

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук
(ФИЦ ПХФ и МХ РАН)**

«Утверждаю»
и.о. директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН
И.В. Ломоносов



2023 г.

**ПРОГРАММА-МИНИМУМ
кандидатского экзамена по научной специальности
1.4.14. Кинетика и катализ
по химическим наукам**

Черноголовка 2023 г.

Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: "Катализ", "Кинетика химических реакций".

Программа разработана на основе паспорта специальности 1.4.14 Кинетика и катализ, утвержденного приказом Минобрнауки РФ № 118 от 24.02.2021 г.

1. 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.

2. Общие представления о катализе.

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

3. 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. Жёсткие и мягкие кислоты и основания. Абсолютная шкала кислотности, функции кислотности. Сверхкислоты, как катализаторы. Скорости реакции кислот с основаниями. Специфический и общий кислотно-основной катализ. Особенности кинетики и механизм. Кислотность и каталитическая активность, уравнение Бренстеда.

Металлокомплексный катализ. Каталитически-активные комплексы металлов. Правила Хиггинса и Толмена. Модель Басоло-Пирсона. Правило Чатта. Элементарные стадии металлокомплексного катализа: диссоциация, присоединение и замещение лигандов, перенос электрона, внедрение по связи металл-лиганд, элиминирование, диссоциативное присоединение. Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, гидрокарбонилирование, карбонилирование; окисление и метатезис олефинов, изомеризация, олигомеризация и полимеризация олефинов. Катализаторы Циглера-Натта. Многоэлектронные процессы и катализ кластерами. Асимметрический каталитический синтез.

Ферментативный катализ. Основные типы и функции ферментов. Основные характеристики ферментов (энзимов) как белковых макромолекул, а также рибозимов на основе РНК. Понятие активного центра, субстрата, кофактора, ингибитора. Локализация ферментов в органеллах, клетках и мембранах. Основные положения теории ферментативного катализа; энергетические и энтропийные параметры ферментативных процессов. Биомиметика и моделирование активных центров ферментов.

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.

Иммобилизованные гомогенные катализаторы и ферменты. Ионообменные полимеры и другие способы иммобилизации.

Особенности кинетики гомогенно-каталитических гетерофазных реакций газ-жидкость и жидкость-жидкость. Кинетическая область гетерофазных реакций, её 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 учёта превращений в пограничной плёнке. Диффузионная область гетерофазных реакций при мгновенной химической реакции. Явление ускорения массопередачи. Влияние гетерофазности на селективность реакций.

4. Гетерогенный катализ.

Строение поверхности твёрдых тел и его влияние на каталитическую активность. Современные методы исследования структуры и состава поверхностного слоя твёрдых 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 твёрдого тела, кросс-поляризация. ЯМР-томография. EXAFS, XAFS, XANES, SAXS, фотоэлектронная и Оже-спектроскопия, ГР-спектроскопия. Магнитные методы исследования катализаторов. КР-спектроскопия. Электронная спектроскопия. Диффракция медленных электронов.

Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция. Изотермы адсорбции. Теплота адсорбции и её зависимость от степени заполнения поверхности. Простейшие типы адсорбционных слоёв (Лэнгмюра, Брунауэра-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 её 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 введённых 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. Внутريدиффузионная и переходные с ней области гетерогенного катализа, кинетика, фактор эффективности, модуль Тиле. Область протекания и селективность гетерогенно-каталитических реакций.

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. Твёрдофазные 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. Изотоп-меченые соединения. Квантовохимические методы в катализе. Зонные и кластерные модели поверхности. Квантовохимические расчёты взаимодействия простых молекул с каталитическими центрами.

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.

Гомогенно-каталитические промышленные процессы с использованием кислотных, электрофильных и металлокомплексных катализаторов.

Промышленное применение ферментов.

Экологический катализ. Природоохранные каталитические технологии.

Основная литература:

1. Боресков Г.К. «Гетерогенный катализ», Москва, Изд-во «Наука», 1986.
2. Накамура А., Цуцуи М., Принципы и применение гомогенного катализа, М., Химия, 1979.
3. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. «Координация и катализ», Москва, Изд-во «Мир», 1980.
4. Березин И.В., Мартинек К. «Основы физической химии ферментативного катализа», Москва, Изд-во «Высшая школа», 1977.
5. Белл Р., Протон в химии. М, Мир, 1977.

6. Панченков Г.М., Лебедев В.П., «Химическая кинетика и катализ», Москва, Изд-во «Химия», 1985.
7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д. Г. «Курс химической кинетики», Москва, Изд-во «Высшая школа», 1984.
8. Крылов О.В., Гетерогенный катализ, Части 1-4, Изд-во НГУ, Новосибирск, 2002.
9. Розовский А.Я., «Катализ и реакционная среда», Москва, Изд-во «Наука», 1988.
10. Бендер М., Бергерон Р., Комияма М., «Биоорганическая химия ферментативного катализа», М., Мир, 1987.
11. Киперман С.Л., «Основы химической кинетики в гетерогенном катализе». М., Химия, 1979.
12. Франк-Каменецкий Д.А. "Диффузия и теплопередача в химической кинетике", М.: 1987.
13. Сетерфильд Ч., «Практический курс гетерогенного катализа М, Мир, 1984.
14. Экспериментальные методы исследования катализа, под ред. Р. Андерсона, М., Мир, 1972.
15. Методы анализа поверхностей, под ред. А.Зандерна, М., Мир, 1979.

Дополнительная литература:

1. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. «Химическая кинетика», Москва, Изд-во «Химия», 2000.
2. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. «Металлоорганическая химия переходных металлов» в 2-х частях. Москва, Изд-во «Мир», 1989.
3. Мастерс К. «Гомогенный катализ переходными металлами», Москва, Изд-во «Мир», 1983.
4. Хартри Ф., «Закреплённые металлокомплексы». М., Мир, 1989.
5. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. «Активация и каталитические реакции углеводородов», Москва, Изд-во «Наука», 1995.

6. Shilov A.E. «Metal complexes in biomimetic chemical reactions», CRC Press, Boca Raton, New York, 1997.
7. Parshall G.U., Ittel S.D. «Homogeneous catalysis», 2nd edition, Wiley, New York, 1992.
8. Уго Р. «Аспекты гомогенного катализа», Москва, Изд-во «Мир», 1973.
9. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф., «Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза», Москва, Изд-во «Химия», 1984.
10. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М., Мир, 1973.
11. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М., Основы химической кинетики, М., Мир, 1983.
12. Farrauto R.J., Bartholomew C.H., Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Blackie Acad.&Profes., 1997.
13. Диксон М., Уэбб Э. «Ферменты» в 3-х томах, Москва, Изд-во «Мир», 1982.
14. «Photocatalysis: fundamentals and applications», N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.), Wiley-Interscience, 1989.
15. «Electron Transfer in Chemistry» (1–5 vol.), V. Balzani (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
16. «Handbook of Heterogeneous Catalysis» (G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp. Eds.). VCH Publ., 1997.
17. «Introduction to Zeolite Science and Practice.» (Н.van Bekkum, E.M.Flanigen, P.A.Jacobs and J.C.Jansen, Eds), Elsevier, 2001.
18. Катализ в C₁-химии. Под ред.В.Кайма, М., Химия, 1087.

Зам.директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН
К.Х.Н.



А.В. Казакова