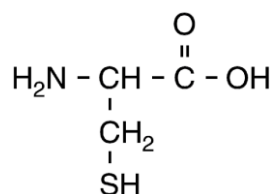


Haarkleuring (2004-I)

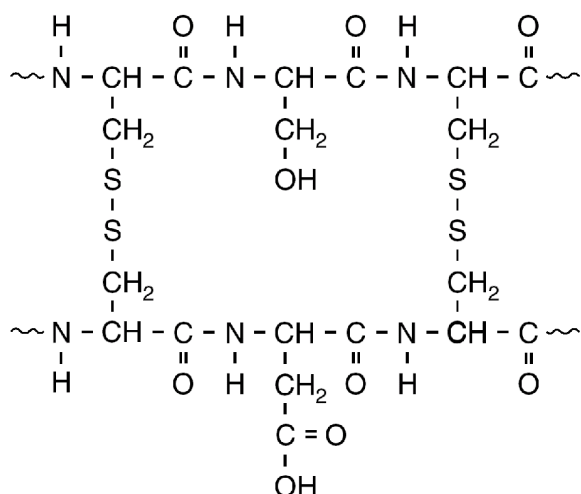
De buitenkant van een haar, de zogenoemde haarschacht, bestaat hoofdzakelijk uit keratine. Keratine is een eiwit met een hoog gehalte aan cysteïne-eenheden. Het aminozuur cysteïne heeft de volgende structuur-formule:



Aminozuren worden vaak weergegeven met een drielettersymbool. Het drielettersymbool voor cysteïne is Cys.

De SH groepen van cysteïne-eenheden kunnen in polypeptideketens zogenoemde zwavelbruggen vormen. Omdat in een keratinemolecuul veel cysteïne-eenheden voorkomen, worden er ook veel zwavelbruggen gevormd. Hieraan ontleent keratine zijn sterkte. In figuur 1 is een kenmerkend gedeelte van een keratinemolecuul met twee van deze zwavelbruggen weergegeven:

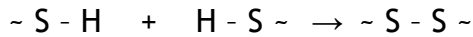
figuur 1



In dit gedeelte zijn, behalve cysteïne-eenheden, ook eenheden opgenomen van twee andere aminozuren. Het hierboven weergegeven fragment kan ook met behulp van drielettersymbolen schematisch worden weergegeven.

- 2p 1 Geef de structuurformules van die twee andere aminozuren.
 2p 2 Geef de schematische weergave van dit fragment met behulp van drielettersymbolen. Geef hierin de zwavelbruggen met - S - S - weer.

De vorming van een zwavelbrug uit de SH groepen van twee cysteïne-eenheden is een redoxreactie. De vergelijking van de halfreactie voor de vorming van een zwavelbrug is hieronder schematisch en onvolledig weergegeven:

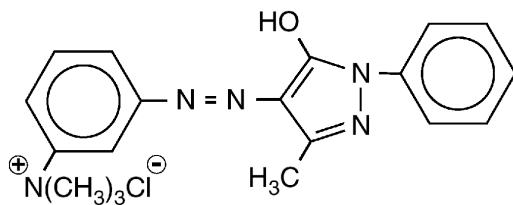


In deze vergelijking ontbreken onder andere de elektronen.

- 3p **3** Geef de volledige vergelijking van de halfreactie voor de vorming van een zwavelbrug uit de SH groepen van twee cysteine-eenheden. Gebruik de hierboven gegeven schematische weergave.
- 1p **4** Leg uit of voor de vorming van de zwavelbruggen de SH groepen met een oxidator of met een reductor moeten reageren.

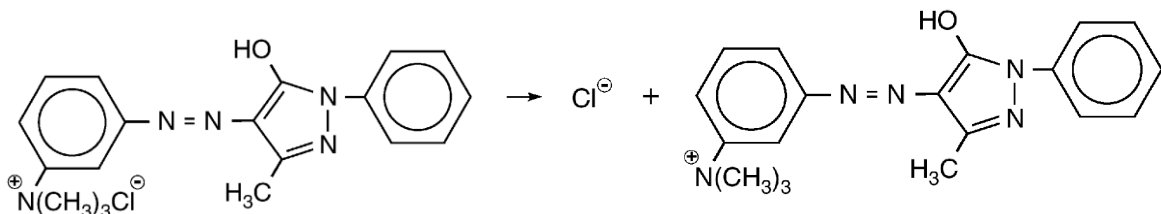
Om haar te kleuren zijn verschillende middelen in de handel. Bij gebruik van sommige middelen verdwijnt al na enkele wasbeurten de kleurstof uit het haar. De oorzaak daarvan is dat de stof die voor de kleur zorgt zich aan de buitenkant van de haarschacht hecht en dat die hechting niet stevig is.

De structuurformule van zo'n kleurstof, stof A, is hieronder weergegeven:



stof A

Bij het kleuren van haar met behulp van stof A wordt een oplossing van stof A in water gebruikt. Stof A lost als volgt op in water:



Bij het kleuren van haar met een oplossing van stof A komen bindingen tot stand tussen deeltjes uit de oplossing van stof A en keratinemoleculen van de haarschacht. Daarvoor is het nodig dat een groot deel van de COOH groepen in de keratinemoleculen is omgezet tot COO⁻ groepen. Dat is het geval bij een pH van 6,50.

- 2p **5** Leg uit hoe de bindingen tot stand komen tussen de deeltjes uit de oplossing van stof A en de keratinemoleculen wanneer haar met stof A wordt gekleurd.

De positieve ionen van stof A zijn te groot om door de haarschacht een haar binnen te dringen. Ze zitten aan de buitenkant van de haren en zijn na een aantal keren wassen verdwenen.

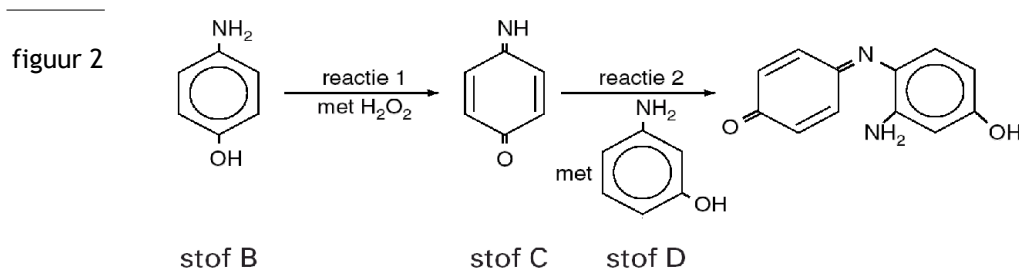
Middelen waarmee haar blijvend gekleurd kan worden, bevatten onder meer kleurloze stoffen die uit kleine moleculen bestaan. Deze kleine moleculen kunnen

wel door de haarschacht een haar binnendringen. Via een aantal omzettingen reageren de kleine moleculen vervolgens tot grotere moleculen die het haar kleur geven en te groot zijn om zich weer door de haarschacht naar buiten te verplaatsen. De kleurstof zit dus binnenin de haar opgesloten en verdwijnt niet na een aantal wasbeurten zoals het geval is met tijdelijke kleuringen.

In figuur 2 zijn schematisch de omzettingen weergegeven waarop een blijvende kleuring berust, in dit geval met een rode kleurstof.

In reactie 1 reageert stof B met waterstofperoxide, onder vorming van onder andere stof C. In reactie 2 reageren de stoffen C en D met elkaar onder vorming van het rode reactieproduct. Ook voor deze reactie is waterstof-peroxide nodig.

De stoffen B, waterstofperoxide en D maken deel uit van verschillende oplossingen die bij de kleuring worden gebruikt.



4p **6** Geef de systematische naam van stof B.

Bij de reactie van stof B met waterstofperoxide ontstaat, behalve stof C, slechts één andere stof.

3p **7** Geef de vergelijking van de reactie tussen stof B en waterstofperoxide waarbij onder andere stof C wordt gevormd. Noteer hierin de organische stoffen in structuurformules.

Stof D kan niet met waterstofperoxide reageren op een manier die overeenkomt met de manier waarop stof B met waterstofperoxide reageert. Moleculen met een dubbel gebonden NH groep en een dubbel gebonden O atoom op de plaats waar de NH_2 groep respectievelijk de OH groep in een molecuul van stof D zaten, kunnen namelijk niet bestaan.

2p **8** Leg uit waarom deze moleculen niet kunnen bestaan.

Een haarkleuring met behulp van de stoffen B, waterstofperoxide en D wordt uitgevoerd met twee verschillende oplossingen: een oplossing van stof B en stof D en een oplossing van waterstofperoxide. De twee oplossingen worden eerst gemengd. Daarna wordt het haar met dit mengsel behandeld. Na enige tijd wordt het haar uitgespoeld en een blijvende kleuring is het resultaat.

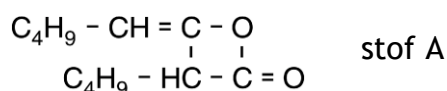
Een leerling vraagt zich af waarom men de kleuring niet uitvoert met een oplossing van de stoffen C en D en een oplossing van waterstofperoxide.

- 2p 9 Formuleer een veronderstelling waarom men de kleuring niet uitvoert met de stoffen C en D in de ene oplossing en waterstofperoxide in de andere oplossing. Betrek in je antwoord mogelijke verschillen tussen de snelheid van reactie 2 en snelheden waarmee moleculen door de haarschacht een haar binnen-dringen.

Waterproof papier (2003-I)

Schrijfpapier moet zo worden gemaakt dat het zo weinig mogelijk water opneemt. Tijdens het fabricageproces van dit soort papier worden daarom stoffen toegevoegd om het papier 'waterproof' te maken.

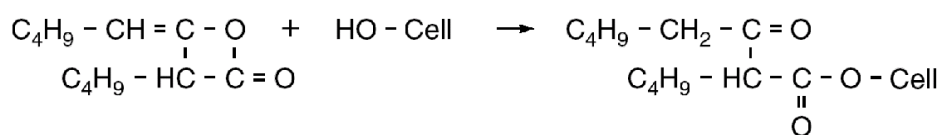
Bij een methode om papier waterproof te maken, gebruikt men de stof met de volgende structuurformule:



Stof A wordt gevormd door dimerisatie van butylketen, $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH=C=O}$. Bij deze reactie treedt koppeling op van twee moleculen butylketen. De reactie is op te vatten als een additiereactie, waarbij het C atoom en het O atoom van het ene molecuul zich hechten aan de C atomen van de C=C binding van het andere molecuul. Als de additie op deze manier plaatsvindt, kunnen twee dimeren ontstaan. Eén ervan is stof A. Het andere dimeer is een structuurisomeer van stof A.

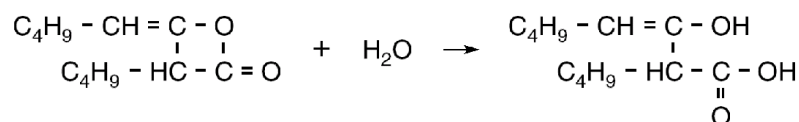
- 2p 10 Geef de structuurformule van dat andere dimeer van butylketen. Gebruik de notatie C_4H_9 om de butylgroep weer te geven.

Bij het waterproofmaken van papier met behulp van stof A treedt een reactie op tussen moleculen van stof A en de OH groepen van cellulose. Deze reactie kan als volgt in een reactievergelijking worden weergegeven (hierin is het cellulosemolecuul weergegeven met HO - Cell):



Men kan zich voorstellen dat deze reactie in drie stappen verloopt:

- in de eerste stap reageert een molecuul van stof A met een watermolecuul:



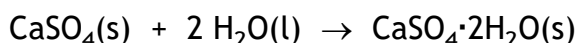
- in de tweede stap reageert een cellulosemolecuul met een molecuul van het product van de reactie tussen stof A en water
- in de derde stap treedt in een molecuul van de stof die in de tweede stap is

gevormd uitsluitend een inwendige verhuizing op van een H atoom waarbij een molecuul van het reactieproduct gevormd wordt.

- 3p 11 Geef de tweede en derde stap in reactievergelijkingen met structuurformules weer. Gebruik de notatie HO-Cell voor een cellulosemolecuul en C_4H_9 voor de butylgroep.

Gipsverband (2002-II)

Vroeger stabiliseerde men gebroken armen en benen met gipsverband. Rondom de breuk werd een verbandgaas aangelegd, waarop een papje werd aangebracht van vast calciumsulfaat, $CaSO_4(s)$, en vloeibaar water, $H_2O(l)$. Deze stoffen reageren met elkaar onder vorming van gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$. Na verloop van enige tijd is een harde vaste stof ontstaan. Tijdens dit uitharden van het gips voelt het verband warm aan. De volgende reactie is dan opgetreden:



- 5p 12 Verklaar door middel van een berekening dat tijdens het uitharden van het gips het verband warm aanvoelt.

Gegeven: $\Delta E_{\text{vorming}}(CaSO_4 \cdot 2H_2O) = -20,21 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$

Gebruik tevens gegevens uit Binas-tabel 57A.

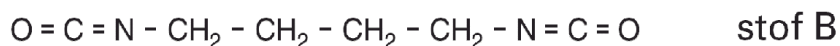
Tegenwoordig wordt voor dit soort verbanden bijna geen gips meer gebruikt, maar voornamelijk zogenoemde polyurethanen.

Een polyurethaan kan worden gevormd uit twee verschillende stoffen. Een van de beginstoffen die bij de vorming van zo'n polyurethaan gebruikt wordt, stof A, heeft de volgende structuurformule:



- 3p 13 Geef de systematische naam van stof A.

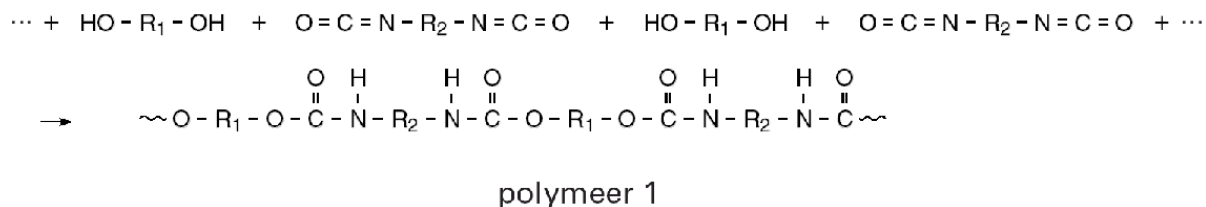
Een mogelijke andere beginstof voor de vorming van een polyurethaan, stof B, heeft de volgende structuurformule:



De groep $N=C=O$ heet isocyanaat.

In het vervolg van deze opgave wordt stof A aangeduid met $HO-R_1-OH$ en stof B met $O=C=N-R_2-N=C=O$.

De vorming van een polyurethaan berust op het feit dat OH groepen met isocyanaatgroepen kunnen reageren. Bij de polymerisatie van stof A met stof B treedt de volgende reactie op:



Deze polymerisatie zou kunnen worden opgevat als additiepolymerisatie.

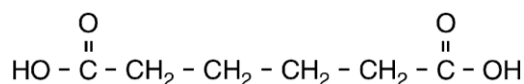
- 2p 14 Geef twee argumenten die de opvatting ondersteunen dat deze polymerisatie-reactie berust op additie.

Isocyanaatgroepen kunnen met NH groepen op dezelfde manier reageren als met OH groepen. Daarom kan er ook een reactie optreden tussen polymeer 1 en stof B. Bij die reactie ontstaat een nieuw polymeer, polymeer 2. Polymeer 2 wordt vanwege zijn eigenschappen toegepast in moderne verbanden om gebroken ledematen te stabiliseren. Bij het maken van zo'n verband legt men rondom de breuk een verbandgaas aan, waarop een mengsel van polymeer 1 en stof B is aangebracht, en laat de reactie tussen polymeer 1 en stof B optreden. Nadat de reactie heeft plaatsgevonden, is een verband verkregen dat uitstekend geschikt is om een gebroken ledemaat te stabiliseren.

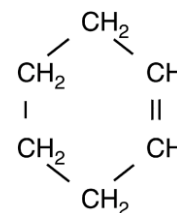
- 3p 15 Leg uit dat polymeer 2 gebruikt kan worden in een verband dat dient om een gebroken ledemaat te stabiliseren.

Dizuren (2001-II)

Hexaandizuur is een van de grondstoffen voor de bereiding van sommige soorten nylon. De structuurformule van hexaandizuur is:



Een methode die in ontwikkeling is om hexaandizuur te maken, is de reactie van cyclohexeen in zuur milieu met waterstofperoxide. Cyclohexeen heeft de volgende structuurformule:



Bij de reactie tussen cyclohexeen en waterstofperoxide ontstaat, behalve hexaandizuur, uitsluitend water.

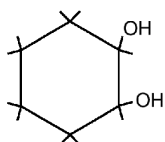
- 3p 16 Geef de vergelijking, in molecuulformules, van de reactie tussen cyclohexeen en waterstofperoxide.

Waterstofperoxide is tijdens deze bereiding opgelost in water. Cyclohexeen lost vrijwel niet op in water. Als tijdens de bereiding een stof met de algemene formule $\text{R}_3\text{CH}_3\text{NHSO}_4$ aanwezig is, kan men een hoog rendement verkrijgen. In $\text{R}_3\text{CH}_3\text{NHSO}_4$ is R een alkylgroep met 6 tot 8 koolstofatomen.

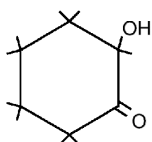
Tijdens een experimentele uitvoering van dit proces heeft men uit 100 gram cyclohexeen 161 gram zuiver hexaandizuur verkregen.

3p **17** Bereken het rendement van dit proces.

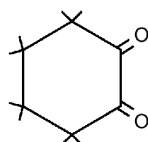
Tijdens de omzetting van cyclohexeen tot hexaandizuur ontstaan verschillende tussenproducten, onder andere:



tussenproduct 1



tussenproduct 2

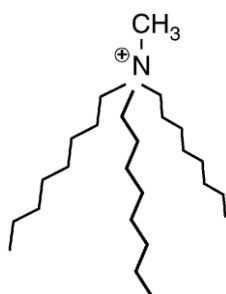


tussenproduct 3

3p **18** Geef de systematische naam van tussenproduct 2.

In de stof $R_3CH_3NHSO_4$ die tijdens het onderzoek naar de bereiding van hexaandizuur uit cyclohexeen en waterstofperoxide werd gebruikt, was het aantal koolstofatomen in de alkylgroepen R gelijk aan 8.

De ruimtelijke bouw van een $R_3CH_3N^+$ ion, met 8 koolstofatomen in elke groep R, kan als volgt worden weergegeven:

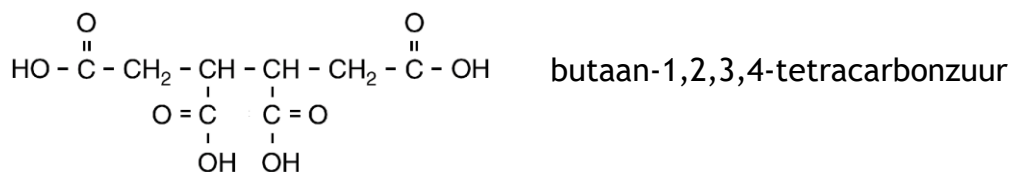


De zigzaglijntjes in bovenstaande weergave van een $R_3CH_3N^+$ -ion stellen de C_8H_{17} -groepen voor.

Omdat cyclohexeen en de waterstofperoxide-oplossing niet mengen, moet tijdens de reactie heftig geroerd worden. Door de aanwezigheid van de $R_3CH_3N^+$ -ionen wordt de menging van het cyclohexeen en de waterige fase sterk verbeterd.

3p **19** Leg aan de hand van de bouw van de $R_3CH_3N^+$ -ion en uit hoe het komt dat door de aanwezigheid van deze ionen de menging van het cyclohexeen en de waterige fase sterk wordt verbeterd.

Gesubstitueerde cyclohexenen reageren in zuur milieu op dezelfde wijze met waterstofperoxide als cyclohexeen. Zo kan bijvoorbeeld ook butaan-1,2,3,4-tetracarbonsuur worden bereid.

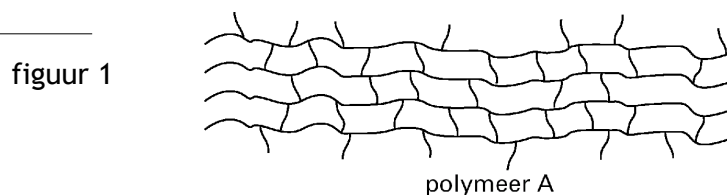


- 2p 20 Geef de structuurformule van een gesubstitueerd cyclohexeen dat als beginstof voor de bereiding van butaan-1,2,3,4-tetracarbonsuur kan worden gebruikt.

Zachte contactlenzen (2001-I)

Contactlenzen worden tegenwoordig meestal van een soepele, zachte kunststof gemaakt. Bij het vervaardigen van zachte contactlenzen kan men een aantal stappen onderscheiden. Allereerst wordt uit een mengsel van monomeren door additiepolymerisatie een zogenoemd netwerkpolymeer gevormd. Hierbij ontstaan geen andere stoffen.

Het ontstane netwerkpolymeer heeft een structuur met veel dwarsverbindingen. Het is een hard, watervrij product. Een stukje van zo'n polymeer (polymeer A) is hieronder (figuur 1) schematisch weergegeven.



Er zijn verschillende methodes om een voorwerp te maken van een synthetisch polymeer. Twee van deze methodes zijn hieronder beschreven.

Methode 1

Men maakt eerst het polymeer in korrelvorm. Daarna wordt het polymeer vloeibaar gemaakt, waarna het voorwerp wordt gemaakt door het vloeibare polymeer in een mal te spuiten.

Methode 2

Men brengt het mengsel van monomeren in een mal. Daarna brengt men de polymerisatie op gang. Na afloop van de reactie is het voorwerp in de mal ontstaan.

Eén van deze methodes is niet geschikt om een voorwerp van polymeer A te maken.

- 2p 21 Leg uit welke methode *niet* geschikt is.

wordt een overmaat zuur aan het reactiemengsel toegevoegd; de verzeping stopt dan. Er is uiteindelijk een mengsel ontstaan van een zure oplossing en vast polymeer B. In de zure oplossing bevinden zich drie opgeloste koolstofverbindingen. Deze drie koolstofverbindingen worden door spoelen verwijderd.

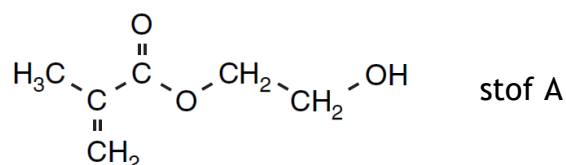
3p **23** Geef de structuurformules van deze drie koolstofverbindingen.

Hydrogel (2006-I)

Dextraan is een polysacharide dat door sommige bacteriesoorten wordt geproduceerd. De moleculen van dextraan bestaan uit aan elkaar gekoppelde glucose-eenheden. Uitgezonderd de glucose-eenheden aan de beide uiteinden van de dextraanmoleculen is elke glucose-eenheid gekoppeld aan twee andere glucose-eenheden. Er zijn dus geen vertakkingen in de dextraanstructuur aanwezig zoals in glycogeen. Een bepaalde dextraansoort heeft een gemiddelde molecuulmassa van $1,64 \cdot 10^4$ u.

2p **24** Bereken het gemiddelde aantal glucose-eenheden in de moleculen van deze dextraansoort.

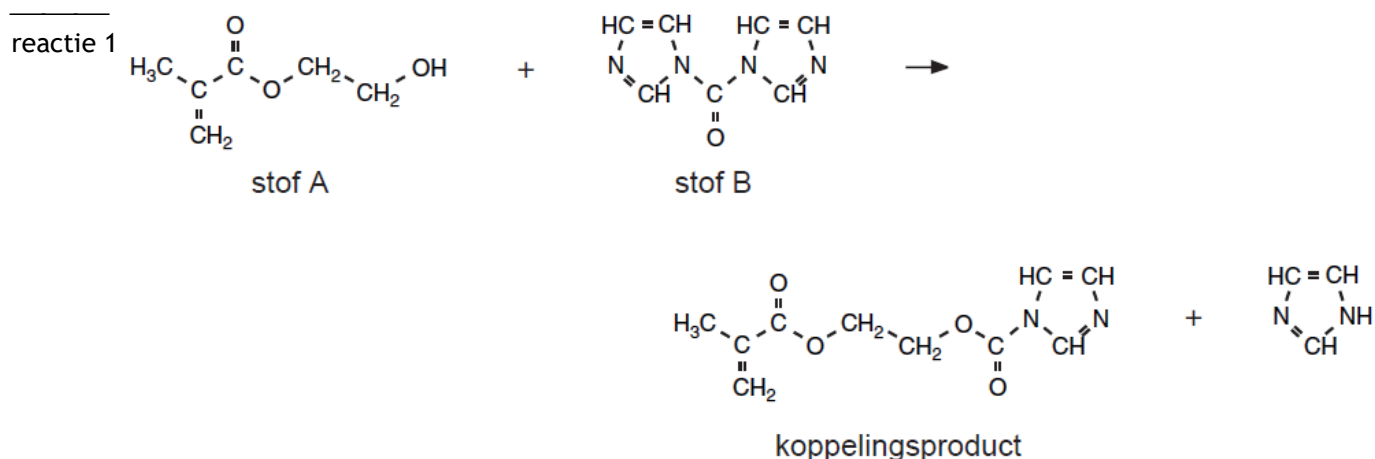
Dextraan wordt als beginstof gebruikt voor de synthese van een biologisch afbreekbaar polymeer. Daartoe brengt men op sommige plaatsen in de dextraanketens zijgroepen aan die een C=C-binding bevatten. De structuurformule van een stof die daarvoor wordt gebruikt (stof A) staat hieronder afgebeeld:



Op grond van structuurkenmerken zijn koolstofverbindingen in een aantal klassen in te delen. Voorbeelden van zulke klassen zijn: verzadigde verbindingen, koolwaterstoffen, carbonzuren, etc. Stof A is op grond van zijn structuurkenmerken onder te brengen in meerdere klassen van koolstofverbindingen. Zo behoort stof A tot de alifatische (niet-aromatische) verbindingen en tot de verbindingen met een vertakt koolstofskelet.

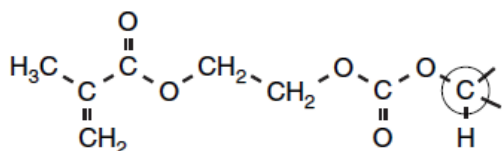
3p **25** Noem nog drie klassen van koolstofverbindingen waartoe stof A kan worden gerekend.

Het aanbrengen van de zijgroepen aan de dextraanketens is het resultaat van twee syntheseschappen. Eerst laat men stof A reageren met stof B volgens reactie 1:



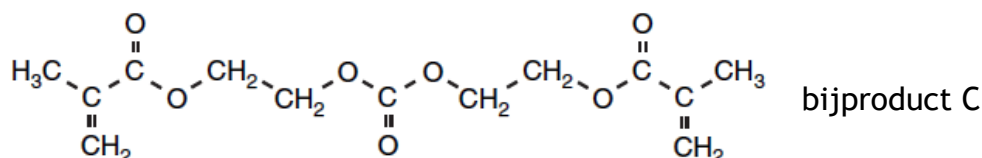
Het koppelingsproduct dat in reactie 1 ontstaat, laat men vervolgens reageren met dextraan.

Hieronder is weergegeven hoe de zijgroep vastzit aan een glucose-ring van de dextraanketen.



Het omcirkelde koolstofatoom © maakt deel uit van de glucose-ring.

Bij de reactie tussen stof A en stof B kan een nevenreactie optreden waarbij een ongewenst bijproduct C wordt gevormd. De structuurformule van dit ongewenste bijproduct staat hieronder afgebeeld:

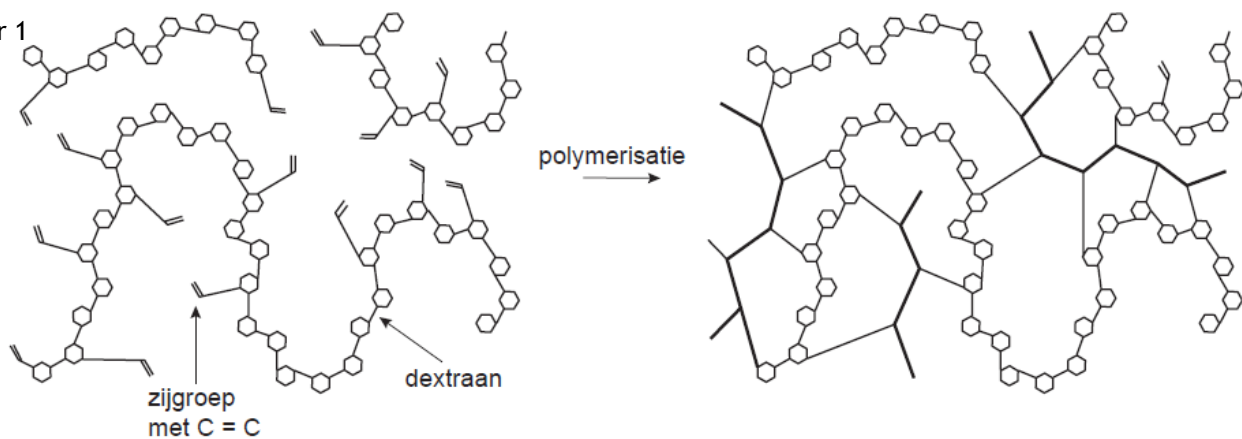


Om de vorming van dit ongewenste bijproduct zoveel mogelijk tegen te gaan, gebruikt men een overmaat van stof B.

2p **26** Geef aan hoe een molecuul van bijproduct C wordt gevormd en leg uit dat de vorming van bijproduct C wordt tegengegaan wanneer men overmaat van stof B gebruikt.

Door specifieke structuurkenmerken van de zijgroepen die aan de dextraan-ketens zijn aangebracht, is een polymerisatiereactie mogelijk. Deze polymerisatiereactie is zeer schematisch hieronder weergegeven in figuur 1. In deze figuur zijn de dextraanmoleculen weergegeven als aan elkaar gekoppelde zeshoekjes (glucose-eenheden) en de zijgroepen met C = C bindingen als \surd .

figuur 1

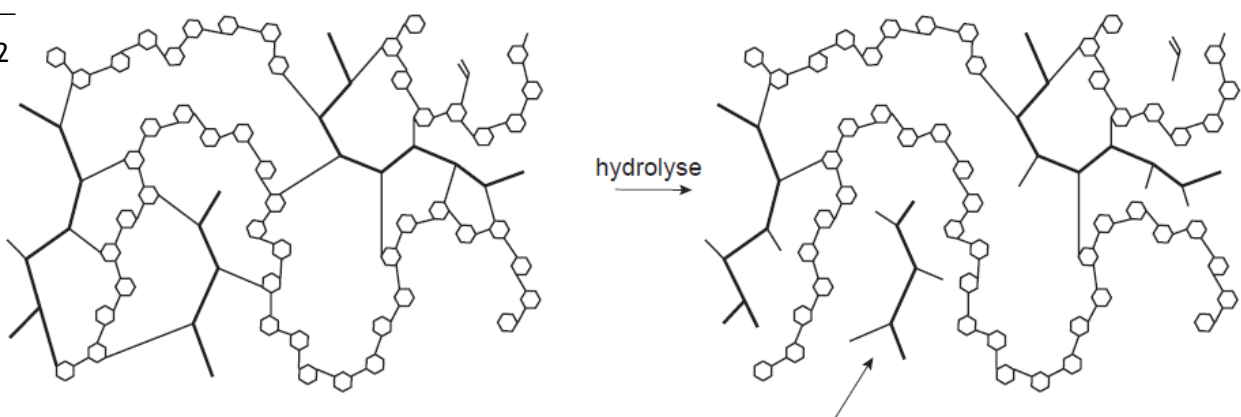


Door polymerisatie ontstaat een netwerkpolymeer. Het netwerkpolymeer wordt een hydrogel genoemd vanwege de aanzienlijke hoeveelheid water die het kan opnemen. Wanneer tijdens de polymerisatie, die plaatsvindt in waterig milieu, het reactiemengsel stevig wordt geroerd, vormen zich zeer kleine zogenoemde microbolletjes van deze hydrogel. De hoeveelheid water die deze microbolletjes kunnen opnemen, hangt af van het gemiddeld aantal zijgroepen dat per honderd glucose-eenheden aan dextraan is gekoppeld. Hoe groter dit aantal zijgroepen is, des te kleiner is de hoeveelheid water.

2p 27 Geef hiervoor twee mogelijke verklaringen.

Een veelbelovende toepassing van zulke microbolletjes is het gebruik als toedieningswijze voor bepaalde geneesmiddelen. Wanneer tijdens de polymerisatie ook het geneesmiddel in de oplossing aanwezig is, wordt dit ingesloten in de microbolletjes. Deze zouden door middel van een injectie op de gewenste plaats in het lichaam kunnen worden toegediend, waarna het geneesmiddel gedurende langere tijd op gecontroleerde wijze kan vrijkomen doordat de microbolletjes via geleidelijke hydrolyse langzaam uiteenvallen. Bij de hydrolyse ontstaan uiteindelijk weer dextraanketens zonder zijgroepen. Verder ontstaan uitsluitend koolstofdioxide en polymeerketens van stof A. Deze hydrolyse is zeer schematisch hieronder weergegeven in figuur 2.

figuur 2



In figuur 2 is met een pijl een fragment van zo'n polymeerketen van stof A aangeduid. Men kan zich indenken dat zo'n keten is ontstaan door additiepolymerisatie.

- 3p **28** Geef de structuurformule van een fragment uit het midden van zo'n polymeer. Het fragment moet uit drie monomeereenheden van stof A bestaan.

Om te bepalen hoeveel water door de microbolletjes (zonder geneesmiddel) kan worden opgenomen, worden ze eerst watervrij gemaakt. Vervolgens worden de water vrije microbolletjes in een oplossing van een blauwe kleurstof gebracht. De concentratie van de blauwe kleurstof in deze oplossing is bekend. De moleculen van deze kleurstof zijn zo groot dat ze niet via de poriën van de bolletjes naar binnen kunnen. De watermoleculen zijn klein genoeg om wel in de bolletjes te worden opgenomen. Daardoor stijgt de concentratie van de blauwe kleurstof in de oplossing. Wanneer de microbolletjes geen water meer opnemen, wordt van de overgebleven blauwgekleurde oplossing de concentratie van de blauwe kleurstof bepaald.

Bij zo'n bepaling werd aan 40 mg water vrije microbolletjes 400 μL oplossing van de blauwe kleurstof met een concentratie van $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ toegevoegd. Toen de microbolletjes geen water meer opnamen, was de concentratie van de blauwe kleurstof in de oplossing gestegen tot $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

- 3p **29** Bereken hoeveel mg water door de microbolletjes is opgenomen. Neem daarbij aan dat 1,0 μL water een massa heeft van 1,0 mg.