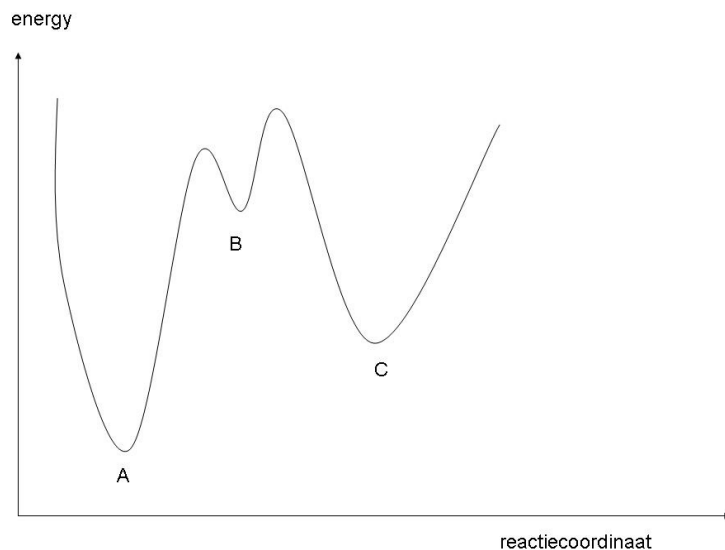


## MST KAT Katalyse Tentamen

13 juli 2011 – 14:00-17:00, zaal 2 Gorlaeus

### Vraag 1 (28 punten)

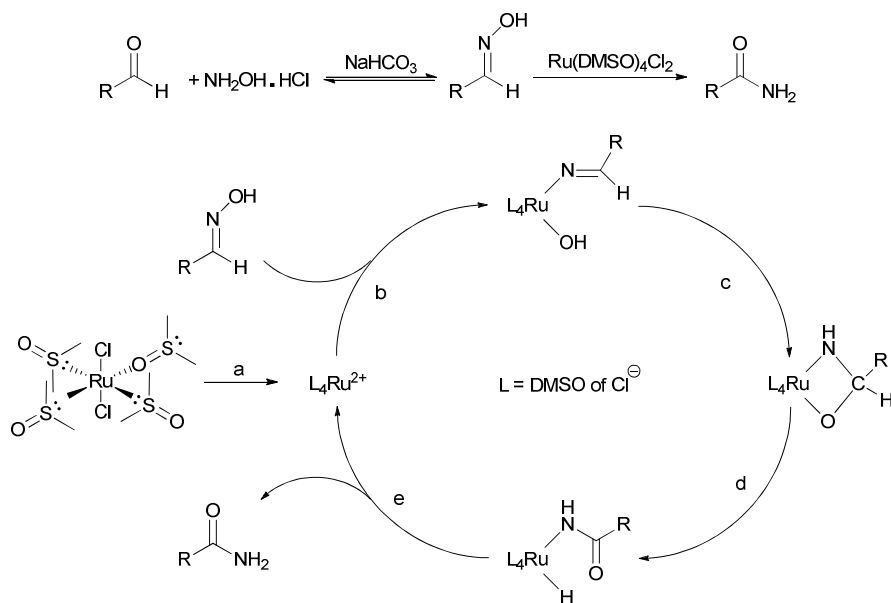
- 1a) (6 punten) Geef de belangrijkste toepassingen en toepassingsgebieden van de biokatalyse, de homogene katalyse, de heterogene katalyse en de elektrokatalyse.
- 1b) (4 punten) Als men voor een continu proces een katalysator wil gebruiken, welk type katalyse is dan het meest geschikt: de biokatalyse, 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 (20 punten)

Schema 1 laat een toepassing van een Ru katalysator zien. Ru heeft 8 valentie-elektronen. In deze reactie wordt een keton in amide omgezet. De katalysator versnelt de omlegging van het oxim naar een amide (J. F. Hull, S. T. Hilton, R. H. Crabtree, *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010) 1243–1245).

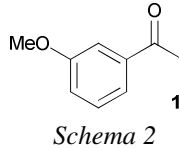
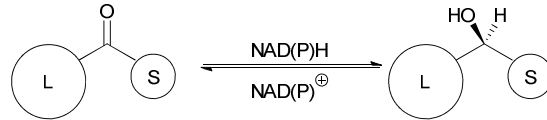


Scheme 1

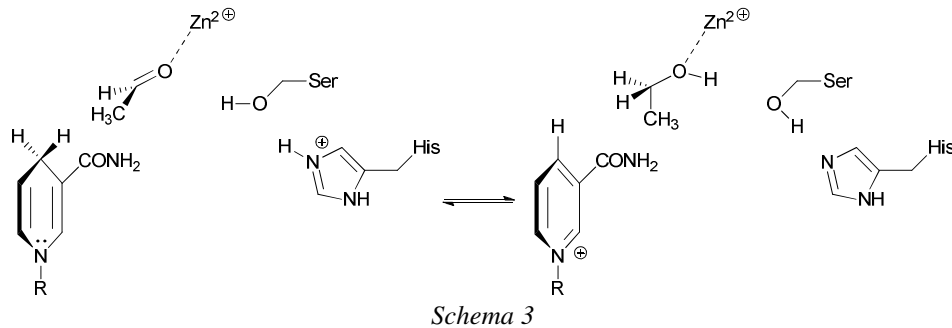
- 2a) (2 punten) Welke oxidatie getal heeft Ru volgens het ionische model? Bepaal dit voor alle 5 Ru species in dit schema.
- 2b) (4 punten) Tel de elektronen voor Ru voor alle stappen van de cyclus inclusief de prekatalysator. Gebruik hierbij zowel het ionische als het kovalente model. Voldoet Ru aan de 18 elektronenregel?
- 2c) (5 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus en de activeringstap plaats (stappen a-e)?
- 2d) (2 punten) Geef aan of Ru in de 4 stadia van de katalytische cyclus in octaëdrische omringing met coördinatiegetal 6 of in een vlak vierkant met coördinatiegetal 4 is.
- 2e) (4 punten) DMSO kan zowel via S als O aan Ru coördineren. Licht toe hoe dit mogelijk is.
- 2f) (3 punten) De omlegging van een oxim naar een amide kan ook met een zuur gekatalyseerd worden. Geef het mechanisme van deze reactie.

## Vraag 3 (28 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) Geef de reactievergelijking voor de reductie van m-methoxyacetophenone **1** met behulp van een Prelog alcohol dehydrogenase.
- 3b) (2 punten) Wat is de absolute stereochemie van het product (*R* of *S*).
- 3c) (4 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 er equimolaire hoeveelheden van nodig heeft?



Alcohol dehydrogenases werken met een cofactor, NADH of NADPH. Naast de cofactor bevat het actieve centrum van het enzym ook nog een Zn ion en een essentiële serine en histidine (Schema 3).

- 3d) (5 punten) De cofactor is op de stikstof van de pyridine ring gealkyleerd. Hoe beïnvloedt de alkylering de reactiviteit van de pyridine? Verklaar hoe het kan dat pyridine in NAD(P)<sup>+</sup> aromatisch is, maar in NAD(P)H niet.
- 3e) (3 punten) Wat is de rol van het Zn ion in de alcohol dehydrogenases?
- 3f) (3 punten) Noem een homogeen katalytisch alternatief voor de reductie van ketonen met een alcohol dehydrogenase. Teken hierbij de structuur van de katalysator.
- 3g) (4 punten) Zowel de homogene chemische katalysator als de biokatalystor katalyseren een evenwichtsreactie. Hoe kan men het evenwicht van de keton reductie zo beïnvloeden dat de opbrengst aan alcohol bijzonder hoog is?
- 3h) (3 punten) Heeft de katalysator ook een invloed op het evenwicht en kan het evenwicht door de keuze van de katalysator gewijzigd worden?

#### Vraag 4 (24 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.

- (a) (6 punten) Ammoniak wordt verkregen uit de reductie van stikstof. Hoe heet dit proces? Welke katalysator wordt voor dit proces gebruikt? Geef kort aan waarom dit zo'n goede katalysator is.

De heterogene gas-fase oxidatie van ammoniak  $\text{NH}_3$  naar  $\text{NO}$  vindt plaats aan een platina(90%)-rhodium(10%) katalysator bij ca.  $750\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ . Selectiviteit is in dit proces van groot belang.

- (b) (6 punten) Bedenk twee andere belangrijke bij/eind-producten van dit proces (afgezien van  $\text{NO}$ ). Bedenk een mogelijk mechanisme voor de oxidatie van ammoniak en bedenk vervolgens welk intermediair de selectiviteit naar  $\text{NO}$  nadelig kan beïnvloeden.

De eerste stap in de oxidatie van  $\text{NO}$  naar salpeterzuur is de oxidatie naar  $\text{NO}_2$ .

- (c) (4 punten) Geef een plausibel mechanisme voor de oxidatie van  $\text{NO}$  naar  $\text{NO}_2$ . Hoe zou je het soort mechanisme noemen?
- (d) (4 punten) Als  $\text{NO}$  aan de katalysator bindt, zeg aan platina, leg dan uit wat er met de sterkte van de intramoleculaire N-O binding gebeurt. Ken je een experimentele techniek waarmee je de sterkte van de N-O binding kunt volgen?
- (e) (4 punten) Waarom is Pt wel een goede katalysator voor de  $\text{NO}$  oxidatie naar  $\text{NO}_2$ , en Rh niet?