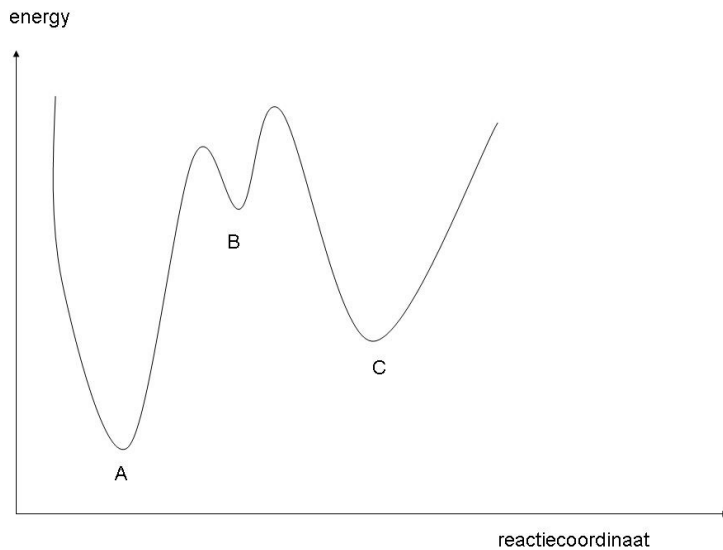


MST KAT Katalyse Tentamen

7 april 2011 – 14:00-17:00, zaal 04/05 Gorlaeus

Vraag 1 (28 punten)

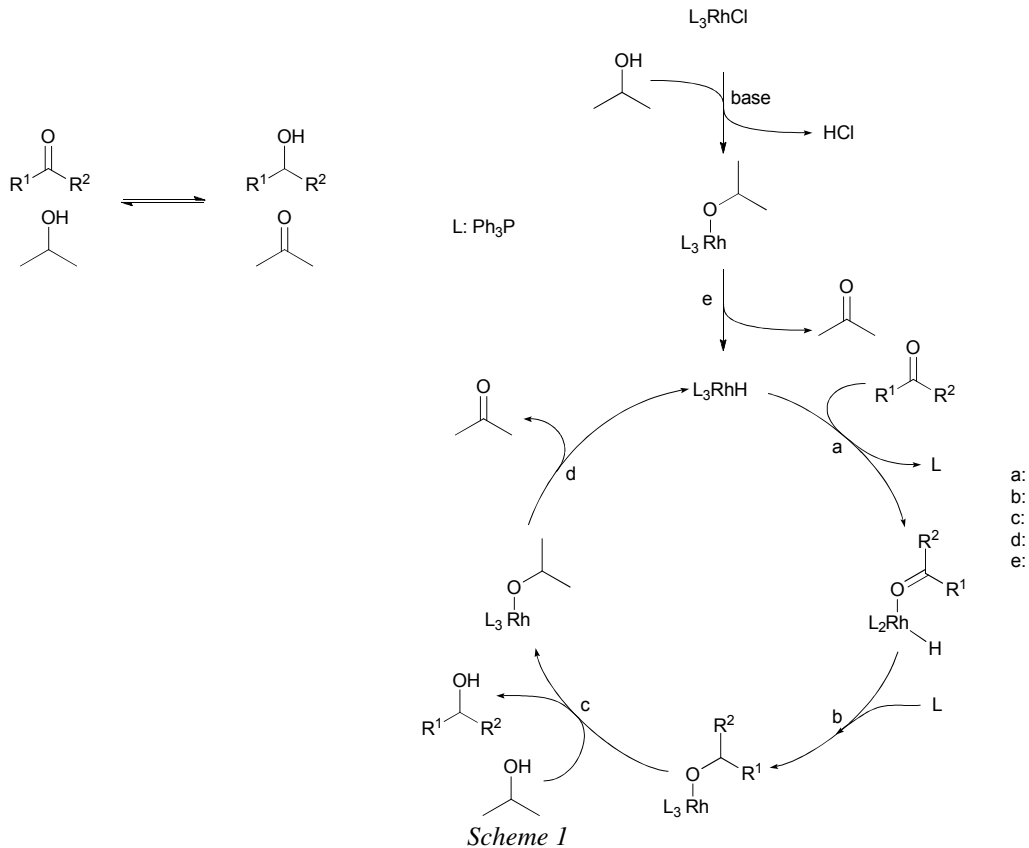
- 1a) (6 punten) Geef de belangrijkste toepassingen en toepassingsgebieden van de biokatalyse, de homogene katalyse, de heterogene katalyse en de elektrokatalyse.
- 1b) (4 punten) Als men voor een continu proces een katalysator wil gebruiken, welke type katalyse is dan het meest geschikt: de biokatalyse, 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 onderstaand 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 or een galvanische cel? Licht je antwoord toe.

Vraag 2 (27 punten)

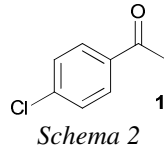
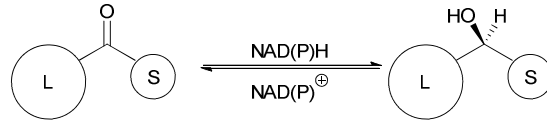
Schema 1 laat een toepassing van de Wilkinsonkatalysator zien. Rh heeft 9 valentie-elektronen. In deze reactie wordt een keton tot alcohol reduceert en een alcohol oxideert. Deze reactie is een evenwichtsreactie.



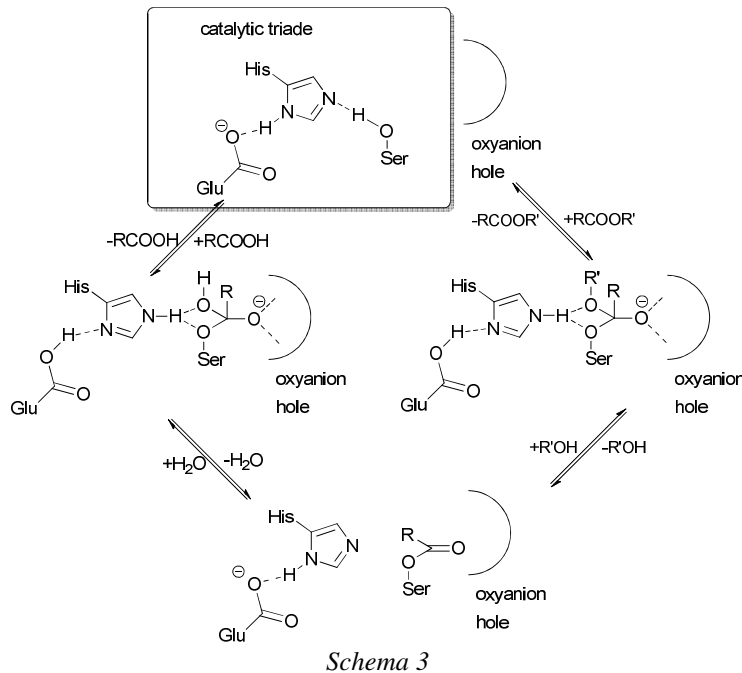
- 2a) (2 punten) Welke oxidatie getal heeft Rh volgens het ionische model? Bepaal dit voor alle 6 Rh species in dit schema.
- 2b) (5 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus en de activeringstap plaats (stappen a-e)?
- 2c) (4 punten) Tel de elektronen voor Rh voor alle stappen van de cyclus inclusief de prekatalysator. Gebruik hierbij zowel het ionische als ook het kovalente model. Voldoet Rh aan de 18 elektronenregel?
- 2d) (4 punten) Geef aan of Rh in de 4 stadia van de katalytische cyclus in octaëdrische omringing met coördinatiegetal 6 of een vlak vierkant met coördinatiegetal 4 is.
- 2e) (4 punten) De reactie is een evenwichtsreactie. Wat doet de katalysator in deze reactie? Hoe kan het evenwicht na de kant van de gewenste alcoholen worden geschoven?
- 2f) (4 punten) Behalve de Rh katalysator van Wilkinson kan deze reactie ook met een andere homogene katalysator katalyseert worden. Wat voor een type katalysator is dat, hoe heet de reactie en hoe vind de waterstoftransfer in deze reactie plaats?
- 2g) (4 punten) De Wilkinsonkatalysator kan in een oxidatieve additie waterstof (H₂) splitsen. Welke vorm van coördinatie van H₂ gaat hieraan vooraf? Is de oxidatieve additie *cis* of *trans*?

Vraag 3 (21 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 2).



- 3a) (4 punten) Teken de reactievergelijking voor de reductie van p-chlooracetophenone **1** met behulp van een Prelog alcohol dehydrogenase.
- 3b) (3 punten) Geef de absolute stereochemie van het product (*R* of *S*).
- 3c) (3 punten) NADPH en NADH zijn cofactoren en worden in de loop van de reactie verbruikt. Hoe kunnen deze cofactoren hergebruikt worden om te voorkomen dat men equi-molaire hoeveelheden nodig heeft?
- 3d) (3 punten) Ook deze reactie is een evenwichtsreactie. Wat doet de katalysator in deze reactie? Hoe kan het evenwicht na de kant van de gewenste alcoholen worden geschoven?



- 3e) (5 punten) Wat is de rol van de katalytische triade in serine hydrolases? Zou een serine niet volstaan voor de nucleofiele aanval op de ester?
- 3f) (3 punten) Licht de functie van het "oxyanion hole" in de katalytische cyclus toe. Wat voor functionele groepen spelen in het "oxyanion hole" een rol, alcoholen, amines, amides en/of zuren?

Vraag 4 (24 punten)

De groep van Prof. Markus Ribbe van de University of California in Irvine publiceerde vorig jaar in het tijdschrift Science dat een nitrogenase met een actief vanadium centrum niet alleen N_2 reduceert, maar onder bepaalde omstandigheden ook CO kan reduceren. [Science 329 (2010) p.642].

- 4a) (4 punten) Hoe heten de industriële processen voor stikstof reductie en koolmonoxide reductie?
- 4b) (6 punten) Geef één reden waarom het niet verrassend en één reden waarom het wel verrassend is dat een enzym dat stikstof reduceert ook koolmoxide kan reduceren.
- 4c) (10 punten) Wat is het product dat je maakt als je N_2 reduceert? Geef twee redenen waarom het zo moeilijk is om bij kamertemperatuur N_2 te reduceren. Waarom is ijzer de beste katalysator voor de industriële reductie van stikstof?
- 4d) (4 punten) In de verbrandingsmotor wordt N_2 geoxideerd naar stikstofoxides, die in de uitlaat met een Pt-Rh katalysator weer terugreducerd worden naar N_2 . Wat zijn de specifieke rollen van platina en rhodium in de uitlaatgaskatalyse?