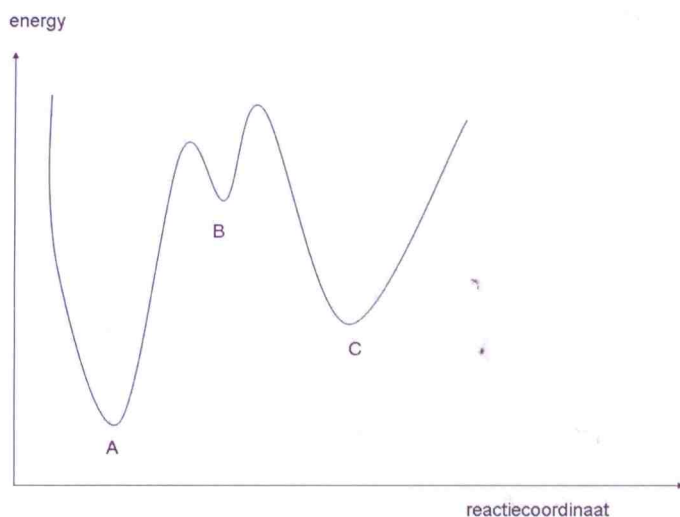


MST KAT Katalyse Tentamen

9 april 2013 – 14:00-17:00

Vraag 1 (28 punten)

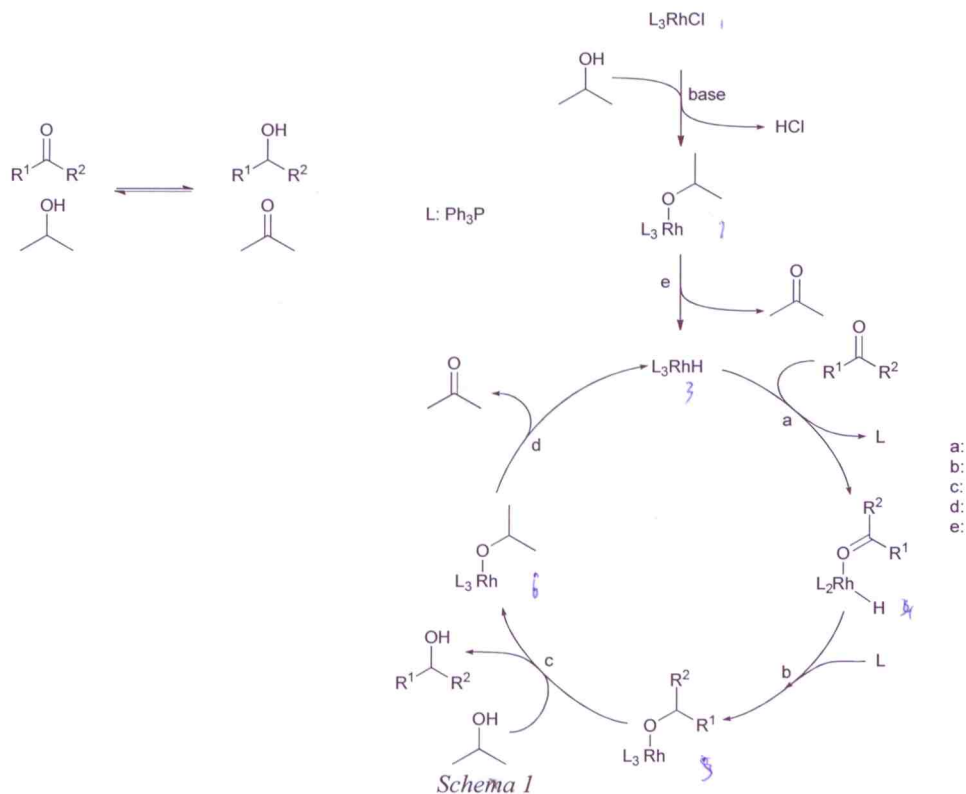
- 1a) (6 punten) Geef de belangrijkste toepassingen en toepassingsgebieden van de biokatalyse, de homogene katalyse, de heterogene katalyse en de elektrokatalyse.
- 1b) (4 punten) Als men voor een continu proces een katalysator wil gebruiken, welke type katalyse is dan het meest geschikt: de biokatalyse, de homogene katalyse, de heterogene katalyse of de elektrokatalyse? Licht het antwoord toe.
- 1c) (4 punten) Beschouw de reactie van A naar C via het intermediair B, zoals weergegeven in het onderstaande plaatje van de energie van de reactie als functie van de reactiecoördinaat. Wat is de snelheidsbepalende stap in dit mechanisme?



- 1d) (4 punten) Gegeven bovenstaand energie diagram, wat zou je strategie zijn om een betere katalysator te vinden voor de omzetting van A naar C?
- 1e) (6 punten) Formuleer in je eigen woorden het principe van Sabatier en licht toe hoe het Sabatier principe aanleiding geeft tot de zgn. "volcano plot".
- 1f) (4 punten) Een redox eiwit katalyseert een electronoverdrachtsreactie. Waarmee is een redox eiwit te vergelijken: een elektrolyse cel of een galvanische cel? Licht je antwoord toe.

Vraag 2 (25 punten)

Schema 1 laat een toepassing van de Wilkinsonkatalysator zien. Rh heeft 9 valentie-elektronen. In deze evenwichtsreactie wordt een keton tot een alcohol gereduceerd en een alcohol tot een keton geoxideerd.



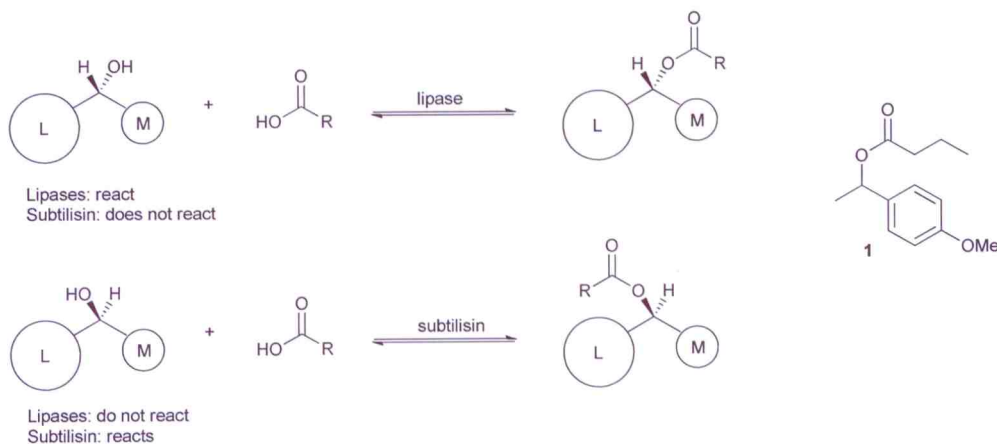
- 2a) (2 punten) Welke oxidatiegetal heeft Rh volgens het ionische model? Bepaal dit voor alle 6 Rh species in dit schema.
- 2b) (5 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus en de activeringstap plaats (stappen a-e)?
- 2c) (4 punten) Tel de elektronen voor Rh voor alle stappen van de cyclus inclusief de prekatalysator. Gebruik hierbij zowel het ionische als het covalente model. Voldoet Rh aan de 18 elektronenregel?
- 2d) (4 punten) Geef aan of Rh in de 4 stadia van de katalytische cyclus in de octaëdrische omringing met een coördinatiegetal 6 of een vlak vierkant met een coördinatiegetal 4 is.
- 2e) (4 punten) De Wilkinsonkatalysator kan in een oxidatieve additie waterstof (H_2) splitsen. Welke vorm van coördinatie van H_2 gaat hieraan vooraf? Is de oxidatieve additie *cis* of *trans*?
- 2f) (6 punten) Teken het MO diagram van CO, en geef aan wat de LUMO en de HOMO zijn. Op welke manier bindt CO aan een metaal? Is de CO binding meer of minder stabiel als het een ligand is, d.w.z. als het gebonden is? Licht het antwoord toe.

Vraag 3 (19 punten)

Enzymen zijn bijzonder groot en bijzonder efficiënt als katalysator.

- 3a) (6 punten) Noem drie redenen waarom enzymen zo groot zijn en licht deze toe.
- 3b) (3 punten) Wat is de functie van een oxyanionen hole in serine hydrolases? Licht het antwoord toe.

- 3c) (4 punten) Hydrolases, zoals lipases en esterases zijn enantioselectief. Wat is de hoofdtoepassing van deze enzymen? Welke klassieke methodiek hebben ze voor een belangrijk deel vervangen?
- 3d) (6 punten) In Schema 2 is de regel van Kazlauskas voor secundaire alcoholen weergegeven. Pas deze op het substraat **1** toe. De reactie wordt met een Subtilisin in water gedaan. Teken de reactievergelijking en licht toe.



Schema 2

Vraag 4 (28 punten)

De synthese van salpeterzuur is een grootschalig heterogeen proces ("Ostwald proces") waarbij NO een belangrijk intermediair is. NO wordt verkregen uit de oxidatie van ammoniak. De heterogene gas-fase oxidatie van ammoniak naar NO vindt plaats aan een platina(90%)-rhodium(10%) katalysator bij ca. 750-900 °C. Selectiviteit is in dit proces van groot belang.

- (a) (6 punten) Afgezien van NO, bedenk wat twee andere belangrijke bij/eind-producten van dit proces zijn. Van welk intermediair aan het oppervlak wil je de hoeveelheid zo laag mogelijk houden om de vorming van deze twee producten te voorkomen?

De eerste stap in de oxidatie van NO naar salpeterzuur is de oxidatie naar NO₂.

- (b) (4 punten) Geef een plausibel mechanisme voor de oxidatie van NO naar NO₂. Hoe zou je het soort mechanisme noemen?
- (c) (2 punten) Als NO aan de katalysator bindt, zeg aan platina, leg dan uit wat er met de sterkte van de intramoleculaire N-O binding gebeurt.
- (d) (4 punten) Waarom is Pt wel een goede katalysator voor de NO oxidatie naar NO₂, en Rh niet?

De groep van Prof. Markus Ribbe van de University of California in Irvine publiceerde drie jaar geleden in het tijdschrift Science dat een nitrogenase met een actief vanadium centrum niet alleen N₂ reduceert, maar onder bepaalde omstandigheden ook CO kan reduceren. [Science 329 (2010) p.642].

- (e) (4 punten) Hoe heten de industriële processen voor stikstof reductie en koolmonoxide reductie?
- (f) (4 punten) Geef één reden waarom het niet verrassend en één reden waarom het wel verrassend is dat een enzym dat stikstof reduceert ook koolmonoxide kan reduceren.
- (g) (4 punten) Waarom zijn Fe en Co goede katalysatoren voor de stikstof reductie en koolmonoxide reductie?