



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Химический институт им. А.М. Бутлерова
Кафедра физической химии

Учебный курс

Гомогенный катализ комплексами переходных металлов

Направление: 04.04.01 «Химия»
магистерская программа «Нефтехимия и катализ»

Дисциплина: «Гомогенный и гетерогенный катализ»
(магистратура, 1 курс, очное обучение)

Аннотация

Основное внимание курса уделяется формированию у студентов знаний о гомогенном катализе, механизмах металлокомплексного катализа и о современных типах металлокомплексных катализаторов, нашедших применение в промышленном органическом синтезе, нефтехимическом синтезе, химии полимеров. Предметами изучения дисциплины являются основы синтеза гомогенных каталитических систем на основе комплексов переходных металлов, исследование физико-химических и каталитических свойств металлоорганических соединений, изучение процессов полимеризации и олигомеризации с участием данных систем.



Фотографии с сайта www.ucrazy.ru

Темы для изучения:

1. Общее рассмотрение. Искусство катализа, основные принципы.
2. Переходные металлы в катализе.
3. Гомогенный катализ.
4. Гомогенные каталитические системы в действии.
5. Процессы гидрирования.
6. Процессы изомеризации.
7. Процессы олигомеризации.
8. Процессы полимеризации.
9. Процессы окисления.
10. Процессы метатезиса.

Материалы для изучения каждой темы:

- руководство по самостоятельному изучению, дополненный аннотированным списком литературы (info-N.txt);
- лекционный материал (text-N.doc);
- презентация (demo-N.ppt).

Программа курса

Лекция 1. Общее рассмотрение. Искусство катализа, основные принципы.

Лекция 2. Переходные металлы в катализе. Способность к образованию связей. Широкий выбор лигандов. Влияние лигандов. Транс-эффект. Электронные донорно-акцепторные свойства – электронный параметр ν . Конический угол – стерический параметр θ . Способность к вариации степени окисления. Способность к вариации координационного числа.

Лекция 3. Гомогенный катализ. Активация молекул. Активация путем координации. Активация путем присоединения. Окислительное присоединение. Гомолитическое присоединение. Гетеролитическое присоединение. Близкое взаимодействие. Внедрение и миграция внутренних лигандов. Элиминирование. Каталитический цикл. Правило «16 и 18 электронов».

Лекция 4. Гомогенные каталитические системы в действии. Гидрирование. Простое гидрирование. Активация водорода путем окислительного присоединения. Активация водорода путем гемолитического присоединения. Активация водорода путем гетеролитического присоединения.

Лекция 5. Селективное гидрирование. Гидрирование простых алкенов и алкинов. Гидрирование сопряженных диенов, полимеров и активированных мономеров. Гидрирование ароматических и гетероциклических соединений. Гидрирование альдегидов и кетонов. Гидрирование нитрогрупп. Асимметрическое гидрирование. Асимметрия при фосфоре. Лиганды с асимметрическим центром, связанным с атомом фосфора. Гидрирование путем переноса водорода.

Лекция 6. Изомеризация. Изомеризация алкенов. Изомеризация, протекающая через образование металлалкильных интермедиатов. Изомеризация через металлаллильные интермедиаты. Изомеризация через другие интермедиаты. Скелетная изомеризация. Скелетная изомеризация, протекающая по согласованному механизму. Скелетная изомеризация, протекающая через стадийный процесс.

Лекция 7. Олигомеризация. Никелевые комплексы как катализаторы олигомеризации алкенов. Олигомеризация этилена; получение димеров и олигомеров. Олигомеризация пропилена; региоселективность. Олигомеризация бутадиена. Системы, содержащие никель(0); циклоолигомеризация. Системы, содержащие Pd(0); линейная олигомеризация. Содимеризация этилена с бутадиеном. Асимметрическая олигомеризация.

Лекция 8. Полимеризация. Катализаторы Циглера - Натта. Полиэтилен. Процессы в растворе или в суспензии. Газофазная полимеризация этилена. Полипропилен.

Лекция 9. Окисление. Гомолитическое окисление. Автоокисление ароматических соединений на примере *n*-ксилола. Автоокисление алканов, на примере циклогексана. Гетеролитическое окисление. Эпоксидирование, катализируемое переходными металлами, на примере эпоксидирования пропилена. Окисление алкенов, катализируемое палладием, на примере окисления этилена.

Лекция 10. Метатезис. Механизм метатезиса алкенов. Карбены металлов в качестве интермедиатов. Генерирование металлкарбеновых комплексов. Возможный каталитический цикл. Практическое применение метатезиса алкенов. Ациклические алкены в качестве субстратов. Циклические алкены как субстраты. Каталитическое получение высших олефинов.

Краткое содержание курса

Катализ – это увеличение скорости химической реакции в присутствии катализаторов. Иногда это увеличение бывает настолько значительным, что полностью меняет характер протекания процесса. В явлении катализа объединено множество различных понятий и концепций из разных областей химии; благодаря этому некоторые химики считают, что «катализ наиболее полным образом передает сущность химии».

Катализатором называют вещество, направляющее химическую реакцию по другому пути и тем самым изменяющее ее скорость. Катализатор участвует в реакции, но в ней не расходуется, то есть после ее окончания он остается в неизменном виде и количестве. Катализаторы играют огромную роль в нашей жизни. Ни одна химическая реакция в живых организмах не обходится без биологических катализаторов – ферментов. Современную цивилизацию невозможно представить без катализаторов, так как почти все широко распространенные материалы – продукты химической и нефтехимической промышленности – получены в результате каталитических процессов. По некоторым оценкам, 80% продукции химической промышленности получают с использованием катализаторов. Производство электроэнергии с помощью химических реакций также требует участия катализаторов.

Поиск подходящего катализатора для **химической реакции** – это настоящее искусство. Здесь учитывается все – строение и структура молекул, их энергия, ориентация в пространстве, доступность, возможный экономический эффект и много других факторов. Не случайно, большинство катализаторов, используемых в химической промышленности, запатентованы, а многие даже засекречены. Создание нового **эффективного катализатора** – это серьезное научное открытие, которое часто удостоивается престижных премий. За открытия в области катализа были присуждены семь Нобелевских премий по химии.

Перспективным направлением в этой области является **гомогенный катализ**, который заключается в том, что все составные части **гомогенной реакции**, включая, конечно, катализатор, присутствуют в обычной жидкой фазе, другим допущением является то, что катализатор представляет собой отдельную частицу – либо один **комплекс переходного металла**, либо комбинацию отдельных комплексов. **Особенности гомогенных систем** заключаются в следующих позициях: а) высокая селективность, б) высокая активность, в) легкость модификации, г) легкость изучения. Кроме того, в аспекте проблем эффективного использования источников сырья гомогенные катализаторы играют все более важную роль, поскольку в мире постоянно возрастает необходимость увеличения экономической эффективности производства.

Самостоятельная работа студентов

Программа курса подразумевает активную самостоятельную работу студентов с научной и научно-популярной литературой, в том числе выполнением проверочных тестовых заданий по различным темам курса.

Литература

1. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
2. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
3. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Мир, 1983.
4. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами переходных металлов. М.: Наука, 1988.
5. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, Т. 2., 1989.
6. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
7. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.. Основы физической химии. М.: Экзамен, 2005.
8. Еремин В.В. Химия в двух измерениях. М.: Природа, 2008.
9. Еремин В.В. Теоретическая и математическая химия. М.: МЦНМО, 2007.
10. Кубасов А.А. Почему катализатор ускоряет химические реакции? Соросовский образовательный журнал, Т. 7, 2001.
11. Кубасов А.А. Цеолиты – кипящие камни. Соросовский образовательный журнал, Т. 4, 1998.
12. Романовский Б.В. Современный катализ: наука или искусство? Соросовский образовательный журнал, Т. 6, 2000.

Спасибо за внимание!

