is van de aminozuureenheid die in 'verkeerd-PAH' anders is dan in PAH.
- 3p 3 Geef het 3-lettersymbool van de aminozuureenheid in PAH en geef het 3-lettersymbool van de aminozuureenheid die op dezelfde plaats in 'verkeerd-PAH' anders is. Geef een verklaring voor je antwoord.

Als PKU is vastgesteld, wordt een eiwitarm dieet voorgeschreven. Door het dieet wordt precies de hoeveelheid fenylalanine ingenomen die nodig is voor het functioneren van het lichaam, maar beslist niet meer. Bovendien moet dagelijks een fenylalanine-vrij voedingssupplement worden ingenomen. Dit voedingssupplement bevat, behalve een kleine hoeveelheid tyrosine, nog enkele andere aminozuren zoals leucine.

- 1p 4 Geef aan waarom leucine in het supplement aanwezig moet zijn.

Op de verpakking van veel voedingsmiddelen staat de tekst 'bevat een bron van fenylalanine'. Dit is om te voorkomen dat mensen met PKU via de voeding ongemerkt fenylalanine binnen krijgen. Aspartaam, een kunstmatige zoetstof, is zo'n stof die bij inname een ongewenste verhoging van het fenylalanine-gehalte in het bloed kan bewerkstelligen. Bij de omzetting van aspartaam in het lichaam wordt namelijk fenylalanine gevormd. Hierbij ontstaat uit één mol aspartaam één mol fenylalanine.

Voor gezonde mensen is de ADI waarde van aspartaam tamelijk hoog. Maar wanneer mensen met PKU deze stof gebruiken, kan dat leiden tot een onaanvaardbare stijging van de concentratie fenylalanine in het bloed.

- 4p 5 Ga door berekening na wat de toename van de hoeveelheid fenylalanine in het bloed is van iemand van 65 kg met 5,0 L bloed, die gedurende één dag de ADI aan aspartaam inneemt.
- Geef je antwoord in mg fenylalanine per dL bloed.
  - Neem aan dat alle fenylalanine zich tijdens die dag in het bloed ophoopt.
  - De molecuulmassa van aspartaam is 294,3 u.

## Nikkel

Sommige soorten nikkelhoudend erts bevatten pentlandiet. Pentlandiet wordt vaak weergegeven met de formule  $\text{Fe}_4\text{Ni}_5\text{S}_8$ . Bij de industriële bereiding van nikkel uit pentlandiet zet men eerst het pentlandiet met zuurstof uit de lucht om tot nikkel(II)oxide. Daarbij ontstaan tevens ijzer(III)oxide en zwaveldioxide.

- 3p **6** Geef de vergelijking van deze reactie.

Bij de bereiding van zeer zuiver nikkel speelt de stof nikkeltetracarbonyl,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , een belangrijke rol. Deze stof ontstaat als men nikkel laat reageren met koolstofmonoxide. Dit is een evenwichtsreactie:



Dit evenwicht ligt bij 330 K uiterst rechts en bij 500 K is het evenwicht vrijwel aflopend naar links. Op dit verschil in ligging van het evenwicht is de productie van zeer zuiver nikkel gebaseerd.

De waarde van de evenwichtsconstante van evenwicht 1 is afhankelijk van de temperatuur. Men kan de evenwichtsconstante bij 330 K aanduiden als  $K_{330}$  en bij 500 K als  $K_{500}$ .

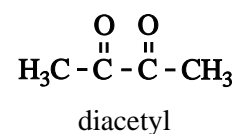
- 2p **7** Leg met behulp van de hierboven vermelde gegevens uit of de reactie naar rechts van bovengenoemd evenwicht exotherm is of endotherm.
- 3p **8** Geef de evenwichtsvoorwaarde voor evenwicht 1 en leg uit of  $K_{330}$  groter of kleiner is dan  $K_{500}$ .

Bij de omzetting van het ruwe nikkel(II)oxide tot nikkel laat men het nikkel(II)oxide eerst reageren met waterstof. Het voor deze reactie benodigde waterstof verkrijgt men door methaan (aardgas) met stoom te laten reageren. Bij deze reactie ontstaan waterstof, koolstofmonoxide en koolstofdioxide. De koolstofmonoxide wordt gebruikt voor de zuivering van het ruwe nikkel dat bij de reactie van het ruwe nikkel(II)oxide met waterstof ontstaat.

- 5p **9** Bereken hoeveel  $\text{m}^3$  methaan (298 K,  $p = p_0$ ) nodig is voor de productie van 1,0 ton nikkel. Ga daarbij uit van de volgende gegevens:
- koolstofmonoxide en koolstofdioxide ontstaan in de molverhouding 2 : 1;
  - nikkel(II)oxide en waterstof reageren in de molverhouding 1 : 1;
  - een ton is  $10^3$  kg.

## Slechte smaak

Eén van de angsten van bierbrouwers is dat hun product een slechte smaak heeft. Een slechte smaak kan worden veroorzaakt door diacetyl (zie de structuurformule hiernaast). Diacetyl geeft bier een botersmaak.



Tijdens het brouwen van bier wordt in gistcellen glucose in een aantal stappen enzymatisch omgezet. Daarbij wordt onder andere pyrodruivenzuur gevormd, een stof met de molecuulformule  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ . Een groot deel van het pyrodruivenzuur wordt door de gistcellen omgezet tot ethanol. De gistcellen zullen echter uit pyrodruivenzuur ook de stof  $\alpha$ -acetomelkzuur vormen. Bij de vorming van  $\alpha$ -acetomelkzuur uit pyrodruivenzuur ontstaat één andere stof.  $\alpha$ -Acetomelkzuur heeft de molecuulformule  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ .

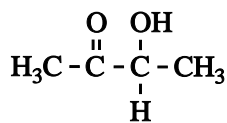
- 4p **10** Geef de reactievergelijking voor het ontstaan van  $\alpha$ -acetomelkzuur uit pyrodruivenzuur. Noteer daarin pyrodruivenzuur en  $\alpha$ -acetomelkzuur in structuurformule; gebruik daarbij de volgende gegevens:
- de systematische naam van pyrodruivenzuur is: 2-oxo-propaanzuur;
  - de systematische naam van  $\alpha$ -acetomelkzuur is: 2-hydroxy-2-methyl-3-oxo-butaanzuur;
  - het voorvoegsel 'oxo' geeft aan dat in het molecuul de groep  $\text{C} = \text{O}$  aanwezig is (zie Binas-tabel 66D).

Een deel van het ontstane  $\alpha$ -acetomelkzuur wordt buiten de gistcel omgezet tot diacetyl. Wanneer de concentratie diacetyl in het bier boven  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$  komt (de zogenoemde smaakdrempel), is de botersmaak waar te nemen.

- 2p **11** Bereken hoeveel mg glucose per liter bier minstens is omgezet tot diacetyl wanneer de smaakdrempel van diacetyl is bereikt. Ga er hierbij vanuit dat diacetyl uitsluitend uit glucose is ontstaan en dat per mol glucose uiteindelijk één mol diacetyl ontstaat.

Het gevormde diacetyl kan door de gistcellen weer worden opgenomen en enzymatisch worden omgezet tot acetoïne. Acetoïne is minder nadelig voor de smaak van het bier dan diacetyl.

Acetoïne heeft de volgende structuurformule:



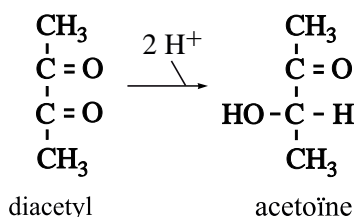
acetoïne

Koolstofverbindingen kunnen naar hun kenmerken worden ingedeeld in klassen. Acetoïne behoort tot een aantal verschillende klassen.

2p **12** Geef van elk van de volgende klassen aan of acetoïne tot die klasse behoort. Noteer je antwoord als volgt:

alcoholen	ja/nee
aromatische verbindingen	ja/nee
carbonsuren	ja/nee
ketonen	ja/nee

In een artikel dat onder andere over de vorming en omzetting van diacetyl gaat, wordt de omzetting van diacetyl tot acetoïne als volgt schematisch weergegeven:



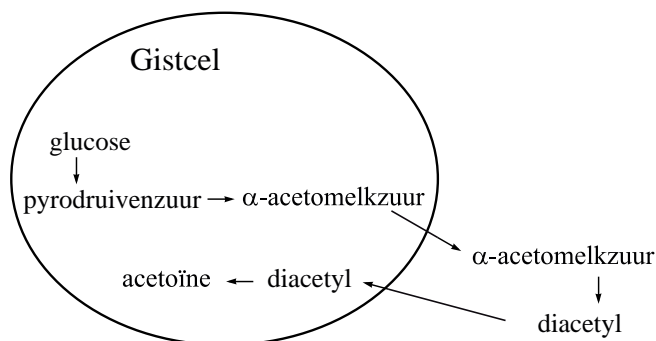
2p **13** Is de omzetting van diacetyl tot acetoïne een zuur-base reactie of een redoxreactie? Geef een verklaring voor je antwoord.

De hiervoor beschreven omzettingen van glucose tot diacetyl en acetoïne zijn hiernaast schematisch samengevat.

Voor de omzettingen in de gistcel zijn enzymen nodig. De omzetting buiten de gistcel is een langzame reactie waarbij enzymen geen rol spelen.

Bij de bierproductie is het dus van belang dat het gistingsproces voldoende tijd krijgt. Een te korte gistingsduur kan nadelig zijn voor de smaak. De gistingsduur kan niet worden verkort door de temperatuur te verhogen, want gistcellen gaan boven 30 °C dood.

Op internet staat een eenvoudige test beschreven, de zogenoemde diacetyl-test, waarmee kan worden nagegaan of het gistingsproces lang genoeg heeft geduurd.



## diacetyl-test

- neem twee monsters van het brouwsel en nummer deze 1 en 2
- plaats monster 1 gedurende 10 - 20 minuten in een waterbad van 60 - 70 °C
- bewaar monster 2 bij kamertemperatuur
- koel monster 1 af tot kamertemperatuur
- proef beide monsters
- noteer of een botersmaak is waar te nemen

In principe zijn er voor de uitkomst van de test vier combinaties, die in onderstaande tabel met de letters A, B, C en D zijn aangegeven. Een + in deze tabel betekent dat een botersmaak wordt waargenomen. Een – geeft aan dat geen botersmaak wordt waargenomen.

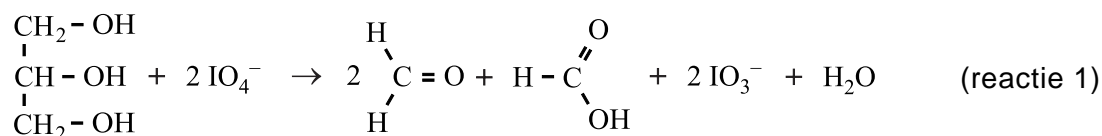
	A	B	C	D
monster 1 (verwarmd)	+	–	+	–
monster 2 (niet verwarmd)	+	–	–	+

Op de website wordt aan de combinatie die onder de letter D staat geen aandacht besteed. Het is namelijk zeer onwaarschijnlijk dat de test resultaat D oplevert. De andere drie combinaties kunnen wel optreden.

- 2p **14** Leg uit waarom het zeer onwaarschijnlijk is dat de test resultaat D oplevert. Maak gebruik van in deze opgave verstrekte gegevens met betrekking tot de reacties die in en buiten de gistcel plaatsvinden.
- 2p **15** Geef twee mogelijke oorzaken voor de afwezigheid van een botersmaak in monster 2 en leg uit waarom men in dat geval ook het verwarmde monster moet proeven om na te gaan of het gistingsproces lang genoeg heeft geduurd. Verwerk in je uitleg gegevens met betrekking tot de reacties die in en buiten de gistcel plaatsvinden.

## Glycerolbepaling

De hoeveelheid glycerol in een oplossing kan worden bepaald door gebruik te maken van de reactie van glycerol met perjodaat ( $\text{IO}_4^-$ ):



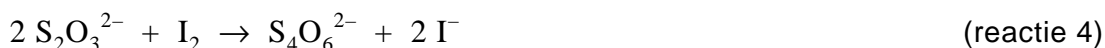
Bij zo'n bepaling voegt men een bekende hoeveelheid perjodaat in overmaat toe aan de glyceroloplossing. Vervolgens wordt de ontstane oplossing aangezuurd en voegt men overmaat jodide toe. Dan reageren zowel het overgebleven  $\text{IO}_4^-$  als het gevormde  $\text{IO}_3^-$  met  $\text{I}^-$  tot  $\text{I}_2$ :



en



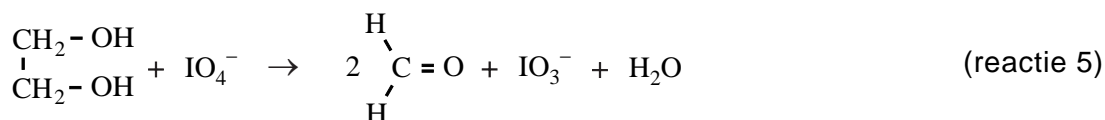
Tenslotte wordt het gevormde jood getitreerd met een oplossing van natriumthiosulfaat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Dan treedt de volgende reactie op:



Bij zo'n bepaling heeft men aan 10,00 mL van een glyceroloplossing 2,50 mmol perjodaat toegevoegd. Voor de titratie was 14,5 mL 1,07 M natriumthiosulfaat-oplossing nodig.

- 2p **16** Bereken met behulp van het titratieresultaat hoeveel mmol jood in de reacties 2 en 3 is gevormd.
- 4p **17** Bereken hoeveel mmol glycerol de 10,00 mL glyceroloplossing bevatte.

De bepaling kan ook worden uitgevoerd door na afloop van de reactie van glycerol met perjodaat te titreren met natronloog. Om te vermijden dat het overgebleven perjodaat bij deze titratie stoort, wordt dit voorafgaand aan de titratie omgezet. Dit gebeurt door reactie met glycol:



Door titratie van de dan ontstane oplossing met natronloog kan de hoeveelheid glycerol worden bepaald.

- 2p **18** Leg uit wat de molverhouding glycerol :  $\text{OH}^-$  is bij deze bepaling.

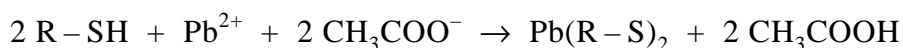
## Stinkdier

Wanneer stinkdieren worden belaagd, scheiden zij een vloeistof af met een zeer onaangename geur. De belagers slaan daardoor op de vlucht.

De samenstelling van stinkdiervloeistof is omstreeks 1895 voor het eerst onderzocht door T.B. Aldrich. De conclusie was dat stinkdiervloeistof één of meer zogenoemde thiolen bevat.

Een thiol is een organische verbinding met de karakteristieke groep –SH. Een thiol kan worden weergegeven met de formule R –SH; hierin stelt R een organische groep voor.

Aldrich maakte tijdens zijn onderzoek onder andere gebruik van het feit dat thiolen zwakke zuren zijn, en dat veel thiolen reageren met een oplossing van het zout lood(II)ethanoaat (lood(II)acetaat). Er ontstaat dan onder andere lood(II)mercaptide,  $Pb(R-S)_2$ , dat zich als een gele vaste stof uit de oplossing afscheidt. Deze reactie kan worden weergegeven met de volgende reactievergelijking:



Aldrich hield een filtreerpapiertje, dat was bevochtigd met een oplossing van lood(II)ethanoaat, boven de stinkdiervloeistof. Het filtreerpapiertje kreeg een gele kleur (a).

Daarna loste hij wat stinkdiervloeistof op in overmaat kaliloog en hield een nieuw filtreerpapiertje met lood(II)ethanoaat boven de ontstane oplossing. Er trad geen verandering op het papiertje op (b).

Toen hij vervolgens overmaat verdund zwavelzuur toevoegde aan de oplossing van kaliloog en stinkdiervloeistof, was de gele kleur op het filtreerpapiertje weer te zien (c).

- 5p **19** Geef een verklaring voor de waarnemingen die hierboven met (a), (b) en (c) zijn aangegeven. Verwerk daarin de vergelijkingen van de reacties die optreden wanneer stinkdiervloeistof wordt toegevoegd aan kaliloog en vervolgens verdund zwavelzuur wordt toegevoegd.

Aldrich scheidde de stinkdiervloeistof in een aantal fracties. Van deze fracties bepaalde hij de massapercentages C, H en S. Daartoe werden de thiolen omgezet tot mercaptiden.

Bij de bepaling van het massapercentage C in de fractie met kooktraject tussen 100 °C en 110 °C (fractie  $\alpha$ ) verkreeg hij de volgende resultaten:

- uit 0,1535 g vloeistof ontstond 0,3239 g mercaptide;
- bij volledige verbranding van 0,2453 g van het ontstane mercaptide ontstond 0,2277 g koolstofdioxide.

- 3p **20** Bereken het massapercentage C in fractie  $\alpha$ .



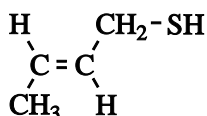
Uit zijn resultaten trok Aldrich de conclusie dat fractie  $\alpha$  grotendeels uit 1-butaanthiol bestaat. De structuurformule van 1-butaanthiol is:



1-Butaanthiol is echter niet de enige thiol met de formule  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ .

- 3p **21** Leg uit hoeveel thiolen er, behalve 1-butaanthiol, bestaan met formule  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ . Houd hierbij ook rekening met eventuele stereo-isomerie. Licht je antwoord toe met structuurformules.

Nader onderzoek heeft uitgewezen dat de meest voorkomende stof in stinkdiervloeistof de volgende structuurformule heeft:



Van deze stof bestaat een stereo-isomeer. Alleen de stereo-isomeer met de getekende structuurformule is in de stinkdiervloeistof aanwezig.

- 2p **22** Leg uit waarom van de stof met de hierboven afgebeelde structuurformule een stereo-isomeer bestaat.
- 2p **23** Geef een mogelijke verklaring waarom slechts één van de stereo-isomeren in de stinkdiervloeistof voorkomt.

In Noord-Amerika worden huisdieren soms door stinkdieren besproeid. Ze verspreiden daarna gedurende een lange tijd een ondraaglijke stank. Om die stank te laten verdwijnen, kunnen de huisdieren worden gewassen met een basische oplossing van waterstofperoxide. Om de juiste pH te verkrijgen, wordt natriumwaterstofcarbonaat gebruikt.

Aanbevolen wordt om de oplossing waarmee het huisdier moet worden gewassen als volgt te maken:

- neem 1 liter 3% waterstofperoxide-oplossing;
- voeg een kwart kopje (50 g) bakpoeder (natriumwaterstofcarbonaat) toe;
- voeg een theelepel afwasmiddel toe.

Omdat het waterstofcarbonaation een amfolyt is, is de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  van een oplossing van natriumwaterstofcarbonaat zowel afhankelijk van de  $K_z$  als van de  $K_b$  van  $\text{HCO}_3^-$ . Bovendien is de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  afhankelijk van  $K_w$  (de waterconstante).

De volgende formule geldt:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_z}{K_b}}$ .

- 2p **24** Bereken met behulp van bovenstaande formule de pH van een oplossing van natriumwaterstofcarbonaat (298 K).
- 2p **25** Wordt de pH van de oplossing hoger, of lager wanneer een half kopje bakpoeder in plaats van een kwart kopje wordt gebruikt, of krijg je een oplossing met dezelfde pH (298 K)? Geef een verklaring voor je antwoord.

In het basische milieu van de wasvloeistof komen de thiolen voor als mercaptide-ionen ( $R - S^-$ ). De geur van de stinkdiervloeistof verdwijnt doordat de mercaptide-ionen door waterstofperoxide worden omgezet tot sulfonaationen ( $R - SO_3^-$ ), de zuurrestionen van sulfonzuren ( $R - SO_3H$ ).

- 3p **26** Geef de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van het mercaptide in basisch milieu. In deze vergelijking komen behalve de formules  $R - S^-$  en  $R - SO_3^-$  ook nog  $H_2O$ ,  $OH^-$  en  $e^-$  voor.
- 2p **27** Geef de vergelijking van de halfreactie van het waterstofperoxide en leid met behulp van de vergelijkingen van beide halfreacties de totale reactievergelijking af voor de reactie tussen mercaptide en waterstofperoxide in basisch milieu.