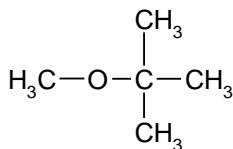


Benzine (1993-II opgave I)

Bij het maken van benzine wordt vaak een stof toegevoegd die de volgende structuurformule heeft:

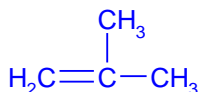


4p 1 Geef de systematische naam van deze stof.

2-methoxymethylpropan

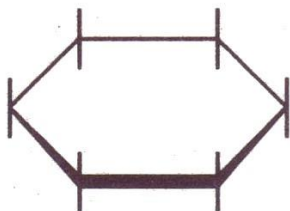
Deze stof kan worden bereid door additie van methanol aan een niet-cyclische verbinding.

3p 2 Geef de structuurformule van die verbinding.

**Cyclohexaan (1993-II opgave III)**

Cyclohexaan is een koolwaterstof die onder andere wordt toegepast als apolair oplosmiddel.

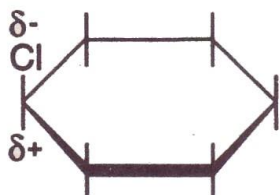
Door reactie van cyclohexaan met chloor ontstaan diverse substitutieproducten. Hoewel de ringstructuur van een cyclohexaanmolecuul niet vlak is, kunnen de verschillende substitutieproducten goed beschreven worden door toch een vlakke ringstructuur aan te nemen:



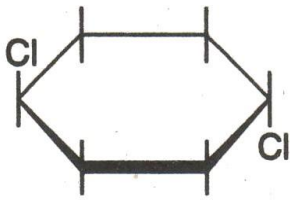
In deze weergave wordt aangenomen dat van de twaalf H atomen zich zes boven en zes onder het vlak van de zesring bevinden.

Door vervanging van één H atoom door een Cl atoom ontstaat een molecuul monochloorcyclohexaan. De moleculen van monochloorcyclohexaan zijn dipoolmoleculen.

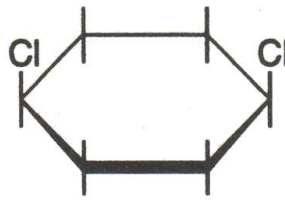
Op grond van verschillen in elektronegativiteit van de atomen Cl, C en H kan men de ladingsverdeling in een molecuul monochloorcyclohexaan als volgt aangeven:



Door in een cyclohexaanmolecuul twee H atomen te vervangen door Cl atomen kan een molecuul 1,4-dichloorcyclohexaan ontstaan. Omdat door de ringstructuur geen volledige draaiing mogelijk is om de C-C bindingen, kunnen twee stereo-isomeren van 1,4-dichloorcyclohexaan onderscheiden worden:



trans-1,4-dichlorocyclohexaan



cis-1,4-dichlorocyclohexaan

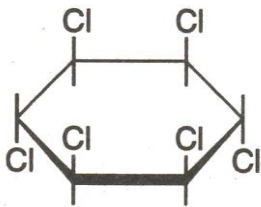
Van één van deze twee stereo-isomeren zijn de moleculen dipoolmoleculen.

4p 1

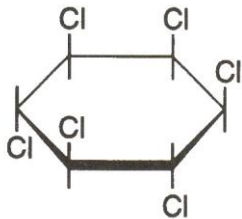
Leg uit van welke van deze stereo-isomeren de moleculen dipoolmoleculen zijn.

De cis-verbinding bezit een ladingsverdeling met de $2\delta^+$ lading onder de ring en de $2\delta^-$ lading erboven. De moleculen van cis-verbinding zijn dus dipoolmoleculen

Door in een cyclohexaanmolecuul aan elk C atoom één van de twee H atomen te vervangen door een Cl atoom ontstaat een molecuul 1,2,3,4,5,6-hexachloorcyclohexaan. Van 1,2,3,4,5,6-hexachloorcyclohexaan bestaan verschillende stereo-isomeren. Eén daarvan is het insecticide lindaan:

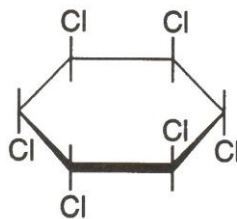


Twee andere voorbeelden van stereo-isomeren van 1,2,3,4,5,6-hexachloorcyclohexaan zijn:



Stof A

en



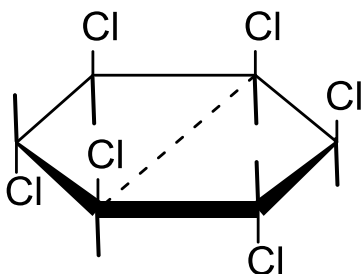
Stof B

Eén van de twee stoffen A en B is optisch actief. Van deze stof bestaat dus een spiegelbeeldisomeer. Van de andere stof (de niet optisch actieve) bestaat geen spiegelbeeldisomeer. Dit hangt samen met het feit dat in de moleculen van die stof een vlak van symmetrie te vinden is. Dit vlak staat loodrecht op het vlak van de ring en snijdt het vlak van de ring volgens een bepaalde lijn.

3p 2

Neem de structuurformule van de niet optisch actieve stof (A of B) over en geef daarin de bedoelde snijlijn aan.

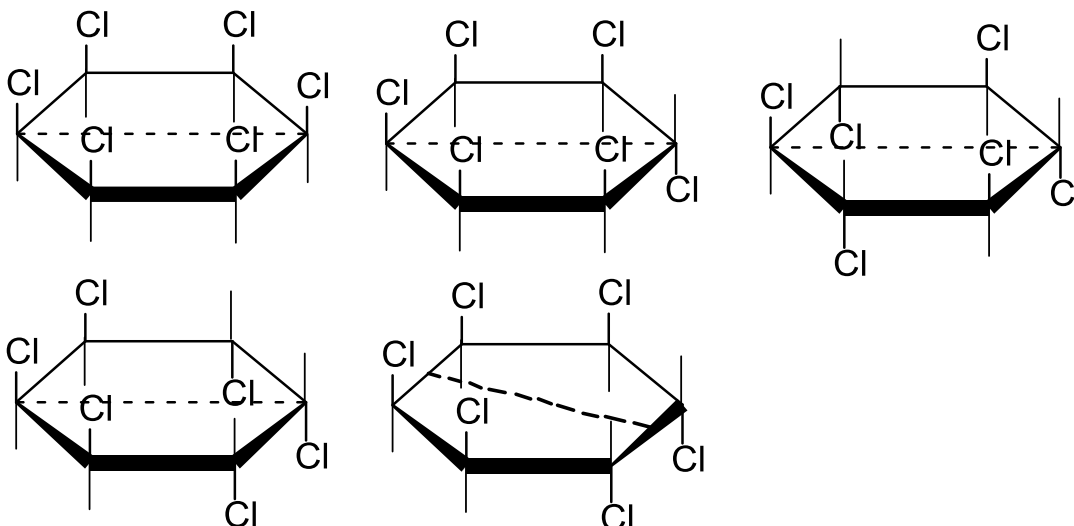
Stof A vertoont symmetrie en is daarom niet optisch actief.



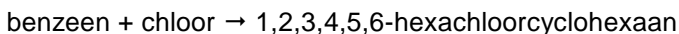
Van 1,2,3,4,5,6-hexachloorcyclohexaan bestaan naast de al genoemde vier stereo-isomeren (dus met inbegrip van het spiegelbeeld isomeer) nog andere stereo-isomeren. Onder deze andere stereo-isomeren zijn geen spiegelbeeldisomeren.

- 5p 3 Geef de structuren van die andere stereo-isomeren op dezelfde wijze weer als de bovengenoemde voorbeelden.

Als er geen spiegelbeeldisomeren zijn, zijn er inwendige spiegelvlakken (symmetrie vlakken) zoals bij stof A. Van de C atomen mag worden aangenomen dat ze in een vlak liggen, dus is er sprake van vormen van cis-trans isomerie. Zoek naar structuren met 6, 5, 4 of 3 Cl atomen aan één kant van de ring. Structuren met 3 of minder Cl atomen omhoog hebben natuurlijk 3 of meer Cl atomen naar beneden en deze structuren zijn gelijk aan die met evenveel Cl atomen omhoog.



Bij de industriële bereiding van linaan wordt niet uitgegaan van cyclohexaan maar van benzeen. Onder invloed van ultraviolet licht wordt benzeen omgezet volgens:



De bereiding kan plaatsvinden via een batchproces, waarbij in een procesgang 300 kg linaan bereid wordt. Daartoe wordt een reactor gevuld met benzeen. Terwijl de vloeistof bestraald wordt met ultraviolet licht, wordt net zo lang chloor ingeleid tot het reactiemengsel bestaat uit 20 massaprocent 1,2,3,4,5,6-hexachloorcyclohexanen. De overige 80% is benzeen; dit dient als oplosmiddel. Na aftappen van de reactor wordt uit het reactiemengsel het benzeen afgescheiden. Het overgebleven mengsel blijkt voor 15 massaprocent uit linaan te bestaan. De overige stereo-isomeren vormen de resterende 85 massaprocent.

- 5p 4 Bereken met hoeveel kg benzeen men de reactor moet vullen om in de boven beschreven procesgang 300 kg linaan te verkrijgen.

15% 1,2,3,4,5,6-hexachloorcyclohexaan \equiv 300 kg in het uiteindelijke reactiemengsel.

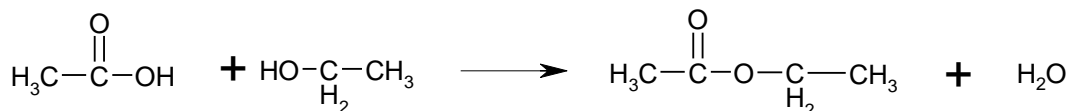
Massa reactiemengsel = 300 kg : 15% x 100% = 2000 kg

De hoeveelheid vormt 20% van de massa vóór afscheiding benzeen. Massa overmaat benzeen = 80% : 20% x 2000 g = 8000 kg. De molverhouding waarin 1,2,3,4,5,6-hexachloorcyclohexaan uit benzeen wordt gevormd is 1 : 1, dus 2000 kg : 290,82 kg/mol linaan = 6,877 mol linaan \equiv 6,877 mol benzeen = 6,877 mol x 78,12 kg/mol = 537 kg benzeen.

Totale hoeveelheid benzeen = 8000 kg + 537 kg = 8,5 · 10³ kg

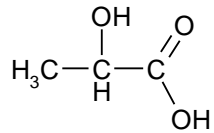
Alkaanzuren (1992-II opgave II)

Bij verwarming van een alkaanzuur met een alcohol vindt vaak waterafsplijting plaats; behalve water wordt daarbij een ester gevormd. Zo treedt bij de verwarming van een mengsel van azijnzuur en ethanol de volgende reactie op:



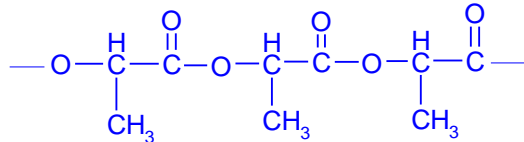
Ook bij verwarming van een hydroxyalkaanzuur treedt in vele gevallen waterafplitsing op. Op welke manier die waterafplitsing tot stand komt, hangt of van het soort hydroxyalkaanzuur dat verwarmd wordt.

Melkzuur is een voorbeeld van een 2-hydroxyalkaanzuur. De structuurformule van melkzuur is:



Door verwarming van melkzuur kan polymelkzuur gemaakt worden. Polymelkzuur is een voorbeeld van een polyester.

- 3p 1 Geef van polymelkzuur een gedeelte uit het midden van een polymeermolecuul in structuurformule weer. Dit gedeelte dient te zijn ontstaan uit drie moleculen melkzuur.

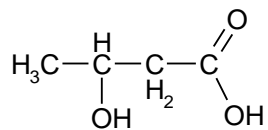


Van melkzuur bestaan twee optische isomeren: rechtsdraaiend en linksdraaiend melkzuur. Polymelkzuur dat gemaakt is van uitsluitend rechtsdraaiend melkzuur wordt bijvoorbeeld toegepast in de vorm van draad om wonden te hechten. Polymelkzuur dat gemaakt is van uitsluitend rechtsdraaiend melkzuur wordt in het lichaam aanzienlijk sneller afgebroken dan polymelkzuur dat gemaakt is van uitsluitend linksdraaiend melkzuur. Het verschijnsel dat van een optisch actieve stof de ene vorm sneller in het lichaam wordt afgebroken dan de andere vorm komt vaker voor.

- 4p 2 Leg uit hoe het komt dat in zo'n geval een van de vormen sneller in het lichaam wordt afgebroken dan de andere vorm.

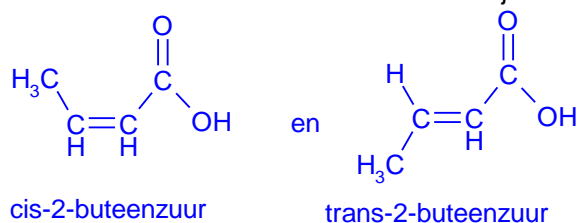
Slechts voor één van beide optische actieve vormen is in het lichaam een enzym aanwezig. Dit heeft een zodanig ruimtelijke structuur dat het spiegelbeeldisomeer er "niet in past". Dit zal er in het algemeen toe leiden dat het passende isomeer door het enzym wordt omgezet of afgebroken; het andere spiegelbeeldige molecuul niet.

Bij verwarming van 3-hydroxyalkaanzuren worden alkeenzuren gevormd. Een voorbeeld van een 3-hydroxyalkaanzuur is 3-hydroxybutaanzuur. De structuurformule van 3-hydroxybutaanzuur is:



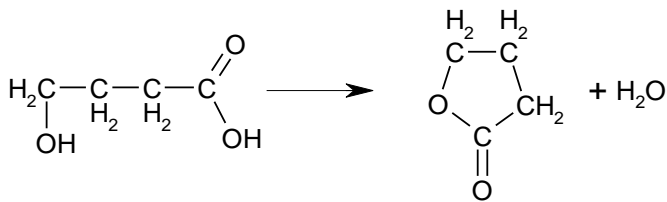
Bij verwarming van 3-hydroxybutaanzuur ontstaat onder andere 3-buteenzuur. Daarnaast ontstaan nog twee andere buteenzuren.

- 3p 3 Geef aan welke twee buteenzuren dat zijn.

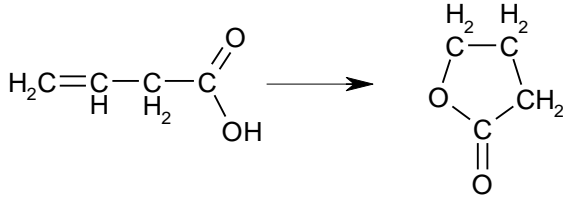


Bij verwarming van een 4-hydroxyalkaanzuur of van een 5-hydroxyalkaanzuur worden geen alkeenzuren gevormd, maar vindt een interne verestering plaats. Hierbij ontstaan zogenoemde lactonen; dit zijn cyclische esters.

Zo kan uit 4-hydroxybutaanzuur een lacton ontstaan, waarvan de moleculen een vijfring bezitten:

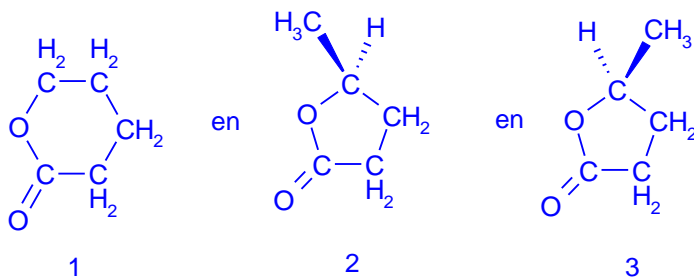


Een lacton kan onder bepaalde omstandigheden ook ontstaan uit een alkeenzuur. Zo kan het bovengenoemde lacton ook ontstaan uit 3-buteenzuur



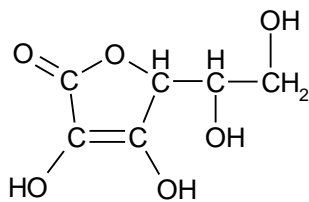
Bij dit soort reacties worden geen lactonen gevormd waarvan de moleculen een vierring bevatten. Bij verwarming van 4-penteenzuur ontstaan drie lactonen. Twee van deze lactonen hebben hetzelfde smeltpunt.

- 3p 4 Leg aan de hand van structuurformules uit welke drie lactonen bij verwarming van 4-penteenzuur ontstaan.



Als het O atoom zich bindt aan het laatste C atoom (C5) ontstaat product 1. Er kan ook een vijfring ontstaan doordat het O atoom zich bindt aan C4 en het H atoom aan C5. Omdat er een asymmetrisch C atoom wordt gevormd zijn er twee producten (2 en 3) mogelijk.

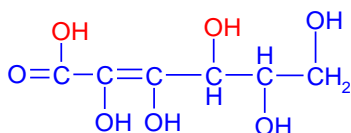
Vitamine C heeft de volgende structuurformule:



Vitamine C is te beschouwen als een lacton dat door ringsluiting is ontstaan uit een verbinding X. Op grond van uitsluitend bovenstaande gegevens zijn voor verbinding X twee mogelijkheden te bedenken waarvan behalve de structuurformules ook de molecuulformules verschillen.

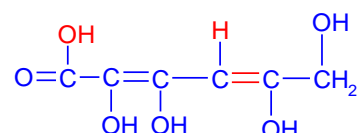
- 4p 5 Geef die twee mogelijke structuurformules voor verbinding X.

Verbinding X als hydroxyalkaanzuur



Uit de OH groepen kan zich H_2O afsplitsen en wordt vitamine C gevormd.

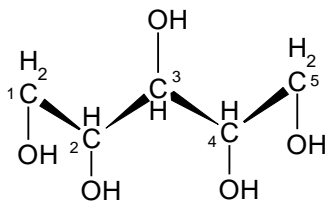
Verbinding X als alkeenzuur




H komt op C5, tellend vanaf zuurgroep.

Xylitol (1996-II opgave II)

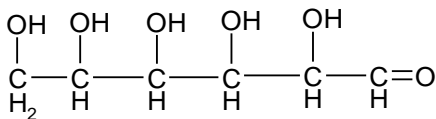
Xylitol is de niet-systematische naam voor een verbinding waarvan de structuurformule als volgt kan worden weergegeven:



De C atomen in deze structuurformule zijn genummerd. Een deel van deze structuurformule is ruimtelijk weergegeven; de aanduidingen  geven naar voren gerichte bindingen aan. Als men zich deze naar voren gerichte bindingen voorstelt in een plat vlak, liggen de OH groepen aan de C atomen 2 en 4 onder dat vlak; de OH groep aan het C atoom 3 ligt boven het vlak. Sommige van de C atomen in een molecuul xylitol zijn asymmetrisch.

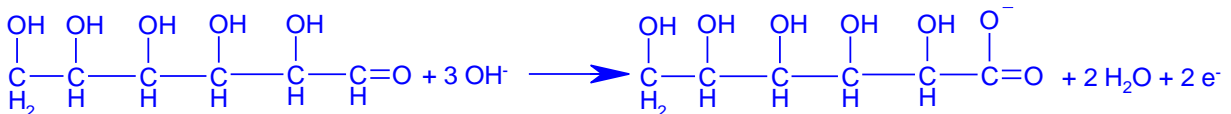
- 3p 1 Welke van de (genummerde) C atomen zijn asymmetrisch?
Aan de atomen C2 en C4 zijn vier verschillende groepen gebonden, dus asymmetrisch.
- 3p 2 Leg aan de hand van de bovenstaande structuurformule uit of xylitol optisch actief is.
Xylitol is niet optisch actief; het heeft een spiegelvlak dat door C3 en de H en OH, die aan C3 gebonden zijn, loopt.
- 4p 3 Geef de systematische naam van xylitol, zonder daarin rekening te houden met de aanwezigheid van asymmetrische C atomen.
1,2,3,4,5-pentaanpent(a)ol

Xylitol wordt gebruikt als zoetstof in suikervrije kauwgom. Suikerhoudende kauwgom bevat glucose als zoetstof. De structuurformule van glucose ($C_6H_{12}O_6$) kan als volgt worden weergegeven:



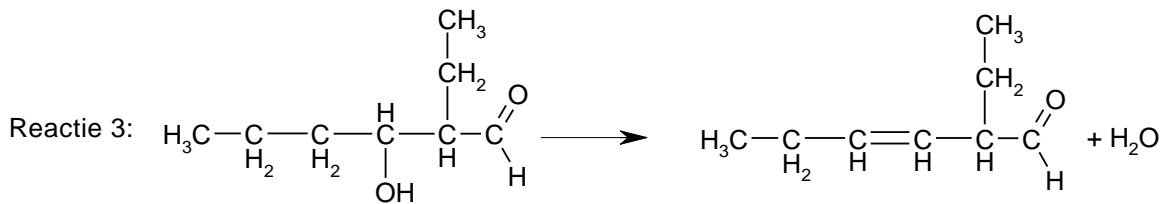
Om onderscheid te maken tussen suikervrije en suikerhoudende kauwgom kan men het zogenoemde Hainesreagens gebruiken. Hainesreagens is een basische oplossing waarin een oxidator voorkomt die reageert met glucose als reductor. Bij deze redoxreactie reageert van een glucosemolecuul uitsluitend de aldehydgroep.

- 5p 4 Geef van deze redoxreactie de vergelijking van de halfreactie waarin glucose de reductor is.
- Geef daarbij glucose in de bovenstaande structuurformule weer.
 - Geef ook het organische reactieproduct weer in structuurformule.
 - Houd bij het opstellen van de reactievergelijking rekening met het basische milieu waarin de reactie plaatsvindt.



Hainesreagens bevat een oxidator die geschikt is om onderscheid te maken tussen suikervrije en suikerhoudende kauwgom. Permanganaat (MnO_4^-) is ook een oxidator. Toch is een aangezuurde kaliumpermanganaatoplossing niet geschikt om onderscheid te maken tussen suikervrije en suikerhoudende kauwgom.

- 4p 5 Leg aan de hand van de bovenstaande structuurformules van glucose en xylitol uit hoe het komt dat een aangezuurde kaliumpermanganaat-oplossing niet geschikt is om onderscheid te maken tussen glucose en xylitol.



Een molecuul $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ met de boven weergegeven structuurformule bevat één asymmetrisch C atoom. Toch bestaan er meer dan twee stereo-isomeren met deze structuurformule.

- 4p 3 Leg uit hoeveel stereo-isomeren $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ er met bovenstaande structuurformule bestaan.
 Er is in $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ één asymmetrisch C atoom en er kan cis- trans-isomerie optreden. Er zijn hier dus $2 \times 2 = 4$ stereo-isomeren mogelijk.

Bij de laatste reactie (reactie 4) ter bereiding van iso-octanol vindt additie plaats.

Reactie 4: H_2 reageert met $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ onder vorming van uitsluitend iso-octanol.

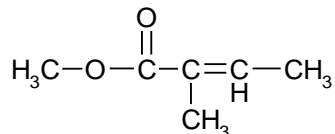
Alle reacties 1 tot en met 4 van de beschreven industriële bereiding van iso-octanol vinden plaats in één fabriek.

Uit bovenstaande gegevens kan de molverhouding $\text{CO} : \text{H}_2$ afgeleid worden waarin deze stoffen in die fabriek moeten worden geleid.

- 4p 4 Leg uit welke molverhouding $\text{CO} : \text{H}_2$ dat moet zijn.
 Voor de vorming van 1 mol $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ is 2 mol CO en 2 mol H_2 nodig.
 Voor de omzetting van 1 mol $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ in iso-octanol is 2 mol H_2 nodig.
 Totaal: 2 mol CO en 4 mol H_2 . Dus aantal mol $\text{CO} : \text{aantal mol H}_2 = 1 : 2$

Methanol en koolstofdioxide (1999-1 opgave III)

Tussen methanol, koolstofmonoxide en 2-butyn kan onder invloed van een katalysator een additiereactie plaatsvinden. Daarbij ontstaat een verbinding met de volgende structuurformule:



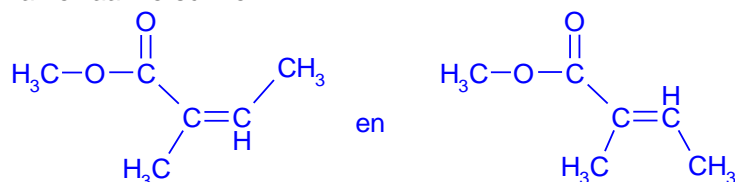
Deze verbinding is een ester.

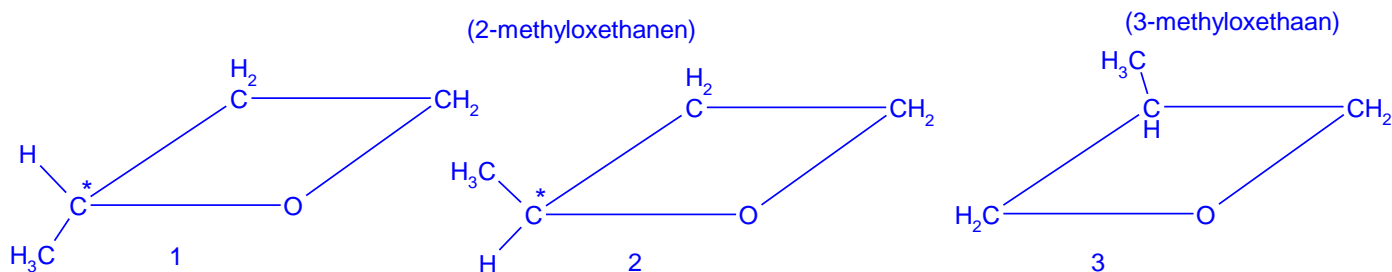
Men kan de naam van een ester omschrijven. Zo kan men ethylethanoaat omschrijven als de ester van ethanol en ethaanzuur.

- 4p 1 Geef op dezelfde manier de omschrijving van de naam van de verbinding met de bovenstaande structuurformule.
 De ester van methanol en 2-methyl-2-buteenzuur.

Er bestaan twee verbindingen met de bovenstaande structuurformule. De moleculen van deze twee verbindingen verschillen onderling slechts in hun ruimtelijke structuur.

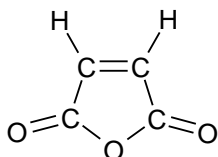
- 4p 2 Geef de structuurformules van deze twee verbindingen zodanig weer dat daaruit duidelijk blijkt in welk opzicht de posities van atomen en/of atoomgroepen in de molecuulstructuren van deze verbindingen van elkaar verschillen.





Configuratie 1 en 2 zijn elkaars spiegelbeeldisomeren en vertonen optische activiteit.

De verbinding tetrahydrofuraan wordt in een fabriek volgens een continu proces gemaakt uitgaande van buteendizuuranhydride ($C_4H_2O_3$). De structuurformule van buteendizuuranhydride is:



De omzetting van buteendizuuranhydride in tetrahydrofuraan vindt plaats via buteendizuur: $HOOC - CH = CH - COOH$.

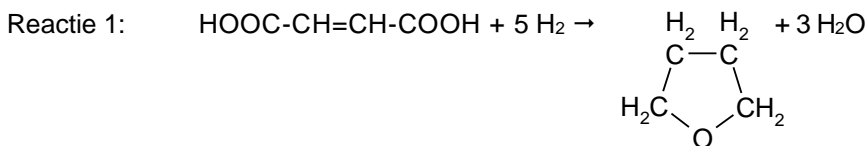
Deze verbinding wordt in een reactor gevormd door de reactie van buteendizuuranhydride met water. Bij deze reactie wordt in een molecuul buteendizuuranhydride de $C = C$ binding niet verbroken.

Er zijn twee verbindingen buteendizuur bekend. Slechts een daarvan wordt bij de reactie van buteendizuuranhydride met water gevormd.

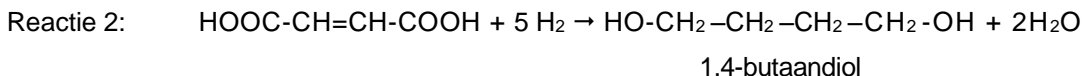
1p **3** Met welke aanduiding in de naam wordt het buteendizuur dat bij deze reactie wordt gevormd, onderscheiden van het andere buteendizuur?
Met de aanduiding **cis**.

3p **4** Leg uitgaande van de structuur van een molecuul buteendizuuranhydride uit hoe verklaard moet worden dat het andere buteendizuur bij deze reactie niet gevormd wordt.
De $C=C$ is **star** en de **H** atomen van de $C=C$ binding bevinden zich aan **dezelfde kant**. Een reactie met water heeft tot gevolg dat zodoende de **COOH** groepen tegenover de **H** atomen van de $C=C$ binding komen te liggen. Hierbij ontstaat dus **cis-butendizuur**.

Men scheidt in de fabriek het gevormde buteendizuur als zuivere stof af en laat het vervolgens in een andere reactor reageren met waterstof. Daarbij treden gelijktijdig de volgende twee reacties op.



tetrahydrofuran



Daarna scheidt men het ontstane mengsel in de afzonderlijke stoffen tetrahydrofuraan, 1,4-butaandiol en water. Deze scheiding is mogelijk doordat de kookpunten van deze drie stoffen aanzienlijk verschillen. Zo is er een groot verschil tussen de kookpunten van tetrahydrofuraan en 1,4-butaandiol.

3p **5** Leg uit welke van deze twee koolstofverbindingen het hoogste kookpunt zal hebben.
Tussen 1,4-butaandiolmoleculen kunnen zich waterstofbruggen vormen. Tetrahydrofuraan kan dit niet. 1,4-butaandiol heeft zodoende het hoogste kookpunt.

In de reactor waarin de genoemde reacties 1 en 2 plaatsvinden, wordt per seconde 12 mol zuiver

buteendizuur via de reacties 1 en 2 volledig omgezet in tetrahydrofuraan en 1,4-butaandiol en water. Hierbij ontstaat 35 mol water.

- 4p **6** Bereken hoeveel mol tetrahydrofuraan die reactor per seconde verlaat. Stel daarbij het aantal mol tetrahydrofuraan dat per seconde ontstaat op x .

Reactie 1: x mol furaan $\equiv x$ mol buteendizuur $\equiv 3x$ mol H_2O

Reactie 2 $(12 - x)$ mol buteendizuur $\equiv 2(12 - x)$ mol H_2O

Totaal: 12 mol buteendizuur $\equiv 3x + 24 - 2x$ mol $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3x + 24 - 2x = 35 \rightarrow x = 11$ mol

Per seconde verlaat dus 11 mol furaan de reactor.