



Algemene instructies

Dit examen bestaat uit 9 opgaven en duurt 5 uur.

Je kunt de opgaven op je scherm bekijken. Je krijgt ook een "Theory Schemes Booklet" met belangrijke reactieschema's uit de opgaven. Je mag elk deel van dit boekje gebruiken voor kladpapier. **Niets uit dit boekje wordt beoordeeld.**

Het gedrukte antwoordenboekje telt 42 bladzijden en ligt op je tafel.

Het antwoordenboekje bevat vakjes met nummers die corresponderen met de vragen. **Schrijf** je antwoord in het daarvoor bestemde vakje. Als je buiten het aangewezen vakje moet schrijven, maak dan een aantekening in het vakje en schrijf je antwoord ergens anders **op dezelfde pagina**.

Schrijf niet op de achterkant van de pagina's van het antwoordenboekje. De correctoren zien alleen de bedrukte zijden van het antwoordenboekje. Trek de pagina's van het geniete antwoordenboekje niet uit elkaar.

Schrijf relevante berekeningen op waar nodig. **Maximale scores worden alleen gegeven voor correcte antwoorden met berekeningen.**

Als je bij meerkeuzevragen je antwoord wilt wijzigen, **kras** dan het vakje dat je hebt aangekruist helemaal **door** en **teken** er een nieuw vakje naast.

Begin pas met werken wanneer het "**START**"-signaal wordt gegeven. De toezichthouders zullen 30 minuten voor het einde van het examen een "**30 MINUTEN WAARSCHUWING**" aankondigen. Aan het einde van het examen wordt een "**STOP**"-signaal gegeven en moet je onmiddellijk stoppen met werken. Als je niet stopt met werken, kun je een score van nul punten krijgen voor het examen.

Schrijf uitsluitend met de bijgeleverde pen. **Gebruik alleen** de meegeleverde rekenmachine.

De officiële Engelse versie van dit examen is alleen beschikbaar ter verduidelijking. Deze kun je op je scherm bekijken.

Als je een toiletpauze of hulp nodig hebt, **steek** dan de daarvoor bestemde kaart **omhoog**.



 BATHROOM	Als je een toiletpauze nodig hebt.
 Questions	Als je vragen hebt.

Aan het einde van het examen **stop je** je antwoordenboekje terug in de envelop. **Plak** de envelop **niet dicht**.



(Veel succes)



Periodiek systeem en gegevensblad

Fysische constanten en formules

constante van Avogadro	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
gasconstante	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
constante van Faraday	F	96485 C mol^{-1}
constante van Planck	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
lichtsnelheid in vacuüm	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
rustmassa van een elektron	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
lading van een elektron	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
atmosferische druk	p_{atm}	101325 Pa
waterconstante bij 298 K	K_w	10^{-14}

$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$
$0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$
$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$



oppervlakte van een driehoek	$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$
volume van een kubus	$V = a^3$
volume van een bol	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
oppervlakte van een bol	$S = 4\pi r^2$
algemene gaswet	$pV = nRT$
frequentie van het licht	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
energie van een foton	$E = \frac{hc}{\lambda}$
wet van Lambert-Beer	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd$
(magnetisch) spinhoekmoment	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
vergelijking van Henderson-Hasselbalch	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
0 ^e orde (geïntegreerde) snelheidsvergelijking	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
1 ^e orde (geïntegreerde) snelheidsvergelijking	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Arrhenius vergelijking	$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
enthalpie	$H = U + pV$
Gibbs-energie	$G = H - TS$
standaardverandering van Gibbs-energie	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$
vergelijking van Clausius-Clapeyron	$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
warmte	$Q = mC_p \Delta T$
kookpuntverhoging	$\Delta T = iK_b m_i$
vriespuntverlaging	$\Delta T = iK_f m_i$

Beschouw alle gassen als ideaal tenzij anders wordt aangegeven.

In berekeningen voor evenwichtsconstanten worden alle concentraties gerelateerd aan een concentratie van 1 mol dm⁻³.



IR-absorptiegegevens

Strekfrequenties van bindingen

Type binding		Golfgetal (cm ⁻¹)
C-H	Alkaan	3000-2850
	Alkaan	3100-3000
	Aromatisch	3150-3050
	Alkyn	~3300
	Aldehyde	2900-2700
C=C	Alkeen	1680-1600
	Aromatisch	1600-1400
C≡C	Alkyn	2250-2100
C=O	Aldehyde	1740-1720
	Keton	1725-1705
	Carbonzuur	1725-1700
	Ester	1750-1720
	Amide	1670-1640
	Anhydride	1810, 1760
C-O	Alcohol, ether, ester, carbonzuur, anhydride	1300-800
O-H	Alcohol, fenol, vrij	3600-3200
	Waterstofbrug	3500-3200
	Carbonzuur	3400-2500
N-H	Primaire en secundaire amine en amide	3500-3100
C-N	Amine	1350-1000
C=N	Imine en oxime	1690-1640
C≡N	Nitril	2260-2240
N=O	Nitro (R-NO ₂)	1600-1500, 1400-1300
S=O	Sulfoxide	1050
	Sulfaat, sulfonamide	1200-1140



Karakteristieke strekfrequenties van negatieve ionen

Anion	Golfgetal (cm ⁻¹)
SO ₄ ²⁻	1100-1200 (ν _{as})
ClO ₄ ⁻	1050-1170 (ν _{as})
NO ₃ ⁻	1370 (ν _{as})
CN ⁻	2089
SCN ⁻	2053 (ν _{C-N}), 748 (ν _{C-S})
N ₃ ⁻	2042 (ν _{as}), 1343 (ν _s)
CNO ⁻	2052 (ν _{C-N}), 1057 (ν _{N-O})

Aantal CO-strekfrequenties in de IR-spectra van metaal-carbonylcomplexen

Complex	Aantal strekfrequenties
M(CO) ₆	1
M(CO) ₅ X	3
<i>cis</i> -M(CO) ₄ X ₂	4
<i>trans</i> -M(CO) ₄ X ₂	1
<i>fac</i> -M(CO) ₃ X ₃	2
<i>mer</i> -M(CO) ₃ X ₃	3
<i>fac</i> -M(CO) ₃ X ₂ Y	3
<i>cis</i> -M(CO) ₂ X ₄	2
<i>trans</i> -M(CO) ₂ X ₄	1



Periodiek systeem

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	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 95.95	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
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 232.04	91 Pa 231.04	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	



Nummer	Vraag	Weging
1	Isocaryophylleen, cloveen en humuleen	6%
2	Rapamycine - Een moleculaire lijm	6.5%
3	Lantaarns en de Burj Khalifa	7.5%
4	De levensduur van tennisballen	6%
5	Meertraps flash ontziltling op zonne-energie	6.5%
6	Zonne-energie omzetten door CO ₂ -reductie	6%
7	Dubai ruwe olie	7%
8	Koolstofmono-oxide: dodelijk gif of veelbelovend therapeutisch middel?	7.5%
9	Enzymen en cofactoren	7%
Totaal		60%



1. Isocaryophylleen, cloveen en humuleen

6% van het totaal

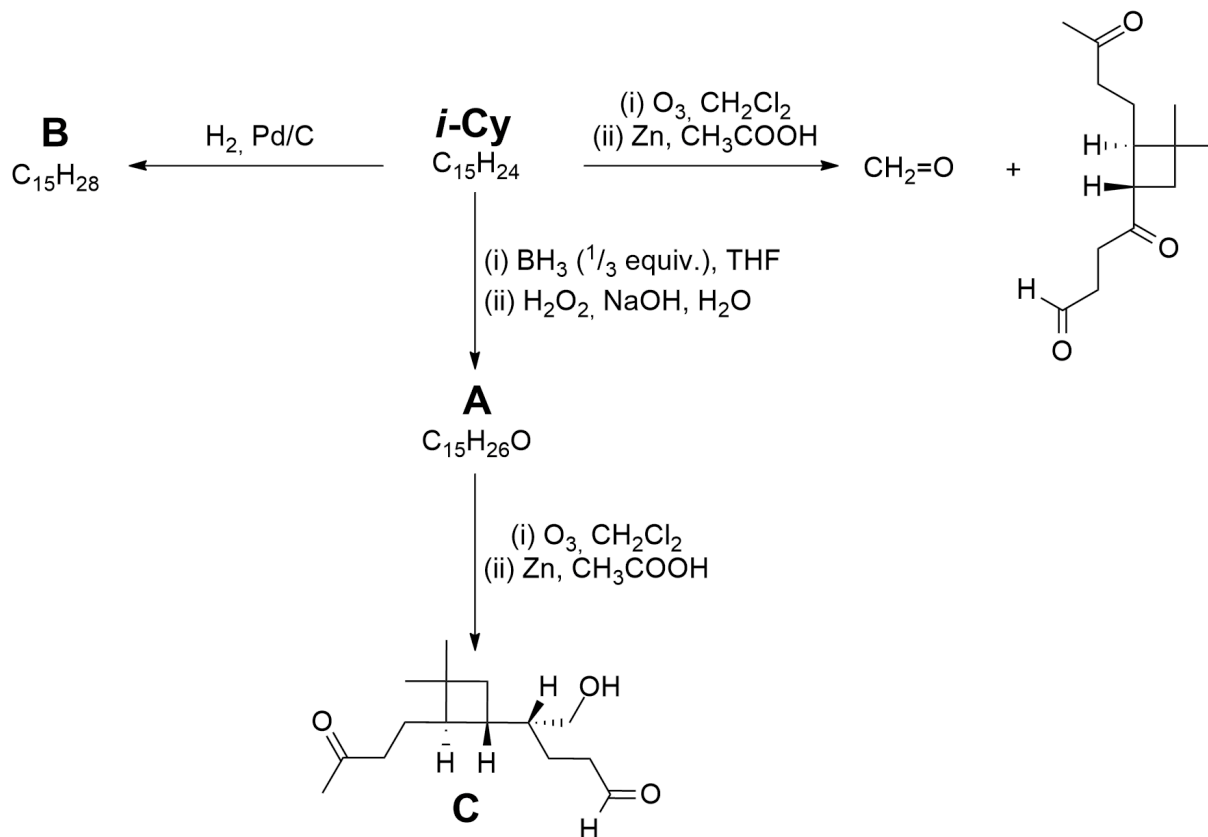
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Totaal
7	3	6	2	2	8	2	2	2	34



Sesquiterpenen hebben de formule $C_{15}H_{24}$. Het zijn secundaire metabolieten in planten die zowel insecten die planten eten afschrikken als dieren die de insecten eten aantrekken.

Isocaryophylleen (***i*-Cy**) is een sesquiterpeen dat voorkomt in oregano, rozemarijn, peper en kruidnagel.

De structuurformule van ***i*-Cy** kan worden bepaald door verschillende reacties uit te voeren en de producten te analyseren. Zie de figuur.

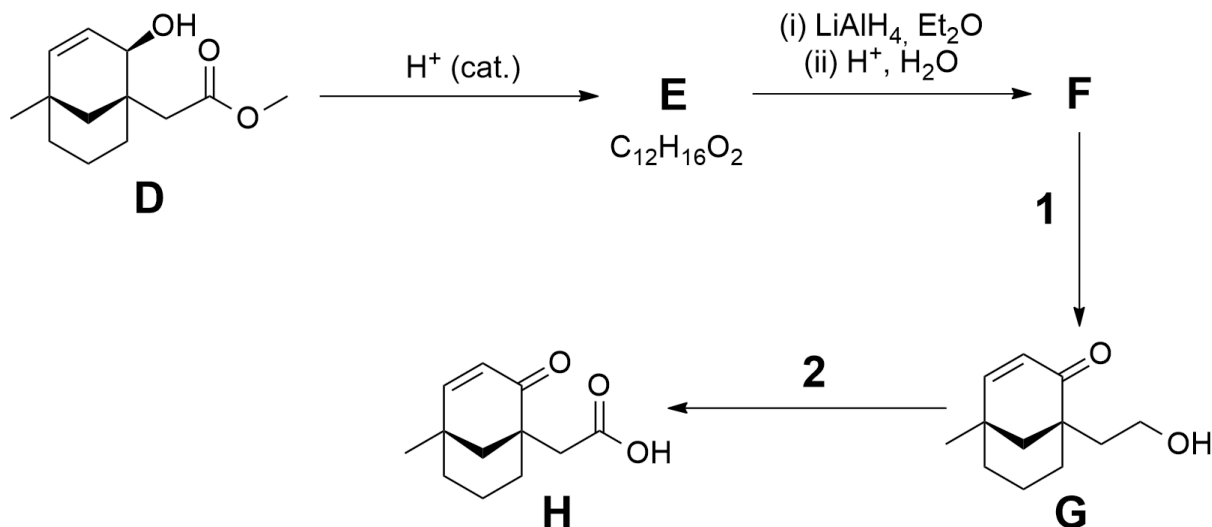


equiv. = equivalenten

1.1 Teken de structuurformules van **i-Cy**, **A** en **B**. Je hoeft geen rekening te houden met stereo-isomerie.

1.2 Omcirkel de stereocentra in verbinding **C** en **geef** per stereocentrum aan of het de *R*- of *S*-configuratie heeft.

Cloveen (**Cv**) kan worden gesynthetiseerd uit **i-Cy**. Hierbij wordt een zuur gebruikt als katalysator. De synthese van **Cv** begint met verbinding **D**.

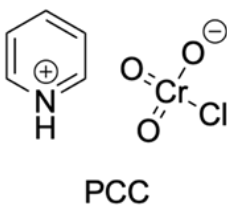


H^+ (cat.) = H^+ (katalysator)

1.3 Teken de structuurformules van de verbindingen **E** en **F**. Je hoeft geen rekening te houden met stereo-isomerie.

Voor stap '1' en '2' zou men kunnen kiezen uit verschillende reagentia. Bijvoorbeeld:

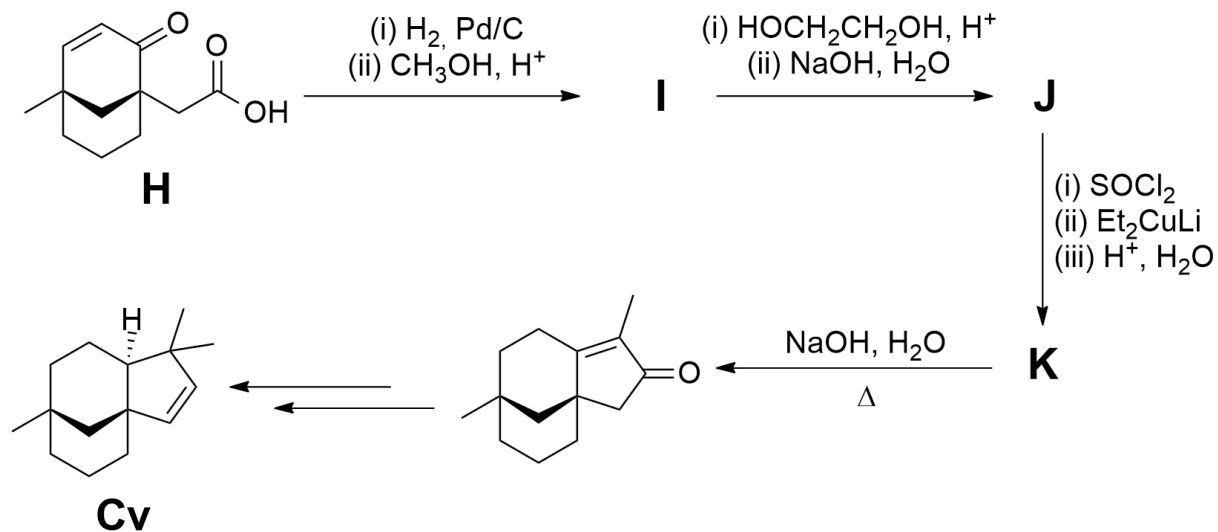
- ☐ PCC
- ☐ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$
- ☐ MnO_2
- ☐ i) OsO_4 , ii) KHSO_3



1.4 Zet een vinkje bij één of meer van bovenstaande reagentia die geschikt is/zijn voor stap '1'.

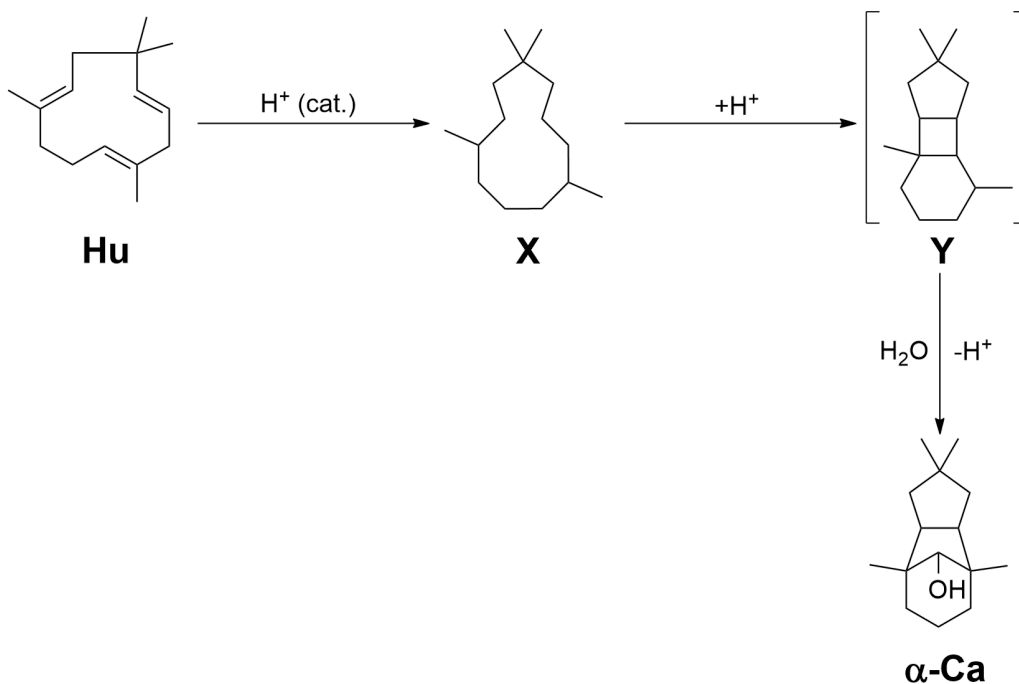
1.5 Zet een vinkje bij één of meer van bovenstaande reagentia die geschikt is/zijn voor stap '2'.

Het laatste deel van de synthese is hieronder weergegeven.



1.6 Teken de structuurformules van de verbindingen **I**, **J** en **K**. Je hoeft geen rekening te houden met stereo-isomerie.

Humuleen (**Hu**) is een ander sesquiterpeen. Het kan worden omgezet in α -caryophylleenalcohol (**α -Ca**), dat qua structuur lijkt op **Cv**. Deze omzetting is een zuurgekatalyseerde hydratatie. In het mechanisme komen meerdere tussenproducten voor. Onvolledige structuren van twee van deze tussenproducten, **X** en **Y**, zijn hieronder weergegeven.



$\text{H}^+ \text{ (cat.)} = \text{H}^+ \text{ (katalysator)}$

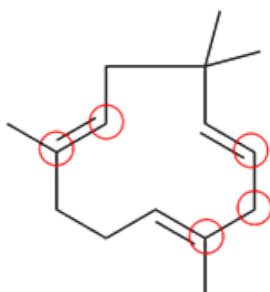


De omzetting van **Hu** naar **X** is een zuurgekatalyseerde isomerisatie. Tussenproduct **Y** heeft een lading.

1.7 Maak de structuurformule van tussenproduct **X** compleet door op de juiste plaatsen dubbele bindingen te tekenen.

1.8 Maak de structuurformule van tussenproduct **Y** compleet door op de juiste plaats één positieve lading te tekenen.

Hieronder zijn vijf koolstofatomen zijn omcirkeld in een molecuul **Hu**. Door te kijken naar het mechanisme valt te achterhalen waar deze vijf koolstofatomen in een molecuul **α -Ca** terechtkomen.



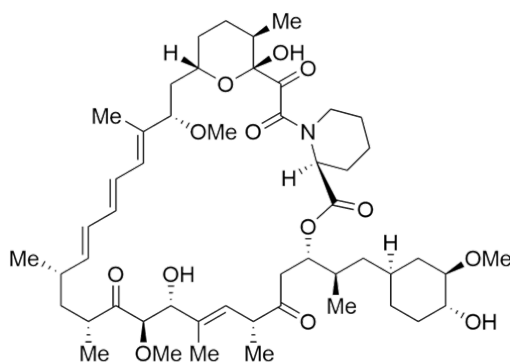
1.9 Omcirkel de vijf koolstofatomen in **α -Ca** die overeenkomen met degene die omcirkeld zijn in **Hu**.



2. Rapamycine - Een moleculaire lijm

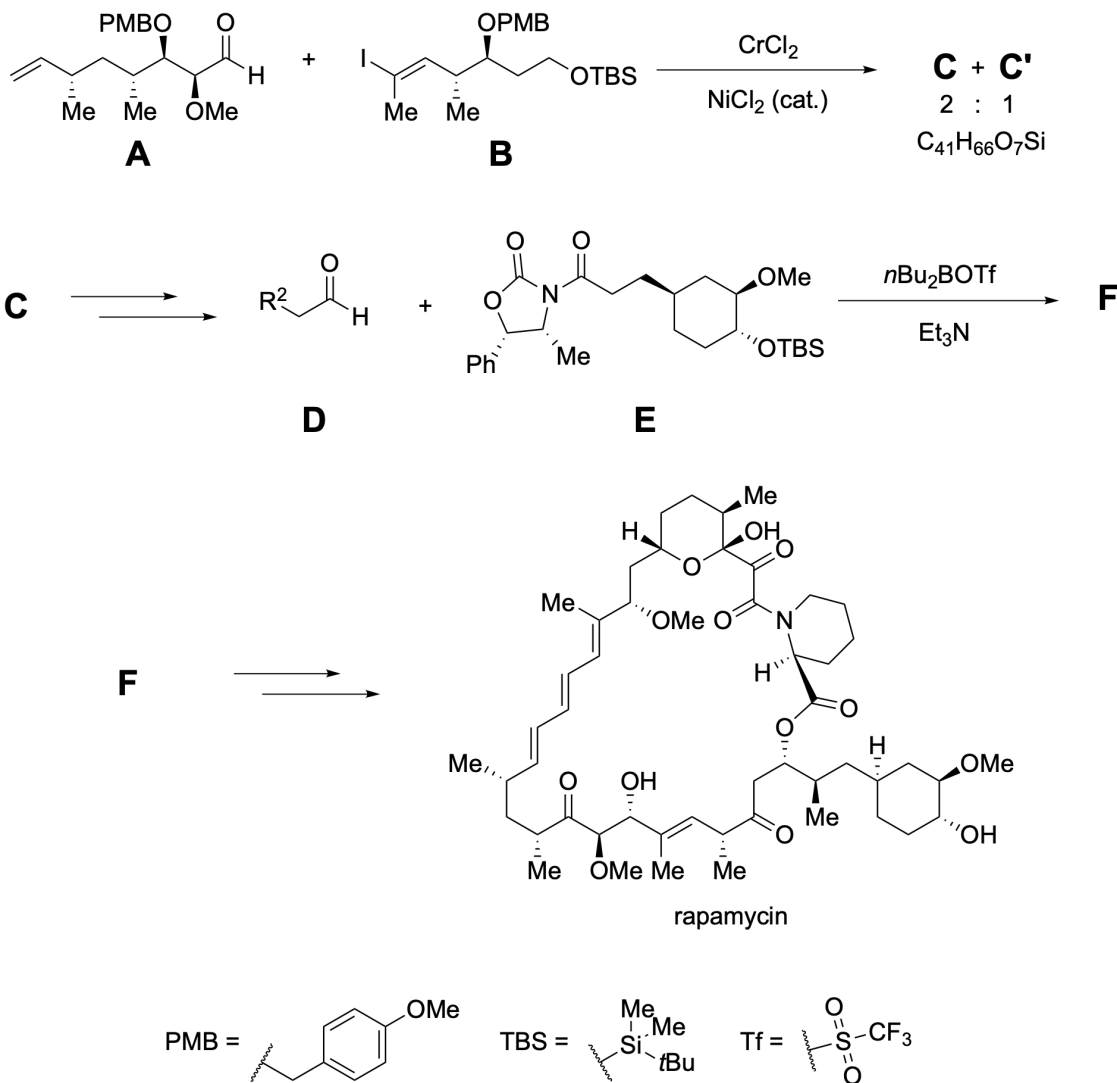
6.5% van het totaal

2.1	2.2	2.3	2.4	Totaal
12	19	18	18	67



rapamycin

Rapamycine werd in 1972 geïsoleerd uit de bacterie *Streptomyces hygroscopicus*. Het werkt als een "moleculaire lijm" en remt de activiteit van het eiwit mTOR doordat het aan een ander eiwit wordt gebonden. Het wordt gebruikt om verschillende ziekten te behandelen. De stereochemische complexiteit van rapamycine maakt de totale synthese ervan uitdagend. De figuur laat een deel van de eerste totaalsynthese door de Nicolaou-groep zien.



Het meest gevormde stereo-isomeer (**C**) wordt gevormd uit de koppelingsreactie van aldehyde **A** en vinyljodide **B**. Dat **C** het meest wordt gevormd, kan worden voorspeld met behulp van het Felkin-Anh model zonder chelatatie.

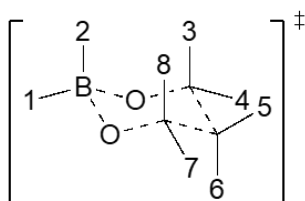
2.1a Teken een Newmanprojectie met de meest gunstige nadering van het nucleofiel in deze reactie. Gebruik hierin de volgende notaties: $=\text{O}$, $-\text{H}$, $-\text{R}^1$, $-\text{OMe}$ en Nu .

2.1b Teken de volledige structuurformule van het meest gevormde diastereomeer **C** waarbij je rekening houdt met stereo-isomerie.

Structuur **C** kan in een aantal stappen worden omgezet tot een aldehyde **D**. **D** reageert vervolgens met **E** om **F** te vormen. **F** kan daarna verder worden omgezet tot rapamycine.



2.2a In de reactie waarin **F** wordt gevormd, ontstaat een overgangstoestand met een zesring. **Voorspel** met behulp van het Zimmerman-Traxler-model de oriëntatie van de reactanten zoals ze bij elkaar komen om deze overgangstoestand te vormen. **Teken** de substituenten op de juiste posities. Deze zijn gelabeld met nummers. Als op een positie geen substituent zit, zet dan een "X" in het vakje. De vakjes 1 en 2 zijn als voorbeeld ingevuld. Je mag de afkorting R² gebruiken zoals hiervoor weergegeven.



2.2b Teken de structuurformule van **F** waarbij je rekening houdt met stereoisomerie. Je mag de afkorting R² gebruiken zoals hiervoor weergegeven.

Terwijl in de synthese in het laboratorium de stereochemische controle een uitdaging is, wordt de stereochemie in de biologische synthese op elegante wijze gecontroleerd door de samenwerking van verschillende enzymen (assemblagelijijn).

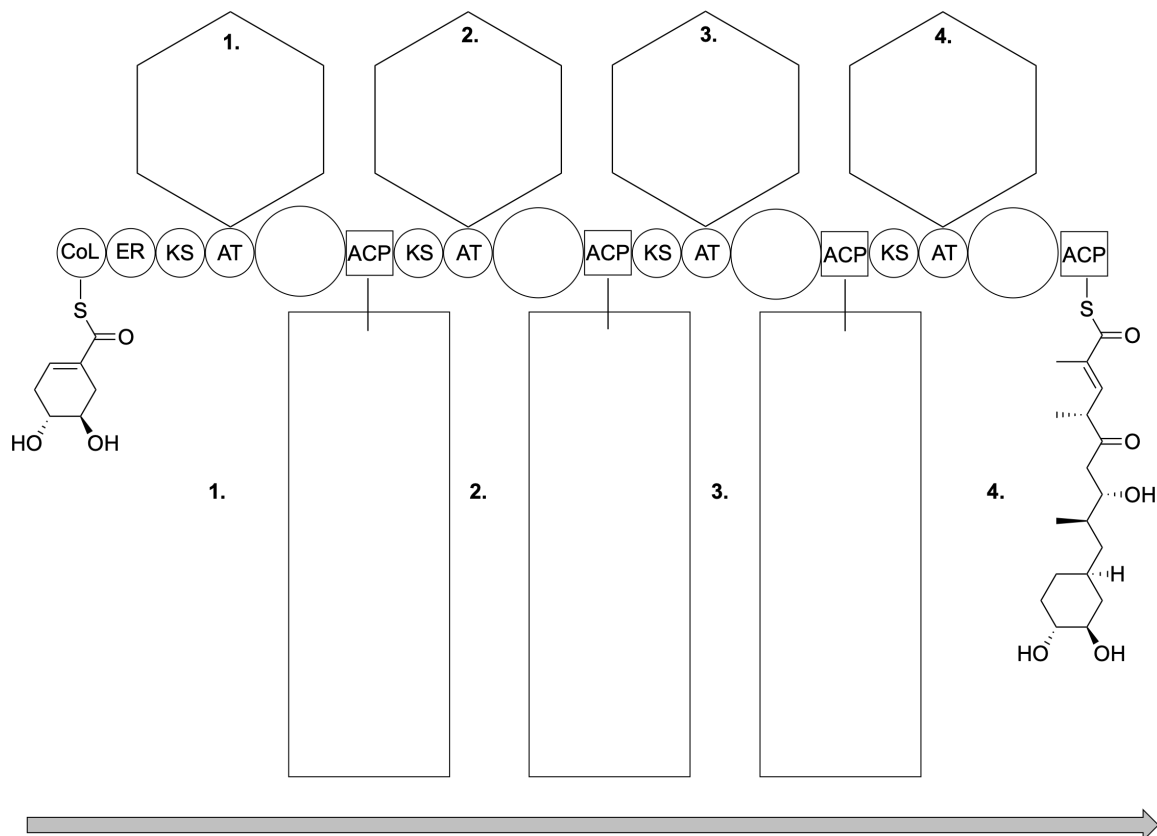
De koolstofketen wordt opgebouwd door de toevoeging van 'monomeren'. Deze eenheden zijn via een thio-ester verbonden met co-enzym A (CoA).

De functies van de verschillende enzymen en eiwitten worden in de tabel weergegeven.

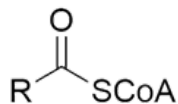
Afkorting	Naam	Functie
ACP	Acyl-dragereiwit	Vervoert groeiende keten van domein naar domein.
CoL	CoA-ligase	Activeert een carbonzuursubstraat dat op het ACP wordt geladen.
AT	Acyltransferase	Selecteert monomeer en brengt het over naar ACP.
KS	Ketosynthase	Neemt een groeiende keten van de vorige ACP over en activeert deze zodat het een Claisen-condensatie kan aangaan met het monomeer op het volgende ACP.
KR	Ketoreductase	Reduceert een carbonylgroep van een vorig monomeer tot een alcoholgroep.
DH	Dehydratase	Vormt α , β -onverzadigde thio-esters via een eliminatiereactie op het vorige monomeer.
ER	Enoylreductase	Reduceert α , β -onverzadigde thio-esters tot een verzadigde keten op het vorige monomeer.



Het eerste deel van de assemblagelijijn is weergegeven met lege vakken. De enzymen staan in cirkels en werken in de volgorde zoals aangegeven met de pijl.



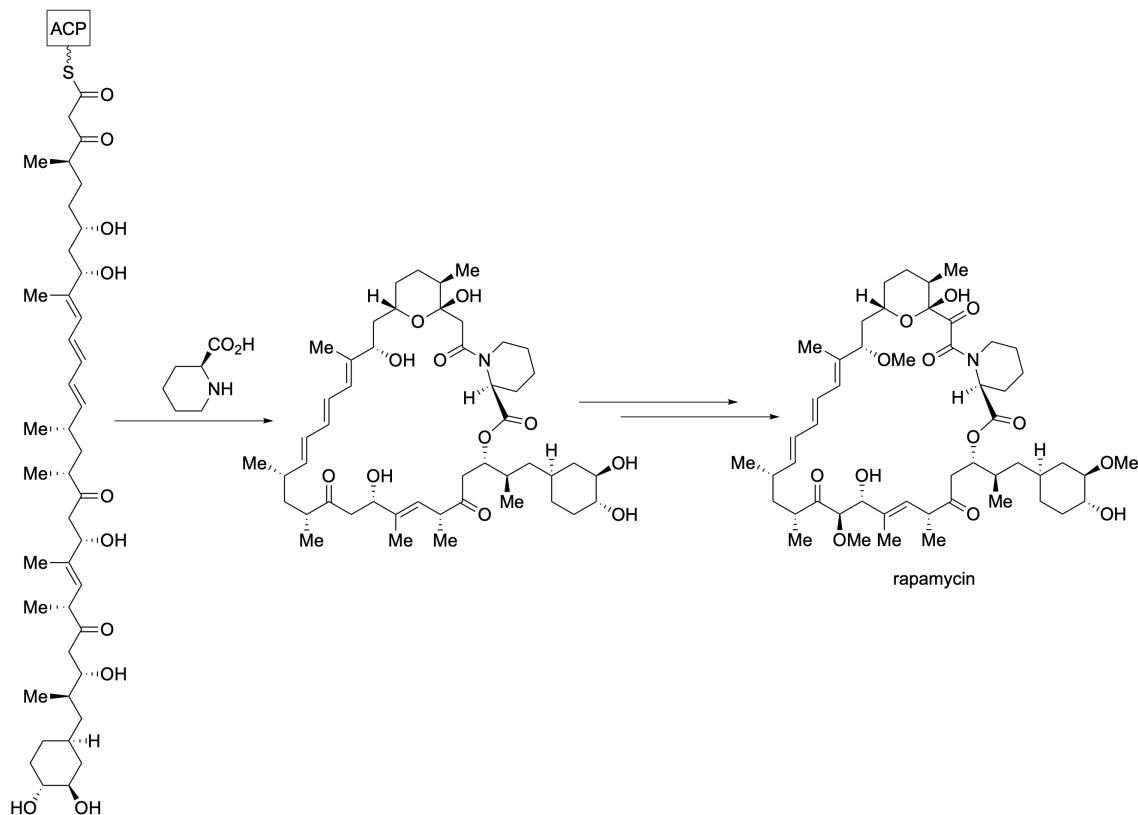
2.3a Teken in de zeshoeken de structuurformules van de monomeren die het enzym AT nodig heeft op elk van de punten, in de zeshoeken genummerd **1-4**. Bij het invoegen van de monomeren komt koolstofdioxide vrij. De monomeren hebben de volgende algemene structuur waarbij de R-groep negatief geladen is:



2.3b Vul elke cirkel met de afkorting(en) van het enzym of de enzymen dat/die nodig is/zijn. Schrijf "X" als er geen extra enzym nodig is.

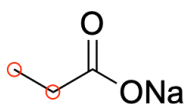
2.3c Vul de rechthoeken **in** met de structuurformules van de groeiende keten die aan het enzym vastzit.

De laatste stappen van de enzymatische synthese zijn hieronder weergegeven.

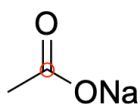


De bouwstenen die gebruikt worden in de synthese werden bepaald door de bacterie te voeden met drie verschillende ^{13}C gelabelde uitgangsstoffen (de ^{13}C atomen zijn aangegeven met een cirkeltje):

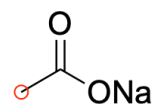
a.



b.



c.

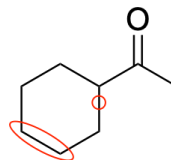
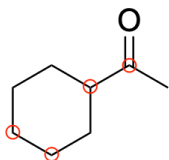


2.4 Omcirkel de koolstofatomen in rapamycine die gelabeld worden met ^{13}C wanneer de bacterie gevoed wordt met elk van de drie beginstoffen **a-c**. Gebruik hiervoor de richtlijnen op de volgende pagina. Verkeerde cirkels worden bestraft. Je kunt niet lager scoren dan 0p.

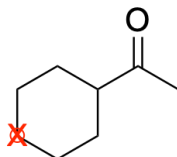


Richtlijnen voor het omcirkelen van koolstofatomen:

- Elke cirkel moet duidelijk één koolstofatoom omcirkelen.
- Zet niet meerdere koolstofatomen in dezelfde cirkel.
- Omcirkel geen bindingen.



- Als je je antwoord wilt wijzigen en een cirkel wilt doorstrepen, zet dan een "X" over de cirkel.





3. Lantaarns en de Burj Khalifa

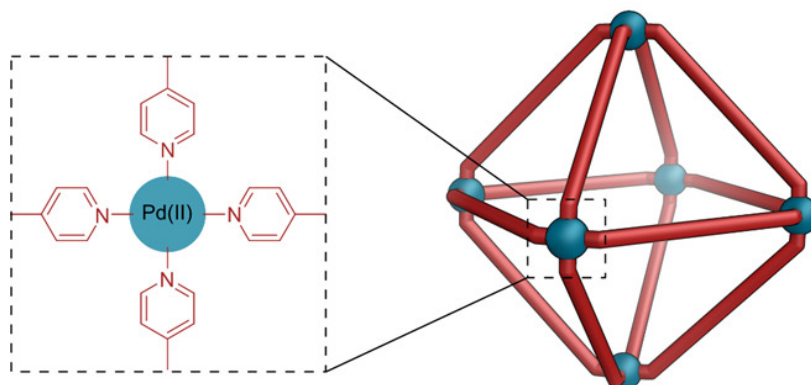
7.5% van het totaal

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Totaal
6	4	4	5	40	20	32	111



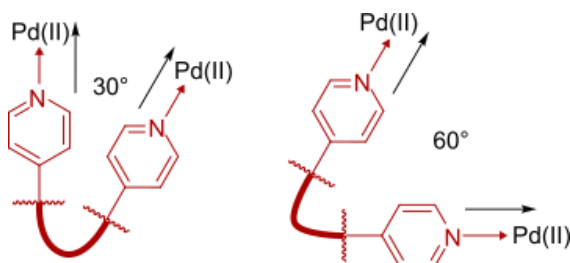
Met zijn 829.8 m is de Burj Khalifa in Dubai het hoogste bouwwerk ter wereld. Om de bouw te vereenvoedigen werden veel verdiepingen gemaakt met gelijksoortige stukken. Sommige kunstmatige "moleculaire wolkenkrabbers" kunnen worden gemaakt door coördinatiechemie van slechts twee componenten: metaalionen en organische liganden.

In alle onderstaande 3D structuren bevat elk hoekpunt een Pd(II)ion dat vlakgecoördineerd is met vier pyridineliganden in een vierkant. Langs elke ribbe ligt een gebogen organisch ligand dat bestaat uit twee pyridines die aan elkaar gekoppeld zijn.



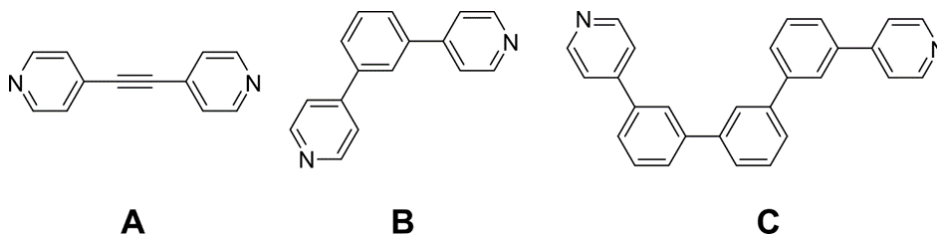


De hoek tussen de twee N → Pd bindingen van hetzelfde ligand bepaalt welke structuur gevormd wordt. Grotere hoeken geven grotere structuren.

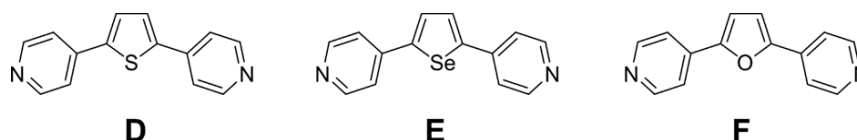


Als vrije rotatie rond een binding mogelijk is, neemt het ligand een conformatie aan om een structuur te vormen met de kleinst mogelijke hoek.

3.1 Zet een vinkje bij de (bij benadering) kleinst mogelijke hoeken tussen de N → Pd bindingen die kunnen worden verkregen met de liganden **A**, **B** en **C**.



3.2 Rangschik met "<" de liganden **D**, **E** en **F** van de kleinste naar de grootste hoek tussen de N → Pd bindingen die ze zouden kunnen vormen.

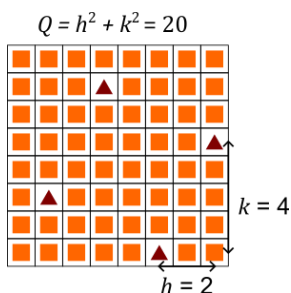


Eén serie structuren kan worden gemodelleerd als polyeders met tetragecoördineerde Pd(II) ionen op de hoekpunten. Alle structuren hebben acht driehoekige vlakken (F_3) en verschillende aantallen vierkante vlakken (F_4).

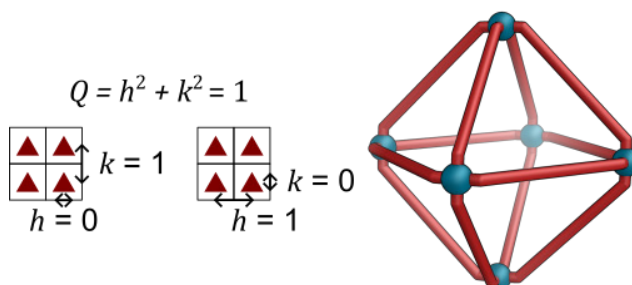
De driehoekige en vierkante vlakken kunnen op een vierkant rooster worden geplaatst, waarbij de relatieve positie van twee dichtstbijzijnde driehoeken wordt beschreven met gehele coördinaten h en k . Q wordt dan gegeven door de vergelijking:

$$Q = h^2 + k^2$$

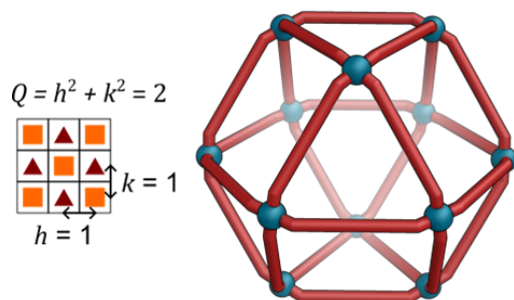
Een deel van het rooster voor een structuur met $h = 2$ en $k = 4$ staat hieronder.



De kleinst mogelijke structuur in deze reeks is een octaëder, waarbij $Q = 1$, en $(h, k) = (0, 1)$ of $(1, 0)$. Deze structuur heeft zes hoekpunten, acht driehoekige zijvlakken en 12 ribben. De driehoeken die het dichtst bij elkaar liggen, zijn één zijvlak in één richting van elkaar verwijderd.



De op één na kleinste structuur is een kuboctaëder, waarbij $Q = 2$. Hierin zijn de driehoeken die het dichtst bij elkaar liggen één zijvlak in elke richting van elkaar verwijderd.



3.3 Vul de kolom in de tabel in voor $Q = 2$, met het aantal hoekpunten, V , het aantal ribben E , het totale aantal vlakken, F , en het aantal vierkante vlakken, F_4 .



Q	1	2
(h, k)	(0, 1) of (1, 0)	(1, 1)
V	6	
E	12	
F	8	
F_3	8	8
F_4	0	

Alle structuren voldoen aan de volgende regels:

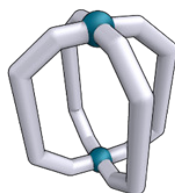
$$V - E + F = 2$$

$$V = 6Q$$

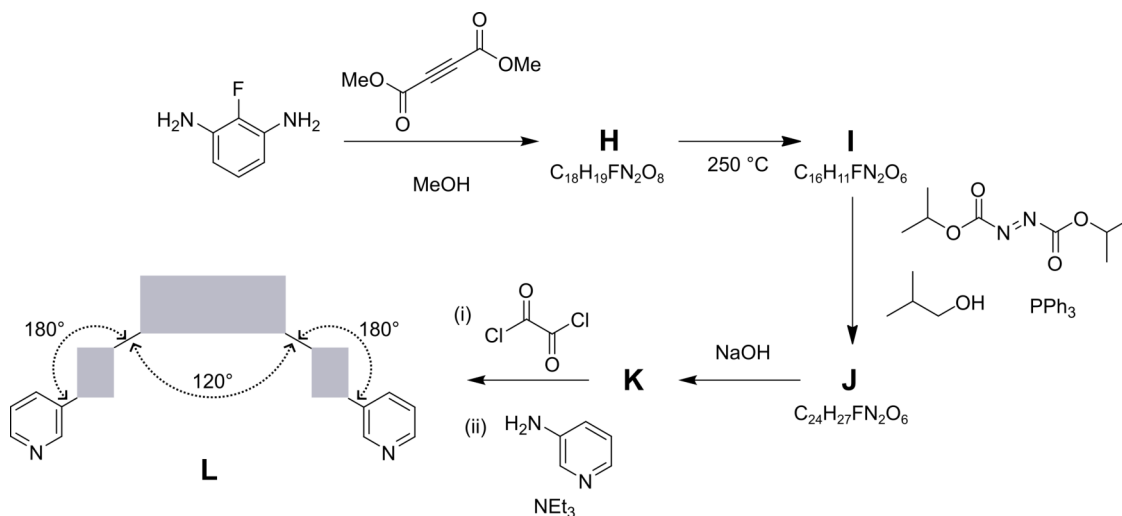
$$F - V = 2$$

3.4 Vul de tabel in voor de op twee na kleinste structuur, waarbij $Q = 4$.

Q	4
(h, k)	
V	
E	
F	
F_3	8
F_4	



In tegenstelling tot deze grote structuren bevatten de kleinste structuren twee metaalionen en vier liganden. Deze structuren worden lantaarns genoemd. Ze lijken qua vorm op de traditionele lantaarns die te zien zijn tijdens het lichtfestival in Dubai. Lantaarns worden gevormd door liganden zoals **L**, die twee N→Pd bindingen maken die evenwijdig aan elkaar liggen. Ligand **L** heeft twee symmetrievlakken en kan een vlakke conformatie (vorm) aannemen met de aangegeven hoeken.

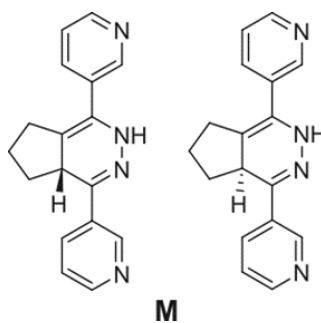


Hint:

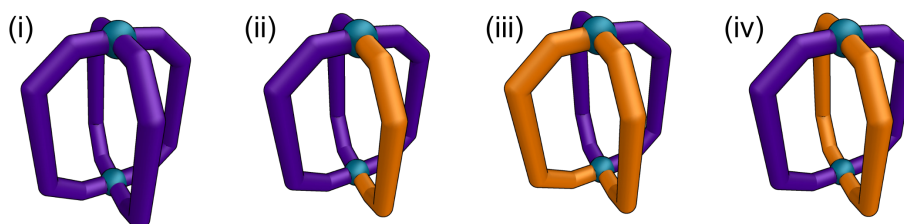
- De omzetting van **H** naar **I** zou ook kunnen worden verkregen met een lewiszuur als katalysator.

3.5 Teken de structuurformules van de verbindingen **H**, **I**, **J**, **K** en ligand **L**.

In tegenstelling tot het symmetrische ligand **L**, is het chirale ligand **M** niet symmetrisch en bestaat het als een paar *R*- en *S*-enantiomeren.

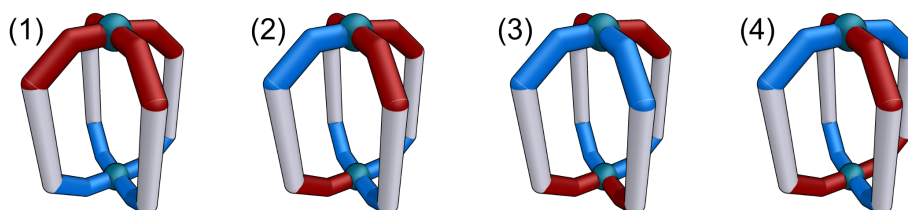


Er kunnen meerdere lantaarnisomeren gevormd worden uit ligand **M**. We kunnen deze isomeren op twee manieren groeperen. Ten eerste kunnen we ze categoriseren we op basis van het aantal van elk type ligand in het lantaarnstuk: (i) allemaal hetzelfde (*RRRR* of *SSSS*), (ii) één verschillend (*RRRS* of *SSSR*), (iii) *cis*-*RRSS*, en (iv) *trans*-*RSRS*.





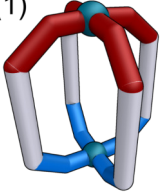
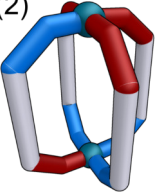
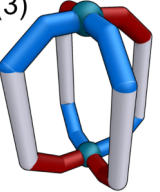
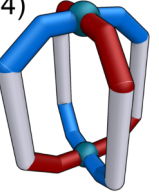
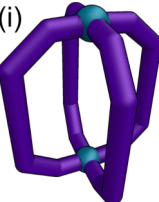
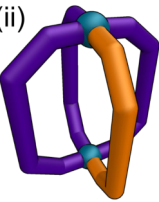
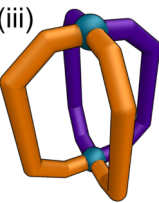
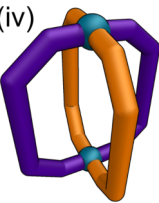
Ten tweede kunnen we ze categoriseren op basis van de twee uiteinden van ligand **M**. Deze zijn niet hetzelfde: het ligand heeft een kop (H) en een staart (T). Er zijn vier structuurcategorieën rekening houdend met de kop-staart oriëntatie: (1) allemaal omhoog (HHHH), (2) drie omhoog (HHHT), (3) *cis-HTTT*, en (4) *trans-HTTT*.



De 16 mogelijke combinaties van deze categorieën worden weergegeven door lege cellen in de tabel op het antwoordblad. Sommige combinaties hebben slechts één mogelijke isomeer, terwijl andere combinaties meerdere isomeren hebben. In elke combinatie zijn alle mogelijke isomeren chiraal of achiraal.

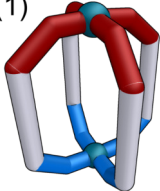
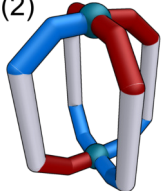
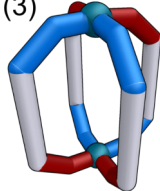
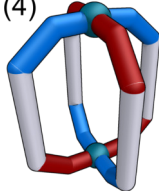
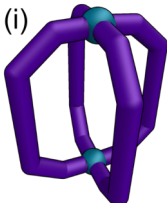
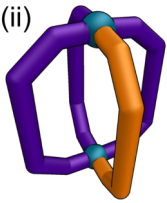
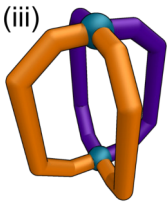
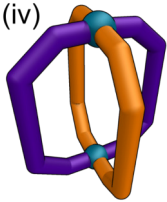


3.6 Vul de tabel **aan** door "**C**" **te schrijven** voor chiraal en "**A**" voor achiraal. **Let op**, in dit onderdeel krijg je punten voor elk goed antwoord en puntenaftrek voor elk fout antwoord tot een minimum van nul punten. Er worden geen minpunten gegeven voor vakken waarin geen antwoord staat.

	(1) 	(2) 	(3) 	(4) 
(i) 				
(ii) 				
(iii) 				
(iv) 				



3.7 **Vul de** tabel **aan** met het aantal mogelijke isomeren van elke combinatie.

	(1) 	(2) 	(3) 	(4) 
(i) 		2		
(ii) 			4	
(iii) 				
(iv) 				



4. De levensduur van tennisballen

6% van het totaal

4.1	4.2	4.3	4.4	Totaal
3	16	5	16	40



Deze opgave eert de ongeëvenaarde Rafael Nadal, een waar tennisicoon die zijn opmerkelijke carrière afsloot in 2024.

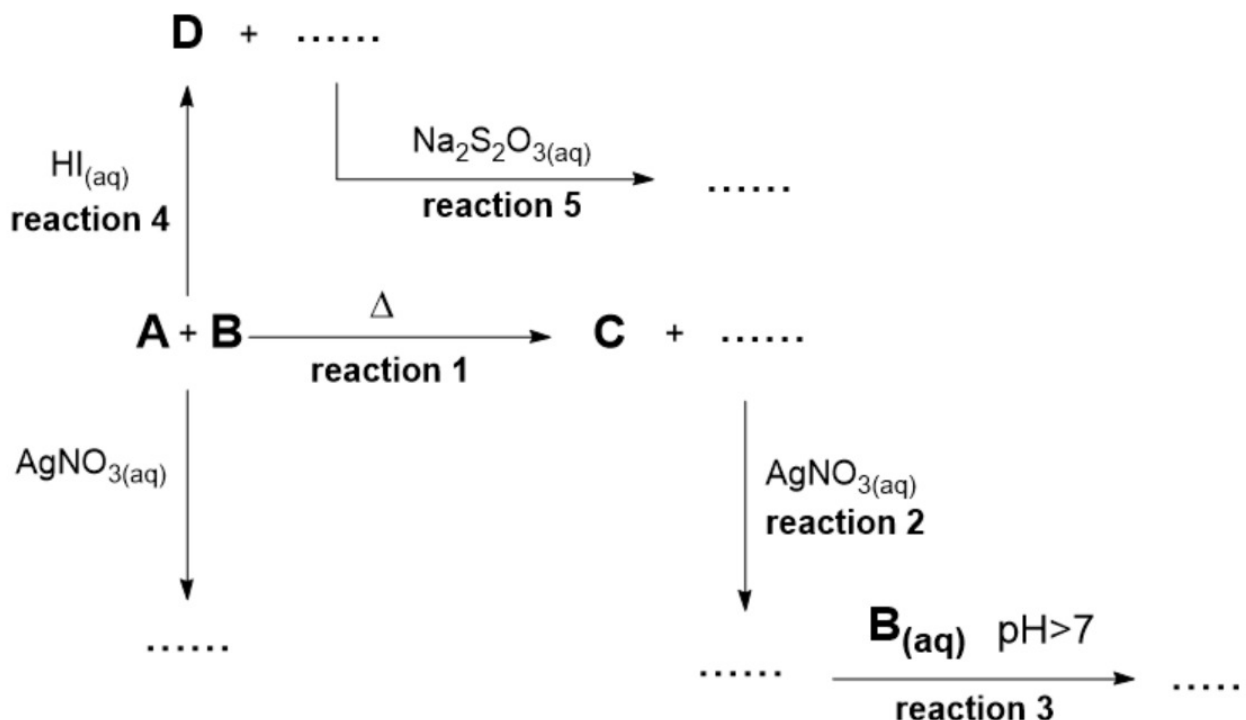
De Dubai Tennis Championships is een prestigieus tennistoernooi dat jaarlijks wordt gehouden in de Verenigde Arabische Emiraten. Veel van 's werelds beste spelers, waaronder Rafael Nadal, Roger Federer, Novak Djokovic en Andy Murray hebben daar titels gewonnen.

De samenstelling van tennisballen is in de loop van honderden jaren geëvolueerd. Om een goede stuit te garanderen, is de druk binnenin moderne tennisballen hoger dan de atmosferische druk. Oude tennisballen bevatten echter alleen lucht onder de standaard atmosferische druk.

Neem in deze opgave aan dat tennisballen een binnenstraal hebben van $R = 3.0$ cm en dat die constant is. Neem aan dat de samenstelling van lucht 20 vol% O_2 en 80 vol% N_2 is. Neem aan dat de bal door overdruk niet uitzet.

4.1 Bereken de massa m (in g) van de lucht in een oude tennisbal bij $T_0 = 25$ °C.

Chemici hebben ontdekt hoe je de druk in een bal boven atmosferische druk kunt brengen met behulp van een reactie tussen verbindingen **A** en **B** waarbij gas **C** wordt gevormd en andere producten de geen gassen zijn. Op die manier wordt een extra inwendige druk gecreëerd.



Een capsule met een hoeveelheid $m_{\text{mix}} = 0.3389 \text{ g}$ van een stoichiometrisch mengsel van twee witte anorganische verbindingen **A** en **B** werd in een bal met lucht bij atmosferische druk geplaatst. De stoffen in de capsule reageerden bij verhitting volledig en er ontstond gas **C** en andere producten (**reactie 1**). De capsule knapte waardoor een totale druk in de bal ontstond van $p = 1.600 \text{ atm}$ (bij 25°C). Op het moment dat deze bal werd geopend, werd het volledige residu uit de bal opgevangen en opgelost in water. Toen hieraan druppelsgewijs een oplossing van zilvernitraat werd toegevoegd, ontstond een wit neerslag (**reactie 2**). Dit neerslag kon gedeeltelijk worden opgelost in een geconcentreerde waterige oplossing van **B**. Door de pH van dit mengsel te verhogen, loste het neerslag volledig op (**reactie 3**). Als de stoffen **A+B** uit dezelfde oorspronkelijke capsule in water worden opgelost en een geconcentreerde oplossing van zilvernitraat wordt toegevoegd, ontstaat een wit neerslag met massa van 0.8224 g . Dit is ongeveer twee keer de massa van het gevormde neerslag in **reactie 2**.

Wanneer de stoffen **A+B** uit de capsule in een oplossing van HI worden opgelost, ontstaat een gas **D** en wordt de oplossing bruin (**reactie 4**). Na toevoeging van natriumthiosulfaat verdwijnt deze kleur (**reactie 5**).

De dichtheden van de gasen **C** en **D** verschillen niet meer dan 10%.

4.2 Geef de formules van de verbindingen **A-D**.

4.3 Geef de vergelijkingen voor de **reacties 1-5**.



De druk in moderne tennisballen is 1.80 atm. Ze worden verkocht in een blik onder druk. De druk in het blik is hetzelfde als in de ballen, om te voorkomen dat er gas uit de ballen ontsnapt tijdens het bewaren.

Standaardballen bevatten lucht en premiumballen bevatten zuiver N_2 . Zodra het blik wordt geopend, begint de drukverlaging en diffundeert het gas uit de ballen tot de druk in de bal de atmosferische druk bereikt. Veronderstel dat op geen enkel moment gas diffundeert van buiten naar binnen. De activeringsenergie voor de drukverlaging van een premiumbal is $E_A = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

De snelheid waarmee de bal drukloos wordt (in atm/tijdseenheid) kan worden beschreven met soortgelijke vergelijkingen als die in de chemische kinetiek worden gebruikt. Nadat het blik is geopend bij $T_0 = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$, is de druk na $t_1 = 241$ uur in de premiumballen tot $p_1 = 1.40 \text{ atm}$ gedaald en na ongeveer $t_2 = 21$ dagen tot $p_2 = 1.19 \text{ atm}$. De drukverlagingsnelheid in het begin is bij gewone ballen is 10% hoger dan bij premiumballen.

4.4a Toon aan dat het drukverlagingsproces overeenkomt met een eerste orde kinetiek door **berekening** van de (drukverlagende) snelheidsconstante k_{N_2} voor N_2 in h^{-1} .

Opmerking: Als je het antwoord niet kunt berekenen, gebruik dan $k_{N_2} = 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ in volgende berekeningen.

4.4b Bereken de (drukverlagende) snelheidsconstante k_{O_2} voor O_2 in h^{-1} . **Ga ervan uit** dat de snelheden voor beide gassen additief zijn.

Behalve dat het vandaag het IChO 2025 theorie-examen is, is het ook (misschien minder belangrijk) de halve finaledag op Wimbledon. Amanda Anisimova begint een wedstrijd over 12.0 uur. De temperatuur in Wimbledon is volgens de voorspellingen constant $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Veronderstel dat 12.0 uur voor het begin van de wedstrijd een nieuw blik **premiumballen** wordt geopend, dat de ballen zijn vervaardigd en in het blik geplaatst bij $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ en dat de temperatuur snel verandert naar $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4c Bereken de druk p_{start} (in atm) in de ballen aan het begin van de wedstrijd.



5. Meertraps flash ontzilting op zonne-energie

6.5% van het totaal

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	Totaal
2	2	3	2	2	2	1	2	16

Zoet water is schaars in het droge klimaat van de VAE. Het land vertrouwt op ontziltingsinstallaties op zonne-energie om zoet water te produceren. Een ontziltingsinstallatie in Dubai maakt gebruik van een meertraps flash ontziltingsproces (MSF). Bij MSF-ontzilting wordt zeewater verwarmd door het zeewater door een aantal warmtewisselaars te voeren om zo de temperatuur te verhogen, waarbij de verzadigingstemperatuur wordt bereikt bij een hoge druk. Wanneer de druk wordt verlaagd, geeft dit oververhitte zeewater zuivere waterdamp af om weer verzadigd te raken, een proces dat bekend staat als flashen.



Stel dat het zeewater in Dubai een temperatuur van 25.00 °C heeft en een waterige oplossing is van 3.45 massaprocent NaCl. Ga uit van volledige ionisatie van NaCl in water.

Het kookpunt van zeewater is hoger dan dat van zuiver water. De kookpuntverhogingsconstante, $K_b = 0.5120 \text{ K kg mol}^{-1}$.

5.1 Bereken het kookpunt, T , (in °C) van zeewater uit Dubai bij atmosferische druk.

*Als je het antwoord niet kunt berekenen, gebruik dan een temperatuur van **373.50 K** voor verdere berekeningen.*

5.2 Bereken massapercentage NaCl, w_{NaCl} , in zeewater met een kookpunt van 378.00 K.

5.3 Het kookpunt van zeewater neemt ook toe als de druk toeneemt. **Bereken** het kookpunt, T , (in °C) van het **oorspronkelijke zeewater uit Dubai** bij een druk van 2.50 atm. De latente verdampingswarmte, ΔH_{vap} , van water is 2260 kJ kg⁻¹ (40.716 kJ mol⁻¹). Neem aan dat dit ook voor zeewater geldt.



In de fabriek zit een flashkamer met een volume van 100 L. Hierin zit 1.00 kg zeewater (l) met een temperatuur van 90.0 °C. Een andere hoeveelheid van 1.00 kg zeewater wordt vervolgens onder hoge druk verwarmd tot een temperatuur van 110.0 °C voordat het in deze flashkamer wordt gebracht. Een drukverlaging zorgt ervoor dat een deel van het water wordt omgezet tot stoom.

Nadat een evenwicht was bereikt, was de temperatuur in de flashkamer 97.0 °C. Veronderstel dat er geen energieverlies was en dat de latente verdampingswarmte onafhankelijk is van de temperatuur.

De specifieke warmtecapaciteit, C_p , van zeewater is $3.85 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en aangenomen wordt dat deze onafhankelijk is van de temperatuur. De dichtheid van zeewater, d , is 1025 kg m^{-3} .

5.4 Bereken de hoeveelheid water, n , (in mol) die verdampt is. Ga ervan uit dat de latente verdampingswarmte niet afhankelijk is van de druk en dat de warmtecapaciteit van waterdamp in de flashkamer verwaarloosbaar is.

*Als je het antwoord niet kunt berekenen, gebruik dan **0.56 mol** voor verdere berekeningen.*

5.5 Stel dat de **begindampdruk** vóór toevoeging van het oververhitte water in de flashkamer 0.690 atm was, **bereken** dan de uiteindelijke dampdruk (in atm) in de flashkamer. Ga ervan uit dat de waterdamp zich gedraagt als een ideaal gas.

5.6 Bereken de thermische energie, E , (in kWh) die nodig is om een massa van 1.00 kg zeewater op te warmen van 25.0 °C tot 110.0 °C.

*Als je het antwoord niet kunt berekenen, gebruik dan **0.1 kWh** voor verdere berekeningen.*

5.7 Een fabriek produceert $50\,000 \text{ m}^3$ zuiver water per dag. De installatie doorloopt 30 flashcycli met zeewater uit Dubai en kan in totaal 85% van het aanwezige water onttrekken. **Bereken** de massa, m , (in kg) zeewater uit Dubai die per dag nodig is.

*Als je het antwoord niet kunt berekenen, gebruik dan **$6.0 \times 10^7 \text{ kg}$** voor verdere berekeningen.*

Fabrieken maken efficiënt gebruik van warmtewisselaars om energie te besparen. We kunnen aannemen dat de totale energie die de installatie nodig heeft, gelijk is aan de energie die nodig is om al het zeewater van te verwarmen van 25.0 °C naar 110.0 °C.

5.8 Bereken het aantal zonnepanelen, N , dat nodig is voor de installatie. Ga ervan uit dat een zonnepaneel van 10 m^2 een gemiddeld vermogen heeft van 2.00 kW gedurende de 12 bedrijfsuren per dag en dat de efficiëntie van het energiegebruik 67 % is.



6. Zonne-energie omzetten door CO₂-reductie

6% van het totaal

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Totaal
5	2	3	3	3	2	4	22

Gebruik de volgende gegevens om deze opgave te maken. Neem aan dat enthalpie- en entropieveranderingen van reacties niet afhankelijk zijn van de temperatuur.

	CO ₂ (g)	CO(g)	O ₂ (g)	Zn(s)	Zn(l)	Zn(g)	ZnO(s)
$\Delta_f H^\circ_{298} /$ kJ mol ⁻¹	-393.5	-110.5			6.5	130.4	-350.5
$S^\circ_{298} /$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	213.8	197.7	205.1	41.7	50.8	161.0	43.7
Smeltpunt / K				692.7			2247
Kookpunt / K					1180		

Fotochemische reductie van koolstofdioxide is een veelbelovende aanpak voor zowel de omzetting van zonne-energie als voor de vermindering van het CO₂-gehalte in de atmosfeer. Er zijn verschillende manieren om CO₂ om te zetten tot CO en andere nuttige stoffen.

Directe ontleding

Directe ontleding van CO₂ tot CO en O₂ is een zeer endotherm proces waarvoor een grote hoeveelheid energie nodig is, gegenereerd door warmte of licht.



6.1 Bereken de temperatuur (in K) waarbij de helft van de hoeveelheid CO_2 in evenwicht ontleed is bij een totale druk van 1 bar.

Katalytische ontleding

Het gebruik van metaal/metaaloxide-katalysatorsystemen maakt het mogelijk om de temperatuur van de CO_2 ontleding aanzienlijk te verlagen en vergemakkelijkt de afscheiding van de gasvormige producten door gebruik te maken van thermochemische cycli.

Beschouw een katalytische cyclus die gebaseerd is op het Zn/ZnO -systeem en die twee reacties bevat. De nettoreactie is de ontleding van CO_2 tot CO en O_2 . **Reactie 1** is exotherm, terwijl **reactie 2** zeer endotherm is - de reactanten moeten worden verwarmd tot de vereiste temperatuur.

6.2 geef de vergelijking voor **reactie 1** en **reactie 2**.

De temperatuur waarbij **reactie 1** wordt uitgevoerd is 1073 K.

6.3 Bereken de evenwichtsconstante, K , voor **reactie 1** en **bereken** de omzettingsgraad van CO_2 , x , bij deze temperatuur.

Reactie 2 wordt uitgevoerd bij de veel hogere temperatuur van 2000 K.

6.4 Bereken de evenwichtsdruk van zuurstof, $p(\text{O}_2)$, in bar, bij deze temperatuur.

Fotokatalytische reductie

De fotokatalytische reductie van CO_2 met water is vergelijkbaar met de natuurlijke fotosynthese. Planten zetten CO_2 om tot koolhydraten die gebruikt kunnen worden als energiebron, maar de menselijke beschaving heeft koolwaterstoffen nodig om energie te produceren. Bij de omzetting van CO_2 tot C_xH_y (CO_2 reductie) zijn veel tussenproducten mogelijk.

6.5 Vul de tabel aan met formules van **deeltjes met één koolstofatoom**, afkomstig van de CO_2 -reductie, die behalve **het C atoom** alleen één of meer H atomen en/of O atomen kunnen bevatten. Geef voor de oxidatietoestand +2 de formules van zowel een anion "**anion**" als van een neutraal molecuul "**neutral molecule**". **Noteer** in elk vakje slechts één deeltje.



+3	+2 (anion)	+2 (neutraal molecuul)	0	-2	-4

Zichtbaar licht ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) maakt $>40\%$ uit van de totale zonnestraling die de aarde bereikt. Licht kan worden geabsorbeerd door halfgeleiders of kleurstoffen, wat leidt tot een hoger energieniveau van de elektronen, waardoor redoxreacties kunnen worden bevorderd. De 'band gap' van enkele veel voorkomende halfgeleiders zijn hieronder weergegeven.

Halfgeleider	CdS	Ge	Si	SiC	WO ₃	ZrO ₂
Band gap / eV	2.4	0.67	1.1	3.2	2.8	5.0

6.6 Vink aan welke halfgeleider(s) onder invloed van zichtbaar licht kan/kunnen dienen als potentiële fotokatalysator. **Onderbouw** je antwoord met berekeningen.

In een vroeg experiment met fotokatalyse werd een SiC-halfgeleider gesuspendeerd in een volume (V) van 100 mL water. CO₂ werd erdoor geblazen met een snelheid (v) van 3.0 L min⁻¹ ($T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$). De suspensie werd bestraald met een lamp ($P = 500 \text{ W}$ en $\lambda = 365 \text{ nm}$) gedurende een periode (t) van 7 uur. Na bestraling bevatte de oplossing HCHO en CH₃OH met concentraties van $c(\text{HCHO}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ en $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$.

De schijnbare quantumopbrengst ϕ is gedefinieerd als:

$$\phi = \frac{N_e}{N_i},$$

waarbij N_e het aantal overgedragen elektronen is en N_i het aantal invallende fotonen.

6.7 Bereken de totale CO₂ omzettingsgraad, η , en de schijnbare kwantumopbrengst van de fotokatalytische reductie, ϕ .



7. Dubai ruwe olie

7% van het totaal

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Totaal
8	2	3	1	8	22

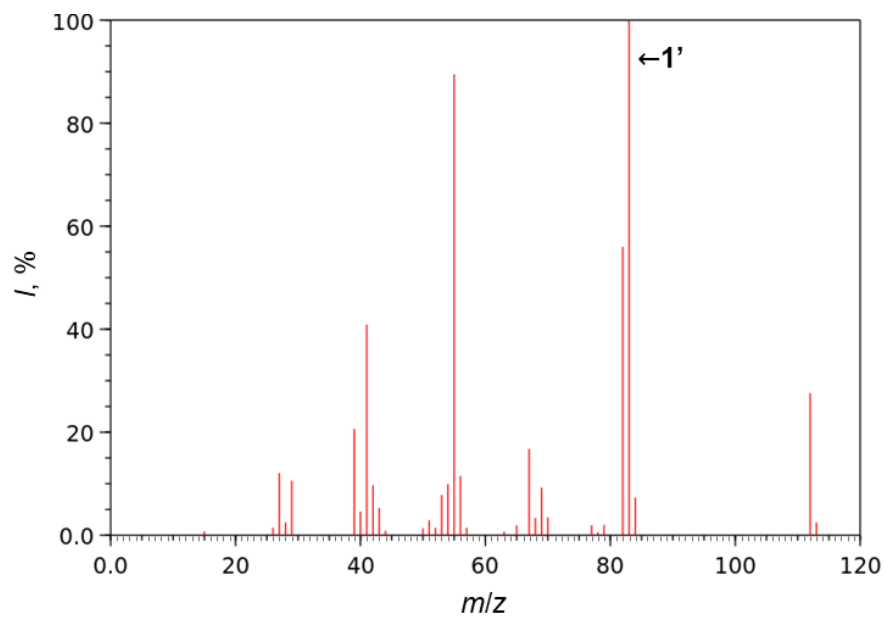
De olie-industrie speelt een belangrijke rol in de economie van de VAE. De olie die "Dubai Crude" wordt genoemd, is een maatstaf voor de wereldwijde olieprijs. Ruwe aardolie is een complex mengsel van organische verbindingen, voornamelijk koolwaterstoffen, samen met kleinere hoeveelheden S, N en O bevattende verbindingen.

De koolwaterstofsamenstelling van olie wordt gekarakteriseerd door het PONA-nummer. De afkorting staat voor P - paraffinen (alkanen), O - olefinen (alkenen), N - naftenen (cycloalkanen) en A - aromaten (arenen). Een methode om de samenstelling van olie te bepalen is gaschromatografie-massaspectrometrie (GC-MS).

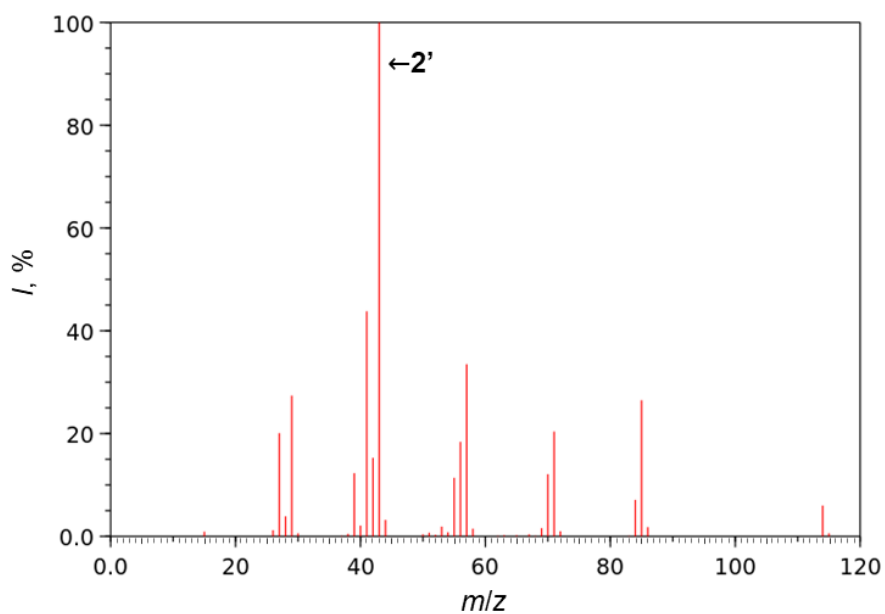
Hieronder staan massaspectra (relatieve intensiteit *I*) van vier koolwaterstoffen **1-4** van ruwe olie uit Dubai. Het gaat om een **lineair** alkaan **P**, een **lineair** alkeen **O**, een **monogesubstitueerd** cycloalkaan **N** en een areen **A**. Alkeen **O** heeft **geen** *cis-trans*isomeren. **1'-4'** zijn geselecteerde fragmentatieproducten.



Verbinding 1

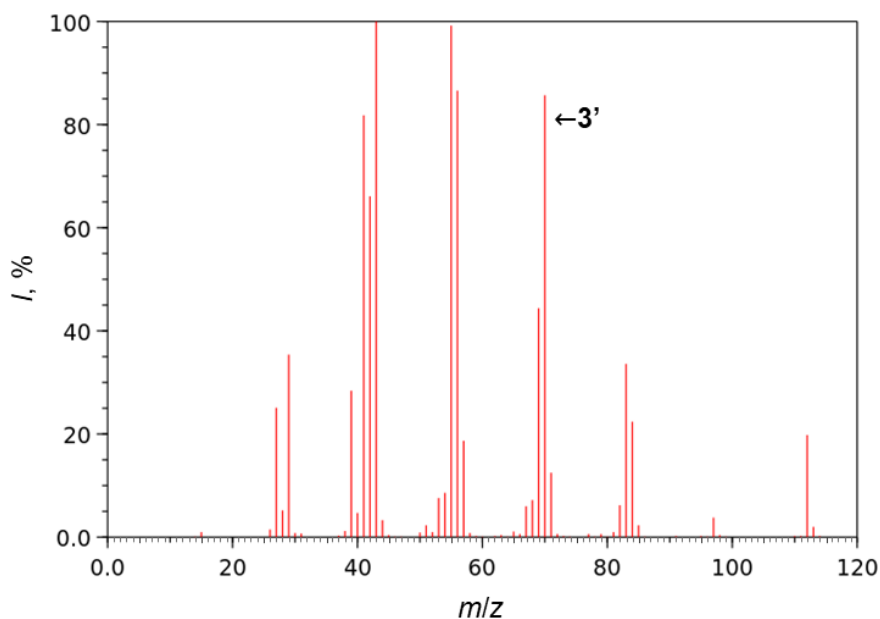


Verbinding 2

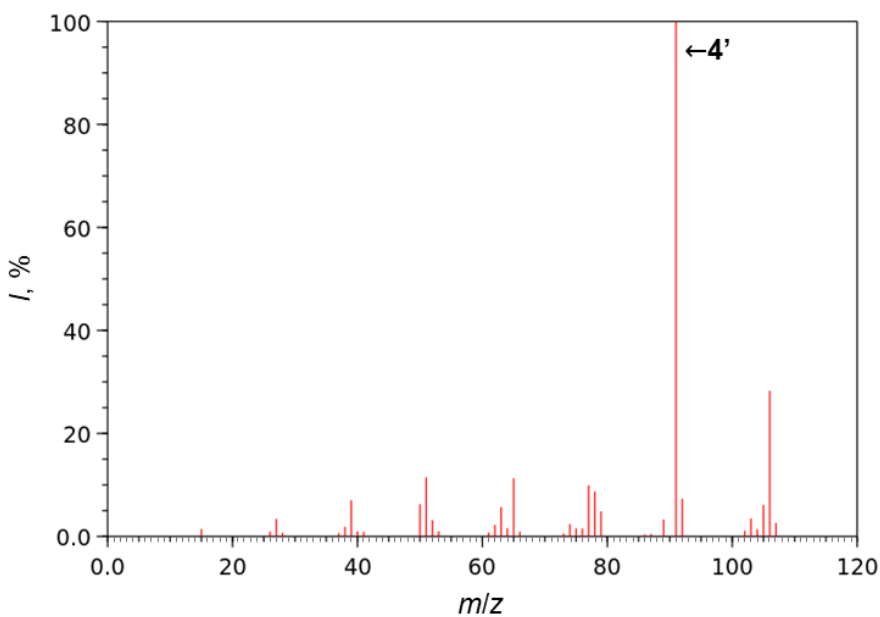




Verbinding 3



Verbinding 4



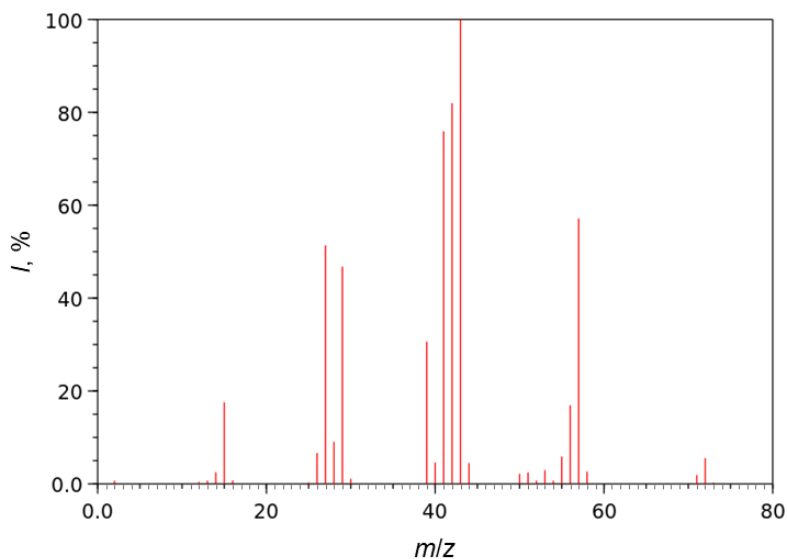
7.1 Teken de structuren van **1-4** en van **1'-4'**. Als je de structuur (structuren) van **1-4** niet kunt bepalen, **geef** dan de bijbehorende lettercode (**P/O/N/A**) en de molecuulformule.
Hint: *Deeltje 3' wordt gevormd door een herschikking van het molecuulion volgens het McLafferty-mechanisme.*

Om isoparaffinen (alkanen met een vertakte keten, **I**) te onderscheiden van *n*-alkanen, kan het PIONA-nummer worden gebruikt voor een nauwkeurigere beschrijving van de samenstelling van de ruwe olie. Hieronder staan twee massaspectra van de vertakte

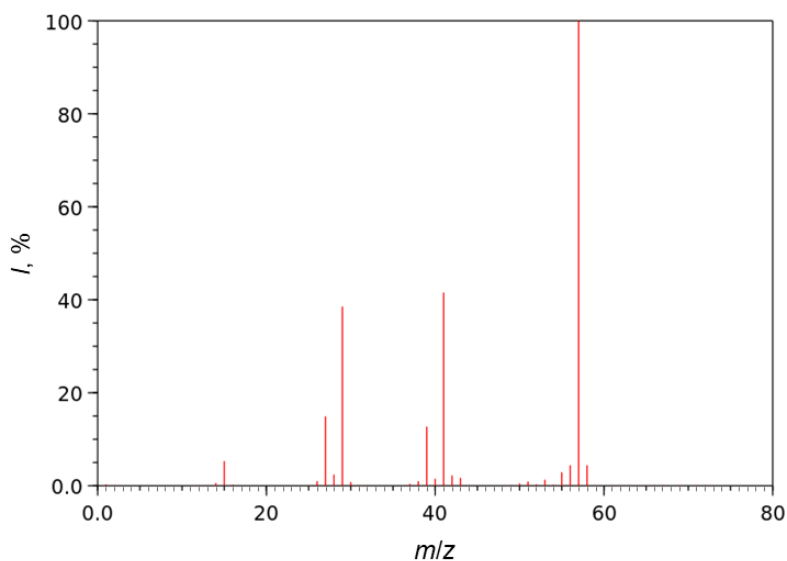


alkanen **5** en **6**. In het massaspectrum van **6** is de intensiteit $[M+1]^+$ piek *ca.* 5.4% van de intensiteit van de $[M]^+$ piek van het molecuulion.

Verbinding 5



Verbinding 6



7.2 Teken de structuur van verbinding **5** en van verbinding **6**.

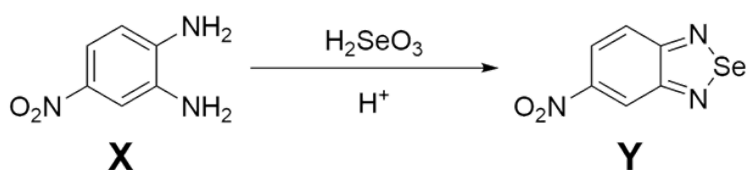


Ruwe olie wordt op basis van het zwavelgehalte geclassificeerd als zoet (<0.5 massa%) of zuur (>0.5 massa%). Een monster met een volume, V , van $115\text{ }\mu\text{L}$ ruwe olie uit Dubai ($\rho = 871\text{ g dm}^{-3}$) werd volledig verbrand. Het resulterende gasmengsel werd door een H_2O_2 -oplossing geleid die een overmaat $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bevatte. Er ontstond een wit neerslag met een massa, m , van 1.395 g . Na aanzuren met HNO_3 nam de massa van het neerslag af met 98.95% .

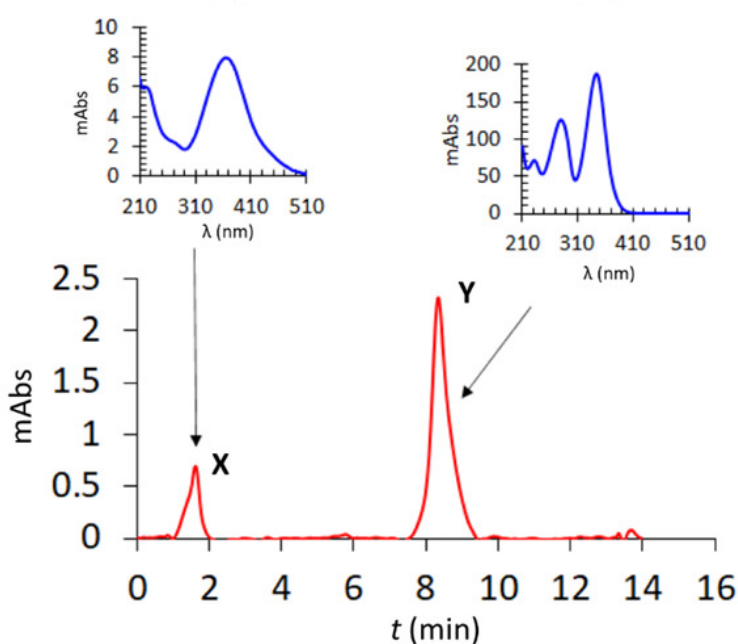
7.3 Bereken het zwavelgehalte ($w(\text{S})$ in massa%) van ruwe olie uit Dubai.

Behalve zwavel bevat ruwe olie sporen van seleen, dat wordt opgenomen door het water dat tijdens de raffinage wordt gebruikt. In waterige oplossingen komt seleen voor als SeO_3^{2-} en SeO_4^{2-} .

De concentratie SeO_3^{2-} kan chromatografisch worden bepaald door de selectieve reactie met diamine **X** onder zure omstandigheden, waarbij piazoselenol **Y** wordt gevormd.



X en **Y** elueren op verschillende tijdstippen (t); zie het chromatogram hieronder. De absorptiespectra (1 mAbs komt overeen met extinctie $E = 0.001$) van **X** en **Y** worden ook gegeven.





7.4 Vink de optimale golflengte (λ) **aan** voor de extinctiemetingen waarbij bovenstaand chromatogram is verkregen.

☐ 270 nm ☐ 300 nm ☐ 350 nm ☐ 510 nm

Aangezuurd water van het raffinageproces, dat SeO_3^{2-} en SeO_4^{2-} bevat (**oplossing 1**), werd als volgt geanalyseerd. Een monster van 9.50 mL werd gemengd met 0.50 mL van een waterige oplossing van **X** (300 μM , overmaat) om **oplossing 2** te vormen.

Het oppervlak, S , onder elke piek in het chromatogram werd gemeten. Deze piekoppervlakken zijn evenredig met de hoeveelheid van de respectievelijke deeltjes in de oplossing. In een blanco-experiment onder dezelfde omstandigheden met water dat geen Se bevatte, was het piekoppervlak van **X**, $S(\text{X})$ van de vrije diamine, $0.825 \text{ mAbs} \times \text{min}$. Het uitvoeren van identieke metingen met bekende hoeveelheden SeO_3^{2-} toonde aan dat het piekoppervlak voor **Y** als volgt afhangt van de Se-concentratie (μM): $S(\text{Y}) = 1.21 \times c(\text{Se})$.

De metingen voor het Se-houdende monster (**oplossing 2**) werden uitgevoerd bij verschillende pH-waarden, ingesteld door toevoeging van vier verschillende sterke zuren. De verhoudingen $S(\text{X}) : S(\text{Y})$ van het oppervlak onder piek **X** tot het oppervlak onder piek **Y** voor deze metingen staan in de **tabel hieronder**. Neem aan dat alle reacties in evenwicht zijn.

Tabel. $S(\text{X}) : S(\text{Y})$ gemeten bij verschillende pH-waarden met vier sterke zuren

pH	3.0	2.0	1.5	1.0	0	-0.50
HNO_3	1.523	3.334	5.454	7.783	10.232	13.450
HCl	0.634	0.538	0.523	0.523	0.581	0.782
HBr	0.523	0.377	0.368	0.368	0.399	0.546
HI	1.722	2.223	5.114	8.123	11.736	15.780

Hint: Je hebt maar twee waarden uit de tabel nodig om deze vraag te beantwoorden.

7.5 Bereken de concentraties van de seleendeeltjes, $c_0(\text{SeO}_3^{2-})$ en $c_0(\text{SeO}_4^{2-})$, in μM , in **oplossing 1**.



8. Koolstofmono-oxide: dodelijk gif of veelbelovend therapeutisch middel?

7.5% van het totaal

8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	Totaal
4	1	6	3	2	2	4	8	5	35

Koolstofmono-oxide is een giftig gas omdat het zich bindt aan hemoglobine en daardoor de binding van zuurstof aan hemoglobine blokkeert. Een belangrijke bron van CO is de onvolledige verbranding van motorbrandstof. Daarom zijn veel uitlaten uitgerust met katalysatoren die CO en andere schadelijke verbindingen verwijderen, waaronder onverbrande koolwaterstoffen (C_xH_y) en stikstofoxiden (NO_x), waarbij voornamelijk waterdamp, koolstofdioxide en stikstof worden gevormd.

8.1 Geef de vergelijkingen voor de reacties van de volgende stoffen in een katalysator. **Zet** een vinkje in het vakje onder "**Ox**", "**Red**" of "**Same**" om aan te geven of de koolstofatomen of stikstofatomen bij zo'n reactie worden geoxideerd, gereduceerd, of dat ze in dezelfde oxidatietoestand blijven. Negeer eventuele reacties tussen de stoffen onderling in de uitlaatgassen.

- (a) CO
- (b) Onverbrande koolwaterstof C_xH_y
- (c) Stikstofoxiden NO_x

Katalysatoren bevatten nanodeeltjes van edele metalen, gefixeerd op een goedkoop materiaal met een groot oppervlak, zoals Al_2O_3 . De edele metalen werken als katalysator.

In een experiment werd 0.10 g katalysator met 10 massa% Pd gebruikt in een buisreactor. Met een constante snelheid werden gassen over de katalysator geleid. De stroomsnelheid van CO-gas was 10 mL min^{-1} . Dit werd gemengd met een luchtstroom met een temperatuur van 273.15 K en een druk van 1.00 atm, voordat het de reactor inging. Neem aan dat de lucht bestaat uit 20% O_2 en 80% N_2 .

8.2 Bereken de snelheid van de luchtstroom, v , (in mL min^{-1}) die nodig is om ervoor te zorgen dat de reactanten in een stoichiometrische verhouding in de reactor komen.



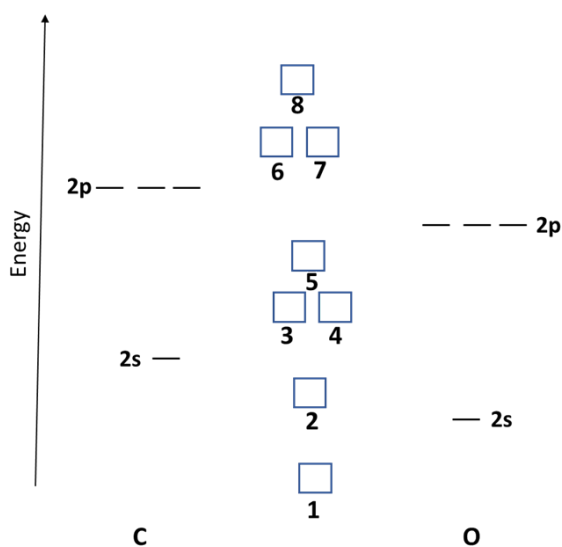
Neem aan dat 10% van de Pd atomen in de nanodeeltjes zich aan het oppervlak bevindt. En stel dat de omzettingsgraad, η , van CO tot CO₂ gelijk was aan 70%.

8.3 Bereken het aantal CO₂ moleculen, N , dat na 1 uur per Pd atoom aan het oppervlak gevormd wordt.

Ruthenium nanodeeltjes zijn efficiënte katalysatoren voor de verbranding van CO. Er bestaan twee types bindingsinteracties tussen CO moleculen en Ru atomen aan het oppervlak:

1. σ -binding via een vrij elektronenpaar op het koolstofatoom;
2. π -interactie door overlap van valentie-elektronen in de d -orbitalen van een Ru atoom met molecuulorbitalen van een CO molecuul.

8.4 Vul het MO-diagram voor CO **aan** met elektronen en de volgende tabel met het type (σ/π) overlap voor het vormen van elke MO.



MO	1	2	3	4	5	6	7	8
Type overlap								



8.5 Wat is het effect van de Ru-CO π -interactie op de Ru-CO bindingssterkte en op de C-O bindingssterkte? **Zet** een vinkje in het vakje met het juiste antwoord.

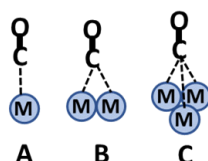
(i) Ru-CO bindingssterkte:

- ☐ neemt toe "**in**"
- ☐ neemt af "**dec**"
- ☐ geen verandering "**nc**"

(ii) C-O bindingssterkte:

- ☐ neemt toe "**in**"
- ☐ neemt af "**dec**"
- ☐ geen verandering "**nc**"

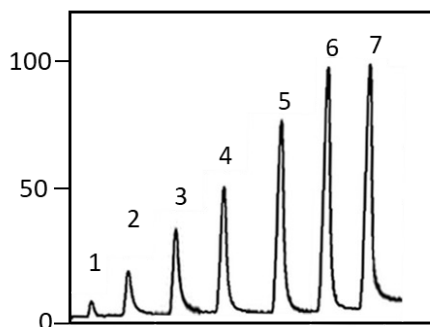
Geadsorbeerde CO moleculen hebben sterke IR-absorpties door C-O strekvibraties. Hieronder worden drie manieren weergegeven waarmee CO moleculen door adsorptie kunnen worden gebonden aan één of meer atomen op een metaaloppervlak. In de IR-spectra van vrij CO en de drie bindingsmanieren van geadsorbeerd CO werden pieken waargenomen bij 1850, 1930, 2100 en 2143 cm^{-1} .



8.6 **Zet** een vinkje in het vakje van het golfgetal dat overeenkomt met elke adsorptiemaniër (**A**, **B** en **C**) en met vrij CO.

De zogenoemde dispersie van een metaalkatalysator verwijst naar het percentage van de atomen die zich aan het oppervlak bevinden. Deze dispersie kan worden bepaald door zogenoemde puls-chemisorptie van CO, omdat het selectief adsorbeert aan atomen die zich aan het oppervlak bevinden. Er worden telkens gelijke hoeveelheden (pulsen) met een bekende hoeveelheid CO geïnjecteerd en bij elke puls wordt een bepaalde hoeveelheid CO geadsorbeerd. De resterende hoeveelheid wordt gemeten met een detector en een piek wordt uitgezet zoals hieronder is weergegeven. De oppervlakte van elke piek correleert met de hoeveelheid niet-geadsorbeerd CO van elke puls. De injecties gaan door totdat geen CO meer wordt geadsorbeerd.

In een experiment werden pulsen met een volume van 50 μL gebruikt. Elke puls bestond uit 10 vol% CO in He, bij 25 $^{\circ}\text{C}$ en 100 kPa. Er werd 15 mg katalysator gebruikt, bestaande uit 10 massa% Ni op een drager van Al_2O_3 . Veronderstel dat één CO molecuul adsorbeert per Ni atoom aan het oppervlak.



Puls # (x-as)	1	2	3	4	5	6	7
% van de puls niet geadsorbeerd (y-as)	4	10	20	50	80	100	100

8.7 Bereken het percentage, %Ni, dat zich aan het oppervlak bevindt.

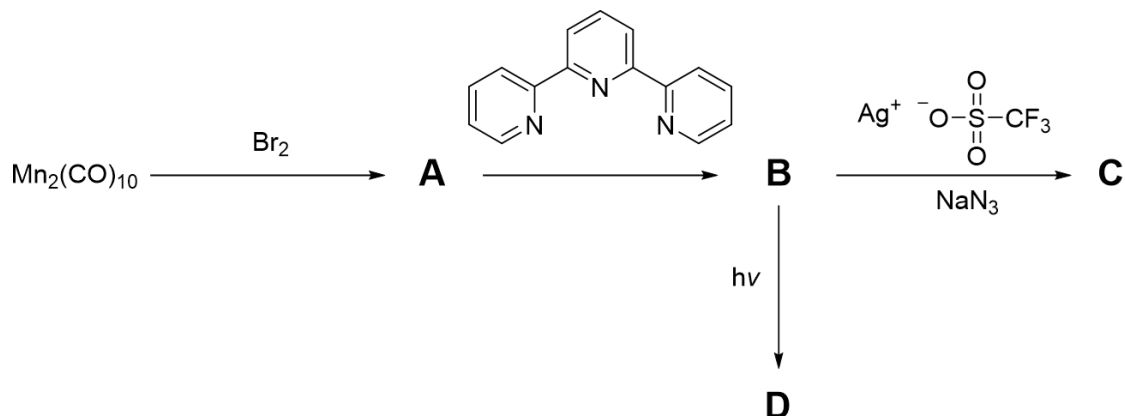
Hoewel CO giftig is bij hogere concentraties, vertoont het bij concentraties van 10-250 ppm ontstekingsremmende eigenschappen. Prodrugs die bekend staan als CO afgevende moleculen (CORMs) richten zich op het afgeven van effectieve doses CO aan weefsels in reactie op een trigger. Mn(I)carbonylcomplexen zijn veelbelovend als PhotoCORMs omdat ze CO kunnen vrijgeven bij blootstelling aan licht.

De verbindingen **A-D** zijn allemaal neutrale Mn(I)carbonylcomplexen.

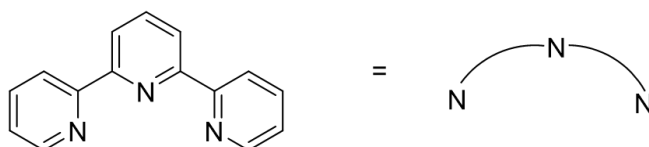
B, **C** en **D** bevatten geen twee CO-liganden in een *trans-rangschikking*.

Het IR-spectrum van **C** bevat, behalve de CO strekfrequenties, een piek bij 2042 cm^{-1} . De tabel met het aantal CO strekfrequenties in de IR-spectra van metaalcarbonylcomplexen staat op één van de gegevensbladen aan het begin van de toets.

Samenstelling	Massapercentage Mn	Aantal CO strekfrequenties
A	19.98	3
B	12.15	3
C	13.26	3
D	12.95	2



Ter vereenvoudiging kan het ligand getekend worden als:



8.8 Teken de structuren van verbindingen **A-D** en zorg ervoor dat de driedimensionale vorm duidelijk is weergegeven. Als de verbinding chiraal is, hoef je maar één enantiomeer te tekenen.

Verbinding **C** reageert met alkynen en dit kan worden gebruikt om eiwitten te markeren. Dit staat bekend als een anorganische klikreactie (iClick).



Tijdens de omzetting van **C** tot **E** verdwijnt de 2042 cm^{-1} piek in het IR-spectrum van **C**. Het IR-spectrum van **E** heeft twee nieuwe $\text{C}=\text{O}$ pieken in het bereik van $1735\text{--}1725 \text{ cm}^{-1}$. Na 6 uur (6 h) is verbinding **E** omgezet tot verbinding **F** die nog maar één $\text{C}=\text{O}$ piek heeft in het bereik van $1735\text{--}1725 \text{ cm}^{-1}$. Verbinding **G** bevat geen mangaan en heeft twee symmetrievlakken.

8.9 Teken de structuren van verbindingen **E**, **F** en **G**, zodat de driedimensionale vorm duidelijk is weergegeven. Als de verbinding chiraal is, hoef je maar één enantiomeer te tekenen.



9. Enzymen en cofactoren

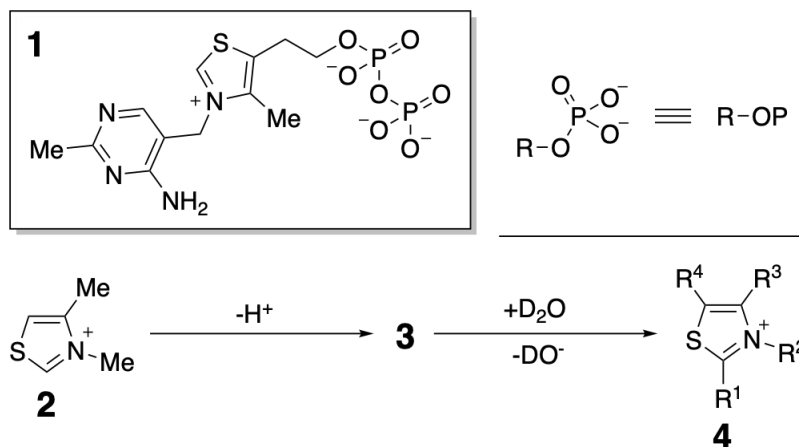
7% van het totaal

9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	Totaal
2	6	2	6	10	10	36

In geen enkel antwoord voor deze opgave hoeft je rekening te houden **stereo-isomerie** en kan de fosfaatgroep worden afgekort als "OP" (zie het schema hieronder).

Transketolase (TK) en transaldolase (TA) zijn enzymen die de splitsing van C-C bindingen katalyseren. TK bevat de cofactor thiaminepyrofosfaat **1** in het actieve centrum. Thiaminepyrofosfaat is een derivaat van vitamine B1.

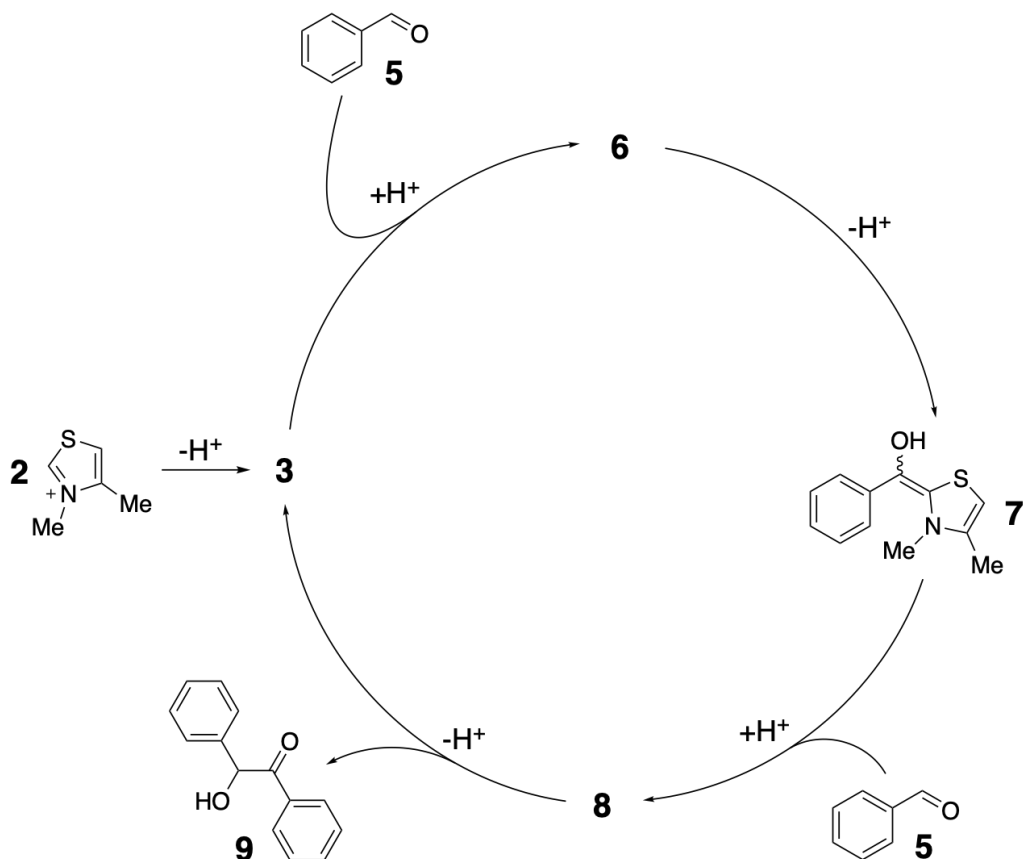
Breslow en collega's bestudeerden het kation **2**, een model van cofactor **1**, om de relatief zure eigenschappen van thiamine aan te tonen. Kation **2** onderging een **enkele** H/D-uitwisseling met D₂O, wat product **4** opleverde via tussenproduct **3**.



9.1 Op het antwoordblad staat een aantal structuren. **Vink** op het antwoordblad de structuur aan die overeenkomt met verbinding **4**.



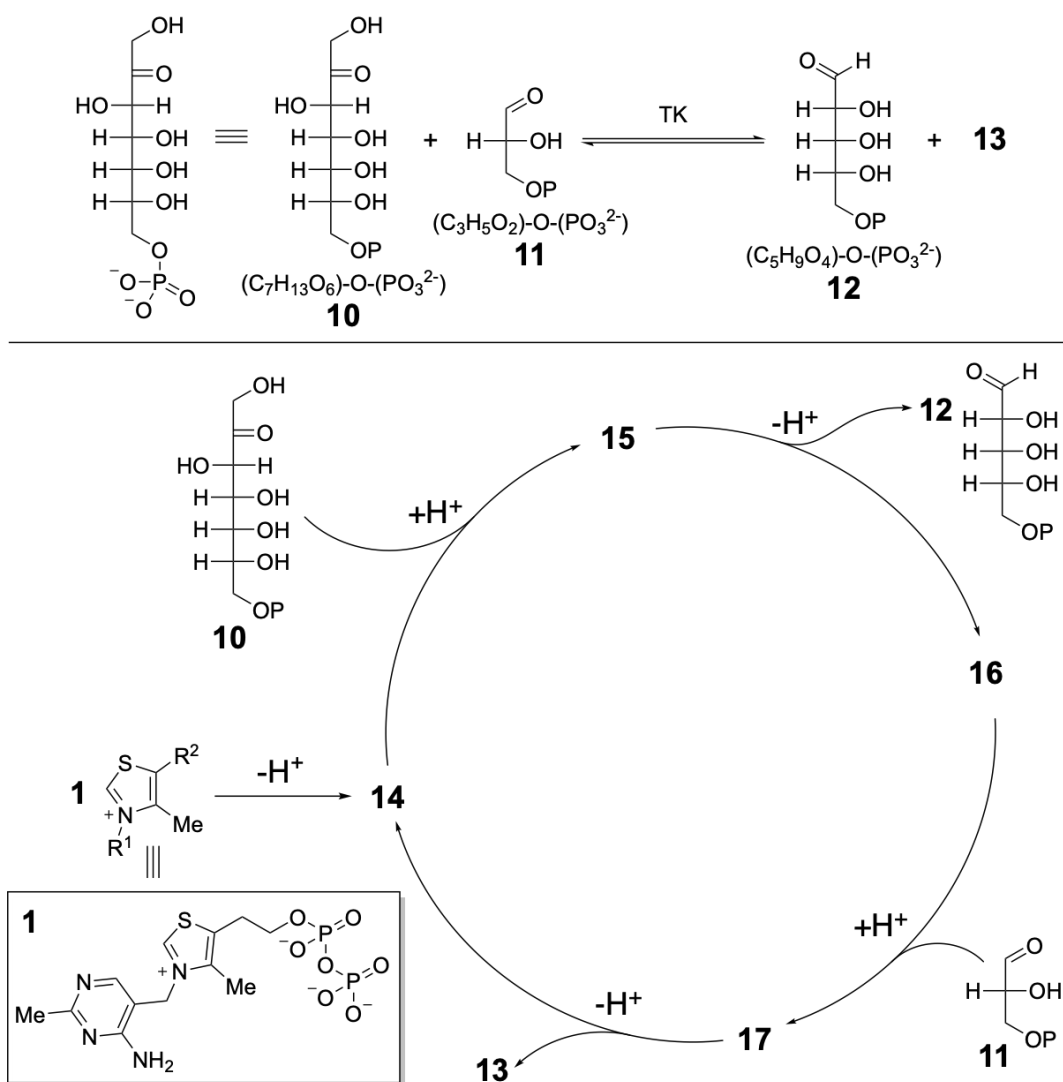
Verbindingen zoals **3** hebben veel toepassingen in de organokatalyse. Wanneer een katalytische hoeveelheid van **3** in een oplossing van benzaldehyde **5** wordt gebracht, leidt een condensatiereactie via de weergegeven katalytische cyclus tot product **9**.



9.2 Teken de structuren van de verbindingen **3**, **6** en **8**. De tussenproducten **6** en **8** zijn kationen. Er vindt geen omlegging in deze katalytische cyclus plaats.



Een aldose is een suiker; een aldosemolecuul bevat een aldehydegroep. Een ketose is ook een suiker; een ketosemolecuul bevat een ketongroep. Enzym TK bevat verbinding **1** als cofactor die de overdracht van een fragment met twee koolstofatomen van een ketose naar een aldose katalyseert door middel van de hieronder beschreven katalytische cyclus.

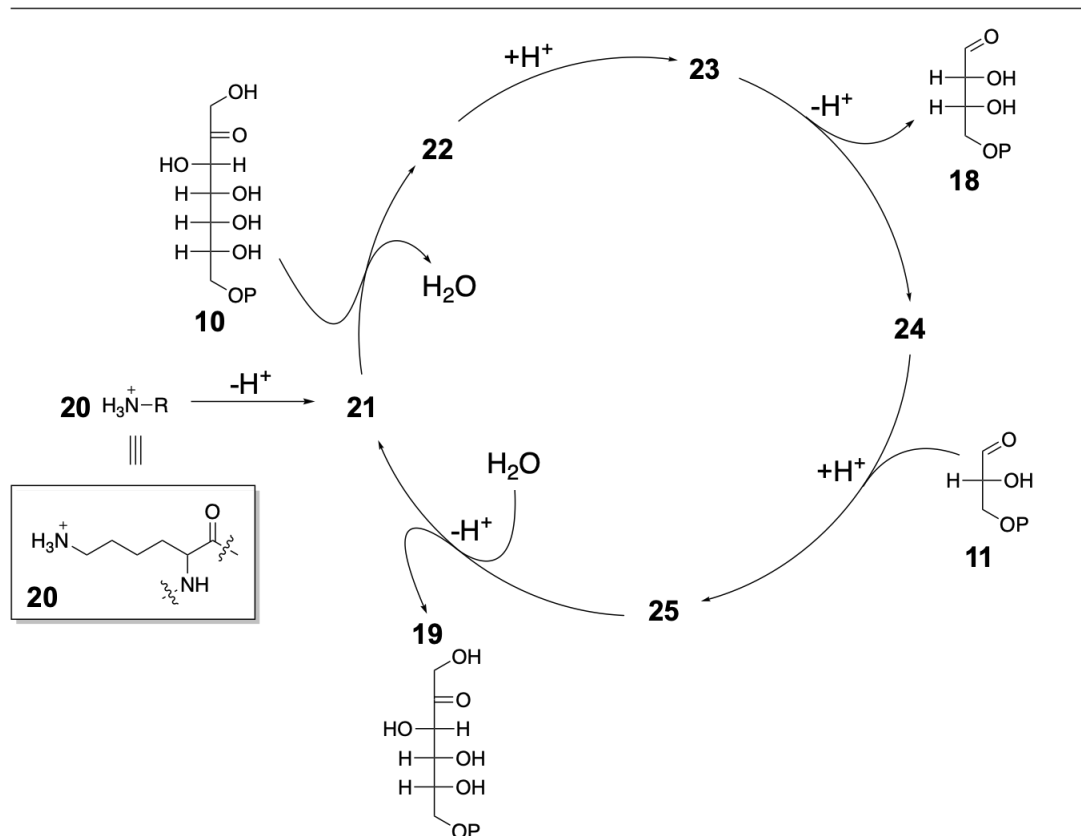
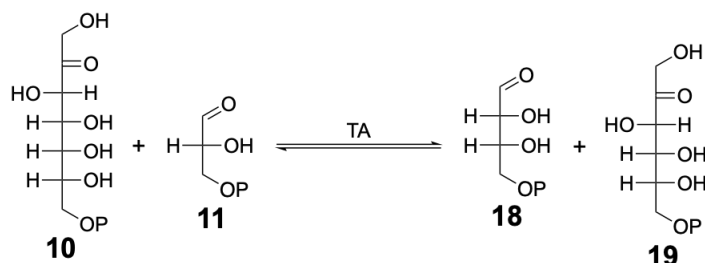


9.3 Geef de structuur van **13**.

9.4 Geef de structuren van de tussenproducten **15-17**.



Het enzym TA katalyseert de overdracht van een fragment met drie koolstofatomen van een ketose naar een aldose. Het aminozuurresidu lysine **20** in de actieve plaats van TA is verantwoordelijk voor de enzymactiviteit.



9.5 Geef de structuren van de tussenproducten **21-25**. **23** en **25** hebben dezelfde functionele groepen.

TK en TA worden in sommige organismen gebruikt om **vijf moleculen van een suiker met drie koolstofatomen in de moleculen** om te zetten tot **drie moleculen van een suiker met vijf koolstofatomen in de moleculen**.

9.6 Stel een reactieroute voor deze omzetting voor. **Label** alle suikers met een letter gevolgd door een nummer. **Gebruik** de letter **A** voor een aldose en de letter **K** voor een ketose. **Gebruik** het getal dat overeenkomt met het aantal koolstofatomen in het



suikermolecuul; zie het voorbeeld hieronder (bijvoorbeeld, geef structuur **10** weer als **K7**; het gebruik van volledige structuurformules is niet vereist). Tussenproducten in deze route zijn ook suikers; het aantal koolstofatomen in de moleculen van deze tussenproducten ligt **tussen 3 en 7**. Er zijn **geen niet-enzymatische stappen** in de route.

Schrijf TA of TK op als katalysator voor elke stap. **Negeer** fosforyleringen, defosforyleringen en isomerisaties. Behalve transaldolase-activiteit vertoont TA aldolase-activiteit die slechts één product oplevert. Elke suiker met vijf koolstofatomen in het molecuul (A5 of K5) is een acceptabel product. **Gebruik** dezelfde stijl als in de onderstaande figuur.

