

MST KAT Katalyse Tentamen

8 Juli 2010 – 14:00-17:00

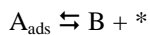
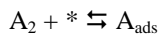
Vraag 1 (30 punten)

- 1a) (5 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) Formuleer in je eigen woorden het Sabatier principe.

Beschouw de volgende algemene reactie:



Neem aan dat deze reactie volgens het volgende mechanisme verloopt

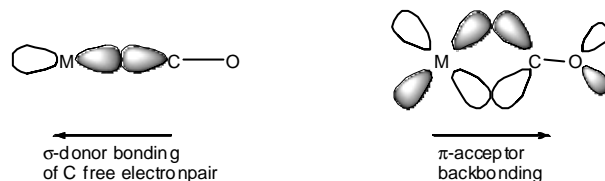


waarbij A_2 en B allebei in de gas- of vloeistoffase zitten, en A_{ads} aan de katalysator gebonden zit.

- 1d) (4 punten) Schets het potentiële energie oppervlak voor dit mechanisme in het geval de eerste stap, het breken van de A-A binding, snelheidsbepalend is.
- 1e) (5 punten) Maak een schets van de katalytische activiteit voor deze reactie als functie van 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, welke metalen zou je dan als eerste testen als mogelijke katalysator, 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 het perspectief van het Sabatier principe juist zijn?

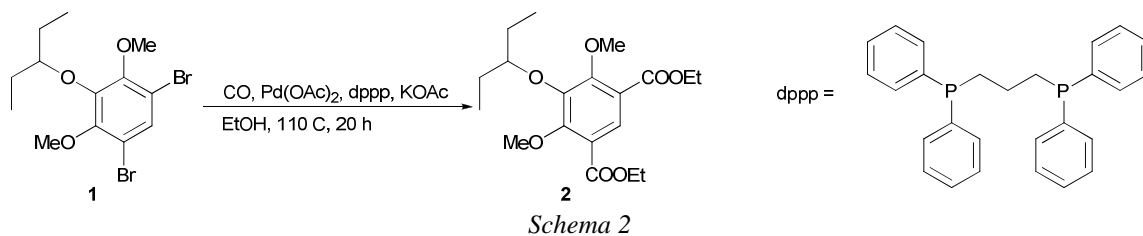
Vraag 2 (44 punten)

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

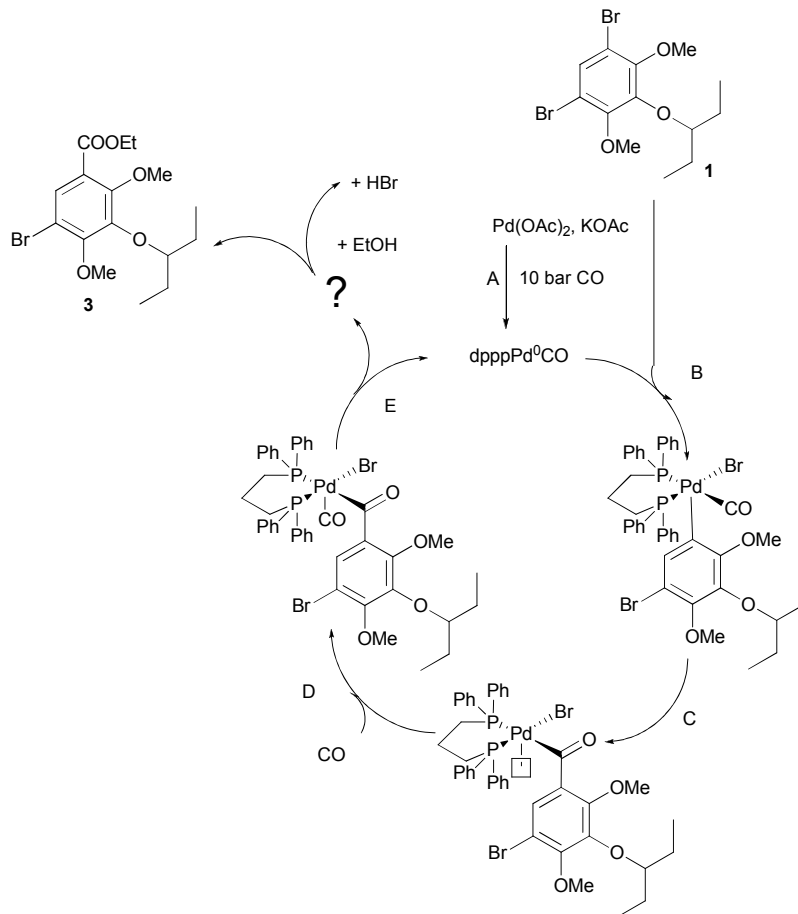


- 2a) (8 punten) Teken het MO diagram van CO, en geef aan wat de LUMO en de HOMO zijn. Op welke manier bindt CO aan een metaal? Teken een MO diagram zowel voor een homogene katalysator als ook voor een heterogene katalysator.
- 2b) (2 punten) Is de CO binding stabiel of minder stabiel als het een ligand is, d.w.z. als het gebonden is? Licht de antwoord toe.
- 2c) (3 punten) Hoe hangt de bindingsterkte van CO aan een metaal af van de ligging van de d band van een metaal?
- 2d) (2 punten) Waarom bindt CO zo zwak aan goud?

Schema 2 laat de industriële toepassing van een carbonyleringsreactie zien. Het geneesmiddel Tamiflu (tegen de Mexicaanse griep) wordt op deze manier gemaakt. Pd heeft 10 valentie-elektronen. De katalytische cyclus is in Schema 3 weergegeven.



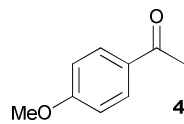
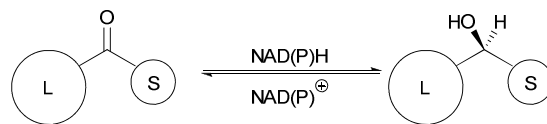
- 2e) (2 punten) Welke oxidatie getal heeft Pd volgens het ionische model? Bepaal dit ook voor PdCl₂.
- 2f) (5 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus plaats (stappen A-E)?
- 2g) (5 punten) Tel de elektronen voor Pd voor alle stappen van de cyclus inclusief PdCl₂. 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 geen 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?



Schema 3

Vraag 3 (14 punten)

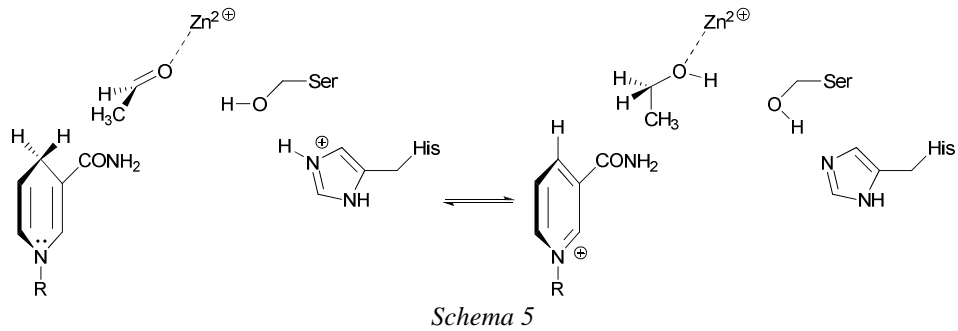
Alcohol dehydrogenases zijn uitstekende katalysatoren met een hoge enantioselectiviteit. Ze kunnen alcoholen oxideren en ketonen reduceren. Hierbij volgen zij de regel van Prelog (Schema 4).



Schema 4

- 3a) (5 punten) Teken de reactievergelijking voor de reductie van p-methoxyacetophenone **4** met behulp van een Prelog alcohol dehydrogenase.
- 3b) (4 punten) Geef de absolute stereochemie van het product (*R* of *S*).
- 3c) (2 punten) Wat is de maximale opbrengst van deze reactie en waarom?

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



3d) (3 punten) Waarom is het essentieel dat de pyridine ring van NAD^+ of NADP^+ gealkyleerd is?

Vraag 4 (12 punten)

Leg uit waarom bij de oxidatie van een waterige chloride oplossing (bij $\text{pH}=0$) eerder chloorgas gevormd wordt dan zuurstof, terwijl de vorming van zuurstof uit water thermodynamisch gezien gunstiger is.