

Tentamen: Katalyse (4052KATALY)

Datum: 9-7-2014

Tijd/tijdsduur: 14:00-17:00

Plaats: Zaal 2, Gorlaeus Laboratorium, Leiden

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. (32)

2. (24)

3. (20)

4. (24)

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!

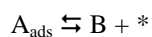
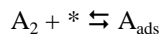
Veel succes!**Vraag 1 (32 punten)**

- 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 toe wil passen, welke type katalyse is dan het meest geschikt: de biokatalyse, de homogene katalyse, de heterogene katalyse of de elektrokatalyse? Licht het antwoord toe.

Beschouw de volgende algemene reactie:



Neem aan dat deze reactie volgens het volgende mechanisme verloopt

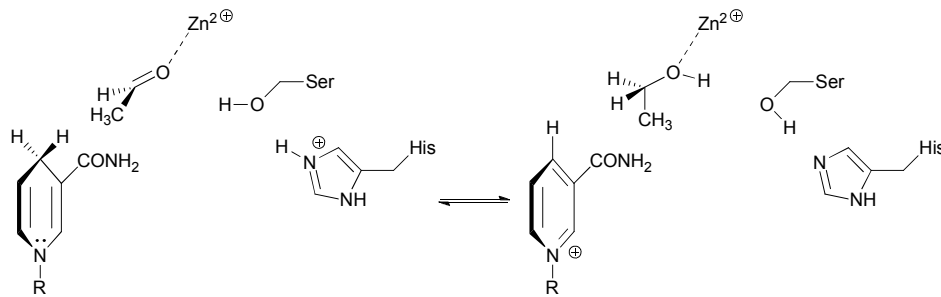
waarbij A_2 en B allebei in de gas- of vloeistoffase zitten, en A_{ads} aan de katalysator gebonden zit.

- 1c) (6 punten) Schets het potentiële energie oppervlak voor dit mechanisme in het geval de eerste stap, het breken van de A-A binding, snelheidsbepalend is.
- 1d) (6 punten) Maak een schets van de katalytische activiteit voor deze reactie als functie de sterkte van de binding van A_{ads} aan de katalysator. Leg uit waarom deze curve een bepaalde vorm heeft, en hoe zo'n curve heet.

- 1e) (4 punten) Als de intramoleculaire binding A_2 heel sterk is, welke metalen zou je dan als eerste testen als mogelijke katalysator, en waarom?
- 1f) (6 punten) Als het substraat als een sleutel in het slot zou passen zou het substraat geen substraat maar een inhibitor zijn. Herschrijf de slot-sleutel hypothese van Fischer zodat ze wel klopt?

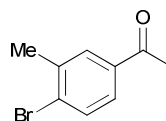
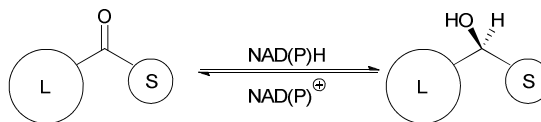
Vraag 2 (24 punten)

- 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. Beïnvloedt de katalysator dit evenwicht? 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? Geeft dit een opening om het evenwicht van de reactie te beïnvloeden?

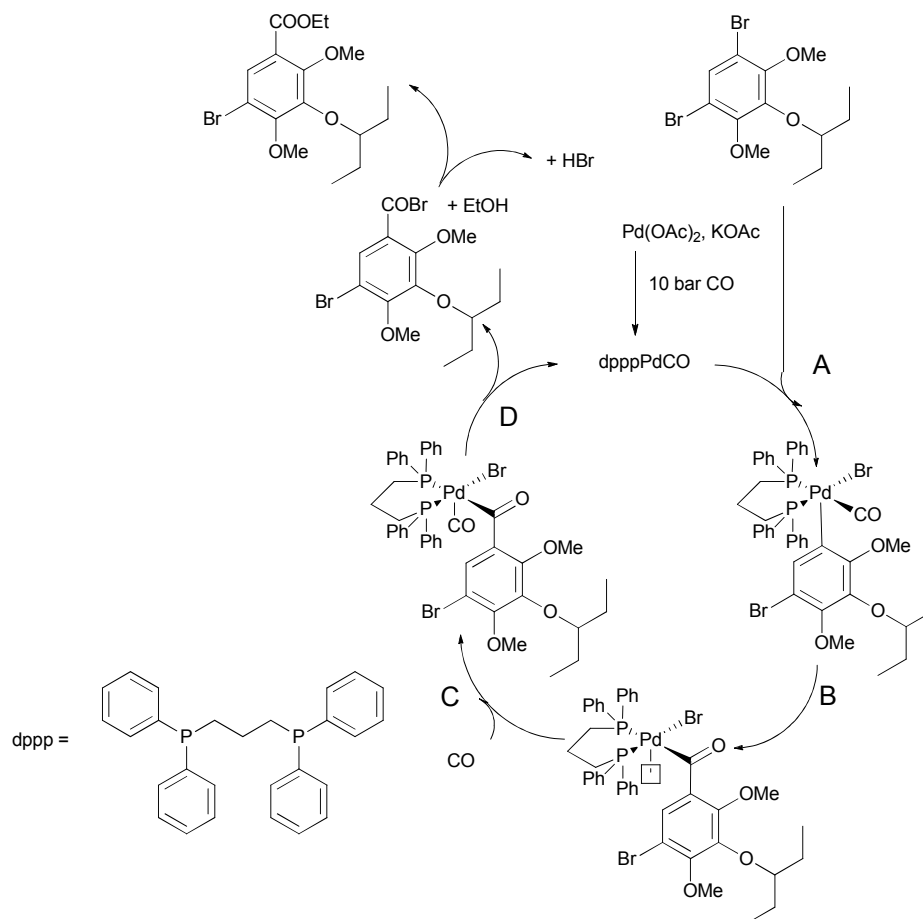


Schema 2: Enantioselectiviteit van een Prelog ADH

- 2d) (4 punten) Teken de reactievergelijking voor de reductie van de keton in schema 2 met behulp van een Prelog alcohol dehydrogenase. Geef aan of het product S of R configuratie heeft.

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) In het staartmateriaal zijn twee Br atomen aanwezig. Kan de in Schema 3 getekende carbonylering twee keer plaats vinden? Licht toe.
- 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 (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 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 NO₂.

- (c) (4 punten) Geef een plausibel mechanisme voor de oxidatie van NO naar NO₂. Hoe zou je het soort mechanisme noemen?
- (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. 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 NO oxidatie naar NO₂, en Rh niet?