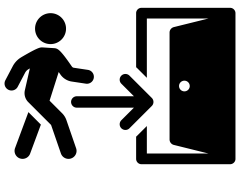


Algemene instructies

- Deze toets bestaat uit **9 opgaven**.
- Je mag beginnen zodra het **START**-signaal wordt gegeven. Je hebt **5 uur** de tijd om de toets te maken.
- Alle antwoorden moeten met pen **in de daarvoor bestemde antwoordvakjes op de antwoordbladen** worden ingevuld. Gebruik de achterkant van de toetsbladen als je kladpapier nodig hebt. Houd er rekening mee dat **antwoorden die buiten de antwoordvakjes zijn geschreven, niet worden beoordeeld**. Als je ruimte tekort komt, steek dan je vragenkaartje omhoog.
- **Schrijf** waar nodig de relevante berekeningen in de daarvoor bestemde vakjes. Je krijgt alleen het volledige aantal punten voor juiste antwoorden als je je berekeningen hebt opgeschreven.
- Bij de meerkeuzevragen geldt: **als je je antwoord wilt wijzigen, kleur dan het vakje volledig in en maak vervolgens een nieuw vakje ernaast**.
- Gebruik alleen de verstrekte pen en rekenmachine.
- De officiële Engelse versie van het examen is op verzoek beschikbaar, uitsluitend ter verduidelijking.
- De toezichthouders zullen **30 minuten** voor het **STOP**-signaal een waarschuwing geven.
- Je moet onmiddellijk stoppen met werken wanneer het **STOP**-signaal wordt gegeven. Het niet stoppen met schrijven kan leiden tot ongeldigverklaring van je examen.
- Nadat de assistent je heeft gevraagd dit te doen, stop je **alle bladen** terug in de envelop. **Sluit** de envelop **niet**.
- Je mag je werkplek niet zonder toestemming verlaten. Als je hulp nodig hebt, steek dan de bijbehorende non-verbale communicatiekaart omhoog.

		
Ik moet naar het toilet.	Ik heb vragen, of wil de officiële Engelse versie ter verduidelijking.	Ik wil wat water of een snack pakken, of even pauze nemen.

Betekenis van de non-verbale communicatiekaarten.

VEEL SUCCES!

Opgaven en informatie over de beoordeling

	Titel	Opgaven- bladen	Ant- woord- bladen	Maxi- mumsco- re	Percentage
1	Een reis door de tijd: De geheimen van Avicenna	4	5	25	7
2	Kinetiek van de Belousov-Zhabotinsky-reactie	4	6	35	6
3	Reticulaire chemie	7	5	63	7
4	Het nucleaire verleden van Oezbekistan	4	4	22	6
5	Cardiolipines	3	4	18	6
6	Koolstofnanoringen	5	6	83	7
7	Stikstoffixatie	4	5	54	7
8	Recycling van kooldioxide	7	7	84	7
9	Cyclodextrinechemie	5	5	53	7
Totaal					60

Natuurconstanten en formules

Constanten

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	$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$
Constante van Planck	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Lichtsnelheid in vacuüm	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Massa van een elektron	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Lading van een elektron	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Standaarddruk	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ionisatieconstante van water bij 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Nulpunt van de Celsius-schaal	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Coulomb	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanometer	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Ton (massa)	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
Liter	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Formules

Algemene gaswet	$PV = nRT$
Wet van Dalton	$P_i = x_i P$
Wet van Lambert-Beer	$E = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$
Energie van een foton	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Soortelijke warmte	$Q = nC_m \Delta T$
Definitie van Gibbs-energie	$G = H - TS$
Gibbsenergie en evenwichtsconstante	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Temperatuurafhankelijkheid van de enthalpieverandering (wanneer $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Temperatuurafhankelijkheid van de entropieverandering (wanneer $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Henderson-Hasselbalch-vergelijking	$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$
Gemiddelde reactiesnelheid	$s = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
De snelheidsvergelijking	$s = k[A]^x[B]^y$
Wet van Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Geïntegreerde snelheidsvergelijking voor een eerste-ordereactie	$c = c_0 e^{-kt}$ $kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Gemiddelde levensduur van een reagens in een eerste-ordereactie.	$\tau = \frac{1}{k}$
Geïntegreerde snelheidsvergelijking voor een n-de-ordereactie ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ voor $n \neq 1$
Concentratie van een tussenproduct in een opeenvolgende reactie van de vorm: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$	$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
De verhouding van producten bij concurrerende reacties van de vorm: $A \xrightarrow{k_1} B, A \xrightarrow{k_2} C$	$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$
Michaelis-Mentenvergelijking	$s_0 = s_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$
Specifiek oppervlak	$s = \frac{S}{m}$
Reeksen: rekenkundig; meetkundig	$a_n = a_1 + d(n-1); a_n = a_1 q^{n-1}$
Som van een meetkundige reeks	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Volume bol met straal r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Oppervlakte bol met straal r	$S = 4 \pi r^2$
Volume kegel met basisstraal r en hoogte h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Volume cilinder met basisstraal r en hoogte h	$V = \pi r^2 h$

Ga ervan uit dat alle gassen zich gedragen als ideale gassen.

Bij berekeningen met de evenwichtsconstante worden alle concentraties uitgedrukt in mol dm^{-3} .

Periodiek Systeem der Elementen

[illegible]

T1. Een reis door de tijd: De geheimen van Avicenna

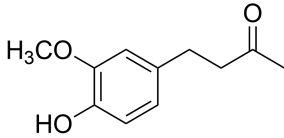
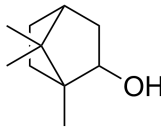
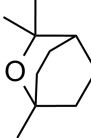
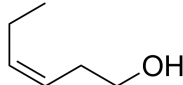
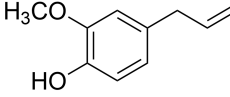
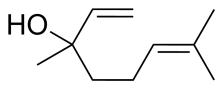
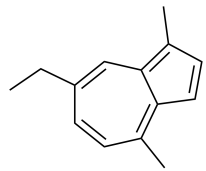
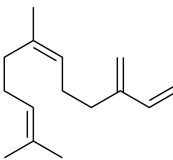
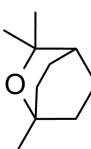
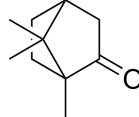
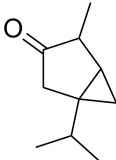
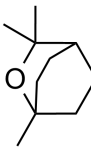
7%						
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Σ
3	4	3	4	7	4	25



Een chemicus bevond zich in de 11th eeuw, waar zij de beroemde arts Avicenna ontmoette. In Avicenna's laboratorium ontdekte zij een blauw elixer en een mysterieuze gele steen. Zij nam deze mee terug naar 2026. Vastbesloten om hun samenstelling te achterhalen, begon zij haar onderzoek.

Deel 1. Het blauwe elixer

Eerst stelde de chemicus een tabel op met de namen van de enige vier planten die zij in Avicenna's laboratorium had gezien en die gebruikt konden zijn voor de bereiding van het elixer. In de tabel zette zij ook de verbindingen die uit deze planten kunnen worden geëxtraheerd.

Planten	Verbindingen die kunnen worden geëxtraheerd		
Gember			
	1 (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	2 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Hertshooi			
	4 (C ₆ H ₁₂ O)	5 (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	6 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Kamille			
	7 (C ₁₄ H ₁₆)	8 (C ₁₅ H ₂₄)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Artemisia			
	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Met behulp van chromatografie stelde zij vast dat het elixer uit vier verschillende stoffen bestaat (**X**, **Y**, **Z** en **W**).

De chemicus ontdekte vervolgens dat **X** in zuur milieu kan isomeriseren tot **Y** en dat **Y** een symmetrievlak bezit.

1.1 **Identificeer X en Y.**

3.0pt

Uit chromatografisch onderzoek bleek dat stof **Z** het elixer zijn blauwe kleur gaf. **Z** is een derivaat van de bekende stof **A**, die twee symmetrievlakken bezit die loodrecht op elkaar staan. Bij verhitting isomeriseert **A** tot de aromatische verbinding **B**, die drie symmetrievlakken bezit die loodrecht op elkaar staan. Wanneer stof **Z** wordt behandeld met chloor, wordt in het massaspectrum een piekenpaar waargenomen in de intensiteitsverhouding 3:1 bij respectievelijk $m/z = 218$ en $m/z = 220$.

1.2 Identificeer **Z** en teken de structuren van **A** en **B**.

4.0pt

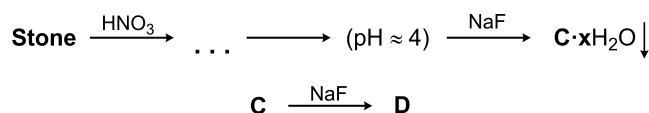
De chemicus extraheerde **W** uit het elixer. Wanneer **W** werd toegevoegd aan een waterige oplossing met daarin opgelost Fe^{3+} , werd een karakteristieke kleurverandering waargenomen. Massaspectrometrische analyse van **W** toonde de intensiteitsverhouding $[M]^+ : [M+1]^+ = 9:1$, waarbij **M** het molecuulion is. Neem aan dat koolstof uitsluitend bestaat uit ^{12}C en ^{13}C , dat het natuurlijk voorkomen van ^{12}C 98,9% bedraagt en dat alle andere elementen als één isotoop aanwezig zijn.

1.3 Bepaal het aantal koolstofatomen (n) op basis van de massaspectrometrische gegevens en identificeer **W**. Schrijf je berekeningen op.

3.0pt

Deel 2. De mysterieuze steen

Avicenna had haar verteld dat de **steen** een stoichiometrische verbinding was. Zij loste deze op in verdund salpeterzuur. Daarna paste zij de pH van de oplossing aan tot ongeveer 4 en voegde NaF toe. Dit leidde tot de vorming van het neerslag **C** · $x\text{H}_2\text{O}$, dat 39,16 massaprocent water bevatte. Watervrij **C** reageert met een overmaat NaF tot verbinding **D**, die 32,85 massaprocent natrium en 12,85 massaprocent van metaal **Q** bevat en wordt gebruikt bij de industriële productie van **Q**.



1.4 Identificeer metaal **Q** en de verbindingen **C** · $x\text{H}_2\text{O}$ en **D**.

4.0pt

Avicenna vertelde haar dat hij de **steen** had gevonden in een steenkoolafzetting. De **steen** bevat het anion van een sterk symmetrisch zuur **F**. Reactie van **F** met P_2O_5 levert de binaire verbinding **G**, die 49,98 massaprocent zuurstof bevat en een drievoudige rotatiesymmetrie-as bezit. **F** kan worden bereid door verbinding **E** te laten reageren met de oxidator kaliumpermanganaat in zuur milieu. **E** bevat 11,18 massaprocent waterstof en bezit een zesvoudige rotatiesymmetrie-as.



1.5 Geef de structuurformules van **E**, **F** en **G**.

7.0pt

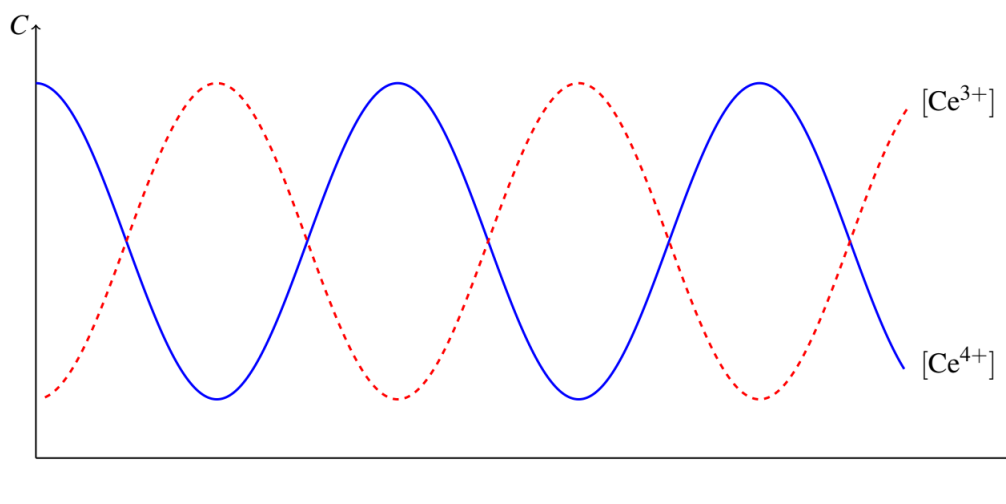
Vervolgens analyseerde zij de **steen** thermogravimetrisch aan de open lucht. Een monster van 10.00 g begon bij ca. 100 °C massa te verliezen en bereikte een constante massa van 5,75 g bij 200 °C. Een tweede massaverlies werd waargenomen bij 400 °C, waarna 1,50 g van verbinding **H** overbleef. Deze massa veranderde bij hogere temperaturen niet.

- | | | |
|------------|---|-------|
| 1.6 | Bepaal de formule van de steen en van verbinding H met behulp van de thermogravimetrische gegevens. <u>Schrijf</u> je berekeningen <u>op</u> . | 4.0pt |
|------------|---|-------|

T2. Kinetiek van de Belousov-Zhabotinsky-reactie

6%							
2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Σ
2	11	4	2	9	4	3	35

Wanneer de stoffen KBrO_3 , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (malonzuur, MA), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ en H_2SO_4 worden gemengd, oscilleert de concentratie, C , van de Ce ionen en daarmee de kleur van de oplossing tussen geel (door Ce^{4+}) en kleurloos (door Ce^{3+}). Een schematische afbeelding is hieronder weergegeven:



- 2.1** Geef reactievergelijking van de Belousov-Zhabotinsky-reactie (BZ-reactie). Let op: in deze reactie wordt MA geoxideerd tot CO_2 , wordt BrO_3^- gereduceerd tot Br^- en is Ce(IV) een katalysator. 2.0pt

Het mechanisme van de BZ-reactie is hieronder weergegeven (BMA – $\text{CHBr}(\text{COOH})_2$):

Proces A	$\begin{cases} (1) \text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_1} 2\text{BrO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O} \\ (2) \text{BrO}_2^\cdot + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+} \\ (3) 2\text{HBrO}_2 \xrightarrow{k_3} \text{BrO}_3^- + \text{HBrO} + \text{H}^+ \end{cases}$	$\begin{aligned} k_1 &= 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ k_2 &= 6.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ k_3 &= 4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$
Proces B	$\begin{cases} (4) \text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_4} 2\text{HBrO} \\ (5) \text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{k_5} \text{HBrO} + \text{HBrO}_2 \\ (6) \text{HBrO} + \text{MA} \xrightarrow{k_6} \text{BMA} + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	$\begin{aligned} k_4 &= 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ k_5 &= 2.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1} \\ k_6 &= 8.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$
Proces C	$(7) \text{Ce}^{4+} + \text{BMA} \xrightarrow{k_7} \text{Ce}^{3+} + \text{Br}^- + \text{andere producten}$	$k_7 = 1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

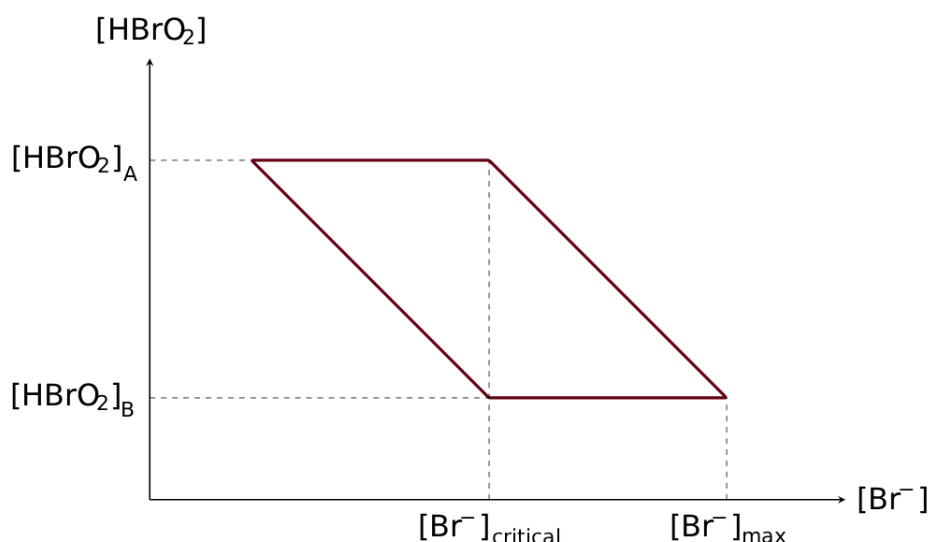
In de BZ-reactie vindt **Proces C** continu plaats, terwijl de processen **A** en **B** elkaar afwisselen. Neem aan dat:

- wanneer **Proces A** plaatsvindt, de oplossing geel is en **Proces B** praktisch niet optreedt;
- wanneer **Proces B** plaatsvindt, de oplossing kleurloos is en **Proces A** praktisch niet optreedt;
- $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.06 \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = 0.1 \text{ M}$, $[\text{H}^+]_0 = 0.8 \text{ M}$, $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0.001 \text{ M}$;
- de concentraties van de reactanten (behalve Ce^{4+}) en de pH constant worden gehouden gedurende de BZ-reactie.

2.2 Bereken, met behulp van de steady-state benadering, de stationaire concentraties van HBrO_2 , voor de processen **A** ($[\text{HBrO}_2]_{\text{A}}$) en **B**, ($[\text{HBrO}_2]_{\text{B}}$). 11.0pt

Als je $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}}$ en $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}}$ niet kon berekenen, kun je de waarden $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ en $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}} = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$ gebruiken voor de volgende berekeningen.

Tijdens de BZ-reactie oscilleren de concentraties van HBrO_2 en Br^- in relatie tot elkaar; dit is getekend in de faseruimte (phase portrait) van $[\text{HBrO}_2]$ vs $[\text{Br}^-]$:



Hier is $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$ de maximale concentratie van Br^- en is $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ de kritische concentratie van Br^- waarbij een omschakeling plaatsvindt van **A** naar **B** of van **B** naar **A**. Om van **Proces A** naar **Proces B** te schakelen, moet de reactiesnelheid van de elementaire stap (4) groter zijn dan die van elementaire stap (1) en vice versa.

2.3 Bereken $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$.

4.0pt

Als je $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ niet kon berekenen, gebruik dan $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ voor de volgende berekeningen.

2.4 In welke richting in de faseruimte van $[\text{HBrO}_2]$ vs $[\text{Br}^-]$ zullen de concentraties van $[\text{HBrO}_2]$ en $[\text{Br}^-]$ in de loop van de tijd veranderen? Vink het juiste vakje aan.

2.0pt

Het systeem doorkruist de faseruimte van $[\text{HBrO}_2]$ vs $[\text{Br}^-]$ niet met een constante snelheid, dat wil zeggen dat de concentratie van $[\text{Br}^-]$ langzaam afneemt van $[\text{Br}^-]_{\text{max}} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ tot $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$, en dan bijna onmiddellijk weer $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$ bereikt.

2.5 Bereken op basis van de gegevens de periode van een oscillatie, τ , van de BZ-reactie, in seconden.

9.0pt

- 2.6** Wat zal het effect zijn als de volgende acties **(1-4)** worden uitgevoerd op een open systeem waarin een BZ-reactie plaatsvindt? Vink voor elk geval slechts één vakje **(a-e)** aan. 4.0pt

- | | |
|--|--|
| 1. Toevoegen van een kleine hoeveelheid Ce^{4+} tijdens Proces A . | [a] verlengt Proces A |
| 2. Toevoegen van een kleine hoeveelheid Ag^+ tijdens Proces B . | [b] verlengt Proces B |
| 3. Toevoegen van een kleine hoeveelheid Br^- tijdens Proces B . | [c] Proces A schakelt over naar Proces B |
| 4. Continue toevoeging van Br^- . | [d] Proces B schakelt over naar Proces A |
| | [e] oscillaties stoppen |

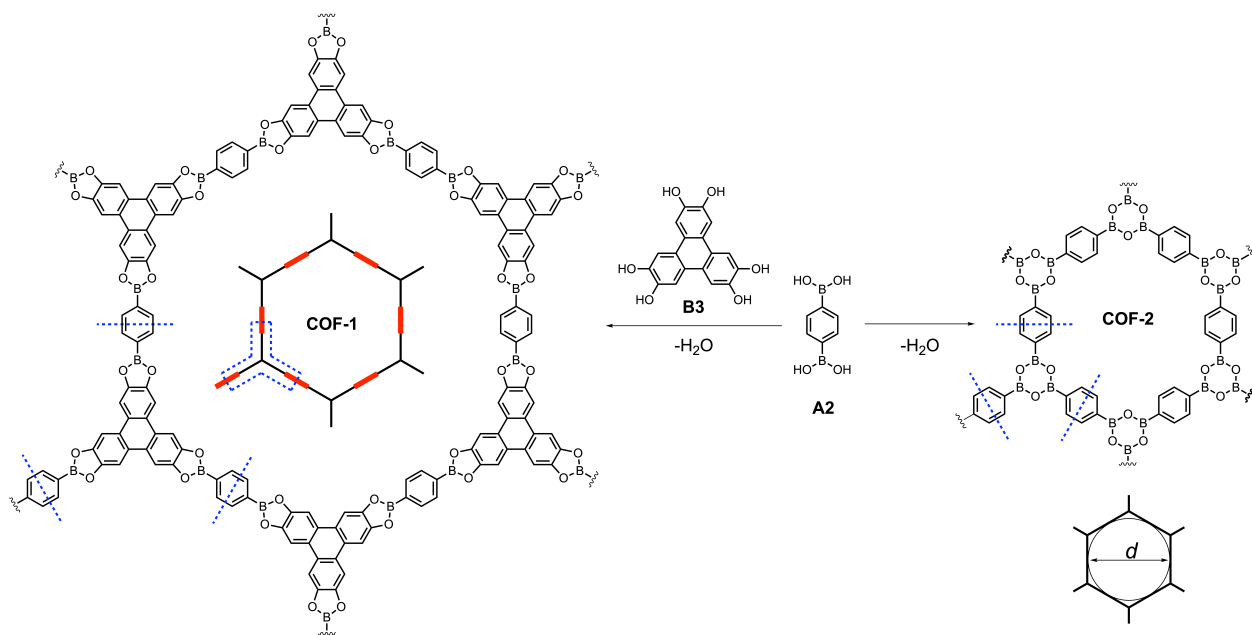
- 2.7** Welke grafiek illustreert kwalitatief de verandering van de snelheid van de Gibbs-energie ($\frac{dG}{dt}$) van een **gesloten** systeem waarin een oscillerende reactie plaatsvindt? Vink het juiste vakje aan. 3.0pt

T3. Reticulaire chemie

7%							
3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Σ
2	3	23	12	6	12	5	63

Covalente organische raamwerken (COFs, *covalent organic frameworks*) zijn een klasse polymeren die twee- of driedimensionale structuren vormen door reacties tussen organische verbindingen, resulterend in covalente bindingen. Er worden poreuze, kristallijne materialen gevormd. In onderstaande figuur zijn twee voorbeelden van 2D-COFs van het honingraattype weergegeven (de gedeelten tussen de stippellijnen hierin kunnen worden opgevat als de repeterende eenheden). Ze zijn opgebouwd uit boronaatesters en boroxine-ringen.

De zwarte en rode vetgedrukte lijnen stellen verschillende bouwstenen voor in alle COF-topologiefiguren.



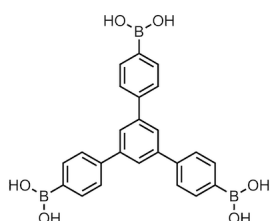
- 3.1** Bepaal de verhoudingsformule van **COF-1** en bereken het massapercentage koolstof (in twee decimalen) in **COF-1**. 2.0 pt

3.2 **Bereken** de inwendige diameter, d , in Å, van de honingraat voor **COF-2**, met de volgende aannames: 3.0 pt

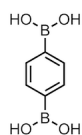
- C-C/C=C (arenen) = 1,39 Å
- C-B = 1,56 Å
- B-O = 1,38 Å
- De diameter van een cirkel, d , ingeschreven in een zeshoek, wordt gegeven door $d = \sqrt{3}a$, waarbij a de lengte van de zijde van de zeshoek is.
- Verwaarloos de breedte van de bouwstenen.

Theory

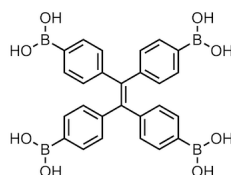
De onderstaande structuren kunnen 2D- en 3D-COFs vormen. Beschouw voor deze vraag alleen de vorming, door condensatiereacties, van COFs waarin boronaatesters en/of iminen en/of C=C bindingen voorkomen. **A-E** vertegenwoordigen klassen verbindingen met verschillende functionele groepen.



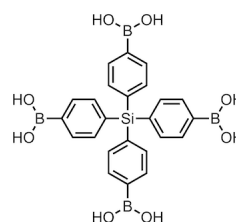
A1



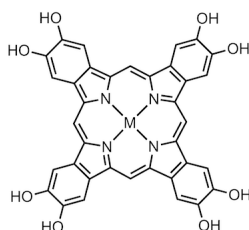
A2



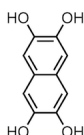
A3



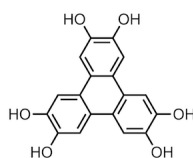
A4



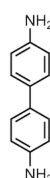
B1



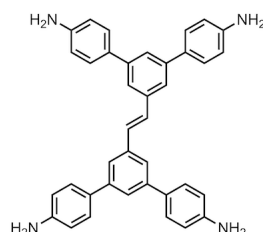
B2



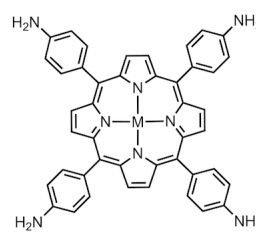
B3



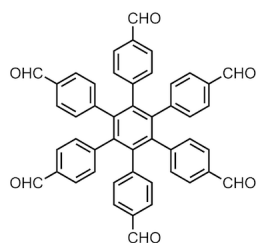
C1



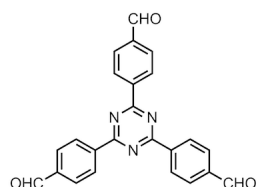
C2



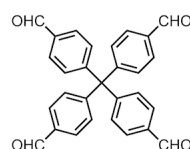
C3



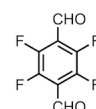
D1



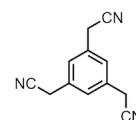
D2



D3



D4



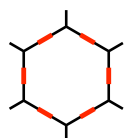
E1



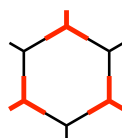
Tetragonal 1



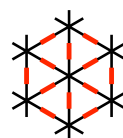
Tetragonal 2



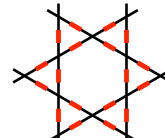
Hexagonal 1



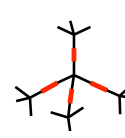
Hexagonal 2



Trigonal



Kagome



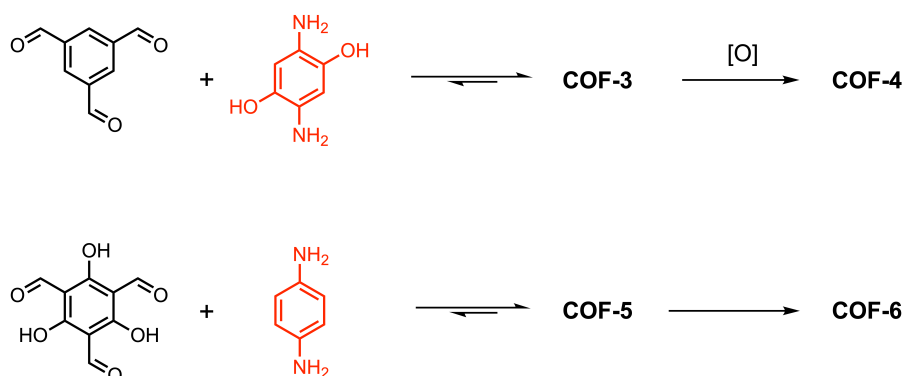
Tetrahedral

Tetragonal betekent *Tetragonaal*, **Hexagonal** betekent *Hexagonaal*, **Trigonal** betekent *Trigonaal*, **Kagome** betekent *Kagome*, **Tetrahedral** betekent *Tetraëdrisch*.

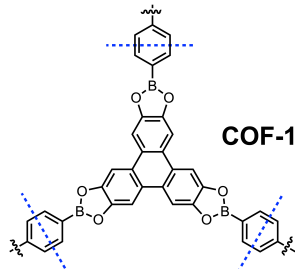
- 3.3 Vul de gehele tabel** in met nieuwe voorbeelden van monomeercombinaties die de hiervoor staande beschrijvingen geven. **Vul "XXX" in** als je er zeker van bent dat geen enkele combinatie aan die beschrijving voldoet. Zowel de combinaties als de "XXX"-vermeldingen worden beoordeeld. Onjuiste antwoorden (zowel combinaties als "XXX"-vermeldingen) worden bestraft. Lege vakjes worden niet beoordeeld. 23.0 pt

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hexagonal 1	Hexagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetra- hedral
		A2 + B3	E1 + D2		C2 + D4	

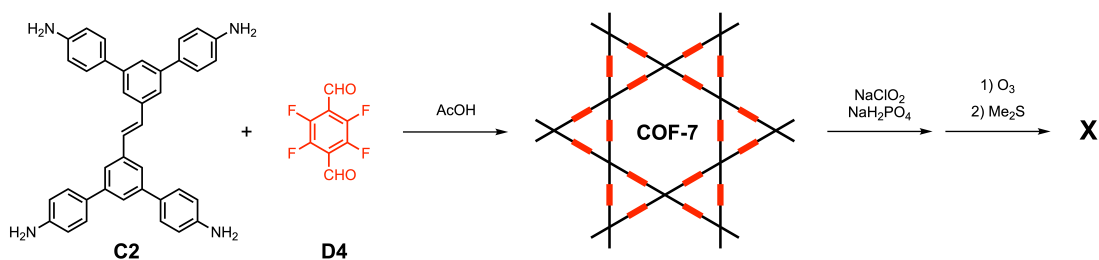
Hoewel op imine gebaseerde COFs gemakkelijk gesynthetiseerd kunnen worden, kunnen ze ook gemakkelijk worden gehydrolyseerd onder zeer zure of basische omstandigheden. Toevoeging van hydroxylgroepen aan de aldehyde- of aminemonomeren kan dit verhelpen. Het IR-spectrum van **COF-3** bevatte strekvibraties die overeenkomen met de imine-functionele groep; **COF-4** bevat deze niet. **COF-4** bevat een ander type C=N bindingen en elementanalyse wees uit dat er zes waterstofatomen minder per repeterende eenheid zijn ten opzichte van **COF-3**. **COF-5** isomeriseert onomkeerbaar tot **COF-6**, die geen imine-strekvibraties in zijn IR-spectrum vertoonde.



- 3.4** Teken de repeterende eenheden van **COFs 3-6**. Geef de randen van elke repeterende eenheid aan met een stippellijn, zoals hieronder voor **COF-1** is gedaan. 12.0 pt



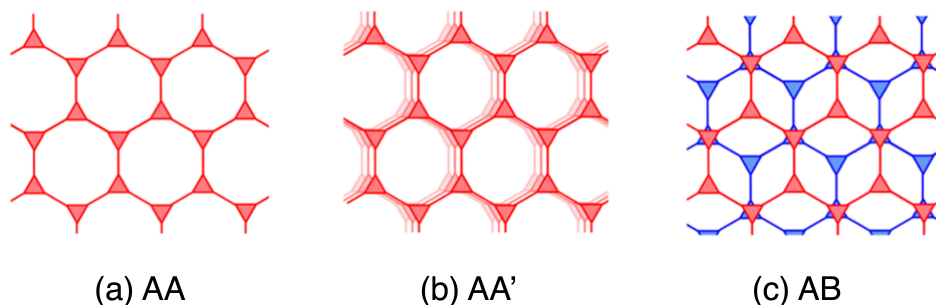
Macrocyclus **X** werd gesynthetiseerd door **COF-7** (**C2** + **D4**) te modificeren en daarna te degraderen.



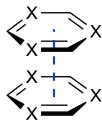
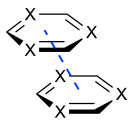
- 3.5** Teken de kleinste repeterende eenheid van macrocyclus **X**.

6.0 pt

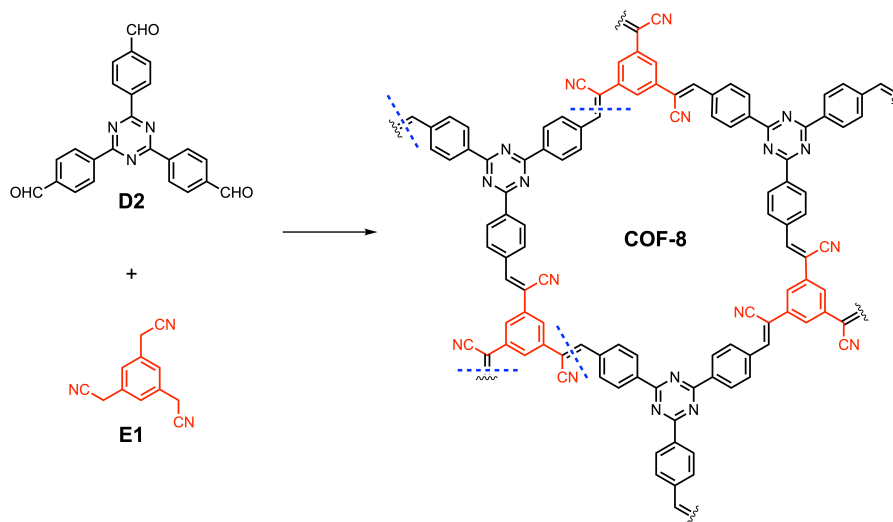
π - π -interacties resulteren in verschillende manieren waarop COF-lagen kunnen worden gestapeld. Hieronder zijn enkele van de manieren weergegeven.



Afhankelijk van de stapelingsgeometrie kan de interactie-energie verschillen, zoals hieronder weergegeven.

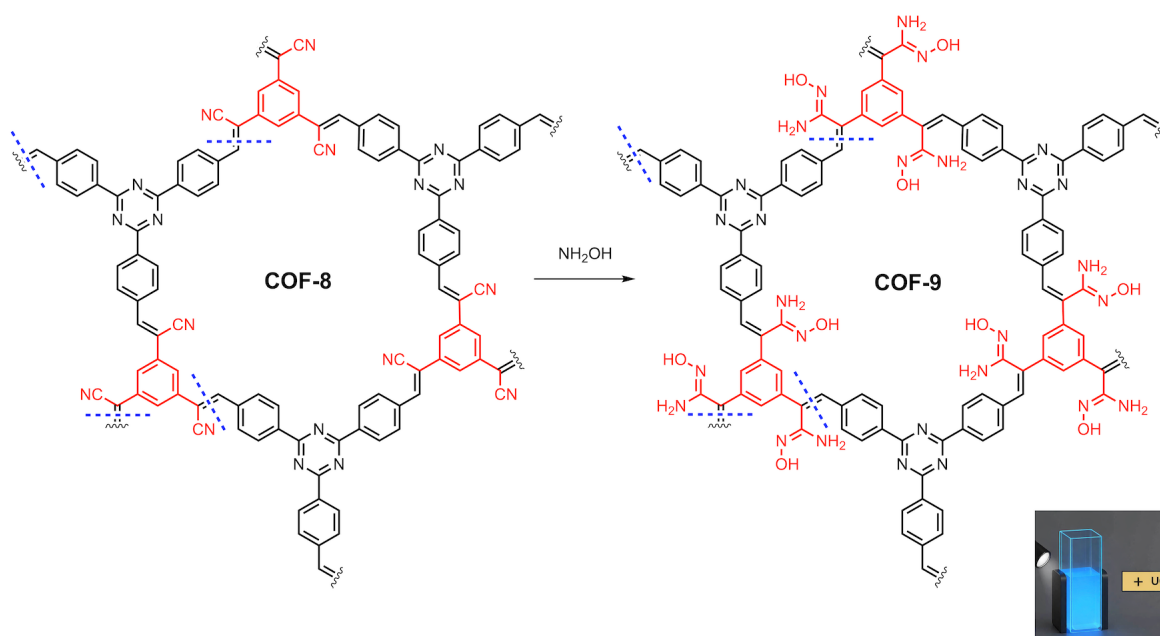
Interactiegeometrie	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	
		
benzeen ($X = \text{CH}$) – benzeen (b-b)	-7.9	-12.6
benzeen-triazine ($X = \text{N}$) (b-t)	-49.8	-55.6
triazine-triazine (t-t)	-6.7	-16.7

COF-8, gesynthetiseerd met (**E1** + **D2**), staat bekend om zijn opmerkelijke stabiliteit. De lichtjes verschoven **AA'**-modus van een dubbellaag van **COF-8** heeft een π - π -stapelingsinteractie-energie van $-67.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ tussen twee lagen van één repeterende eenheid.



- 3.6** **Bereken** de π - π -stapelingsenergie tussen twee lagen van één repeterende eenheid van **COF-8** voor de rangschikkingen **AA**, **AB** en **AB'**. **Veronderstel** dat π - π -stapelingsenergie alleen plaatsvindt tussen aromatische eenheden. 12.0 pt

COF-9, verkregen uit **COF-8**, absorbeert UO_2^{2+} ionen en verliest zijn fluorescentie. In een experiment werd een suspensie van 5.000 mg **COF-9** in een 19.90 mg dm^{-3} UO_2^{2+} oplossing (200.0 mL) gefiltreerd nadat het evenwicht was bereikt. De uiteindelijke concentratie van UO_2^{2+} was 9.225 mg dm^{-3} .



- 3.7** **Bereken** hoeveel mg UO_2^{2+} ionen maximaal kan worden opgenomen per gram **COF-9** (de evenwichtsoptname q_e in mg g^{-1}). **Geef** het aantal opgenomen UO_2^{2+} ionen per porie **aan**. **Veronderstel** dat al het uranium aanwezig is als UO_2^{2+} . 5.0 pt

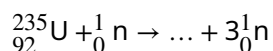
T4. Het nucleaire verleden van Oezbekistan

6%									
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Σ
2	3	3	2	2	2	2	2	4	22

Natuurlijk uranium bestaat hoofdzakelijk uit twee isotopen, ^{235}U en ^{238}U . ^{235}U is verantwoordelijk voor het in stand houden van kernsplijtingsreacties.

4.1 **Bereken** hoeveel procent van het uranium voorkomt als ^{235}U in natuurlijk uranium. Ga ervan uit dat uranium alleen bestaat uit de isotopen ^{235}U (235,04 u) en ^{238}U (238,05 u). 2.0pt

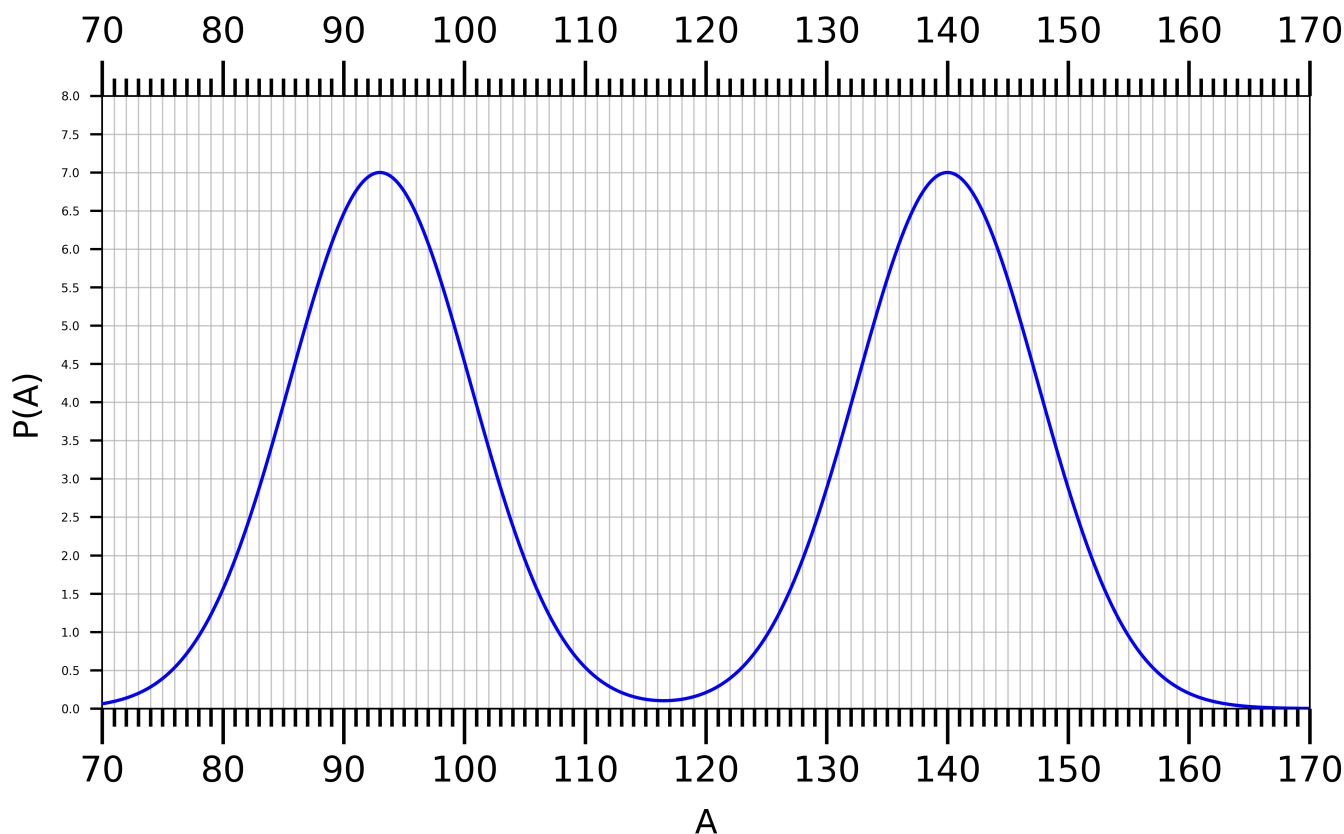
De belangrijkste reactie die plaatsvindt in kerncentrales is de reactie waarbij ^{235}U een neutron opneemt en dan splijt, waarbij energie vrijkomt en drie neutronen worden geproduceerd, wat een kettingreactie in stand houdt.



Neutronen die de kettingreactie opwekken, worden op verschillende manieren geproduceerd:

- Reactie van ^{11}B met α -deeltjes in de kernreactor.
- Interactie van γ -straling met ^2D -kernen aanwezig in het koelwater van de reactor.
- Reactie van ^9Be met α -deeltjes geproduceerd in een extern geïnstalleerde neutronenbron.

4.2 **Geef** de reactievergelijkingen voor de kernreacties **(a)**, **(b)** en **(c)**. 3.0pt



De bovenstaande grafiek toont de procentuele opbrengst, $P(A)$, van splijtingsproducten met massagetal A bij de splijting van ^{235}U .

4.3 Geef de reactievergelijking van de voornaamste splijting van ^{235}U na neutronabsorptie. De twee elementen die in deze reactie worden gevormd, bevinden zich in dezelfde groep van het periodiek systeem. 3.0pt

4.4 Bereken de energie die vrijkomt bij deze reactie (ΔE , MeV), als geldt dat de bindingsenergie $BE(^{235}\text{U}) = 7,59$ MeV/nucleon en de gemiddelde bindingsenergie voor splijtingsproducten $BE(\text{fis.}) = 8,45$ MeV/nucleon. *Verwaarloos* de bindingsenergie van vrije neutronen. 2.0pt

Splijtingsneutronen worden geproduceerd met een gemiddelde energie van 2 MeV. De snelheid van deze neutronen neemt af door hun vele botsingen met kernen. Na meerdere botsingen is hun snelheid zover afgenomen dat hun gemiddelde kinetische energie overeenkomt met die van de omringende atomen of moleculen.

De **logaritmische energie-afname**, ξ , beschrijft de gemiddelde afname per botsing als de logaritme van de neutronenenergie:

$$\xi = \ln \left(\frac{E_{\text{initial}}}{E_{\text{final}}} \right)$$

$E_{initial}$ en E_{final} zijn de initiële en uiteindelijke neutronenenergieën per botsing.

ξ is een constante voor elk type materiaal en hangt niet af van de initiële neutronenenergie.

- 4.5** **Bepaal** het gemiddelde aantal benodigde botsingen, n_c , om een neutron af te remmen van 2 MeV naar 0,012 eV, waarbij water als moderator wordt gebruikt. ξ (water)=0,948 2.0pt

In 1963 vond in het aardgasveld *Urtabulak* een ongecontroleerde uitbarsting plaats in een aardgasput. Hierbij kwamen enorme hoeveelheden brandend methaan vrij.

- 4.6** **Bereken** $\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ mol⁻¹) per mol reactie voor de verbranding van methaan bij 298 K. **Ga ervan uit** dat alle stoffen gasvormig zijn. Gebruik de onderstaande thermodynamische gegevens. 2.0pt

$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4)$	-74.8 kJ mol ⁻¹
$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O, gas})$	-241.8 kJ mol ⁻¹
$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2)$	-393.5 kJ mol ⁻¹
$C_P(\text{CH}_4)$	35 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$C_P(\text{H}_2\text{O, gas})$	34 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$C_P(\text{O}_2)$	29 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$C_P(\text{CO}_2)$	37 J mol ⁻¹ K ⁻¹

Als je geen antwoord hebt gekregen voor 4.6, gebruik dan $\Delta H_{298} = -750 \text{ kJ mol}^{-1}$ voor verdere berekeningen.

- 4.7** **Bereken** $\Delta_r H_{2000}$ (kJ mol⁻¹) per mol reactie voor de verbranding van methaan bij 2000 K. **Ga ervan uit** dat alle stoffen gasvormig zijn. 2.0pt

Als je geen antwoord hebt gekregen voor 4.7, gebruik dan $\Delta H_{2000} = -700 \text{ kJ mol}^{-1}$ voor verdere berekeningen.

Neem aan dat methaan uit de put stroomt bij 101,325 kPa en 298 K met een volumestroom $Q = 2,2 \times 10^5 \text{ m}^3$ per dag voordat het vlam vat.

- 4.8** **Bereken** de totale energie die per dag vrijkomt, E , (in J dag⁻¹) door volledige isothermische verbranding van methaan bij $T = 2000 \text{ K}$. 2.0pt

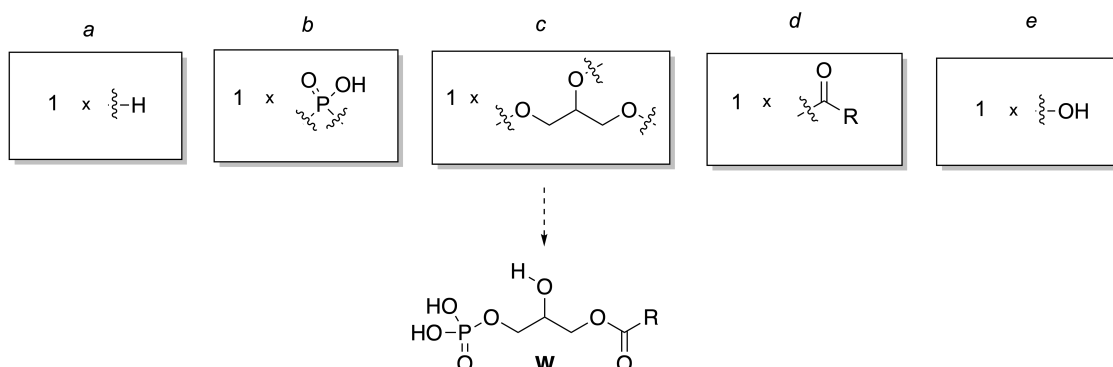
Het gaslek in *Urtabulak* werd beëindigd door een ondergrondse nucleaire explosie met een equivalent van 30 kiloton TNT, waardoor het reservoir instortte en het lek werd gedicht. 1 ton TNT-equivalent is 4,184 GJ aan energie.

- 4.9** **Bereken**, gebruikmakend van de waarde van **4.4**, het totaal aantal splijtingen, TN , tijdens de nucleaire explosie. **Bereken** de massa, m , van het verrijkte uranium dat bij de explosie is gebruikt (in kg). Ga ervan uit dat het uranium voor 90% massaprocent uit de isotoop ^{235}U bestaat en dat 33% van het ^{235}U is gespleten. 4.0pt
- Als je geen antwoord hebt gekregen voor 4.4, gebruik dan $\Delta E = 200 \text{ MeV}$.*

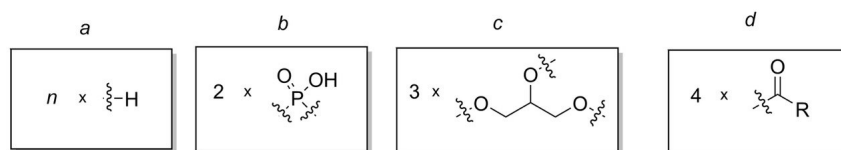
T5. Cardiolipinen

6%						
5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Σ
1	6	4	2	2	3	18

In deze opgave word je gevraagd creatief te zijn en moleculen op te bouwen uit fragmenten. Als je bijvoorbeeld een chiraal fosfolipide zoals **W** moet tekenen met behulp van de fragmenten *a-e*, kan dit worden samengesteld zoals hieronder is weergegeven.



Cardiolipinen zijn een groep acyclische fosfolipiden die verschillen in hun vetzuurresiduen. Ze zijn essentieel voor de energieproductie en membraanstabieleit. Defecten kunnen leiden tot bepaalde ziekten. **PL1** behoort tot deze groep. Met uitsluitend de structurele elementen *a-d* in de hieronder vermelde hoeveelheden is het mogelijk om de niet-geïoniseerde vorm van **PL1** samen te stellen. R is een koolwaterstofgroep in de vetzuurstructuur.



PL1 bevat geen peroxidegroepen.

- 5.1** Vink één juiste bewering aan met betrekking tot de waarde van n (het aantal fragmenten van type *a*). 1.0pt
- (a) n is een even aantal,
 (b) n is een oneven aantal,
 (c) n kan zowel een oneven als een even aantal zijn.

Sommige cardiolipinen zijn chirale moleculen, zelfs als ze vier identieke vetzuurresiduen bevatten. **PL1** is hier een voorbeeld van. Het ene enantiomeer van **PL1** wordt gevonden in prokaryoten en eukaryoten, en het andere alleen in archaea. Alle andere diastereomeren van **PL1** zijn achiraal, omdat ze een symmetrievlak hebben. Beschouw de chiraliteit van de fosforatomen niet als stereocentra.

PL1 is een tweewaardig zuur waarbij beide groepen even zuur zijn. De tweede deprotonering ervan is

minder gunstig ($pK_{z2} \gg pK_{z1}$) vanwege de speciale, stabiele structuur van het ion **Y**; deze heeft een lading van min 1.

- 5.2** Teken de structuurformule van één enantiomeer van **PL1**. Teken de structuurformule van **Y** zodanig dat de stabilisatie wordt getoond die het verschil tussen pK_{z1} en pK_{z2} verklaart. Gebruik de afkorting R voor de vetzuurresiduen. 6.0pt

Er is een reeks experimenten uitgevoerd om het vetzuur (RCOOH) te identificeren in **PL1**. Dit vetzuur wordt voornamelijk in harten van zoogdieren gevonden. Tijdens reductieve ozonolyse vormt RCOOH drie verschillende organische producten in gelijke hoeveelheden (aantal mol).

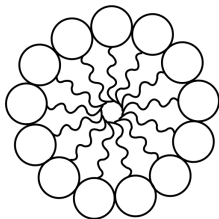
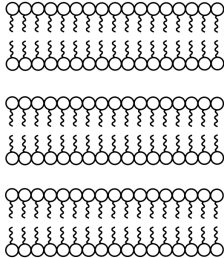
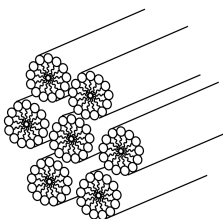
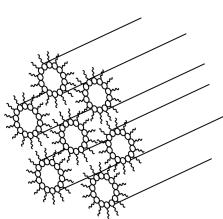
- 5.3** Bepaal de molecuulformule van het vetzuur (RCOOH), als de niet-geïoniseerde vorm van **PL1** in totaal 255 σ - en π -bindingen tussen atomen bevat. Onderbouw je antwoord met berekeningen. 4.0pt
- Als je niet in staat was de structuurformule te vinden van **PL1**, kun je de a-d fragmenten gebruiken uit 5.1.*

100 g RCOOH reageert met 181.0 g jood. RCOOH reageert op vergelijkbare wijze met **X** en vormt een additieproduct met een massapercentage jood van 36.57%.

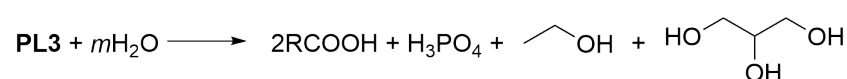
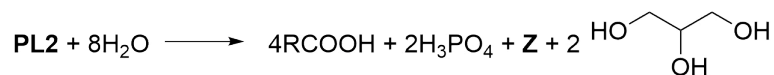
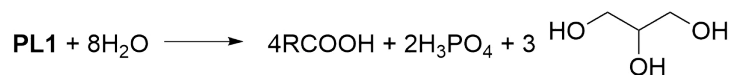
- 5.4** Bepaal de molecuulformule van **X**. Onderbouw je antwoord met berekeningen. 2.0pt

Het 'gedrag' van **PL1** is afhankelijk van de pH. Onder fysiologische omstandigheden is **PL1** een dianion en vormt het een lamellaire structuur.

- 5.5** Welke lipidestructuur wordt gevormd door **PL1** wanneer beide zuurresten daar-in geprotoneerd zijn? Let op dat kennis van de structuur van **PL1** niet vereist is om deze vraag te beantwoorden. 2.0pt
- Vink het juiste antwoord aan.

			
(a) micellair	(b) lamellair	(c) hexagonaal	(d) invers hexagonaal

De volgende reactievergelijkingen tonen de hydrolyse van de fosfolipiden **PL1-PL3**:



- De niet-geïoniseerde vorm van **PL2** bevat in totaal 254 σ - en π -bindingen tussen atomen. Het is een chiraal molecuul en symmetrischer dan **PL1**,
- **Z** bevat uitsluitend C, H en O, en het reageert niet met H_2 in aanwezigheid van een katalysator,
- Fosfolipide **PL3** is geladen bij fysiologische pH-waarden, en het bestaat als een enantiomerenpaar.

5.6 Teken de structuurformule van **PL2** en van **PL3** en gebruik daarbij R om de vetzuurresten weer te geven. Geef waar nodig de stereochemie weer. 3.0pt

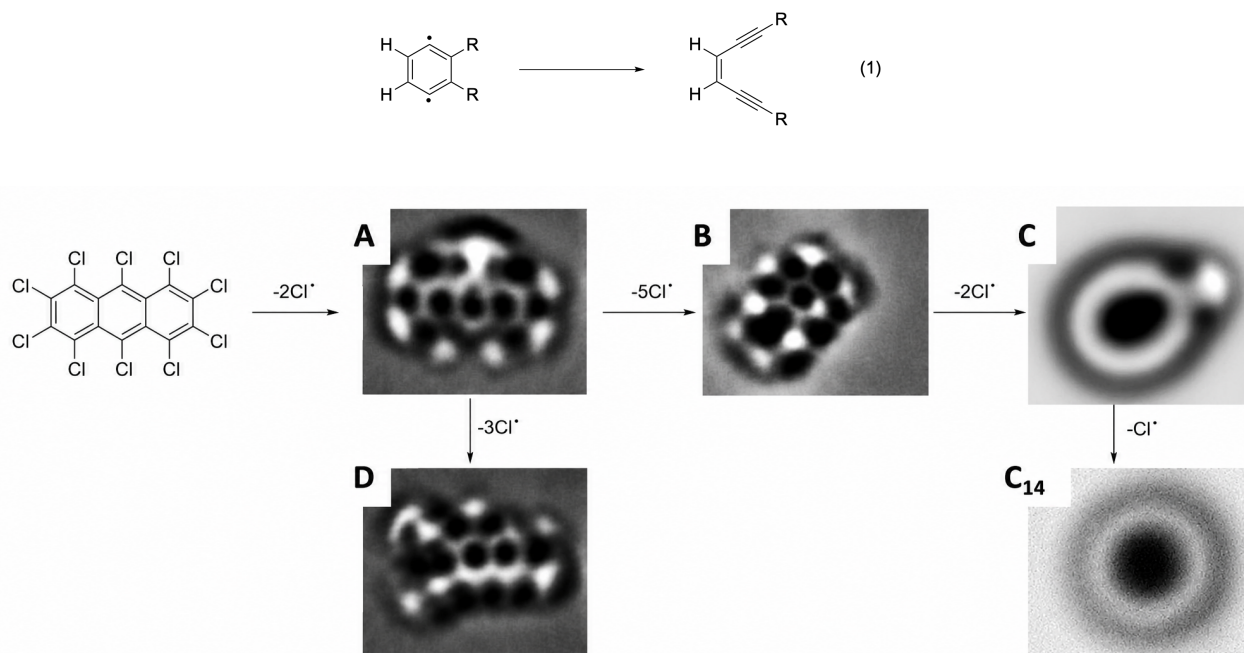
T6. Koolstof nanoringen

7%							
6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Σ
10	11	2	12	24	20	4	83

In 2019 werd C_{18} , het eerste voorbeeld van een nieuwe klasse koolstofallotropen genaamd cyclo[n]koolstoffen (C_n), ontdekt. Cyclokoolstoffen zijn monocyclische verbindingen die volledig uit koolstof bestaan, met een hoge ringspanning en lage stabiliteit. Ze kunnen worden gemaakt en geanalyseerd met behulp van atoomkrachtmicroscopie (AFM). Cyclokoolstoffen hebben interessante aromatische eigenschappen door hun π -systemen. C_{13} komt voor als triplet ($^3C_{13}$, spin $S = 1$) en als singlet ($^1C_{13}$, spin $S = 0$).

6.1 Vul de tabel in met het aantal afzonderlijke aromatische (**A**) en anti-aromatische (**AA**) π -systemen die aanwezig zijn in C_{18} , C_{16} , $^3C_{13}$ en $^1C_{13}$. Gebruik hiervoor de regel van Hückel. **Vul alle vakjes in.** 10.0pt

Later werden de cyclo[n]koolstoffen C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{20} en C_{26} gemaakt door een combinatie van dehalogeneringsreacties en retro-Bergman-reacties (1) op een oppervlak. AFM-beelden die tijdens de synthese van C_{14} werden gemaakt, zijn hieronder weergegeven:

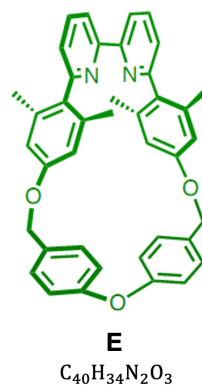
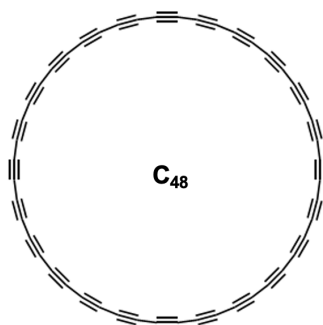


6.2 Teken de structuurformules van **B-D**. Let op: De structuren kunnen één of meer ongepaarde elektronen bevatten. De structuurformule van **A** is als voorbeeld gegeven. 11.0pt

- 6.3** De spanningen die worden toegepast tijdens de AFM-gestuurde synthese van C_n kunnen variëren. **Kies**, gebruikmakend van de gegeven C-X bindingsdissociatie-energieën, de mogelijke halogeen/halogenen in het gehalogeneerde reagens voor de synthese van C_{18} via een retro-Bergman-reactie, bij een spanning van 2,5V. 2.0pt

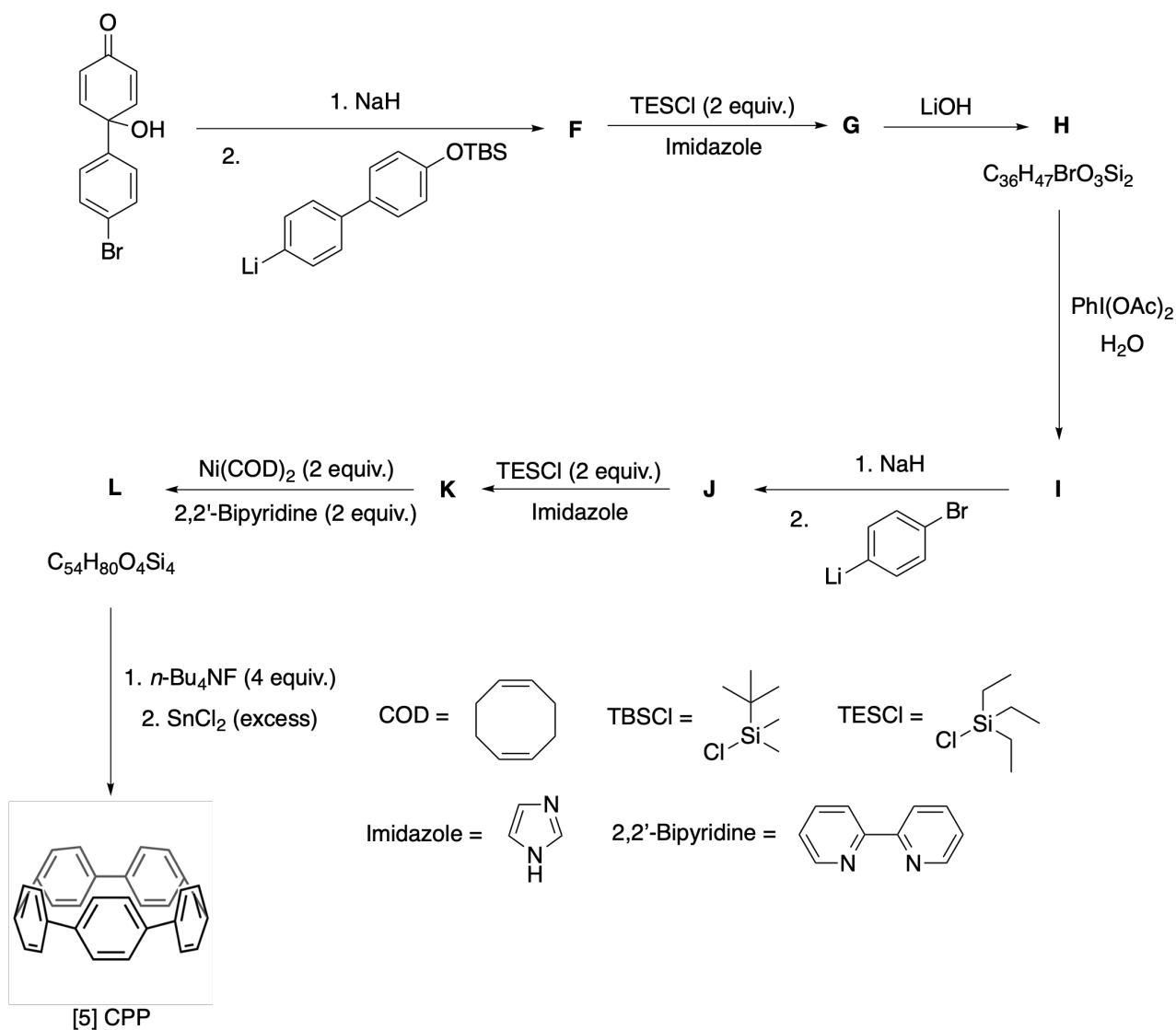
Binding (C-X)	Bindingsdissociatie-energie / kJ mol^{-1}
C-F	+ 467
C-Cl	+ 346
C-Br	+ 290
C-I	+ 228

In 2025 werd de eerste relatief stabiele cyclo[48]koolstof gesynthetiseerd. Het molecuul werd gestabiliseerd door catenatie (het vormen van in elkaar gehaakte ringen) met de macrocyclische verbinding **E**. Het product werd voor het eerst gekarakteriseerd met behulp van elektro-spray-massaspectrometrie in de positieve modus.



- 6.4** In het verkregen massaspectrum werden vier hoge pieken waargenomen bij de volgende m/z waarden: 591, 783, 879 en 1174. **Geef** de formule van deze ionen. **Gebruik** gehele atoommassa's en **neem aan** dat geen fragmentatie is opgetreden. Het ion dat overeenkomt met $m/z = 591$ is als voorbeeld gegeven. 12.0pt

Cycloparaphenyleen (CPP) is een ander cyclisch, sterk gespannen molecuul dat gewoonlijk een koolstofnanohoopel (*carbon nanohoop*) wordt genoemd. De synthese van de kleinste koolstofnanohoopel, [5]CPP, is hieronder weergegeven. Bij de reactie treedt $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ op als oxidator waarbij twee elektronen per molecuul worden overgebracht.



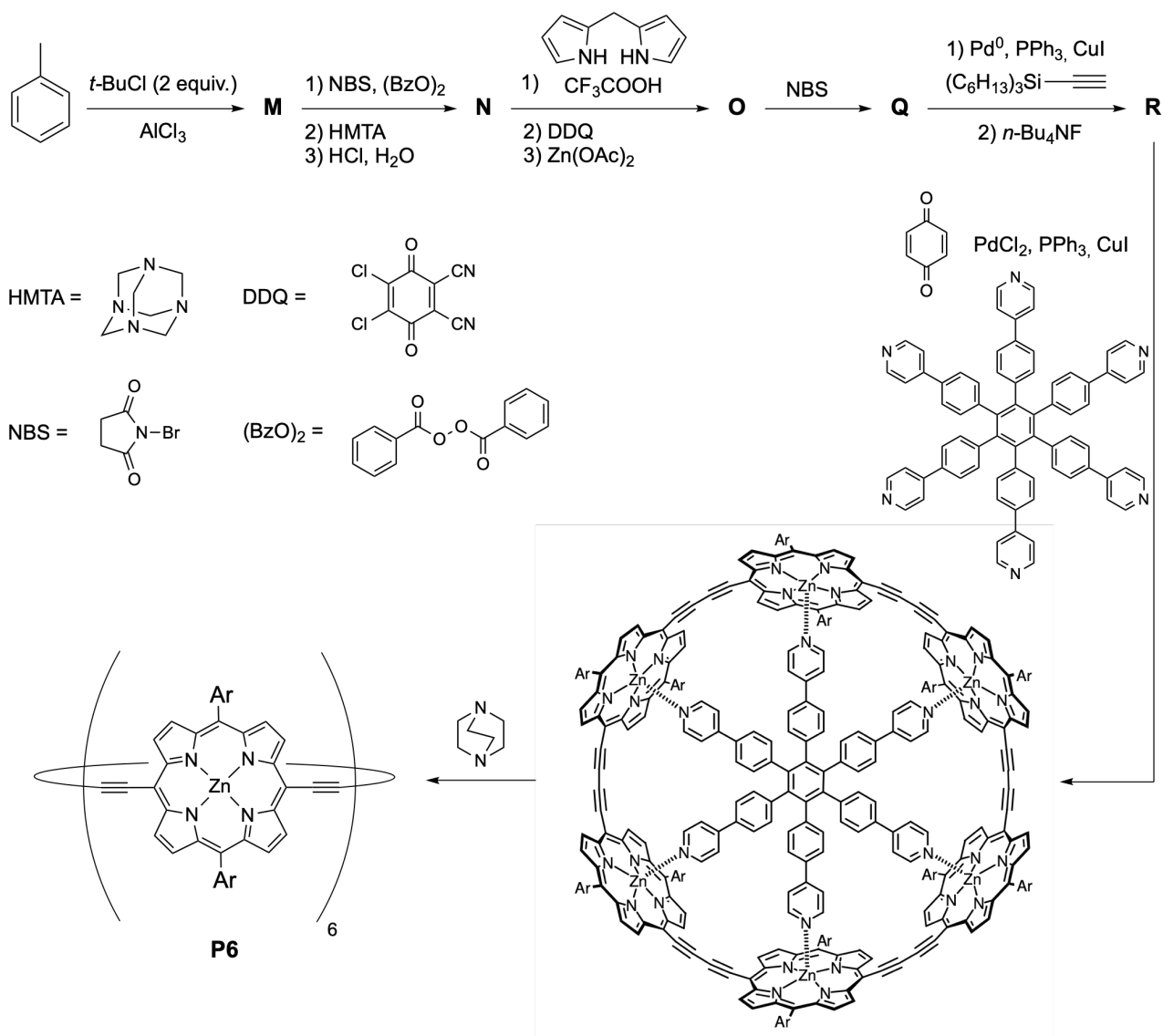
(equiv. = equivalent, excess = overmaat)

6.5 **Teken** de structuurformules van F-L.

24.0pt

Theory

De volgende generatie, nanogordels, werd opgebouwd uit porfyrieringen en drievoudige bindingen met behulp van de templatesynthesemethode. *Hint: M* is het thermodynamische product en heeft vier soorten protonen.

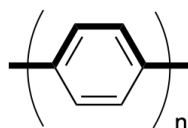


(equiv. = equivalent)

6.6 Teken de structuuroformules van **M-R**.

20.0pt

Wanneer aromatische ringen aan elkaar worden gekoppeld tot een macrocyclische verbinding, kan een redoxreactie zorgen voor globale aromaticiteit (= aromaticiteit over het gehele molecuul). Hierbij worden π -elektronen over de gehele macrocyclus gedelokaliseerd. Alleen het π -systeem dat het geconjugeerde pad rond de ring vormt, neemt deel aan deze delokalisatie. Zo kunnen bijvoorbeeld [n]CPP's globaal aromatisch worden door het opnemen of afstaan van elektronen. Het aantal π -elektronen wordt alleen geteld langs het vetgedrukte pad dat hieronder is weergegeven.



Wanneer **P6** wordt geoxideerd, kan het globale aromaticiteit en anti-aromaticiteit vertonen.

- 6.7** **Bepaal**, op basis van de regel van Hückel, het minimale aantal elektronen, $n(e)$, dat aan **P6** moet worden onttrokken om globale aromaticiteit te verkrijgen. 4.0pt
Noteer het totale aantal π -elektronen, $n(t)$, in het globale aromatische systeem.

T7. Stikstofixatie

7%							
7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Σ
3	8	15	3	6	6	13	54

Het Haber-Boschproces is de belangrijkste industriële methode voor de productie van ammoniak. Een vereenvoudigd diagram van een ammoniaksynthesefabriek is hieronder weergegeven.

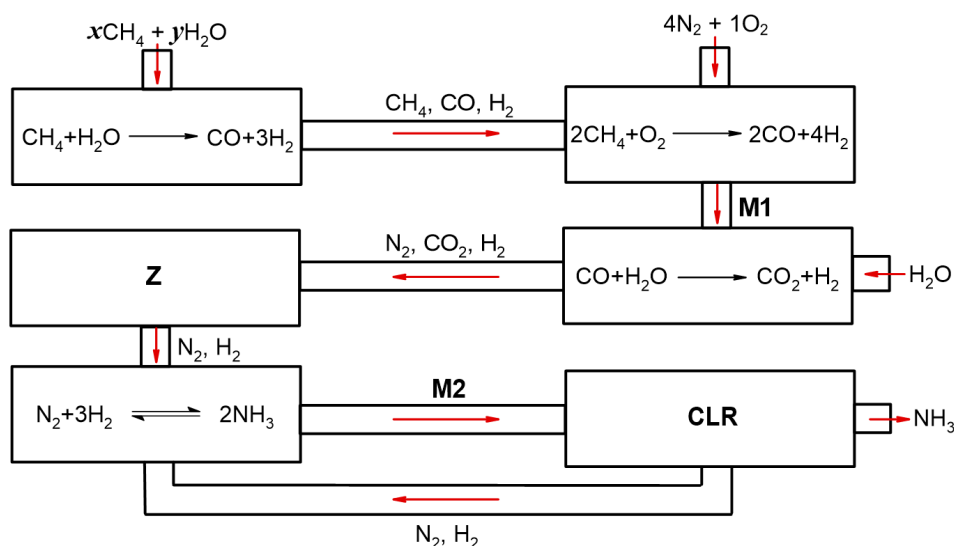


Fig. 1. M1 - Mengsel 1, **M2** - Mengsel 2, **Z** – CO₂-wasser, **CLR** - koeler

Ga er in de volgende berekeningen van uit dat alle reacties in **Fig. 1**, behalve de vorming van NH_3 , aflopend zijn.

- 7.1** Vink de gassen aan die aanwezig zijn in **M1** en **M2**; en vink de juiste relatie tussen x en y aan. 3.0pt

Een ammoniakproductiecomplex met een capaciteit van 660 kton per jaar werd in bedrijf genomen in de *Navoiyazot*-fabriek in Oezbekistan. De fabriek werkt met een totaalrendement van 97.0%.

- 7.2** Bereken de massa CH_4 (in ton) die jaarlijks nodig is om 660 kton ammoniak te produceren als *Navoiazot* werkt volgens **Fig. 1**. 8.0pt

Beschouw een reactor waarin de reagentia worden gerecirculeerd. Het is een open systeem dat werkt in een cyclische modus. Elke cyclus bestaat uit vier stappen:

1. Een mengsel van in totaal n_0 mol bestaande uit N_2 en H_2 in een molverhouding 1 mol N_2 : 3 mol H_2 wordt na elke cyclus in de reactor gevoed.
2. De reactie verloopt met een constant rendement van $\eta = 0.150$.
3. Ammoniak wordt vloeibaar gemaakt en afgescheiden.
4. Niet-gereageerde gassen worden gerecirculeerd.

De cyclus wordt herhaald totdat het vereiste totaalrendement is bereikt.

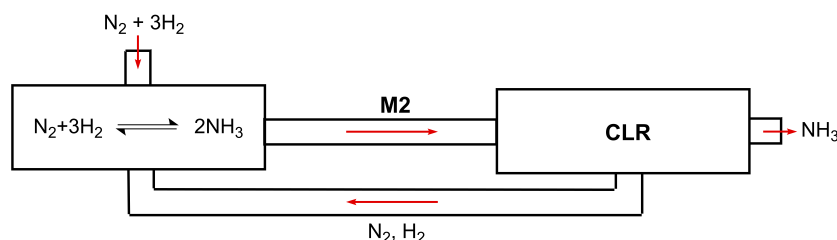
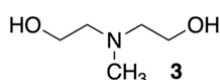


Fig. 2. M2. – Mengsel 2, CLR - koeler.

- 7.3** a) **Bereken** de hoeveelheid stikstof die in het systeem aanwezig is na de 58e cyclus (vóór de toevoeging van de 59e portie van het mengsel), als $n_0 = 4$ mol. 15.0pt
Geef je antwoord in 4 decimalen. *Hint: je moet de formule voor de som van de termen van een meetkundige reeks gebruiken.*
 b) **Bereken** het aantal cycli dat nodig is om het **totale** rendement te verhogen van 15.0% naar 97.0%.

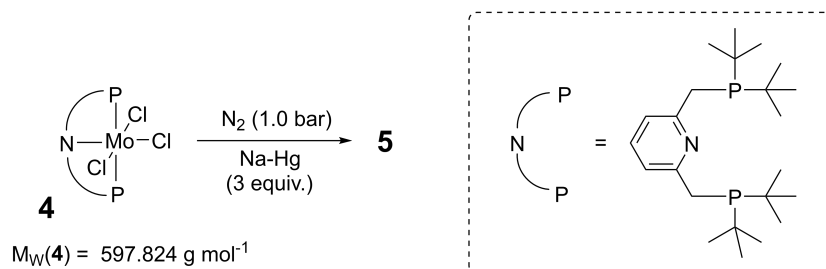
Een waterige oplossing van **3** wordt gebruikt om CO_2 uit het mengsel te verwijderen.



- 7.4** **Geef** de vergelijking voor deze reactie.

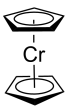
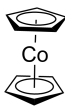
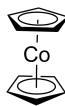
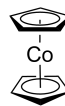
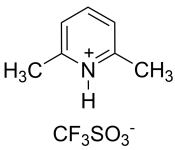
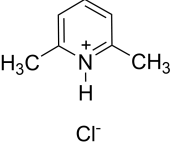
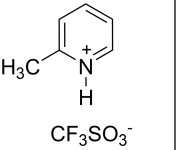
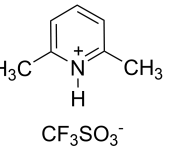
3.0pt

Complex **5** wordt verkregen door het binden (=stikstoffixatie) van moleculaire stikstof volgens het onderstaande schema.

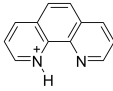
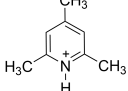
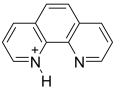


7.5 Teken de structuurformule van **5** met behulp van het vereenvoudigde schema voor het ligand. Let op: 1.00 g van **4** reageert stoichiometrisch met 94.97 cm³ N₂ bij 273.15 K en 1.0 bar. 6.0pt

Het effect op de opbrengst van NH₃ door verschillende reductoren en additieven werd onderzocht. De verschillende Red- en Ad-combinaties, hun respectievelijke E° en pK_a , samen met de resulterende NH₃ opbrengst zijn hieronder weergegeven. (pK_a is pK_z ; yield is opbrengst en mole is mol)

#	1	2	3	4
Red				
E° (V)	-0.88	-1.15	-1.15	-1.15
Ad				
pK_a	14.4	14.4	13.9	14.4
NH ₃ yield (mole)	0	0.7	9.1	11.8

7.6 **Rangschik** de volgende **Red/Ad**-combinaties **A-D** in volgorde van afnemende ammoniakopbrengst. 6.0pt

#	A	B	C	D	
Red					
E° (V)	-0.09	-1.10	-1.10	-1.10	
Ad	 CF_3SO_3^-	 CF_3SO_3^-	 CF_3SO_3^-	 CF_3SO_3^-	
pK_a	13.7	15.0	13.7	10.6	

Stikstoffixatie kan ook worden bereikt via binaire nitriden (verbindingen die N^{3-} bevatten). De nitriden **7**, **8**, **9** werden verkregen uit zuivere elementen. Wanneer ze samen met SiO_2 worden verhit, worden als enig product rode kristallen van een stabiele verbinding **10** gevormd. De kleinste mogelijke verhoudingsformule die de structuur van verbinding **10** beschrijft is $\text{Q}_\alpha\text{R}_\beta\text{S}_2\text{T}[\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]$. Bovendien geldt:

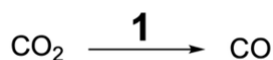
- De massapercentages stikstof in de verbindingen zijn: $w(\text{N})_7 = 9.16\%$, $w(\text{N})_8 = 18.90\%$ en $w(\text{N})_9 = 39.94\%$
- Q** en **R** zijn positief geladen metaalionen in hun hoogste oxidatietoestand.
- S** is een mono-atomair anion.
- T** is een anion met een tetraëdrische configuratie.
- Voor de kwantitatieve vorming van **10** is de massaverhouding **7** : **8** : **9** : SiO_2 = 5.09 : 2.96 : 3.27 : 1.00.

7.7 **Identificeer** de verhoudingsformules van **7** – **10**. **Geef** de samenstelling van de anionen **S** en **T**. 13.0pt

T8. Recycling van koolstofdioxide

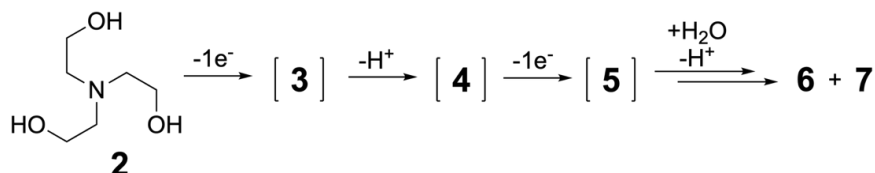
7%										
8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	8.10	Σ
2	16	2	29	5	10	2	4	12	2	84

Het verwijderen van CO₂ gas uit de atmosfeer is essentieel om klimaatverandering tegen te gaan. Een veelbelovende methode is de fotokatalytische reductie van CO₂ tot CO met behulp van moleculaire katalysator **1**.



8.1 Geef de vergelijking van de halfreactie voor de reductie van CO₂ tot CO in zuur milieu. 2.0pt

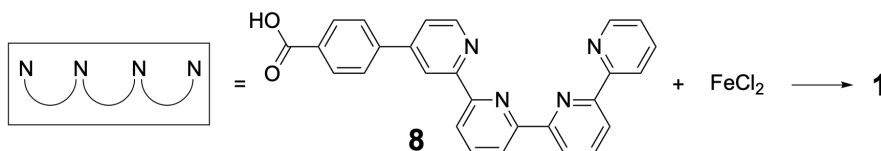
De gekoppelde oxidatiereactie vindt plaats met opofferingsreductor (*sacrificial reductant*) **2** in een waterige oplossing volgens het volgende mechanisme:



De deeltjes **3**, **4** en **5** zijn kortlevende ionische en/of radicale intermediaren. **7** vormt een zilverspiegel met de [Ag(NH₃)₂]OH-test.

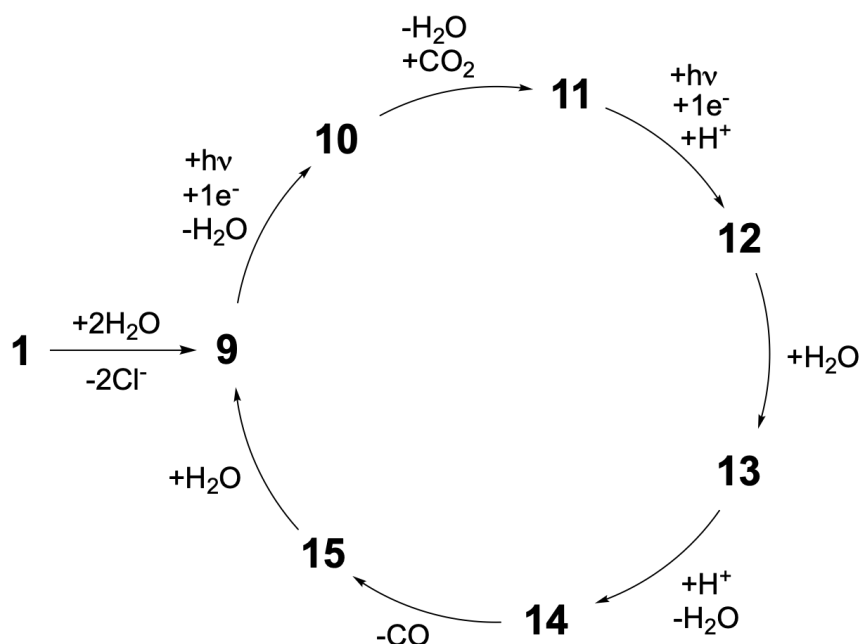
8.2 Teken de structuurformules van **3-7**. 16.0pt

Katalysator **1** kan worden gesynthetiseerd met behulp van de volgende reactie.



8.3 Vink de juiste structuur voor de structuur van **1** aan. 2.0pt

Katalysator **1** kan CO_2 reduceren wanneer deze katalysator wordt geladen op een dragermateriaal van kristallijn koolstofnitride (C_3N_4), via het volgende mechanisme.



- 8.4** **Teken** de structuurformules van **9-15**. Gebruik de hierboven getoonde schematische structuur voor ligand **8**. **Geef** voor **9-15** de oxidatiegetallen (*OS*), de coördinatiegetallen (*CN*) en de aantallen valentie-elektronen (*VE*) van Fe. **Geef** ook de totale lading van de betreffende complexstructuren, *Z*. Opmerking: bepaalde informatie is al op het antwoordblad vermeld. 29.0pt

- 8.5** **Bereken** het aantal moleculen van de katalysator per $\text{nm}^2\text{C}_3\text{N}_4$ geladen met **1** (N_{cat}). Ga uit van een massapercentage katalysator van 3,8% ($\omega_{cat} = 3.8\%$). Het specifieke oppervlak van C_3N_4 is $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en $M_{cat} = 557.21 \text{ g mol}^{-1}$. 5.0pt

De omzettingsfrequentie (*Turnover frequency*, TOF) van een katalysator is het aantal moleculen product dat per uur per actief katalysatormolecuul wordt gevormd. Onder LED-belichting ($\lambda = 390 \text{ nm}$) met een vermogen van 50 mW, was er een TOF van 8 uur^{-1} voor 10 mg C_3N_4 , geladen met **1** met $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$.

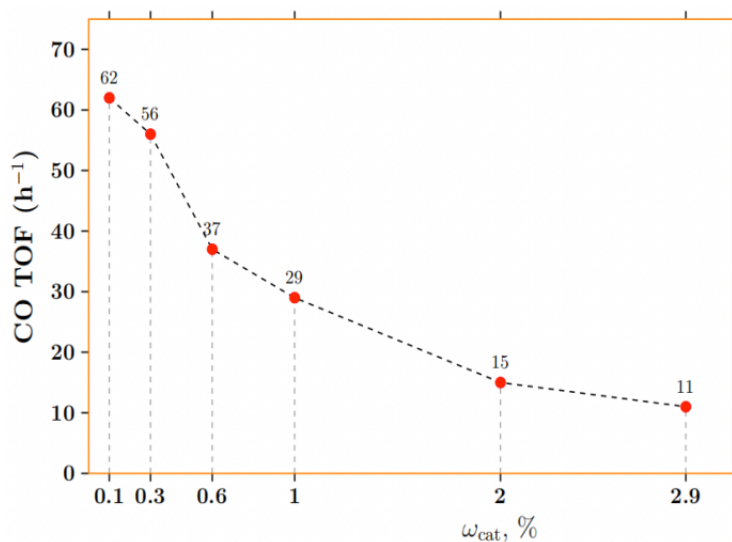
De formule voor het berekenen van het kwantumrendement is hieronder weergegeven:

$$\varphi = \frac{\text{aantal gereageerde elektronen}}{\text{aantal fotonen}} \cdot 100\%$$

8.6 Bereken het kwantumrendement, $\varphi(\%)$, voor de vorming van CO.

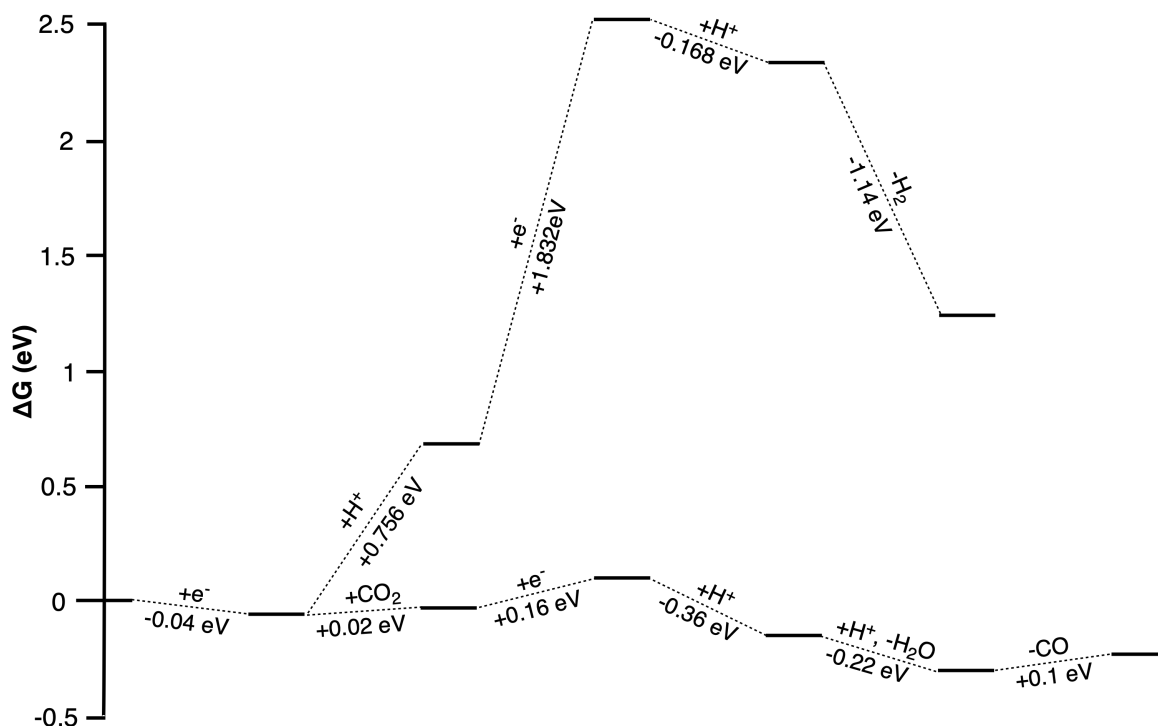
10.0pt

Onderstaand diagram toont de verandering in de TOF van CO wanneer ω_{cat} wordt gevarieerd.

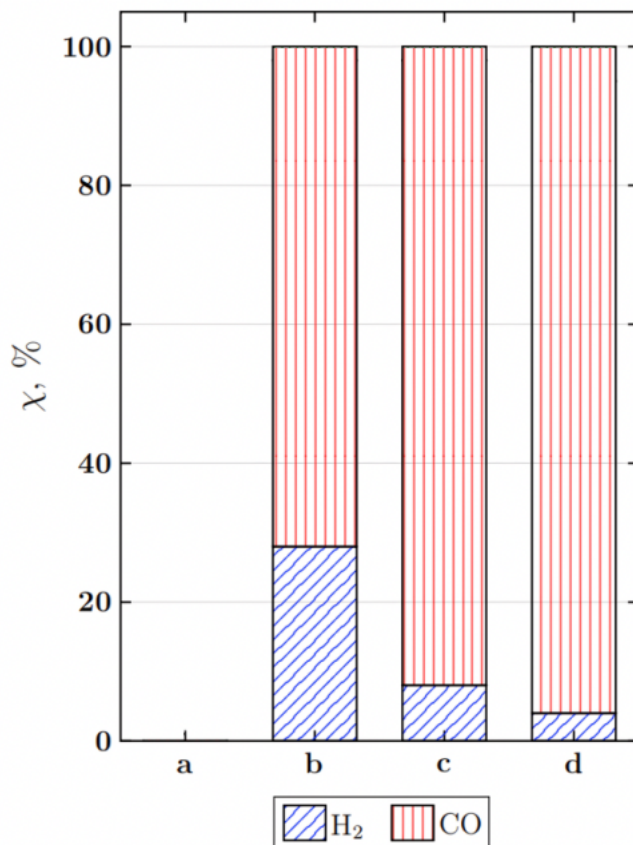


- 8.7** Hoe verandert de totale snelheid van de CO vorming per gram C_3N_4 geladen met **1** bij een toenemende ω_{cat} in het gebied $0.1 \leq \omega_{cat} \leq 2.9$? Vink het juiste vakje aan. 2.0pt
- a) neemt toe
 - b) neemt af
 - c) verandert niet

De reductie van CO_2 kan gepaard gaan met de reductie van extra protonen. De veranderingen in Gibbs-energie tijdens deze twee reacties worden getoond in het diagram.



Het systeem werd bestraald met verschillende LED's. Het onderstaande diagram toont de molfracties (χ , uitgedrukt in %) van H_2 en CO die geproduceerd zijn tijdens de reductie van CO_2 onder vier verschillende omstandigheden: geen bestraling (N), bestraling met rood licht (R), bestraling met groen licht (G) en bestraling met blauw licht (B).

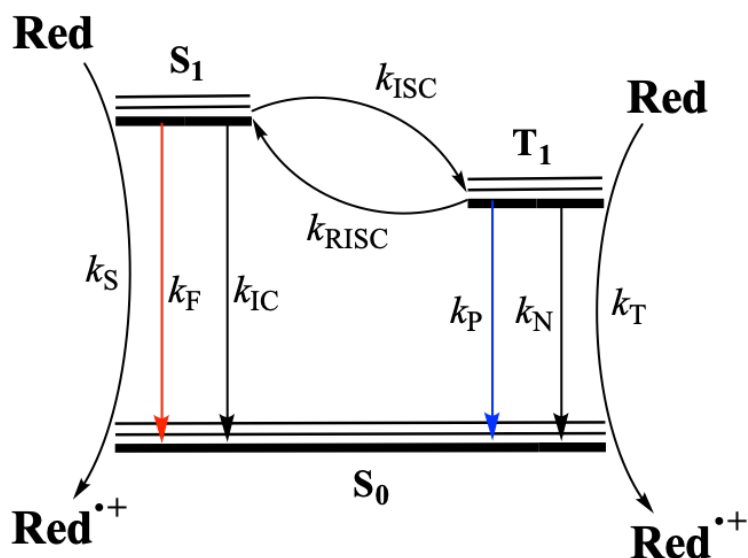


8.8 Vink aan welke van de vier bovengenoemde omstandigheden overeenkomt met **a**, **b**, **c** en **d** in het diagram. 4.0pt

Fotosensibilisatoren (PS) bieden enkele voordelen ten opzichte van C_3N_4 voor de reductie van CO_2 . Mn(I)-bevattende complexen gecombineerd met PS kunnen een kwantumrendement van ~23% bereiken. In dit systeem vormt reductieve doving (quenching) van de *singlet* (S_1) en *triplet* (T_1) aangeslagen toestanden van een PS door een reductor (Red) $PS^{\bullet-}$, die elektronen doneert aan CO_2 via het Mn(I)-bevattende complex.



Het volgende Jablonski-diagram beschrijft de processen die plaatsvinden in de PS:



$\tau_0(S_1) = 2.9 \text{ ns}$ en $\tau_0(T_1) = 84 \text{ }\mu\text{s}$, waarbij τ_0 de emissielevensduur is bij afwezigheid van de dover (quencher).

8.9 **Bereken** het percentage doving (quenching), η_q , (in %) van de S_1 en T_1 toestanden, wanneer $[Red] = 0.1 \text{ M}$. Opmerking: k_{ISC} en k_{RISC} zijn verwaarloosbaar. 12.0pt

8.10 **Hoe** veranderen de emissielevensduren van de S_1 en T_1 toestanden wanneer $[Red]$ toeneemt? **Vink** het juiste vakje aan. 2.0pt

- a) nemen toe
- b) nemen af
- c) veranderen niet

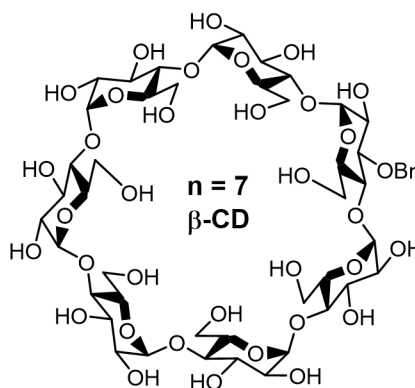
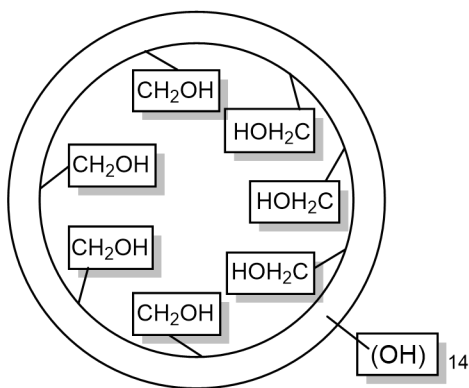
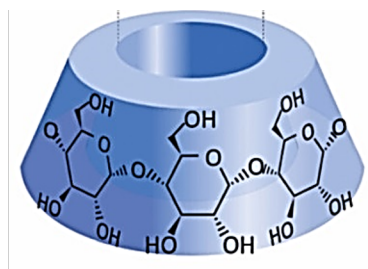
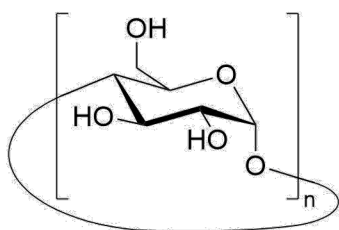
T9. Cyclodextrine-chemie

7%									
9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	Σ
2	6	8	3	2	4	6	18	4	53

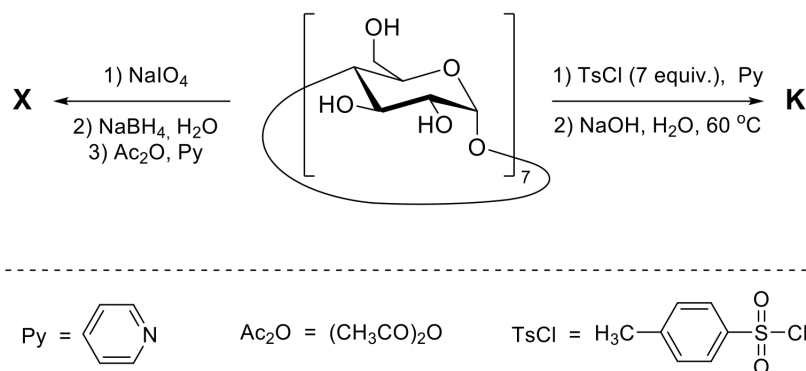
Cyclodextrines (CD) vormen een familie van cyclische oligosacchariden, die uit glucose-eenheden bestaan die via α -1,4-glycosidebindingen met elkaar zijn verbonden. De drie meest voorkomende cyclodextrines (α -, β - en γ -cyclodextrine) bevatten respectievelijk 6, 7 en 8 α -D-glucopyranoside-eenheden.

9.1 Bereken de molaire massa van β -CD. $M_w(\text{glucose}) = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$.

2.0pt



CD's combineren macrocyclische eigenschappen met de chemie van glucose, zoals werd aangetoond bij de synthese van **X**. Primaire en secundaire hydroxylgroepen vertonen een verschillende reactiviteit doordat zij deel uitmaken van CD's. Stoddart *et al.* synthetiseerden verbinding **K**, waarbij per glucopyranoside-eenheid slechts één OH groep over bleef.

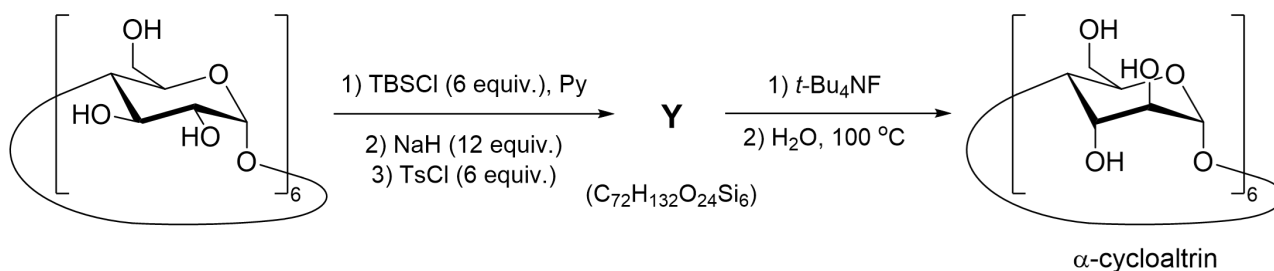


equiv.= equivalent

9.2 Vink de gunstige stoelconformatie aan en teken de structuur van **K** door het CD-sjabloon aan te vullen. Geef de stereochemie ondubbelzinnig weer. 6.0pt

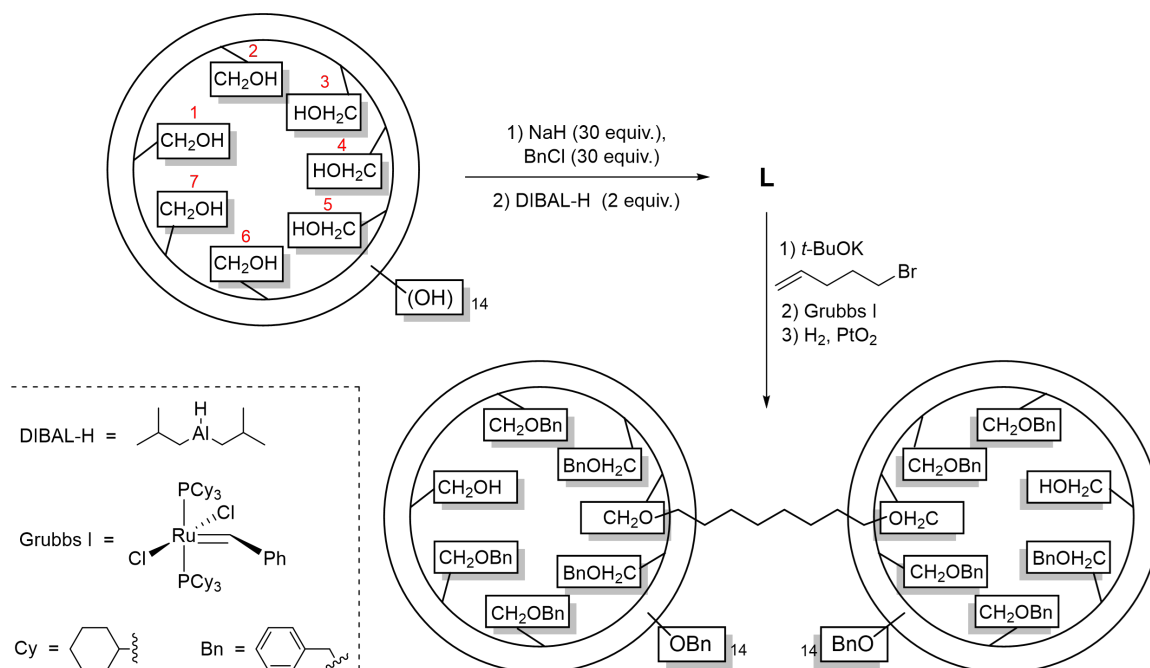
9.3 Bepaal de ringgrootte, *r_s*, van macrocyclus **X**. Geef het aantal stereocentra, *s_c*, in **X**. 8.0pt

α-Cycloaltrin, een synthetisch analoog van α-CD, werd als volgt gesynthetiseerd.



9.4 Teken de structuurformule van **Y**, inclusief stereochemie, door het CD-sjabloon aan te vullen. 3.0pt

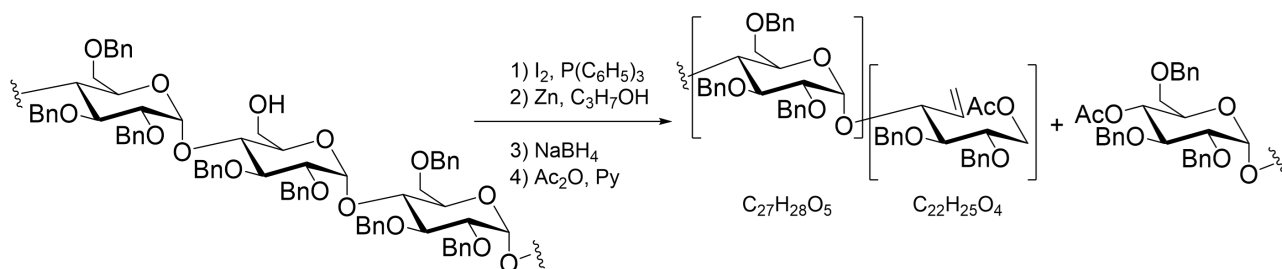
In 2000 toonden Sinay *et al.* aan dat één enkele protische groep (NH of OH) op eenheid 1 de **volgende** reductieve debenzylisering van een primaire OH groep naar eenheid 4 in de macrocyclische ring stuurt (of naar eenheid 3 indien de positie van eenheid 4 niet beschikbaar is). Dit maakte de synthese van het volgende β -CD-dimeer mogelijk als een mengsel van constitutionele koppelingsisomeren.



9.5 Teken de structuurformule van **L** op het β -CD-sjabloon. **Vul** alle vakjes in. 2.0pt

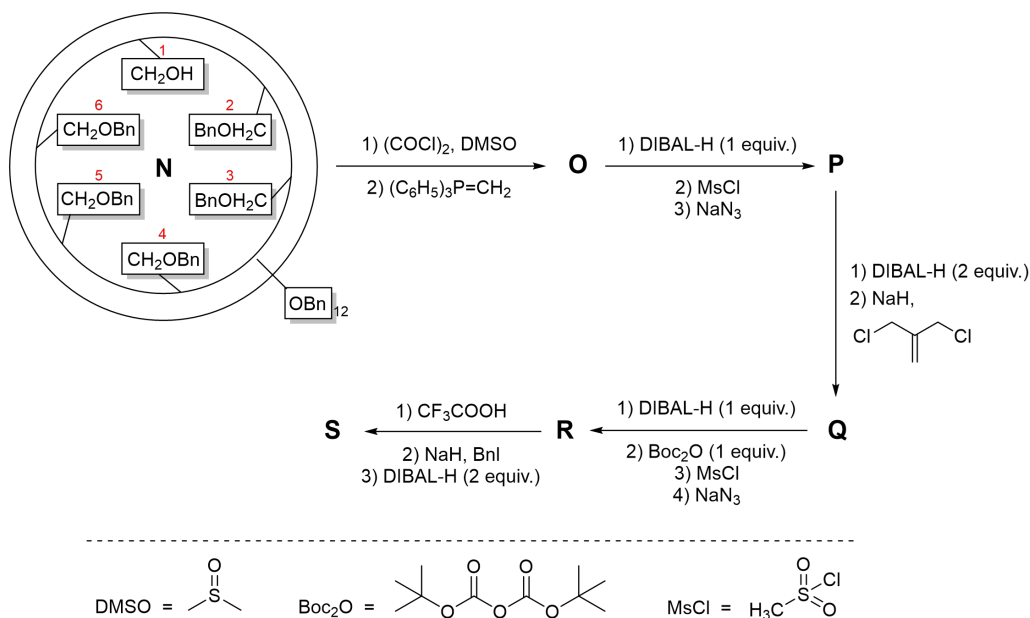
9.6 Bepaal het aantal isomeren van het β -CD-dimeer dat tijdens de synthese volgens Sinay *et al.* kan worden gevormd. 4.0pt

Om de posities van de debenzylering te bevestigen, werd **L** onderworpen aan de zogenoemde "hexo-5-ene-afbraak" reactie, zoals hieronder weergegeven. De producten werden vervolgens geanalyseerd met massaspectrometrie.



- 9.7** **Bereken** de m/z -waarde van de twee $[M + Na]^+$ -pieken die werden waargenomen voor de afbraakproducten van **L**. **Gebruik** gehele getallen voor de atoommassa's. 6.0pt

Later maakten *Sollogoub et al.* gebruik van het vermogen van alkenen om de debenzylering naar de "ortho"-glucopyranose-eenheid te sturen voor de synthese van hexagedifferentieerd α -CD **S**:



- 9.8** **Teken** de structuurformules van **O-S** op de α -CD-sjablonen. **Vul** alle vakjes in. Indien nodig mag je structuurformules buiten de vakjes tekenen. **Ga ervan uit** dat modificatie van eenheid 1,2 **met de klok mee** plaatsvindt, terwijl modificatie van eenheid 1,3 **tegen de klok in** plaatsvindt. Protische groepen hebben een sterker sturend effect dan alkenen. 18.0pt

- 9.9 **Bepaal** het totale aantal mogelijke rangschikkingen van de functionele groepen op een hexagedifferentieerd α -CD (ga ervan uit dat uitsluitend de CH_2OH groepen zijn gemodificeerd). 4.0pt