

MST KAT Katalyse Tentamen

31 Maart 2010 – 14:00-17:00

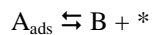
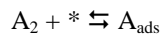
Vraag 1 (35 punten)

- 1a) (10 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 toe wil passen, 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) Formuleer in je eigen woorden het Sabatier principe.

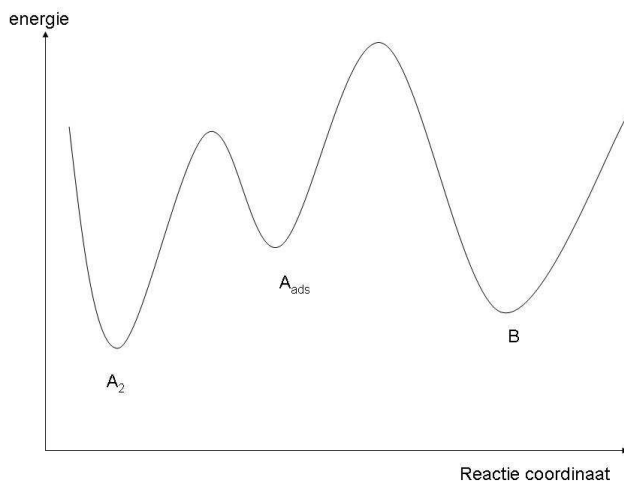
Beschouw de volgende algemene reactie:



Neem aan dat deze reactie volgens het volgende mechanisme verloopt



waarbij A_2 en B allebei in de gas- of vloeistoffase zitten, en A_{ads} aan de katalysator gebonden zit. Voor een bepaalde katalysator ziet het potentieel energie oppervlak er als volgt uit:

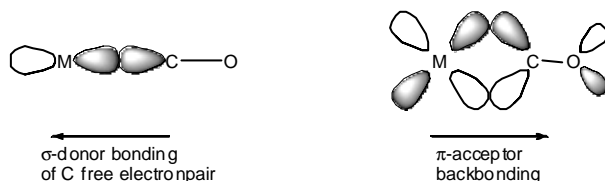


- 1d) (4 punten) Wat is in dit mechanisme op deze katalysator de snelheidsbepalende stap?
- 1e) (5 punten) Maak een schets van de katalytische activiteit voor deze reactie als functie de sterkte van de binding van A_{ads} aan de katalysator. Leg uit waarom deze curve een bepaalde vorm heeft, en hoe zo'n curve heet.
- 1f) (4 punten) Als de intramoleculaire binding A_2 heel sterk is, zou je dan verwachten dat Fe (ijzer) of Pt (platinum) een betere katalysator voor de reactie is, en waarom?

- 1g) (4 punten) In de slot-sleutel hypothese stelt Fischer dat enzym en substraat heel goed in elkaar moeten passen. Kan dit vanuit de perspectief van het Sabatier principe juist zijn?

Vraag 2 (35 punten)

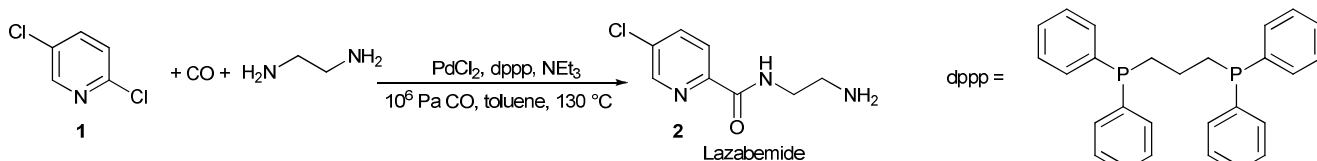
Koolmonoxide is een belangrijke bouwsteen in de katalyse. Het is een ligand voor vele metalen (zie Schema 1).



Scheme 1

- 2a) (3 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? Teken een MO diagram zowel voor een homogene katalysator als ook voor een heterogene katalysator.
- 2b) (2 punten) Is de CO binding stabiel of minder stabiel als het een ligand is, d.w.z. als het gebonden is? Licht de antwoord toe.
- 2c) (2 punten) Teken het MO diagram van zuurstof O_2 . Op welke manier bindt zuurstof aan een heterogene of homogene katalysator?
- 2d) (3 punten) Bindt zuurstof of CO beter aan een metaal? Licht uw antwoord met behulp van de MO's van zuurstof en CO toe. Wat is de reden dat koolmonoxide zo giftig is?

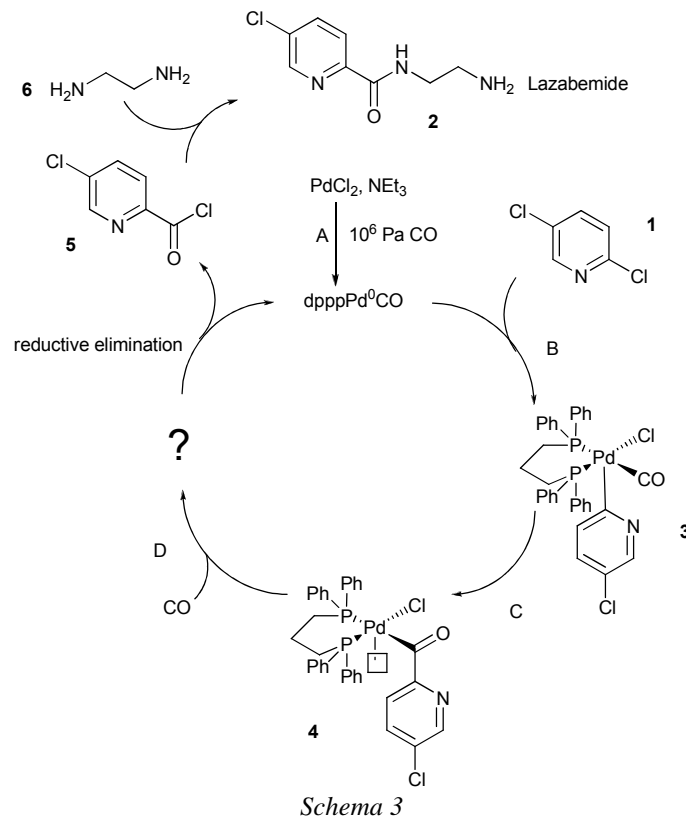
Schema 2 laat de industriële toepassing van een carbonyleringsreactie zien. Pd heeft 10 valentie-elektronen. Het geneesmiddel Lazabemide van Hoffmann La Roche (EP 0 385 210 A2) wordt op deze manier gemaakt. De katalytische cyclus is in Schema 3 weergegeven.



Scheme 2

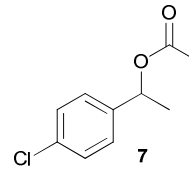
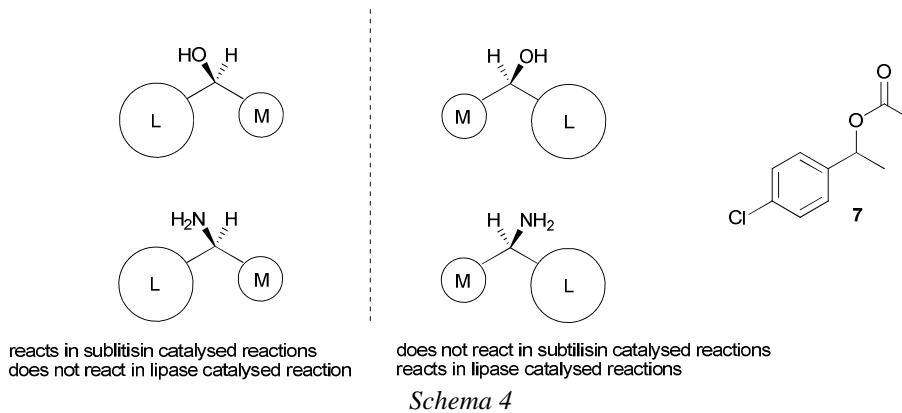
- 2e) (2 punten) Welke oxidatie getal heeft Pd volgens het ionische model? Bepaal dit ook voor $PdCl_2$.
- 2f) (4 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus plaats (stappen A-D)?
- 2g) (2 punten) Tel de elektronen voor Pd voor alle stappen van de cyclus inclusief $PdCl_2$. Gebruik hierbij zowel het ionische als ook het kovalente model.
- 2h) (3 punten) Teken de structuur van het intermediair “?”
- 2i) (1 punten) Waarvoor staat □?

- 2j) (6 punten) De reductie en oxidatie van koolmonoxide spelen ook een belangrijke rol in de heterogene katalyse en de elektrokatalyse. Noem twee processen in de heterogene katalyse waarin de reductie van CO centraal staat, en één proces waarin de oxidatie van CO een belangrijke rol speelt. Welke katalysatoren worden voor deze processen gebruikt?
- 2k) (2 punten) Formuleer een mechanisme (d.w.z. een set van elementaire stappen) voor de reductie van koolmonoxide naar methanol
- 2l) (3 punten) Waar moet een goede katalysator voor de reductie van koolmonoxide naar methanol aan voldoen? Waarom is cobalt voor de selectieve reductie van CO naar methanol een goede katalysator?
- 2m) (2 punten) De oxidatie van koolmonoxide verloopt over het algemeen via een Langmuir-Hinshelwood mechanisme. Waarom is het voor zo'n mechanisme ongunstig als de katalysator het koolmonoxide te sterk bindt?



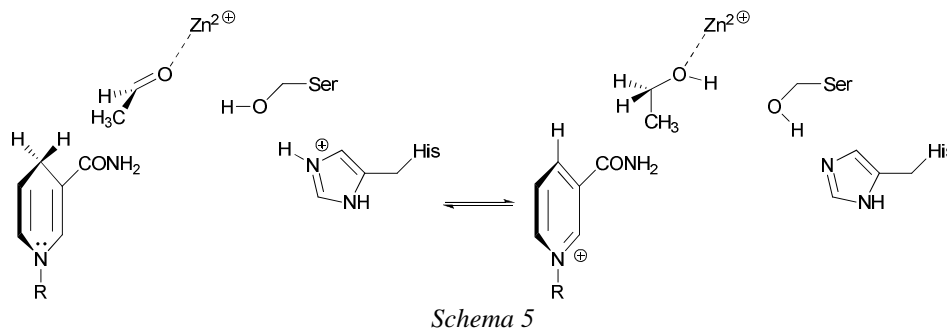
Vraag 3 (18 punten)

Hydrolases zijn uitstekende katalysatoren met een hoge enantioselectiviteit. De serine hydrolases (lipases etc) zijn bijzonder geschikt voor de kinetische resolutie van secundaire alcoholen zoals beschreven in de regel van Kaslauskas (Schema 4).



- 3a) (5 punten) Teken de reactievergelijking voor de kinetische resolutie van de ester **7** met behulp van een lipase.
- 3b) (4 punten) Geef de absolute stereochemie van de twee producten.
- 3c) (2 punten) Wat is de maximale opbrengst van deze reactie en waarom?
- 3d) (1 punten) Is deze reactie omkeerbaar?

Bij de reductie van ketonen neemt NAD^+ of NADP^+ een hydride ion op (Schema 5).



- 3e) (3 punten) Waarom is het essentieel dat de pyridine ring van NAD^+ of NADP^+ gealkyleerd is?
- 3f) (3 punten) Naast NAD^+ of NADP^+ speelt ook een Zn^{2+} ion een belangrijke rol in deze reactie. Wat is de functie van het Zn^{2+} ion? Licht het antwoord toe.

Vraag 4 (12 punten)

Leg uit waarom het relatief gemakkelijk is een goede katalysator te vinden voor de electrochemische oxidatie van bromide naar broomgas, maar het veel moeilijker is een goede katalysator te vinden voor de electrochemische oxidatie van ammoniak naar stikstofgas.