

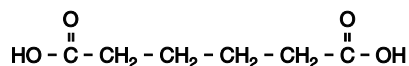
**Voor dit examen zijn maximaal 68 punten te behalen; het examen bestaat uit 25 vragen. Voor elk vraagnummer is aangegeven hoeveel punten met een goed antwoord behaald kunnen worden.**

Als bij een vraag een verklaring, uitleg, berekening of afleiding gevraagd wordt, worden aan het antwoord meestal geen punten toegekend als deze verklaring, uitleg, berekening of afleiding ontbreekt.

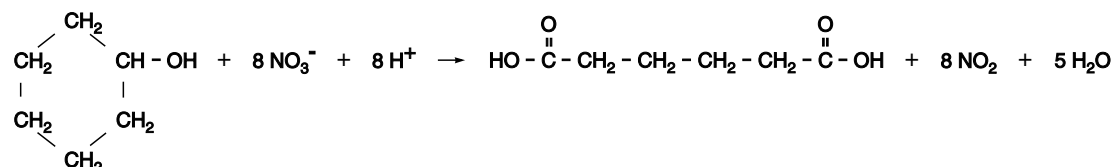
Geef niet meer antwoorden (redenen, voorbeelden e.d.) dan er worden gevraagd. Als er bijvoorbeeld twee redenen worden gevraagd en je geeft meer dan twee redenen, dan worden alleen de eerste twee in de beoordeling meegeteld.

## Dizuren

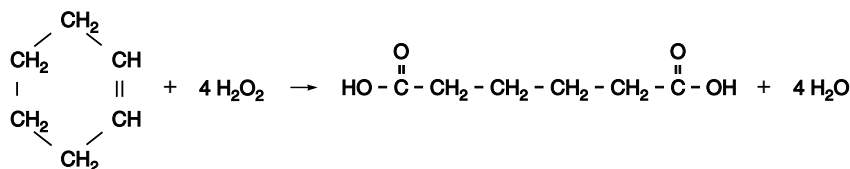
Hexaandizuur is een van de grondstoffen voor de bereiding van sommige soorten nylon. De structuurformule van hexaandizuur is:



In de industrie worden grote hoeveelheden hexaandizuur bereid door cyclohexanol te laten reageren met salpeterzuur. Hierbij ontstaan, behalve hexaandizuur, ook water en stikstofoxiden. De volgende reactie treedt onder andere op:



Deze bereidingswijze heeft bepaalde nadelen. Daarom wordt gezocht naar alternatieven. Eén van de alternatieven die in ontwikkeling is, is de reactie van cyclohexeen in zuur milieu met waterstofperoxide. Bij deze bereidingswijze ontstaat, behalve hexaandizuur, uitsluitend water:



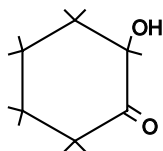
- 2p **1**  Leg met behulp van bovenstaande gegevens uit wat het voordeel is van de bereidingswijze met behulp van waterstofperoxide ten opzichte van de bereidingswijze met behulp van salpeterzuur.

Waterstofperoxide is tijdens deze bereiding opgelost in water. Cyclohexeen lost vrijwel niet op in water. Als tijdens de bereiding een stof met de algemene formule  $\text{R}_3\text{CH}_3\text{NHSO}_4$  aanwezig is, kan men een hoog rendement verkrijgen. In  $\text{R}_3\text{CH}_3\text{NHSO}_4$  is R een alkylgroep met 6 tot 8 koolstofatomen.

Tijdens een experimentele uitvoering van dit proces heeft men uit 100 gram cyclohexeen 161 gram zuiver hexaandizuur verkregen.

- 3p **2**  Bereken het rendement van dit proces.

Tijdens de omzetting van cyclohexeen tot hexaandizuur ontstaan verschillende tussenproducten. Eén van die tussenproducten kan als volgt worden weergegeven:

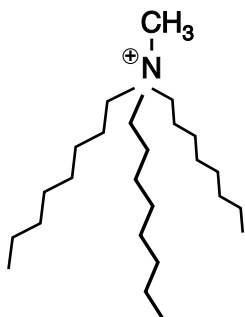


- 3p **3**  Geef de systematische naam van dit tussenproduct.

In het reactiemengsel is  $R_3CH_3NHSO_4$  gesplitst in  $R_3CH_3N^+$  ionen en  $HSO_4^-$  ionen. Het zwakke zuur  $HSO_4^-$  zorgt voor het zure milieu. De  $R_3CH_3N^+$  ionen zorgen voor het hoge rendement van het proces.

In de stof  $R_3CH_3NHSO_4$  die tijdens het onderzoek naar de bereiding van hexaandizuur uit cyclohexeen en waterstofperoxide werd gebruikt, was het aantal koolstofatomen in de alkylgroepen R gelijk aan 8.

De ruimtelijke bouw van een  $R_3CH_3N^+$  ion, met 8 koolstofatomen in elke groep R, kan als volgt worden weergegeven:

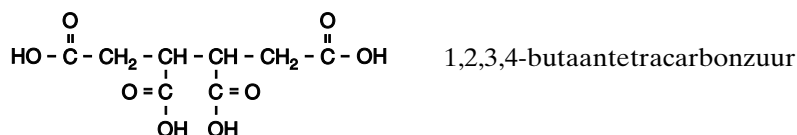


De zigzaglijntjes in bovenstaande weergave van een  $R_3CH_3N^+$  ion stellen de  $C_8H_{17}$  groepen voor.

Omdat cyclohexeen en de waterstofperoxide-oplossing niet mengen, moet tijdens de reactie heftig geroerd worden. Door de aanwezigheid van de  $R_3CH_3N^+$  ionen wordt de menging van het cyclohexeen en de waterige fase sterk verbeterd.

- 3p 4  Leg aan de hand van de bouw van de  $R_3CH_3N^+$  ionen uit hoe het komt dat door de aanwezigheid van deze ionen de menging van het cyclohexeen en de waterige fase sterk wordt verbeterd.

Gesubstitueerde cyclohexenen reageren in zuur milieu op dezelfde wijze met waterstofperoxide als cyclohexeen. Zo kan bijvoorbeeld ook 1,2,3,4-butaantetracarbonsuur worden bereid.



- 2p 5  Geef de structuurformule van een gesubstitueerd cyclohexeen dat als beginstof voor de bereiding van 1,2,3,4-butaantetracarbonsuur kan worden gebruikt. Je hoeft bij het beantwoorden van deze vraag geen rekening te houden met stereo-isomerie.

## Cyanidevergiftiging

Hemoglobine zorgt in het lichaam voor het transport van zuurstof. Zuurstof wordt in de cellen van weefsels gebruikt voor de verbranding van koolhydraten, vetten en eiwitten.

3p **6** □ Geef de reactievergelijking voor de volledige verbranding van glucose.

Hemoglobine is een eiwit waarin  $\text{Fe}^{2+}$  ionen zijn gebonden. Dit kan met de formule  $\text{HbFe}^{2+}$  worden weergegeven. In de longen bindt hemoglobine zuurstof en vormt zo oxyhemoglobine. Oxyhemoglobine kan met de formule  $\text{O}_2\text{HbFe}^{2+}$  worden weergegeven. In weefsels geeft oxyhemoglobine de gebonden zuurstof af waarbij weer hemoglobine ontstaat.

Bij een acute vergiftiging met een cyanide belemmeren de cyanide-ionen ( $\text{CN}^-$ ) de afgifte van zuurstof door het oxyhemoglobine. De gevolgen kunnen ernstig zijn. Daarom is directe medische behandeling noodzakelijk. Eén van de behandelingsmethoden is het toedienen van een oplossing van natriumnitriet ( $\text{NaNO}_2$ ), gevolgd door het toedienen van een oplossing van natriumthiosulfaat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

Het toegediende nitriet zet het  $\text{Fe}^{2+}$ , dat gebonden is in het oxyhemoglobine, gedeeltelijk om tot  $\text{Fe}^{3+}$ . Er ontstaat dan nitraat en hemoglobine waarin  $\text{Fe}^{3+}$  gebonden is.

Hemoglobine waarin  $\text{Fe}^{3+}$  gebonden is, wordt methemoglobine genoemd en kan met de formule  $\text{HbFe}^{3+}$  worden weergegeven. Methemoglobine kan *geen* zuurstof binden.

De omzetting van oxyhemoglobine en nitriet, tot methemoglobine en nitraat, is onderzocht.

Resultaten van dit onderzoek zijn:

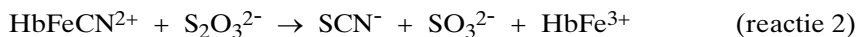
- als 1,0 mol oxyhemoglobine wordt omgezet tot methemoglobine, wordt tegelijkertijd 1,5 mol nitriet omgezet tot 1,5 mol nitraat;
- als 1,0 mol oxyhemoglobine wordt omgezet tot methemoglobine, wordt tegelijkertijd 1,0 mol hydroxide gevormd;
- als oxyhemoglobine wordt omgezet tot methemoglobine, wordt ook water verbruikt;
- alle zuurstof die in het oxyhemoglobine gebonden is, wordt tijdens de reactie verbruikt.

3p **7** □ Geef de reactievergelijking voor de omzetting van oxyhemoglobine en nitriet tot onder andere methemoglobine en nitraat. Gebruik voor oxyhemoglobine en methemoglobine de hierboven gegeven formules.

Het gevormde methemoglobine reageert met cyanide tot cyanomethemoglobine:



Methemoglobine blijkt het cyanide efficiënt uit de weefsels te verwijderen. In de lever reageert het cyanomethemoglobine met het toegediende thiosulfaat. Er ontstaan thiocynaat ( $\text{SCN}^-$ ), sulfiet en methemoglobine:



Bij de behandeling van iemand met een acute cyanidevergiftiging mag van de totale in het bloed aanwezige hoeveelheid hemoglobine (plus oxyhemoglobine) maximaal 20% worden omgezet tot methemoglobine. Het totale aantal gram hemoglobine (plus oxyhemoglobine) dat in het bloed van een volwassen man aanwezig is, kan met behulp van onderstaande vergelijking berekend worden:

$$\text{aantal gram hemoglobine (plus oxyhemoglobine)} = \text{gewicht (in kg)} \times F$$

Hierin is  $F$  een omrekeningsfactor.

Voor volwassen mannen gelden de volgende gegevens:

- bij volwassen mannen is 7,5 massaprocent van het lichaamsgewicht bloed;
  - de dichtheid van het bloed is  $1,05 \text{ kg L}^{-1}$ ;
  - er is per 100 mL bloed 16 g hemoglobine (plus oxyhemoglobine) aanwezig.
- Met behulp van bovenstaande gegevens is te berekenen dat de in bovenstaande vergelijking genoemde factor  $F$  gelijk is aan 11 ( $\text{g kg}^{-1}$ ).

3p **8**  Geef die berekening.

- 5p **9**  Bereken hoeveel mL nitrietoplossing een volwassen mannelijke patiënt van 80 kg maximaal mag worden toegediend, na een acute cyanidevergiftiging, om 20% van de in het bloed aanwezige hemoglobine (plus oxyhemoglobine) om te zetten tot methemoglobine. Gebruik daarbij de volgende gegevens:
- de molecuulmassa van hemoglobine (en ook van oxyhemoglobine) is  $6,8 \cdot 10^4 \text{ u}$ ;
  - per 1,0 mol oxyhemoglobine reageert 1,5 mol nitriet;
  - de reactie tussen oxyhemoglobine en nitriet is aflopend;
  - de toegediende nitrietoplossing bevat 30 g natriumnitriet per liter.

Het methemoglobine dat volgens reactie 2 in de lever wordt gevormd, kan opnieuw cyanide uit de weefsels verwijderen (reactie 1). Het gevormde cyanomethemoglobine wordt daarna in de lever opnieuw omgezet tot methemoglobine, enzovoorts. Op deze manier is het mogelijk om met minder dan 20% methemoglobine alle cyanide uit de weefsels te verwijderen. Het zou bijvoorbeeld ook al gaan met slechts 5% gevormd methemoglobine. Dit kan worden bereikt door minder nitrietoplossing toe te dienen dan bij vraag 9 berekend is. Toch is de hoeveelheid nitrietoplossing die bij een acute cyanidevergiftiging wordt toegediend zodanig dat ongeveer 20% van de in bloed aanwezige hemoglobine (plus oxyhemoglobine) wordt omgezet tot methemoglobine.

- 2p **10**  Leg uit waarom men er toch voor kiest om bij personen met een acute cyanidevergiftiging ongeveer 20% van de hemoglobine (plus oxyhemoglobine) om te zetten tot methemoglobine.

Een onderzoeker merkte over de in dit vraagstuk beschreven behandeling van een cyanidevergiftiging op dat dit „een uitstekend voorbeeld is van een bestrijding van het kwade met het kwade”.

Kennelijk is nitriet ook slecht voor de gezondheid.

- 2p **11**  Verklaar met behulp van gegevens uit deze opgave dat nitriet slecht voor de gezondheid is.

## Milde bromeringen

Deze opgave gaat over het artikel 'Milde oxidatieve bromeringen' (zie pagina 7 hiernaast). Lees dit artikel en maak vervolgens de vragen van deze opgave.

Op een aantal plaatsen in het artikel wordt „In de voetsporen van de natuur” uit de titel verduidelijkt.

- 1p **12**  Geef één zin aan waarin zo'n verduidelijking voorkomt. Noem de eerste twee en de laatste twee woorden van deze zin.

In alinea 6 wordt de vorming van HOBr uit onder andere  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{Br}^-$ , met  $\text{WO}_4^{2-}$  als katalysator, beschreven en in de figuur wordt deze schematisch weergegeven. Deze reactie is een redoxreactie.

- 4p **13**  Leid met behulp van vergelijkingen van halfreacties de vergelijking af voor deze vorming van HOBr.

Een gelaagd dubbelhydroxide kan bestaan uit onder andere magnesium- en aluminiumionen. Per mol magnesium- en aluminiumionen samen bevat zo'n LDH twee mol hydroxide-ionen; voor de rest zitten er chloride-ionen in. Het LDH waaruit de synthetische katalysator is gemaakt, kan worden weergegeven met de verhoudingsformule  $\text{Mg}_{1,00-x}\text{Al}_x(\text{OH})_{2,00}\text{Cl}_{0,30}$ . In de katalysator die gebruikt is, is 10% van de chloride-ionen vervangen door wolframaationen. De katalysator kan worden weergegeven met de formule  $\text{Mg}_{1,00-x}\text{Al}_x(\text{OH})_{2,00}\text{Cl}_y(\text{WO}_4)_z$ .

- 3p **14**  Leid de waarde van  $x$  in de formule  $\text{Mg}_{1,00-x}\text{Al}_x(\text{OH})_{2,00}\text{Cl}_{0,30}$  af.  
2p **15**  Leid de waarden van  $y$  en  $z$  in de formule  $\text{Mg}_{1,00-x}\text{Al}_x(\text{OH})_{2,00}\text{Cl}_y(\text{WO}_4)_z$  van de gebruikte katalysator af.

In alinea 10 worden 'positief geladen aminozuren' genoemd. Hiermee worden positief geladen aminozuureenheden bedoeld die deel uitmaken van een eiwitketen. Een positief geladen lysine-eenheid in een eiwitketen kan schematisch worden weergegeven met  $\text{Lys}^+$ . In een eiwitketen komt het fragment  $\sim\text{Gly-Lys}^+\sim$  voor.

- 4p **16**  Geef het fragment  $\sim\text{Gly-Lys}^+\sim$  weer in een structuurformule. Geef in deze structuurformule ook aan waar de positieve lading zit.

De testreactie die in alinea 7 wordt genoemd en in de figuur is weergegeven, is een bromeringsreactie.

- 2p **17**  Leg uit of deze bromeringsreactie als een substitutiereactie mag worden gezien.

Fenolrood en broomfenolblauw kunnen als indicator worden gebruikt.

Gegevens:

	<i>kleur bij lagere pH-waarden</i>	<i>omslagtraject in pH bij 298 K</i>	<i>kleur bij hogere pH-waarden</i>
Broomfenolblauw	geel	3,0 – 4,6	blauw
Fenolrood	geel	6,6 – 8,0	rood

Uit deze gegevens kan worden afgeleid tussen welke pH-grenzen de genoemde testreactie (alinea 7) dient te worden uitgevoerd.

- 2p **18**  Leg uit wat deze pH-grenzen zijn.

In de alinea's 7 en 8 worden resultaten genoemd van onderzoek naar de zogenoemde bromeringsactiviteit van verschillende katalysatoren. Voor het uitvoeren van dit onderzoek dient eerst een onderzoeksvraag geformuleerd te zijn.

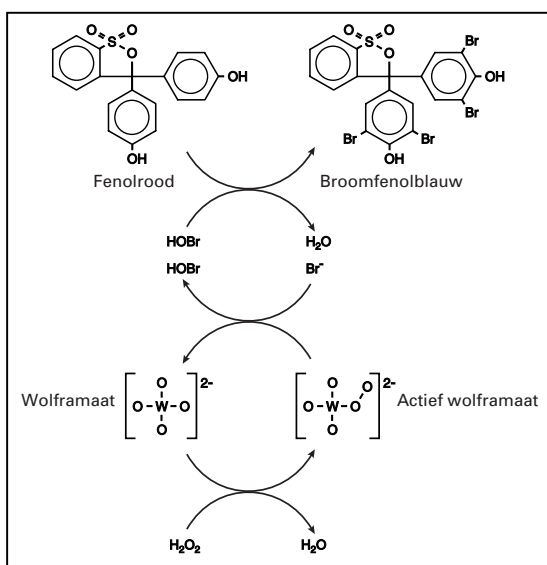
- 1p **19**  Formuleer een onderzoeksvraag voor een dergelijk onderzoek.  
4p **20**  Beschrijf hoe je het onderzoek ter beantwoording van de bij de vorige vraag geformuleerde onderzoeksvraag uitvoert.

## Milde oxidatieve bromeringen: in de voetsporen van de natuur

- 1 Bromering van koolstofverbindingen leidt tot de vervaardiging van interessante stoffen, waaronder vlamvertragers en ontsmettingsmiddelen.
- 2 Bij de hedendaagse fabricage van deze stoffen maakt men vaak gebruik van elementair broom ( $\text{Br}_2$ ), een zeer giftig en moeilijk hanteerbaar reagens. Aan het Centrum voor Oppervlakte Chemie en Catalyse (COK) in Leuven wordt daarom gewerkt aan de ontwikkeling van milieuvriendelijke en veilige bromeringen.
- 3 Enzymen of biokatalysatoren, met name vanadium-broomperoxidases (afgekort VPO's) bleken de inspiratiebron bij uitstek. VPO's die uit schimmels gewonnen kunnen worden, zijn namelijk in staat selectieve bromeringen uit te voeren. Bovendien maken zij gebruik van eenvoudige reagentia, namelijk bromide ( $\text{Br}^-$ ) en waterstofperoxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).
- 4 Opgeloste enzymen zijn voor industriële toepassingen niet zo interessant. Men gebruikt liever enzymen die gebonden zijn aan vaste stoffen, zodat ze beter teruggewonnen kunnen worden. De activiteit van dergelijke geïmmobiliseerde enzymen is echter minstens honderd keer zo klein als die van opgeloste enzymen.
- 5 Er is nu een synthetische katalysator gemaakt die de werking van het enzym nabootst. Deze vaste, onoplosbare stof bestaat uit wolframaat eenheden ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) die ionisch uitgewisseld zijn op een anorganische dragerstructuur. Deze anorganische dragerstructuur is een zogenaamd gelaagd dubbelhydroxide (layered double hydroxide, afgekort LDH).
- 6 De bromering verloopt als volgt: eerst zet  $\text{H}_2\text{O}_2$  met behulp van  $\text{WO}_4^{2-}$  als katalysator het  $\text{Br}^-$  om tot  $\text{HOBr}$ . Het  $\text{HOBr}$  reageert vervolgens met een organische verbinding (zie figuur 1).
- 7 De traditionele testreactie voor bromeringsactiviteit is de omzetting van het gele fenolrood tot het blauwe broomfenolblauw. Dergelijke omkleuringsreacties toonden aan dat de enzymnabootser actiever is dan de geïmmobiliseerde broomperoxidases.
- 8 De dragerstructuur blijkt essentieel voor de bromeringsactiviteit. Want opgelost  $\text{WO}_4^{2-}$  vertoont onder dezelfde omstandigheden een veel lagere activiteit dan  $\text{WO}_4^{2-}$  dat gebonden is op de enzymnabootser.
- 9 Logischerwijze kan worden gesteld dat de reactie tussen de negatief geladen reactiepartners (het bromide en het actieve wolframaat) wordt verhinderd door elektrostatische afstoting. De aanwezigheid van positieve ladingen in de anorganische LDH-drager maakt dat deze afstoting minder wordt.
- 10 Een vergelijkbaar scenario bestaat voor de echte enzymen. Hier is het actieve vanadiumcentrum omgeven door positief geladen aminozuren, zoals His, Arg en Lys.

naar: *Chemisch Weekblad en Nature*

figuur 1



Schematische voorstelling van de katalysator in werking. Het actieve wolframaat is gebonden op de positief geladen, anorganische LDH-drager (niet afgebeeld). Hier helpt het met het oxideren van  $\text{Br}^-$  onder vorming van  $\text{HOBr}$ . Dit  $\text{HOBr}$  zorgt voor de bromering van koolstofverbindingen, zoals fenolrood.

Let op: de laatste vragen van dit examen staan op de volgende pagina.

## Biogas reinigen

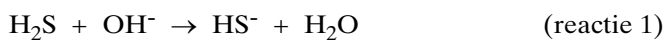
Biologisch afvalmateriaal bestaat hoofdzakelijk uit eiwitten, koolhydraten en vetten. Door vergisting van biologisch afvalmateriaal ontstaat zogenoemd biogas. Biogas wordt gezien als een duurzame energiebron. Bij vergisting van biologisch afvalmateriaal ontstaat echter ook waterstofsulfide.

- 2p **21** □ Uit welke van de drie genoemde stoffen (eiwitten, koolhydraten en vetten) kan het waterstofsulfide gevormd zijn? Geef een verklaring voor je antwoord; betrek hierin van alledrie de genoemde stoffen de samenstelling.

Waterstofsulfide is een giftig, stinkend gas. Dat zijn redenen waarom men zoveel mogelijk waterstofsulfide uit het biogas verwijdert.

- 2p **22** □ Leg uit om welke andere reden men het waterstofsulfide uit het biogas verwijdert.

Men heeft een nieuwe methode ontwikkeld om biogas te reinigen. Daarbij wordt het waterstofsulfide omgezet tot zwavel. In dit proces wordt het biogas in een zogenoemde scrubber door een licht basische vloeistof geleid. Hier wordt het waterstofsulfide als volgt omgezet:



De pH van de oplossing waarin men het biogas leidt, is 8,0. Bij deze pH wordt het  $\text{H}_2\text{S}$  omgezet tot vrijwel uitsluitend  $\text{HS}^-$ . De hoeveelheid  $\text{S}^{2-}$  die gevormd wordt, is te

verwaarlozen. Dit volgt uit de verhouding  $\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$  bij deze pH.

- 3p **23** □ Bereken de verhouding  $\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$  in een oplossing met pH = 8,0 ( $T = 298 \text{ K}$ ).

De  $\text{HS}^-$  bevattende vloeistof die de scrubber verlaat, wordt vervolgens in een ruimte geleid waar het  $\text{HS}^-$  door bacteriën, met zuurstof uit de lucht, wordt omgezet tot zwavel. In deze bioreactor treedt de volgende reactie op:



De suspensie met daarin de gevormde zwavel wordt uit de bioreactor naar een filter gevoerd, terwijl de bacteriën in de bioreactor achterblijven. Het filter scheidt de zwavel van de vloeistofstroom. Omdat bij het totale proces geen  $\text{OH}^-$  verbruikt wordt, en ook niet gevormd, kan de basische vloeistof die na filtratie overblijft, opnieuw worden gebruikt.

- 2p **24** □ Leg uit dat bij het hierboven beschreven proces uiteindelijk geen  $\text{OH}^-$  wordt verbruikt en ook niet gevormd.

Men controleert regelmatig of de waterstofsulfideconcentratie voldoende omlaag is gebracht. Dit kan onder andere gebeuren door middel van een titratie:

- een bekende hoeveelheid gereinigd biogas wordt geleid in een oplossing, die een bekende hoeveelheid jood bevat; de volgende reactie treedt dan op:  
$$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{I}^-$$
- vervolgens wordt door middel van een titratie met een oplossing van natriumthiosulfaat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) van bekende molariteit bepaald hoeveel jood na de reactie met  $\text{H}_2\text{S}$  is overgebleven; daarbij treedt de volgende reactie op:  
$$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$$

Als bij zo'n bepaling  $10,0 \text{ dm}^3$  ( $p = p_0$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ) gereinigd biogas wordt geleid door een oplossing die  $0,250 \text{ mmol}$  jood bevat, blijkt voor de titratie  $7,72 \text{ mL}$   $0,0500 \text{ M}$  natriumthiosulfaatoplossing nodig te zijn.

- 5p **25** □ Bereken het volumepercentage  $\text{H}_2\text{S}$  in het gereinigde biogas.

Einde