



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

**Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)**

ПРИНЯТО

Ученым советом ИФХЭ РАН

Протокол № 6 от 22.09.2011 г.

Председатель Ученого совета
академик



А.Ю. Цивадзе

Рабочая программа дисциплины

Органический катализ

Специальность 02.00.03- Органическая химия

Москва

2012 год

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины Подготовить аспирантов и специалистов – химиков - органиков к научно-исследовательской деятельности, связанной с разработкой и применением методов синтеза органических веществ, основанных на современных каталитических методах, отвечающих требованиям «зеленой химии».

Задачи дисциплины: Создание представления о современном катализе и его роли в органической химии и химической промышленности. Освоение теоретических основ катализа и путей его использования химиками – органиками. Обучение навыкам экспериментальных исследований в области катализа, методам планирования экспериментов и обработкой их результатов, формирование представлений об основных положениях теории планирования эксперимента, получение теоретических знаний и практических навыков по выполнению экспериментальных исследований рассмотренными методами.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Данная дисциплина относится к группе специальных дисциплин отрасли науки и научной специальности ООП ППО (в соответствии с Федеральными государственными требованиями (ФГТ)).

Настоящая дисциплина «Органический катализ» - модуль основной образовательной программы послевузовского профессионального образования (ООП ППО) по специальности 02.00.03- органическая химия - дисциплина по выбору аспиранта.

Обучающийся по данной дисциплине должен иметь фундаментальные представления о катализе, его видах, механизмах, практических методах и путях применения. Для обучения по данной дисциплине необходимо высшее образование с освоением курса по органической химии в объеме для химических специальностей.

3 Требования к результатам освоения дисциплины

В рамках данной дисциплины углубляются и развиваются следующие компетенции:

а) общекультурные компетенции: способность к самостоятельному освоению новых методов органической химии, к изменению научного и научно-

производственного профиля своей профессиональной деятельности; способность самостоятельно приобретать и использовать в практической деятельности новые знания и умения; способность к проведению самостоятельной научно-исследовательской работы;

б) профессиональные компетенции: способность выбирать оптимальные решения при выборе каталитических методов органического синтеза, способность к оптимизации условий проведения реакций; способность систематизировать и обобщать как уже имеющуюся в литературе, так и самостоятельно полученную в ходе исследований информацию; способность разрабатывать теоретические модели, позволяющие объяснять наблюдаемые результаты процессов и предсказывать пути их оптимизации; способность проводить анализ, синтез и оптимизацию процессов; способность к самостоятельному освоению новых методов органической химии, к изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности; способность самостоятельно приобретать и использовать в практической деятельности новые знания и умения; способность к проведению самостоятельной научно-исследовательской работы.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы 72 часа.

4.1 Структура дисциплины

№ п/п	Наименование дисциплины	Объем учебной работы (в часах)						Вид итогового контроля	
		Всего	Всего аудит.	Из аудиторных					Сам. работа
				Лекц.	Лаб.	Прак.	КСР.		
1	Органический катализ	72	60	8	52			12	зачет

4.2 Содержание дисциплины

4.2.1 Разделы дисциплины и виды занятий

№	Раздел	Виды учебной работы, и трудоемкость (в часах)	Самостоятельная работа

п/п	Дисциплины	Лек.	Лаб.	Пр.	КСР	
1	Основы катализа	1	2			2
3	Металлокомплексный катализ	2	20			5
4	Асимметрический металлокомплексный и органический катализ	4	30			5

4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий
1	Основы катализа	<p>1. Основные особенности и значение явлений катализа, его сущность; роль катализа в становлении и развитии современной промышленности.</p> <p>2. Кислотный, электрофильный, основной и нуклеофильный катализ.</p> <p>3. Особенности гомогенного, гетерогенного и микрогетерогенного катализа, ферментативного, мицеллярного и межфазного катализа, катализ наночастицами переходных металлов</p>	Лекции, семинары.
3	Металлокомплексный катализ	<p>1. Общий механизм каталитического цикла. Каталитически-активные комплексы металлов.</p> <p>2. Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, гидрокарбонилирование, карбонилирование; окисление и метатезис олефинов, изомеризация, олигомеризация и полимеризация олефинов.</p> <p>3. Многоэлектронные процессы и катализ кластерами.</p> <p>4. Примеры наиболее важнейших реакций. Типичные реакции кросс-сочетания. Каталитическое образование связей углерод-гетероатом. Вакер-процесс. Гидроформилирование алкенов.</p>	Лекции, семинары.
4	Асимметрический металлокомплексный и органический катализ	<p>1. Расщепление путем кинетического асимметрического превращения.</p> <p>2. Использование хиральных катализаторов.</p>	Лекции, семинары.

	<p>Органический и металлокомплексный асимметрический катализ.</p> <p>3. Малые хиральные органические молекулы как катализаторы асимметрического синтеза.</p> <p>4. Примеры органокатализаторов.</p>	
--	---	--

5. Образовательные технологии

1. Активные образовательные технологии: лекции, семинары и практические работы.
2. Сопровождение лекций визуальным материалов в виде слайдов, подготовленных с использованием современных компьютерных технологий (программный пакет презентаций Microsoft Office Powerpoint), проецируемых на экран с помощью видеопроектора, а компьютерных моделей органических соединений и их спектров.
3. Проведение практических работ в научной лаборатории, участие обучаемых в научной работе и выполнении исследовательских проектов.
4. Использование специального программного обеспечения и интернет-ресурсов для обучения в ходе практических и самостоятельных работ.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Виды самостоятельной работы: в домашних условиях, в читальном зале библиотеки, на компьютерах с доступом к базам данных и ресурсам Интернет, в лабораториях с доступом к лабораторному оборудованию и приборам.

Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, учебное и научное программное обеспечение, ресурсы Интернет.

Форма контроля знаний – зачет в конце курса, включающий теоретические вопросы и задачу.

Контрольные вопросы к зачету:

Основы катализа.

Основные особенности и значение явлений катализа, его сущность; роль катализа в становлении и развитии современной промышленности; формы промежуточного взаимодействия катализаторов с реагентами в случае катализа в газовой и жидкой фазах, а также на поверхности твердых тел.

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-основной катализ.

Особенности кинетики и механизм. Кислотность и каталитическая активность, уравнение Бренстеда. Нуклеофильный катализ. Механизм и кинетика его в реакциях замещения, расщепления и присоединения.

Факторы, определяющие эффективность нуклеофильного катализа.

Особенности гомогенного, гетерогенного и микрогетерогенного катализа, катализ наночастицами переходных металлов. Активные центры.

Характеристики катализаторов – активность, селективность. Энергетические аспекты в катализе. Электронные факторы в гетерогенном катализе.

Промоторы и яды. Стадии адсорбции и диффузии в гетерогенном катализе.

Макрокинетические факторы в катализе. Кислотно-основной катализ. Новые подходы к иммобилизации катализаторов. Использование полимеров для иммобилизации катализаторов.

Катализ в ионных жидкостях. Понятие о мицеллярном, микрогетерогенном и межфазном катализе.

Супрамолекулярные катализаторы. Способность к молекулярному узнаванию и субстратная селективность.

Ферментативный катализ. Строение молекул фермента. Особенности взаимодействия в каталитическом комплексе "субстрат — фермент".

Основные особенности кинетики ферментативных реакций. Иммобилизация ферментов.

Мицеллярный катализ. Поверхностно-активные вещества.

Мицеллообразование в водных и органических средах. Распределение реагентов в мицеллярном растворе. Природа каталитического эффекта.

Области применения мицеллярного катализа.

Межфазный катализ. Особенности химических реакций в многофазных системах. Процессы переноса через поверхности раздела фаз. Катализаторы-переносчики, механизм их действия.

Гетерогенный катализ. Каталитическое гидрирование алкенов. Строение поверхности твердых тел и его влияние на каталитическую активность. Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция. Типы гетерогенных катализаторов. Металлы и сплавы как катализаторы. Катализ оксидами переходных металлов.

Металлокомплексный катализ

Общий механизм каталитического цикла. Каталитически-активные комплексы металлов. 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. Асимметрический катализ. Примеры асимметрических реакций. Примеры наиболее важных реакций. Типичные реакции кросс-сочетания: реакция Хека, Сузуки, Соногаширы, механизмы и использование. Реакции цианирования арилгалогенидов. Механизм и способы проведения.

Каталитическое образование связей углерод-гетероатом: аминирование, сульфидгалогенирование. Каталитическое окисление спиртов и тиолов. Вакер-процесс. Гидроформилирование алкенов.

Асимметрический металлокомплексный и органический катализ.

Расщепление путем кинетического асимметрического превращения. Кинетический метод расщепления. Частичный и абсолютный асимметрический синтез. Частичный и абсолютный катализ и деструкция. Возникновение первичной асимметрии. Критерии чистоты оптического изомера.

Использование хиральных катализаторов. Органический и металлокомплексный асимметрический катализ. Хиральные лиганды в металлокомплексном катализе. Малые хиральные органические молекулы как катализаторы асимметрического синтеза. Влияние структуры органокатализаторов на регио-, стерео- и энантиоселективность внутримолекулярных и межмолекулярных асимметрических реакций.

Примеры органокатализаторов. Хиральные основания (спартеин). Хиральные кислоты (аминокислоты). Асимметрическая альдольная реакция: енаминный катализ и основные типы органокатализаторов альдольной реакции.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Химия, 1979.
2. Larock, R.C., *Comprehensive Organic Transformations: A Guide To Functional Group Preparations*, VCH, New York, 1989.
3. E. Negishi (Ed.), *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley & Sons, New York, 2002.
4. G. V. Smith, F. Notheisz, *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Elsevier, 2000.
5. Дж. Марч. Органическая химия. Москва, Мир, 1987.
6. Джемилев У.М. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. М.: Химия. 1999.
7. Кожевников И.В. Катализ кислотами и основаниями. Н.: Изд-во НГУ, 1991.
8. Ф. Хартли. Закрепленные металлокомплексы – новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989, 358 с.
9. К. Танабе. Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993, 172 с.
10. Søren Bertelsen, Karl Anker Jørgensen. Organocatalysis - after the gold rush. *Chemical Society. Review*, 2009, 38, pp. 2178–2189.
11. Benjamin List. Organocatalysis. *Chemical Reviews*. 2007, v. 107, № 12, pp. 5413–5883.

б) дополнительная литература:

12. Francisco Alonso, Irina P. Beletskaya, Miguel Yus. Non-Conventional Methodologies for the Transition-Metal Catalysed Carbon-Carbon Coupling: A Critical Overview. Part 1: The Heck Reaction. *Chemical Reviews*, 2002, v. 102, №11, p. 4009.
13. Irina P. Beletskaya, A.V. Cheprakov. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. *Chemical Reviews*, 2000, v. 100, №8, p. 3009.
14. С.Г. Злотин, А.С. Кучеренко, И.П. Белецкая. Органический катализ асимметрической альдольной реакции. Катализаторы и реагенты. *Успехи химии*, 2009, Том 78, № 8, с. 796-845.
15. И.П. Белецкая, Л.М. Кустов. *Успехи химии*, 2010, 79, 493.
16. О.В. Мальцев, И.П. Белецкая, С.Г. Злотин. *Успехи химии*, 2011, 80, 1119.
17. V.P. Ananikov, S.S. Zalesskiy, I.P. Beletskaya, *Current Organic Synthesis* 2011, 8, 2-52.
18. I.P. Beletskaya, V. P. Ananikov. *Chemical Reviews* 2011, 111, 1596-1636.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

программа для анализа электронной структуры молекул и спектров Chemissian (www.chemissian.com). Интернет-ресурсы: Единое окно доступа к образовательным ресурсам Федерального портала Российское образование <http://www.window.edu.ru>, национальный WWW-сервер по химии www.chem.msu.ru

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

НОК располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической и практической подготовки, предусмотренных учебным планом, а также эффективное выполнение диссертационной работы:

Аудитория для проведения лекций, оснащенная компьютером и проектором для показа слайдов компьютерных презентаций. Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет и подключенные к международным и российским научным базам данных и электронной библиотеке с основными международными научными журналами.

Инструментальная база НОК основана на центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН. В составе имеющегося оборудования ЯМР-спектрометр фирмы «Брукер»: AVANCE II DRX-600, масс-спектрометр MALDI-TOF Bruker ultraflex III, масс-спектрометр ICP-MS - Bruker Daltonics aurora M90, спектрофотометр УФ и видимой области Specord M400, ИК-спектрометр Perkin-Elmer-2000, спектрофотометр Agilent 8453, сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 PRO, атомно-силовой микроскоп – спектрометр Force Master 402 MD, рентгено-флюороресцентный микроанализатор VRA-30, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000 и многие другие приборы, позволяющие решить практически любую задачу физико-химического исследования. Лаборатории оснащены современными приборами для проведения и исследования каталитических реакций: стеклопосуда в широком ассортименте, реакторы низкого и высокого давления, автоклавы, газовые и жидкостные хроматографы, адсорбционные установки для текстурных исследований катализаторов.

Программа составлена в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России от 16.03.2011 № 1365 «Федеральные государственные

требования к структуре основной профессиональной образовательной программы послевузовского профессионального образования (аспирантура)» лабораторией новых физико-химических проблем.