

Tentamen: Katalyse (4052KATALY)

Datum: 8.4.2014

Tijd/tijdsduur: 14:00-17:00

Docent(en) en/of tweede lezer:

Prof. dr. U. Hanefeld

Prof. dr. M.T.M. Koper

Dit tentamen bestaat uit:

(aantal opgaven en gewicht per opgave)

1. (34)

2. (24)

3. (20)

4. (22)

Voldoendegrens is 55 punten (cijfer 6)

Toegestane informatiebronnen en hulpmiddelen:

Pen

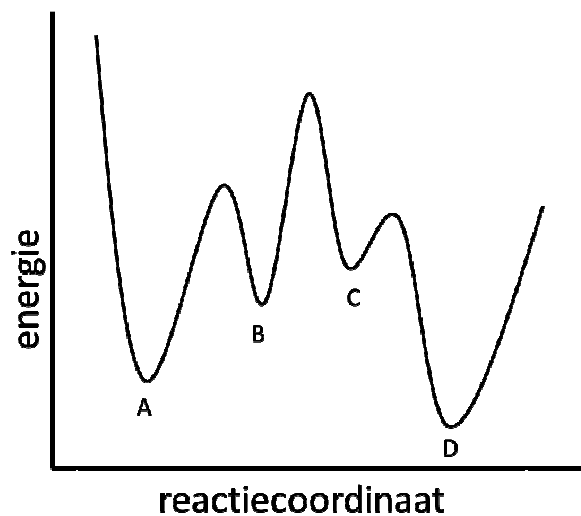
Vermeld duidelijk op ieder vel: naam en studienummer

Maak dit tentamen in blauwe of zwarte inkt. Geen potlood!

Veel succes!

Vraag 1 (30 punten)

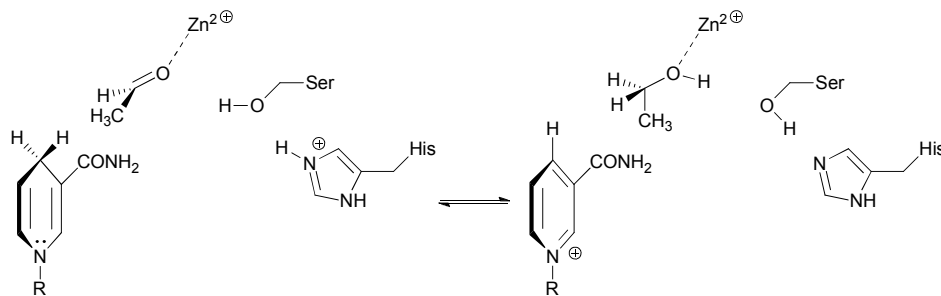
- 1a) (6 punten) Geef de belangrijkste toepassingen en toepassingsgebieden van de biokatalyse, de homogene katalyse, de heterogene katalyse en de elektrokatalyse.
- 1b) (2 punten) Beschouw de reactie van A naar D via de intermediairen B en C, zoals weergegeven in het onderstaande plaatje van de energie van de reactie als functie van de reactiecoördinaat. Wat is de snelheidsbepalende stap in dit mechanisme?



- 1c) (2 punten) Gegeven bovenstaand energiediagram, wat zou je strategie zijn om een betere katalysator te vinden voor de omzetting van A naar D?
- 1d) (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.
- 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) 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?
- 1g) (6 punten) Wat zegt de slot-sleutel hypothese over de verhouding van substraat en enzym tot elkaar? Beschrijf de hypothese en licht toe of deze hypothese de werkelijkheid goed beschrijft.

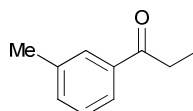
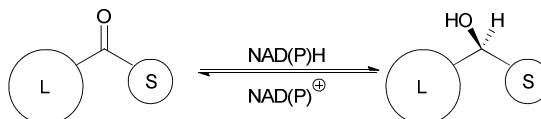
Vraag 2 (24 punten)

- 2a) (12 punten) In schema 1 is het mechanisme van een alcohol dehydrogenase (ADH) te zien. De cofactor NAD(P)H, Zn(2+), serine en histidine spelen allen een belangrijke rol bij de reductie van aldehydes en ketonen. Welke drie principes maken de overdracht van een hydride ion mogelijk? Licht uw antwoord toe. Ga in op de rol van Zn, verklaar waarom een gealkyleerde pyridine toegepast wordt en waarom serine door histidine ondersteund wordt.



Schema 1

- 2b) (4 punten) Zowel de homogene chemische katalysator als ook de biokatalystor katalyseren een evenwichtsreactie. Hoe kan men het evenwicht van de keton reductie zo beïnvloeden dat de opbrengst aan alcohol bijzonder hoog is?
- 2c) (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 equi-molaire hoeveelheden nodig heeft?

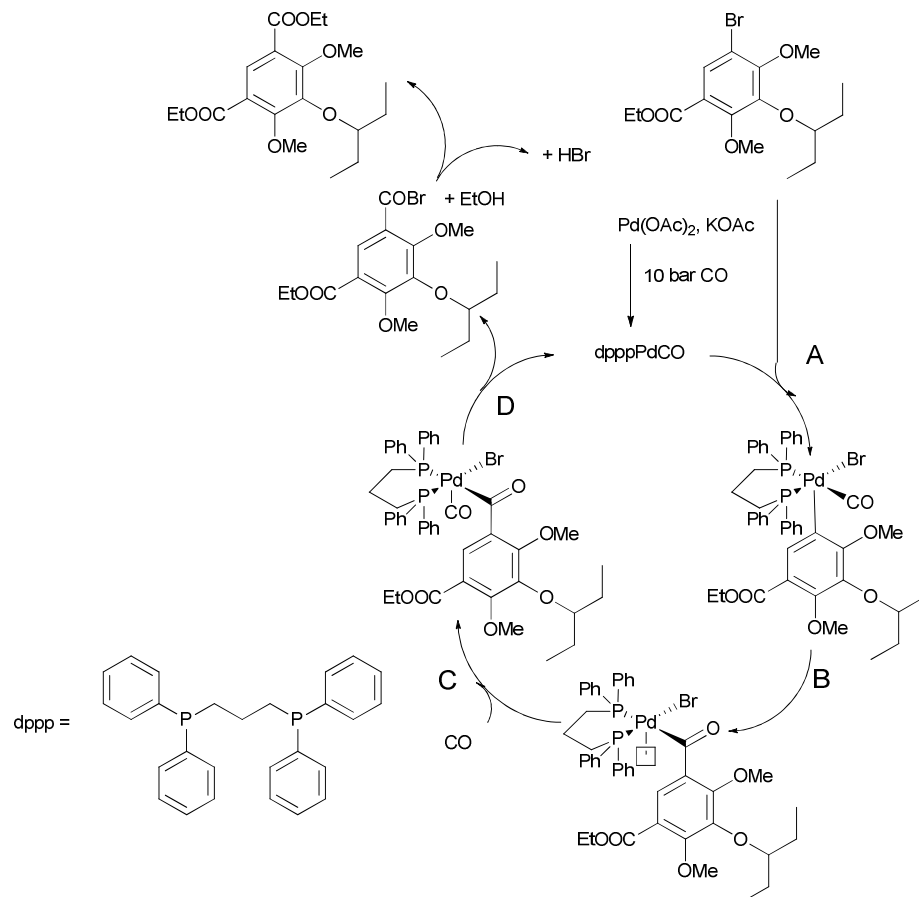


Schema 2: Enantioselectiviteit van een Prelog ADH

- 2d) (4 punten) Teken de reactievergelijking voor de reductie van de keton in schema 2 met behulp van een Prelog alcohol dehydrogenase.

Vraag 3 (20 punten)

Schema 3 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.).



Schema 3

- 3a) (2 punten) Welke oxidatiegetal heeft Pd volgens het ionische model? Bepaal dit voor alle 5 Pd species in dit schema.
- 3b) (4 punten) Tel de elektronen voor Pd voor alle stappen van de cyclus exclusief de prekatalysator. Gebruik hierbij het ionische model. Voldoet Pd aan de 18 elektronenregel?
- 3c) (4 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus en de activeringstap plaats (stappen A-D)?
- 3d) (6 punten) Licht toe hoe de katalysator het CO activeert. Denk aan het MO model van CO.
- 3e) (4 punten). Door de activering kan CO reageren met het nucleofiel. Wat voor een reactie vindt er plaats? Denk hierbij aan of CO van positie verandert of niet.

Vraag 4 (22 punten)

- 4a) (6 punten) Leg uit waarom men voor de heterogeen katalytische omzetting van koolmonoxide (CO) naar koolwaterstoffen, zoals in de Fischer-Tropsch synthese, *ijzer of cobalt* als katalysator gebruikt, terwijl men in de omzetting van CO naar methanol, *koper* als katalysator gebruikt.
- 4b) (6 punten) Tijdens de Fischer-Tropsch synthese voegt men vaak kalium toe aan het oppervlak van de ijzer katalysator. Wat doet het kalium met de interne bindingsterkte van het CO? Met welke techniek zou je dit kunnen zien? Hoe helpt dit de reactiviteit?

- 4c) (4 punten) Het redoxeiwit “carbon monoxide dehydrogenase” katalyseert de omzetting van CO_2 naar CO , d.w.z. $\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Waarmee is een redox eiwit te vergelijken: een elektrolyse cel of een galvanische cel? Licht je antwoord toe.
- 4d) (6 punten) De elektrochemische omzetting van CO_2 naar CO door carbon monoxide dehydrogenase is zeer snel en verloopt zonder noemenswaardige overpotentiala. Om CO vervolgens elektrochemisch om te zetten naar methaan, $\text{CO} + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ is veel moeilijker, en voor dit proces is geen “perfekte” katalysator bekend. Leg uit waarom de omzetting van CO_2 naar CO gemakkelijker te katalyseren is dan de omzetting van CO naar CH_4 .