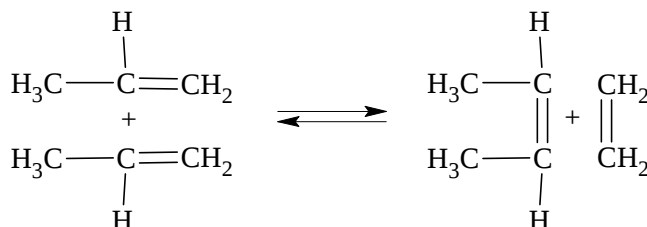


Metathese**1984-II(I)**

Propeen wordt onder invloed van bepaalde katalysatoren omgezet in but-2-een en etheen. Deze reactie is omkeerbaar:



Een dergelijk omkeerbaar proces waarbij telkens twee dubbele bindingen worden verbroken en twee nieuwe dubbele bindingen worden gevormd, noemt men metathese.

In tegenstelling tot wat bij metathese van propen gebeurt, ontstaan bij metathese van 2,3-dimethylbut-2-een geen andere stoffen.

- 1 ☐ Leg dit uit.

Bij metathese van octa-1,7-dien ontstaat uit één mol octa-1,7-dien één mol etheen en één mol van een andere stof.

- 2 ☐ Geef de structuurformule van die andere stof.

In de petrochemische industrie wordt metathese onder andere toegepast bij de productie van 1-alkenen met 10 tot 20 koolstofatomen per molecuul. Dergelijke alkenen zijn grondstoffen voor de bereiding van synthetische wasmiddelen. Bij de productie van deze 1-alkenen ontstaat in eerste instantie een mengsel dat ook 1-alkenen met méér dan 20 koolstofatomen per molecuul bevat. Deze alkenen kan men, gebruik makend van metathese, alsnog omzetten in de gewenste 1-alkenen met 10 tot 20 koolstofatomen per molecuul.

Daartoe worden de 1-alkenen met een te groot aantal koolstofatomen per molecuul eerst afgescheiden. Vervolgens worden deze 1-alkenen omgezet in isomere alkenen waarin de dubbele binding naar het midden van de moleculen is verschoven. Men noemt dit laatste een isomerisatie. Het zo ontstane mengsel wordt tezamen met een grote overmaat etheen aan metathese onderworpen. Het nu verkregen mengsel bestaat grotendeels uit de gewenste alkenen.

- 3 ☐ Leg uit waarom, voorafgaande aan de metathese, de bovenbeschreven isomerisatie noodzakelijk is.

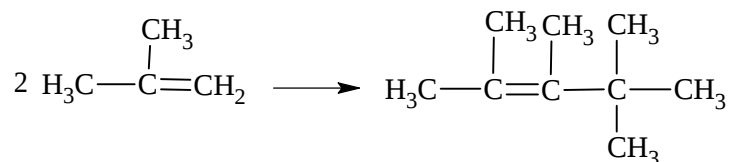
Het etheen wordt bij deze metathese in grote overmaat toegevoegd om het optreden van reacties tegen te gaan waarbij niet de gewenste 1-alkenen ontstaan.

- 4 ☐ 1. Geef een voorbeeld van een dergelijke reactie die wordt tegengegaan door de overmaat etheen groot te maken.

2. Leg uit dat dergelijke reacties worden tegengegaan door etheen in grote overmaat toe te voegen.

2-Methylpropen, een bijproduct bij het kraken van aardoliefracties, wordt gebruikt voor de bereiding van 'neohexeen', 3,3-dimethylbut-1-een, dat toegepast wordt in de parfumindustrie.

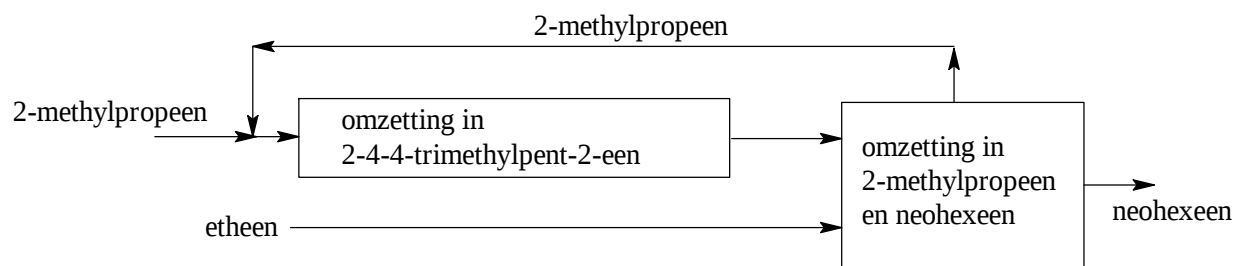
Daartoe wordt uit 2-methylpropen eerst 2,4,4-trimethylpent-2-een gemaakt:



Het gevormde 2,4,4-trimethylpent-2-een wordt met etheen omgezet in 2-methylpropen en neohexeen.

- 5 ☐ Leg aan de hand van een reactievergelijking uit of bij deze laatstgenoemde omzetting metathese optreedt.

Het gevormde 2-methylpropeen wordt teruggeleid naar het reactievat waarin het 2,4,4-trimethylpent-2-een wordt gemaakt (zie figuur 1).



figuur 1

Op deze wijze kan uiteindelijk al het 2-methylpropeen worden omgezet in neohexeen.

- 6 ☐ Bereken, mede met behulp van figuur 1, hoeveel mol etheen bij dit proces verbruikt wordt als 1 mol 2-methylpropeen volledig wordt omgezet in neohexeen.

Omringing van zilver

1984-II(II)

Bij toevoeging van natronloog aan een oplossing van zilvernitraat ontstaat een bruin neerslag van zilveroxide.

- 7 ☐ Geef de vorming van het bruine neerslag in een reactievergelijking weer.

Voegt men aan een oplossing van zilvernitraat een kleine hoeveelheid ammonia toe dan ontstaat eveneens een neerslag van zilveroxide.

Bij verdere toevoeging van ammonia lost het zilveroxide echter op. Men neemt aan dat in de ontstane oplossing complexe amminezilverionen, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$, voorkomen.

- 8 ☐ Geef de vorming van $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$ uit zilveroxide en ammonia in een reactievergelijking weer.

Omstreeks 1940 deed J. Bjerrum onderzoek naar mogelijke waarden van n in $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$. Daartoe voerde hij een reeks proeven uit. Bij elk van deze proeven ging hij uit van 1,0 liter van een 2,0 molair oplossing van ammoniumnitraat waaraan hij een kleine hoeveelheid van een zilvernitraatoplossing toevoegde, per proef steeds dezelfde hoeveelheid.

Vervolgens voegde hij per proef ook nog een kleine hoeveelheid ammonia toe, bij opeenvolgende proeven een steeds grotere hoeveelheid. In al deze gevallen werd een heldere oplossing (zonder neerslag) verkregen.

Na meting van de pH-waarden van de zo ontstane oplossingen kon Bjerrum telkens een gemiddelde waarde van n in $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$ berekenen.

Bij deze berekeningen mag de volumetoename van de oorspronkelijke ammoniumnitraatoplossing verwaarloosd worden. Bij al deze proeven blijft $[\text{NH}_4^+]$ na toevoeging van zilvernitraatoplossing en ammonia gelijk aan $2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Bij één van de proeven werd aan 1,0 liter van de 2,0 molair ammoniumnitraatoplossing 20 mmol AgNO_3 en 25 mmol NH_3 toegevoegd.

De pH van de ontstane oplossing bleek 5,55 te zijn (bij 298 K). Uit deze gegevens kan men berekenen dat $[\text{NH}_3]$ in de ontstane oplossing afgerond $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ is.

- 9 ☐ Geef deze berekening.

- 10 ☐ Bereken het gemiddeld aantal NH_3 moleculen ($\bar{n}$) dat in dit geval per Ag^+ ion gebonden is.

Bij een andere proef werd aan 1,0 liter van de 2,0 molair ammoniumnitraatoplossing 20 mmol AgNO_3 en 35 mmol NH_3 toegevoegd.

Bij deze proef werd gevonden dat $\bar{n} = 1,7$. Men mag aannemen dat in de ontstane oplossing geen vrij Ag^+ aanwezig is.

Bij andere proeven uit deze reeks waarbij steeds grotere hoeveelheden NH_3 werden toegevoegd, volgt uit berekening dat n naar 2,0 nadert en nooit hoger dan 2,0 wordt.

- 11 □ 1. Geef de formule van elk van de complexe amminezilverionen die voorkomen in de oplossing waarvoor $\bar{n} = 1,7$ gevonden werd.
2. Bereken de concentratie van elk van deze complexe ionen in de oplossing waarvoor $\bar{n} = 1,7$ gevonden werd.

Hoe snel is Oranje?

1984-II(III)

De oranje verbinding met de formule $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, in het vervolg van deze opgave met ACl_2 aangeduid, gaat langzaam volledig over in een geel gekleurde isomeer van stof ACl_2 . We duiden deze isomeer aan met BCl_2 .

Zowel ACl_2 als BCl_2 zijn in oplossing volledig geïoniseerd, ACl_2 in A^{2+} en Cl^- , BCl_2 in B^{2+} en Cl^- . Uitgaande van een ACl_2 oplossing wordt een onderzoek ingesteld naar het verloop van de omzetting van A^{2+} in B^{2+} bij verschillende OH^- concentraties. Aan de hand van de kleurverandering die optreedt bij de omzetting van A^{2+} in B^{2+} kan men vaststellen dat de omzetting in basisch milieu sneller verloopt dan in neutraal milieu.

Om te kunnen concluderen dat OH^- hier als katalysator optreedt, moet niet alleen worden vastgesteld dat OH^- de reactie versnelt.

- 12 □ Wat moet daartoe nog meer worden vastgesteld?

Bij de omzetting van A^{2+} in B^{2+} treedt OH^- inderdaad als katalysator op.

Voor de reactiesnelheid s van deze omzetting blijkt te gelden:

$$s = k [\text{A}^{2+}] \quad (1)$$

De reactiesnelheidsconstante k is afhankelijk van de concentratie van de katalysator OH^- .

Om te onderzoeken hoe k afhangt van $[\text{OH}^-]$ wordt een reeks proeven uitgevoerd waarbij $[\text{OH}^-]$ wordt gevarieerd; alle andere reactieomstandigheden worden bij deze proeven gelijk gehouden. Uit de reactiesnelheden aan het begin van de proeven kunnen de waarden van k worden berekend. Deze waarden van k zijn in diagram 3.1 uitgezet tegen $[\text{OH}^-]$.

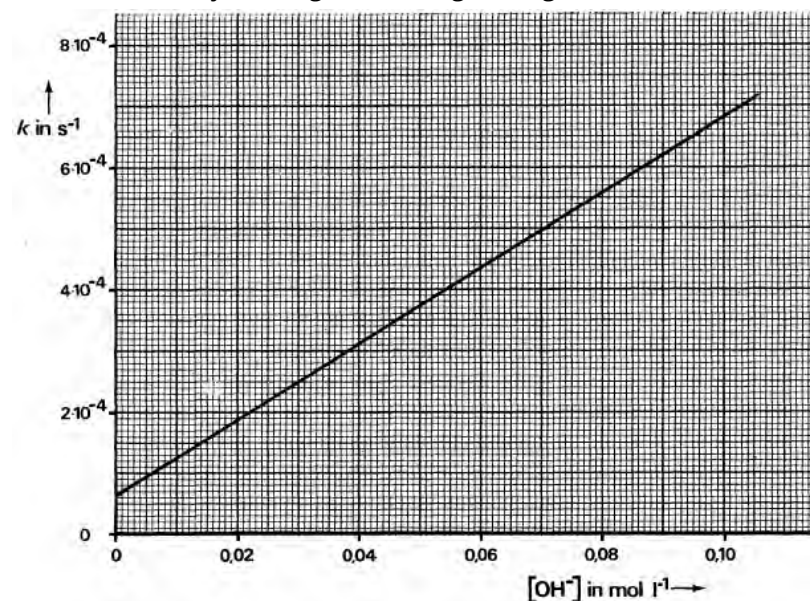


diagram 3.1

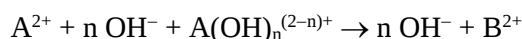
Uit het diagram blijkt dat de snelheid van de gekatalyseerde omzetting van A^{2+} in B^{2+} afhankelijk is van de concentratie van de katalysator OH^- . Tevens blijkt uit het diagram dat ook een niet-gekatalyseerde omzetting van A^{2+} in B^{2+} plaatsvindt.

- 13 □ Leg uit hoe uit het diagram blijkt dat ook een niet-gekatalyseerde omzetting van A^{2+} in B^{2+} plaatsvindt.

Voor de reactiesnelheid s_1 van de niet-gekatalyseerde reactie blijkt te gelden:

$$s_1 = k_1 [\text{A}^{2+}] \quad (2)$$

Van de gekatalyseerde reactie veronderstelt men dat deze in twee stappen verloopt. Bij de eerste stap, die snelheidsbepalend is, wordt uit A^{2+} en OH^- een tussenproduct gevormd; bij de tweede stap valt dit tussenproduct uiteen in OH^- en B^{2+} :



De reactiesnelheid s_2 voor deze reactie kan weergegeven worden door:

$$s_2 = k_2 [A^{2+}] [OH^-]^n \quad (3)$$

Uit de vergelijkingen (1), (2) en (3) kan men de volgende betrekking afleiden:

$$k = k_1 + k_2 [OH^-]^n$$

Uit diagram 3.1 volgt dat n de waarde 1 moet hebben.

- 14 ☐ Leg aan de hand van het diagram uit dat n de waarde 1 heeft.
- 15 ☐ Leid de waarde van k_1 en van k_2 af met behulp van de gegevens uit onderstaande tabel waarin enkele van de berekende waarden voor k staan.

$[OH^-]$ in mol L^{-1}	k in s^{-1}
0,000	$6,35 \cdot 10^{-5}$
0,010	$12,5 \cdot 10^{-5}$
0,025	$21,8 \cdot 10^{-5}$
0,10	$68,6 \cdot 10^{-5}$

Het blijkt dat k_2 ongeveer honderdmaal zo groot is als k_1 .

- 16 ☐ Leg uit of nu ook geldt dat de gekatalyseerde reactie ongeveer honderdmaal zo snel verloopt als de niet-gekatalyseerde reactie.

Suiker in verschillende gedaanten 1984-II(IV)

Als een alkanol en een alkanal in de molverhouding 1 : 1 reageren, ontstaat een alkoxyalkanol. Zo ontstaat bijvoorbeeld 1-methoxy-1-ethanol uit methanol en ethanal.

Het verkregen reactiemengsel is niet optisch actief.

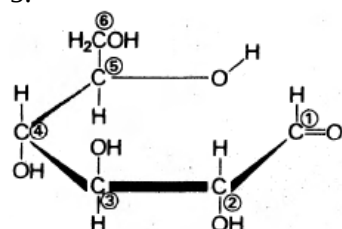
- 17 ☐ Welke conclusie kan men hieruit trekken over de samenstelling van het verkregen reactiemengsel?

Op soortgelijke wijze reageert ethanol met propanal in de molverhouding 1 : 1.

- 18 ☐ Geef van deze reactie de vergelijking in structuurformules.

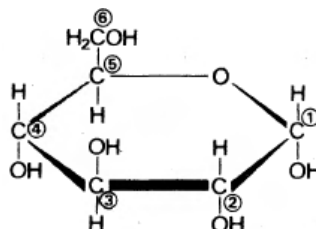
De groep $\begin{array}{c} | \\ -C-O-C-OH \\ | \end{array}$, die kenmerkend is voor alkoxyalkanolen, komt ook voor in een molecuul glucose. Glucose in vaste vorm bestaat uit ringvormige moleculen. Verondersteld wordt dat zo'n ringvormig molecuul ontstaan is uit een molecuul met een open structuur (zie figuur 4.1).

Daarbij heeft dan de $\begin{array}{c} H \\ | \\ -C=O \end{array}$ groep (koolstofatoom 1) gereageerd met de $-OH$ groep aan koolstofatoom 5.



open structuur van glucose

figuur 4.1



α -glucose

figuur 4.2

Er ontstaan bij deze ringsluiting twee stereo-isomeren, die men aanduidt met α -glucose en β -glucose. Figuur 4.2 stelt een model voor van een molecuul α -glucose. In dit model wordt de zesring van vijf

koolstofatomen en een zuurstofatoom voorgesteld in een plat vlak met alle andere atomen boven of onder dit vlak.

Een molecuul α -glucose verschilt slechts van een molecuul β -glucose in de oriëntatie van de groepen aan koolstofatoom 1.

- 19 ☐ Leg aan de hand van figuur 4.2 uit of een molecuul α -glucose en een molecuul β -glucose elkaars spiegelbeeld zijn.

De draaiingshoek van het vlak van gepolariseerd licht bedraagt voor een 1,0 molair oplossing van α -glucose onder gestandaardiseerde omstandigheden $+20,2^\circ$, voor een 1,0 molair oplossing van β -glucose $+3,4^\circ$. In deze opgave worden de waarden $20,2^\circ$ en $3,4^\circ$ de molaire optische draaiing van α -glucose, respectievelijk β -glucose, genoemd.

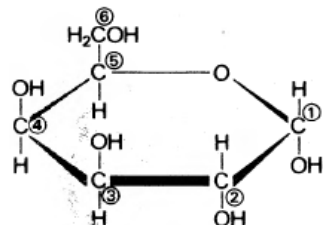
J. H. van 't Hoff veronderstelde dat de totale optische draaiing van een stof de som is van de bijdragen, toegeschreven aan elk van de asymmetrische koolstofatomen. Als bijvoorbeeld voor α -glucose de bijdragen aan de molaire optische draaiing van de koolstofatomen 1, 2, 3, 4 en 5 gesteld worden op respectievelijk a , b , c , d en e , dan is dus de molaire optische draaiing van α -glucose $a + b + c + d + e$.

De structuur van de moleculen van α -glucose en β -glucose verschilt slechts in de oriëntatie van de groepen aan koolstofatoom 1. De molaire optische draaiing van β -glucose is dan $-a + b + c + d + e$. Het verschil tussen de molaire optische draaiing van α -glucose en die van β -glucose is derhalve $2a$.

Uit tabel 1 volgt zo dat de bijdrage van koolstofatoom 1 aan de molaire optische draaiing van α -glucose ongeveer $+8,4^\circ$ bedraagt.

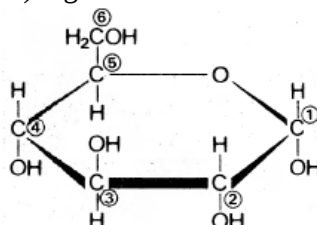
tabel 1 molaire optische draaiing			
stof	α vorm	β vorm	α vorm — β vorm
glucose	$+20,2^\circ$	$+3,4^\circ$	$+16,8^\circ$
galactose	$+26,1^\circ$	$+9,5^\circ$	$+16,6^\circ$

Figuur 4.3 stelt een model voor van een molecuul α -galactose. Ter vergelijking is daarnaast nog eens het model van een molecuul α -glucose (figuur 4.2) afgedrukt.



α -galactose

figuur 4.3



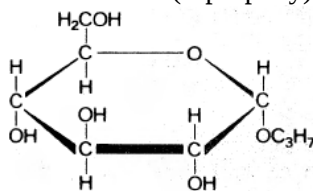
α -glucose

figuur 4.2

Uit de gegevens van tabel 1 over glucose en galactose kan van lig een koolstofatoom van glucose de bijdrage aan de molaire optische draaiing worden berekend.

- 20 ☐ 1. Om welk koolstofatoom gaat dit?
2. Bereken de bijdrage van dit koolstofatoom aan de molaire optische draaiing van glucose.

Figuur 4.4 stelt een model voor van een molecuul 1-(1-propoxy)glucose in de α vorm.



α -1-(1-propoxy)glucose

figuur 4.4

Van 1-(1-propoxy)glucose bestaat ook een β vorm.

C.S. Hudson vergeleek de molaire optische draaiing van 1-(1-propoxy)glucose met die van glucose. Voor het verschil tussen de molaire optische draaiing van de α vorm en die van de β vorm van 1-(1-propoxy)glucose vond hij een duidelijk andere waarde als voor dat verschil bij glucose. Voor de som vond hij echter in beide gevallen vrijwel dezelfde waarde (zie tabel 2).

tabel 2	molaire optische draaiing			
	α vorm	β vorm	α vorm — β vorm	α vorm + β vorm
1-(1-propoxy)glucose	+ 31,3°	−7,8°	+ 39,1°	+ 23,5°
glucose	+ 20,2°	+ 3,4°	+ 16,8°	+ 23,6°

- 21 ☐ Leg uit dat verwacht mag worden dat de som in beide gevallen (vrijwel) dezelfde waarde heeft.