

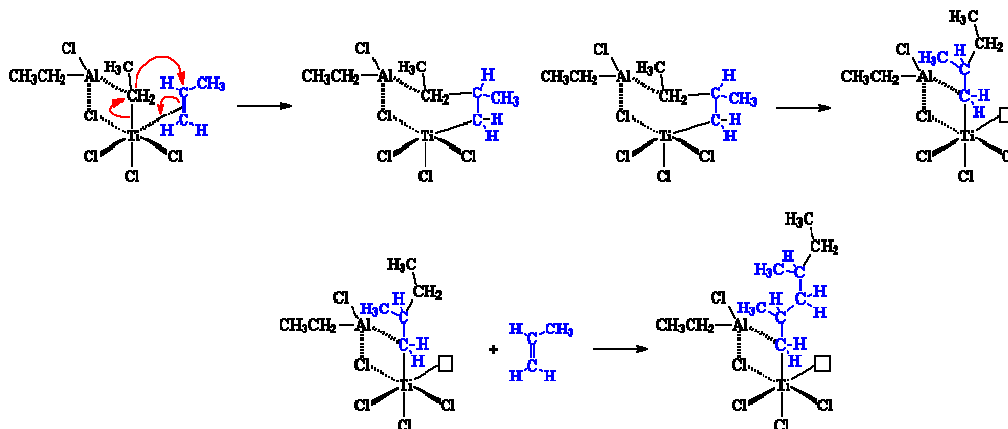
# Antwoordmodel tentamen Macromoleculen voor 1S

Maandag 23 juni 08:45-10:45 in Q.105

Dit tentamen bestaat uit 4 vragen. Je kunt in totaal 36 punten verdienen en je krijgt er 4 bij voor het correct invullen van je naam en studentnummer op elk antwoordblad en het invullen van het evaluatieformulier. Tentamencijfer = puntentotaal/4. Veel succes!

## Vraag 1 (10 punten)

- 1a.** Beschrijf de structuur van het actieve Ziegler-Natta katalysatorcomplex en het polymerisatieproces aan de hand van propene.



3p

- 1b.** Verklaar wat bedoeld wordt met het begrip tactiteit.

*Tactiteit of stereoregulariteit is een beschrijving voor de relatieve stereochemie in b.v. radicaaladditiepolymeren. Hier is elk oneven koolstofatoom in het polymeer-backbone gesubstitueerd en dus in principe chiraal.*



2p

**1c.** Wat is het verschil in tacticiteit (b.v. in propeenpolymerisatie) bij verschillende Ziegler-Natta katalysatoren (Ti vs. V) en wat is de mechanistische oorzaak hiervan?

*Bij Ti-ZNK is het resulterende polymeer isotactisch en bij V-ZNK syndiotactisch. Bij V-ZNK vindt geen migratie van de groeiende alkylketen plaats.*

2p

**1d.** Wat is het verschil in eigenschappen van polypropyleen (= polypropeen, PP) van verschillende tacticiteiten?

*Isotactisch: kristallijn, hard, sterk*

*Syndiotactisch: kristallijn, zacht(er), doorzichtig, absorbeert  $\gamma$ -straling*

1p

**1e.** Wat is het voordeel van het gebruik van organometallische katalysatoren bij etheen of propeen polymerisatie t.o.v. vrije radicaaladditiepolymerisatie?

*Mildere condities (temperatuur, druk), grotere ketenlengte, minder ongewenste nevenreacties (radical hopping).*

2p

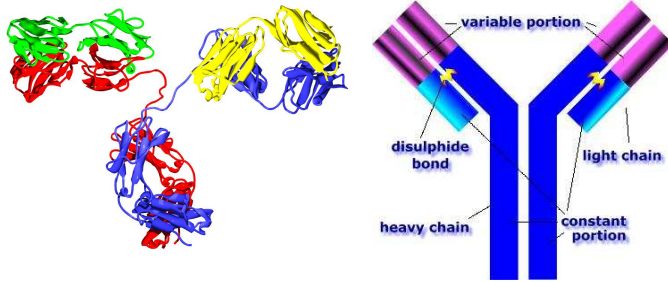
## **Vraag 2 (8 punten)**

**2a.** Wat zijn de drie hoofdklassen biologische macromoleculen? Geef van elk een voorbeeld.

- *Nucleotiden, b.v. DNA, RNA;*
- *Eiwitten, veel voorbeelden mogelijk;*
- *Polysacchariden (koolhydraten), b.v. cellulose, chitine, etc.*

2p

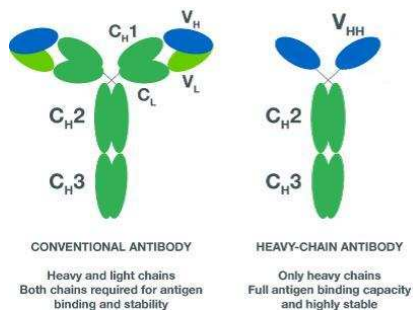
**2b.** Beschrijf de basisstructuur van een antilichaam en geef aan welk deel verantwoordelijk is voor het binden aan het antigeen.



De variabele delen zijn verantwoordelijk voor binding aan het antigeen.

2p

- 2c.** Hoe verschilt een nanobody van een normaal antilichaam en welke consequenties heeft dit voor de eigenschappen? Geef drie voordelen van nanobodies t.o.v. normale antilichamen.



Nanobodies bestaan alleen uit zware ketens. Variabel deel zit veel dicht bij de "stam" dan bij gewone antilichamen. Voordelen:

- betere pH-resistentie;
- kunnen bloed-hersenbarrière oversteken;
- makkelijker/goedkoper te produceren;
- minder apolair/plakkerig.

3p

- 2d.** Noem drie ziekten waarbij monoklonale antilichamen als medicijn gebruikt worden.

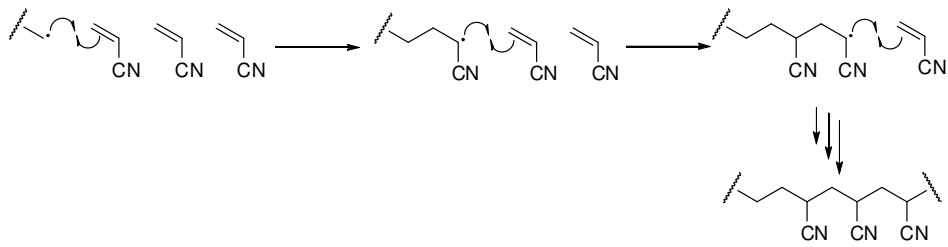
- Kanker (bepaalde typen)
- Astma
- Reuma/lupus

1p

### Vraag 3 (10 punten)

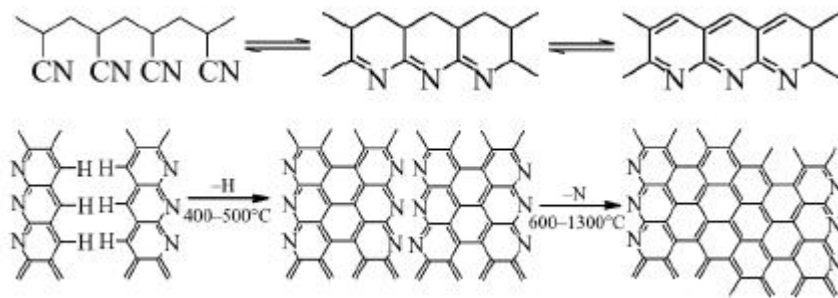
Koolstofvezels kunnen d.m.v. pyrolyse gemaakt worden uit polyacrylonitril (PAN, "acryl").

- 3a.** Beschrijf het polymerisatieproces van acrylonitril naar PAN. Gebruik structuurformules.



2p

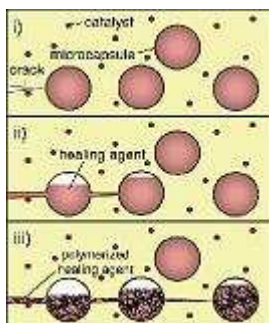
- 3b.** Beschrijf wat er gebeurt bij het pyrolyse-proces (m.b.v. structuren) en verklaar aan de hand van de structuren het verschil in eigenschappen tussen PAN (rekbaar, flexibel) en koolstofvezels (star, hard, broos).



De flexibele PAN-keten ondergaat een cyclisatieketting reactie, waarna hij aromatiseert. Er worden starre staven gevormd. Deze kunnen onderling ook weer onder verlies van waterstof "condenseren" waardoor starre stroken gevormd worden. Deze liggen dicht op elkaar gepakt en zijn sterk maar niet flexibel; als ze worden ingedrukt is breken de enige optie, maar hier is veel kracht voor nodig. PAN daarentegen is erg flexibel ("alkaan" backbone)

3p

- 3c.** Beschrijf het concept van zelfreparerende polymeren inclusief de rol/functie van de individuele componenten. Gebruik waar mogelijk structuurformules.



Matrix: Thermoharder, b.v. epoxyhars;

Monomeer: dicyclopentadien;

Katalysator: Grubbs' olefine metathese katalysator.

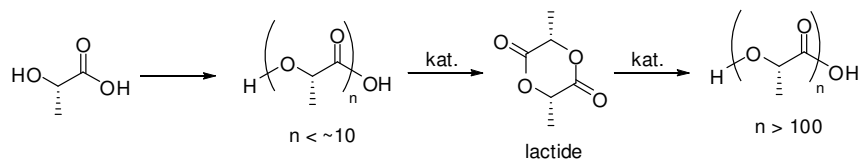
2p

- 3d.** Door welk type polymerisatie worden nagenoeg alle soorten biologisch afbreekbare polymeren gemaakt?

*Condensatiepolymerisatie.*

1p

- 3e.** Geef de reactievergelijkingen voor de stapsgewijze van polymelkzuur (PLA) uit melkzuur [(S)-2-hydroxypropaanzuur].



2p

#### **Vraag 4 (8 punten)**

- 4a.** Beschrijf kort het principe van vaste-fase synthese (solid phase synthesis, SPS). Geef een voordeel en een nadeel van deze methode t.o.v. klassieke synthese in oplossing.

*Bij SPS is het op te bouwen molecuul steeds covalent gebonden aan een polymere matrix (drager). Alle andere reactanten en reagentia worden steeds in oplossing toegevoegd. Nadat de reactie is voltooid kan het gewenste product eenvoudig van de overmaat aan reactanten en reagentia worden gescheiden door filtratie, omdat het polymeer en dus ook het daaraan covalent gebonden product onoplosbaar zijn. Uiteindelijk wordt het product van de vaste drager afgesplitst.*

*Voordelen: mogelijkheid reactie naar volledigheid te sturen door gebruik grote overmaten, mogelijkheid snel veel verschillende verbindingen te maken (library generation)*

*Nadelen: Veel afval, moeilijk op te schalen, duur.*

2p

- 4b.** Er zijn veel overeenkomsten tussen SPS enerzijds en solid supported reagents en scavenging reagents anderzijds. Noem één belangrijke overeenkomst en het essentiële conceptuele verschil.

*Overeenkomst: Allen maken gebruik van gefunctionaliseerde polymeren om een reactie tot stand te brengen waarbij achteraf eenvoudige scheiding mogelijk is.*

*Verskil: Bij SPS is het doelmolecuul aan het polymeer gebonden, bij de andere toepassingen juist in oplossing (en b.v. bijproduct aan vaste fase).*

2p

**4c.** Beschrijf de functie van een linker en geef een relevant voorbeeld.

*Een linker is een functionele groep die een verbinding ("link") vormt tussen het op te bouwen molecuul (b.v. peptide) en de polymere matrix. De linker dient tijdens de hele synthese stabiel te zijn, maar moet achteraf onder bepaalde (liefst milde) condities volledig te splitsen zijn.*

*Voorbeelden: Wang, Rink amide, Rink carbonzuur, etc.*

2p

**4d.** Beschrijf de functie van een beschermgroep, geef een voorbeeld en geef de relatie aan met de linker.

*Een beschermgroep op b.v. een aminozuur dient om een functionele groep tijdelijk te beschermen (= reactiviteit wegnemen) om nevenreacties te voorkomen. Bij SPPS bij voorbeeld is altijd een amine functionaliteit op de vaste fase. Een volgend aminozuur wordt gekoppeld met de  $\alpha$ -aminogroep beschermd, omdat het aminozuur anders zou kunnen polymeriseren. Hierna moet de beschermgroep onder bepaalde (liefst milde) condities volledig te splitsen zijn. De linker (+ evt. zijketenbeschermgroepen) moeten onder deze condities stabiel zijn!*

*Voorbeeld: Boc, Fmoc.*

2p