

Tentamen: Katalyse (4052KATALY)

Datum: 31-3-2016

Tijd/tijdsduur: 09:00-12:00; 3 uur

Plaats: 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. (40)

2. (34)

3. (26)

Voldoendegrens is 55 punten (cijfer 6)

Toegestane informatiebronnen en hulpmiddelen:

Pen

Vermeld duidelijk op ieder vel: naam en studienummer

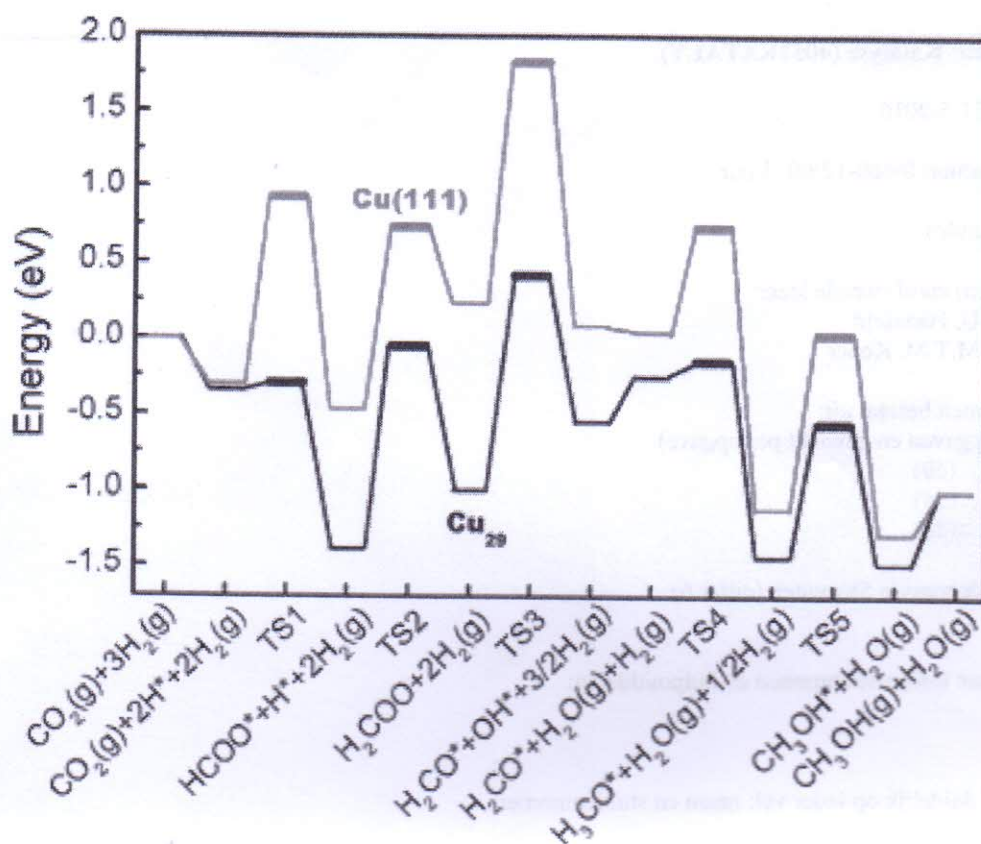
Maak dit tentamen in blauwe of zwarte inkt. Geen potlood!

Veel succes!

Vraag 1 (40 punten)

- (a) (6 punten) De katalytische omzetting van CO_2 en/of CO naar een gereduceerd product ("brandstof") kan met verschillende typen katalyse plaatsvinden. Geef voorbeelden van katalytische reductie van CO_2 en/of CO in de heterogene katalyse, biokatalyse en elektrokatalyse, en hun toepassingsgebieden.

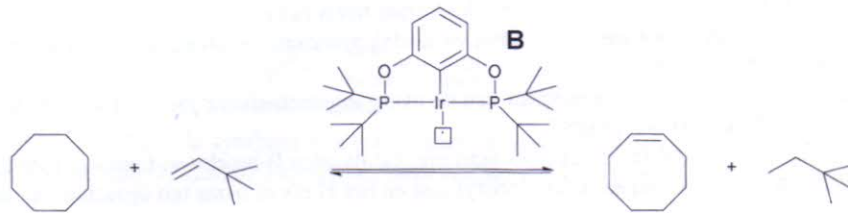
Voor de synthese van methanol uit CO_2 wordt een koper katalysator gebruikt. Met behulp van Density Functional Theory berekeningen hebben Yang et al. (Phys.Chem.Chem.Phys. 2010, **12**, 9909-9917) potentiële energie oppervlakken berekend aan een $\text{Cu}(111)$ katalysator, en aan een koper cluster met 29 atomen (" Cu_{29} "). In de figuur geeft "*" aan dat het intermediair gebonden is aan het oppervlak, dus H^* is H_{ads} , H_2COO^* in onderstaande figuur moet H_2COO^* zijn.



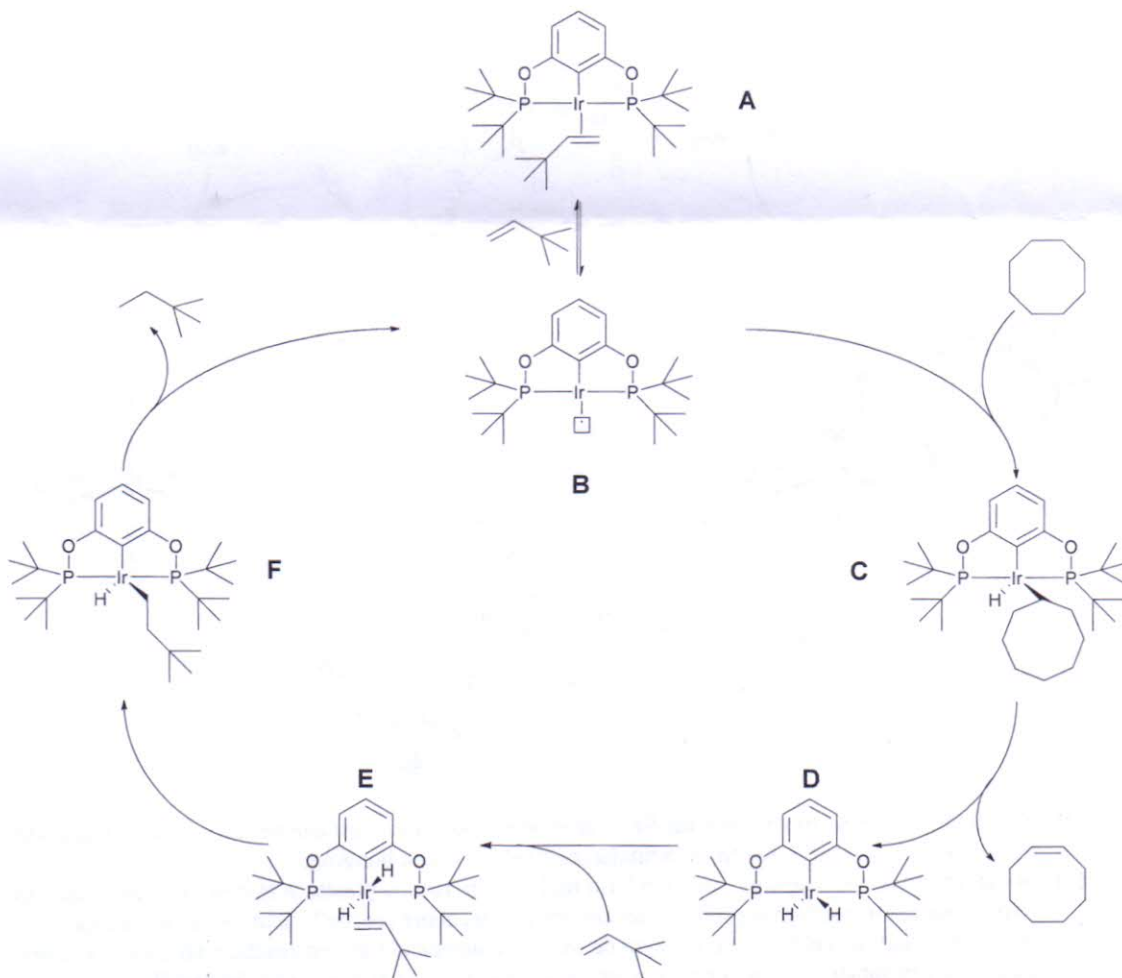
- (b) (4 punten) Wat is volgens bovenstaande figuur de snelheidsbepalende stap in de methanol synthese aan Cu(111) en Cu₂₉?
- (c) (6 punten) Waarom wordt koper gebruikt als katalysator voor de methanol synthese? Welke producten verwacht je als je ijzer als katalysator zou gebruiken, en waarom?
- (d) (4 punten) Schets een energie oppervlak zoals je dat zou verwachten voor een optimale katalysator voor de methanol synthese. Licht je schets toe.
- (e) (8 punten) Koper is ook actief als elektrokatalysator voor de CO₂ reductie, al is het product dan vaker methaan dan methanol. Echter, de overpotentiaal voor de methaan vorming is hoog, dwz de katalytische activiteit dicht bij evenwicht is laag. Waarom is het zo moeilijk om een katalysator te ontwerpen die dicht bij evenwicht CO₂ met hoge activiteit omzet in methanol of methaan? Maak in je antwoord gebruik van het Sabatier principe, schalingsrelaties en bovenstaande figuur.
- (f) (8 punten) Uit infrarood metingen vinden we dat van geadsorbeerd CO aan een koper elektrode de C-O strek vibratiefrequentie afneemt af als we de elektrodepotentiaal negatiever maken. Wat suggereert dat over de interne bindingssterkte van het CO? Kun je dan verklaren waarom onder elektrochemische omstandigheden vaker methaan gevormd wordt dat methanol? Noem een vergelijkbaar promoterend effect in de heterogene katalyse dat gebruikt wordt in de Fischer-Tropsch omzetting van syngas naar alkanen en alkenen.
- (f) (4 punten) De groep van Prof. Markus Ribbe van de University of California in Irvine publiceerde zes jaar geleden in het tijdschrift Science dat een nitrogenase met een actief vanadium centrum niet alleen N₂ reduceert, maar onder bepaalde omstandigheden ook CO kan reduceren. [Science 329 (2010) p.642]. Geef één reden waarom het niet verrassend en één reden waarom het wel verrassend is dat een enzym dat stikstof reduceert ook koolmoxide kan reduceren.

Vraag 2 (34 punten)

Pincer liganden (pincer betekend tang) zijn liganden die het metaal op drie plaatsen beetpakken, zoals in de Ir katalysator **B** hieronder. Ir heeft 9 valentie-elektronen.



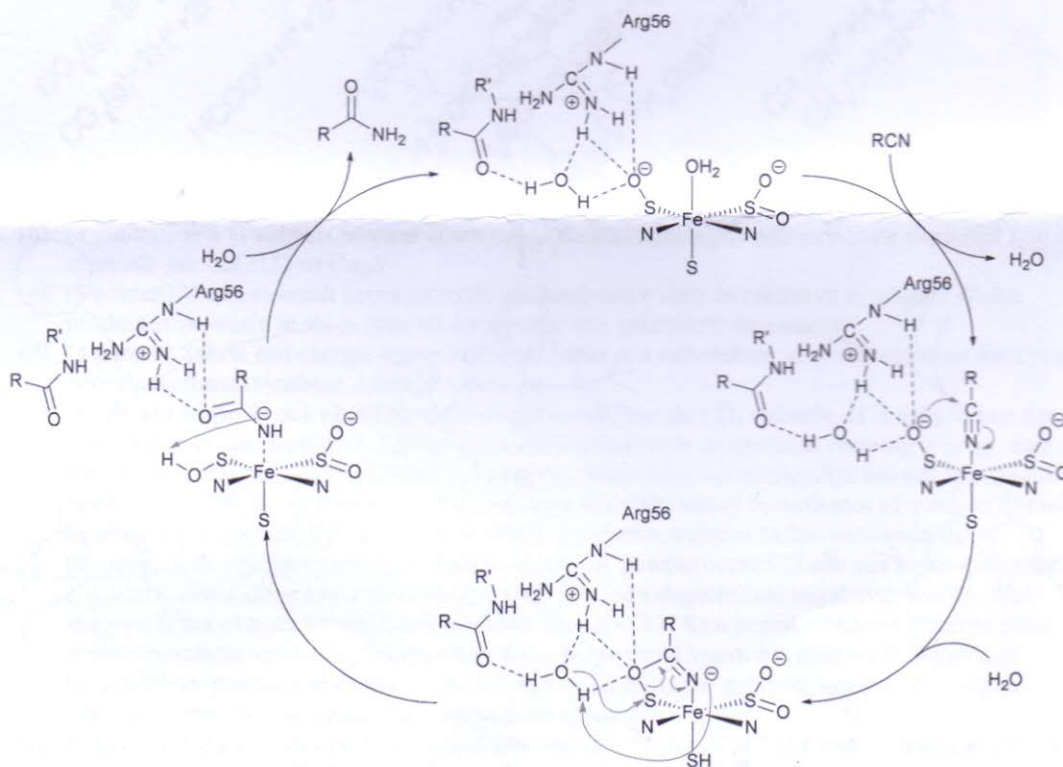
- (a) (2 punten) Welke oxidatie getal heeft Ir in **B** volgens het ionische model? Hoeveel elektronen heeft het Ir?
- (b) (4 punten) De Tolman angle geeft informatie over de toegankelijkheid van het metaal. Is Ir met deze pincer ligand goed toegankelijk? Hoe zou u de toegankelijkheid van het metaal met een pincer ligand kunnen verbeteren of beperken? Licht uw antwoord voor beide opties toe, mogelijk door de alternatieve liganden te tekenen.
- (c) (4 punten) De Tolman electronic parameter geeft aan hoe men via de P van de ligand het aan het metaal gebondene substraat activeren kan. Hoe werkt deze terug koppeling via de P? Teken de orbitalen, denk aan back bonding.
- (d) (4 punten) De katalysator **B** katalyseert een waterstof transfer reactie. Hoe kan men het evenwicht van deze reactie beïnvloeden? Geef twee mogelijkheden en licht toe.



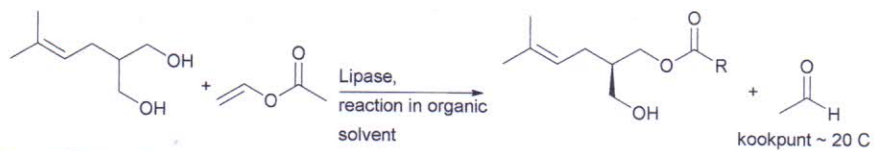
- (e) (2 punten) In **A** is Ir een d^8 metaal in een vlak vierkante omringing. Welke oxidatie getal heeft Ir volgens het ionische model? Hoeveel elektronen heeft het Ir?
- (f) (3 punten) Waarom vormen d^8 metalen vaak vlak vierkante 16 elektronencomplexen? Denk aan het MO model van deze metalen.
- (g) (5 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus **B**→**C**, **C**→**D** etc. plaats?
- (h) (4 punten) Bij de reactie van cyclooctaan met katalysator **B** breek een binding. Hoe kan het tot deze breuk komen en staan de cyclooctyl rest en het H *cis* of *trans* ten opzichte van elkaar in complex **C**?
- (i) (6 punten) Waterstof transfer reacties kunnen ook door heterogene katalysatoren gekatalyseerd worden. De H-H binding en de C-H binding zijn ongeveer even sterk. Welk metaal zou uw als heterogene katalysator voor deze reactie gebruiken? Welke type katalysator zou u voor de bovenstaande reactie gebruiken, een homogene of een heterogene? Licht toe.

Vraag 3 (26 punten)

Voor de industriële synthese van acrylamide worden Nitril hydratase gebruikt. Deze enzymen bevatten Fe^{3+} of Co^{3+} .



- (a) (6 punten) Wat is de functie van het Fe^{3+} ? Hoe coördineert het nitril aan het Fe^{3+} en hoe beïnvloed het Fe de $C\equiv N$ binding? Teken de orbitalen en denk aan back bonding.
- (b) (4 punten) In de vervolgstap vindt een intra moleculaire reactie plaats. Wat is het voordeel van een intra moleculaire reactie vergeleken met een intermoleculaire reactie? Licht uw antwoord toe.
- (c) (6 punten) Pauling stelde dat een enzym de overgangstoestand van een reactie stabiliseert. Fischer stelde dat een substraat in het enzym moet passen als een sleutel in een slot. Vergelijk de twee hypothesen en evalueer ze; is er bewijs voor een van deze hypothesen, zo ja welke?



Recent hebben onderzoekers de synthese van een chiraal mono-ester uit een symmetrisch diol beschreven (Tetrahedron: Asymmetry 27 (2016) 285–293). Deze reactie werd door een lipase gekatalyseerd.

- (d) (4 punten) Lipases hydrolyseren esters, maar kunnen ook gebruikt worden om esters te synthetiseren. Hoezo lukt het hier om een ester te synthetiseren?
- (e) (2 punten) Wat is de maximale opbrengst van deze reactie?
- (f) (4 punten) Zowel bij de lipases als ook bij de nitril hydratase is delokalisatie van ladingen zeer belangrijk. Waarom is dat het geval en hoe bereiken deze enzymen deze delokalisatie?