

Tentamen: Katalyse (4052KATALY)

Datum: 2-4-2015

Tijd/tijdsduur: 14:00-17:00; 3 uur

Plaats: 2C-Zaal 1, Legermuseum, Delft

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. (28)

2. (24)

3. (24)

4. (24)

Voldoendegrens is 55 punten (cijfer 6)

Toegestane informatiebronnen en hulpmiddelen:

Pen

Vermeld duidelijk op ieder vel: naam en studienummer

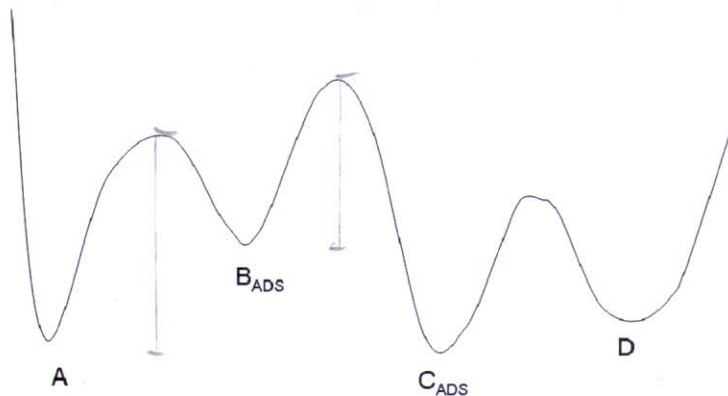
Maak dit tentamen in blauwe of zwarte inkt. Geen potlood!

Veel succes!

Vraag 1 (28 punten)

- (a) (6 punten) Geef de belangrijkste toepassingen en toepassingsgebieden van de biokatalyse, de homogene katalyse, de heterogene katalyse en de elektrokatalyse.
- (b) (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.

Het beneden staande figuur geeft het potentieel energie oppervlak voor de reactie van A naar D via de intermediairen B_{ADS} en C_{ADS} die gebonden zitten aan de katalysator.



- (c) (2 punten) Welke stap in het mechanisme is de snelheidsbepalende stap?
- (d) (6 punten) Stel dat je met de aard van de katalysator in staat zou zijn de bindingsenergie van B en C aan de katalysator onafhankelijk te beïnvloeden, wat zou dan je strategie zijn in het gericht zoeken naar een betere katalysator?
- (e) (4 punten) Geef een voorbeeld van een door een redox eiwit gekatalyseerd proces dat je kunt beschouwen als een galvanische cel. Geef ook een voorbeeld van een zo'n proces dat je kunt beschouwen als een elektrolyse cel.
- (f) (6 punten) Een enzym is in staat de energie van de overgangstoestand te verlagen. Hiervoor is het enzym erg groot. Hoe werd aangetoond dat het enzym de overgangstoestand stabiliseert? Denk hierbij aan waterstof deuterium uitwisselingen en licht toe.

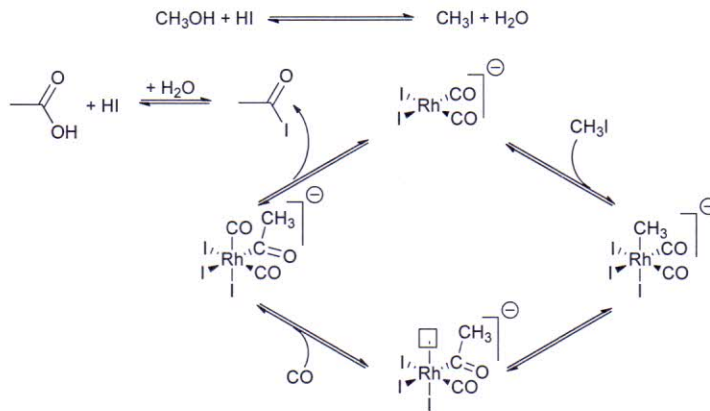
Vraag 2 (24 punten)

- (a) (6 punten) Leg uit welke metalen je zou gebruiken voor de katalytische omzetting van CO₂ naar methanol en van CO₂ naar alkanen en alkenen, en waarom.
- (b) (8 punten) Er zijn eiwitten en metaalkatalysatoren die elektrochemische omzetting van CO₂ naar mierzuur, $\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}$ zeer snel en reversibel (dwz in beide richtingen) katalyseren. Echter, de elektrochemische omzetting van CO₂ naar methanol (alsmede de omgekeerde reactie), $\text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, is altijd langzaam en heeft een hoge overpotentiala. In de natuur zijn voor de omzetting meerdere eiwitten nodig. Leg uit met behulp van het Sabatier principe en schalingsrelaties waarom dit zo is.
- (c) (4 punten) Wat is de rol van de kalium toevoeging aan de ijzer katalysator in de ammoniak synthese?
- (d) (6 punten) Waarom gebruik je platina voor de katalytische oxidatie van NO (stikstofoxide), en rhodium voor de katalytische reductie van NO, en niet andersom?

Vraag 3 (24 punten)

Azijnzuur word industrieel op grote schaal uitgaande van CO en MeOH gesynthetiseerd. Hiervoor wordt een Rhodium katalysator gebruikt. Rhodium heeft 9 valentie-elektronen.

- (a) (2 punten) Welke oxidatie getal heeft Rh volgens het ionische model? Bepaal dit voor alle 4 Rh species in onderstaan schema.
- (b) (4 punten) Tel de elektronen voor Rh voor alle stappen van de cyclus. Gebruik hierbij het ionische model. Voldoet Rh aan de 18 elektronenregel?
- (c) (4 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus plaats?
- (d) (8 punten) Teken het MO diagram van CO, en geef aan wat de LUMO en de HOMO zijn. Op welke manier bindt CO aan een metaal? Teken een MO diagram zowel voor een homogene katalysator als ook voor een heterogene katalysator. Welke reacties katalyseert de homogene katalysator aan CO en welke reacties katalyseert de heterogene katalysator?
- (e) (2 punten) Is de CO binding stabiel of minder stabiel als het een ligand is, d.w.z. als het gebonden is? Licht de antwoord toe.
- (f) (4 punten) HI word in de azijnzuur synthese ook katalytisch toegepast. Wat is de functie van het HI?

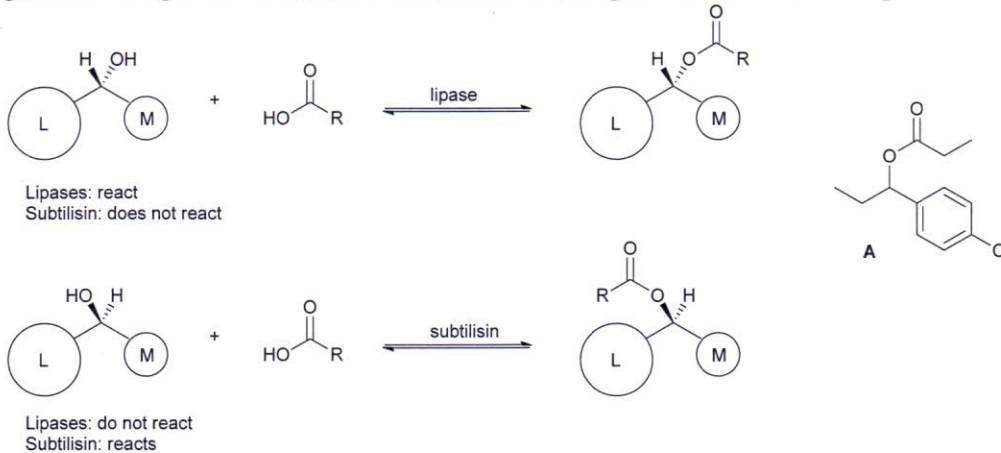


Vraag 4 (24 punten)

Enzymen zijn bijzonder groot en bijzonder efficiënt als katalysator.

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

Hydrolases, zoals lipases, worden voor de kinetische resolutie van racemische alcoholen en racemische ester gebruikt. De regel van Kazlauskas in onderstaand schema geeft de selectiviteit van lipases.



- (b) (6 punten) Pas de regel van Kazlauskas op substraat A toe. De reactie wordt met een lipase in water gedaan. Teken de reactievergelijking en licht toe.
- (c) (2 punten) Noem tenminste een andere mogelijkheid voor de resolutie van chirale moleculen.
- (d) (2 punten) Is het mogelijk met een lipase een alcohol in een ester om te zetten?
- (e) (4 punten) Voor de industriële synthese van captopril wordt een chirale ester gehydrolyseert. Hierdoor ontstaat er een enantiomer zuiver zuur en een enantiomer zuiver ester. Heeft het ontstaan van een zuur een invloed op de pH waarde van het reactie mengsel, en zo ja hoe kunt u dit voorkomen?
- (f) (4 punten) Hoe kunt u de twee stoffen aan het eind van de reactie makkelijk scheiden? En hoe zou u de ongewenste zuur kunnen hergebruiken?

