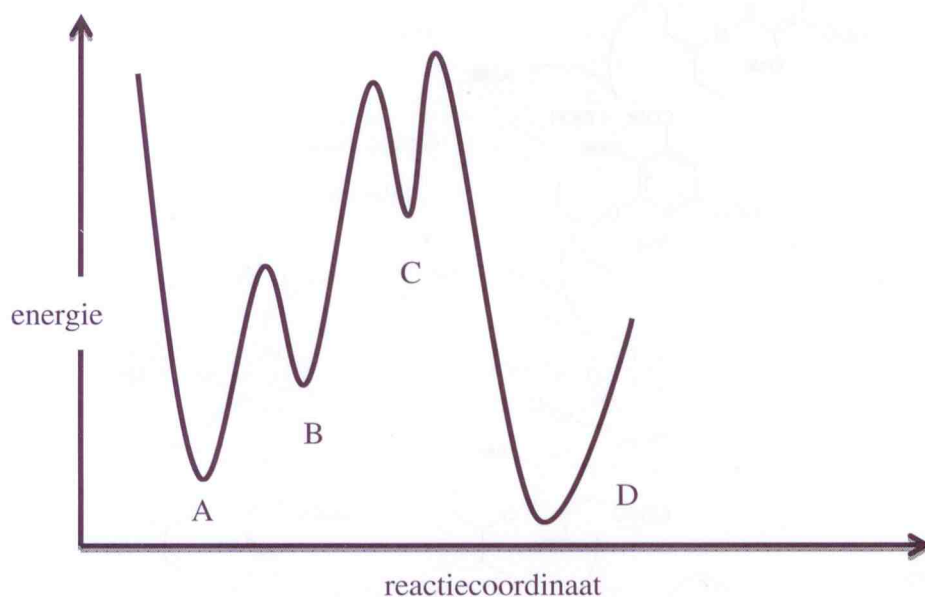


## MST KAT Katalyse Tentamen

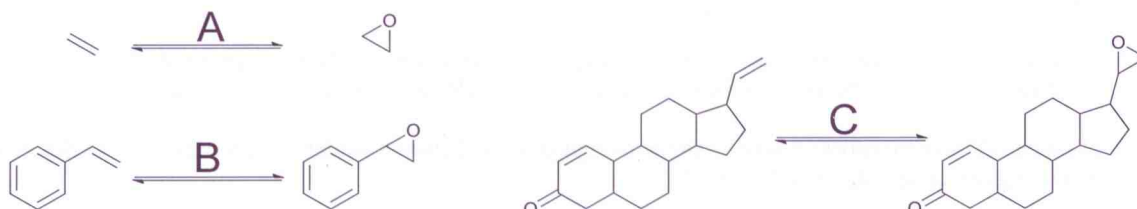
10 April 2012 – 14:00-17:00

### Vraag 1 (30 punten)

- 1a) (4 punten) Voor de evenwichtsreactie  $A \rightleftharpoons D$  wordt een katalysator ontwikkeld. Wat wijzigt deze katalysator voor de reactie? Denk hierbij zowel aan kinetische als ook thermodynamische aspecten van de reactie.
- 1b) (6 punten) Beschouw de reactie van A naar D via de intermediären B en C, zoals weergegeven in onderstaand plaatje van de energie van de reactie als functie van de reactiecoördinaat. Wat is de snelheidsbepalende stap van dit mechanisme? Wat is de snelheidsbepalende stap voor de reactie van D naar A?



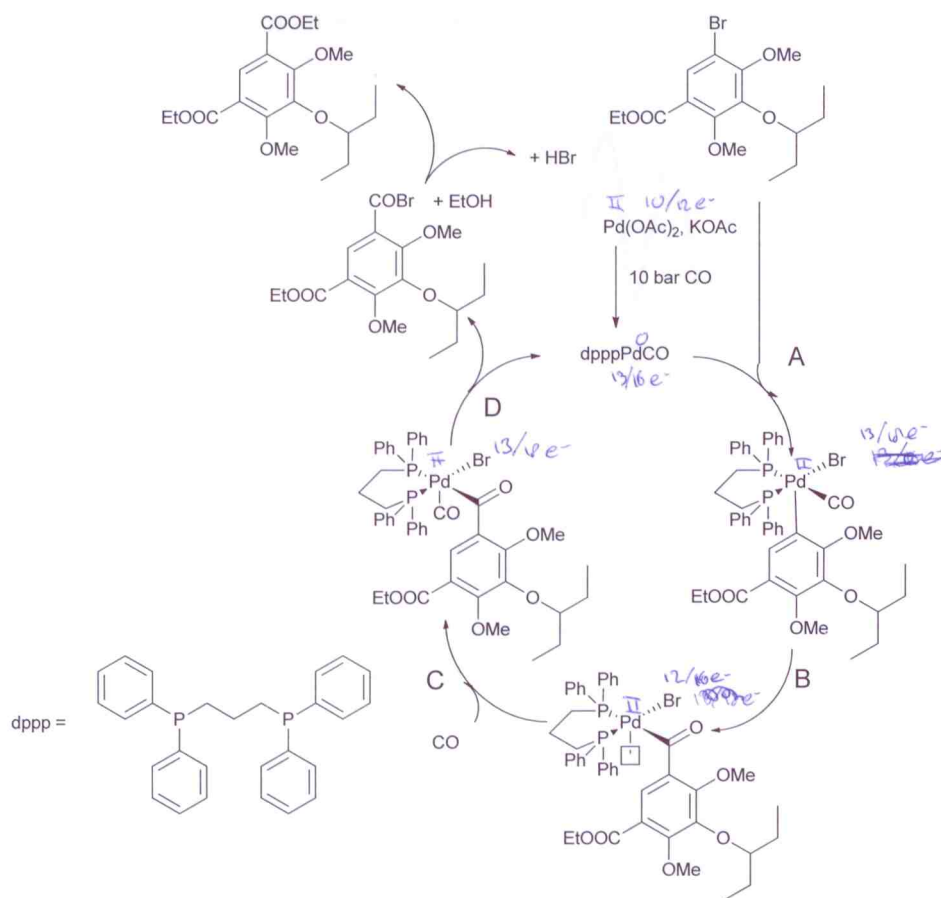
- 1c) (4 punten) Twee belangrijke kengetallen in de katalyse zijn de turnover frequency TOF en de turnover number TON. (Voor enzymen turnover frequency TOF/TON en total turnover number TTN.) Welke informatie over de katalysator geven deze kengetallen?
- 1d) (6 punten) U bent op zoek naar een geschikte katalysator voor de industriële epoxidatie van de drie onderstaande olefinen. Welke type katalysator (homogeen, heterogeen, elektro- of biokatalyse) verwacht u voor de reacties A, B of C toe te passen. Licht u antwoord toe.



- 1e) (10 punten) Formuleer in je eigen woorden het principe van Sabatier voor het identificeren van de beste katalysator; laat zien hoe dat aanleiding geeft tot de zgn. Volcano plot; en pas het tenslotte toe door een strategie te beschrijven hoe je voor de reactie waarvan het potentieel energie plaatje in vraag 1b staat, een betere katalysator zou ontwikkelen. Geef in het laatste geval ook aan op welke stappen de katalysator invloed heeft en hoe het ideale potentieel energie plaatje er volgens jou zou uitzien.

### Vraag 2 (20 punten)

Schema 1 laat een toepassing van een Pd katalysator zien. Pd heeft 10 valentie-elektronen. In deze reactie wordt een ester groep aan een aromatische ring gehecht. Deze stap is onderdeel van de synthese van Tamiflu (U. Zutter, H. Iding, P. Spurr, B. Wirz, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4895–4902.).

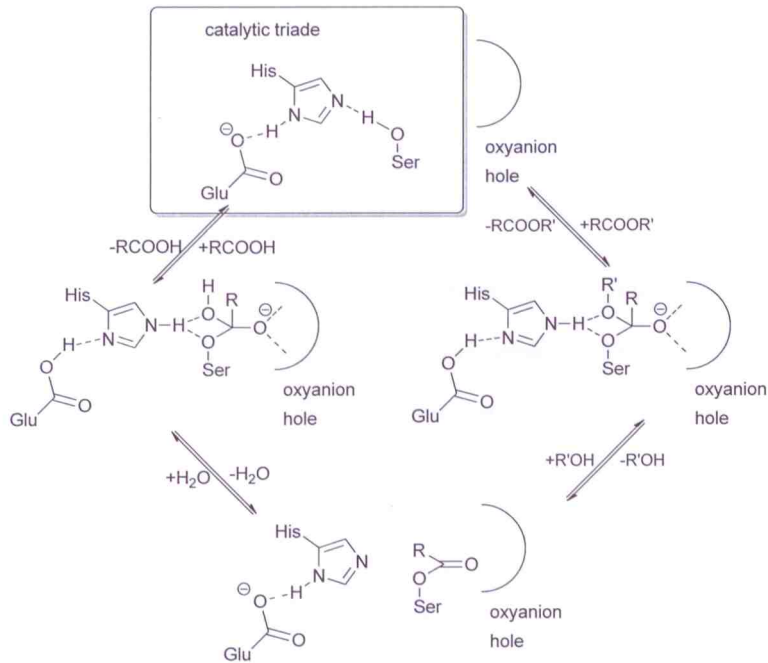


Scheme 1

- 2a) (2 punten) Welke oxidatie getal heeft Pd volgens het ionische model? Bepaal dit voor alle 5 Pd species in dit schema.
- 2b) (4 punten) Tel de elektronen voor Pd voor alle stappen van de cyclus exclusief de prekatalysator. Gebruik hierbij zowel het ionische als het kovalente model. Voldoet Pd aan de 18 elektronenregel?
- 2c) (4 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus en de activeringstap plaats (stappen A-D)?
- 2d) (6 punten) Licht toe hoe de katalysator het CO activeert. Denk aan het MO model van CO.
- 2e) (4 punten). Door de activering kan CO reageren met het nucleofiel. Wat voor een reactie vindt plaats? Denk hierbij eraan of CO van positie verandert of niet.

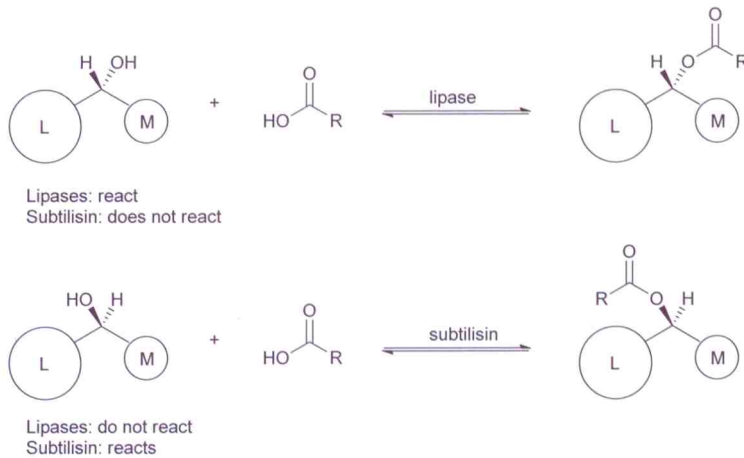
**Vraag 3 (20 punten)**

Serine hydrolases kunnen esters en amides hydrolyseren (Schema 2). Ze hebben een katalytische triade en een "oxyanion hole" om de reacties te kunnen katalyseren.

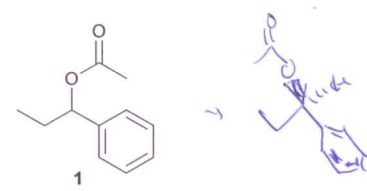


Schema 2

- 3a) (4 punten) Wat is de functie van de katalytische triade? En wat is de functie van het oxyanion hole? Licht uw antwoord toe.
- 3b) (6 punten) Noem drie redenen waarom enzymen zo groot zijn en licht deze toe.
- 3c) (4 punten) Serine hydrolases worden industrieel voor kinetische resoluties gebruikt om enantiomeren van elkaar te scheiden. Hoe werkt zo een kinetische resolutie? Teken een schema en licht toe.
- 3d) (6 punten) In Schema 3 is de regel van Kazlauskas voor secundaire alcoholen weergegeven. Pas deze op substraat **1** toe. De reactie wordt met een lipase in water gedaan. Teken de reactievergelijking en licht toe.



Schema 3



#### Vraag 4 (30 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 aan welke elektronische eigenschap de katalysator zo geschikt maakt voor de reductie van  $N_2$ .

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].

- (b) (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.

De eerste stap in de oxidatie van NO naar salpeterzuur is de oxidatie naar  $NO_2$ .

- (c) (4 punten) Geef een plausibel mechanisme voor de oxidatie van NO naar  $NO_2$ . Hoe zou je het soort mechanisme noemen?
- (d) (4 punten) Waarom is Pt wel een goede katalysator voor de NO oxidatie naar  $NO_2$ , en Rh niet? Wat is het voornaamste product van de NO oxidatie aan een Rh katalysator?

Voor de elektrochemische oxidatie van ammoniak  $NH_3$  naar stikstof in alkalisch milieu bij kamertemperatuur, hebben we gevonden dat atomair stikstof een inactief eindproduct is en de elektrode vergiftigt. Het is van belang een  $NH_2$  intermediair te maken, dat vervolgens dimeriseert naar  $N_2H_4$  (hydrazine), en het hydrazine oxideert vervolgens tot  $N_2$ . De totale redox reactie is  $2 NH_3 \rightarrow N_2 + 6 H^+ + 6 e^-$ .

- (e) (4 punten) Vertaal dit mechanisme in een set reactiestappen voor de totale redox reactie.
- (f) (4 punten) Zilver en goud zijn slechte katalysatoren voor dit proces. Rhodium en ruthenium vergiftigen met atomair stikstof. Platina is als een van de weinigen in staat selectief  $N_2$  te maken. Bespreek deze observaties in termen van het mechanisme en het Sabatier principe.
- (g) (4 punten) Ammoniak zou eventueel gebruikt kunnen worden als brandstof in een ammoniak brandstofcel. Experimenteel vinden we dat de oxidatie van ammoniak altijd een overpotentiaal van ongeveer 0.3-0.4 V heeft. Waarom is het zo moeilijk die overpotentiaal te verlagen?