

Tentamen: Katalyse (4052KATALY)

Datum: 19-04-2017

Tijd/tijdsduur: 15:00-18:00; 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. (26)

2. (26)

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 (26 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.

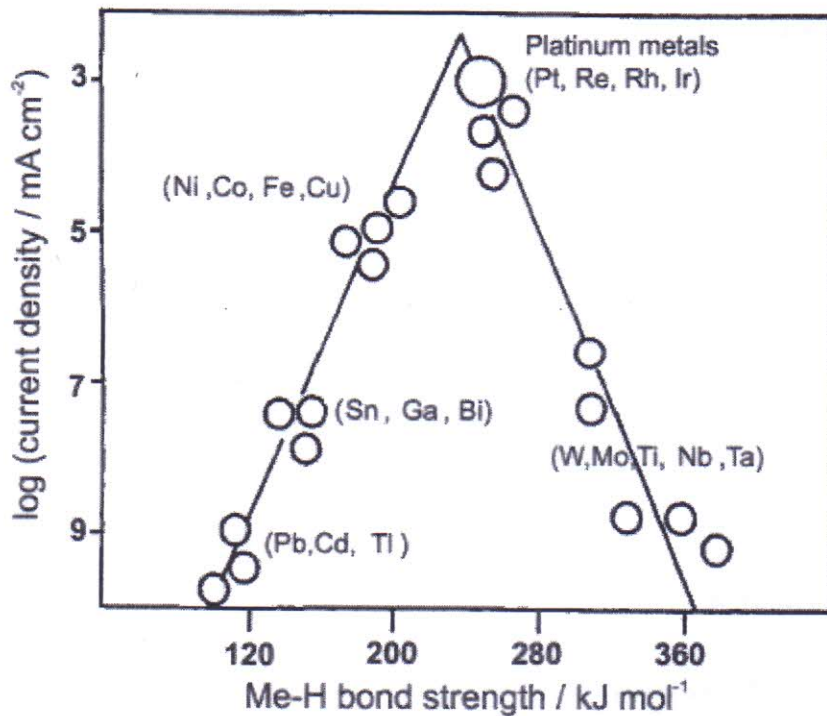


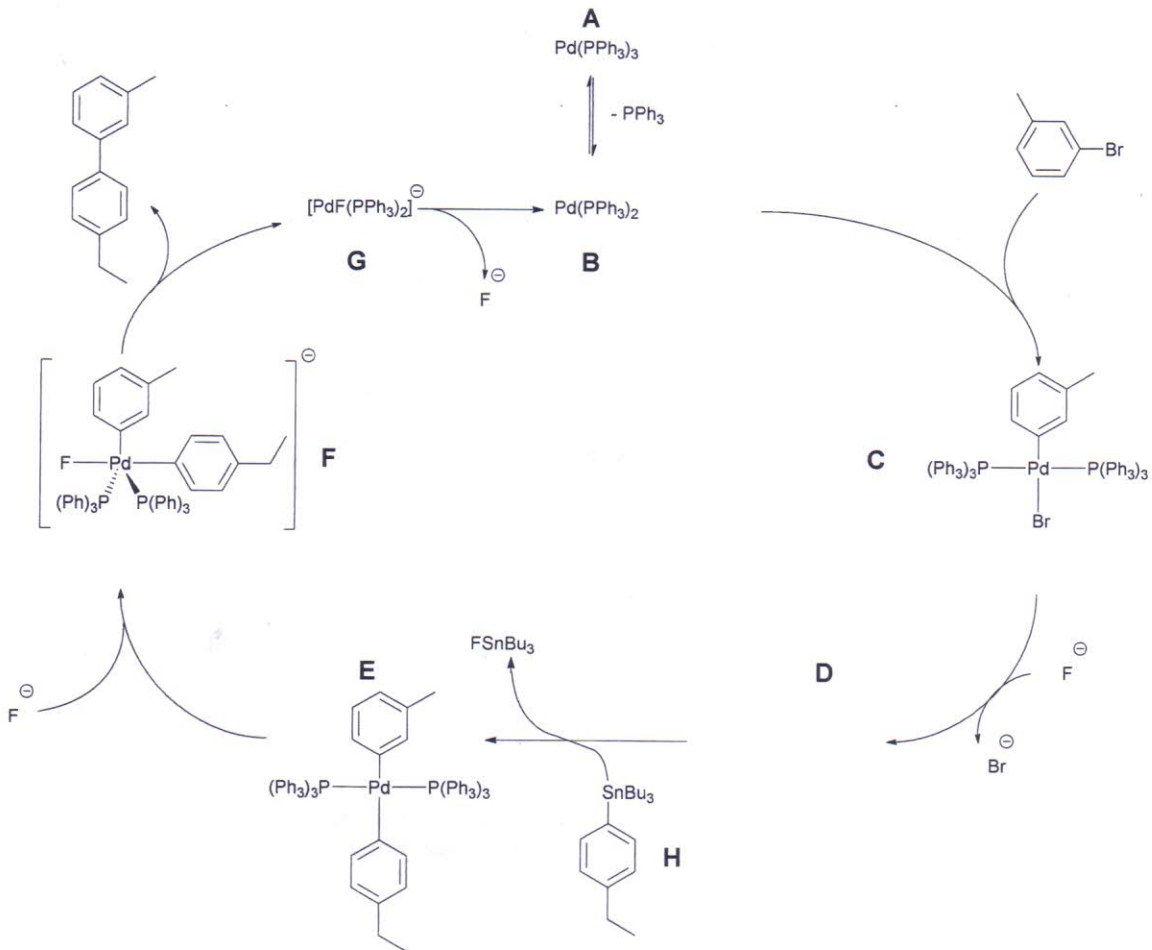
Figure 5. Volcano-type correlation of catalytic activity of different metals and the Me-H binding energy

De bovenstaande figuur laat een volcano plot zien voor de activiteit van verschillende materialen voor de waterstofontwikkeling $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

- (c) • (6 punten) Leg uit waarom deze curve de vertoonde vorm heeft en waarom de optimale activiteit ligt bij een materiaal met een M-H bindingsterkte van ca. 220 kJ/mol.
- (d) (6 punten) Eiwitten zoals hydrogenases zijn ook in staat om de waterstofontwikkeling zonder noemenswaardige overpotentiaal te katalyseren. Echter, voor de zuurstof reductie reactie $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ vertonen zowel heterogene metaalkatalysatoren als eiwitten een overpotentiaal. Leg uit waarom dit zo is.
- (e) (4 punten) In de slot-sleutel hypothese stelt Fischer dat enzym en substraat heel goed in elkaar moeten passen. Hoe kun je deze hypothese vertalen in termen van het principe van Sabatier?

Vraag 2 (26 punten)

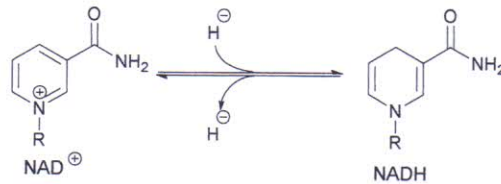
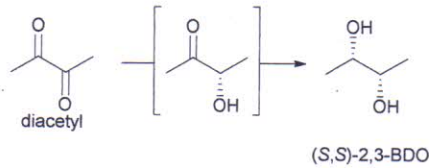
Palladium is een heel veelzijdig element dat talloze reacties katalyseert. Een ervan is de Stille reactie waarbij een nieuwe C-C binding tussen twee aromatische ringen gevormd wordt. Pd heeft 10 valentie-elektronen (*Synthesis* **2017**, *49*, 1182–1189).



- (5 punten) Teken de structuur van de complex **D**.
- (6 punten) Welke oxidatie getal en hoeveel elektronen heeft Pd in **A**, **B**, **C**, **E**, **F** en **G** volgens het ionische model?
- (4 punten) Teken de structuur van de complex die ontstaat als in plaats van **H** koolstofmonoxide, $\text{C}=\text{O}$ toegevoegd wordt.
- (4 punten) $\text{C}=\text{O}$ bindt aan metalen en vormt een complex. Teken de orbitalen, denk aan back bonding.
- (5 punten) Vergelijk de binding van $\text{C}=\text{O}$ aan het Pd van de homogene katalysator met de binding aan een heterogene katalysator. Teken het MO en licht uw antwoord toe.
- (2 punten) Welke reactie katalyseert de homogene katalysator bij $\text{C}=\text{O}$?

Vraag 3 (24 punten)

Recent werd bij onderzoek in Delft een nieuw enzym, BudC, beschreven (DOI: 10.1039/c7cy00169j). Dit enzym is een alcoholdehydrogenase, dat wil zeggen het kan alcoholen oxideren of ketonen reduceren. BudC kan diacetyl enantioselectief tot diol reduceren. Het enzym werkt met NADH als cofactor.



- (5 punten) NADH is gealkyleerd aan het N atoom van de zes-ring. Waarom is het N atoom gealkyleerd? Zou de reactie ook mogelijk zijn als N niet gealkyleerd was?
- (5 punten) NADH is erg duur. Hoe is het mogelijk met heel kleine hoeveelheden NADH te werken?
- (5 punten) De dubbele reductie van diacetyl geeft (S,S)-2,3-BDO. Hoe kunt u ervoor zorgen dat deze evenwichtsreactie volledig verloopt?
- (3 punten) BudC is een zeer enantioselectief enzym en dus wordt maar een product verkregen. Als de reductie niet enantioselectief was, hoeveel producten zou u dan verwachten? Teken de structuren van alle diolen.
- (6 punten) Welke heterogene katalysator kan dezelfde reactie katalyseren? En welke reactiecondities zou u kiezen om volledige omzetting naar diol te verkrijgen?

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. De heterogene gas-fase oxidatie van ammoniak naar NO vindt plaats aan een platina(90%)-rhodium(10%) katalysator bij ca. 750-900 °C. Selectiviteit is in dit proces van groot belang.

- (6 punten) Ammoniak wordt verkregen uit de reductie van stikstof. Hoe heet dit proces? Welke katalysator wordt voor dit proces gebruikt? Leg uit waarom dit zo'n goede katalysator is.

De eerste stap in de oxidatie van NO naar salpeterzuur is de oxidatie naar NO₂.

- (4 punten) Geef een plausibel mechanisme voor de oxidatie van NO naar NO₂. Hoe zou je het soort mechanisme noemen?
- (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, en hoe je dat experimenteel kunt vaststellen.
- (4 punten) Waarom is Pt wel een goede katalysator voor de NO oxidatie naar NO₂, en Rh niet?

Nitraat vervuiling van afvalwater en grondwater door gebruik van salpeterzuur en overbemesting is misschien wel een grotere bedreiging voor het milieu dan CO₂ uitstoot, vanwege de verstoring van de

natuurlijke stikstofcyclus. Op dit moment wordt nitraat uit afvalwater verwijderd met behulp van katalytische redox-actieve bacteriën, en er wordt veel onderzoek gedaan aan een elektrokatalytisch alternatief voor dit proces. Selectiviteit is bij dit proces van groot belang.

- (e) (6 punten) Drie mogelijke producten van nitraat reductie zijn stikstof N_2 , stikstofoxide N_2O , en ammoniak NH_3 . N_2 is het gewenste product. Waar zou een mogelijke katalysator voor de selectieve reductie van nitraat naar N_2 aan moeten voldoen? Geef en motiveer een mogelijke keuze van een katalysatormateriaal.