

**Tentamen: Katalyse (4052KATALY)**

Datum: 07-04-2017

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

Plaats: USC 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. .... (24)

2. .... (27)

3. .... (26)

4. .... (23)

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!**

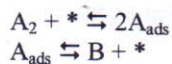
**Vraag 1 (24 punten)**

- (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 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.

Beschouw de volgende algemene thermodynamisch aflopende reactie:



Neem aan dat deze reactie volgens het volgende mechanisme verloopt

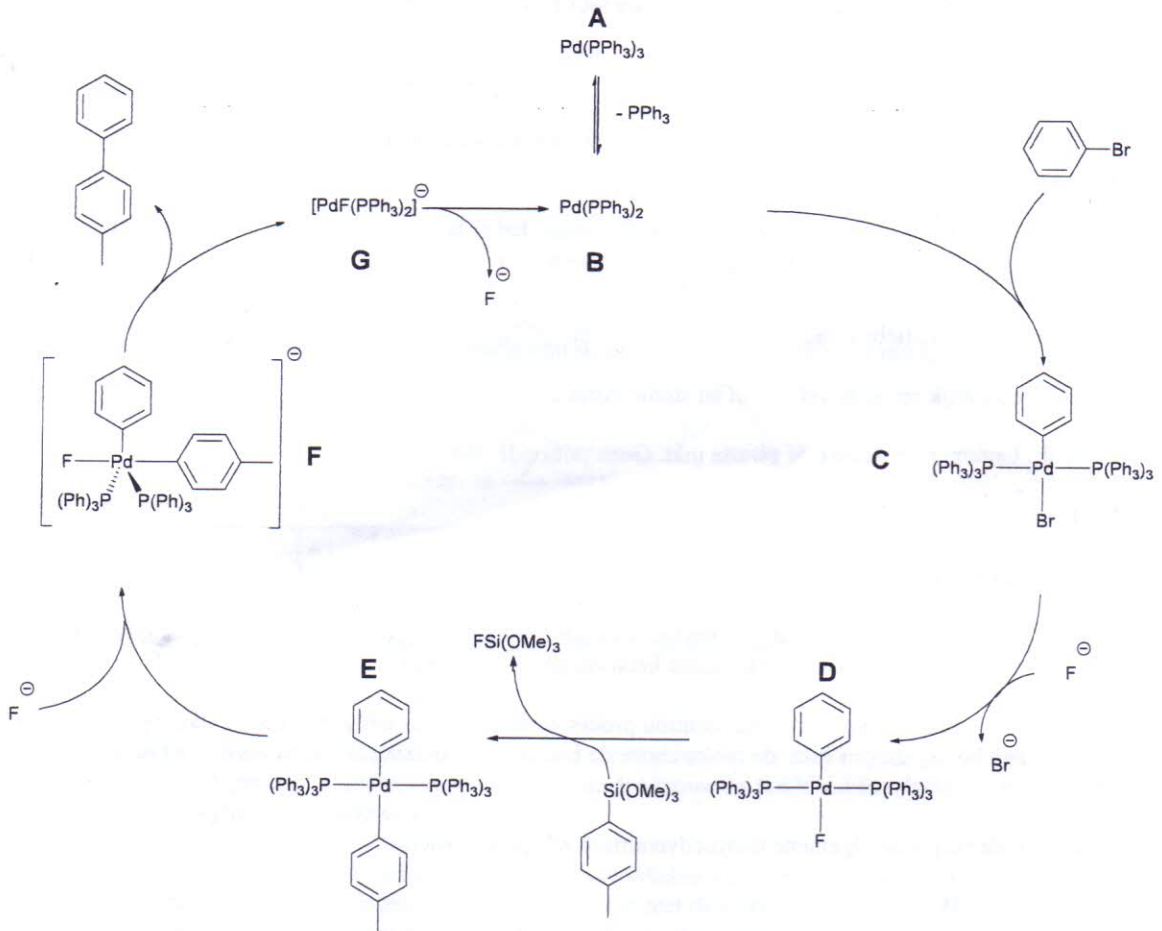


waarbij  $A_2$  en  $B$  allebei in de gas- of vloeistoffase zitten, en  $A_{\text{ads}}$  aan de katalysator gebonden zit.

- (c) (4 punten) Schets het potentiële energie oppervlak voor dit mechanisme in het geval de eerste stap, het breken van de A-A binding, snelheidsbepalend is.
- (d) (6 punten) Maak een schets van de katalytische activiteit voor deze reactie als functie de sterkte van de binding van  $A_{\text{ads}}$  aan de katalysator. Leg uit waarom deze curve een bepaalde vorm heeft, en hoe zo'n curve heet.
- (e) (4 punten) In de heterogene katalyse legt men vaak de nadruk op het juist stabiliseren van het katalytisch intermediair. In de biokatalyse daarentegen legt men juist de nadruk op het stabiliseren van de overgangstoestand. Zijn deze twee gezichtspunten met elkaar in tegenspraak of niet? Licht je antwoord toe.

**Vraag 2 (27 punten)**

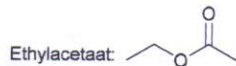
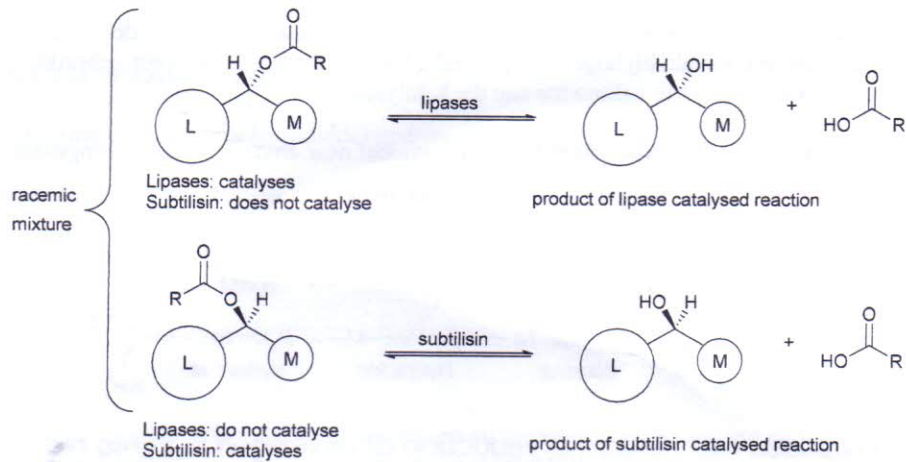
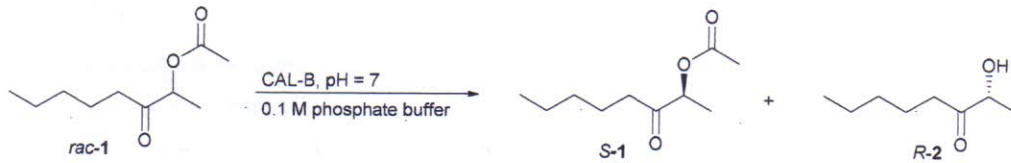
Palladium is een heel veelzijdig element dat talloze reacties katalyseert. Een ervan is de Hiyama reactie waarbij een nieuwe C-C binding tussen twee aromatische ringen gevormd wordt. Pd heeft 10 valentie-elektronen.



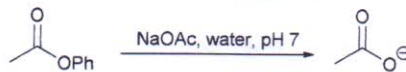
- (5 punten) Welke essentiële reacties van de overgangsmetaalkatalyse vinden in de katalytische cyclus **B**→**C**, **C**→**D**, **E**→**F**, **F**→**G** en **G**→**B** plaats?
- (6 punten) Welke oxidatie getal heeft Pd in **B**, **C**, **D**, **E**, **F** en **G** volgens het ionische model?
- (4 punten) De Tolman angle geeft informatie over de toegankelijkheid van het metaal. Is Pd met deze twee  $\text{P}(\text{Ph}_3)$  liganden goed toegankelijk? Hoe zou u de toegankelijkheid van het metaal kunnen verbeteren of beperken? Licht uw antwoord voor beide opties toe, bijvoorbeeld door de alternatieve fosfine liganden te tekenen.
- (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.
- (4 punten) Geef een fosfine liganden die het gebonden substraat sterk activeert en een fosfine ligand die het gebonden substraat haast niet activeert. Licht uw antwoord toe.
- (4 punten) In **C** is Pd een  $d^8$  metaal in een vlak vierkante omringing. Waarom vormen  $d^8$  metalen vaak vlak vierkante 16 elektronencomplexen? Denk aan het MO model van deze metalen.

**Vraag 3 (26 punten)**

Recent hebben onderzoekers de synthese van een chiraal alpha hydroxyketone *R-2* uit een racemisch mengsel van de ester *1* beschreven. De hydrolyse reactie vond plaats in waterige buffer bij neutraal pH (*Synthesis* 2017, 49, 1561–1568). Deze reactie werd door een lipase, CAL-B, gekatalyseerd.



- (2 punten) Voldoet deze lipase aan de regel van Kazlauskas?
- (2 punten) Wat is de maximale opbrengst van de reactie?
- (4 punten) Er komt nog een stof vrij bij deze reactie. Teken de structuur en geef de invloed van deze stof op de pH waarde van de reactie.
- (10 punten) Lipases hydrolyseren esters, maar kunnen ook gebruikt worden om esters te synthetiseren. Teken de reactie met *rac-2* en ethylacetaat als uitgangsmaterialen, geef de reactie condities en denk aan het oplosmiddel. Is dat water of juist niet?
- (8 punten) Intra moleculaire reacties zijn vaak veel sneller dan intermoleculaire reacties. Licht de verschillen in reactiesnelheden in de tabel hieronder toe. Denk aan entropie en enthalpie van de reactie.



Structure	$k_{rel}$
	1
	23,000
	150

**Vraag 4 (23 punten)**

Het elektrochemisch reduceren van stikstof naar ammoniak bij kamertemperatuur is een "heilige graal" van de elektrokatalyse. De bijbehorende redoxreactie is:



Deze reactie heeft een evenwichtspotentiaal (-0.057 V vs. NHE) In de natuur wordt deze reactie gekatalyseerd door het redoxeiwit nitrogenase.

- (a) (3 punten) Kun je het redoxeiwit beschouwen als een elektrolysecel of een galvanische cel? Licht toe.
- (b) (6 punten) Het Haber-Bosch proces is het industriële gas-fase proces voor de omzetting van stikstof naar ammoniak, bij hoge T en p. Welke katalysator wordt daarvoor gebruikt, en waarom? Waarom voegt men vaak kalium toe aan die katalysator?

Hieronder zie je een mechanisme voor de reductie van stikstof naar ammoniak door nitrogenase.

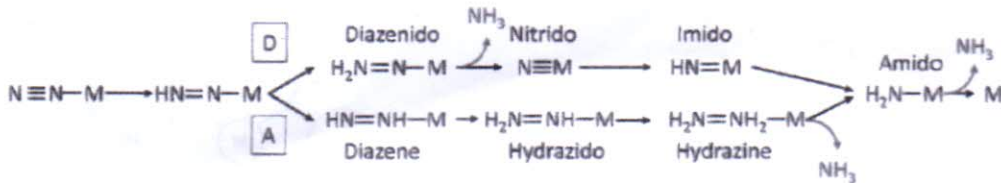


Fig. 2 Proposed mechanism of reduction of dinitrogen at FeMo nitrogenase.

- (c) (4 punten) Hoe wijkt dit mechanisme af van het mechanisme zoals dat normaal gesproken wordt voorgesteld? Welk mechanisme zou je als uitgangspunt nemen voor de elektrokatalytische reductie van  $\text{N}_2$ ?
- (d) (6 punten) Eén van de grote problemen bij het ontwikkelen van een goede elektrokatalysator voor de omzetting van  $\text{N}_2$  naar ammoniak is de competitie met de waterstofvorming,  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ . Leg uit m.b.v. de zogenaamde schalingsrelaties waarom het zo moeilijk is om een katalysator te maken die selectief  $\text{N}_2$  met protonen omzet naar  $\text{NH}_3$ .
- (e) (4 punten) Nitrogenases zijn vaak ook actief voor de omzetting van koolmonoxide (CO). Geef één reden waarom dit wél en één reden waarom dit niet verrassend is.