

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3—1959

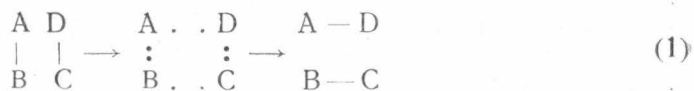
А. А. ТОЛСТОПЯТОВА

РАБОТЫ А. А. БАЛАНДИНА В ОБЛАСТИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Работы известного советского ученого Алексея Александровича Баландина в области органического катализа имеют большое значение для развития химической науки. А. А. Баландиным опубликовано более 500 печатных работ. Исследования А. А. Баландина и его школы получили всеобщее признание и нашли отклик в мировой науке.

А. А. Баландиным создана мультиплетная теория катализа [1—3], охватывающая обширный опытный материал. За 30 лет существования эта теория непрерывно развивалась, совершенствовалась и в настоящее время является одной из наиболее разработанных теорий катализа. Мультиплетная теория базируется на учении о строении вещества. При построении атомно-молекулярных моделей элементарных стадий каталитических реакций эта теория учитывает энергии разрываемых и образующихся связей в молекуле, форму молекул, строение кристаллических решеток катализаторов, соприкосновение реагирующих атомов с катализатором. Согласно мультиплетной теории, реагирующие атомы образуют поверхностный раствор или сплав с атомами твердого катализатора (в большинстве случаев кристаллического). Реагирующие атомы входят в углубления между поверхностными атомами катализатора. Таким образом, с реагирующими атомами (индексной группой) соприкасается несколько атомов катализатора, мультиплет. Связи внутрииндексной группы оказываются ослабленными благодаря притяжению ее атомами катализатора (в некоторых случаях вплоть до разрыва связей). Вследствие этого облегчается перераспределение валентностей.

Наиболее простой является индексная группа дублетного типа:



В результате дублетной реакции по схеме (1) две связи разрываются ($A-B$ и $D-C$) и образуются две новые связи ($A-D$ и $B-C$). Процесс протекает через стадию образования промежуточного, мультиплетного комплекса. В индексной группе изображены только перераспределяющиеся связи. Связи внутри индексной группы, сохраняющиеся при реакции, так же как и внеиндексные замещающие группы при атомах A, B, C, D в индексе не изображаются. Таким образом, это обобщение охватывает как реакции двойного обмена, так и реакции разложения и присоединения. Исследование показывает, что атомы A, B, C, D не обязательно должны одновременно соприкасаться с катализатором.

Следующей по сложности и по распространенности является триплетная реакция. Число структурных типов гетерогенно-каталитических реакционных комплексов оказывается невелико, дублетные и триплетные — самые важные из них.

Мультиплетная теория опирается также на то доказанное ею положение, что между реагирующими молекулами и катализаторами имеется структурное и энергетическое соответствие. Экспериментальным материалом для мультиплетной теории являются исследования А. А. Баландина и его школы, результаты многочисленных работ школы Н. Д. Зелинского, работы А. М. Рубинштейна, Я. Т. Эйдуса, Д. В. Сокольского, а также литературные данные других советских и зарубежных авторов.

Структурные соотношения, рассматриваемые мультиплетной теорией, широко оправдываются на опыте. Подробно была разработана секстетная модель дегидрогенизации шестичленных циклических углеводородов на металлических катализаторах. Эта модель подтверждается многими экспериментальными данными и показывает, что катализаторами дегидрогенизации этого типа должны быть металлы с решеткой $A1$ и $A3$ и с определенными межатомами расстояниями (от 1,22 до 1,39 Å). К таким катализаторам относятся никель, кобальт, медь, родий, иридий, палладий, платина, рутений, осмий, цинк, рений. Мультиплетная теория предсказала каталитическую активность рения в реакции дегидрогенизации циклических углеводородов. Позднее это было подтверждено А. А. Баландиным, Е. И. Карпейской и А. А. Толстопятовой [4].

А. А. Баландиным совместно с И. И. Брусовым [5] была открыта реберная (дублетная) дегидрогенизация циклогексана на окислах хрома и молибдена. Впоследствии окись хрома стала промышленным катализатором дегидрогенизации. Реберная дегидрогенизация была доказана также для ряда других циклических углеводородов и на других окисных катализаторах. Дублетная дегидрогенизация углеводородов с открытой цепью углеродных атомов широко разрабатывается А. А. Баландиным совместно с О. К. Богдановой и А. П. Щегловой [6—8]. Эта реакция имеет важное значение для синтеза каучука из нефти.

Большое значение для развития структурной стороны мультиплетной теории имели работы по кинетике гидрогенизации производных триптицена, выполненные А. А. Баландиным совместно с Е. И. Клубновским [9, 10]. Молекулы производных триптицена, имеющие сложную форму и неспособные уложиться на плоскости, гидрируются на никеле. Факт их гидрогенизации доказывает, что активные центры катализаторов находятся на плоских выступах, что согласуется со взглядами Тейлора о природе каталитической поверхности.

Было показано, что в зависимости от способа приготовления параметр решетки катализаторов несколько меняется. А. М. Рубинштейном [11] установлено существование оптимального параметра для катализа (при одинаковой степени дисперсности). Оказалось, что для дегидрогенизации оптимальный параметр меньше, чем для дегидратации, в связи с тем, что межатомное расстояние для связи O—H (1,01 Å) меньше, чем для связи C—O (1,45 Å), тогда как длины остальных связей остаются одинаковыми.

Подобно этому, над окислами ниобия и тантала ($R = 1,47$ и $1,49$ Å) спирты дегидратируются, тогда как над окислами ванадия, где атомные радиусы меньше ($R = 1,36$ Å), спирты преимущественно дегидрируются [12]. Принцип сохранения валентного угла в промежуточном мультиплетном или активированном комплексе требует, как было показано А. А. Баландиным и Я. Т. Эйдусом [13], существования оптимального для данной реакции расстояния между активными центрами катализатора. Экспериментальное подтверждение структурной стороны мультиплетной теории имеется, кроме работ советских авторов, в работах зарубежных ученых: Линстеда с сотрудниками [14, 15], Лонга, Фрезера и Отта [16], Эммета и Скау [17], Ринекера и Унгера [18], Бика [19], Натта с сотрудниками [20] и др. Секстетные и дублетные модели подробно рассмотрел Трепнел [21] в обзоре, посвященном мультиплетной теории. Большой экспериментальный материал по геометрическому соответствию в катализе собран в статье Гриффита [22].

А. А. Баландин является одним из пионеров изучения кинетики каталитических органических реакций. Им впервые выведено общее кинетическое уравнение для мономолекулярных реакций в проточной системе [23]. На основании этого уравнения были впервые даны формулы для расчета относительных адсорбционных коэффициентов продуктов реакции (Z_r) и посторонних веществ на активных центрах. Самая простая из них:

$$Z_r = \frac{m_0/m - 1}{1/p - 1}, \quad (2)$$

где p — молярный процент исходного вещества; m — число молей исходного вещества, прореагировавших в единицу времени в смеси; m_0 — число молей исходного вещества, прореагировавших в единицу времени при пропускании чистого исходного вещества. Эта формула пригодна для любых значений p и любых прибавленных индиферентных соединений — продуктов реакции или посторонних веществ и применима для небольших степеней превращения. Она оправдалась на большом экспериментальном материале, полученном в лабораториях А. А. Баландина. Кроме того, А. А. Баландин [26] дал точные способы расчета относительных адсорбционных коэффициентов кинетическим методом без ограничения степени превращения. А. А. Баландиным с сотрудниками проведены обширные исследования, касающиеся кинетики главным образом дегидрогенизации углеводородов, дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации аминов. Все эти процессы хорошо описываются общим кинетическим уравнением, которое значительно упрощается для этих частных реакций. Позднее результаты по кинетике дегидрогенизации различных классов

органических соединений оказалось возможным объединить уравнением [27]

$$\frac{dx}{dt} = K_d e^{(h-1/RT)\epsilon} \frac{p_1}{\sum Z_r p_2} \quad (3)$$

(где Z — относительный адсорбционный коэффициент), справедливым для не слишком низких давлений. Уравнению (3), которое в общем виде дано А. А. Баландиным впервые, подчиняется кинетика дегидрогенизации очень многих систем. Этим уравнением описывается более пятидесяти реакций на различных окисных металлических и смешанных катализаторах. Известное противоречие в катализе — однородность или неоднородность поверхности — сказывается и в уравнении (3). Это противоречие устраняется теорией квазиоднородных поверхностей, подробно разработанной А. А. Баландиным [28]. В литературе [29] неоднократно высказывалось соображение, что в кинетическом уравнении дегидрогенизации, содержащем функцию p в виде изотермы Ленгмюра, Z есть отношение констант скоростей частных реакций. Расчеты А. А. Баландина и С. Л. Кипермана [30] показали, что оба истолкования Z являются предельными случаями. Если константа скорости десорбции непрореагировавших молекул исходного вещества больше, чем константа скорости реакции дегидрогенизации, то Z имеет обычный смысл относительного адсорбционного коэффициента. В работе А. А. Баландина с сотрудниками [31] по кинетике дегидрогенизации бутанбутиленовых смесей, содержащих либо бутан, либо бутилен, меченный радиоуглеродом, было доказано, что Z действительно является относительным адсорбционным коэффициентом. Работы А. А. Баландина и сотрудников по кинетике гетерогенно-каталитических реакций позволили получить данные о свойствах активированного и предшествующего ему адсорбционного комплексов. Образование этих комплексов является наиболее ответственной стадией в механизме гетерогенного катализа. Очень важными свойствами этих комплексов являются их термодинамические свойства, изменение свободной энергии, энтропии и энтальпии. А. А. Баландин с сотрудниками (О. К. Богданова [24], П. Тетени [32], А. А. Толстопятова [25] и др.) изучил кинетику дегидрогенизации спиртов различного строения на металлических и окисных катализаторах. Были определены удельные поверхности, относительные адсорбционные коэффициенты, истинные константы скорости реакции, энергии активации, термодинамические функции каталитически активной поверхности. Найдено существование закономерности, связывающей энтальпию с энтропией адсорбции. Методом меченых атомов изучались кинетика и механизм дегидратации этилового спирта на окиси алюминия (А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц и др. [33]). Показано, что этилен образуется двумя путями, как через эфир, так и непосредственно из спирта, причем с увеличением температуры доля этилена, образующегося непосредственно из спирта, увеличивается. Изучается кинетика дегидратации спиртов в адсорбционном монослое. А. А. Баландин, В. Э. Вассерберг и М. П. Максимова [34] при помощи адсорбционного метода определили удельные эффективные площадки 8 спиртов на окиси алюминия разных способов приготовления. Найдено, что эти площадки увеличиваются с усложнением строения спирта и что при низких температурах, кроме ориентации в виде ленгмюровского частотола, имеется плоская ориентация спирта за счет действия вандерваальсовых сил и водородных связей. С повышением температуры доля плоской ориентации уменьшается.

Очень подробно исследована кинетика дегидрогенизации бутана и бутилена (А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова [6—8]). А. А. Баландин совместно с Г. М. Марукян [35, 54] в течение ряда лет ведет работы по каталитической дегидрогенизации жирноароматических соединений,— реакции, позволяющей получать мономеры, из которых многие приобрели практическое значение (например, дивинилбензол). Разработанные методы были распространены на дегидрогенизацию соединений, содержащих гетероциклы, на алкилфенолы, на соединения нафталинового ряда, несимметричный дифенилэтан, на дегидрогенизацию жирноароматических силанов в соответствующие кремнийсодержащие стиролы. С помощью реакции дегидрогенизации А. А. Баландиным с сотрудниками были получены в разное время: стирол, α -метилстирол, *o*-, *m*- и *p*-дивинилбензолы, метилизопропенилбензол, изопропенилбензол, *o*-, *m*-, *p*-диизопропенилбензолы, изобутенилбензол, симметричный тривинилбензол и др. Кроме того, получены: 2-винилтиофен, 2-винилпиридин, метилвинилпиридин, изопропенилфенол, бутенилфенол, изопропенилнафталин, дифенилэтилен и кремнийсодержащие стиролы.

А. А. Баландин создал теорию гидрогенизации непредельных соединений [36], связанную с мультиплетной теорией. В этой теории выдвигаются новые представления о механизме каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Каталитическая гидрогенизация на металлах осуществляется путем активации водорода на одном и гидрируемого вещества на другом сорте активных центров, способных адсорбировать разные молекулы по закону Лэнгмюра. Гидрогенизация происходит путем присоединения атомного водорода к полугидрированной форме, связанной с катализатором. Предлагаемая модель согласуется с мультиплетной теорией катализа. Дан вывод кинетических уравнений, описывающих обширный и казавшийся противоречивым фактический материал по каталитической гидрогенизации, дегидрогенизации и обмену с дейтерием. Особое значение теория приобретает для гидрогенизации смесей; она впервые дает уравнения для этих случаев, описывающих сложную форму кинетических кривых. Вводится новая величина — показатель избирательности, при помощи которого можно рассчитать глубины гидрирования каждого компонента. Теория объясняет влияние заместителей при реагирующих атомах на скорость гидрогенизации. Из теории выводится ряд новых закономерностей. Теория гидрогенизации имеет большое практическое значение при промышленном способе получения высокооктановых авиационных бензинов, при гидрогенизации жиров и др. А. А. Баландин совместно с А. А. Пономаревым [37] на большом экспериментальном материале по гидрогенизации более 100 фурановых соединений на никеле провел проверку расчетов мультиплетной теории по последовательности реакций, имеющих место при гидрогенизации полифункциональных соединений. Экспериментальные данные показали полное соответствие опыта с расчетами мультиплетной теории. Эти расчеты являются развитием прежних энергетических расчетов мультиплетной теории, правильно передающих последовательность гидрогенолиза нескольких сот веществ [38, 39], а также ряд других реакций над никелем.

В мультиплетной теории наряду со структурной стороной развивалась и энергетическая. Интересным оказалось изучение кинетики гидрирования органических перекисей и гидроперекисей (работы А. А. Баландина, Н. В. Никифоровой, Л. Х. Фрейдлина [40, 41]). Как и предсказывала мультиплетная теория, экспериментально найдено, что над

никелем по убывающей легкости взаимодействия с водородом в бифункциональных перекисных соединениях реагирующие группы располагаются в ряд: нитрогруппа, ацетиленовая, перекисная, олефиновая и карбонильная, затем следуют простые связи: углерод—кислород и углерод—углерод. С помощью уравнений мультиплетной теории произведен расчет по гидрированию полисахаридов с целью получения многоатомных спиртов; расчетные данные оказались в согласии с опытом (А. А. Баландин, Н. А. Васюнина и др. [42]).

А. А. Баландиным и М. Л. Хидекелем [43] было исследовано влияние структуры соединений на кинетику их каталитического гидрирования, высказано мнение относительно влияния заместителей на скорость гидрирования, основанное на связи между теплотой образования промежуточного мультиплетного комплекса и электронными эффектами, вызываемыми замещением. При гидрогенизации ряда соединений с ароматическими или сопряженными связями на родиевом катализаторе было найдено, что в неосложненных случаях константы скорости гидрирования двух сравнимых соединений связаны с энергиями сопряжения; эта связь выражается определенной формулой. Гидрированию подвергались: бензол, пиридин, пиррол, фуран, циклогексадиен-1,3, циклогексадиен-1,4, дигидрофуран-3,4, эвгенол, *цис*-изоэвгенол, *транс*-изоэвгенол, этилциклопропан, фенилциклопропан, ферроцен, циклопентадиен-1,3, циклопентен, этилбензол, кумол, *n*-цимол, мезитилен, дурол, бензойная кислота, этилбензоат, дифенил, α -метилпиррол, π -пиколин, β -пиколин, α -этилпиридин, пиколиновая кислота, α, α' -дипиридил, α -метилфуран, α -этилфуран, α -*n*-пропилфуран, α -фуранкарбонная кислота, *N*-пиридилийциклопентадиенилид, а также 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил, циклогексен, тиофен, *N*-бензилпиридилийциклопентадиенилид, никотиновая, изоникотиновая, бензойная и фенилуксусная кислоты, циклопентадиенилталлий, дифенил, дифенилметан.

Мультиплетная теория получила значительное развитие в направлении нахождения закономерностей для подбора катализаторов [44]. Теория показывает, что максимум каталитической активности должен быть при не слишком сильной адсорбции, и ему соответствует адсорбционный потенциал, равный половине суммы энергий реагирующих и разрывающихся связей [45]. Выведены условия повышения активности в смешанных катализаторах. Степень ненасыщенности поверхностных атомов учитывается влиянием числа соседей у атомов активных центров и выражается через долю энергии сублимации. В теории рассматривается влияние природы реагирующего вещества и катализатора на скорость реакции. Эта серия работ А. А. Баландина представляет существенный вклад в теорию подбора катализаторов.

В настоящее время получен большой экспериментальный материал по определению кинетическим методом на окисных катализаторах энергий связи реагирующих атомов, входящих в состав молекулы, с атомами катализатора. Метод заключается в том, что изучается кинетика нескольких реакций. Например, для определения энергии связи С, Н и О с катализатором определяются энергии активации реакций дегидрогенизации углеводов, энергии активации реакции дегидрогенизации и дегидратации спиртов. Составляя три уравнения по мультиплетной теории и решая их, можно найти энергии связи С, Н и О с катализатором. Исследовалась кинетика более 20 реакций, в особенности реакции дегидрогенизации циклических углеводов и параллельной дегидрогенизации и дегидратации спиртов на окислах бериллия, алюминия, титана, циркония, тория, хрома, молибдена, вольфрама, церия.

иттрия, самария, лантана, празеодима, неодима и др. (А. А. Баландин, А. А. Толстопятова и др. [46, 47]). В согласии с теорией способ приготовления катализатора и природа носителя влияют на энергии связи реагирующих атомов в молекуле с атомами катализатора. Зависимость этих энергий связи от положения элемента в менделеевской системе заметна, но осложнена закономерным влиянием степени валентности. На металлических катализаторах (никель, железо, палладий, платина) энергии связи Н, С, О с катализатором определены путем применения уравнений мультиплетной теории к опытным энергиям активации простейших реакций: орто-пара-превращения водорода, дейтерообмена, гидрогенолиза этана, гидрирования олефинов и др. (С. Л. Киперман, А. А. Баландин [48]). Полученные значения энергии связи Н и D с катализаторами применены для расчетов энергией связи поверхности металлов с углеродом в соединениях с одинарной, двойной, тройной связью, а также с кислородом и азотом. Энергии связи определялись методом адсорбционно-химических равновесий (А. А. Баландин и С. Л. Киперман [49]). Метод заключается в изучении равновесия реакции между адсорбированным на катализаторе веществом и веществами, находящимися в газовой фазе. Знание энергий связи между атомами реагирующих частей молекул и атомами катализатора имеет большое значение для разрабатываемого в настоящее время, на основе мультиплетной теории, метода научного подбора катализаторов, призванного заменить устаревшие эмпирические методы изыскания катализаторов. Литературные данные по энергиям связей, необходимые для применения в мультиплетной теории при расчете адсорбционных потенциалов катализаторов, требуют существенного пополнения. Поэтому энергии связи С, Н, О, N с элементами, входящими в состав важнейших катализаторов, определяются термохимическим путем (А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, М. П. Козина [50] и др.).

А. А. Баландиным совместно с А. И. Кукиной [51] исследуются свойства катализаторов на основе железа и его окисей, имеющих значение в синтезе аммиака и синтола. Изучен механизм каталитического действия этих катализаторов при дегидрогенизации, обессеривании, разложении галоидных алкилов, циклогексана, кумола и других соединений. Показано, что реакции осложняются образованием поверхностных соединений галоидного железа, наблюдается внедрение С и S в решетку α -Fe, которое сопровождается разрушением молекул, например сульфида и меркаптана. В работе [51] (как и в ряде других работ А. А. Баландина) используются современные физико-химические методы: кинетический, рентгеноструктурный, спектроскопический, адсорбционный, термографический, термомагнитный и др. Полученный экспериментальный материал интерпретируется с точки зрения теории подбора катализаторов.

Классификация органических реакций, построенная А. А. Баландиным [52, 53] на основе мультиплетной теории, позволяет находить новые каталитические реакции. Так, А. А. Баландин с сотрудниками изучил малоразработанные, а также неизвестные реакции — дегидрогенизации парафинов, олефинов [6—8], алкилбензолов [35, 54], продукты дегидрогенизации которых важны для промышленного синтеза мономеров, служащих исходными веществами для получения синтетического каучука и других полимеров. Кроме того, были предсказаны и затем изучены реакции дегидрогенизации аминов [55], гидрогенизации органических перекисей [40, 41] и др.

Мультиплетная теория была распространена в 1957 г. на фермен-

тативные реакции и асимметрический катализ (А. А. Баландин [56, 57] и Е. И. Клубуновский [58—60]). Найдено, что практически все ферментативные реакции обладают дублетными и триплетными индексами мультиплетной классификации. Высокая избирательность действия ферментов обусловлена поверхностным изоморфизмом заместителей субстрата и апофермента, на который заместители налагаются. Чем ближе структура заместителей и апофермента, тем соприкосновение полнее, что понижает энергетический барьер также и в реагирующей группе атомов, приводя к особо высокой активности ферментов.

С мультиплетной теорией отчасти связаны работы по гетерогенному катализу, в которых изучалось разложение органических молекул на катализаторах в присутствии углекислоты [61], паров воды [62, 63], а также глубокое разложение (с образованием угля) углеводородов [64, 65], спиртов и других органических соединений [66—68].

А. А. Баландин и Т. А. Словохотова [62, 63] показали, что органические вещества каталитически взаимодействуют с водой с образованием CO_2 , CO и H_2 в присутствии никеля, и эта реакция является общей для различных классов органических веществ. Направление реакций расщепления под действием воды и водорода зависит прежде всего от структуры самого углеводорода. Мультиплетная адсорбция углеводорода с расщеплением вплоть до разрыва отдельных связей является, вероятно, стадией реакции, определяющей ее скорость. При этом могут образовываться адсорбированные углеводородные радикалы. В случае конверсии и гидрогенолиза образующиеся свободные метиленовые радикалы реагируют далее с водой и водородом. Кинетические данные, полученные при изучении конверсии и гидрогенолиза циклогексана, этана и пиперидина, позволяют уточнить вывод об аналогии в механизме обеих реакций.

А. А. Баландин, В. В. Патрикеев и др. ведут большую работу в области использования каталитических свойств руды с малым содержанием тяжелых и цветных металлов. Это привело к созданию нового процесса РКГ (рудо-контактная газификация) для переработки нефтяных остатков парами воды. Внедрение этого процесса уже началось и сулит народному хозяйству большую экономию.

А. А. Баландиным и С. Е. Раиком [64—65] в специальной аппаратуре была исследована кинетика разложения различных углеводородов — изомеров гептана, циклопентана, этилциклопентана, бензола и др. в условиях длительного контакта при 120° над скелетным никелем. Интенсивность реакции снижается с накоплением третичных углеводородных атомов в молекуле. Наиболее устойчивым оказался бензол. Работа имела целью выяснить те превращения, которые имеют место при проведении углеводородов над металлическим никелем.

Интересный цикл работ А. А. Баландина, В. В. Патрикеева [66], Н. З. Котелкова [67, 68] и А. П. Руденко касается механизма образования угля на катализаторах. Эта реакция больше всего мешает проведению каталитических органических процессов, и изучение механизма этой реакции важно для успешной борьбы с дезактивацией катализаторов в процессе катализа. В результате указанных работ было найдено, что на металлах уголь отлагается в форме дендритов. Углеобразование проходит через ряд промежуточных соединений и представляет собой процесс поликонденсации.

Интересные работы проводят П. Г. Иванов и А. А. Баландин [69] по термической ионизации водорода и углеводородов в присутствии металлических катализаторов. Известно, что газы, адсорбирующиеся

нагретыми металлическими поверхностями, ионизируются и сообщают поверхности металла характерный для каждого металла устойчивый воспроизводимый электрохимический потенциал. Установлено, что адсорбция и десорбция газов металлами сопровождается изменением электрохимического потенциала. Было обнаружено появление заряженных частиц в газовой фазе в присутствии металлических поверхностей, обладающих каталитическими свойствами. Это наблюдается при низких температурах, например для водорода — ниже 100°. Таким образом, наблюдается новый эффект — термической ионизации адсорбированных молекул с выходом ионов в газовую фазу при низких температурах, который несомненно имеет место и при катализе. Ионизация увеличивается параллельно с увеличением работы выхода электронов.

В работе А. А. Баландина с Л. Х. Фрейдлиным и сотрудниками изучался механизм реакций и механизм их активирования в связи с природой и физической структурой катализаторов. Исследовались катализ, кинетика и механизм реакций разложения формиатов металлов [70—72], парофазного гидролиза галоидных арилов на силикагеле и фосфате кальция [73—76], алкилирования нормальных парафинов олефинами при высоких температурах и давлениях [77]. Изучалась избирательность действия катализаторов в реакциях гидрирования диеновых углеводородов в моноолефины, моноолефинов в присутствии ароматических углеводородов [78], динитрилов кислот в первичные амины и аминонитрилы [79], а также связь между макроструктурой носителя — окиси алюминия — и активностью никельглиноземного катализатора [80]. Проведены исследования, результаты которых внедрены в важной области новой техники.

В настоящем кратком обзоре затронута только часть работ по катализу и совсем не затронуты работы А. А. Баландина в некоторых других областях химии (по адсорбции, по реакциям в электроразрядах, по структурной алгебре и др.).

20 декабря 1958 г. академику Алексею Александровичу Баландину исполнилось 60 лет. Свой юбилей он встретил в расцвете творческих сил и замыслов.

А. А. Баландин возглавляет большой коллектив научных работников. Он заведует лабораторией кинетики каталитических органических реакций (с 1935 г.) и лабораторией имени Н. Д. Зелинского в ИОХ АН СССР (с 1954 г.). А. А. Баландин был избран академиком АН СССР в 1946 г. Он сочетает научную работу с большой педагогической деятельностью и подготовкой научно-исследовательских кадров.

В 1930 г. А. А. Баландин начал чтение курса «Органический катализ» на химическом факультете Московского университета, где в 1931 г. впервые в практике вузов СССР и зарубежных стран организовал учебную специальность и лабораторию органического катализа. В 1940 г. специальность была преобразована в кафедру органического катализа, которой до настоящего времени заведует А. А. Баландин [3, 81, 82], утвержденный профессором в 1934 г.

Им создана крупная научная школа, состоящая из большого числа учеников и последователей; среди них академики республиканских академий наук, доктора и кандидаты химических наук.

А. А. Баландин ведет большую научно-организационную работу, являясь председателем совета по проблеме «Научные основы подбора катализаторов» при Отделении химических наук АН СССР; этот совет координирует все работы по катализу в СССР.

Выдающаяся научная, педагогическая и научно-организационная деятельность А. А. Баландина высоко оценена партией и правительством. А. А. Баландин награжден орденом Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени и медалями, ему присвоено звание лауреата Сталинской премии, присуждены Менделеевская и Лебедевская премии за исследования в области синтетического каучука и другие работы.

Блестящий талант крупного ученого, исключительная работоспособность являются залогом дальнейшей успешной деятельности академика А. А. Баландина в области теории и практики катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баландин А. А. ЖРХО, **61**, 909, 1929.
2. Баландин А. А. Усп. химии, **4**, 1004, 1935.
3. Баландин А. А. Уч. зап. МГУ, **175**, 97, 1956.
4. Баландин А. А., Карпейская Е. И., Толстопятова А. А. ДАН СССР, **122**, 227, 1958.
5. Баландин А. А., Брусков И. И. ЖОХ, **7**, 18, 1937.
6. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. Изв. АН СССР, ОХН, **497**, 1946.
7. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. Изв. АН СССР, ОХН, **723**, 1955.
8. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. ДАН СССР, **120**, 297, 1958.
9. Баландин А. А., Клабуновский Е. И. ДАН СССР, **110**, 571, 1956.
10. Баландин А. А., Клабуновский Е. И. ДАН СССР, **113**, 585, 1957.
11. Рубинштейн А. М. Усп. химии, **21**, 1287, 1952.
12. Баландин А. А., Егорова Н. П. ДАН СССР, **56**, 255, 1947.
13. Баландин А. А., Эйдус Я. Т. ДАН СССР, **49**, 665, 1945.
14. Linstead R., Doering W., Davis S., Levine P., Whetstone R. J. Amer. Chem. Soc., **64**, 1985, 1942.
15. Davis S., Doering W., Levine P., Linstead R. J. Chem. Soc., 1423, 1950.
16. Long J., Frazer J., Ott E. J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1101, 1934.
17. Emmett F., Skau W. J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1029, 1943.
18. Rieñäcker G., Unger S. Z. Anorgan. und allgem. Chem., **274**, 47, 1953.
19. Veesk O. Rev. Phys., **17**, 19, 1945.
20. Natta G. Angew. Chemie, **68**, 393, 1956.
21. Трепвел Б. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». ИЛ, М., 1955, стр. 44.
22. Гриффит Р. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». ИЛ, М., 1955, стр. 72.
23. Баландин А. А. ЖОХ, **12**, 153, 160, 1942.
24. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. Изв. АН СССР, ОХН, **787**, 795, 909, 1957.
25. Толстопятова А. А., Баландин А. А., Дмитриев Э. М. Изв. АН СССР, ОХН, **1404**, 1956.
26. Баландин А. А. Вестн. МГУ, сер. мат., мех., астроном., физ., химии, № 4, **137**, 1957.
27. Баландин А. А. ЖФХ, **31**, 745, 1957.
28. Баландин А. А. ДАН СССР, **93**, 55, 273, 475, 1953.
29. Пшежетский С. Я., Любарский Г. Д., Щеглова Н. А. и Мерилляйн С. К. ЖФХ, **28**, 1459, 1954.
30. Баландин А. А., Киперман С. Л. ЖФХ, **31**, 139, 1957.
31. Баландин А. А., Нейман М. Б., Богданова О. К., Исагулянц Г. В., Щеглова А. П., Попов Е. И. Изв. АН СССР, ОХН, **157**, 1957.
32. Баландин А. А., Тетени П. ДАН СССР, **113**, 1090, **115**, 727, 1957.
33. Баландин А. А., Исагулянц Г. В., Попов Е. И., Дербенцев Ю. И., Виноградова С. Л. Изв. АН СССР, ОХН, **233**, 1957.
34. Вассерберг В. Э., Баландин А. А., Максимова М. П. Изв. АН СССР, ОХН, **363**, 1959.
35. Баландин А. А., Марукян Г. М. ЖПХ, **19**, 208, 1277, 1946.
36. Баландин А. А. ЖОХ, **14**, 608, 619, 770, 781, 1945.
37. Баландин А. А., Пономарев А. А. ЖОХ, **26**, 1146, 1956.

38. Баландин А. А. ЖРХО. **62**, 703, 1930.
39. Баландин А. А. Сб. «Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности». Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 461.
40. Баландин А. А. Фрейдлин Л. Х., Никифорова Н. В. Изв. АН СССР, ОХН, **443**, 1957.
41. Баландин А. А., Фрейдлин Л. Х., Никифорова Н. В. Изв. АН СССР, ОХН, **1129**, 1957.
42. Чепыго С. В., Баландин А. А., Васюнина Н. А., Сергеев А. П. Хим. наука и пром., **2**, 416, 1957.
43. Баландин А. А., Хидекель М. Л. ДАН СССР, **123**, 83, 1958.
44. Баландин А. А. ЖОХ, **16**, 793, 1946.
45. Баландин А. А., Кукина А. И. ДАН СССР, **64**, 65, 1949.
46. Баландин А. А., Толстопятова А. А. ЖФХ, **30**, 1367, 1636, 1956.
47. Толстопятова А. А., Баландин А. А. ЖФХ, **32**, 1831, 1958.
48. Киперман С. Л., Баландин А. А. ДАН СССР, **113**, 335, 1957.
49. Киперман С. Л., Баландин А. А., Давыдова И. Р. Изв. АН СССР, ОХН **1129**, 1957.
50. Баландин А. А., Клабуновский Е. И., Козина М. П., Ульянова О. Д. Изв. АН СССР, ОХН, **12**, 1958.
51. Баландин А. А., Кукина А. И., Шишова Д. П. ЖФХ, **32**, 882, 1958.
52. Баландин А. А. ЖОХ, **2**, 166, 1932.
53. Баландин А. А. ЖФХ, **5**, 680, 1934.
54. Баландин А. А., Марукян Г. М. ДАН СССР, **55**, 127, 1947.
55. Баландин А. А., Васюнина Н. А. ДАН СССР, **103**, 831, 1955.
56. Баландин А. А. ДАН СССР, **114**, 1008, 1957.
57. Баландин А. А. Биохимия, **23**, 475, 1958.
58. Баландин А. А., Клабуновский Е. И. ЖФХ, **166**, 1957.
59. Клабуновский Е. И. Сб. докл. на международном совещ. «Возникновение жизни на земле». Изд-во АН СССР, М., 1957, стр. 107.
60. Клабуновский Е. И. Хим. наука и пром., **2**, 197, 1957.
61. Баландин А. А., Марушкин М. Н., Афанасьев М. А. Изв. АН СССР, ОХН, **79**, 1941.
62. Баландин А. А., Совалова Л. И., Словохотова Т. А. ДАН СССР, **110**, 79, 1956; **120**, 775, 1958.
63. Баландин А. А., Словохотова Т. А., Страшнова И. А. Вестн. МГУ, сер. мат., мех., астрон., физ., химии, № 1, **101**, 1957.
64. Райк С. Е. Уч. зап. МГУ, **71**, 65, 1946.
65. Баландин А. А., Райк С. Е. ДАН СССР, **56**, 161, 1947.
66. Баландин А. А., Патрикеев В. В. ДАН СССР, **40**, 171, 1943.
67. Баландин А. А., Котелков Н. З. ЖПХ, **5**, 139, 1942.
68. Баландин А. А., Котелков Н. З. Изв. АН СССР, ОХН, **230**, 1942.
69. Иванов П. Г., Баландин А. А. ДАН СССР, **119**, 727, 1958.
70. Баландин А. А., Фрейдлин Л. Х., Васкевич Д. Н. Уч. зап. МГУ, № 6, **868**, 1936.
71. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Лебедева А. И. Изв. АН СССР, ОХН, **268**, 275, 1941.
72. Фрейдлин Л. Х. Диссертация. Ин-т орг. химии АН СССР, М., 1941.
73. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Фридман Т. А., Лебедева А. И. Изв. АН СССР, ОХН, **154**, 1945.
74. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Фридман Т. А. Изв. АН СССР, ОХН, **855**, 1945.
75. Фрейдлин Л. Х. Усп. химии, **23**, 581, 1954.
76. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Фридман Т. А. Изв. АН СССР, ОХН, **1328**, 1957; **145**, 1958.
77. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Назарова Н. М. ДАН СССР, **96**, 1012, 1954; **109**, 105, 1956.
78. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Фридман Т. А., Лебедева А. И. ОХН, **128**, 1956.
79. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Руднева К. Г. и Сладкова Т. А. Изв. АН СССР, ОХН, **166**, 1957.
80. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Борунова Н. В., Агрономов А. Е. Изв. АН СССР, ОХН, **929**, 1958.
81. Рубинштейн А. М. Усп. хим. **28**, 3, 1949.
82. Рубинштейн А. М. Алексей Александрович Баландин, Изд-во АН СССР, М., 1958.