

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ УФИМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

РЕКОМЕНДОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора института ФИЦ УФИЦ РАН

И.о. руководителя УФИЦ РАН


А. Саифиров
« »


В.Б. Мартыненко
2022.

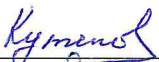
ПРОГРАММА


кандидатского экзамена по научной специальности


1.4.14 Кинетика и катализ

Программа составлена в соответствии с научной специальностью и отраслью науки, предусмотренными номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются учёные степени (утверждена Приказом Минобрнауки России от 24.02.2021 г. № 118).

Разработчики


_____ д-р хим. наук, проф. Б.И. Кутепов


_____ д-р хим. наук, доц. Н.Г. Григорьева

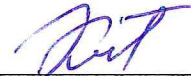

_____ д-р хим. наук, доц. Л.В. Парфенова

Согласовано:

Заведующий отделом аспирантуры УФИЦ РАН


_____ /М.Ю. Тимофеева

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН


_____ /З.С. Кинзябаева

**ПРОГРАММА-МИНИМУМ
КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ
1.4.14-Кинетика и катализ**

Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: катализ, кинетика химических реакций.

1. Общие представления о катализе

Определения катализа. Основные этапы развития представлений о катализе. Каталитические процессы в природе. Роль катализа в современной промышленности - химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, биохимической и пищевой.

Механизм каталитических реакций, каталитический цикл. Методы и примеры построения кинетических уравнений каталитических реакций, их связь с механизмом реакции. Стационарное состояние различных форм каталитического комплекса. Активность и стабильность катализаторов. Промоторы и каталитические яды (ингибиторы). Субстратная селективность, региоселективность и энантиоселективность. Влияние катализаторов на селективность параллельных, последовательных, последовательно-параллельных и других сложных реакций. Зависимость селективности от конверсии в сложных реакциях при участии катализаторов на отдельных стадиях.

2. Гомогенный катализ

Классификация гомогенных катализаторов, их активность и селективность. Нуклеофильный катализ. Механизм и кинетика его в реакциях замещения, расщепления и присоединения. Факторы, определяющие эффективность нуклеофильного катализа.

Кислотный, электрофильный и основной катализ. Механизм кислотного и электрофильного катализа нуклеофильных и электрофильных реакций замещения, отщепления и присоединения. Механизм основного катализа. Количественная характеристика кислотно-основного взаимодействия. Жесткие и мягкие кислоты и основания. Абсолютная шкала кислотности, функции кислотности.

Сверхкислоты как катализаторы. Скорости реакции кислот с основаниями. Специфический и общий кислотно-основный катализ. Особенности кинетики и механизм. Кислотность и каталитическая активность, уравнение Бренстеда. Имобилизованные гомогенные катализаторы и ферменты. Ионообменные полимеры и другие способы иммобилизации.

Кинетический анализ различных схем гомогенно-каталитических реакций. Обработка кинетических данных по уравнениям с двумя неизвестными параметрами. Автокатализ. Кинетические закономерности металлокомплексного катализа и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Функция закомплексованности. Особенности обработки экспериментальных данных по кинетике ферментативных реакций.

Особенности кинетики гомогенно-каталитических гетерофазных реакций газ—жидкость и жидкость—жидкость. Кинетическая область гетерофазных реакций, ее признаки и экспериментальное подтверждение. Катализ межфазного переноса.

Основные кинетические закономерности, методика эксперимента и обработки кинетических данных. Кинетика гетерофазных реакций в переходной области при сравнительно медленной химической реакции без учета превращений в пограничной

пленке. Диффузионная область гетерофазных реакций при мгновенной химической реакции. Явление ускорения массопередачи. Влияние гетерофазности на селективность реакций.

3. Гетерогенный катализ

Строение поверхности твердых тел и его влияние на каталитическую активность. Современные методы исследования структуры и состава поверхностного слоя твердых тел. Методы определения элементного состава катализаторов, спектральные и химические методы. Термогравиметрия.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Электронная микроскопия. Зондовая микроскопия: туннельная и атомно-силовая микроскопия. Масс-спектрометрия вторичных ионов. ЯМР-ВМУ-спектроскопия твердого тела, кросс-поляризация. ЯМР-томография. EXAFS, XAFS, XANES, SAXS. фотоэлектронная и оже-спектроскопия, FP-спектроскопия. Магнитные методы исследования катализаторов. КР-спектроскопия. Электронная спектроскопия. Дифракция медленных электронов.

Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция. Изотермы адсорбции. Теплота адсорбции и ее зависимость от степени заполнения поверхности. Простейшие типы адсорбционных слоев (Лэнгмюра, Брупауэра—Эммета—Теллера, Фрейндлиха). Неоднородность поверхности.

Адсорбционные методы измерения поверхности катализатора и концентрации каталитически-активных центров. ИК- и УФ-спектроскопия в адсорбции и катализе. Пористая структура катализаторов, способы ее формирования и методы исследования. Ртутная порометрия. Степень использования поверхности пор катализатора. Оптимальная структура пор катализатора.

Типы гетерогенных катализаторов. Металлы и сплавы как катализаторы. Корреляция между каталитической активностью металлов и степенью участия *d*-электронов в образовании металлических связей. Локальные и коллективные электронные взаимодействия при хемосорбции и катализе на металлах и сплавах.

Роль π -комплексов в катализе на металлах и сплавах. Скелетные катализаторы. Металлические катализаторы на носителях. Мембранные катализаторы. Зависимость каталитических свойств металлов от дисперсности частиц металла и от предварительной термообработки. Каталитические наноматериалы.

Катализ оксидами переходных металлов. Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках. Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.

Гетерогенные катализаторы кислотной природы. Роль брэнстедовских и льюисовских кислотных центров в хемосорбции и катализе на оксидах алюминия, кремния и алюмосиликатах. Модифицированные и смешанные оксидные катализаторы.

Цеолитные катализаторы, связь их активности с типом цеолита, наличием гидроксильных групп, природой и концентрацией введенных в цеолит ионов. Молекулярно-ситовые свойства цеолитных катализаторов.

Области протекания гетерогенно-каталитических реакций, их признаки и методы экспериментального подтверждения. Кинетическая область гетерогенного катализа. Уравнение Лэнгмюра—Хиншельвуда. Кинетика реакций при сравнимых скоростях адсорбции и химической реакции на поверхности.

Адсорбционная область катализа на однородной и неоднородной поверхности. Кинетика реакции при сравнимой скорости адсорбции и химической реакции на поверхности. Внешнедиффузионная и переходные с ней области катализа, кинетика реакций. Устойчивость внешнедиффузионной и переходной областей экзотермической гетерогенно-каталитической реакции. Виутридиффузионная и переходные с ней области гетерогенного катализа, кинетика, фактор эффективности, модуль Тиле. Область протекания и селективность гетерогенно-каталитических реакций.

4. Кинетика и механизм элементарных химических реакций

Скорость химической реакции. Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс. Молекулярность, порядок и константа скорости реакции, уравнение Аррениуса, энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

Механизм элементарной химической реакции, поверхность потенциальной энергии, теория активированного комплекса, свободная энергия активации, энтропия активации и объем активации. Влияние растворителя на скорость элементарной химической реакции в растворе. Электростатическая и специфическая сольватация. Ионная сила и солевой эффект, их влияние на скорость реакции.

5. Основные промышленные каталитические процессы

Получение водорода и синтез-газа каталитической конверсией углеводородов. Синтез аммиака и метанола, синтез Фишера-Тропша. Гидрирование и дегидрирование органических соединений. Окисление неорганических соединений. Получение серной и азотной кислот. Каталитические процессы окисления органических веществ, окислительный аммонолиз. Каталитические процессы в нефтепереработке.

Каталитический крекинг, гидрокрекинг, риформинг, гидроочистка. Изомеризация и алкилирование. Полимеризация алкенов и диенов. Гомогенно-каталитические промышленные процессы с использованием кислотных, электрофильных и металлокомплексных катализаторов. Промышленное применение ферментов. Экологический катализ. Природоохранные каталитические технологии.

6. Металлокомплексный катализ

Комплексы переходных металлов. Особенности электронного строения переходных металлов. Способность к образованию связей. Классификация лигандов. Типы связей в металлокомплексах. Координация переходных металлов с олефинами, монооксидом углерода, фосфинами, аренами, и т.д. Реакционная способность и активация координированных частиц. Влияние лигандов на активность и селективность металлокомплексного катализатора, *транс*-эффект, электронный параметр, стерический параметр. Способность к изменению степени окисления и координационного числа.

Металлокомплексный катализ. Каталитически-активные комплексы металлов. Правила Хиггинса и Толмена. Модель Басоло—Пирсона. Правило Чатта.

Восстановление переходных металлов, типы восстановителей. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Диссоциация лигандов и лигандный обмен. Процесс внедрения, (β -элиминирования, σ - π -перегруппировки, реакции координированных лигандов.

Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, гидрокарбонилирование, карбонилирование; окисление и метатезис

олефинов, изомеризация, олигомеризация и полимеризация олефинов. Многоэлектронные процессы и катализ кластерами. Асимметрический каталитический синтез.

7. Приготовление катализаторов

Методы приготовления гетерогенных катализаторов: осаждение, пропитка, кристаллизация, золь—гель-метод, механохимический метод. Термическая обработка катализаторов. Закономерности формирования фазового состава и текстуры при термическом разложении солей и гидроксидов. Спекание пористых тел. Полиморфные превращения. Твердофазные реакции. Приготовление гетерогенизированных систем. Факторы, определяющие дисперсность активного компонента. Молекулярный дизайн в катализе.

Поиск каталитических систем и методы исследования кинетики и селективности каталитических реакций, стабильности катализаторов и механизма катализа. Исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций в периодических, проточных и проточно-циркуляционных реакторах, обработка экспериментальных данных. Микрокаталитические реакторы. Комбинаторные методы в катализе, компьютерный поиск и банки данных. Спектральные и дифракционные методы *in-situ* в исследовании каталитических реакций. Изотопные методы в исследовании механизма катализа. Кинетический изотопный эффект. Изотопно-меченные соединения. Квантовохимические методы в катализе. Зонные и кластерные модели поверхности. Квантовохимические расчеты взаимодействия простых молекул с каталитическими центрами.

Основная литература

1. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Изд-во «Интеллект», 2010, 504 с.
2. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006, 416 с.
3. Замараев К.И. Химическая кинетика: курс лекций [в 3 ч]. Новосибирск, 2004.
4. Пурмаль А.П. А, Б, В... химической кинетики. М.: Академкнига, 2004, 277 с.
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ Академкнига, 2004, 679 с.
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001, 527 с.
7. Розовский А.Я. Катализ и реакционная среда. М.: Наука. 1988, 304 с.
8. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.: 1987, 502 с.
9. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986, 304 с.
10. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985, 592 с.
11. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984, 463 с.
12. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.: Мир, 1984, 480 с.
13. Сетерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа М.: Мир. 1984, 520 с.
14. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980, 422 с.
15. Накамура А. Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Мир, 1983, 232 с.
16. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979, 352 с.
17. Методы анализа поверхностей. Под ред. А. Зандерны. М.: Мир. 1979, 582 с.

18. Белл Р. Протон в химии. М. Мир, 1977, 384 с.
19. Экспериментальные методы исследования катализа. Под ред. Р. Андерсона. М.: Мир, 1972, 480 с.

Дополнительная литература

1. Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В. «Металлокомплексный катализ в органическом синтезе», Изд-во «Химия», Москва, 1999, 647 с.
2. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000, 568 с.
3. Металлоорганическая химия переходных металлов. Под ред. Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке. В 2 ч. М.: Мир. 1989, 504 с.
4. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983, 304 с.
5. Хартри Ф. Закрепленные металлокомплексы. М.: Мир, 1989.
6. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводов. М.: Наука, 1995, 400 с.
7. Shilov A.E. Metal complexes in biomimetic chemical reactions. N.Y.: CRC Press, Boca Raton, 1997.
8. Parshall G.U., Ittel S.D. Homogeneous catalysis/ 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1992.
9. Уго Р. Аспекты гомогенного катализа. М.: Мир, 1973.
10. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984, 376 с.
11. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973, 385 с.
12. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир. 1983, 258 с.
13. Farrauto R.J., Bartholomew C.H. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Blackie Acad.&Profes., 1997.
14. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. В 3 т. М.: Мир. 1982.
15. Photocatalysis: fundamentals and applications / Ed. by N. Serpone, E. Pelizzetti. Wiley-Interscience, 1989.
16. Electron Transfer in Chemistry. V. 1-5 / Ed. by V. Balzani. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
17. Handbook of Heterogeneous Catalysis / Ed. by G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. VCH Publ., 1997.
18. Introduction to Zeolite Science and Practice / Ed. by I I.van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs and J.C. Jansen. Elsevier. 2001.
19. Катализ в C₁-химии / Под ред. В. Кайма. М.: Химия, 1987, 317 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

по специальности 1.4.14-Кинетика и катализ

1. Приготовление катализаторов

Исходные вещества для приготовления катализаторов. Растворы. Состояние ионов в растворах и влияние его на свойства катализаторов. Методы получения золей. Устойчивость и коагуляция золей. Носители: силикагель, окись алюминия, алюмосиликаты, цеолиты, блоки. Методы получения, исходное состояние и физикохимические свойства носителей.

Получение катализаторов методом осаждения. Способы осаждения. Кристаллизация малорастворимых соединений при старении; образование зародышей и их рост. Утилизация сточных вод.

Получение катализаторов методом смешения. Сухое смешение. Твердофазные реакции. "Мокрое" смешение. Особенности химического взаимодействия исходных компонентов при синтезе катализаторов методом смешения.

Получение катализаторов методом пропитки. Химическое взаимодействие на стадии пропитки. Особенности распределения активного компонента по зерну катализатора. Обезвреживание газовых выбросов.

Сушка. Сушка растворов и паст. Методы сушки: распылительная, в кипящем слое, упаривание, криосушка.

Термообработка. Процессы спекания; I и II область спекания. Термическое разложение веществ. Кинетика разложения. Изменение величины поверхности и пористой структуры в процессах спекания и термического разложения.

Грануляция. Форма и размер гранул катализаторов. Методы грануляции: окатывание, экструзия, таблетирование, распылительная сушка, жидкостная формовка. Изменение пористой структуры при грануляции.

Пористая структура катализаторов. Оптимальная пористая структура катализаторов. Способы регулирования пористой структуры.

Механическая прочность катализаторов. Модель Ребиндера-Щукина. Связь пористой структуры и механической прочности. Влияние реакционной среды на прочность катализаторов. Методы измерения прочности.

Состав катализаторов. Фазовый состав катализаторов. Методы исследования фазового состава. Поверхностный состав катализаторов. Методы исследования поверхностного состава.

Катализатор в условиях реакции. Стабильность катализаторов в процессе эксплуатации и ее зависимость от фазового состава и пористой структуры. Воздействие реакционной среды на катализатор. Изменение пористой структуры, степени восстановленности и фазового состава катализаторов под действием реакционной среды. Активация катализаторов реакционной средой.

Рекомендованная литература

Основная

1. Кутепов Б.И. Курс лекций «Приготовление катализаторов», 2011, 39 с.
2. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011, 262 с.

3. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Изд-во «Интеллект», 2010, 504 с.
4. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: изд. СО РАН, 2004, 442 с.
5. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Перевод с англ./под редакцией А.А. Слинкина. М: Химия, 1991, 240 с.
6. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007, 309 с.
7. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983, 262 с.
8. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. Л.; Химия, 1979, 2 изд.
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Учебное пособие для вузов. Изд-во «Академкнига», 2004, 679 с.
10. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 781 с.

Дополнительная

1. Высоцкий З.З., Стражеско Д.Я. Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наук. думка, 1972, 92 с.
2. Оккерс К.// Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973, 464 с.
3. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наук. думка, 1973, 200 с.

2. Микро-мезопористые неорганические материалы. Синтез и свойства

Дисперсные системы. Супрамолекулярная структура (текстура) пористых тел. Характеристики супрамолекулярной структуры Морфология пористых и дисперсных систем Классификация пористых тел.

Физико-химические основы синтеза пористых неорганических материалов.

Физико-химические основы получения пористых материалов методами осаждения: основные параметры и факторы осаждения, стадийная схема формирования гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении, золь-гель синтез, сушка геля, сушка геля.

Физико-химические основы получения катализаторов методами нанесения: требования, предъявляемые к носителям, способы нанесения, механизмы закрепления предшественника на поверхности носителя.

Методы приготовления пористых систем, основанные на механическом смешении компонентов: механизм твердофазного взаимодействия между оксидами и синтезы пористых материалов механохимической обработкой исходных веществ.

Объемные изменения при твердофазных превращениях.

Физико-химические основы метода термохимической активации кристаллических веществ.

Цеолиты. Состав и строение цеолитов различного типа. Применение синтетических цеолитов: цеолиты — адсорбенты и цеолиты — ионообменники. Синтезы порошкообразных цеолитов различных типов при кристаллизации алюмокремниевых гидрогелей: некоторые общие условия синтеза, кинетические закономерности образования синтетических цеолитов в различных системах, синтезы цеолитов типа А, X, Y и пентасилов. Методы синтеза гранулированных цеолитсодержащих адсорбентов.

Оксид алюминия. Свойства оксида алюминия. Гидроксиды алюминия. Переходные формы оксида алюминия. Получение оксида алюминия

Углеродные материалы. Структура фаз углерода и пористых углеродных материалов (ПУМ).

Традиционные методы получения ПУМ из твердых углеродсодержащих предшественников: стадия коксования при получении ПУМ методом «физической активации», стадия активации при получении ПУМ методом «физической активации», получение ПУМ методом «химической активации».

Получение ПУМ из углеродсодержащих газов некаталитическими методами: технический углерод (сажи) и пироуглерод и сибуниты.

Рекомендованная литература

Основная

1. Кутепов Б.И. Курс лекций «Микро-мезопористые неорганические материалы. Синтез и свойства», 2011, 82 с.
2. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Изд-во «Интеллект», 2010, 504 с.
3. А.В. де Веки. Катализ. Теория и практика. СПб.: Изд-во «Профессионал», 2010, 504 с.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Учебное пособие для вузов. Изд-во «Академкнига», 2004, 679 с.
5. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007, 309 с.
6. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999, 470 с.
7. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982, 416 с.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 781 с.
9. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981, 264 с.
10. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа, 1995, 518 с.

Дополнительная

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. центр «Академия», 2001, 743 с.
2. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985, 256 с.
3. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992, 410 с.

3. Металлокомплексный катализ

Металлокомплексные катализаторы в органическом синтезе. Изомеризация ненасыщенных соединений. Z-E-изомеризация, миграция двойной связи. Катализаторы изомеризации.

Гидрирование. Гидрирование алкенов на комплексах переходных металлов на примере родиевого катализатора Уилкинсона. Механизм реакции. Сравнение родиевых, палладиевых и никелевых катализаторов.

Гидроформилирование. Открытие, условия реакции и катализаторы Реакция гидроформилирования на немодифицированных кобальтовых катализаторах. Механизм

реакции. Распределение изомерных продуктов Правило Марковникова. Влияние электронных и стерических факторов.

Карбонилирование (реакция Реппе). Открытие, катализаторы, общая схема реакции. Карбонилирование этилена.

Окисление. Гомолитическое и гетеролитическое окисление. Их особенности и различия. Цепной свободнорадикальный механизм автоокисления. Эпоксидирование алкенов. Механизм эпоксидирования с участием молибденсодержащего катализатора. Окисление алкенов на палладиево-медном катализаторе (Ваккер-процесс). Открытие, механизм окисления. Варианты промышленного использования. Получение винилацетата.

Олигомеризация олефинов и диенов. Димеризация и тримеризация этилена на комплексах никеля и кобальта. Механизм и продукты ди- и тримеризации. Полимеризация алкенов под действием катализаторов Циглера-Натта. Одноцентровый гомогенный катализ полимеризации алкенов в присутствии металлоценов и постметаллоценов. Полиэтилен. Полипропилен. Атактические, синдиотактические и изотактические полимеры.

Олигомеризация диенов. Циклоолигомеризация 1,3-диенов на никелевых катализаторах. Линейная димеризация на комплексах кобальта. Димеризация на системах, содержащих палладий (0). Содимеризация этилена и бутадиена.

Полимеризация диенов. Натуральный каучук. Пути создания синтетического каучука. Изомерные формы синтетического каучука. Структурная изомеризация. Геометрическая изомеризация.

Метатезис. Реакция метатезиса олефинов. Открытие, применение в промышленности. Каталитические системы для проведения метатезиса.

Каталитическое кросс-сочетание элементоорганических соединений с олефинами, ацетиленами и 1,3-диенами. Реакции Судзуки, Соногаширы, Негиши. Реакция Хека. Катализаторы. Теломеризация 1,3-диенов с водой, со спиртами, кислотами, катализаторы теломеризации. Каталитические реакции с участием малых молекул: N_2 , CO_2 , S_8 , NH_3 . Металлокомплексный катализ в химии непереходных металлов. Гидро-, карбо- и циклометаллирование алкенов, ацетиленов и диенов в присутствии комплексов переходных металлов.

Рекомендованная литература

Основная

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М: Лаборатория знаний, 2021, 749 с.
2. Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Бином, 2014, 172 с.
3. Уго Р. Аспекты гомогенного катализа. М.: «Мир», 1973, 283 с.
4. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. М.: «Мир», 1975, 272 с.
5. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: «Мир», 1983, 300 с.
6. Коллмен Д., Хигедас Л., Нортон Д., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. В 2-х т. М.: «Мир», 1989.
7. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: «Мир», 1983, 231 с.
8. Cornils B., Herrmann W.A. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
9. Heaton B. Mechanisms in Homogeneous Catalysis. A Spectroscopic Approach. Weinheim: WILEY-VCH, 2005, 388 p.

10. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts New Perspectives for the 21st Century. Chichester: John Wiley & Sons, 2004, 656 p.
11. Tsuji J. Transition Metal Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis. Chichester: John Wiley & Sons, 2000, 477 p.
12. Van Leeuwen P.W.N.M. Homogeneous Catalysis Understanding the Art. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004, 407 p.
13. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: Бином, 2011.

Дополнительная

1. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: «Мир», 1980, 421 с.
2. Фишер Э., Вернер Г. π -Комплексы металлов. М.: «Мир», 1968, 264 с.
3. Херберхольд М. π -Комплексы металлов. М.: «Мир», 1975, 449 с.
4. Фельдблюм В.Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. М.: «Химия», 1978, 207 с.
5. Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. М.: «Химия», 1989.
6. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука. 1988.
7. Джемилев У.М., Толстиков Г.А., Хуснутдинов Р.И. Металлокомплексный катализ в химии диенов. М.: Наука. 2013, 748 с.