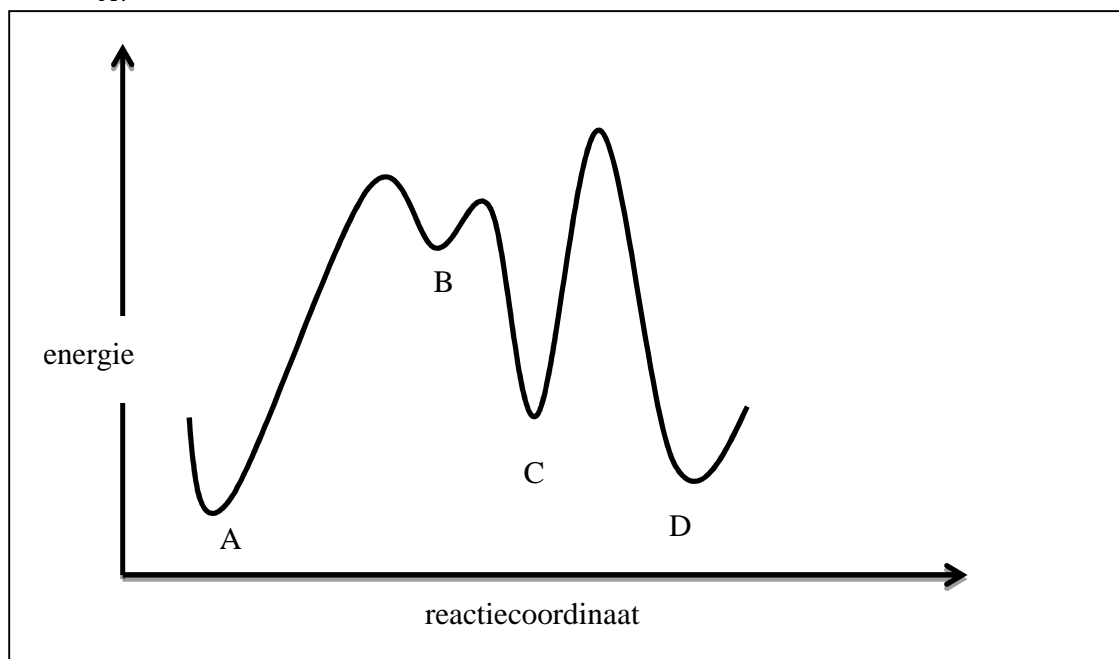


MST KAT Katalyse Tentamen

18 juli 2012 - 14:00-17:00

Vraag 1 (30 punten)

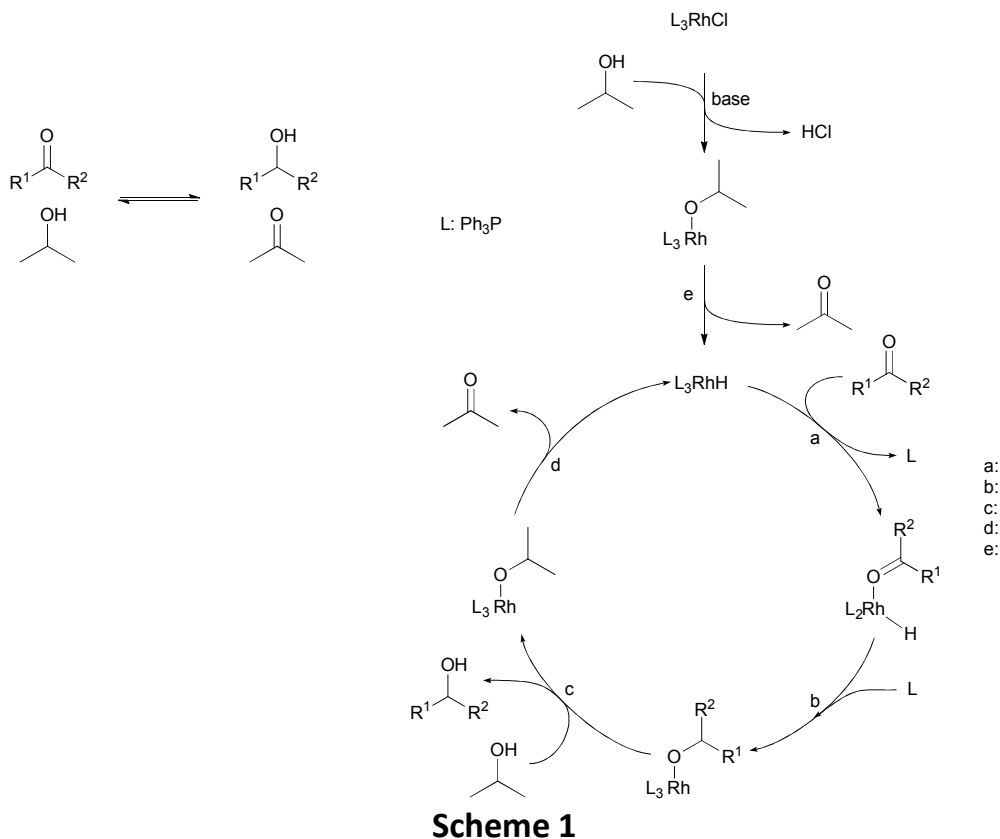
- 1a) (4 punten) Voor de evenwichtsreactie $A \rightleftharpoons D$ wordt een katalysator ontwikkeld. Wat wijzigt deze katalysator voor de reactie? Denk hierbij zowel aan kinetische als thermodynamische aspecten van de reactie.
- 1b) (6 punten) Beschouw de reactie van A naar D via de intermediairen B 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) Noem voor iedere type katalyse (homo-, hetero-, bio- en elektrokatalyse) tenminste een voordeel en een nadeel.
- 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 (25 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.



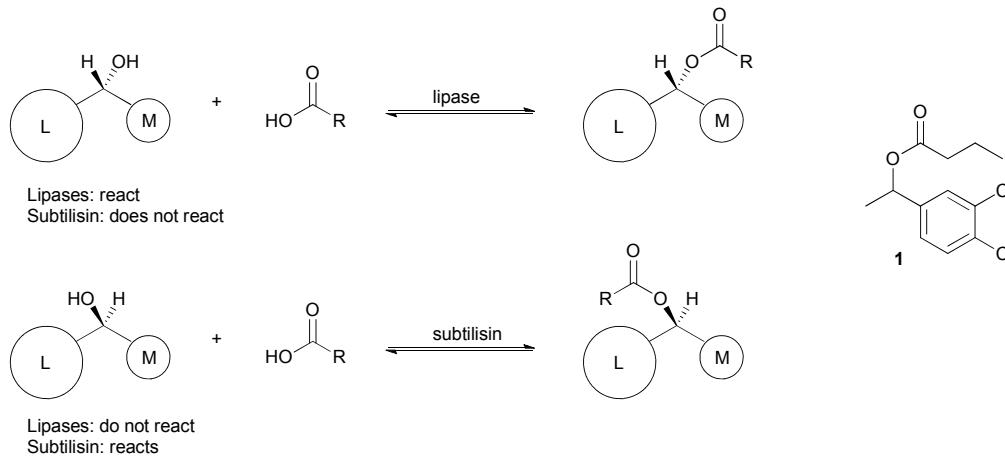
- 2a) (2 punten) Welke oxidatiegetal heeft Rh volgens het ionische model? Bepaal dit voor alle 6 Rh species in dit schema.
- 2b) (5 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus en de activeringstap plaats (stappen a-e)?
- 2c) (4 punten) Tel de elektronen voor Rh voor alle stappen van de cyclus inclusief de pre-catalysator. Gebruik hierbij zowel het ionische als 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) (6 punten) De reactie is een evenwichtsreactie. Wat doet de katalysator in deze reactie? Hoe kan het evenwicht naar de kant van de gewenste alcoholen worden geschoven?
- 2f) (4 punten) De Wilkinsonkatalysator kan in een oxidatieve additie waterstof (H_2) splitsen. Welke vorm van coördinatie van H_2 gaat hieraan vooraf? Is de oxidatieve additie *cis* of *trans*?

Vraag 3 (20 punten)

Enzymen zijn bijzonder groot en bijzonder efficiënt als katalysator.

- 3a) (6 punten) Noem drie redenen waarom enzymen zo groot zijn en licht deze toe.

- 3b) Welke van deze redenen vind u ook bij het ontwerp van heterogene (2 punten) en homogene (2 punten) katalysatoren terug?
- 3c) (4 punten) Enzymen voor essentiële reacties in de cel (bijvoorbeeld uit het citroenzuurcyclus) en enzymen voor ontgiften in de lever hebben verschillende selectiviteiten. Welke type enzym is selectiever? De type uit het citroenzuurcyclus of die voor ontgiften in de lever? Licht uw antwoord toe.
- 3d) (6 punten) In Schema 2 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 2

Vraag 4 (25 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 NH_3 naar NO vindt plaats aan een platina(90%)-rhodium(10%) katalysator bij ca. 750-900 °C. Selectiviteit is in dit proces van groot belang.

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

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

- (c) (5 punten) Geef een plausibel mechanisme voor de oxidatie van NO naar NO_2 . Hoe zou je het soort mechanisme noemen? Waarom is Pt wel een goede katalysator voor de NO oxidatie naar NO_2 , en Rh niet?
- (d) (4 punten) Als NO aan de katalysator bindt, zeg aan platina, leg dan uit wat er met de sterkte van de intramoleculaire N-O binding gebeurt. Met welke experimentele techniek zou je de verandering van de N-O intramoleculaire binding kunnen volgen?
- (e) (4 punten) Een redox eiwit katalyseert een electronoverdrachtsreactie, bv. de elektrokatalytische reductie van NO naar N_2O . Waarmee is een redox eiwit te vergelijken: een elektrolyse cel or een galvanische cel? Licht je antwoord toe.