

Antwoorden over ozon

Citation for published version (APA):

Zeedijk, H. (1989). Antwoorden over ozon. *Chemisch Magazine*, (november), 625-627.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1989

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

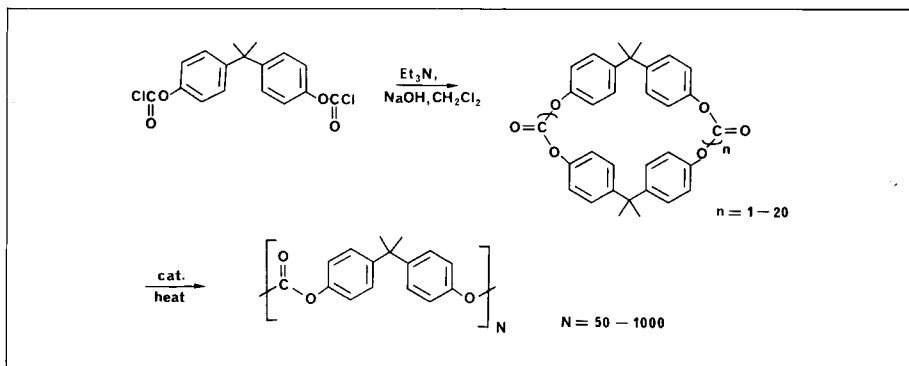
openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Betere eigenschappen voor polymeren

Een groep onderzoekers van de General Electric Company (Scenectady, U.S.A.) heeft in een synthetisch hoogstandje cyclische oligomere carbonaten weten te maken, welke te polymeriseren zijn tot polycarbonaten met een zeer hoog molecuulgewicht. De resultaten van hun werk zijn in een tiental bijdragen gepresenteerd op de ACS-meeting in Florida (September 1989) en zijn beschreven in een serie artikelen in Polymer Preprints (ref.).

De polymerisatie van cyclische monomeren tot polymeren vindt plaats zonder de vorming van bijproducten en geeft veelal aanleiding tot regelmatige polymeren met een hoog molecuulgewicht. Ringopenings polymerisatie is dan ook van groot belang bij de synthese van vele polymeren, zoals van polyepoxides, polyamides, alifatische polyesters en polysiliconen. Dat tot voor kort de synthese van de belangrijke aromatische polyesters en polycarbonaten plaats vindt d.m.v. polycondensaties, met veelal lage molecuulgewichten, komt door de ontoegankelijkheid van de noodzakelijke cyclische monomeren. Het werk van General Electric geeft echter nieuwe mogelijkheden:



voor de condensatie polymeren.

De belangrijkste doorbraak in dit werk wordt gevonden in de specifieke omstandigheden waaronder de cyclische monomeren gesynthetiseerd worden. Wordt de hydrolyse en condensatie van aromatische bischloroformaten uitgevoerd in de grenslaag van een twee-fasen systeem, dan wordt een hoge opbrengst aan cyclische oligomere carbonaten gevonden. In een pseudo-hoge verdunnings reactie wordt het bischloroformaat in CH_2Cl_2 toegevoegd aan een snel roerend mengsel van triethylamine, CH_2Cl_2 en NaOH -water. Een nucleofiele base, zoals triethylamine, is essentieel voor de exclusieve vorming van cycli. Andere basen, zoals pyridine geven tevens grote hoeveelheden lineaire korte ketens. Aangenomen wordt dat het intermediaire acyl ammonium zout een cruciale rol speelt in de ringvorming. De verkregen cyclische monomeren zijn een mengsel van carbonaten met 2-40 bisphenol-A eenheden in de ring en hebben een relatief lage smeltviscositeit (ongeveer 10 poise bij 250°C). Dit laatste leidt tot belangrijke voordelen bij de verwerking van deze monomeren, waarbij de polymerisatie met de juiste initiator binnen enkele minuten in een extruder kan

plaatsvinden.

De polymerisatie is niet beperkt tot bisphenol-A-polycarbonaten, maar een variëteit aan polyesters, polyamides, polyether-imides en polyether-sulfonen zijn gesynthetiseerd gebruik makend van overeenkomstige cycli. Met de recente group-transfer polymerisatie van Du Pont is dit de tweede doorbraak in korte tijd, waardoor de eigenschappen van belangrijke polymeren geoptimaliseerd kunnen worden. Dit zal ontegenzeggelijk leiden tot nieuwe toepassingen van deze optisch transparante polymeren.

Referentie:

D.J. Brunelle, et al. Polymer Preprints 30 (2), 569 (1989) en artikelen op de pagina's 571, 573, 575, 577, 579, 581, 138, 140 en 142.

E.W. Meijer

KORT

Levensduur neutron bepaald

De levensduur van vrije neutronen is met behulp van ultrakoude neutronen (een paar millikelvin) bepaald. Vrije neutronen desintegreren spontaan in een proton, een elektron en een neutrino (deeltje met elektron-massa en evengrote maar tegengestelde lading). De halftijd voor vrije neutronen is bepaald op 615 ± 2 seconden. Dit gegeven is van belang voor cosmologen die aan de hand van de nu gemeten aantallen neutronen en protonen de verhouding tussen beide aantallen vlak na de Big Bang willen bepalen. Ook voor de deeltjes-fysica is dit gegeven belangrijk en wel voor het bepalen van koppelingsconstanten van de zwakke krachten tussen kerndeeltjes. Daarmee kunnen de zwakke kernkrachten gekarakteriseerd worden.
(Bron New Scientist 23 sept.)

Astma stopper in uien

Uien bevatten naast traanverwekkende verbindingen en smakelijke aroma's ook verbindingen die astma-aanvallen stoppen. Onderzoekers uit München hebben deze astma-stoppende verbinding geïsoleerd. Daarnaast hebben zij andere interessante verbindingen geïsoleerd die bijvoorbeeld een vertraging van de bloedstolling veroorzaken. De verbindingen die verantwoordelijk zijn voor het stoppen van de astma aanvallen zijn thiosulfinaat: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SO-S-CH=CHCH}_3$. Dit thiosulfinaat komt voort uit het aminozuur propeencysteïne sulfoxide dat in het ui-weefsel opgeslagen ligt en dat bij het opsnijden van een ui door het enzym alliinase wordt omgezet in propeensulfinezuur ($\text{CH}_3\text{CH=CHSOH}$). Deze verbinding is zeer reactief en wordt omgezet in verbindingen die de kenmerken van de ui vormen. Proeven met verschillende typen verbindingen die het fragment SO-S bevatten suggereerden dat dit essentieel is voor het stoppen van astma.
(Bron: New Scientist 31 sept.)

Ton Habers

Antwoorden over ozon

In het CW-Magazine van september stelt Jan Boeke een aantal vragen over de stratosferische ozonproblematiek. Aangezien ik al vele jaren de literatuur over dit onderwerp volg, meen ik hem zinnige antwoorden te kunnen geven.

Waar zit de ozon in de atmosfeer?

De veronderstelling, dat 97% van de atmosferische ozon zich in de troposfeer bevindt, is onjuist. *Figuur 1* geeft een voor de druk onafhankelijk beeld van de ozongehaltes in de atmosfeer tot 50 km hoogte en in afhankelijkheid van de breedtegraad op aarde.¹ De hoogste gehalten bevinden zich op ca. 25 km hoogte boven de evenaar en

In het schema staat de nieuwe synthese van het bekende polycarbonaat van bisphenol-A weergegeven. De polymerisatie wordt geïnitieerd door anionische katalysatoren, zoals butyllithium of lithium fenolaat en wordt voornamelijk gedreven door entropie. Deze levende polymerisatie kan zowel in de smelt als in oplossing plaatsvinden. Het levende karakter van deze polymerisatie wordt aangetoond met het feit dat de polymerisatie opnieuw gestart kan worden door de toevoeging van nieuw monomeer.

Het molecuulgewicht wordt bepaald door de concentratie van de anionische initiator en de zuiverheid van de monomeren. De gerapporteerde molecuulgewichten bij deze nieuwe polymerisatie liggen significant hoger dan bij de conventionele polycondensaties: 200-400.000 tegen 40-60.000

WAT
WEET
BECKMAN
VAN
LIMS?*

VRAAG HET AAN:

MT-TNO, Monsanto Europe NV,
Smith Kline & French Labs Ltd.,
Schering Agrochemicals Ltd., Ciba
Geigy AG, Rijkswaterstaat, Roussel Uclaf,
Janssen Pharmaceutica NV, Behring-
werke AG, ICI Pharmaceuticals,
Unilever Research Labs, Philip
Morris Holland BV, Genentech, Inc.,
Allergan Pharmaceuticals, Boehringer-
Mannheim, DuPont, Dow Chemical USA,
Esso Imperial Oil Ltd., Merck & Co., Inc., Miles
Laboratories, Hoffmann-La Roche, The Nutra-
sweet Company, Parke-Davis, Sandoz, Inc.,
Pfizer Agricultural Division, Enseco, Inc.,
Procter and Gamble, Rohm and Haas, E.R. Squibb
& Sons Ltd., Syntex USA Inc., Union Carbide Corp.,
Texaco Ref. & Marketing Inc., Wyeth Laboratories,
Warner Lambert Company, Merrel Dow France S.A., Arco
Chemical Co., R.J. Reynolds, Royal Lubricants, Berlex Labs,
Stuart Pharmaceuticals, University of Texas, General Foods Corp.,
Armour Pharmaceuticals, Chelsea Laboratories, Dorsey Labs, Ontario Hydro,
Ethyl Petroleum Additives, Frito-Lay, Inc., General Electric Corp., Intevep,
Kraft Inc., Gerber Food Products, Laboratoires Cassenne, Marion Laboratories,
McNeil Pharmaceuticals, Mobay Corporation, Norden Laboratories.

OF DIREKT AAN:

Beckman Instruments (Nederland) BV
Bioanalytical Systems
Nijverheidsweg 21
Postbus 47
3640 AA Mijdrecht
Telefoon 02979-85651
Fax 02979-88082 Telex 13559

BECKMAN

A SMITHKLINE BECKMAN COMPANY

**NIEUW:
NU OOK EEN
MULTI-USER
SYSTEEM
OP PC!**

* Laboratorium Informatie Management Systeem

het geva
dagdosi
delproe
aangeto
UV-stral
mariti
perimen
dat ze o
mingen
leven in

Huidka

Dat t
hoogd v
een lang
een ster
ling van
toename
blanke
schermi
ling, in
Maastr
den de l
dan in
groter d
tasting
manifes
zing, wa
woont.

Vraag
van hui
men lei
Tussen
ker-ster
toegen
jaar.⁷ D
twijfeld
maar h
tasting v
is onget
minimal
hoeveel
voorkeu
se Zee.

Conclus

De oza
10 jaar
en daan
menhan
aan de
chloor a
woordel
niet goe
kele an
zijn. Op
nisme v
chloor v
chloor o
Het is z
om aan
riediek v
natuurli
van ozo
len gere
toch wel
zal het a
aan de Z
nen zijn
een echt
weer gee

CHEM

het geval is op een normale zomerdag en de dagdosis blijft zelfs lager.⁵ Nu is met modelproeven in proefbassins in het verleden aangetoond, dat desondanks de verhoogde UV-straling schade kan toebrengen aan het maritieme milieu. Inmiddels is van deze experimenten echter ook bekend geworden, dat ze ongeldig zijn⁶ en herhaalde proefnemingen hebben schadelijke effecten op het leven in zee niet bevestigd.

Huidkanker en UV-straling

Dat toename van UV-straling tot verhoogd voorkomen van huidkanker leidt, is een lang bekend gegeven. Er is van nature een sterke gradiënt in hoeveelheid UV-straling van Pool naar evenaar (een 50-voudige toename!) en huidkanker neemt bij de blanke rassen, die weinig natuurlijke bescherming bezitten tegen kortgolvlige straling, in die richting ook belangrijk toe.³ In Maastricht is bij gelijke weersomstandigheden de hoeveelheid UV-straling 15% hoger dan in Groningen en dit verschil is al veel groter dan men kan verwachten bij de aantasting van de ozonlaag zoals die zich nu manifesteert. Hoedt U dus voor een verhuizing, wanneer U in het noorden des lands woont.

Vraag 5: Er zijn verschillende vormen van huidkanker, maar alleen de melanomen leiden tot een aanzienlijke sterfte. Tussen 1950 en 1983 is de huidkankersterfte in Nederland met een factor 14 toegenomen tot ruim 280 personen per jaar.⁷ Dit verontrustende feit wordt ongetwijfeld veroorzaakt door UV-straling, maar heeft niets te maken met een aantasting van de ozonlaag. De oorzaak ervan is ongetwijfeld de mode om gekleed in een minimale hoeveelheid textiel de maximale hoeveelheid UV-straling op te nemen, bij voorkeur op een strand aan de Middellandse Zee.

Conclusie

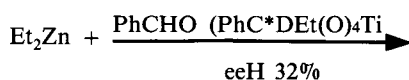
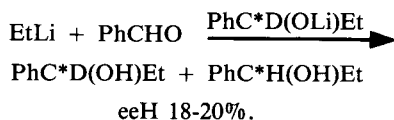
De ozonlaag in de stratosfeer is de laatste 10 jaar enkele procenten achteruit gegaan en daarnaast (en er waarschijnlijk mee samenhangend) zijn er regelmatig ozongaten aan de Zuidpool opgetreden. De vraag of chloor afkomstig van CFK hiervoor verantwoordelijk is, lijkt me op dit moment nog niet goed te beoordelen, omdat er nog enkele andere zinnige verklaringen mogelijk zijn. Op zich is het gegeven dat het mechanisme van een ozongat via reacties met chloor verloopt nog niet het bewijs dat chloor ook de oorzaak van het ozongat is. Het is zelfs niet eens zo onwaarschijnlijk om aan te nemen, dat in de stratosfeer periodiek variërende ozongehaltes niet zo onnatuurlijk zijn en zelfs dat het optreden van ozongaten tot de normale verschijnselen gerekend kan worden. Hiervoor zijn er toch wel aanwijzingen. Heel erg belangrijk zal het al of niet optreden van een ozongat aan de Zuidpool in de maand oktober kunnen zijn in verband met het ontbreken van een echt diep gat vorig jaar. Als dit jaar weer geen ozongat optreedt, zou het een te-

Nieuwe inzichten in asymmetrische synthese

Onlangs werd het eerste bewijs voor enantioselectieve autokatalyse geleverd: enantioselectieve synthese waarin het optisch actieve produkt zelf de reactie in de richting van een van de enantiomeren stuurt.

Het sturen van een reactie waarin een asymmetrische koolstof-koolstofbinding wordt gevormd in de richting van overmaat van een bepaald enantiomeer noemen we: **enantioselectieve synthese.**

Er zijn verschillende methodes om deze sturing tot stand te brengen. De belangrijkste is het inzetten van een chirale hulpstof als ligand in een stoichiometrisch of katalytisch proces. Een factor waar tot nu toe nauwelijks rekening mee is gehouden, is de invloed van het optisch actieve produkt zelf. Met name in reacties met organometalreagentia (Grignard-reacties, lithiumverbindingen etc.) die in oplossing geaggregeerd zijn, is het produkt als ligand aanwezig en beïnvloedt het als zodanig de enantioselectiviteit. Zo kan bijvoorbeeld bij de additie van ethyllithium aan benzaldehyde tot asymmetrisch 1-fenylpropanol-1 door toevoegen van een half equivalent optisch actief produkt (verkregen uit een ander enantioselectief proces) een tweede equivalent 1-fenylpropanol-1 met een enantiomere overmaat van ongeveer 20% ten gunste van dezelfde (+)-isomeer worden verkregen (A.H. Alberts, H. Wynberg, J.A.M. Chem.Soc. in druk) (oplosmiddel benzeen, deuteriumlabeling maakt de eeH-bepaling in het gevormde eindprodukt – een mengsel van D- en H-verbinding – mogelijk):



Wij noemen dit het principe van enantioselectieve autoinductie.

ken kunnen zijn dat de ozonlaag in de stratosfeer zich aan het herstellen is. Een diep gat zou de theorie van een aantasting door CFK goed ondersteunen. Nog een maand, dan weten we het.

De manier waarop de pers en de politiek gereageerd heeft op de ozonproblematiek tot nu toe lijkt mij erg overtrokken. Een zekere mate van beperking van het CFK-gebruik is ongetwijfeld voorzichtigheidshalve aan te bevelen, maar de noodzaak van een totaal-verbod op korte termijn met alle negatieve effecten die daaraan verbonden zijn is toch wel voorbarig. Eigenlijk was het Montreal-verdrag wel een behoorlijk compromis. Maar ja, zo werkt dat in de huidige wereld: wanneer 1 wetenschapper beweert

Een fascinerend idee van prof. H. Wynberg (Chimia 43, 150, 1989) is om een dergelijk autoinductief proces **katalytisch** te laten verlopen. Uitgaande van een kleine hoeveelheid optisch actief materiaal (produkt) zou men zonder inzetten van (dure) chirale hulpstoffen een optisch actieve verbinding 'in bulk' moeten kunnen maken.

Wij hebben dit idee in principe kunnen realiseren. Onlangs meldden Japanse onderzoekers dat de additie van diethylzink aan benzaldehyde gekatalyseerd kan worden door titanium-alkoxides. Wij bereidden het Ti-alkoxide van optisch actief (+)-1-fenylpropanol-1-ld en gebruikten dit materiaal als katalysator in de genoemde additiereactie. In het uiteindelijke produkt is de verhouding van D- en H-carbinol 1:5 en bepaling van de rotatie geeft aan dat de gevormde H-verbinding in een enantiomere overmaat van rond de 30% aanwezig is (wederom ten gunste van de (+)-isomeer). Aldus is het eerste bewijs voor enantioselectieve autokatalyse geleverd.

Dit tweede experiment leidt tot een bijzonder intrigerende conclusie. Het is bekend dat om een klassieke racemaatsplitsing succesvol te laten verlopen, het niet een vereiste is dat het splitsingsreagens 100% optisch zuiver is. In dezelfde trant hebben Orguni, Kagan, Noyori e.a., aangetoond dat men uit enantioselectieve reacties een produkt kan verkrijgen met een optische zuiverheid, die de optische zuiverheid van de gebruikte chirale hulpstof ruim overtreft (dit door associatie-inactivering van inactieve 'meso'-dimeren, aggregaten met een inwendig spiegelvlak): het principe van niet-lineaire enantioselectieve inductie.

Op dezelfde manier stellen wij nu dat in een enantioselectief autokatalytisch proces de optische zuiverheid van het eindprodukt niet *a priori* gelimiteerd is door de optische zuiverheid van het in het begin toegevoegd produkt.

Wij zullen proberen hiervoor experimenteel bewijs te vinden.

Albert Alberts

dat de wereld vergaat en 100 andere minstens even geleerde heren ontkennen dat, dan staat morgen in de krant dat de wereld zal vergaan!

Hans Zeedijk
T.U. Eindhoven

Literatuur

1. H.S. Johnston, Rev. Geophys. Space Phys. 13 (1975), 637.
2. R.G. Prinn, F.M. Aylea, D.M. Cunnold, Ann. Rev. Planet. Space Sc. 6 (1978), 43.
3. R.P. Wayne, Chemistry of atmospheres, Oxford Science Publications, 1985.
4. J. Scotto, G. Cotton, F. Urbach, D. Berger, T. Fears, Science 239 (1988), 762.
5. J.E. Frederick, H.E. Snell, Science 241 (1988), 438.
6. L. Roberts, Science 244 (1989), 288.
7. W. Velema, Intermediair 23 (1987), 3.