



naam:

studentcode: NLD-S3

---

## Instructies

- Schrijf je naam en studentcode (deze alleen controleren) op elke bladzijde.
- Je krijgt 5 klokuren om aan de theorietoets te werken. Je mag pas beginnen met de toets nadat het START-signaal is gegeven.
- Gebruik uitsluitend de rekenmachine die verstrekt is.
- Alle resultaten moeten worden geschreven binnen de daarvoor bestemde kaders. Alles wat daarbuiten wordt geschreven zal niet worden beoordeeld en je krijgt er ook geen punten voor. Gebruik de achterkant van de bladen als je eventueel kladpapier nodig hebt.
- Als dat gevraagd wordt, schrijf dan de relevante berekeningen binnen de daarvoor bestemde kaders. Als je dan slechts een correct eindresultaat voor een weliswaar complex probleem vermeldt, dan levert dat geen punten op.
- **Numerieke antwoorden zijn waardeloos zonder de juiste eenheden. Als je op plaatsen waar dat vereist is geen eenheden vermeldt, levert dat veel strafpunten op.** Je moet ervoor zorgen dat je numerieke antwoorden steeds de juiste significantie hebben.
- Beschouw alle gassen als ideaal
- Je moet ogenblikkelijk na het STOP-signaal stoppen met je werk. Als je nog langer doorgaat, kan dit leiden tot diskwalificatie voor de toets.
- Als je met de theorietoets klaar bent, moet je de bladen in de daarvoor bestemde envelop doen. Verzegel de envelop **niet**
- Je mag je plaats pas verlaten wanneer je daarvoor toestemming hebt gekregen van de surveillanten.
- Deze theorietoets heeft 41 bladzijden.
- Een officiële Engelstalige versie is –alleen ter verduidelijking– bij de surveillant(e) op verzoek ter inzage te krijgen.



## Fysische constanten

naam	symbool	waarde
constante van Avogadro	$N_A$	$6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
constante van Boltzmann	$k_B$	$1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
gasconstante	$R$	$8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
constante van Faraday	$F$	$96485 \text{ C mol}^{-1}$
lichtsnelheid	$c$	$2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
constante van Planck	$h$	$6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
standaarddruk	$P_0$	$10^5 \text{ Pa}$
atmosferische druk	$p_{\text{atm}}$	$1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
0 °C		273,15 K
standaard vrije-valversnelling	$g$	$9,807 \text{ m s}^{-2}$
Bohrmagneton	$\mu_B$	$9,274015 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

## Nuttige formules

Volume van een kubus

$$V = l^3$$

Volume van een bol

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Gravitatie-potentiële energie

$$E = mgh$$

Ideale-gasvergelijking

$$pV = nRT$$

Vergelijking van Arrhenius

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

Spin-only formule

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ Bohr magneton}$$



naam:

studentcode: NLD-S3

**Periodiek systeem met relatieve atoommassa's**

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	2 Be 9.01											13 B 10.81	14 C 12.01	15 N 14.01	16 O 16.00	17 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.08	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 La*	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac <sup>+</sup>															

*Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
+Actinides	90 Th 232.01	91 Pa	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr





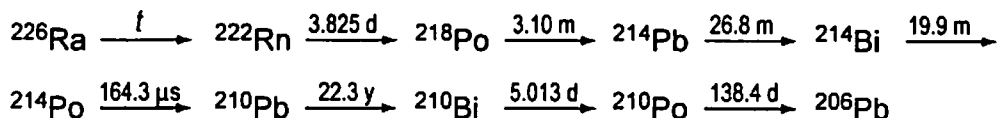
- c) Bereken de massa van een Au-atoom.  
Bereken vervolgens de constante van Avogadro.  
De relatieve atoommassa van Au is 196,97.

massa van Au-atoom:

constante van Avogadro

**Methode B – via radioactief verval (Rutherford, 1911)**

De radioactieve vervalreeks van  $^{226}\text{Ra}$  is:



De aangeduide tijden zijn halveringstijden. De gebruikte eenheden zijn  
y = jaren, d = dagen, m = minuten.

Het eerste verval heeft een veel langere halveringstijd, aangeduid met de letter  $t$ , dan de overige vervallen.

- d) Geef in onderstaande tabel aan welke omzettingen volgens een  $\alpha$ -verval verlopen en welke volgens een  $\beta$ -verval.

	$\alpha$ -decay	$\beta$ -decay
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$		



naam:

studentcode: NLD-S3

- e) Een monster dat 192 mg  $^{226}\text{Ra}$  bevat, werd gezuiverd en gedurende 40 dagen bewaard. Geef het elementsymbool van de eerste isotoop in de vervalreeks (Ra uitgezonderd) die nog geen 'steady state' (stationaire toestand) heeft bereikt.

Vervolgens werd de totale snelheid van  $\alpha$ -verval voor het monster bepaald met behulp van een scintillatieteller. Deze snelheid bedroeg 27,7 GBq (1 Bq = 1 tel  $\text{s}^{-1}$ ). Het monster werd daarna afgesloten en 163 dagen bewaard.

- f) Bereken het aantal geproduceerde  $\alpha$ -deeltjes.

Op het einde van de 163 dagen bevatte het monster  $10,4 \text{ mm}^3$  He, gemeten bij 101325 Pa en 273 K.



naam:

studentcode: NLD-S3

---

g) Bereken uit deze gegevens de constante van Avogadro.



De relatieve massa van de  $^{226}\text{Ra}$ -isotoop, bepaald via massaspectrometrie, is 226,25.

- h) Bereken het aantal  $^{226}\text{Ra}$ -atomen aanwezig in het oorspronkelijke monster ( $n_{\text{Ra}}$ ), de vervalsnelheidsconstante ( $\lambda$ ) en de halveringstijd van  $^{226}\text{Ra}$  in jaren ( $t$ ). Gebruik bij deze berekeningen de waarde van de constante van Avogadro:  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Betrek in je berekening alleen de vervallen die plaatsvinden tot de isotoop is ontstaan die je in e) hebt aangegeven. Het verval van die isotoop en verder hoef je niet mee te nemen.

$n_{\text{Ra}} =$	$\lambda =$
$t =$	

### Methode C – de dispersie van deeltjes (Perrin, 1909)

Eén van de eerste nauwkeurige bepalingen van de constante van Avogadro was gebaseerd op de studie van de verticale verspreiding (verdeling) van colloïdale deeltjes, gesuspendeerd in water, onder invloed van de zwaartekracht. In één van deze experimenten werden deeltjes met een straal van  $2,12 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  en een dichtheid van  $1,206 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  gesuspendeerd in een buis gevuld met water bij  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na een voldoende lange wachttijd zodat in de buis evenwicht is bereikt, werden de volgende gemiddelde aantallen deeltjes per volume-eenheid waargenomen op vier verschillende hoogtes gemeten vanaf de bodem van de buis:

hoogte / $10^{-6} \text{ m}$	5	35	65	95
gemiddeld aantal deeltjes per volume-eenheid	4,00	1,88	0,90	0,48





i) Bereken:

- de massa van een deeltje ( $m$ );
- de massa water,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ , die het verplaatst
- de effectieve massa,  $m^*$ , van het deeltje in water rekening houdend met het drijfvermogen (d.i. rekening houdend met de opwaartse kracht ten gevolge van het verplaatste watervolume).  
De dichtheid van water is  $999 \text{ kg m}^{-3}$ . Neem aan dat de deeltjes bolvormig zijn.

$m =$	$m_{\text{H}_2\text{O}} =$
$m^* =$	

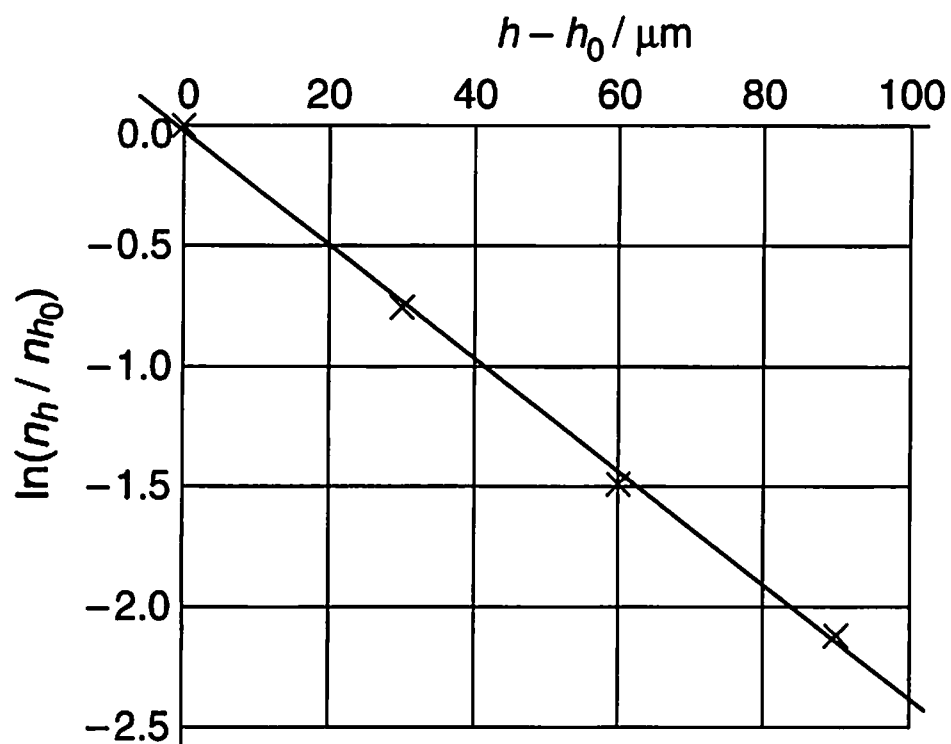
Bij evenwicht voldoet het aantal deeltjes per volume-eenheid bij verschillende hoogtes aan de Boltzmann verdeling:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right]$$

Hierin is

- $n_h$  is het aantal deeltjes per volume-eenheid op hoogte  $h$
- $n_{h_0}$  is het aantal deeltjes per volume-eenheid bij de referentiehoogte  $h_0$
- $E_h$  is de potentiële energie (gravitatie) per mol deeltjes op een hoogte  $h$  relatief ten opzichte van de deeltjes op de bodem van de buis.
- $R$  is de gasconstante,  $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Een grafiek van  $\ln(n_h / n_{h_0})$  tegen  $(h - h_0)$  gebaseerd op de gegevens in de bovenstaande tabel, staat op de volgende pagina. De referentiehoogte is genomen op  $5 \mu\text{m}$  van de bodem van de buis.





naam:

studentcode: NLD-S3

---

j) Leid een uitdrukking af voor de richtingscoëfficiënt van de rechte.

k) Bereken de constante van Avogadro via deze uitdrukking en via bovenstaande gegevens.

**Opgave 2**

**9% van het totaal**

**De interstellaire productie van H<sub>2</sub>**

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	totaal
2	2	4	2	6	6	3	2	6	33

Wanneer twee atomen botsen in de interstellaire ruimte is de energie van het verkregen molecuul zo groot dat deze snel uiteenvalt. Waterstofatomen reageren enkel tot stabiele H<sub>2</sub>-moleculen op het oppervlak van stofdeeltjes. De stofdeeltjes absorberen het grootste gedeelte van de overtollige energie waarbij de gevormde H<sub>2</sub>-molecuul snel desorbeert. Deze opgave onderzoekt twee kinetiekmodellen voor de vorming van H<sub>2</sub> op het oppervlak van een stofdeeltje.

Bij beide modellen worden H-atomen geadsorbeerd op het oppervlak van de stofdeeltjes met een snelheidsconstante,  $k_a$ , van  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . De aantaldichtheid van de H-atomen (d.i. het aantal H-atomen per volume-eenheid) in de interstellaire ruimte is  $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$ .

[opmerking: in het vervolg mag je de aantallen atomen die aan het oppervlak geadsorbeerd zijn en de aantaldichtheid van gasfase-atomen op dezelfde manier behandelen als je zou doen met concentraties in de snelheidsvergelijking. Het gevolg is dat de eenheden van de reactiesnelheidsconstanten ongewoon zijn. De eenheid van de reactiesnelheidsconstante is hier aantal atomen (moleculen) per tijdseenheid.]

- a) Bereken de snelheid waarmee de H-atomen adsorberen op een stofdeeltje. Je mag aannemen dat deze snelheid constant is.

Desorptie van waterstofatomen is een proces van de eerste orde met betrekking tot het aantal geadsorbeerde atomen. De reactiesnelheidsconstante van de desorptiestap,  $k_d$ , is gelijk aan  $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

- b) Bereken het 'steady state' getal,  $N$ , van de H-atomen op het oppervlak van een stofdeeltje. Neem aan dat enkel adsorptie en desorptie optreedt.

De waterstofatomen zijn beweeglijk op het oppervlak. Wanneer de H-atomen elkaar ontmoeten, reageren zij tot H<sub>2</sub>-moleculen die vervolgens desorberen. De twee hieronder beschreven kinetiekmodellen verschillen van elkaar in het aangewende



reactiemechanisme, maar zij hebben dezelfde reactiesnelheidsconstante,  $k_a$ ,  $k_d$  en  $k_r$ , voor respectievelijk adsorptie, desorptie en bimoleculaire reactie.

$$k_a = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

### Model A

De reactie waarbij  $\text{H}_2$  wordt gevormd is van de tweede orde. De snelheid waarmee H-atomen door reactie verdwijnen van een stofdeeltje is  $k_r N^2$ .

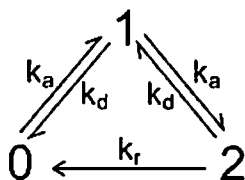
- c) Schrijf een vergelijking op voor de verandering van  $N$  in functie van de tijd rekening houdend met adsorptie, desorptie en reactie.  
Bereken de waarde van  $N$  indien je uitgaat van 'steady state' condities.

$N =$

- d) Bereken voor dit model de vormingssnelheid van  $\text{H}_2$  per stofdeeltje.

### Model B

Model B probeert de waarschijnlijkheid te analyseren waarbij de stofdeeltjes 0, 1 of 2 H-atomen dragen. De drie toestanden zijn met elkaar verbonden via onderstaand reactieschema. Men neemt aan dat niet meer dan 2 H-atomen tegelijkertijd geadsorbeerd zijn.



$x_0$ ,  $x_1$  en  $x_2$  zijn de fracties van de stofdeeltjes in respectievelijk toestand 0, 1 of 2. Deze fracties mogen op dezelfde manier behandeld worden als concentraties bij de volgende kinetiekanalyse. Voor een systeem in toestand  $m$  met een fractie  $x_m$  zijn de snelheden van de drie mogelijke reacties de volgende:

- Adsorptie  $(m \rightarrow m + 1)$ : rate =  $k_a[H]x_m$   
Desorptie  $(m \rightarrow m - 1)$ : rate =  $k_dmx_m$   
Reactie  $(m \rightarrow m - 2)$ : rate =  $\frac{1}{2} k_r m(m-1)x_m$

e) Schrijf de vergelijkingen op voor de snelheidsveranderingen,  $dx_m/dt$ , van de fracties  $x_0$ ,  $x_1$  en  $x_2$

f) Stel uitdrukkingen op voor de verhoudingen  $x_2/x_1$  en  $x_1/x_0$  door gebruik te maken van bovenstaande snelheidsvergelijkingen. Ga uit van 'steady state' condities. Bereken vervolgens  $x_2/x_1$  en  $x_1/x_0$ .



- g) Bereken de 'steady state' fracties  $x_0$ ,  $x_1$  en  $x_2$  waarbij je opnieuw uitgaat van condities.  
[Als je niet de verhoudingen in f) niet kon berekenen, gebruik dan  $x_2/x_1 = a$  en  $x_1/x_0 = b$  en geef je resultaat als formule].

- h) Bereken voor dit model de vormingssnelheid van  $H_2$  per stofdeeltje.

Het is nu nog niet mogelijk de snelheid van deze reactie te bepalen, maar recente computersimulaties van de snelheid geven een waarde van:  $9.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

- i) Welke van de onderstaande beweringen zijn toepasbaar op onderstaande modellen onder deze voorwaarden? Zet een vinkje in het juiste vakje.

bewering	model A	model B	geen van beide modellen
De snelheidsbepalende stap is de adsorptie van H-atomen.			
De snelheidsbepalende stap is de desorptie van H <sub>2</sub> -moleculen.			
De snelheidsbepalende stap is de bimoleculaire reactie van H atomen op het oppervlak.			
De snelheidsbepalende stap is de adsorptie van het tweede H-atoom.			
De impliciete veronderstelling dat reactie kan plaatsvinden ongeacht het aantal geadsorbeerde atomen, leidt tot een belangrijke fout (tenminste een factor twee).			
Beperking van het aantal geadsorbeerde atomen op het stofdeeltje tot 2 leidt tot een belangrijke fout (tenminste een factor twee).			

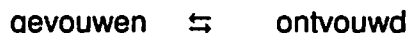


**Opgave 3**  
**Vouwing van eiwitten.**

**11% van het totaal**

3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	totaal
2,5	3,5	1	6	2	4	2	2	23

Voor veel kleine eiwitten kan de ontvouwingsreactie voorgesteld worden door het evenwicht:



Je mag aannemen dat het ontvouwen van het eiwit in een stap gebeurt. De ligging van dit evenwicht is afhankelijk van de temperatuur; de smelttemperatuur  $T_m$  wordt gedefinieerd als de temperatuur waarbij de helft van het moleculen ontvouwd zijn en de helft gevouwen.

Van een  $1,0 \mu\text{M}$  monster van het eiwit chymotrypsine inhibitor 2 (CI2) heeft men de intensiteit van de fluorescentiepiek bij een golflengte van  $356 \text{ nm}$  gemeten als functie van de temperatuur in het temperatuurgebied  $58$  tot  $66 \text{ }^\circ\text{C}$ :

temp / $^\circ\text{C}$	58	60	62	64	66
fluorescentieintensiteit (willekeurige eenheid)	27	30	34	37	40

Een  $1,0 \mu\text{M}$  monster waarin alle eiwitmoleculen gevouwen zijn geeft bij  $356 \text{ nm}$  een fluorescentiepiek van  $21$  eenheden. Een  $1,0 \mu\text{M}$  monster waarin alle eiwitmoleculen ontvouwd zijn, geeft een fluorescentiepiek van  $43$  eenheden.

- a) Bereken bij elke temperatuur de fractie,  $x$ , van het moleculen die in de ontvouwd toestand zitten. Neem hierbij aan dat de toename in fluorescentie-intensiteit evenredig is met de concentratie van elk soort deeltje.

Temp / $^\circ\text{C}$	58	60	62	64	66
$x$					

- b) Druk de evenwichtsconstante van de ontvouwingsreactie,  $K$ , uit in x.  
Bereken vervolgens de waarde van  $K$  bij elke temperatuur.

Temp / °C	58	60	62	64	66
$K$					

- c) Geef een schatting van de waarde van  $T_m$  voor het onderzochte eiwit (op 1 °C nauwkeurig)

$T_m =$

Als je aanneemt dat de waarden van  $\Delta H^\circ$  en  $\Delta S^\circ$  voor de ontvouwingsreactie van het eiwit onafhankelijk zijn van de temperatuur, dan geldt:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

hierbij is  $C$  een constante



Als je de waarden van  $\Delta H^\circ$  en  $\Delta S^\circ$  niet kon berekenen, moet je de volgende onjuiste waarden gebruiken voor het vervolg van deze opgave:

$$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

e) Bereken de evenwichtsconstante voor de ontvouwingsreactie bij 25 °C.

$K =$

Als je de waarde van  $K$  niet kon berekenen, moet je de volgende onjuiste waarde gebruiken voor het vervolg van deze opgave:

$$K = 3,6 \cdot 10^{-6}$$

Als men het eiwit in een monster van ontvouwd Cl2-eiwit zich opnieuw laat vouwen (bijvoorbeeld door een pH-verandering van de oplossing) kan de 1<sup>e</sup> orde reactiesnelheidsconstante voor de vouwingsreactie van het eiwit bepaald worden door de fluorescentie-intensiteit te meten.

Men laat het eiwit in een 1,0  $\mu\text{M}$  monster ontvouwd Cl2 zich opnieuw vouwen en vindt bij 25 °C de volgende concentraties van het ontvouwde eiwit:

tijd / ms	0	10	20	30	40
concentratie / $\mu\text{M}$	1	0,64	0,36	0,23	0,14



naam:

studentcode: NLD-S3

- f) Teken een geschikte grafiek en bepaal daarmee de waarde van de reactiesnelheidsconstante,  $k_f$  van de vouwingsreactie van het eiwit bij 25 °C.

$k_f =$

Als je de waarden van  $k_f$  niet kon berekenen, moet je de volgende onjuiste waarde gebruiken voor het vervolg van deze opgave:  $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$ .

- g) Bepaal de waarde van de reactiesnelheidsconstante van de eiwitontvouwingsreactie,  $k_u$ , bij 25 °C.

$k_u =$

- h) Bij 20 °C is de reactiesnelheidsconstante van de eiwitvouwingsreactie  $33 \text{ s}^{-1}$ . Bereken de activeringsenergie van de eiwitvouwingsreactie.

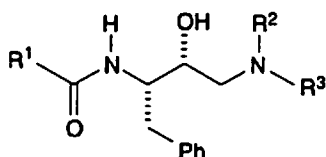
Activeringsenergie:

Opgave 4  
Synthese van Amprenavir

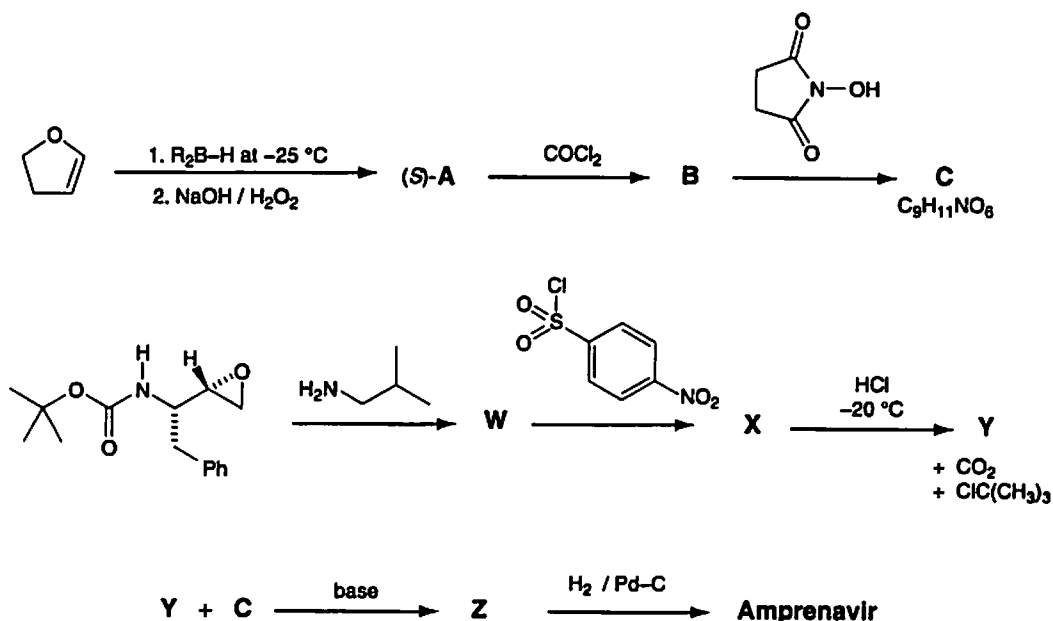
9% van het totaal

4a A	4a B	4a C	4a W	4a X	4a Y	4a Z	4b	totaal
4	3	2	3	3	2	3	3	23

Een klasse van anti-HIV-medicijnen, de *protease inhibitoren*, is werkzaam doordat hiermee het actieve centrum van enzymen die nodig zijn voor de inbouw van deze virussen in de gastheercel geblokkeerd wordt. Twee succesvolle medicijnen, *saquinavir* en *amprenavir*, bevatten de structuureenheid die hieronder is afgebeeld. Deze structuureenheid lijkt op de overgangstoestand in het enzym. In de structuur stellen  $R^1$ ,  $R^2$  en  $R^3$  een atoom- of atoomgroep voor, geen waterstofatoom.



*Amprenavir* kan gesynthetiseerd worden volgens onderstaand schema waarin twee verschillende reactiereeksen samenkomen.



Het reagens  $R_2B-H$  dat in de eerste stap wordt gebruikt, is chiraal. Van product A wordt het (*S*)-enantiomeer gevormd.

Door schudden met  $D_2O$  verdwijnen in het  $^1H$ -NMR-spectrum van Amprenavir drie signalen:  $\delta$  4,2 (2H),  $\delta$  4,9 (1H) en  $\delta$  5,1 (1H).

- a) Geef mogelijke structuurformules van de tussenverbindingen A, B, C, W, X, Y en Z.
- b) Geef een mogelijke structuurformule voor *Amprenavir*.  
In al je structuurformules moet de stereochemie bij elk (stereo)centrum duidelijk zijn aangegeven.

A	B
---	---

C
---

W
---





naam:

studentcode: NLD-S3

X

Y

Z



naam:

studentcode: NLD-S3

**Amprenavir**

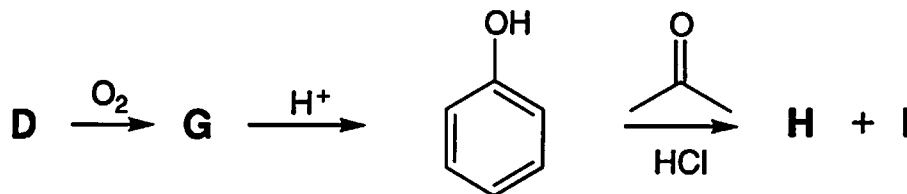
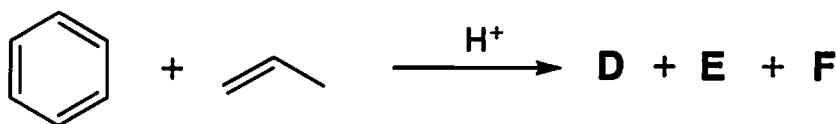
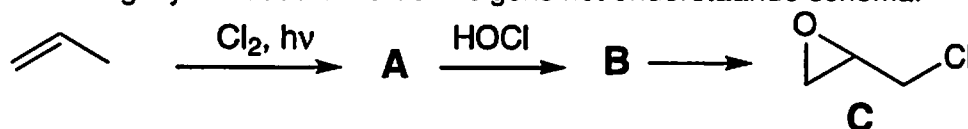
**Opgave 5**  
**Epoxyharsen**

10% van het totaal

5a A	5a B	5b	5c D	5c E	5c F	5d G	5e H	5f	5g I	5h J	5h K	5h L	5i M	5j N	5k O	Totaal
2	2	1	2	2	2	3	3	1	2	2	2	2	2	4	3	35

De productie van epoxyharsen is een wereldwijde industrie waarin miljarden omgaan. Epoxyharsen zijn goede kleefstoffen. Zij worden gesynthetiseerd door middel van een reactie tussen een bis-epoxide en een diamine. Het bis-epoxide wordt gemaakt van H en epichloorhydrine, C.

C en H kunnen gesynthetiseerd worden volgens het onderstaande schema.



De synthese van epichloorhydrine C begint met een reactie van propen met chloor onder invloed van licht.

a) Teken de structuurformules van A en B:

A	B
---	---

- b) Geef de formule van een geschikt reagens voor de omzetting van B in epichloorhydrine C:

De synthese van H begint met de reactie van benzeen met propeen in aanwezigheid van een zuur als katalysator. Daarbij ontstaat D als hoofdproduct en E en F als nevenproducten.

- c) Teken de structuurformules van D, E en F, gebruikmakend van de onderstaande gegevens.

	elementsamenstelling		aantal lijnen in het $^{13}\text{C}$ NMR-spectrum
D	C 89,94%	H 10,06%	6
E	C 88,82%	H 11,18%	4
F	C 88,82%	H 11,18%	5

D	E	F

Als zuurstofgas door een hete oplossing van D wordt geleid, ontstaat G.

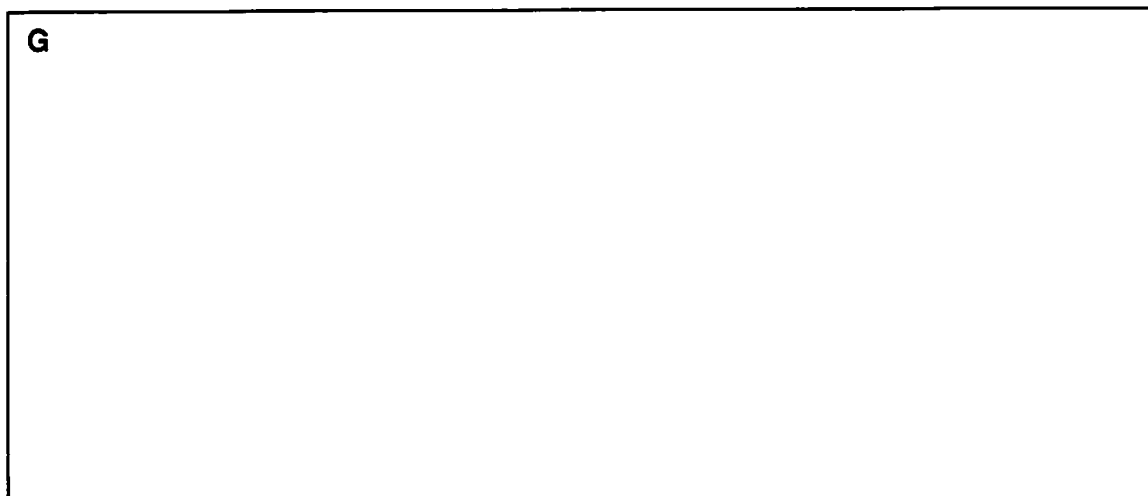
Als G in contact gebracht wordt met zuur, dan ontstaan fenol (benzenol) en aceton (propanon).

G kleurt een wit stijfsel/kaliumjodidepapiertje donkerblauw.

G geeft 6 signalen in een  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectrum en de volgende signalen in een  $^1\text{H}$ -NMR-spectrum:  $\delta$  7,78 (1H, s), 7,45-7,22 (5H, m) en 1,56 (6H, s)

Toevoegen van  $\text{D}_2\text{O}$  resulteert in het verdwijnen van het signaal bij  $\delta = 7,78$ .

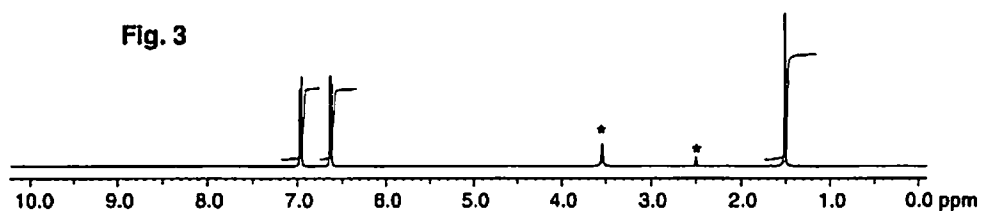
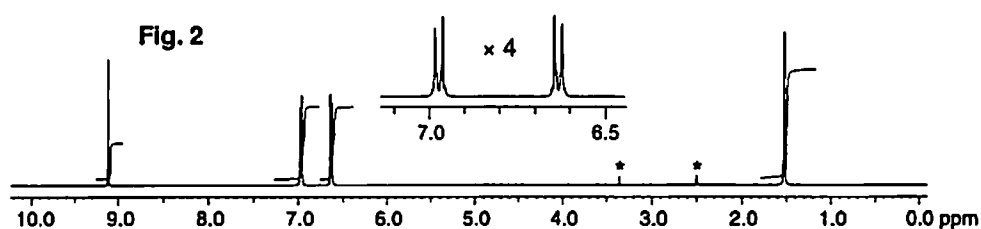
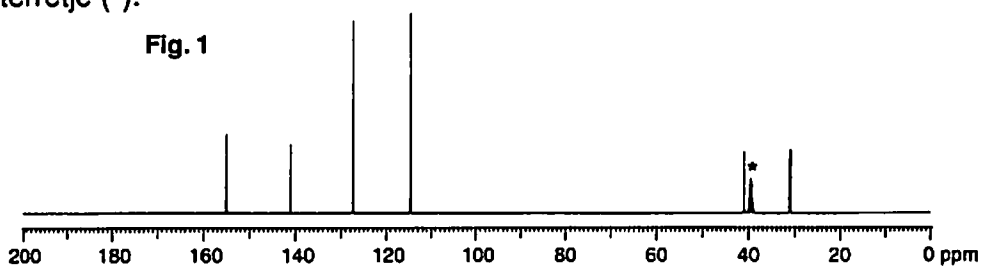
d) Teken de stuctuurformule van G



Als fenol en aceton in contact gebracht worden met zoutzuur ontstaat verbinding H. Figuur 1 toont het  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum van H.

Figuur 2 toont het  $^1\text{H}$  NMR spectrum van H en een viermaal uitvergroting van het gebied 6,5-7,1 ppm.

In figuur 3 wordt het  $^1\text{H}$  NMR spectrum weergegeven dat ontstaat na toevoegen van een druppel  $\text{D}_2\text{O}$ . De pieken die behoren bij het oplosmiddel, zijn gemarkeerd met een sterretje (\*).



naam:

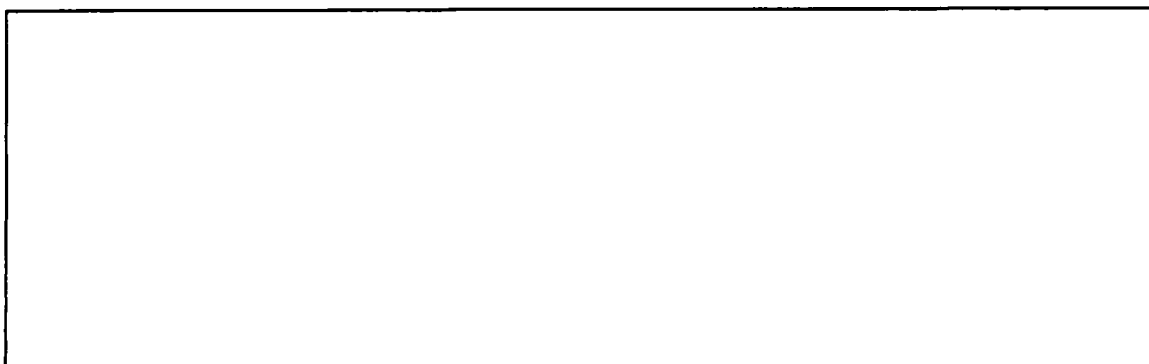
studentcode: NLD-S3

---

e) Teken de structuurformule van H.

H

- f) Teken een resonantiestructuur van fenol die de regioselectieve vorming van H verklaart.

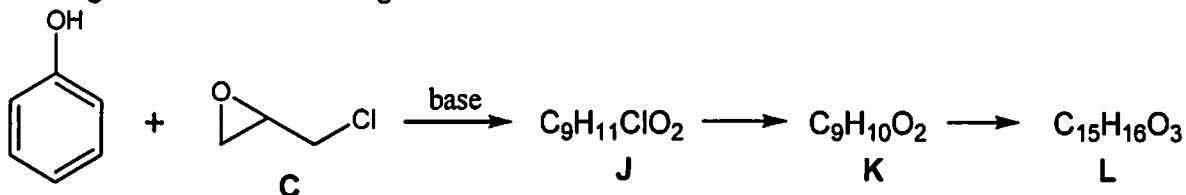


Tijdens de reactie van fenol met aceton wordt ook een tweede verbinding, I, gevormd. Het  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum van I heeft 12 signalen. Het  $^1\text{H}$  NMR spectrum heeft de volgende signalen:  $\delta$  7,50-6,51 (8H, m), 5,19 (1H, s), 4,45 (1H, s), 1,67 (6H, s); toevoegen van  $\text{D}_2\text{O}$  resulteert in het verdwijnen van de signalen bij  $\delta = 5,19$  and 4,45

- g) Teken de structuurformule van I.



Overmaat fenol reageert met epichloorhydrine **C** in aanwezigheid van een base tot verbinding **L** die 6 signalen in het  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum vertoont. Wanneer de reactie wordt gestopt voordat deze volledig afgelopen is, kunnen ook de verbindingen **J** en **K** worden geïsoleerd. Verbinding **L** wordt gevormd uit verbinding **K** en verbinding **K** wordt gevormd uit verbinding **J**.





naam:

studentcode: NLD-S3

h) Teken de stuctuurformules van J , K en L.

J	K
---	---

L
---

Behandeling van H met een grote overmaat van epichloorhydrine C en een base geeft het monomere bis-epoxide M. M bevat geen chlooratomen en ook geen OH-groepen.

i) Teken de structuurformule van M.

M
---



Behandeling van **H** met een kleine overmaat van epichloorhydrine **C** en een base geeft **N**. **N** heeft de vorm **eindgroep1-[repeterende eenheid]<sub>n</sub>-eindgroep2** waarin **N** ongeveer 10-15 is. **N** bevat geen chlooratomen en één OH-groep per repeterende eenheid.

- j) Teken de structuurformule van **N** in de vorm, hierboven aangegeven: (eindgroep1-[repeterende eenheid]<sub>n</sub>-eindgroep2).

**N**

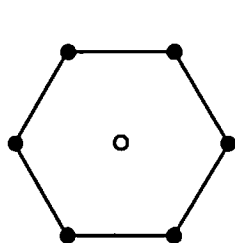
- k) Teken de repeterende eenheid van het polymere epoxyhars **O** dat gevormd wordt uit de reactie van het bis-epoxide **M** met 1,2-ethaandiamine.

**Opgave 6**  
**Overgangsmetaalcomplexen**

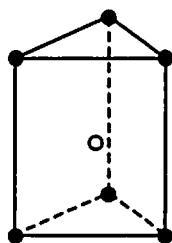
12% van het totaal

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6h	6i	6j	6k	6l	totaal
18	5	4	6	5	2	3	2	4	4	2	6	61

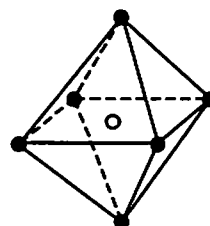
Alfred Werner gebruikte de techniek van het 'isomeren tellen' om de structuur van metaalcomplexen met coördinatiegetal zes af te leiden. Hieronder staan drie vormen die hij heeft onderzocht, afgebeeld.



X



Y



Z

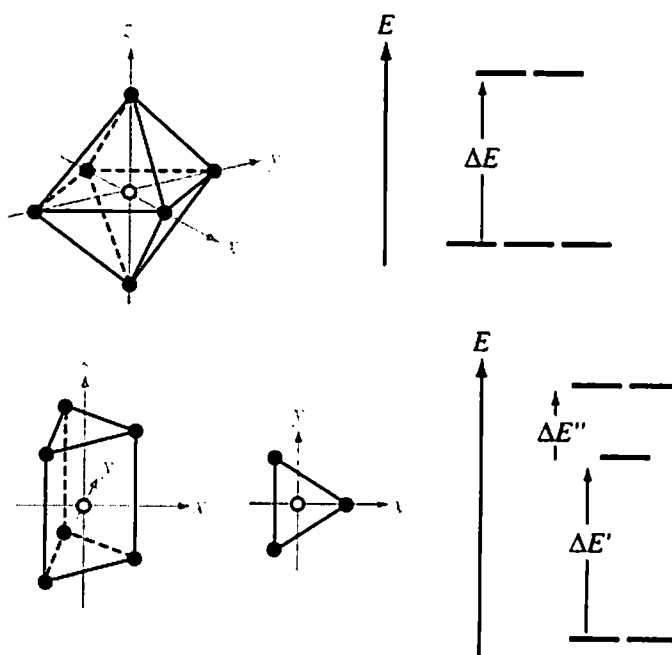
Het open rondje geeft in elke vorm aan waar zich het centrale metaalatom bevindt en het zwarte rondje geeft aan waar de liganden zich bevinden. X heeft een hexagonale vlakke structuur, Y is een trigonale prisma en Z is octaëder.

Voor elk van de drie vormen geldt dat er slechts één structuur bestaat wanneer alle liganden hetzelfde zijn, dat is wanneer het complex de algemene formule  $MA_6$  heeft, waarin A het ligand voorstelt. Wanneer echter een achiraal ligand A op één of meer plaatsen wordt vervangen door een ander achiraal ligand, is het mogelijk dat bij elk van bovenstaande vormen geometrische isomeren ontstaan. Het zou ook kunnen dat zulke geometrische isomeren optisch actief zijn en dat ze bestaan uit paren van enantiomeren.

- a) Vul in de tabel op de volgende pagina in hoeveel mogelijke geometrische structuren kunnen worden gevormd met elk van de vormen X, Y en Z wanneer A in de formule  $MA_6$  wordt vervangen door iets anders: B of C–C. A is een ééntandig achiraal ligand, evenals B en C–C is een symmetrisch tweetandig achiraal ligand, dat alleen kan binden op twee naburige plaatsen in elke structuur, dus op plaatsen die in de vormen X, Y en Z zijn verbonden door een (stippel)lijn. Geef voor elk geval het aantal geometrische isomeren in het daartoe bestemde vakje aan. In het geval één van die isomeren voorkomt als een paar enantiomeren, zet er dan een sterretje ( \* ) bij, wanneer twee geometrische isomeren beide als enantiomeerparen voorkomen, zet er dan twee sterretjes bij, enzovoorts. Dus als je denkt dat er van een bepaalde structuur vijf geometrische isomeren bestaan, waarvan er drie als enantiomeerparen voorkomen, dan schrijf je op: 5\*\*\*.

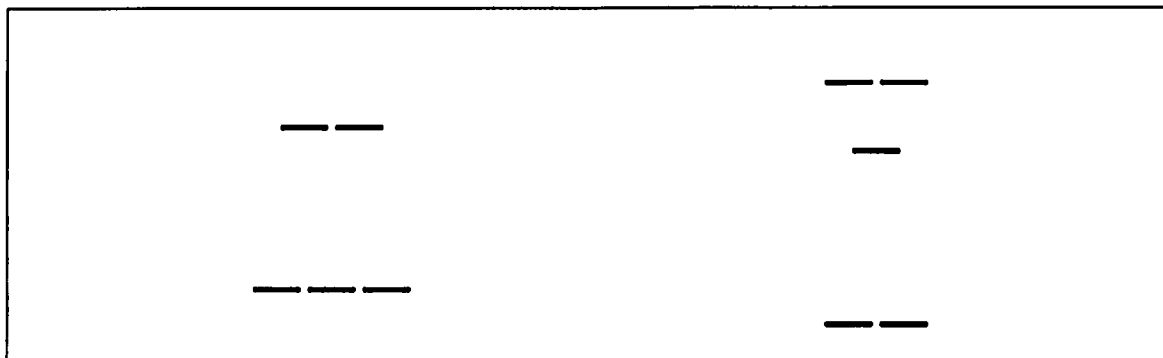
	aantal voorspelde geometrische isomeren		
	hexagonaal vlak X	trigonale prisma Y	octaëder Z
$MA_6$	1	1	1
$MA_5B$			
$MA_4B_2$			
$MA_3B_3$			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

Er zijn geen complexen bekend met de hexagonale vlakke geometrie van X, maar er zijn wel complexen bekend met de trigonale prismastructuur Y en de octaëdrische structuur Z. In deze complexen hebben de orbitalen die afgeleid zijn van de d-orbitalen van het metaalatom verschillende energieën, afhankelijk van de geometrie van het complex. Hieronder zijn de opsplitsingspatronen weergegeven voor de trigonale prismastructuur en voor de octaëdrische structuur.



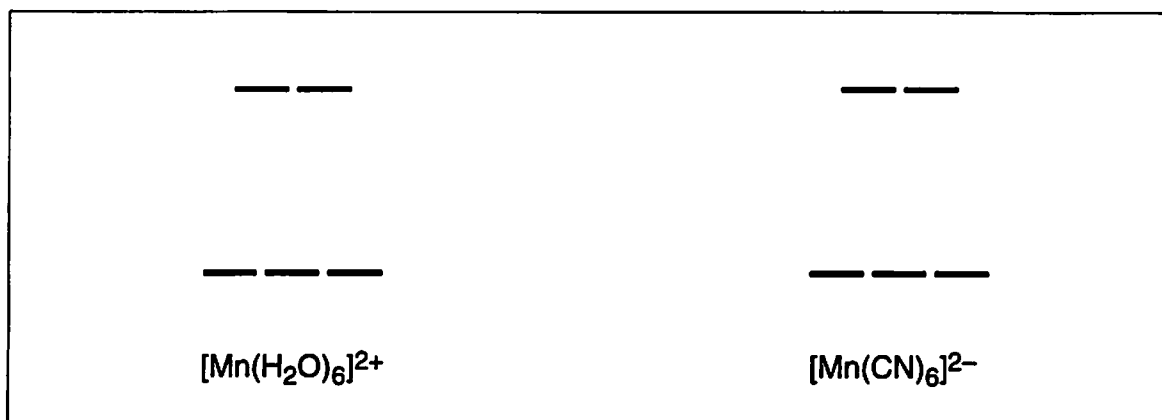
De afstanden tussen de energieniveaus  $\Delta E$ ,  $\Delta E'$  en  $\Delta E''$ , zijn afhankelijk van het type complex.

- b) Geef voor beide opsplitsingspatronen aan welke d-orbitalen bij welke energieniveaus horen.

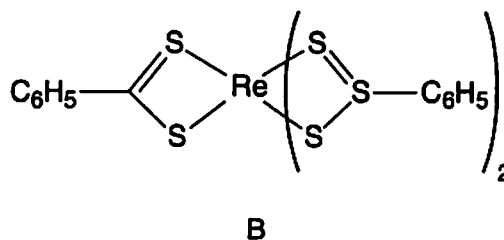
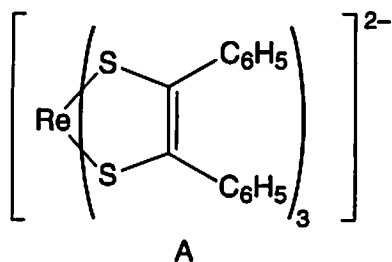


De complexen  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  en  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$  zijn allebei octaëdrisch. Van één van deze complexen is het magnetisch moment 5,9 BM, van de ander is dat 3,8 BM. Jij moet uitmaken welk magnetisch moment bij welk complex hoort.

- c) Teken in onderstaand diagram de elektronenverdeling voor elk van de complexen.



Van onderstaande complexen **A** en **B** heeft men de magnetische momenten gemeten. Daarbij heeft men gevonden dat één een magnetisch moment van 1,9 BM heeft en de ander 2,7 BM. Jij moet uitmaken welk magnetisch moment bij welk complex hoort.





- d) Teken de opsplitsingspatronen van de energieniveaus van de d-orbitalen voor de twee complexen en geef de elektronenvulling aan.

A	B
---	---

Octaëdrische complexen komen veel vaker voor dan complexen met een trigonale prismastructuur. Werner isoleerde vijf stoffen **C** t/m **G** waarin uitsluitend Co(III), Cl en NH<sub>3</sub> voorkomen. In die stoffen komen octaëdrische complexen voor. Van alle stoffen zijn de complexen verschillend. (In feite is er nog een zesde stof, maar die kon Werner niet isoleren.) De molaire geleidbaarheden van Werners vijf stoffen zijn hieronder vermeld. De geleidbaarheden zijn geëxtrapoleerd naar oneindige verdunning; de eenheden in de tabel zijn arbitrair.

De stoffen **C**, **D**, **E** en **F** reageren met zilvernitraat. **C**, **D** en **E** reageren in verschillende stoichiometrische verhoudingen met zilvernitraat; **E** en **F** reageren in dezelfde stoichiometrische verhouding met zilvernitraat.

Stof **G** reageert niet met zilvernitraat.

	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
molaire geleidbaarheid	510	372	249	249	~0



naam:

studentcode: NLD-S3

e) Stel, voor zover je dat kunt, voor elk van de stoffen **C** t/m **G** een structuur voor.

<b>C</b>	<b>D</b>
----------	----------

<b>E</b>	<b>F</b>
----------	----------

<b>G</b>
----------

Werner was ook de eerste die erin slaagde de enantiomeren te isoleren van een verbinding, **H**. **H** bevat geen koolstofatomen. De verbinding **H** bevat uitsluitend kobalt, ammoniak, chloride en een zuurstofbevattende deeltje. Dit zuurstofbevattende deeltje kan zijn  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}^-$  of  $\text{O}^{2-}$ . De kobaltionen in de verbinding **H** hebben een octaëdrische omringing. Alle chloride kan gemakkelijk worden verwijderd door middel van een titratie met een zilvernitraatoplossing. Voor de titratie van 0,2872 g **H** (dat geen kristalwater bevatte) was 22,8 mL 0,100 M zilvernitraatoplossing nodig om alle chloride te vervangen.

f) Bereken het massapercentage chloride in H.

H is stabiel ten opzichte van zuren, maar in een basische oplossing treedt hydrolyse op. Er ontstaat dan kobalt(III)oxide en er ontwijkt ammoniakgas. Men heeft 0,7934 g H (dat geen kristalwater bevatte) verhit met overmaat natronloog (NaOH-oplossing). Alle ontstane ammoniak werd opgevangen in 50,0 mL 0,500 M HCl-oplossing. Voor de titratie van het overgebleven HCl was 24,8 mL 0,500 M KOH-oplossing nodig. De overblijvende suspensie van kobalt(III)oxide liet men afkoelen. Vervolgens voegde men ongeveer 1 g kaliumjodide toe, waarna het mengsel werd aangezuurd met een HCl-oplossing. Het jood dat daarbij ontstond, werd getitreerd met een 0,200 M natriumthiosulfaatoplossing. Hiervan was 21,0 mL nodig om alle jood te laten reageren.

g) Bereken het massapercentage ammoniak in H.



- h) Geef de vergelijking van de reactie tussen kobalt(III)oxide en kaliumjodide in zuur milieu.

- i) Bereken het massapercentage kobalt in H.

- j) Ga door middel van een berekening na welke soort zuurstofbevattende deeltjes in H voorkomt. Laat je berekening zien.





naam:

studentcode: NLD-S3

---

k) Geef de empirische formule van H.

l) Teken een naar jouw mening mogelijke structuur voor de chirale verbinding H.